

炭素含有耐火物における耐水和性の Al-Si 合金添加による改善

Improvement of hydration resistance in carbon-containing refractories by addition of Al-Si alloy

西田 心*, 赤峰経一郎**, 神尾英俊***, 江上雅之****

Shin NISHIDA*, Keiichiro AKAMINE**, Hidetoshi KAMIO*** and Masayuki EGAMI****

要 旨

Al₂O₃-C 質炭素含有耐火物に、Al と Si 量の異なる Al-Si 合金を添加し、コークス埋め込み (CO)(CO/N₂=0.35/0.65) および窒素 (N₂) の両雰囲気での焼成 (1200 °C × 3 h) 体において、添加 Al-Si 合金の Si 量が少ないほど、曲げ強さおよび弾性率が高くなった。添加金属および合金量の異なる全焼成体を、158 °C のオートクレーブ中に 6 h 保持することによる耐消化性試験を行ったところ、Al のみ添加した焼成体は、水和反応による重量増加と割れを発生し小粒へと消化崩壊したが、Al と Si を 5 mass% 添加した全ての焼成体は水和反応を起こさなかった。焼成体の微視組織観察および X 線回折による生成化合物の同定により、Si 添加の焼成体の全てに、SiC の生成が確認された。Al と Si 両方の添加により、焼成温度で液相となる低融点 Al-Si 共晶合金を生成し、Si の液相 - 固相反応による SiC の活発な生成が、水和反応を起こしやすい Al₄C₃ 等の固相 - 固相反応による生成を抑止した結果として、Si 添加による耐水和性の改善がもたらされた。液相生成による反応促進の重要性から、高融点の金属 Si を Al と別々に添加するより予め合金として添加する方法の有効性が示された。

Abstract

Carbon-containing Al₂O₃-C system refractories were added with Al-Si alloys containing different amounts of Si. These refractories were fired (1200 °C for 3 h) in both coke-embedded (CO) (CO/N₂ = 0.35/0.65) and nitrogen (N₂) atmospheres. The lower the Si content of the added Al-Si alloy, the higher the modulus of rupture and elastic modulus. All fired refractories containing different amounts of added metals were subjected to a hydration resistance test by holding them in an autoclave at 158 °C for 6 h. Although the refractories containing only Al had weight gain and cracking due to hydration, resulting in the material disintegration into small particles, all fired refractories containing 5 mass% Al and Si did not undergo hydration. Microstructural observation and identification of the reaction-formed compounds by X-ray diffraction of the fired refractories confirmed the formation of SiC in all fired refractories containing Si. The addition of both Al and Si resulted in the formation of a low-melting-point Al-Si eutectic alloy that became liquid at the firing temperature, and the active formation of SiC through the liquid-solid reaction of Si suppressed the formation of Al₄C₃ and other compounds that are prone to hydration reactions through solid-solid reactions, resulting in improved hydration resistance. The importance of promoting the reaction through liquid-phase formation demonstrated the effectiveness of adding high-melting-point metallic Si as an alloy in advance, rather than adding it separately from Al

1 緒言

Al₂O₃-C 質材料は、スライディングノズルプレート (SN プレート) など多くの製品に使用されている代表的な炭素含有耐火物である。その他、転炉など

1 Introduction

Al₂O₃-C system materials are representative carbon-containing refractories applied as products, such as sliding nozzle plates (SN plates). In the manufacturing of these refractories, including

* 技術研究所 共通基盤研究センター Fundamental Technology Research Center, Technical Research Laboratories
 ** 技術研究所 製品プロセス研究センター マネージャー Manager, Product R&D Center, Technical Research Laboratories
 *** 技術研究所 共通基盤研究センター センター長 Center Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Laboratories
 **** 技術研究所 所長 Senior General Manager, Technical Research Laboratories

に使用される MgO-C 質材料も含め、これらの耐火物の製造において、Al や Si などの金属粉末を添加することによる高温での材質強化や酸化防止を図ることが一般的に行われている。つまり、製造時の焼成工程や耐火物としての実用に際して晒される高温条件下において、これらの金属粉末は耐火物中に存在する炭素、そして焼成あるいは実用時における雰囲気中の CO や N₂ ガスなどと反応する。結果として、両金属の炭化物、窒化物、酸化物あるいはそれらの複合化合物を生成し、耐火物の組織強化や緻密化による材質強化ばかりでなく、耐酸化性の改善にも寄与する¹⁻⁴⁾と考えられている。

しかし、Al の添加は、耐火物中に Al₄C₃ および AlN などの化合物を生成し、消化と呼ばれる水和反応を起こすことにより、耐火物の保管時における亀裂の発生や使用後の解体時に臭気を発生⁵⁾するなどの難点ももたらす。于と山口⁶⁾は、このような場合における Al₄C₃ の水和反応の抑制(耐消化性の改善)に対する Si 添加の有効性を述べ、抑制が添加による Al₄SiC₄ の生成および Si の Al₄C₃ への固溶によるものであることを明らかにするとともに、有効性が Si の添加量 (Al との比率)、粒径および焼成温度に影響を受けることを述べている。

以上のような事実の認識に基づき、前報^{7,8)}において、Al₂O₃-C 質耐火物に、比率を変えて Al と Si を添加し、コークス埋込み (CO/N₂ 雰囲気) および窒素雰囲気でのそれぞれの焼成体において、Al と Si の共融により生じる低融点の Al-Si (共晶) 合金が、焼成温度においてに液相となり周囲の炭素または両方の雰囲気ガスと活発に反応し SiC, Al₄C₃, AlN, AlN (-Al₂OC), および Al₄SiC₄ など多くの化合物することを述べた。

本研究では、Al₂O₃-C 質耐火物に、Si 量の異なる Al-Si 合金を添加した場合の密度 / 強度特性の焼成雰囲気による違いを把握し、焼成体の微視組織観察、X 線回折による生成化合物同定そして化学成分分析を行った上で、各焼成体の耐消化性を評価した。そして焼成雰囲気および金属 Al,

MgO-C system materials used in converters and others, it is generally practiced to achieve material strengthening and oxidation prevention at high temperatures by adding metallic powders like Al. Under high-temperature conditions encountered during the firing process in manufacturing or practical use as refractories, the metallic powders react with carbon contained in the refractories and with CO or N₂ gases in the atmosphere. Consequently, these reactions are considered to form carbides, nitrides, oxides, or their complex compounds of the metal, contributing not only to the strengthening of the refractories through their microstructure reinforcement and densification but also to improving oxidation resistance¹⁻⁴⁾.

However, the addition of Al also introduces drawbacks such as the formation of compounds like Al₄C₃ and AlN in the refractories, leading to a hydration reaction called slaking, which causes cracking during storage and emits an odor during dismantling after use⁵⁾. Yu and Yamaguchi⁶⁾ have reported on the effectiveness of Si addition for suppressing the hydration reaction of Al₄C₃ (improving hydration resistance) in such cases, clarifying that the suppression is attributed to the formation of Al₄SiC₄ through the addition and the solid solution of Si into Al₄C₃, and also stated that its effectiveness is influenced by the amount of Si addition (ratio to Al), particle size, and firing temperature.

Based on the recognition of the above facts, the previous reports^{7,8)} have clarified that in fired bodies prepared by adding Al and Si in varying ratios to Al₂O₃-C refractories and firing them in coke-packed (CO/N₂ atmosphere) and nitrogen atmospheres, the low-melting-point Al-Si (eutectic) alloy formed becomes a liquid phase at the firing temperature and actively reacts with the surrounding carbon or both atmospheric gases, forming several compounds, including SiC, Al₄C₃, AlN, AlN(-Al₂OC), and Al₄SiC₄.

In the present investigation, an improvement in the hydration resistance of Al₂O₃-C refractories fired in both atmospheres of CO and N₂ was explored, with the differences in density/strength characteristics when Si was added with Al in varying contents, through the microstructural observation, identification of formed compounds by X-ray diffraction, and chemical analysis of the fired bodies. The effects of differences in various compounds formed by firing atmosphere and the addition of

Al-Si 合金添加により生成する各種化合物の違いが、炭素含有耐火物の諸特性および耐消化性に及ぼす影響を明らかにし、併せてそれらの化合物生成反応の熱力学的検討を通して、適用用途に最適な微視組織を創出するための焼成条件探索の一助とした。

2 実験方法

本研究の供試サンプルは、表 1 に配合割合などを示す A ~ E の 5 種類である。出発原料として、最大粒径 3 mm のアルミナ骨材、仮焼アルミナ、炭素粉末、金属 Al 及び Si 粉末を使用した。サンプル A は、金属 Al と Si をそれぞれ単体で、そしてサンプル B ~ D には Si の含有量比 $Si/(Al+Si)$ が異なる Al-Si 合金と金属 Si 粉末をそれぞれ添加した。Al と Si の両成分の量は、サンプル A ~ D においてそれぞれ総量 5 mass% になるように調整した。サンプル E は、金属 Al 粉末のみを 10 mass% 添加したものである。

これらの各サンプルは、バインダーとしてフェノール樹脂を外掛けで 5 mass% 加えて混練後、 $230 \times$

metallic Al or Al-Si alloys on the properties and hydration resistance of the carbon-containing refractories were also clarified. Furthermore, through thermodynamic considerations of these reactions for the compound formation, it is aimed to contribute to the exploration of firing conditions for creating optimal microstructures for specific applications.

2 Experimental methods

Five types of test samples, designated A to E, were prepared for this study, with their compositions and other details shown in Table 1. As starting materials, alumina aggregate with a maximum particle size of 3 mm, calcined alumina, carbon powder, and metallic Al and Si powders were used. For sample A, metallic Al and Si were added individually. For samples B to D, Al-Si alloys with varying Si content ratios ($Si/(Al+Si)$) and metallic Si powders were added. The total amount of both Al and Si components in each of the samples A to D was adjusted to be 5 mass%. Sample E was prepared by adding only 10 mass% of metallic Al powder.

Each of these samples was kneaded after adding 5 mass% of phenolic resin as an external binder, and then formed into a brick shape of $230 \times 100 \times 47$ mm under a pressure of approximately 150

Table 1 Composition, raw material mixing, processing conditions, and properties of fired body for samples A to E

Sample		A	B	C	D	E						
Composition / mass%	Al ₂ O ₃	85										
	Al	5								10		
	Si	5								-		
	C	5										
Raw material mixing (/ mass%)	Al ₂ O ₃	a (Calcined alumina : 85-a)										
	Al	5	-						10			
	Si	5	5 - b	5 - c	5 - d	-						
	Al-Si alloy	-	5 + b	5 + c	5 + d	-						
	C	5										
Processing condition	Binder	Phenolic resin : + 5 (Outer percentage)										
	Firing atmosphere	CO	N ₂	CO	N ₂	CO	N ₂	CO	N ₂	CO	N ₂	
Properties of fired body												
	Bulk density / g·cm ⁻³	3.06	3.07	3.07	3.06	3.09	3.08	3.10	3.08	3.11	3.08	
	Apparent porosity / %	11.4	11.6	11.4	11.5	11.0	11.4	11.0	11.8	9.9	10.7	
	Cold crushing strength / MPa	196	213	200	170	181	181	182	169	184	159	
	Modulus of rupture at R.T. / MPa	30	23	21	22	21	20	17	18	33	30	
		at 1400 °C	21	17	16	14	14	17	13	11	20	13
	Elastic modulus / GPa	45	40	40	38	36	36	35	34	64	57	

$45 < a < 80, 0.5 < b < 1.5, 1.0 < c < 2.0, 2.0 < d < 3.0$ / mass%

100 × 47 mm のれんが形状に約 150 MPa の圧力で成形した。成形体を乾燥後、SiC 製の鞘に詰めたコークス粉末中に埋め込んだ状態、そして減圧後に窒素置換し、窒素ガスを流通させる状態の2種類の雰囲気中で、それぞれ 1200 °C × 3 h の条件で電気炉焼成した。前者のコークス埋め込みと後者の窒素雰囲気を、それぞれ「CO」そして「N₂」と、表 1 にも示すように略記する。

各サンプルのそれぞれ 2 種類の雰囲気での焼成体を用いて、各種特性を評価後、光学顕微鏡及び SEM による微視組織観察、そして X 線回折による生成化合物の同定を行った。また、焼成体の組成分析として、Al₂O₃ と SiO₂ は蛍光 X 線法により、Al と Si は湿式法、遊離炭素 (Free C) と結晶質中の炭素 (S.C) は JIS R 2011 に準拠し、窒素 (N) と酸素 (O) は LECO 社製 ON836 装置を用いてそれぞれの値を定量化した。

耐消化性試験は、オートクレーブを用いて学振法に準拠して行った。まず、試験片は 40 × 40 × 40 mm の立方体であり、A ~ E の 5 種類を 2 種類の焼成雰囲気ごとに合計 10 種類のサンプル試験片を、それぞれサイズ 200 mL の硬質ガラス製ビーカー内に装填した状態で試験前重量を測定後、全てのサンプルをオートクレーブ内に静置後 158 °C で 6 h 保持した。試験後、オートクレーブより取り出した各サンプルは、まず、ビーカーに入れたまま重量測定、マクロ写真撮影後、重量変化量 (率) を算出するとともに外観による評価後、ビーカー内より取り出したサンプルから検鏡用および XRD 用試験片を作製して、消化により生成した化合物そして内部構造の変化をそれぞれ微視組織観察および X 線回折法により調査した。

3 実験結果および考察

3.1 密度 / 気孔率と機械的諸特性

CO 及び N₂ 雰囲気下で焼成した各サンプルの諸特性評価結果を表 1 下部に示している。何らかのかたちで Al および Si の両方を適用した 4 種のサンプル A ~ D は Al のみを適用した E と比較して

MPa。After drying the green bodies, they were electric furnace-fired at 1200 °C for 3 h under two types of atmospheres: one where they were packed in coke powder in a SiC sheath, and the other where nitrogen gas was introduced after evacuation and nitrogen substitution. The former, coke-packed atmosphere, and the latter, nitrogen atmosphere, are abbreviated as "CO" and "N₂", respectively, as also shown in Table 1.

Using the fired bodies prepared in two different atmospheres for each sample, various properties were evaluated, followed by microstructural observation using optical microscopy and SEM, and identification of formed compounds by X-ray diffraction. For the compositional analysis of the fired bodies, Al₂O₃ and SiO₂ were quantified by X-ray fluorescence spectrometry, Al and Si by wet chemical analysis, free carbon (Free C) and carbon in crystalline phases (S.C) according to JIS R 2011, and nitrogen (N) and oxygen (O) using a LECO ON836 analyzer, respectively.

The hydration resistance test was conducted using an autoclave in accordance with the JSPS (Japan Society for the Promotion of Science) standard method. First, the test specimens, which were 40 × 40 × 40 mm cubes, comprising 5 types (A-E) for each of the two firing atmospheres, totaling 10 types of sample specimens, were placed in individual 200 mL hard glass beakers. After measuring their pre-test weights, all samples were kept stationary in the autoclave and held at 158 °C for 6 h. After the test, each sample removed from the autoclave was first subjected to weight measurement and macro photography while still in the beaker. After calculating the weight change (rate) and evaluating the appearance, specimens for microscopic observation and XRD were prepared from the samples removed from the beakers, and the compounds formed by slaking and changes in internal structure were investigated by microstructural observation and X-ray diffraction, respectively.

3 Experimental results and discussion

3.1 Density/porosity and mechanical properties

The evaluation results of various properties for each sample fired under CO and N₂ atmospheres are presented in the lower part of Table 1. Four types of samples, A to D, to which both Al and Si were applied in some form, exhibited slightly lower bulk densities and higher room temperature compressive strengths

嵩密度が僅かに低く、常温圧縮強さは高いが、常温、熱間の曲げ強さおよび弾性率において劣っていた。さらに、金属 Al および Si 粉末を添加したサンプル A と比較して、Al-Si 合金と Si 粉末を添加した 3 種のサンプル B ~ D の方が、圧縮強さ、曲げ強さ、そして弾性率がやや低かった。そして、それらの各値は、B ~ D の 3 種のサンプルの中で、添加 Al-Si 合金中の Si 量が多いほど、低くなる傾向を示した。金属 Al のみを添加したサンプル E は、嵩密度が最も高く、常温、熱間の曲げ強さおよび弾性率も最も高かった。

焼成雰囲気の影響を比較すると、A ~ E 全てのサンプルにおいて CO よりも N₂ 雰囲気で焼成した方が嵩密度（見掛気孔率）はやや高（低）かった。また、金属 Al と Si の両方を添加したサンプル A と、金属 Al のみ添加したサンプル E は、N₂ よりも CO 雰囲気で焼成した方が高強度、高弾性率であったが、一方、Al-Si 合金と Si を添加した 3 種のサンプル B ~ D において、焼成雰囲気による強度特性の相違は僅かであった。

これらの焼成体における密度 / 気孔率および強度特性の相違は、添加した Al および Si 成分が焼成過程で炭化物、窒化物、酸化物等の化合物を生成することにより形成される微視組織の違いに由来するものと考えられた。

3・2 微視組織観察

サンプル A, B, D, そして E の焼成後の反射顕微鏡写真を図 1 に示す。金属 Al と Si の両方を添加したサンプル A では、球状の Al 溶融痕の残存と融点が 1400 °C 以上で 1200 °C の焼成温度では固体のまま未反応で残留した Si 粒子、そして一部の Si が隣接した Al 粒子と共融することにより生じる Al-Si 合金液相と炭素との反応により生成した SiC と推測される化合物が観察された。次に Al-Si 合金と Si 粉末を添加したサンプル B および D では、同じく球状空隙としての反応痕とそれらの内部または周囲に、サンプル A と同様に共融により生じた Al-Si 合金液相と炭素の反応による SiC と考えられ

compared to sample E, which had only Al applied, but were inferior in terms of room temperature and hot modulus of rupture and elastic modulus. Furthermore, compared to sample A, which had metallic Al and Si powders added, the three types of samples B to D, to which Al-Si alloy and Si powder were added, exhibited slightly lower compressive strength, modulus of rupture, and elastic modulus. Among the three samples B to D, these respective values showed a tendency to decrease as the Si content in the added Al-Si alloy increased. Sample E, to which only metallic Al was added, showed the highest bulk density, as well as the highest room temperature and hot modulus of rupture and elastic modulus.

Comparing the influence of firing atmosphere, for all samples A to E, firing in N₂ atmosphere resulted in slightly higher bulk density (lower apparent porosity) than firing in CO atmosphere. Furthermore, sample A, which had both metallic Al and Si added, and sample E, which had only metallic Al added, exhibited higher strength and elastic modulus when fired in CO atmosphere than in N₂ atmosphere. In contrast, for the three samples B to D, to which Al-Si alloy and Si were added, the differences in strength properties due to the firing atmosphere were negligible.

These differences in density/porosity and mechanical properties among the fired bodies were considered to originate from variations in microstructure formed by the Al and Si components, which generated compounds such as carbides, nitrides, and oxides during the firing process.

3・2 Microstructural observation

Figure 1 illustrates the reflected light micrographs of samples A, B, D, and E after firing. In sample A, to which both metallic Al and Si were added, remnants of spherical molten Al and unreacted Si particles that remained solid at the firing temperature of 1200 °C (melting point of Si is above 1400 °C) were observed, along with compounds presumed to be SiC, formed by the reaction between the Al-Si alloy liquid phase (resulting from eutectic reaction between some Si and adjacent Al particles) and carbon. Subsequently, in samples B and D, to which Al-Si alloy and Si powder were added, reaction traces as spherical voids and compound particles with diameters of 5-50 μm, believed to be SiC formed by the reaction between the Al-Si alloy liquid phase (generated by eutectic reaction, similar to sample A)

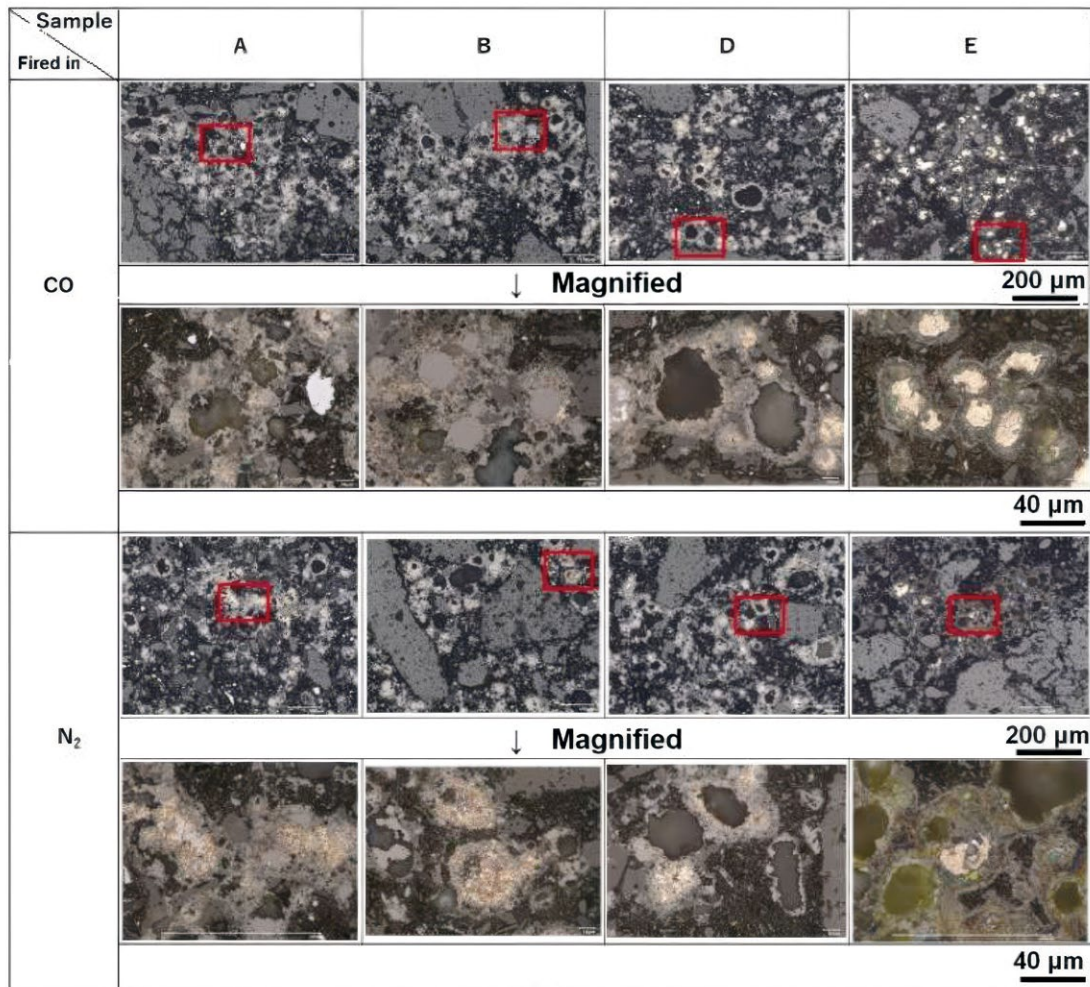


Fig. 1 Optical micrographs with both low and high magnifications of samples A, B, D, and E fired at 1200 °C in CO and N₂ gas atmospheres.

る 5 ~ 50 μm 径の化合物粒を生成しており、これらの量はサンプル A より多く、未反応 Si 粒子の残留はサンプル A より少なかった。これは Al および Si それぞれの添加より、Al-Si 合金としての添加の方が共融による液相を生じ易く、サンプル A より、同一焼成温度でも多量の液相を生じる B および D の方が Si の反応が促進されたためと考えられた。また、サンプル B および D の焼成体の微視組織において、N₂ および CO の焼成雰囲気による相違は殆ど見られなかった。金属 Al のみを添加したサンプル E は、両雰囲気での焼成体とも、最初に熔融して球状となった Al 粒子の最表面での反応により生成した化合物（炭化物）の球形殻（残存）を破って熔融した金属 Al が、殻の周囲に溶出し、主に Al₄C₃ 等と考えられる化合物を生成している。球形殻の内部は Al の溶出により空隙となるか、一

and carbon, were observed within or around them. The amount of these particles was greater than in sample A, and the residual unreacted Si particles were fewer than in sample A. This was considered to be because adding Al and Si as an Al-Si alloy more readily forms a liquid phase through eutectic reaction than adding them individually, thus promoting the Si reaction more actively in samples B and D, which generated a larger amount of liquid phase even at the same firing temperature compared to sample A. Furthermore, in the microstructures of the fired bodies of samples B and D, scarcely any difference was observed between the N₂ and CO firing atmospheres. For sample E, to which only metallic Al was added, in fired bodies from both atmospheres, molten metallic Al, breaking through the spherical shells (remnants) of compounds (carbides) formed by reaction at the outermost surface of initially melted and spherical Al particles, exuded around the shells, mainly forming compounds believed to be Al₄C₃. The interior of the spherical shells became voids due

部未反応の Al の残存も観察された。このような反応により形成される組織のうち、特に殻の周囲に形成された Al_4C_3 等と考えられる化合物同士の連結が前報告^{7,8)}と同様に見られ、強度特性の向上に寄与しているものと考えられた。焼成雰囲気の影響としては、全般的に上記した金属 Al の周囲との反応は、CO より N_2 雰囲気での焼成体の方が活発に進行していた。

図 2 (a) および (b) に、各サンプル A, B, D, そして E の微視組織の SEM 像 (BEI) とそれらの EPMA による元素マッピングを、それぞれ CO (a) および N_2 (b) 雰囲気での焼成ごとに示している。金属 Al と Si 粉末を添加したサンプル A は、Al 溶解痕の内部および周辺で Al が高濃度で分布しており、また、高濃度の Si の分布も観察され、未反応 Si 粒子と未反応溶解 Al も僅かに存在し、また、Al と Si の接触により生じた Al-Si 合金液相の痕跡周辺では、Al と Si の濃度が低下し、N, C および O などの元素と重なることから、それらと液相との反応により、 SiC 等の炭化物の他、窒化物および酸化物等も生成したものと考えられた。

Al-Si 合金と Si を添加した B および D は、Al-Si 合金の球状溶解反応痕とそれらの内部または周囲に SiC 等の炭化物の他、窒化物、酸化物などの化合物を生成していると考えられた。サンプル A と比較してサンプル B および D は、ともに未反応の Si 粒子が少ないことから、Al-Si 合金として添加した方が、焼成温度で液相となる低融点 Al-Si 共晶合金を生じ易く、焼成時の反応が活発に進行することを示していた。また、 N_2 雰囲気の方が CO 雰囲気よりも、Al および Si の反応がやや進行し、 N_2 の分布域が大きい傾向が見られた。

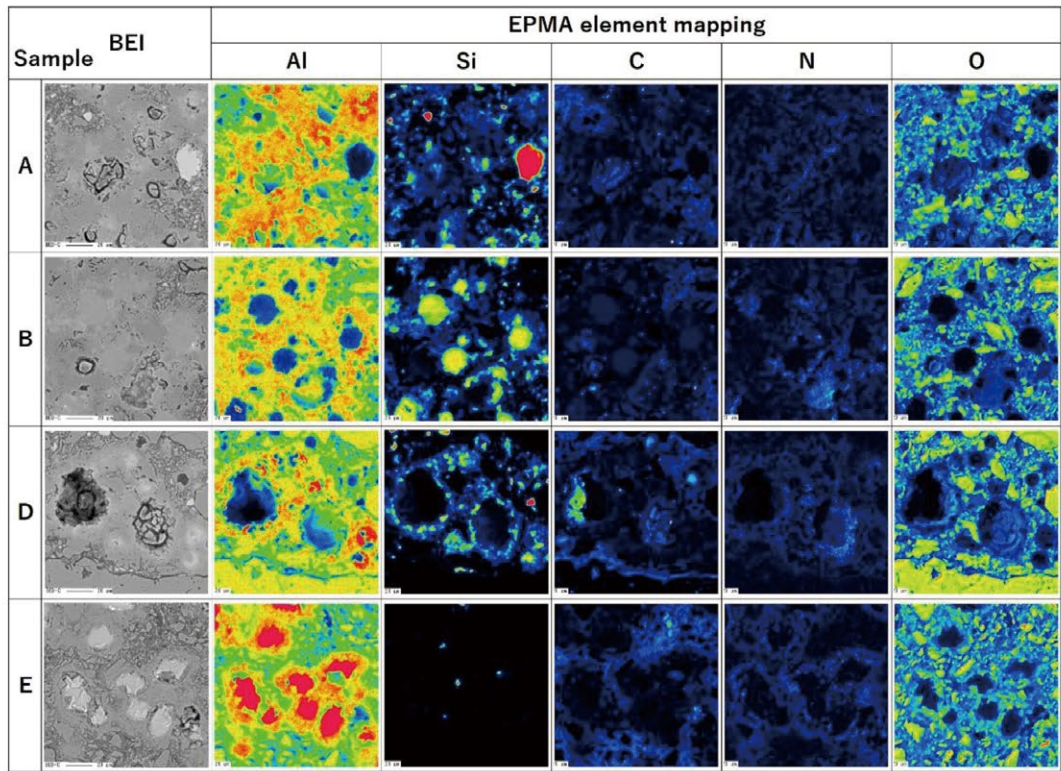
金属 Al のみを添加したサンプル E は、両雰囲気での焼成体とも、SEM 像中央部に焼成時溶解したものの反応に至らず残存したと思われる高濃度の Al が分布しており、それらの表面近傍では Al 濃度の低下が見られ、N, C および O などの元素の分布と重なることから、 Al_4C_3 等の炭化物やその他、窒化物、酸化物を生成したものと考えられた。

to Al exudation, or in some cases, remnants of unreacted Al were also observed. Among the microstructures formed by such reactions, strong linkages of compounds believed to be Al_4C_3 were observed around the shells, similar to those reported in previous studies^{7,8)}, suggesting their contribution to the improvement of mechanical properties. Regarding the influence of the firing atmosphere, the reaction of metallic Al with its surroundings, as described above, generally proceeded more actively in the N_2 atmosphere than in the CO atmosphere.

Figure 2(a) and (b) show the SEM images (BEI) of the microstructures and their EPMA element mappings for samples A, B, D, and E, respectively, for firing in CO (a) and N_2 (b) atmospheres. In sample A, to which metallic Al and Si powders were added, Al was distributed at high concentrations within and around the molten Al traces, and a high concentration of Si distribution was also observed. A small amount of unreacted Si particles and unreacted molten Al were also present. Around the traces of the Al-Si alloy liquid phase formed by Al and Si contact, the concentrations of Al and Si decreased and overlapped with elements such as N, C, and O, suggesting that reactions between these elements and the liquid phase formed carbides such as SiC , as well as nitrides and oxides.

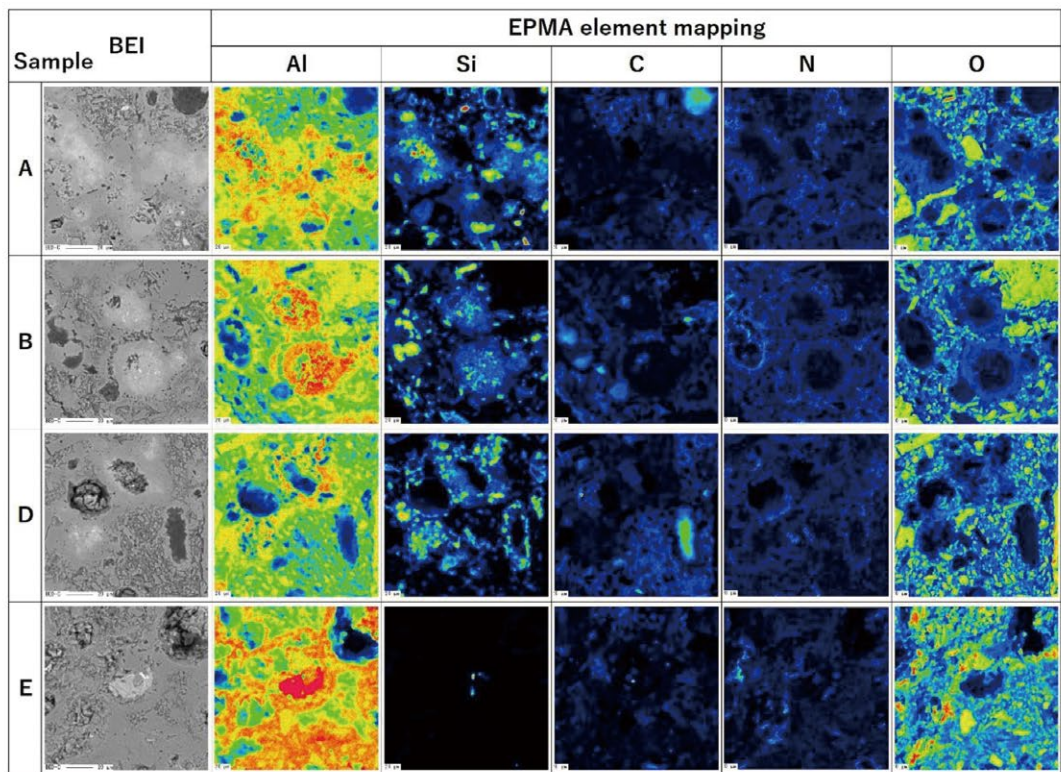
Samples B and D, to which Al-Si alloy and Si were added, were considered to have formed compounds such as carbides (e.g., SiC), nitrides, and oxides within or around the spherical molten reaction traces of the Al-Si alloy. Compared to sample A, both samples B and D had fewer unreacted Si particles, indicating that adding Al-Si as an alloy more readily forms a low-melting-point Al-Si eutectic alloy that becomes a liquid phase at the firing temperature, thereby promoting more active reactions during firing. Moreover, the reaction of Al and Si proceeded somewhat more in the N_2 atmosphere than in the CO atmosphere, and a larger distribution area of N_2 was observed.

For sample E, to which only metallic Al was added, in fired bodies from both atmospheres, high concentrations of Al, which appeared to have melted during firing but remained unreacted, were distributed in the center of the SEM images. Near their surfaces, a decrease in Al concentration was observed, and this overlapped with the distribution of elements such as N, C, and O, suggesting the formation of carbides such as Al_4C_3 , as well as nitrides and oxides.



(a)

50 μ m



(b)

50 μ m

Fig. 2 EPMA element mapping results of the samples A, B, D, and E fired at 1200 °C in both CO (a) and N₂ (b) gas atmospheres, respectively.

3.3 焼成により生じた化合物相の同定

焼成体の X 線回折パターンを、 2θ が $15 \sim 50^\circ$ の範囲で、CO および N_2 焼成雰囲気ごとに、それぞれサンプル A ~ E について **図 3** に示している。金属 Al と Si 粉末を添加したサンプル A および Al-Si 合金と Si 粉末を添加したサンプル B, C および D はいずれも Al_4C_3 の生成はほとんど確認されず、少量の Al_2OC -AIN 系の化合物および AIN の生成が確認された。また、サンプル A ~ D において SiC の生成が認められ、サンプル A と比較して B ~ D の回折線強度が高いことから、より多くの SiC を生成したものと考えられた。また、これらの B ~ D においては、添加 Al-Si 合金の Si 量が多いほど、SiC の回折線強度が高くなり、一方で Si (未反応残留) 粒子の回折線強度は低くなっており、Si の反応が活発となり多くの SiC が生成したことを示していた。また、焼成雰囲気を比較すると、 N_2 雰囲気の方が Si および β - Al_2O_3 の回折線強度が低い傾向にあり、焼成雰囲気による化合物生成挙動等の違いがあることが示された。

次に、金属 Al のみを添加したサンプル E は、CO および N_2 の両焼成雰囲気ともに Al_4C_3 および Al_2OC -AIN 系の化合物、そして AIN の生成を示した。 Al_4C_3 の回折線強度は、CO および N_2 雰囲気

3.3 Identification of compound phases formed by firing

The X-ray diffraction patterns of the fired bodies in the 2θ range of $15\text{--}50^\circ$ are shown in **Fig. 3** for samples A to E, separately for CO and N_2 firing atmospheres. In sample A (with metallic Al and Si powders added) and samples B, C, and D (with Al-Si alloy and Si powder added), the formation of Al_4C_3 was scarcely observed, while the formation of small amounts of Al_2OC -AIN-based compounds and AIN was confirmed. Furthermore, the formation of SiC was observed in samples A to D. Since the diffraction peak intensity of SiC was higher in B-D compared to sample A, it was considered that a larger amount of SiC was formed. Moreover, in samples B-D, as the Si content in the added Al-Si alloy increased, the diffraction peak intensity of SiC became higher, while that of Si (unreacted residue) particles became lower, indicating that the Si reaction was more active and a larger amount of SiC was generated. Moreover, in samples B-D, as the Si content in the added Al-Si alloy increased, the diffraction peak intensity of SiC became higher, while that of Si (unreacted residue) particles became lower, indicating that the Si reaction was more active and a larger amount of SiC was generated. Furthermore, when comparing the firing atmospheres, the N_2 atmosphere tended to show lower diffraction peak intensities for Si and β - Al_2O_3 , indicating differences in compound formation behavior depending on the firing atmosphere.

Next, sample E, to which only metallic Al was

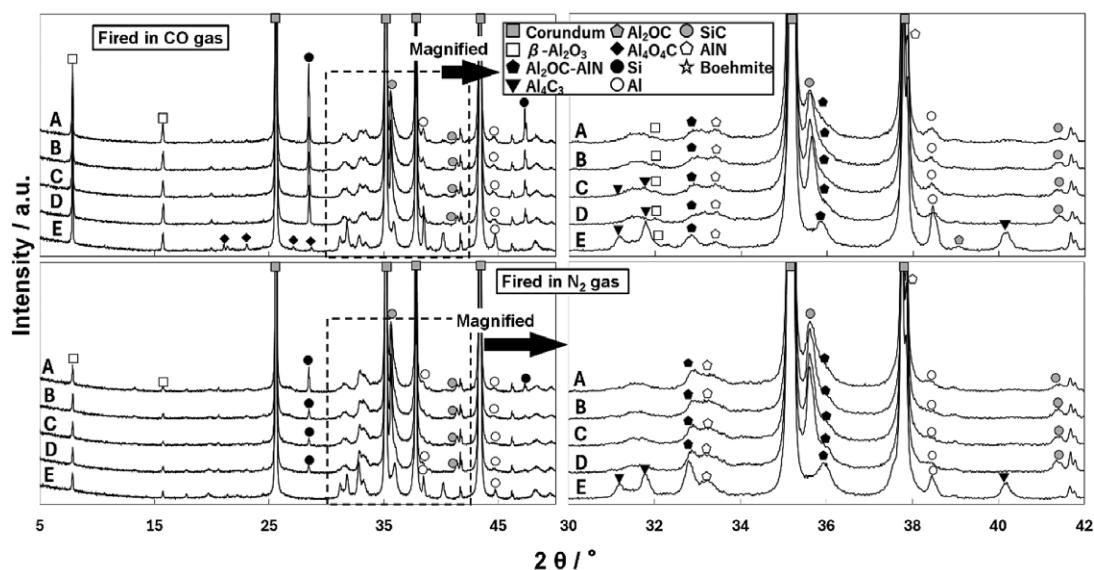


Fig. 3 XRD pattern of samples A to E fired at 1200°C in CO and N_2 gas atmospheres.

気ともほぼ同程度であるが、 N_2 雰囲気の方が $Al_2OC-AlN$ 系の化合物および AlN の回折線強度が高く、窒素化合物の生成量が多いことを示した。

3.4 焼成体の組成分析

分析結果をまとめて図 4 に、CO および N_2 の雰囲気で焼成した A～E のサンプルごとに、N、Al、そして Si の含有量 (図の上段 (a)～(c))、そして Free C、S.C、そして総カーボン (Total C) 量 (図の下段 (d)～(f)) として、それぞれ棒グラフで示している。

図 4(a) から、全てのサンプルにおいて CO より N_2 雰囲気での焼成の方が、多くの窒素を含有することが示された。図 4(b) から、Al と Si の両方を添加した A～D において、Al のみ添加の E よりも未反応金属 Al の残存量が圧倒的に少ないことが示された。図 4(c) から、Al と Si の両方を添加する場合、それぞれ単体として添加する (サンプル A) より Al-Si 合金として添加する方が、未反応残留割合が減少する傾向が見られた。また、添加 Al-Si 合金の Si 含有量が多いほど (サンプル D が最多)、未反応残留 Si 量が減少し、その量は Al および Si いずれも N_2 雰囲気の方が少なかった。

added, showed the formation of Al_4C_3 , $Al_2OC-AlN$ -based compounds, and AlN in both CO and N_2 firing atmospheres. The diffraction peak intensity of Al_4C_3 was almost the same in both CO and N_2 atmospheres, but the N_2 atmosphere showed higher diffraction peak intensities for $Al_2OC-AlN$ -based compounds and AlN , indicating a larger amount of nitrogen compound formation.

3.4 Compositional analysis of fired bodies

Figure 4 summarizes the analytical results for each of samples A to E, fired in CO and N_2 atmospheres, presenting the contents of N, Al, and Si (upper panels (a)-(c)) and the amounts of Free C, S.C, and total carbon (Total C) (lower panels (d)-(f)) as bar graphs.

From Fig. 4(a), it was shown that for all samples, firing in the N_2 atmosphere resulted in a higher nitrogen content than firing in the CO atmosphere. Fig. 4(b) revealed that in samples A to D, where both Al and Si were added, the residual amount of unreacted metallic Al was significantly less than in sample E, to which only Al was added. From Fig. 4(c), when both Al and Si were added, a tendency for the unreacted residual ratio to decrease was observed when they were added as an Al-Si alloy compared to adding them individually (sample A). Furthermore, as the Si content in the added Al-Si alloy increased (sample D had the most), the amount of unreacted residual Si decreased, and this amount

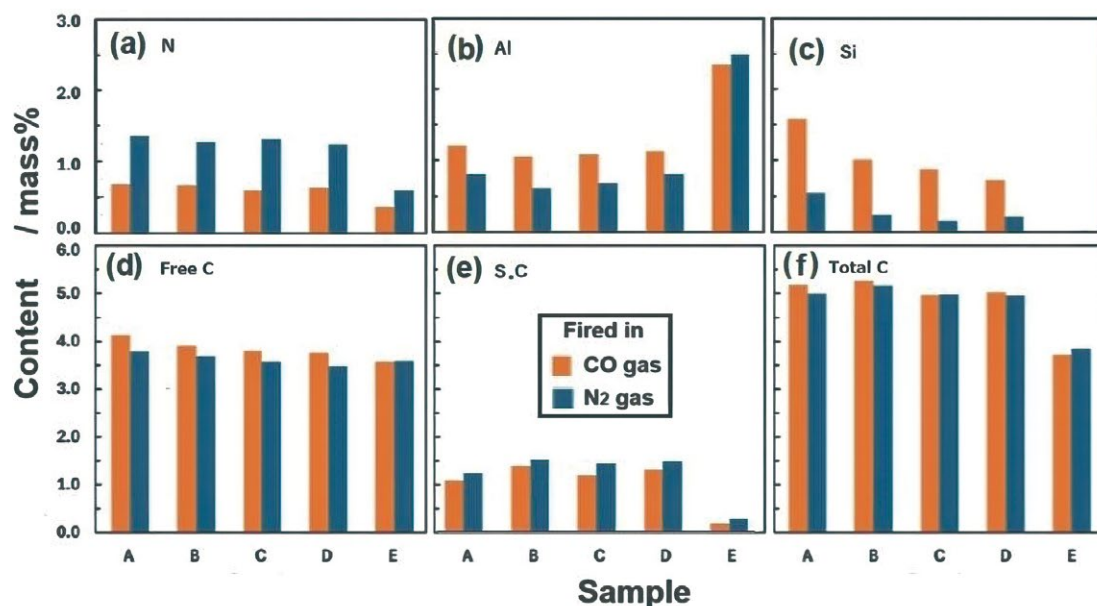


Fig. 4 Comparison of analyzed gas components, N (a), Al (b), Si (c), and composed carbon contents (d), (e), (f) in the samples A to E fired at 1200 °C in CO and N_2 gas atmospheres.

図 4(d) に示す結果から、何れのサンプルでも CO 雰囲気焼成の方が Free C の生成量が多く、これは添加した Al および Si の CO との反応によるものと考えられた。図 4(e) に示す結果から、Al および Si 両方を添加したサンプル A ~ D の方が Al 単独添加のサンプル E より多くの S.C を生成した。さらに、Si と Al-Si 合金を添加したサンプル B ~ D は、Al と Si を個別に添加したサンプル A よりも多くの S.C を生じたことから、Al-Si 合金の適用により、Al および Si のそれぞれの融点より低い融点を持つ共晶 (共融) 合金を多量に生じ易い事実を裏付けたものである。共晶 (共融) 合金を多量に生じたサンプル B ~ D において SiC の生成量が多いことは、図 3 に示した XRD の結果でも確認されている。そして、ここでの SiC は、気相反応による Si の炭化よりも活発な液相 - 固相反応により生じたと考える方が妥当である。なぜならば、Al-Si 共晶 (共融) 合金は、焼成温度 1200 °C よりはるかに低い温度で液相となり、液体合金中の Si 成分が炭素と活発に反応すると考えられるからである。つまり、焼成時に液相が生じ易く、活発な焼成反応を起こすサンプルほど S.C の生成量が多いことを示している。図 4(f) は、(d) に示した Free C と (e) に示した S.C の総和を示す総カーボン (Total C) 量が焼成反応の活発度を表し、サンプル A ~ D でほぼ同等であるが、E はそれらより 30 % 程度低い結果となった。

3.5 耐消化性評価

3.5.1 オートクレーブによる試験

ビーカーに入れたままの A ~ E 各サンプルの試験後の外観写真、重量変化、マクロ組織、そして判定結果を、図 5 に CO および N₂ の焼成雰囲気ごとに上 (CO) 下 (N₂) で表示している。金属 Al と Si 粉末を添加したサンプル A、および Al-Si 合金と Si 粉末を添加したサンプル B ~ D はいずれも亀裂などが見られず外観変化はなかった。重量は、サンプル A ~ D で両焼成雰囲気ともに 0.8 ~ 1.1 % 程度の増加が見られ、これは前報^{7,8)}でも述べられたように、焼成時に生成した少量の Al₄C₃

was lower for both Al and Si in the N₂ atmosphere. The results shown in Fig. 4(d) indicated that for all samples, firing in CO atmosphere resulted in a larger amount of Free C formation, which was considered to be due to the reaction of added Al and Si with CO. The results in Fig. 4(e) showed that samples A to D, to which both Al and Si were added, generated more S.C than sample E, to which only Al was added. Furthermore, samples B to D, to which Si and Al-Si alloy were added, generated more S.C than sample A, to which Al and Si were individually added. This supported the fact that applying an Al-Si alloy more readily forms a larger amount of eutectic alloy with a melting point lower than the respective melting points of Al and Si. The large amount of SiC formation in samples B to D, which generated a large amount of eutectic alloy, was also confirmed by the XRD results shown in Fig. 3. Therefore, it is more reasonable to consider that the SiC formed here resulted from a more active liquid-solid reaction than from the carbonization of Si via a gas-phase reaction. This is because the Al-Si eutectic alloy becomes a liquid phase at a temperature far lower than the firing temperature of 1200 °C, and the Si component in the liquid alloy is considered to react actively with carbon. This indicates that samples undergoing more active firing reactions, due to easier liquid phase formation during firing, generated a larger amount of S.C. Figure 4(f) shows the total carbon (Total C) amount, which is the sum of Free C (shown in (d)) and S.C (shown in (e)), representing the activity of the firing reaction. While the Total C was almost equivalent for samples A to D, sample E showed a result approximately 30 % lower than these.

3.5 Evaluation of hydration resistance

3.5.1 Autoclave test

The post-test macroscopic photographs, weight changes, macrostructures, and evaluation results for each of the samples A to E, as removed from the beaker, are presented in Fig. 5, displayed with CO (upper) and N₂ (lower) firing atmospheres, respectively. Sample A, to which metallic Al and Si powders were added, and samples B to D, to which Al-Si alloy and Si powder were added, all showed no cracks or other changes in appearance. For samples A to D, an increase of approximately 0.8-1.1 % in weight was observed in both firing atmospheres. This was considered to be due to the slight formation of hydroxides via hydration reaction from small amounts of compounds such as Al₄C₃ and AlN generated

Sample		A	B	C	D	E
Fired in						
CO	5 mm					
	Appearance in beaker					
	Weight change/%	0.93	1.04	0.92	0.84	3.88
Remarks		No change				Powderized
N ₂	5 mm					
	Appearance in beaker					
	Weight change/%	0.95	1.11	1.00	0.93	4.15
Remarks		No change				Powderized

4 cm

Fig. 5 Appearance in the beaker, macrostructure, and weight change after autoclave test of samples A to E fired in both CO and N₂ gas atmospheres, indicating also the results as remarks.

や AlN 等の化合物が水和反応により僅かに水酸化物を生じたためと考えられた。また、これらのうち Al-Si 合金を添加したサンプル B ~ D は、Al-Si 合金の Si 量が多いほど重量増加の程度が小さくなった。金属 Al のみを添加したサンプル E は、CO および N₂ の両焼成雰囲気ともに水和反応による 4 % 程度の重量増加を示し、ビーカー中の試験片は消化により小粒へと崩壊してその嵩を増した状態が示された。

3.5.2 試験後の微視組織観察と X 線回折

オートクレーブ試験後のサンプル A, B, D, および E の光学顕微鏡による微視組織写真を図 6 に CO および N₂ 雰囲気ごとに上と下の段で、またそれぞれの段において上に低倍率写真、そしてその中の赤枠で囲った部分を高倍率に拡大した写真を下段に示している。

図 7(a) および (b) に、同じくオートクレーブ試験後の微視組織の SEM 像 (BEI) とそれらの EPMA による元素マッピングを、サンプル A, B, D, および E について、CO および N₂ 雰囲気焼成ごとにそれぞれ示している。両雰囲気での焼成ともに、Al

during firing, as also mentioned in our previous reports^{7,8)}. Among these, for samples B to D, to which Al-Si alloy was added, the extent of weight increase decreased as the Si content of the Al-Si alloy increased. Sample E, to which only metallic Al was added, showed an approximate 4 % weight increase due to hydration reaction in both CO and N₂ firing atmospheres, and the test specimens in the beaker were observed to have disintegrated into small particles due to slaking, resulting in an increased bulk volume.

3.5.2 Microstructural observation and X-ray diffraction after the test

Figure 6 presents the optical micrographs of samples A, B, D, and E after the autoclave test, displayed in upper and lower rows for CO and N₂ atmospheres, respectively. In each row, a low-magnification image is shown at the top, and a high-magnification image of the red-framed area within it is shown at the bottom.

Figure 7(a) and (b) likewise show the SEM images (BEI) of the microstructures and their EPMA element mappings after the autoclave test for samples A, B, D, and E, for CO and N₂ atmosphere firing, respectively. For samples A to D, to which both Al and Si were added, and fired in both atmospheres, hydration-resistant compounds primarily composed of SiC (formed by liquid-solid reaction between the

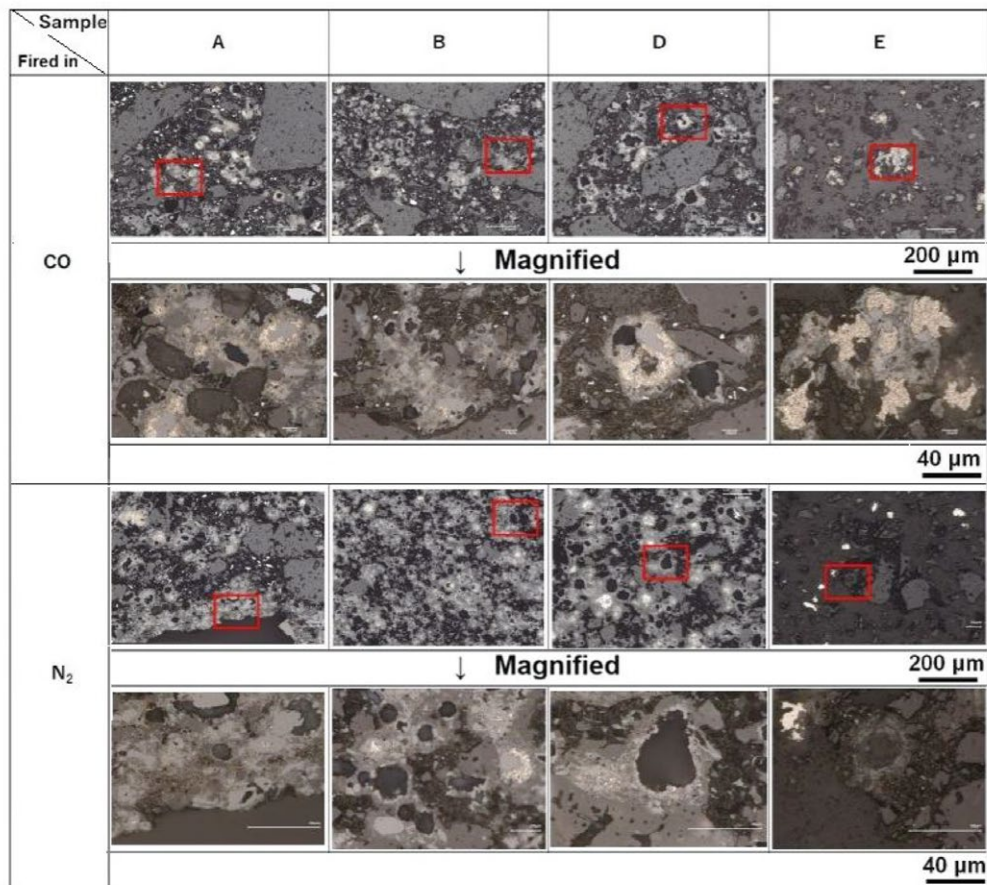
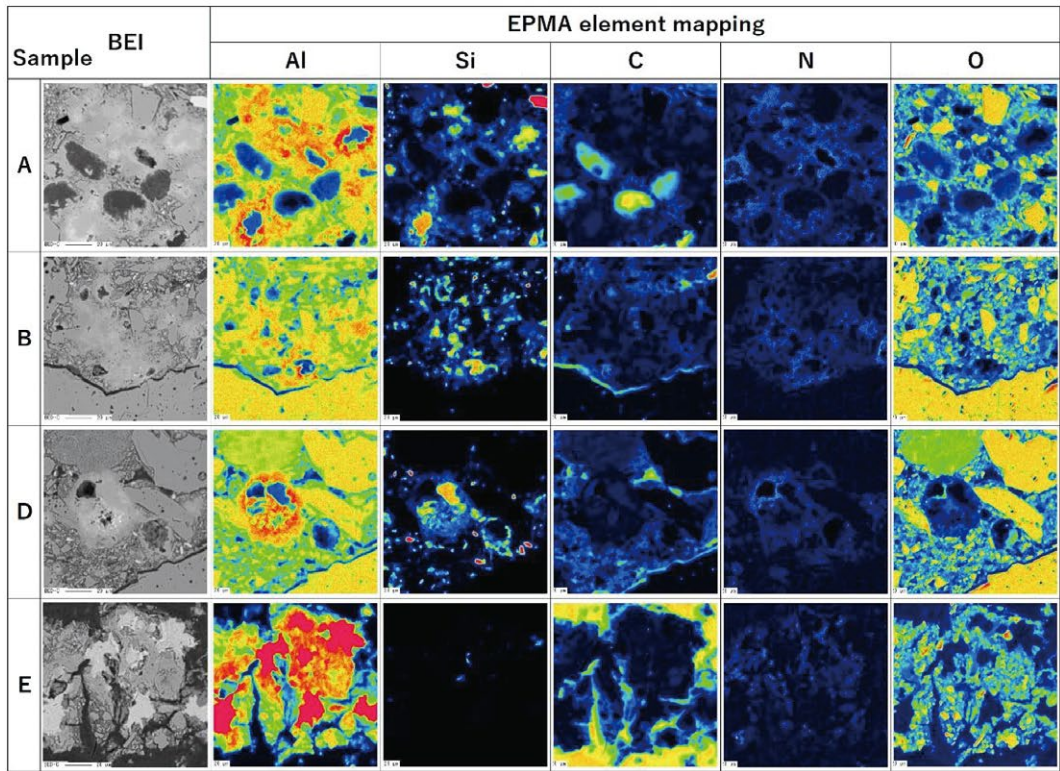


Fig. 6 Optical micrographs with both low and high magnifications after hydration test of samples A, B, D, and E fired at 1200 °C in CO and N₂ gas atmospheres.

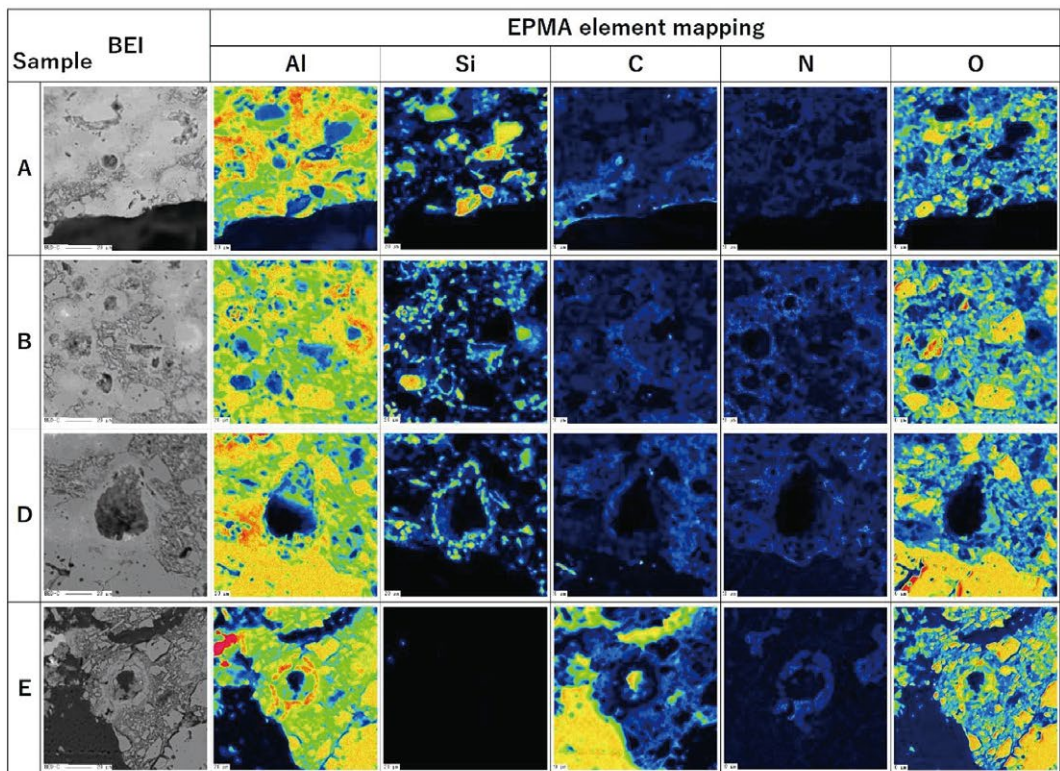
と Si の両方を添加したサンプル A ~ D は、前記のように焼成時に生じた Al-Si 共晶 (共融) 合金液相が周囲との液相 - 固相反応により生成した SiC を主な構成物とする水和され難い化合物が残存し消化を免れたものと思われた。また、金属 Al のみを添加したサンプル E は小粒に消化崩壊しており、単一粒子となったアルミナ微粒子および熔融した未反応 Al の粒子が観察された。また、Al 粒子が反応し、粒子周囲に殻状の組織を形成し内部が空洞化した塊状の組織が散見されたが、殻状の組織に亀裂も見られた。Al の球状熔融痕表層に溶出し反応生成した Al₄C₃ 等の化合物から構成される殻状組織の強固な連結によって高い強度特性が付与されていたと考えられたが、オートクレーブ試験において Al₄C₃ 等の殻状組織の構成物が水和されて分解することで組織が崩壊する消化現象を生じたものと考えられた。

Al-Si eutectic alloy liquid phase, generated during firing as described above, and its surroundings) remained, and these samples were thus thought to have escaped slaking. Furthermore, sample E, to which only metallic Al was added, disintegrated into small particles due to slaking, and alumina fine particles that had become single particles, as well as particles of molten unreacted Al, were observed. Additionally, block-like microstructures, where Al particles reacted to form shell-like structures around them and became hollow inside, were sporadically observed, but cracks were also seen in these shell-like structures. It was considered that high mechanical properties were imparted by the strong linkages of the shell-like structures composed of compounds such as Al₄C₃, which exuded and reacted on the surface layer of spherical molten Al traces. However, it was also considered that during the autoclave test, the components of these shell-like structures (e.g., Al₄C₃) underwent hydration and decomposition, leading to the slaking phenomenon where the microstructure disintegrated.



(a)

50 μm



(b)

50 μm

Fig. 7 EPMA element mapping result after autoclave test of the samples A, B, D, and E fired at 1200 °C in both CO (a) and N₂ (b) gas atmospheres, respectively.

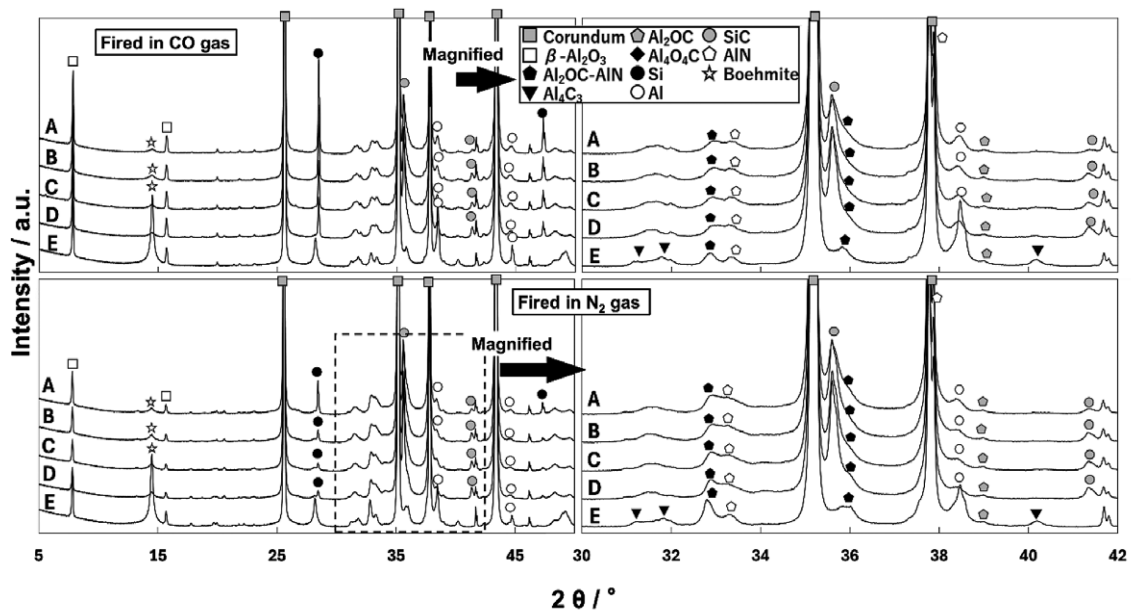


Fig. 8 XRD pattern after autoclave test of samples A to E fired at 1200 °C in CO and N₂ gas atmospheres.

全てのサンプル A～E のオートクレーブ試験後の XRD パターンを、図 8 に CO および N₂ 雰囲気焼成ごとに上 (CO) 下 (N₂) で示している。両雰囲気で焼成したサンプルともに金属 Al と Si 粉末を添加したサンプル A および Al-Si 合金と Si 粉末を添加したサンプル B～D では僅かに Al₂OC-AlN 相の回折線強度の低下とベーマイト相の生成が確認されたが、主な生成化合物である SiC の回折線強度はサンプル A で最も低く、B および C の両者はほぼ同程度で A の約 3 倍であり、D はさらに高く A の約 4 倍であった。次に Al のみを添加したサンプル E は、焼成時に生成した Al₄C₃、Al₂OC-AlN などの化合物の回折線強度が大きく低下し、水和反応によるベーマイト相 (Al₂O₃·H₂O) の生成が確認され、激しい消化が起こったものと思われた。

3・6 焼成反応生成物に及ぼす Al および Si 添加の影響

炭素含有耐火物である MgO-C 質材料に、金属 Al を添加して焼成体の特性改善を検討した研究⁹⁾において、焼成中の溶融 Al と周囲の炭素の液相-固相反応による Al₄C₃ の生成が焼成体の強度特性

The XRD patterns of all samples A to E after the autoclave test are shown in Fig. 8, with CO (upper) and N₂ (lower) atmosphere firing, respectively. For both sample A (with metallic Al and Si powders added) and samples B to D (with Al-Si alloy and Si powder added), fired in both atmospheres, a slight decrease in the diffraction peak intensity of the Al₂OC-AlN phase and the formation of a boehmite phase were confirmed. However, for the main formed compound SiC, the diffraction peak intensity was lowest in sample A, while both B and C showed almost similar intensities, approximately three times higher than A, and D was even higher, about four times that of A. Next, sample E, to which only Al was added, showed a significant decrease in the diffraction peak intensities of compounds such as Al₄C₃ and Al₂OC-AlN formed during firing. The formation of a boehmite phase (Al₂O₃·H₂O) due to hydration reaction was confirmed, and severe slaking was believed to have occurred.

3・6 Effect of Al and Si addition on firing reaction products

In a study⁹⁾ that investigated the improvement of fired body properties by adding metallic Al to MgO-C materials, which are carbon-containing refractories, it was reported that the formation of Al₄C₃ via liquid-solid reaction between molten Al and surrounding carbon during firing contributed to

改善に寄与することが報告されている。そこでは、溶融して球状となった Al の表層に生成した Al_4C_3 殻状組織の強固な連結による強度付与が述べられた。本研究における、 Al_2O_3 -C 質材料においても、金属 Al 添加によって同様な機構による強度特性の改善が見られているが、Al とともに Si を添加する場合、焼成時に Al の溶融温度 $667\text{ }^\circ\text{C}$ よりも低い $577\text{ }^\circ\text{C}$ で共融する Al-Si 共晶合金が生成し、液相中の Si と周囲の炭素との液相-固相反応による SiC の生成が優先して起こると考えられる。そして、Al と Si 両成分の量比を 1 : 1 とした両金属の粉末を添加するより、Al-Si 合金と Si 金属の粉末を添加する方が、そして Si 量が多い Al-Si 合金を添加する方が、Si の反応が活発となり SiC の生成促進も、**図 3** に示した XRD の結果で確認されている。しかし、SiC の生成は、**表 1** に結果を示しているように強度特性の改善に寄与しないばかりでなく、Al-Si 合金としての添加 Si 量の増加とともに僅かではあるが強度低下の傾向を示している。これは、SiC の生成量が増えるとともに、 Al_4C_3 の生成量が減ることによると考えられた。オートクレーブによる耐消化性の評価においては、**図 5** に示したように、5 mass% の Si 添加で、Al-Si 合金としての添加量が多い程、重量増加率が低くなることから、水和による重量増をもたらす Al_4C_3 等の化合物の生成が少なくなっていることを示しており、一方では、僅かに多くの SiC が生成されるという傾向は見られた。

Al_2O_3 -C 質材料に Si 粉末のみを添加した系では、焼成時における Si の周囲との反応により、SiC や SiO_2 等の化合物を生成し、それらの量が多いほど高強度となる¹⁰⁾ことが報告されている。焼成温度が金属 Si の融点 ($1414\text{ }^\circ\text{C}$) 以下の場合、これらの化合物は、固相-気相反応で生成し、ウィスカー状の針状結晶として成長することで繊維強化あるいは亀裂進展を妨害するなどの作用を通して強度改善に寄与すると考えられた。

the improvement of the mechanical properties of the fired body. That study described that improved strength was imparted by the strong linkages of the Al_4C_3 shell-like structures formed on the surface layer of the molten and spherical Al. In the Al_2O_3 -C materials in this study, a similar improvement in mechanical properties due to metallic Al addition through a comparable mechanism has been observed. However, when Si is added along with Al, an Al-Si eutectic alloy that co-melts at $577\text{ }^\circ\text{C}$ (lower than Al's melting point of $667\text{ }^\circ\text{C}$) is formed during firing, and the formation of SiC via liquid-solid reaction between Si in the liquid phase and surrounding carbon is considered to occur preferentially. Furthermore, compared to adding powders of both metals with an Al: Si ratio of 1:1, adding an Al-Si alloy and metallic Si powder, and particularly adding an Al-Si alloy with a higher Si content, promoted a more active Si reaction and enhanced SiC formation, which was confirmed by the XRD results shown in **Fig. 3**. However, as shown in **Table 1**, the formation of SiC not only did not contribute to the improvement of mechanical properties but also, within a narrow range, showed a slight tendency for strength reduction with an increase in the amount of added Si as an Al-Si alloy. This was considered to be due to the decrease in Al_4C_3 formation as the amount of SiC formation increased. In the evaluation of slaking resistance by autoclave, as shown in **Fig. 5**, with 5 mass% Si addition, a lower weight increase rate was observed with a higher amount of Si added as an Al-Si alloy, indicating that the formation of compounds such as Al_4C_3 that cause weight gain due to hydration was reduced. Meanwhile, a tendency for slightly more SiC to be formed was observed.

In systems where only Si powder was added to Al_2O_3 -C materials, it has been reported¹⁰⁾ that compounds such as SiC and SiO_2 are formed by the reaction of Si with its surroundings during firing, and the higher their amount, the higher the strength. When the firing temperature is below the melting point of metallic Si ($1414\text{ }^\circ\text{C}$), these compounds are considered to form via solid-gas reactions and contribute to strength improvement through mechanisms such as fiber reinforcement or inhibition of crack propagation by growing as whisker-like needle crystals.

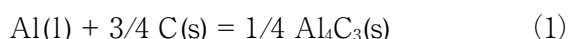
3-7 焼成時に起こり得る反応の熱力学的検討

焼成による反応生成物を見ると、AlとSiを両方添加したサンプルB～D、および金属Alのみ添加したサンプルE、いずれもN₂雰囲気中で焼成した方が、Al₂O₃-AlN系、AlN等の窒素含有化合物の生成が多くなる傾向が見られた。このことは溶融したAlとSiの共融合金と炭素との反応(液相-固相)だけでなく、雰囲気(N₂/CO)との反応(液相-気相)によって異なる化合物が生成されることを示している。

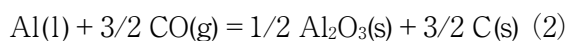
そこでAlとSiの炭素との反応(液相-固相)および、気相(N₂/CO)との反応による生成化合物を想定し、COおよびN₂雰囲気下での、Al-O-C-N系およびSi-O-C-N系で生じる反応について、以下で、熱力学的に考察した。尚、計算ではJANAFで公開されている熱力学的データおよび文献¹¹⁻¹³⁾のデータを用いた。添加したAlとSiがすべてAl-Si合金となったと仮定し、[Al]=0.509 mass%、[Si]=0.491 mass%として計算を行った。

3-7-1 CO雰囲気(p_{N₂}=0.65, p_{CO}=0.35)での焼成

炭素含有耐火物に添加された球状のAl粒子(融点667℃)は、1200℃の焼成温度で溶融した最表面で周囲と反応し何らかのAl化合物(炭化物)層を形成するが、内部は未だ溶融状態の金属Alが充満しており、これが表層化合物膜を破って周囲へ溶出し、周囲の炭素とさらに反応して(1)式のようにAl₄C₃(s)を生成する。これらは元のAl粒子の表層で球形の殻状組織とそれらから溶出したAlが他の殻状組織と連結するAl₄C₃(s)相を(1)のような反応で形成していると考えられる。



また、溶出したAlは焼成時の雰囲気(N₂/CO)と反応することにより、(2)および(3)で表される式により、それぞれAl₂O₃(s)およびAlN(s)を生成すると考えられる。



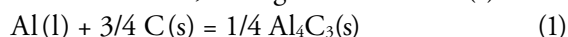
3-7 Thermodynamic considerations of potential reactions during firing

Observing the reaction products from firing, samples B to D (with both Al and Si added) and sample E (with only metallic Al added) all showed a tendency for a larger amount of nitrogen-containing compounds, such as those of Al₂O₃-AlN-based and AlN, to form when fired in an N₂ atmosphere. This indicates that different compounds are formed not only by the reaction between the molten Al-Si eutectic alloy and carbon (liquid-solid reaction) but also by the reaction with the atmosphere (N₂/CO) (liquid-gas reaction).

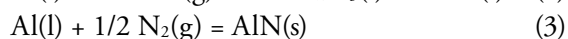
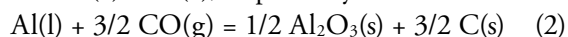
Therefore, assuming the formation of compounds via reactions of Al and Si with carbon (liquid-solid reaction) and with the gas phase (N₂/CO) (liquid-gas reaction), possible reactions in the Al-O-C-N and Si-O-C-N systems under CO and N₂ atmospheres were thermodynamically investigated below. For these calculations, thermodynamic data published by JANAF and data from references¹¹⁻¹³⁾ were used. Assuming that all Al and Si added in the system formed Al-Si alloys, calculations were performed with [Al] = 0.509 mass% and [Si] = 0.491 mass%.

3-7-1 Firing reactions in a CO atmosphere (p_{N₂}=0.65, p_{CO}=0.35)

Spherical Al particles (melting point 667 °C) added to the carbon-containing refractories react with their surroundings at the outermost surface, which melts at the firing temperature of 1200 °C, forming some Al compound (carbide) layer. However, the interior is still filled with molten metallic Al, which then breaks through this surface compound film and exudes into the surroundings, further reacting with carbon to form Al₄C₃(s) as shown in equation (1). These are considered to form Al₄C₃(s) phases, which are spherical shell-like structures on the surface of the original Al particles, and linkages where Al exuded from these shells connect with other shell-like structures, through reactions like (1).



Furthermore, the exuded Al is considered to react with the atmosphere (N₂/CO) during firing, generating Al₂O₃(s) and AlN(s) according to equations (2) and (3), respectively.



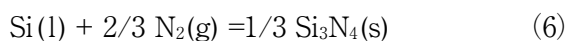
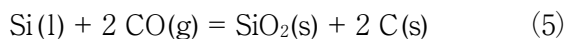
(As a result of calculating the Gibbs free energy change (ΔG) for equations (1), (2), and (3) in the

(1), (2), そして (3) 式のコークス詰め焼成雰囲気における自由エネルギー変化 ΔG を計算した結果, **図 9 (a)** に示すように 1400 ~ 1600 K (1127 ~ 1327 °C) の温度範囲で負の値であることから, 1200 °C (1473 K) の焼成温度において, これらの反応 (1) ~ (3) は自発的に進行する。CO 雰囲気での焼成においては, ΔG が最も低い (2) 式の反応が最も進行しやすいことが判った。しかし, CO 雰囲気でも AlN(s) および Al₄C₃(s) の生成が確認されることから, それらは準安定相として局所的に生成しているものと推測できた。

Al-Si 合金中の Si, そして Al(l) と接する Si 粒子は, 組成 Al-12.6 mass%Si で 577 °C の共晶点を有し, それ以上の温度で液相となる。また, Si の融点は 1414 °C であり, 従って, 焼成温度において Al と接触のない Si 粒子は固相のままであり, 液相である Al-Si 合金中の Si 成分が, 周囲の炭素と反応して, (4) 式で示す反応により熱力学的に安定な SiC を生成する。



また, 液相中の Si は焼成時の雰囲気 (N₂/CO) と接触し, (5) および (6) に示す反応式により, SiO₂(s) および Si₃N₄(s) をそれぞれ生成すると考えられる。



(4), (5), そして (6) 式のコークス詰め焼成雰囲気における自由エネルギー変化 ΔG を計算した結果, **図 9 (b)** に示すように 1400 ~ 1600 K (1127 ~ 1327 °C) の温度範囲で負の値であることから, 1200 °C (1473 K) の焼成温度において, これらの反応は自発的に進行する。

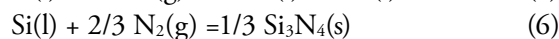
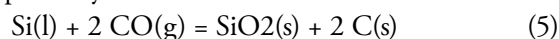
実際には, コークス詰め焼成雰囲気において Si₃N₄(s) は確認されず, SiC(s) の生成が確認された。**図 10 (a)** および **(b)** に, それぞれ式 (2) (× 2/3) と (5) (× 1/2) および (3) (× 2) と (6) (× 3/2) の反応式について示しているように, 1 モルの N₂ および CO が反応した場合の自由エネルギー変化を計算した結果を示す。焼成時に液相である Al-Si 共

coke-packed firing atmosphere, it was found that these values were negative in the temperature range of 1400-1600 K (1127-1327 °C) as shown in **Fig. 9(a)**. Therefore, at the firing temperature of 1200 °C (1473 K), these reactions (1) to (3) proceed spontaneously. In firing under a CO atmosphere, it was found that the reaction in (2), which had the lowest ΔG , was the most likely to proceed. However, since the formation of AlN(s) and Al₄C₃(s) was also confirmed in the CO atmosphere, it was presumed that they were locally formed as metastable phases.

The Si in the Al-Si alloy and Si particles in contact with Al(l) have a eutectic point at 577 °C with a composition of Al-12.6 mass% Si, becoming a liquid phase above this temperature. Furthermore, the melting point of Si is 1414 °C; therefore, Si particles not in contact with Al remain in the solid phase at the firing temperature. The Si component in the liquid Al-Si alloy then reacts with the surrounding carbon to form thermodynamically stable SiC via the reaction shown in equation (4).



Additionally, Si in the liquid phase comes into contact with the atmosphere (N₂/CO) during firing, and is considered to generate SiO₂(s) and Si₃N₄(s) according to the reactions shown in (5) and (6), respectively.



As a result of calculating the Gibbs free energy change (ΔG) for equations (4), (5), and (6) in the coke-packed firing atmosphere, it was found that these values were negative in the temperature range of 1400-1600 K (1127-1327 °C) as shown in **Fig. 9(b)**. Therefore, at the firing temperature of 1200 °C (1473 K), these reactions proceed spontaneously.

In practice, Si₃N₄(s) was not confirmed in the coke-packed firing atmosphere; instead, the formation of SiC(s) was observed. **Figure 10(a)** and **(b)** show the calculated Gibbs free energy changes when 1 mole of N₂ and CO, respectively, react for equations (2) (×2/3) and (5) (×1/2), and for equations (3) (×2) and (6) (×3/2). It can be understood that when CO contacts the liquid Al-Si eutectic alloy during firing, Al₂O₃ is highly likely to form preferentially, and when N₂ contacts it, AlN is highly likely to form preferentially. Furthermore, the reason for the non-formation of Si₃N₄(s) as shown in equation (6) was considered to be that the ΔG for the formation of AlN(s) was considerably lower than that for Si₃N₄(s), leading to a preferential progression of the AlN

晶合金にCOが接触する場合、 Al_2O_3 が優先して生成する可能性が高く、 N_2 が接触すると、 AlN が優先して生成する可能性が高いことが解る。また、(6)式で示す $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ が生成しなかった原因としては、 $\text{AlN}(\text{s})$ の生成 ΔG が $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ のそれよりかなり低いために、優先して反応が進行したためと考えられた。

formation reaction.

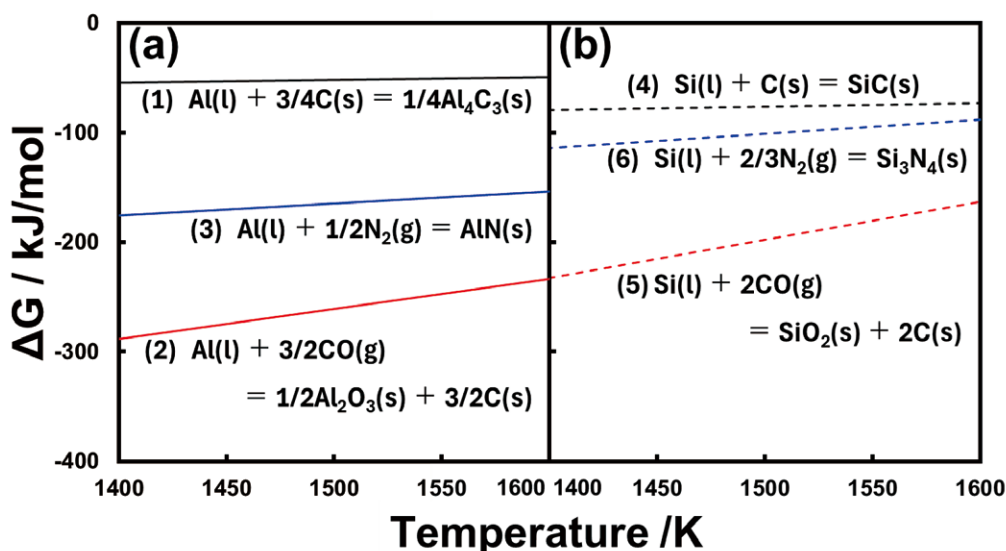


Fig. 9 Free energy, ΔG -temperature diagram for reactions (1) to (3)(a) and reactions (4) to (6)(b) in the temperature range from 1400 to 1600 K (1127 to 1327 °C).

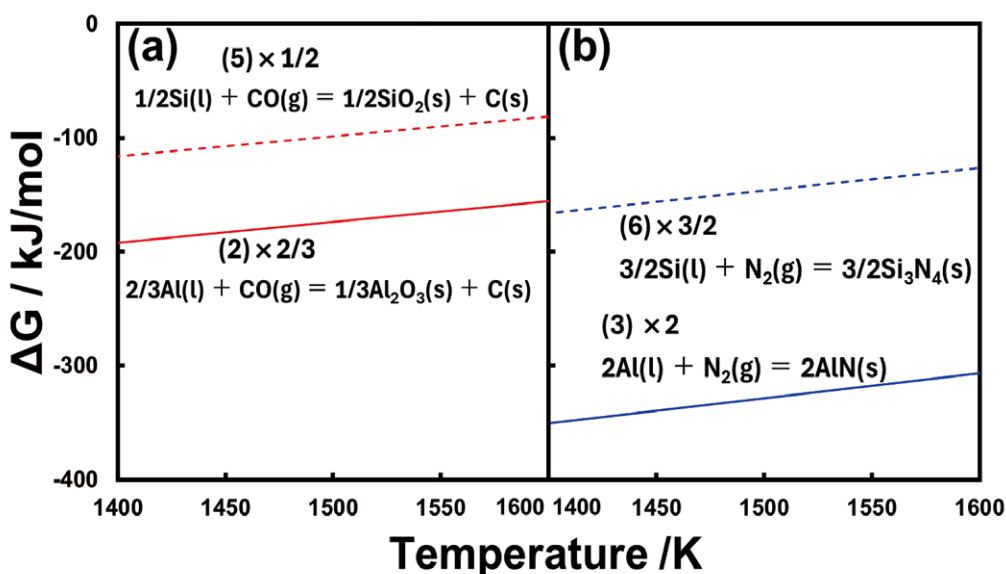


Fig. 10 Free energy, ΔG -temperature diagram for reactions (5) $\times 1/2$ and (2) $\times 2/3$ (a) and reactions (6) $\times 3/2$ and (3) $\times 2$ (b) in the temperature range from 1400 to 1600 K (1127 to 1327 °C).

3.7.2 N₂ 雰囲気 (p_{N₂}=1) での焼成反応

前述した CO 雰囲気の場合と同様に、Al 粒子は融点 (667 °C) 以上の高温条件で溶融して粒子周囲へ溶出して、(1) および (3) 式の反応が進行することで、Al₄C₃(s) もしくは AlN(s) を生成すると考えられる。両式の N₂ 焼成雰囲気における自由エネルギー変化 ΔG を計算した結果、**図 11(a)** に示すように 1400 ~ 1600 K の温度範囲で負の値を取り、これらの反応は自発的に進行する。そして N₂ 雰囲気での焼成の場合は (3) 式の生成反応が最も進行しやすいことが判った。

Al-Si 合金に含まれる Si または Al(l) と接する Si 粒子は、577 °C 以上の温度で共融し、(4) および (6) 式の反応により、それぞれ SiC(s) そして Si₃N₄(s) を生成すると考えられる。N₂ 焼成雰囲気におけるこれらの自由エネルギー変化 ΔG を計算した結果、**図 11(b)** に示すように 1400 ~ 1600 K の温度範囲で負の値を取り、これらの反応は自発的に進行する。そして N₂ 雰囲気での焼成の場合は (6) 式の生成反応が最も進行しやすいことが判った。

コークス詰め焼成雰囲気においては Si₃N₄(s) の生成は確認されず、SiC(s) の生成のみが確認された。**図 10(b)** に示した式 (3) および (6) の反応において

3.7.2 Firing reactions in an N₂ atmosphere (p_{N₂}=1)

Similar to the case of the CO atmosphere mentioned above, Al particles melt under high-temperature conditions exceeding their melting point (667 °C) and exude around the particles, leading to the progression of reactions (1) and (3), which are considered to form Al₄C₃(s) or AlN(s). As a result of calculating the Gibbs free energy change (ΔG) for both equations in the N₂ firing atmosphere, it was found that these values were negative in the temperature range of 1400-1600 K, as shown in **Fig. 11(a)**, indicating that these reactions proceed spontaneously. It was found that in the case of firing in N₂ atmosphere, the formation reaction (3) was the most likely to proceed.

Si contained in the Al-Si alloy or Si particles in contact with Al(l) undergo eutectic melting at temperatures above 577 °C, and are considered to form SiC(s) and Si₃N₄(s) via the reactions (4) and (6), respectively. As a result of calculating the Gibbs free energy change (ΔG) for these reactions in the N₂ firing atmosphere, it was found that these values were negative in the temperature range of 1400-1600 K, as shown in **Fig. 11(b)**, indicating that these reactions proceed spontaneously. It was found that in the case of firing in N₂ atmosphere, the formation reaction (6) was the most likely to proceed.

In the coke-packed firing atmosphere, the formation of Si₃N₄(s) was not confirmed; only the formation of SiC(s) was observed. **Figure 10(b)**

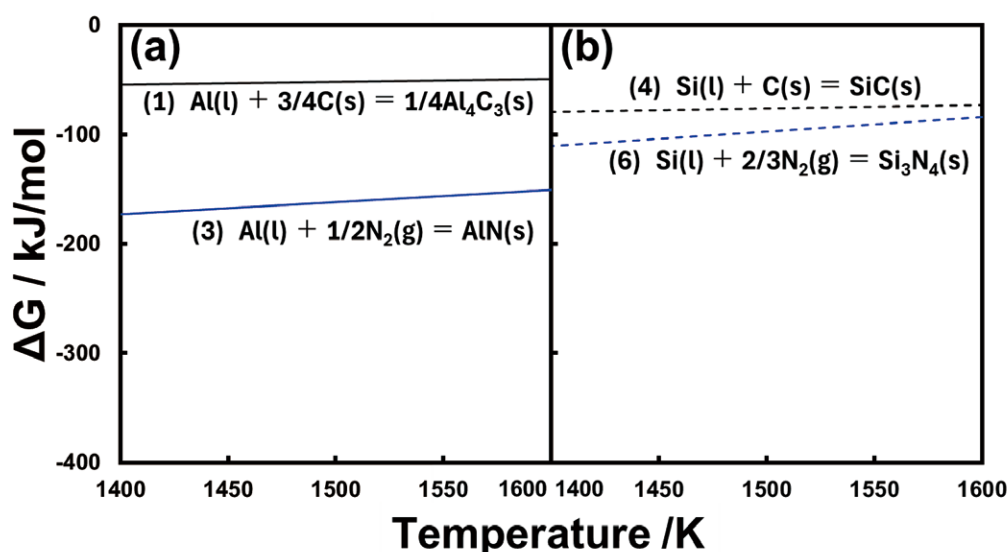


Fig. 11 Free energy, ΔG-temperature diagram for reactions (1) and (3)(a) and reactions (4) and (6) (b) in the temperature range from 1400 to 1600 K (1127 to 1327 °C).

1モルの N_2 が反応した場合の自由エネルギー変化を計算した結果を示す。 N_2 焼成雰囲気においても、 $AlN(s)$ の生成反応が優先して進行したため、 $Si_3N_4(s)$ が生成しなかったものと考えられた。

4 結言

Al_2O_3 -C質の炭素含有耐火物に、金属Alおよび、AlとSi成分の比率を1:1として、金属AlとSi粉末の添加、また、Si量の異なるAl-Si合金とSi粉末を添加して、焼成雰囲気(CO/N_2)が、焼成体の密度/特性、焼成反応生成相、そして耐消化性に及ぼす影響を調査した結果を以下に示す。

- (1) Alのみ10 mass%添加した材質、そしてAl 5とSi 5 mass%添加した材質においては、嵩密度、曲げ強さ、そして弾性率のいずれも前者の方が高く、そして両者とも N_2 よりも CO 雰囲気で焼成した方が高かった。Si量が異なるAl-Si合金とSiを合計10 mass%添加した3種の材質においては、嵩密度は、いずれも N_2 よりも CO 雰囲気で焼成した方が高く、Si量が多いほど若干高く、Al 5とSi 5 mass%添加した材質とほぼ同等か若干高かったが、Alのみ添加した材質とほぼ同等か若干低かった。一方、曲げ強さと弾性率は、焼成雰囲気による違いは殆ど無かったが、それらの値は、Si量が多いほど低下する傾向がみられた。また、曲げ強さと弾性率は前2者と比べて低かった。
- (2) Alのみ添加した材質は、 CO/N_2 の両雰囲気での焼成において、 Al_4C_3 、 $Al_2OC-AlN$ 系、そして AlN 等の化合物を生成しており、このうち後2者の化合物は N_2 雰囲気の方で多く生成した。AlおよびSiの両方を添加した全ての材質は、 CO/N_2 の両雰囲気での焼成において、 SiC を生成しており、その量は、Al-Si合金とSi粉末の組合せで添加した材質の方が多く、Si量が多いAl-Si合金ほどSiの反応が活発に進行し多くの SiC を生成した。
- (3) オートクレーブ試験において、Alのみ添加した材質は、粉化・崩壊し、激しく消化した。試

shows the calculated Gibbs free energy changes when 1 mole of N_2 reacts in the reactions (3) and (6). Even in the N_2 firing atmosphere, it was considered that $Si_3N_4(s)$ was not formed because the formation reaction of $AlN(s)$ proceeded preferentially.

4 Conclusions

The present investigation on the effects of Si addition besides Al on the hydration resistance of Al_2O_3 -C carbon-containing refractories through changing density/properties, and firing reaction product phases with both firing atmospheres of CO and N_2 , to which metallic Al, metallic Al and Si powders (with an Al: Si component ratio of 1:1), and Al-Si alloys with varying Si contents besides Si powders were added, can be concluded as follows:

- (1) For the composition with 10 mass% Al only, and for the composition with 5 mass% Al and 5 mass% Si, the former showed higher values for bulk density, modulus of rupture, and elastic modulus, and these values were higher when fired in a CO atmosphere compared to an N_2 atmosphere. For the three compositions comprising 10 mass% Al-Si alloys with varying Si contents, the bulk densities were higher when fired in a CO atmosphere than in an N_2 atmosphere and increased slightly with increasing Si content. These values were roughly equal to or slightly higher than those of the 5 mass% Al and 5 mass% Si compositions, but approximately equal to or slightly lower than those of the Al-only composition. Conversely, the modulus of rupture and elastic modulus showed little change with the firing atmosphere, but their values tended to decrease as Si content increased. Additionally, these two properties were lower than the first two compositions.
- (2) Compositions of refractories with only Al addition, formed compounds such as Al_4C_3 , $Al_2OC-AlN$ -based, and AlN in both CO and N_2 firing atmospheres; among these, the latter two compounds formed in larger amounts in the N_2 atmosphere. All compositions with both Al and Si formed SiC in both CO and N_2 firing atmospheres. The amount of formed SiC increased in compositions with the addition of both Al-Si alloy and Si powder, and the Si reaction proceeded more actively, forming a larger amount of SiC with increasing Si content in the Al-Si alloy.
- (3) In the autoclave test, the composition with only Al added severely slaked and disintegrated into

験後のX線回折により、 Al_4C_3 および $Al_2OC-AlN$ の回折線強度が著しく低下しており、ペー
マイトの生成が確認された。一方、Al および Si
を添加した焼成体は、いずれも消化せず、その
中で、Al および Si 粉末を添加したものと、
Al-Si 合金および Si 粉末を添加した焼成体の
どちらが耐消化性に優れるかの判定は出来な
かった。しかし、後者においては、Si 量が多い
Al-Si 合金ほど、試験後の重量増加率が低下し
ており、耐消化性に優れることが示唆された。

文 献

- 1) 山口明良：耐火物，**38** [4] 232-241 (1986).
- 2) 渡辺 明，高橋宏邦，高長茂幸，後藤伸男，
阿南健二，内田峯夫：耐火物，**38** [11] 740-
746 (1986).
- 3) 佐藤 康，山口明良，原田 力：耐火物，**39** [12]
709-712 (1987).
- 4) 市川健治，西尾英明，野村 修，星山泰宏：
耐火物，**46** [6] 312-316 (1994).
- 5) 石橋種三，松村龍雄，木下 誠，永井 敏，細
川清弘，森重一生：耐火物，**37** [6] 358-362
(1985).
- 6) 于 景坤，山口明良：耐火物，**50** [11] 612-616
(1998) .
- 7) 岡本稔彦，赤峰経一郎，清水公一，後藤
潔：第 11 回鉄鋼用耐火物研究会報告集，
耐火物技術協会 (2023) pp.140-153.
- 8) 岡本稔彦，赤峰経一郎，清水公一，後藤
潔：第 84 回耐火物原料研究会報告集，耐
火物技術協会 (2024)，pp.16-30.
- 9) 宮田 隼，宮内隆輝，清水公一，後藤 潔：
耐火物，**76** [3] 133 (2024).
- 10) 赤峰経一郎，森川勝美，吉富丈記：耐火物，
64 [2] 63-69 (2012).
- 11) J. M. Lihmann, J. Tirlocq, P. Descamps,
and F. Cambier: J. Eur. Ceram. Soc., **19**,
2781-2787 (1999).
- 12) H. X. Willems, M.M.R.M. Hendrix, R.

powder. Post-test X-ray diffraction patterns
showed the formation of boehmite, with a
significant weakening in the peak intensities of
 Al_4C_3 and $Al_2OC-AlN$. In contrast, all fired
bodies with both Al and Si added did not slake.
Among these, it was not possible to determine
which had superior hydration resistance in those
with Al and Si powders added, and those with Al-
Si alloy and Si powder added. However, in the
latter case (Al-Si alloy and Si powder added), the
weight gain after the test decreased as the Si
content in the Al-Si alloy increased, suggesting a
tendency towards superior hydration resistance.

References

- 1) A. Yamaguchi : TAIKABUTSU, **38** [4] 232-
241 (1986).
- 2) A. Watanabe, H. Takahashi, S. Takanaga, N.
Goto, K. Anan, and M. Uchida:
TAIKABUTSU, **38** [11] 740-746 (1986).
- 3) Y. Sato, A. Yamaguchi, and T. Harada:
TAIKABUTSU, **39** [12] 709-712 (1987).
- 4) K. Ichikawa, H. Nishio, O. Nomura, and Y.
Hoshiyama: TAIKABUTSU, **46** [6] 312-316
(1994).
- 5) T. Ishibashi, T. Matsumura, M. Kinoshita, S.
Nagai, K. Hosokawa, and K. Morishige:
TAIKABUTSU, **37** [6] 358-362 (1985).
- 6) J. Yu and A. Yamaguchi: TAIKABUTSU, **50**
[11] 612-616 (1998).
- 7) T. Okamoto, K. Akamine, K. Shimizu, and K.
Goto: Proceedings of the 11th Symposium on
Refractories for Iron and Steel, Technical
Association of Refractories, Japan (2023)
pp.140-153.
- 8) T. Okamoto, K. Akamine, K. Shimizu, and K.
Goto: Proceedings of the 84th Symposium on
Raw Materials for Refractories, Technical
Association of Refractories, Japan (2024),
pp.16-30.
- 9) H. Miyata, R. Miyauchi, K. Shimizu, and K.
Goto: TAIKABUTSU, **76** [3] 133 (2024).
- 10) K. Akamine, K. Morikawa, and T. Yoshitomi:
TAIKABUTSU, **64** [2] 63-69 (2012).
- 11) J.M. Lihmann, J. Tirlocq, P. Descamps, and
F. Cambier: J. Eur. Ceram. Soc., **19**, 2781-2787
(1999).
- 12) H.X. Willems, M.M.R.M. Hendrix, R.
Metselaar, and G. de With: J. Eur. Ceram.
Soc., **10** 327-337 (1992).
- 13) H. Wada, M. Wang, and T. Tien: J. Am.

Metselaar, and G. de With: J. Eur. Ceram. Soc., **10**, 327-337 (1992).

13) H. Wada, M. Wang, and T. Tien: J. Am. Ceram. Soc., **71** 837-840 (1988).

14) C. Ma, Y. Li, L. Zhang, W. Xue, and J. Sun: J. Am. Ceram. Soc., **102**, 6349-6356 (2019).

本報告は、以下の報文に、加筆、再構成して転載したものである。

西田心, 赤峰経一郎, 神尾英俊, 江上雅之: 第13回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集, 耐火物技術協会 (2025) pp.150-163.

Ceram. Soc., **71** 837-840 (1988).

14) C. Ma, Y. Li, L. Zhang, W. Xue, and J. Sun: J. Am. Ceram. Soc., **102**, 6349-6356 (2019).

This article was prepared by revising the following report with additions and reconstruction. Shin NISHIDA, Keiichiro AKAMINE, Hidetoshi KAMIO, and Masayuki EGAMI: Proceedings of the 13th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2025) pp.150-163.