

高温特性に係る新評価技術の確立 ～COガスによる腐食試験～

1. はじめに

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火物は古くからある代表的な耐火物であり、混銚車および鍋等の輸送容器のパー馬れんがなどを始めとする各種窯炉に幅広く適用されている。中でも、パー馬れんがは、炉の最終壁として非常に重要な役割を果たしているが、COガスによる炭素沈積で崩壊する問題がある。

炭素沈積の評価は、JIS規格が存在しないことから崩壊の程度を目視観察からの相対比較で行っている。本研究では、SK34のCOガス腐食試験を行い、炭素沈積の程度を定量比較できる条件を模索することとしている。

これまで検討した結果、試験前後の通気率の変化（図1）や試験前後の割裂強度（図2）の変化とその破壊様式で定量化できることが分かった。

ただ、これらは、試験前後でれんがに炭素と思われる黒い析出物が生成したことと、それによりれんがが損傷していたという外観変化から炭素沈積が行ったと判断した。ここでは、本現象が炭素沈積のメカニズムであることを化学的側面から明確にすることとした。

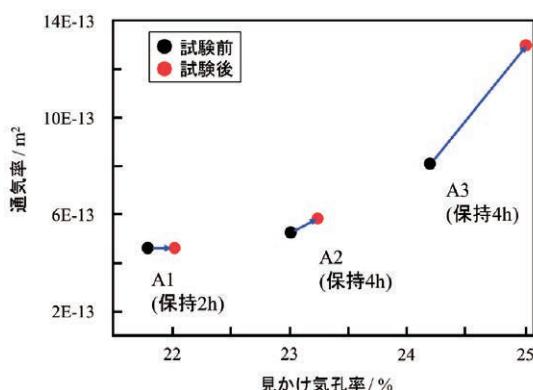


図1 試験前後の気孔率および通気率

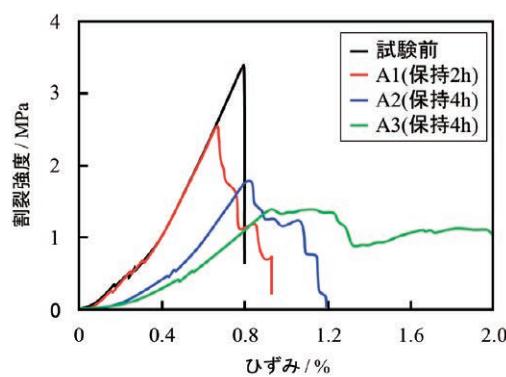


図2 試験前後の割裂強度

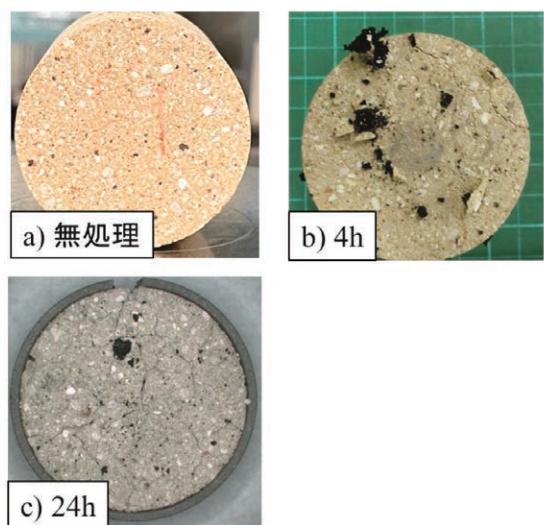


図3 供試試料の外観写真

2. 実験条件

2-1. 微構造観察

$\phi 50 \times H50\text{mm}$ のSK34($\text{Al}_2\text{O}_3:49.2\%$ 、 $\text{SiO}_2:45.3\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3:1.9\%$)を 500°C 、 5 °C/min 、 24h 、CO雰囲気中で熱処理した（図3-c）。試験後試料は、エポキシ樹脂で埋包し、その表面を鏡面仕上げした。鏡面試料は、SEM-EDSおよびデジタルマイクロスコープにより微構造観察した。

2-2. 顕微ラマンによる炭素の分析

$\phi 50 \times H50\text{mm}$ のSK34を 500°C 、 5 °C/min 、 4 h 、CO雰囲気中で熱処理した（図3-b）。分析は、 488nm のレーザーを用いて黒い析出部分を分析した。測定結果を詳細に解析するために、標準試料として試験前試料、 Al_2O_3 試薬、石英およびクリストバライトの SiO_2 試薬、ムライト試薬および埋包に使用したエポキシ樹脂も測定した。

2-3. 微小領域XRDによる同定

$\phi 50 \times H50\text{mm}$ のSK34を 500°C 、 5 °C/min 、 4 h および 24h 、CO雰囲気中で熱処理した（図3-b）および（図3-c）。分析個所は黒い析出部分とし、この部分の $\phi 40\text{ }\mu\text{m}$ 領域を 40kV 、 30mA 、 $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ の条件で測定した。

3. 結果

3-1. 微構造観察

図4にデジタルマイクロスコープ、図5にSEM-EDS結果を示す。黒い析出物はFとCが共存していた。また、その付近には組織が盛り上がり、その部分を中心に亀裂が放射状に発生しているように観察された。

→黒色部が炭素沈積が顕著に起った場所であり、Feが関与している可能性が示唆。

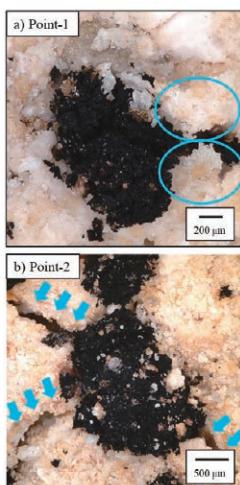


図4 試験後試料のデジタルマイクロスコープ像

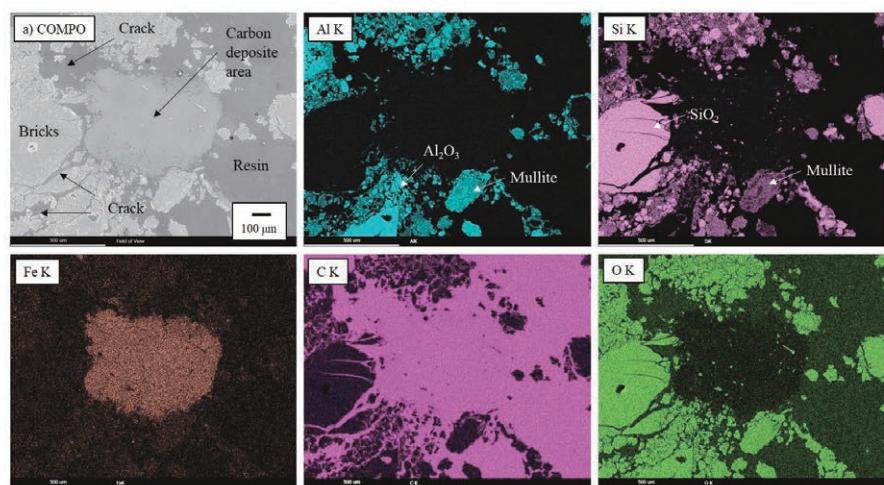


図5 試験後試料のSEM-EDS像

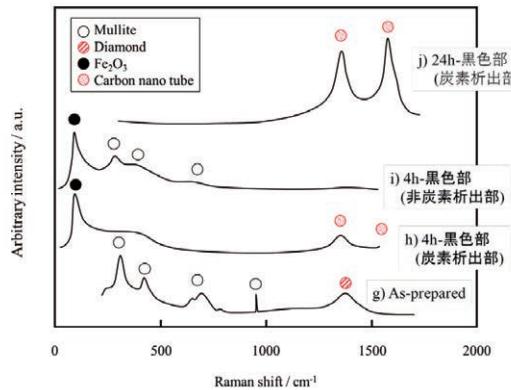


図6 試験後試料の顕微ラマンの測定結果

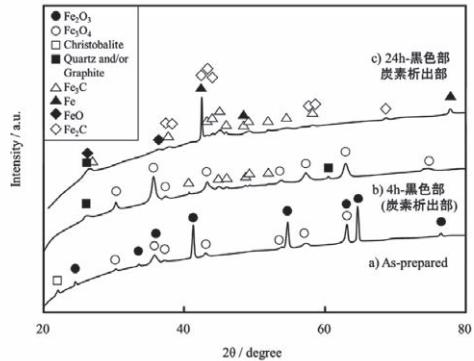


図7 試験後試料の微小領域XRDの測定結果

3-2. 顕微ラマンによる炭素の分析

図6に顕微ラマンの測定結果を示す。図6は標準試料の測定結果を基に、各ピークが示す鉱物相を同定した。4時間(h)では Fe_2O_3 (Fe系)とカーボンナノチューブ、24時間(j)ではカーボンナノチューブのみが検出された。

→検出されたカーボンナノチューブのピーク波形が鉄やニッケルを触媒として生成するカーボンナノチューブの波形と類似していることは、本試験で析出した炭素もFeを触媒として生成している可能性が高い。

3-3. 微小領域XRDによる同定

図7に微小領域XRDの測定結果を示す。黒い析出部でのXRDパターンは、 Fe_2O_3 が熱処理時間が長くなるほど $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}$ と、還元の程度が大きくなっていた。

→同定された鉄化合物が、炭素沈積の過程で検出される鉄化合物と一致。

総括すると、①微構造観察では亀裂の中心にはFeとCが共存していた、②その部分には炭素が析出していることが顕微ラマンでわかった、③熱処理時間が長くなると亀裂の程度は大きくなり、 Fe_2O_3 の還元も促進されていた、となる。

→これは、炭素沈積によるパーマれんがの損傷メカニズムと一致する。

→本研究では、炭素沈積による崩壊メカニズムを再現できており、その程度を定量化できたと言える。

4. まとめ

- SK34は、CO雰囲気で熱処理すると炭素が析出することが確認された。その析出した炭素は、Fe系化合物を触媒として生成するカーボンナノチューブと類似する炭素であることが顕微ラマンよりわかった。
- 不純物の Fe_2O_3 の還元反応は熱処理時間とともに促進し、その化合物は炭素沈積で生成する鉄化合物と一致した。
- 熱処理時間- Fe_2O_3 の還元-炭素析出-亀裂発生の程度は相関性が高く、本装置がパーマれんがの崩壊を再現できていることが化学的側面からも証明された。

謝辞

本研究を行うにあたり、岡山大学惑星物質研究所 神崎先生に多方面にわたる協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。