アルミナ系複合酸化物コーティング黒鉛粉末の耐酸化性

川端浩二・吉松英之*・藤原和子*・三橋 久・平櫛敬資・尾坂明義**・三浦嘉也***

岡山セラミックス技術振興財団, 705-0021 備前市西片上 1406-18

*岡山県工業技術センター, 701-1296 岡山市芳賀 5301

**岡山大学工学部生物機能工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

***岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700-8530 岡山市津島中 2-1-1

Oxidation Resistance of Graphite Powders Coated with Al_2O_3 -Based OxidesKoji KAWABATA, Hideyuki YOSHIMATSU,* Kazuko FUJIWARA,* Hisashi MIHASHI,
Keisuke HIRAGUSHI, Akiyoshi OSAKA** and Yoshinari MIURA***

Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi 705-0021

*Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301, Haga, Okayama-shi 701-1296

**Department of Bioscience and Technology, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

***Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 2-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

Ethyl acetoacetate aluminium diisopropoxide, magnesium acetate tetrahydrate, titanium tetraisopropoxide, zirconium tetra-*n*-butoxide, tetraethyl orthosilicate and boric acid were used to prepare graphite powders coated with Al_2O_3 -based oxides. The coating effect with Al_2O_3 -based oxides on oxidation resistance of the graphite powders were studied. The oxidation resistance of the graphite powders coated with Al_2O_3 - ZrO_2 , Al_2O_3 - TiO_2 , Al_2O_3 - B_2O_3 and Al_2O_3 - SiO_2 was higher than that of the graphite powder coated with Al_2O_3 monoxide, and the graphite powders coated with 90 Al_2O_3 ·10 SiO_2 (mass%) showed the highest oxidation resistance. The coating layer of 90 Al_2O_3 ·10 SiO_2 (mass%) showed the lower true density, higher specific surface area and lower linear shrinkage than those of Al_2O_3 . It is considered that these properties of 90 Al_2O_3 ·10 SiO_2 (mass%) coated graphite determined the high oxidation resistance of the graphite powders.

[Received March 4, 1999; Accepted June 21, 1999]

Key-words : Al_2O_3 -based oxides. Sol-gel method, Coating, Graphite powder, Oxidation resistance

1. 緒 言

黒鉛は熔融金属やスラグに対する濡れ性が悪く、熱伝導率が高く、また、熱膨張率及び弾性率が小さいので、熱の急熱急冷に対する抵抗性が大きく、耐火物として有用な材料であり、マグネシアやアルミナなどと混合したものは耐火物として幅広く利用されている^{1)~4)}。このような黒鉛系耐火物は黒鉛と酸化物を有機系樹脂で固めた定形耐火物が主流であり、黒鉛の水に対する濡れ性が悪いことが一因となり不定形耐火物としてはあまり利用されていない。また、黒鉛を高温下で使用する場合の問題点として、酸素存在下での酸化挙動が挙げられ、定形耐火物において黒鉛を用いる場合には、各種の酸化防止剤が添加されている^{2)~4)}。しかしながら、現在用いられている酸化防止剤の中には水に対して化学的に不安定なものも多く、黒鉛含有不定形耐火物に使用可能な酸化防止技術が求められている。一方、炭素材料（成形体、バルク体）に対して、ゾル-ゲル法を用いた酸化物被覆^{5)~8)}やガラス含浸⁹⁾の方法により表面改質を行うと耐酸化性が向上することが報告されている。そこで、黒鉛粉末についてこの表面改質を行えば黒鉛含有不定形耐火物の耐酸化性を向上させることができると考えた。既に、著者らは、水系で用いる黒鉛含有不定形耐火物用の黒鉛原料について検討し、アルミニウムキレート化合物のコーティング層を形成後、熱分解により Al_2O_3 コーティングする手法で Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末を作製し、その粉末の水に対する濡れ性・親和性や耐酸化性に及ぼす Al_2O_3 コーティング量の効果について調べた¹⁰⁾。その結果、天然りん状黒鉛（平均粒径50 μm ）に対して、アルミニウムキレート化合物を Al_2O_3 として質量換算で0.5~1 mass% コーティング処理した後、500°Cで焼成して得られた Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末は、 Al_2O_3 コーティン

グ処理により水に対する濡れ性・親和性や耐酸化性が向上することを発見した¹⁰⁾。本研究では、コーティング黒鉛粉末の耐酸化性のさらなる向上を目的として、黒鉛粉末の酸化性に及ぼすアルミナ系複合酸化物のコーティング効果について検討した。

2. 実験方法

黒鉛粉末には、平均粒径16 μm 、比表面積6.3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 及び純度99.9%の人造黒鉛（中越黒鉛工業所製、RA-44）を用いた。 Al_2O_3 成分のコーティング原料には、アルミニウムキレート化合物であるエチルアセトアセートアルミニウムジイソプロポキシド（川研ファインケミカル製、ALCH）を用いた。また、 Al_2O_3 成分とともに複合酸化物のコーティング層を形成させる際の原料として、酢酸マグネシウム四水和物（和光純薬工業製）、チタンテトライソプロポキシド（和光純薬工業製）、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド（第一稀元素化学工業製）、オルトケイ酸テトラエチル（和光純薬工業製）及びホウ酸（ナカライテスク製）をそれぞれ使用した。ALCH及び複合化させる各酸化物原料を所定の割合でエタノールに溶かした後、黒鉛粉末を加え、ホモジナイザー（5000 rpm）で0.5 h混合した。その際、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドはエタノールの代わりに2-プロパノールに溶かした。また、オルトケイ酸テトラエチルの場合には5倍の質量の蒸留水を同時に添加した。アルミナ系複合酸化物のコーティング量は、前報¹⁰⁾を参考に酸化物換算で黒鉛粉末に対して0~2 mass%とした。また、アルミナ系複合酸化物中の複合化させる酸化物組成は酸化物換算で0~28 mass%とした。混合後、ロータリーエバポレーターを用いて50°Cで減圧乾燥により溶媒を除去し、更に、乾燥器

中で100°C, 3 h 乾燥した。得られた乾燥体を解砕した後, 前報¹⁰⁾の焼成条件と同様に, 大気雰囲気中300°C・h⁻¹で昇温し, 500°Cで2 h 焼成を行いアルミナ系複合酸化物(以下, 複合酸化物と称する)コーティング黒鉛粉末を得た。また, 複合酸化物コーティング黒鉛粉末のコーティング層について詳細に調べるため, 以下の方法で, コーティング成分のみからなる複合酸化物粉末を作製した。所定の割合の複合酸化物原料0.3 molを3 molのエタノール中に溶解させた混合液に, 蒸留水9 molとエタノール3 molの混合溶液をかくはんしながら加えてゲル状にした後, ロータリーエバポレーターを用いて50°Cで減圧乾燥により溶媒を除去し, 更に, 乾燥器中で100°C, 6 h 乾燥して複合酸化物乾燥ゲル粉末を得た。得られた乾燥ゲル粉末を, 大気雰囲気中300°C・h⁻¹で昇温し, 500~1100°Cで2 h 焼成を行い, 複合酸化物粉末を得た。

複合酸化物コーティング黒鉛粉末の耐酸化性の評価として, 以下に示す酸化試験A及びBの2種類の方法により酸化率を求めた。試験Aは, 複合酸化物コーティング黒鉛粉末試料2 gを入れたるつぼ(磁器製, 外径45 mm, 高さ36 mm, 容量30 cm³)を電気炉(前扉式の200 mm×200 mm×380 mmの角型電気炉)に挿入した後, 空気を0.03 m³・h⁻¹で導入しながら300°C・h⁻¹で昇温し, 焼成温度900°C, 1 h 保持した後, 電気炉内で放冷して酸化試験を行い, (1)式より酸化率を求めた。試験Bは, 空気雰囲気中においてあらかじめ900~1100°Cに昇温した電気炉(上扉式の150 mm×150 mm×220 mmの角型電気炉)に複合酸化物コーティング黒鉛粉末試料2 gを入れたるつぼ(アルミナ製, 外径46 mm, 高さ36 mm, 容量30 cm³)を挿入し, 1 h 後になるつぼを電気炉から取り出し, 放冷後, (1)式より酸化率を求めた。試験A及びBの場合共に, 3回以上試験を行い, ばらつきが1%以内の範囲にはいるように再現性を確認したうえで, それらの平均値として酸化率を求めた。

$$\text{酸化率 (\%)} = \frac{\text{試料の質量減少量}}{\text{試料中の黒鉛粉末の質量}} \times 100 \quad (1)$$

熱重量-示差熱分析(TG-DTA)は, 理学電機製 TAS-200により, 大気雰囲気下にて粉末試料20 mg, 昇温速度600°C・h⁻¹で行った。電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による粉末試料表面の観察を, 日立製作所製 S-4500により行い, 元素の同定をエネルギー分散型X線分光分析装置(EDX; Noran製, VOYAGER III)を用いて行った。

複合酸化物粉末については, 比表面積はMONOSORB(ユアサイオニクス製)を用いてBET1点法により測定し, 真密度はマルチピクノメーター(ユアサイオニクス製)によりHeガス置換法で測定した。X線回折(XRD)装置(マックスサイエンス製, MXP3VA)を用いて結晶相の同定を行った。²⁷Al NMRスペクトルの測定は, Chemagnetics製CMX-300を用いて行った。測定条件は観測周波数78.237 MHz, 試料回転数11.0 kHzのMAS法を用い, 積算回数は2048回であった。ケミカルシフトの標準物質には, 硝酸アルミニウム飽和水溶液を用いた。また, パルス系列にはシングルパルス法を使用し, パルス幅は1.0 μs, パルス繰り返し時間は0.5 sとした。熱膨張率は, セイコー電子工業製TMA-3200により, 大気雰囲気下にて, 昇温速度300°C・h⁻¹で測定した。試験片は, 複合酸化物乾燥ゲル粉末を50 MPaで1軸加圧成形後, 200 MPaでCIP成形した5×5×10 mmの形状の複合酸化物成形体を用いた。

3. 結 果

3.1 耐酸化性に及ぼす複合酸化物の成分及び組成の影響

表1に複合酸化物コーティング黒鉛粉末の複合酸化物の成分と酸化試験Aによる酸化率の関係を示す。複合酸化物は, Al₂O₃ (90 mass%) に対し MgO, TiO₂, ZrO₂, SiO₂ 及び B₂O₃ をそれぞれ10 mass%含む5種類である。また, 複合酸化物のコーティング量は, 前報¹⁰⁾を参考に黒鉛粉末に対し1 mass%とした。黒鉛粉末のみの酸化率は66%及びAl₂O₃ コーティング黒鉛粉末(以下, Al₂O₃ 黒鉛粉末と称する)の酸化率は58%を示した。複合酸化物コーティング黒鉛粉末の酸化率は, MgOを複合化させた場合が58%で, Al₂O₃ のみの場合と同じであるのに対して, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃ 及び SiO₂ を複合化させた場合は51~56%となり, 複合化によりAl₂O₃ のみの場合と比較していずれも耐酸化性は向上し, 中でもSiO₂の複合化が最も効果的である。

複合化により最も高い耐酸化性向上効果を示したAl₂O₃-SiO₂ コーティング黒鉛粉末(以下, Al₂O₃-SiO₂ 黒鉛粉末と称する)におけるAl₂O₃-SiO₂ 中のSiO₂組成と酸化試験Aによる酸化率の関係を図1に示す。Al₂O₃-SiO₂ 黒鉛粉末の酸化率は, SiO₂組成が0~10 mass%では, SiO₂組成の増加とともに低下しており, SiO₂組成が10 mass%において最小で, 最も耐酸化性が高い。SiO₂組成が10~100 mass%では, SiO₂組成の増加とともに逆に酸化率は大きくなった。

3.2 耐酸化性に及ぼすコーティング量及び酸化温度の影響

コーティング量の最適値を求めるために, 耐酸化性の最も向上した90Al₂O₃・10SiO₂ (mass%) 及びAl₂O₃ 黒鉛粉末についてコーティング量と酸化試験Aによる酸化率との関係を調べた。その結果を図2に示す。図1より, 酸化率は, SiO₂組成が10 mass%において最小値を示すことから, 以後に示すAl₂O₃-SiO₂系酸化物中のSiO₂組成は10 mass%とする。Al₂O₃ 黒鉛粉末はコーティング量が0.3 mass%の場合に未処理粉末と比較して酸化率が8%低下し, 耐酸化性が向上した。コーティング量が0.3 mass%以上では酸化率は56~58%とほぼ一定の値を示した。90Al₂O₃・10SiO₂ (mass%) コーティング黒鉛粉末(以下, 90Al₂O₃・10SiO₂ 黒鉛粉末と称する)はコーティン

Table 1. Fraction of Oxidized Graphite of the Graphite Powders Coated with Al₂O₃-Based Oxides (1 mass%) Oxidized at 900°C for 1 h

Coated Al ₂ O ₃ -Based Oxides*	Fraction of Oxidized Graphite / %
Uncoated**	66
Al ₂ O ₃	58
Al ₂ O ₃ -MgO	58
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	56
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	54
Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	52
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	51

Heating rate : 300°C・h⁻¹

*90Al₂O₃-10M_xO_y(mass%)

(M=Mg, Zr, Ti, B, Si)

**Graphite Powder

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Fraction of oxidized graphite of the graphite powders coated with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1 mass%) oxidized at 900°C for 1 h as a function of SiO_2 content in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Heating rate: $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

Fig. 2. Fraction of oxidized graphite of the graphite powders coated with Al_2O_3 and $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) oxidized at 900°C for 1 h as a function of Al_2O_3 -based oxides content. Heating rate: $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

Fig. 3. Fraction of oxidized graphite of the graphite powder (uncoated) and the graphite powders coated with Al_2O_3 and $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) oxidized for 1 h as a function of temperature. Al_2O_3 -based oxides content: 1 mass%.

グ量が0~1 mass%では、コーティング量の増加とともに酸化率は51%まで低下し、1 mass%以上では酸化率は51~53%で、ほぼ同程度であった。コーティング量が0.5~2 mass%の領域において、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の酸化率は、 Al_2O_3 黒鉛粉末と比較して1~7%低い値を示した。

各酸化温度における複合酸化物コーティング処理の有効性を調べるために、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) を1 mass%コーティングした黒鉛粉末について、900~1100°Cで酸化試験Bを行い、未処理黒鉛粉末と比較した。その結果を図3に示す。図2より、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の酸化率は、コーティング量が1 mass%以上では同程度の値を示すことから、以後に示す Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) のコーティング量は黒鉛粉末に対し1 mass%とする。いずれの粉末も、900~1100°Cにおいて酸化温度の上昇とともに酸化率は大きくなっており、各酸化温度における酸化率を比較すると、未処理黒鉛粉末が最も大きく、次いで Al_2O_3 黒鉛粉末が大きく、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末は最も小さい値を示した。 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の酸化率は Al_2O_3 黒鉛粉末と比較して各酸化温度において1~2%程度低い値を示しており、このことから、各酸化温度において、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末は Al_2O_3 黒鉛粉末と比較して耐酸化性が優れている。

次に、酸化反応の開始及び終了温度について比較するため、未処理黒鉛粉末、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末のTG-DTA測定を行った。図4にそれらのTG曲線を示す。未処理黒鉛粉末、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末共に、いずれも650°C付近から黒鉛粉末の酸化反応による発熱を伴った重量減少が始まった。未処理黒鉛粉末、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の酸化反応が終了する温度は、それぞれ、936°C、1032°C及び1064°Cであった。酸化終了温度からも、 Al_2O_3 のみの場合と比較して、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の耐酸化性が向上していることが確認された。

3.3 複合酸化物粉末の性質

酸化試験中における複合酸化物コーティング黒鉛粉末のコーティング層の性質の変化について詳細に調べるため、複合酸化物コーティング成分のみからなる $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の性質について Al_2O_3 粉末と比較した。図5に、500~

1100°Cで2 h焼成後の Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の比表面積を示す。 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末共に、温度の上昇とともに比表面積は小さくなっており、各温度において Al_2O_3 粉末と比較して $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の比表面積は50~170 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 大きい値を示した。また、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の比表面積は1100°Cにおいても175 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と比較的高い値を維持しているのに対して、 Al_2O_3 粉末の比表面積は1000°Cにおいて125 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であったものが1100°Cにおいては6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と大きく低下していた。図6に、500~1100°Cで2 h焼成後の Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の真密度を示す。 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末共に、温度の上昇とともに真密度は大きくなっている。しかし、いずれの焼成温度についても Al_2O_3 粉末と比較して $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の真密度は $0.2\sim 0.6\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 小さい値を示した。また、1000~1100°Cの間での真密度の増加量は、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末は $0.2\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であるのに対して、 Al_2O_3 粉末は $0.5\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ となり1100°Cにおいて真密度が大きく上昇していた。900~1100°Cで焼成した Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末のXRD測定の結果を図7に示す。900°C及び1000°Cの場合は、いずれも明瞭な結晶相は見られない。1100°Cにおいては、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の場合(図7(b))は明瞭な結晶相は見られないのに対して、 Al_2O_3 粉末の場合(図7(a))は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が確認された。このことは、 $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の場合、 SiO_2 成分との複合化により、1100°Cにおける $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶析出が抑制されることを示している。図5及び図6での1100°Cで見られた Al_2O_3 粉末の大きな比表面積の低下及び真密度の上昇は、図7に見られる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶化によるものと思われる。

700°Cで焼成した Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末の ^{27}Al NMRスペクトルを図8に示す。図8で、0 ppm付近、35 ppm付近及び65 ppm付近にピークが観測され、これらのピークはそれぞれAl原子に対して酸素原子が6配位、5配位及び4配位した構造を持つAlの状態に帰属される^{11)~16)}。すなわち、 Al_2O_3 粉末と $90\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末のAlの配位構造は異なっており、 Al_2O_3 粉末が4配位及び6配位構

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4. TG curves of the graphite powder (uncoated) and the graphite powders coated with Al_2O_3 and $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) heated at 500°C for 2 h. Al_2O_3 -based oxides content: 1 mass%. Heating: $600^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ in air.

Fig. 5. Specific surface area of the Al_2O_3 and the $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) powders heated for 2 h as a function of temperature. Heating rate: $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

Fig. 6. True density of the Al_2O_3 and the $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) powders heated for 2 h as a function of temperature. Heating rate: $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

Fig. 7. XRD patterns for the Al_2O_3 powders (a) and the $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) powders (b) heated at 900, 1000 and 1100°C for 2 h. Heating rate: $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$. ● $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 9. Linear shrinkage of the Al_2O_3 and the $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) dry gel heated at 100°C . Heating: $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ in air.

Fig. 8. ^{27}Al MAS-NMR spectra of the Al_2O_3 and the $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) powders heated at 700°C for 2 h. Heating rate: $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$. The asterisks show spinning side bands.

造を有しているのに対して、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末は 4 配位及び 6 配位構造に加えて 5 配位構造を有していた。このように SiO_2 成分との複合化が Al の配位構造に影響を及ぼしていることから、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末はシリカ成分とアルミナ成分が原子レベルで複合化した構造を有している¹⁷⁾。また、このシリカ成分がアルミナ成分の結晶化を阻害したため、 1100°C 焼成でみられた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の析出が抑制されたものと考えられる。次に、コーティング層の熱収縮性を評価するために、コーティング成分のみの成形体の熱膨張を測定した。結果を図 9 に示す。 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 成形体共に、温度の上昇とともに線収縮率は大きくなった。また、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 成形体は Al_2O_3 成形体と比較して、各温度において線収縮率は小さい値を示した。

4. 考 察

4.1 複合酸化物コーティング層の形態

複合酸化物コーティング黒鉛粉末におけるコーティング層の形態について調べるため、図 10 に未処理黒鉛粉末、 Al_2O_3 及び

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the graphite powders (uncoated) and the graphite powders coated with Al_2O_3 and $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) heated at 500°C for 2 h and oxidized at 900°C for 1 h. Al_2O_3 -based oxides content: 1 mass%. Heating rate: $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

$90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の酸化試験 (A) 前後の FE-SEM 写真を示す。 Al_2O_3 黒鉛粉末 (図10(c)) 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末 (図10(e)) の表面形態は、未処理黒鉛粉末 (図10(a)) と類似しており、コーティング層の形態は確認できない。しかし、コーティング成分の不均一な析出物も見られないことから、黒鉛粉末表面に均一にコーティング層が形成されているものと推測される。それに対し、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の酸化試験 (A) の後 (図10(d), (f)) には、黒鉛粉末表面の酸化が進行している部分に凝集した数十 nm 程度の微粒子が観察され、EDX 分析より Al_2O_3 成分が確認された。未処理黒鉛粉末の酸化試験後 (図10(b)) では、このような微粒子は見られず、また、黒鉛原料には純度99.9%の人造黒鉛を使用していることから、検出された Al_2O_3 成分は黒鉛原料の不純物ではない。したがって、黒鉛粉末表面に形成された Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層が、酸化の進行とともに破壊され、微粒子となったものと思われる。また、微粒子の大きさから、元のコーティング層の厚さは数十 nm 程度であると推測される。以上の結果から、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末では、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$

(mass%) コーティング層が黒鉛粉末表面に形成されており、酸化の進行とともに破壊されることが分かった。

4.2 酸化試験中における複合酸化物コーティング層の性質の変化

Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) 粉末は、黒鉛粉末のコーティングの場合と同様の方法により作製していることから、黒鉛粉末のコーティング層においても、同様の性質を有しているものと考えてよい。したがって、酸化試験中において、 Al_2O_3 コーティング層と比較して $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層は、比表面積が大きく、真密度が小さく、線収縮率が小さい性質を有しており、コーティング層の緻密化が起こりにくく、安定であることを示している。真密度の上昇は、体積の収縮を表しているから、図6の値は、 Al_2O_3 コーティング層と比較して $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層は体積の収縮が起こりにくくなっていることを示す。更に、熱膨張に関しては、 Al_2O_3 コーティング層と比較して $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層は線収縮率が低い。いずれにしても、比表面積、真密度及び熱膨張測定の結果から、 Al_2O_3 コーティング層と比較して $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%)

コーティング層は熱収縮性が低いと思われる。コーティング層の熱収縮性はコーティング層の被覆性に影響を及ぼし、熱収縮性が低い方が、黒鉛粉末を覆っているコーティング層の被覆率が高い。また、コーティング層の被覆率が高い方が、酸化試験中において、コーティング層の酸素遮断効果¹⁰⁾が高くなり、その結果、酸化速度が抑制されると推察される。したがって、 Al_2O_3 黒鉛粉末と比較して、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層の被覆率が Al_2O_3 コーティング層と比較して高いことから、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層の酸素遮断効果¹⁰⁾が Al_2O_3 コーティング層と比較してより高くなり、その結果、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ 黒鉛粉末の酸化反応が抑制されたためである。

5. まとめ

コーティング黒鉛粉末の耐酸化性のさらなる向上を目的として、黒鉛粉末の酸化性に及ぼすアルミナ系複合酸化物のコーティング効果について調べた。その結果、黒鉛粉末に対して ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 及び SiO_2 含有複合酸化物をコーティングすることにより、 Al_2O_3 のみの場合と比較して耐酸化性が向上し、 Al_2O_3 - SiO_2 コーティング黒鉛粉末が最も高い耐酸化性を示すことが分かった。また、 Al_2O_3 - SiO_2 コーティング黒鉛粉末は、 SiO_2 組成が10 mass%において最も耐酸化性が向上することが分かった。 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング黒鉛粉末は、コーティング量が1 mass%の場合に、未処理黒鉛粉末と比較して耐酸化性が向上し、コーティング量が1 mass%以上では酸化率はほぼ一定の値を示した。 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング黒鉛粉末では、 Al_2O_3 及び $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層が黒鉛粉末表面に形成されており、酸化の進行とともに破壊されることが分かった。酸化試験中におけるコーティング層の性質の変化について調べた結果、 Al_2O_3 コーティング層と比較して $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層は、比表面積が大きく、真密度が小さく、また、線収縮率が小さくなっており、このことから $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層の熱間での被覆率は Al_2O_3 コーティング層と比較して高いと思われる。 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末と比較して、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング黒鉛粉末の耐酸化性が向上するのは、

$90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層の被覆率が Al_2O_3 コーティング層と比較して高いことから、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング層の酸素遮断効果が Al_2O_3 コーティング層と比較してより高くなり、その結果、 $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (mass%) コーティング黒鉛粉末の酸化反応が抑制されたためである。

文 献

- 1) A. Watanabe and Y. Takeuchi, *Taikabutsu*, **32**, 486-91 (1980) [in Japanese].
- 2) S. Hayashi, H. Takahashi, A. Watanabe, A. Osaka and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 23-28 (1994) [in Japanese].
- 3) S. Hayashi, H. Takahashi, A. Watanabe, A. Osaka and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 476-81 (1994) [in Japanese].
- 4) S. Hayashi, *Taikabutsu*, **49**, 206-14 (1997) [in Japanese].
- 5) O. Yamamoto, T. Sasamoto and M. Inagaki, *J. Chem. Soc. Japan*, [10], 1326-31 (1991) [in Japanese].
- 6) O. Yamamoto, T. Sasamoto and M. Inagaki, *J. Chem. Soc. Japan*, [9], 1096-99 (1993) [in Japanese].
- 7) O. Yamamoto, T. Sasamoto and M. Inagaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 165-69 (1994) [in Japanese].
- 8) O. Yamamoto and T. Sasamoto, *Zairyogijutsu*, **12**, 273-77 (1994) [in Japanese].
- 9) S. Ikeda, H. Shioyama, O. Nakamura, S. Hori, K. Eguchi, K. Matsuo and R. Fujii, *Tanso*, **162**, 84-91 (1994) [in Japanese].
- 10) H. Yoshimatsu, S. Fujiwara, R. Konishi, M. Miyawaki and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 929-34 (1995) [in Japanese].
- 11) N. Kikuchi, T. Sei, T. Tsuchiya, S. Hayashi and K. Hayamizu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 824-29 (1993) [in Japanese].
- 12) T. Yogo, S. Kodama and H. Iwahara, *J. Mater. Sci.*, **28**, 105-10 (1993).
- 13) U. Selvaraj, S. Komarneni and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3663-69 (1990).
- 14) K. J. D. Mackenzie, I. W. M. Brown, R. H. Meinhold and M. E. Bowden, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 293-97 (1985).
- 15) I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, M. E. Bowden and R. H. Meinhold, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 298-301 (1985).
- 16) M. Kanzaki, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 91-92 (1997).
- 17) K. Kawabata, H. Yoshimatsu, T. Yabuki, A. Kubotsu, S. Hayakawa, A. Osaka and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 155-59 (1998) [in Japanese].