

# **解説、口頭発表**

# CaTiO<sub>3</sub>及びCaZrO<sub>3</sub>のAlキルド鋼との反応性 および炭素共存下での安定性

品川白煉瓦株 林 樹, 小形昌徳, 飯田栄司  
岡山セラミックス技術振興財団 隠明寺準治, 山口明良

## Reactivity of CaTiO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub> with Al-killed Steel and their Stability under Coexistence of Carbon

Wei Lin, Junji Ommyoji, Akira Yamaguchi, Masanori Ogata and Eishi Iida

### 1 緒言

浸漬ノズル閉塞の防止にCaO材質が比較的有効と言われている。それはノズル中のCaOがAlキルド鋼と反応して稼動面にCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の液相が生じ、溶鋼中の介在物が付着しにくくなるためである。CaO単体は水和しやすいので、現在ではCaZrO<sub>3</sub>がよく用いられている。しかし、この材質は閉塞防止効果が不十分、また溶鋼に密度が大きく浮上しにくいZrO<sub>2</sub>介在物を発生させる場合がある。それゆえ、より良いノズル用CaO材質の開発が必要となっている。本研究では、代表的なAlキルド鋼(IF鋼)を用いてCaTiO<sub>3</sub>の溶鋼との反応性について検討した。また、CaTiO<sub>3</sub>と黒鉛の混合物を2種類の雰囲気中で加熱し、炭素共存下でのCaTiO<sub>3</sub>の安定性を調べた。比較のため、CaZrO<sub>3</sub>についても同様な検討を行った。

### 2 実験方法

市販のCaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>およびZrO<sub>2</sub>パウダーを出発原料とし、所定の比率(CaO:TiO<sub>2</sub>=1:1, CaO:ZrO<sub>2</sub>=0.97:1.03mol)で調合後、混合、乾燥、成形および焼成(大気、1600°C×5時間)を経てCaTiO<sub>3</sub>およびCaZrO<sub>3</sub>焼結体を作製した。溶鋼との反応実験では、Ar雰囲気中で300gの鋼を溶解し、1560°Cで60min保持後焼結体試料(6×6×60mm)を10min浸漬した。鋼の成分は[C]0.003, [Si]0.01, [Ti]0.02, [sol.Al]0.05。炭素共存での加熱実験では、各焼結体を10μm以下まで粉碎し黒鉛と75:25mass%の比率で混合した。2gの混合物(粉体)を黒鉛るつぼに装入し、Ar雰囲気中および黒鉛粉体に埋め込む状態で加熱した。黒鉛粉体中加熱の場合は、黒鉛るつぼの外側にあるアルミニウムるつぼとアルミナふたの間を密閉せず、そのセットを大気中で加熱した。加熱温度を1000~1600°C、保持時間を3時間にした。

### 3 結果および考察

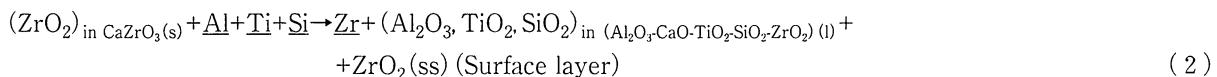
#### 3・1 CaTiO<sub>3</sub>およびCaZrO<sub>3</sub>の溶鋼との反応性

実験後試料のSEM写真およびEPMA分析結果を図1に示す。CaTiO<sub>3</sub>の場合は、粒界にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOおよびTiO<sub>2</sub>を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>リッチ(Point B)およびTiO<sub>2</sub>リッチの相(Point C)が生成していた。生成相は粒界のほぼ全体に充満しているように見られた。CaZrO<sub>3</sub>の場合は、表面にCaOとTiO<sub>2</sub>固溶のZrO<sub>2</sub>粒(Point a)からなる層(白色)が形成していた(内部のZrO<sub>2</sub>粒はもとの焼結体に存在したもの)。気孔にはCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系の相(Point b)が生じていた。この相は量的に少ないためか、気孔の全体に充満しておらず、SEM写真からその微構造を確認できなかった。試料に生じたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成分は主に溶鋼中のsol.Alに起源したと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む相は、溶鋼と直接に接触しなかった試料の内部にも存在したため、高温では液相であり、毛細管力によって内部へ浸透した。溶鋼との反応については、CaTiO<sub>3</sub>では反応(1)が考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>リッチおよびTiO<sub>2</sub>リッチ相は、冷却過程中でのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>系液相の分解に起因した。



CaZrO<sub>3</sub>では、反応(2)が考えられる。すなわち、生じたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>およびSiO<sub>2</sub>はCaZrO<sub>3</sub>粒中CaOの大部分を“吸収”し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系の液相を生成した。液相の生成量が少なく、また液相へのZrO<sub>2</sub>溶解量が小

そのため、液相に溶解していない $ZrO_2$ (ss)粒は試料の表面に残っていた。



$ZrO_2$ (ss)表面層の形成により $CaZrO_3$ と溶鋼の接触が遮断され、これによって液相の生成反応は途中で止まったと考えられる。 $CaTiO_3$ には $TiO_2$ 表面層が生成しなかったのは、反応(1)の速度が速く、また液相への $TiO_2$ 溶解量が大きいことによると考えられる。これにより、 $CaZrO_3$ に比べて、 $CaTiO_3$ はAlキルド鋼と反応してより多くの液相を生成し、また液相の生成反応を長時間維持でき、ノズル閉塞防止効果がより良い材質と考えられる。

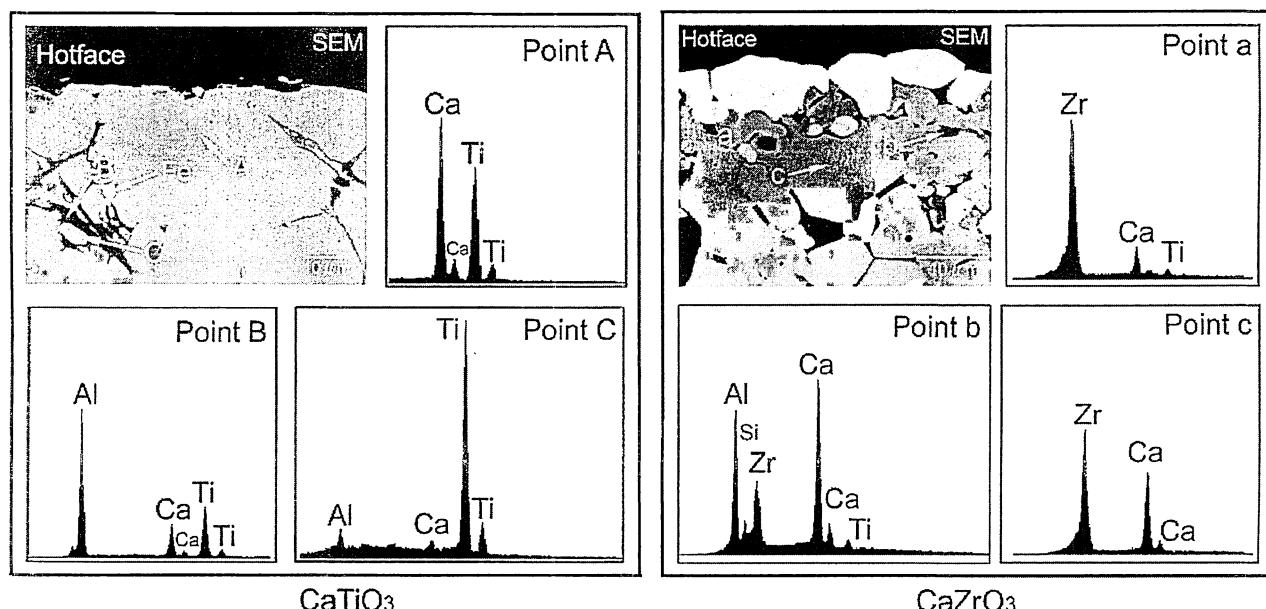


Fig. 1 EPMA analysis of  $CaTiO_3$  and  $CaZrO_3$  specimens after submerging experiment.

### 3・2 炭素共存下での $CaTiO_3$ および $CaZrO_3$ の安定性

炭素共存下での $CaTiO_3$ および $CaZrO_3$ は、Ar雰囲気中加熱では1200~1400°Cの間から不安定となり、炭化物( $TiC$ ,  $ZrC$ )および $CaO$ を生成しはじめ、熱力学的開始温度(図2)より高かった。黒鉛粉体中加熱では $TiC$ は1400~1600°Cの間から生成しはじめ、 $ZrC$ は1600°Cまで生成せず、熱力学計算結果と一致していた。

### 4 結言

Alキルド鋼との反応により、 $CaTiO_3$ には $Al_2O_3-CaO-TiO_2$ 系の液相が生じ、 $CaZrO_3$ には $Al_2O_3-CaO-TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ 系の液相が生成するとともに、 $ZrO_2$ 固溶体の表面層が生じた。炭素共存下での $CaTiO_3$ および $CaZrO_3$ の安定性は雰囲気中のCO分圧および温度に関わった。

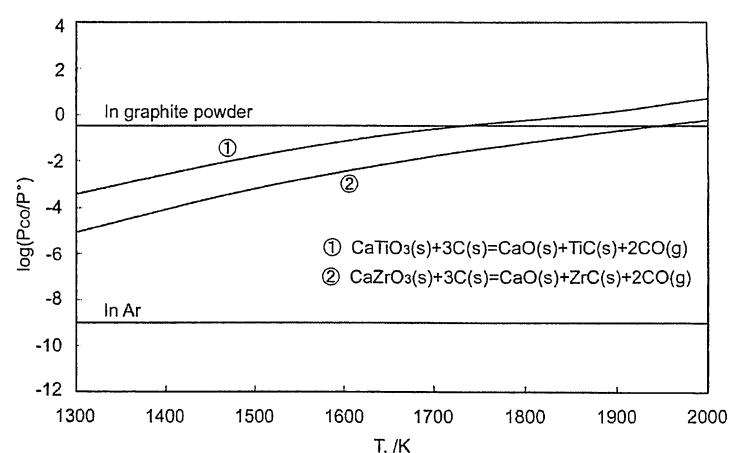


Fig. 2 Equilibrium partial pressure of CO gas.

耐火物研究助成金対象研究

### (3) 一般廃棄物高温焼却炉用クロムフリー耐火物の開発

岡山大学 ○伊賀棒公一 崎田真一 紅野安彦 難波徳郎  
 九州耐火煉瓦(株) 藤田基成 岡山セラミックス技術振興財団 山口明良  
 Development of Cr-free Refractories for High Temperature Incinerator of Municipal Wastes  
 Koichi Igabo, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba,  
 Motonari Fujita and Akira Yamaguchi

#### 1 緒言

一般廃棄物には  $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$  などのアルカリイオンや  $\text{Ca}^{2+}$  などのアルカリ土類金属イオンが含まれ、高温での焼却中にスラグにより炉壁煉瓦は激しい浸食を受ける。現在高温焼却炉には  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  系耐火物が使用されているが、人体に有毒な  $\text{Cr}^{6+}$  を生成しやすいという問題がある。そこで、本研究ではクロムフリー材料である  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  系スピネルのスラグとの反応性に対する組成依存性と  $\text{ZrO}_2$  添加効果について検討した。

#### 2 実験方法

組成比がモル比で  $\text{MgO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 30/70, 50/50, 70/30$  (以下 M30, M50, M70 と表記) さらに  $\text{ZrO}_2$  をそれぞれ 10vol% 加えたもの(例えは M30Zr と表記) を混合・成形後、1600°C、1 時間焼結した。また、比較として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有セラミックスを 10 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}90\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) の割合で混合・成形後、Ar 雰囲気下で 1500°C、1 時間焼結した(以下 Cr10 と表記)。各試料は回転侵食炉でスラグ侵食試験を行った後、断面を光学顕微鏡で観察し、溶損長を測定した。

#### 3 結果・考察

図 1 に各焼結体の溶損長を示す。 $\text{ZrO}_2$  添加により M50 は溶損長が減少し Cr10 とほぼ同じ値を示したが、M30 は増加し、M70 は変化しなかった。スラグ試験後の試料は全体的に  $\text{ZrO}_2$  を添加しない焼結体よりも添加した焼結体の方がスラグは厚く付着している傾向があった。これは、 $\text{ZrO}_2$  がスラグに溶出することによりスラグ粘度が上昇したためと考えられる。

XRD より、各試料にはスピネルの他に、M30 ではアルミナが、M70 ではペリクレースが確認された。 $\text{ZrO}_2$  添加試料では組成により結晶系は異なるが、単斜晶、正方晶、立方晶のジルコニアを確認した。

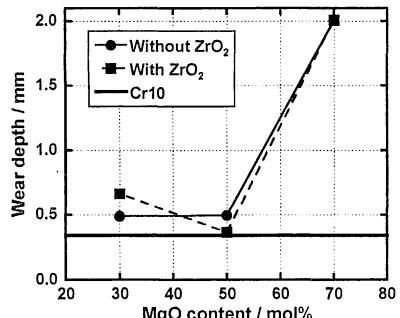
M50Zr の溶損長が減少したのは M50 に対し相対密度が大きく上昇したことに加え、 $\text{ZrO}_2$  の溶出によるスラグ粘度の上昇により、スラグの浸透が阻害された為と考えられる。M30Zr では、 $\text{ZrO}_2$  により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の成長が抑制され、焼結体の比表面積が高くなつたために、スラグによる溶損が大きくなつたと考えられる。また、M70 と M70Zr に含まれる MgO は、粒界からスラグが浸透しやすいという欠点を持っているため<sup>1)</sup>、焼結体が全て変質したと考えられる。XPS 測定結果より評価した、焼結体の構成成分の塩基度と耐侵食性の相関について現在検討中である。

#### 4 結論

50MgO・50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%) 組成の焼結体において、Cr 含有アルミナとほぼ同等の耐スラグ侵食性を有する焼結体を作製することができた。

本研究の一部は耐火物技術協会 2006 年度耐火物研究助成により行なわれたものである。

文献 1)日本セラミックス協会 『セラミック工学ハンドブック』 第 2 版 [応用].



**Fig. 1 Relation between wear depth and MgO content.**

## (11) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質耐火物に適用した $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の効果

岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 隠明寺準治 山口明良

Effects of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  Added to  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Refractory

Yasuhiro Hoshiyama, Junji Ommyoji and Akira Yamaguchi

### 1 緒言

耐火物の新規原料探索の一環として、M-C-O-N系化合物の検討を進めている。Al-Si-C系の中では  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が安定な化合物として注目され、研究が進められている。当財団では現在  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の合成および耐火物への適用検討を進めており<sup>1)</sup>、今回は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  質耐火物に添加した場合の効果について、SiCと比較して検討、考察を行った。

### 2 試験方法

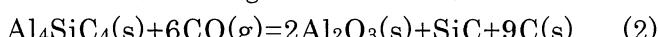
金属 Al 粉末、Si 粉末およびカーボンブラックからなる混合粉を Ar 雰囲気中、 $1700^\circ\text{C} \times 3\text{h}$  で焼成して  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末を作成した。この粉末を放電アーチマッハ焼結(SPS)機を用い  $1750^\circ\text{C} \times 20\text{min}$  の加熱条件で焼結させ、粉碎して  $0.8\text{-}0.3\text{mm}$  サイズの粒を得た。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  試料は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  あるいは SiC 添加および無添加のものを作製した(表1)。各混合粉末を成形した後に  $200^\circ\text{C}$  で熱処理して供試試料とした。

### 3 結果と考察

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  試料を黒鉛粉末中に還元焼成した後の見掛け気孔率を図1に示す。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を添加したものは温度上昇とともに気孔率が低下し、 $1500^\circ\text{C}$  では他より 5% 低くなった。

また強度が増大し(図2)、気孔径の著しい減少が認められた(図3)。SiC と

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の鉱物相変化を調べた結果、SiC では(1)式の緻密化反応が  $1400^\circ\text{C}$  以上で左方向に進む傾向が認められた。一方  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は  $1500^\circ\text{C}$  まで(2)式の反応が右方向に進んでおり、より温度域まで緻密化反応の進行が認められた。



### 4 結言

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  材質への  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の添加効果を SiC と比較して調べた結果、前者は高温域まで緻密化反応が進行し、気孔率低減、強度増大、気孔径縮小といった作用が認められた。

### 文献

- 1)星山泰宏、隠明寺準治、山口明良：耐火物、59 [3] 151 (2007).

Table 1 Composition of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  brick samples  
(mass%)

No.		1	2	3
Fused $\text{Al}_2\text{O}_3$	-1mm	85	75	75
Graphite	-0.15mm	15	15	15
SiC	0.8-0.3mm	5		
	-45μm	5		
$\text{Al}_4\text{SiC}_4$	0.8-0.3mm		5	
	-20μm			5
Phenolic resin		4	4	4

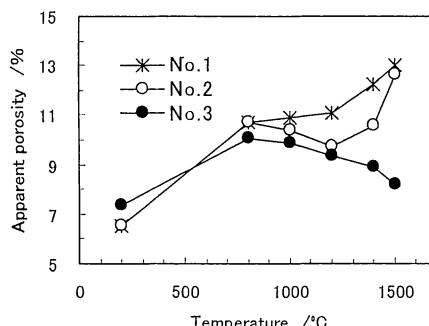


Fig.1 Prostity of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  brick samples after heating.

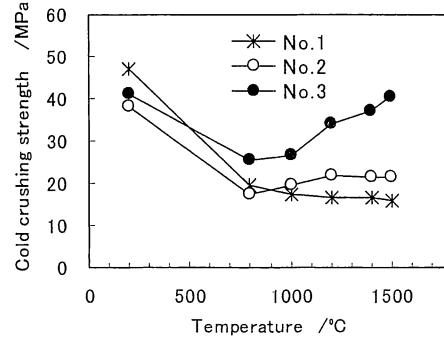


Fig.2 Strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  brick samples after heating.

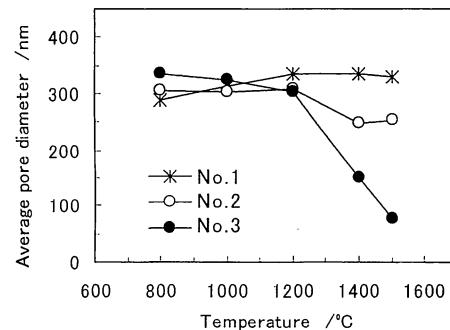


Fig.3 Pore diameter of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  brick samples after heating.

## 粒度の異なる $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の炭素中における反応

岡山セラミックス技術振興財団 星山泰宏 山口明良 隠明寺準治

Reaction of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  with Different Particle Sizes in the Carbon

Yasuhiro Hoshiyama, Akira Yamaguchi and Junji Ommyoji

### 1 緒言

耐火物の新規合成原料探索の一環として複合炭化物の検討を行っており、Al-Si-C系の中では  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が安定な化合物として注目されている<sup>1,2)</sup>。これまでの検討から、炭素含有耐火物に  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を添加すると金属 Al や SiC を添加した場合よりも大きな緻密化効果が得られることが判明した<sup>3,4)</sup>。本研究では、粒度の異なる  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  と黒鉛とを組み合わせた試料を用いて、炭素中における  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の高温挙動について検討した。

### 2 実験方法

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末は、金属 Al 粉末 ( $-75 \mu\text{m}$ )、Si 粉末 ( $-45 \mu\text{m}$ )、カーボンブラックを原料として理論組成に配合したものをボールミルで 10h 混合した後、Ar 霧囲気中で  $1700^\circ\text{C} \times 3\text{h}$  の焼成を行う方法で作製した。得た  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粉末を放電プラズマ焼結法で焼結させ緻密体を作製した後、粉碎、粒調を行って  $0.8\sim0.3\text{mm}$  および  $0.3\text{mm}\sim45 \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒を得、これを粒状の原料とした。表 1 の配合物を混合、混練して 98MPa で成形した後に  $200^\circ\text{C}$  の熱処理を行って供試試料とした。作製した試料を、黒鉛粉に埋設して所定温度で 3h 加熱する還元焼成を行い、結晶相の変化を粉末 X 線回折で調べた。また、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子近傍の反応状況を SEM および EPMA を用いて調査した。

### 3 結果および考察

図 1 に還元焼成後の結晶相を示す。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の反応に注目するために Graphite のピークは省略して示してある。No.1 は  $1400^\circ\text{C}$  までほとんど変化が見られず、 $1500^\circ\text{C}$  でわずかに  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と SiC が生成している。No.2 では  $1200^\circ\text{C}$  から  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と SiC が生成し始め、温度が上昇するに従って増大し、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は減少している。No.3 ではより低温の  $1000^\circ\text{C}$  から  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と SiC が生成し始め、温度上昇とともに顕著に増大している。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は直線的に減少し、 $1500^\circ\text{C}$  でほぼ消失している。高温域ではわずかに AlON ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ) の生成も認められる。また、いず

Table 1 Composition of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$  samples /mass%

	No.	1	2	3
$\text{Al}_4\text{SiC}_4$	Flake graphite - $150\mu\text{m}$	70	70	70
	0.8-0.3mm	30	-	-
	0.3mm-45 $\mu\text{m}$	-	30	-
	-20 $\mu\text{m}$	-	-	30
Phenol resin (novolak)	5	5	5	
Hexamethylenetetramine	0.5	0.5	0.5	

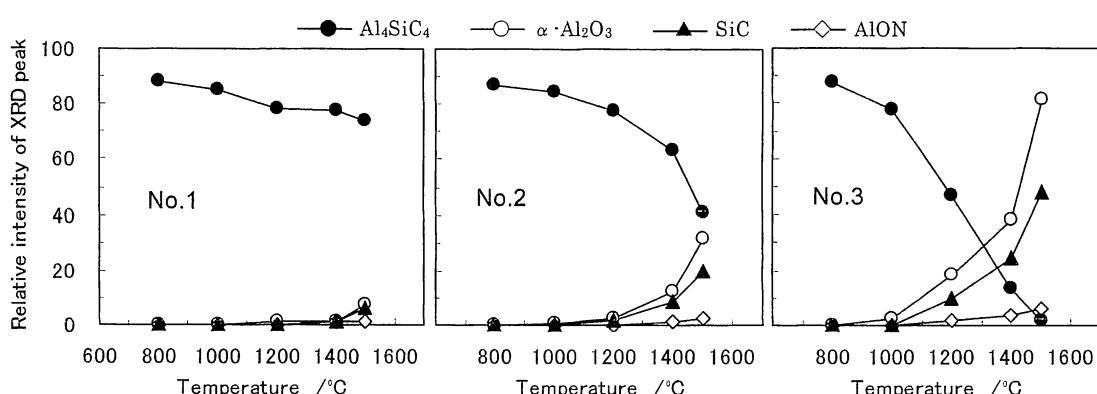


Fig.1 Mineral phase change of each samples after heating.

れの粒度、温度においても  $\text{Al}_4\text{C}_3$  は生成していない。以上より、炭素中の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は粒径が小さいほど低温域から反応が進行し、主に  $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  と SiC を生成する((1)式)ことがわかる。

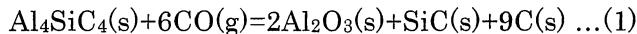
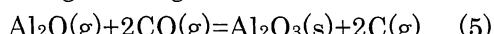
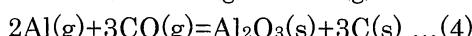
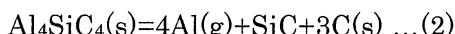


図 2 に、1500°C 焼成後の微構造と元素分布の測定結果を示す。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒の表面に反応層が認められ、10~20 μm 程度の均一な厚みを呈している。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒の内部は緻密であり、反応は表面から内部へと進行することがわかる。従って図 1 に示した粒径の違いによる反応量の差は、単純に粒の表面積の差によるものと考えられる。元素の分布を見ると、反応層中では  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒の内部に比較して Al が少なく、Si と C が濃縮している。Al は反応層の表面および粒から離れた黒鉛層中に多く分布しており、O と共存している。このことから反応層は主に SiC からなり、周辺部に移動した Al は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として存在していると思われる。

1800K の熱力学データからは、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒表面では CO 分圧が  $10^{-2.4}$  に低く保持され、 $\text{Al}(\text{g})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  の平衡蒸気圧が  $10^{-3.7}$  程度まで上昇すると推定されることから、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  表面から  $\text{Al}(\text{g})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  が蒸発((2),(3)式)して拡散し、周辺部で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として析出する((4),(5)式)ことが考えられる。この反応が継続して進行することで、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒の表面には SiC と炭素からなる反応層が形成され、周辺組織の空隙はしだいに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と炭素で充填されていくものと思われる。



#### 4 まとめ

- 粒度の異なる  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  と黒鉛とからなる試料を還元焼成して調査した結果、以下の知見を得た。
- (1) 炭素中の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は還元焼成によって反応し、主に  $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  と SiC を生成する。その反応の進行度合いは粒度によって異なり、粒径が小さくなるほど低温域から進行する。いずれの粒度、温度においても、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の生成は認められない。
  - (2) 1500°C では  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒の表面に均一な厚みの反応層が形成され、粒内部は緻密な組織が維持される。反応は表面から内部へと進行することから、粒径が小さいほど反応が速く進むように見えるのは、反応面積が大きいことによる。
  - (3) 反応層は主に SiC+C からなる。Al 成分は周辺組織へと拡散して、空隙内で  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}$  として析出し、組織を緻密化する。

#### 文献

- 1) S.Zhang, A.Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 103 [3] 235-239 (1995).
- 2) 山口明良, 井上幸司 : セラミックデータブック 2006, 工業製品技術協会 (2006) pp.136-139.
- 3) Y.Hoshiyama, J.Ommyoji, A.Yamaguchi : Proceedings of UNITECR '07 (2007) pp.278-281.
- 4) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良 : 耐火物, 60 [3] 130 (2008).

## 使用後流し込み材からのアルミナ骨材の回収

岡山セラミックス技術振興財団 隠明寺準治, 山口明良  
 The Recovery of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Clinker from the Used Castable Refractory  
 Junji Ommyoji and Akira Yamaguchi

### 1 緒言

地球環境保全および省エネルギーの立場から耐火物においても、使用後品のリサイクルは重要なテーマである。定形耐火物はかなり利用されているが、不定形耐火物は地金やスラグの浸透が大きく、その部分の分別が難しくあまり活用されていない。今回使用後流し込み材から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 骨材の回収を検討したので報告する。

### 2 試料

使用後製鋼取鍋(334ch 使用)から、敷湯当たり部分、敷外周部分および側壁部分の流込み材を回収した。いずれも  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO 質流し込み材である(表1)。

Table 1 Properties of castable

		Bottom (Center)	Bottom(out side)	Side Wall
Chemical composition /mass %	$\text{Al}_2\text{O}_3$	90	93	89
	MgO	6	8	7

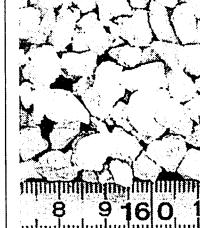
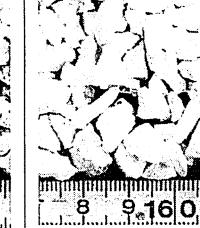
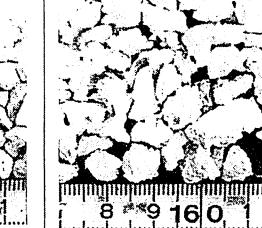
$\text{Al}_2\text{O}_3$ grain	Fused $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sintered $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sintered $\text{Al}_2\text{O}_3$
-------------------------------	-------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 破碎粒の観察

ジョークラッシャーにて 10mm 以下に破碎した粒は表面の状態から表2 の 4 種類に分類できる。変質層および骨材表面に付着しているマトリックス部分(微粉部)に浸入成分が多く、気孔率が高いことで再利用の障害となると考えられる。

Table 2 Properties of crushed grain (out side bottom)

		Reaction zone	Grain with matrix	$\text{Al}_2\text{O}_3$ grain	Matrix with grain
Apparent porosity /%		3.9	12.6	8.1	24.7
Bulk density /g · cm <sup>-3</sup>		3.44	2.62	3.54	2.84
Chemical Composition /mass%	$\text{SiO}_2$	4.87	0.28	0.36	0.24
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	85.32	94.18	96.61	91.33
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.91	0.13	0.06	0.37
	CaO	3.90	1.09	0.46	2.19
	MgO	3.86	3.97	2.32	5.51
Appearance					

側壁材料は残厚薄く、背面近くまでスラグ浸透していたため、今回の検討対象から外した。  
 敷きの材料を対象に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 骨材回収を検討した。

### 3・2 マトリックス部分の除去

気孔率の高いマトリックス部の除去法としてスタンプミルによる杵突き処理を行った。発生した微粉（1mm 以下）の量および成分を図1、表3に示す。効率面から材料投入量に適正值がある。発生微粉の MgO 値が高いことからマトリックス部分が先行して粉碎されていると考えられる。また処理粒は角が取れ丸味を帯びた粒形となっている。

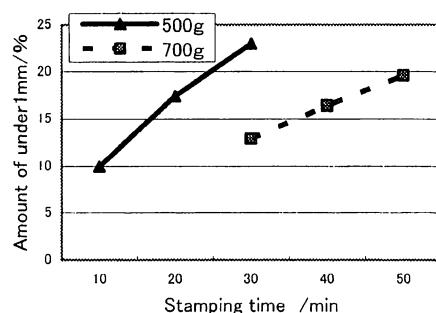


Fig.1 Amount of under 1mm powder.

Table 3 Chemical composition of the powder consisting of grains less than 1mm /mass%

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Bottom (out side zone; used sintered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.26	85.63	1.83	2.92	7.82
Bottom (center zone; used fused Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.68	81.19	3.93	2.60	9.82

### 3・3 反応層の除去

上記スタンプ処理後、反応層着色粒と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 白色粒を選別するのに、色彩選別装置を検討した。10-1mm の粒度幅では不十分であったが、10-4, 4-1mm に粒度幅を狭くすることで精度良く選別できることが分かった。図2に選別後の外観、表4に選別後アルミナ骨材の化学組成を示す

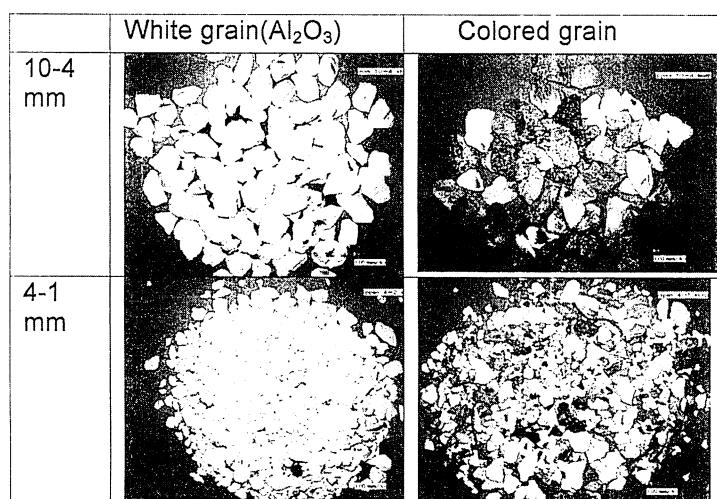


Fig.2 The grains that were classified by coloration state.

Table 4 Properties of sorted grain

	Bottom Out side	Bottom Center
A.P. / %	8.5	14.0
B.D. / g · cm <sup>-3</sup>	3.46	3.25
Chemi.comp. / mass %		
SiO <sub>2</sub>	<0.01	0.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.29	93.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	0.32
CaO	0.51	0.99
MgO	3.12	4.11

## 4 まとめ

使用後流し込み材から、スタンプ処理にてマトリックス部分を除去、さらに色彩選別にて、稼動面の反応層、およびスティールファイバーを除去することにより、原鉱に近い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材を回収することが出来た。この方法は、処理コストの問題は残るが、省エネルギー、省資源に貢献できるひとつの方法である。スタンプ処理に水力が活用できればさらに環境にやさしい方法になる。

**概要**

第22回年次学術講演会（平成21年4月20日～21日開催）

**(11) MgO-C れんがの微構造に及ぼす Al 添加剤の分布の影響**

岡山セラミックス技術振興財団 ○廣瀬史典 星山泰宏 隠明寺準治 山口明良

The Influence of the Distribution of Al-additive on the Microstructure of MgO-C Refractory  
 Fuminori Hirose, Yasuhiro Hoshiyama, Jyunji Onmyoji and Akira Yamaguchi

**1 緒言**

金属 Al は MgO-C れんがの酸化防止剤として広く使用されており、炭素の減量抑制、組織の緻密化に伴う熱間強度の向上の効果が知られている<sup>1)</sup>。しかし、Al の分布状態による効果の度合については検討されていない。本研究では、MgO-C れんがにおける Al 添加剤の分布状態が、酸化防止効果の度合に与える影響について調査した。

**2 実験方法**

表1に示した配合を、2通りの原料投入順序で混練を行い、成形した後、200°Cで熱処理し、Al 粉末の分布状態が異なる試料 A, B を作製した。微構造の観察により、試料 A は Al が骨材の MgO 粒に接していることを、試料 B は Al が C 中に分散していることを確認した。試料 A, B を、黒鉛粉末中において 1600°C、1 時間、還元焼成した後、SEM により微構造観察を行った。また、EDS により元素マッピングを行い、反応生成物の分布を比較し、Al 添加による効果の度合を検討した。

**3 結果及び考察**

図1に試料 A の元素マッピング像を示す。MgO 粒の一部がスピネル( $MgAl_2O_4$ )に変化している様子が観察され、また MgO 粒の周囲には 10~20 μm の丸みを帯びた気孔が確認された。気孔はスピネルで覆われており、その厚さは 1~2 μm であった。試料 B は黒鉛粒子間に 1~2 μm の気孔が見られ、気孔の周囲には 20~30 μm の範囲でスピネルが確認された。ここに見られる気孔は、Al 周囲に形成される  $Al_4C_3$  層内部からの Al(l) の蒸発によって生成したと考えられる<sup>2)</sup>ことから、試料 A, B の気孔の大きさの差は残存する Al(l) 量の違い、言い換えればスピネル生成以前に形成される  $Al_4C_3$  層の厚さの違いにより生じたと推定される。

**4 まとめ**

MgO-C れんがにおける Al 添加剤の分布は、焼成後における気孔やスピネルの分布、および気孔の大きさなどの微構造に影響を与えることが明らかになった。この差異は、Al の反応過程における  $Al_4C_3$  の生成状態の違いによってもたらされると考えられ、Al の添加は C 中に分散させ方が、熱負荷後の気孔の大きさが小さくなり、より組織の緻密化に効果があると思われる。

**文献**

- 1) 渡辺 明, 高橋宏邦, 高長茂幸, 後藤伸男, 阿南健二, 内田峯夫: 耐火物, 38 [11] 740-746 (1986).
- 2) 于 景坤, 山口明良: Journal of the Ceramics Society of Japan, 101[4]475-479 (1993).

Table1 Composition of sample  
 /mass%

Fused Magnesia (0.5-1 mm)	50
Flake Graphite (-150 μm)	50
Aluminum powder(-45 μm)	3
Phenol resin	6
Hexamethylenetetramine	0.6

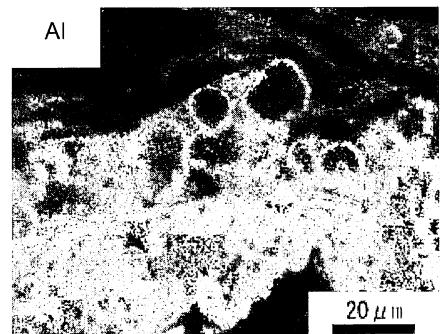
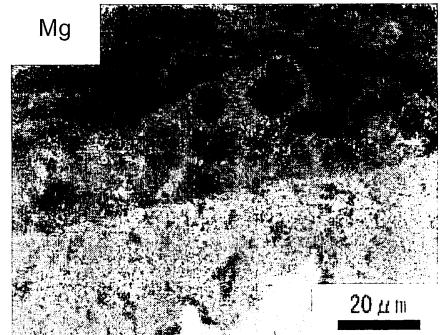


Fig.1 EDS images of sample A.

## (20) けい石れんがの基本と微構造

岡山セラミックス技術振興財団 ○山口明良

Fundamental and Microstructure of Silica Brck

Akira Yamaguchi

### 1 緒言

けい石れんがは、粘土質れんがと並んで、最も古くから使用されたれんがであり、幾多の改良進歩を経て、 $\text{SiO}_2$ の特性を十分に発揮させた優れた耐火物へと発展した。この耐火物は、ガラス窯ようの天井用、製鋼炉の熱風炉やコークス炉などに使用され、10~30年あるいはそれ以上の長期に亘って使用されるようになった。その結果、耐火物更新の回数の減少により需要量が減少し、日本国内ではほとんど製造されなくなった。本講演では、けい石れんがが、優れたれんがとなった理由を、けい石れんが製造技術の伝承と更なる有効利用のための基礎知識として、微構造およびそれをを得るための焼成条件を中心にして概観する。

### 2 けい石れんがの微構造

より良く焼成されたけい石れんがの微構造は、低温溶融組成物や気孔がトリジマイト結晶間に取り囲まれて存在する構造となっており、そのことによって、低温溶融組成物や気孔によってもたらされる悪影響やスラグなど外来成分の侵入や熱間強度の低下が抑制されている。

### 3 けい石れんがの焼結

上述の微構造を形成する焼成方法について述べる。

$\text{SiO}_2$ は多くの変態を有し、870~1470°Cでは $\beta$ -トリジマイトが安定相である。しかしながら、けい石れんがの出発原料の石英を加熱すると、 $\beta$ -石英から870°Cでの $\beta$ -トリジマイトへの転移は極めて緩慢であり、通常、転移しなく、加熱が続くと、1200~1250°Cで $\beta$ -クリストバライトへの転移が生じる。しかしながら、 $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ あるいは $\text{K}_2\text{O}$ の共存下で加熱されると、トリジマイトへの転移が助長されるので、このことをを利用してけい石れんがは製造される。

一般的に、けい石れんがは、粒度配合されたけい石の粉碎物に $\text{CaO}$ が約2mass%添加され、約1400°Cで長時間加熱されて製造される。この焼成によって、溶解一析出反応が生じることによって、クリストバライトの消滅とトリジマイト結晶の析出が続く。添加された $\text{CaO}$ や不純物は、 $\text{SiO}_2$ を飽和になるまで含有した融液となって存在するが、トリジマイトが安定な温度での焼成において、 $\text{SiO}_2$ の飽和した融液からトリジマイトが析出する。同時に、やや $\text{SiO}_2$ がやや不飽和となったこの融液にクリストバライトが溶解することになる。このように、融液を介してトリジマイトの析出とクリストバライトの溶解が繰り返されて、トリジマイト結晶の成長がもたらされることになる。その結果、低温溶融組成物はトリジマイト結晶粒間に取り残され、また気孔はトリジマイト結晶に取り囲まれ閉口気孔となる。

### 4 まとめ

よく焼成された望ましいけい石れんがは、低温溶融組成物や気孔が、トリジマイトの結晶粒間に取り囲まれた微構造を呈する。このような微構造は、トリジマイト安定領域の温度範囲で極めて長時間の加熱によって、溶解一析出反応を行わせることによって達せられる。

**概要**

第22回年次学術講演会（平成21年4月20日～21日開催）

**(21) コークス炉で長期間使用したけい石れんがの解析**

岡山セラミックス技術振興財団 ○吉田道之 星山泰宏 山口明良  
新日本製鐵㈱ 平 初雄 笠井清人 松井泰次郎

Analysis of Silica Brick after Long Service in Coke Oven  
Michiyuki Yoshida, Yasuhiro Hoshiyama, Akira Yamaguchi,  
Hatsuo Taira, Kiyoto Kasai and Taijiro Matsui

**1 緒言**

けい石れんがは、コークス炉で使用される代表的な耐火物である。コークス炉の寿命は、補修技術や操業技術の進歩に伴い長くなり、20年を超えるようになった。このため、コークス炉の改修頻度は他の炉と比べて著しく少なく、使用後のけい石れんがに関する知見は限られている。本研究ではコークス炉で28年間使用したけい石れんがの微構造と化学組成についての調査を行った。

**2 実験方法**

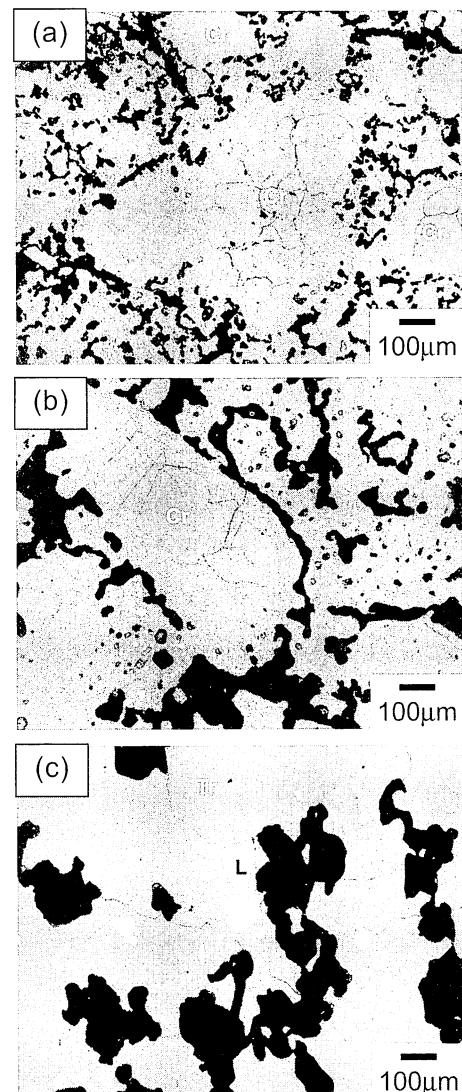
コークス炉にて28年間使用したけい石れんがの微構造を反射顕微鏡、偏光顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM/EDS)により調査した。鉱物組成と化学組成は、それぞれXRDと蛍光X線により調査した。比較試料として未使用のけい石れんがについても同様の測定を行った。

**3 結果および考察**

図1(a)に未使用のけい石れんがのSEM画像を示す。図1(b)と(c)は使用後のけい石れんがのSEM画像で(b)は炭化室付近(約1000°C)、(c)は燃焼室付近(約1300°C)である。未使用のけい石れんがの微構造は、数百μm程度のクリストバライト結晶が針状のトリジマイト結晶に取り囲まれた構造であった。一方で、使用後のけい石れんがの微構造は、未使用のものと比べるとクリストバライト結晶が著しく減少しており、燃焼室付近では全てトリジマイト結晶から構成されていた。使用後のけい石れんがの見掛け気孔率は、炭化室近傍で15%であり、燃焼室近傍では24%であった。炭化室と燃焼室の中間付近の見掛け気孔率は19%であり、未使用れんがとほぼ同一の値であった。

**4 まとめ**

コークス炉で28年間使用したけい石れんがの微構造と化学組成についての調査を行った。コークス炉において長期間使用後のけい石れんがの微構造は未使用れんがと比べると著しく変化しており、燃焼室付近では全てトリジマイト結晶からなる構造へと変化していた。



Cr: Cristobalite, Tr: Tridymite,  
L: Low-melting constituent

**Fig.1 SEM Photographs of silica brick:**  
**(a) as prepared, (b) after long service around carbonization chamber and (c) combustion chamber.**

## (22) けい石耐火物のマイクロ波乾燥

新日本製鐵㈱ ○平 初雄 内之倉克己 黒崎炉材㈱ 高原晋作 村橋 学  
岡山セラミックス技術振興財団 吉田道之 星山泰宏 山口明良

## Microwave Drying of Silica Refractories

Hatsuo Taira, Katsumi Uchinokura, Shinsaku Takahara, Manabu Murahashi,  
Michiyuki Yoshida, Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

## 1 緒言

従来、熱風炉やコークス炉ではけい石耐火物が使用されてきた。コークス炉等で長期間使用されたけい石耐火物を分析すると、鉱物構成としては殆どがトリジマイトであることが確認された。このトリジマイトを主原料とした不定形耐火物を試作し、熱風マイクロ波を用いた乾燥実験を実施したので、その結果について報告する。

## 2 実験方法

表1に示す試料を、小型の万能ミキサーで9.3~12.0mass%の混練水分量で混練後、200×200×200mm 形状の金型に流し込み、振動テーブルで振動成形した後、24 時間養生を行うことで試作した。温度測定に関しては、試料の中央部(100mm)に K 热電対を設置して測定

Table 1 Particle Distribution and Chemical Composition of Silica Refractories

No.	1	2	3	4
Tridomite 5~1mm	30	38	38	38
Tridomite 1mm~	37	32	32	32
Tridomite 75μm~	10	15	19	25
Fumed Silica	18	10	6	0
SiO <sub>2</sub>	92	91	91	91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.4	1.5	1.6
CaO	5	5	5	5
Added water /mass%	10.4	9.8	11.7	12

した。また、内部圧は、流し込み成形時に外径2mm 内径 1mm の銅管を同じく、試料中央の熱電対の近傍に埋め込み、乾燥時に試料内の圧力を測定した。熱風マイクロ波乾燥は、サンプルを設置したアプリケーター内に、4.8kW·t<sup>-1</sup>で24時間照射後、マイクロ波出力のみを 9.6kW·t<sup>-1</sup>に増加させた。尚アプリケーター内は雰囲気温度が 120°Cとなるよう熱風を投入して実施した。

## 3 実験結果

サンプルNo.1の熱風マイクロ波による昇温挙動と内部水蒸気圧との関係を図1に示す。4.8kW·t<sup>-1</sup>出力 24 時間では、施工体中央部の温度が 124°Cにしか昇温しなかったので、マイクロ波出力を増加させ、9.6kW·t<sup>-1</sup>に上昇させることで中心部温度が 220°Cで内部水蒸気圧が低下し、92.5 時間で乾燥することを確認した。

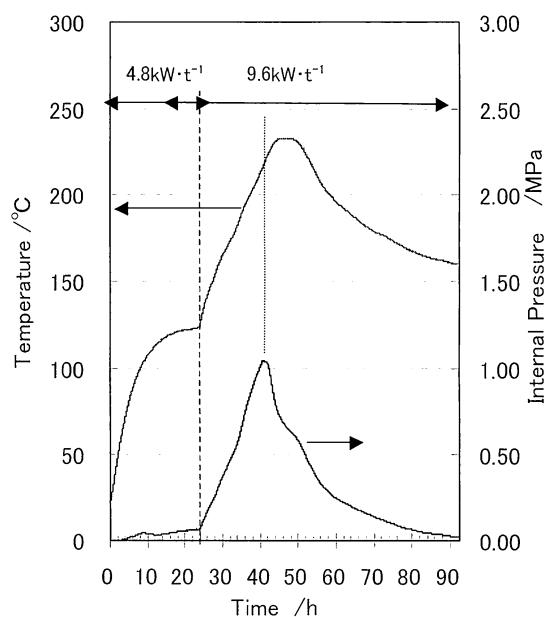


Fig.1 Temperature and internal pressure in the blocks during microwave drying.

**概要**

第22回年次学術講演会（平成21年4月20日～21日開催）

**(23) けい石耐火物の物性**

新日本製鐵㈱ ○平 初雄 内之倉克己 黒崎炉材㈱ 高原晋作 村橋 学  
岡山セラミックス技術振興財団 吉田道之 星山泰宏 山口明良

Physical Properties of Silica Refractories

Hatsuo Taira, Katsumi Uchinokura, Shinsaku Takahara, Manabu Murahashi,  
Michiyuki Yoshida, Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

**1 緒言**

コークス炉等で長期間使用したけい石耐火物は、殆どが鉱物としてはトリジマイトから構成されている。この長期間使用原料を主原料とした不定形耐火物を熱風マイクロ波乾燥後、更に高温熱処理を施し、得られた試料の物性について報告する。

**2 実験方法**

前報<sup>1)</sup>で報告した超微粉シリカ添加量 18mass%(No. 1) 及び 10mass%(No. 2) の熱風マイクロ波乾燥後の試料を用いて、昇温速度  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で  $1400^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、48 時間保持しその後  $700^{\circ}\text{C}$ まで  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で冷却後、炉冷するという熱処理条件で試料を試作した。この試料より  $20 \times 24 \times 100\text{mm}$  の形状に加工後、非接触式の熱膨張試験装置を用いて、 $4^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で  $1450^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、3 分間保持した後、冷却も  $4^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  の条件で熱膨張試験を実施した。クリープ試験は、 $35 \times 65 \times 114\text{mm}$  形状に加工した試料を用いて ASTM 式クリープ試験装置を用いて、試験荷重  $2\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、昇温速度  $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  で  $1550^{\circ}\text{C}$ に到達後 50 時間保持する条件で行った。

**3 実験結果**

熱膨張試験結果を図 1 に、クリープ試験結果を図 2 に示す。

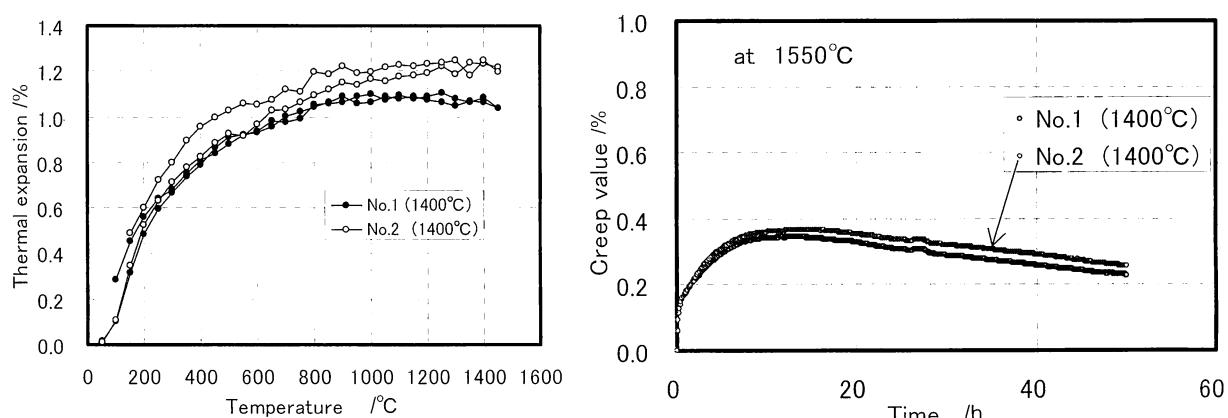


Fig. 1 Thermal expansion behavior of silica refractories.

Fig. 2 Creep behavior of silica refractories.

$1400^{\circ}\text{C}$ 熱処理品はいずれも通常使用されている珪石れんがと同様の特性を有している。

**文献**

1) 平 初雄他：「けい石耐火物のマイクロ波乾燥」，H21 年度耐火物技術協会，年次講演大会。

## (24) けい石耐火物のマイクロ波吸収特性

新日本製鐵㈱ ○平 初雄 内之倉克己 黒崎炉材㈱ 高原晋作 村橋 学  
岡山セラミックス技術振興財団 吉田道之 星山泰宏 山口明良

Microwave Absorption Capacities of Silica Refractories

Hatsu Taira, Katsumi Uchinokura, Shinsaku Takahara, Manabu Murahashi,  
Michiyuki Yoshida, Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

### 1 緒言

トリジマイトを主成分とした原料を用いてけい石耐火物が得られることを前報<sup>1,2)</sup>で報告した。このけい石耐火物のマイクロ波吸収能を調査したので、その結果について報告する。

### 2 実験方法

前報<sup>2)</sup>と同じ 1400°C に熱処理した試料を、20×40×80mm 形状に加工し、試料の上下面に光ファイバー温度計をテフロン®テープで接着し、外周部を 25mm 厚みのセラミックファイバーで断熱し、400×400×400mm 容積のアプリケーター内に設置し、マイクロ波出力 200W で 1 時間のマイクロ波照射を行い昇温挙動を調査した。装置の模式図を図 1 に示す。

### 3 実験結果

実験結果を図 2 に示す。マイクロ波照射中はほぼ均一に昇温し、60 分後では 22°C の温度増加を示した。

比較として同一形状に切り出した粘土質れんが及びアルミナ質れんがでのマイクロ波加熱実験を実施した結果、各々の温度増加が 70°C、43°C とけい石耐火物の 2 倍以上の値を示した。けい石耐火物は従来から使用されてきたコークス炉などへの応用可能性や本実験での結果より、マイクロ波焼成等の窯道具としての適用も考えられる。

### 文献

- 1) 平 初雄他：「けい石耐火物のマイクロ波乾燥」，H21 年度耐火物技術協会，年次講演大会。
- 2) 平 初雄他：「けい石耐火物の物性」，H21 年度耐火物技術協会，年次講演大会。

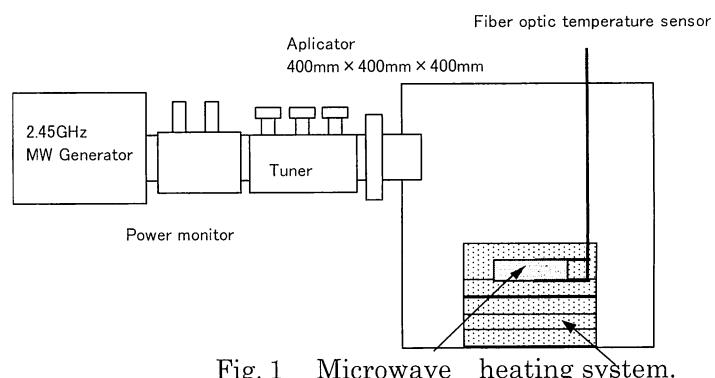


Fig. 1 Microwave heating system.

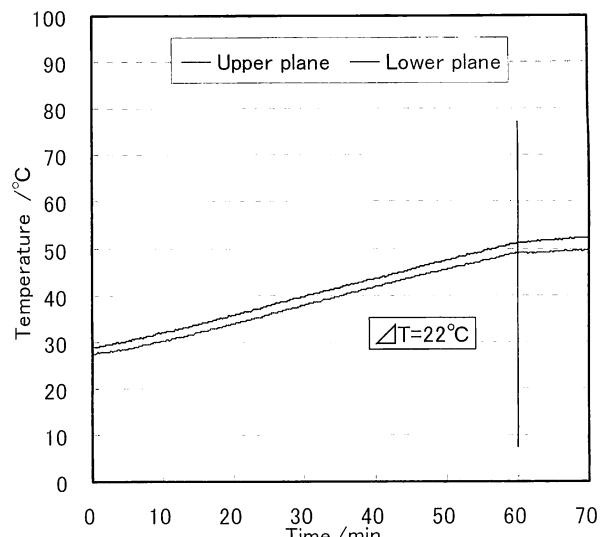


Fig. 2 Temperature of silica refractories during microwave heating.

## (26) 表面被覆処理を行った CaO クリンカーの微構造

岡山セラミックス技術振興財団 ○深井義大 山口明良 隠明寺準治 星山泰宏  
品川白煉瓦㈱ 飯田栄司

Microstructure of the Surface-coated CaO Clinker

Yoshihiro Fukai, Akira Yamaguchi, Junji Ommyoji, Yasuhiro Hoshiyama and Eishi Iida

### 1 緒言

CaO は鋼の更なる高純度化を実現する耐火物材料として期待されているが、最大の課題である水和の問題が未だに解決できず、限られた範囲での適用に留まっている。筆者らは CaO 系耐火物の実用化への研究を進めており、表面被覆処理によって大幅に耐水和性を改善した CaO クリンカーを開発したので、その水和反応防止のメカニズムと合わせて報告する。

### 2 試験方法

緻密な CaO クリンカーを濃度 15mass% の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -エタノール溶液でディップコーティングした後、大気中及び黒鉛粉末中で 1000~1600°C × 1 h 焼成した。得られたサンプルについて、耐水和性試験、表面の X 線回析及び SEM-EDS 解析を行った。

### 3 結果

図1に各サンプルの水和性試験結果を示す。大気中よりも黒鉛粉末中で焼成したサンプルの方が耐水和性に優れており、特に 1200°C 付近の温度で焼成したサンプルが最も耐水和性に優れる結果となった。各バルク体の表面 X 線回析の結果から CaO 結晶の格子定数を求めるとき、耐水和性の良いサンプルほど格子定数が小さい傾向が見られた(図 2)。また、ミクロ組織観察において、1200°C 焼成サンプルの表面に CaO·FeO 固溶体から成ると思われる薄い層を確認できた。

### 4 考察

これらの現象の原因は(1)式に示される結晶の格子エネルギー(-E)を考える事で説明できる。

$$-E = N\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} (1 - 1/n) \quad \dots \quad (1)$$

N:アボガドロ定数 α:マーデルング定数

e:電荷 d:イオン間距離 n:5~12程度の定数

この式によると、同じ構造の結晶を比較する場合ではイオン間距離(d)を除いてすべて定数であり、格子エネルギーはイオン間距離のみの関数とみなせる。この場合、イオン間距離が小さいサンプルほど格子エネルギーは大きくなる。よって、FeO が固溶してイオン間距離(格子定数)の小さくなつたサンプルは結合エネルギーが強く安定な結晶構造になつたため、対水和性が向上したと考えられる。

### 文献

- 1) 大里 齊: 耐火物, 45 [12] 718-727 (1993).
- 2) 西野 忠: セラミックス, 30 [10] 884-887 (1995).

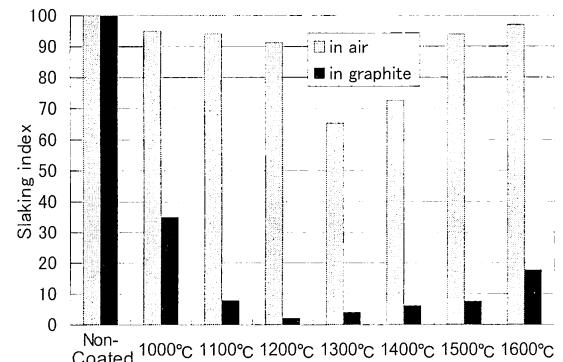


Fig.1 Relation between baking temperature and slaking index of CaO.

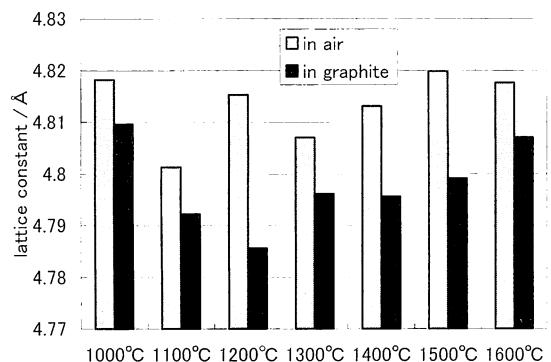


Fig.2 Relation between baking temperature and lattice constant of CaO.

**概要**

第22回年次学術講演会（平成21年4月20日～21日開催）

**(29) 耐火物測定用新通気率試験装置の開発**

岡山セラミックス技術振興財団 ○朝倉秀夫 馬場直樹 前田朋之 山口明良

Development of New Testing Apparatus for Measurement of Gases-permeability of Refractory Products

Hideo Asakura, Naoki Baba, Tomoyuki Maeda and Akira Yamaguchi

**1 緒言**

通気率は、耐火物への液相の浸透性、不定形耐火物の耐爆裂性（内部発生水蒸気の抜易さ）等の評価に利用されている。今回、我々は、耐火物技術協会の標準化活動に協力して新通気率試験装置の開発<sup>1,2)</sup>に当った。

**2 装置開発の指針**

開発に当たり、①一台で広い通気率範囲に適用できること、②容易且つ迅速に測定できること、③高精度な結果が得られることを指針とした。

**3 結果と考察****3・1 完成装置の概要**

図1に完成装置の概観、表1にその仕様を示す。通気率は、試料ホルダに試験片を装着し、パソコンに測定条件を入力するだけで容易に測定できた。

**3・2 耐火物測定への適用**

図2に耐火物の測定結果を示す。装置は、通気率 $1 \times 10^{-16} \sim 10^{-2}$ の試料に適用できた。図3に試験片長を変えた場合の通気率を示す。結果は、試験片長8～50mmに亘って略一定の値を示している。即ち、この装置は、試験片寸法の自由度（φ35試験片ホルダー有）を活かし、低通気率試料、肉薄試料、多孔質試料等への活用範囲の拡大も可能と考えられる。

**4 結言**

耐火物の通気率を、広い通気率範囲に亘って、容易、迅速且つ高精度に測定できる装置を開発した。

**文献**

1)JIS R 2115:2008 (耐火物の通気率の試験方法) (2008).

2)朝倉秀夫：セラミックス岡山、16、62-64 (2008).

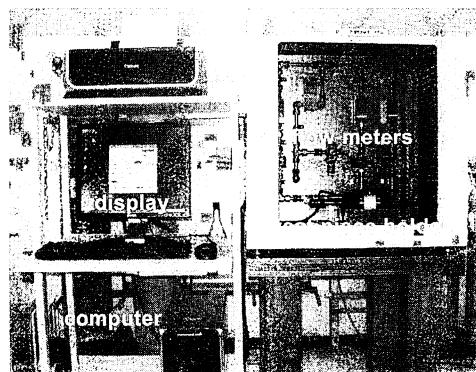


Fig.1 New permeability testing apparatus.

Table 1 Typical specification of apparatus

Item	Specification
System	Automatic permeability measuring system with computer
Pressure range	0.5 - 100 kPa/gauge pressure
Flow range (flow meter)	0.2 - 5 000 ml·min <sup>-1</sup> (20, 500 and 5000 ml meters)
Normal test piece size	Diameter : φ 50 mm Length : 50 mm (variable)

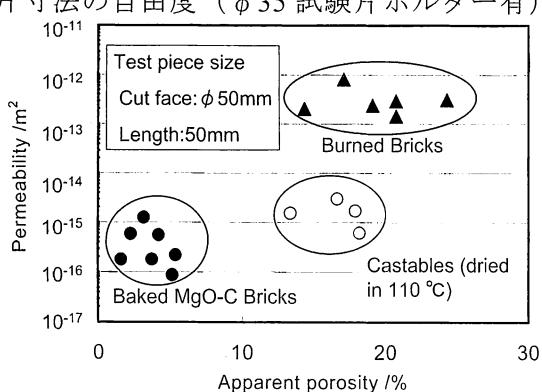


Fig.2 Test results of permeability.

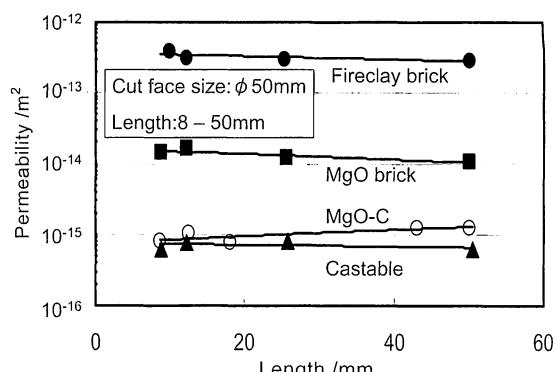


Fig.3 Relation between test piece length and permeability.

## 炭素含有耐火物のための添加剤の効果と挙動

山口明良

岡山セラミックス技術振興財団 研究所長 〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

### Effect and Behavior of Additive for Carbon-Containing Refractory

Akira Yamaguchi

Okayama Ceramics Research Foundation Director of Research Laboratory

1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

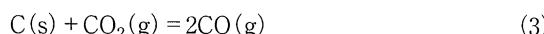
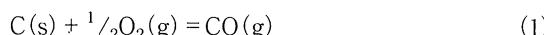
#### 1 まえがき

炭素含有耐火物は、酸素が吹き込まれる転炉の構築炉材などとして使用されるため、炭素の酸化損傷の軽減は、解決されるべき大きな問題であり、種々の試みがなされてきた。この酸化防止のための最も有効な方法の一つは、Alのような金属、AlSiのような合金、SiCのような炭化物などの非酸化物を添加することである。これら非酸化物の添加に関し、その挙動が明らかになるにつれ、非酸化物は炭素の酸化防止のみならず、気孔率の減少、強度の増大、表面保護層の形成、生成炭素の結晶化など、耐火物の修復にも寄与することが明らかとなってきた。本稿は、添加された非酸化物の効果と挙動を概説するものである。

#### 2 添加剤になりうる元素や炭化物

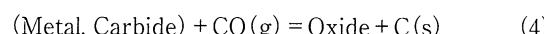
炭素は、約700°C以上では容易に酸化され、CO(g)、CO<sub>2</sub>(g)、C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(g)、C<sub>2</sub>O(g)などの種々のC-O系気相種を発生するが、約1000°C以上の固相炭素共存下では、CO(g)の分圧が他の気相種の分圧と比較して、圧倒的に高くなり、1000°C以上では、耐火物気孔中に存在する気相は、ほとんどCO(g)と考えてよい<sup>1)</sup>。

CO(g)は、次の反応によって発生する。



炉内が大気圧下に近い状態で操業されているとすれば、炭素含有耐火物内の空隙は、ほぼ0.1MPaのCO(g)で満たされている、と仮定できるので、本稿では、反応をその仮定に基づいて説明する。

添加された非酸化物の有効な挙動の基本は、次式で示されるように、CO(g)と反応しCO(g)をC(s)に還元することによる炭素の酸化減量の抑制である。同時に、自らは酸化物となり、この酸化物が、耐火物の緻密化や表面保護層形成などに寄与することになる。



この(4)式の反応が起こるために、添加の金属、合金、

炭化物、窒化物などが、固相炭素の共存下、CO(g) ≈ 0.1MPaの条件下で、酸化物が安定となる元素から構成されていることが、必須条件である。

この条件に該当する金属、合金、炭化物、窒化物などを表1に示す。

熱力学的にみれば、Ellinghamの図<sup>2)</sup>から読み取るができる。この図から、酸化物が炭素と共存した場合、CaOは2150°Cまで、ZrO<sub>2</sub>は2140°Cまで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は2050°Cまで、MgOは1850°Cまで、SiO<sub>2</sub>は1660°Cまで、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1220°Cまで安定であり、夫々の酸化物を構成する金属元素は、その酸化物が安定な温度域では、酸化防止剤となり得ることを示している。

しかしながら、表1に示した物質についてみれば、CaC<sub>2</sub>、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、AlNは、高温では酸化防止剤として十分に機能し得るが、常温では空気中の水分と容易に反応するので、実質的に、使用するには問題がある。

現在、最も頻繁に多量に使用されているのは、MgO-C系耐火物の添加剤としてAl、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系耐火物の添加剤としてSiCであるので、主にこの両者について説明する。他の金属や炭化物の挙動について、基本的には、AlやSiCの挙動とほぼ同じであるので、両者の挙動をよく理解することによって、容易に類推することができる。

Table 1 Material which is possible as an antioxidant in carbon-containing refractory

金属	合金	炭化物	複合炭化物	酸炭化物	窒化物	酸窒化物	硼化物
Al	AlSi	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>2</sub> C	AlN	AlON	ZrB <sub>2</sub>
	AlMg		Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> OC		SiAlON	Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (B,C)
Si		SiC	Al <sub>4</sub> ZrC <sub>4</sub>		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	
Zr		ZrC			ZrN		
Ca		CaC <sub>2</sub>			CaN		
B		B <sub>4</sub> C			BN		

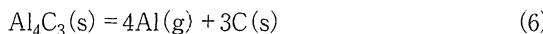
### 3 添加された金属挙動

#### 3・1 添加されたAl金属粉の挙動

Alは、直接あるいは気相を経て、黒鉛あるいはCO(g)と反応し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)に変化する。この場合、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)やAlN(s)の形成を経て、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化することもある。

添加され黒鉛中に存在するAl粒は、黒鉛と直接反応し、粒周囲からAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>を生成する。Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>は2200°Cの融点があるので、図1に示されるように、Alの融液が20~30 μmのAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>層に囲まれた状態となる。

Al(l)とAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)の夫々から発生するAl(g)分圧を、次式：



から比較すると、(5)式によるAl(l)から発生するAl(g)分圧の方が高いので、まずAl(l)からの蒸発が生じることになる。その結果として、Al(l)の存在した箇所が空洞化し、気孔の形成となる。

Al(l)とC(s)が共存する場合、反応してAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)となり、Al(l)とC(s)とが熱力学的に安定に共存しない。しかし、変化過程では、図1の状態を経るので、C(s)存在下でAl(l)からAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)に変化する状態を、図2の熱力学図に基づいて説明する。

この図は、1600Kの場合を例として、CO(g)分圧に対して、Al(l)とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)それぞれの安定領域とAl-C-O系気相種の平衡分圧を示す。気相種には、Al(g), Al<sub>2</sub>O(g), Al<sub>2</sub>(g), AlO(g), AlC(g), Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g), AlO<sub>2</sub>(g)など多数存在するが、最も平衡分圧の高いAl(g)分圧に基づいて説明する。

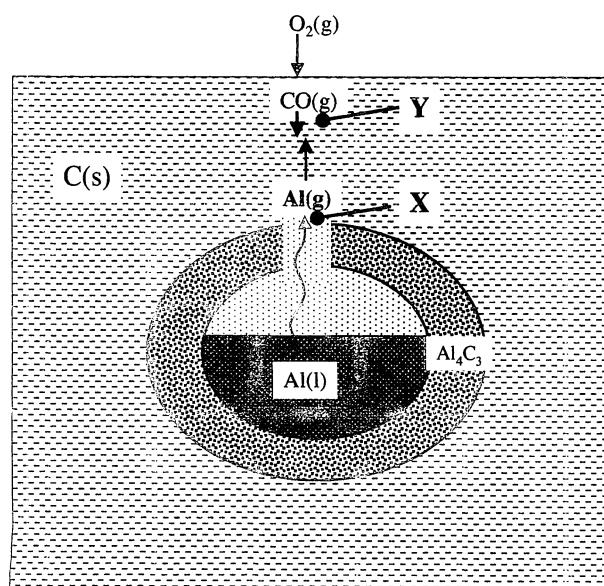


Fig. 1 Schematic diagram of change of Al grain added to the carbon-containing refractory.

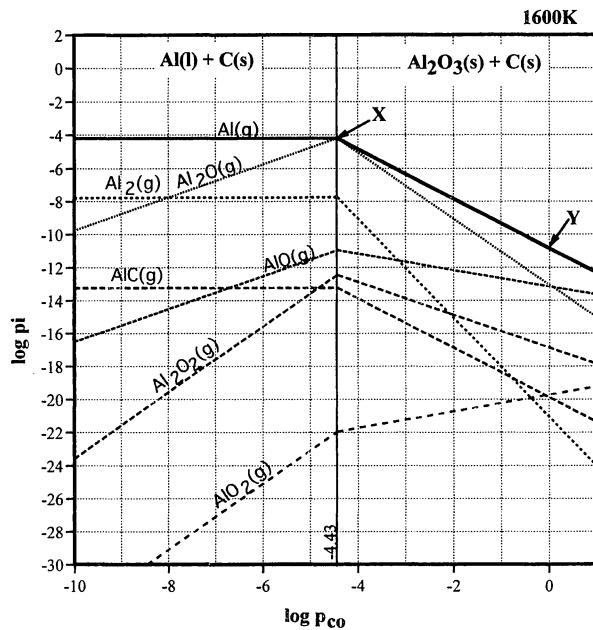
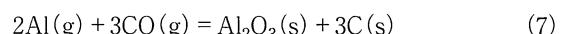


Fig. 2 Condensed phases and equilibrium partial pressures of the gases in Al-C-O system with partial pressure of CO(g) at 1600K.

(他の気相種の平衡分圧は、Al(g)平衡分圧と関数関係にあり、どの気相種の分圧に基づいて説明しても同じことが導かれる)。図1における位置(X, Y)に対応する位置を図2に記した。図1のX点は、CO(g)が拡散して来るもののAl(l)からAl(g)が揮発する位置にあり、その位置のlogP<sub>CO</sub>とlogP<sub>Al</sub>は、近似的に図2のX点に相当する値である。一方、Y点は、耐火物表面付近で、CO(g)分圧は近似的に0.1MPaである位置を示す。Al(l)から蒸発したAl(g)は、この位置に向かって拡散すると、CO(g)分圧の増大と共に、図2から読み取れるように、Al(g)の平衡分圧が低下するので、次の反応によって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)が凝縮することになる。



次に、Al(l)が消滅すると同時に、Al粒周囲に形成されたAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)層から(6)式にしたがって、Al(g)が蒸発し、その位置に、C(s)が残存することになる。

上述したAl粒跡に形成される気孔は、Al粒添加の欠点であるが、表面から黒鉛との反応によって生成するAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>の層の厚さは、温度によって多少異なるものの約20 μm程度であるので、Al粒径が約40 μm以下であれば、気孔は形成されることになる。

他のAl添加の欠点は、生成するAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、さらには空気によく溶けるN<sub>2</sub>(g)との反応によって生成するAlNが、常温で大気中の水分と反応、いわゆる水和反応することである。そのため、操業途中で一時的に常温まで冷却される過程がある場合は、再加熱に際し、水和物の分解によって耐火物

が崩壊する場合がある。

### 3・2 その他の添加金属の挙動

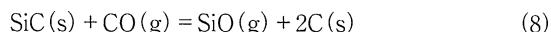
図2に相当する図で、Si, Mg, B, Zrを添加し、1600Kで金属と酸化物が共存する場合について、分圧の最も高くなる気相種について、図3にその分圧をCO(g)分圧に対して示す。上述のAl添加に関して図2に示したXとY点に相当する位置を合せて記した。

Mg(l)の沸点は、1373Kであるので、Mg(g)の平衡分圧は0.1MPa以上となっている。Mgは低温から蒸発を起こし、1000°C程度になるとほとんど残存しないと考えられる。これに対してZr(g)は、後述するように、分圧は極めて低いため、蒸発が少なく、当初の位置で酸化物が凝縮する。

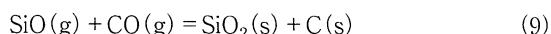
### 4 炭化物の挙動と効果

図3に相当する図を、炭化物の場合について、図4に示す。例として、SiCの場合について<sup>3, 4)</sup> 説明する。

添加されたSiCは、CO(g)と次の反応を起し、SiC(s)の安定なCO(g)分圧まで下げ、同時に炭素を晶出する。



周囲に拡散したSiO(g)は、CO(g)分圧の高い表面付近で、次の反応を起し、SiO<sub>2</sub>(s)として凝縮すると同時にC(s)を晶出させる。



全体を通しての反応は、(8)式+(9)式から求められる

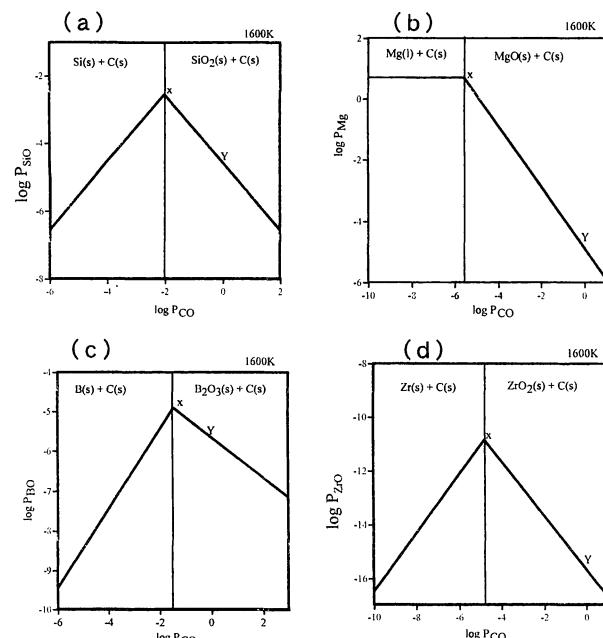


Fig. 3 Equilibrium partial pressure of SiO(g), Mg(g), BO(g) and ZrO(g) under existence of metal or oxide as condensed phase in Si-C-O system (a), Mg-C-O system (b), B-C-O system (c) and Zr-C-O system (d) at 1600K, respectively.

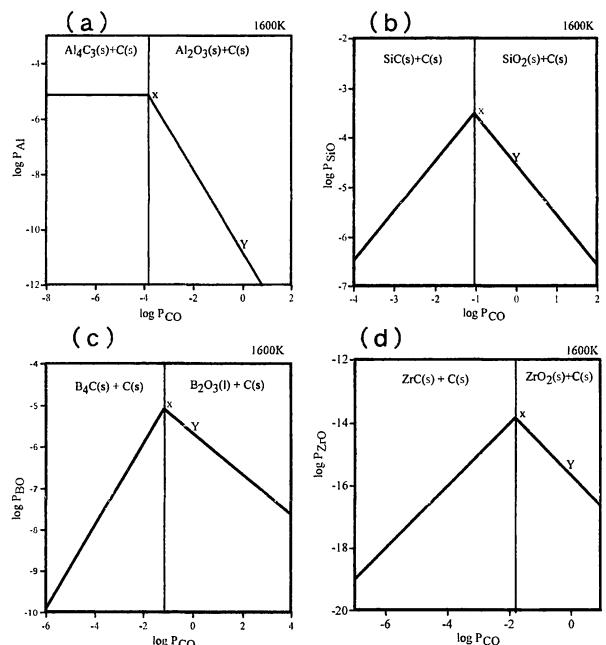
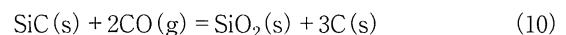


Fig. 4 Equilibrium partial pressure of Al(g), SiO(g), BO(g) and ZrO(g) under existence of carbide or oxide as condensed phase in Al-C-O system (a), Si-C-O system (b), B-C-O system (c) or Zr-C-O system (d) at 1600K, respectively.

(10)式の反応が起こることになる。



炭化物の大きな特徴は、CO(g)をC(s)に還元するのみならず、自らの構成成分の炭素を遊離炭素として析出し、二次析出炭素量が多いことである。換言すれば、耐火物全体の酸化による炭素減少速度を金属の場合よりも一層軽減することになり、より有効な添加物と考えられる。さらに他の特徴は、(8)式から分かるように、SiC粒の存在した場所が、まずC(s)に置き換わり、Alの場合のような気孔の形成のないことである。

他の炭化物、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, ZrCも図4からみれば、基本的には、ほぼ同じであるが、発生する気相種の分圧の違いから、挙動に差異が生ずる。これに関し、次に説明する。

### 5 気相としての耐火物内移動

図5は、図2～図4で示した、金属と酸化物、あるいは炭化物と酸化物が共存する場合に発生する気相種の中で、最も高い平衡分圧を有する気相種について、その平衡分圧を温度に対して図示したものである。

Mg, Si, SiC, Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, Bの場合には、凝縮した酸化物が、表面付近など、添加粒の元の存在していた場所から離れた位置に認められ、気相を介しての移動があったことが裏付けられる。特に、Mgの場合は、低温から蒸発が活発であり、MgO-C系れんがにおいて、加熱当初に表面にMgO層を形成させ、緻密マグネシア保護層を形成させる

## 山口明良 炭素含有耐火物のための添加剤の効果と挙動

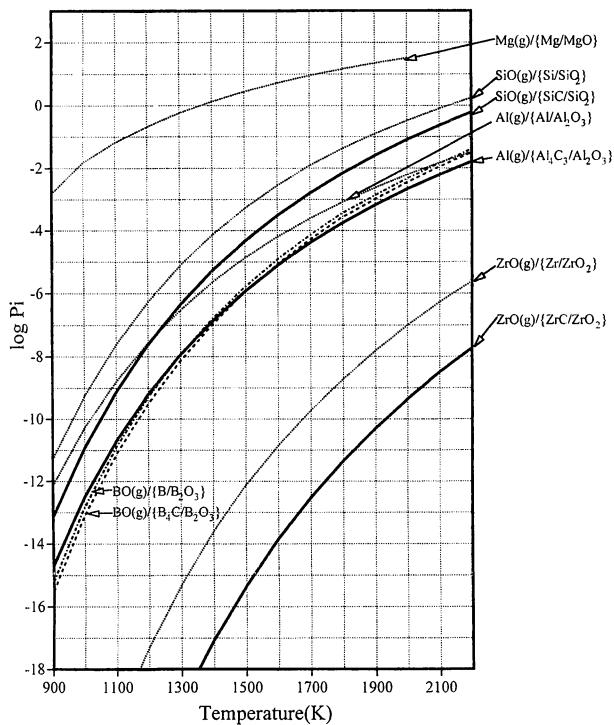


Fig. 5 Equilibrium partial pressure of gas under coexistence of metal and oxide, or carbide and oxide with temperature.

起源として有効に作用する。

これに対して、ZrやZrCから発生するZrO(g)の分圧は極めて低く、気相を介しての移動はほとんど無い。

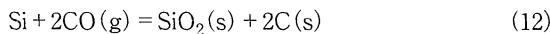
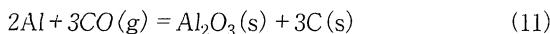
他のSi, SiC, Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, B, B<sub>4</sub>Cが添加された場合は、気相を介して耐火物の表面付近に移動したことが認められる。

気相として耐火物内を移動し易いか否かは平衡分圧から推定できる。平衡分圧としてlogPiの値が-5程度以上の場合は、実質的に気相としての移動が生じると推定される。

## 6 二種以上の中金属元素を含む添加剤の特徴と効果

AlSi, Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>など2種類の金属を含んだ合金や炭化物、さらに広義には、2種類以上の金属元素を含む混合物、合金あるいは炭化物などを添加した場合、それぞれの元素が同時に酸化防止に寄与するのではなく、元素間に順番を生じて酸化防止に寄与することになる。どのような順番になるかは、次のようにある。

例えば、AlとSiの2種類の金属を添加すると、耐火物中のCO(g)と反応が生じる。大気圧下で使用されている場合、前述したように、耐火物中に存在する気相は近似的に0.1MPaのCO(g)であると考えられるので、CO(g)と次の反応が生じることになる。



この反応によって、各粒周囲のCO(g)分圧は下がり、

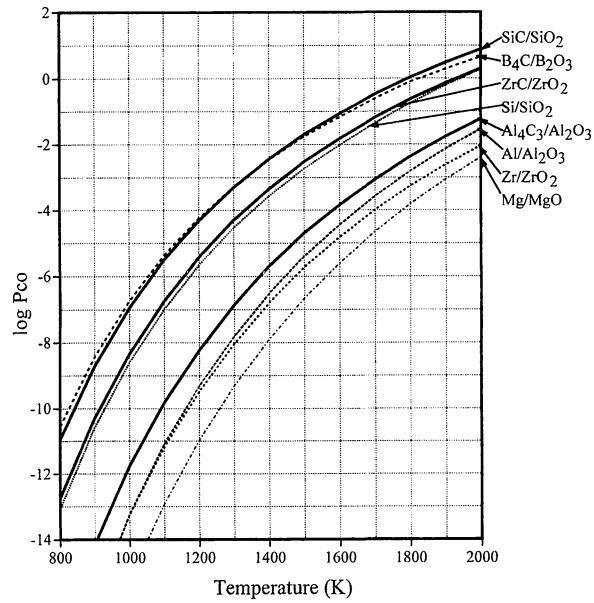
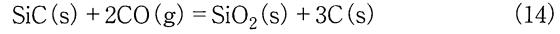
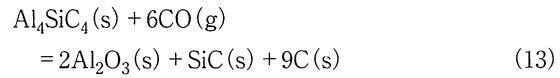


Fig. 6 Equilibrium partial pressure of CO(g) under coexistence of metal and oxide, or carbide and oxide with temperature.

近似的に、(11)式にあってはAlとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、(12)式にあってはSiとSiO<sub>2</sub>が平衡に共存するCO(g)分圧になる。図6は、金属とその酸化物、あるいは炭化物とその酸化物が共存する場合のCO(g)分圧を温度に対して図示したものである。この図より、上述のAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSi/SiO<sub>2</sub>とのそれぞれの平衡CO(g)分圧を比較すると、前者が低い。そのため、耐火物内にAlが存在し(11)式の平衡CO(g)分圧になっている場合は、Siは安定に存在することになる。そして、Alが消滅すると、CO(g)分圧が上昇し、(12)式の反応が起り始める事になる。

以上のことから拡大して、図6に基づいて考えると、図6に示した金属と炭化物のすべてが添加されたと仮定すると、Mg, Zr, Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Si, ZrC, B<sub>4</sub>C, SiCの順番にしたがって反応が進み、酸化防止剤として作用する順が生じる。

複合炭化物の場合、例えばAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が添加された場合、まず(13)式の反応が生じ、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が消滅した後に(14)式の反応が生じることになる。



Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の場合、このような順に反応が進むことによって、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>の形成を経ないことが特徴的である。

## 7 その他効果

添加された非酸化物は、上述したように、直接的には、CO(g)をC(s)に還元し、炭素減量速度を抑制し、炭素の酸化損傷を軽減することである。更に自らは、最終的に酸

化物になるが、この酸化物が、次に述べるように、耐火物の特性強化に有効に作用することになる。

それは、表面保護層の形成<sup>5)</sup>、二次生成炭素の結晶化<sup>6)</sup>、気孔率の減少<sup>7)</sup>、強度増大<sup>8)</sup>などである。これらの効果の程度は、添加される非酸化物の量比や粒度によって影響される。

また、非酸化物から由来する酸化物の析出位置は、出発耐火物における微構造によって異なる。例えば、MgO-C系耐火物に添加されたAl粒が、MgO粒の周囲に存在するかあるいは黒鉛中に存在するかによって生成するスピネルが、MgO粒周囲に、あるいは黒鉛中に生成するような差異が生じ、その差異は、耐火物特性に影響を及ぼすことになる。

今後、炉操業の温度や熱変動、雰囲気、スラグの組成などの使用条件に適合させるべく、添加する非酸化物を選択し、その挙動に基づいて添加量や粒径を選択することが重要な課題である。

## 8 まとめと今後

主として、熱化学に基づいて、炭素含有耐火物に添加する非酸化物の挙動とそれによってたらされる効果について概観した。今後、これらの知見に基づいて、非酸化物添加物として、金属や炭化物のどちらを選択するか、さらに非酸化物の構成金属元素を一種に、あるいは数種類にといった選択、そしてその添加物の量や粒径を操業条件からみて最適なものにすることが重要である。

## 文献

- 1) 山口明良, セラミックス, 23 [11] 1072-1065 (1988).
- 2) 山口明良, すぐ使える熱力学, 耐火物技術協会, (1980) p20.
- 3) 高橋達人ら, 窯業協会, 91 [4] 157-164 (1983).
- 4) 山口明良, 耐火物, 35 [11] 617-622 (1983).
- 5) 山口明良, 耐火物, 35 [7] 365-370 (1983).
- 6) S. Zhang & A. Yamaguchi, J. Ceram. Soc. Japan, 120 [9] 830-834 (1994).
- 7) 山口明良, 于 景坤, 耐火物, 44 [12] 700-704 (1992).
- 8) 駿河俊博, 耐火物, 46 [5] 269-276 (1994).

## 著者紹介



山口明良 (やまぐちあきら)

1964年名古屋工業大学卒業, 1977年工学博士 (名古屋大学)

東芝に勤務した後、名古屋工業大学助手、講師、助教授を経て、大学院工学研究科教授となり、2004年3月定年退職、同年4月より、岡山セラミックス技術振興財団、研究所長として勤務、現在に至る。

2004年 名古屋工業大学名誉教授

2003年 Distinguished Life Member of UNITECR

2004年 Academician of the World Academy of Ceramics

**要約**

第69回原料専門委員会（平成21年9月10日開催）

**カルシア系耐火物の耐水和性の改良**

岡山セラミックス技術振興財団 深井義大 山口明良 星山泰宏

**Improvement of Slaking Resistance for CaO Refractories**

Yoshihiro Fukai, Akira Yamaguchi and Yasuhiro Hoshiyama

**1 緒言**

CaO は、耐火物成分として優れた特性を持つが、大気中の水蒸気に晒されると容易に反応して水和するという欠点があり、耐火物としての利用が限定されている。筆者らはこれまでの検討から、CaO クリンカーの表面を  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  で被覆処理した後、黒鉛粉末中で 1200°C に焼成することによって耐水和性に優れたクリンカーを得られることを明らかにした<sup>1)</sup>。本研究では、耐水和性をさらに向上させるための最適条件について検討を進めたので報告する。

**2 試験方法**

緻密な CaO クリンカーを濃度 20mass% の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -エタノール溶液でディップコーティングした後、大気中あるいはカーボン粉末中で 1000~1600°C × 1 h 焼成した。使用するカーボン粉末には 4 種類の異なるもの A (鱗状黒鉛、純度 99%)、B (鱗状黒鉛、純度 93%)、C (鱗状黒鉛、純度 80%)、D (カーボンブラック、東洋カーボン、トーカブラック #7350F) を使用し、その影響を比較した。得られたサンプルについて、耐水和性試験、表面の X 線回析及び SEM-EDS 解析を行った。

**3 試験結果及び考察**

図1に水和性試験結果を示す。炭素粉末 A 中で焼成したサンプルは焼成温度によって耐水和性に大きな差が出るのに対し、カーボン炭素粉末 D 中で焼成したサンプルは焼成温度に関わらず耐水和性に優れていることがわかった。また、使用するカーボン粉末の純度が低い場合は十分な耐水和性を得られないことがわかった。

図2に格子定数から求めた CaO クリンカー表面における FeO の固溶量と耐水和性の関係を示す。耐水和試験において耐水和性が悪い結果となったサンプルにおける FeO の固溶量は 1mol% 以下であることが分かった。このため、十分な耐水和性を得るために 1mol% 以上の FeO を CaO 材料の表面に固溶させればよいと考えられる。

図3に炭素粉末 (A, B, C, D) 中で 1300°C × 1h 焼成した CaO クリンカー断面の微構造観察結果を示す。サンプルの表面には、多量の Fe 成分を含む Srebrodolskite ( $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) から成る第一層が生成しており、その内側には少量の Fe 成分を含む  $(\text{Ca}, \text{Fe})_0$  固溶体から成る第二層が生成していた。この固溶体の層は耐水和性が高いサンプルほど厚い傾向があることがわかった。

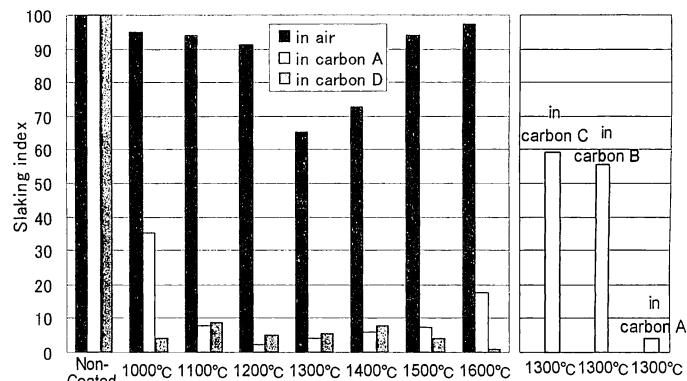


Fig.1 Slaking index of the CaO clinker coated by Fe-O.

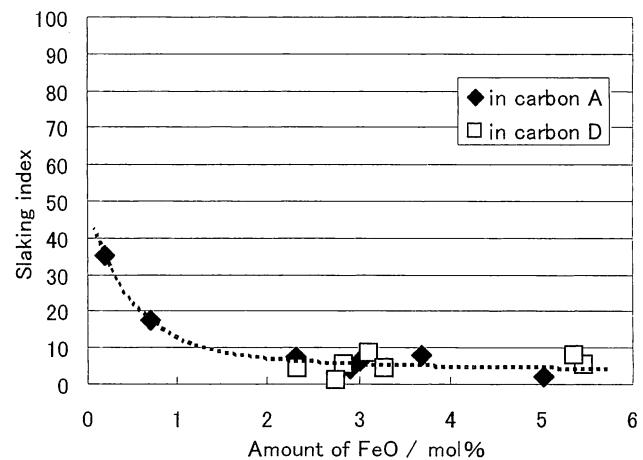


Fig.2 Relation between slaking index and amount of FeO.

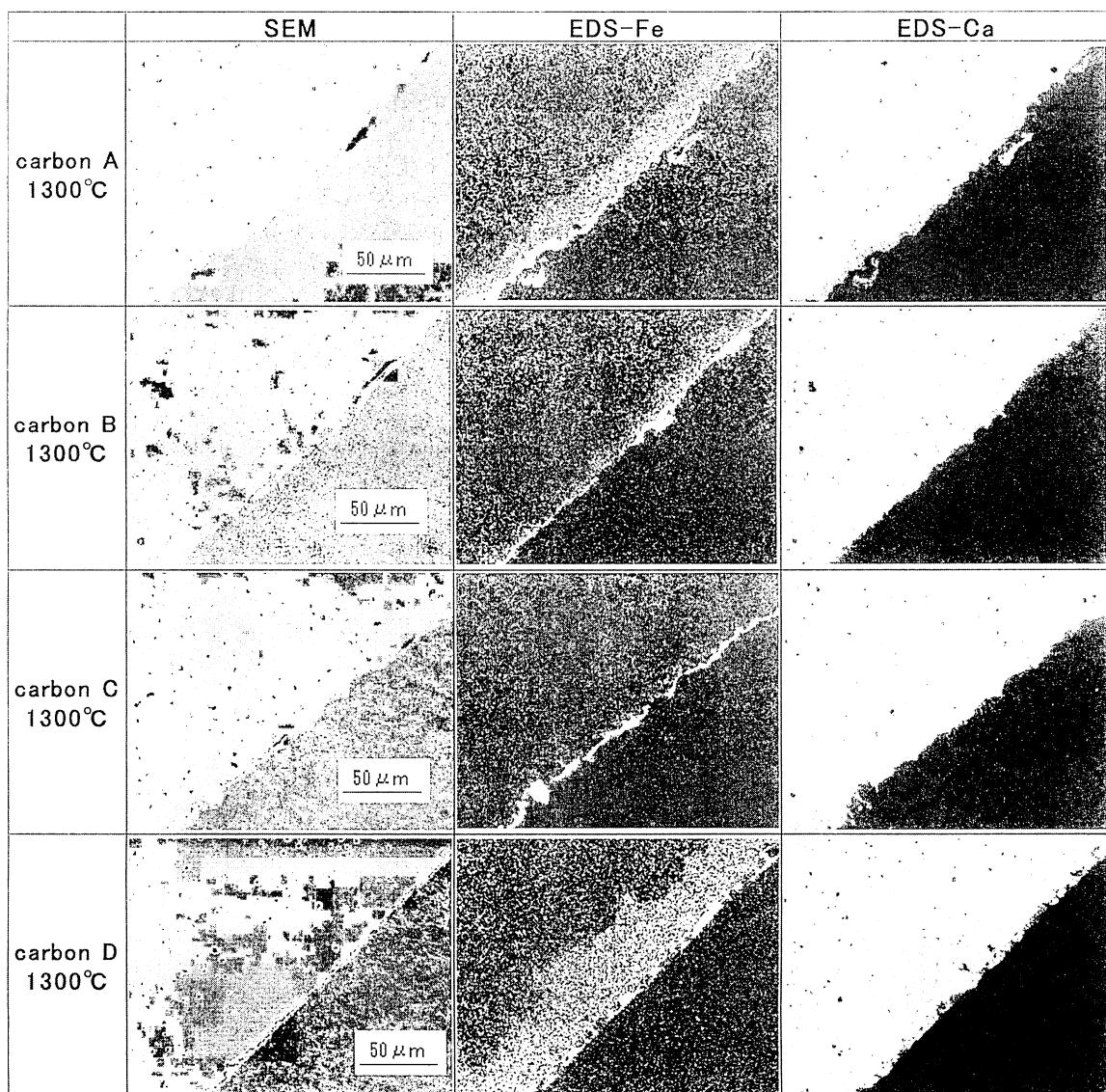


Fig.3 SEM-EDS analysis of CaO clinker heated in carbon powder.

#### 4まとめ

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ による表面被覆処理を施したCaO材料を様々な条件で焼成し、耐水和性と焼成条件の関係を調査した結果、以下のことがわかった。

- (1) 大気雰囲気中での焼成では、耐水和性の向上はほとんど認められなかった。
- (2) 炭素粉末中で焼成すると、耐水和性の向上に著しい効果が認められた。
- (3) 焼成時に使用する炭素粉末の種類によって、耐水和性に与える影響の度合いに差異が生じた。
- (4) 使用する炭素粉末は高純度のものである方が、被覆処理による耐水和性の向上効果が大きく、炭素粉末の種類及び純度が耐水和性に影響を及ぼすことがわかった。

#### 文献

- 1) 深井義大, 山口明良, 隠明寺準治, 星山泰宏, 飯田栄司; 耐火物, 61 [3] 138 (2009).

**要約**

第8回環境と耐火物研究会（平成21年11月12日開催）

**耐火物の熱伝導率測定方法と幾つかの課題**岡山セラミックス技術振興財団 朝倉秀夫, 山口明良  
元京都工芸繊維大学 林 國郎Methods of Thermal Conductivity Measurements for Refractories  
and Some Problems Accompanying their Method  
Hideo Asakura, Akira Yamaguchi and Kunio Hayashi**1 緒言**

耐火物の熱伝導率は、炉体内部に温度勾配を生じさせ、炉体への各種の影響要因となっており、また、環境面からは、炉壁からの熱損失に関する特性として重要である。そのため、その測定は、古くから行なわれてきたが、耐火物全般を対象としたJIS規格は、2007年のJIS R 2251-1～-3制定までなかった。本稿では、今回のJIS規格の概要と残された課題および最近新しい展開が見られるレーザフラッシュ法の耐火物への適用について述べる。

**2 新JIS R 2251法とその課題**

新JISは、JIS R 2251-1(直交法)、-2(平行法)及び-3(熱流法)から成る。JIS R 2251-1(直交法)は、2枚重ねの並形れんが間に熱電対を溶接した熱線を配置し、熱線に通電・加熱して、熱線近傍の温度( $\theta$ )と対数時間( $\log t$ )曲線を求め、 $\theta$ - $\log t$ 線の直線区間における時間 $t_1$ と $t_2$ における温度 $\theta_1$ と $\theta_2$ を測ることによって、熱伝導率を測る方法で、規格中最も普及している。この方法は、熱伝導率 $10\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上への適用が測定精度面から困難な点および電導性試料に適用できない点に留意する必要がある。

なお、この試験分野にも新しい動きがある。図1に現在改正中のISO 8894-1において検討されている単線法(抵抗温度計法)の配線図を示す。熱線を交流安定化電流で加熱しながら、同時に直流電流(ここでは、100 mA)を流し、熱線の温度上昇に伴って起こる電圧上昇を金属抵抗温度計の原理で測定して温度として求めるもので、熱線に熱電対

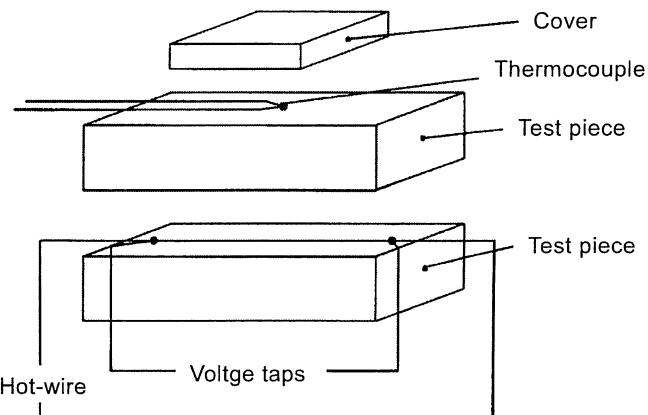


Fig.1 Location of measuring circuit for resistance thermometer technique (Single wire method).

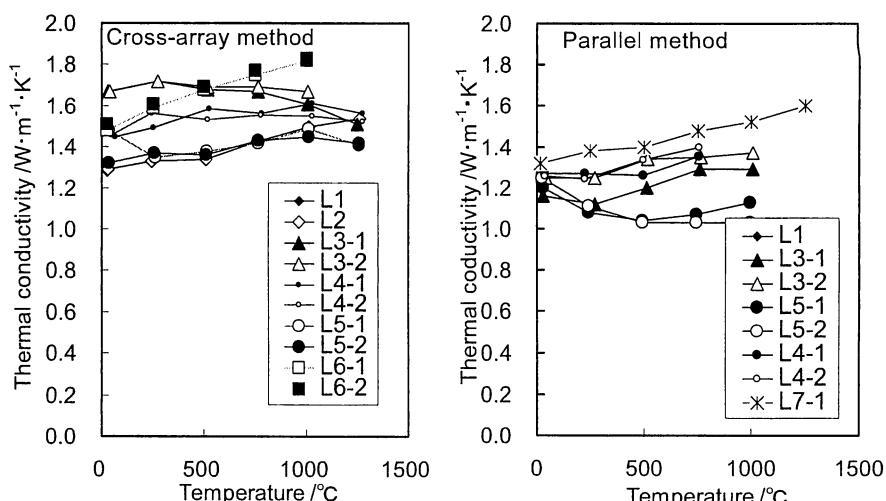


Fig.2 Results of round robin test for fireclay brick C002.

を施さないで良いだけ現行法よりも熱線への白金配線の単純化が図れる利点がある。この方法は、欧米豪等で広く普及し、今や世界の標準となろうとしている。我が国としても検討して行かなければならぬ課題と思われる。

JIS R 2251-2（平行法）は、直交法と同様に熱線を加熱して、熱線から一定距離（15 mm）離れた点の温度上昇を測定して熱伝導率を求める方法で、直交法より広い  $25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  までの熱伝導率が測定できる特徴を持つ。図2にJIS制定時に用いた共通試料による共同実験結果を示す。結果から、方法内所間差が  $0.3 \sim 0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  と大きく、方法間の偏り（直交法>平行法）も  $0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  程度あることが判った。熱伝導率測定値を扱う上で、このような実態も考慮する必要があると共に、将来的には、標準物質の整備などの信頼性向上策も考えて行く必要があるように思われる。

JIS R 2251-3（熱流法）は、直交法と平行法が適用できない導電性試料を対象に制定された。この方法は、前述2法が非定常法であるのに対して、定常法であるため得られる熱伝導率は、測定温度  $\theta_a$  と温度  $\theta_b$  の平均温度  $(\theta_a + \theta_b)/2$  の値となるので、温度と共に熱伝導率が二次曲線的に増減するような試料においては、厳密には、定常法と非定常法のデータが異なることで注意する必要がある。この方法で測定可能な熱伝導率は、 $700^\circ\text{C}$ 以下のものである。

### 3 レーザフラッシュ法とその課題

レーザフラッシュ法での熱伝導率  $\lambda$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) は、上述の JIS 法と異なり、試験片表面にレーザパルスを照射したときの試験片裏面の温度上昇曲線から熱拡散率  $\alpha$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) と比熱容量  $c$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) を求め、 $\lambda = \alpha \cdot c \cdot \rho$  の関係式 [ $\rho$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) は密度] から計算によって求められる。

従来、レーザフラッシュ法では、 $\phi 10 \times 3 \text{ mm}$ （容積  $0.24 \text{ cm}^3$ ）程度の試験片を用いて熱伝導率を測定してきたことから、不均質体の耐火物への適用が問題視されていた。しかし、近年  $\phi 25.4 \times 10 \text{ mm}$  ( $5.1 \text{ cm}^3$ ) と従来の 20 倍以上大きな試験片を測定可能な装置が市販されるようになっている。表1にこの装置での MgO-C れんがの熱伝導率測定例<sup>1)</sup>を示す。今日では、パソコンや電子機器の発展によってレーザフラッシュ法も測定装置及び測定技術共に大きく進展しており、今後、これら技術の耐火物への応用も考えて行かなければならないものと思われる。

**Table 1 Results of reproducibility test for MgO-C brick<sup>1)</sup>**

		Thickness mm	Density $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Thermal diffusivity $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Specific heat $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Thermal conductivity $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Test piece No.	$X_1$	10.44	2.878	9.95	0.891	25.5
	$X_2$	10.43	2.893	9.83	0.879	25.0
	$X_3$	10.22	2.908	9.75	0.890	25.2
	$X_4$	10.43	2.896	9.70	0.901	25.3
Average		10.38	2.904	9.81	0.890	25.2
SD		0.11	0.012	0.11	0.009	0.2
RSD /%		1.0	0.4	1.1	1.0	1

Note: The tests were carried out at room temperature ( $26^\circ\text{C}$ ). Four individual tests were made and separately evaluated.

### 5 結言

2007年、耐火物の熱伝導率のJIS試験方法が制定された。公定法は、試験・測定業務に携わる者にとって、日々の業務の裏付けとなるものである。その意味で、今回のJISの制定が試験・測定業務に従事する者にとっての福音になったなら喜ばしい。なお、単線法及びレーザフラッシュ法の公定法化と熱伝導率標準物質の整備は、今後の大きな課題ではないかと思われる。

### 文献

- 1) NETZSCH 社製 LFA457 関連資料 [ブルカー・エイエックスエス(株)提供] .

## けい石れんがの基本と微構造

山口明良

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

### Fundamentals and Microstructure of Silica Brick

Akira Yamaguchi

Director of Okayama Ceramics Research Foundation Research Laboratory

1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

#### 1 まえがき

けい石れんがは、最も古くに開発された耐火物の一つであり、今では $\text{SiO}_2$ の持てる特性を十分に發揮させている優れた耐火物となっている。ガラス溶解溶炉の天井れんが、製鋼炉のコクス炉などに、10~30年の長期間に亘って使用されるようになっている。皮肉なことに、あまりにも長期間使用されるが故に、需要量は減少し、日本ではほとんど製造されなくなっている。

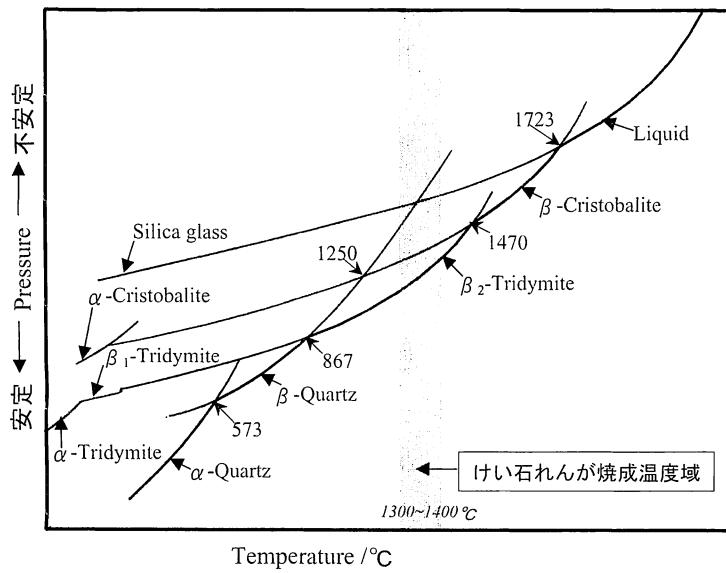
しかしながら、“耐火物の望ましい在り方”という視点から、けい石れんがには学ぶべきことが多く、今後の新しい耐火物の開発に際して、多くの参考となることがあると考えられ、同時に、優れたけい石れんがに見られる基本的技術の伝承のためにも重要と考え、ここにけい石れんがの基本をまとめた。

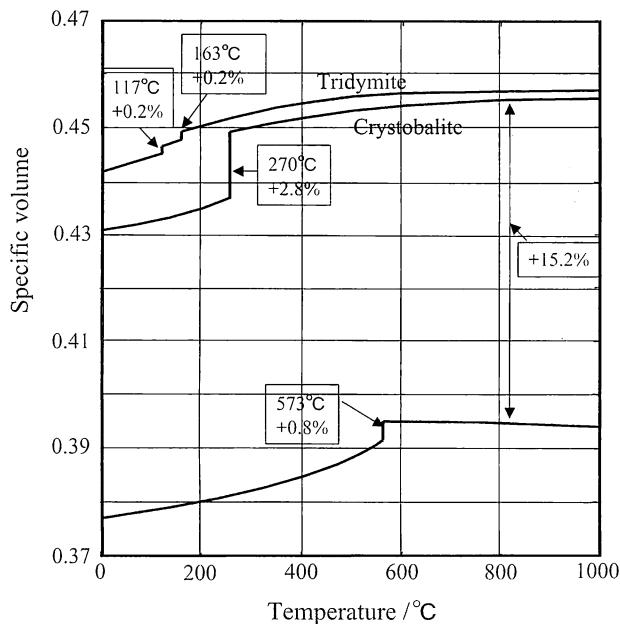
#### 2 $\text{SiO}_2$ の結晶学的特性

$\text{SiO}_2$ は、 $\alpha$ -、 $\beta$ -クオルツ、 $\alpha$ -、 $\beta_1$ -、 $\beta_2$ -トリジマイト、 $\alpha$ -、 $\beta$ -クリストバライトと、多くの多形（変態）を有する。図1は、 $\text{SiO}_2$ 多形間の安定関係を温度に対して示したものである（横軸に温度、縦軸には安定性の指標として、

揮発する気相の平衡分圧を示す。分圧の低いものほど安定である）。安定性から見れば、常温から573°Cまでは $\alpha$ -クオルツ（低温型石英）が、573°C~867°Cで $\beta$ -クオルツ（高温型クオルツ）、867°C~1470°Cで、 $\beta_2$ -トリジマイト、1470°C~1723°Cで $\beta$ -クリストバライト、1723°C以上で融液となる。しかしながら、クオルツ $\rightleftharpoons$ トリジマイト $\rightleftharpoons$ クリストバライト間の転移は、遲鈍型（編成変）転移と呼ばれ、転移は遅くしかも起こり難い。一方、クオルツ、トリジマイト、クリストバライトの夫々には、低温型（ $\alpha$ 型）と高温型（ $\beta$ 型）+トリジマイトには、 $\beta_1$ -と $\beta_2$ -の二つの高温型 $\downarrow$ があり、これら $\alpha$ 型 $\rightleftharpoons$  $\beta$ 型転移は、変位の転移と呼ばれ、迅速に容易に生じる。

けい石れんがの原料となる天然 $\alpha$ -クオルツを加熱すると、573°Cでの $\beta$ -クオルツへの転移は迅速に生じるが、867°Cでの $\beta_2$ -トリジマイトへの転移は遲鈍型であり、実質的には、ほとんど生じることない。加熱を続けると、トリジマイトへ転移しなかった $\beta$ -クオルツは、1250°C付近で、 $\beta$ -クリストバライトへ転移する。さらに1400°C程度まで加熱し、その後冷却すると、一部はクオルツに転移し、常

図1  $\text{SiO}_2$ の多形の温度に対する安定関係

図2  $\text{SiO}_2$ の温度に対する比容積変化

温では、 $\alpha$ -クリストバライトと $\alpha$ -クオルツの混合物になる。仮に、けい石のみを原料として製造すると、れんが中にクオルツが残存し易く、この耐火物を使用すると、使用中にクオルツからクリストバライトの転移が生じ、図2<sup>1)</sup>の多形間の膨張の変化から分かるように、大きな膨張により亀裂崩壊の要因となる。したがって、可能な限り、製造時にクオルツを転移させてクリストバライトあるいはトリ

ジマイトとして安定化させておくことが必要である。

### 3 けい石れんがの製造

けい石れんがの製造に際しては、クリストバライトあるいはトリジマイトとして安定化させるため、クオルツ原料に $\text{CaO}$ として2~3 mass%程度になるように石灰が、あるいは/同時に、少量のソーダ灰が添加されて、1400°C附近で長時間加熱され製造される。

$\text{CaO}$ あるいはアルカリを混合した場合、図3の $\text{SiO}_2$ —アルカリ酸化物系の状態図<sup>2)</sup>から分かるように、トリジマイトが安定化されることが知られている。実際に、少量の $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ を含有するけい石れんがを分析すると、表1(筆者の研究結果)に示されるように、クリストバライトはほとんど他成分を含まないが、トリジマイトには、 $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ が含まれており、トリジマイトとして安定化されている。(厳密には、トリジマイトに固溶したものなのか、あるいはトリジマイト結晶粒間に存在するガラス成分なのかは定かでない)。

一般的に、焼結助剤あるいは構成結晶の安定化剤として、他成分を添加する場合があるが、焼結させる目的に適っているとしても、熱間荷重軟化温度の低下や熱間強度の低下がもたらされる場合がある。そうならないようするために、図4に微構造の模式図を示したような、低融点組成物が、固相に取り囲まれた状態であることが重要である。

けい石れんがの製造に際して、 $\text{CaO}$ の添加によって、そのような微構造にすることが可能となった。その理由を次

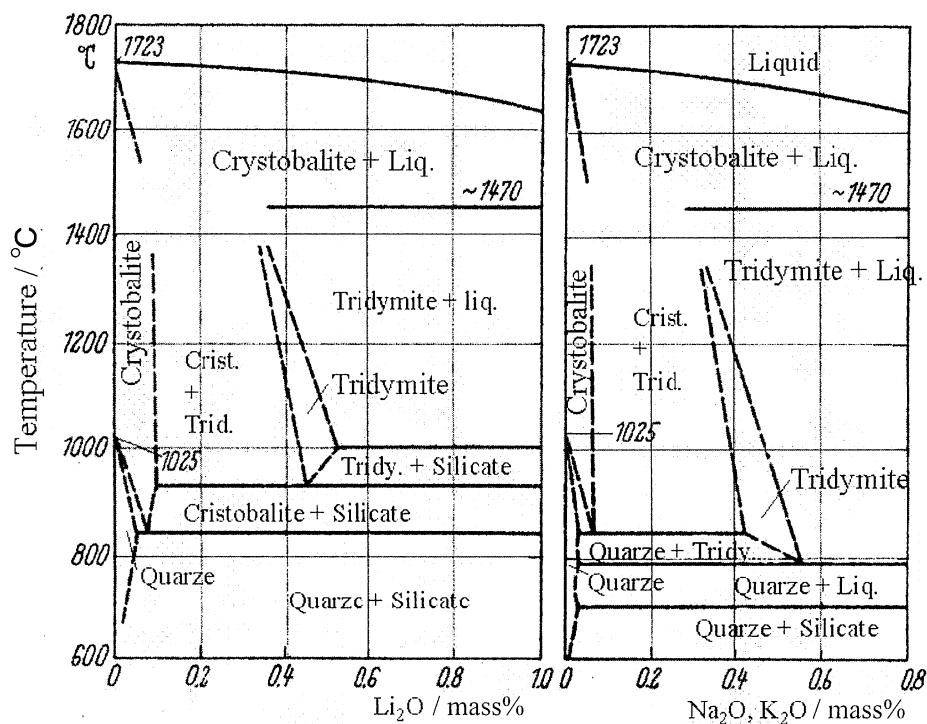
図3  $\text{SiO}_2$ -Alkaline oxide系相平衡状態図

表1 けい石れんが中の結晶相の組成

	使用前			使用後	
	クリストバライト	トリジマイト	クオルツ	クリストバライト (1470°C以上域)	トリジマイト (1470°C以下域)
SiO <sub>2</sub>	99.43	97.17	99.64	99.60	97.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.14	-	tr	0.17
CaO	0.01	1.90	-	0.04	2.05
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.04	-	0.15	0.21
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0.01	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.21	-	tr	0.11
Total	99.45	99.46	99.64	99.80	99.93

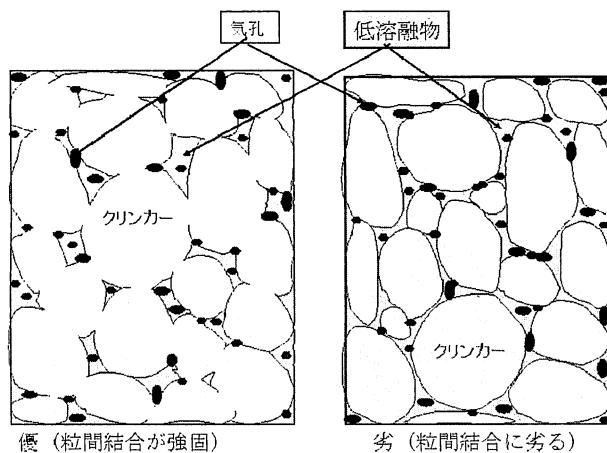


図4 耐火物組織の模式図

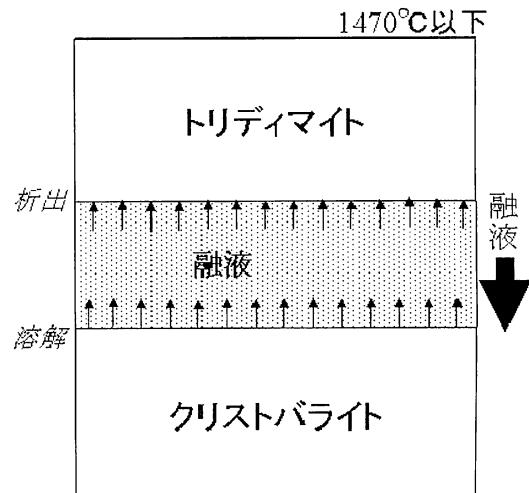


図5 けい石れんがの焼結時における“溶解一析出反応”的模式図

に述べる。

#### 4 けい石れんがの焼結機構

けい石れんがの焼結は，“溶解一析出反応”によって進行する。はじめに、溶解一析出機構による焼結機構について、図5に基づいて説明する。

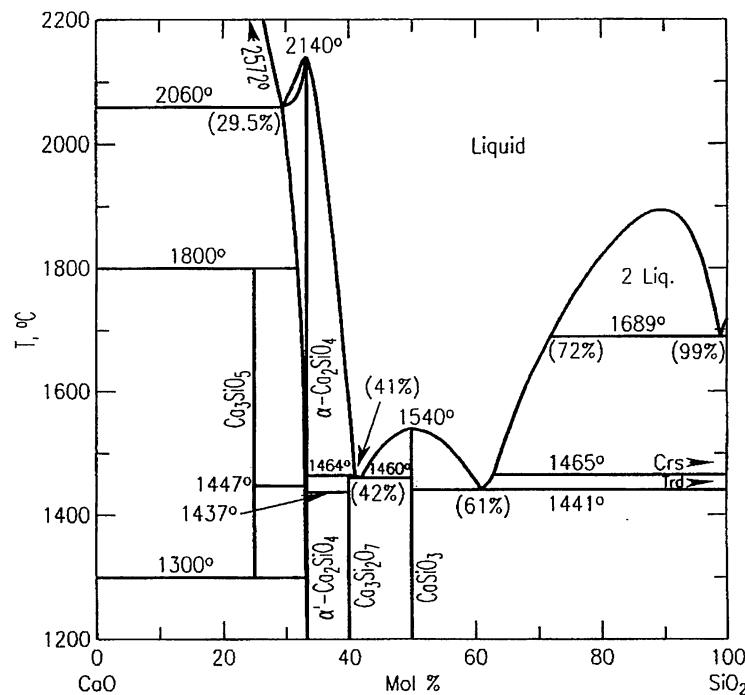
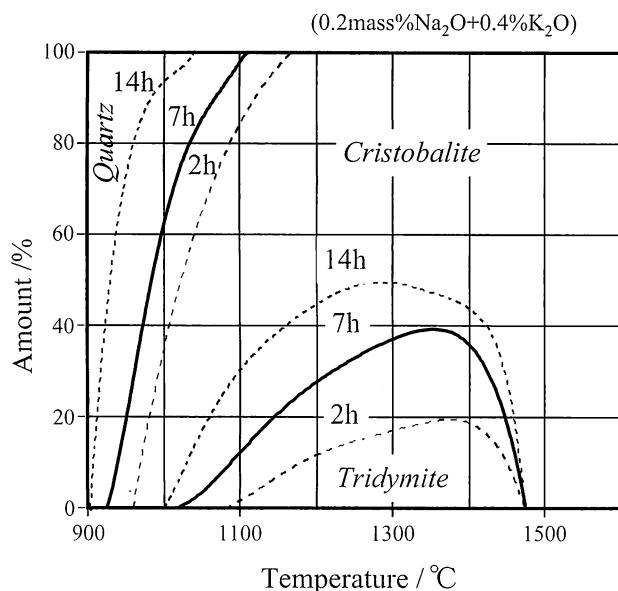
SiO<sub>2</sub>にCaOが添加されて加熱されると、図6のCaO-SiO<sub>2</sub>系相平衡状態図<sup>3)</sup>によると、1441°Cから融液が生じることになる。しかし、シリカ天然原料には他の不純物が含まれる場合が多く、1400°Cでも融液が生じることになる。製造時に約1400°Cで焼成されるが、この融液に周囲のクリストバライトが溶け込みSiO<sub>2</sub>成分で飽和となっている。この融液をクリストバライトとトリジマイトが挟んでいる図5の状態を想定して考えてみる。867~1470°Cでは、トリジマイトの方が安定であるので(図1)、SiO<sub>2</sub>で飽和となったこの融液からトリジマイトが析出することになる。そうすると、融液中のSiO<sub>2</sub>がやや不飽和になり、不安定なクリストバライトが融液に溶解することになる。再度飽和になると、安定なトリジマイトが析出する。このように、クリストバライトの溶解とトリジマイトの析出が交互に繰り返されてトリジマイト結晶が成長することになる。トリジ

マイト結晶の成長とともに、融液はトリジマイト結晶粒間に取り残されるようになる。この焼結機構は、トリジマイトとクリストバライトの僅かなエネルギー差によって生じるものであり、相当の長時間を要する。図7<sup>2)</sup>は、SiO<sub>2</sub>に(0.2%Na<sub>2</sub>O+0.4mass%K<sub>2</sub>O)を添加し、900~1600°Cの種々の温度での加熱時間に伴うトリジマイト生成量を求めたものであるが、1300~1400°Cで加熱した場合にトリジマイト生成量の多いことを示している。

焼結助剤として、CaOが使用されるのは、上述した理由以外に、次のような理由がある。CaOが3 mass%添加されたとして、図6のSiO<sub>2</sub>-CaO系相平衡状態図から液相量を読み取ると、1441(+)-°Cで8 mass%の液相が生じるが、温度上昇による液相量の増加は少なく、1689(-)-°Cで11 mass%に過ぎず、液相による耐火物の特性を損なうことがほとんどない。したがって、けい石れんがは、1600~1650°C程度まで使用できる。

#### 5 けい石れんがの微構造

図8に、上述の溶解一析出反応によって焼結したけい石

図 6  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系相平衡状態図図 7  $(0.2\% \text{Na}_2\text{O} + 0.4\% \text{K}_2\text{O} \text{mass}\%)$  添加  $\text{SiO}_2$  の多形の変化

れんがの微構造を示す。 $\text{CaO}$ や $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ などが混合していると、溶解一析出反応機構によって、トリジマイト結晶が順次成長し、トリジマイト結晶粒間に融液が取り残され、低融組成物（一般にガラス質）や気孔が孤立化することになる。

図9は、コークス炉で28年使用されたけい石れんがの微構造を示す。使用前のれんが組織と比較して、同一れんがと見られないほどに顕著な変化が認められる。クオルツと

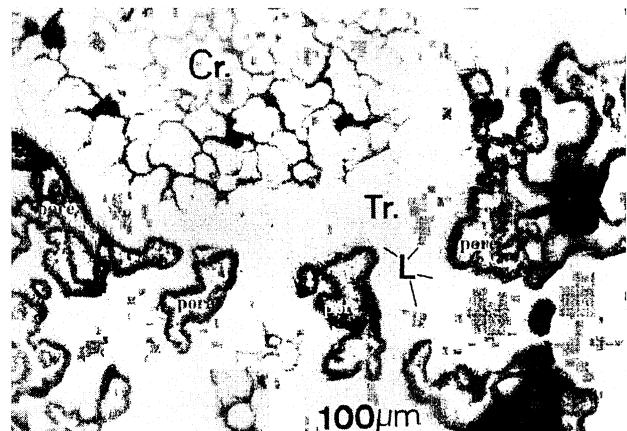


図 8 使用前けい石れんがの微構造

クリストバライトは存在せず、結晶相としてはすべてトリジマイトとなり、低融点組成物（ガラス質）と気孔はトリジマイト結晶に取り囲まれている。これは28年間の長期に亘る使用を通して、溶解一析出反応によるトリジマイト結晶の析出と結晶成長が続いた結果であり、通常のけい石れんがの製造法あるいは実験によって得ることが不可能、と言えるほどの微構造となっている。

## 6 あとがき

けい石れんがは、主要な耐火物構成酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) の中で、最も低い融点 ( $1723^\circ\text{C}$ ) にかかわらず、熱間荷重軟化温度は高く、 $1600\sim1650^\circ\text{C}$ 程度まで使用が可能であり、ガラス溶解窯の天井

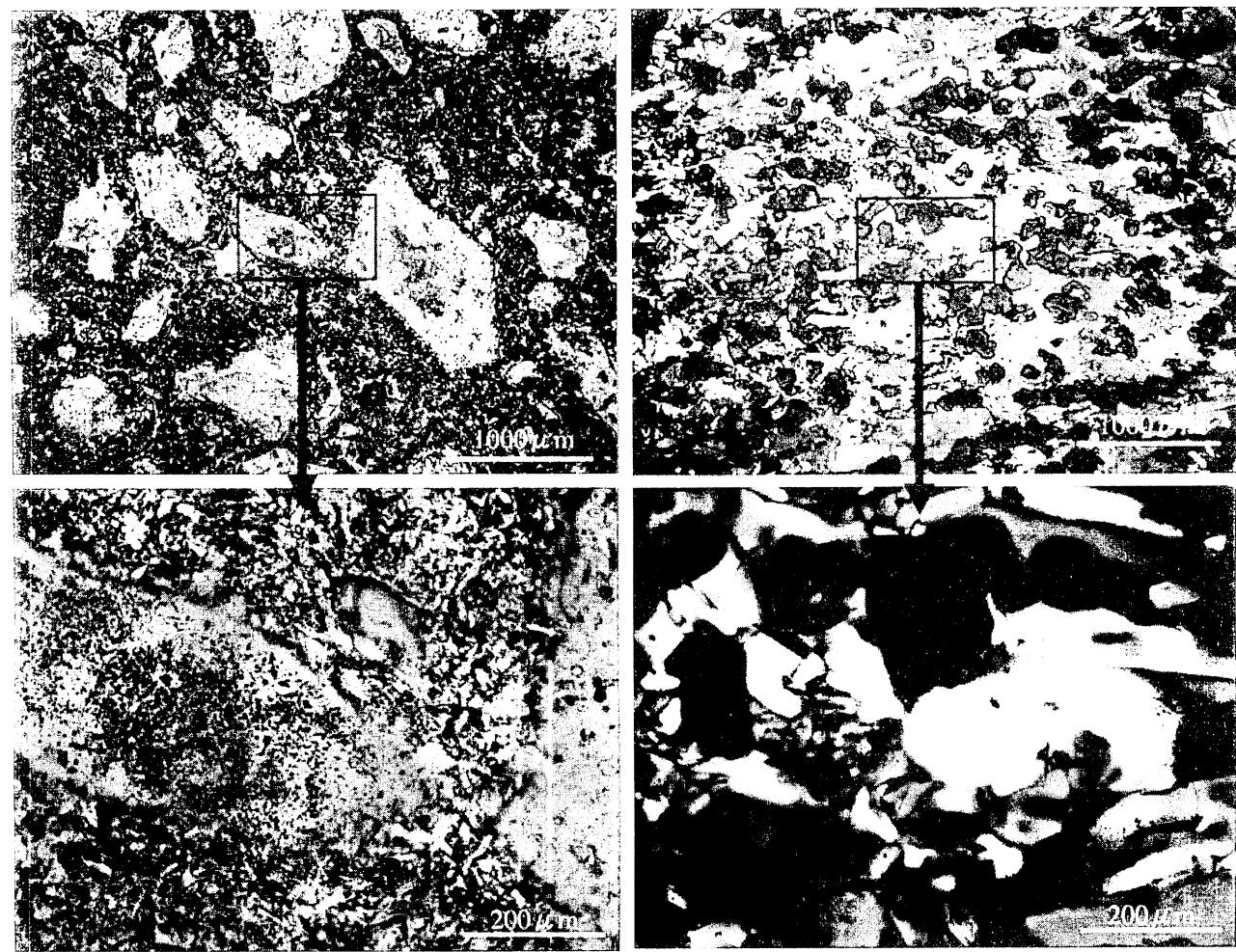


図9 使用前および28年使用後けい石れんがの微構造

用、製鉄プロセスでのコークス焼や熱風炉用に、10~30年間と極めて長期間に亘って使用される優れた耐火物となっている。このように優れた特性をもたらす理由を本稿で概説した。それは、添加されるアルカリ土類やアルカリが焼結を促進するだけでなく、それらから成る低融組成物や気孔がトリジマイト粒間に閉じ込められた微構造になり、特性に悪影響をもたらさないところにある。それは、溶解一析出反応による焼結機構によるものである。このような微構造の在り方は、今後の酸化物耐火物の改良や開発に際し

て、示唆を与えるものと考えられる。

#### 文献

- 1) Horst Scholze : Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, Springer - Verger (1968) p.163.
- 2) ibid, p.167, p.169.
- 3) Robert S. Roth : Phase Equilibria Diagrams vol. XIII, Fig. 10358, (2001).

## 特集 耐火物の内部変化挙動

# 使用中に生じる 耐火物の微構造変化

Microstructure Change of the Refractories during Using  
**Key-words** : Refractories, Microstructure, Carbon-containing  
 refractory, Silica brick, Chrome-alumina brick.

## 山口 明良

Akira YAMAGUCHI  
 (Okayama Ceramics Research Foundation)

### 1. はじめに

耐火物は、高温で長時間使用され、しかもスラグなどからの液相や気相の侵入に遭遇し、微構造にさまざまな変化を受け、合わせて特性も変化する。

炭素含有耐火物にあっては、AlやSiCなどの添加される非酸化物が、共存する炭素、外部から浸透する酸素、反応で発生するCO(g)、さらに骨材酸化物と反応する。その反応を通じて、耐火物の微構造や特性が変化し、酸化防止などの有用な効果がもたらされる。

他方、酸化物耐火物にあっては、使用中に外部から侵入するスラグなどと耐火物成分との反応が、損傷をもたらすという負の面も多いが、他方、耐火物を優れた特性に変化させ、より強化するという正的一面もある。

これら使用中に生じる耐火物内に起こる反応を解析し、その反応を耐火物の強化あるいは自己修復に寄与させるようにすることも、耐火物の発展には極めて有効な方法の1つと考えられる。

本稿では、耐火物に生じる反応や変化の例を取り上げて概説し、これらの反応や変化をどのように活用するか考えてみたい。

### 2. 炭素含有耐火物における添加物の挙動と効果

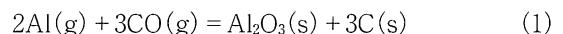
炭素含有耐火物には、Alのような金属、SiCのような炭化物などの非酸化物が、炭素の酸化防止を主目的に添加されている。添加された非酸化物は、使用中に、共存する黒鉛、CO(g)、酸化物（骨材）などと反応することによって効果を發揮し、使用中に変化することを前提とした素材である。最良の効果を発揮させためには、使用条件に応じた添加物の種類を選択し、その量と粒径さらに耐火物中における分布状態を

制御することが必要である。それを確立するための基礎として、非酸化物が、どのような挙動をとり、どのような効果をもたらすのかを理解しておく必要がある。本項では、炭素含有耐火物における代表的な例として、MgO-C系耐火物に添加されたAl金属粉末と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系耐火物に添加されたSiCとを取り上げ、その挙動と効果を概観する。両者を十分理解することによって、添加された他の非酸化物についての挙動と効果をよりよく推察できるであろう。

#### [内部変化一例 1] MgO-C系耐火物に添加されたAl金属粉末の挙動と効果

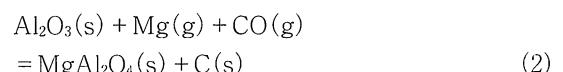
炭素含有耐火物にAlの添加が試みられた当初は、660°Cの融点であるAlが、耐火物構成物として用いられることに、奇異に感じた研究者が少なからずいた。その効果が解明されるにしたがって、Alは、炭素含有耐火物内の環境下で、種々の反応を起し、最終的にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へ移行する変化過程で、有効な影響を及ぼすことが明らかになってきた。

Al粒は、最初の加熱に際し、融点の約660°C付近から周囲の黒鉛との反応が顕著となり、粒表面からAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>を生成し始める。Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>が約20μmの厚さになると、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>の融点が2200°Cであるため、固相のAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>を通してのAlとCの相互拡散は極めて遅くなる。そしてAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>層に取り囲まれた内部のAl融液からは、Al粒の変化過程を示す図1の模式図のように、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>層の亀裂を通して、主にAl(g)として粒外部への拡散が生じ始める（図1中のX点）。周囲のCO(g)分圧の高い部位（耐火物表面付近）へ拡散したAl(g)（図1のY点）は、次の(1)式の反応によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として凝縮する。



|Al(l)が存在している部位(X点)からのAl(g)分圧が、近似的に0.1MPaのCO(g)雰囲気下にある耐火物表面付近(Y点)に拡散すると、Al(g)の平衡分圧が下がるため、Al(g)分圧を下げる(1)式の反応が生じることになる。|

凝縮したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、MgO(s)と接触する部位にあっては、反応によってMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s)を生成することになる。MgO(s)と接触しない部位に凝縮したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、MgO(s)とC(s)との反応によって発生したMg(g)と、次の(2)式の反応によって、スピネルを形成する。



いずれにしても、スピネルの生成は、体積膨張をもたらすので、耐火物組織の緻密化をもたらし、酸化損

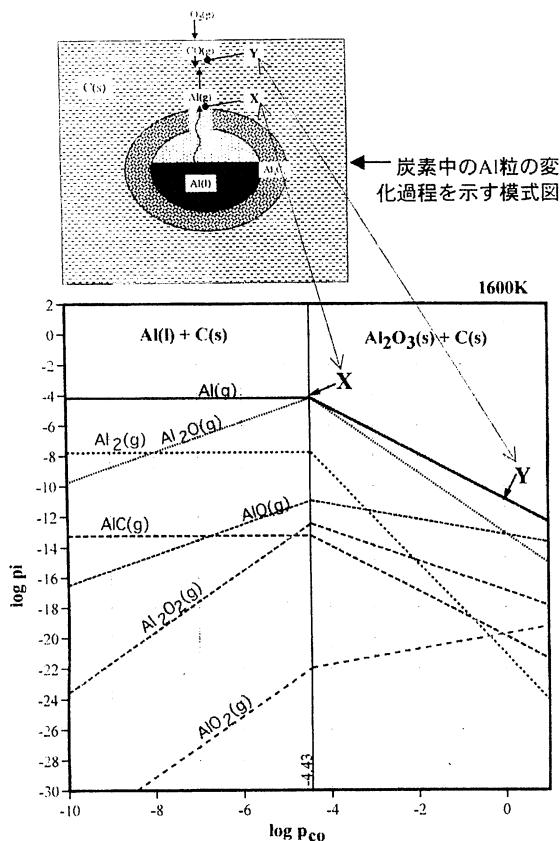


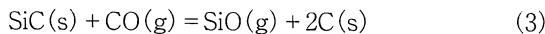
図1 炭素粉末中のAl粒の変化

傷、侵蝕の抑制、熱間強度の増大などに役立つことになる。

#### [内部変化一例2] $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系耐火物に添加されたSiCの挙動と効果

当初、SiCは、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系耐火物の酸化防止剤として添加されたが、その挙動が明らかになるにつれ、黒鉛の酸化防止のみならず種々の有効な働きをすることが判ってきた。SiCの変化挙動を辿りながら、それによってもたらされる効果をみてみよう。

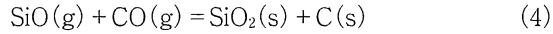
図2は、温度とCO(g)分圧に対して、SiCと $\text{SiO}_2$ の安定領域を区別したものである。耐火物内の空隙における雰囲気は、近似的に0.1MPaのCO(g)であるので<sup>2)</sup>、約1530°Cまでは $\text{SiO}_2$ が安定である。したがって、添加されたSiC粒は、1530°C以下では、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ になる(3)式の反応が生じることになる。



この反応で、SiC粒が炭素に変化し、SiCの存在した部位が炭素で埋められることになる。(3)式の反応によって、CO(g)分圧は、SiC(s)が安定となる分圧まで低下する。

同時に反応で発生した $\text{SiO}(\text{g})$ は、周囲に拡散する

が、耐火物表面付近のCO(g)分圧の高い部位に拡散すると、CO(g)と反応して(4)式により $\text{SiO}_2(\text{s})$ として凝縮することになる。



結局、(3)+(4)式から得られる、次の(5)式が生じることになる。

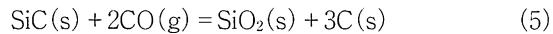
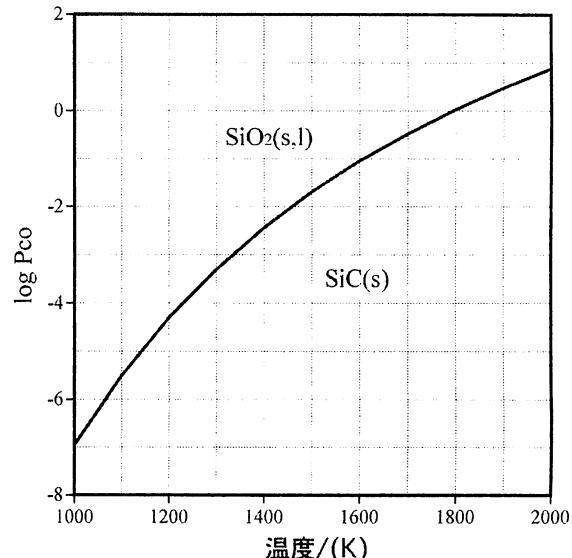
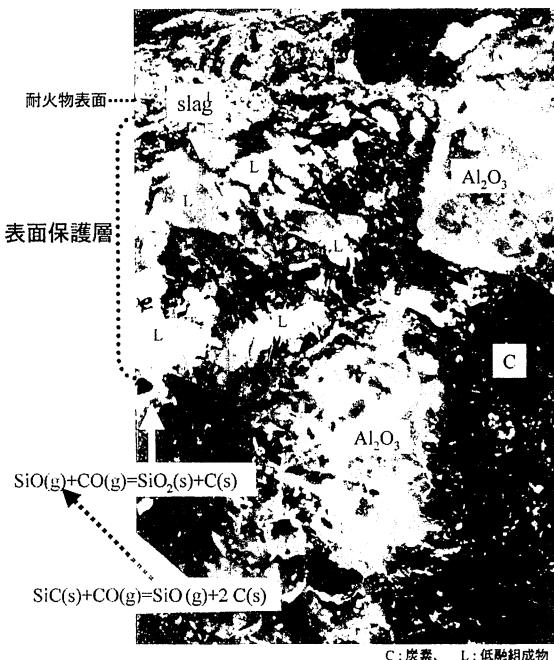


図3は、この変化が微構造にどのように影響したかを示すもので、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系耐火物の表面付近の微構造

図2 温度とCO(g)分圧に対するSiC(s)と $\text{SiO}_2(\text{s}, \text{l})$ の安定関係図3 使用後  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-SiC}$ 系耐火物の表面付近の微構造

を示す。表面付近で凝縮した  $\text{SiO}_2(s)$  は、骨材  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や侵入してきたスラグと反応し、液相となる場合には、同時に析出した炭素を取り込んで粘性の高い表面保護層を形成する。この保護層は、酸素の侵透を抑え、炭素の酸化損傷を抑制すると同時に、スラグによる侵食を抑制し、耐火物に有効な作用を及ぼすことになる。

### 3. 酸化物耐火物における内部変化

[内部変化一例 3]  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系耐火物の使用時の変化

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  は、主な耐火物構成高温酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の中で、特に耐侵食性に優れる成分である。この特徴を活かし、製鉄プロセスにおける二次精錬用耐火物としてはもちろん、現今では厳しい侵食作用を受ける廃棄物溶融炉のガス化溶融炉用の内張用耐火物などとして、使用されている。優れた耐侵食性を示すものの、反面、気化蒸発しやすいこと、スラグとの反応によって人体に有害な 6 値クロム化合物を生成しやすいなどの環境上の欠点がある。これを軽減するため、しばしば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を混合したもの、あるいは固溶体としたもの、を原料とする  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系耐火物が使用されている。

この耐火物には、使用過程中にスラグとの反応によって、耐侵食性に一層優れる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  成分に富む層が、耐火物表面付近に形成され、耐侵食性が一層高められる場合がある。

このことに関して概観してみよう<sup>3)</sup>。図 4 は、ガス化溶融炉で使用された (75mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 耐火物の表面付近の顕微鏡写真である。表面付近には、融液とともに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  成分に富む  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$  からなる結晶粒群から成る層が形成されている。このよう

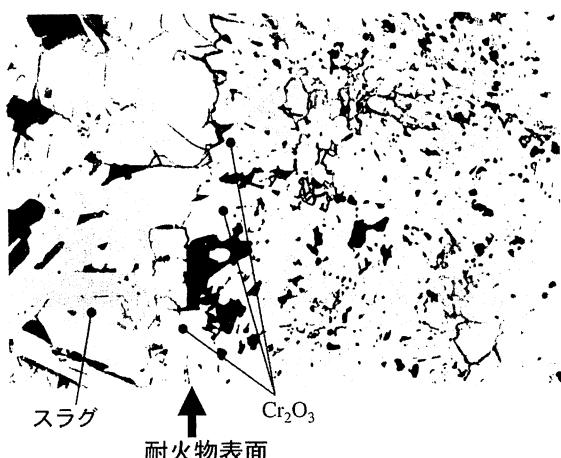


図 4 使用後  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系耐火物の表面付近の微構造

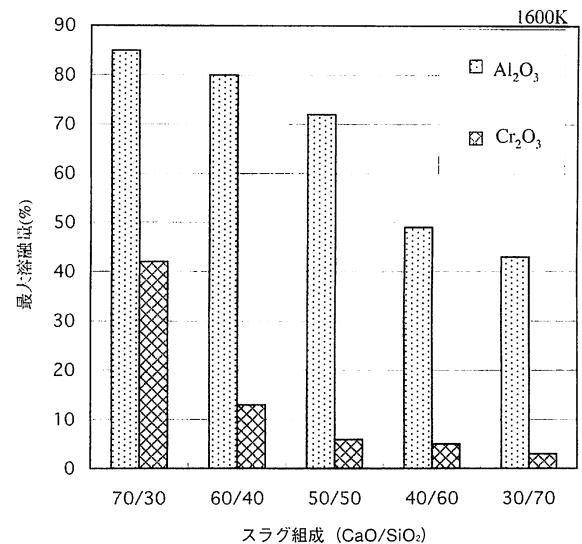


図 5  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系スラグに対する、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の最大溶解量

な層が形成されたのは、次のような理由による。

図 5 はスラグを  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  二成分系に単純化し、種々の ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) 組成比のスラグに対して、1600K で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を溶融させた場合の最大溶解量を相平衡状態図より求めたものである。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比較して、少量の溶解量で飽和となり、しかもスラグの塩基度が下がるにしたがって一層少なくなる。例えば、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 40/60$  のスラグに対して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の最大溶解量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の溶解量と比較すると、十分の一程度である。したがって、(75mass%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 耐火物がスラグの侵食作用を受けた場合、主として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がスラグ中に溶解することになり、結果として、耐火物表面付近に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  成分に富む  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$  粒からなる層が形成される。しかも、使用期間が長くなるにしたがって、その層の厚さが増し、より耐食性に優れたものになる。

[内部変化一例 4] けい石れんがの微構造の在り方、焼成時と使用時の変化

けい石れんがは、主にガラス溶解炉の天井れんが、あるいは、製鐵プロセス等で使用されるコークス炉、熱風炉用の耐火物として、使用されている。

この耐火物は、石英原料に焼結剤として石灰が添加されて、 $\beta_2$ -トリジマイト安定温度域 ( $\text{SiO}_2$  には多くの多形があり、870 °C ~ 1470°C で  $\beta_2$ -トリジマイトが安定) の 1400°C 付近の一定温度で長時間の焼成によって製造される<sup>4)</sup>。

石英が加熱されると、 $\beta$ -石英から  $\beta_2$ -トリジマイトへの 867°C での転移は、極めて遅くほとんど転移し

ない。さらに加熱が続くと約1200°C以上で $\beta$ -石英が $\beta$ -クリストバライトに転移する。さらに加熱し1400°Cになると、添加したCaOやアルカリが共存すると、それを介して $\beta$ -クリストバライトから $\beta_2$ -トリジマイトへの転移が生じる。しかしこの転移速度は遅いので、約1400°Cの一定温度で長時間加熱され、 $\beta_2$ -トリジマイト結晶成長させるべく焼成される。この場合に、 $\beta_2$ -トリジマイトは次のような機構で成長する。まず、添加されたCaO、共存する不純物成分および $\beta$ -クリストバライトが反応し、融液を形成する。融液はSiO<sub>2</sub>成分で飽和となっており、この融液の周囲は $\beta$ -クリストバライトである。しかしながら、この焼成温度の1400°Cでは、 $\beta_2$ -トリジマイトが安定であるため、SiO<sub>2</sub>成分で飽和となった融液から $\beta_2$ -トリジマイトが析出することになる。この析出によって、融液中のSiO<sub>2</sub>成分がやや不足すると、周囲の $\beta$ -クリストバライトが融液に溶解することになる。このように、融液を介して $\beta_2$ -トリジマイトの析出と $\beta$ -クリストバライトの溶解、すなわち溶解—析出反応が繰り返されて、 $\beta_2$ -トリジマイトの析出量が増し、それに伴って $\beta_2$ -トリジマイトの結晶成長が続くことになる。

融液は $\beta_2$ -トリジマイト結晶の析出に伴って $\beta_2$ -トリジマイト結晶粒間に分散した状態で取り残され、融液存在による熱間強度を低下させるような悪影響が排除される。

以上の反応過程が製造時に進行し、 $\beta_2$ -トリジマイトが限りなく多くなる方が望ましいが、この反応は極めて遅く、実用上は、ある程度の加熱期間をもって止めざるを得ず、 $\beta$ -クリストバライトが、かなり残されているのが実情である。図6は、このようにして製造されたけい石れんがの微構造を示す。マトリックス部分および $\beta$ -クリストバライト粒の周囲から、上述の溶解—析出反応によって、 $\beta_2$ -トリジマイトに変化し、低融点組成物および空隙が $\beta_2$ -トリジマイト結晶粒間に取り囲まれるようになり、低融点組成物や空隙によってもたらされる欠点が緩和される。しかし、この反応の遅さから、 $\beta$ -クリストバライトがかなり残存することになる。残存クリストバライトは、球状で鱗状を呈しているのが特徴的である。

しかしながら、図7の28年間コークス炉で使用されたけい石れんがの微構造を観察によると、上述の反応が十分に進み、 $\beta$ -クリストバライトのすべてが、 $\beta_2$ -トリジマイトに転移しており、 $\beta_2$ -トリジマイト結晶が大きく成長しているのがわかる。しかも低融点組成物と空隙は、 $\beta_2$ -トリジマイト結晶粒間に取り囲

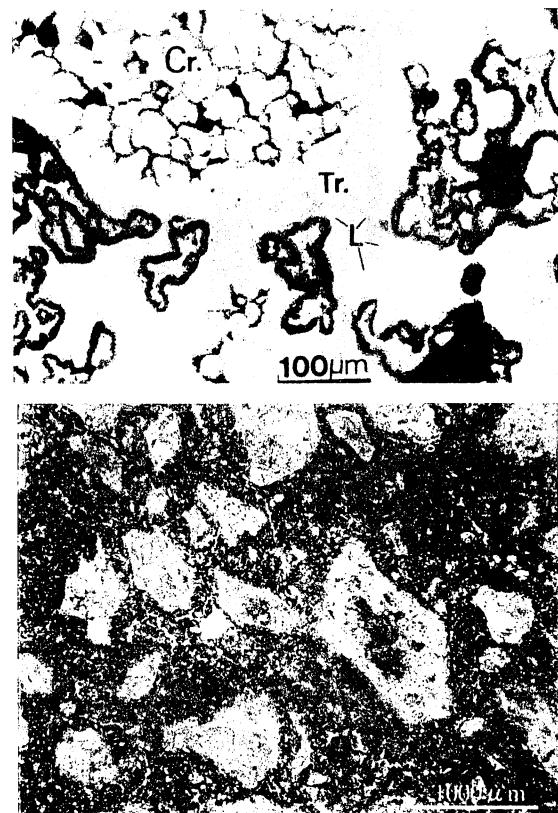


図6 未使用けい石れんがの微構造 (Cr:クリストバライト, Tr:トリジマイト, L:低融点組成物)

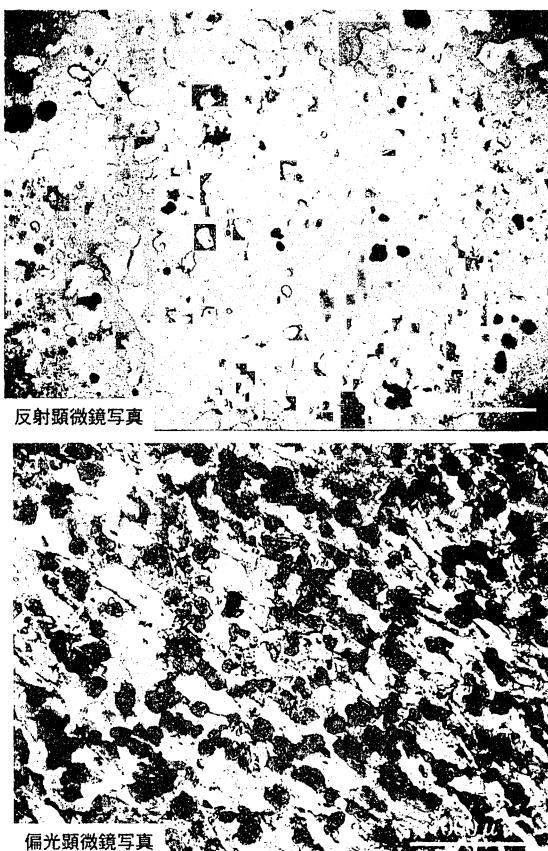


図7 使用後(コークス炉, 28年間)けい石れんがの微構造

まれており、使用前けい石れんがと異なる微構造に変化しているのが読み取れる。

なお、 $\beta$ -クリストバライトが残存する場合は、冷却中に $\alpha$ -クリストバライトに、 $\beta_2$ -トリジマイトは $\beta_1$ -トリジマイトを経て $\alpha$ -トリジマイトに転移し、常温では $\alpha$ -クリストバライトと $\alpha$ -トリジマイトになっている。

#### [内部変化一例5] $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS)系電鋳耐火物における表面保護層の形成

AZS系電鋳耐火物は、ガラス溶融窯炉用耐火物として、極めて優れ、10年以上に亘って使用されるようになっている。ガラスには耐火物に強い侵食作用を及ぼす $\text{Na}_2\text{O}$ や $\text{CaO}$ などが含まれ、しかも1600°C前後で使用されるにもかかわらず、AZS系耐火物が、ガラス融液に対して優れた耐食性を示すのは、次のような理由による。

図8は、AZS系電鋳れんがの使用前後の微構造を示す。100～300μmの大きなコランダム結晶の間隙には極めて高粘性の長石系の非晶質相があり、これらコランダム結晶と非晶質相からなる組織上に微粒のジルコニアが点在しているような微構造を示す。製造時は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ に少量の $\text{Na}_2\text{O}$ 成分が混合され、溶融し铸造されて製造されるが、冷却過程では、まず融点の高い $\text{ZrO}_2$ が結晶化し、次いでコランダムが析出する。最後に長石系の高粘性なガラスが固化する。気孔がほとんどなく極めて緻密な組織である。

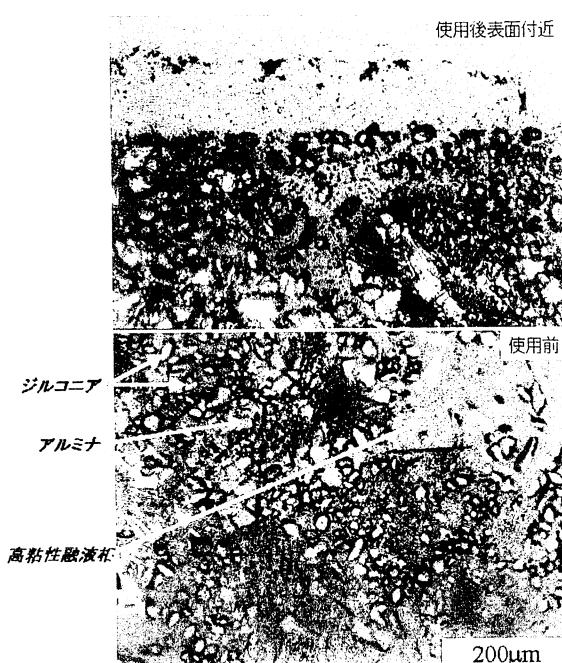


図8  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系電鋳れんがの使用前後の微構造

で、使用時にガラスの物理的浸透ではなく、主として表面よりガラス成分との反応による化学侵食を受ける。しかしながら、反応によって、表面に $\text{ZrO}_2$ 成分を含む高粘性の融液相が生成するため、耐火物表面付近は、近似的には成分的に平衡相を形成して、いわゆる保護層ともいえる層を形成するため、侵食速度は極めて遅くなると考えられる。

#### 4.まとめ

耐火物は、高温で長時間使用され、しかも外部からスラグあるいはそれから発生する気体が絶えず侵入してくるような環境下に置かれる。そのため、それらの影響によって、絶えず変化を受けざるを得ない状況下で使用される。

したがって、耐火物の製造に際しては、この変化を勘案して材料設計することが重要となってくる。本稿は、使用中の変化を例示し説明したが、いくつかを使用を通して、自己修復されたり強化されることのあることが理解された。今後、さらに種々の変化機構を解析し、それに基づいた耐火物を設計することを繰り返すことにより、長期間安定に使用できる優れた耐火物の開発に繋がるものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 山口明良, 耐火物, 61 [9] 1～5 (2009).
- 2) 山口明良, 耐火物, 38 [4] 232-241 (1986).
- 3) 山口明良, 耐火物, 57 [6] 316-320 (2005).
- 4) 山口明良, 耐火物, 38 [6] 366-374 (1986).

#### 筆者紹介



山口 明良 (やまぐち あきら)

2004年名古屋工業大学定年退職、名古屋工業大学名誉教授、Academician of the World Academy of Ceramics, Distinguished Life Member of UNITEC、岡山セラミックス技術振興財団研究所所長、現在に至る。

## 特集 耐火物の内部変化挙動

# 炭素含有耐火物の特性に与える微構造の影響

Influence of Microstructure on Properties of Carbon-containing Refractory

**Key-words :** Microstructure, Al-additive, MgO-C brick, Densification

## 廣瀬 史典

Fuminori HIROSE (Okayama Ceramics Research Foundation)

### 1. はじめに

炭素含有耐火物は酸化物と炭素の複合材料である。精錬用耐火物としては、マグネシアとカーボンの複合材料であるMgO-C系耐火物が、電気炉、転炉および二次精錬用炉材として広く使用されている。また、鋳造用耐火物として、アルミナとカーボンの複合材料であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系耐火物が、溶鋼流量の制御に用いられるプレートれんがや連続鋳造において溶鋼の酸化を防止するロングノズルおよび浸漬ノズルとして広く使用されている。

炭素含有耐火物は、炭素の高熱伝導性、低熱膨張性、溶融スラグに対する濡れ難さといった特徴を生じた、耐食性と同時に熱衝撃抵抗性に優れた材料であるが、一方、実際の使用環境下で酸化されやすいという欠点を持つ。この欠点を克服するため、金属(Al, Siなど)、合金(AlMg, AISiなど)および炭化物(SiC, B<sub>4</sub>C)などの非酸化物を酸化防止剤として耐火物に添加する方法が用いられている。

近年、清浄鋼の品質に対する炭素の影響を抑えるため、炭素量の低減化が進められており、その際、少ない炭素量でも優れた耐食性と熱衝撃抵抗性を併せ持たせる必要がある。筆者らは、炭素含有耐火物に添加される酸化防止剤の分布に注目し、優れたれんが特性を備えた微構造組織の検討を行ってきた。検討の結果、酸化防止剤の分布が熱負荷後の気孔径、生成鉱物の分布に影響を与え、強度に差を生じさせることが明らかになってきた。

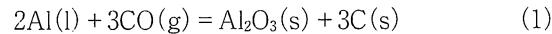
本稿では、耐火物の内部変化挙動を考慮した材質設計の一例として、炭素含有耐火物に添加される酸化防止剤の役割について述べた後、筆者の研究内容、特に

微構造の違いが熱負荷後のれんが特性に与える影響を中心に紹介する。

### 2. 酸化防止剤の役割

一般的な炭素含有耐火物であるMgO-C系耐火物はマグネシア、黒鉛、酸化防止剤(主としてAl粉末)および結合剤(液体フェノール樹脂)で構成される。その微構造は、図1に示されるように、1~3mm粒径のMgO粒の間を微粉~中粒のMgO粒、黒鉛および酸化防止剤のAl粒が埋めていることで特徴づけられる。

酸化防止剤は、炭素の酸化を防ぐだけでなく、同時に熱負荷後の強度を向上させる効果を併せ持つことが知られている<sup>1)</sup>。また、酸化防止剤の種類によってはスラグに対する耐食性が向上する効果も報告されている<sup>2)</sup>。炭素含有耐火物の種類により適切な酸化防止剤を選択することは、酸化防止剤の効果を発現させる上で重要である。一般的にMgO-C系耐火物に対してはAlが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系耐火物にはSiCが酸化防止剤として添加されている。これまで、炭素含有耐火物に添加された酸化防止剤の挙動について、化学熱力学的な観点から明らかにされている<sup>3)~5)</sup>。MgO-C系耐火物を例に挙げると、添加されたAl粉末は(1)式により耐火物組織中のCO(g)をC(s)に還元することで、酸化防止剤として機能する。さらに、(1)式で生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)は耐火物内部の空隙を埋め、組織を緻密化することが知られている<sup>1)</sup>。



また、Al粒の粒径によって、高温下での強度向上の効果に差が生じることが報告されている<sup>6)</sup>。

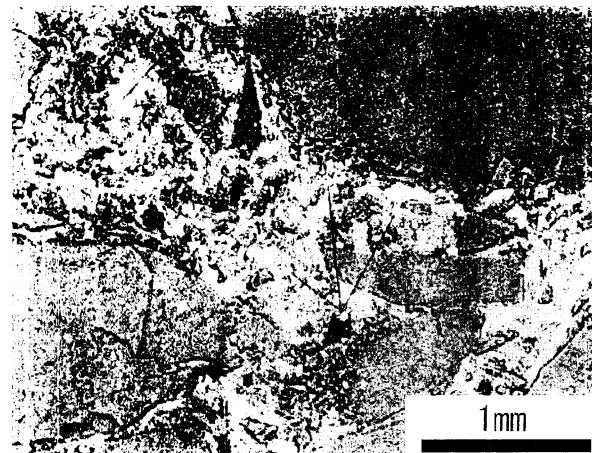


図1 一般的なMgO-Cれんがの微構造写真

### 3. れんが特性に与える微構造の影響

#### 3.1 試料作製

MgO-C 系耐火物において、Al 粒の分布がれんが特性に与える影響を明らかにするため、同じ原料構成で微構造の異なる 2 種類の MgO-C れんがを作製し、焼成後の気孔径、生成鉱物の分布および曲げ強度を比較した。表 1 に作製したれんがの原料構成を示す。なお、表中の ex.5 は電融 MgO と鱗状黒鉛を合計した重量の 5mass% の Al 粉末を添加したことを表す。一般的な MgO-C れんがは、MgO が 80 ~ 90mass%，黒鉛が 10 ~ 20mass% で構成され、微粉から粗粒の MgO 粒が使用されている。本実験では微構造の違いを明確にするため、れんがの原料構成を MgO が 50mass%，黒鉛が 50mass% とし、0.5 ~ 1mm の粒度の MgO 粒を使用した。図 2 に試料の製作プロセスを示す。微構造の異なるれんがを作製するため、混練を 2 通りの方法で行った。一方は、MgO 粒と Al 粒にフェノール樹脂を加え混練した後、黒鉛を加えさらに混練し、成形、乾燥を行い試料とした。他方は、MgO 粒にフェノール樹脂を加え混練した後、黒鉛、Al 粒の順に加えさらに混練し、成形、乾燥を経て試料とした。図 3 に作製した MgO-C れんがの微構造を示す。(a) の微構造は輝度の高い Al 粒の多くが MgO

表 1 MgO-C れんが試料の構成 [mass%]

電融 MgO (0.5 ~ 1mm)	50
鱗状黒鉛 (<0.15mm)	50
Al 粉末 (<45)	ex.5
液体フェノール樹脂	ex.6
ヘキサメチレンテトラミン	ex.0.6

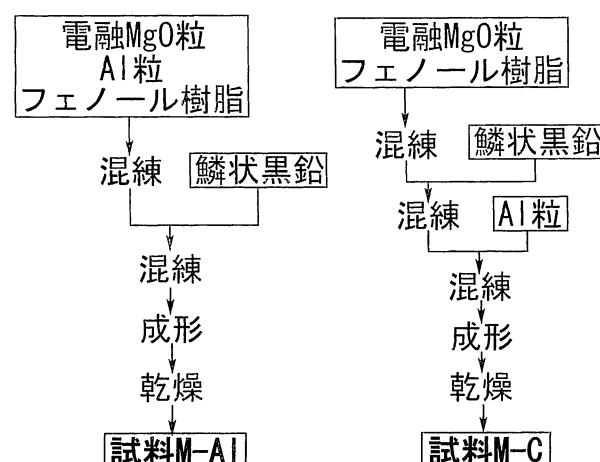


図 2 MgO-C れんが試料の作製手順

粒と接していること（以下 M-Al と記す）、一方、(b) の微構造は Al 粒の多くが黒鉛粒間に分散していること（以下 M-C と記す）が特徴的である。微構造の差異によって、次のような差異が生じた。

#### 3.2 曲げ強度

図 4 に 3 点曲げで測定した 200°C 乾燥後と 1600°C 焼成後における両試料の曲げ強度の差を示す。比較とし

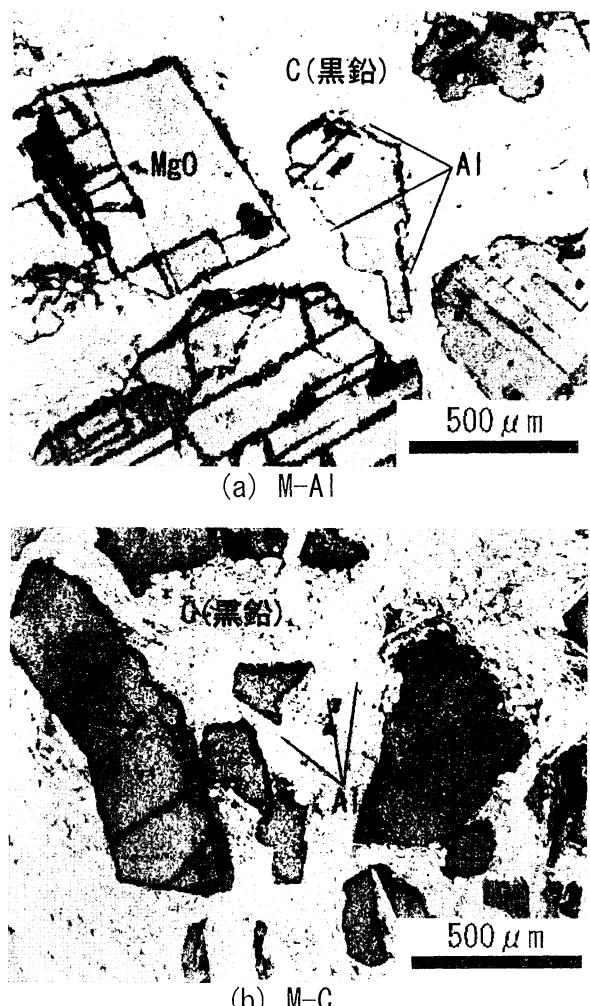


図 3 実験に使用した MgO-C れんがの微構造写真

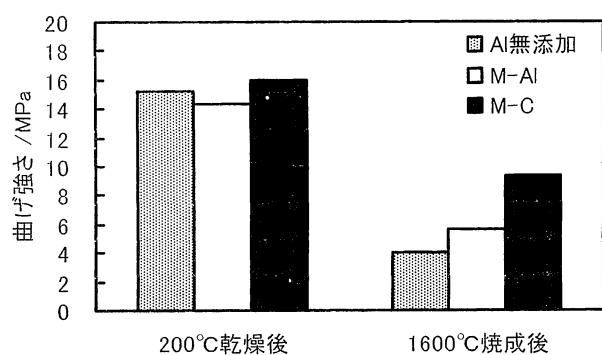


図 4 曲げ強度の比較

て、Al粒を添加せずに作製した試料の曲げ強さも併せて示す。200°C熱処理後では、無添加、M-Al、M-C試料間に有意差は見られない。1600°C焼成後では、M-Cが最も強度が高く、次いでM-Alが高く、Al粒を添加していない試料が最も低い値を示している。このことから、微構造の違いが焼成後の強度に影響を与えることがわかる。

### 3.3 見掛け気孔率

図5にM-AlとM-Cの200°C乾燥後と1600°C焼成後の見掛け気孔率を示す。200°C乾燥後における見掛け気孔率は、M-Alが9.3%、M-Cが8.4%であった。1600°C焼成後では、M-Alが17.8%、M-Cが15.3%であった。

### 3.4 気孔径

図6に水銀圧入法を用いて測定したM-AlとM-Cの1600°C焼成後の気孔径分布を示す。M-Alは気孔径8~14μmのピーク(a)と気孔径1.5~2.5μmのピーク(b)がみられる。一方、M-Cは気孔径0.5~2.5μmのピーク(c)がみられ、M-Alでみられた気孔径8~14μmのピーク(a)はみられない。このことから、微構造の違いが焼成後の気孔径に影響を与えることがわ

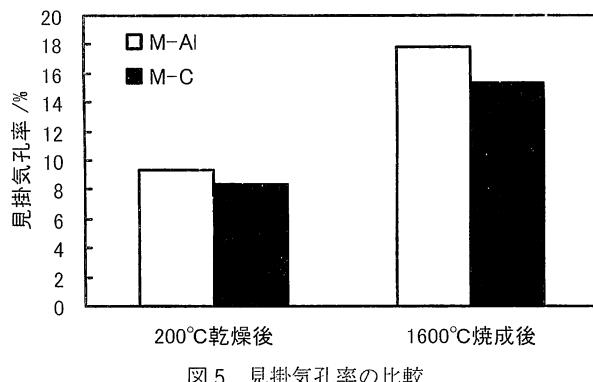


図5 見掛け気孔率の比較

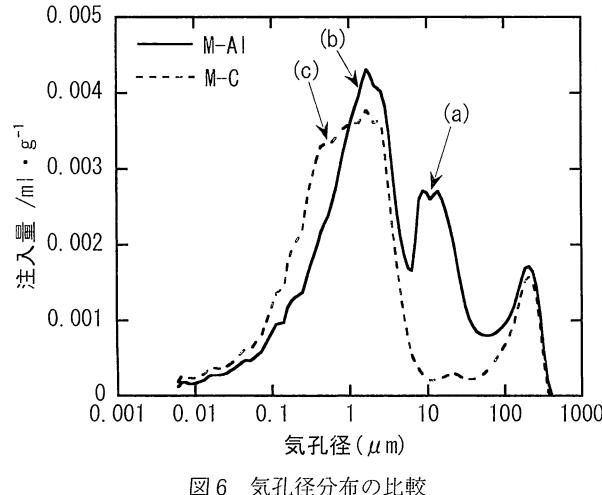


図6 気孔径分布の比較

かる。

### 3.5 生成鉱物の分布

M-Alの1600°C焼成後におけるMgO粒とAl粒の境界付近の反射電子像とAl、MgおよびO元素のマッピング像を図7に示す。反射電子像において、画像の上側が黒鉛の存在する部分である。粉末X線回折による鉱物同定で、1600°C焼成後にスピネルが生成することがわかっており、Al、MgおよびOが共存している部分はスピネルと判断できる。MgO粒に注目すると、元のMgO粒の表面付近に、スピネルが生成していることがわかる。また、MgO粒周縁部のAl粒が存在していた部分には10~15μmの気孔がみられ、気孔の周囲は幅約1μmの帯状のスピネル層がみられる。さらにその層の周囲にも、黒鉛粒子と黒鉛粒子の間にスピネルの生成している部位がみられる(図中X)。

次に、M-Cの1600°C焼成後における、黒鉛粒間にAl粒が存在していた部分の反射電子像とAl、MgおよびO元素のマッピング像を図8に示す。Al、MgおよびOが共存している部分、すなわちスピネルとみられる部分に注目すると、約5μmの気孔の周りに幅約10μmの輪状のスピネルが確認できる(図中Y)。さらに、黒鉛粒中にもスピネルが生成している(図中Y)。

## 4. 内部変化に与える微構造の影響

### 4.1 気孔の生成

図7、図8に示したようにM-Al、M-Cでは焼成後にスピネルで取り囲まれた気孔がみられた。また、気孔はMgO粒の近傍では大きく、黒鉛粒中では小さい傾向がみられた。さらに、図6からM-AlとM-Cでは気孔径分布に差が生じることがわかった。微構造の違いが焼成後の気孔分布や気孔径に影響を与える機構は次のように考えられる<sup>6),7)</sup>。図9に気孔の形成過程の模式図を示す。MgO-Cれんがに添加されたAl粒は、融点660°C以上の高温になると、周囲のC(s)との反応が活発になりAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)を生成する。Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)の内部に残存したAl(l)は、温度の上昇に伴って膨張し、周囲に生成したAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)に亀裂を生じさせる。このとき、Al(l)から揮発するAl(g)の平衡分圧はAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)から揮発するAl(g)の平衡分圧より高い<sup>6)</sup>ため、Al(l)からのAl(g)の揮発が優先的に進み気孔が生成する。また、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)層はAlとCの相互拡散によって成長するが、成長は層厚とともに少なくなり、約20μmまで成長すると拡散は極めて遅くなる。その結果、約40μmのAl粒が黒鉛粒と接している場合

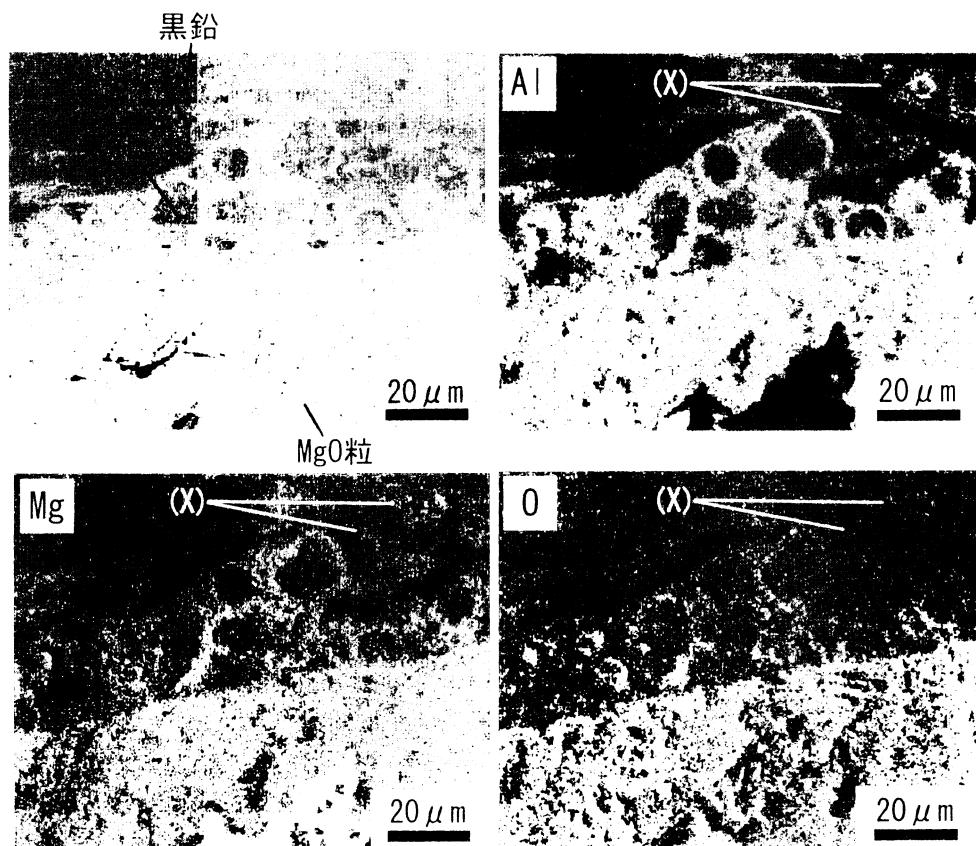


図7 1600℃焼成後のM-Al試料の反射電子像および元素マッピング像(MgO粒とAl粒の境界部)

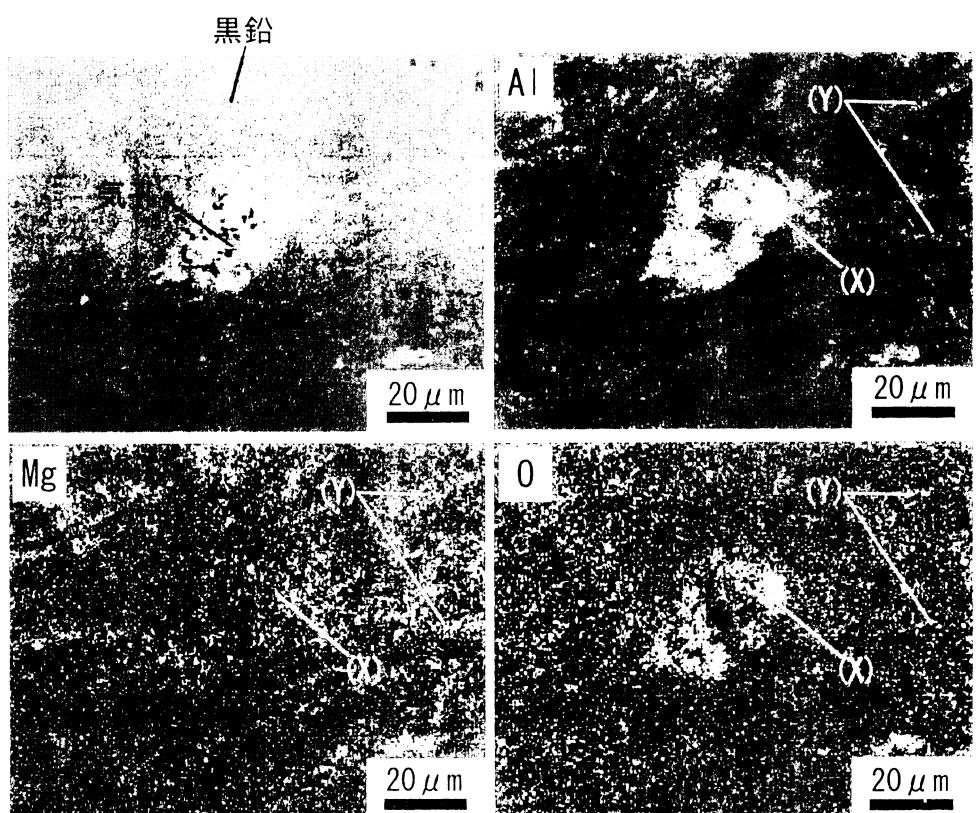


図8 1600℃焼成後のM-C試料の反射電子像および元素マッピング像(黒鉛のマトリックス部分)

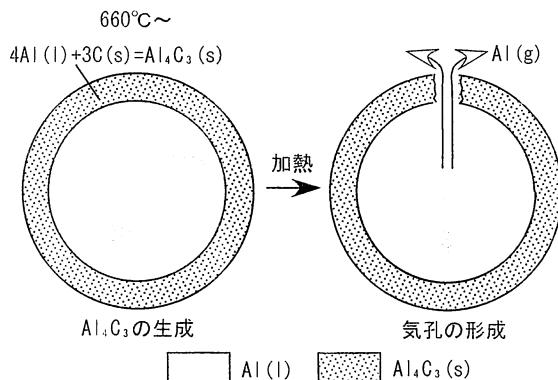


図9 MgO-Cれんがにおける気孔形成の推定モデル

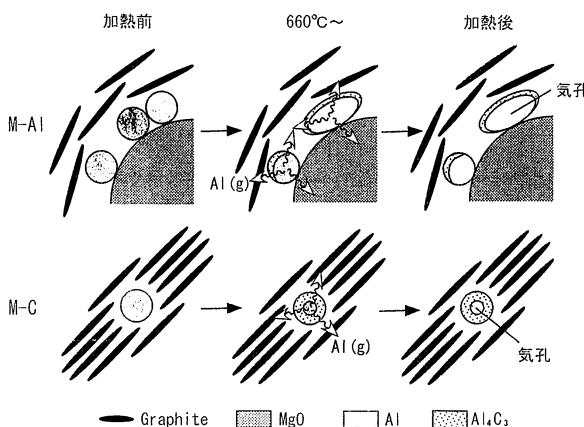


図10 MgO-C試料に添加されたAl粒の変化過程モデル

は、Al粒はほぼすべてAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)に変化し、気孔形成は少ない<sup>6)</sup>。

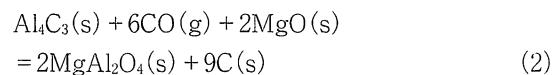
以上のことから推定したM-Al, M-CにおけるAl粒の変化過程を図10に模式図で示す。M-Cにおいて、Al粒は黒鉛粒に囲まれて存在しているため、焼成後に形成される気孔は小さいと考えられる。一方、M-AlではAl粒の一部がMgO粒と接している。この部分ではごく薄い酸化膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が生成し、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)層の生成は黒鉛と接している部分に限られる。よって、Al(l)の多くが焼成中も残存することになり、Al(g)として揮発した後に気孔が形成される。また、M-AlのようにMgO粒の周縁部にAl粒がまとまって分布していると、焼成中にAl粒同士が融液となって混じり合い、より径の大きなAl粒となることが予想される。この場合、Al(l)が揮発するとより大きな径の気孔が形成される。このため、M-Alは焼成後に図6の(a)で示した8~14μm程度の大きい気孔が形成されたと考えられる。

#### 4.2 スピネルの生成

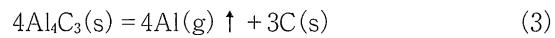
図7、図8に示したように、1600°C焼成後の試料中ではスピネルが生成し、その生成量はAl粒が存在し

ていた部位の周囲に多い。スピネルの生成機構に及ぼす微構造の影響は次のように考えられる。図11に炭素共存下のMg-Al-C-O系における、1900Kで存在する気相種の平衡蒸気圧P<sub>x</sub>をCO(g)分圧に対して示す。種々の気相種の中で、Mg系ではMg(g), Al系ではAl(g)の分圧が高くなっている。この2種の気相種に注目して反応を考察する。図中にはCO分圧による安定凝縮相の変化も示しており、CO分圧が10<sup>-31</sup>以下では{Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s), Mg(l), C(s)}が安定、CO分圧が10<sup>-31</sup>~10<sup>-22</sup>の範囲では{Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s), MgO(s), C(s)}が安定、CO分圧が10<sup>-22</sup>以上では{MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s), MgO(s), C(s)}が安定となっている。

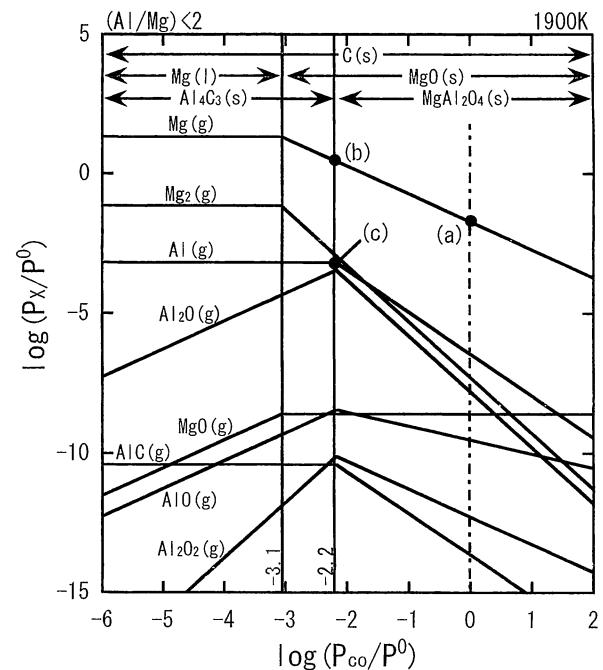
高温下における炭素含有耐火物内部のCO分圧は0.1MPa {log(P<sub>CO</sub>/P<sup>0</sup>)=0}に近いと考えられる<sup>8)</sup>。しかし、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)粒の表面付近ではAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)がCO(g)によって酸化される(2)式の反応が生じる。



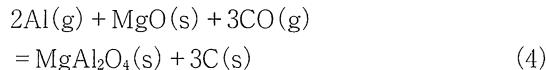
その結果により、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)が存在する限り、CO分圧は近似的に10<sup>-22</sup>となっていると推定される。この条件下では、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)の表面からは(3)式の反応によってAl(g)の蒸気 {log P<sub>Al</sub>=10<sup>-32</sup>(図中C点)}が発生する。



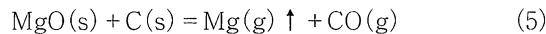
発生したAl(g)は、CO分圧の高い耐火物表面に拡散する。CO分圧が高い部位へ拡散するにしたがって、

図11 炭素共存下におけるMg-Al-C-O系の各気相種の平衡分圧 (P<sup>0</sup>=0.1MPa)

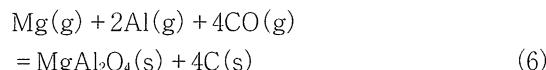
$\text{Al(g)}$ の平衡分圧が下がるので、(4)式の反応によって $\text{MgAl}_2\text{O}_4(s)$ として凝縮することになる。



他方、(5)式で示される $\text{MgO}(s)$ と $\text{C(s)}$ との反応によって発生する $\text{Mg(g)}$ の挙動を考えてみる。



$P_{\text{CO}} = 0.1\text{MPa}$ のもとでは $\text{Mg(g)}$ 分圧は $10^{-17}$ (図中a点)である。これに対し、 $\text{Al}_4\text{C}_3(s)$ が存在する部位は前述したように $\text{CO(g)}$ 分圧が $10^{-22}$ 付近まで下がっているので、 $\text{Mg(g)}$ の平衡分圧は $10^{04}$ (図中b点)まで取り得る。そのため、(5)式で $\text{MgO}(s)$ と $\text{C(s)}$ との反応によって生成した $\text{Mg(g)}$ は $\text{Al}_4\text{C}_3$ 粒の方に吸収され、 $\text{MgO}$ 粒から $\text{Mg(g)}$ の移動が絶えず生ずることになる。 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 粒の表面付近では、この $\text{Mg(g)}$ と(3)式で生じた $\text{Al(g)}$ 、および耐火物表面から拡散してくる $\text{CO(g)}$ が反応し、(6)式の反応が生じることになる。



すなわち、 $\text{MgO}$ 粒から発生する $\text{Mg(g)}$ は $\text{Al}_4\text{C}_3(s)$ の周囲に向かって拡散し、 $\text{Al}_4\text{C}_3(s)$ から発生する $\text{Al(g)}$ は $\text{Al}_4\text{C}_3(s)$ 粒の近傍で凝縮することから、(6)式によるスピネルの凝縮反応は $\text{Al}_4\text{C}_3(s)$ の近傍で起こりやすいと考えられる。

以上のことに基づいてM-AlとM-Cにおけるスピネルの生成機構モデルを図12に示す。簡略化のために黒鉛粒子は省略して表示している。M-Alでは、 $\text{MgO}$ 粒と $\text{Al}$ 粒が接しているため、スピネルは $\text{MgO}$ 粒の表面付近で生成することになる。一方、M-Cでは $\text{Al}$ 粒が黒鉛粒間に分散して存在しているため、ス

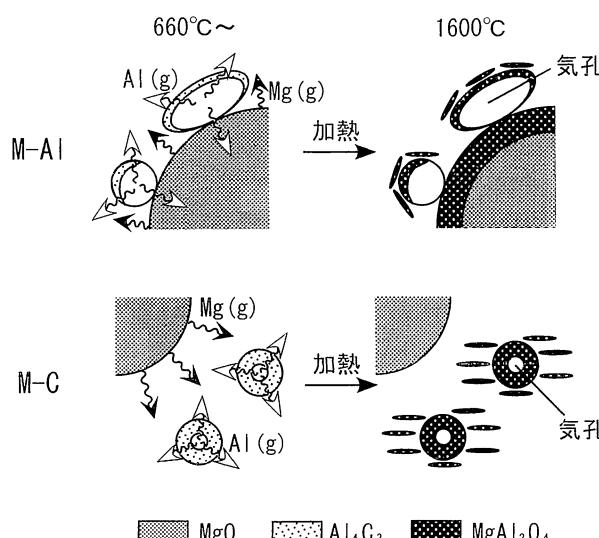


図12 MgO-C試料におけるスピネルの生成機構モデル

ピネルは黒鉛粒間で生成することになる。その結果、M-Cでは黒鉛粒間の空隙がスピネルで埋められ、図6の(c)で示したように、M-Alに比べ気孔径が小さくなると考えられる。M-AlとM-Cを比較すると、焼成後の見掛け気孔率に大きな差はみられない(図5)が、曲げ強度はM-Cのほうが高くなっている(図4)。M-Cは、上述の機構により、焼成後の気孔径がM-Alに比べ小さくなることが、曲げ強度に影響していると推定される。

## 5.まとめ

MgO-C系耐火物において、同一組成のものであっても、酸化防止剤である $\text{Al}$ 粒の分布状態によって、使用中の気孔とスピネルの生成状態に差異が生ずることが明らかになった。 $\text{Al}$ 粒は $\text{MgO}$ 粒の近傍にあるよりも黒鉛中に広く分散させたほうが、より優れた特性のれんがを得ることが可能である。

以上のことから、使用中のMgO-Cれんが内の微構造変化を考慮した添加材質や製造プロセスの検討は耐火物の性能を向上させるために重要なことであるといえる。

## 文 献

- 渡辺 明, 高橋宏邦, 高長茂幸, 後藤伸男, 阿南健二, 内田峯夫, 耐火物, 38, 740-746 (1986).
- S.Zhang and W.E.Lee, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 2393-2405 (2001).
- 山口明良, 耐火物, 35, 617-622 (1983).
- 山口明良, 耐火物, 38, 232-241 (1986).
- 山口明良, 耐火物, 38, 506-512 (1986).
- 于 景坤, 山口明良, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 475-479 (1993).
- 京田 洋, 西尾英昭, 伊東克則, 堀田修三, 耐火物, 38, 242-250 (1986).
- 山口明良, 耐火物, 35, 365-370 (1983).

## 筆者紹介

廣瀬 史典 (ひろせ ふみのり)

2005年山口大学大学院理工学研究科地球科学専攻修了。同年、九州耐火煉瓦(株)入社。2007年岡山セラミックス技術振興財団出向。九州耐火煉瓦(株)では、連続鋳造用耐火物の開発・改良に従事。出向後は、炭素含有耐火物の微構造と特性との関係を研究。現在に至る。

[連絡先]〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18 岡山セラミックス技術振興財団  
E-mail: hirose@optic.or.jp

## (6) Ca-Cr-O 系組成物の 6 値クロム生成に及ぼす $\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響

岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之 山口明良 星山泰宏  
龍谷大学 占部武生 水原詞治

Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Precipitation of  $\text{Cr}^{6+}$  Compound in the System of Ca-Cr-O

Tomoyuki Maeda, Akira Yamaguchi, Yasuhiro Hoshiyama, Takeo Urabe and Shinji Mizuhara

### 1 緒言

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  に対してアルカリや  $\text{CaO}$  が共存すると 1000°C 以下の空気雰囲気中において  $\text{Cr}^{6+}$  化合物 ( $\text{CaCrO}_4$ ) が生成し<sup>1)</sup>、1000°C 以上では  $\text{Cr}^{3+}$  化合物 ( $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ) が安定となる。しかしながら、更に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が共存すると高温領域においても  $\text{Cr}^{6+}$  化合物が生成する可能性があるが詳しい報告例はない。本研究では  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  系組成物について 1450°C における  $\text{Cr}^{6+}$  化合物の生成量および鉱物相を調査した。

### 2 実験方法

表 1 に示す割合で  $\text{CaO}$  (-500nm),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (-45μm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d_{50}=150\text{nm}$ ) 粉末を混合した。混合粉末を 10MPa の圧力で成形し、大気中、1450°C-15min 保持の熱処理を行った。1450°C における  $\text{Cr}^{6+}$  化合物の有無を調査するため、冷却は急冷(液体窒素に投下)と自然冷却の 2 通りで行なった。熱処理後の  $\text{Cr}^{6+}$  含有量は水への溶出量(ジフェニルカルバジド法)を用いて測定し、鉱物相は粉末 X 線回折を用いて調査した。

Table 1 Chemical composition of Ca-Cr-Al-O system

Sample	CaO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	Mass ratio		
1	2.5	1	4
2	3	2	2
3	3	2	1
4	2	2	2
5	2	2	1
6	1	3	1
7	1	3	0

### 3 結果および考察

急冷後と自然冷却後の  $\text{Cr}^{6+}$  溶出量を比較すると、自然冷却の方が溶出量が高くなる傾向が見られた(図 1)。急冷後の  $\text{Cr}^{6+}$  溶出量は Ca-Cr-O 系(サンプル 7)より Ca-Cr-Al-O 系(サンプル 1~6)の方が多い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が添加されることで高温領域においても  $\text{Cr}^{6+}$  化合物が生成しやすくなることがわかった。急冷後の  $\text{Cr}^{6+}$  化合物の鉱物相は  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  であり、 $\text{CaCrO}_4-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系相平衡状態図<sup>2)</sup>から考察すると、1000°C 以下の温度領域において生成した  $\text{Cr}^{6+}$  化合物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在下の高温領域では  $\text{Cr}^{3+}$  化合物より安定であると考えられる。

### 4 まとめ

Ca-Cr-O 系では  $\text{Cr}^{3+}$  化合物 ( $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ) が安定な 1000°C 以上においても、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が共存すると  $\text{Cr}^{6+}$  化合物 ( $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ ) が生成する。

### 文献

- 1) 岡本公男：耐火物，55 [4] 168-173 (2003).
- 2) D. Peters and F. A. Hummel: Cem. Concr. Res., 9 [2] 259-268 (1979).

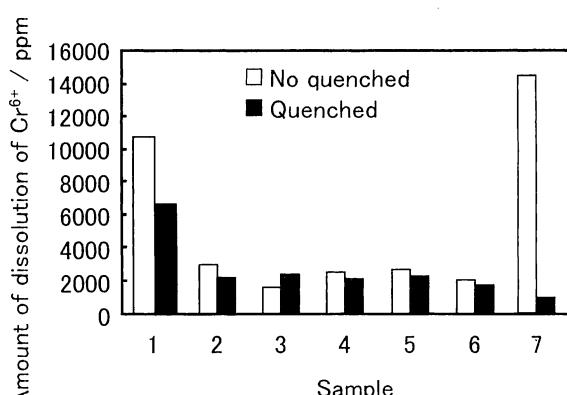


Fig.1 Amount of precipitation of  $\text{Cr}^{6+}$  compound.

## 【論 文】

# 廃棄物溶融炉用クロム含有耐火物からの6価クロム化合物の生成機構に関する基礎的研究

水 原 詞 治\*・占 部 武 生\*・山 口 明 良\*\*・前 田 朋 之\*\*

**【要旨】** 廃棄物溶融炉で用いられるクロム含有耐火物は優れた耐食性を示すが、その一方で、スラグとの反応により6価クロム化合物を生成する懸念がある。本研究では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末に $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を混合し、加熱温度を変化させた加熱試験を行った。その結果、1,300~1,500°Cで2時間加熱した後水冷した試料中に、XRD分析により6価クロム化合物である $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ が検出された。これより、1,300°C以上の高温域では、 $\text{CaCrO}_4$ が $\text{Al}_2\text{O}_3$ により安定化されていることが示唆された。また、この化合物には溶出性があることがわかった。回転侵食試験で得られた水冷スラグ断面のEPMA分析により、耐火物から剥離したと思われる $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の表面にスラグ中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ が浸潤していることがわかった。これより、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の表面に $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ が生成している可能性があることが考えられた。このスラグからのCr(VI)の溶出は問題になるレベルより低かったが、Cr(VI)の溶出を安定的に基準以下に保つには $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の剥離の抑制などに努める必要がある。

キーワード：廃棄物溶融炉, クロム, 耐火物, 6価クロム化合物, 生成機構

## 1. はじめに

近年、廃棄物の焼却処理に伴うダイオキシン類問題への対策、埋立地の延命化等を目的として、廃棄物の溶融処理が行われるようになった。1998年度には約40施設だった廃棄物溶融炉施設も、2000年度に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行されると年々増加傾向を示し、2008年度には約200施設が稼動している<sup>1)</sup>。これら溶融施設で生産される溶融スラグは2008年度で約80万tonに達し、アスファルト舗装の細骨材やインターロッキングブロックなどに利用されており、一般用途への有効利用率は約60%となっている<sup>1,2)</sup>。廃棄物溶融炉の溶融方式は、約半数がガス化溶融方式で、残りが灰溶融方式、シャフト式、キルン方式等である。

2006年度には一般廃棄物、下水汚泥またはそれらの焼却灰を溶融固化した道路用およびコンクリート用溶融スラグのJIS規格（JIS A5031およびJIS A5032）が制定された<sup>3)</sup>。これにより、スラグの資源化が進むことが予想され、今後も廃棄物溶融施設が増加すると考えられる。

しかし、廃棄物の溶融処理の問題点の一つとして、溶融炉内耐火物の損傷<sup>4)</sup>があげられる。現在、耐食性に優れる耐火物として $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系などのクロム含有耐火物が使用されることがある。だが、クロム含有耐火物は優れた耐食性を示す反面、人体に有害なCr(VI)化合物を生成することが懸念されている<sup>5,9)</sup>。この問題を解決するために $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含まない、いわゆるクロムフリー耐火物の研究・開発<sup>10,12)</sup>が行われているが、現在のところクロム含有耐火物の耐食性に匹敵するクロムフリー耐火物は開発されていない。

クロム含有耐火物使用に伴い生成が懸念されているCr(VI)化合物については、耐火物と、生成するスラグの主成分である $\text{CaO}$ との反応によってもたらされる $\text{CaCrO}_4$ の生成に負うところが多い。この $\text{CaCrO}_4$ は、600~1,100°Cの温度域で生成、特に900°C付近で最も多

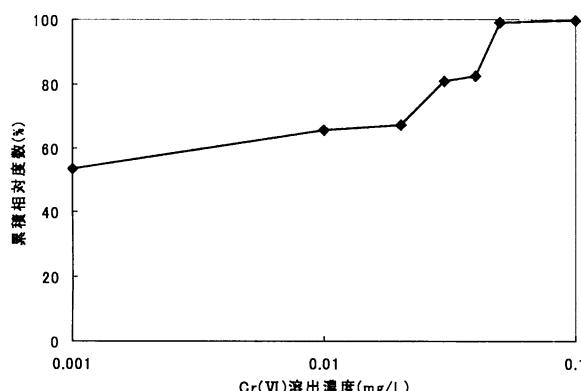
原稿受付 2010.1.25 原稿受理 2010.8.2

\* 龍谷大学理工学部環境ソリューション学科

\*\* 岡山セラミックス技術振興財団

連絡先: ☎ 520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5

龍谷大学理工学部環境ソリューション学科 水原 詞治  
E-mail: t09d005@mail.ryukoku.ac.jp

図1 溶融スラグからのCr(VI)溶出濃度  
(2007-2008年度)

く生成し、1,300°C以上の高温領域になると生成しないことが報告されている<sup>5,7)</sup>。廃棄物溶融炉では通常1,300°C程度かそれ以上の高温で灰分が溶融され、その後水冷されているため、生成するスラグ中にはCaCrO<sub>4</sub>は生成していないと考えられる。図1に現在稼動している廃棄物溶融炉から生成されるスラグからの、環境庁告示第46号溶出試験によるCr(VI)の溶出濃度の累計を示す。これより、廃棄物溶融炉から出されるスラグのはとんどが低濃度であるが、中には土壤環境基準値0.05mg/Lを超えるCr(VI)の溶出が確認されることがわかる<sup>1,2)</sup>。

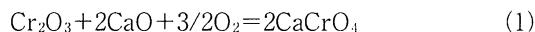
本研究では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合比を変化させた加熱試験およびクロム含有耐火物の回転侵食試験で得られた水冷スラグを用いて、Cr(VI)化合物の微細構造観察を行い、Cr(VI)化合物の生成機構について実験した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

廃棄物溶融炉から生成されるスラグの成分は、通常CaOが20~30%、SiO<sub>2</sub>が30~40%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が15~20%で、その他にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、MgOなどが、それぞれ

数%程度含まれている。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は通常1%以下であるが、クロム含有耐火物を使用した場合は、含有量が増加することが予想される。クロム含有耐火物使用に伴い生成が懸念されるCr(VI)化合物CaCrO<sub>4</sub>は、式(1)に従って生成するとされている<sup>5,7)</sup>。



この式におけるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は耐火物由来、CaOは廃棄物由来とみなすことができる。そこで本研究では、Cr(VI)化合物を生成するCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOにスラグの主要成分であるSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を様々な配合比で混合し、高温電気炉(ADVANTEC製KB-1701型)を用いて、常温から所定温度(500~1,500°C)まで10°C/minで昇温し、所定温度で2時間加熱後水冷したものを試料とし、これらがCr(VI)化合物の生成に与える影響について調査した。なお、本研究で調査を行うCr(VI)化合物は多くが水溶性であるため水冷操作により試料中からCr(VI)化合物が溶出することが懸念される。しかし、本研究では、加熱後の水冷操作を素早く行うため、その影響は小さいと考えられる。参考までに、試料を水冷した冷却水の分析を行ったところ、加熱試料から溶出したCr(VI)量の1/500程度であった。表1に実験に用いたサンプルの配合比を示す。

また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOを等モル比で配合し、高温電気炉を用いてCaCrO<sub>4</sub>が最も生成しやすいとされる900°Cで24時間加熱後、水冷することでCr(VI)化合物CaCrO<sub>4</sub>を作成し、その後、加熱温度や加熱時間等を変化させ、Cr(VI)化合物CaCrO<sub>4</sub>の変化について調査した。

さらに、表2に示すクロム含有耐火物を用いて耐火物

表1 加熱実験に用いたサンプルの配合比(モル比)

サンプル記号	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
S1	1	1	—	—
S2	1	1	—	1
S3	1	1	1	—
S4	1	0.5	0.5	—
S5	1	0.67	0.67	—
S6	1	1	1	1

表2 クロム含有耐火物の侵食試験材の化学成分等

試料名	成分(%)							気孔率(%)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	
アルミナクロムれんが	12.0	80.0	0.5	4.5	0.5	—	—	16.9
アルミナクロムキャスタブル	20.0	75.0	—	2.0	—	1.0	—	15.0
アルミナクロムキャスタブル	29.0	63.0	—	5.0	—	3.0	—	18.0
アルミナクロムキャスタブル	62.0	25.0	—	1.0	—	4.0	8.0	19.0
アルミナクロムキャスタブル	81.0	11.0	—	—	—	2.0	6.0	14.0

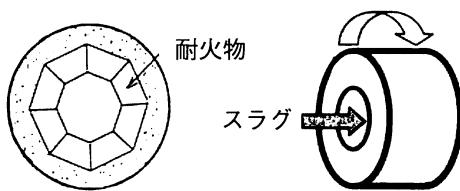


図2 回転侵食試験装置の概要図

表3 耐火物侵食試験に用いたスラグの化学成分

試料名	試験前スラグ
含有量 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>
	CaO
	T-Cr
	MgO
	Na <sub>2</sub> O
	K <sub>2</sub> O
	ZnO

回転侵食試験を実施し、クロム含有耐火物を使用した際に生成される水冷スラグを実験的に作成した<sup>9)</sup>。耐火物侵食試験は、横置き型の回転侵食試験装置を用い、スラグと接触する面、高さ、底面がそれぞれ40×110 mm、50 mm、80×110 mmの回転侵食試験片を1種類8枚組み合わせて行った。回転侵食試験装置の概要を図2に示す。加熱温度は1,550°Cとし、酸化雰囲気中、スラグ塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>)は1.2とした。なお、ここでの酸化雰囲気とは大気中での試験を意味する。試験は1時間毎にスラグを入れ替え、計3時間行った。スラグは表3に示す化学成分のスラグを1回あたり300 g、計900 gを投入した。装置を傾斜し、かき出したスラグは水5 L中に落とし急冷させ、最大5 mm程度の水冷スラグとして毎回回収した。

## 2.2 分析方法

表1に示す配合比で作成したサンプルを、所定温度で所定時間加熱後水冷して試料とした。この試料をX線回折装置(XRD)(㈱リガク製 RINT-2000型)を用いて同定し、生成されたCr(VI)化合物のX線回折強度を測定した。XRDのX線源はCu K $\alpha$ 、回折条件は電圧40 kV、電流100 mA、走査速度( $2\theta$ )2°/min、測定範囲( $2\theta$ )3°~90°とした。また、環境庁告示第46号<sup>13)</sup>に準じ、溶出試験を行った。溶出試験は、加熱後に水冷した試料0.3 gと溶出溶媒300 mLを容量500 mLのポリエチレン製びんにとり、6時間水平振とうし、振とう後の懸濁液をメンブレンフィルターで濾過し、得られた検液のCr(VI)溶出濃度をICP発光分光分析装置(パーク

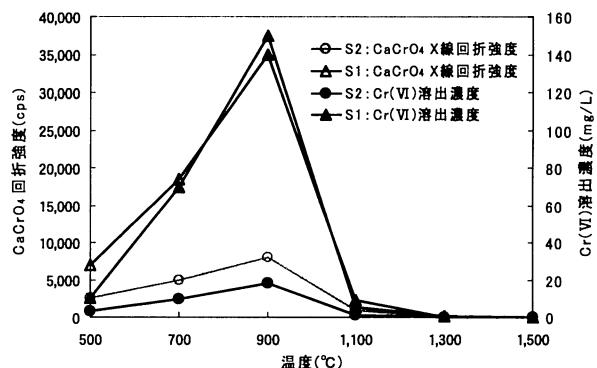
エルマー製 Optima 5300DV型)を用いて定量した。なお溶出試験は各試料に対して5回行った。また、予備実験の結果、Cr(VI)溶出濃度が高かったため、本研究では固液比は1:1,000で溶出試験を行った。

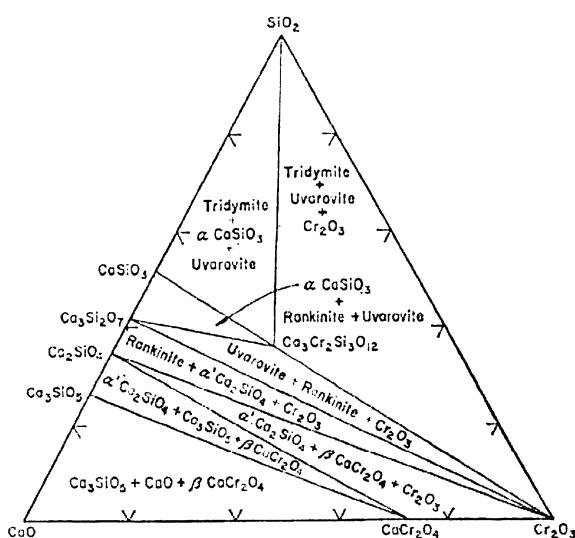
耐火物回転侵食試験により得た水冷スラグについて、エネルギー分散型の蛍光X線分析装置(株島津製作所製 EDX-800HS型)を用い、蛍光X線分析用標準物質による検量線法によりスラグ成分の定量を行った。また、環境省告示第19号<sup>14)</sup>による試験を行い、水冷スラグ中Cr(VI)含有量の定量を行うとともに、環境庁告示第46号に準じた溶出試験を行った。ここで環境省告示第19号試験は、水冷スラグ6 gと溶媒200 mLを容量500 mLのポリエチレン製びんにとり、2時間水平振とうし、振とう後の懸濁液をメンブレンフィルターで濾過し、得られた検液の濃度より、Cr(VI)含有量の定量を行った。環境庁告示第46号溶出試験方法は、上記の通りであるが、水冷スラグの場合の固液比は通常通り1:10であり、試料量は30 g、溶出溶媒は300 mLとし、得られた濾液のCr(VI)溶出濃度をICP発光分光分析装置を用いて定量した。さらに、電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)(日本電子(株)製 JXA-8900R型)を用いて水冷スラグ断面の微細構造観察を行い、水冷スラグ中のCr(VI)化合物の生成機構を調査した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の影響

サンプルS1, S2を高アルミナ質ルツボ内、大気中で所定温度(500~1,500°C)で2時間加熱した後、水冷して試料を得た。この試料のCr(VI)化合物CaCrO<sub>4</sub>のX線回折線の測定結果および環境庁告示第46号に準じた溶出試験結果を図3に示す。SiO<sub>2</sub>を共存させたS2は、S1に比べ各温度においてCaCrO<sub>4</sub>の回折線<sup>15)</sup>が低下し

図3 CaCrO<sub>4</sub>のX線回折強度、Cr(VI)溶出濃度へのSiO<sub>2</sub>添加および加熱温度の影響

図4 CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系相平衡状態図

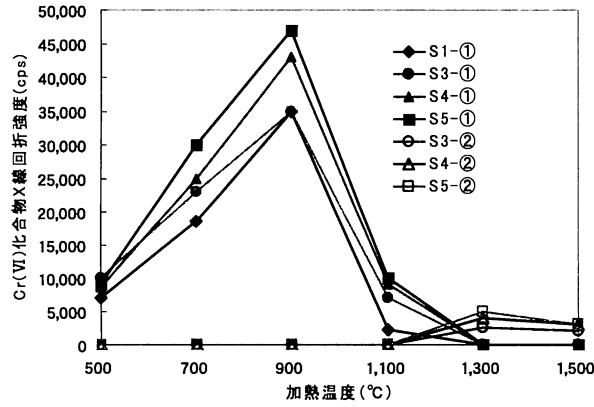
ていることがわかる。これは、図4のCaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系相平衡状態図<sup>16)</sup>からわかるように、CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>にSiO<sub>2</sub>が加わると、|α'Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, βCaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|が安定となることから、本実験では、まず2CaO·SiO<sub>2</sub>が生成し、遊離のCaOがなくなり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOとの反応が生じなかつたと考えられる。また、いずれの場合も1,300℃以上の高温領域ではCr(VI)化合物の生成が見られないことから、CaCrO<sub>4</sub>は低温領域で生成することがわかつた。しかし、SiO<sub>2</sub>添加によっても低温領域ではCr(VI)の生成を完全になくすことはできていないことから、SiO<sub>2</sub>によるCr(VI)の生成抑制効果には限界があることがわかつた。また、これらの試料を用いた溶出試験結果もX線回折線と同様の傾向を示した。

図5にサンプルS3, S4, S5を高アルミナ質ルツボ内、

大気中で所定温度(500~1,500℃)に2時間加熱した後、水冷した試料のXRD分析結果をS1の結果と合わせて示す。これより、SiO<sub>2</sub>添加試料とは異なり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加試料では1,300℃以上の高温領域においてもCr(VI)化合物であるCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>の回折線<sup>15)</sup>が検出された。このことより、1,300℃以上の高温領域では、Cr(VI)化合物がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により安定化されていることが示唆された。また、S3~S5のいずれの試料も、500~1,100℃でのCr(VI)化合物のX線回折線が、S1のX線回折線よりも増加していることがわかつた。S1(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaCO<sub>3</sub>の等モル混合)でCr(VI)化合物が最も多く生成する900℃に加熱した場合でも、すべてがCr(VI)化合物になつてゐる訳ではなく一部Cr<sup>3+</sup>化合物の形で存在する。これはCaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(g)の反応時において、(CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合粉体中へのO<sub>2</sub>(g)の拡散が、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒表面上でのCaCrO<sub>4</sub>の生成により遮られたため、すべてが6価クロム化合物CaCrO<sub>4</sub>とならず、CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>あるいはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として残存したと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共存する場合は、O<sub>2</sub>(g)の拡散が比較的容易に起こるようになつたと考えられるが、詳細については不明である。

図6に図5の加熱試料を用いた環境庁告示第46号溶出試験の結果を示す。これより、S1を除くいずれの配合比においても1,300℃以上の加熱試料から高濃度のCr(VI)の溶出が確認された。このことから、1,300℃以上で生成したCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>には溶出性があり、その溶出濃度はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在比によって変化することがわかつた。以上のことから、クロム含有耐火物を使用した廃棄物溶融炉において、溶融時の高温領域ではCr(VI)化合物がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により安定化されている可能性が考えられる。

反面、図3で示したようにSiO<sub>2</sub>にはCr(VI)化合物の生成抑制効果がある。そこで、SiO<sub>2</sub>による生成抑制



注) X線回折強度: ①CaCrO<sub>4</sub>, ②Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>

図5 Cr(VI)化合物X線回折強度へのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加および加熱温度の影響

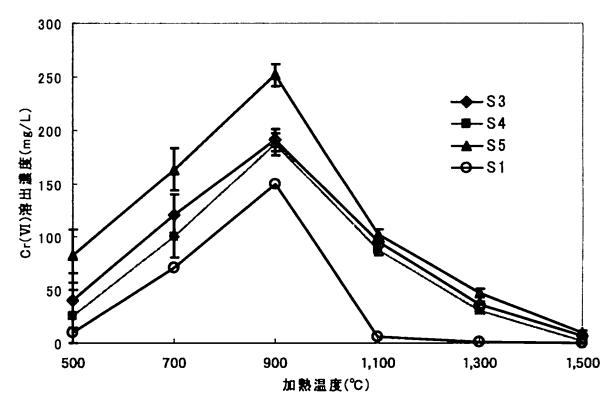
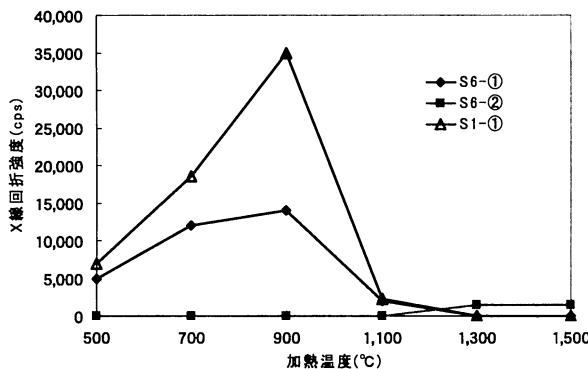


図6 Cr(VI)溶出へのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加および加熱温度の影響



注) X線回折強度: ①  $\text{CaCrO}_4$ , ②  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$

図7 Cr(VI) 化合物 X 線回折強度への  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加および加熱温度の影響

効果と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による 6 倍クロムの安定化のどちらが優先しているかを調べるために、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をともに等モル比で共存させ、高アルミナ質ルツボ内、大気中で所定温度（500～1,500°C）で 2 時間加熱後水冷した試料を作成し、XRD 分析を行った。その結果を図 7 に示す。これより、図 5 の結果に比べ  $\text{SiO}_2$  を添加した効果で  $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折線が低下することがわかった。しかし、1,300°C 以上の高温領域においては、図 5 と同様に  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$  の X 線回折線が検出されており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  による安定化が起きていると考えられる。

したがって、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が共存している場合における  $\text{CaCrO}_4$  の生成に関しては、 $\text{SiO}_2$  による生成抑制効果よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  による安定化効果が優先的に働いていると思われる。以上のことより、図 1 や侵食試験により得られた水冷スラグから Cr (VI) の溶出が確認された<sup>9)</sup>のは、この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の安定化による可能性があると考えられる。

### 3.2 加熱温度および加熱時間の影響

前述したように  $\text{CaCrO}_4$  は式(1)による反応において 600～1,100°C、特に 900°C で最も多く生成し、1,300°C 以上になると生成せず、 $\text{CaCrO}_4$  の生成度合は加熱温度の影響を大きく受けると考えられる<sup>5,6)</sup>。また、反応時間も  $\text{CaCrO}_4$  の生成度合に影響を与えると考えられる。そこで、まず  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  を等モル比で混合し、高アルミナ質ルツボ内、大気中で  $\text{CaCrO}_4$  が最も多く生成する 900°C で 24 時間加熱した後、水冷して  $\text{CaCrO}_4$  を作成した。その後、この  $\text{CaCrO}_4$  を用いて、1,300°C で所定時間加熱後水冷することで、加熱温度と加熱時間の影響を調べた。また、耐火物回転侵食試験より得られた水冷スラグを用いて成分分析を行うとともに、温度を変化させて再加熱し、 $\text{CaCrO}_4$  生成への温度の影響を調べた。

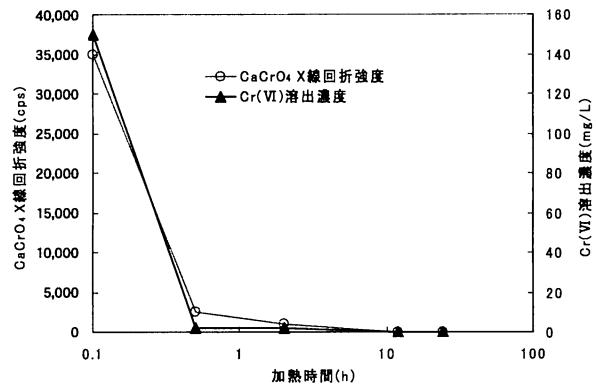


図8  $\text{CaCrO}_4$  X 線回折強度、Cr (VI) 溶出濃度への 1300°C での加熱時間の影響

図8にサンプル S1 において 900°C で生成した  $\text{CaCrO}_4$  を 1,300°C で所定時間加熱した後、水冷した試料の XRD 分析結果および環境庁告示第 46 号溶出試験結果を示す。これより、900°C で 2 時間加熱した後、水冷して生成した  $\text{CaCrO}_4$  は、再度 1,300°C に加熱すると短時間の加熱でも X 線回折線および Cr (VI) 溶出濃度が大きく低下することがわかった。また、1,300°C での加熱時間が 2 時間以上になると、 $\text{CaCrO}_4$  の X 線回折線および Cr (VI) 溶出濃度がほぼ 0 になった。 $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$  系相平衡状態図<sup>5)</sup>からわかるように、 $\text{CaCrO}_4$  は 1,073°C 以上で液相と  $\beta\text{CaCrO}_4$  になる。1,300°C で加熱したことにより  $\text{CaCrO}_4$  が液相と  $\beta\text{CaCrO}_4$  に分解されたため、このような結果になったと考えられる。

クロム含有耐火物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量: 10～80%) を用いた耐火物侵食試験より得られた水冷スラグの成分分析を行った結果、Cr の含有量は最大で 10% ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 62% 含有時) と高濃度であった。この水冷スラグを用いて環境庁告示第 46 号溶出試験を行った結果、耐火物中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量が増加するに伴い、水冷スラグからの Cr (VI) 溶出濃度も増加し、最大溶出濃度は 0.04 mg/L と土壤環境基準値である 0.05 mg/L に近い値を示した。しかし、土壤環境基準値を超過したものは見られず、クロム含有耐火物使用による水冷スラグからの Cr (VI) 溶出は問題になりにくいレベルであると思われる。

次に、この水冷スラグを高アルミナ質ルツボ内、大気中で  $\text{CaCrO}_4$  が最も多く生成しやすい 900°C で 2 時間加熱後水冷、1,500°C で 2 時間加熱後水冷を繰り返すことで、 $\text{CaCrO}_4$  生成に関する加熱温度の影響を調べた。この試料を用いて 900°C と 1,500°C で 2 時間加熱した後、水冷したスラグを用いて環境庁告示第 46 号溶出試験を行った結果、900°C で 2 時間加熱後の水冷スラグからは 1,500°C の場合に比べ、大幅に Cr (VI) の溶出濃度が増加することがわかった。また、このスラグを再度 1,500°C

で2時間加熱後水冷するとCr(VI)の溶出濃度が大幅に低下した。さらに900°Cで2時間加熱後水冷すると再び大幅にCr(VI)の溶出濃度が増加した。このことからも、 $\text{CaCrO}_4$ は加熱温度の影響を強く受けることがわかった。

以上より、クロム含有耐火物使用に伴いスラグおよび耐火物中への生成が懸念される $\text{CaCrO}_4$ は、加熱温度によりかなり生成を抑制できると考えられる。特にCr(VI)化合物の生成が懸念される使用後のクロム含有耐火物に関しては、取り外し後の高温での再加熱後の水冷操作などによりCr(VI)化合物の生成量を大幅に低減できる可能性がある。

### 3.3 Cr(VI)化合物の微細構造観察

クロム含有耐火物を用いた回転侵食試験から得られた水冷スラグの微細構造観察をEPMAにより行った。試験後のクロム含有耐火物の表面近くの断面のCrの面分析像を図9に示す。この図は、色が明るいほどCrの存在量が多く、色が暗い部分はCrの存在量が少ないと定性的に表している。以下、図10~11も同様とする。これより、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が12%の耐火物では $\text{Cr}_2\text{O}_3$ がマトリックスとして存在し、スラグ中への剥離・溶解もそれほど多くない。しかし、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量が62%と高

くなると、耐火物表面から剥離したと思われる骨材状のものが多く見られた。

次に、水冷スラグ断面のCrの面分析像を図10に示す。これによると、右図の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量62%の耐火物から得られた水冷スラグ断面には多くの剥離した骨材状のものが存在することがわかる。図のA部をEPMAで定量分析した結果、この部分には $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が90%以上の高濃度で存在していた。他の粒子も中心部は同様であった。スラグへの $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶解量と比較して、相当に少なく（温度と塩基度によって異なるが、10分の1程度）、したがって、これらの粒子は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶解と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶成長が生じたものと考えられる。

次に、この $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量62%のクロム含有耐火物を用いた回転侵食試験から得られた水冷スラグ断面のCr、Ca、Alの面分析結果を図11に示す。前述したことに加えて、水冷スラグのマトリックス中にはCrの分布が見られないことから、水冷スラグ中のCrの高濃度はこれら $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 骨材の影響が大きいと考えられる。

この骨材の面分析像を見ると、骨材の周間にAlやCaの存在が確認できる。Alに関してはスラグのマトリックス中にも存在しているが、小さい骨材では全面的に、大きな骨材ではかなり中まで浸潤している様子が伺

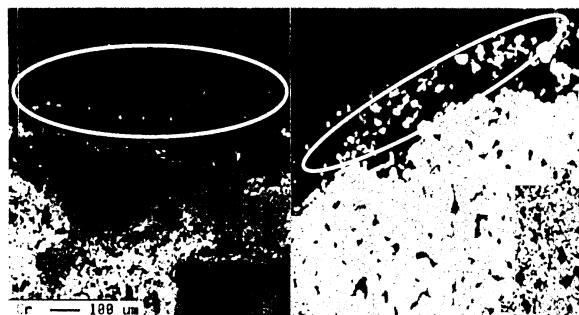


図9 耐火物断面のCrの面分析像  
(耐火物中 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量：左12%，右62%)

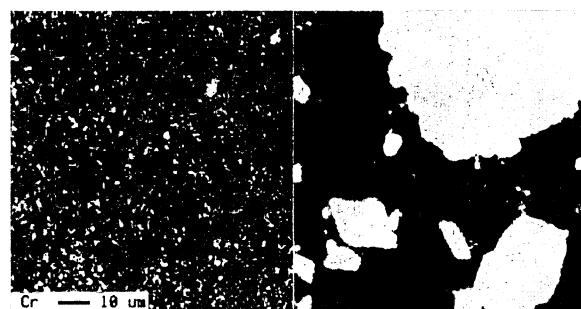


図10 水冷スラグ断面のCrの面分析像  
(耐火物中 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量：左12%，右62%)



図11 水冷スラグ断面の面分析像（試験に用いた耐火物中 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含有量：62%）

える。Caに関してはスラグのマトリックス中に高濃度で存在しており、骨材の表面部分にも存在していることがわかる。CaCrO<sub>4</sub>は3.1の添加物の影響調査により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共存している状況下ではCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>として安定化されていることが示唆された。以上のことから、水冷スラグ中のCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>は、スラグ中に存在する骨材の表面部分で生成している可能性が高いと考えられる。また、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>が骨材の表面で生成していることも溶出しやすい要因となっていると思われる。

本研究で用いたクロム含有耐火物は、回転侵食試験でスラグを一部かき出していることもあり、実機とは異なる面はあるが、実機においても図9~11で示したような耐火物からのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材の剥離により、スラグ中でCr(VI)化合物が生成している可能性が考えられる。以上より、Cr(VI)化合物の生成を抑制するためにも、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材を剥離しにくくするための結合剤の開発などが必要になると思われる。

#### 4. 結論

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合比を変化させた加熱試験を行い、CaCrO<sub>4</sub>は、SiO<sub>2</sub>共存下では500~1,500°Cの加熱温度において生成量の低下が見られ、また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共存下では1,300°C以上の高温領域においても、Cr(VI)化合物の生成が確認された。この時の化学形態は、XRD分析結果よりCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>であり、高温領域においてCr(VI)化合物がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により安定化されていることが示唆された。この時Cr(VI)の溶出が見られたことから、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>には溶出性があると思われる。CaCrO<sub>4</sub>は1,300°C以上の高温加熱後の水冷操作で生成を抑制できることがわかった。

クロム含有耐火物を用いた回転侵食試験により得られた水冷スラグ断面のEPMA分析により、水冷スラグ中にクロム含有耐火物から剥離したと思われるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材が多数見られ、このCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材の表面部分にCa、Alの浸潤が見られた。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材との界面でCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>が生成している可能性が高いと考えられた。

#### 参考文献

- 1) (社)日本産業機械工業会: 2007年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集 (2008)
- 2) (社)日本産業機械工業会: 2008年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集 (2009)
- 3) 坪井晴人: 産業廃棄物と溶融処理技術 エコスラグの利用促進とJIS制定, いんだすと, 第22巻, 第10号, pp.10-13 (2007)
- 4) 占部武生, 増子知樹: 灰溶融炉耐火物の損傷機構に関する検討(第2報), 東京都環境科学研究所年報, pp.258-264 (2001)
- 5) 山口明良: 溶融炉耐火物の現状と課題, 廃棄物学会誌, 第13巻, 第1号, pp.47-53 (2002)
- 6) 山口明良: クロム系耐火物の有用性と問題点, 耐火物, 第57巻, 第6号, pp.316-320 (2005)
- 7) Y. Lee and C. L. Nassaralla: Formation of Hexavalent Chromium by Reaction between Slag and Magnesite-Chrome Refractory, ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings, Vol. 57, pp. 1793-1800 (1998)
- 8) Y. Lee and C. L. Nassaralla: Minimization of Hexavalent Chromium in Magnesite-Chrome Refractory, Metall Mater. Trans. B., Vol. 28B, No. 5, pp. 855-859 (1997)
- 9) 水原詩治, 占部武生: 廃棄物溶融炉用Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有耐火物侵食試験により得られたスラグおよび試験後耐火物からのCr<sup>6+</sup>の溶出, 耐火物, 第61巻, 第8号, pp.385-392 (2009)
- 10) 茂田純一, 田中邦彦, 北村伸一: 廃棄物溶融炉用クロムフリーキャスタブル, 耐火物, 第59巻, 第3号, p.117 (2007)
- 11) 津田秀行, 北沢浩, 末川幸弘, 村上角一: クロムフリーキャスタブルの開発, 耐火物, 第59巻, 第4号, pp.181-187 (2007)
- 12) 尾花豊康, 上成昭弘: MgO-CaO質れんがの耐浸透性、耐食性および耐スポーリング性, 耐火物, 第58巻, 第8号, pp.423-428 (2006)
- 13) 環境庁: 土壌汚染に係る環境基準について, 環境庁告示第46号 (1991)
- 14) 環境省: 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件, 環境省告示第19号 (2003)
- 15) 前田朋之: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物の六価クロム析出の阻止および高耐食性クロムフリー耐火物の開発, セラミックス岡山, 第18巻, pp.2-7 (2010)
- 16) R. S. Roth: ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Vol. I, The American Ceramic Society, p. 226 (2001)

## Fundamental Study on the Formation Mechanism of Hexavalent Chromium Compounds from Refractories Including Chromium Trioxide for Waste Melting Furnace

Shinji Mizuhara\*, Takeo Urabe\*, Akira Yamaguchi\*\* and Tomoyuki Maeda\*\*

\* Department of Environmental Solution Technology, Faculty  
of Science and Technology, Ryukoku University

\*\* Okayama Ceramics Research Foundation

<sup>†</sup> Correspondence should be addressed to Shinji Mizuhara :  
Department of Environmental Solution Technology, Faculty  
of Science and Technology, Ryukoku University  
(1-5 Yokotani, Setaoe, Otsu, Shiga 520-2194 Japan)

### Abstract

Refractories, including chromium trioxide, exhibit excellent corrosion resistance, making them suitable for use in waste melting furnaces. However, there is some concern that hexavalent chromium compounds may be formed in such high-temperature environments. Therefore, in the present study, heating tests were carried out at different temperatures for various mixing ratios of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, and the resulting compounds, following quenching in water, were analyzed using x-ray diffraction (XRD). The XRD analysis results indicated that Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> was present in water-cooled samples following heating for two hours at temperatures in the range 1300–1500°C. It is suggested that this compound may be stabilized by the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at temperatures above 1300°C and that it has elution characteristics. Electron probe microanalyser (EPMA) analysis of a section of the slag obtained by a rotary corrosion test was carried out. The results indicated that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO migrated to the surface of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregate that was separated from the refractory. It is possible that the Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> formed at the surface of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregate. Although the amount of Cr (VI) elution from the slag does not currently pose a problem, it is necessary to improve this to prevent the separation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregate to hold stably Cr (VI) elution concentration at the level lower than its elution standard level.

**Keywords** : waste melting furnace, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, refractories, hexavalent chromium, formation mechanism

## SPS 法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系セラミックスなどの緻密化

○前田朋之、山口明良、星山泰宏 (岡山セラミックス技術振興財団)  
占部武生、水原詞治 (龍谷大学)

### 1. 緒言

耐火物の損傷要因として、スラグ成分との化学反応、磨耗、スポーリングがある<sup>1,2)</sup>。廃棄物溶融炉から生成した溶融スラグは耐火物に対する腐食性が極めて高く、溶融炉を構築する耐火物には溶融スラグに対する耐食性が良好であるクロム系耐火物が用いられる<sup>3)</sup>。

クロムを含有する耐火物は耐食性を向上させる効果があるが、その一方でスラグ中の6価クロム含有化合物の移行が懸念される<sup>4)</sup>。クロムフリー耐火物の研究・開発も行われているが現在のところ、クロム含有耐火物に匹敵するクロムフリー耐火物はまだ開発されていないようである。

本研究ではクロム含有耐火物とクロムフリー耐火物の組成から耐食性の違いを検討することを目的としているが、耐火物組成とスラグ成分との化学反応には気孔が大きく関わる。種々の組成の耐火材について、気孔径分布、気孔率および分布などを同等にすることは困難であるため、緻密体を作成して気孔の影響を無視できる条件で耐食性評価を行う必要がある。

酸化物の緻密体を得るには、焼成、加圧成形後の焼成、反応焼結、HP、HIP、CVD、CVI、PIP、SPSなど様々な方法があるが、今回は焼成、加圧成形後の焼成およびSPSを用いて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系を中心に緻密化条件を調査した。

### 2. 実験方法

クロム含有セラミックスに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  系、クロムフリーセラミックスに  $\text{CaO}$ - $\text{ZrO}_2$  系、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  系および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系組成物を用いた。

表1に配合割合および試験条件を示す。粉末はエタノールを用いた10vol%のサスペンションにし、マグネティックスターーラーにより18時間攪拌した。その後、蒸発・乾燥し、粉末をアルミナ乳鉢で軽く粉碎した。

調整した粉末を昇温30°C/min、1300-1500°C、保持10minの条件でSPSにより焼成を行った。電気炉における焼成は昇温10°C/min、1500-1600°C、保持1-2時間の条件で行った。

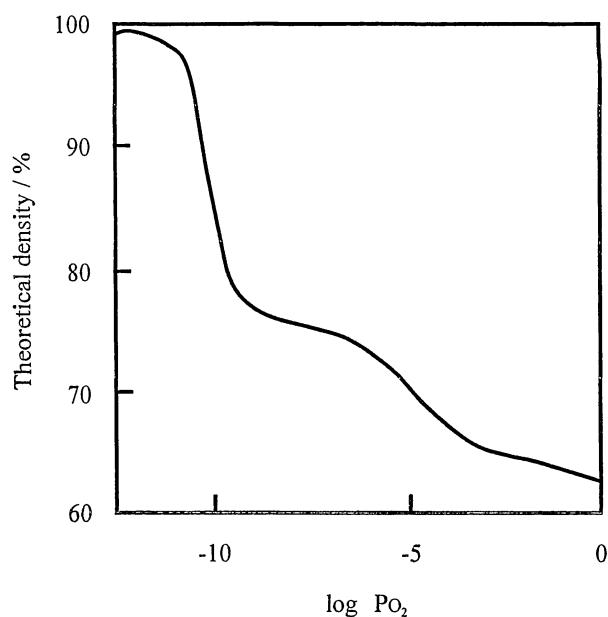
焼成後の相対密度、開気孔率、閉気孔率はケロシンを用いたアルキメデス法により測定した。真密度はピクノメーター(気相置換法)により測定した。

表 1 配合割合と試験条件

Sample	Chemical composition	Particle size	Method	Molding pressure	Heating rate	Pressure	Soaking time	Atmosphere
	mass%	μm		MPa	°C/min	MPa	min	
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	20 : 80	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:}<45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	50 : 50		Heating	0	10	0	60	Reduction
	80 : 20	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}0.2$	Molding +Heating	30	10	0	120	Reduction
	100 : 0							
$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	100 : 0	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}<45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	95 : 5	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:}0.3$	Heating	0	10	0	60	Air
			Molding +Heating	30	10	0	60	Air
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_4$	28 : 72	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:}<45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	75 : 25	$\text{MgO:}0.2$	Heating	0	10	0	60	Air
	75 : 25	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}0.2$	Molding +Heating	30	10	0	60	Air
$\text{CaO-ZrO}_2$ ( $\text{CaZrO}_3$ ) $\text{CaZrO}_3\text{-CaO}$ $\text{CaZrO}_3\text{-ZrO}_2$	30 : 70	$\text{CaZrO}_3\text{:}<45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	75 : 25	$\text{ZrO}_2\text{:}0.2$	Heating	0	10	0	60	Air
	75 : 25	$\text{CaO:}-$	Molding +Heating	30	10	0	60	Air

### 3. 結果および考察

図 1 に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の焼結(1600°C、1 時間)に及ぼす酸素分圧の影響を示す。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は難焼結体と言われており、大気雰囲気(高酸素分圧下)では緻密体を得ることが出来ないことが知られている。しかし、還元雰囲気中(低酸素分圧下)では緻密体を得ることが可能である<sup>1)</sup>。今回、クロム系では還元雰囲気(炭素粉末中)で焼成を行った。表 2 に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の試験結果を示す。SPS 法では 1300°C で相対密度 97.5% とほぼ緻密化していた。焼成および加圧成形+焼成の条件では SPS で緻密化した温度より 200°C も高い 1500°C でも気孔率が 20%以上あった。1600°Cにおいて、加圧成形+焼成の条件では相対密度が約 97% となり緻密体を得ることが出来た。しかし、焼成のみの条件では閉気孔が約 15% あり、1500~1600°C の温度領域で蒸発凝縮が盛んに起こったと考えられる結果となった。この結果より、1500°C で 1 時間保持後に 1600°C まで昇温し 1 時間保持の条件で焼成を行うと相対密度 94.4% になった。

図 1  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の焼結における酸素分圧の影響<sup>1)</sup>

える。Caに関してはスラグのマトリックス中に高濃度で存在しており、骨材の表面部分にも存在していることがわかる。CaCrO<sub>4</sub>は3.1の添加物の影響調査により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共存している状況下ではCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>として安定化されていることが示唆された。以上のことから、水冷スラグ中のCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>は、スラグ中に存在する骨材の表面部分で生成している可能性が高いと考えられる。また、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>が骨材の表面で生成していることも溶出しやすい要因となっていると思われる。

本研究で用いたクロム含有耐火物は、回転侵食試験でスラグを一部かき出していることもあり、実機とは異なる面はあるが、実機においても図9~11で示したような耐火物からのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材の剥離により、スラグ中でCr(VI)化合物が生成している可能性が考えられる。以上より、Cr(VI)化合物の生成を抑制するためにも、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材を剥離しにくくするための結合剤の開発などが必要になると思われる。

#### 4. 結 論

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合比を変化させた加熱試験を行い、CaCrO<sub>4</sub>は、SiO<sub>2</sub>共存下では500~1,500°Cの加熱温度において生成量の低下が見られ、また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共存下では1,300°C以上の高温領域においても、Cr(VI)化合物の生成が確認された。この時の化学形態は、XRD分析結果よりCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>であり、高温領域においてCr(VI)化合物がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により安定化されていることが示唆された。この時Cr(VI)の溶出が見られたことから、Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>には溶出性があると思われる。CaCrO<sub>4</sub>は1,300°C以上の高温加熱後の水冷操作で生成を抑制できることがわかった。

クロム含有耐火物を用いた回転侵食試験により得られた水冷スラグ断面のEPMA分析により、水冷スラグ中にクロム含有耐火物から剥離したと思われるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材が多数見られ、このCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材の表面部分にCa、Alの浸潤が見られた。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材との界面でCa<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub>が生成している可能性が高いと考えられた。

#### 参考文献

- 1) (社)日本産業機械工業会: 2007年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集 (2008)
- 2) (社)日本産業機械工業会: 2008年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集 (2009)
- 3) 坪井晴人: 産業廃棄物と溶融処理技術 エコスラグの利用促進とJIS制定、いんだすと、第22卷、第10号、pp.10-13 (2007)
- 4) 占部武生、増子知樹: 灰溶融炉耐火物の損傷機構に関する検討(第2報), 東京都環境科学研究所年報, pp.258-264 (2001)
- 5) 山口明良: 溶融炉耐火物の現状と課題、廃棄物学会誌、第13卷、第1号、pp.47-53 (2002)
- 6) 山口明良: クロム系耐火物の有用性と問題点、耐火物、第57卷、第6号、pp.316-320 (2005)
- 7) Y. Lee and C.L. Nassaralla: Formation of Hexavalent Chromium by Reaction between Slag and Magnesite-Chrome Refractory. ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings, Vol. 57, pp. 1793-1800 (1998)
- 8) Y. Lee and C.L. Nassaralla: Minimization of Hexavalent Chromium in Magnesite-Chrome Refractory. Metall Mater. Trans. B., Vol. 28B, No. 5, pp. 855-859 (1997)
- 9) 水原詞治、占部武生: 廃棄物溶融炉用Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有耐火物侵食試験により得られたスラグおよび試験後耐火物からのCr<sup>6+</sup>の溶出、耐火物、第61卷、第8号、pp.385-392 (2009)
- 10) 茂田純一、田中邦彦、北村伸一: 廃棄物溶融炉用クロムフリーキャスタブル、耐火物、第59卷、第3号、p.117 (2007)
- 11) 津田秀行、北沢浩、末川幸弘、村上角一: クロムフリーキャスタブルの開発、耐火物、第59卷、第4号、pp.181-187 (2007)
- 12) 尾花豊康、上成昭弘: MgO-CaO質れんがの耐浸透性、耐食性および耐スポーリング性、耐火物、第58卷、第8号、pp.423-428 (2006)
- 13) 環境庁: 土壌汚染に係る環境基準について、環境庁告示第46号 (1991)
- 14) 環境省: 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件、環境省告示第19号 (2003)
- 15) 前田朋之: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系耐火物の六価クロム析出の阻止および高耐食性クロムフリー耐火物の開発、セラミックス岡山、第18卷、pp.2-7 (2010)
- 16) R.S. Roth: ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Vol. I, The American Ceramic Society, p.226 (2001)

## Fundamental Study on the Formation Mechanism of Hexavalent Chromium Compounds from Refractories Including Chromium Trioxide for Waste Melting Furnace

Shinji Mizuhara\*, Takeo Urabe\*, Akira Yamaguchi\*\* and Tomoyuki Maeda\*\*

\* Department of Environmental Solution Technology, Faculty  
of Science and Technology, Ryukoku University

\*\* Okayama Ceramics Research Foundation

<sup>†</sup> Correspondence should be addressed to Shinji Mizuhara :  
Department of Environmental Solution Technology, Faculty  
of Science and Technology, Ryukoku University  
(1-5 Yokotani, Setaoe, Otsu, Shiga 520-2194 Japan)

### Abstract

Refractories, including chromium trioxide, exhibit excellent corrosion resistance, making them suitable for use in waste melting furnaces. However, there is some concern that hexavalent chromium compounds may be formed in such high-temperature environments. Therefore, in the present study, heating tests were carried out at different temperatures for various mixing ratios of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, and the resulting compounds, following quenching in water, were analyzed using x-ray diffraction (XRD). The XRD analysis results indicated that Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> was present in water-cooled samples following heating for two hours at temperatures in the range 1300–1500°C. It is suggested that this compound may be stabilized by the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at temperatures above 1300°C and that it has elution characteristics. Electron probe microanalyser (EPMA) analysis of a section of the slag obtained by a rotary corrosion test was carried out. The results indicated that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO migrated to the surface of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregate that was separated from the refractory. It is possible that the Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>CrO<sub>16</sub> formed at the surface of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregate. Although the amount of Cr (VI) elution from the slag does not currently pose a problem, it is necessary to improve this to prevent the separation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregate to hold stably Cr (VI) elution concentration at the level lower than its elution standard level.

**Keywords** : waste melting furnace, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, refractories, hexavalent chromium, formation mechanism

## SPS 法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系セラミックスなどの緻密化

○前田朋之、山口明良、星山泰宏 (岡山セラミックス技術振興財団)  
占部武生、水原詞治 (龍谷大学)

### 1. 緒言

耐火物の損傷要因として、スラグ成分との化学反応、磨耗、スポーリングがある<sup>1,2)</sup>。廃棄物溶融炉から生成した溶融スラグは耐火物に対する腐食性が極めて高く、溶融炉を構築する耐火物には溶融スラグに対する耐食性が良好であるクロム系耐火物が用いられる<sup>3)</sup>。

クロムを含有する耐火物は耐食性を向上させる効果があるが、その一方でスラグ中の6価クロム含有化合物の移行が懸念される<sup>4)</sup>。クロムフリー耐火物の研究・開発も行われているが現在のところ、クロム含有耐火物に匹敵するクロムフリー耐火物はまだ開発されていないようである。

本研究ではクロム含有耐火物とクロムフリー耐火物の組成から耐食性の違いを検討することを目的としているが、耐火物組成とスラグ成分との化学反応には気孔が大きく関わる。種々の組成の耐火材について、気孔径分布、気孔率および分布などを同等にすることは困難であるため、緻密体を作成して気孔の影響を無視できる条件で耐食性評価を行う必要がある。

酸化物の緻密体を得るには、焼成、加圧成形後の焼成、反応焼結、HP、HIP、CVD、CVI、PIP、SPSなど様々な方法があるが、今回は焼成、加圧成形後の焼成およびSPSを用いて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系を中心に緻密化条件を調査した。

### 2. 実験方法

クロム含有セラミックスに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  系、クロムフリーセラミックスに  $\text{CaO}$ - $\text{ZrO}_2$  系、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  系および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系組成物を用いた。

表1に配合割合および試験条件を示す。粉末はエタノールを用いた 10vol%のサスペンションにし、マグネットイックスターーラーにより 18 時間攪拌した。その後、蒸発・乾燥し、粉末をアルミナ乳鉢で軽く粉碎した。

調整した粉末を昇温 30°C/min、1300-1500°C、保持 10min の条件で SPS により焼成を行った。電気炉における焼成は昇温 10°C/min、1500-1600°C、保持 1-2 時間の条件で行った。

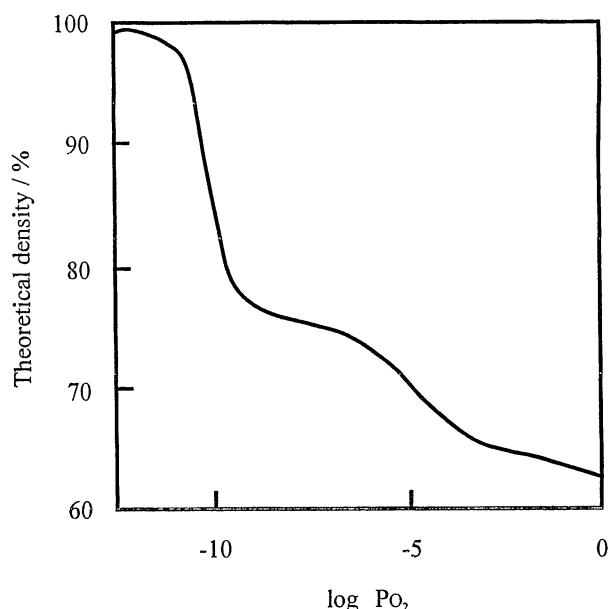
焼成後の相対密度、開気孔率、閉気孔率はケロシンを用いたアルキメデス法により測定した。真密度はピクノメーター(気相置換法)により測定した。

表 1 配合割合と試験条件

Sample	Chemical composition	Particle size	Method	Molding pressure	Heating rate	Pressure	Soaking time	Atmosphere
	mass%	μm		MPa	°C/min	MPa	min	
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	20 : 80	$\text{Cr}_2\text{O}_3 < 45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	50 : 50		Heating	0	10	0	60	Reduction
	80 : 20	$\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.2$	Molding + Heating	30	10	0	120	Reduction
	100 : 0							
$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	100 : 0	$\text{Al}_2\text{O}_3 < 45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	95 : 5	$\text{Y}_2\text{O}_3 : 0.3$	Heating	0	10	0	60	Air
			Molding + Heating	30	10	0	60	Air
$\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_4$	28 : 72	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 < 45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	75 : 25	$\text{MgO} : 0.2$	Heating	0	10	0	60	Air
	75 : 25	$\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.2$	Molding + Heating	30	10	0	60	Air
$\text{CaO-ZrO}_2$ ( $\text{CaZrO}_3$ ) $\text{CaZrO}_3\text{-CaO}$ $\text{CaZrO}_3\text{-ZrO}_2$	30 : 70	$\text{CaZrO}_3 < 45$	SPS	0	30	30	10	Vacuum
	75 : 25	$\text{ZrO}_2 : 0.2$	Heating	0	10	0	60	Air
	75 : 25	$\text{CaO} : -$	Molding + Heating	30	10	0	60	Air

### 3. 結果および考察

図1に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の焼結( $1600^{\circ}\text{C}$ 、1時間)に及ぼす酸素分圧の影響を示す。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は難焼結体と言われており、大気雰囲気(高酸素分圧下)では緻密体を得ることが出来ないことが知られている。しかし、還元雰囲気中(低酸素分圧下)では緻密体を得ることが可能である<sup>1)</sup>。今回、クロム系では還元雰囲気(炭素粉末中)で焼成を行った。表2に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の試験結果を示す。SPS法では $1300^{\circ}\text{C}$ で相対密度97.5%とほぼ緻密化していた。焼成および加圧成形+焼成の条件ではSPSで緻密化した温度より $200^{\circ}\text{C}$ も高い $1500^{\circ}\text{C}$ でも気孔率が20%以上あった。 $1600^{\circ}\text{C}$ において、加圧成形+焼成の条件では相対密度が約97%となり緻密体を得ることが出来た。しかし、焼成のみの条件では閉気孔が約15%あり、 $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の温度領域で蒸発凝縮が盛んに起こったと考えられる結果となった。この結果より、 $1500^{\circ}\text{C}$ で1時間保持後に $1600^{\circ}\text{C}$ まで昇温し1時間保持の条件で焼成を行うと相対密度94.4%になった。

図1  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の焼結における酸素分圧の影響<sup>1)</sup>

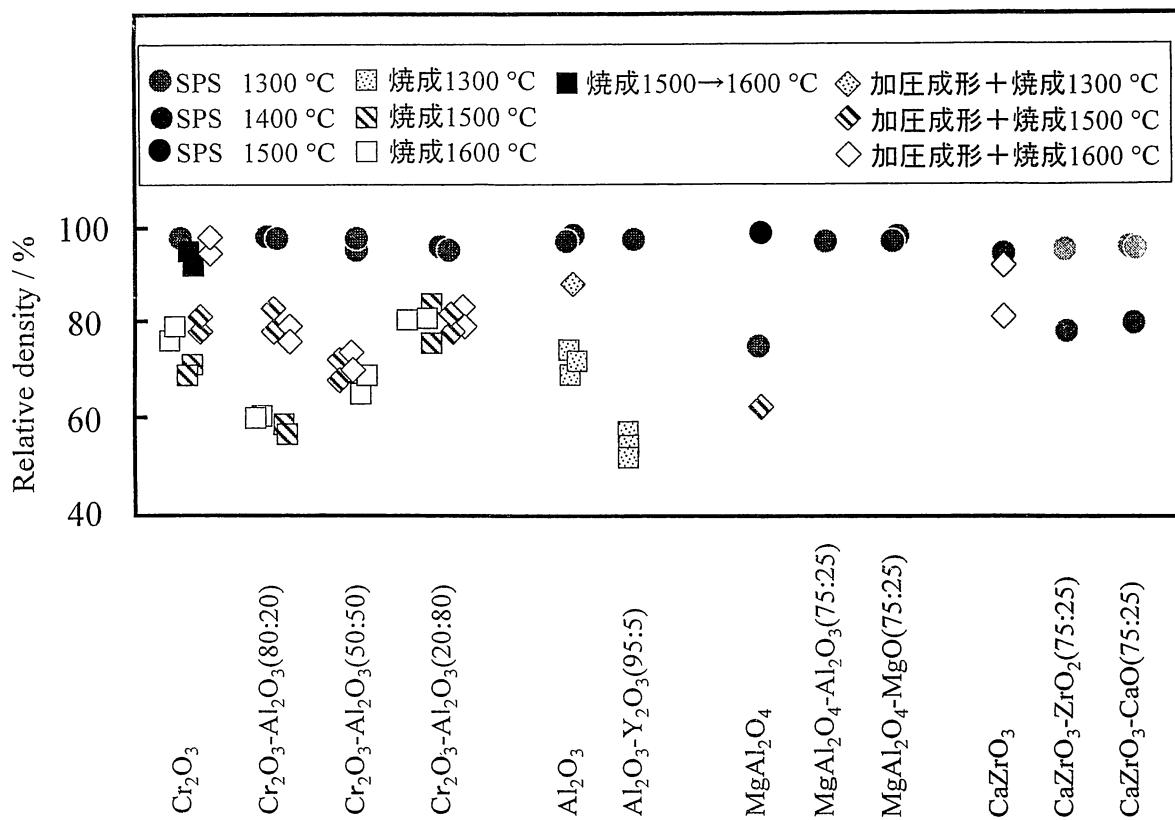


図2 各酸化物の試験結果

#### 4.まとめ

様々な酸化物について SPS と電気炉を用いた焼成で緻密体作製を試みた結果、次の知見を得た。

- ① SPS では全ての酸化物において緻密体を得ることが出来た。
- ② SPS では電気炉を用いた焼成では緻密化できない酸化物でも緻密化できることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 山口.ほか：クロム系材料-現状と今後- (2005), 岡山セラミックス技術振興財団
- 2) 玉木健之,吉富丈起,安藤秀征,大和次夫 : Taikabutsu, 51 (3) p.155-166 (1999).
- 3) 助永.ほか : 三井造船技報, 第 196 号(2), p.20 (2009).
- 4) 占部武生 : 廃棄物学会誌, Vol.18 (5), p.292-303 (2007).

**要約**

第70回原料専門委員会（平成22年9月10日開催）

**スピネル材質の耐食性におよぼす窒化けい素添加の影響**

岡山セラミックス技術振興財団 前田朋之, 山口明良, 星山泰宏

**Influence of Added  $\text{Si}_3\text{N}_4$  on Corrosion Resistance of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Sample**

Tomoyuki Maeda, Akira Yamaguchi and Yasuhiro Hoshiyama

**1 緒言**

耐火物に添加された窒化物は、①酸素雰囲気下において高温に晒されると酸化して窒素を放出し、放出された窒素がスラグに溶けてスラグの粘性を高め耐食性の向上をもたらす、②窒化物そのものがスラグへ取り込まれ高融点の結晶を生成し、これが保護層として働き耐食性の向上につながる、ということが考えられている<sup>1, 2)</sup>。

窒化物の酸化速度は酸化反応で生成する酸化物中の酸素の拡散に影響され、酸化膜を均一に生成させることで制御できる。なかでも窒化けい素は表面が酸化すると酸素の拡散が遅いシリカ皮膜を生成してそれ以上の酸化が抑制され、高温領域まで窒素を保有する特性を有している。本研究では $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ れんが試料に $\text{Si}_3\text{N}_4$ を0.1~10mass%添加し、耐食性におよぼす窒化けい素の影響を調査した。

**2 実験方法**

表1に配合割合を示す。窒化けい素添加量と耐食性との関係を調査するために、添加量を0.1~10mass%に変化させた。また、窒化けい素は酸化すると重量が28%増加することから、窒化けい素を10mass%添加した試料と比較するために $\text{SiO}_2$ を12.8mass%添加したれんが試料も作製した。試料を、表1に示す配合割合で混合し、150MPaの1軸加圧により25×25×120mmに成形した後、1500°C、1時間で焼成して作製した。焼成は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ 系は大気中、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末中で行った。焼成後のれんが試料の見掛け気孔率をケロシンを用いたアルキメデス法により測定した。

侵食試験はC/S = 1.32 (CaO: 41.0, SiO<sub>2</sub>: 31.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 25.4, Na<sub>2</sub>O: 2.4mass%) の合成スラグを用いて、回転侵食試験法により1500°C、1時間、3 rpmの条件で行った。

**3 結果および考察**

図1に侵食試験後のSEM像および元素マッピング像の例を示す。10mass%添加した材質においてCaは試料表面までしか観察されず、試料内部までスラグが侵入していなかったと考えられる。また、10mass%添加した試料の内部においてSiとNの元素分布は一致している箇所が多く、窒化けい素が存在している可能性が高いと考えられる。

Table 1 Composition of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  samples and apparent porosity after heating

Number of sample	1	2	3	4	5	6
Composition / mass%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (0.15-1 mm)	60	60	60	60	60
	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (-75 μm)	40	40	40	40	40
	$\text{Si}_3\text{N}_4$ (0.7 μm)	ex. 0.1	ex. 0.3	ex. 1	ex. 3	ex. 10
	$\text{SiO}_2$ (0.8 μm)	-	-	-	-	ex. 12.8
	0.2mass%-CMC	ex. 10	ex. 10	ex. 10	ex. 10	ex. 10
Apparent porosity / %						
	19.8	19.5	19.8	19.5	17.9	1.2

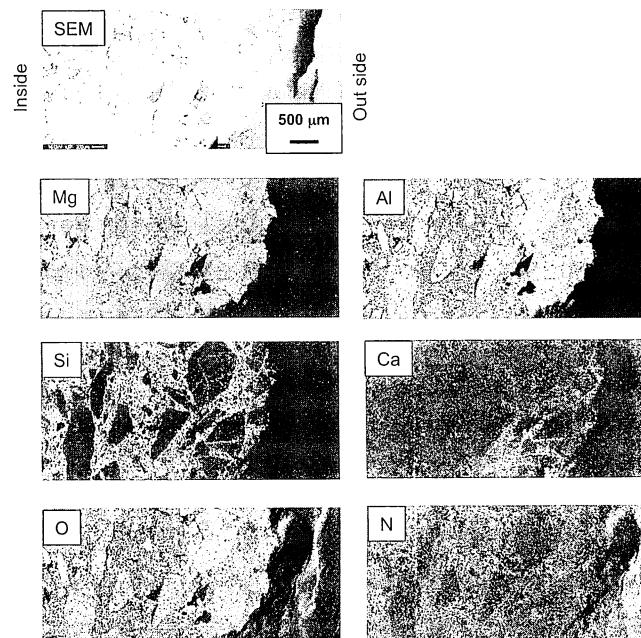
Fig. 1 SEM-EELS images of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -10mass%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sample after slag test.

図2に侵食試験後の試料の模式図を示す。切断面の観察から次式によって溶損割合を求め、耐食性の比較を行った。

$$\text{溶損割合} = 100 - (\text{試験後の非溶損部分面積} / \text{試験前の面積}) \times 100 (\%)$$

耐スラグ浸潤性の比較にはEDSを用いて元素マッピングや線分析を行い、試料内部へのスラグ成分(Ca)の進入深さを測定した。

図3に溶損割合および浸潤深さの測定結果を示す。

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>系試料は浸漬部がすべて溶損されており、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系試料へSiO<sub>2</sub>を添加すると耐食性を低下させると考えられる。しかし、窒化けい素を添加した試料はSiO<sub>2</sub>を添加した試料より溶損割合が小さく、窒化物を添加することで耐食性が向上する可能性があると考えられる。また、浸潤深さは、窒化けい素の添加量が増加するに従い少なくなっている。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>系試料は全て溶損したため測定不可能であった。以上より、れんがの耐食性、耐浸潤性は酸化物添加より窒化物添加で向上することがわかった。

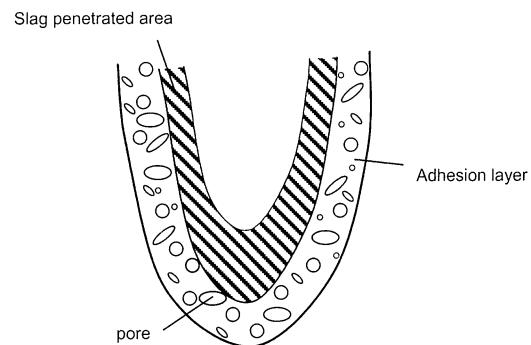


Fig. 2 Schematic diagram of sample after slag test.

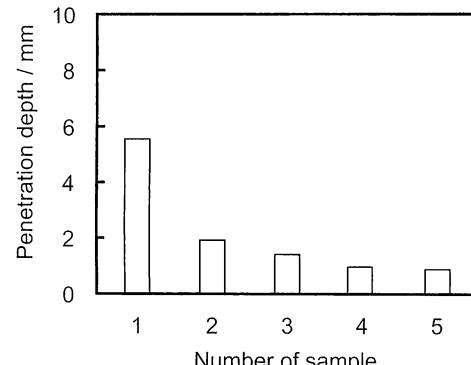
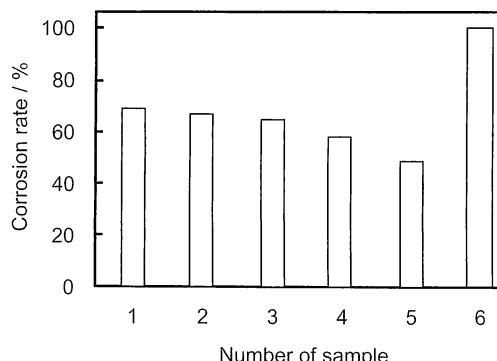


Fig. 3 Results of slag test.

#### 4まとめ

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系およびMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>系の試料を用いて耐食性に与える窒化物の影響を調査した結果、次の知見を得た。

- (1) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系試料の耐食性、耐浸潤性はMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>系と比較して優れていた。
- (2) 窒化けい素添加量の増加に従い、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系試料の耐食性、耐浸潤性は向上した。

#### 文献

- 1) 斎藤敬高, 中島邦彦: CAMP-ISIJ vol.19 p.165 (2006).
- 2) C. Deng, Y. Hong, X. Zhong and J. Sun : Journal of University of Science and Technology Beijing, Vol.7 [2] p.69 (2000).

**要約**

第70回原料専門委員会（平成22年9月10日開催）

**炭素含有耐火物に添加したAl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cの作用**

岡山セラミックス技術振興財団 星山泰宏, 山口明良

**Effects of Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C Added to Carbon Containing Refractories**

Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

**1 緒言**

炭素含有耐火物には炭素の酸化防止等を目的として金属Alの添加が行われているが、反応過程で生成するAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>が水和しやすいため、使用上の制約を生じている。また金属Alは水と反応するため、キャスタブル耐火物には酸化防止剤として使用できないという欠点もある。これらの金属Alの問題を解決できる物質としてAl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cが期待されている<sup>1, 2)</sup>。Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cはそれ自体が耐水和性に優れ、金属Alと同様の緻密化効果を有し、反応過程でAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>を生成しないと考えられており<sup>1)</sup>、その適用による炭素含有耐火物やキャスタブル耐火物の性能向上が期待されている<sup>2)</sup>。本研究では、実際にAl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cを炭素含有耐火物に添加した場合の作用について、MgO-Cれんが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cれんがを対象として検討した。

**2 実験方法**

Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C粉末の合成は、アルミナ粉末(99.9%, 0.2 μm), 金属アルミニウム粉末(99.8%, 30 μm), 鱗状黒鉛(99%, -75 μm)を原料とし、理論組成配合物を10 h乾式ポールミルで混合し、アルゴン中で1700°C, 1 h焼成した後、粉碎して50 μm以下(平均粒径20 μm)の粉末とした。

Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cの適用検討は、一般に酸化防止剤として使用されている金属Al添加物と比較しながら行った。表1の配合物を混合、混練の後、150 MPaで一軸加圧成形し、200°C × 12 hの熱処理を行って供試試料とした。れんが試料は炭素粉末中で3 h焼成を行った後に、重量変化率および物性の測定を行った。また大気雰囲気電気炉で3 h加熱して酸化テストを行った。

Table 1 Composition of MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C samples/mass%

No.	1	2	3	4	5	6	7
Fused MgO -1mm -75μm	60	60	60	60	—	—	—
	25	25	25	25	—	—	—
Fused Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1mm -75μm	—	—	—	—	60	60	60
	—	—	—	—	25	25	—
Flake graphite -150μm	15	15	15	15	15	15	15
Al 30μm	—	ex.4	—	—	—	ex.5	—
Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C 20μm	—	—	ex.4	ex.6.8	—	—	25
Phenol resin	ex.4						
Hexamethylenetetramine	ex.0.4						

**3 結果および考察**

図1, 2に、MgO-Cれんが試料を還元焼成したときの、200°C熱処理後を基準とした重量変化率、および見掛気孔率を示す。Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cを添加したものは1000~1400°Cにかけて重量増加が見られ、試料内部で重量増加を伴う反応が進行している。また金属Alを添加したものは1000°Cで気孔率が低下しているが、Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cを添加した試料は気孔率の減少は見られない。

図3, 4に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cれんが試料を還元焼成したときの、200°C加熱後を基準とした重量変化率、および見掛気孔率を示す。Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cを添加した試料は1000°C以上の焼成で重量が顕著に増大しており、重量増加を伴う反応が進行することがより明確となった。一方、金属Alを添加した試料は、高温域で気孔率が減少して組織が緻密化しているが、Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cを多量添加した試料では気孔率の低下は見られず、緻密化効果は確認できなかった。

1000°C以上でのAl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cの反応は(1)式で表されると考えられ<sup>1)</sup>、反応進行によって重量が増加する。



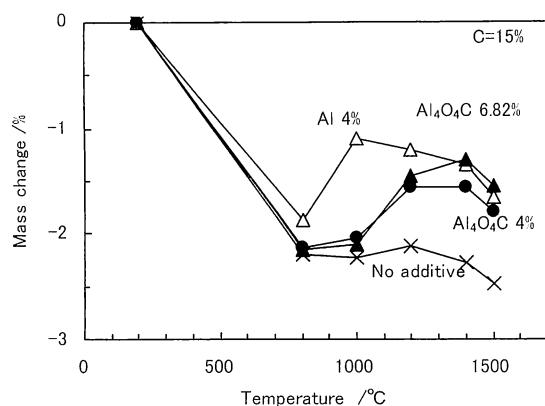


Fig. 1 Mass change of MgO-C samples at heating.

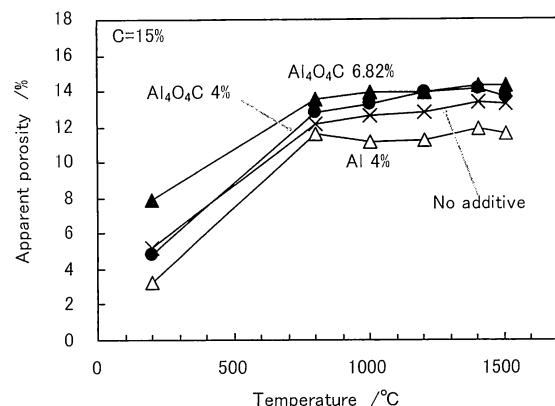


Fig. 2 Apparent porosity of MgO-C samples after heating.

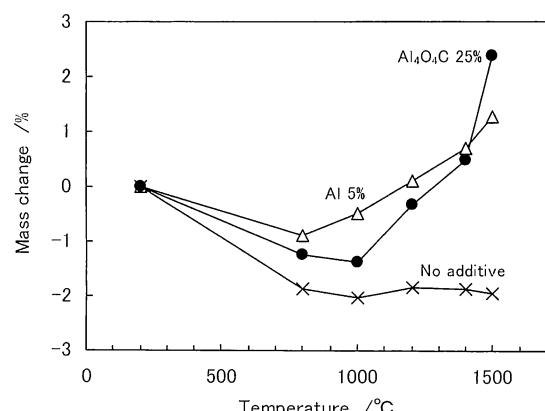


Fig. 3 Mass change of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C samples at heating.

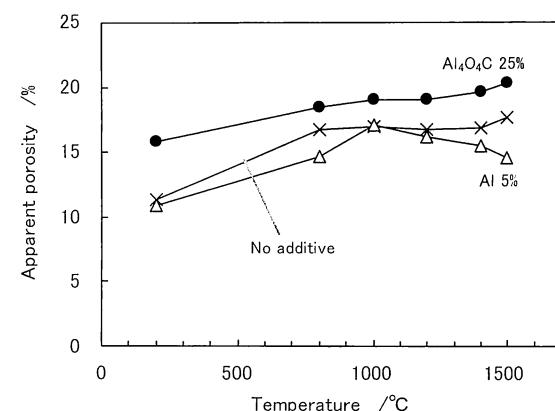


Fig. 4 Apparent porosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C samples after heating.

(1)式による緻密化効果はその体積変化を求めることで推定できるので、Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cの密度測定値2.76g·cm<sup>-3</sup>を用いて体積変化を算出すると、+10.5%の値が得られた。この値は、優れた緻密化効果を有するAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の体積変化+115.9%に比べて小さく、Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cはその化合物の本質的な特性として炭素含有耐火物の組織を緻密化する効果が小さいと言える。

#### 4 まとめ

Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cを添加した炭素含有耐火物の特性を調査した結果、MgO-Cれんがに4～7 mass%添加した場合、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cれんがに25mass%添加した場合ともに、1000～1400°Cにかけて重量が増加するが気孔率は減少しなかった。Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cの高温反応における体積変化は+10.5%と見積もられた。

炭素含有耐火物へのAl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cの添加効果は金属Alと比較して小さいと言えるが、反応過程でAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>を生成しない特徴を有することから、今後この性質を活かした利用法の検討が望まれる。

#### 文献

- 1) S. Zhang, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 104 [5] 393-398 (1996).
- 2) 趙 建立, 林ウェイ, 山口明良, 隠明寺準治, 孫 加林: 耐火物, 59 [6] 288-295 (2007).

## Special Issue

**The Effect and Behavior of Additives for Carbon-Containing Refractories**

AKIRA YAMAGUCHI

**1. Introduction**

The oxidation of carbon in refractories is a big problem which has received lots of attention, with many lab studies and trials, because carbon-containing refractories are the main lining materials in steel-melting converters, into which oxygen is blown. One of the methods that is effective for preventing the oxidization of carbon is to add metal such as Al, alloy such as AlSi, or carbide, such as SiC. The benefits of adding non-oxides are well known; non-oxides clearly contribute by not only reducing the oxidization of carbon, but also by decreasing porosity, increasing strength, forming a protective surface layer, causing the generation of carbon, etc. This paper reviews the effects and behavior of the non-oxide additives.

**2. Element and Carbide Which are Capable to Use as Additive**

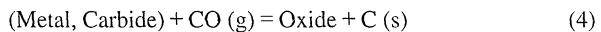
Carbon is easily oxidized above about 700°C, and gases such as CO (g), CO<sub>2</sub> (g), C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (g), C<sub>2</sub>O (g), etc. are generated. For coexistence with solid-phase carbon above about 1,000°C, the partial pressure of CO (g) rises significantly for a partial pressure of the other gas phases, and the gas phase in the pores in the refractory is considered to be almost entirely CO (g). CO (g) occurs by the following reactions:



If a furnace is operated at atmospheric pressure, the pressure in the open-pores of the carbon-containing refractory is almost entirely CO (g) of 0.1 MPa.

The fundamental basis of effective behavior of an added non-oxide is to reduce CO (g) to C (s), as shown in equation (4); that is, to reduce the weight loss of carbon by oxidation. At the same

time, the non-oxide becomes an oxide, which is the basis for the formation of a protective surface layer in the refractory.



The reaction of equation (4) occurs under a condition of CO (g) ≈ 0.1 MPa, however, it is a necessary condition that the metal constituting a non-oxide will become an oxide. Table 1 shows non-oxides that fulfill this condition.

We can understand the thermodynamic relations from the Ellingham diagram<sup>2)</sup>. From this diagram, CaO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are stable to 2,150°C, 2,140°C, 2,050°C, 1,850°C, 1,660°C and 1,220°C, respectively, under coexistence with carbon. In other words, the non-oxides, consisting of metallic elements constituting each oxide, can become an antioxidant in the temperature range where the oxide is stable.

However, the materials CaC<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, and AlN, shown in Table 1, can function as an antioxidant at a sufficiently high temperature, but they are not used, mainly because they easily react with steam in the atmosphere at normal temperature.

Because Al and SiC are commonly used as additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories, respectively, the behavior of both of these materials is considered herein. The behavior of other metals and carbides is basically almost the same as Al and SiC.

**3. Behavior of Metals Added to Refractories****3.1 Behavior of Al Metal Additive**

Al reacts with CO (g) directly, or as a gas phase, to form Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s), and with graphite and N<sub>2</sub> (g) to form Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (s) and AlN (s), respectively, and then they react with CO (g) to form Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

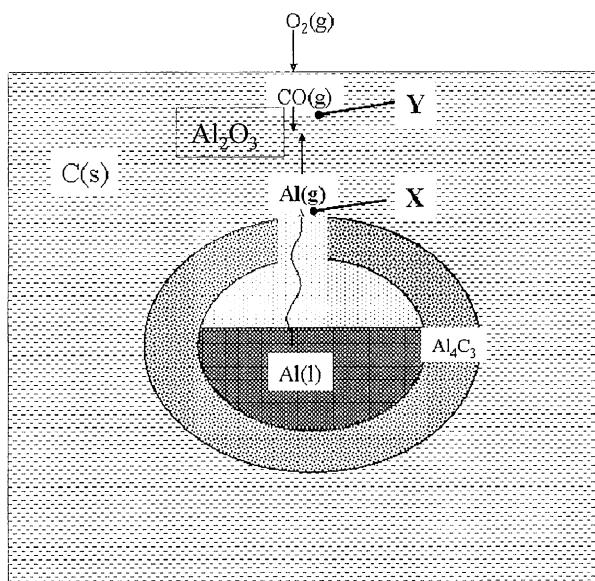
Al grains in graphite powder react with graphite to form Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> on the surface of the grains. And Al liquid will be surrounded by an Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> layer of 20-30 μm, as shown in Figure 1; Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> melts at 2,200°C.

Comparing the partial pressure of Al (g) that is generated from Al (l) and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (s), as shown in equations (5) and (6),

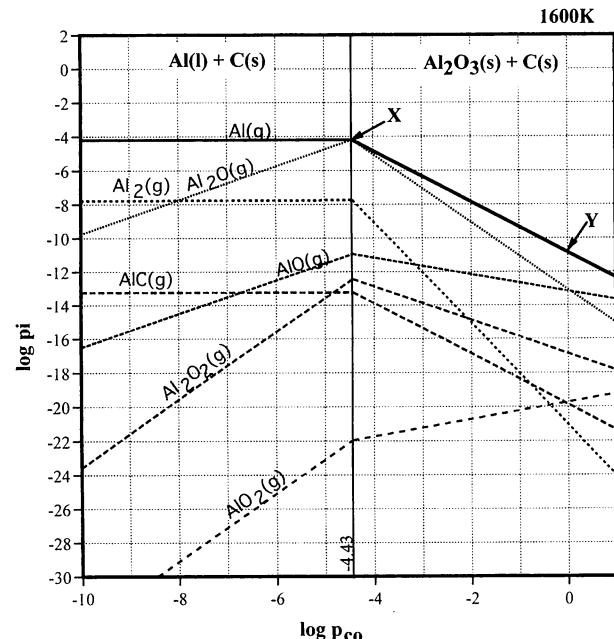
**Table 1 Materials that are possible antioxidants in carbon-containing refractories**

Metal	alloy	carbide	complex-carbide	oxy-carbide	nitride	oxy-nitride	boride
Al	AlSi	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> B <sub>4</sub> C <sub>7</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C Al <sub>2</sub> OC	AlN	AlON	ZrB <sub>2</sub>
Si	AlMg	SiC	Al <sub>4</sub> ZrC <sub>3</sub>		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiAlON	Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
Zr		ZrC			ZrN	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	(B <sub>4</sub> C)
Ca		CaC <sub>2</sub>			CaN		
B		B <sub>4</sub> C			BN		

## The Effect and Behavior of Additives for Carbon-Containing Refractories



**Fig.1 Schematic diagram of the reaction of an Al grain in a carbon-containing refractory.**



**Fig. 2 Condensed phases and equilibrium partial pressures of the gases in the Al-C-O system, with partial pressure of CO (g) at 1600 K.**

respectively, the partial pressure of Al (g) from Al (l) is higher than that from Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (s). Therefore, evaporation will occur first from Al (l).

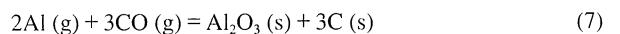


As a result, pores will form in the places where there is Al (l).

When Al (l) coexists with C (s), they react to form Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (s), because Al (l) can not coexist with C (s) thermodynamically. However, when Al (l) changes to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) in the presence of C (s), as shown in Fig. 1, this change is explained

thermodynamically based on Figure 2.

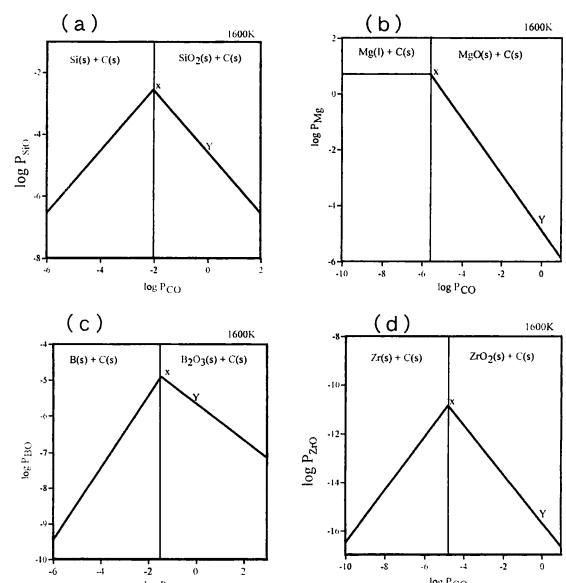
Figure 2 shows a stable domain of Al (l) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s), and equilibrium partial pressure of gas phases in the Al-C-O system for the CO (g) partial pressure at 1600 K. The gas phases in the Al-C-O system are Al (g), Al<sub>2</sub>O (g), Al<sub>2</sub> (g), AlO (g), AlC (g), Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g) and AlO<sub>2</sub> (g). Since Al (g) has the highest pressure of these gases, the behavior of Al (g) in a refractory is explained as an example. {However, since equilibrium partial pressure of the other gas phases has a functional relation with that of Al (g), the result will be the same if the behavior is explained based on the partial pressure of any gas phase.} Al (g) partial pressures for points X and Y point of Figure 1 are also shown at points X and Y in Figure 2. Point X in Figure 1 is the location where Al (g) volatilizes from Al (l). logP<sub>CO</sub> and logP<sub>Al</sub> of the position are shown approximately at point X in Figure 2. On the other hand, point Y shows that the location of 0.1 MPa of CO (g) is near the surface of the refractory. Because the equilibrium partial pressure of Al (g) decreases when Al (g) evaporating from Al (l), moves toward point Y. Al (g) condenses as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) according to equation (7).



When Al (l) disappears, Al (g) vaporizes from the Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (s) layer, which forms around Al grains, and carbon precipitates in the place of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

The addition of Al grains results in pores forming around the Al grains. The thickness of the Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> layer formed on the Al grain surface by reaction with graphite, is about 20 μm, which will differ according to the temperature. And, if the particle size of Al is less than about 40 μm, pores are not formed.

Another problem with the addition of Al is that the formed Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> reacts with atmospheric water in air at normal temperature to form hydrate. Therefore, if the refractory is cooled to normal



**Fig. 3 Equilibrium partial pressure of SiO (g), Mg (g), BO (g) and ZrO (g) coexisting with metal or oxide as condensed phase in the systems (a) Si-C-O, (b) Mg-C-O, (c) B-C-O, and (d) Zr-C-O at 1600 K, respectively.**

temperature, even for a short time, upon reheating, it will weaken/degrade by breakdown of the hydrate.

### 3.2 Behavior of Other Metal Additives

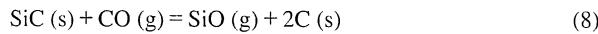
Considering the systems Si-C-O, Mg-C-O, B-C-O, and Zr-C-O, the highest partial pressure of the gas phase is shown in Figure 3 for the CO (g) partial pressure at 1600 K. Positions equivalent to points X and Y, shown in Figure 2, are included in Figure 3.

Because the boiling point of Mg (l) is 1373 K, the equilibrium partial pressure of Mg (g) is more than 0.1 MPa at 1600 K. Because Mg vaporizes from low temperature, it does not seem to remain above 1,000°C. Because Zr (s) has little tendency to evaporate, its oxide condenses at the places where there is Zr (s).

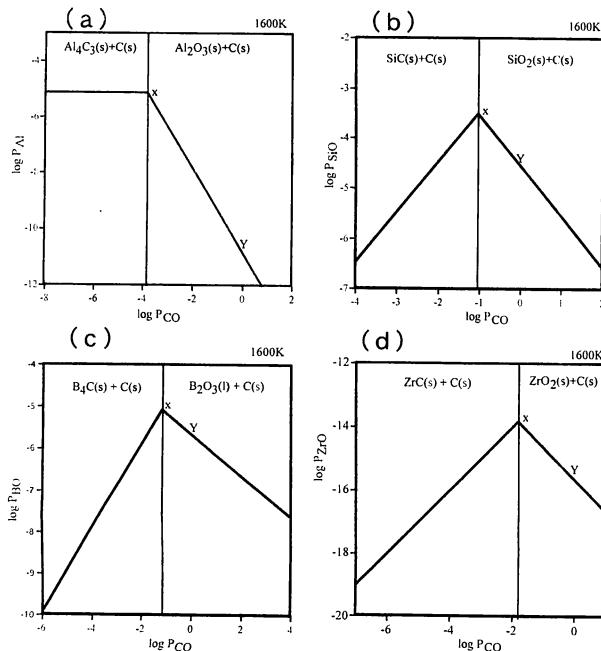
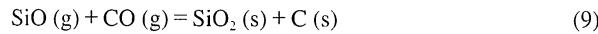
## 4. Behavior and Effect of Carbide Additives

Figure 4 is equivalent to Figure 3 for the case of a carbide additive. As an example, the behavior of SiC<sup>3), 4)</sup> in a carbon-containing refractory is explained next.

Added SiC reacts with CO (g) to form SiO (g) and C (s), and then the CO (g) partial pressure decreases to a level where SiC (s) is stable, as shown in equation (8).

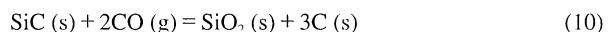


SiO (g) moves toward the surface of the refractory, where the CO (g) partial pressure is higher, and by their reaction, SiO<sub>2</sub> (s) and C (s) are precipitated, as shown in equation (9).



**Fig. 4 Equilibrium partial pressure of Al (g), SiO (g), BO (g) and ZrO (g) coexisting with carbide or oxide as condensed phase in the systems (a) Al-C-O, (b) Si-C-O, (c) B-C-O. or (d) Zr-C-O at 1600 K, respectively.**

Equation (10) is a combination of equations (8)+(9), to indicate the overall reaction.



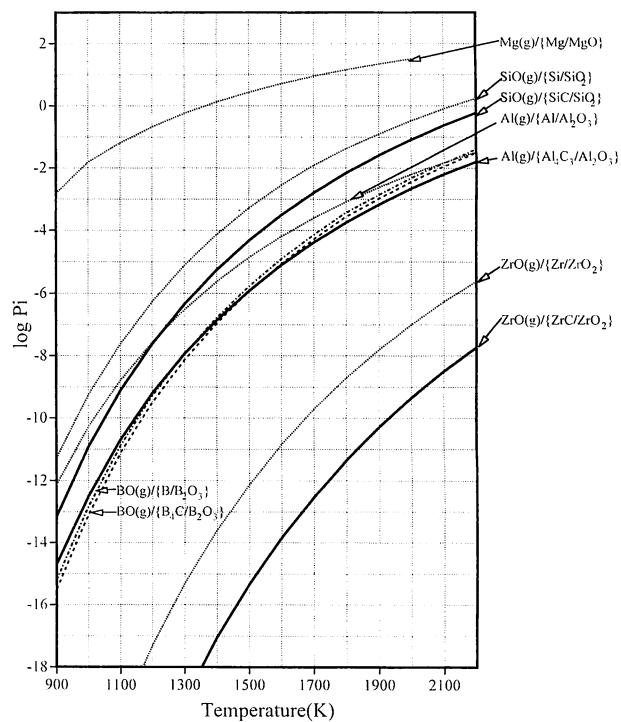
The main characteristic of the carbide is to reduce CO (g) to C (s), which results in the formation of free carbon. In this way, more free carbon forms from carbide than from metal. In other words, a carbide additive seems to reduce the rate of carbon loss more than a metal additive. That is, carbide is regarded as an additive which is more effective than metal. Another characteristic of carbide is understood from the example of SiC. That is, the SiC grains in the structure are replaced by C (s).

The behavior of other carbides, such as Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, and ZrC, are almost the same as SiC. However, there is a difference in the behavior of each carbide, based on the difference of the partial pressure.

## 5. Movement of Gas Phases in a Refractory

Figure 5 illustrates the equilibrium partial pressure as a function of temperature, for a gas phase having the highest equilibrium partial pressure, when an oxide coexists with metal or carbide, as shown in Figures 2-4.

In the case of Mg, Si, SiC, Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C and B, the condensed oxide will be found at a location some distance away from the place where the additive grains are located. This observation supports the fact that an additive moves as a gas phase. In the case of Mg, added to a MgO-C refractory, the evaporation of Mg (g) proceeds actively from a low temperature, upon heating. The evaporation of Mg (g) works effectively to



**Fig. 5 Equilibrium partial pressure of gas coexisting with metal and oxide, or carbide and oxide, as a function of temperature.**

*The Effect and Behavior of Additives for Carbon-Containing Refractories*

form a dense magnesia protective layer at or near the surface of the refractory.

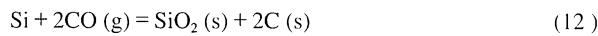
In contrast, the partial pressure of  $ZrO(g)$ , arising from  $Zr$  and  $ZrC$ , is extremely low, and there is almost no movement by gas phase transport.

When  $Si$ ,  $SiC$ ,  $Al$ ,  $Al_4C_3$ ,  $B$  and  $B_4C$  are added, it is known that there will be gas phase formation which moves to the surface of the refractory. We can estimate whether a non-oxide additive will move through the refractory as a gas, from the equilibrium partial pressure of the gas generated from the non-oxide. When the equilibrium partial pressure of the gas phase from a non-oxide is more than about-5, for the value of  $\log P_i$ , there will be substantial transport as a gas phase.

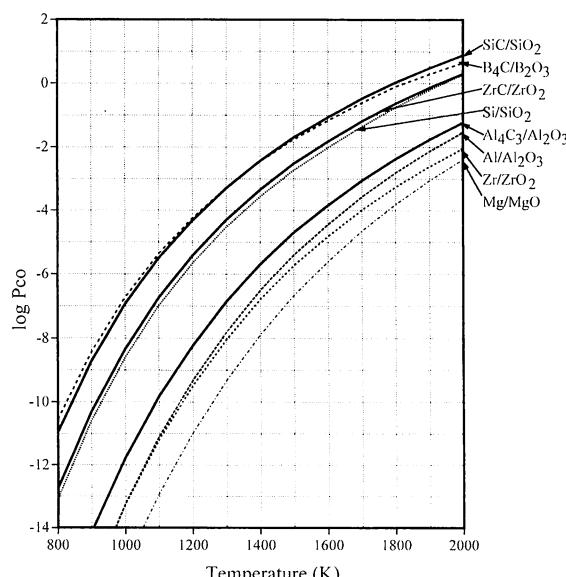
## 6. Characteristic and Effect of Adding Multiple Metals

When an alloy, carbide, etc., including two kinds of metal, such as  $AlSi$ ,  $Al_4SiC_4$ , is added to a refractory, the metals contribute to the prevention of oxidization as follows:

For example, when both  $Al$  and  $Si$  are added to a refractory, they both react with  $CO(g)$  as shown in equations (11) and (12). The gas phase in the refractory is considered to be  $CO(g)$  of approximately 0.1 MPa.



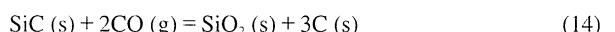
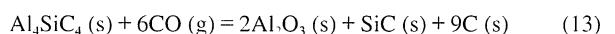
Based on these reactions, with a partial pressure of  $CO(g)$ , the circumference of each grain will decrease. There is an equilibrium  $CO(g)$  partial pressure at which  $Al$  and  $Al_2O_3$ , coexist in equation (11), and  $Si$  and  $SiO_2$  coexist in equation (12), respectively. Figure 6 shows the  $CO(g)$  equilibrium partial pressure where oxide coexists with metal or carbide for



**Fig. 6 Equilibrium partial pressure of  $CO(g)$  coexisting with metal and oxide, or carbide and oxide, as a function of temperature.**

temperature. The  $CO(g)$  equilibrium partial pressure of  $Al/Al_2O_3$  is lower than that of  $Si/SiO_2$ , according to Figure 6. Therefore,  $Si$  is stable as long as  $Al$  exists in the refractory. When  $Al$  disappears, the  $CO(g)$  partial pressure rises, and the reaction of equation (12) occurs. If all metals and carbides shown in Fig. 6 are added to the refractory, the reactions with  $CO(g)$  proceed in the sequence of  $Mg$ ,  $Zr$ ,  $Al$ ,  $Al_4C_3$ ,  $Si$ ,  $ZrC$ ,  $B_4C$  and  $SiC$ .

In complex carbides, for example, when  $Al_4SiC_4$  is added to a refractory, first the reaction of equation (13) occurs, and, after  $Al_4SiC_4$  is depleted, the reaction of equation (14) occurs.



In the case of  $Al_4SiC_4$ , it is characteristic not to pass through the formation of  $Al_4C_3$ .

## 7. Other Effects

The added non-oxides serve to reduce  $CO(g)$  to  $C(s)$ , control the rate of loss of carbon mass, and reduce the oxidation damage of carbon. The non-oxide finally becomes an oxide which characteristically acts to effectively reinforce the refractory, as described next.

The characteristic reinforcement is formation of a surface protective layer<sup>5)</sup>, crystallization of second generation carbon<sup>6)</sup>, decrease of porosity<sup>7)</sup>, strength increase<sup>8)</sup>, etc. The degree of these effects is influenced by the quantity and the grain size of the added non-oxide ( $s$ ).

The location where the oxide from a non-oxide precipitates is different according to the microstructure of the starting refractory. For example, when  $Al$  grains are added to a  $MgO-C$  refractory, if they exit in circumference of  $MgO$  grains, generated spinel crystals will form around the  $MgO$  grains, on the other hand, if  $Al$  grains exist in graphite, the generated spinel crystals form in the graphite. This difference clearly will affect the characteristics of the refractory.

It is important that the non-oxide is chosen based on the conditions of use, such as temperature and thermal cycling of the furnace operation, the atmosphere, and the slag composition. Moreover, it is important that the amount of additive and the particle size is chosen based on the behavior.

## 8. Summary Comments

Based on the principles of thermo-chemistry, the effect and the behavior of non-oxides added to carbon-containing refractories was reviewed. Based on the existing knowledge and experience, it is important to choose a metal or a carbide, with one or several metallic elements, and to choose the most suitable quantity and particle size, as an additive for a carbon-containing refractory.

## References

- 1) Akira Yamaguchi, Ceramics, 23 [11] 1073-1065 (1988).
- 2) Akira Yamaguchi, Thermodynamics usable immediately, The Technical Association of Refractories, Japan, p. 20 (1980).
- 3) Takahashi Tatuto, et al. *J. Ceram. Soc.* 91 [4] 157-164 (1983).
- 4) Akira Yamaguchi, Taikabutsu, 35 [11] 617-622 (1983).
- 5) Akira Yamaguchi, Taikabutsu, 35 [7] 365-370 (1983).
- 6) S. Zhang & A. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 120 [9] 830-834 (1944).
- 7) Akira Yamaguchi, Jingkun Yu, Taikabutsu, 44 [12] 700-704 (1992).
- 8) Suruga Toshihiro, Taikabutsu, 46 [5] 269-276 (1994).

---

Translated from Taikabutsu 61 [9] 505-509 (2009)

# Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の多量合成法の検討 —アチソン法によるAl-Si-C-N-O系化合物の合成—

岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏, 山口明良

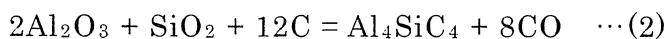
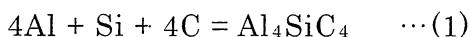
Investigation of Quantity Synthesis Method of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>  
Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

## 1 はじめに

耐火物の新規合成原料探索の一環として複合炭化物の検討を進めている。元素として資源が豊富に存在するAl-Si-C系の中では、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が安定な化合物として注目されている<sup>1)</sup>。これまでの研究から、MgO-C質耐火物あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C質耐火物にAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を添加すると、高温下で気孔率が大幅に低下し、その緻密化効果は金属AlやSiCを添加した場合よりも大きくなることがわかっており<sup>2,3)</sup>、炭素含有耐火物の高温組織を強化できる、新たな原料としてその応用が期待されている<sup>4)</sup>。

この新規化合物を耐火物に適用する上で必要となるのが、工業原料としての量産化である。耐火物は原料多量消費型の製品であるため、そこに添加されるAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>も多量に合成される必要がある。しかしこまでの検討はいずれも実験室レベルに留まっており、工業的規模での量産技術に関する検討は十分行われていないのが現状である。

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を合成するには、金属を原料として(1)式の反応を用いる方法<sup>1)</sup>と、粘土鉱物などの酸化物原料を組み合わせて熱炭素還元反応（例えば(2)式）を利用する方法<sup>5)</sup>とが知られており、いずれの方法でも合成することができる。



熱炭素還元法によってAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を合成する場合、これまでの研究では雰囲気制御電気炉等が用いられている。しかし従来の方法では、不活性ガスが流通する雰囲気下で1700°Cという高温に加熱する必要があるため、製造コストが高くなるという課題がある。雰囲気電気炉を使用しない経済的な合成方法を開発できれば、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を安価に製造することができ、応用分野が広がると考えられる。

電気炉以外の炭化物製造方法としては、アチソン法がある。アチソン法はSiCの大量製造法として知られており、水力発電等によって安価な電力が豊富に入手できる立地条件のもとで実施されている。この方法でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を合成できれば、その応用範囲の拡大が期待される。そこで本報では、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の多量合成法について、特にSiCの量産法として知られるアチソン法の適用可能性について検討した結果を報告する。

## 2 アチソン法について

アチソン法は、1891年にE.G.Achesonによって開発された合成法で、現在でもSiCの大量製造法として用いられている<sup>6,7)</sup>。砂状石英とコークスの混合物を充填した層の中心に、抵抗芯と呼ばれる黒鉛粉を帯状に埋設した層を設け、これに通電、加熱して(3)式の熱炭素還元反応によってSiCを得る方法である。



この反応によって、混合物充填層の中心部にはインゴットが形成され、大きく成長したSiC結晶が得られる。これらを選別、粉碎、分級することで様々なグレードのSiC粒が製造されている。

本研究では、この方法がAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の合成に適用できるかどうかについて検討を行った。ここで想定しているAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の合成反応は、全反応が前掲の(2)式で表される熱炭素還元反応

であり、原料には粘土鉱物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および炭素を用いる。

### 3 実験方法

本研究では、卓上サイズの実験炉を考案して、アチソン法の適用可否について検討を行った。図1に実験に用いた炉の電気回路図を示す。交流100Vの家庭用電源を用い、可変トランジスタ（スライダック）で任意の電圧を印加する簡易な回路とした。図2に実験炉の構成図を示し、図3には原料と抵抗芯の施工状況を示す。実験炉の底面と側面には並形サイズの耐火断熱レンガを設置し、上面は開放とした。実験炉は、まず炉内の端部に黒鉛製の電極を設置し、適当な高さまで原料を自然充填した後に、鱗状黒鉛粉末を帯状に中央に設置し、更にその上に原料を自然充填して施工した。設置した黒鉛粉末の幅と高さは共に約15mmであった。黒鉛電極に電圧を印加した場合には、この黒鉛粉末層（抵抗芯）に電流が流れ発熱し、温度上昇によって近傍の原料が反応を起こすことになる。炉内には抵抗芯近傍（抵抗芯から約5mmの位置）と断熱材近傍の2箇所に熱電対を設置して、加熱中の温度変化を追跡した。図4は施工完了の後に通電して加熱を行っている状況を示している。

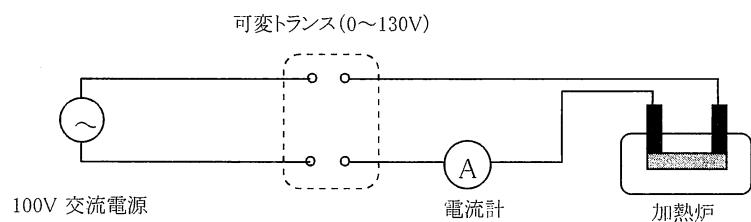


図1 抵抗加熱実験の電気回路

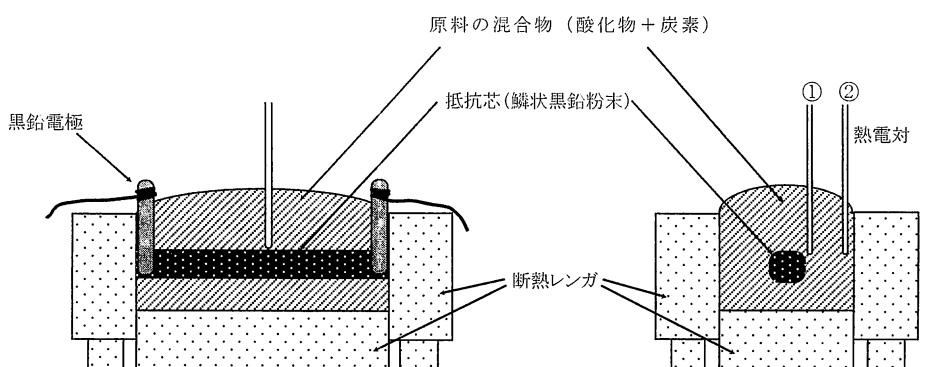


図2 抵抗加熱実験の模式図

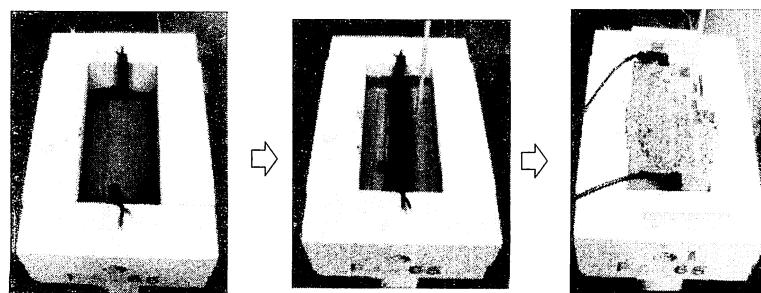


図3 抵抗加熱炉の作製状況

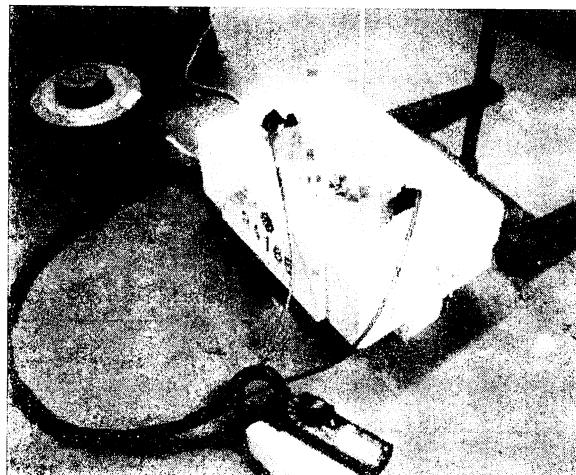


図 4 通電加熱実験中の状況



図 5 加熱後の炉の解体状況



図 6 回収したコアの外観

通電加熱実験の終了後は、室温まで放冷した後に、断熱材を取り外して内容物を回収した。図 5 に断熱材を外して炉を解体している途中状況の一例を示す。周辺部は温度が低いので原料が未反応のまま残るが、中心部には温度上昇によってコアが形成される。図 6 にその一例を示す。

#### 4 結果および考察

##### 4・1 加熱試験と反応生成物

熱炭素還元反応が進行するのに必要な高温を得るために、予備実験を行った。アチソン法による SiC の合成は通常 2000°C 以上で行われているので、本実験炉の目標温度も 2000°C 以上とした。まず最初に、原料としてシリカ粉末と黒鉛粉末の混合物を用い、SiC を合成できるか否かについて検討した。原料は(3)式の SiC 合成反応の理論組成となる表 1 の比率で配合し、ボールミルで乾式混合した。

表 1 SiC 合成用の原料配合比率

原料名	比率 /mass%
溶融シリカ (-45 μm)	62.5
鱗状黒鉛 (99%, 8 μm)	37.5

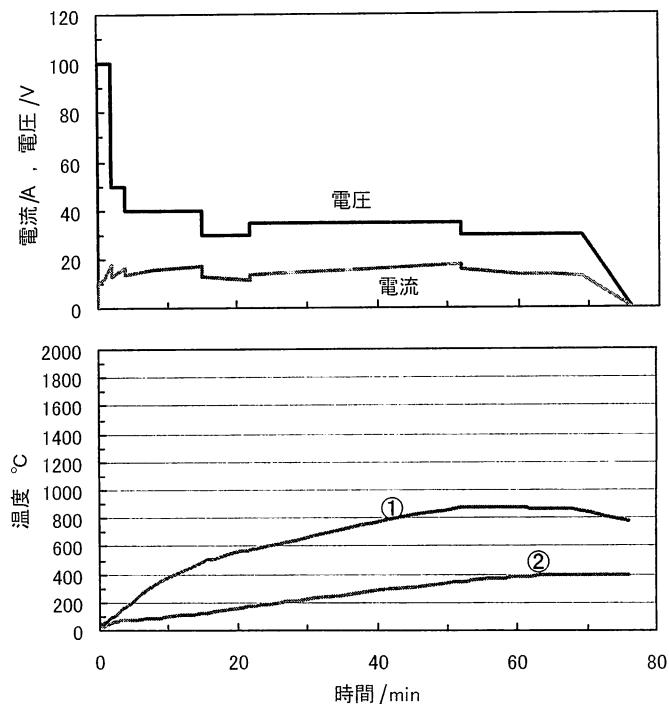


図 7 実験 A の加熱試験結果

図 7 に加熱試験結果を示す（実験 A）。通電によって炉内温度は上昇したが、抵抗芯近傍の温度は 870℃までしか到達しなかった。通電開始直後から断熱材近傍の温度も上昇はじめたことから、抵抗芯だけではなく原料側にも電気が流れ全体が発熱し、そのためには中心部の温度が十分に上昇しなかったことが推測された。この結果から、原料に使用する炭素の選択によって原料混合物の電気抵抗値を調節する必要があるものと考えられた。

表 2 に、抵抗芯と原料混合物の電気抵抗を測定した結果を示す。抵抗芯に用いた鱗状黒鉛の値が  $0.24\text{k}\Omega$  であるのに対して、実験 A に用いた原料混合物は  $1.5\text{ k}\Omega$  となっており、抵抗値が一桁しか違わないことがわかった。使用した黒鉛の粒度が  $8\mu\text{m}$  と小さかったため、黒鉛粒子同士の接触が多くなり、電気抵抗値が低くなった可能性が考えられる。そこで黒鉛の粒度を  $-100\text{mesh}$  まで大きくして混合物を作製したところ、表に示すように抵抗値は増大したもの、その値は  $37\text{k}\Omega$  となり抵抗芯との差は二桁の範囲に留まった。以上より、原料混合物の電気抵抗を十分に高めるには、導電率の低い炭素を原料に用いる必要があることがわかった。

表 2 各種粉末の電気抵抗値

	粉末の内容	電気抵抗値※ /kΩ	備考
抵抗芯	鱗状黒鉛 (99%, -100mesh)	0.24	
試料	$\text{SiO}_2 + \text{黒鉛} (99%, 8\mu\text{m})$	1.5	実験 A
	$\text{SiO}_2 + \text{黒鉛} (99%, -100\text{mesh})$	37	
	$\text{SiO}_2 + \text{カーボンブラック}$	>10000	実験 B

※ 約  $10 \times 10 \times 90\text{mm}$  の容器に粉末を入れた状態で端部間の抵抗値を測定

表2に示すように、炭素原料としてカーボンブラックを使用した場合には、抵抗値は10MΩ以上となり、十分な絶縁性を有すると思われた。これを原料に用いて、再度、通電加熱試験を行った(実験B)。加熱状況の測温結果を図8に示す。通電開始直後には断熱材近傍の温度はほとんど上昇せず、原料側に電流が流れる現象は防止できたものと思われる。中心部の温度は約1800°Cまで上昇し、本実験炉で高温を得ることができた。但し、目標の2000°Cには若干及ばなかったため、次の実験では炉の断熱性を向上させて放熱による熱損失を防ぐこととした。

実験Bでは抵抗芯近傍で1800°Cが得られたので、最も抵抗芯に近い箇所の混合粉は2000°C程度の温度に加熱されたことが推測される。中心部の反応物を回収して鉱物組成を調査した結果、図9に示すように、生成鉱物としてはSiCのみが検出された。この予備実験の結果から、本実験炉を用いてアチソン法を検討することが可能であると判断し、次のAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>合成実験を実施することとした。

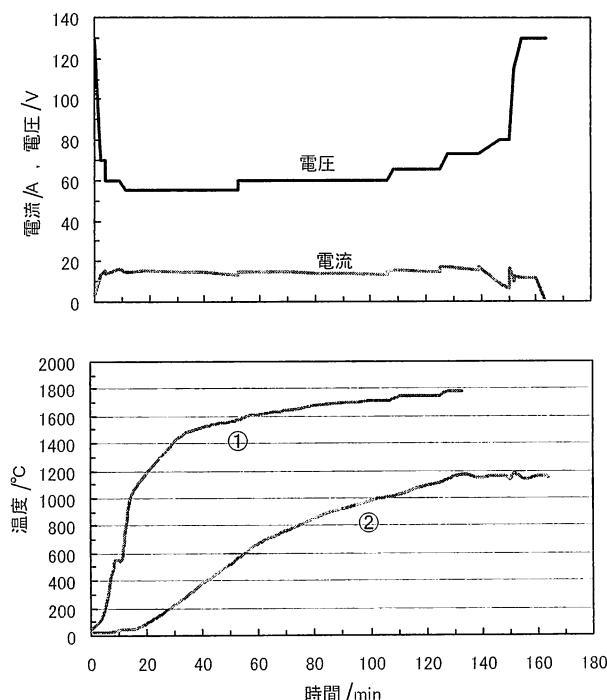


図8 実験Bの加熱試験結果

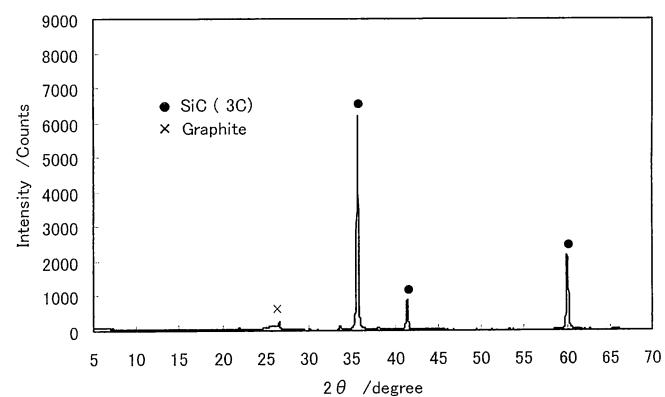


図9 実験Bで得た中心部の鉱物組成

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の合成を目的とした実験に際しては、先述のように炉の断熱性を向上させて放熱量を減少させた(実験C)。図10にその模式図を示す。先の予備実験では炉内に充填する粉体の全てに炭素が含まれていたため粉体層の熱伝導率が高くなつて放熱量が増大していたと考え、実験Cでは炉内の外周部にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末のみを充填し、反応が進行する中心部のみに原料混合粉を設置する構造とした。原料にはメタカオリン、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、カーボンブラックを用い、(2)式のAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>合成反応の理論組成となる表3の比率で配合し、ボールミルで乾式混合して供試試料とした。

図11に、通電試験時の加熱状況を示す。断熱材近傍の温度は低く保たれ、放熱量を低減できていることがわかる。中心部の温度は通電開始から22分で1800°Cを超え、熱電対の使用限界温度となつたため、熱電対の素線のみを5mm引き抜いて抵抗芯から遠ざけて測

温を継続した。その後、30分の時点で再び1800°Cを超えたため、再度熱電対の素線を5mm抵抗芯から遠ざけて測温を継続した。図中には、これらの測温曲線から求めた抵抗芯近傍の温度変化の推定値を点線で併記しており、中心部では2000°Cに達していたものと思われる。最も抵抗芯に近い箇所では2000°Cより数百度高い温度に加熱されたことが推定される。

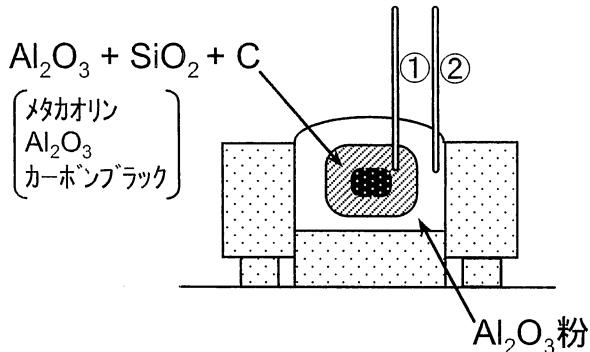


図 10 実験 C の模式図

表 3  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  合成用の原料配合比率

原料名	比率 /mass%
メタカオリン (1.4 μ m)	27.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉 (99.99%, 0.1 μ m)	37.5
カーボンブラック	35.5

図12に、中心部に生成した反応物を回収して鉱物組成を調査した結果を示す。図に示すように、反応物中に $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は認められず、 $\text{AlN}$ や $\text{AlON}$ 等の窒化物が検出された。またSiを含む化合物も認められなかった。Si-O-C系では高温下で炭素が共存すると $\text{SiO(g)}$ の分圧が高くなることが知られている<sup>8)</sup>ので、Si成分は熱炭素還元反応の過程で揮発し、中心部から周辺部へと拡散、移動したと考えられる。即ち、中心部の高温条件下では、Al成分とSi成分の分離も同時に進行して組成変動が起こったことが推測される。以上の結果から、アチソン法を用いて2000°C以上に加熱した場合、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を得ることは難しいと言え、中心部にはAlの窒化物が生成することが確認された。

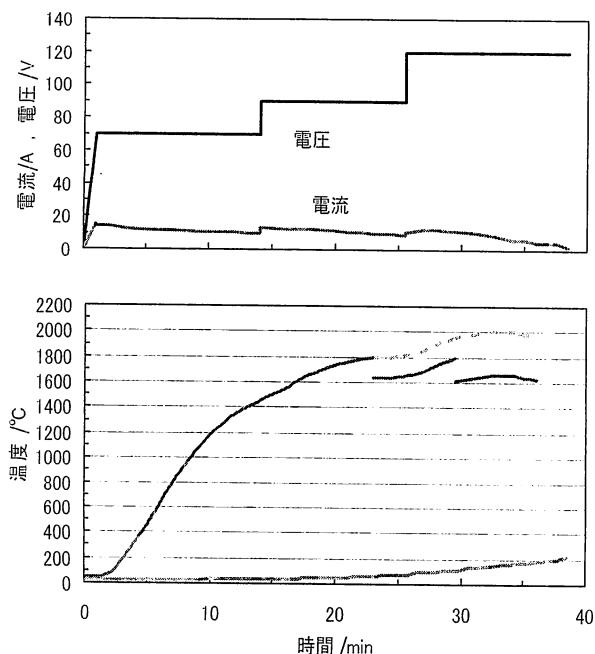


図 11 実験 C の加熱試験結果

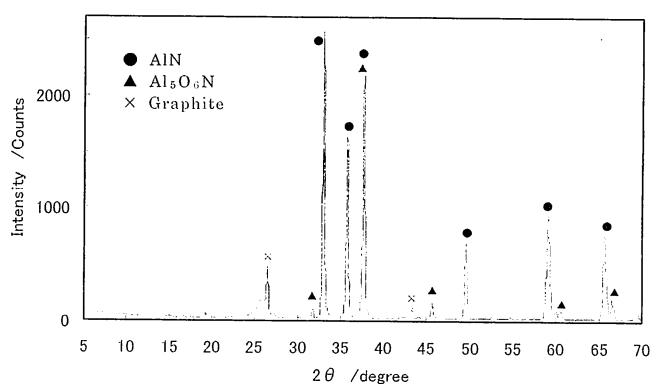


図 12 実験 C で得た中心反応部の鉱物組成

#### 4・2 熱力学データによる検討

上記のように、大気が存在する条件下で加熱した場合には、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の代わりに $\text{AlN}$ や $\text{AlON}$ 等の窒化物が生成した。この結果から、雰囲気中に窒素が存在する場合には炭素共存下でも $\text{Al}$ は窒化物となりやすいうことが示唆され、 $\text{Al}$ 系炭化物の合成を考える際に重要な因子となることが考えられる。以下、熱力学データを用いて、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を得るための雰囲気条件について $\text{SiC}$ の場合と比較しながら考察を加える。

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を合成する雰囲気条件を考えるには $\text{Al}\text{-Si}\text{-O}\text{-N}\text{-C}$ 系について検討する必要があるが、非常に複雑となるので、ここでは簡略化して $\text{Al}_4\text{C}_3$ の生成条件について考えることとする。図13、図14に、熱力学データ(JANAFの表)より求めた、 $\text{Si}\text{-O}\text{-N}\text{-C}$ 系および $\text{Al}\text{-O}\text{-N}\text{-C}$ 系における安定凝縮相と $P_{\text{CO}}$ 、 $P_{\text{N}_2}$ および温度との関係を示す。縦軸および横軸の $P_0$ はSI単位系における標準圧力 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。なお、両図ともに、より正確な安定相の関係を示すためには $\text{SiON}$ や $\text{AlON}$ 等の酸窒化物の安定領域を求める必要があるが、計算に必要なデータが整備されていないため、ここでは酸窒化物を省略して表示してある。

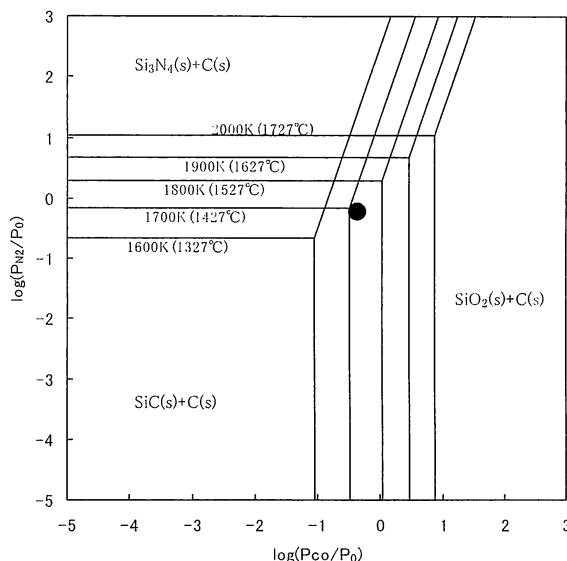


図 13  $\text{Si}\text{-O}\text{-N}\text{-C}$  系における安定凝縮相

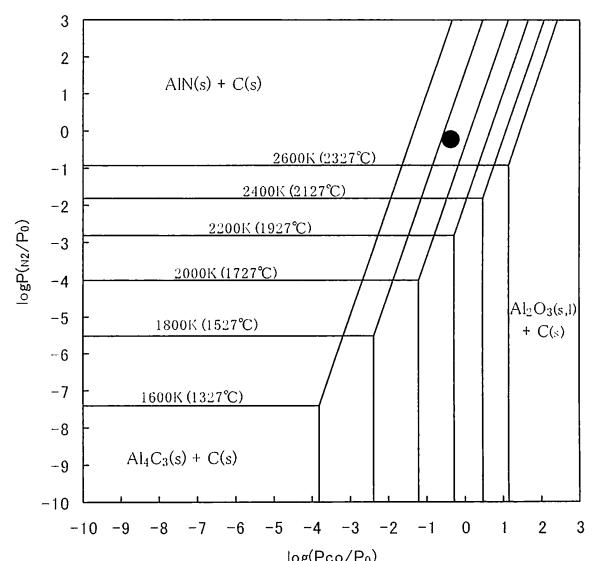
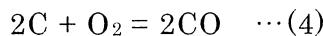


図 14  $\text{Al}\text{-O}\text{-N}\text{-C}$  系における安定凝縮相

今回実験を行ったアチソン法では、加熱前の段階では原料粉末中の空隙は大気で満たされている。温度が上昇して $1000^\circ\text{C}$ 以上に達すると、炭素共存下における平衡関係より、(4)式に従って炭素と酸素とが反応して $\text{CO}$ を生成する。



このとき原料粉末中の空隙は $\text{N}_2$ と $\text{CO}$ とで満たされることになり、その分圧は、全圧が大気圧 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ に維持されると考えると、 $P_{\text{CO}}=0.355 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{N}_2}=0.658 \times 10^5 \text{ Pa}$ と求められる。図中にはこの雰囲気条件を●印で示した。図13の $\text{Si}\text{-O}\text{-N}\text{-C}$ 系について見ると、●印は $1700\text{K}$  ( $1427^\circ\text{C}$ )までは $\text{SiO}_2(\text{s})$ が安定な領域にあるが、 $1800\text{K}$  ( $1527^\circ\text{C}$ )以上では $\text{SiC}(\text{s})$ が安定な領域にある。すなわち、 $1500^\circ\text{C}$ 前後を境として、それ以上の温度では(1)式が右方向に進行して $\text{SiC}$ を生成することがわかる。従って、アチソン法の雰囲気条件下で $1500^\circ\text{C}$ 以上の温度を与えることによって $\text{SiC}$ の合成が可能となることが理解される。

一方、図14のAl-O-N-C系について見ると、●印は1800K(1527°C)まで $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ が安定な領域にあり、それ以上の温度では $\text{AlN}(\text{s})$ が安定な領域にあることがわかる。図中に示した最も高い温度2600K(2327°C)でも $\text{AlN}(\text{s})$ が安定な領域にあり、アチソン法の雰囲気条件では2300°Cを超える高温下でもアルミニウムの炭化物よりも窒化物の方が生成しやすいことが理解される。

また図14から、例えば2000K(1727°C)で $\text{AlN}$ の生成を防ぎながら $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を合成したい場合には、 $\text{N}_2$ 分圧を $10^{-4}$ 以下に保つ必要があることもわかる。このことは、加熱炉内にわずかでも $\text{N}_2$ が混入した場合にはアルミニウム窒化物が生成することを意味している。また図からは、 $\text{N}_2$ ガスの混入を十分排除した場合でも、例えば2000Kにおいては、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ が安定な条件を得るにはCO分圧を $10^{-1}$ より低く保持する必要があることも読み取れる。従って、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を合成するには、試料粉体近傍の $P_{\text{N}_2}$ 、 $P_{\text{CO}}$ を極力低く保つ必要があると言える。(2)式の合成反応では熱還元反応の進行とともにCOガスが発生するので、発生するCOガスを速やかに系外に排出しなければ $P_{\text{CO}}$ が上昇して合成反応が停滞することになる。すなわち、熱炭素還元反応によって $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を合成する場合には、十分な $\text{N}_2$ ガスの排出とともに、生成するCOガスを速やかに系外へと除去する雰囲気制御が必要になると考えられる。

## 5まとめ

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の多量合成方法として、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の天然原料を用いたアチソン法について検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) アチソン法を検討するために卓上サイズの実験炉を作製した。炭素原料に導電性の低いものを用いることで中心部の温度を1800°Cまで上昇させることができた。更に原料混合物の周囲にアルミナ粉を設置して断熱性を高めることで2000°Cの高温を得た。
- (2) アチソン法を用いて、メタカオリン、アルミナ、炭素の混合物を原料として2000°C以上の加熱実験を行った結果、中心部には $\text{AlN}$ と $\text{AlON}$ が生成しており、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ は認められなかった。
- (3) 热力学データを用いて安定相の検討を行った結果、アチソン法の雰囲気条件では2300°Cの高温下でも窒化物が安定となり $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を得ることは難しいと判断された。仮に雰囲気制御を行う場合でも予備脱気が十分でないと窒化物が生成しやすく、また試料粉末近傍にCOガスが滞留すると $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 合成反応の進行が妨げられることから、試料近傍の $P_{\text{N}_2}$ と $P_{\text{CO}}$ を低く保つ雰囲気制御が必要であることが考えられた。

以上より、大気中で加熱する現行のアチソン法は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ よりもAl-N-O系化合物の合成に適していることがわかった。熱炭素還元法による $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の合成に際しては、SiC合成の場合と異なり、雰囲気制御が非常に重要な因子となることが確認された。

## 文献

- 1) A. Yamaguchi, S. Zhang : J. Ceram. Soc. Japan, **103** [1] 20-24 (1995).
- 2) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良 : 耐火物, **60** [10] 540-548 (2008).
- 3) 星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治 : 耐火物, **61** [6] 290-294 (2009).
- 4) 星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治 : 耐火物, **61** [10] 548-555 (2009).
- 5) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji, J. Sun : J. Ceram. Soc. Japan, **115** [11] 761-766 (2007).
- 6) 日野光雄, 岩間辰郎, 高谷清, 市川景隆 : 耐火物, **30** [2] 115-121 (1978).
- 7) 中原敬蔵 : 耐火物, **45** [9] 516-520 (1993).
- 8) 山口明良 : 耐火物, **35** [11] 617-622 (1983).

## 木材から得られた炭素の特性

岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之, 山口明良, 星山泰宏

Properties of Carbonized Wood

Tomoyuki Maeda, Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

### 1 緒言

日本では、耐火物の主要原料の多くを海外に依存している<sup>1)</sup>。環境規制の強化、各国における資源確保などの理由から原料を輸入できないあるいは制限される恐れがあり、将来に亘って、安定に確保する必要がある<sup>2)</sup>。

耐火物原料の中でも黒鉛などの炭素は日本での産出はほとんどなく、外国に依存している。本研究は、耐火物用炭素原料を国内で調達する一つとして、木材を用いることを試みた。炭素材料の多様な物性はその構造に起因する事が言われている<sup>3)</sup>。そこで、本研究では木材由来の炭素の特性を調査し、フェノール樹脂およびピッチから得られた炭素と比較検討を行った。

### 2 実験方法

炭素源の木材として杉(Cedar), ひのき(Cypress), 広葉樹(Hardwood)および樹皮(Bark)を用いた。また、比較材料としてフェノール樹脂、ピッチも用いた。

杉、ひのき、広葉樹および樹皮を大気中、100°C、3時間の条件で乾燥を行った。乾燥後の試料を粉碎し、熱重量変化をアルゴン雰囲気、1450°Cまで測定した。

残炭率は、乾燥後の木材を用いて炭素粉末中、800°C、3時間保持の条件で熱処理を行い、試験前後の重量変化から計算された。フェノール樹脂は、液状のノボラック型に10mass%のヘキサミンを加えたものを大気中、200°C、12時間保持の条件で熱処理して硬化させた後、炭素粉末中で800°Cに加熱された。

800°Cの熱処理後の試料をアルゴン雰囲気、1500および2000°Cで熱処理を行った。木材、フェノール樹脂およびピッチからの炭素の結晶性を評価するために、得られた粉末を粉末X線回折法により測定した。

耐酸化性は、TGを用いて、重量減少の開始温度および終了温度の測定から評価された。測定には2000°Cで熱処理を行った試料で2mm程度の大きさのものと、めのう乳鉢により微粉碎したものの2種類の試料について行われた。また、比較としてカーボンブラック、鱗状黒鉛、人造黒鉛および土状黒鉛についても測定した。

### 3 結果および考察

図1に木材のアルゴン雰囲気中における木材試料の熱重量変化を示す。約300°Cで重量が大きく減少し、その後徐々に減少した。図2に各処理温度における積算の重量変化を示す。木材において2000°C加熱での炭素の収率が最も高いのは杉で17.7%，最も低いのはひのきで13.1%であった。また、ピッチは31.2%，フェノール樹脂は35.7%であり、木材の収率はピッチおよびフェノール樹脂と比較して低い結果となった。

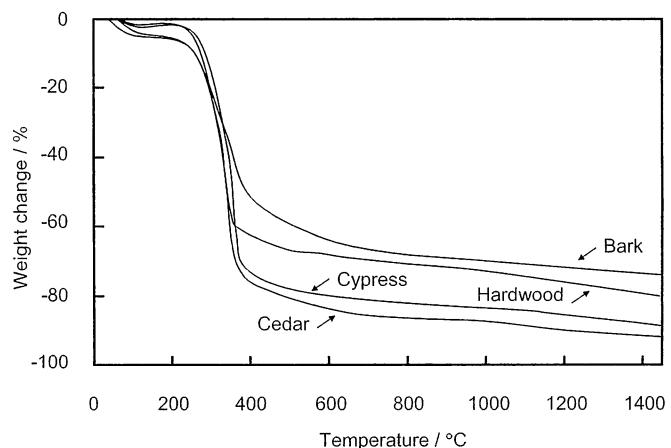


Fig.1 Weight change of wood.

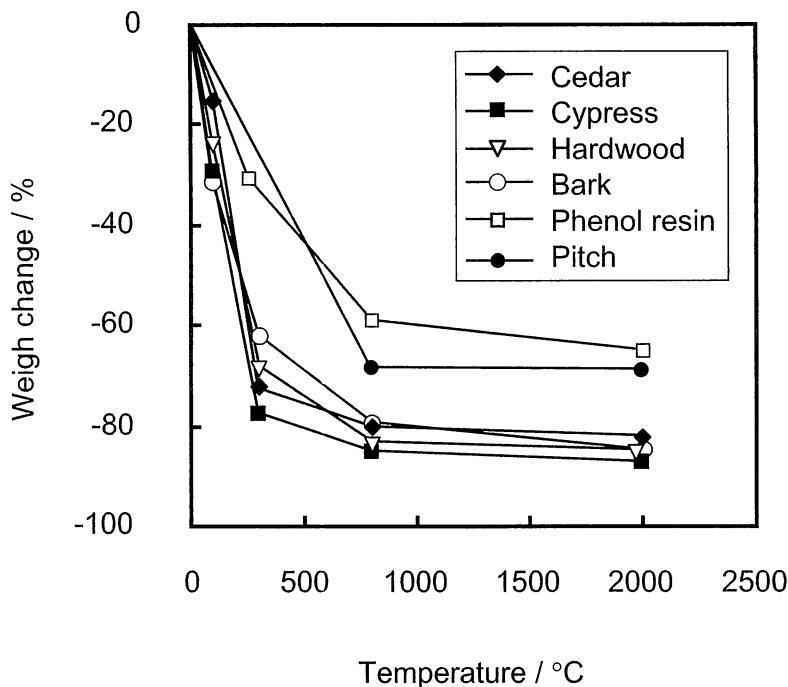


Fig.2 Weight change of wood, pitch and phenol resin.

図3および図4に1500°Cおよび2000°Cでの炭化後の木材のX線回折パターンを示す。熱処理温度1500°Cでは全ての木材でブロードな回折線が観察され、ほとんど結晶化していないことがわかった。一方、熱処理温度が2000°Cでは全ての木材でグラファイトのピークが観察された。グラファイトのピーク強度は杉、ひのきおよび広葉樹は同程度であるのに対し、樹皮は他より高く、結晶化しやすいことがわかった(表1)。また、樹皮において2種類の炭素の回折ピークが確認された。

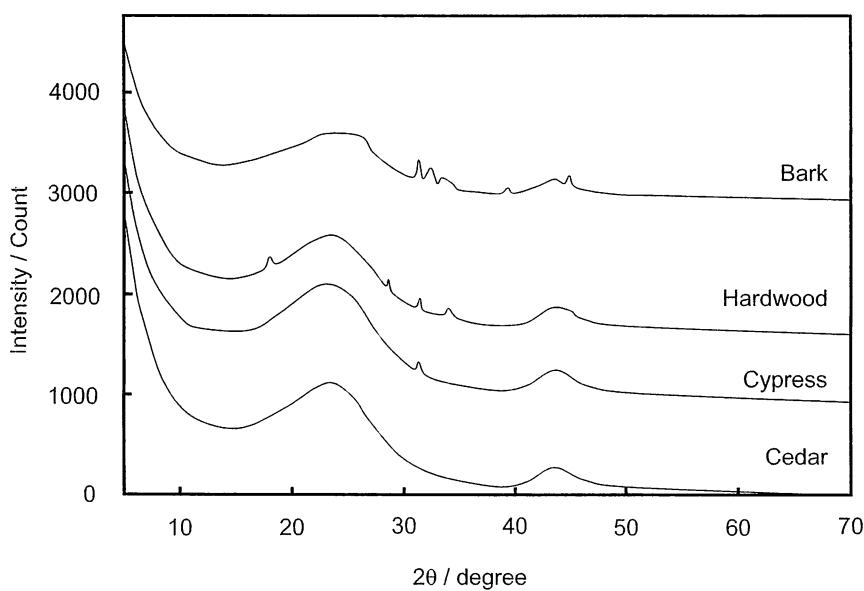


Fig.3 XRD pattern of carbonized wood at 1500 °C.

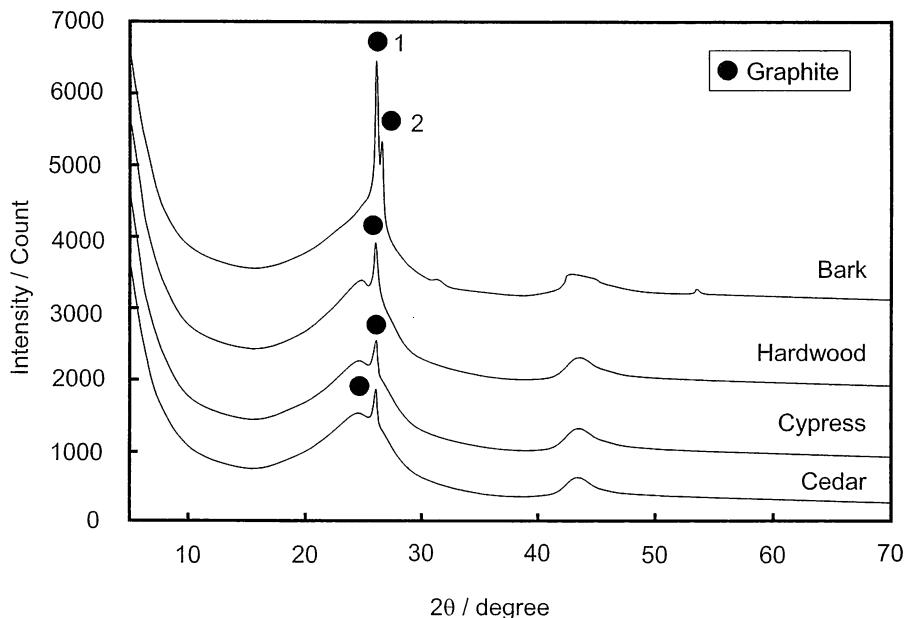


Fig.4 XRD pattern of carbonized wood at 2000 °C.

Table 1 Intensity of carbonized wood, phenol resin and pitch

Sample	Intensity( $2\theta=26^\circ$ ) after heated at 1500°C			Intensity( $2\theta=26^\circ$ ) after heated at 2000°C		
	Total	Broad	Sharp	Total	Broad	Sharp
Cedar	60	60	0	601	301	300
Cypress	84	84	0	618	337	281
Hardwood	99	99	0	839	411	428
Bark	181	181	0	1:1722 2:1006	1:432 2:341	1:1290 2:665
Phenol resin	300	300	0	387	387	0
Pitch	5615	0	5615	10569	0	10569

図5および図6に炭化後のフェノール樹脂およびピッチのX線回折パターンを示す。フェノール樹脂は熱処理温度に関わらずブロードな回折線、ピッチは1500°Cからグラファイトのピークが観察された。一般的にピッチの炭化はメソフェーズ相の生成により黒鉛組織が発達しやすい液相炭化(易黒鉛化性炭素)であり、フェノール樹脂の炭化は液相を介さず、黒鉛組織が発達しにくい固相炭化(難黒鉛化性炭素)であると言われている<sup>3-5)</sup>。すぎ、ひのきおよび広葉樹の回折線はフェノール樹脂と似て炭素の結晶性が低いことから固相炭化により炭化が進んでいると考えられる。樹皮は他の木材と比較して、結晶性が少し高いことからピッチのような液相炭化も起こっていると思われる。

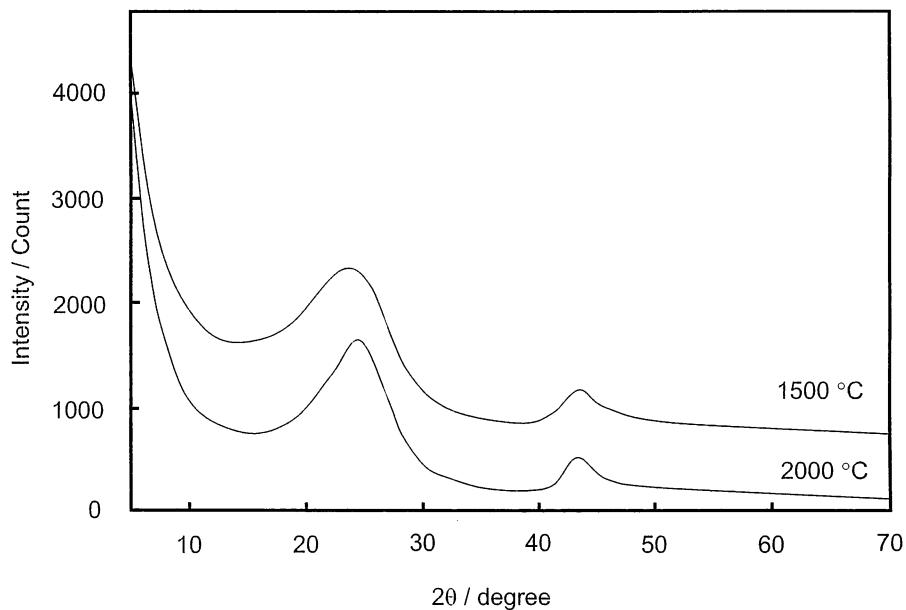


Fig.5 XRD pattern of carbonized phenol resin.

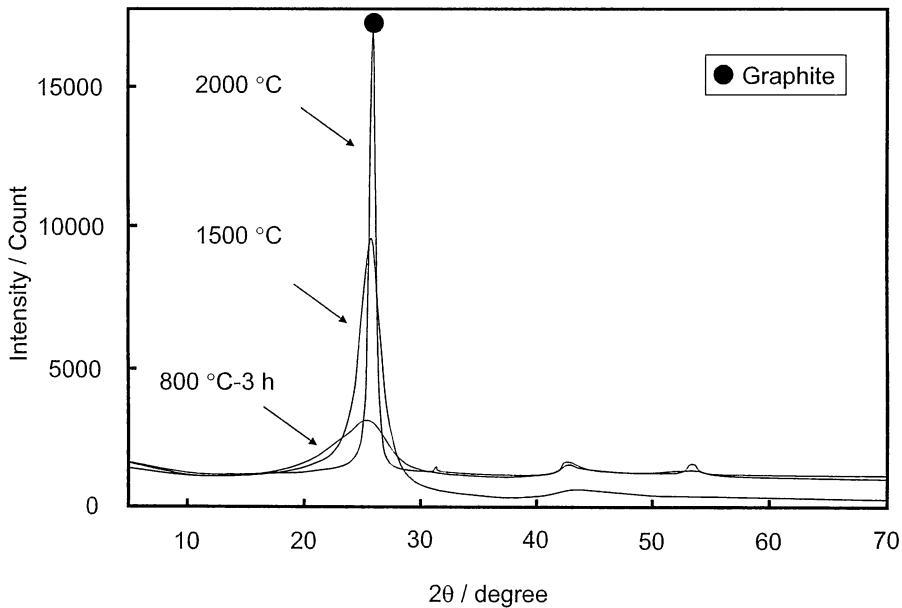


Fig.6 XRD pattern of Carbonized pitch.

図7に処理前の木材の微構造を示す。杉、ひのきは一方向に師管(もしくは道管)、広葉樹においては部分的に方向が違う師管(もしくは道管)が観察された。また、樹皮は整列していない構造であった。図8に炭化後の微構造を示す。図7と図8を比較すると木材の炭化部は細胞壁であると考えられ、微構造は多孔質であった。杉およびひのきは数 $\mu\text{m}$ 程度の薄い炭素、広葉樹および樹皮は数10 $\mu\text{m}$ 程度の緻密な炭素が得られ、ガラス状組織に観察された。

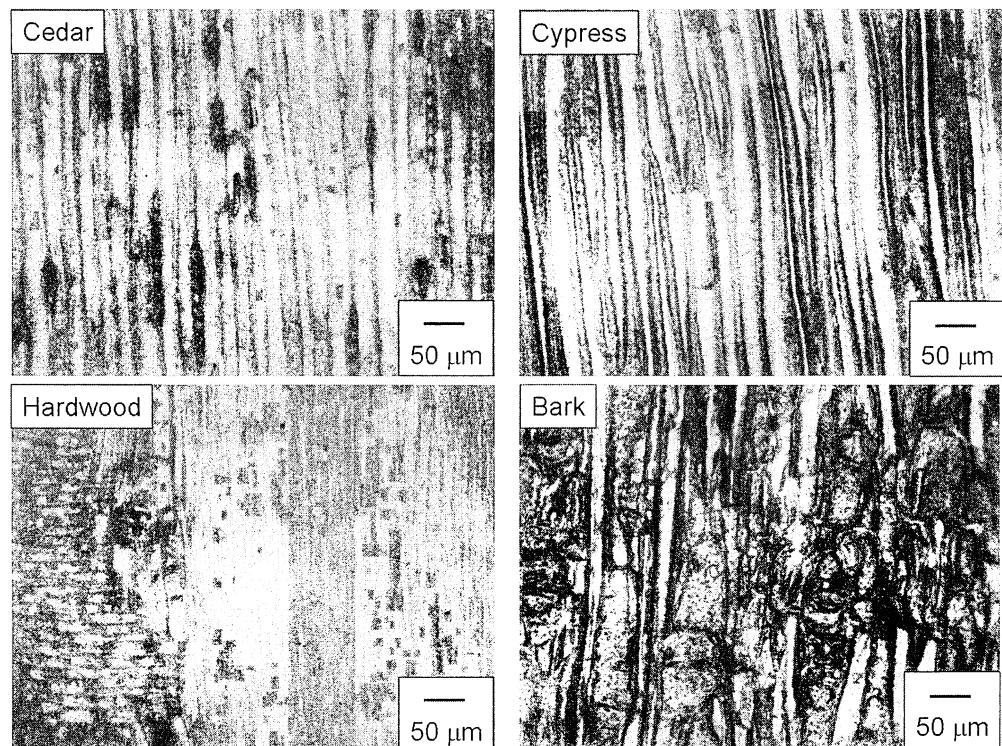


Fig.7 Microphotograph of wood.

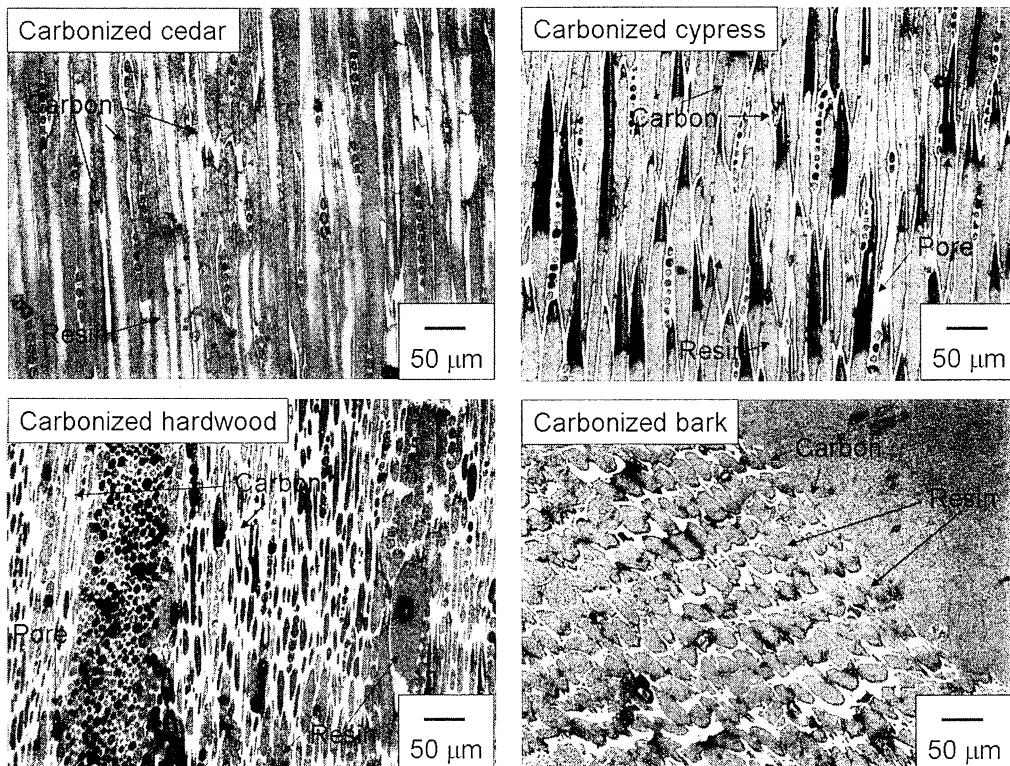


Fig.8 Microphotograph of carbonized wood at 2000 °C.

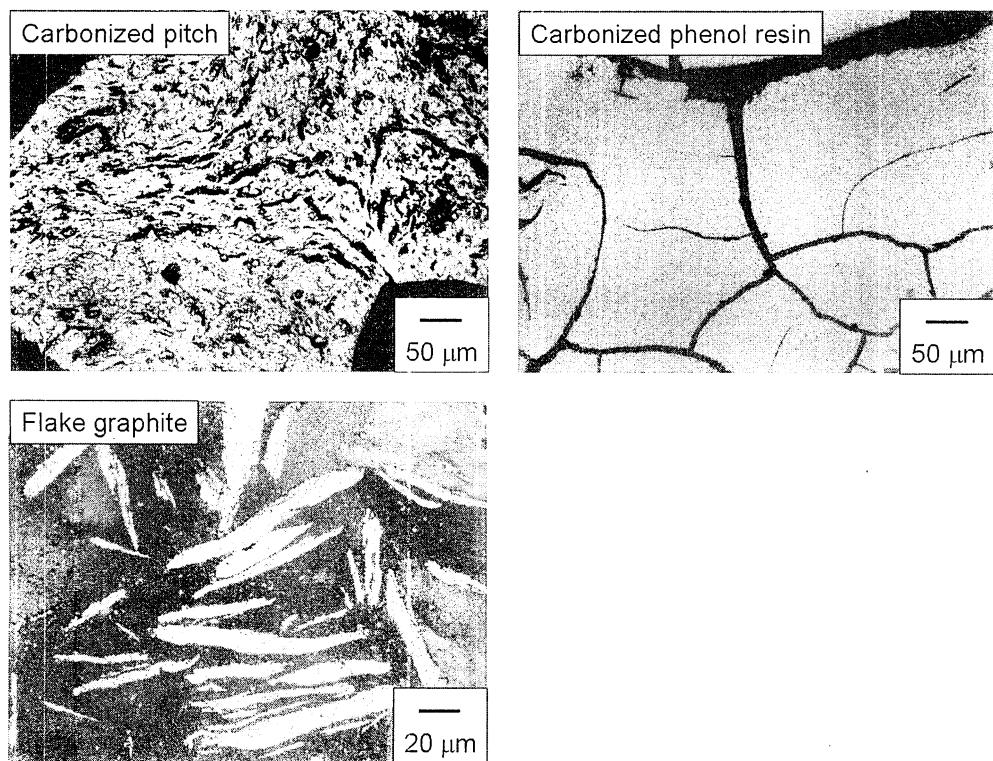


Fig.9 Microphotograph of carbonized pitch, phenol resin and flake graphite.

図9に炭化後のピッチ、フェノール樹脂および鱗状黒鉛の微構造を示す。炭化後のピッチはメソフェーズ相が生成・合体して炭化が進ことによる流れ組織、フェノール樹脂はガラス状組織、結晶質の鱗状黒鉛では層状構造が発達している様子が観察された。木材由来の炭素の微構造はフェノール樹脂のようなガラス状組織であり、粉末X線回折の結果同様、微構造からもフェノール樹脂と同じ固相炭化により炭化が進んでいると推測される。

図10および図11に種々の炭素の大気中における熱重量変化を示す。図10は2mm程度の大きさの試料、図11は粉末状の試料の測定結果である。酸化開始および終了温度は重量変化曲線の接線の交点により算出し、その結果を表2に示す。木材から得られた炭素は約550°Cで酸化が始まり、700°Cまでに全て反応し、木材種における大きな差は見られなかった。また、粉末状と固形状との耐酸化性を比較すると固形状が高温側へシフトしており炭素の耐酸化性には粒径が影響を与えることがわかった。なお、木材のTG曲線において酸化終了付近の温度でノイズが見られた。これは酸化時に発生する熱量が他の炭素よりも大きく測定温度に影響を与えたためである。

結晶性の高い炭素(ピッチから得られた炭素、鱗状黒鉛、人造黒鉛および土状黒鉛)と結晶性の低い炭素(フェノール樹脂から得られた炭素およびカーボンブラック)との酸化開始・終了温度を比較すると、結晶性が高い炭素は高温側であり、耐酸化性と結晶性には関係があることが推察できる。また、結晶性の低い炭素(図中の細線)の中でも木材由来の炭素の酸化開始・終了温度は低温側であり、木炭の耐酸化性は低いといえる。なお、木材由来の炭素における重量減少率は約100%であることから灰分が少ない高純度の炭素が得られると考えられる。

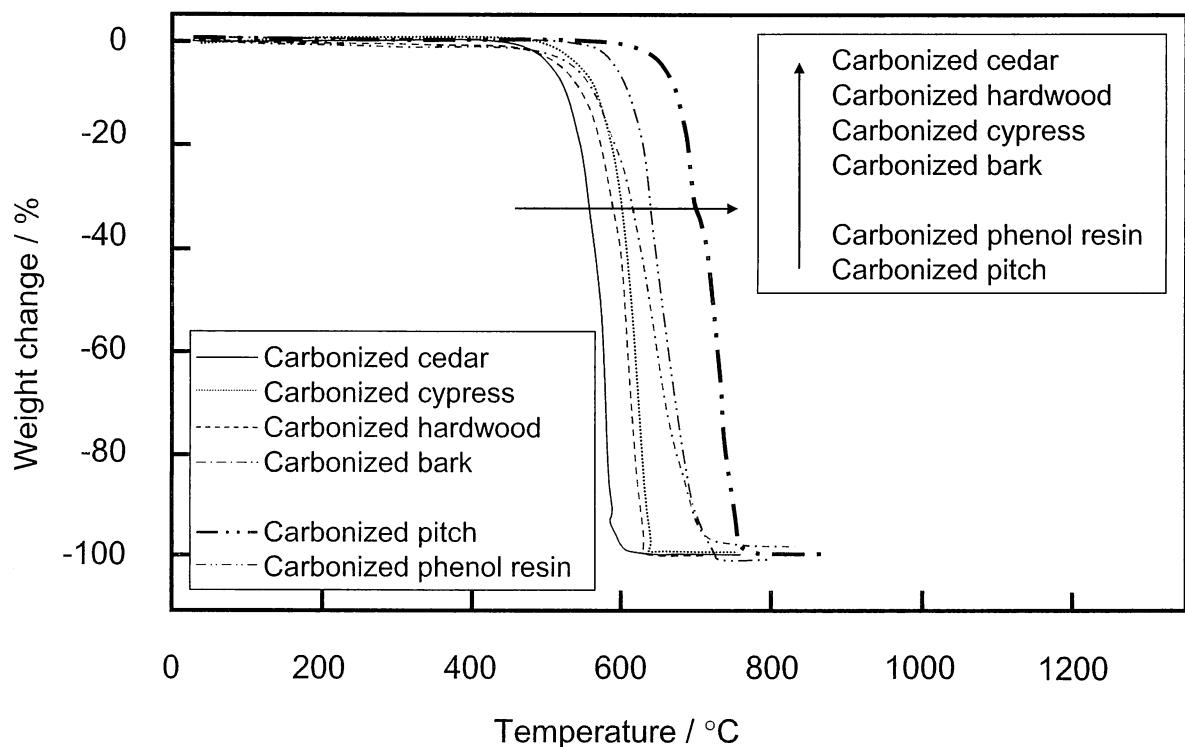


Fig.10 Weight change of various balk carbon.

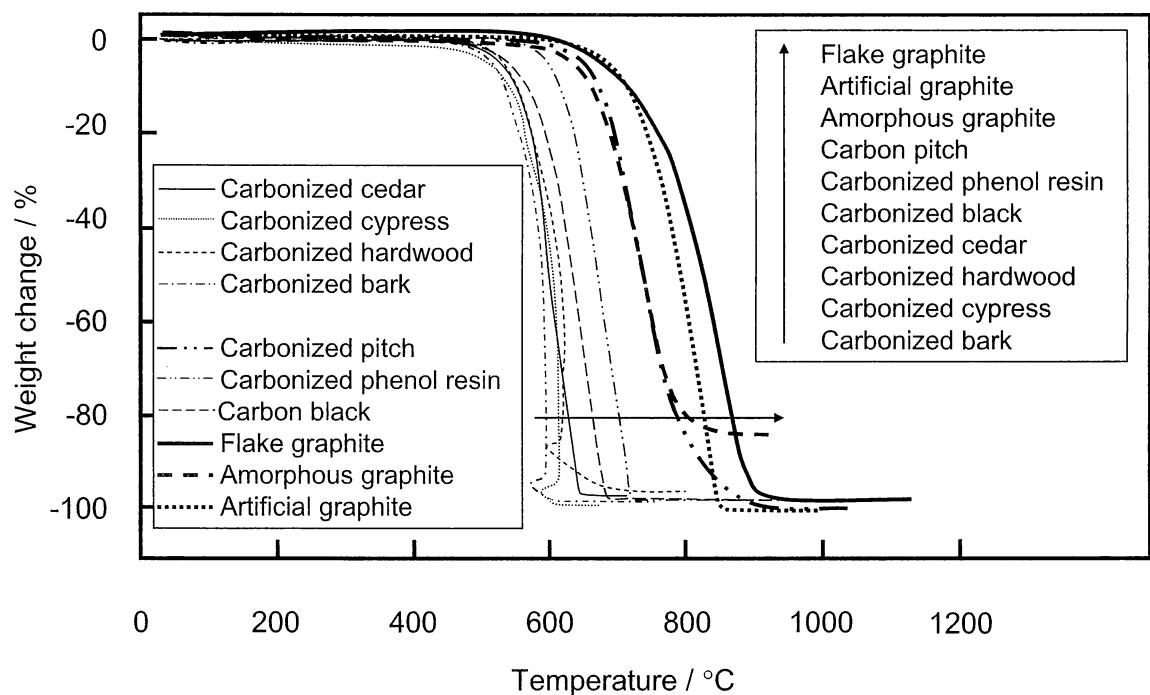


Fig.11 Weight change of various carbon.

Table 2 Oxidation temperature and maxim weight change

Sample	Starting temperature of oxidation / °C		End temperature of oxidation/ °C		Weight change / %	
	Powder	Balk	Powder	Balk	Powder	Balk
Cedar	560	534	643	589	-97.8	-98.8
Cypress	538	583	606	641	-99.5	-99.2
Hardwood	548	566	682	630	-96.7	-99.3
Bark	536	572	599	706	-98.4	-97.8
Pitch	672	677	761	761	-100	-98.9
Phenol resin	616	617	729	729	-98.1	-100
Carbon black	581		681		-98.0	
Flake graphite	745		894		-98.1	
Amorphous graphite	671		784		-84.3	
Artificial graphite	732		843		-100	

#### 4まとめ

杉、ひのき、広葉樹および樹皮を用いて、木材から得られる炭素の特性を調査した結果、次の知見を得た。

- (1)木材はアルゴン雰囲気中において約300°Cで重量が大きく減少し、その後徐々に減少する。
- (2)木材からの炭素の収率はピッチおよびフェノールと比較して低い。
- (3)2000°Cで熱処理した杉、ひのきおよび広葉樹のグラファイトのピーク強度は同程度であるのに對し、樹皮は他より高く、結晶化しやすい。
- (4)木材から得られた炭素の微構造は多孔質であり、杉およびひのきは数μm程度の薄い炭素、広葉樹および樹皮は数10μm程度の緻密な炭素が得られ、ガラス状組織に観察された。
- (5)アルゴン雰囲気中、2000°Cの熱処理を行った木材は約550°Cで酸化が始まり、700°Cまでに全て反応した。他の炭素材料の酸化挙動と比較すると低温から酸化が始まり、酸化終了温度も低いことから耐酸化性は低いと言える。

#### 文献

- 1)高橋忠明：耐火物, 57[4] 169-178 (2005).
- 2)桑野清吾：耐火物, 57[4] 184-190 (2005).
- 3)持田勲、光来要三：九州大学機能物質化学研究所報告, 4[2] 81-88 (1990).
- 4)船引恭平、中村昌之、釣谷雅明：耐火物, 33[2] 64-80 (1981).
- 5)岡本寛己、藤井謙治、池田文恵：耐火物 57[5] 252-261 (2005).