

## 研究開発・評価試験の概要

### 1. はじめに

コロナ禍のこの1年半、人の交流が極端に制限され、さらに、この制限が続いているのが現在の状況である。

研究者、技術者にとって学会発表などを通じた人的交流が減ることは研究・技術の進歩を阻害するものであり、WEB会議やリモート会議などは、Face to Faceの効果の代用にはならないことを痛感する。昨年度、当財団では、岡大惑星研の設備をお借りして微小部XRD分析を行う予定であったが、実現には至らなかった。この間の状況の影響を受けたものである。

しかし、現在の経験は、新たな知恵と工夫を生み出す契機にもなっている。当財団の昨年度の成果の中にそのような息吹を感じてもらえれば幸いである。あわせて、今年度の主な研究課題を紹介する。

### 2. 高機能耐火材料の研究開発

当財団の15年にわたる研究の成果である、 $Al_3SiC_4$ 化合物、及びそれに続く $Al_3BC_3$ 化合物の単相合成の次の課題は、これら化合物の普及と用途開発である。

普及においては、安価化がカギになり、用途拡大では、特性の把握である。一昨年度の成果として、リサイクル原料と低級原料の活用、原料配合比の最適化などにより、大幅な安価化を進めた。さらに昨年度は、 $Al_3BC_3$ 緻密焼結体の作製とその電気特性の調査を行った。

SPS（通電加圧焼結装置）を用いた実験で $1600^{\circ}C$ で緻密化することがわかった（図1）。 $1700^{\circ}C$ で緻密化する $Al_3SiC_4$ に比べ、低温度である。また、体積抵抗率は $1.02 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ であり、発熱体としての効果が期待できる

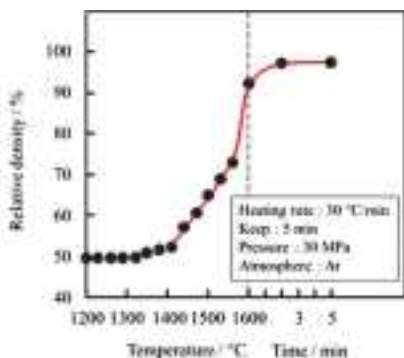


図1  $Al_3BC_3$ 緻密焼結体の作製

$Al_3SiC_4$ と同等で、緻密質SiCに近い値であった。

今年度も $Al_3BC_3$ の特性調査を進め、耐火物やセラミックスへの添加効果、SiCなどの焼結助剤としての効果、さらには、高温強度、熱伝導率、熱膨張率等の基本特性を調査し、用途開発先を示唆したい。

### 3. 新評価技術の確立

#### 3-1. 超高速加熱技術の耐火物への応用

一昨年度は、本研究のための実験設備開発の可能性を示し、昨年度は、本研究の主要な設備であるカーボンヒーター炉等の導入と実験条件の確立、装置の改良を図った（図2）。特徴は、

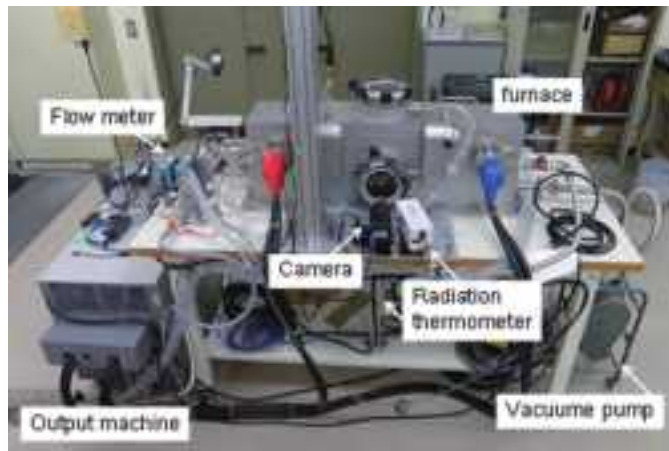


図2 超高速加熱炉外観

カーボンヒーター上に試料を載置し、炉体に設けた4ヶ所のガラス窓を任意に選んで、試料の動画撮影と2台の2色放射温度計による測温ができることである。これにより、昇温中の試料の状態観察、試料とカーボンヒーターの高精度温度測定が可能になったので、来年2月頃にはご利用いただけるようにしたい。

今年度は、試料形状、 $MgO$ や $Cr_2O_3$ などの材質とヒーター材との反応性などの調査を行う。

#### 3-1-1. 接触角測定技術の開発

超高速加熱技術の応用として、接触角の測定を検討した。この測定では、試料を均一に素早く加熱することがポイントになる。検討の結果、本炉にツインヒーターを用いることでこの問題が解決できた（図3）。 $10 \times t2mm$ のSK34耐火物と $2.5 \times t2mm$ のSS400の鋼を用いた系で約 $2000^{\circ}C$ /分の急速加熱とその後の急速降温を確認した。耐火物と熔融物との組み合わせは膨大であるが、1サイクル数分で測定できる本技術を用いることで接触角のデータベース構築が容易になる。



図3 接触角測定

今年度は、 $Al_3SiC_4$ 、 $Al_3BC_3$ 、 $Al_2O_3$ 系などを選んで接触角測定を試み、データベース構築の足掛かりを作る。

#### 3-1-2. 伝熱特性測定技術の開発

耐火物は高温で使用されるが、現状は高温の熱伝導率を測定する手段がほとんどない。超高速加熱技術を $10 \times t2mm$ の $Al_2O_3$ セラミックスに適用したところ、試料の伝熱特性を反映した温度画像が得られた（図4）。

今年度は温度画像をシミュレーション解析し、見掛の伝熱特性を得る手法を検討する。



図4  $1500^{\circ}C$ まで30秒で昇温したときの温度画像

### 3-2. 各種還元性雰囲気ガス下での耐食性評価技術

昨年度の政府による脱炭素化社会実現の宣言により、産業界、特に、耐火物業界に関係の深い鉄鋼業の対応が急速に加速された。具体的には、還元材としての炭素源の使用制限と水素の利用である。当財団ではこの数年、自作CO炉を用いた耐火物とCOガスとの反応の基礎実験を行い、知見を深めてきたが、一方で、自作設備の限界が見えてきた。水素などのガス種の拡張、昼夜に渡る長時間実験、それらを可能にする安全設備が必要になって来た。

今年度は、自作設備の知見を活かし、安全を確保した自動運転装置にCO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>ガスの定量分析を連動させた装置を導入し、試運転を開始する。

#### 3-2-1. COガスによる耐食性評価技術の確立

自作CO炉を用いて、500℃-6h保持のCOガスと粘土質れんがとの反応実験を行っている。昨年度は、れんがを粉碎し微粒調整した試料をCOガス中に暴露したところ遊離炭素を検出できたが、ごく少量のため（実験時間が短いため）SEMで痕跡をみることはできなかった。

図5は、排気ガスの分析結果である（試験的に実施）。この結果から、初期のCO<sub>2</sub>は炉内部材、試料に吸着していた大気成分の影響であり、その後はCOとれんが成分との反応の影響が推定された。

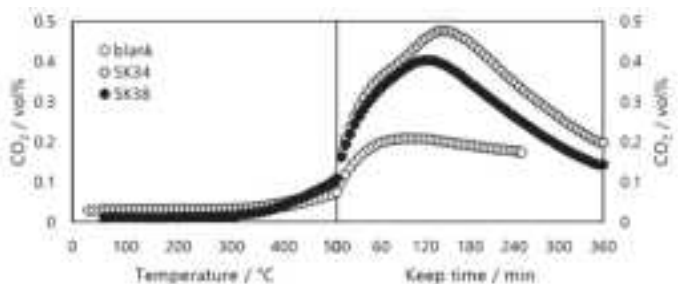


図5 COガス炉から排気されたCO<sub>2</sub>の定量分析

新規装置の導入により、さらに詳細な検討が可能になると期待している。

#### 3-2-2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>系耐火物中の鉄化合物

COガスのれんがへの影響はれんが中の鉄化合物に関連することは周知のことである。しかし、れんが中の鉄化合物の存在形態や高温下の挙動はあまり検討されていない。この検討には微小部XRD装置が必要であるが、昨年度は使用できなかった。

そこで、事前の準備を兼ね、SK34粘土質れんがの加熱前、500℃、1200℃加熱後の組織と成分をSEM/EDSによって調べた。一昨年度はFe-Ti-O系の組成が分析されたが、昨年度はFe-Cr-O系も分析された（図6）。今年度は、微小部XRDを用いて詳細解析を行う。

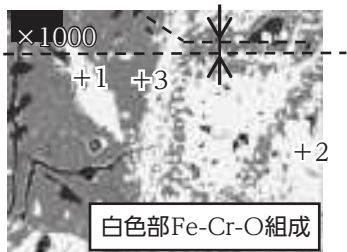


図6 SK34れんがの組成分析

### 3-3. 拘束下加熱実験と応力解析技術

昨年度は、アルミナ質れんが（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>値90%）とマグネシア質れんが（MgO値99%）を用いて、一軸拘束下加熱実験とシミュ

レーション解析を行った。アルミナ質れんがの挙動は粘土質及び以前にも実施した高アルミナ質れんがと同様であったが、マグネシア質は異なった。アルミナ質は、発生応力のピーク値が初期荷重値に依存して高くなるのに対して、マグネシア質ではほぼ同値になるなどの相違がある。アルミナ質は液相の影響で応力緩和され、液相の少ないマグネシア質は亀裂などの組織破壊によって応力緩和されたと推定した。

この推定を検討するため、シミュレーション解析を実施した結果、両者の応力緩和機構の違いが発生応力挙動の違いとして現れると解析された。アルミナ質は粘弾性的な緩和機構、マグネシア質は粘塑性的な緩和機構であり、それぞれが液相や亀裂と関連していると考えられた。

今年度は、①実炉を考慮し、構造体中の目地の応力緩和能の評価、②緩和機構とれんが組織との関連性の微構造調査などを進めていく。

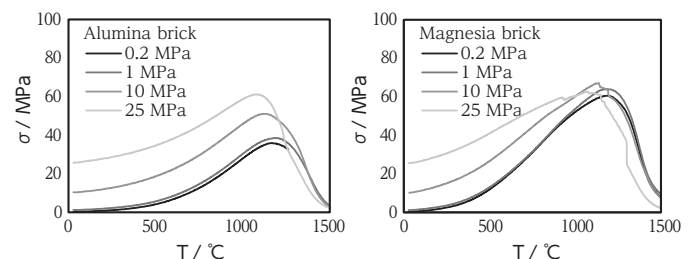


図7 初期荷重を変えて拘束加熱したときのアルミナ質とマグネシア質の発生応力

## 4. 外部機関との連携研究課題（一部）

当財団では、研究員の力量向上、研究効率向上を企図し、外部機関の力をお借りした研究も計画している。

- 1) 非酸化物の各種雰囲気下反応挙動（岡山理科大との共研）・・・昨年度、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の大気及び窒素下の熱処理で処理時間と生成物との関係を調べ、新たな知見を得た。今年度は、各種非酸化物で同様の検討を行いデータベース化を図る。
- 2) 炭素熱還元過程における各種安定化ZrO<sub>2</sub>原料の脱安定化（耐火物技術協会の助成金課題）・・・スラグ耐食性に劣る安定化剤と炭素熱還元中に生成されるZrCとの関係を検討し、知見を深める。

## 5. 最後に

昨年度は超高速加熱炉、原子吸光装置、今年度は、合成ガス炉（還元性ガス試験用）、塩素分析装置等、新規装置の導入を進め、4点曲げ強度試験について検討を開始している。これらは、将来の当財団の特色を出す投資である。

耐火物研究では基礎に関わる研究を、耐火物評価では分析センターとしての機能向上を強化していく。

参考文献：セラミックス岡山：Vol.28-2（2020.6）

（副所長 内田 茂樹）