

新しい耐火物構成成分を求めて

Studies of New Refractory Components

山 口 明 良*

Akira YAMAGUCHI

Abstract

Carbon-containing refractories have excellent characteristics, however, they also have a severe shortcoming, easy oxidation. Additives such as metals and carbides have been developed as antioxidants used in these refractories. We found that some additives not only prevent the carbon oxidation but also give refractories a self-repairing function by forming a surface protective layer, decreasing porosity, improving corrosion resistance and increasing hot-strength. More effective additives will be developed with attention to this function in the future. Those components are predicted to be in M(metal)-O-C-N system. In this paper, the application possibilities of Al-Si-C, Al-B-C and Al-C-O system compounds are discussed.

1. まえがき

現状において、耐火物に利用されている主要酸化物は、 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 , Cr_2O_3 の6種類である。耐火物は、これらが単独であるいはこれら酸化物からなる $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ムライト), $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$ (スピネル, クロム鉄鉱), ZrSiO_4 (ジルコン), $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (フォルステライト), CaZrO_3 のような化合物から構成されている。酸化物以外では、C (黒鉛, カーボンブラック), SiCおよび Si_3N_4 などの非酸化物がある。

人類が火を使用し始めて最初に作った耐火物は、恐らく粘土やアルミナ系の天然鉱物を利用した、粘土質耐火物、珪石質耐火物、アルミナ質耐火物のような SiO_2 - Al_2O_3 系を主体とするものであったと推定される。1950年代になって、鉄鋼炉用炉材として、ドイツから、ドロマイト耐火物やマグネザイト耐火物が開発され、 MgO と CaO 成分が使用され始めた。1960年代になると、ガラス熔融炉用耐火物として、電気熔融鑄造煉瓦 (いわゆる電鑄煉瓦) が開発され、主として Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_3 系組成の耐火物が製造され、 ZrO_2 が耐火物成分として用いられるようになった。1970年代になると、マグネシア耐

1. Introduction

There are six main kinds of oxide components in present refractories, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 and Cr_2O_3 . Both simple and complex types, such as $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite), $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$ (spinel, chromium-iron ore), ZrSiO_4 (zircon), $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (forsterite) and CaZrO_3 , are used in refractories as raw materials. Non-oxides are also used as raw materials like carbon (graphite, carbonblack), SiC and Si_3N_4 .

The initial refractories made by use of fire were probably mostly SiO_2 - Al_2O_3 -based bricks such as fireclay, silica and alumina, with natural minerals like clay, silica stone and bauxite being utilized as the raw materials. In the 1950s, dolomite brick and magnesite brick were developed for lining steelmaking furnace in Germany, so MgO and CaO began to be applied in refractory industry. In the 1960s, the electric fused casting brick (generally called electro-fused brick) was developed for the glass-melting furnace. Most of the manufactured

* 岡山セラミックス技術振興財団 研究所 所長 工学博士 Dr. Eng., Director, Okayama Ceramics Research Foundation Research Laboratory

火物の欠点である、スラグが浸透し易いこと、少量の不純物の混入によって荷重軟化温度が低下し易いこと、を改良したダイレクトボンドマグクロ耐火物が開発された。この耐火物は、マグネシアにクロム鉄鉱を混合し、1800℃以上の超高温での焼成によって製造されるが、 Cr_2O_3 成分が利用されるようになったのが特徴的である。 Cr_2O_3 は、高温酸化物の中で特に耐食性に優れることにより、それ以降のある一時期には、他の酸化物からなる耐火物の耐食性を改良するため、 Cr_2O_3 添加がしばしば行われた。

しかし、6価クロム公害の問題が生じてからは、 Cr_2O_3 の使用が慎重になっており、使用量は漸次減少している。しかし、ガス化溶融炉のような廃棄物処理炉のような過酷な条件で使用される窯炉において、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 系のようなクロム系耐火物が依然として多用されている。

1980年代になると、 MgO-C 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系、 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 系の、いわゆる炭素含有耐火物が飛躍的に発展してきた。酸化物のみからなる耐火物では、耐食性を向上させるため緻密化を促進すれば、逆に、耐熱的スポーリング性が低下するという、二律背反性に直面した。炭素含有耐火物は、この矛盾を改良し、両特性を同時に満足させることが可能となった耐火物である。これを可能にしたのは、炭素がスラグ融液に濡れ難く、耐火物内へのスラグ侵入を抑制し耐食性の向上をもたらしたことと同時に、高い熱伝導率と小さい熱膨張率により耐熱スポーリング性の向上をもたらした結果である。

しかしながら、炭素含有耐火物には、高温で酸化損耗され易い、という大きな欠点があり、この解決が重要な課題となった。これを解決した有効な方法が、金属、合金、炭化物など非酸化物添加であり、中でも顕著に発展を遂げたのが、酸化防止剤として、Alを利用した MgO-C-Al 系耐火物およびSiCを利用した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-SiC}$ 系耐火物であった。

Al, SiC以外にも種々な非酸化物の添加が試みられた。それらは、炭素の酸化防止のみならず、表面保護層の形成、気孔率減少、耐食性の改良、熱間強度の増大などの耐火物に自己修復の機能を与えるような効果が知見された。今後は、この機能が一層注目され、有効な非酸化物添加剤の開発が進むとみられる。

これらの発展を通して、新しい耐火物組成になりうる幾つかの有用な化合物も知見されるようになってきている。

従来、主に酸化物から構成される耐火物が開発されてきたが、今後は炭化物や窒化物、さらにそれらの組み合

bricks were $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system. Since then ZrO_2 has been used as an ingredient in refractories. In the 1970s, direct-bond magnesia-chrome brick was developed, which overcame the weak points of magnesia brick, that is, slag penetrates easily into them and the softening temperature falls markedly due to impurities. The brick is produced mixing chromium-iron ore into magnesia and firing them at an ultra high temperature above 1800℃. This was the first application of Cr_2O_3 in refractories. Cr_2O_3 has very high corrosion resistance among oxides so that it was frequently added to the refractories consisting of other oxides to improve corrosion resistance in a short time after direct-bond magnesia-chrome brick was developed.

However, the use of Cr_2O_3 came to be cautioned since the pollution problem of 6-valence chromium appeared and the amount used is now decreasing. But Cr_2O_3 system refractories like $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bricks are still used extensively in waste-incinerators such as gasifying-melting furnaces where operating conditions are harsh.

In the 1980s, carbon-containing refractories like MgO-C , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ and $\text{ZrO}_2\text{-C}$ systems made rapid progress. For refractories consisting of only oxides, the densification of the structures improves corrosion resistance, but at the same time leads to deterioration of thermal shock resistance. This is an antinomial problem. The development of carbon-containing refractories solves the contradiction, simultaneously improving both characteristics. This is because the added carbon prevents slag penetration because of poor wettability between carbon and slag and at the same time heightens the heat conductivity and lowers the heat expansion coefficient of the refractories.

However, carbon-containing refractories have a severe shortcoming, that is, they are oxidized easily at high temperatures. Solving this problem was an important research topic. The effective solution is to add non-oxides such as metals, alloys and carbides, as antioxidants. The development of MgO-C brick containing metal-Al and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ brick containing SiC were successful efforts.

Additives of other non-oxides, besides metal-Al

わせからなる化合物，すなわち，M-O-C-N系から構成される耐火物の開発が進むと考えられる。

例えば，Al-Si-O-C-N系には，化合物として， $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ （ムライト）， Al_4SiC_4 ， SiAlON ， AlON ， $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ および Al_2OC が存在する。従来，耐火物構成成分として利用されてきた化合物はほとんど $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ （ムライト）であった。しかしムライト以外の上記の化合物は，ムライトに対比してかなり異なった特性を有し，興味ある化合物であり，今後耐火物に応用されると考えられる。

本稿では，Al-Si-C系，Al-B-C系およびAl-C-O系の化合物の実用化に向けての発展の可能性を考えてみたい。

2. Al-Si-C系化合物

この3成分系には， Al_4SiC_4 ¹⁾， $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ ²⁾， Al_4SiC_7 ³⁾， $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$ ³⁾， Al_8SiC_7 ⁴⁾の5種類の化合物が報告されている。これらの化合物中で特に Al_4SiC_4 は，実用化が有望視されているので，この化合物の特性について概観する。

Fig. 1は， Al_4C_3 -SiC系状態図⁵⁾を示す。この系には Al_4SiC_4 と $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ の2種の化合物が存在し，前者は1106～2037℃の範囲で安定である。他方 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ は，図からは2150～2037℃で安定と読み取れるが，十分に明らかにされていない。 Al_4SiC_4 は，図から見れば1106℃以下で不安定であるが，しかし一旦生成した Al_4SiC_4 は，1106℃以下に長時間加熱されても事実上 Al_4C_3 とSiCとに分解することはなく，安定である。

2. 1 Al_4SiC_4 -SiC系焼結体の作製

出発原料として，所定の割合の{Al + Si + C}混合粉末あるいは{カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + Al + C}混合粉末をアルゴンガス中あるいは真空中で1600℃～1800℃で焼成することによって合成できる。合成された

and SiC, were also tried. New effects of additives were discovered, that is, some additives not only prevent carbon oxidation but also give the refractories a self-repairing function by forming a protective layer, decreasing porosity, improving corrosion resistance, increasing hot-strength and so on. More effective non-oxide additives are predicted to be developed with attention to this function in the future.

Some new components that may be applied to refractories have been found through our studies. Up to now, chiefly oxide-refractories have been developed. From now on, carbides and nitrides, moreover compounds composed of carbides and nitrides, namely M-O-C-N system refractories will be developed.

For example, there are compounds like $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite), Al_4SiC_4 , SiAlON , AlON , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_2OC in Al-Si-O-C-N system. Almost only $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite) has been used in refractories. The other compounds, with rather different characteristics from mullite, are also very interesting, and will probably be applied to refractories.

The application possibilities of Al-Si-C, Al-B-C and Al-C-O system compounds are discussed in this paper.

2. Compounds in Al-Si-C System

Five kinds of compounds, Al_4SiC_4 ¹⁾， $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ ²⁾， Al_4SiC_7 ³⁾， $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$ ³⁾ and Al_8SiC_7 ⁴⁾ have been reported to exist in Al-Si-C system. Al_4SiC_4 is especially promising for practical uses among the compounds, so this section will outline some of its characteristics.

Fig.1 shows a phase diagram of Al_4C_3 -SiC system, which includes two kinds of compounds, Al_4SiC_4 and $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ ⁵⁾. The former is stable within the range of 1106～2037℃. The stable range of $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ is read to be 2150～2037℃ from Fig.1, but it has not been clarified sufficiently. Although Al_4SiC_4 appears to be unstable below 1106℃ from Fig.1, actually Al_4SiC_4 is stable once formed, and never resolves into Al_4C_3 and SiC at temperatures below 1106℃, even if heated for a long time.

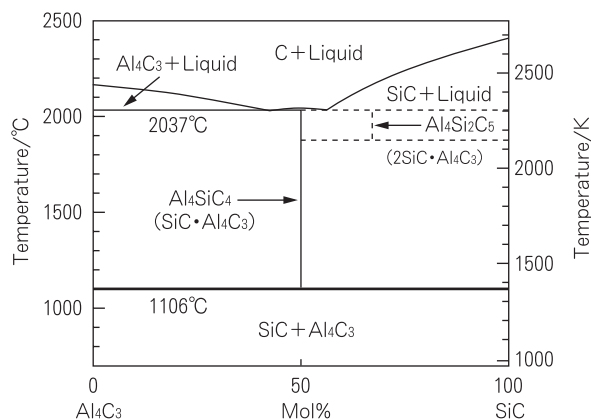


Fig. 1 Phase equilibrium diagram for pseudobinary Al_4C_3 -SiC system.

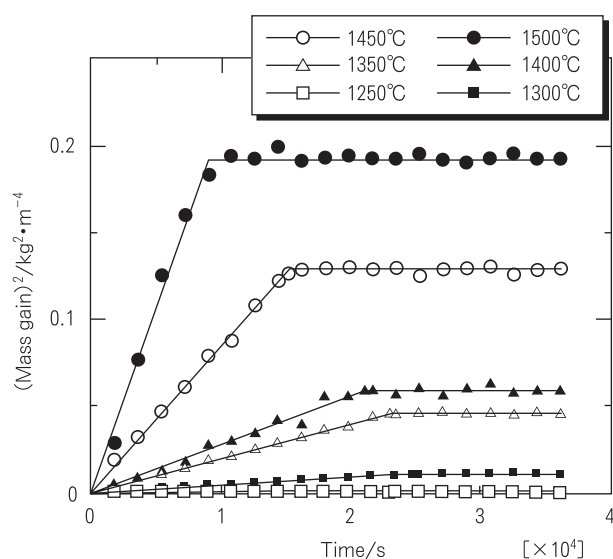


Fig. 2 Change of the mass gain of the dense Al_4SiC_4 body heated at various Temperatures.

粉末を、現状では、パルス通電焼結装置（SPS）を使用して1700℃で焼成することによって、 Al_4SiC_4 のみのあるいは Al_4SiC_4 とSiCの任意の割合からなる緻密な焼結体（97%以上の相対密度）を得ることができる。しかし従来の試料を外部から加熱する焼結方法では、緻密に焼結させることは困難である。一般的な加熱によって緻密に焼結させる方法の開発が、今後の利用を拡大するための鍵となっており、極めて重要な研究課題である。

2. 2 焼結体の特性

(1) 酸化特性⁶⁾

Fig. 2 は、緻密に焼結された（相対密度：約97%） Al_4SiC_4 を1250℃～1500℃の所定温度の大気中に保持した場合の酸化に伴う重量変化を示す。1250℃ではほとんど変化せず、酸化されないことを示すが、それ以上の温度になると酸化され質量増加が生じる。いずれの温度でも一定時間後には変化がなくなり、酸化の進行がなくなる。これは、焼結体表面に保護層となる酸化物層が形成されることを意味する。一定となった酸化物層の厚さは、Fig. 3 に示されるように温度と共に厚くなるが、1500℃においても、約100 μm 程度であり、 Al_4SiC_4 焼結体の使用特性を損なうものでないと推定される。

Fig. 4 は、 Al_4SiC_4 -SiC系混合緻密焼結体が1500℃の大気中で加熱された場合の酸化に伴う質量変化を示す。どの試料も加熱の初期に直線的に増加するが、Al/Si比の小さいものほど、短時間で一定となるが、その一定となった酸化量は多くなる。

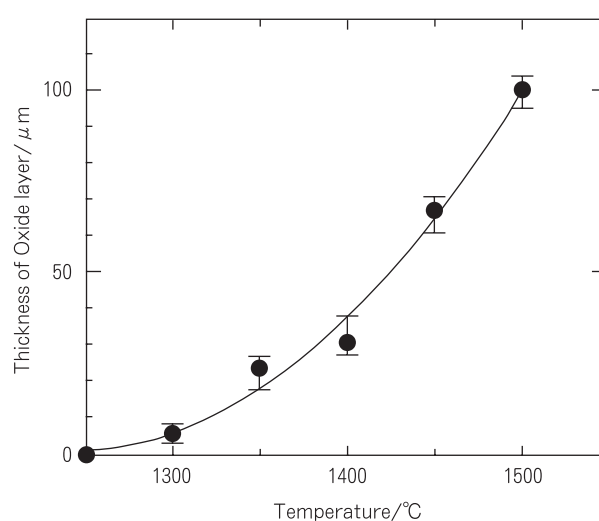


Fig. 3 Change of the thickness of the oxide layer formed near the surface of the dense Al_4SiC_4 body heated for 10 hrs with temperature.

2. 1 Preparation of sintered Al_4SiC_4 -SiC compacts

Firstly, the starting raw material powders for preparing the sintered Al_4SiC_4 -SiC compacts can be synthesized by heating $\{\text{Al}+\text{Si}+\text{C}\}$ mixture or $\{\text{kaolin} (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + \text{Al} + \text{C}\}$ mixture with a fixed proportion in argon gas or vacuum atmosphere at 1600℃～1800℃.

Next, using the synthesized powders, the sintered compacts of Al_4SiC_4 and Al_4SiC_4 -SiC with optional ratios of Al_4SiC_4 to SiC can be obtained by heating at 1700℃ using Spark Plasma Sintering (SPS), a special sintering method. The relative density of the sintered compacts can reach 97% or over. It is difficult to prepare dense sintered compacts with the general sintering methods of heating from the specimen outside. The development of a new sintering method by which dense and large compacts can be obtained is very important. This has become a key point for the expansion of sintered Al_4SiC_4 and Al_4SiC_4 -SiC compact utilization in the future.

2. 2 Characteristics of the sintered compacts

(1) Oxidation properties⁶⁾

Fig. 2 shows the mass changes of the sintered Al_4SiC_4 compact (relative density: approximately 97%) with different oxidation times at 1250℃～1500℃ in air. The mass hardly changes at 1250℃, which suggests that the compact is not oxidized

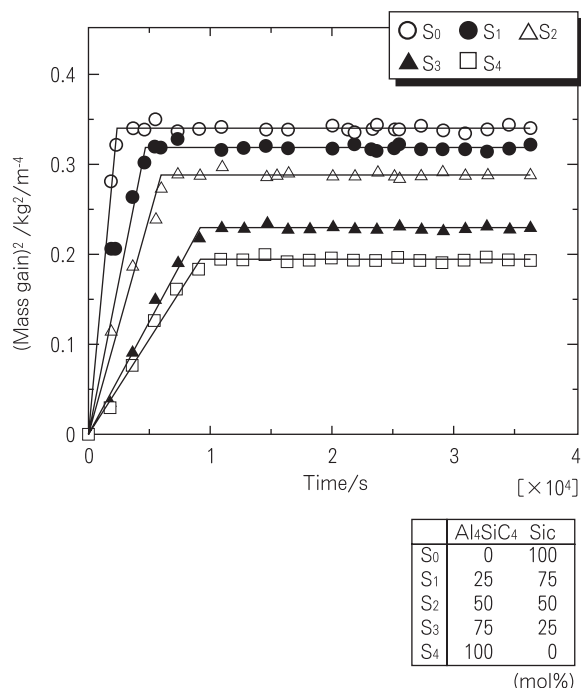


Fig. 4 Change of mass gain by oxidation of the Al_4SiC_4 -SiC bodies heated in air at 1500°C for 10 hrs.

(2) 炉材としての可能性と特徴

Al_4SiC_4 -SiC系組成物を炉材として使用するには、大きな成形体を焼結させる必要がある。現段階では、パルス通電焼結方法によって、大きい成形体を焼結させることはできない。パルス通電焼結方法でなく、従来の周囲から加熱する焼結方法によって焼結させる必要がある。

仮にこの問題が解決され、 Al_4SiC_4 のみあるいは Al_4SiC_4 -SiC系耐火物が製造されるようになれば、この耐火物は、例えばSiC系耐火物と比較して次のような特徴を発揮するであろう。

SiC耐火物が、 1600°C 以下では空気雰囲気下でも酸化が進まず使用できるのは、表面に SiO_2 保護層が形成されることによる。しかしながら、 1600°C 以上になると、 SiO_2 保護層は不安定となり、SiC耐火物の酸化は進むようになる。これは、保護層 SiO_2 と内部SiCとの界面で反応が生じ SiO(g) や CO(g) の発生が生じることによる。そのため、酸化雰囲気下でSiC耐火物が使用できるのは精々 1600°C までである。

これに対して、 Al_4SiC_4 の表面に生じる酸化物保護層は Al_2O_3 と $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ （ムライト）であり、 1850°C まで溶融することはなく、安定な保護層である。また Al_4SiC_4 -SiC系焼結体に対しては、その混合比を調整することによって、表面保護層を $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ （ムライト、融点 1890°C ）のみにすることも可能である。それに

below that temperature. While above 1250°C the mass of the compact increases, being oxidized, and no further increase in mass occurs after a critical oxidation time. This means that an oxide-protection layer is formed on the compact surface. As shown in Fig.3, the thickness of the oxide-protection layer hardly changes after the critical oxidation time, but increases with an increase in temperature. The thickness is only about $100\ \mu\text{m}$ even at 1500°C , so should not influence the sintered Al_4SiC_4 compact's application.

Fig.4 shows the mass changes of dense sintered Al_4SiC_4 -SiC system compacts heated at 1500°C in air. The mass of all compacts increases linearly in the first stage of heating and becomes almost constant after a critical heating time. The critical time shortens and the oxidation amount after the critical time increases with the decrease in the ratio of Al to Si in the compacts.

(2) Possibilities and characteristics as refractory lining

Large compacts must be sintered in order to use Al_4SiC_4 -SiC composites for the refractory lining. Large compacts are not sinterable using the SPS method at present, so development of a new effective sintering method of heating from the outside of the compacts, by which dense and large compacts can be obtained, is required.

If this problem is solved, manufacturing Al_4SiC_4 and Al_4SiC_4 -SiC refractories should be possible. These refractories have the following strong points, compared to others such as SiC refractories.

SiC refractories can be used below 1600°C even under air atmosphere, because the oxidation reaction does not advance to the insides due to a SiO_2 -protection layer formed on the surface. Above 1600°C , the SiO_2 -protection layer is destroyed on account of the reaction between the SiO_2 and SiC inside producing SiO and CO gases, and then the refractory inside is also oxidized. Consequently, the usable range of SiC refractories is up to 1600°C .

In contrast, as Al_4SiC_4 is oxidized on Al_2O_3 - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite)-protection layer is formed on the surface, which never melts under 1850°C , so is very stable. The surface protection-layer of sintered

よって、SiC耐火物よりもより高温での使用が可能となる。さらに、この保護層となる Al_2O_3 や $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ は、一般的な使用条件下では、 SiO_2 よりも耐食性に優れるので、 Al_4SiC_4 -SiC系耐火物はSiC耐火物より一層過酷な条件下で使用が可能であると推定される。

2. 3 粉末の特性—特に炭素系耐火物の酸化防止剤としての特性

炭素の酸化防止剤として炭素含有耐火物に添加された Al_4SiC_4 粉末は、Al粉末やAl-Si合金粉末と比較すると次のような大きな利点を有する。

炭素粉末中では、Al、AlSi、 Al_4SiC_4 のいずれも $\text{CO}(\text{g})$ を $\text{C}(\text{s})$ に還元し、最終的には Al_2O_3 あるいは Al_2O_3 と SiO_2 あるいはムライトになる。AlあるいはAlSi合金の場合

Al_4SiC_4 -SiC system compacts can be controlled to be $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite, the fusion point: 1890°C) single phase by adjusting the ratio of Al_4SiC_4 to SiC. Therefore, these refractories are applicable to higher temperatures than SiC refractories. Moreover, the Al_2O_3 - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -protection layer shows stronger corrosion resistance than SiO_2 in general use conditions, so Al_4SiC_4 -SiC system refractories may be used in more severe conditions, compared with SiC refractories.

2. 3 Characteristics of powdered Al_4SiC_4 -with focus on characteristics as antioxidant in carbon-containing refractories

Adding Al_4SiC_4 powder to carbon-containing refractories gives the following advantages, over Al and Al-Si powders.

All Al, AlSi and Al_4SiC_4 in carbon powders reduce CO gas in the pores to carbon and change it into Al_2O_3 or Al_2O_3 - SiO_2 , mullite. In the case of Al or AlSi alloy, Al_4C_3 is formed upon reacting, as shown in Fig.5 (AlN is also formed as N_2 gas originating in air exists). Because Al_4C_3 and AlN have poor hydration resistance in air at room temperature, the refractories including Al_4C_3 or AlN are easily hydrated once cooled to room temperature during use. The formed hydroxide resolves and may cause the refractories to collapse when reheated. In contrast,

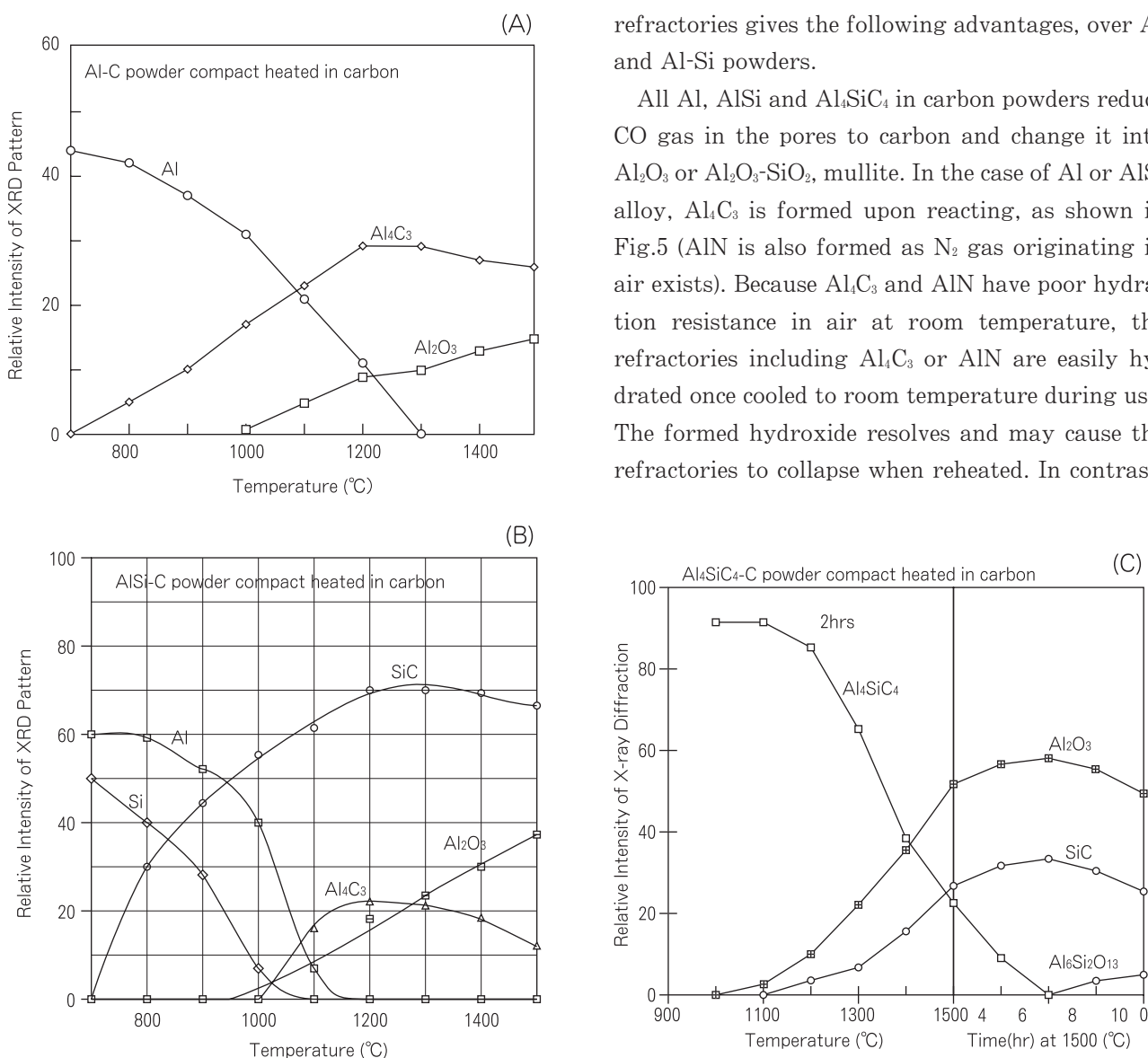
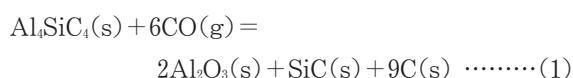


Fig. 5 Change of the reaction products of the each compact of (Al-C), (AlSi-C) and (Al_4SiC_4 -C) heated in carbon with temperature and time.

は、Fig. 5 に示されるように、その変化過程に、 Al_4C_3 を生成する（空気に由来する $\text{N}_2(\text{g})$ が存在する場合は、 AlN も生成する）。 Al_4C_3 や AlN は、常温大気中で水和し易い化合物である。そのため、操業途中に常温まで冷却された場合は、それらは水和する。析出した水和物は、再加熱に際し分解し、耐火物を崩壊させる原因となる。これに対して、 Al_4SiC_4 は、変化過程に Al_4C_3 や AlN を生成することはない。それは次のような理由による。

Fig. 6 は、炭素共存下にある Al_4SiC_4 について、雰囲気中の $\text{CO}(\text{g})$ 分圧に対する凝縮相の変化と発生している気相種の平衡分圧を示す。この図は、1700Kの場合を例として示すが、他の温度においてもその傾向は同じである。

Al_4SiC_4 は、炭素粉末中で $\text{CO}(\text{g})$ と反応し、最初に、次のように Al_2O_3 と SiC を生成する。そして、 Al_4C_3 を生成することはない。



次にこの反応に関して、気相の挙動を考慮して、詳細に述べる。

Fig. 6 によると、Al-Si-C-O系には多くの気相があるが、主たる気相種は、分圧の高い $\text{Al}(\text{g})$ と $\text{SiO}(\text{g})$ であると考えてよい。その場合の変化は次のように現される。

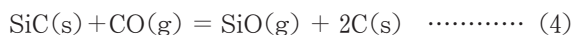


蒸発した $\text{Al}(\text{g})$ は、周囲に拡散し、 $\text{CO}(\text{g})$ 分圧の高い箇所（耐火物表面近い箇所）では、 $\text{Al}(\text{g})$ 平衡分圧は低くなるので、次のように $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ として凝縮する。

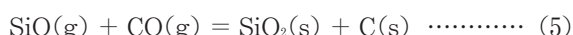


結局、式(2) + 式(3) × 2 は、式(1)となる。

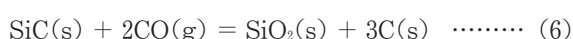
これらの反応によって、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4(\text{s})$ が消費すると、式(1)で生成した $\text{SiC}(\text{s})$ が $\text{CO}(\text{g})$ と次のように反応する。



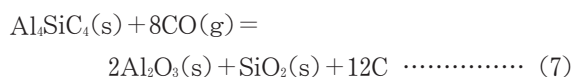
$\text{CO}(\text{g})$ 分圧の高い箇所（耐火物表面付近）では、 $\text{SiO}(\text{g})$ 平衡分圧が低下するので、周囲に拡散した $\text{SiO}(\text{g})$ は、次のように $\text{SiO}_2(\text{s})$ となって凝縮する。



結局、式(4) + 式(5)から導かれる、次の式(6)の反応が起こることになる。



そして、式(1) + 式(6)は、



となる。すなわち、 Al_4SiC_4 は、炭素の酸化によって生成した $\text{CO}(\text{g})$ を $\text{C}(\text{s})$ に還元し、炭素の減量を制御する。

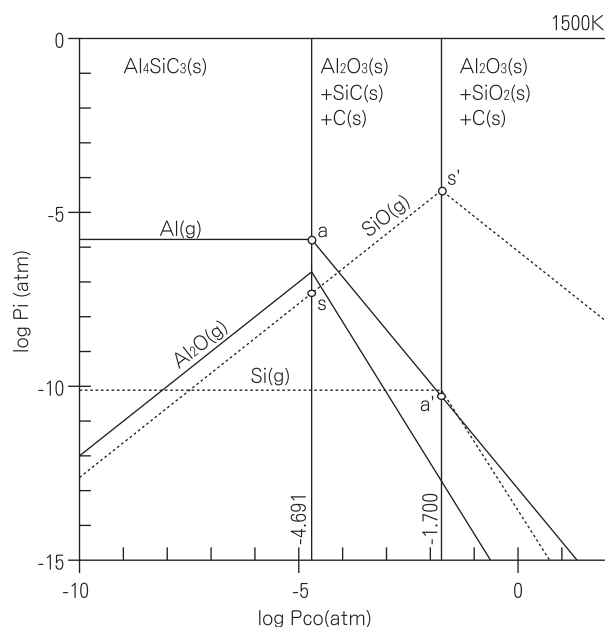
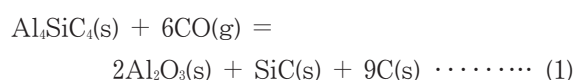


Fig. 6 Condensed phases and equilibrium partial pressures of the gases in the Al-Si-C-O system for partial pressure of $\text{CO}(\text{g})$ at 1500K.

no Al_4C_3 and AlN are formed in the case of Al_4SiC_4 , explained as follows.

Fig.6 shows the changes of the condensed phases and the equilibrium partial pressure of the gas phases with P_{co} at 1700K in Al-Si-C-O system coexisting with carbon. There is a similar tendency at other temperatures.

Al_4SiC_4 in a carbon powder reacts with $\text{CO}(\text{g})$ to form Al_2O_3 and SiC according to Reaction (1), not forming Al_4C_3 .



This reaction is discussed in detail here.

There are many kinds of gases in Al-Si-C-O system, as seen in Fig.6. The main gases are considered to be $\text{Al}(\text{g})$ and $\text{SiO}(\text{g})$, since both have high partial pressure.

The $\text{Al}(\text{g})$ generated by Reaction (2) diffuses toward the surroundings and condenses into $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ at the places where P_{co} is high (near the refractory surface), because the equilibrium partial pressure of $\text{Al}(\text{g})$ decreases as expressed in Reaction (3).



同時に自らの構成炭素も遊離炭素として析出させる。またこの反応によって生成した Al_2O_3 や SiO_2 は、表面保護層の形成に役立つことになる。以上のように、 Al_4SiC_4 (s)は、耐火物に様々な有用な作用を及ぼすことになる。さらにこの化合物は、水和せず安定な化合物であるので、炭素含有不定形耐火物へ酸化防止剤として活用することも可能である。

3. Al-B-C系化合物

この3成分系には、4種類の化合物： $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$ 、 $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$ 、 Al_3BC 、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ：が存在することが報告されている。この中で $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、常温大気中で水和もせず、最も安定な化合物の一つであり、耐火物成分としての利用が期待される化合物である。以下 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ について述べる。

$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、1980年代に合成された化合物であり、その結晶学的特性などが明らかにされている^{7), 8)}。

$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、 $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C} + \text{C}\}$ 混合粉末を 1800°C の $\text{Ar}(\text{g})$ 中で加熱することによって合成される⁹⁾。そして、得られた粉末をパルス通電焼結装置を用い焼結させ、相対密度が97%程度の緻密焼結体を得られる。この緻密焼結体は高温で酸化雰囲気下では酸化されて、表面に Al_2O_3 - B_2O_3 系化合物の保護層が形成するものの、 B_2O_3 が蒸発し易いため十分に安定な保護層にならず、高温で安定に使用することはできない。この問題を解決することは今後の課題である。

しかしながら $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 粉末は、炭素含有耐火物に用いられる場合、自己修復機能を付与する有効な添加剤に成りうる。それに関し以下に記述する。

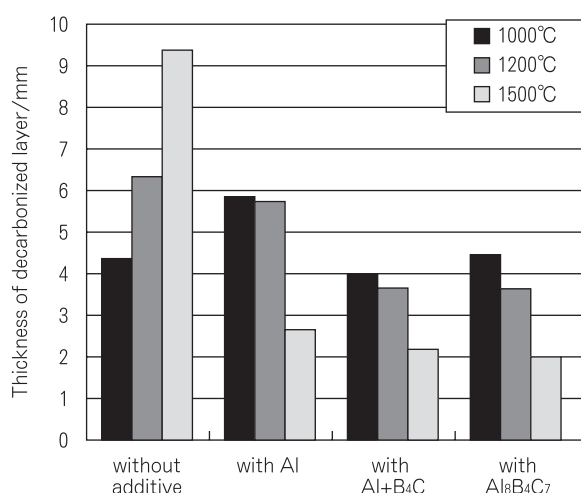
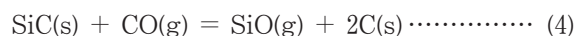


Fig. 7 Thickness of the decarbonized layer of the MgO-C refractory heated in air 4 hrs.

Reaction (2) and Reaction (3) $\times$ 2 make Reaction (1).

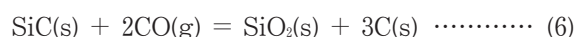
After Al_4SiC_4 (s) disappears due to the above reactions, the $\text{SiC}(\text{s})$ formed by Reaction (1) reacts with $\text{CO}(\text{g})$ following Reaction (4).



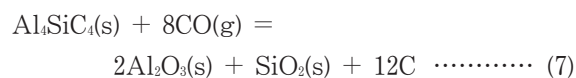
The generated $\text{SiO}(\text{g})$ diffuses toward the surroundings and condenses into $\text{SiO}_2(\text{s})$ at the places where P_{CO} is high (near the refractory surface), since $\text{SiO}(\text{g})$ equilibrium partial pressure decreases as shown in Reaction (5).



The result is that Reaction (6) obtained by combining Reaction (4) with (5) occurs.



Moreover, Reaction (1) added to (6) equals (7).



That is, Al_4SiC_4 (s) reduces $\text{CO}(\text{g})$ due to the carbon oxidation into $\text{C}(\text{s})$, and at the same time the carbon in Al_4SiC_4 separates into free carbon, which prevents carbon loss. The formed Al_2O_3 and SiO_2 are also very effective in building a surface protection layer.

Therefore, Al_4SiC_4 plays various useful roles in refractories as mentioned above. This compound can also be used in carbon-containing unshaped refractories as antioxidant, because it is very stable without hydration.

3. Al-B-C System Compounds

Four kinds of compounds, $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$, $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$, Al_3BC and $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, have been reported to exist in Al-B-C system. $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ is not hydrated in air at room temperature and one of the most stable compounds, so it may be used as a component in refractories.

The synthesis of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ began in 1980s, and some of its properties such as crystallographic characteristic have been elucidated^{7), 8)}.

$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ powder can be synthesized by heating the mixture of $\{\text{Al} + \text{B}_4\text{C} + \text{C}\}$ powder under argon atmosphere at 1800°C ⁹⁾. A dense sintered $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ compact with about 97% relative density can be obtained by sintering the $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ powder by SPS method. As the sintered compact is heated in an oxidation atmosphere at high temperature, a

3. 1 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の炭素含有耐火物の酸化防止剤としての特徴

添加剤の無いもの、添加物としてAl, {Al+B₄C}, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ の各々を添加して作られたMgO(80mass%)-C (20%) 系耐火物を用意した。それら耐火物から30×30×30mmの大きさに切り出した。Fig. 7¹⁰⁾は、それら試料を空気雰囲気中1000℃, 1200℃, 1500℃で4時間加熱した場合、表面から酸化された層の厚さを示す。{Al+B₄C}あるいは $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ を添加した耐火物において、添加した効果が顕著に現れている。しかも温度が高いほど酸化層の厚さが少なくなり、添加しない場合と比較し対照的な状態を示す。これは{Al+B₄C}あるいは $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ を添加した耐火物においては、温度が高いほどMgO-B₂O₃系融液量の生成が多くなることにより酸素の拡散が十分阻止されたためと推定される

また、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 添加の場合は、{Al+B₄C}添加の場合と比較して、次のような利点がある。 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と{Al+B₄C}のそれぞれを添加した耐火物が、1200℃で加熱され冷却されて室温で保持された場合、前者は変化しないが、後者は崩壊する¹⁰⁾。後者が崩壊した原因は、生成した Al_4C_3 が、常温で水和したことによる。 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 添加耐火物においては Al_4C_3 は生成しないが、これについて説明する。

Fig. 8 は、Al-B-C-O系について、炭素共存下にある凝縮相変化とそれに伴う気相種の平衡分圧変化をCO(g)分圧に対して示した熱力学図である。温度は

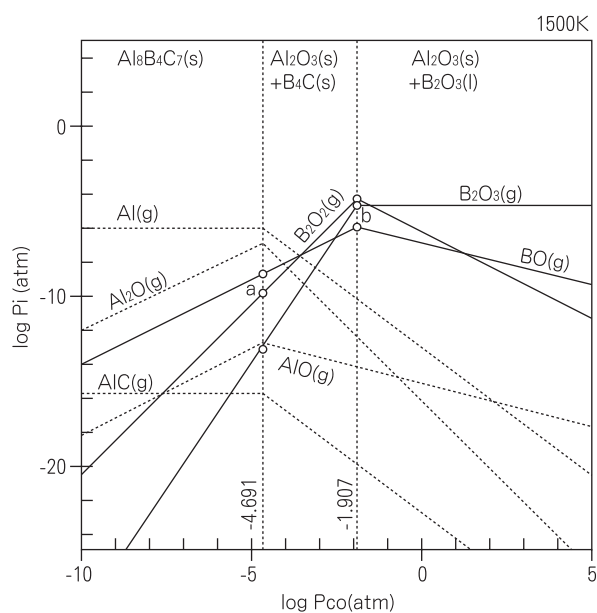


Fig. 8 Condensed phases and equilibrium partial pressures of the gases in the Al-B-C-O system for partial pressure of CO(g) at 1500K.

protective layer of Al_2O_3 - B_2O_3 system compounds is formed on the surface due to the oxidation reaction. But the protective layer is not stable enough since B_2O_3 evaporates easily, so the compact cannot be used stably. Further studies are necessary.

However, if $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ powder is added to carbon-containing refractories it will give the refractories a self-repairing function for the following reasons.

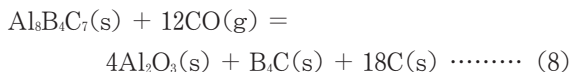
3. 1 Characteristics of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ as antioxidant in carbon-containing refractories

Four kinds of 30×30×30mm specimens were prepared, one was MgO(80mass%)-C(20%) refractories with no additives. The other three had Al, {Al+B₄C} or $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ added, respectively, to this base. Each of the four kinds of refractories was heated in air for 4 h at 1000, 1200 and 1500 °C, respectively. Fig.7 shows the thickness of the oxidatized layer on the specimen surfaces¹⁰⁾. The layer thickness of {Al+B₄C} or $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ -adding refractories was very small and decreased with the increase in temperature, which is the exact opposite of the no-additive refractory. This means that {Al+B₄C} and $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ have great effect on oxidation prevention. That is because the amount of melted MgO-B₂O₃ in {Al+B₄C}- and $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ -containing refractories increases with the increase in temperature, which eliminates oxygen diffusion.

Moreover, adding $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ shows an advantage, compared with adding {Al+B₄C}. $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ -containing refractories do not change, but {Al+B₄C}-containing refractories collapse, as they are cooled to room temperature after being heated to 1200℃.¹⁰⁾ The collapse of the latter is due to the hydration of the formed Al_4C_3 at room temperature. No Al_4C_3 is formed in the former refractories for the following reasons.

Fig.8 shows the changes of the condensed phases and the equilibrium partial pressure of the gas phases with Pco in A-B-C-O system coexisting with carbon at 1500K. The relationships among them are almost the same at other temperatures. When logPco in the atmosphere is 4.691 or above, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ (s) becomes unstable due to the following reaction.

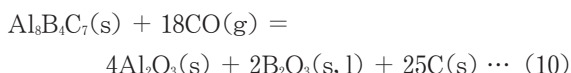
1500Kの場合を例として示すが、他の温度においても相対的關係は、ほぼ同じである。logPcoが4.691以上の雰囲気下では、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ が不安定であり、次の反応式が生じることになる。



そして、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7(\text{s})$ が消滅すると、次に、生成した $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ が $\text{CO}(\text{g})$ と反応する。



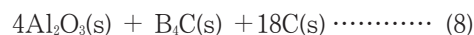
結局、式(8) + 式(9)は、次式(10)のようになり、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ を生成することはない。



この反応経過から分るように、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ は、 $\text{CO}(\text{g})$ を炭素に還元し、さらに自らの構成成分の炭素も遊離炭素として析出させることによって、炭素の減少を抑制する。さらに生成した B_2O_3 や Al_2O_3 は、次のように酸化防止や熱間強度を高めるのに寄与する。 MgO-C 系耐火物においては、生成した B_2O_3 は、 MgO と反応し、 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 融液生成し酸素の侵入は阻止する。また、生成した Al_2O_3 は MgAl_2O_4 を生成することによって、素地を緻密にし酸化防止と共に熱間強度を高めたりする。

4. Al-O-C系化合物

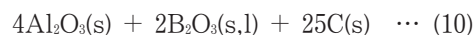
現在、Al金属粉末は、 MgO-C 系耐火物の酸化防止剤として最も多く頻繁に使用されている。Alは有効な作



After $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7(\text{s})$ disappears, the formed $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ reacts with $\text{CO}(\text{g})$.



In consequence, Reaction (10) obtained by adding Reaction (8) to (9) occurs, not forming $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$.



Based on this reaction process, it is understood that $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7(\text{s})$ reduces $\text{CO}(\text{g})$ into $\text{C}(\text{s})$ and the carbon in $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7(\text{s})$ separates into free carbon, which prevents carbon loss. The formed $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s,l})$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ have the effects of preventing the oxidation and increasing the hot-strength, as stated below.

The formed B_2O_3 reacts with MgO to form liquid $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$, which prevents the oxygen invasion. The formed Al_2O_3 reacts with MgO to form MgAl_2O_4 , which promotes matrix densification, prevents oxidation and improves hot-strength.

4. Al-O-C System Compounds

Metal-Al powder is now used more widely as an antioxidant in MgO-C refractories. Although metal-Al is effective in carbon-containing refractories, it has the following weak points.

1) Handling metal-Al fine powder is dangerous during manufacturing of refractories; 2) Because metal-Al fine powder is hydrated easily, when it is added to unshaped refractories water system binders can not be used; 3) Metal-Al powder reacts with the carbon to form Al_4C_3 during heating, which is hydrated after cooling. The hydrate resolves and causes the refractories to collapse upon reheating; 4) Pores occur at the places where Al particles originally existed, which hasten oxidation and corrosion.

In contrast, Al-C-O system compounds added would not cause the problems and show the same oxidation-preventing effect as metal-Al. Both behaviors are discussed as follows.

Fig.9 is the phase diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$ system¹¹⁾, where two compounds, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_2OC , exist.

Fig.10 shows the behaviors of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_2OC in CO gas¹²⁾. Both compounds begin to react with $\text{CO}(\text{g})$

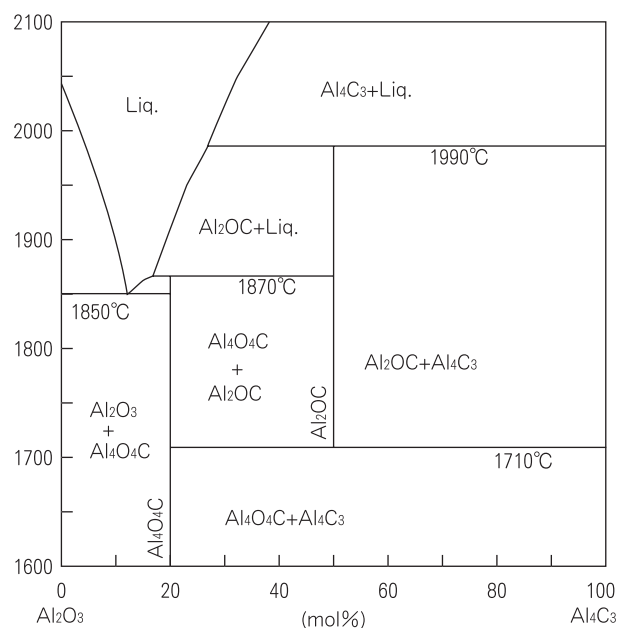
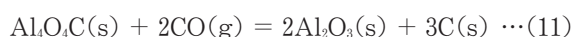


Fig. 9 Phase equilibrium diagram for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$ system.

用を及ぼし、炭素含有耐火物における優れた添加剤である。しかし次のような幾つかの欠点も有る。1) 微細Alの添加は、れんが製造時に危険なこと、2) 微細Al粉末は水和するため、不定形耐火物の結合剤として水系結合剤を使用できないこと、3) 加熱時にAl粒は炭素と反応して Al_4C_3 を生成するため、使用途中で冷却された場合に、 Al_4C_3 が水和し、それが再加熱されると、分解し、耐火物の崩壊を招くこともある、4) Al粒が存在していた箇所が空隙になり易く、それが酸化や侵蝕を促進すること、である。これらの欠点は、Al-C-O系化合物によって克服され、しかもこれらの化合物は、Alと同等の酸化防止に寄与する。ここで、両者の挙動をみておこう。

Fig. 9¹¹⁾ は、 Al_2O_3 - Al_4C_3 系相平衡状態図である。この系には、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ と Al_2OC の二種類の化合物が存在する。

Fig. 10¹²⁾ は、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ と Al_2OC の $\text{CO}(\text{g})$ 中での挙動を示すが、これらの化合物は約800℃から $\text{CO}(\text{g})$ と反応し始める。その場合、次の反応が生じる。



これらの化合物が Al_2O_3 に変化する過程で Al_4C_3 を生成することはない。さらに両化合物は水和しないので、水系の結合剤と同時に使用できる。それ故に、不定形耐火物の添加剤として活用できる。更に反応を通して、粒表面から炭素に変化し、前述したように、Al粒の場合のように気孔を形成することはない。

5. あとがき

炭素含有耐火物が開発されてかなりの年月が経過したが、それ以後トピックス的に取り上げられる耐火物は出現していない。しかしながら、炭素含有耐火物は、自己

at about 800℃ converting into $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, and not producing $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$.



Moreover, both compounds themselves are not hydrated; therefore they can be used in unshaped refractories with water system binders. In addition, the compounds separate into carbon from those surfaces due to the above reactions, so they never produce the pores, differing from metal-Al.

5. Conclusion

No new refractories have recently appeared, though many years have passed since carbon-containing refractories were developed. However, we have had some glimpses of carbon-containing refractories with self-repairing functions. The development of self-restoration refractories greatly

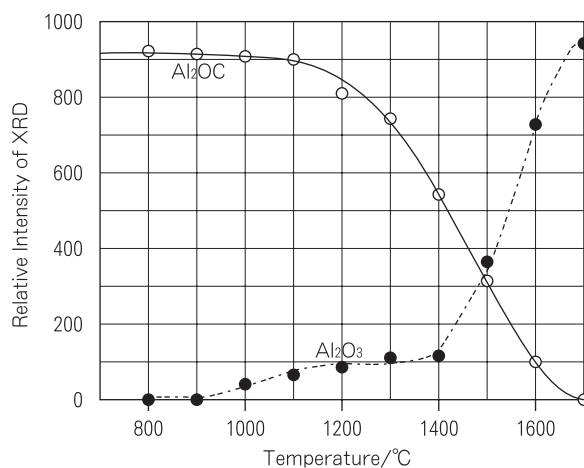
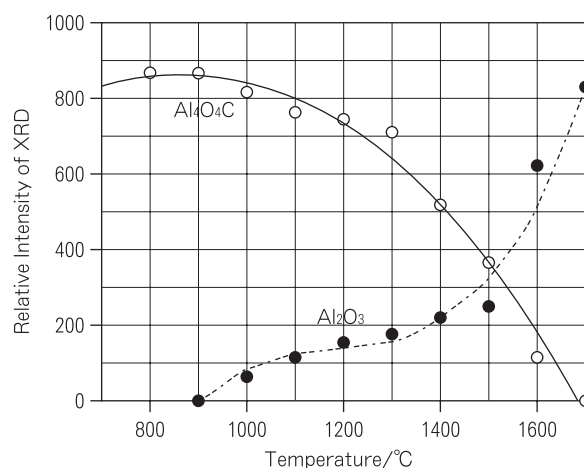
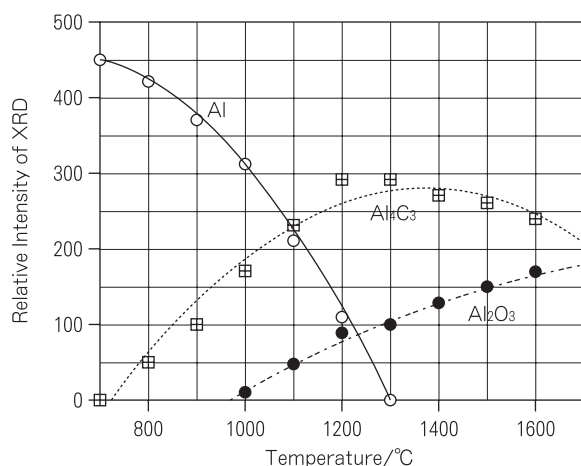


Fig.10 Phase changes of each of Al, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_2OC which are heated in $\text{CO}(\text{g})$ at various temperatures for 2 hrs.

修復型耐火物の片鱗を見せ始めている。自己修復型耐火物の発展は、炭素含有耐火物に添加される、金属、炭化物などの添加物の発展に大きく依存している。ここでは、 Al_4SiC_4 、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 、 Al_2OC を取り上げたが、これらは添加物としてのみならず優れた耐火物成分として期待される。今後の新しい耐火物開発の芽は、M(金属)-O-C-N系の中にあるように思われる。

depends on the development of additives such as metals and carbides. The Al_4SiC_4 , $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_2OC compounds discussed above are anxiously awaited not only as additives, but also as excellent main ingredients in refractories. New M(metal)-O-C-N system refractory components are predicted to be developed in the future.

References

- 1) Barczak V. J. ; J. Am. Ceram. Soc., 44 299 (1961)
- 2) Z. Inoue, Y. Inomata and Tanaka H. ; J. Mater. Sci., 16 575-580 (1980)
- 3) Ocroft R. J. and Thomspson D. P. ; J. Am. Ceram. Soc., 77 224-226 (1992)
- 4) Kidwell B., Oden L. L. and McCune R. A. ; J. Appl. Cryst., 17 481-483 (1974)
- 5) K. Inoue and A. Yamaguchi ; J. Am. Ceram. Soc., 86 {6} 1028-30 (2003)}
- 6) K. Inoue, A. Yamaguchi and S. Hashimoto ; J. Ceram. Soc. Japan, 110[11] 1010-1015 (2002)
- 7) Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H. Kawabata ; J. Ceram. Soc. Japan, 88 353-355(1980)
- 8) Z. Inoue, H. Tanaka and Y. Inomata ; J. Mater. Sci., 15 3036-3040 (1980)
- 9) T. Wang and A. Yamaguchi ; J. Ceram. Soc of Japan, 108[4] 375-380(2000))
- 10) A. Yamaguchi, N. Yasuo and T. Wang ; Canadian Metallurgical Quarterly, 39[4] 381-385(2000)
- 11) Y. Larrere, B. Willer, J. M. Lihrmann and M. Daire ; Rev. Int. Hautes Temp. Refract. (Engl. Transl.), 21 2-18 (1984)
- 12) S. Zhang and A. Yamaguchi ; J. Ceram. Soc. Japan, 104 [5] 393-398 (1996)