

# 各種耐火原料の水素雰囲気暴露試験結果

## 1. はじめに

鉄鋼業界において、革新的なCO<sub>2</sub>排出削減法の一つとして水素還元製鉄が精力的に検討されている。それに伴い、耐火物と水素の反応性について調査が進められている。しかし、耐火物は多成分になることが多く、各成分と水素との反応メカニズムを見極めることは難しい。

そこで、当財団では、耐火物を構成する原料について水素雰囲気暴露試験を実施し、水素と耐火原料の反応性についての基礎的な知見を得るために検討を行った。ここでは、アルミナシリカ質耐火物の主成分であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>、微量成分として含まれるTiO<sub>2</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について調査した結果を報告する。

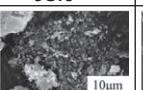
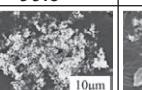
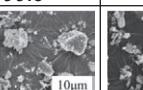
## 2. 試験条件 (表1および図1)

サンプルにはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の4つの試薬を用いた。サンプルを3g入れたアルミナボートを管の中心に配置し、その150mm後方にφ19×H17.5mmのアルミナセラミックスを置いた。水素を流量500mL·min<sup>-1</sup>で供給し、10°C·min<sup>-1</sup>で1300°Cまで昇温させ、4時間の暴露試験を実施した。管状炉の排気側には、プロセスガスモニタ（分子量2～65までのガスを定性分析可能な装置）をつなげた。

試験終了後、サンプルの重量減少率測定、外観観察、XRD測定、ガス分析、アルミナセラミックスのSEM-EDS分析による観察および分析を実施した。

また、今回使用した酸化物と水素との反応について、熱力学平衡計算を実施した。計算にはNIST-JANAF Thermochemical Tablesに公開されている熱力学データベースを使用した。

表1 サンプル詳細

サンプル	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
結晶相	Hematite	Rutile	Quartz	Corundum
メティアン径 / μm	1.94	1.19	7.51	6.34
純度 / %	95.0+	99.0+	99.0+	99.9
SEM画像	 10μm	 10μm	 10μm	 10μm

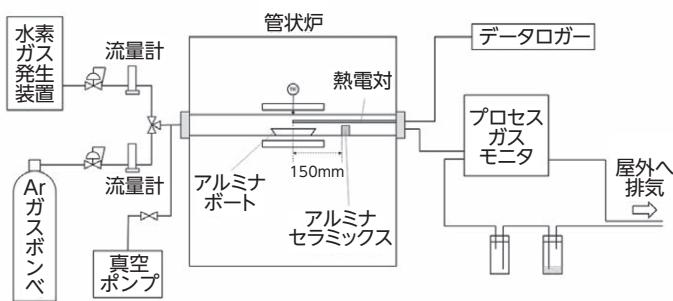


図1 試験装置の概略図

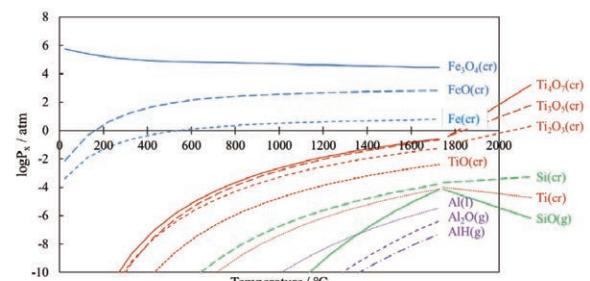


図2 温度とlogPxの関係

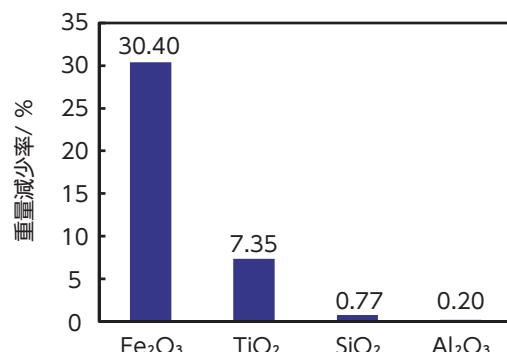


図3 各サンプルの重量減少率

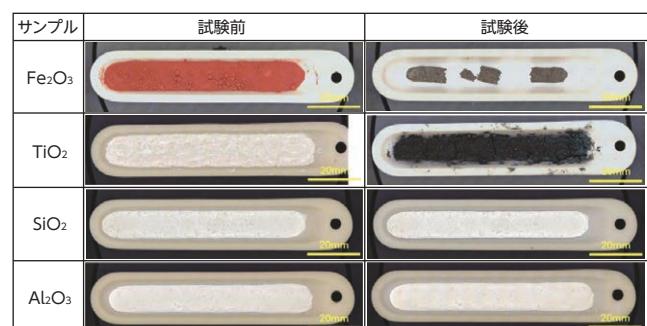


図4 サンプル外観写真

## 3. 結果

### 3-1. 热力学平衡計算 (図2)

- logP<sub>H2</sub>=0（大気圧）、その他のガス種は総和としてlogP<sub>x</sub>として計算した。
- logP<sub>x</sub>の値は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順に大きくなっていた。

### 3-2. 重量減少率 (図3)

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順に重量減少率が増加しており、熱力学平衡計算と傾向がよく一致した。

### 3-3. 外観観察 (図4)

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>は変色が確認されたが、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は確認されなかった。
- 試験後のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の底面は金属光沢を呈しており、金属Feまで還元された可能性が高いと推定される。

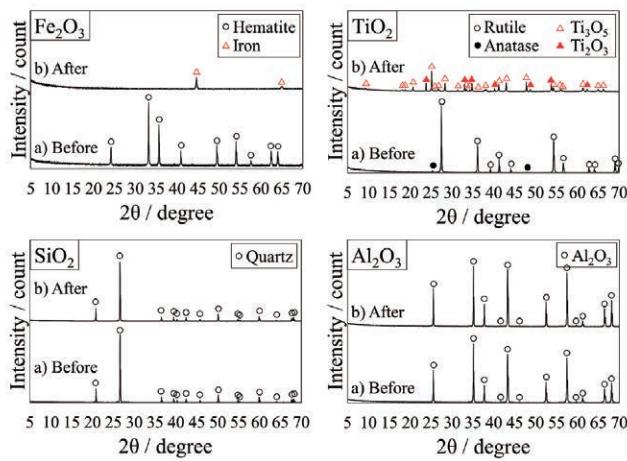


図5 各サンプルの試験前後のXRDパターン

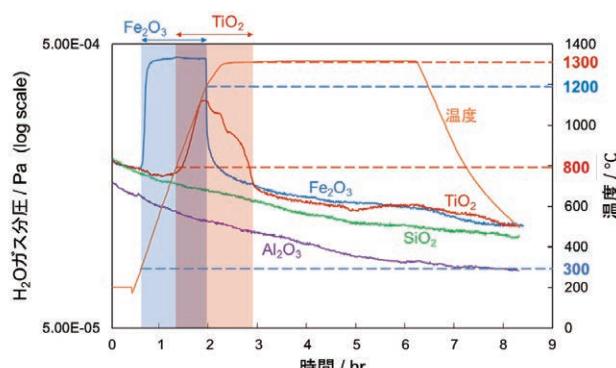


図6 ガス分析結果

### 3-4. XRD測定（図5）

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ はFeまで還元されており、外観観察の結果と一致した。
- $\text{TiO}_2$ の試験後は $\text{Ti}_3\text{O}_5$ または $\text{Ti}_2\text{O}_3$ が同定された。 $\text{TiO}_2$ は還元が進行するにつれて白→青→黒に変化するため、それが外観の色味に現れたと推測される。
- $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ は鉱物相の変化は見られなかった。

### 3-5. ガス分析（図6）

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は300°Cから、 $\text{TiO}_2$ は800°Cから $\text{H}_2\text{O}$ ガス分圧が上昇した。耐火物が使用される温度である1300°Cと比較して、かなり低温域から還元反応が始まると考えられる。
- $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{H}_2\text{O}$ 発生の確認が困難であった。

## 4. まとめ

- 1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{TiO}_2$ は、水素雰囲気暴露試験後の重量減少率が非常に大きく、ガス分析の結果から、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は300°C、 $\text{TiO}_2$ は800°Cから $\text{H}_2\text{O}$ の発生が確認できた。
- 2)  $\text{SiO}_2$ は、水素暴露後の重量減少率が0.77%であり、この重量減は $\text{SiO}_2$ と水素とが反応して $\text{SiO}$ ガスが発生したことに起因する。
- 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、重量減少率が小さく、水素雰囲気中でも安定であった。

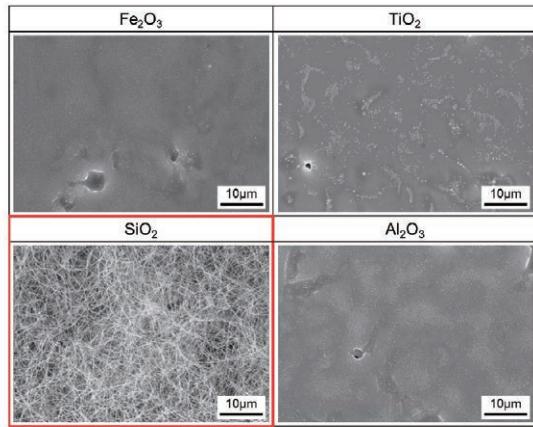


図7 試験後のアルミナセラミックス表面のSEM画像

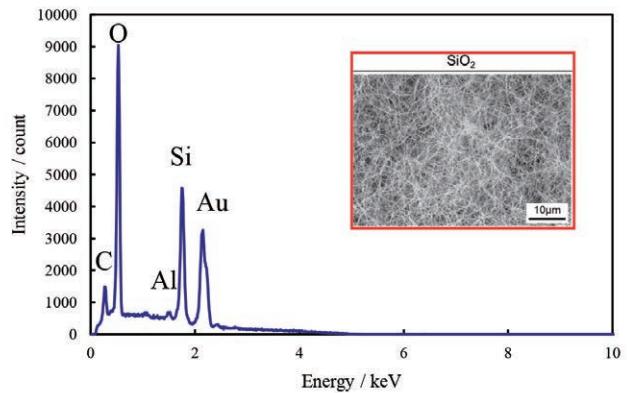


図8  $\text{SiO}_2$ 試験時のアルミナセラミックスに付着していたファイバーのEDS分析結果

### 3-6. アルミナセラミックスのSEM観察（図7および図8）

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ を試験した時のアルミナセラミックスにはファイバーの生成は確認されなかった。
- $\text{SiO}_2$ を試験した時はファイバー状のもの（直径0.2μm）が付着していた。EDSでファイバーの分析を行った結果、SiおよびOのピークが確認された。 $\text{SiO}$ ガスなどは、凝縮するときにファイバー化することが知られており、ここで観察されたファイバー状のSi系酸化物は、 $\text{SiO}_2$ が水素によって還元されて発生した $\text{SiO}$ ガス由来であると考えられる。