

研究紹介

当財団が取り組む2020年度研究開発の概要

1 はじめに

当財団は日本で唯一の耐火物に関する公的機関として耐火物の生産者、使用者のご要望に応えるべく、耐火物に関する基礎的研究を行っている。日本の大学から耐火物を研究する研究室・講座がなくなって久しい。中国では、耐火物の研究室・講座のある大学が9つ、学部院生が計1700人という資料があり、一方、ヨーロッパでは、ドイツ、フランス、オーストリア等の6つの大学と耐火物メーカー、鉄鋼メーカーの連携による耐火物教育のプロジェクトが始動している。世界から見ると、日本の耐火物教育・研究は特殊な状況にある。そのような中で当財団は、耐火物に関わる生産者や使用者がなかなか着手しにくい、基礎的に重要と思われるテーマに取り組んでいる。耐火物研究の特徴の一つは、製品開発研究に加え、その使用技術研究にも大きな力点が置かれていることである。昨年度より、当財団では、耐火物の評価技術研究に力を入れながら、材料開発研究を進めている。昨年度の成果を踏まえ、今年度の主だった研究課題を紹介する。

2 評価技術の確立

2-1. 各種還元性雰囲気ガス下での耐食性評価技術

鉄鋼業ではCO₂削減は喫緊の課題になっている。その技術的課題として、水素活用還元プロセス技術が検討され、将来的には、COとH₂の混合ガスの使用が見込まれる。将来を見越し、当財団では、まずはCO実験を確立し、いずれはH₂も用いて耐火物への影響を調べる基礎実験を考えている。

一方、COガスの耐火物への影響は高炉シャフト部分に使用された粘土質れんがでしばしば観察され、1920～1960年代の主要な研究課題であった。高炉用耐火物の崩壊原因としてCOガスから転換された炭素の沈積が認められた。耐火物中に存在する不純物の鉄化合物が触媒の役割をすることが解明され、対策が講じられている。これは、過去の事例であるが、現在においても、溶銑窯炉等を使用されるパーマれんがに散見されるとの報告があり、また、EU、米国などではISO、ASTM規格などに基づくCO実験結果のデータ提出を求めることもあり、現在の課題にもなっている。以上の状況を鑑み、当財団では、CO実験装置・方法の確立を図りながら、過去の研究で見落された課題、最新の研究設備を用いた再評価に昨年度より取り組みはじめた。

図1は自作の装置で、CO実験が可能かを調べた結果例である。試験条件の詳細は別に譲るが、装置の有効性が得られた。

実炉では、れんがが対象になるが、ここでは、加速実験として、粉体を用いた。図1a)b)はFe₂O₃粉だけを

用いた場合の結果である。大量の炭素の生成が得られた。同様に、粘土質れんがを粉碎して得た粉体にFe₂O₃粉を微量添加した試料にも炭素が認められ、SEM観察した結果(図1c))、1本1本がnmオーダーの糸状で、それらが絡まりあって球状になっていた。過去の文献にもこのような報告があり、本装置がCO実験に適していると考えられた。

今年度は引き続きCOガスと耐食性を評価できる技術の確立を目指していくとともに、触媒になる鉄化合物の存在形態などの微構造評価を大学機関と連携しながら進めていく予定である。近い将来、炭素沈積を起こさない国産の粘土質耐火物創出へと結び付けていく。

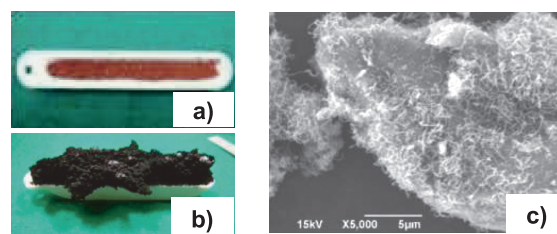


図1 Fe₂O₃粉だけを用いたCO実験 (a): 実験前、b): 実験後)、れんが粉碎粉にFe₂O₃粉を5%添加したCO実験後SEM (c))

2-2. 拘束下加熱実験と応力解析技術

実炉では、耐火物が単体で使用されることはほとんどない。多くはれんがが積み重ねられた構造体として使用される。当然だが、高温で使用される耐火物は、その膨張により互いにせり合い、その力は無視できない。この問題に対して、れんがの間の膨張代、れんがの積み方、れんがの材質特性などの諸点から研究されているが、未だ設計指針が得られていないのが現状である。実際は、経験と勘に頼るところが大きい。耐火物の使用技術研究の中でも大きな課題であると言える。

図2は当財団の一軸拘束加熱試験炉を用い、φ50×H50mmの試験片に初期拘束荷重を負荷して加熱したときの発生応力の推移図である。初期応力とピーク応力、お

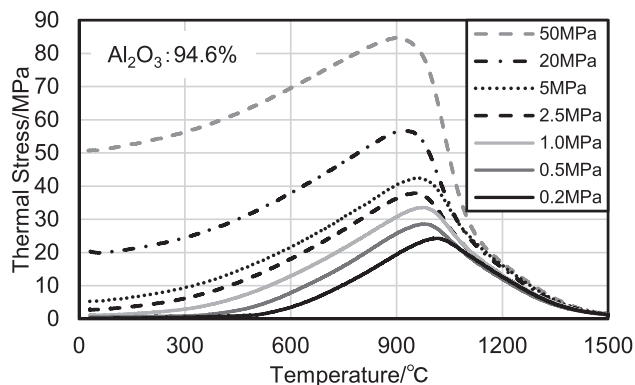


図2 初期拘束荷重を変えて加熱したときの発生応力挙動

よびその差の応力等に特徴がある。実験で得られるこのようなデータをどのように理解するか、また、実炉との相関性をどのように図るかなどは、FEMによる数値解析技術で可能になると考えられる。

当財団では、今年度より会員企業と連携しながら、この分野の総合的な研究を開始することにした。すなわち、①一軸拘束加熱試験炉、②れんが構造積み実験炉などを用いたシミュレーション実験、③FEMによる数値解析、および④数値解析に必要なれんが材料の各種特性値把握、⑤れんが微構造変化の調査などを進めることにしている。5つの課題のどれもが大きなテーマになり得るものであり、耐火物ライニング技術として結実させていきたい。

2-3. 超高速加熱技術の耐火物への応用

実機、例えば、製鉄用窯炉では、1500℃を超える溶融鉄が耐火物を急加熱する。耐火物は低温度から溶融鉄を受けるので、このような超高速加熱の条件を実現できる実験は意味を持つ。

この際の実験設備仕様は、高温まで超高速加熱が可能であること、超高速加熱時の温度を精度よく高いレスポンスで測定できることなどがあげられる。当財団では、これらの条件に適したシーズ技術を見出し、耐火物への応用を検討している。技術の特徴は、黒鉛ヒーター上に静置された試料を直接加熱する技術と二色温度計の使用などである。この技術を生かした実験として、接触角の測定、超高速加熱下の見掛熱伝導率測定、同じく熱スポーリング試験などを考えている。

図3a)は本技術を用いて接触角の測定を試験的行ったときの結果である。文献によると、耐火物とスラグとの接触角は両者の反応により、時間とともに変化することが示されている。試験後の試料の接触部分のSEM観察を行った(図3b))。接触界面に約8 μm厚みのAl-Mg-Mn-O系反応層が生じていた。この結果をどのように評価するかは今後の課題であるが、超高速加熱によって反応層厚みを、十分ではないが抑制できていると推察している。反応層厚みを抑制できる技術的改善がさらに必要であるが、ポイントは耐火物試料側の温度制御と輻射熱の利用と考えている。

今年度は実験設備を整えながら、接触角測定や見掛熱伝導率測定などを試み、超高速加熱に関する基盤技術を確立していく予定である。

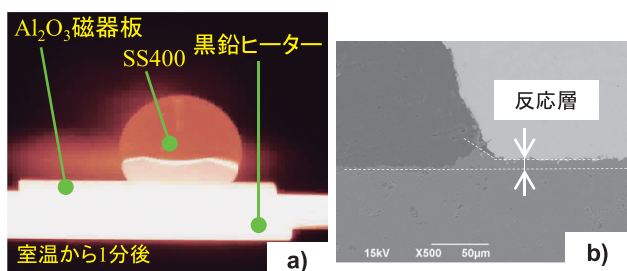


図3 1700℃での接触状況 (a))、試験後のSEM観察 (b))

3 材料開発-高機能耐火材料の研究開発

当財団顧問の山口元所長は、所長就任後の2006年の解説記事「新しい耐火物構成成分を求めて」で、Al-Si-C系、Al-B-C系およびAl-C-O系の可能性を指摘された。紆余曲折はあったものの、当財団は、この方向で材料開発を進めてきた。その研究成果の集大成が「 Al_4SiC_4 の特性と応用」の書籍として、昨 year 上梓された。

Al_4SiC_4 系については、その後も安価化をめざし、岡山県北の木材樹皮等を炭化して得られる木質炭素、およびシリコンウェハーの加工工程で排出されるシリコンスラッジが使用可能であることを見出している。今年度は未検討であった焼結助剤としての可能性を検討する予定である。

一方、Al-B-C系は、当初 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ が想定されたが、研究例が少なく、また、高価なBを少量にできる、 Al_3BC_3 系を対象にした。しかし、このAl-B-C系も安価化が課題になっている。昨年度は、試薬の高純度 B_4C 原料を工業用の安価 B_4C に変え、また、カーボン源に木質炭素を使用して、さらに大量合成の検討を行い、大幅な安価化の目途を立てた。図4は合成後のSEM観察結果である。試薬使用品は六角板状粒子、安価品は丸みを帯びた粒子であったが、いずれもXRDにて単相であることを確認している。今年度は、 Al_3BC_3 の基礎特性、焼結特性を明確にしていこうと予定である。

なお、本材料の研究は、今年度より大学機関と連携して進めることにしている。

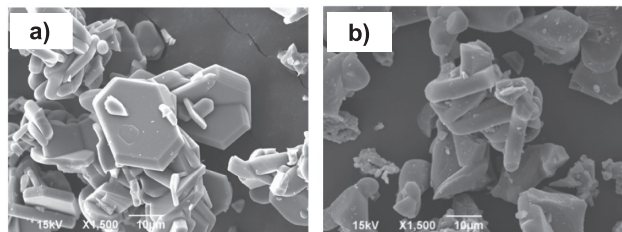


図4 合成後のSEM観察 a)：試薬使用、b)：安価原料使用

4 最後に

今年度の研究活動のキーワードは連携である。昨年度、その下地を構築できた。岡山大学、JFCCとの業務提携、岡山理科大学、会員企業との共同研究、その他、研究員の受け入れなどである。従来以上に大学、公的機関、会員企業などの外部研究機関との連携を強め、当財団だけでは困難な課題、当財団にない高度先端設備の利用促進を通じ研究を早める所存である。

なお、受託研究も従来通り実施していくが、昨年度より使用後耐火物解析にも力を入れている。併せて研究課題の一つの柱にする所存である。

参考文献：セラミックス岡山：Vol.27-1 (2019.3)
セラミックス岡山：Vol.27-4 (2019.12)
鉄と鋼 [3] 1987pp.484-490
当財団「研究・技術成果報告集」2008年1月
書籍「 Al_4SiC_4 の特性と応用」当財団発行
セラミックス岡山：Vol.27-3 (2019.9)

(副所長 内田 茂樹)