

8 相律と相平衡状態図： 耐火物への相図の活用のために

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

The Phase Rule and Phase Equilibria Diagrams : for Practical Use of Phase Diagram to the Refractoies

Akira Yamaguchi

Director of Okayama Ceramics Research Foundation

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

1 まえがき

相律と相平衡状態図（以下“相図”と略称）に関して、基本や用語の定義の詳細、読み方は、引用文献¹⁻⁴⁾に委ねることにし、多くの研究者によって明らかにされてきた一万数千の相図¹⁾を正確に読み取り、耐火物へ如何に応用するかを述べる。

2 相律と相図

限られた領域に、限られた成分が存在する場合について、どのような状態が最も安定であるかを定義したのが、いわゆる、相律といわれ、Gibbs（1874～78年）によって導かれた、次の関係式である。

$$F = C + 2 - P \quad (1)$$

この領域内の状態に影響するのは、相の組成（濃度）、温度、圧力の3つである。しかし、多くのセラミックスにおいて、大気圧下で明らかにされたものが多く、さらに温度の幅広い変化に比較して、蒸気圧が非常に低いため、圧力変数と気相とを考慮の対象から除き、温度と組成（濃度）で表わしてきた。圧力と気相を除いて“組成－温度”に対して平衡相を表したのが凝縮系と呼ばれる。これまでに明らかにされている耐火物で実用的に使用できると見られるほとんどの相図は、凝縮系であるので、本稿ではこの系について実例を挙げて活用方法を説明する。

圧力を除いた凝縮系の場合の相律は、次のようになる。

$$F = C + 1 - P \quad (2)$$

(F:自由度、C:成分の数、P:相の数)

しかしながら、近年、耐火物構成成分として、炭素、金属、炭化物などが使用され始め、それらの成分に由来する気相の挙動も無視できないことも多くなり、気相を考慮する必要が多くなっている。その場合は、化学熱力学を用いて考えるのが良いが、詳細については、文献⁷⁾を参照されたい。

3 相図からの読み取りと耐火物への応用

「相図を読み取る」ということは、相図から次のことを

明らかにすることである。

任意の組成物が、任意の温度で平衡状態にある場合、相図から、

- ① 平衡相の種類を明らかにすること
- ② それら各平衡相の組成を読み取ること
- ③ 各平衡相間の量比を相図に基づいて算出すること

である。このことから、任意の組成物の加熱あるいは冷却に伴って生じる変化を、種々の温度で上述の①～③を読み取ることによって、焼成による耐火物の液相生成開始温度や量比の変化や相の変化を明らかにでき、さらに使用中に生じるスラグとの反応などの予測に活用できる。

しかしながら、明らかにされている相図のほとんどが、3成分系までであり、それ以上の成分系になると、立体的に図示する必要があり複雑となり、十分に明らかにされていない。4成分系では、一つの成分を固定して表される場合があるが、それ以上になると、図的表現が一層困難となる。耐火物にとって、スラグなど外来成分との反応を考える場合、多成分が関与するが、それに対応できる相図が十分に明らかにされていないので、本稿では、2および3成分系の読み解を中心記述する。

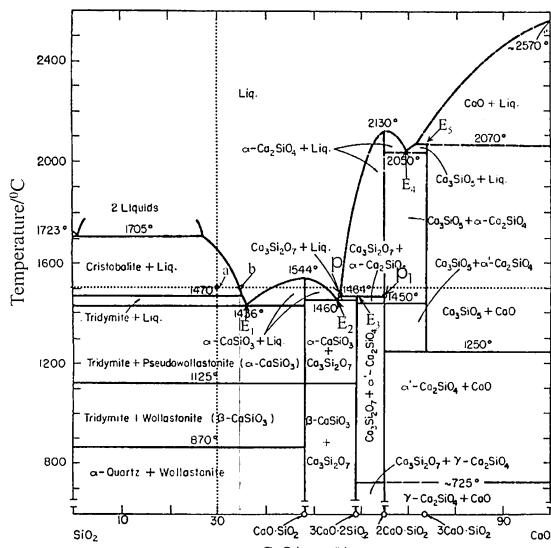
しかし多成分の場合も、類似の成分を一つにまとめて3成分系とし、状態を推定できる場合もある。

3・1 2成分系相図からの読み取り

例として、CaO-SiO₂系（図1）を取り上げて説明する。〔以下、CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgOをそれぞれC、S、A、Mと、また化合物については、3CaO·2SiO₂をC₃S₂のように記す。〕

2成分系相図は、横軸に組成、縦軸に温度を取り、組成軸に化合物（CS、C₃S₂、C₂S、C₃S）が示されている。そして、組成と温度に対して、同じ平衡相になる領域が区分されている。1相のみと2相が共存する領域がある。3相が共存する箇所は、図1では点E₁～E₅であり、組成と温度が特定されている箇所で、不变点と呼称される。不变点

山口明良 相律と相平衡状態図：耐火物への相図の活用のために

図1 CaO-SiO₂系相図

は、共融点 (E_1 , E_2 , E_4) と分解溶融点 (E_3 , E_5) に分けられる。点 E_1 では、1436°Cで、S (トリジマイト)、CS (ペセドオラストナイト) と liq. (液相) が共存する。1436°Cで S と CS が反応して liq. を生成する点であるが、この場合はそれら相の割合は定まらない。[必要に応じて、1436⁺ (この温度で最大の化学ポテンシャルエネルギー) では liq. のみ、1436⁻ (この温度で最低の化学ポテンシャルエネルギー) では S と CS として、区別して量比を求めることができる。]

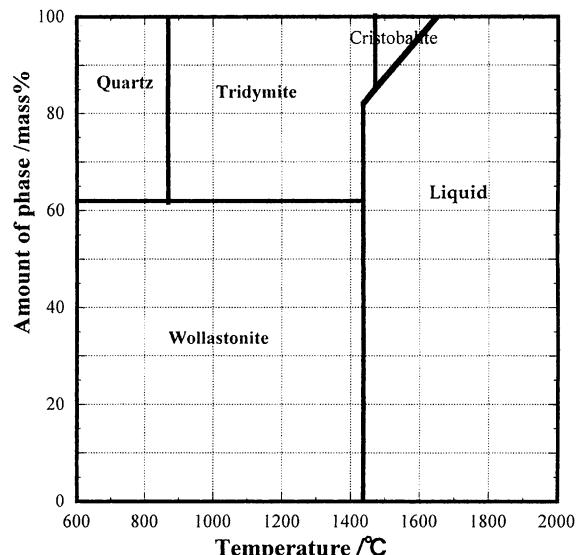
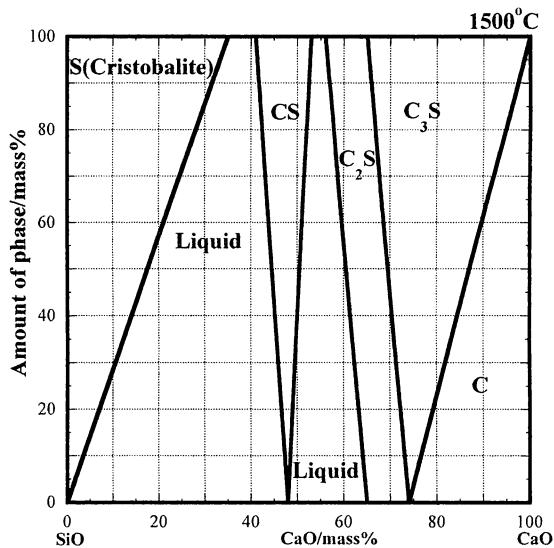
2相領域に位置する条件下で平衡相の組成と両相の割合を、(30mass%CaO-70mass%SiO₂) の組成物が1500°Cで保持されている場合について求めてみよう。

図中で、この条件はa点で示され、S (クリストバライト) と liq. が平衡相となる領域である。液相の組成点は (b点) で示され、(35%CaO-65%SiO₂) と読み取れる。S と liq. との割合はこの法則によって求まり、($S/liq. = 14/86$) となる。このようにして、種々の温度での平衡相とその量比を求ることによって、この組成物の加熱変化を明らかにできる。

図2は、(30%CaO-70%SiO₂) の組成物について、温度に対する平衡相とその割合を求めた図である。また所定温度で保持した場合、例えば1500°Cにおいて、組成に対する平衡相とその量比を求めるところである。

2成分系化合物には、溶融時における差異によって、合致溶融化合物と分解溶融化合物に分類される。どちらに属するかは、相図から判別できる。CaO-SiO₂系に存在する4つの化合物について見ておこう。各化合物について温度を上昇させた場合の変化を図1から読み取ると、

CSは、1544°Cで liq. になる。

図2 CaO-SiO₂系相図から求めた (30mass%CaO-70mass%SiO₂) 組成物の温度に対する平衡相とその割合図3 CaO-SiO₂系相図から求めた、1500°Cにおける組成に対する平衡相とその量比

C_3S_2 は、1464°Cで C_2S と liq. になる。

C_2S は、2130°Cで liq. になる。

C_3S は、2070°Cで C と liq. になる。

すなわち、溶融する場合、すべてが liq. になる化合物 (CS, C_2S) が、合致溶融化合物であり、一方、他の化合物と液相に分解して溶融する化合物 (C_3S_2 と C_3S) が、分解溶融化合物である。冷却される際は逆の反応が生じるが、例えば C_3S_2 の場合は、



の反応が C_2S 表面付近で起こり、いわゆる包晶が形成され易い。そのため反応式(1)は包晶反応と、そして図中P点

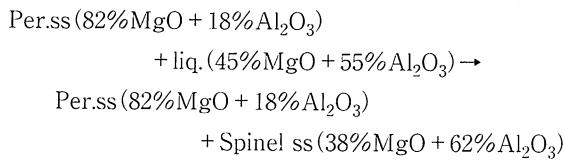
は包晶点と呼称される。包晶反応は、図ではP-P₁の組成範囲で生じることになる。合致溶融化合物の場合は、包晶反応は生ぜず、包晶は形成されない。

分解溶融化合物の存在によって、3成分系相図を読み取る場合、複雑となり注意すべきことが多々生じる。

化合物として固溶体を形成する場合の注意すべき点を、図4のMgO-Al₂O₃系相図を例として見ておこう。(90mass% MgO-10mass% Al₂O₃)組成物の2000°Cでの状態(X点)は、Periclase ssと表示されているように、1相のみである(この固溶体は、MgOの結晶構造を保ちながら3Mg²⁺ → 2Al³⁺の置換が生じたものであり、Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}とも表記できる)。

また、(Per.s.s.+liq.)領域内では、温度変動によりPer.s.s.とliq.のそれぞれの組成が変動する。例えば、(70% MgO-30% Al₂O₃)組成物が、2400°Cから2200°Cに降下した場合、Per.s.s.の組成は、点a(94%MgO-6%Al₂O₃)から点b(90%MgO-10%Al₂O₃)へ、liq.の組成は、点c(66%MgO-34%Al₂O₃)から点d(57%MgO-43%Al₂O₃)へと変化する。

さらにこの組成物は、冷却に際し1995°Cで次の反応を生じる。



これらの相の量比の変化は、

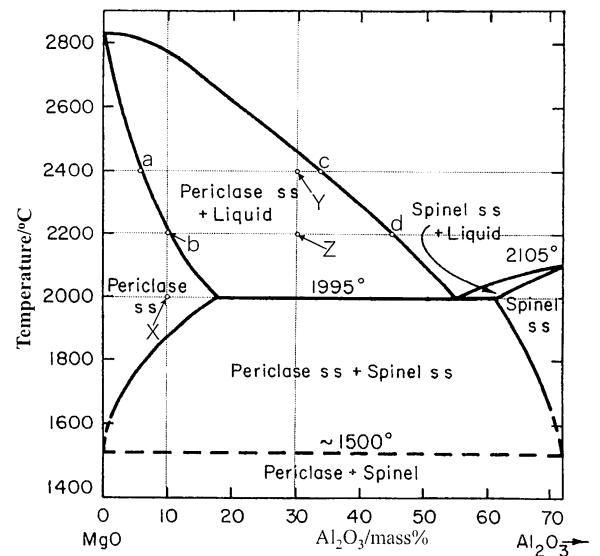


図4 MgO-Al₂O₃系相図

(68% Per.ss + 32% liq.) → (73% Per.ss + 27% Spinel ss)となり、liq.からPer.ssとSpinel ssが晶出することが分かる。

この相図は、MgOにある一定量までのAl₂O₃が固溶する部分固溶体を形成する場合であるが、Al₂O₃-Cr₂O₃系のように、全組成範囲で固溶する、いわゆる全率固溶体を形成するものもあるが、読み方は、同様である。

3・2 3成分系相図からの読み取り

はじめに、3成分系相図の構成の主要点を、図5のCaO-Al₂O₃-SiO₂系を例として見ておく。相図には、すべて

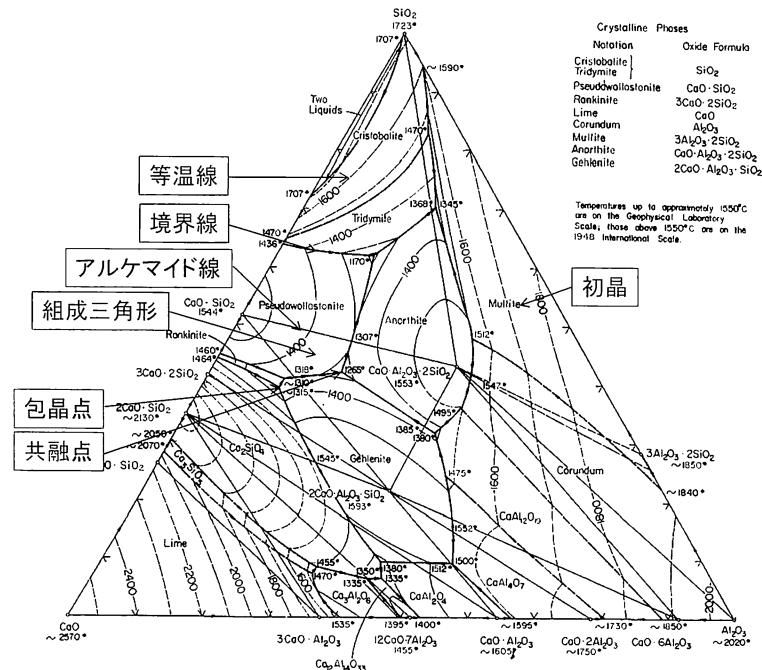


図5 CaO-Al₂O₃-SiO₂系相図を例とした3成分系相図構成の主要点

山口明良 相律と相平衡状態図：耐火物への相図の活用のために

が液相である状態から冷却した場合に、最初に晶出する結晶「初晶」が記されており、初晶が同じとなるように区切った範囲を「初晶領域」と言う。初晶が晶出する温度を示す「等温線」、初晶の異なる領域を分ける「境界線」、境界線の両側にある初晶領域の初晶の組成点を結んだ「アルケマイド線（Alkemade Line）」から構成されている。そして、3本のアルケマイド線からなる三角形を「組成三角形」、3本の境界線が交わる点を「不变点」と言う。不变点には「共融点（共晶点）」と「包晶点（反応点）」に区別される。これらの詳細に関しては、文献¹⁻⁴⁾を参照されたい。

任意の3成分組成物が任意の温度で平衡状態にある場合、相図から、①平衡相の種類、②各平衡相の組成、③各平衡相間の量比を、いろいろな温度で読み取るために、予め「液相組成変動経路」を明らかにしておく必要がある。

3成分組成物を液相のみの状態にした高温からの冷却に際して、全て固化し3つの結晶相になるまで順次、結晶が晶出してくることになるが、それと同時に残された液相組成は変化することになる。この液相の組成変化を辿ったのが「液相組成変動経路」と言い、この経路と等温線との交点を調べれば、いろんな温度での“液相の組成”，“晶出した結晶相”，“平衡相間の量比”を求めることができる。それについて以下に説明する。

3・2・1 合致溶融化合物のみが関与する場合の読み取り

読み取りの例として、まず合致溶融化合物のみが関与する場合について、図6に基づいて、組成物(a) (20mass% CaO + 50mass% SiO₂ + 30mass% Al₂O₃)について明らかに

する。この組成物は、CAS₂（アノーサイト）の初晶領域内にあることから、液相からの冷却過程で、最初に CAS₂ が約1510°Cから晶出する。この組成物が (CAS₂-CS-S) からなる組成三角形内にあることから、すべて固化した際には、CAS₂, CS (ペセドオラストナイト), S (トリジマイト) の3結晶の平衡相になること、が読み取れる。すべて固化する温度は、CAS₂, CSおよびSのそれぞれの初晶領域が接する不变点（図中のa''点）で示され、1170°Cであることが読み取れる。またそれら平衡相の量比は、組成三角形 (Δ CAS₂ · CS · S) と組成物の組成点aとの関係から、幾何学的に CAS₂ : CS : S = 82 : 7 : 11 であることが求まる（求め方の詳細は文献^{3, 4)}を参照されたい）。

次に、その途中の温度での状態を読み取る方法について述べよう。そのために、「液相組成変動経路」を明らかにしておく必要があるので、それについて次に述べる。液相から初晶が晶出し始めると同時に、残される液相の組成は変動する。組成aを例として示せば、CAS₂の晶出に伴って、液相組成は、CAS₂組成点からa点を結んだ延長線上を変化する。その延長線が、CAS₂領域とS領域との境界線に達すると（a'点）、CAS₂と同時にSも晶出し始め、同時に液相は境界線上を辿る。そして、共融点（a''点）に達すると、CAS₂とSとを同時にCSも晶出し、液相は消滅する。以上のように、組成物(a)は、冷却に伴って、CAS₂ → SC → Sと結晶を晶出しながら液相の組成は、(a) → (a') → (a'')と変化していく。図6には、例として同じようにして求められる組成物(a)～(d)について、液相組成変動経路を示

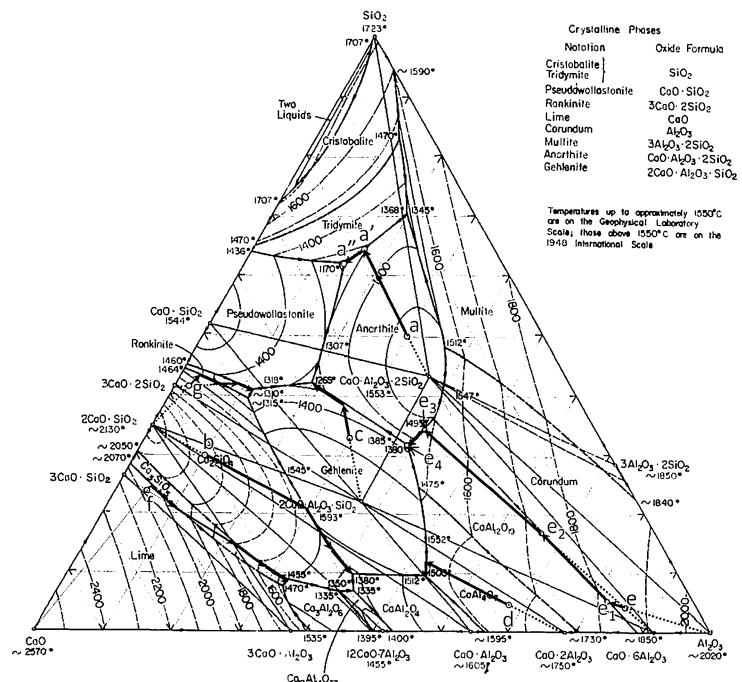


図6 CaO-Al₂O₃-SiO₂系相図を例として「液相組成変動経路」の例

した。

この経路を明らかにしておくと、任意の温度の場合の平衡相を知りたい場合、この経路と等温線との交点に注目すればよい。例として、組成物(a)について1400°C、1200°Cおよび1170°Cで求めた液相の組成、および平衡相間の量比を表1に示す。なお1170°Cは、化学ポテンシャルエネルギーの最大の場合(1170⁺)と最小(1170⁻)の場合に分けて求めてある。

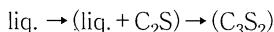
表1 {(a)(20%CaO-50%SiO₂-30%Al₂O₃)} 組成物の種々の温度での平衡相の量比

温度/°C	液相(CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂)/mass%	CAS _x /mass%	S/mass%	CS/mass%
≥1510	100(20 30 50)	0	0	0
1400	43(21 19 60)	57	0	0
1200	23(23 15 63)	64	3	0
1170 ⁺	22(24 14 64)	72	6	0
1170 ⁻	0	81	11	8

3・2・2 分解溶融化合物が関与する場合の読み取り

3成分系相図を読み取る場合、分解溶融化合物が関与する場合、組成物(e)～(g)に例示されるように、複雑となり見誤る恐れがあるので、注意すべき点について述べる。

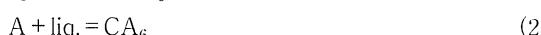
まず、化合物について、それが分解溶融化合物であるか否かを見分けるには、化合物がその化合物の初晶領域に在るか否かを見ればよい。図6では、C₃S₂、C₃S、C₃A、CA₆の4つが分解溶融化合物である。例としてC₃S₂について見ると、この化合物組成点が、この化合物の初晶領域になく、別の化合物(C₂S)の初晶領域内にあるからである。この理由は、C₃S₂が液相になっている状態から冷却される際C₂Sの初晶領域内にあるので、まずこの結晶が晶出する。さらに冷却されると、晶出したC₂Sとliq.が反応して、C₃S₂が晶出する。この変化は次のようにあるが、



加熱する場合は、この逆方向が起こり、C₃S₂がC₂Sとliq.に分解することが分かり、分解溶融化合物であることが理解される。

次に、組成物(e)について、液相から冷却に伴う「液相組成変動経路」を見ておこう。

前述の組成物aの場合と同様に、まず組成物eがどの初晶領域内にあるかを見る。コランダム(A)初晶領域内にあるので、冷却を通して、Aを晶出しながら、液相組成は(Al₂O₃組成点)から(e点)を結んだ延長線へと変化する。そして、延長線がA領域とCA₆領域を分ける境界線と交わる(e₁点)と、CA₆が晶出し始める。この晶出は、



の反応によるもので、CA₆の増加とAの減少が続く。そ

して、組成点CA₆とe点を結んだ延長線が、A領域とCA₆領域を分ける境界線と交わるe₂点に達するとAが消滅し、CA₆のみとなる。その後は、CA₆を晶出しながら、液相組成は、延長線上をe₂からe₃へと変化する。e₃点は、CA₆初晶領域とCAS₂領域を分ける境界線であり、CA₆とCAS₂を晶出しながら、液相組成は境界線上を通りe₄へと変化する。e₄点で新たにC₂ASも晶出、液相は消滅する。

組成物eは組成三角形(△CA₆・CAS₂・C₂AS)内にあるので、最終的にはこの3つの化合物の集合体となる。この3つのそれぞれの初晶領域が交わるのは、e₄点であり、11380°Cで液相は消滅することになる。

以上のようにして描いた液相組成変動経路が正しいか否かは、次のことからも検証できる。組成物eが、2相に分かれている場合は、e点の位置は、必ず2相の組成点を結ぶ線上になければならないこと、3相に分かれている場合は、必ずそれら3相の組成点を結ぶ三角形の内側になければならないことである。

3・2・3 等温断面図の活用

上述したように、すべての組成物について、温度に対して平衡相が何であるかを明らかにできることができた。等温断面図というのは、この方法に基づいて、ある任意の温度において、平衡相が同じである組成領域ごとに分割した図である。一例として、図7にCaO-Al₂O₃-SiO₂系の1600°Cにおける等温断面図を示す。相の数から見れば、1相のみ、2相および3相が存在する3つに区別される。

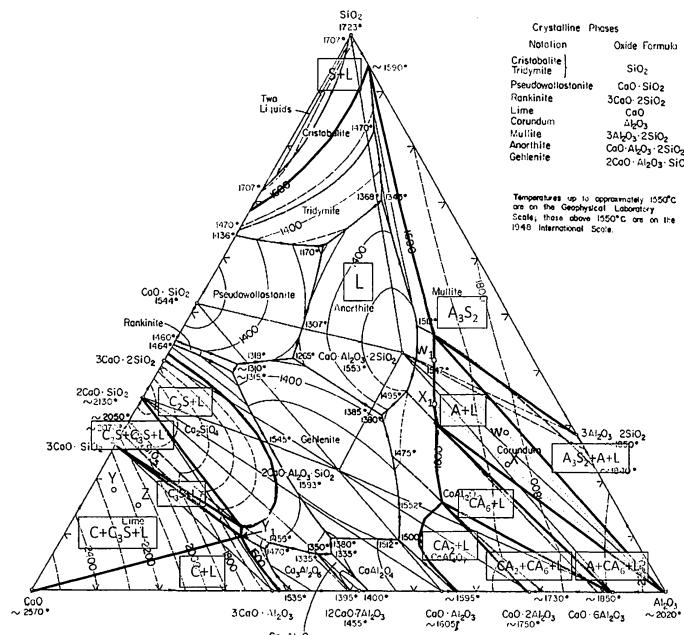
2相からなる部分では、1つの結晶相と液相であるが、組成物の差異によって、液相の組成は異なる。例えば、図7の(A+liq.)部分にある組成物WとXについて1600°Cでの液相の組成は、WではW₁、XではX₁である。これに対して、3相からなる部分では、2つの結晶相と液相であるが、いずれの組成物であっても平衡相は同じである。例えば、図7の(C+C₃S+liq.)部分にある組成物YとZについての液相組成は、いずれもY₁である。ただ3相間の量比が異なるのみである。量比の算出法は、文献^{3, 4)}を参照されたい。

種々の温度での等温断面図を作成しておくと、温度に対しての平衡相の変化とその量比を、さらに組成を変化させた場合における変化の状態を、立ち所に明らかにでき利用価値が大きい。

4 あとがき

相平衡状態図は、所定の成分数について種々の温度で最も安定な状態を示すものであり、任意の混合原料が最終的には何になるかが分かり、加熱過程での反応が推定できる。また酸化物系耐火物の焼成温度、焼結助剤の適否の判断に活用できる。さらに、使用中でのスラグとの反応などを考

山口明良 相律と相平衡状態図：耐火物への相図の活用のために

図7 CaO-Al₂O₃-SiO₂系の1600°Cにおける等温断面図

える上で、重要な指針を与えてくれるものである。

現在までに明らかにされている相図は、ほとんど3成分系までであり、耐火物では、それ以上の成分が関与する場合も多く、それらに対して使用には限界がある。しかしそうした場合であっても、類似した成分を一つにまとめて近似して推定するなど、有効な活用が考えられる。

まず、現在明らかにされている相図を十分に読解できるよう力をつけて、耐火物に生じる様々な現象を、まず相図によって検討するようにすれば、解明への有効な方法が効果的に見出すことができると思われる。

文献

- 1) Phase Diagrams for Ceramists vol. I ~vol. VIII (1964 ~1990) ~Phase Equilibria Diagrams vol. IX ~vol. XIII (1992~2001), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- 2) Clifton J. Bergeron & Subhash: Introduction to Phase Equilibria in Ceramics, Am. Ceram. Soc., Inc. (1984).
- 3) 山口明良: プログラム学習、相平衡状態図の見方・使

い方、講談社サイエンティク (1997).

- 4) 山口明良: 相平衡状態図の読み方、耐火物技術協会 (1992).
- 5) 吉岡甲子郎: 相律と状態図、共立出版 (1952).
- 6) 橋本謙一: 一・二成分系状態図 (1951), 三成分系状態図 (1970), 窯業協会
- 7) 山口明良など: すぐ使える熱力学、耐火物技術協会 (1990).

著者紹介



山口明良 (ヤマグチアキラ)
1989~2004 名古屋工業大学教授
2004~現在 岡山セラミックス技術振興
財団 研究所長
名古屋工業大学名誉教授
Academician of the World Academy of
Ceramics (世界セラミックスアカデミー会員)
Distinguished Life Member of UNITECR

1P051

廃棄物溶融炉におけるクロム系材料の6価クロム化合物生成に与える物性および気孔率の影響
(龍谷大学) ○水原訓治・占部武生・(岡山セラミックス技術振興財団) 山口明良・前田朋之

Influence of physical properties and porosity given to hexavalent chromium compound generation of chrome material in waste melting furnace / ○Shinji Mizuhara, Takeo Urabe (Ryukoku Univ.), Akira Yamaguchi, Tomoyuki Maeda (Okayama) / Cr₂O₃-containing refractory 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. In this study, the relation to Hexavalent chromium generation and various factors were investigated using chrome sintered. As a result, it was understood that Hexavalent chromium compounds generation was affected by the composition of refractories. 問合先 : E-mail, t09d005@mail.rukoku.ac.jp

1.緒言 耐食性に優れるクロム含有耐火物は、しばしば廃棄物溶融炉に使用される[1]。しかし、この耐火物には、使用中に6価クロムを生成し易い、という大きな欠点がある。それ故、この耐火物をより効果的に使用するためには、6価クロム生成を抑制することが必要であるが、この生成に関してまだ十分に解明されていない。したがって本研究では、6価クロム生成抑制の基礎として、クロム系耐火物の、Cr₂O₃含有量、気孔率、微構造などの特性が、6価クロムの生成に及ぼす影響を明らかにした。

2.実験方法 Cr₂O₃(純度>98%、和光純薬製)とAl₂O₃(純度99.9%、大明化学工業製)を重量比100:0, 80:20, 70:30, 50:50, 20:80で各配合/エタノールサスペンションにし、マグネティックスターラにより24時間攪拌後、乾燥しSPS装置(SPS-820S、SPSシンテックス製)および電気炉(BOY1922、丸祥電器(株)製)にてクロム系焼結体の作製を行った。焼結体の気孔率は焼結温度を変化させることで0.20%に調整を行った。得られたクロム系焼結体とCaO:41%、SiO₂:31%、Al₂O₃:25.5%、Na₂O:2.5%、塩基度(CaO/SiO₂)=1.32のスラグを用い、試験温度:1500°C、試験時間:1時間、回転速度:3rpm、スラグ量:1.5kgの条件で侵食試験を行った。侵食試験後のクロム系焼結体およびスラグを用いて、環境庁告示第46号溶出試験によりCr(VI)溶出濃度を測定し、6価クロム化合物生成に与える物性および気孔率の影響を調査した。

3.結果及び考察 スラグおよび焼結体のCr₂O₃含有量別Cr(VI)溶出濃度を図1に示す。これより、Cr(VI)化合物生成に対して、SPSと

電気炉の影響、すなわち微構造の影響ではなく、Cr₂O₃含有量に影響する結果になった。Cr₂O₃含有量20%の焼結体における気孔率とCr(VI)溶出濃度の関係を図2に示す。これより、気孔率によるCr(VI)溶出濃度への影響はなく、焼結体のCr₂O₃含有量が同じであれば、Cr(VI)化合物生成は気孔率に依存しない結果となった。以上より、Cr(VI)化合物の生成量(水への溶出量)は耐火物の化学組成(Cr₂O₃含有量)に大きく影響をうけ、その他の条件は関与しないという事が示唆された。

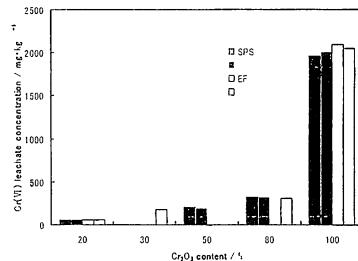


Fig.1 Cr(VI) leachate concentration vs Cr₂O₃ content

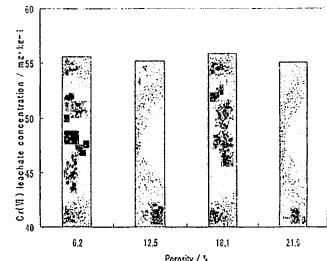


Fig.2 Cr(VI) leachate concentration vs porosity

参考文献

- [1] Y.Lee, C.L.Nassaralla, ICSTI/IRONMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, Vol.57, pp1793-1800(1998)

クロム系耐火物使用により生成する6価クロム化合物の溶出性

○ (学) 水原詞治¹⁾、(正) 占部武生¹⁾、(正) 山口明良²⁾、前田朋之²⁾

1)龍谷大学 2)岡山セラミックス技術振興財団

1. はじめに

近年、廃棄物溶融炉では耐火物の損傷問題から耐食性に優れるクロム系耐火物が使用されることがある¹⁾²⁾。しかし、クロム系耐火物は使用条件により人体に有害なCr(VI)化合物が生成することが懸念されている²⁾³⁾⁴⁾。しかしながら、クロム系耐火物とスラグの反応によるCr(VI)化合物生成メカニズムに関する報告は少なく、生成するCr(VI)化合物の性質に関する調査も少ないのが現状である。そこで本研究では、クロム系耐火物使用において生成するCr(VI)化合物の性質、特に溶出性に関して、CrO₃などのCr(VI)化合物との比較を行った。

2. 実験方法

実験に用いたCr(VI)化合物はクロム系耐火物使用において生成するCr(VI)化合物としてCaCrO₄、Ca₄Al₆CrO₁₆⁵⁾、比較用の他のCr(VI)化合物としてCrO₃、K₂CrO₄、K₂Cr₂O₇、Na₂CrO₄を用いた。CaCrO₄、Ca₄Al₆CrO₁₆は、Cr₂O₃、CaO、Al₂O₃試薬の加熱試験により作成したもの、CrO₃、K₂CrO₄、K₂Cr₂O₇、Na₂CrO₄は和光純薬製のものを用いた。CaCrO₄、Ca₄Al₆CrO₁₆の加熱試験は、CaCrO₄はCr₂O₃とCaOを等モルで混合し、900°Cで2時間加熱後水冷操作を行い、Ca₄Al₆CrO₁₆は、CaO:Al₂O₃:Cr₂O₃をモル比4:3:0.5で混合し、1300°Cで2時間加熱後水冷操作を行うことで作成した。溶出性調査として、環境庁告示第46号に準じた溶出試験を行った。溶出時間を6時間、溶媒量を100mlで固定し、試料量を変化させた試験を行った。

3. 結果および考察

図1に試料量を変化させた環境庁告示第46号によるCr(VI)化合物の溶出試験結果を示す。これより、Cr(VI)化合物によって溶出濃度が異なる事が分かる。また、クロム系耐火物使用により生成するCr(VI)化合物であるCaCrO₄、Ca₄Al₆CrO₁₆の溶解度が低い事が分かる。特にCa₄Al₆CrO₁₆は、溶出濃度が最大で50mg/L程度であり、Cr(VI)化合物の中でも溶出濃度が低かった。

図2にCaCrO₄、Ca₄Al₆CrO₁₆を用いて、試料量1gで環境庁告示第46号溶出試験を繰り返し行った際のCr(VI)溶出濃度を示す。これより、CaCrO₄は最初の溶出濃度が最大となり、その後溶出濃度が低下していく傾向が見られた。しかし、Ca₄Al₆CrO₁₆に関しては、1、2回目の溶出操作ではCr(VI)の溶出が見られず、3回目以降に徐々に溶出濃度が増加していく傾向が見られた。

環境庁告示第46号溶出試験による安全性評価では、1回の溶出試験で判断される。しかし、今回の結果からCa₄Al₆CrO₁₆は溶出濃度が低く、溶出操作を繰り返す事により徐々にCr(VI)が溶出する性質を持つ事が確認された。この事から、Ca₄Al₆CrO₁₆を含む試料の場合(特に使用後のクロム系耐火物、溶融スラグなど)、1回の溶出試験結果だけではCr(VI)の溶出濃度を過小評価してしまう可能性がある事が示唆された。

図3にCa₄Al₆CrO₁₆を用いて、試料量1gで環境庁告示第46号溶出試験を繰り返し行った際のCr(VI)、Ca、Al溶出濃度を示す。これより、Cr(VI)が溶出しない1、2回目にCa、Alが多量に溶出していることが分かる。Caに関しては、CaCrO₄の場合にも多量に溶出していることから、1、2回目にCa₄Al₆CrO₁₆からCr(VI)が溶出しなかつた事にはAlが関係していると思われる。

Cr(VI)の溶出が見られなかった1回目の溶出試験後の

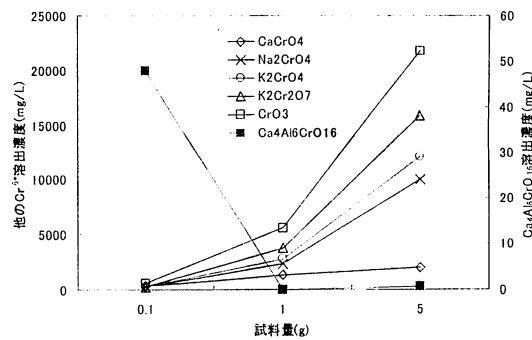


図1.各種Cr(VI)化合物の溶出濃度

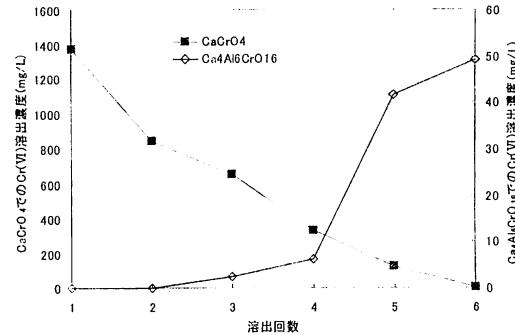


図2.Ca系Cr(VI)化合物の溶出傾向

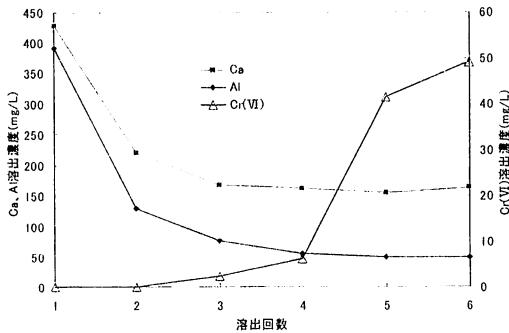


図3.Ca₄Al₆CrO₁₆からのCa、Alの溶出濃度

【連絡先】〒520-2194 滋賀県大津市瀬山大江町横谷1-5 龍谷大学大学院理工学研究科環境ソリューション工学専攻

水原詞治 Tel: 077-544-7109 FAX: 077-544-7130 e-mail: t09d005@mail.ryukoku.ac.jp

【キーワード】6価クロム、クロム系耐火物、廃棄物溶融炉、溶出性

$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ の濾液にゲル状物質の生成が見られた。このゲル状物質の生成が $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ から Cr(VI)溶出が見られなかつた要因であると思われる。これまでの結果から、生成したゲル状物質は Al によるものと考えられる。そこで、生成したゲル状物質を乾燥し、得られた粉末試料 0.1g を 1N 塩酸 100ml にて酸分解(75°C、24 時間攪拌)し、粉末試料の成分分析を行つた。その結果、溶解液には Al : 150mg/L、Ca : 250mg/L、Cr(VI) : 1mg/L 含まれていた。 CaCrO_4 の溶出液からも Ca、Cr(VI)の溶出が確認されたが、ゲル状物質の生成は確認されなかつた。この事から、ゲル状物質の生成要因は Al であると考えられる。

これらの事から、ゲル状物質は Al の溶出によるものであると思われる。Al によりゲル状物質が生成するなら、他の Cr(VI)化合物の溶出液に Al を添加した場合でもゲル状物質が生成すると考えられる。そこで、 CrO_3 を溶解させた Cr(VI)溶液に Al(OH)_3 を添加し、ゲル状物質が生成するか確認を行つた。その結果、 Al(OH)_3 を添加することでゲル状物質の生成が確認された。

以上の事より、ゲル状物質生成は $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ 特有の現象であり、これは試料から Al が溶出することによるものと考えられる。また、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ からの Cr(VI)溶出が抑制されている要因が、試料から Al が溶出ことによるゲル状物質の生成であると考えられる。つまり、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ から Al が溶出し、 Al(OH)_3 によるゲル状物質の生成→Cr(VI)の溶出抑制→Al の溶出が無くなる段階で Cr(VI)が溶出すると考えられる。

したがつて、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ を含む試料の場合、 Al(OH)_3 のゲル状物質生成により、1 回の溶出試験結果だけでは Cr(VI)の溶出濃度を過小評価する可能性があるため、この事を考慮に入れた Cr(VI)の安全性評価を考える必要があると思われる。

4. 結論

本研究では、クロム系耐火物使用において生成する Cr(VI)化合物の性質、特に溶出性に関して、 CrO_3 などの様々な Cr(VI)化合物との比較を行つた。得られた知見を以下に示す。

- 1) Cr(VI)化合物によって溶解性が異なる事が分かり、特にクロム系耐火物使用により生成する Cr(VI)化合物である CaCrO_4 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ の溶解性が低い事が分かった。
- 2) 環境庁告示第 46 号溶出試験を行つた際、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ に関しては、1、2 回目の溶出操作では Cr(VI)の溶出が見られず、3 回目以降に徐々に溶出濃度が増加していく傾向が見られた。
- 3) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ を含む試料の場合(特に使用後のクロム系耐火物、溶融スラグなど)、1 回の溶出試験結果だけでは Cr(VI)の溶出濃度を過小評価してしまう可能性がある事が示唆された。
- 4) Cr(VI)の溶出が見られなかつた 1 回目の溶出試験後の $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ の濾液にゲル状物質の生成が見られ、分析の結果、ゲル状物質の生成要因は Al であると考えられた。
- 5) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ の性質を考慮に入れた Cr(VI)の安全性評価を考える必要があると思われる。

参考文献

- 1) 山口明良：溶融炉耐火物の現状と課題、廃棄物学会誌、vol.13、No.1、47-53、2002
- 2) 山口明良：クロム系耐火物の有用性と問題点、耐火物、57[6]、316-320、2005
- 3) Y.LEE、C.L.NASSARALLA：Minimization of Hexavalent Chromium in Magnesite – Chrome Refractory、METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B、vol.28B、855-859、1997
- 4) 水原詞治、占部武生：廃棄物溶融炉用 Cr_2O_3 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^{6+} の溶出、耐火物、61[8]、385-392、2009
- 5) 水原詞治、占部武生、山口明良、前山朋之：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、廃棄物資源循環学会、Vol.21 No.5、170-177、2010

要約

第71回原料専門委員会（平成23年9月9日開催）

Al_4SiC_4 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_4SiC_4

Yasuhiko Hoshiyama and Akira Yamaguchi

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進めており、元素として資源が豊富に存在するAl-Si-C系の中では、 Al_4SiC_4 が安定な化合物として注目されている。これまでの研究から、炭素含有耐火物に Al_4SiC_4 を添加すると高温下で気孔率が低下し、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いる^{1, 2)}。

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_4SiC_4 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、量産技術に関する検討は十分行われていない。本研究では、 Al_4SiC_4 の多量合成法について、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

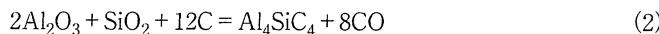
アチソン法は1891年にE. G. Achesonによって開発された合成法で、SiCの大量製造法として知られている^{3, 4)}。砂状石英とコークスの混合物を充填した槽の中心に、抵抗芯と呼ばれる黒鉛粉を帯状に埋設した層を設け、これに通電、加熱して(1)式の熱炭素還元反応によってSiCを得る方法である。



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。本研究では、この方法が Al_4SiC_4 の合成に適用できるかどうかについて検討を行った。

3 実験方法

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に実験炉の構成図を示す。実験炉の底面と側面には並形サイズの耐火断熱れんがを設置し、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。原料にはメタカオリン、アルミナ粉末、カーボンブラックを用い、(2)式の Al_4SiC_4 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て供試試料とした。



炉内には抵抗芯から約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。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中心部に形成されたコアを取り出し、生成鉱物を粉末X線回折で同定した。

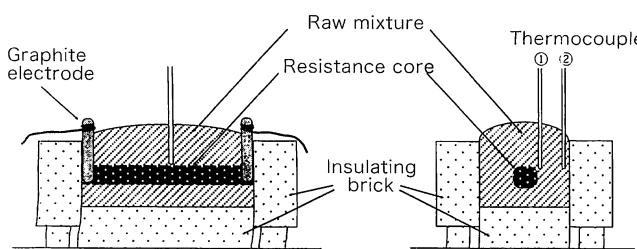


Fig. 1 Schematic diagram of test furnace.

Table 1 Mix ratio of raw materials

Material	Mix ratio /mass%
Meta-kaolin ($1.4\ \mu\text{m}$)	27.0
α -Alumina (99.99%, $0.1\ \mu\text{m}$)	37.5
Carbon black	35.5

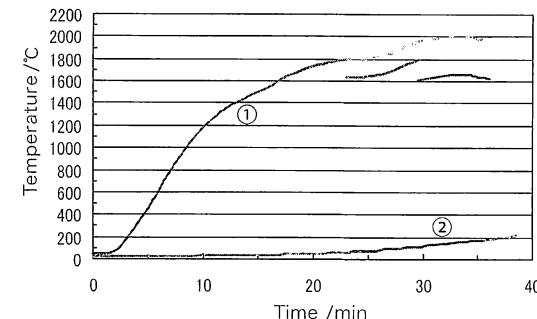
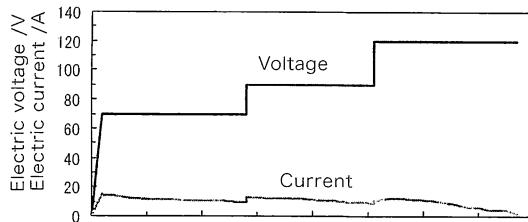


Fig. 2 Temperature change in the furnace during heating test.



Fig. 3 Core obtained after heating test.

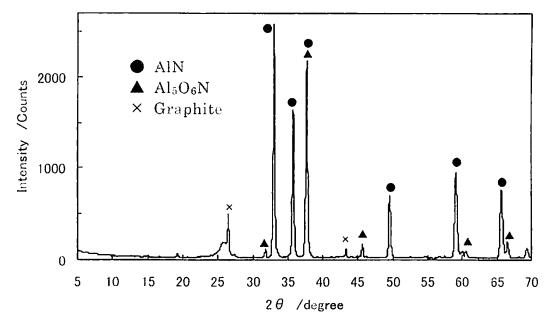


Fig. 4 XRD pattern of reaction product.

4 結果および考察

予備試験として、溶融シリカ粉末と鱗状黒鉛の混合物を試料として通電加熱を行った結果、中心部の到達温度は870°Cに留まった。原料中の鱗状黒鉛にも電気が流れ抵抗芯の温度が上昇しなかったと考え、原料中の炭素を絶縁性のカーボンブラックに変更して再試験した結果、1800°Cの高温を得ることができた。表1の供試原料を用いて合成実験を行った際の加熱状況を図2に示す。中心部の温度(①)が1800°Cを超えて熱電対の使用限界温度となった時点で、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することを2回繰り返した。図中に示す波線より中心部では2000°C以上に達していたものと思われる。

加熱後の炉を解体して中心部に形成されたコア(図3)を回収し、鉱物組成を調査した。結果を図4に示す。反応物中に Al_4SiC_4 は認められず、AlNやAlONが検出された。Siを含む結晶相は検出されず、反応過程で中心部から周辺部へと揮散したことが推測された。

熱力学データからAl-O-N-C系の安定凝縮相について検討した結果、炉内の雰囲気条件では1800K(1527°C)までは $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ が、それ以上の温度ではAlN(s)が安定相となり、2600K(2327°C)においても窒化物が安定になると考察され、アチソン法の雰囲気条件では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た。

5 まとめ

Al_4SiC_4 の多量合成法としてアチソン法について検討を行い、卓上サイズの実験炉で2000°Cの高温を得ることができた。合成物からはAIN、AlONが検出され、 Al_4SiC_4 は認められなかった。この結果は熱力学データによる考察とも一致し、 Al_4SiC_4 よりもAl-N-O系化合物の合成に適していると考えられた。

文献

- 1) 星山泰宏、隱明寺準治、山口明良：耐火物、60 [10] 540-548 (2008).
- 2) 星山泰宏、山口明良、隱明寺準治：耐火物、61 [6] 290-294 (2009).
- 3) 日野光雄、岩間辰郎、高谷 清、市川景隆：耐火物、30 [2] 115-121 (1978).
- 4) 中原敬藏：耐火物、45 [9] 516-520 (1993).

要約

第71回原料専門委員会（平成23年9月9日開催）

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, Akira Yamaguchi and Yasuhiro Hoshiyama

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¹⁾。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、将来に亘って安定的に確保する必要がある²⁾。

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³⁾。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。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、加熱前後の重量変化から計算した。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に加熱した。

800°Cの熱処理後の試料をアルゴン雰囲気、2000°Cで熱処理した。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、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を測定して評価した。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種類を用いた。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

木材は約300°Cで重量が大きく減少し、その後徐々に減少した。2000°C加熱後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。

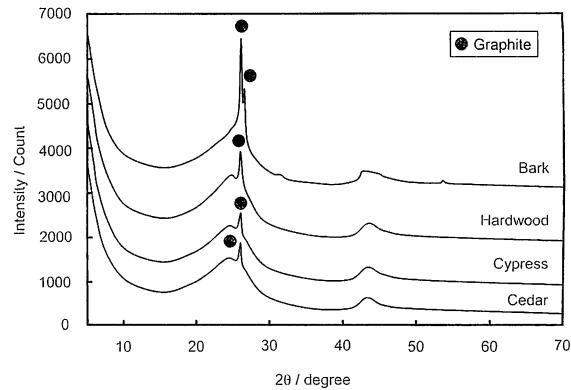


Fig. 1 XRD pattern of carbonized wood at 2000°C.

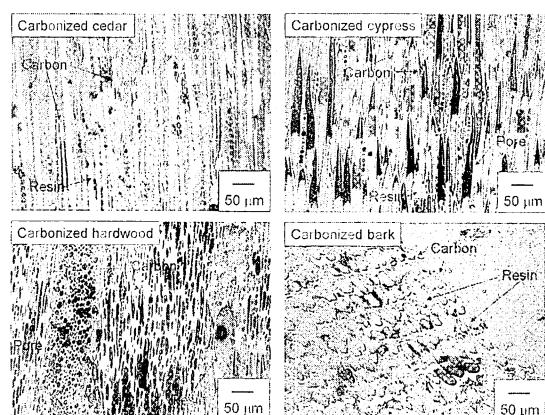


Fig. 2 Microphotograph of carbonized wood at 2000°C.

図1に2000°Cで炭化させた木材のX線回折パターンを示す。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て、樹皮は他より高く、結晶化しやすいことがわかった。

図2に炭化後の微構造を示す。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。

図3および図4に種々の炭素の大気中における熱重量変化を示す。図3は2mm程度の大きさの試料、図4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た。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。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ることから耐酸化性は低いことがわかった。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と考えられる。

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対して、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る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 熱、光来要三：九州大学機能物質化学研究所報告, 4 [2] 81-88 (1990).

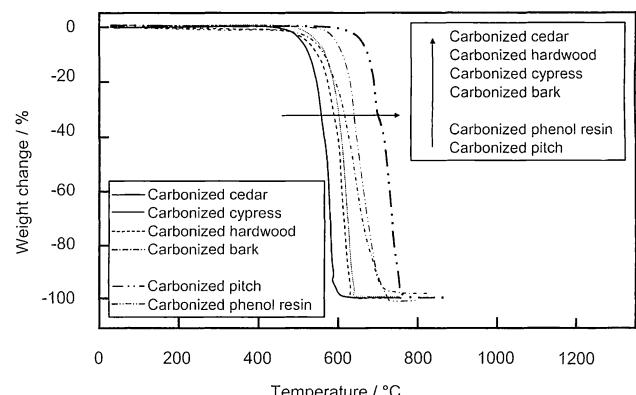


Fig. 3 Weight change of various balk carbon.

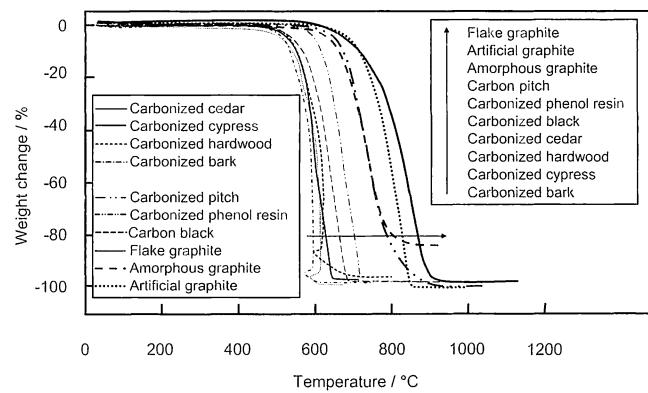


Fig. 4 Weight change of various carbon.

Fundamentals and Microstructure of Silica Brick

Akira YAMAGUCHI

1. Introduction

Silica brick, which is a superior refractory product because of the good properties of silica, was developed long ago. The first silica brickworks in Japan was opened in 1891, and the first Japanese silica brick patent was granted in 1894¹⁾. As construction/lining materials in glass tanks, coke ovens, etc., silica bricks are used for a long time (10-45 years). And because of the long service life of silica bricks, they are hardly produced in Japan because the number of bricks required is so small.

However, from the general consideration of the good features of refractories, it is known that silica brick provide some important scientific knowledge, and it is important that this knowledge is handed down. Therefore, this paper is intended to describe the basic characteristics of silica brick.

2. Crystallographic Characteristics of SiO₂

SiO₂ has many polymorphic forms²⁾, such as α - and β -quartz, α -, β_1 - and β_2 -tridymite, α - and β -cristobalite, etc. Figure 1 shows the stable relations among the silica polymorphs as a function of temperature. (The vertical axis of the figure shows the equilibrium partial pressure of the gas phase from the condensed phase, for an index of the stability. The condensed phases with lower partial pressure are more stable.) α -quartz, β -quartz, β_2 -tridymite, β -cristobalite, and liquid are the most stable at room temperature~573°C, 573~867°C, 867°C~1470°C, 1470°C~1723°C, and above 1723°C, respectively. The transition between quartz \rightleftharpoons tridymite \rightleftharpoons cristobalite proceeds

with difficulty, besides being slow. On the other hand, for quartz, tridymite, and cristobalite, there are low temperature (α -type) and high temperature (β -type) polymorphs, and their transition occurs easily and quickly.

Natural α -quartz, which is the main raw material of silica brick, quickly changes to β -quartz at 573°C, but it hardly converts substantially to β_2 -tridymite at 867°C during heating. β -quartz, which does not convert to β_2 -tridymite, converts to β -cristobalite at around 1,250°C during heating. Furthermore, when it is heated to around 1,400°C and then cooled, it becomes a mixture of α -cristobalite and α -quartz at room temperature. When silica bricks are made using only α -quartz as the raw material, there can be some remnant quartz in the bricks after firing. Therefore, the bricks can crack during use, because of the big volume expansion involved in the transition from quartz to cristobalite; the expansion differences between the silica polymorphs is shown in Fig. 2³⁾. Therefore, it is important for quartz to be stabilized as cristobalite or tridymite in silica brick as much as possible. And it is preferable for quartz to be converted as much as possible to tridymite, because, tridymite hardly converts to quartz, while cristobalite may convert to quartz during cooling.

3. Production of Silica Brick

In the production of silica brick, it is necessary for the SiO₂ to be stabilized as tridymite or cristobalite. Therefore, the bricks composed of quartz raw materials, with added lime and/or soda, are heated at about 1,400°C for a long time.

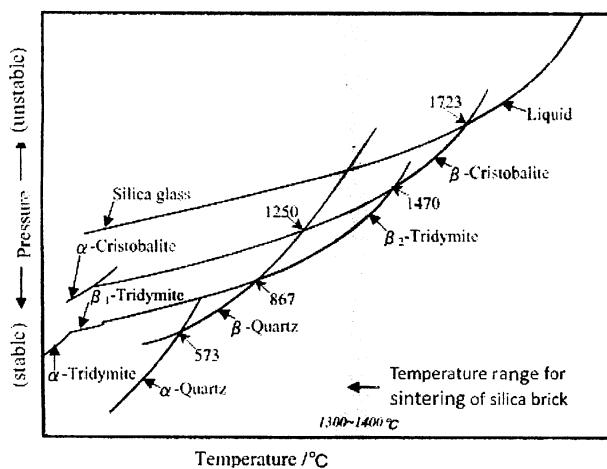


Fig. 1 Stable relations of Silica polymorphs vs. temperature.

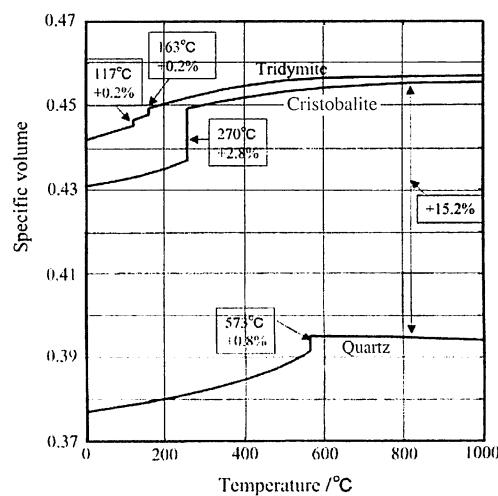


Fig. 2 Specific volume change of silica polymorphs with temperature.

Fundamentals and Microstructure of Silica Brick

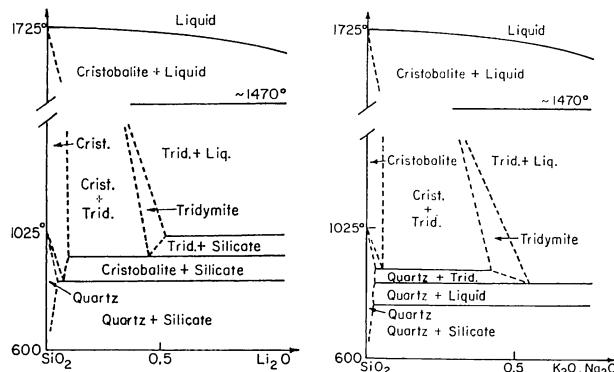


Fig. 3 Phase diagrams for alkali oxides (Li_2O , Na_2O , K_2O) with silica.

Table 1 Composition of crystals in original and used silica bricks

(Use temperature area of the brick)	original silica brick			silica brick used for 28 years	
	Cristobalite	Tridymite	Quartz	Cristobalite (above 1470°C)	Tridymite (below 1470°C)
SiO_2	99.43	97.13	99.64	99.60	97.35
Al_2O_3	-	0.14	-	tr	0.17
CaO	0.01	1.90	-	0.04	2.05
Na_2O	0.01	0.04	-	0.15	0.21
K_2O	-	-	-	0.01	0.04
Fe_2O_3	-	0.21	-	tr	0.01
Total	99.45	99.46	99.64	99.80	99.93

With the addition of lime or alkali to the silica mix, upon firing, SiO_2 is stabilized as tridymite, as shown by phase diagrams for alkaline oxide - SiO_2 systems, in Fig. 3⁴⁾. In silica brick, a little CaO , Na_2O and K_2O is contained in tridymite crystals, but hardly any is contained in cristobalite, as shown in Table 1. However, it is not clear whether CaO , etc, exists as solid solution in tridymite crystals or exists between the tridymite crystals.

In the production of refractories, a sintering agent and/or a crystal stabilizer are commonly added. Such additives may cause adverse effects, like a decrease of the refractoriness under load (RUL) and/or hot strength. To avoid these adverse effects, it is important for the brick to develop a microstructure in which the low melting phases are surrounded by solid phases, as illustrated in Fig. 4(A). In the production of silica bricks, it is possible to make such a microstructure by adding CaO , as discussed below.

4. Sintering Mechanism of Silica Bricks

The sintering of silica bricks occurs by a "dissolution-precipitation reaction". This mechanism is explained next based on Fig. 5.

When CaO is added to SiO_2 , liquid develops from 1,441°C, according to the phase diagram of the system $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, shown in Fig. 6⁵⁾. However, liquid can be produced at 1,400°C because of several kinds of impurities that are present in natural silica raw materials. When a silica brick compact is heated at about 1400°C, most of the silica converts to cristobalite and the liquid is saturated with SiO_2 . Figure 5 shows the condition that this

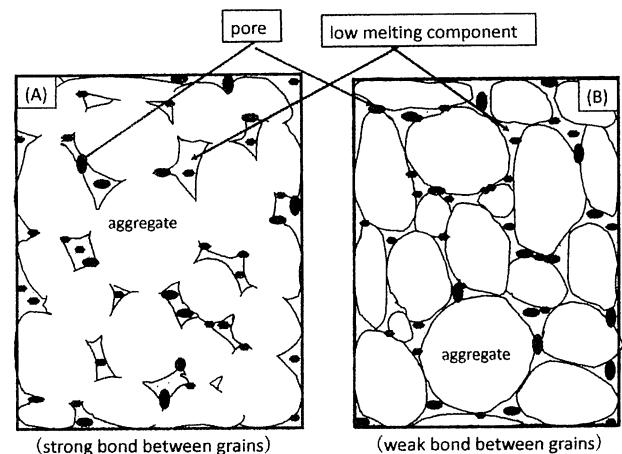


Fig. 4 Schematic view of the microstructure of refractories with strong and weak bonds.

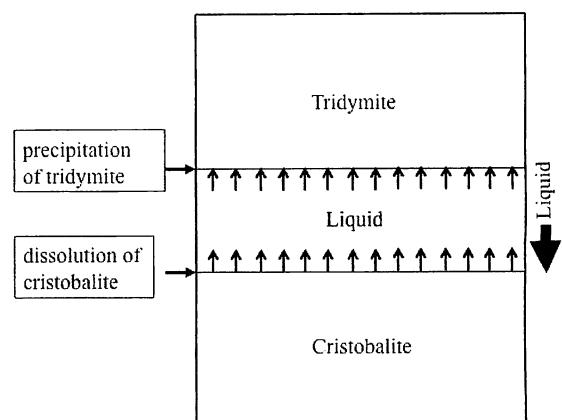


Fig. 5 Schematic diagram showing the dissolution-precipitation reaction in silica brick for heating in the range 1300°C~1400°C.

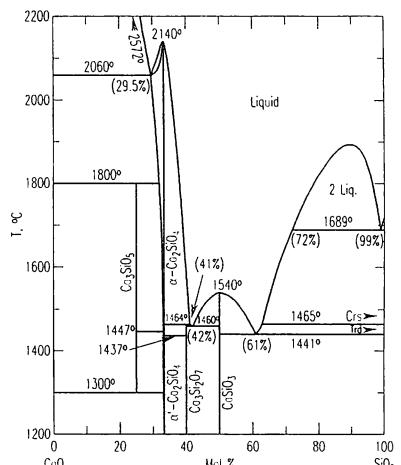


Fig. 6 Phase diagram for the system SiO_2-CaO .

liquid is surrounded by cristobalite and tridymite. Because tridymite is more stable than cristobalite at around 1400°C, tridymite precipitates from the liquid. Then the liquid becomes a little unsaturated in SiO_2 , and unstable cristobalite will dissolve in the liquid. Stable tridymite then precipitates from the liquid which is again saturated with SiO_2 . In this way, tridymite crystals grow by the repetitive dissolution of cristobalite and precipitation of tridymite. With the growth of tridymite crystals, liquid is left

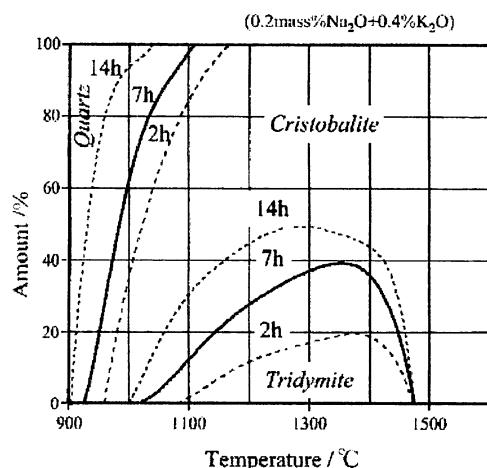


Fig. 7 Relative change of the polymorph content for a silica mix containing 0.2 mass% Na_2O +0.4 mass% K_2O , for different firing times and temperatures.

behind between the tridymite crystals. The sintering process, which depends on this mechanism, needs a long time to occur because of the small energy differences between tridymite and cristobalite. Figure 7³⁾ shows the polymorphic relations for a SiO_2 mix with (0.2 mass% Na_2O +0.4 mass% K_2O), heated at 900-1600°C for various times. When the compact is heated at 1000-1450°C, and especially in the range 1200-1400°C, the formation of tridymite increases with time.

There is another reason, in addition to the above-mentioned reason, why CaO is used as a sintering agent. It is as follows: when 3 mass% CaO is added to SiO_2 , the quantity of liquid phase is 8 mass% and 11 mass% at 1441 (+)°C and 1689 (-)°C, respectively, based on the phase equilibrium diagram of the system $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Figure 6). In other words, the quantity of liquid phase increases very little with increasing temperature, and the properties of the refractory are hardly affected by the liquid phase. Therefore, silica brick can be used to 1600-1650°C without problems.

5. Microstructure of Silica Brick

Figure 8 shows the microstructure of a silica brick, in which the “dissolution-precipitation reaction” occurs during sintering, as mentioned above. When CaO , Na_2O and/or K_2O are added, tridymite crystals develop by the “dissolution-precipitation reaction” and then liquid is left between the tridymite crystals. As a result, low-melting components (which contribute to glass phase formation), and pores, are isolated between the tridymite crystals.

Figure 9 shows the microstructure of a new silica brick (A) and a used silica brick (B) after 28 years service in a coke oven. A remarkable change is visible between the new and used bricks, so at a quick glance one might think the views are of different brick. Quartz and cristobalite do not exist in (B), as all the crystals have become tridymite, and the low melting glass phase and the pores are surrounded by tridymite crystals. As discussed, the growth of the tridymite crystal depends on the dissolution-separation reaction which has continued for an extremely long

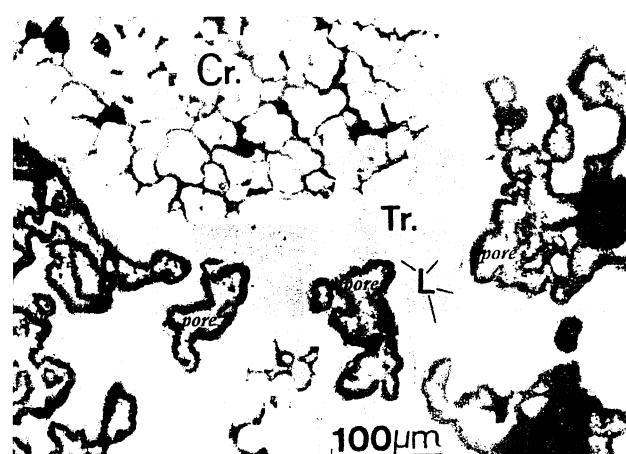


Fig. 8 Representative microstructure of a silica brick before use. (L: low-melting components)

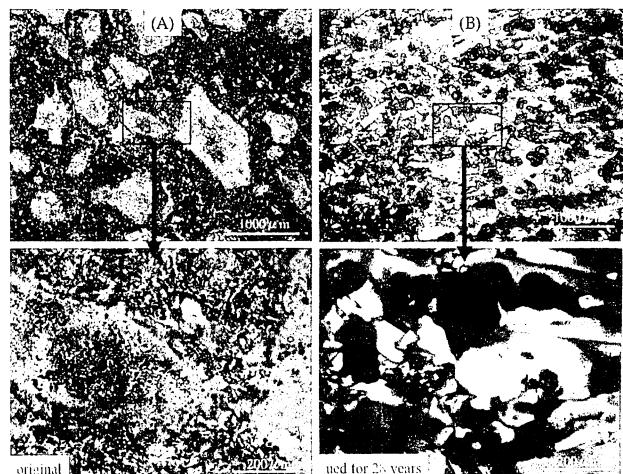


Fig. 9 Microstructure of a new silica brick (A) and a used silica brick after 28 yrs. service in a coke oven (B).

time (28 yrs.).

6. Summary Comments

The refractoriness under load (RUL) of silica bricks is high, thus these brick are usable to 1600~1650°C, despite having the lowest melting point (1,723°C) of the main high temperature refractory oxides (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 , SiO_2). The brick are used for the roof/crown of glass tanks, in coke ovens, and in blast furnace stoves in the iron manufacturing process, for very long campaigns of 10-45 years. The author discussed the reasons why silica brick has superior characteristics as refractories. Not only do added alkaline-earth and alkali promote sintering, but also the low melting components containing them, and the pores, are surrounded by tridymite crystals. In other words, the added alkaline-earth, alkali, etc. do not adversely affect the properties of the brick, given the sintering mechanism by the dissolution-precipitation reaction. The evolution of the silica brick microstructure is thought to give valuable guidance for the improvement, and the development of future oxide refractories.

References

- 1) K. Kasai and Y. Tsutsui, "Recent Technology of Coke Oven Refractories", Nippon Steel Tech. Report, No. 98, pg. 55-62 (2008)
- 2) Robert B. Sosman, The Phases of Silica, Rutgers Univ. Press, New Brunswick, New Jersey, 1965, 388 pg/
- 3) Horst Scholze: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik (The Physical and Chemical Basics of Ceramics), Springer-Verger (1968), p.163, p.167, p.169
- 4) Ernest M. Levin, Corl R. Robbins & Howard F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, vol I, Fig.184, Fig.168 (1964)
- 5) Robert S. Roth : Phase Equilibrium Diagrams, Vol X III, Fig. 10358 (2001)

Translated from *Taikabutsu* 62 [1] 2-6 (2010)

耐火物の在り方 -その基礎と発展-

—脚注 1)

山 口 明 良*



1. まえがき

耐火物の発展と言えば、1980年代までは、ほとんどが新しい成分の導入であった。時代の変遷に伴う新しい成分の導入と発展した耐火物の概略を図1に示す。1950年頃までは、粘土や珪石などの天然鉱物の利用であり、 Al_2O_3 - SiO_2 系を主体とするものであった。1950年代になると、製鋼炉用耐火物として、 MgO と CaO を主成分とするドロマイドやマグネザイトが利用され始めた。1960年代になると、ガラス溶解窯用として、新たに ZrO_2 を導入した Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 系を中心とした電鋳耐火物が発達した。1970年代になると、マグネシア耐火物の欠点を改良すべくクロム鉄鉱が混合され、マグネシア-クロム質耐火物として新たに Cr_2O_3 成分の利用が始まった。さらに、1980年代になると、黒鉛と酸化物との混合体からなる炭素含有耐火物が開発され、黒鉛の酸化防止剤として、金属、合金、炭化物などが使用されるようになった。

このようにこの時点までは、耐火物成分として次々と新しい成分が開発され、発展してきた。しかしながら、1980年以後は、新しい成分の導入による耐火物の開発はほとんど見られなくなった。この理由は、次のように考えられる。耐火物成分としての基本的要件は、高融点であること、窯炉構築材料であることから資源的に豊富であること、人体や環境に対して害を与えない安全な材料であること、を満たすことである。このような条件を満たすものとして開発してきたのが、表1に示される耐火物成分である。この中で酸化クロムは、使用中に人体に有害な6価クロム化合物を生成する場合もあるから使用が制限され、使用できるか否かの存亡の機に立たされている。今後は、上述の要件を満たす新たな成分は少なくなり、新しい成分の開発に基づく耐火物の発展は少なくなるであろうことが予測される。

このような観点から、今後の発展は、酸化物耐火物において

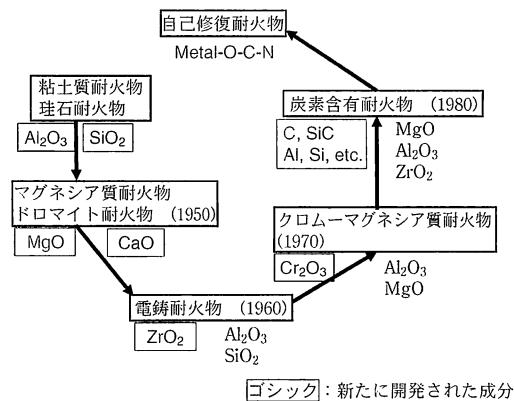


図1 耐火物の種類と成分の変遷

表1 耐火物構成成分(現状と可能性)

M	M-O	M-C	M-C-O	M-N	M-N-O
C					
Si	SiO_2	SiC		Si_3N_4	Si_2ON_2
Al	Al_2O_3	Al_4C_3	Al_2OC $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	AlN	AlON
Mg	MgO	MgC_2			
Zr	ZrO_2	ZrC			
Ca	CaO	CaC_2			
Cr	Cr_2O_3	Cr_3C_2		Cr_2N	
	TiO_2	B_4C			
Complex Compound					
$\text{Al}_1\text{Si}_2\text{O}_{13}$, MgAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , CaZrO_3 , Mg_2SiO_4 , $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_8$, ZrSiO_4 , β -alumina, Al_2TiO_5					
SiAlON , MgAlON					
Al_4SiC_4 , $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, $\text{Al}_3\text{Zr}_2\text{C}_5$					

太明軋体：実用化

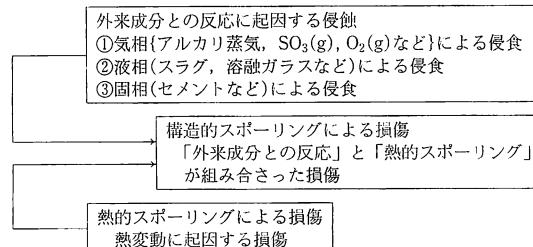
は、構成酸化物の組み合せおよびそれらの混合割合と微構造の在り方の適正化に向うと考えられる。炭化物などの非酸化物耐火物については、現在は主に黒鉛と SiC であり、僅かに、 B_4C や ZrC が使用されている程度であるが、今後は Al_4SiC_4 のように2種類以上の金属元素を含む炭化物や、更にNやOを取り入れたM-O-C-N系(Mは、Al, Si, Zr, Mg, Caなど)の複合化合物の開発に向うようになると考えられる。

本稿では、こうした観点から、従来の耐火物が、損傷対策的にどのような考え方で改良・開発がなされてきたかを踏まえ、今後の発展を考えてみることにする。

*岡山セラミックス技術振興財団 研究所長

脚注1)：本稿は、2011年7月に東北大学で開催されたベースメタル研究ステーションシンポジウム「耐火物と製精錬反応」での筆者の講演の主要点をまとめたものです。

表2 耐火物の損傷原因



2. 耐火物の損傷

耐火物の損傷要因は、表2のように、3つに大別される。

「外来成分との反応による損傷」は、被焼成物や燃料に由来する気相、液相、固相が耐火物表面から内部へ侵入し、耐火物の損傷をもたらすものである。

「熱変動に起因する損傷」は、炉内温度変動により耐火物内で温度差が生じ、それによってもたらされる膨張率の差異により、内部応力が生じ損傷するものである。

「構造的スパッリングによる損傷」は、上記の両方が組み合って生じる損傷である。「外来成分との反応による損傷」対策として、緻密化を促したとすれば、逆に耐熱的スパッリング性は劣化する、といった二律背反性に遭遇することとなり、中でも酸化物耐火物においてはこの矛盾を解決することが困難であった。このような矛盾を抱えつつも、どのように損傷問題を解決してきたかを振り返りつつ、今後の耐火物発展の拠り所を探ってみたい。

3. 損傷対策から見た耐火物の発展

耐火物損傷の主たる原因是、スラグなど外来物質の侵入とそれに伴う反応である。その阻止のための方法を大別すると表3のように、粒間結合の強化、溶解し難い成分の活用、緻密化、濡れ難い成分の活用、が挙げられる。いずれも外来物質の耐火物内部への侵入を抑制する方法であり、夫々について論述する。

3.1 粒間結合の強化

炉の操業に際し熱変動が避けられないのであれば、熱衝撃抵抗性を保つのに、耐火物に気孔を保有させることができ、簡便で効果的である。その場合には、可能な限り開口気孔を少なくし、密閉気孔にすると同時に耐火物粒間の結合を強化することである。これに沿って発展したのが、珪石れんが、ダイレクトボンドマグクロれんがである。それには、れんが製造の焼成条件を制御し、溶解-析出反応を起こさせることにより可能となった。この溶解-析出反応について、ダイレクトボンドマグクロ耐火物の場合について説明する。

表3 損傷対策から見た耐火物の発展

損傷対策	発展した耐火物
粒間結合の強化 (低温溶融組成物の孤立化)	珪石耐火物、ジルコニア耐火物、ダイレクトボンドマグクロ耐火物
スラグなどへの溶解し難い成分の活用	クロム系耐火物
緻密化	電鋸耐火物
スラグなどに濡れ難い成分の活用	炭素含有耐火物、クロム系耐火物
表面保護層の形成	炭素含有耐火物、AZS電鋸れんが

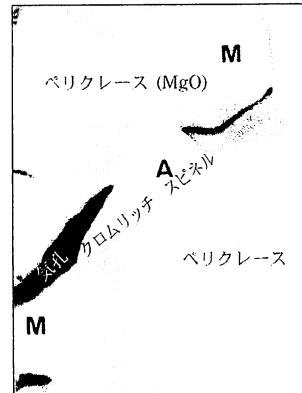


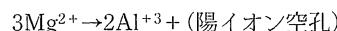
図2 ダイレクトボンドマグクロ結合

図2は、ダイレクトボンドマグクロれんが中の両隣の2個のペリクレース粒(M)がクロムリッチスピネル(A)によって結合されている状態を示す。

ペリクレースとスピネルの結晶構造は異なり、さらに両隣のペリクレースの結晶方向が異なっていても、なぜ1つのクロムリッチスピネルで結合できるか、といった疑問が生じると思われる所以、それについて説明する。

図3にペリクレース(MgO)とスピネル{Mg(Al,Cr,Fe)₂O₄}の結晶構造を示す。両者の酸素配列は同じであり、ペリクレースは、6配位の位置にMgイオンが埋め、スピネルは、6配位の位置の1/2をAlイオン、4配位の位置の1/8をMgイオンが埋める構造である。

また、MgO-Al₂O₃、MgO-Cr₂O₃、MgO-Fe₂O₃系状態図¹⁾によると、MgO_{s.s.}(MgOにAl₂O₃、Cr₂O₃あるいはFe₂O₃が固溶した結晶)の領域がある。この固溶体は、MgOの結晶構造を維持しながら、



の置換によって形成されるものであり、陽イオンの種類および温度によって固溶量は異なり、常温では固溶しない。この固溶体は、当然のことながら、ペリクレース結晶とスピネル結晶と同じ酸素配列を取り、冷却された場合、陽イオンの僅かな移動によって分離するとみられ、酸素の配列は維持される。図2のそれぞれのペリクレース粒内にあっては、無数のスピネル粒子の析出していることが観察される。

ところで、両隣のマグネシア粒の結晶方向が違っていても、

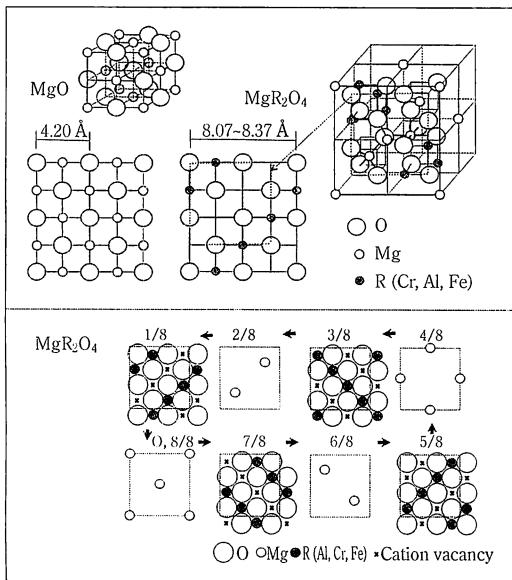


図3 ペリクレースとスピネルの結晶構造

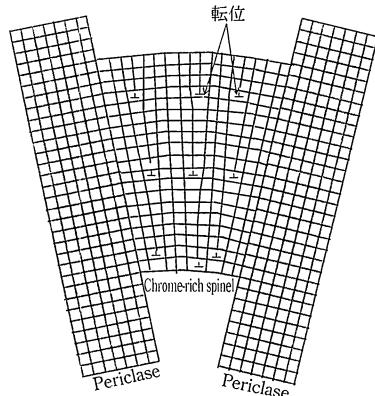


図4 ダイレクトボトムグロレンガにおける、クロムリッチスピネルによるペリクレス結晶間の結合

スピネルは転位によって少しづつ方向を変えながら図4の模式図で示されるように、ペリクレース粒間にクロムリッチスピネルにより結合されているが、このような結合が形成されるのは、1900°C程度の高温での焼成されることによって、溶解-析出反応が生じる事によると推定される。この場合の溶解-析出反応を図5の模式図に基づいて説明する。

原料のマグネシアクリンカーとクロム鉄鉱には、CaOやSiO₂などの不純物を含んでいる。1900°C程度の高温では、これら不純物は融液になっているが、その中にはマグネシアとクロム鉄鉱のMgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, Fe₂O₃の夫々を飽和量近くまで溶解している。しかしながら成分によって飽和量が異なり、例えば、図6は種々のCaO/SiO₂比の融液への1600°CにおけるMgO, Al₂O₃, Cr₂O₃の最大反応量を示すが、(CaO/SiO₂=50/50)融液へのCr₂O₃の反応量は、Al₂O₃の1/10程度、MgOの1/3程度である。すなわち、Cr₂O₃は少量しか溶解し

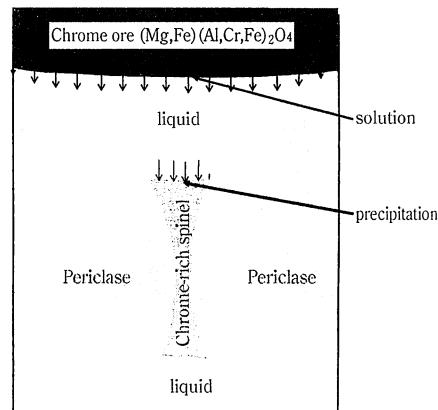
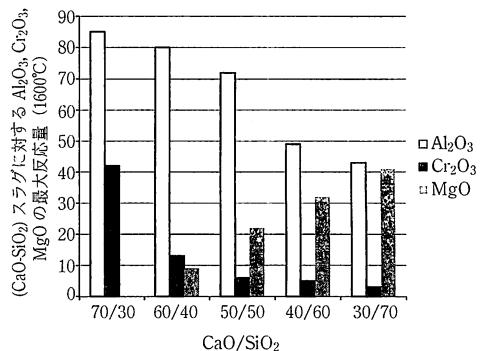


図5 「溶解-析出反応」によるダイレクトボンド形成機構

図6 (CaO-SiO₂)系スラグへのAl₂O₃, Cr₂O₃, MgO の最大反応量(1600°C)

ないので、過剰になった分はマグネシア粒表面でクロムリッチスピネルとして析出することになる。この析出によって、融液中の濃度が不飽和になると、クロム鉄鉱が溶解する。このように融液を通して、クロム鉄鉱の溶解とMgO粒界におけるクロムリッチスピネルの析出と成長がもたらされ。この成長は、図4に示したように、転位によって結晶方向を少しづつ変化させながら、1つのクロムリッチスピネルの結合形成になると考えられる。図7は、このようにして形成されたダイレクトボンドマグロ耐火物の微構造写真である。マグネシア粒間にクロムリッチスピネルで結合され、不純物の集積した低融点組成物が粒間に閉じ込められている。この構造によってマグネシア耐火物に比較し、熱間強度が改善され、しかも粒間への外来成分の入り難さによって耐食性が改善される。

溶解-析出反応によって優れた耐火物となった他の例として、ケイ石耐火物がある。この耐火物は、焼成温度をトリジマイトの安定な1300~1400°Cで長時間の加熱によって、CaO-SiO₂-不純物系の融液を通してクリストバライトの溶解とトリジマイトの析出を起こさせることによって、低融点組成物をトリジマイト粒間に閉じ込め、優れた耐火物にしたものであるが、詳細については、文献²⁾を参照されたい。

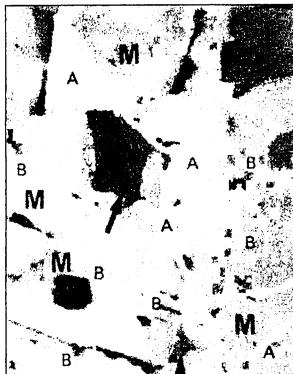


図7 ダイレクトボンドマグクロ
れんがの微構造

3.2 溶解し難い成分の活用

スラグ融液などに対し反応し難い成分であればあるほど耐火物成分として優れている。図6に例示したようにクロムは、塩基度(CaO/SiO_2)が60/40以上に高い融液の場合を除いて、最も反応量が少なく、耐食性に優れていることが理解される。

他の高温酸化物から構成される耐火物に Cr_2O_3 を組み合せることは、耐食性を向上させるので、以前は Cr_2O_3 を添加することがしばしば試みられてきたが、 CaO との組み合せは、酸素分圧の高い雰囲気下で6価クロム化合物を生成し易く、問題を生じる。さらに Na_2O や K_2O とは、6価クロム化合物を生成し易く、クロム成分の最大の弱点となっている。 Cr_2O_3 の耐食性に優れる利点が有効に活用されるか否かは、6価クロムの問題が解決できるか否かにかかっている。

3.3 繊密化

耐火物は緻密であればあるほど耐侵食性に優れる。ガラス溶解窯のように、一旦操業温度に達した後に温度変動が生じない操業下で用いられる耐火物としては、緻密化された耐火物は、極めて優れている。これに沿って発展した耐火物が電鋳れんがである。図8は、ガラス溶解炉に使用された代表的な $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系電鋳れんがの使用後の微構造である。表面から33 mm以上内部では、原れんがの微構造とほとんど変わりがない。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 3成分のみだと、結晶化する鉱物は、バッデライト(ZrO_2)、コランダム、ムライトの3種となるが、その場合、これらの熱膨張係数の差異によりひずみが生じるので、 Na_2O を少量混合することによって、ムライトをコランダムと高粘性ガラスとに分解させ、バッデライト、コランダム、高粘性ガラスの3相にされている。バッデライトとコランダムの熱膨張の差異に伴う歪みは、高粘性ガラス相によって緩和される。使用を通して、表面付近には、図8の微構造変化から分るように、バッデライトの緻密層が形成され、一層耐食性に優れた微構造に変化し、10年以上の長期に亘って使用されている。

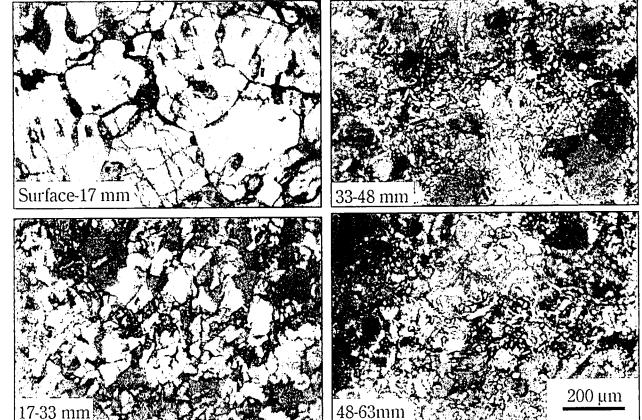


図8 使用後($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$)系れんがの表面から
内部に亘る微構造変化

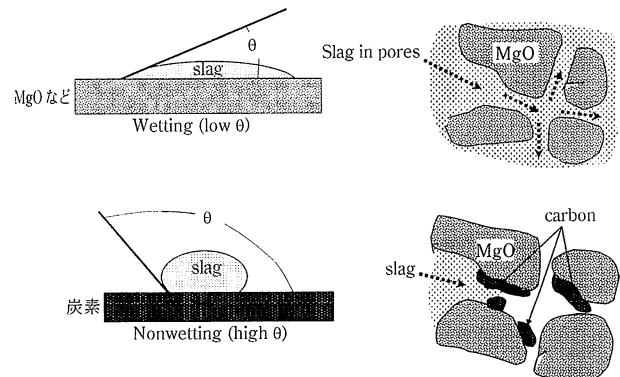


図9 スラグ融液に対する炭素の濡れ難さ

3.4 スラグなどに濡れ難い成分の活用

耐火物の開口気孔径が同じであっても、耐火物の材質の差異によって、スラグが侵入し易いものとし難いものがある。これは、材質によってスラグに対する濡れが異なるためである。

図9は、スラグ融液に対する MgO と炭素の濡れ性の差異を示す模式図である。炭素はスラグに対し接触角が大きく極めて濡れ難い。他方、酸化物は、一般的にスラグに対して濡れ易いが、中でも MgO は濡れ易く、 Cr_2O_3 は比較的濡れ難い³⁾。それ故に、マグネシア耐火物に比較してクロム系耐火物は、スラグの侵入が少なく、 $\text{MgO}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火物の耐食性の優れる理由の1つとなっている。

MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 に炭素を混合して製造される炭素含有耐火物は、炭素の濡れ難さによって、耐火物内へのスラグ侵入は阻止され、優れた耐食性の耐火物となった。

3.5 表面保護層の形成

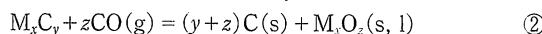
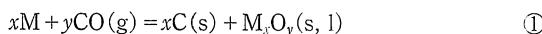
炭素含有耐火物は、炭素の低熱膨張性と高熱伝導性によって、優れた耐熱衝撃性を有する。更に、炭素のスラグに対する濡れ難さにより、スラグの耐火物内への侵入が抑制され、耐侵

表4 炭素含有耐火物の構成

組成	成 分	割合(%)
酸化物	MgO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CaO MgAl ₂ O ₄ , CaZrO ₄	70~95
炭素	Graphite, Carbon black(CB)	25~5
非酸化物	Metal: Al, Si, Mg Alloy: Al-Si, Al-Mg Carbide: SiC, B ₄ C, ZrC, Al ₄ O ₃ C, Al ₂ OC Complex carbide: Al ₄ SiC ₄ , Al ₈ B ₄ C ₇ , Al ₃ Zr ₂ C ₅ Boride: B ₄ C, ZrB ₂ , CaB ₂ Nitride: Si ₃ N ₄	3~8
結合剤	Phenol resin, Coal tar pitch	2~4

イタリック: 開発中

食性にも優れる。しかしながら、炭素には酸化され易いという大きな欠点がある。これを解決する方法として、表4に示す、金属、合金、炭化物などの非酸化物が添加されるようになった。これら非酸化物の基本的挙動は、次の反応式で示されるように、耐火物内で炭素の酸化によって生じるCO(g)と反応し、炭素と酸化物を生成することである。



換言すれば、CO(g)をC(s)に還元して、炭素の減少を抑制することである。同時に、析出する酸化物が、表面保護層の形成に寄与することにより、酸化損傷や侵食を抑制する。

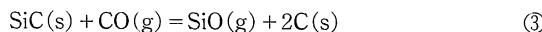
表面保護層の形成を促進する非酸化物の添加は、性能の向上に極めて有効である。それだけに、使用条件に合せて非酸化物の種類を選び、さらにその割合や粒径を考えて添加し、最大限に有効に作用させるようにすることが重要である。

本稿ではその例として、Al₂O₃-C系耐火物に添加されたSiC粒⁴⁾の挙動と保護層形成、およびMgO-C系耐火物の表面保護層の形成について記述する。

(1) Al₂O₃-C系耐火物中におけるSiC粒の挙動と表面保護層の形成

一例として1600 Kの場合について説明する。図10は、炭素とSiCが共存している箇所でのCO(g)分圧に対する安定凝縮相とSi-C-O系気相種の平衡分圧を示す。0.1 MPaのCO(g)雰囲気下ではSiO₂(s)が安定な凝縮相であるので、SiC粒はCO(g)と反応を起こし、種々の気相を生じる{ここでは、平衡分圧の最も高いSiO(g)を取り上げて説明するが、この分圧と他の気相種の平衡分圧とは、関数関係にあり、どの気相種で論じても同じ結果となる。}

SiC(s)はCO(g)と反応し、SiO(g)とC(s)を生じる。



この反応によって、CO(g)分圧は下がり、SiC(s)とSiO₂(s)とが共存できるCO(g)分圧(log p_{CO} = -1.051)となる。この時

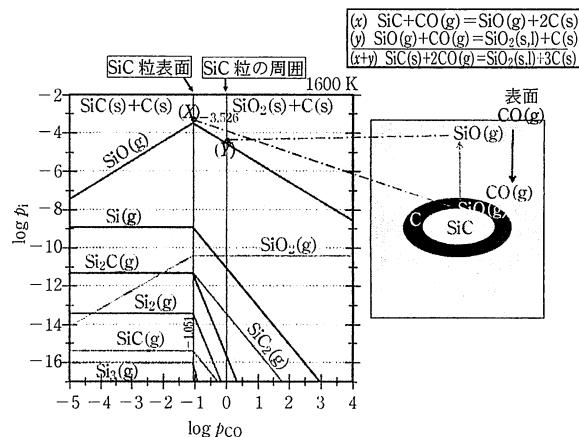
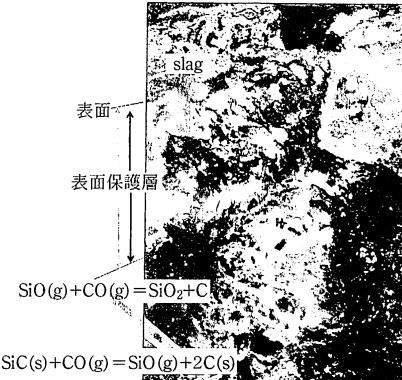
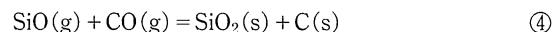


図10 Si-C-O系の化学熱力学図(1600 K)

図11 Al₂O₃-C-SiC系耐火物の表面付近に形成された保護層

に発生するSiO(g)の分圧は(log p_{SiO} = -3.526)となる(図中X点)。

周囲に拡散したSiO(g)は、CO(g)分圧がほぼ0.1 MPaとみられる耐火物表面付近に近づくと、SiO(g)の平衡分圧は減少するので(図中Y点)，次の反応によって、SiO₂(s)として凝縮することになる。



この凝縮したSiO₂(s)は、スラグと反応し、図11の使用後のAl₂O₃-C耐火物の表面付近の微構造から観察されるような、表面保護層の形成に寄与する。この保護層の形成によって、酸素の耐火物の内部への拡散は抑制され、さらに侵食も軽減される。

(2) MgO-C系耐火物中における保護層の形成

MgO-C系耐火物の表面にMgOの緻密保護層を形成させる方法として、AlMg合金粒などの添加が試みられてきた⁵⁾。

近年、MgO緻密層を形成させ易い方法として、MgOの混合比率を上げ、黒鉛量が5%程度のものまで製造されるようになってきている。図12は、この耐火物の使用後の表面付近の酸化されない部分とされた部分の境界付近の微構造である。酸

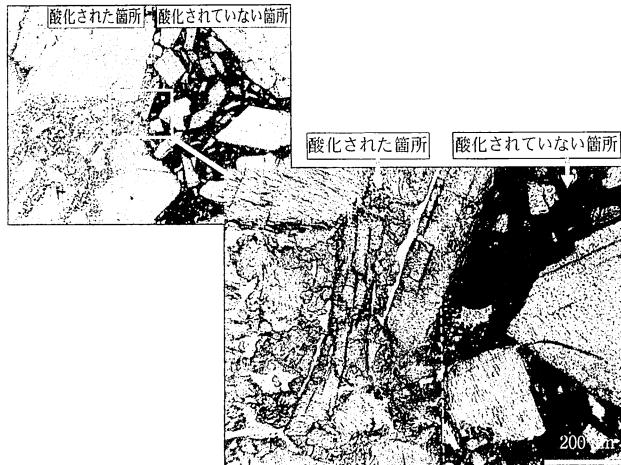


図12 MgO-C系耐火物の酸 200 μm 化による微構造変化

化された部分は、添加された非酸化物に由来する酸化物によってMgO粒間が充填され、マグネシア質緻密層が形成され、酸素の侵入阻止と耐侵食性を強固にしている。

4. 自己修復耐火物に向けて

上述した炭素含有耐火物のような、使用中の添加非酸化物の反応あるいは表面付近でのスラグとの反応などによって、損傷の軽減や特性強化がもたらされるような耐火物を自己修復耐火物と呼ぶこととする。

炭素含有耐火物にまさにこの例を見ることができるが、図13は、炭素含有耐火物における添加された非酸化物の挙動と、それによってもたらされる修復作用を模式図で示したものである。

炭素含有耐火物は、使用当初の加熱を通じ、フェノール樹脂のような結合剤が、遊離炭素と気相(CO, CO₂, H₂Oなど)に分解される。この気相によって開口気孔が形成され、耐火物の強度は低下する。しかし、添加された非酸化物は黒鉛の酸化によって生じたCO(g)と反応しC(s)に還元し、黒鉛の酸化損傷を軽減し、それと同時に生成した酸化物は、気孔に凝縮し気孔率を減少させること、更に骨材酸化物と反応し熱間強度を増強させる。さらには表面付近に酸化物として凝縮することによっ

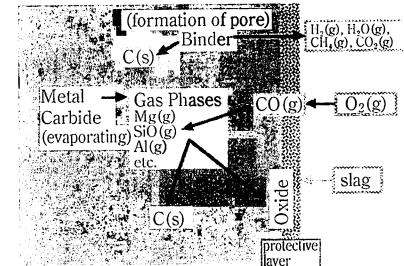


図13 炭素含有耐火物における自己修復機能を示す模式図

添加物の効果

- (1) CO(g)のC(s)への還元による炭素減量の抑制

$$xM(s,l) + zCO(g) = MxOz(s,l) + zC(s)$$

$$MxCy(s) + zCO(g) = MxOz(s,l) + (Y+z)C(s)$$
- (2) 気孔率の減少
- (3) 热間強度の増強
- (4) 表面保護層の形成

→ 自己修復耐火物

て、表面保護層形成に寄与し、耐酸化性や耐侵食性の増強に役立つ。

使用条件に適合した非酸化物の種類やその粒径や量比を制御することによって、耐火物表面でスラグと反応に際し、高融点化合物あるいは高粘性の融液からなる保護層を形成させるようになれば、一層の耐食性の向上が期待される。

今後は、こうした自己修復型耐火物の開発が目標となろう。

5. あとがき

耐火物は様々な条件下で使用されるため、それぞれの条件に適合する組成や微構造にすることが重要である。そのためには、損傷の要因や機構を解明することによって、これまでに集積された対処法を活用し、使用を通して特性が強化されるような耐火物の開発が期待される。

文 献

- 1) *Phase Diagrams for Ceramists*, vol. 1~ (1960~), Am. Ceram. Soc.,
- 2) 山口明良, 耐火物, 62[1], p2-6 (2019)
- 3) 浜野健也, 田村信一, 成田 章, 耐火物, 24, p492-500 (1972)
- 4) 山口明良, 耐火物, 35[11], p617-622 (1983)
- 5) 山口明良, 耐火物, 58[10], p542-549 (2006)

出典：セラミックデータブック2012 工業と製品, Vol.39, No.93, 114-119 (2012)

概要

第25回年次学術講演会（平成24年4月24日～25日開催）

耐火物研究助成金対象研究**(4) 耐火物の熱伝導率測定へのレーザーフラッシュ法の適用**

岡山セラミックス技術振興財団 ○朝倉秀夫 武内修治 山口明良

Application of Laser Flash Method to Thermal Conductivity Testing of Refractory Products

Hideo Asakura, Shuji Takeuchi and Akira Yamaguchi

1 はじめに

1980年代に、耐火物の熱伝導率の測定へのレーザーフラッシュ（以下、LF）法の適用研究¹⁾が行われ、小試験片（Φ10×13 mm）での測定等の理由から、LF法を粗粒を含む耐火物に適用することの難しさが指摘された。しかし、近年、当時問題とされた点が改善された装置（表1）が開発される等状況も大きく変化していることから、今回耐火物研究助成を受け、改めて耐火物の熱伝導率測定へのLF法の適用研究を実施した。本稿では、MgO-Cれんが（表2）の検討結果について報告する。

2 実験方法

同一lotの5個の供試試料から成形軸方向及び軸直角方向に各3個の試験片（Φ25.4×10 mm）計各15個を採取し、300 °Cの熱拡散率及び比熱を測定した。熱伝導率は、これらと嵩密度の積から求めた。別に、軸直角方向からJIS R 2251-3の試験片を採取して熱流法で熱伝導率を測定した。

3 結果と考察**3・1 測定結果**

表3に成形軸に直角方向の結果を示す。結果からLF法は熱伝導率値でJIS法と遜色ない反面、精度面でなおJIS法に及ばない。一方、JIS法は精度が良い半面、複雑な試験片加工が求められ作業性が悪かった。LF法でも一定の精度が得られており、その作業性の良さを活かした活用が期待できる。

3・2 成形軸と熱伝導率の関係

図1にMgO-Cれんがの成形軸（左図）と直角（右図）方向の各15点の測定結果を示す。図中“—”は各測定値、“●”は平均値である。成形軸方向と直角方向で熱伝導率に1.7倍の差が認められる。耐火物成形時に起こる粒等の配向が熱伝導率に及ぼす影響に関する情報が得られた。

4 まとめ

LF法は、導電性があり熱線法が適用できないMgO-Cれんがの熱伝導率測定に有効である。

文献

- 1) 鈴木弘茂編：省エネルギー形工業窯炉の標準化に関する調査研究報告，窯業協会（1986）。

Table 1 Typical specification of apparatus

System	LFA457/2/G MicroFlash Laser Flash Apparatus
Temperature range	25 - 1100 °C
Test piece size	Φ25.4×1-10 mm & Φ10×1-5 mm
Laser	Nd glass laser, max. pulse energy :15 J, pulse length:0.33 ms
Detector	InSb detector

Table 2 MgO-C brick used in this report

Baked temperature /°C	330
Top MgO grain size /mm	7
Top MgO grain amount /%	15
Aparent porosity /%	2.1
Aparent specific gravity	3.00
Chemical composition /mass%	MgO T. C
	78.0 15.0

Table 3 Test results of MgO-C brick

Test results	LF	JIS
λ (average) /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	24.2	23.2
SD / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	2.55	0.69

(Note) LF:laser flash method, JIS: JIS R 2251-3 method, λ :thermal conductivity

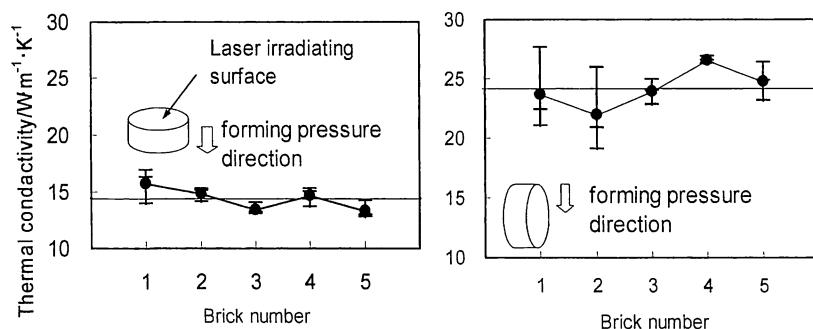


Fig. 1 Thermal conductivity results of two sampling directions.

概要

第25回年次学術講演会（平成24年4月24日～25日開催）

耐火物研究助成金対象研究

(30) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系組成物の6価クロム生成に及ぼす添加剤の影響

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

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

1 緒言

クロム化合物はアルカリや CaO が存在すると 1000°C 以下の酸化雰囲気中において有害な Cr^{6+} 化合物を生成する。更に Al_2O_3 が添加されると高温領域においても Cr^{6+} 化合物が生成する。

本研究では、多種の添加剤を用いて $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系組成物における Cr^{6+} 化合物生成に及ぼす添加剤の影響を明らかにし、 Cr^{6+} 化合物の生成抑制を試みた。

2 実験方法

$\text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$: 添加剤 = 1:3:1:1/重量比になるように試薬級の CaCO_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 および添加剤を混合した。添加剤には CoO , SiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , MnO_2 , V_2O_3 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ を用いた。混合粉末を成形し、大気中、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理を行った。各熱処理温度における鉱物相を把握するために、急冷後(液体窒素に投下)の粉末 X 線回折を測定した。

3 結果および考察

図 1 に各熱処理温度における Cr 化合物のピーク強度を示す。 V_2O_3 を添加すると Cr^{6+} 化合物は生成しなかった。 V_2O_3 の化合物として CaV_2O_6 および $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ が生成しており、 CaO が V_2O_3 と反応して消費され、 Cr_2O_3 との反応が抑制されたと考えられる。同様な結果が $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ や ZrO_2 を添加した試料でも観察され、 CaO と反応しやすい添加剤ほど抑制効果が高いことが予測できる。

SiO_2 を添加した試料では 1450°C になるとそれまで生成していた Cr^{6+} 化合物が消失した。鉱物相は非晶質と Cr_2O_3 のみが生成していることから、 1100°C までに生成していた化合物はガラス相に取り込まれ、溶解量の低い Cr_2O_3 は再析出する。再析出した Cr_2O_3 は遊離の CaO が存在しないために Cr^{6+} 化合物を生成しなかったと推測される。

SnO_2 を添加した試料では、 1450°C になると CaCr_2O_4 のピークが低角側へシフトしており、それに伴い Cr^{6+} 化合物の生成量が少なくなった。自然放冷をしてもピークシフトおよび Cr^{6+} 化合物の強度低下が観察され、 CaCr_2O_4 へ Sn が固溶することにより CaCr_2O_4 から CaCrO_4 への変化を抑制したと考えられる。 MnO_2 および CoO を添加した試料は、添加剤と Cr_2O_3 は反応したが Cr^{6+} 化合物の生成抑制効果はみられなかった。

以上のことから Cr^{6+} 化合物抑制に効果がある添加剤は CaO と反応しやすい添加剤であることがわかった。

4 まとめ

多種の添加剤を用いて $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系組成物における Cr^{6+} 化合物生成に及ぼす添加剤の影響について検討し、 Cr^{6+} 化合物の生成抑制を試みた結果、 Cr_2O_3 に対するよりも CaO との反応性が高い添加剤ほど Cr^{6+} 化合物の生成抑制に効果があることが明らかになった。

謝辞：本研究は平成 22 年度耐火物研究助成金によって実施しました。厚くお礼申し上げます。

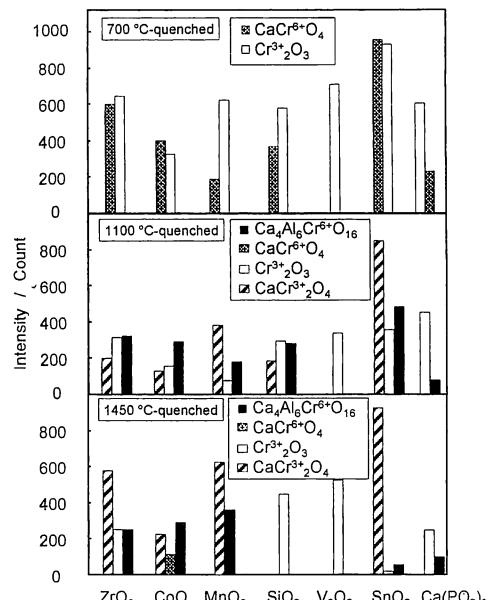


Fig.1 XRD intensity of heated sample.

木質系炭素の黒鉛化

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

Graphitization of Carbonized Bark

Tomoyuki Maeda, Akira Yamaguchi and Yasuhiro Hoshiyama

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¹⁾。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²⁾。

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。一方、岡山県真庭市において、バイオマス利用できる産業廃棄物が、年間 12 万 t 発生しており、約 8 割は木炭、バイオエタノールなどの燃料に利用されている。しかし、残り 2 割は再利用されておらず、その内訳は木屑や樹皮となっている。一般的に木質系から得られる炭素の収率は、20%程度といわれており、再利用されていない木屑や樹皮を炭化すると約 5500t/年の炭素が得られる。日本における黒鉛およびカーボンブラックの輸入量はそれぞれ 45000t/年、134000t/年であり、木材から得られた炭素が黒鉛のような結晶質炭素であるならば約 10%，カーボンブラックのような非晶質炭素であるならば約 5%の炭素を真庭市のみで補え、日本においても炭素の供給が可能になると考えられる。

耐火物用炭素原料を国内で調達する方法の一つとして、木材を用いることを試みた。これまでの研究で、木材由来の炭素の特性は、非晶質炭素類似の特性を有しており、2000°Cの熱処理を行うことで結晶化がやや進行することがわかった³⁾。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おり⁴⁾、木質系炭素の黒鉛化がフェノール樹脂由来の炭素などの難黒鉛化材料よりも進行した理由として、木材中に含まれる不純物(灰分)が起因していると考えられた。本研究では炭素の黒鉛化促進剤として不純物の約半分を占める Ca 元素に注目し、木質系炭素の黒鉛化を試みた。

2 実験方法

炭素源の木材として、前報³⁾において最も結晶化が進んだ樹皮(Bark)を用いた。樹皮を大気中、100°C、3 時間乾燥した。乾燥後の樹皮を 0.14–1.36 mol·L⁻¹ の CaCl₂ 水溶液へ浸漬した。浸漬後の試料を室温で 24 時間乾燥し、更に 100°C で 24 時間乾燥した。乾燥後の試料を炭素粉末中、1000°C で炭化した。炭化後の試料をアルゴン雰囲気中、1400 および 1500°C で黒鉛化した。黒鉛化時の熱処理時間は 0, 6 および 12 時間とした。

黒鉛化の促進度合いを粉末 X 線回折法を用いて $2\theta=26^\circ$ 付近のグラファイトピーク強度で評価した。また、1400 および 1500°C、保持有りの条件で処理した試料については、 $2\theta=24–26^\circ$ を 40kV, 30mA, スキャンスピード $0.2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ の条件で測定し、結晶化部分の強度、半価幅および結晶化の度合いについても評価した。

黒鉛化に伴う耐酸化性の変化は、0.14 および 1.36 mol·L⁻¹ CaCl₂ 水溶液を含浸し、1500°C で熱処理を行った試料を用いて、大気中、昇温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ における熱重量変化を測定することで評価した。

3 結果および考察

図 1 および図 2 に 1400 および 1500°C で熱処理した試料の XRD パターンを示す。熱処理後の生成物は Ca および Ca–Cl 化合物が主であった。しかし、0.14 mol·L⁻¹ CaCl₂ 水溶液を含浸し、1500°C 処理の試料においてグラファイトの回折線が見られた。他の条件で処理した試料については CaClOH の回

折線と重なっており非晶質炭素の黒鉛化を断定することは出来なかった。そこで、 CaClOH の $2\theta = 26.7$ および 28.2° の回折強度比より推定を行った。 26.7° の回折強度は 28.2° の回折強度より $1/7$ 程度であるのに対し、黒鉛化を試みた試料は $1/3$ から $1/1$ であり、黒鉛のピークが重なっていると推定され全ての試料において黒鉛化が進んでいると考えられる。

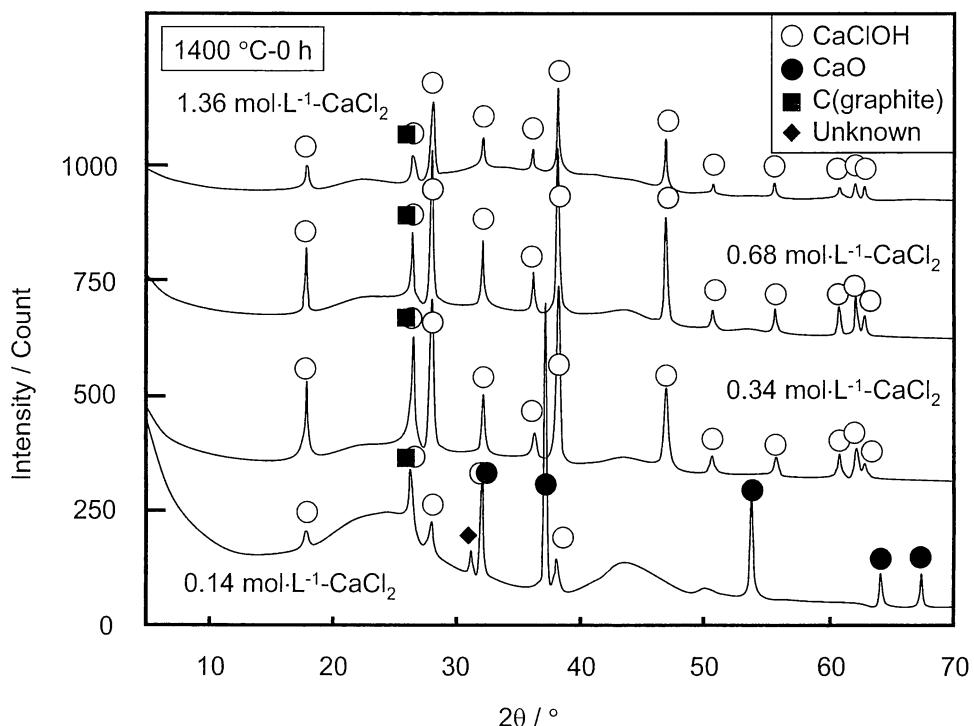


Fig.1 XRD pattern of CaCl_2 containing carbonized bark heated at 1400°C in Ar.

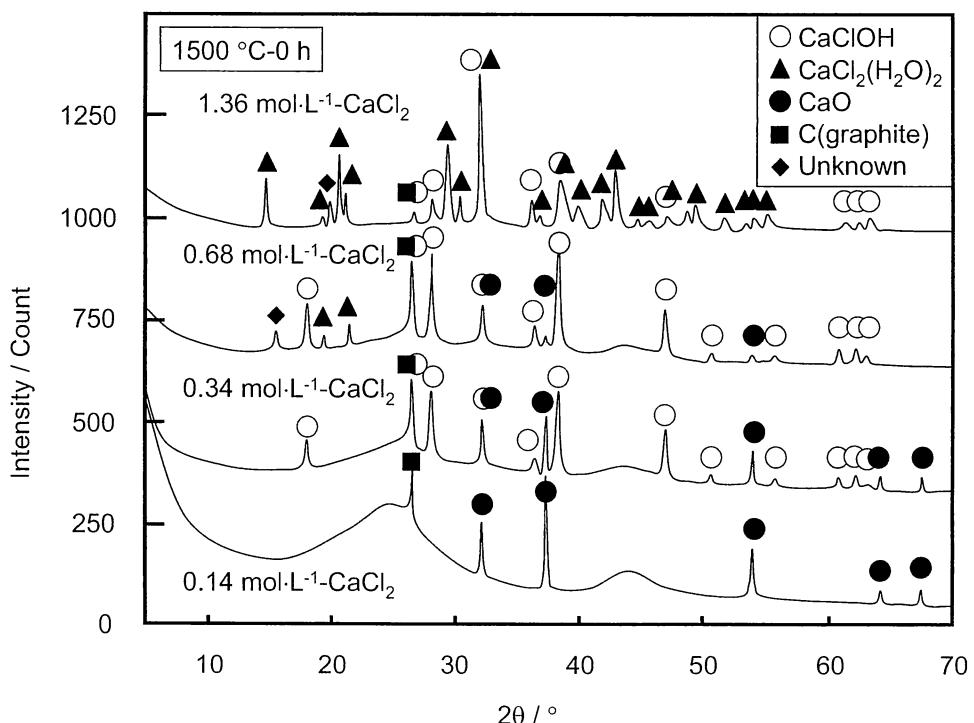


Fig.2 XRD pattern of CaCl_2 containing carbonized bark heated at 1500°C in Ar.

1400 および 1500°Cで黒鉛の晶出が推察されたことから、各温度で保持して検討を行った。図3、図4および図5に1400°C-12時間、1500°C-6時間および1500°C-12時間の熱処理後のXRDパターンを示す。熱処理時間を長くすると全ての試料において黒鉛のピークが同定され、 CaCl_2 の共存が非晶質炭素の黒鉛化を促進することが明らかとなった。更に、含浸する CaCl_2 水溶液濃度が高くなると黒鉛のピーク強度が高くなる傾向が見られた。

また、1400°C-12時間および1500°C-6時間の処理では黒鉛以外に $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の回折線が同定された。しかし、1500°C-12時間の処理では同定されなかった。この理由として、①木材に含まれる不純物中のAl元素が含浸した CaCl_2 と反応した、② $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の融点は1455°Cであり、1500°Cでは徐々に融液(ガラス相)が生成されたことが考えられる。

図6に乾燥後の樹皮の重さを基準とし、含浸・乾燥後(100°C)、炭化後(1000°C)、黒鉛化後(1400および1500°C)の重量変化率を示す。熱処理温度が高くなると重量減少が大きくなり、保持時間の導入により更に減少した。1500°C-12時間後の重量変化率は約-80%であり、2000°Cでの熱処理後の樹皮(図5中の2点鎖線、カーボン含有量99%)の-83%に近い値であった³⁾。XRDパターンおよび重量変化率の結果より、保持時間の導入により Ca-C1 化合物は分解あるいは揮発することがわかった。

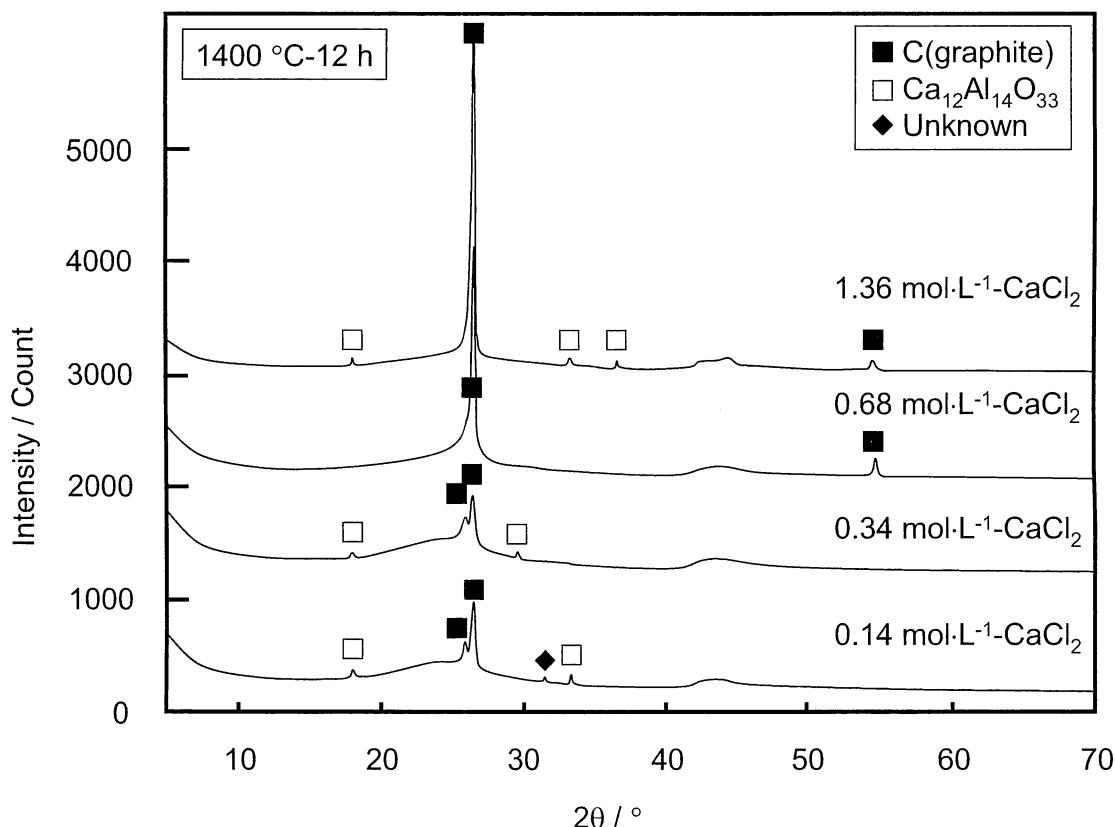


Fig.3 XRD pattern of CaCl_2 containing carbonized bark at 1400 °C in Ar for 12h.

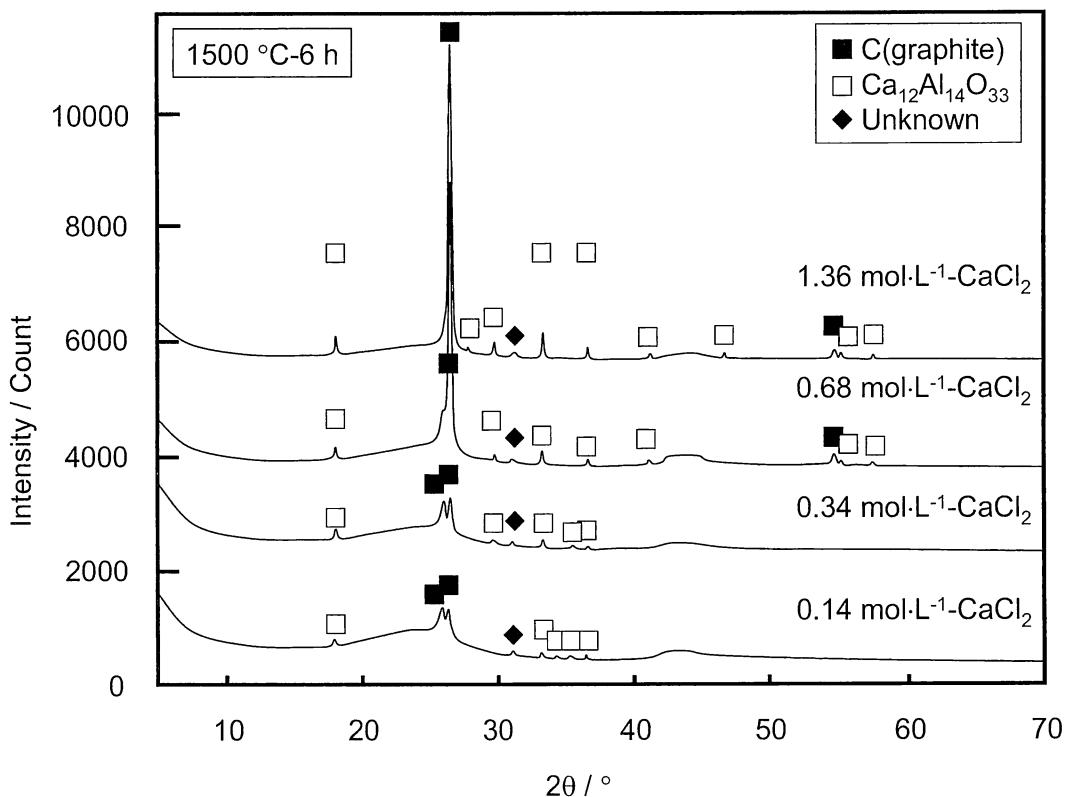
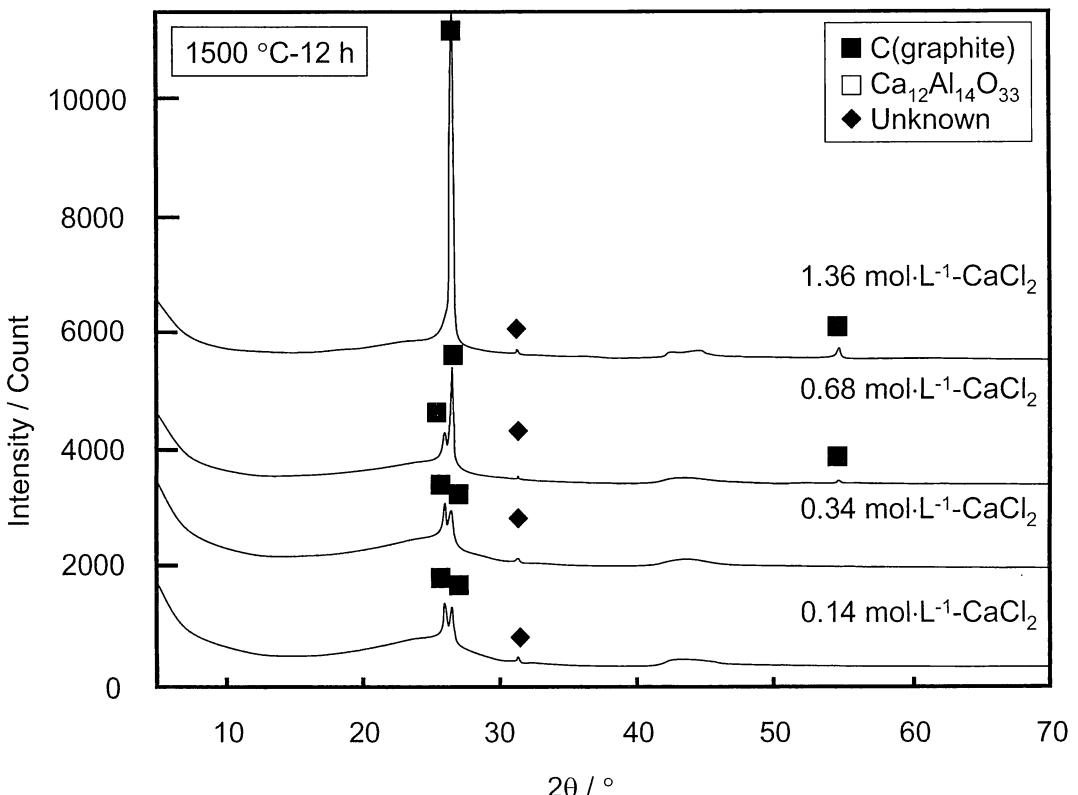
Fig.4 XRD pattern of CaCl_2 containing carbonized carbon bark at 1500 °C in Ar for 6hFig.5 XRD pattern of CaCl_2 containing carbonized bark at 1500 °C in Ar for 12h.

図7に $1.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-CaCl}_2$ 水溶液を含浸し、 1500°C で黒鉛化処理して得られた炭素の熱重量変化率を示す。なお、図中の点線は $0.14\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-CaCl}_2$ 水溶液を含浸した試料、実線は $1.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-CaCl}_2$ 水溶液を含浸した試料、太線は 2000°C での熱処理後の樹皮および99%鱗状黒鉛を示している³⁾。 $1500^{\circ}\text{C}-0\text{h}$ で熱処理した試料は共存するCa-Cl化合物による分解反応が重なって生じているため炭素の酸化反応を断定することができなかった。保持6時間および12時間での試料において、重量減少は 500°C 付近で始まり、 700°C 付近で終了しており試料間で有意差は見られなかった。このことから、含浸溶液の濃度および保持時間は耐酸化性へ影響を与えるないと推測される。また、熱処理して得られた炭素と鱗状黒鉛のそれぞれの耐酸化性を比較すると、黒鉛化して得られた炭素はいずれも鱗状黒鉛より約 200°C 低い温度から酸化が始まり、耐酸化性が低いことがわかった。

過去のデータより³⁾、結晶質炭素は非晶質炭素より酸化開始温度は高温側へシフトする傾向があったが、熱処理を行った炭素では変化が見られなかったため、生成した黒鉛の結晶構造をXRDにより解析した。表1に $2\theta=24-26^{\circ}$ を 40kV , 30mA , スキャンスピード $0.2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で測定した結果を示す。表中の相対強度比は式(1)より求めた。

$$\text{相対強度比} = (\text{木質系炭素の黒鉛ピークの強度} / \text{鱗状黒鉛の黒鉛ピークの強度}) \times 100 \cdots (1)$$

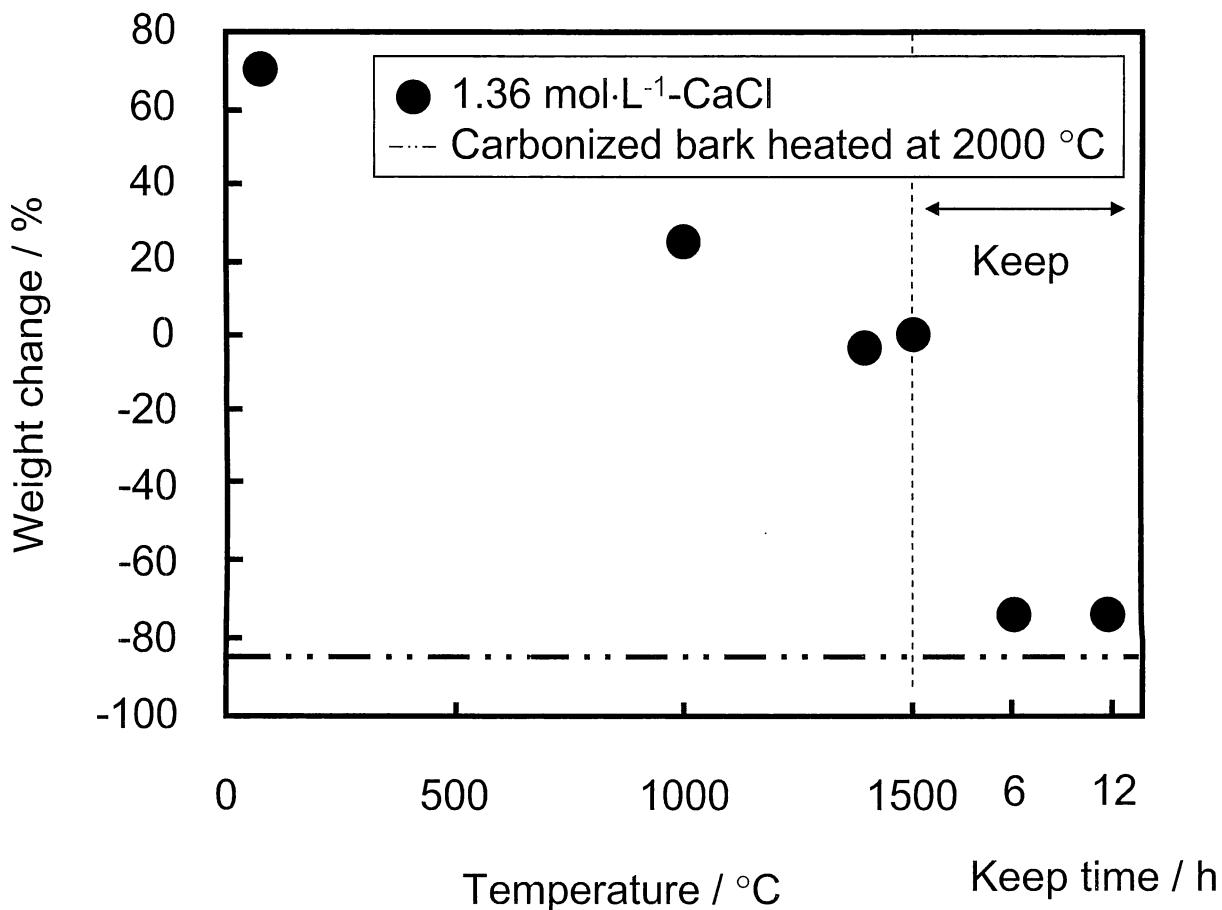


Fig.6 Weight change of bark which impregnated $1.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-CaCl}_2$.

Table 1 Result and analysis of XRD

Sample	Graphitization condition	Lattice spacinc	Full-width at half maximum	Intensity		Relative intensity
				°C and Hour	Degree	
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1400-12 h	3.3608	0.249	21090	1.1	
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3632	0.320	33804	1.7	
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3656	0.310	8865	0.4	
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3657	0.321	10267	0.5	
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1500-6 h	3.3632	0.323	83434	4.2	
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3632	0.256	89225	4.4	
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3656	0.319	11396	0.6	
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3657	0.331	11241	0.6	
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1500-12 h	3.3632	0.241	169638	8.4	
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3607	0.250	49128	2.4	
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3658	0.308	12947	0.6	
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3632	0.331	7489	0.4	
Flake graphite		3.3607	0.281	2008218		

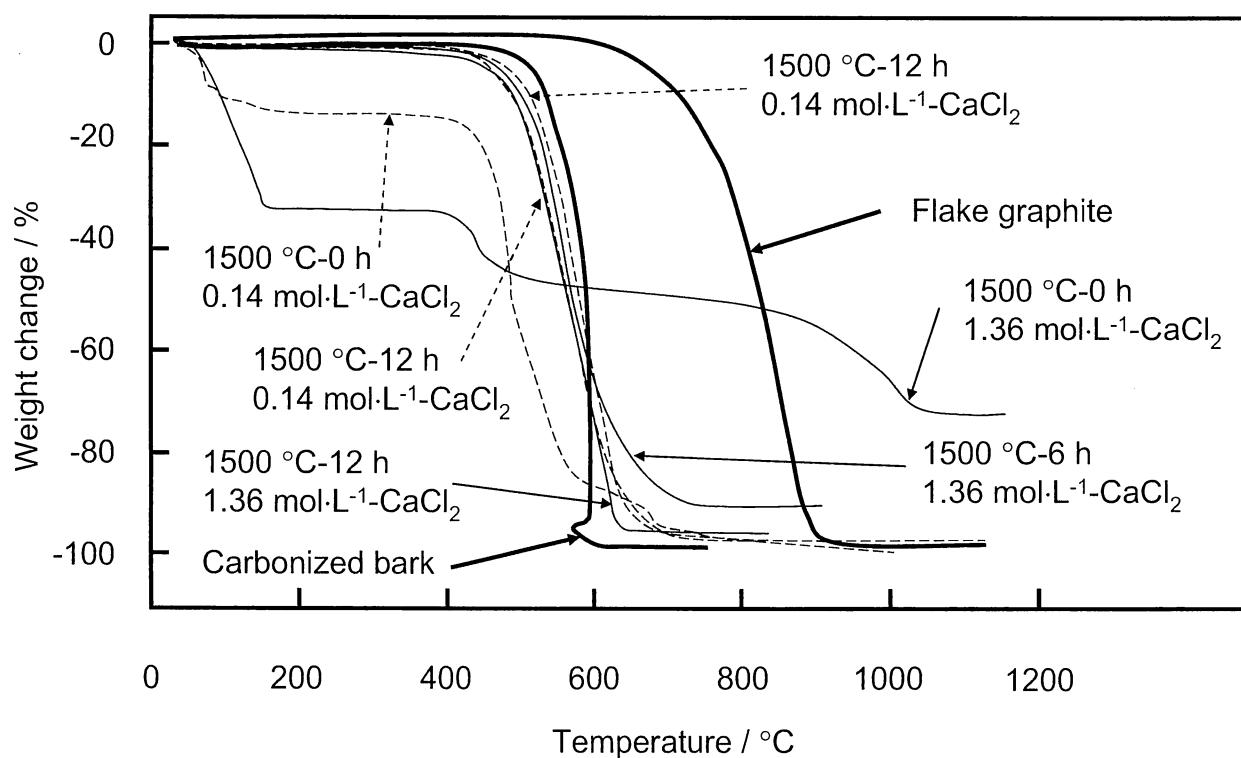


Fig.7 Weight change of various carbon powder.

半価幅および面間隔において黒鉛化の条件が高濃度、高温、長時間になるほど狭くなっている傾向にあるが、試料間および鱗状黒鉛と比較して大きな差は見られなかった。半価幅および面間隔が鱗状黒鉛と同等であることは、結晶構造も類似していることを意味しており、耐酸化性と異なった結果となった。

生成した黒鉛の結晶構造は、鱗状黒鉛と類似であったが、強度を比較すると、鱗状黒鉛は他の試料より10倍以上高い値を示している。今回の測定には同じサンプルフォルダーを用いていることから、測定に用いた試料量が同量であったと仮定すると、黒鉛化処理した炭素中に占める黒鉛の割合はごく少量であり、大部分がまだ非晶質炭素であることが推測できる。熱重量変化において黒鉛化した炭素が樹皮から得られた炭素(非晶質炭素)に類似の挙動を示した理由として、黒鉛化した炭素がわずかであり黒鉛の酸化特性が現れなかつたことが考えられる。また、図7において重量減少が80%以上の領域では樹皮から得られた炭素よりも高温側にシフトしていることから、結晶化した炭素が耐酸化性に優れることを示している可能性がある。

その他の点として、図7において $1.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-CaCl}_2$ 水溶液を含浸し、 1500°C の熱処理を行った試料において熱処理時間が長くなるほど重量減少率が大きくなかった。重量減少率に差が生じた理由は、熱処理後の炭素に含まれる不純物量(Ca成分および灰分)の差であると推測できる。保持時間を長くすることで、熱処理後の炭素に含まれる不純物量が減少したと仮定するならば、保持時間は結晶化の促進だけでなく、高純度化にも寄与していると考えられる。XRD、重量減少率および熱重量変化率の結果より、保持時間6時間までは黒鉛化と $\text{Ca}-\text{Cl}$ 化合物の分解あるいは揮発、6時間から12時間までは黒鉛化と $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の融液生成および揮発が起こり炭素の純度を高めていることが明らかになった。

以上の研究より、 $1.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の CaCl_2 水溶液を含浸させ、 1500°C 以上、12時間以上の保持を施すことで、木質系炭素(難黒鉛性炭素)から鱗状黒鉛に類似する結晶質炭素を得ることが可能であることが示唆された。

4 まとめ

- 0.36– $1.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-CaCl}_2$ 水溶液を用いて樹皮の黒鉛化を試みた結果次の知見を得た。
- (1) CaCl_2 水溶液を含浸し、12時間以上の熱処理を施すことで 1400°C から黒鉛化が進行する。
- (2)黒鉛化した炭素の耐酸化性は、黒鉛化した炭素がわずかであったため鱗状黒鉛より低い。
- (3)熱処理時間は炭素の結晶化だけでなく、高純度化にも寄与した。
- (4) $1.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の CaCl_2 水溶液を含浸させ、 1500°C 以上、12時間以上の保持を施すことで、木質系炭素(難黒鉛性炭素)から鱗状黒鉛に類似する結晶質炭素を得ることが可能である。

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)前田朋之、山口明良、星山泰宏：耐火物, **63** [11] 602–603 (2011).
- 4)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).

Al₄SiC₄ の合成におよぼす原料の影響

岡山セラミックス技術振興財団 ○西川智洋、前田朋之、星山泰宏、山口明良

Influence of Properties of Raw Materials on a Synthesis of Al₄SiC₄

Tomohiro Nishikawa, Tomoyuki Maeda, Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

1 はじめに

耐火物の新たな合成原料を模索する研究としてアルミニウムとシリコンの複合炭化物(Al₄SiC₄)に注目して調査している。Al₄SiC₄ は炭素含有耐火物の酸化防止剤¹⁾としてだけでなく、近年は耐火物組織の緻密化²⁾などの使用中における組織変化に興味深い知見が得られている材料である。当所では合成原料の「原料」として粘土鉱物(カオリンなど)や酸化物を利用した Al₄SiC₄ の合成^{3,4)}や、昨年度の第 71 回原料専門委員会では Al₄SiC₄ の多量合成の検討⁵⁾についてこれまで報告している。本年度はこの検討を継続する観点から、新たな合成経路として「原料」の探索を実施し、それらが合成に及ぼす影響を報告する。

アルミニウムとシリコンはクラーク数が大きく資源として豊富に地殻に存在することが知られている。一方、炭素(黒鉛)はクラーク数が 14 位で資源量として必ずしも十分ではないこと、現状でのその産出地域に偏りがあるため、炭素の供給は将来にわたって安定に見込めることを考えにくい。Al₄SiC₄ を合成する出発原料としてアルミニウム、シリコン、炭素をそれぞれ単体で使用することが理想的であるが、前述の通り、出発原料(おもに炭素)の供給、合成条件あるいは設備など製造環境面から、Al₄SiC₄ の合成コストが高くなることは否めない。

こうした状況の中で、当財団は昨年度より岡山バイオマスイノベーション創出研究委託事業において岡山県北部で供出される木材の黒鉛化について検討している^{6,7)}。これに関連して、Al₄SiC₄ の合成における炭素源として炭素化された木材の代替原料としての可能性に着目した。一方、従来もちいてきたシリコン源は酸化物を還元して製造された金属シリコンである。融解還元による金属シリコンの製造は、その過程で膨大な電力を消費する。そのため、金属シリコンは、30 年前からその全量を輸入している。本研究では、Al₄SiC₄ の合成におけるシリコン源としてシリコンスラッジに注目した。シリコンスラッジはシリコン基板を太陽電池向けなど半導体製品に加工する工程で大量に発生する。これは現状で埋め立てる以外に処理方法がない。また、半導体の製造から生じる切削屑のため高純度のシリコンが期待できる。したがって、Al₄SiC₄ の合成原料としてシリコンスラッジの利用が見込める。

そこで、炭素源として木材を炭素化した炭素、シリコン源にシリコンスラッジを利用した合成実験および評価を行い、Al₄SiC₄ の合成に出発原料の与える影響について検討した。なお、アルミニウムは回収、リサイクルがおよそ確立されており⁸⁾、今回は検討の対象外とした。

2 実験方法

アルミニウム、シリコン、炭素を表 1 に示す理論組成のモル比で乳鉢混合した。混合物を黒鉛るつぼに装填してアルゴン雰囲気下、1700°C(昇温速度:10°C/min)で 5 時間加熱した。炉を自然冷却して合成された Al₄SiC₄ 粉体を得た。

Table 1 Molar amounts and weight percents of ingredients for a synthesis of Al₄SiC₄

Ingredients	Molar ratio / mol	Mass / %
Aluminum	4.00	58.64
Silicon	1.00	15.26
Carbon	4.00	26.10

Al₄SiC₄ の合成にもちいる原料の組み合わせを表 2 に示す。金属アルミニウム(AC-2500, 99.3%, -75 μm, 東洋アルミニウム)は上述したように市販品に限定した。シリコン源として、市販の金属シリコン(-75 μm, キンセイマテック)に加えて、半導体切削屑のシリコンスラッジを乾燥処理した廃シリコンをもちいた。一方、炭素源として、従来使用してきた市販の鱗状黒鉛(98%, -200 mesh, 丸豊鋳材)に加えて、市販のカーボンブラック、木材由来の炭素(以下、木材炭素と表記する)の3種類を選択した。なお、使用する木材炭素は、1000(0h, 3h), 1200(3h), 1500(3h), 1600(3h), 2000°C(0h)で黒鉛化処理された(括弧内は各温度での保持時間)。

Table 2 Ingredients for a synthesis of Al₄SiC₄

Aluminum	Metal aluminum	Commercial
Silicon	Metal silicon	Commercial
	Silicon sludge	Waste product
Carbon	Flake graphite	Commercial
	Carbon black	Commercial
	Carbonized wood	Waste product

合成した Al₄SiC₄ の X 線回折(RINT2200, 理学電機)パターンは、2θ=10-70°の範囲をスキャンスピード 2° min⁻¹ で測定した。Al₄SiC₄ 粒子の表面形態は、粒子を試料台に載せた粘着カーボンシート上に固定し、加速電圧 15 kV の走査電子顕微鏡(JSM-6490, JEOL Ltd.)で観察した。合成した Al₄SiC₄ 粒子の真密度は、微粉碎したのちピクノメーター(Multi pycnometer, Quantachrome Corp.)でヘリウムガス置換により測定した。また、室温から 1300°C までの Al₄SiC₄ 粒子の熱重量示差熱分析プロファイル(EXSTAR TG/DTA6000, セイコーインスツル)は、10°C min⁻¹ の昇温速度で 200 ml min⁻¹ の空気雰囲気の下で記録した。

3 結果および考察

3・1 Al₄SiC₄ の合成におよぼすシリコン源および炭素源の影響

図 1(a), (b) に金属シリコンと各種炭素源および廃シリコンと各種炭素源をもちいて合成した Al₄SiC₄ の X 線回折パターンをそれぞれ示す。木材炭素の炭化処理は雰囲気制御したカーボン炉で 2000°C で行った。図 1(a), (b) から Al₄SiC₄ が同様に合成でき、使用する炭素に影響されないことがわかった。また、廃シリコンも Al₄SiC₄ の合成に影響を与えないことがわかった。ただし、炭化アルミニウムと炭化ケイ素が副生成物となった。これは系内で合成反応が完全に完結しなかつたことを示唆する。反応性からこの現象をみると、炭素源が鱗状黒鉛から木材炭素に変わることによって炭化アルミニウムのピーク強度は減少し、炭化ケイ素は消失していくことがわかった。一方、Al₄SiC₄ の回折角度 31.8°(101 面に対応)のピーク強度は、炭素源が鱗状黒鉛から木材炭素に変わると増加しており、合成された粒子中に Al₄SiC₄ 単結晶がより発達していることが考えられる。結晶質の炭素よりも非晶質の炭素を使用した場合、高收率、高選択性で Al₄SiC₄ を

合成することができると予測される。これらの実験事実は、廃材料から Al_4SiC_4 を合成できることができがあり、 Al_4SiC_4 を合成する原料としても利点をもたらしている。

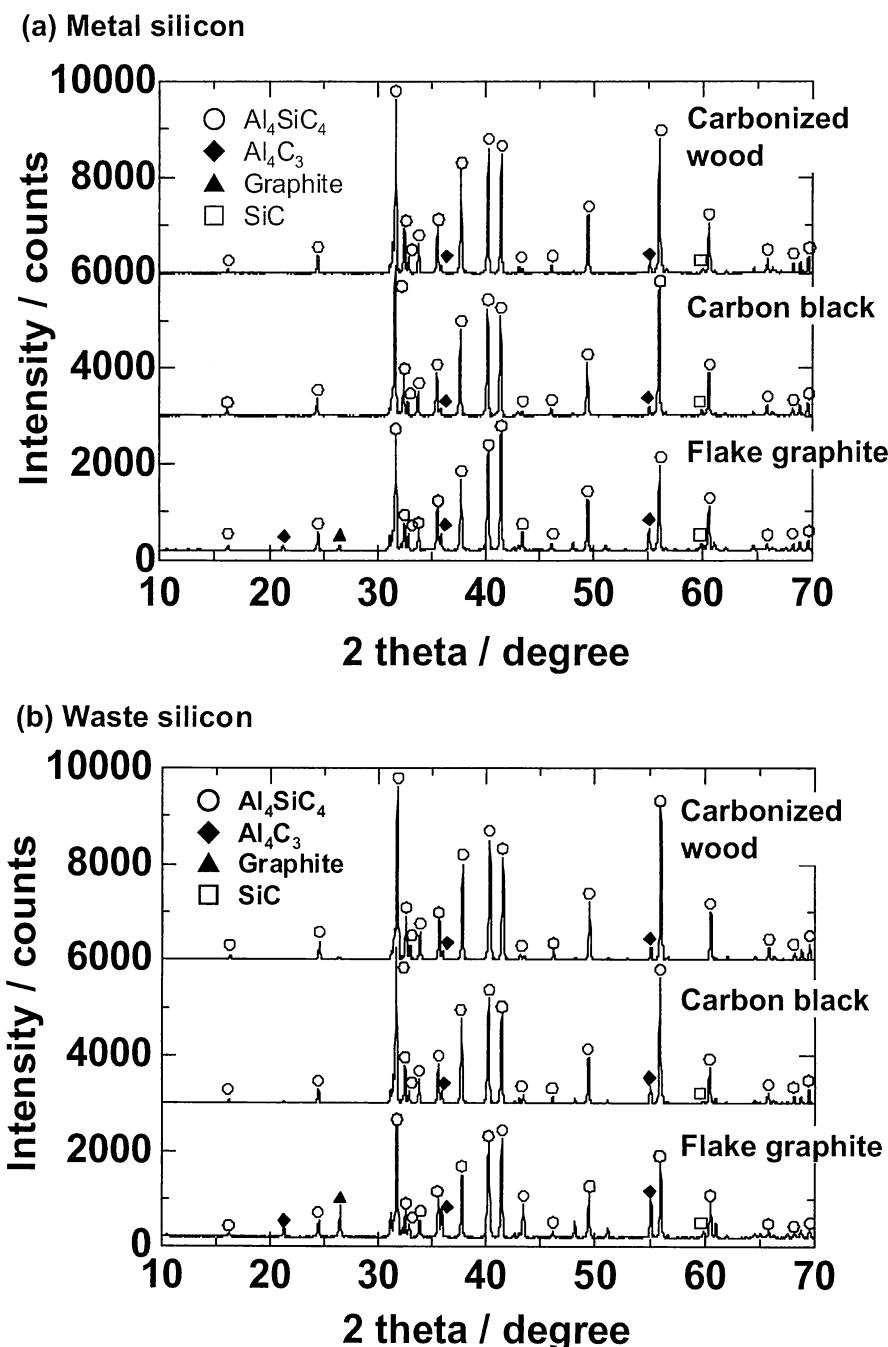


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Al_4SiC_4 from combination of various ingredients.

3-2 Al_4SiC_4 の合成における木材の炭化処理温度の影響

木材の炭化処理温度を下げるることは、 Al_4SiC_4 の合成コストのさらなる削減につながる。そこで $1000^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲で炭化処理した木材炭素をもちいて Al_4SiC_4 の合成を試みた。本項で使用する木材の炭化処理は、木材を黒鉛に埋没させ、大気雰囲気の電気炉内の不活性雰囲気で行った。炭化処理

後のすべての木材の炭素含有率はおよそ 90%であった。なお、シリコン源は前項の結果から廃シリコンを使用したときの差異がほとんどないため、合成の便宜上、金属シリコンとした。

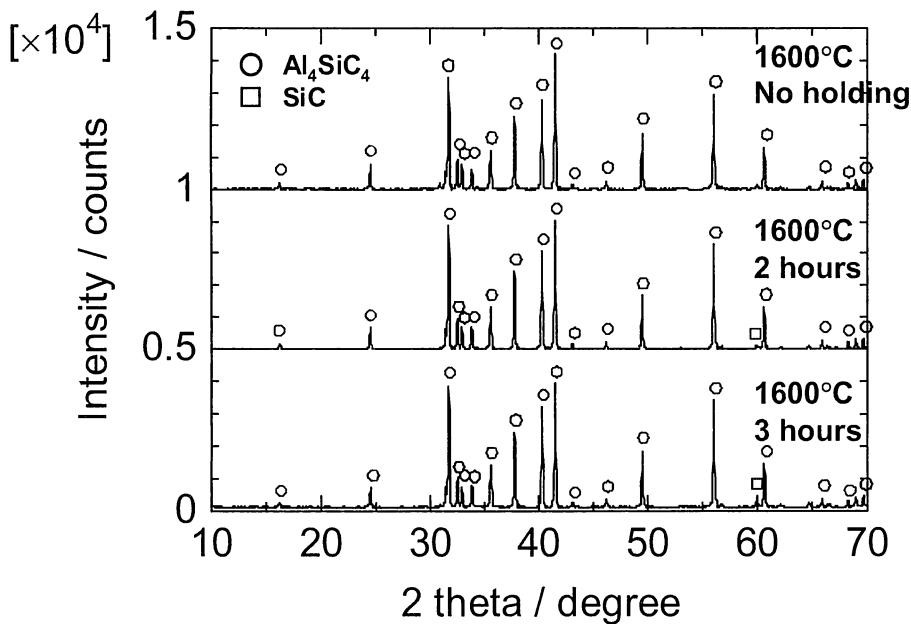


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Al_4SiC_4 synthesized by using 1600°C-carbonized wood.

まず、1600°Cで炭化処理した木材炭素を Al_4SiC_4 の合成に使用し、1600°Cでの炭化処理時間の依存性を検討した。図2に1600°Cで炭化処理された木材炭素をもちいて合成した Al_4SiC_4 のX線回折パターンを示す。1600°Cで3時間炭化処理した木材炭素をもちいることによって、 Al_4SiC_4 が主相の化合物が合成できることがわかった。1600°Cの炭化処理時間を短縮した木材炭素をもちいても Al_4SiC_4 が合成できることがわかった。このときの副生成物は60.2°の回折ピークが示す炭化ケイ素のみであった。炭化ケイ素の残存は、 Al_4SiC_4 の合成として改善点であるが、耐火物への応用に大きな支障はないと考えている。

つぎに、炭化処理時間を一定に処理温度を低下させた木材炭素をもちいて Al_4SiC_4 の合成を行った。処理温度は1000, 1200, 1500°Cである。それぞれの木材炭素をもちいて合成した Al_4SiC_4 のX線回折パターンを図3に示す。なお、比較のために1600°Cで処理した木材炭素から合成した Al_4SiC_4 のパターンを再掲した。

炭化処理温度を下げた木材炭素をもちいて合成を試みると、合成物は Al_4SiC_4 主相であることがわかった。副生成物は炭化ケイ素のみであった。以上のことから、炭化処理温度を下げた木材炭素も Al_4SiC_4 の合成に大きな影響はない。本検討では Al_4SiC_4 の仕込み量に対するつぼの容量をおよそ5倍に拡張することで炭化アルミニウムの副生をほぼ抑制することに成功した。 Al_4SiC_4 の合成条件に関わる仕込み量は、今後の検討課題である。1000°Cで炭化処理した木材炭素から Al_4SiC_4 が合成できたことに加えて炭化処理に通常の電気炉が使用できたことは、炭化処理に関わる製造コストを削減できる。これは結果として Al_4SiC_4 の合成コストの削減につながると期待できる。

合成した Al_4SiC_4 粒子の表面形態を走査電子顕微鏡で観察した。その像を図4にまとめて示す。

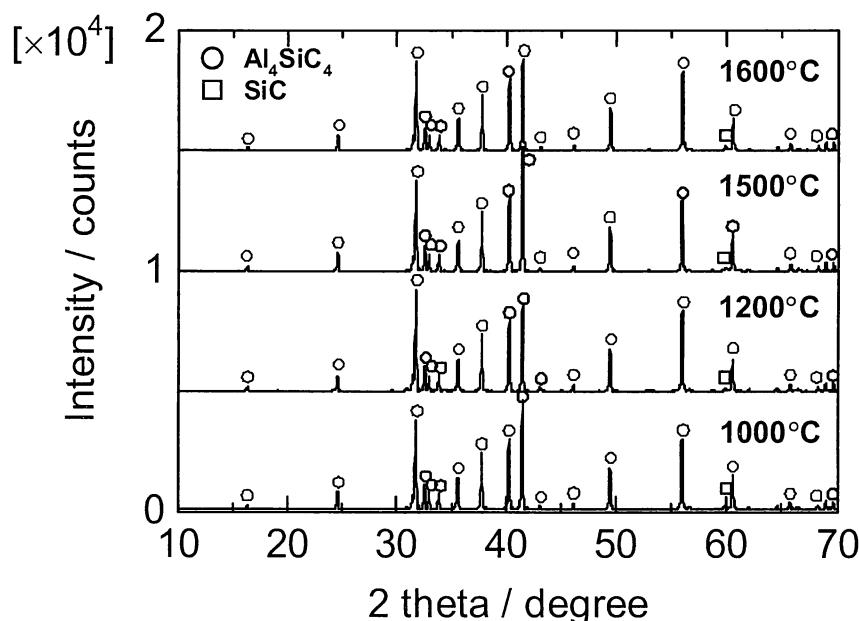


Fig.3 X-ray diffraction patterns of Al_4SiC_4 synthesized by using woods carbonizing at 1000°C, 1200°C, 1500°C and 1600°C.

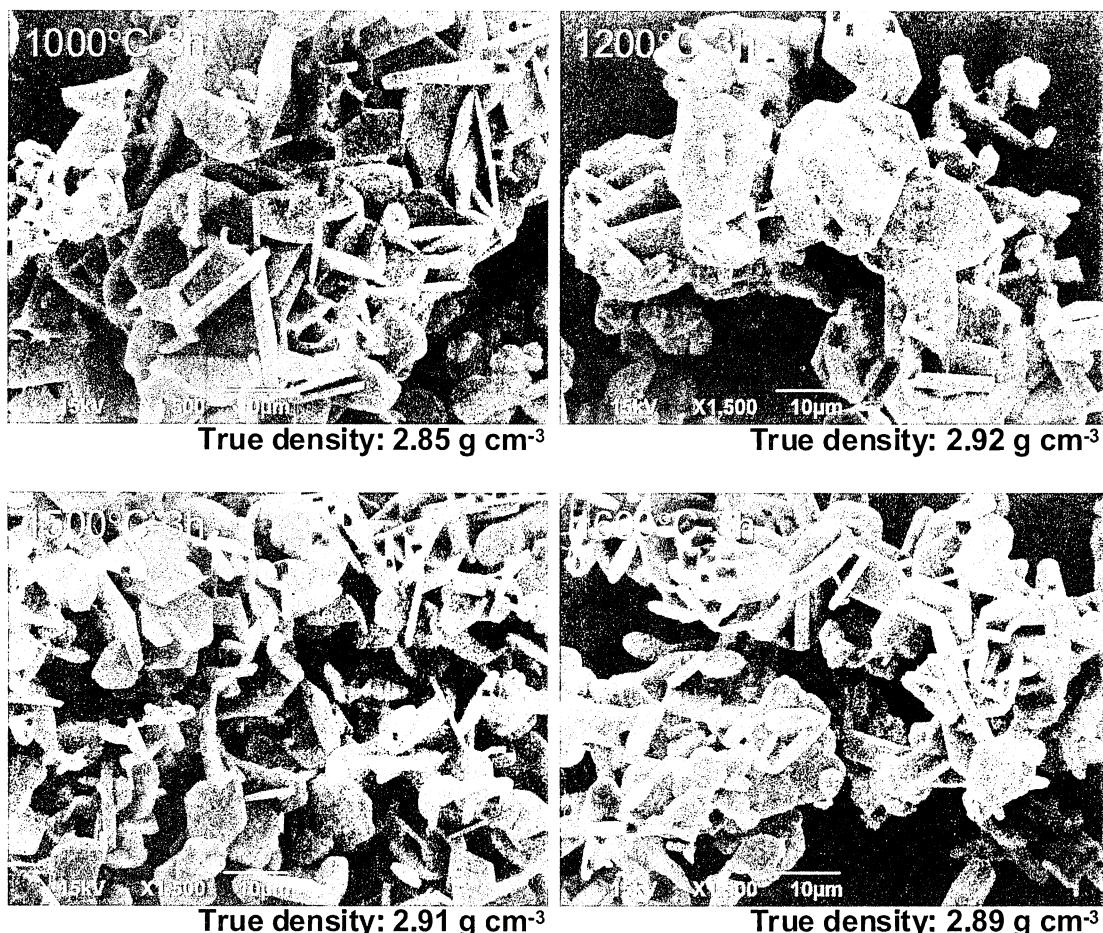


Fig.4 Scanning electron microscope images of Al_4SiC_4 particles synthesized by using woods carbonizing at 1000°C, 1200°C, 1500°C and 1600°C.

図4のSEM像からわかるように、合成された Al_4SiC_4 は板状粒子であった。生成条件のよいと思われる粒子は、六方両錐の頂点がカットされた十四面体形状をしている。各炭化温度で処理した炭素のちがいが粒子とも異なる視野を観察した結果、粒子の大きさと板状構造の厚みに明確な差異は存在しなかった。 Al_4SiC_4 各粒子の真密度は $2.85\sim 2.92 \text{ g cm}^{-3}$ であり、木材の炭化温度が合成される Al_4SiC_4 粒子におよぼす影響はほとんどなかった。

粒子の性質を別の面から探るために、 1000°C および 1600°C 処理の木材炭素から合成した Al_4SiC_4 粒子の熱重量分析の結果を図5に示す。参考試料として鱗状黒鉛を炭素源に合成した Al_4SiC_4 粒子(Conventional Al_4SiC_4)の熱重量変化を併載した。木材炭素由来の Al_4SiC_4 粒子の熱重量変化は、 800°C まで約1%の増加で推移し、 900°C を超えて急激に増加することがわかった。一方で、木材の炭化処理温度による Al_4SiC_4 粒子の熱特性に大きな変化はなかった。結晶形態が発達した木材炭素由来の Al_4SiC_4 粒子は優れた熱特性を発揮する可能性が推察された。鱗状黒鉛をもつて合成した Al_4SiC_4 粒子と比較すると、重量増加の開始温度は高温側へシフトしたが、重量増加曲線の傾きはほとんど同じであった。したがって、ほぼ同じ耐酸化性をもつ Al_4SiC_4 粒子が合成できたと考えられる。

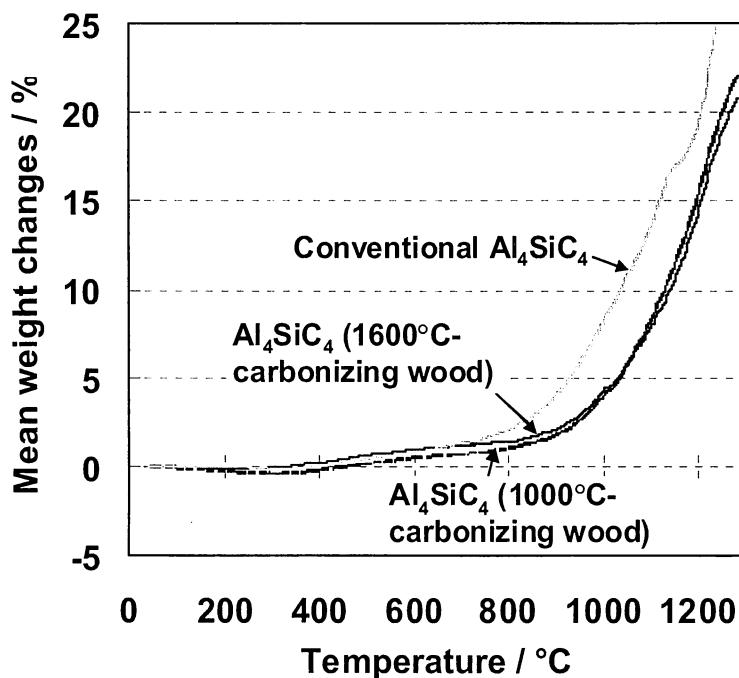


Fig.5 Thermo-gravimetric analyses of Al_4SiC_4 particles synthesized by using woods carbonizing at 1000°C and 1600°C .

4 まとめ

耐火物への応用を目指した新しい複合炭化物原料となる Al_4SiC_4 粒子の合成を出発原料の影響について評価した。本研究で得られた結果をつぎにまとめた。

- (1) Al_4SiC_4 粒子の合成に使用する炭素源は、炭化した木材による代替が可能である。
- (2) 1000°C から 1600°C で炭化された木材も炭素源として利用可能である。

(3) Al_4SiC_4 粒子の合成におけるシリコン源は、半導体切削屑のシリコンスラッジが代替原料として利用可能である。

文献

- 1) 山口明良: “炭素含有耐火物—原料から用途・課題まで”, 岡山セラミックス技術振興財団, pp. 62, (2006).
- 2) Y. Hoshiyama, A. Yamaguchi: Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories 2011, 2-B2-17 (2011).
- 3) 平成 19 年度文部科学省補助事業成果報告書, 「耐火物を始めとする高温材料の高度化技術の開発」, 岡山セラミックス技術振興財団, (2007).
- 4) Jianli Zhao, Wei Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji and Jialin Sun: J. Ceram. Soc. Jpn., **115**, 761-766 (2007).
- 5) 星山泰宏, 山口明良: 第 71 回原料専門委員会報告集, 耐火物技術協会, (2011) pp. 9-16.
- 6) 平成 23 年度岡山バイオマスイノベーション創出研究報告書, 「木質系バイオマス資源から得られる炭素の耐火物への応用」, 岡山セラミックス技術振興財団, (2011).
- 7) 前田朋之, 山口明良, 星山泰宏: 第 71 回原料専門委員会報告集, 耐火物技術協会, (2011) pp. 34-41.
- 8) 高杉篤美: “アルミニウムを取巻くりサイクル事情”, 軽金属, **59** 87-93 (2009).

要約

第72回原料専門委員会（平成24年9月7日開催）

Al₄SiC₄の合成におよぼす原料の影響

岡山セラミックス技術振興財団 西川智洋 前田朋之 星山泰宏 山口明良

Influence of Properties of Raw Materials on a Synthesis of Al₄SiC₄

Tomohiro Nishikawa, Tomoyuki Maeda, Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

1 はじめに

耐火物の新たな合成原料を模索する研究としてアルミニウムとシリコンの複合炭化物 (Al_4SiC_4) に注目して調査している^{1, 2)}。 Al_4SiC_4 の新たな合成経路として「原料」の探索を実施し、それら原料の特性が合成に及ぼす影響を報告する。 Al_4SiC_4 を合成する出発原料としてアルミニウム、シリコン、炭素をそれぞれ単体で使用することが理想的であるが、出発原料（おもに炭素）の供給、合成条件あるいは設備など製造環境面から、 Al_4SiC_4 の合成コストが高くなることは否めない。こうした状況の中で、 Al_4SiC_4 の合成における炭素源として木材を炭素化したもの³⁾、シリコン源としてシリコンスラッジの代替原料としての可能性に着目した。そこで、これらの原料から Al_4SiC_4 を合成してその評価を行い、出発原料の特性が Al_4SiC_4 合成に与える影響について検討した。

2 実験方法

アルミニウム、シリコン、炭素を理論組成のモル比で混合し、アルゴン雰囲気下、1700°C（昇温速度： $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ）で5時間加熱した。炉を自然冷却して Al_4SiC_4 粉体を得た。アルミニウムは本報告では市販品に限定された。シリコン源として市販の金属シリコンに加えて、半導体切削屑のシリコンスラッジを乾燥処理した廃シリコンをもちいた。一方、炭素源として従来使用してきた市販の鱗状黒鉛に加えて、市販のカーボンブラック、木材由来の炭素（以下、木材炭素と表記する）の3種類を選択した。合成した Al_4SiC_4 はX線回折、SEM観察、真密度、熱重量測定から評価した。

3 結果および考察

図1(a), (b)に金属シリコンと各種炭素源、廃シリコンと各種炭素源をそれぞれもちいて合成した Al_4SiC_4 のX線回折パターンを示す。2000°Cでの木材の炭化処理は雰囲気制御したカーボン炉で実施し、得られた炭素を木材炭素として合成にもちいた。図1(a), (b)から Al_4SiC_4 が同様に合成でき、使用する炭素源に影響されないことがわかった。また、廃シリコンも Al_4SiC_4 の合成に影響を与えないことがわかった。

炭化アルミニウムと炭化けい素が合成過程の副生成物となった。これは系内で合成反応が完全に完結しなかったことを示唆した。合成過程の反応性としてこの現象をみると、炭素源が木材炭素に変わることによって炭化アルミニウムのピーク強度は減少し、炭化けい素は消失していることがわかった。木材炭素の結晶化度と比較すると、非晶質をふくむ炭素をもちいた場合に Al_4SiC_4 が合成しやすい。一方、回折角度が31.7°のピーク強度は、炭素源が鱗状黒鉛から木材炭素に変わると増加しており、合成された粒子中に Al_4SiC_4 単結晶がより発達していると考えられる。結晶質の炭素よりも非晶質の炭素を出発原料に使用する方が、高収率、高選択性で Al_4SiC_4 が合成できることが予測される。これらの実験事実は木材や廃棄シリコンスラッジなど、廃材から Al_4SiC_4 を合成する利点をもたらした。

合成コストの削減の観点から、炭化処理温度を2000°Cから段階的に1000°Cまで下げた木材炭素をもちいても、合成された化合物の主相は Al_4SiC_4 であることがわかった。そのときの副生成物は炭化けい素のみであった。1000°Cで炭化処理した木材炭素から Al_4SiC_4 が合成できたことは、炭素源の製造コストを大きく削減できるため、 Al_4SiC_4 の合成コストの削減に貢献できる。また、2000°C以下の木材の炭化処理に通常の電気炉が使用できるため、炭化のために特殊な合成環境が必要なく合成コストの削減に寄与するものと考えられる。

4 まとめ

耐火物への応用を目指した新しい複合炭化物原料となる Al_4SiC_4 粒子の合成を出発原料特性の影響について評価した。本報告で得られた結果はつぎのようである。

- (1) Al_4SiC_4 粒子の合成のための炭素源は、炭化した木材による代替が可能である。
- (2) 1000°Cから1600°Cで炭化された木材も炭素源として利用可能である。
- (3) Al_4SiC_4 粒子の合成におけるシリコン源として、半導体切削屑のシリコンスラッジの使用が可能である。

文献

- 1) Jianli Zhao, Wei Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji and Jialin Sun : J. Ceram. Soc. Jpn., 115, 761-766 (2007).
- 2) 星山泰宏, 山口明良: 第71回原料専門委員会報告集, 耐火物技術協会, (2011) pp. 9 - 16.
- 3) 前田朋之, 山口明良, 星山泰宏: 第71回原料専門委員会報告集, 耐火物技術協会, (2011) pp.34-41.

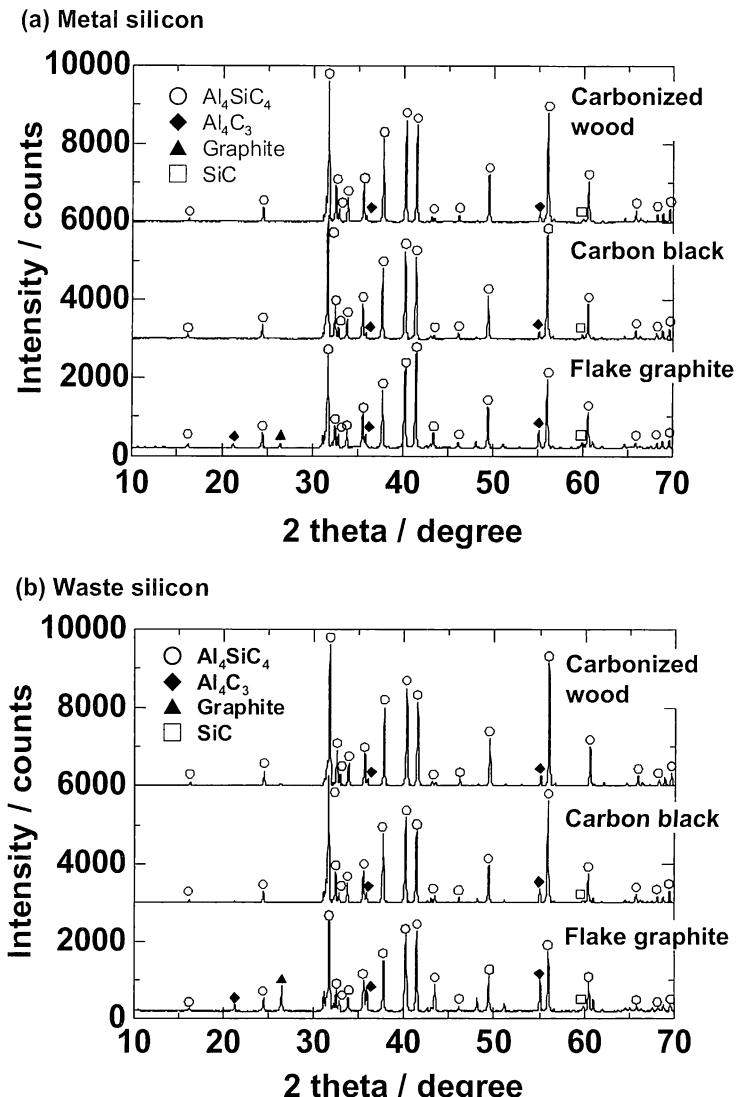


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al_4SiC_4 from combination of various ingredients.

要約

第72回原料専門委員会（平成24年9月7日開催）

木質系炭素の黒鉛化

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

Graphitization of Carbonized Bark

Tomoyuki Maeda, Akira Yamaguchi and Yasuhiro Hoshiyama

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。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。

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。一方、岡山県真庭市において、バイオマス利用できる産業廃棄物が、年間12万t発生しており、約8割は木炭、バイオエタノールなどの燃料に利用されている。しかし、残り2割は再利用されておらず、その内訳は木屑や樹皮となっている。一般的に木質系から得られる炭素の収率は、20%程度といわれており、再利用されていない木屑や樹皮を炭化すると約5500t/年の炭素が得られる。日本における黒鉛およびカーボンブラックの輸入量はそれぞれ45000t/年、134000t/年であり、木材から得られた炭素が黒鉛のような結晶質炭素であるならば約10%，カーボンブラックのような非晶質炭素であるならば約5%の炭素を真庭市のみで補え、日本においても炭素の供給が可能になると考えられる。

耐火物用炭素原料を国内で調達する方法の一つとして、木材を用いることを試みた。これまでの研究で、木材由来の炭素の特性は、非晶質炭素類似の特性を有しており、2000°Cの熱処理を行うことで結晶化がやや進行することがわかった。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おり、木質系炭素の黒鉛化がフェノール樹脂由来の炭素などの難黒鉛化材料よりも進行した理由として、木材中に含まれる不純物（灰分）が起因していると考えられた。本研究では炭素の黒鉛化促進材として不純物の約半分を占めるCa元素に注目し木質系炭素の黒鉛化を試みた。

2 実験方法

炭素源の木材として、樹皮（Bark）を用いた。樹皮を大気中、100°C、3時間乾燥した。乾燥後の樹皮を0.14–1.36mol·L⁻¹のCaCl₂水溶液へ浸漬した。浸漬後の試料を室温で24時間乾燥し、更に100°Cで24時間乾燥した。乾燥後の試料を炭素粉末中、1000°Cで炭化した。炭化後の試料をアルゴン雰囲気中、1400および1500°Cで黒鉛化した。

黒鉛化の促進度合いを粉末X線回折法を用いて $2\theta = 26^\circ$ 付近のグラファイトのピーク強度で評価した。また、 $2\theta = 24 - 26^\circ$ を40kV、30mA、スキャンスピード0.2°·

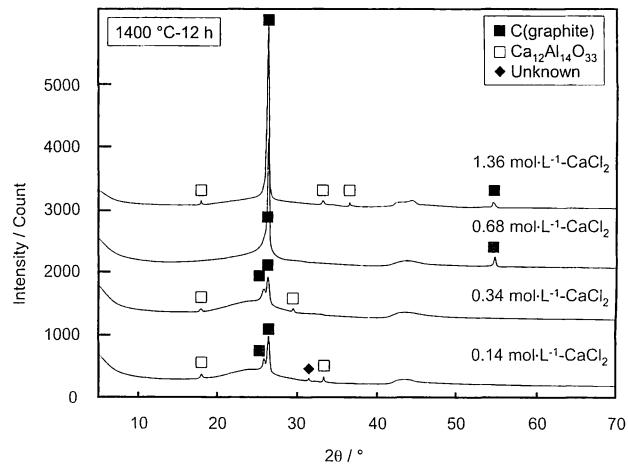


Fig.1 XRD pattern of CaCl₂ containing carbonized bark at 1400°C in Ar for 12h.

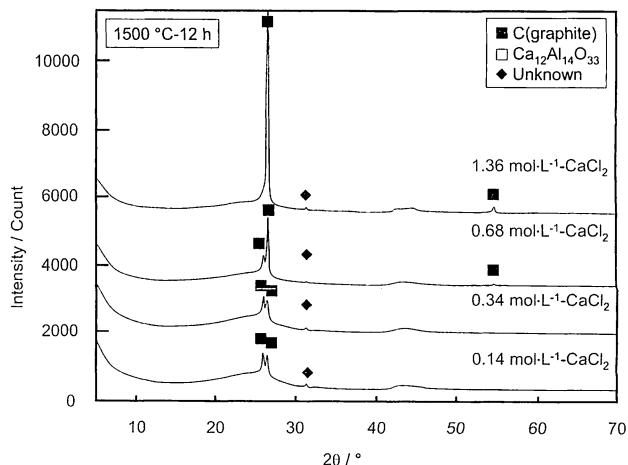


Fig.2 XRD pattern of CaCl₂ containing carbonized bark at 1500°C in Ar for 12h.

min^{-1} の条件でも測定し、結晶化部分の強度、半価幅および結晶化の度合いについても評価した。

黒鉛化に伴う酸化反応の変化は、0.14および $1.36\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-\text{CaCl}_2$ 水溶液を含浸し、 1500°C で熱処理を行った試料を用いて、大気中、昇温速度 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ における熱量変化率を測定することで評価した。

3 結果および考察

図1および図2に $1400^\circ\text{C}-12\text{時間}$ および $1500^\circ\text{C}-12\text{時間}$ の熱処理後のXRDパターンを示す。全ての試料において黒鉛のピークが同定され、 CaCl_2 の共存が非晶質炭素の黒鉛化を促進すること

が明らかとなった。更に、含浸する CaCl_2 水溶液濃度が高くなると黒鉛のピーク強度が高くなる傾向が見られた。

0.14および $1.36\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の CaCl_2 水溶液を含浸させ、 1500°C で熱処理した試料と鱗状黒鉛のそれぞれの耐酸化性を比較すると、熱処理して得られた炭素はいずれも鱗状黒鉛より約 200°C 低い温度から酸化が始まり、耐酸化性が低いことがわかった。

同じ黒鉛結晶にもかかわらず耐酸化性に差が見られたため、生成した黒鉛の結晶構造をXRDにより解析した。表1に $2\theta = 24-26^\circ$ を 40kV , 30mA , スキャンスピード $0.2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で測定した結果を示す。表中の相対強度比は式(1)より求めた。

$$\text{相対強度比} = (\text{木質系炭素の黒鉛ピークの強度} / \text{鱗状黒鉛の黒鉛ピークの強度}) \times 100 \quad (1)$$

半価幅および面間隔は試料間および鱗状黒鉛と比較して大きな差は見られなかった。半価幅および面間隔が鱗状黒鉛と同等であることは、結晶構造も類似していることを意味しており、耐酸化性と異なった結果となった。しかし、強度を比較すると、鱗状黒鉛は他の試料より10倍以上高い値を示しており、黒鉛化処理した炭素中に占める黒鉛の割合は少量であると推察される。このことから、耐酸化性において差異が現われたと考えられる。

以上より、 $1.36\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の CaCl_2 水溶液を含浸させ、 1500°C 以上、12時間以上の保持を施すことで、木質系炭素（難黒鉛性炭素）から鱗状黒鉛に類似する結晶質炭素を得ることが可能であることが示唆された。

4 まとめ

$0.36-1.36\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-\text{CaCl}_2$ 水溶液を用いて樹皮の黒鉛化を試みた結果次の知見を得た。

- (1) CaCl_2 水溶液を含浸し、12時間以上の熱処理を施すことで 1400°C から黒鉛化が進行する。
- (2) 黒鉛化した炭素の耐酸化性は、黒鉛化した炭素がわずかであったため鱗状黒鉛より低い。
- (3) 热処理時間は炭素の結晶化だけでなく、高純度化にも寄与した。
- (4) $1.36\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の CaCl_2 水溶液を含浸させ、 1500°C 以上、12時間以上の保持を施すことで、木質系炭素（難黒鉛性炭素）から鱗状黒鉛に類似する結晶質炭素を得ることが可能である。

Table 1 Result and analysis of XRD

Sample	Graphitization condition	Lattice spacinc	Full-width at half maximum	Intensity	Relative intensity
		°C and Hour	Degree	Count	%
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	↑	3.3608	0.249	21090	1.1
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1400-12 h	3.3632	0.320	33804	1.7
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3656	0.310	8865	0.4
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	↓	3.3657	0.321	10267	0.5
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	↑	3.3632	0.323	83434	4.2
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1500-6 h	3.3632	0.256	89225	4.4
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3656	0.319	11396	0.6
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	↓	3.3657	0.331	11241	0.6
1.36 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	↑	3.3632	0.241	169638	8.4
0.68 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	1500-12 h	3.3607	0.250	49128	2.4
0.34 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂		3.3658	0.308	12947	0.6
0.14 mol·L ⁻¹ -CaCl ₂	↓	3.3632	0.331	7489	0.4
Flake graphite		3.3607	0.281	2008218	

鉄およびチタンを添加した Al_4SiC_4 粉体の焼結におよぼす SPS の効果

(岡山セラミックス技術振興財団)○西川智洋、前田朋之、山口明良、星山泰宏

1. 緒言

複合炭化物のひとつ、 Al_4SiC_4 は耐火物中の炭素の酸化防止剤として注目され、その応用を目指した研究が行われている¹⁾。また、 Al_4SiC_4 は高い融点(2353 K)をもち、それ自身が高温材料や機能性セラミックスとして展開も可能な化合物である。Al-Si-C 系の複合炭化物による耐火物の酸化防止効果は、第三の元素を複合化させることができればさらに向上することが期待されている¹⁾。

Al-Si-M-C 系の複合材料の合成および構造体の作製を目指して、M に鉄およびチタンを添加して合成を試みた。その結果、鉄添加の場合に Fe_3Si 、チタン添加の場合に TiC が副生成物として Al_4SiC_4 が合成された。この Al_4SiC_4 コンポジット粉体を放電プラズマ焼結によって、Al-Si-M-C 系の合成を試みたところ、 Al_4SiC_4 のセラミックスとして別の側面が見えてきた。また、難焼結性である Al_4SiC_4 の焼結にも添加種による特性改善が期待できた。

そこで、本研究では上述した理由を検討するために、鉄およびチタンを添加した Al_4SiC_4 を合成し、放電プラズマ焼結法 (SPS とする) およびホットプレス法 (HP とする) で Al_4SiC_4 焼結体を作製し、 Al_4SiC_4 の焼結におよぼす焼結方法の影響を検討した。また、焼結過程における添加元素の影響を添加量について調査し、 Al_4SiC_4 の焼結およびその焼結体の各種特性調査した。

2. 実験方法

原料は金属アルミニウム(99.3%、-45 μm)、金属シリコン(98%、-75 μm)、鱗状黒鉛(98%、-75 μm)である。添加種は、金属チタン(99%、-45 μm)および金属鉄(99.9%、-45 μm)である。 Al_4SiC_4 の理論組成比(mol 比)で原料を混合し、添加種は 0.01, 0.03, 0.1 mol をそれぞれアルミニウムの理論組成に内掛けで添加した。黒鉛ルツボに混合物を充填し、昇温速度 10 K min^{-1} のアルゴン雰囲気中で 1973 K、5 時間加熱した(保持後は室温まで炉内自然冷却)。冷却後、合成物はアルミナボールミルで 20 時間の乾式粉碎した。合成試料の X 線回折パターンは、 $2^\circ=10\text{-}70^\circ$ の範囲を 2° min^{-1} で記録した。合成試料の焼結条件は SPS および HP ともにカーボン治具に 40 g 装填し、真空雰囲気に置換した炉内に設置した。炉は電流制御によって 30 K min^{-1} で 1973 K(保持なし)まで昇温、30 MPa を印加しながら焼結させた。各焼結過程において添加種の効果を検討するために、最高温度での保持は実施しなかった。

得られた焼結体の各種物性は研磨後、ケロシンによるアルキメデス法によって密度

を測定した。熱膨張、熱伝導率および冷間電気抵抗率(導電率へ換算)をそれぞれ測定した。焼結体の組織は、鏡面研磨面を走査電子顕微鏡で観察した。焼結後の真密度は微粉碎した粉体をヘリウムガス置換法で測定した。

3. 結果と考察

図1(a)、(b)、(c)にアルキメデス法で測定した鉄を添加した Al_4SiC_4 焼結体の見かけ気孔率、かさ密度、見かけ密度を示した。図2(a)に焼結体を微粉碎し、ヘリウムガス法のピクノメーターで測定した真密度を示す。図2(b)、(c)は前述の測定結果をもとに算出した各焼結体の相対密度および閉気孔率を示す。

まず、図1(a)の見かけ気孔率は鉄の添加とともにいずれの焼結方法でも減少することがわかった。SPSによる焼結はHPよりも見かけ気孔率を減少させ、 Al_4SiC_4 の焼結を促進していることがわかる。とくに鉄の添加量が0.1 molのとき、SPS焼結体の見かけ気孔率は0.12%となった。図1(b)のかさ密度は、鉄の添加量とともに増加し、SPSによる焼結体のかさ密度はHPよりも20%程度大きくなることがわかった。つぎに図1(c)の見かけ密度に注目すると、添加量が0.03 molまで焼結方法にかかわらず、徐々に増加した。0.1 mol添加のとき、HPではさらに増加したにもかかわらず、SPSでは逆に減少した。

この現象を検討するために、図2(a)に示す真密度を評価した。

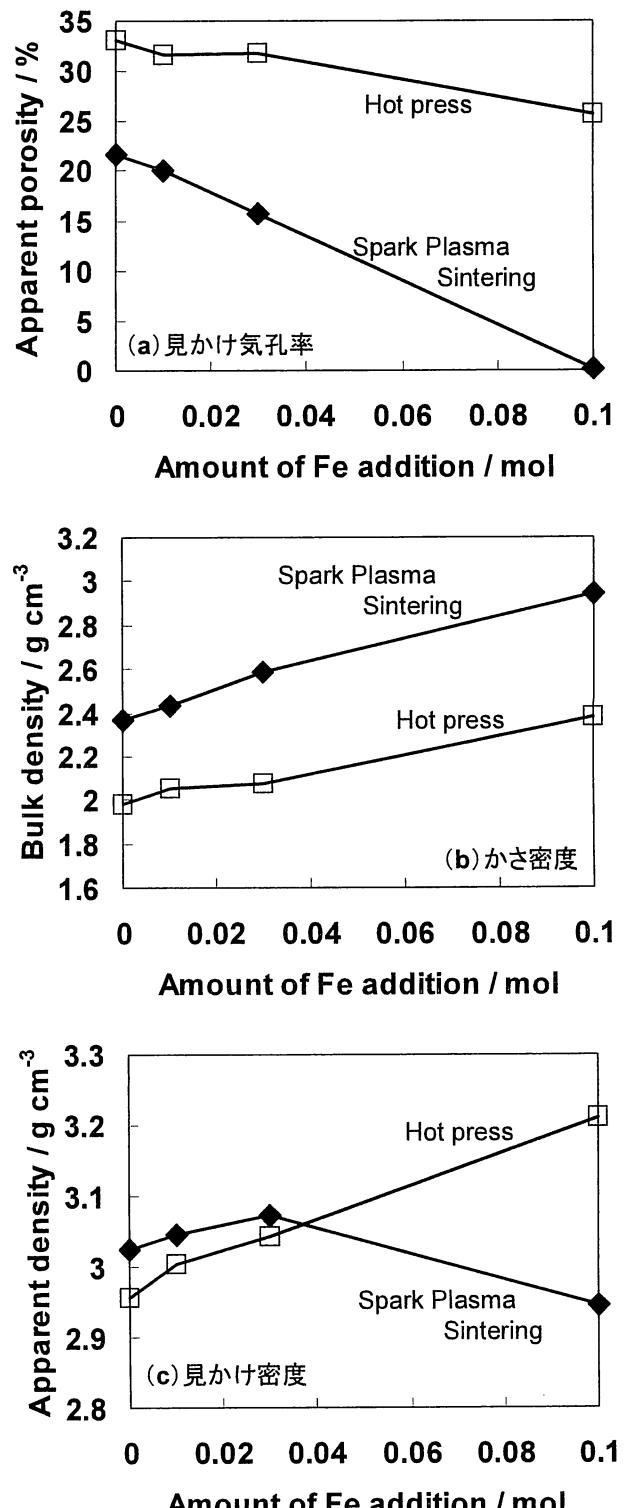


図1 鉄を添加した Al_4SiC_4 焼結体の見かけ気孔率(a)、かさ密度(b)、見かけ密度(c)

SPS による焼結体の真密度は鉄の添加とともに徐々に増加することがわかった。0.03 mol 添加までの増加変移は大きく、0.1 mol 添加時には 3.07 g cm^{-3} となった。図2(b)にそれぞれの方法による焼結体の相対密度を示す。0.1 mol 添加の焼結体の相対密度は約 96%と見積もられ、見かけ気孔率が 0.12%であることから、0.1 mol 添加の焼結体の内部に閉気孔が形成されたことを示唆する。この閉気孔率は 4%と見積もられた。よって、図1(c)の見かけ密度が減少する理由が閉気孔の形成と説明できる。

Al_4SiC_4 単体の相対密度は SPS によって焼結させたとき 79%であり、ホットプレスの 69%よりも焼結が促進していることがわかった。各焼結方法において相対密度は鉄の添加とともに増加した。ただし、鉄の添加による相対密度の増加率は SPS が HP よりも2倍以上大きく、SPS の焼結によれば効果が顕著に現れていることがわかった。

また、HP で作製した焼結体の真密度はほぼ直線的に増加した。0.03 mol 添加まで SPS との差が大きいが、0.1 mol 添加のとき SPS 焼結体に並んだ。SPS は HP よりも鉄

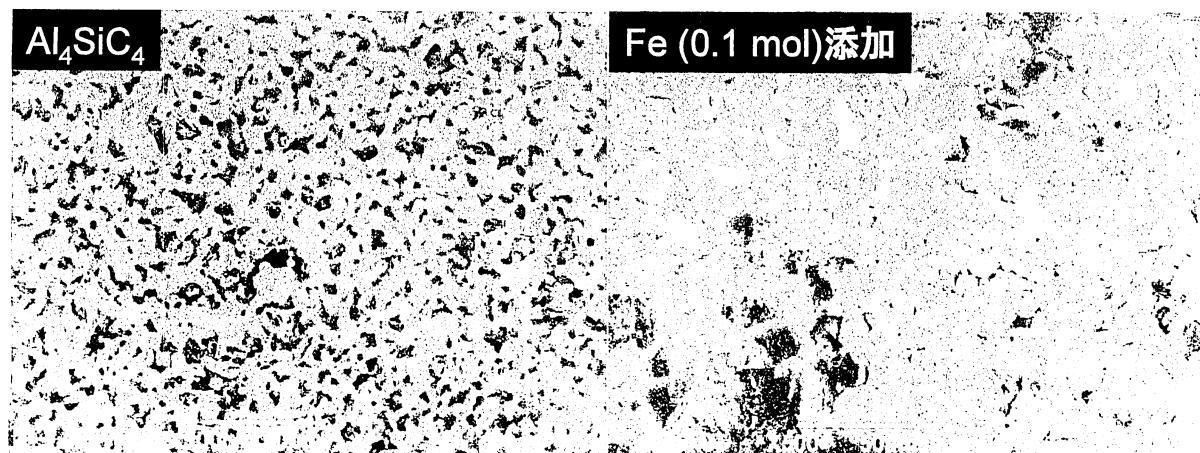


図3 Al_4SiC_4 焼結体および鉄を添加した Al_4SiC_4 焼結体の SEM 像

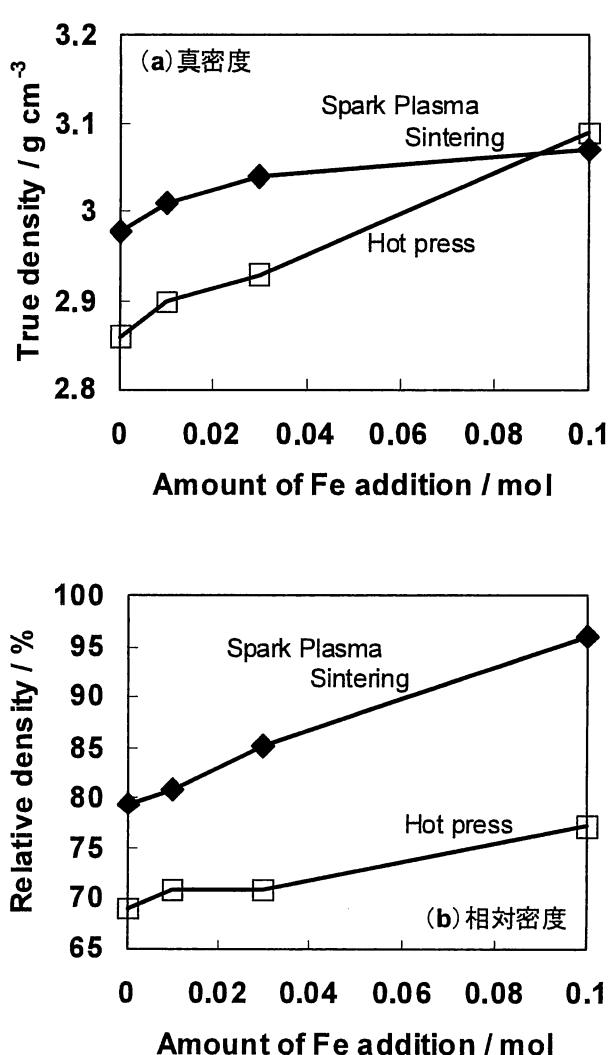


図2 鉄を添加した Al_4SiC_4 焼結体の真密度
(a)、相対密度(b)

の添加量が少ない範囲から焼結に影響を与えていることが考えられる。

ここで SPS による Al_4SiC_4 焼結体の相対密度が増加する要因を検討するために、焼結体組織の観察を行った。図3に Al_4SiC_4 および Fe(10%)- Al_4SiC_4 焼結体研磨面の反射電子像を示す。 Al_4SiC_4 単体では 1973 K で焼結が部分的に進行しているのに対して、Fe(10%)- Al_4SiC_4 焼結体の組織は Al_4SiC_4 粒間に明るい部分が認められた。これは Al_4SiC_4 を合成するときの副生成物である Fe_3Si であることがわかり、 Al_4SiC_4 粒間を埋めて焼結助剤となっていると考えられる。鉄 0.1 mol 添加の Al_4SiC_4 焼結体の見かけ上緻密体となった要因は、 Fe_3Si の融液相 (Fe_3Si の融点 1533 K) による焼結促進であると思われる。閉気孔は粉体合成時に微細粒子であった Fe_3Si が焼結過程において融液となり、 Al_4SiC_4 粒間に凝集するときに生成するものと思われる。

図4は、鉄および比較としてチタンを添加した Al_4SiC_4 焼結体の電気抵抗率を導電率に変換して示した。気孔率 20%程度の Al_4SiC_4 焼結体は不導体であることがわかる。これに鉄を添加することによって徐々に導電性が発現していくことがわかった。鉄を 0.1 mol 添加した Al_4SiC_4 は導電性 (28.3 S m^{-1}) を示すことは、 Al_4SiC_4 粒間の電子移動が気孔率の低下によって障壁が緩和されたことによると考えている。

発表当日は鉄 0.1 mol 添加 Al_4SiC_4 焼結体の熱伝導率についての測定結果についても議論し、閉気孔を 4%含んだ熱特性への影響、 Al_4SiC_4 焼結体の熱膨張に与える効果についても併せて検討を予定している。

4. まとめ

- Al_4SiC_4 焼結体の作製は放電プラズマ焼結がホットプレスよりも優位であることがわかった。
- 鉄の添加によって、 Al_4SiC_4 の焼結が促進されることがわかった。
- 鉄の添加量が 0.1 mol のとき、相対密度 96%の Al_4SiC_4 焼結体が得られた。
- 鉄の添加によって、 Al_4SiC_4 焼結体の導電性が発現することがわかった。

参考文献

- 1) 山口明良, “炭素含有耐火物—原料から用途・課題まで—”, p. 62, 2006.

概要

第26回年次学術講演会（平成25年4月22日～23日開催）

耐火物研究助成金対象研究**(3) 炭素粉末体に添加された各種元素の拡散**

岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 山口明良

Diffusion of the Various Elements Added to Carbon Powder Body

Yasuhiro HOSHIYAMA and Akira YAMAGUCHI

1 緒言

炭素含有耐火物には酸化防止剤としてアルミニウムや炭化けい素、炭化ほう素などの非酸化物が添加され、耐用向上に重要な役割を果たしている。高温におけるこれら添加物の反応は気相を介して進行することが知られているが、その拡散挙動に関する報告は少ない。本研究では、炭素含有耐火物中の非酸化物をモデル化した単純化試料を作製して加熱実験を行い、各種元素の拡散について検討した。

2 実験方法

単純化したモデル試料として図1に示すプリケットを作製した。炭素粉末とAl, SiC, ZrC等の添加物粉末（体積比1:1）にフェノール樹脂を加えて混合、成形、加熱したものを、炭素粉末にフェノール樹脂を加えた混合物中に埋設し、成形、加熱して2重構造の試料とした。炭素粉末には鱗状黒鉛（8μm, 99mass%）を、各種添加物には試薬級の炭化物粉末を使用し、アルミニウムについては金属粉末（-50μm, 99mass%）を使用した。成形は49MPaの一軸加圧、加熱処理は200°C-10hとした。作製したサンプルを炭素粉末中で1600°C-5h焼成しSEM-EDS観察を行った。

3 結果

還元焼成した試料内部の境界面付近における添加元素の分布に注目してSEM-EDS観察を行った。図2に観察結果の一例を示す。いずれの添加元素も内部層に高濃度で分布しており、EDSマッピング像において境界面が比較的明瞭に観察されることから、顕著な拡散は起こらないことがわかった。但し、境界面付近の外部層側を詳細に見ると、図3に示すようにAlを加えた試料では内部層から外部の炭素粉末体層へとAlの拡散が起こっている様子が観察され、他元素とは異なる挙動を示すことが確認された。

謝辞

本研究は耐火物技術協会の2011年度耐火物研究助成金を受け実施した。ここに謝意を表する。

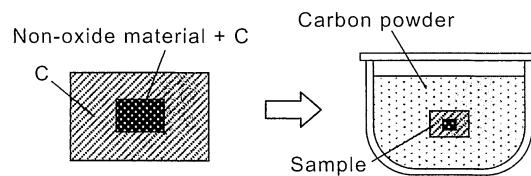


Fig. 1 Images of cross section of sample and heating in reducing atmosphere.

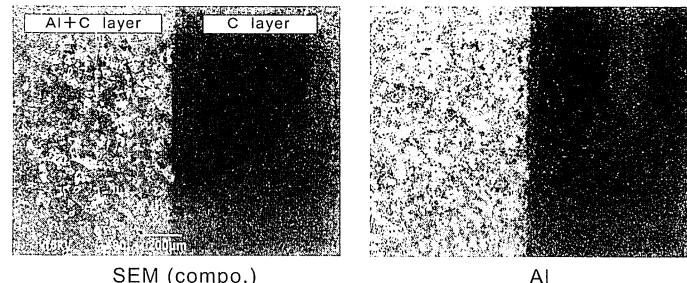


Fig. 2 SEM-EDS images near the boundary plane of aluminum containing sample after heating at 1600°C for 5h.

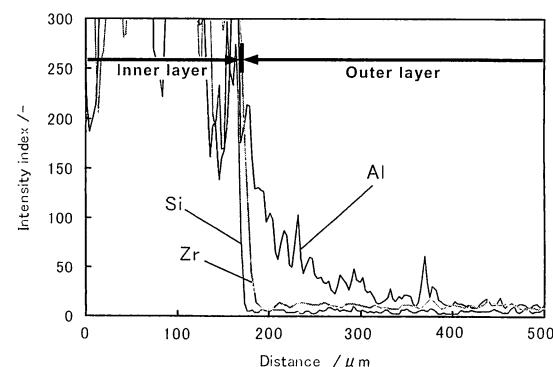


Fig. 3 Results of EDS line analysis near the boundary plane in several samples after heating at 1600°C for 5h.

(16) MgO-Cれんがの弾性率の測定

岡山セラミックス技術振興財団 ○朝倉秀夫 朱 厚亮 曽我直輝 武内修治 山口明良

Determination for Modulus of Elasticity of MgO-C Brick

Hideo ASAKURA, Houliang ZHU, Naoki SOGA, Shuji TAKEUCHI and Akira YAMAGUCHI

1 はじめに

MgO-Cれんがは、加圧成形時に起こる黒鉛などの配向現象によって、成形面方向とその直角方向で物理特性に差が生じることが知られている。今回、著者らは、表1に示す取鍋用MgO-Cれんがについて試験片採取方向と物理特性の関係について各種調査を実施した。本報は、それら取組の中から弾性率の検討結果について報告する。

2 実験方法

試験片及びその測定面は、図1に示すように呼ぶ。測定には、同一lotの供試試料から成形面方向用試料($345 \times 120 \times 96\text{mm}$)と直角方向用試料($180 \times 105 \times 96\text{mm}$)を切り取り、それを碁盤目状に切断して、 $\square 25 \pm 2 \times 85\text{mm}$ に加工した計69試験片を用いた。弾性率の測定は、ISO 12680-1に準じた。

3 結果と考察

表2にベーキング後試料の弾性率測定結果を示す。結果を見るとFD方向とPD方向の弾性率に明確な差が認められる。FD方向のA面とB面の弾性率の差について統計手法“2つの平均値の差の検定”を行ったところ、両者の差は、“2つの平均値の差の標準偏差”の4.18倍と大きく、両者に明確な差が認められた。この差は、図2に示す黒鉛の配向の違いに起因するものと推察される。図3にPD試験片のC面の弾性率をマップにして示す。図示することによって共振法の繰返測定精度がSD 0.02 GPaであるのに対して、表2のSDが非常に大きかった要因が明確になった。すなわち、弾性率は、左奥（れんが中心部）において低値を示すものの、それが円心状に段々と高くなって行き、右端（金型面）において最大となっている。

これは、れんが中心部で弾性率の低いPD的要素の強い状態にあったものが、金型側面に近づくにつれて段々と弾性率の高いFD的要素が加わった状態になっていることを示していると考えられる。

4 まとめ

弾性率は、MgO-Cれんがの不均質性を評価するための手段として有効と考えられる。

Table 1 MgO-C brick used in this study

Sample size/mm	345×220×89/96		
Chemical composition /mass%	MgO	78.3	
	T.C	14.2	
	SiO ₂ (as SiO ₂)	2.47	
	Al ₂ O ₃ (as Al ₂ O ₃)	4.65	
Apparent porosity/%		3.2	

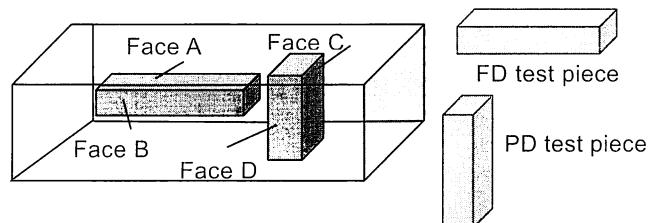


Fig. 1 Diagram of test pieces and test piece face names.
FD : forming surface direction
PD : perpendicular surface direction to FD

Table 2 Test results for MOE

Direction	After drying			
	FD		PD	
Test face	A	B	C	D
Mean /GPa	47.21	49.93	32.33	32.03
n	48	48	24	24
SD/GPa	3.38	2.96	6.02	6.52
RSD/%	7.2	5.9	18.6	20.4
FD/PD	A/C=47.21/32.33=1.46			

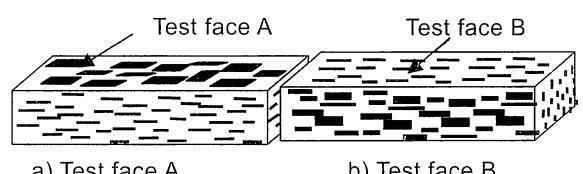


Fig. 2 Model diagrams for graphite orientation of FD test faces.

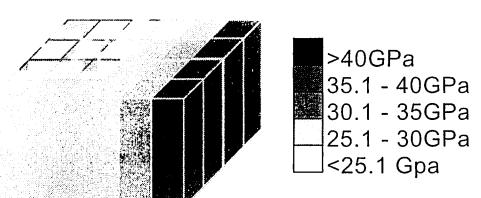


Fig. 3 MOE distribution schematic diagram of PD test pieces in brick after drying.

Al-Zr-C 系化合物の合成とその酸化挙動

一般財団法人 岡山セラミックス技術振興財団 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸

Synthesis of Al-Zr-C System Compounds and their Oxidation Behavior

Tomohiro NISHIKAWA, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

1 はじめに

炭素含有耐火物に添加されてきた物質はアルミニウム, シリコンあるいはマグネシウムなど単体やそれらの合金である¹⁾。また, 炭化ホウ素などの炭化物も含まれる。このような添加剤は, 酸化防止効果だけでなく, 繊密化や熱間強度の増加あるいは表面保護層の形成など耐火物の使用中に起こることが期待される^{2,3)}。一方, 2種類の金属をふくむ炭化物(複合炭化物)を添加剤として機能するとき, その酸化反応が逐次的に起こる形態が示されており, 複合炭化物は新たな添加剤として提案されている⁴⁾。使用中に添加剤自身が変質あるいは耐火物基材との反応によって, 耐火物の組織に必要とする機能性の補填あるいは増強することは, 耐火物の付加性能を高めるキーポイントと考える。近年ではアルミニウムとシリコンの炭化物のひとつである Al_4SiC_4 は, 添加剤としてもっとも研究例⁵⁻⁸⁾が多い化合物であり, 使用中において耐火物組織の繊密化が報告されている⁹⁾。

耐火物の構成要素に応用可能な元素は限られており, 炭素含有化合物に使用可能な元素はさらに絞られる。そのような元素の炭化物は, 上述した諸特性に有効な添加剤としての可能性が見込める。しかしながら, 炭化物の合成例が少ないとことや, それを耐火物へ応用するによって生じる挙動の多くは調べられていない。したがって, 基本的な知見も少ないので現状である。

新たな添加剤を模索するために, アルミニウムとジルコニアの複合炭化物に注目した。この炭化物は自身の酸化後もアルミナあるいはジルコニアへ変質するため, 高温での使用環境に耐えることができる。また化合物の結晶構造中の Al-C および Zr-C 結合は高いエネルギーをもち機械的な強さが期待される構造材料として望ましい。Al-Zr-C 系の化合物はこれまで AlZrC_2 あるいは $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_5$ の合成が報告されている¹⁰⁻¹²⁾。本報ではアルミニウム, ジルコニアの各単体をもち, 炭素源に廃木材の樹皮を 1000°C で炭化処理した樹皮(以下, 木質炭素と表記する), カーボンブラックおよび鱗状黒鉛から合成を試みた。木質炭素がもつ炭化物の合成に対する有用性は, 第 72 回原料専門委員会にて Al_4SiC_4 を例として報告した¹³⁾。Al-Zr-C 系化合物の合成に対しても木質炭素の適用性が十分にあり得る。また, このような Al-Zr-C 系化合物の酸化挙動を調査した報告はなく, 本研究はそのはじめての例である。

2 実験方法

金属アルミニウム(99.3%, -75 μm, 東洋アルミニウム)をそのまま使用した。金属ジルコニア(98%, 和光純薬)は保存に使用された水から除去して, 40°C で3時間真空乾燥させて使用した。炭素源には木質炭素(炭素含有量約 88%)に加えて, カーボンブラック(99%以上, 算術平均粒子径 25 nm, 東海カーボン), 鱗状黒鉛(98%, -75 μm, 丸豊鑄材)の3種類を選択した。

Al-Zr-C 系化合物として、Leela-Adisorn らが AlZrC_2 および $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_5$ の合成を報告している¹⁰⁻¹²⁾。各出発原料の単体をもちいた報告がなく, 各原料の混合比は表 1 に示すように Al:Zr:C の比が 1:1:2 のモル比

とした。各原料を秤量したあと乳鉢で混合した。混合物を黒鉛るつぼに装填してアルゴン雰囲気下、1700°C(昇温速度:10°C min⁻¹)で5時間加熱した。炉を自然冷却して合成粉体を得た。合成粉体のX線回折(RINT2200, Rigaku Corp.)パターンを2θ=10-70°の範囲、スキャンスピード2° min⁻¹で測定して鉱物組成を同定した。合成粒子を試料台に載せた粘着カーボンシート上に固定し、加速電圧15 kVの電界放出型走査電子顕微鏡(JSM-6340F, JEOL, Ltd.)で形態を観察した。合成粒子の真密度はピクノメーター(Multi pycnometer, Quantachrome Corp.)でヘリウムガス置換により測定した。

Table 1 Molar amounts and weight percents of ingredients for a synthesis of Al-Zr-C compounds.

Ingredients	Molar ratio / mol	Mass / %
Aluminum	1.00	18.97
Zirconium	1.00	64.14
Carbon	2.00	16.89

合成粉体の酸化挙動を10°C min⁻¹の昇温速度で200 ml min⁻¹の空気雰囲気あるいは656 ml min⁻¹のアルゴン/酸素混合雰囲気の熱重量示差熱計(EXSTAR TG/DTA6000, Seiko Instruments Inc.)をもちいて記録した。熱重量示差熱分析の際、発生したガス種を四重極型質量分析計(REGA, ULVAC Inc.)で分析した。合成粉体をアルミナるつぼに入れて700°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1300°Cの各温度まで10°C/minで加熱し、所定温度に到達後、ただちに液体窒素温度の鉄製るつぼに投入して急冷させた。急冷した各粉体のX線回折パターンを同上条件で測定した。

3 結果および考察

3·1 Al-Zr-C系化合物の合成におよぼす炭素源の影響

図1(a), (b), (c)に各種炭素源をもちいて合成したAl-Zr-C系化合物のX線回折パターンをそれぞれ示す。(a), (b)からわかるように回折ピークはZr₃Al₃C₅およびZr₂Al₃C₅に帰属され、これらの複合炭化物が合成された。各パターンの2θ=32.3°に現れたZr₃Al₃C₅の最強線と2θ=33.5°に現れたZr₂Al₃C₅のそれを比較すると、前者の強度が高かった。炭素源が木質炭素およびカーボンブラックにかかわらず、主相はZr₃Al₃C₅であった。木質炭素をもちいて合成は2回実施し、同様の再現性を確かめた。合成される2種類の複合炭化物を厳密に作り分けることは原料の配合比率の最適化によって可能である。

(c)に示すように鱗状黒鉛をもちいると2種類の複合炭化物のピークとともに、2θ=26.5°に黒鉛のピークが鋭く現れた。使用した炭素源を比較すると、鱗状黒鉛が合成後に残留し、その一方で木質炭素やカーボンブラックは仕込んだ原料がすべて合成反応に消費されたと考えられる。鱗状黒鉛が炭素源の場合、合成反応が完結しにくいことが予想される。非晶質炭素である木質炭素やカーボンブラックは反応性が高く、鱗状黒鉛は反応性が低いことが要因であろう。しかしながら、鱗状黒鉛を炭素源としても残留成分にアルミニウムやジルコニウムあるいはそれらの合金は認められなかった。この点について現在十分に説明できない。電子線回折法などから残留した黒鉛粒子の配向などさらに踏み込んだ考察を検討中である。

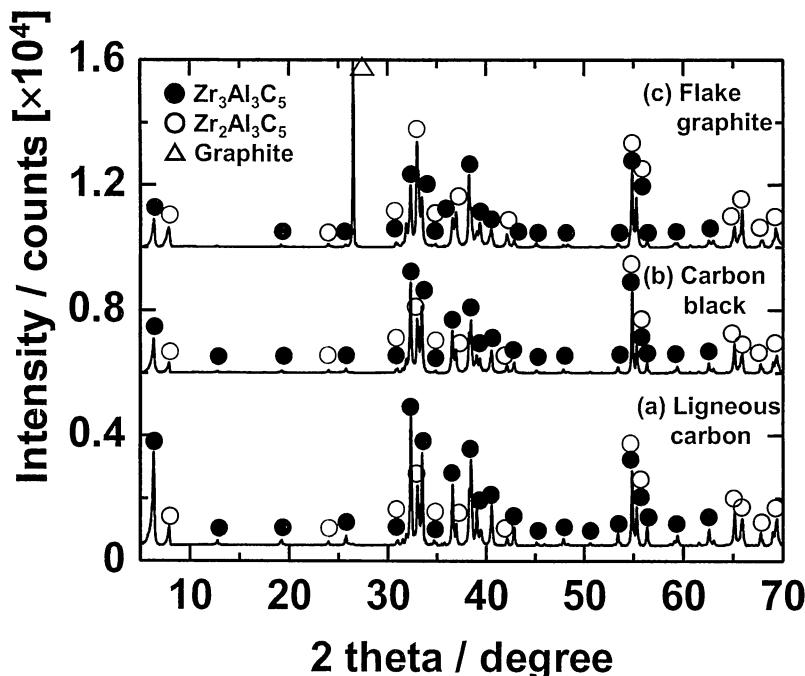


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Al-Zr-C system compounds from various carbons; (a) ligneous carbon, (b) carbon black and (c) flake graphite.

合成した Al-Zr-C 系化合物粒子の表面形態を電界放出型走査電子顕微鏡で観察した。その像を図 2 にまとめて示す。SEM 像からわかるように、木質炭素から合成された Al-Zr-C 系化合物は 10 μm 程度の凝集体であった。一次粒子は直径 2-3 μm 、厚さ 500 nm 程度の板状である。カーボンブラックをもちいると粒子の各形状は木質炭素のときよりも約半分の大きさであった。とくに粒子は非常に小さい薄片状に合成された。 Al_4SiC_4 の合成¹³⁾でも報告したように、非晶質炭素の使用によって合成粒子の板状化が本報においても認められた。木質炭素およびカーボンブラックから合成した Al-Zr-C 系粒子の真密度はそれぞれ 4.69 g cm^{-3} , 4.48 g cm^{-3} であり、木質炭素から合成することによって結晶構造が形成されやすいためと思われる。一方で、鱗状黒鉛をもちいると SEM 像において残留した黒鉛がはっきりと観察され、X 線回

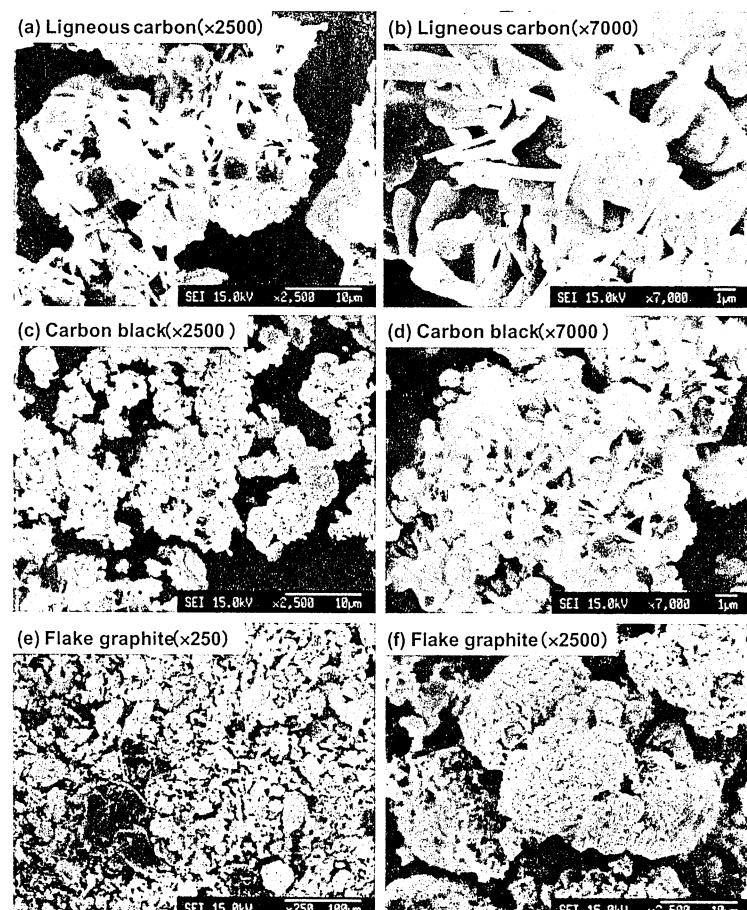


Fig.2 Scanning electron microscope images of Al-Zr-C system particles synthesized by using ligneous carbon, carbon black and flake graphite.

折の結果が裏付けられた。

3・2 Al-Zr-C 系化合物の酸化挙動

合成したAl-Zr-C系粒子の熱重量示差熱分析(TG-DTA)の結果を図3に示す。(a)の合成粒子は炭素源に木質炭素、(b)の合成粒子は炭素源にカーボンブラックを選択したものである。鱗状黒鉛から合成した粒子は炭素を残留するためTG-DTAの比較対象から除外した。図3において各過程をi→vで追跡した曲線は熱重量(TG), I→Vで追跡した曲線は示差熱(DTA)曲線を表す。

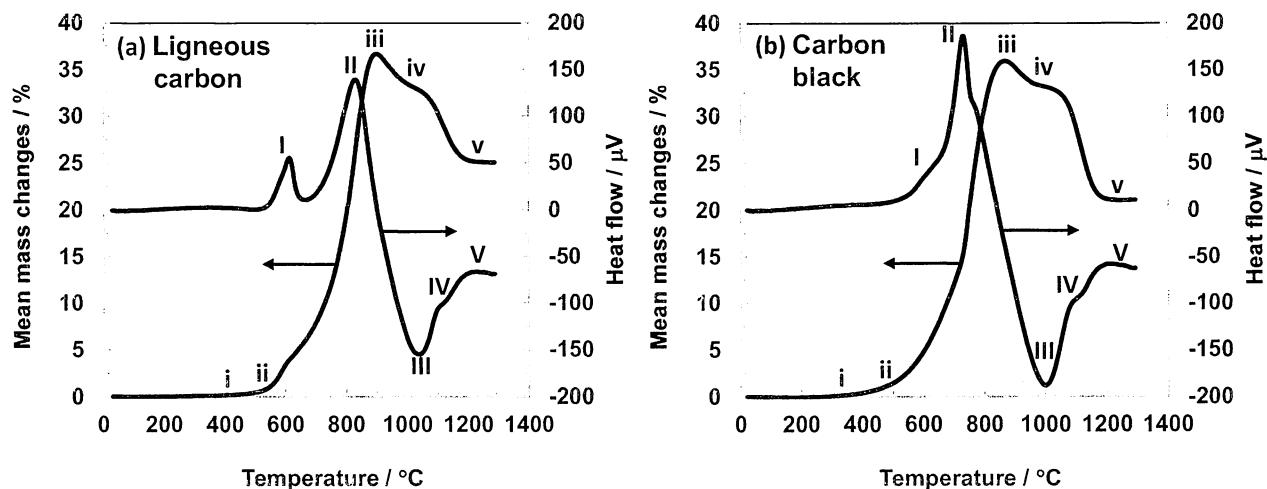
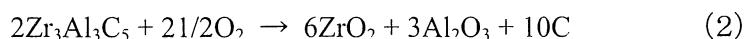
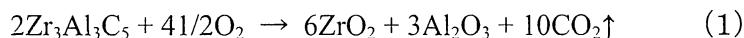


Fig.3 Thermo gravimetric and differential thermal analyses of Al-Zr-C system particles synthesized by using (a) ligneous carbon and (b) carbon black.

図3(a, b)のTG曲線に注目すると、重量が増加しはじめる点iの(酸化開始)温度は400°C近傍であった。カーボンブラックのそれは300°C近傍であった。酸化開始温度は一次粒子径の差によるものと考えている。点iiは酸化加速温度(最初の変曲点)であり、木質炭素で550°C付近、カーボンブラックで500°C付近であった。極大点iiiにおける重量増加率は木質炭素で36.6%、カーボンブラックで35.9%であった。 $Zr_3Al_3C_5$ の完全酸化を理論的に考えると、増加する重量は式(1)から約26%と見積もられる。しかしながら、TG曲線の極大点の理論値を10%上回って重量が増えた。800°C付近でAl-Zr-C系化合物は完全に酸化されないことが示唆された。



酸化反応過程において $Zr_3Al_3C_5$ の全炭素が消失しない場合、式(2)が仮定される。この反応式にしたがって酸化が進行すれば、重量増加率は40%と計算される。TG曲線の極大点である35-36%はこれに近い。すなわち、900°C近傍まで炭素成分はなんらかの状態(酸炭化物あるいはオキシ炭酸塩など)で保持されている可能性がある。TG曲線はiiiからv(900~1300°C)の範囲において10~15%の重量減少を示した。点vにおける重量増加率は木質炭素から合成した粒子が25%、カーボンブラックから合成した粒子が21%で一定となった。1300°Cに達して理論的な重量増加率に対応したことがわかった。

前述した同過程の DTA 曲線を見ると、I を経由して II まで発熱反応による大きなピークが出現した。したがって、この過程では酸化反応が進行している。II→III の DTA 曲線は急峻な下降を示した。この要因は 900°C までに発熱ピークが終息したこと、900°C 以上で吸熱ピークの出現したことが組み合わさったためと考えられる。吸熱ピークの要因は残存する炭素成分をもつ化合物の相転移によるものと推測している。III→V は発熱ピークが出現した。この現象は保持された炭素成分の酸化消失によって引き起こされたことが予測される。前述したように、重量減少分に相当する炭素成分を保持している可能性が高く、酸化反応によって炭化物から酸化物へ変化する過程で相変化を起こしていると思われる。

つぎに、木質炭素から合成した粒子を空气中で加熱し、以下の各温度(700°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1300°C)で急冷することによって酸化反応過程の結晶相を確かめた。酸化前および加熱急冷後の各粒子の X 線回折パターンを図 4 に示した。(a) は図 1(a) に示した合成粉体のパターンを再掲した。(b) に示す 700°C では主相が Al-Zr-C 系化合物であるが、 ZrO_2 の生成が認められた。(c) に示す 900°C で Al-Zr-C 系化合物のピークは消失し、 ZrO_2 の生成が顕在した。 ZrO_2 のピークはいずれもブロードで結晶性の低い状態であることが示唆される。900°C は ZrO_2 が単斜晶から正方晶へ転移する温度であり、単斜晶と正方晶の 2 つのピークが出現した。(d, e) に示す 1000°C および 1100°C で新たに出現したピークはなく、正方晶 ZrO_2

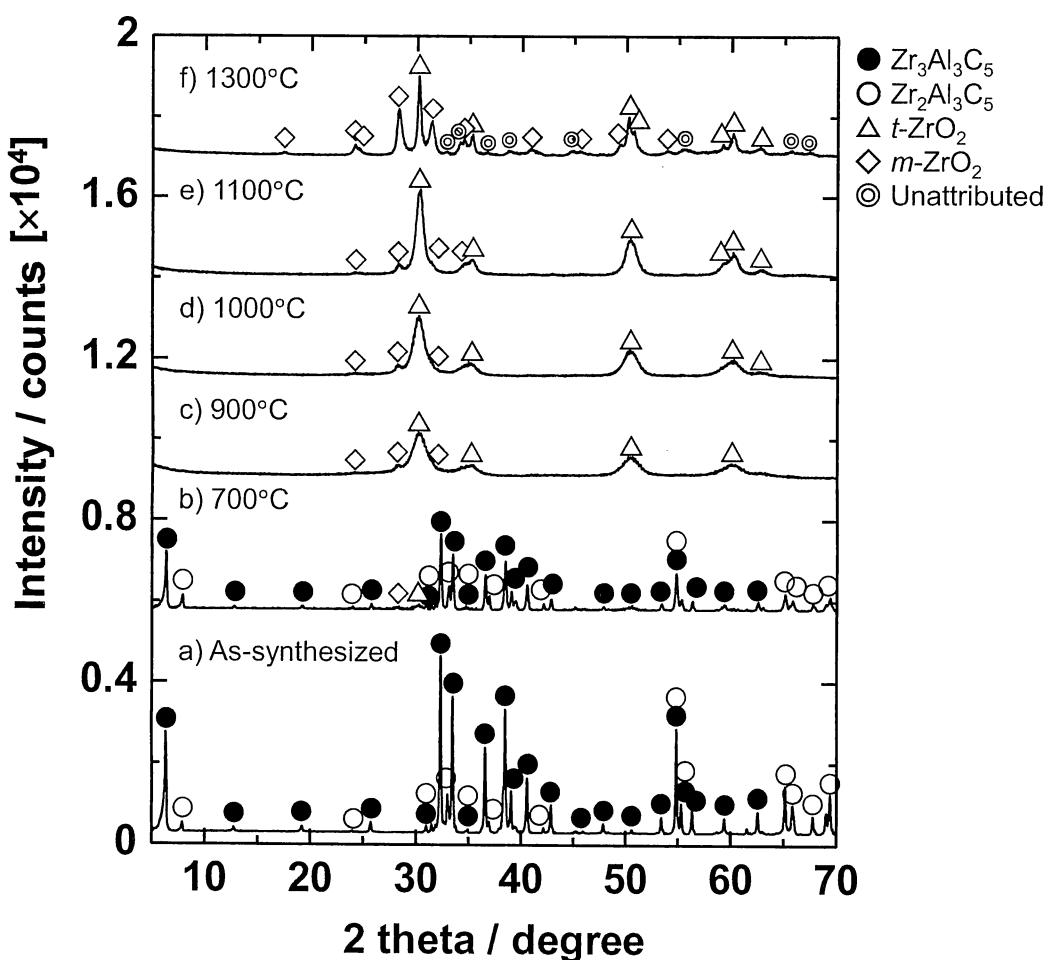


Fig.4 X-ray diffraction patterns of (a) as-synthesized Al-Zr-C system particles by using ligneous carbon, and quenched particles at (b) 700°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C and (f) 1300°C in air.

のピーク強度のみが増加した。(f)の1300°Cでは各ピークが鋭くなり、ZrO₂の結晶性が高くなつたことがわかる。1300°Cで单斜晶 ZrO₂のピーク強度も増加する特異な現象が起きた。通常1300°Cでは正方晶あるいは立方晶へ転移することが一般的に知られている¹⁴⁾。この挙動はそれに対応せず、本研究の炭化物を酸化して生成させた ZrO₂は高温でも单斜晶系を保持する可能性を示した。残存する炭素成分による酸化物あるいはオキシ炭酸塩などの酸化過程の中間体の結晶相を、酸化過程で急冷することによって明らかにできることを期待したが、酸化過程で形成された結晶相はZrO₂のみであった。一方で、アルミニウム成分の酸化による生成物(Al₂O₃など)は、1300°Cまで明示的なピークが出現しなかつた。図4(f)に帰属できないピークを二重丸で示したが、これらのピークのいくつかが单斜晶 Al₂O₃に対応する可能性がある。

つぎに、熱重量示差熱分析の過程で発生したガスを質量分析計で測定したTG-MASSを図5に示す。TGの測定はキャリアガスのアルゴンに酸素を4:1で混合した雰囲気ガスを使用した。質量分析によって発生したガスはCO₂とCOのみであった。(a)に示すように、CO₂ガス分圧曲線のピークがTG曲線の増加に対応する600~700°C、800~1100°Cの各温度域に現れた。一方、TG曲線が減少を始める900~1300°Cにおいて、CO₂ガス分圧曲線は1100~1300°Cにピークが現れた。また、(b)に示すようにCOガスもCO₂ガスの発生と同じ温度域でわずかに検出された。以上のことから、燃焼ガスの成分はCOを含んだCO₂ガスが主体であり、1100~1300°CでTG曲線が減少する原因は炭素成分の消失によるものとわかった。ガス解析から、900~1300°Cの酸化過程において炭素成分が残存していることを裏付けた。

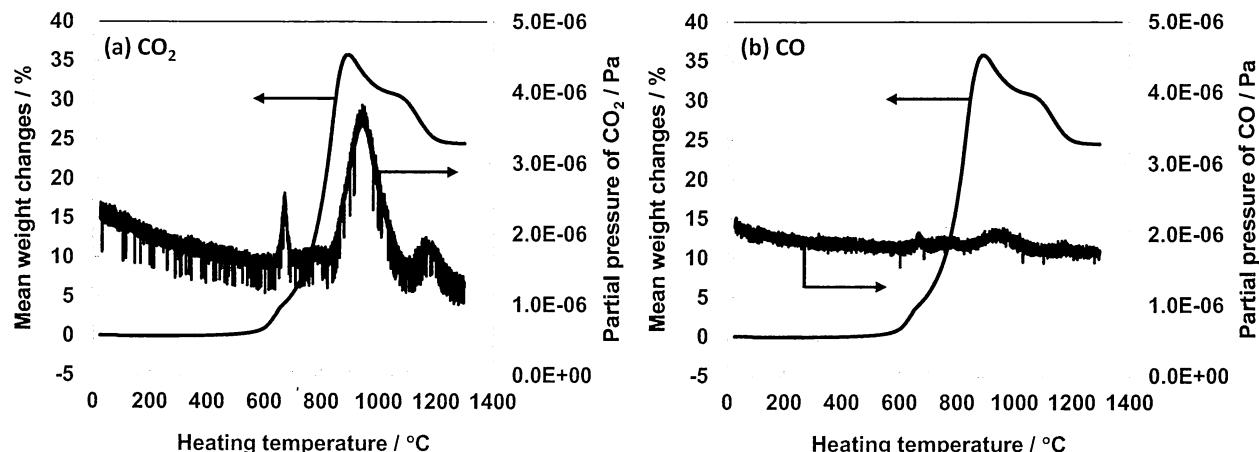


Fig.5 Thermo gravimetric and combustion gas analyses of (a) CO₂ and (b) CO from Al-Zr-C system particles synthesized by using ligneous carbon.

4 まとめ

新たな複合炭化物原料となるAl-Zr-C系粒子の合成を試みた。この合成に対する出発原料のうちのひとつである炭素源について評価した。本研究で得られた結果をつぎにまとめた。

- (1) Al-Zr-C系化合物の合成に使用する炭素源は、炭化した樹皮(木質炭素)のほかカーボンブラックの使用が可能である。
- (2) 本研究で合成されたAl-Zr-C系化合物の鉱物組成はZr₃Al₃C₅およびZr₂Al₃C₅である。
- (3) 炭素源に鱗状黒鉛を使用すると、鱗状黒鉛とAl-Zr-C系化合物のコンポジット粉体が得られる。

- (4) 木質炭素から合成された Al-Zr-C 系化合物の酸化挙動は、500°C 近傍で酸化が開始される。また、1100°Cまで炭素成分を保持したまま酸化反応が進行し、1300°Cまでに炭素成分が放出される。
- (5) Al-Zr-C 系化合物の酸化によって生成する ZrO₂は 1300°Cで単斜晶系で存在する。

文献

- 1) A. Yamaguchi: J. Tech. Assoc. Refract. Jpn., **30**, 282-286 (2010).
- 2) 山口明良：“炭素含有耐火物—原料から用途・課題までー”，岡山セラミックス技術振興財団, pp. 62, (2006).
- 3) Y. Hoshiyama and A. Yamaguchi: Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories 2011, 2-B2-17 (2011).
- 4) Shaowei Zhang and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Jpn., **103**, 235-239, (1995).
- 5) K. Inoue, A. Yamaguchi and S. Hashimoto: J. Ceram. Soc. Jpn., **110**, 1010-1015, (2002).
- 6) K. Inoue, S. Mori, and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Jpn., **111**, 126-132, (2003).
- 7) Jin-Seok Lee, Seo-Hoon Lee, T. Nishimura and H. Tanaka: J. Ceram. Soc. Jpn., **116**, 717-721, (2008).
- 8) O. Yamamoto, M. Ohtani and T. Sasamoto: J. Mater. Res., **17**, 774-778, (2002).
- 9) 星山泰宏: セラミックス岡山, **21-2**, 2-3, (2013).
- 10) U. Leela-Adisorn, S.-M. Choi, N. Tera, T. Takeuchi, S. Hashimoto, S. Honda, H. Awaji, K. Hayakawa and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Jpn., **113**, 188-190, (2005).
- 11) U. Leela-Adisorn and A. Yamaguchi: Key Engineering Materials, **280-283**, 1379-1384, (2005).
- 12) U. Leela-Adisorn, S.-M. Choi, N. Tera, T. Takeuchi, S. Hashimoto, S. Honda, H. Awaji, K. Hayakawa and A. Yamaguchi: Key Engineering Materials, **317-318**, 27-30, (2006).
- 13) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 山口明良: 第72回原料専門委員会報告集, 耐火物技術協会, pp. 75-81, (2012).
- 14) 日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック第2版”, pp. 1148, (2002).

要約

第73回原料専門委員会（平成25年9月27日開催）

Al-Zr-C系化合物の合成とその酸化挙動

一般財団法人 岡山セラミックス技術振興財団 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸

Synthesis of Al-Zr-C System Compounds and their Oxidation Behavior

Tomohiro NISHIKAWA, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

1 はじめに

新たな添加剤の構成を模索するために、アルミニウムとジルコニウムの複合炭化物に注目した。この炭化物は自身の酸化後もアルミナあるいはジルコニアへ変質するため、高温での使用環境にも耐えることができる。また化合物の結晶構造中のAl-CおよびZr-C結合は高いエネルギーをもち、機械的な強さが期待される構造材料として望ましい。Al-Zr-C系化合物の合成はいくつかの報告がある^{1,2)}。本報ではアルミニウム、ジルコニウムの各単体をもちい、炭素源に廃木材の樹皮を1000°Cで炭化処理した樹皮（以下、木質炭素と表記する）、カーボンブラックおよび鱗状黒鉛から合成を試みた。木質炭素から合成したAl-Zr-C系化合物の酸化挙動を調査した報告はなく、本研究はそのはじめての例である。

2 実験方法

アルミニウム、ジルコニウム、炭素の比が1:1:2のモル比で各単体原料を秤量し、乳鉢で混合した。混合物を黒鉛るつぼに装填してアルゴン雰囲気下、1700°C（昇温速度：10°C·min⁻¹）で5時間加熱した。炉を自然冷却して合成粉体を得た。合成粉体の解析はX線回折、電界放出型走査電子顕微鏡、真密度、熱重量示差熱分析をもちいた。熱重量示差熱分析で発生するガス種は、四重極型質量分析計で解析した。700°C、900°C、1000°C、1100°C、1300°Cの各温度での結晶相の同定は、それぞれの温度で試料を急冷してからX線回折を測定した。

3 結果および考察**3.1 Al-Zr-C系化合物の合成におよぼす炭素源の影響**

図1 (a), (b), (c) に各種炭素源をもちいて合成したAl-Zr-C系化合物のX線回折パターンをそれぞれ示す。(a), (b) からわかるように木質炭素とカーボンブラックをもちいることによって、回折ピークはこれらの複合炭化物に帰属された。 $Zr_3Al_3C_5$ および $Zr_2Al_3C_5$ が合成されたことがわかった。 $Zr_3Al_3C_5$ の $2\theta = 32.3^\circ$ の最強線と $Zr_2Al_3C_5$ の $2\theta = 33.5^\circ$ のそれを比較すると、前者の強度が高く、主相は $Zr_3Al_3C_5$ である。炭素源が木質およびカーボンブラックにかかわらず、主相は $Zr_3Al_3C_5$ であった。この合成は木質炭素をもちいて2回実施し、再現性を確かめた。一方、鱗状黒鉛をもちいると、 $2\theta = 26.5^\circ$ のピークが鋭く、鱗状黒鉛が残留することがわかった。ただし、 $Zr_3Al_3C_5$ および

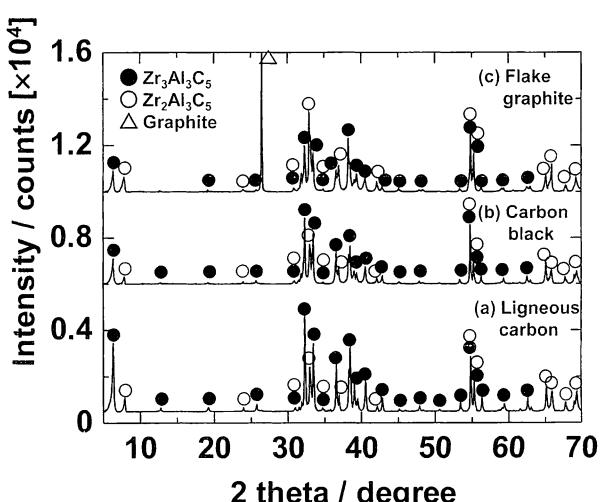


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al-Zr-C compounds from various carbons; (a) ligneous carbon, (b) carbon black and (c) flake graphite.

$Zr_2Al_3C_5$ は合成できた。炭素源にかかわらず、この2種類の複合炭化物を厳密に作り分けることは原料配合比の調整で可能である。

3・2 Al-Zr-C系化合物の酸化挙動

合成したAl-Zr-C系粒子の熱重量示差熱分析(TG-DTA)の結果を図2に示す。(a)の合成粒子は炭素源に木質炭素、(b)の合成粒子は炭素源にカーボンブラックを選択したものである。鱗状黒鉛から合成した粒子は炭素を残留するためTG-DTAの比較対象から除外した。図2において各過程をi→vで追跡した曲線は熱重量(TG)、I→Vで追跡した曲線は示差熱(DTA)曲線を表す。

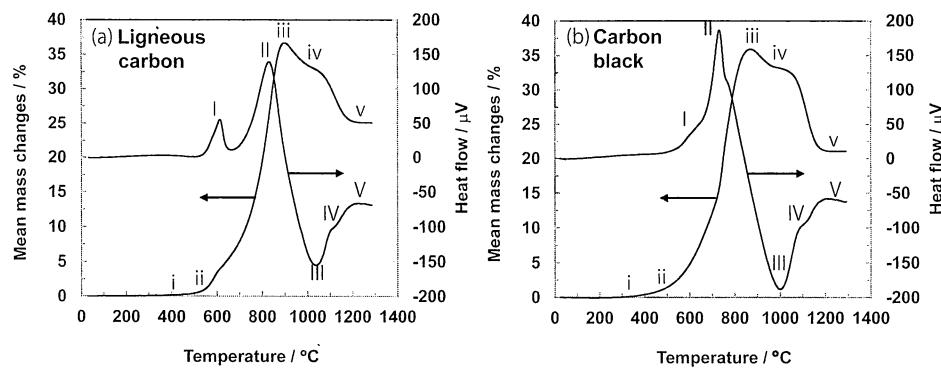


Fig. 2 Thermo gravimetric and differential thermal analyses of Al-Zr-C particles synthesized by using (a) ligneous carbon and (b) carbon black.

図2(a, b)のTG曲線に注目すると、極大点iiiにおける重量増加率は木質炭素で36.6%、カーボンブラックで35.9%であった。800°C付近でAl-Zr-C系化合物は完全に酸化されないことが示唆された。DTA曲線から主要なピークは発熱による酸化反応が進行していることと、ガス解析から900°C近傍まで炭素成分はなんらかの状態で保持されている可能性がある。酸化反応によって炭化物から酸化物へ変化する過程で相変化を起こしていると思われる。

4まとめ

新たな複合炭化物原料となるAl-Zr-C系粒子の合成を試みた。この合成に対する出発原料のうちのひとつである炭素源について評価した。本研究で得られた結果をつぎにまとめた。

- (1) Al-Zr-C系化合物の合成に使用する炭素源は、炭化した樹皮のほかカーボンブラックの使用が可能である。
- (2) 合成されたAl-Zr-C系化合物の組成は $Zr_3Al_3C_5$ および $Zr_2Al_3C_5$ である。
- (3) 炭素源に鱗状黒鉛を使用すると、鱗状黒鉛とAl-Zr-C系化合物のコンポジット粉体が得られる。
- (4) Al-Zr-C系化合物の酸化挙動は、500°C近傍で酸化が開始される。また、1100°Cまで炭素成分を保持したまま酸化反応が進行し、1300°Cまでに炭素成分を放出する。

文献

- 1) U. Leela-Adisorn, S.-M. Choi, N. Tera, T. Takeuchi, S. Hashimoto, S. Honda, H. Awaji, K. Hayakawa and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Jpn., 113, 188-190, (2005).
- 2) U. Leela-Adisorn and A. Yamaguchi : Key Engineering Materials, 280-283, 1379-1384, (2005).

(3) 酸素ガスおよび酸化物による Al_4SiC_4 の高温酸化挙動

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○西川智洋 星山泰宏 高長茂幸

Oxidation Behavior of Al_4SiC_4 in High Temperature through Gaseous Oxygen or MgO and Al_2O_3

Tomohiro NISHIKAWA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

1 緒言

アルミニウムとシリコンの複合炭化物のひとつである Al_4SiC_4 は、炭素含有耐火物の添加剤として炭素質の酸化防止や組織の緻密化に効果がある¹⁾。これらは Al_4SiC_4 の酸化によって発現する。 Al_4SiC_4 の酸化は二段階で起こる過程が報告されている²⁾。しかしながら、酸化物 (MgO や Al_2O_3) と共存したときの酸化挙動は検討されていない。本研究では不活性雰囲気、高温加圧下における MgO および Al_2O_3 によって起こる Al_4SiC_4 の酸化に注目した。一方、 Al_4SiC_4 の酸化反応の挙動を詳細に検討するために、昇温速度および酸素分圧の制御雰囲気の影響を調査した。

2 実験方法

Al_4SiC_4 は既報のとおりに合成し単相を得た³⁾。 Al_4SiC_4 ($d_{50}=10\mu\text{m}$) を MgO (99.9%, 240nm) あるいは Al_2O_3 (99.99%, 170nm) とそれぞれ体積比1:1で混合した。混合物を黒鉛治具に装填し、1500°C (昇温速度 $30^\circ\text{C min}^{-1}$)、30MPaの印加圧下、アルゴン気流中でパルス通電により加熱した。 Al_4SiC_4 粉体の酸化挙動への影響は熱重量示差熱分析をもちいて、つぎの2通りで実施した。まず、空気雰囲気で室温から1300°Cまでの範囲において昇温速度 ($10^\circ\text{C min}^{-1}$, 1°C min^{-1}) の差による影響を調査した。一方で、昇温速度を固定してキャリアガスのアルゴン中の酸素分圧の制御による影響を調査した。

3 結果および考察

図1に Al_4SiC_4 粉体の熱重量(TG)変化に対する昇温速度の影響を示す。(a), (b)を比較して昇温速度 1°C min^{-1} では1000°C以上の高温領域におけるTG曲線にI, II, IIIの3つの変曲点が明確に現れた。 Al_4SiC_4 の酸化挙動を酸化反応式による重量増加率から考察すると、I, II, IIIは Al_2O_3 と SiC が生成する部分酸化が段階的に進行し、III以降の過程で SiC が酸化して完全酸化が起こっていると考えられる。また、酸素分圧を制御したときの酸素ガスによる酸化挙動を検討する。一方、酸化物との反応性を微構造変化から検討した結果を報告し、気相酸素および酸化物中の酸素による Al_4SiC_4 の酸化過程を議論する。

文献

- 1) 山口明良：“炭素含有耐火物－原料から用途・課題まで－”，岡山セラミックス技術振興財団 (2006) pp. 62.
- 2) 山口明良：“炭素含有耐火物－原料から用途・課題まで－”，岡山セラミックス技術振興財団 (2006) pp. 72.
- 3) 西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 山口明良：第72回原料専門委員会報告集, 耐火物技術協会, (2012) pp. 75-81.

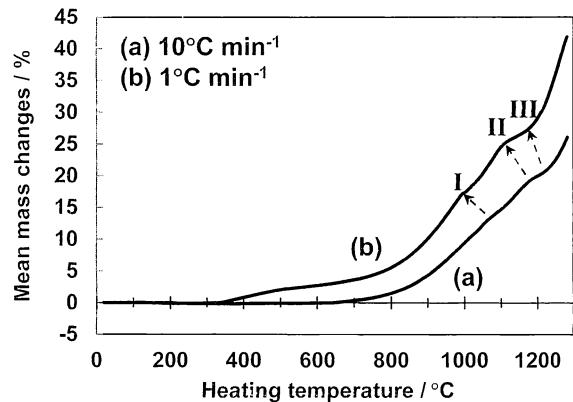


Fig. 1 Thermo-gravimetric curves of Al_4SiC_4 depending on temperature-programmed rates; (a) $10^\circ\text{C min}^{-1}$ and (b) 1°C min^{-1} .

概要

第27回年次学術講演会（平成26年4月22日～23日開催）

(4) スラグ浸潤に及ぼす窒化物の影響

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之 星山泰宏 高長茂幸

Influence of Nitride on Slag Penetration

Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

1 緒言

窒素含有耐火物は、酸素雰囲気下において高温に晒されると酸化して窒素ガスを放出する。放出された窒素はスラグに溶解し、スラグの粘性を高める。あるいは、窒化物そのものがスラグへ取り込まれ、粘性を高める可能性があり、侵入したスラグの粘性が増大して耐浸潤性の向上が期待される。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系れんが試料を用いて、耐火物へのスラグ浸潤と窒化物添加との関係について検討を行った。

2 実験方法

表1に作製した試料の配合割合を示す。窒化けい素含有量とスラグ浸潤との関係を調査するために、添加量を0～3 mass%に変化させた。試料は、表1の配合物を混練し、150MPaの1軸加圧により $25 \times 25 \times 60$ mmに成形した後、1500°C、3時間、窒化けい素粉末中で焼成した。焼成後の見かけ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。

浸潤試験はC/S=1.32 (CaO:42, SiO₂:32, Al₂O₃:26, Na₂O:ex.5 / mass%) の合成スラグを用いて、1500°Cで10分間加熱する方法で行った。また、窒化けい素は高温-酸化雰囲気において酸化するため、試料は試験開始まで室温で待機させた。

耐浸潤性の比較は、試験後試料の断面積をSEM-EDSで分析し、スラグ中にのみ含まれるCa成分の侵入深さで評価した。

3 結果および考察

表1に示すように、試料の見かけ気孔率は、窒化けい素添加量の増加に伴い、高くなる傾向が見られた。窒化けい素添加量の違いで見かけ気孔率に差が生じたが、無添加試料で24.6%，平均誤差が約1%程度であることから、全試料におけるスラグ浸潤におよぼす気孔率の影響は同程度であると判断した。

図1に各試料におけるスラグの浸潤深さを示す。窒化けい素を添加した試料はいずれも無添加試料と比較してスラグの浸潤深さが小さくなつた。また、窒化けい素の添加量を増加させることでもスラグの浸潤深さが小さくなつた。これらの結果より、 Al_2O_3 れんが試料へ窒化けい素を添加することで耐浸潤性が向上することがわかった。侵入したスラグが窒化けい素を取り込み、粘性が増加したことが推測される。

4 まとめ

Al_2O_3 れんが試料への窒化けい素添加は、侵入したスラグの粘性を増加させ、耐浸潤性を向上させた。

Table 1 Composition of Al_2O_3 samples and apparent porosity after heating

Sample	0-SN	0.5-SN	1-SN	3-SN
$\text{Al}_2\text{O}_3(<1 \text{ mm}) / \text{mass\%}$	60	60	60	60
$\text{Al}_2\text{O}_3(<75 \mu\text{m}) / \text{mass\%}$	30	30	30	30
$\text{Al}_2\text{O}_3(d_{50}=200\text{nm}) / \text{mass\%}$	10	10	10	10
$\text{Si}_3\text{N}_4 (d_{50}=550\text{nm}) / \text{mass\%}$		ex.0.5	ex.1	ex.3
0.2 mass%-CMC / mass%	ex.5	ex.5	ex.5	ex.5
Apparent porosity / %	24.6	23.6	24.0	25.2

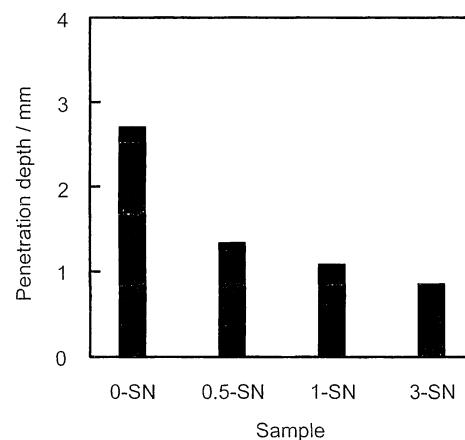


Fig. 1 Result of slag penetration test.

概要

第27回年次学術講演会（平成26年4月22日～23日開催）

(6) モールドパウダーの鋳型内伝熱特性の検討(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○中谷枝里香 武内修治 星山泰宏 高長茂幸
品川リフラクトリーズ株 小形裕文 鈴木貴之**Heat Transfer Characteristics of Mold Powder in Continuous Casting Mold**

Erika NAKATANI, Shuji TAKEUCHI, Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA, Hirofumi OGATA and Takayuki SUZUKI

I 緒言

モールドパウダーは、スラグフィルム中の結晶化により鋳片からモールドへの熱伝達を制御し、鋳片品質向上や鋳造の高速化を可能にすると考えられている。しかしフィルムを介した鋳片-モールド間の伝熱機構は十分に解明されておらず、モールドパウダーの結晶化がどのように寄与するのかは明確になっていない。本研究では、レーザーフラッシュ法によってパウダーフィルムの熱拡散率を測定し、鋳型内伝熱に影響すると考えられる要因を調査した。

2 実験方法

1400°Cで溶融後10分間保持したパウダースラグを鋳型に流し、残留応力を除去するため500°Cで30分間アニーリングした。これを所定サイズに加工したガラス質サンプルと、さらに750°Cで1時間熱処理し結晶化させた結晶質サンプルについて、各温度での熱拡散率を測定した。また、結晶析出時の収縮によりスラグフィルム表面に生じる凹凸を模擬的に再現し評価するため、2層測定を行った。これらの評価には組成の異なる2種のパウダーを用いた。

3 結果

熱拡散率は組成に関わらずガラス質より結晶質の方が高くなり、結晶質同士の比較では低温側（室温～400°C）でSample 2がSample 1より高く、500°C以上ではほぼ同等の値を示した（図1）。Sample 1はCuspidine、Sample 2はGehleniteが晶出し、組織が異なるため熱拡散率に差が生じたと考えられる。

また2層測定の結果、表面粗度が大きくなるほど熱拡散率は小さくなると言える（図2）。粗度1μmではガラス質より結晶質の方が高いが、結晶質の粗度が大きくなると粗度1μmのガラス質と同等程度に下がることが確認できた。

4 まとめ

ガラス質と結晶質の比較では結晶質の方が熱拡散率が高く、実機での一般的な結晶化促進による低拔熱化とは逆の位置づけとなった。しかし表面粗度を考慮すると、ガラス質と粗度の大きい結晶質の熱拡散率は同等となることから、結晶化によりフィルム表面に生じる凹凸が熱拡散率を下げたと言え、鋳型内伝熱に大きく寄与していると考える。

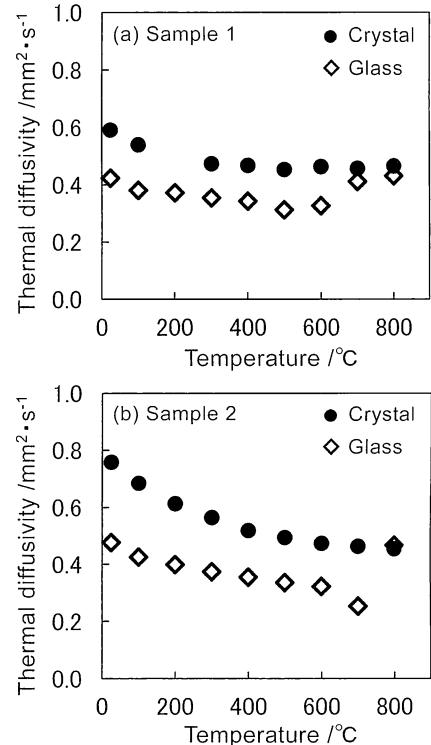


Fig. 1 Thermal diffusivity measurements of crystalline and glassy samples:
(a) Sample 1 and (b) Sample 2.

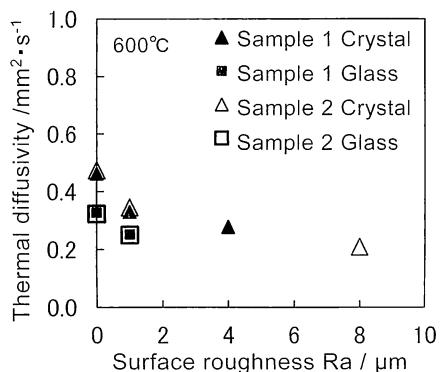


Fig. 2 Relationship between thermal diffusivity and surface roughness at 600°C.

概要

第27回年次学術講演会（平成26年4月22日～23日開催）

(28) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質の高温における緻密化

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○星山泰宏 高長茂幸

Densification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ Material at High Temperature

Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

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系において比較的安定な化合物 Al_4SiC_4 に注目している。これまでの検討から、炭素含有耐火物に Al_4SiC_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わかっている^{1,2)}。本研究では、この緻密化効果³⁾をより積極的に活用することを考え、 Al_4SiC_4 を多く含有させた材質を考案し、緻密な耐火物組織を形成させる手法について検討を行った。

2 実験方法

高温で Al_4SiC_4 の反応が進行した際に緻密な組織が形成されることを意図し、マトリックスの大部分が Al_4SiC_4 と黒鉛から成る構成を考案した。表1の配合物を混練して150MPaで成形後、250°Cで加熱してフェノール樹脂を硬化させ、供試試料とした。作製した試料を炭素粉末中で焼成して Al_4SiC_4 の反応を進行させ、鉱物組成および微構造をXRD、SEM-EDSを用いて解析した。

3 結果

図1に焼成後の見掛け気孔率を示す。1200°C以上で気孔率が低下しており、 Al_4SiC_4 とCOガスとの反応による緻密化が進行している。特に、実炉使用を模擬した20hの長時間焼成後では温度の上昇とともに気孔率が直線的に低下して1500°Cでは4%以下に達しており、高温下において緻密な組織が形成されることがわかった。

図2に1500°C-20h焼成後の試料についてマトリックスの微構造をSEM観察した結果を示す。焼成前に空隙であった箇所は反応生成物によって密に充填されており、写真に見られるように1μm以下の微小な鱗片状粒子が折り重なったように見える箇所と、その周辺には数μmの緻密な粒子とが密着するように交互に分布している様子が観察された。EDS分析の結果、前者はSiCとCとが共存している結果が得られ、 Al_4SiC_4 粒子が存在していた箇所からAl成分が蒸発して周辺に揮散することで形成されたものと推測された。

3 まとめ

Al_4SiC_4 を多く含有させた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質は高温下で緻密な耐火物組織を形成する。形成された組織は、微小な鱗片状粒子が折り重なった箇所と緻密な粒子とが密着して交互に分布する特異な微構造を示す。

文献

- 1) 星山泰宏、隠明寺準治、山口明良：耐火物、60 [10] 540-548 (2008).
- 2) 星山泰宏、山口明良、隠明寺準治：耐火物、61 [6] 290-294 (2009).
- 3) 星山泰宏、山口明良、隠明寺準治：耐火物、61 [10] 548-555 (2009).

Table 1 Composition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ sample

		(mass%)
Fused alumina	-1mm	60
Al_4SiC_4	-20μm	25
Flake graphite	-150μm	15
Phenol resin (novolak)	ex.4	
Hexamethylenetetramine	ex.0.4	

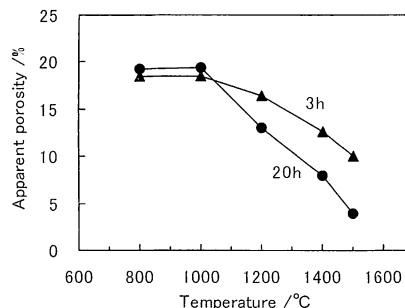


Fig. 1 Apparent porosity of samples after heating.



Fig. 2 SEM image of sample after heating at 1500°C for 20h.

(29) MgB₂の合成と特性

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○田中博章 星山泰宏 高長茂幸

Synthesis and Properties of MgB₂

Hiroaki TANAKA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

1 緒言

MgO-Cれんがの特性改善としてMgやB₄CなどのB系化合物の添加効果が報告されている。しかし、MgとBの化合物である硼化マグネシウムの添加挙動は明らかにされていない。本研究ではMgB₂の合成とその特性を検討した。

2 実験方法

出発原料として市販試薬のMgと各種B源 (B₄C, B, B₂O₃) を用いた。B₄CをMgで還元してMgB₂が生成される理論組成比 (表1中の配合2) で混合した試料を、管状炉を用いてAr流中、800～1100°Cで熱処理した。また、組成比を変えた試料 (表1中の配合^{1,3)}も同様に熱処理した。熱処理後、粉碎し、XRDとTGの測定を実施した。

3 実験結果

配合2を800～1100°Cで熱処理した後のXRD測定結果を図1に示す。いずれの温度でもMgB₂の合成が確認された。MgB₂のピーク強度は1000°Cまでは温度が高くなるにつれて大きくなかった。800°Cでは未反応のMgが観測された。1100°CではMgB₂と同時にMgB₄の合成が観測された。

組成比を変えた試料の1000°C熱処理後のXRD測定結果を図2に示す。理論組成比の配合2でも未反応B₄Cの痕跡が観測された。理論組成比よりMg過剰の配合3になると未反応物の残存は認められなくなった。

合成したMgB₂の大気中におけるTGは80～100%程度の重量増加が認められた。

4 まとめ

MgとB₄Cとの反応によるMgB₂の合成を確認した。合成したMgB₂のTG挙動より、MgO-Cれんがの耐酸化性効果が期待できる。今後、MgO-Cれんがに添加し、特性への影響を調査したい。

文献

- 1) 波多江栄一郎, 駿河俊博, 保木井利之, 浅野敬輔, 大塚健二: 耐火物, 53 [2] 74-75 (2001).
- 2) 駿河俊博: 耐火物, 46 [5] 269-276 (1994).

Table 1 Composition of mixtures / mass%

	1	2	3
Mg	40	46.8	50
B ₄ C	60	53.2	50

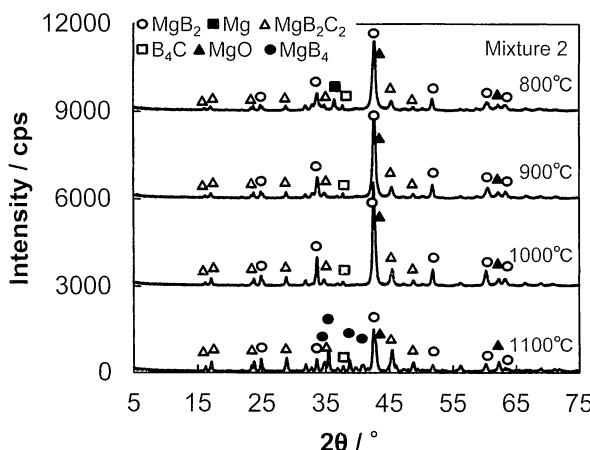


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mixture 2 after heating.

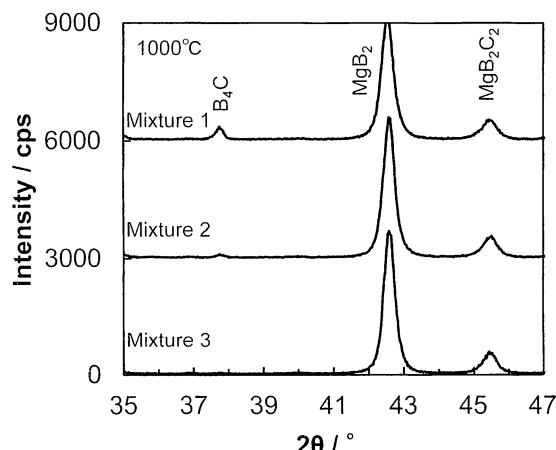


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of different mixtures after heating at 1000°C.

合成 MgB₂ の CO 雰囲気下での高温反応挙動

(一財)岡山セラミックス技術振興財団 ○田中博章, 星山泰宏, 高長茂幸

Reaction Behavior of Synthesized MgB₂ in CO Atmosphere at High Temperature

Hiroaki TANAKA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

1. 緒言

MgO-C 煉瓦の特性改善として Mg や B₄C の添加が報告されている^{1), 2)}。Mg は蒸気圧が高く、酸素親和力が高いため、酸素分圧の高い稼働面側で酸化析出して緻密層を形成することが知られている。B₄C は煉瓦組織内で B₄C+6CO=2B₂O₃+7C の反応のようにガラス相の形成とカーボンの析出によって炭素の酸化防止となることが知られている。しかし、Mg と B の中間化合物である MgB₂については挙動が明らかにされていない。そこで、原料として安定供給可能で比較的安価な Mg と B₄C を出発原料として MgB₂を合成し、その酸化挙動を調査した。

前報で MgB₂の合成の検討と空気中での酸化特性を評価した⁴⁾。本報では CO 雰囲気下での高温挙動を調査し、Mg や B₄C と比較検討する。

2. 実験方法

出発原料として市販試薬の B₄C(純度 99%, 平均粒径 0.5 μm)と Mg(純度 99%, 粒度 180 μm 以下)を用いた。表 1 に示す配合で混合し、管状炉を用いて Ar 気流中 1000°Cで熱処理して MgB₂を合成した(以降、本報告では<合成 MB>と表記する)⁴⁾。<合成 MB>の X 線回折図形を図 1 に示す。<合成 MB>は主相が MgB₂であり、副相として MgB₂C₂があり、未反応 B₄C の痕跡と思われるピークがわずかに認められる⁴⁾。

Table 1. Composition of mixtures / mass%

Mg	46.8
B ₄ C	53.2

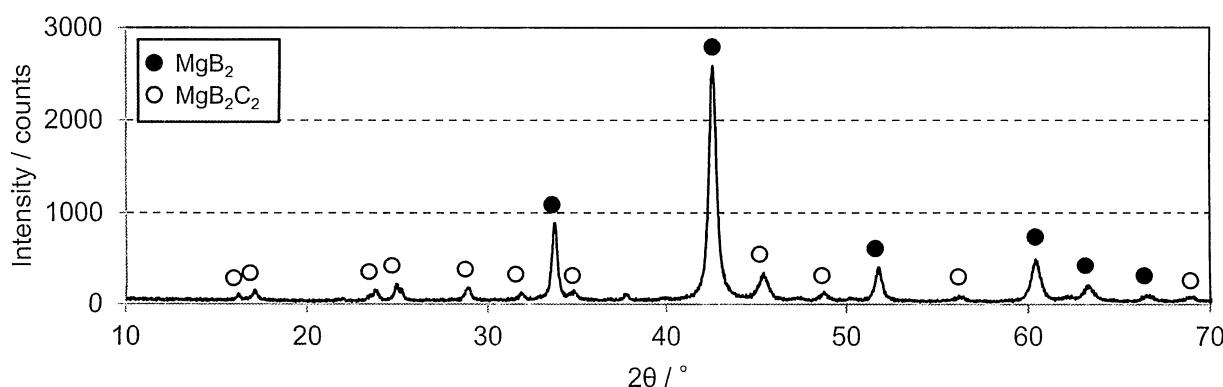
Fig. 1. XRD pattern of synthesized MgB₂.

Table 2. Composition of sample / mass %

Synthesized MgB ₂	2~0.3mm	30
Flake graphite 99%	-100 μm	70
Phenolic resin		ex. 3
Hexamethylenetetramine		ex. 0.3

CO 雰囲気下での<合成 MB>の反応挙動を確認するために鱗片状黒鉛と組み合わせたモデル試料を作成して加熱し、結晶相変化、組織変化を確認した。<合成 MB>を表 2 に示す割合で混合し、一軸加圧、150 MPa で成形した。成形体を 250 °C で 5 h 加熱し、試験試料とした。試料は直径 12 mm、厚み 7 mm 程度、重量が 1.5 g 程度の円柱形状とした。

蓋付きのアルミナ製るつぼを使用して、試料をカーボンブリーズ中に埋設し、800~1500 °C の所定の温度で各 5 h 加熱した。加熱後、粉碎し、粉末 X 線回折測定を実施した。粉末 X 線回折の測定条件は、反応生成物の回折ピークを明瞭にするため、走査速度は 1° · min⁻¹ とした。また、加熱後の元素分布を確認するため、SEM/EDX で観察した。

3. 結果

試料を 800~1500 °C の所定の温度で加熱した後の X 線回折図形を図 2 に示す。また、図 3 に各結晶相の回折強度を加熱温度に対してプロットした。なお、回折強度は他の結晶相と重複しない 2θ 角度(MgB₂ : 33.6°, MgB₂C₂ : 45.4°, MgO : 62.2°, MgB₄ : 35.4°, B₄C : 37.8°, 2MgO · B₂O₃ : 19.8°, 3MgO · B₂O₃ : 33.5°) のピークから採取した。

MgB₂ は 800 °C ですでに減少が始まっており、800~1000 °C の間で温度上昇とともに急速に減少し、1100 °C 以上で完全に消失した。MgB₄ は MgB₂ の減少に伴って 900 °C を越えて生成し、1000 °C で生成量が最大であり、1100 °C で減少し、1200 °C 以上では消失した。MgO は MgB₂ の減少が始まる 800 °C から生成し始め、MgB₂, MgB₄, MgB₂C₂ の減少・消失が認められる 800~1300 °C の間で温度が高くなるほど生成量が多くなり、1300~1500 °C の間では温度が高くなるほど減少した。MgO が減少し始める 1400 °C 以上で 2MgO · B₂O₃ と 3MgO · B₂O₃ が生成し、2MgO · B₂O₃ は 1500 °C で生成量が多くなった。

MgB₂C₂ は MgB₂, MgB₄ と共に存している間は安定して存在し、MgB₄ 消失後の 1300 °C で消失した。B₄C は MgB₂C₂ が消失した 1300 °C で生成し、加熱温度が高くなるほど生成量が多くなった。

図 4 に加熱前(250 °C 加熱後), 1400 °C 加熱後の試料の SEM/EDX 写真を示す。1400 °C 加熱後、多くの MgO が<合成 MB>粒子内に分布し、一部が<合成 MB>粒子、グラファイト粒子間隙に沿って蒸発・酸化凝縮している様子が観察された。また、加熱前に認められなかつた<合成 MB>粒子内に凝縮した C が 1400 °C 加熱後に検出された。

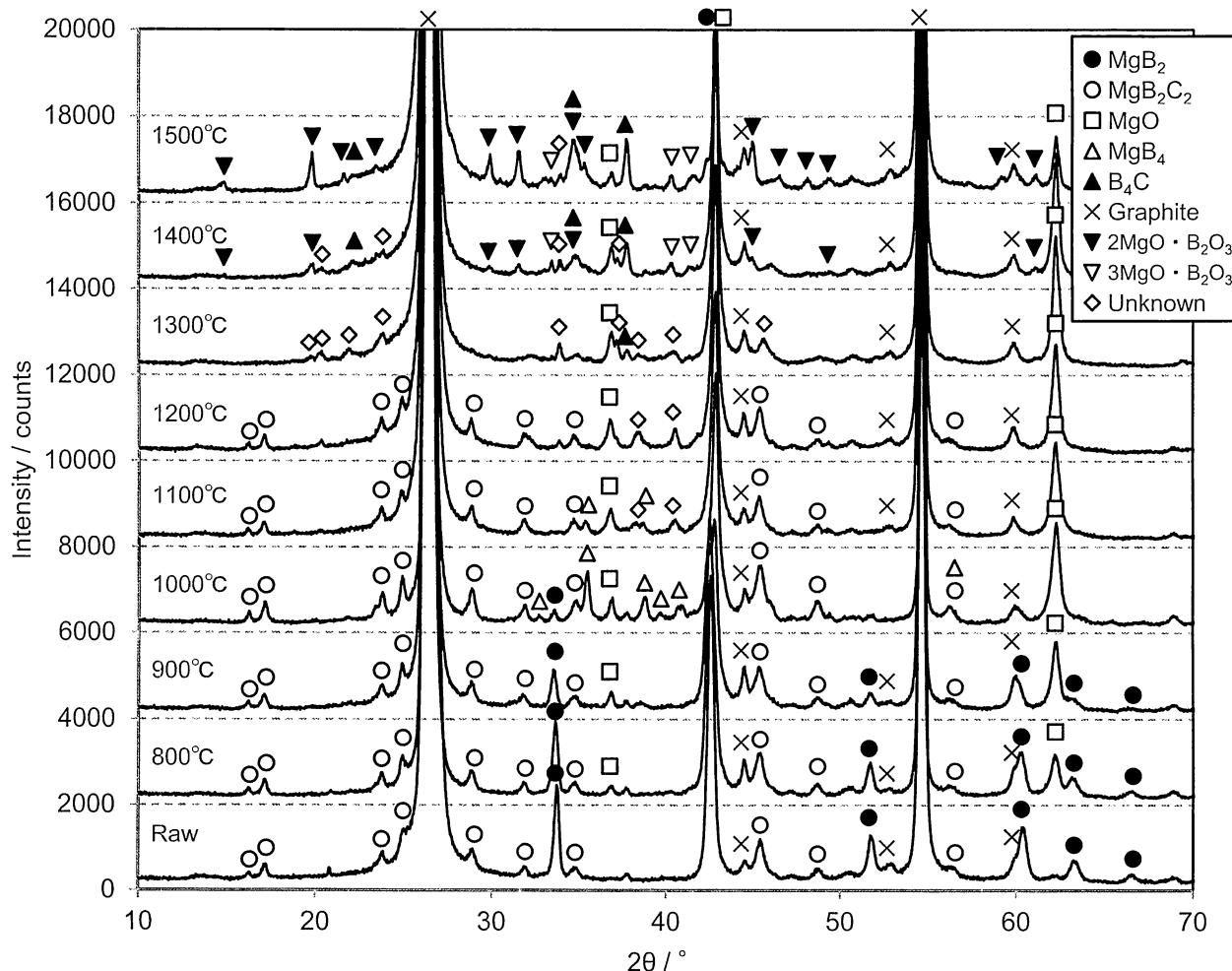


Fig. 2. XRD patterns of samples before and after heating.

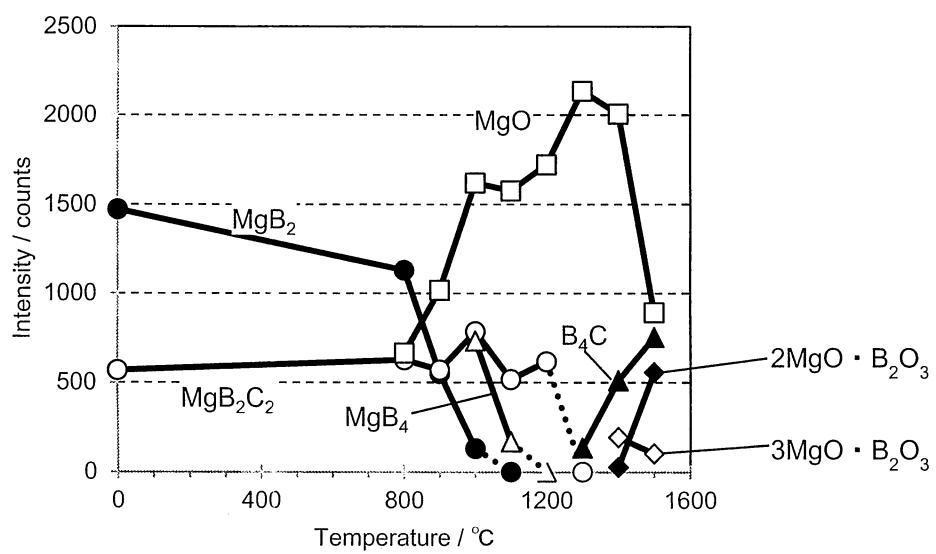
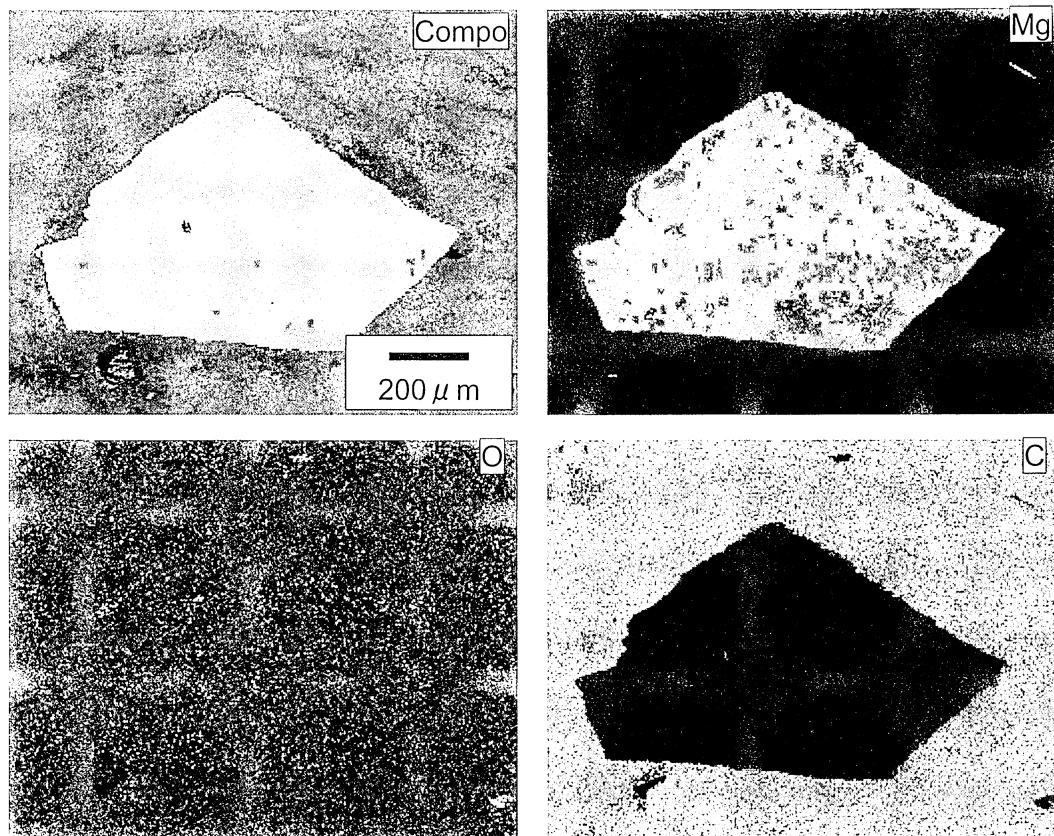
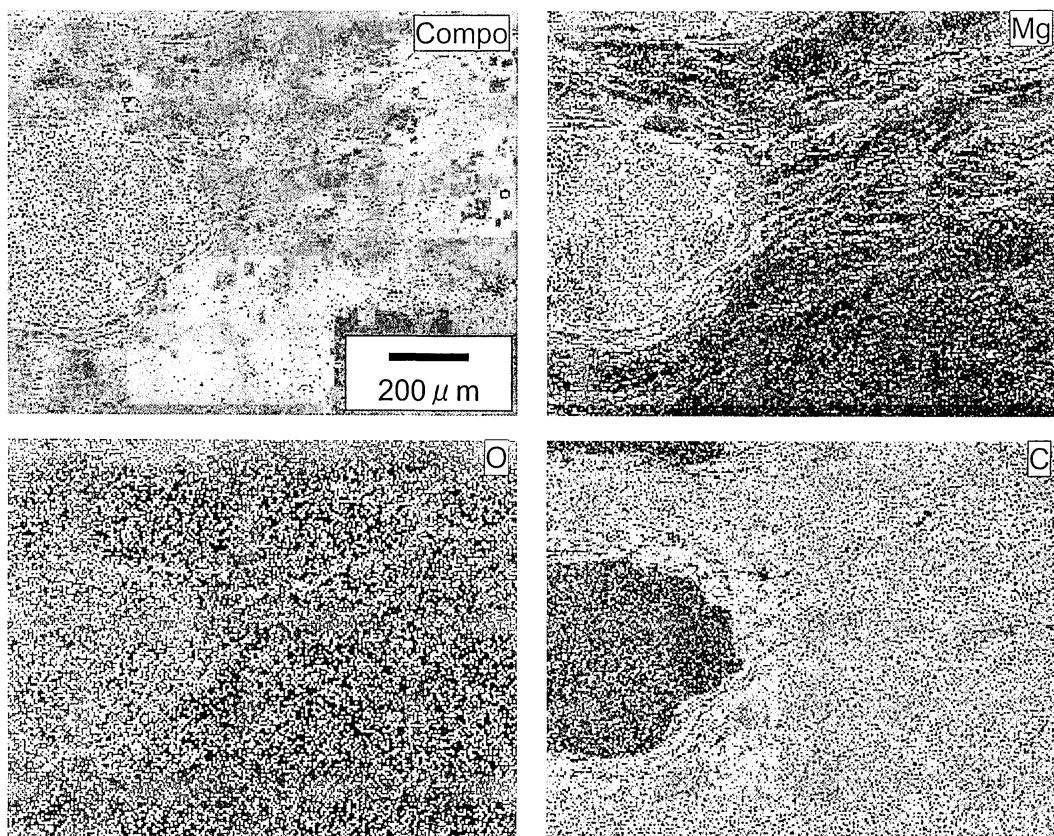


Fig. 3. Changes of XRD intensities of heated samples at different temperatures.



a) Before heating.



b) After heating at 1400°C.

Fig. 4. SEM/EDX images.

4. 考察

<合成 MB>の CO 雰囲気下での高温反応挙動を明らかにするため、以下に、熱力学データ³⁾を用いて相平衡的な解釈を試みる。

実験結果を整理すると Mg と B の化合物は低温から①(MgB₂, MgO)→②(MgB₂, MgB₄, MgO)→③(MgB₄, MgO)→④(MgO)→⑤(B₄C, MgO, B₂O₃)のように変化していた。ここで①の段階の B の形態として B₂O₃の非晶質状態を想定する。⑤の段階の B₂O₃は MgO·B₂O₃系複合化合物として検出された。この変化を相平衡的に移行すると解釈することで以下(1)～(3)式の反応が考えられる。(1)～(3)式の CO 平衡分圧を図 5 に示す。CO 平衡分圧を示す境界線より上側の領域では反応が右方向に進むことを示し、境界線で囲まれた範囲は共存関係を示している。

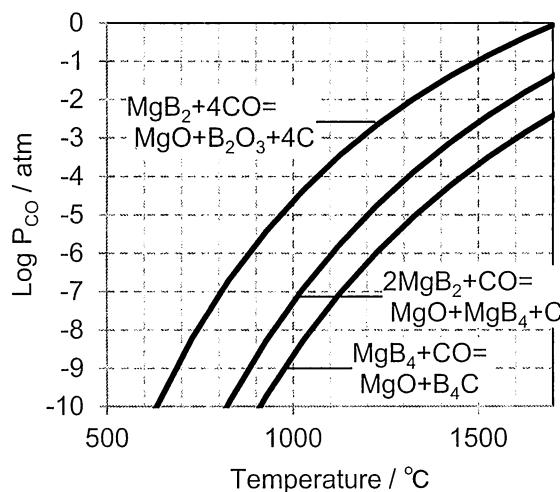
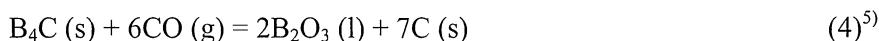


Fig. 5. Equilibrium partial pressure of CO gas.

加熱前の試料の気孔中は大気雰囲気であるので酸素分圧 0.2 atm, 窒素分圧 0.8 atm である。加熱中にカーボンが $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ の反応式のように酸化するので、大気圧(1 atm)下では $\text{P}_{\text{CO}} = 0.33 \text{ atm}$ (33 kPa)と想定していた。しかし、1000～1200°Cで MgB₂ と MgB₄ が共存していたという実験結果を踏まえると図 5 から CO 分圧は想定よりも非常に低く、 $\text{P}_{\text{CO}} \approx 10^{-5} \text{ atm}$ となっていたと考えられる。 $\text{P}_{\text{CO}} \approx 10^{-5} \text{ atm}$ と仮定すると 1000°Cまでは(1)式が優先的に進行し、1000～1200°Cの間では(2)式が優先的に進行すると理解できる。この解釈では 1200～1300°Cで MgB₄ と B₄C が共存することになるが実験結果は異なっていた。MgB₂ 及びその生成物 MgB₄ が消失した結果、相平衡的な均衡が崩れ、想定した相平衡状態とは異なる系に移行したためと考えられる。

図 6 に(4)式の反応に従って B₄C が酸化するときの CO 平衡分圧を示す。先ほどと同様に、境界線より上側の領域では反応が右方向に進むことを示している。



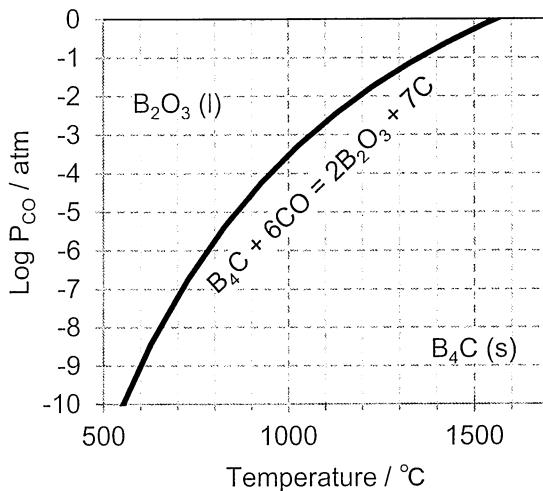
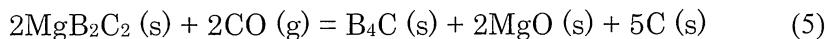


Fig. 6. Equilibrium partial pressure of CO gas.

図6より高温域を中心としたCO平衡分圧の境界線より下の領域では(4)式左辺への進行の可能性を示唆している。MgB₂C₂の熱力学データが不足しているため妥当性を検討できないが、実験結果からは(5)式の成立も可能と考えられる。ここでは1300°C以上で生成するB₄Cを生成する物質の候補としてMgB₂C₂、MgB₄、B₂O₃を挙げるに留めたい。



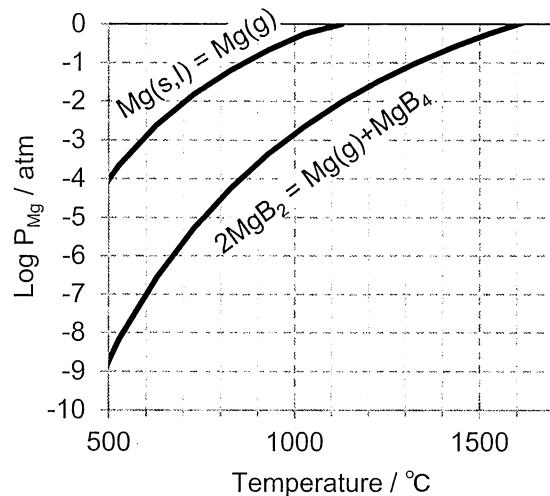
ただ、高温度域でのB₄C生成に関しては一般的に煉瓦に添加されるB₄Cは微量であり、低温度域で(4)式が完了してしまい、高温度域までB₄Cを維持していないので、新たな機能付与の希望もあると考えている。

MgとMgB₂の比較をする。金属Mgは融点650°C、沸点1093°Cに対してMgB₂は溶融せず、1545°Cで分解するという物理特性を有している⁶⁾。図4より<合成MB>においてもMg蒸気の揮散と粒子外での酸化析出が観察された。Mg蒸気の生成を比較検討する。不活性雰囲気下でのMgの蒸発及び、MgB₂の分解反応を(6)、(7)式に示す。(6)、(7)式により発生するMg(g)蒸気圧を図7に示す。



金属Mgの蒸気圧に比べてMgB₂の分解に伴う蒸気圧は低い。金属Mgに比べてより高温域までMgの揮散が進行する特徴のあることがわかる。また、金属Mgと<合成MB>の蒸発を比較するためにAr気流中1000°Cで1h加熱して重量減少率を比較したところ、<合成MB>:+2.9%，金属Mg:-89.1%であり、明確な差が認められた。

煉瓦の特性改善にMg、Al-Mgが添加されているが、欠点としてMg蒸気が煉瓦外に飛散してしまうことがあるが、<合成MB>はこの種の不安を相当軽減できるものと考えられる。

**Fig. 7. Magnesium vapor pressure.**

5. まとめ

合成 MB をカーボンブリーズ中で加熱し、CO 雰囲気下での高温反応を検討した結果、以下の知見を得た。

- MgB₂は 800°C以下から酸化が始まり MgO を生成し、1100°Cで消失する。
- MgB₂は 900°Cを越えると MgB₄を生成し、温度が高くなると減少し、1200°Cで消失する。
- 副相 MgB₂C₂は MgB₂ もしくは MgB₄と共に存在する間は安定に存在し、MgB₂ 及び MgB₄が消失すると MgB₂C₂も酸化消失する。
- 1200°Cを越えると B₄C が生成し、温度が高くなるにつれて生成量は増大する。生成起源は MgB₂C₂, MgB₄, B₂O₃のいずれか。
- 酸化物 B₂O₃の挙動が一部不明であったが、1300°Cを越えると MgO との化合物 2MgO · B₂O₃, 3MgO · B₂O₃の生成を確認した。

文献

- 1) 波多江栄一郎, 駿河俊博, 保木井利之, 浅野敬輔, 大塚健二:耐火物, 53 [2] 74-75 (2001).
- 2) 駿河俊博:耐火物, 46 [5] 296-276 (1994).
- 3) Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No. 9, NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition
- 4) 田中博章, 星山泰宏, 高長茂幸:耐火物, 66 [3] 157 (2014).
- 5) 耐火物技術協会講座委員会, 山口明良:すぐ使える熱力学 pp67-70
- 6) Zi-Kui Lui, D. G. Schlom, Qi Li, X. X. Xi : Applied Physics Letters , 78 [23] 3678-3680 (2001).

Al₄SiC₄の酸化反応とその機構

(一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団) ○西川智洋・前田朋之・星山泰宏・高長茂幸

Oxidation Reaction and its mechanism of Al₄SiC₄ / Tomohiro NISHIKAWA, Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA, (Okayama Ceramics Research Foundation) / Thermo-gravimetric analyses of Al₄SiC₄ which were heated at 873, 1073, 1273 and 1473 K in air flow during 12 hours, were performed. Heatings at 873 K, 1073 K and 1273 K were changed a rate of oxidation reaction of Al₄SiC₄ linearly. This showed an appearance of an oxidation resistivity of Al₄SiC₄ until 1273 K. These results suggested that an oxidation of Al₄SiC₄ until 1273 K corresponded to the Jander's diffusion-controlling reaction model. A formation of SiC through oxidation processes of Al₄SiC₄ is probable even in air flow.

問合先 : nishikaw@optic.or.jp

【緒言】

アルミニウムとケイ素の複合炭化物のひとつである Al₄SiC₄ は比較的合成が容易な化合物である。Al₄SiC₄ の融点は 2353 K であり、抵抗発熱体など高温材料への応用が見込まれる。また機能性セラミックスとしても展開可能な化合物であるが、調査は十分に行われていない。前述のような応用を目指す上で、Al₄SiC₄ の酸化特性を評価しておくことは重要である。Al₄SiC₄ の完全酸化反応は Al₂O₃ のほかに SiO₂ あるいはムライトを生成する。このうち SiO₂ やムライトは酸化雰囲気で高い酸化保護膜となることが知られているが、保護膜の形成による酸化形態の違い（保護酸化あるいは継続酸化）で大きく異なる。本研究は Al₄SiC₄ の酸化過程において保護膜が形成されるか、空気雰囲気による Al₄SiC₄ の酸化反応の速度を評価すること目的とした。

【実験方法】

既報¹⁾に則って合成して $d_{50}=10 \mu\text{m}$ に粒度調整した Al₄SiC₄ 粉体をもちいた。酸化反応の解析は熱重量分析 (EXSTAR TG/DTA6000, Seiko Instruments Inc.) をもちいて行った。200 ml min⁻¹ の空気を流通させながら 10 K min⁻¹ で 873 K, 1073 K, 1273 K および 1473 K までそれぞれ加熱させて、各最高温度で 12 時間保持した。

【結果と考察】

各所定温度に到達後から 12 時間保持したときの熱重量変化率を Fig. 1 にまとめて示す。1473 K で保持したとき、300 分を超えると重量変化率は 40.8% (完全酸化による理論重量増加率 43.5%) で一定となった。1273 K では、保持 30 分までに急激な重量増加を示し、その後徐々に増加した。1073 K では、1273 K と同様の重量増加を示したが、12 時間後の重量増加率は 11.2% と低かった。873 K 保持では大きな重量増加は起こらず、最大 1.86% であった。これらの結果から 873~1473 K までの Al₄SiC₄ 粉体の耐酸化性が明らかになった。

つぎに Fig. 1 で得られた熱重量変化量から酸化反応の各保持温度における反応率 α を求めた。Fig. 2 に示した界面律速型反応および拡散律速型反応それぞれの反応速度論モデル式を

もちいて 1273 K における固相反応を評価した。Fig. 2 (a) は保持 30 分まで線形のみ近似できるが、(b) では保持 720 分まですべて線形に近似できる。以上のことから Al₄SiC₄ の酸化反応は酸素の拡散が律速と考えられる。この現象は Al₄SiC₄ の表面保護層の形成によると予測される。

1) 西川智洋、前田朋之、星山泰宏、山口明良; 耐火物, 2012, 64, 542-543.

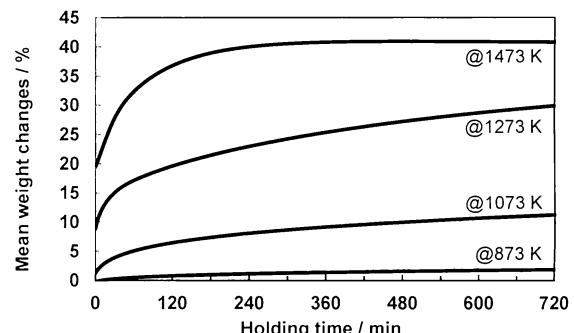


Fig. 1 Weight changes of Al₄SiC₄ for 12 hours at various heating temperatures; 873 K, 1073 K, 1273 K and 1473 K.

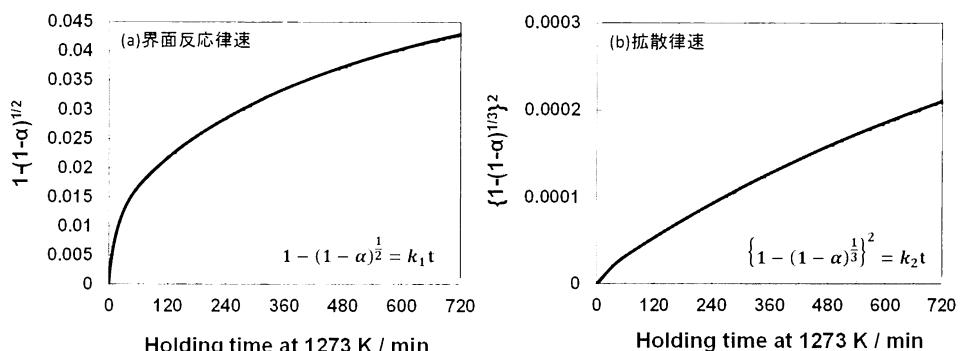


Fig. 2 Reaction kinetics models for an oxidation reaction of Al₄SiC₄ powder at 1273 K; (a) a boundary-controlling reaction and (b) a diffusion-controlling reaction.

2Q21

CaCl₂ 添加により結晶化させた木質炭素のラマン解析

(一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団) ○前田朋之・西川智洋・星山泰宏・高長茂幸、
(信州大学) 村上泰、(株式会社日立テクノロジーズ) 松田元

Raman analysis of the crystallized wood carbon by addition of CaCl₂ / T.Maeda, T.Nishikawa, Y.Hoshiyama, S.Takanaga
(Okayama ceramics research foundation), Y.Murakami (shinshu Univ.), G.Matsuda (Hitachi High-Technologies Corporation) / A CaCl₂ solution was infiltrated into a bark, and carbonized at 1273 K in carbon powder. The carbonized CaCl₂-bark systems heated at 1773-2073 K for 12 h in an Ar. The heated wood-carbons were analyzed by XRD and Raman spectrum. All the sample observed sharp peak on 2θ=26.5° in XRD chart, and observed peaks on 1580 and 1350 cm⁻¹ in Raman spectra. In this study, we found that the crystallized wood-carbons by addition of CaCl₂ were graphite including many defect.

問合先 : tmaeda@optic.or.jp

【緒言】活性炭などの非晶質炭素は、大きな比表面積を示すことから電極材料に、鱗状黒鉛の様な結晶質炭素は高い成形性を示すことから製鋼用耐火物などの高温材料に応用されている。幅広い分野で応用可能な炭素は、その大部分を海外から輸入しているが、岡山県真庭市ではバイオマス資源となる木質産業廃棄物が大量に発生しており、これらを炭素材料の資源として応用可能であるならば、国内で炭素原料を容易に得ることができる。

熱処理した木材(木質炭素とする)は難黒鉛化性炭素であり、高比表面積の非晶質炭素は得やすいが、結晶質炭素を得るには 2773 K 以上の超高温熱処理が必要となり、実用化においてコストが問題となる場合がある。難黒鉛化性炭素の低温結晶化については、様々な試みがされており、中でも Fe などの金属添加による手法では、1273 K から黒鉛が得られる。金属添加では炭素の低温結晶化が可能であるが、添加剤の除去に酸が使用されるため、黒鉛が酸性を示すことや、添加剤の完全除去が難しい問題がある。

本研究に関して、木質産業廃棄物から黒鉛を得る方法を模索した結果、Ca 成分共存下では、1673 K から結晶化が始まり、長時間の熱処理で高純度の炭素を得られることをこれまで明らかにした¹⁾。本報は、結晶化させた木質炭素の構造解析を行った結果を報告する。

【実験方法】乾燥した樹皮に 0.14-5.44 mol·L⁻¹-CaCl₂ 水溶液を含浸した。含浸後の試料を室温で 24 h 乾燥し、更に 373 K で 24 h 乾燥した。乾燥後の試料を 1273 K、炭素粉末中で加熱して炭化させた。炭化後の試料は 1773-2073 K、12 h、Ar 中で熱処理を行った。

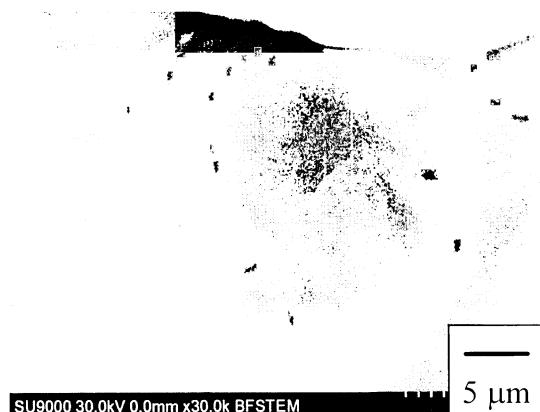
熱処理後の結晶化の促進度合いを評価するために、粉末 X 線回折法(CuKα線)を用いて、40 kV、30 mA、0.2 °·min⁻¹ の条件で測定した。また、結晶化した炭素の構造は STEM 観察および顕微ラマンにより解析した。

【結果】X 線回折パターンにおいて、すべての木質炭素において鋭いピークが 2θ=26.5°、プロードな回折が 2θ=15-30°にそれぞれ観察された。これより CaCl₂ 添加による炭素の結晶化は部分的に起こっていると考えられる。

Fig.1 に STEM 像を示す。STEM 像より、30 μm の結晶化した木質炭素と、3 nm の非結晶の木質炭素が混在していることが観察され、X 線回折パターンの結果と一致した。また、結晶化した木質炭素の粒子は非結晶の木質系炭素と比較して 10000 倍大きいことから、CaCl₂ 添加による炭素の結晶化は固溶-再析出機構である可能性が高いと思われる。

Fig.2 に顕微ラマンによる熱処理後の木質炭素の解析結果を示す。すべての木質炭素で、グラファイトの結晶構造に起因する G バンド(1580 cm⁻¹)とグラファイト構造の欠陥に由来する D バンド(1350 cm⁻¹)が検出された。これより、CaCl₂ 添加で結晶化させた木質炭素は構造欠陥を多く含む黒鉛であると言える。

【文献】1) 前田朋之, 山口明良, 星山泰宏, 耐火物, 64 [11] p.540-541 (2012).



SU9000 30.0kV 0.0mm x30.0k BFSTEM
5 μm

Fig. 1 STEM image of the CaCl₂-wood carbon after heated at 1773 K for 12 h in Ar.

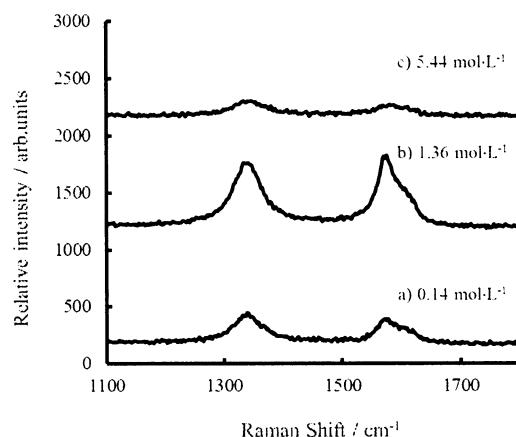


Fig. 2 Raman shifts of CaCl₂-wood carbons after heated at 1873 K for 12 h in Ar.

モールドパウダーの鋳型内伝熱特性調査

Heat Transfer Characteristics of Mold Powder in Continuous Casting Mold

品川リフラクトリーズ(株) 技術研究所 ○鈴木貴之, 中谷枝里香
(一財)岡山セラミックス技術振興財団 星山泰宏

1. 緒言

モールドパウダーは、鋳型・鋳片間のスラグフィルム中の結晶析出を調整することにより、鋳型・鋳片間の熱伝達を制御している。しかし鋳型・鋳片間の伝熱機構は十分に解明されておらず、スラグフィルムからの結晶析出が、この伝熱に対してどのように寄与するのかは明確になっていない。本研究では、スラグフィルムの伝熱機構解明に向けて、レーザーフラッシュ法によってパウダーフィルムの熱拡散率を測定し、スラグフィルムから析出する結晶と伝熱の関係を調査した。

2. 実験方法

1400°Cで溶融後 10 分間保持したモールドパウダーを鋳型に流し、残留応力を除去するため 500°Cで 30 分間アニーリングした。これを所定サイズに加工したものをガラス質サンプルとし、さらに 750°Cで 1 時間熱処理し、完全に結晶化させたものを結晶質サンプルとした。これらサンプルの熱拡散率を測定したが、測定においてはスラグフィルムと鋳型の界面を再現するために、熱拡散率が既知のアルミニナ試料と重ねた 2 層測定を行い、界面熱抵抗を考慮したスラグフィルムの伝熱特性の評価を行った。

3. 実験結果

スラグフィルムの熱拡散率は、界面を有する事により低下する。スラグフィルム表面は結晶の析出により凹凸が出現し、鋳型-スラグフィルム界面の接触状態が変化することで、熱拡散率が変化する。このスラグフィルム表面の凹凸は、ミクロンオーダー未満の微小な凹凸の影響ではなく、数十～数百ミクロンオーダーの大きなレベルの凹凸(うねり)が熱拡散率に大きな影響を与えると考えられる。

4. まとめ

スラグフィルムの 2 層測定を行う事により、鋳型-スラグフィルム間の界面を考慮した伝熱特性(熱拡散率)を評価する事が出来た。スラグフィルムから結晶析出より発生するスラグフィルム表面の凹凸が鋳型内伝熱に大きな影響を与えることがわかった。

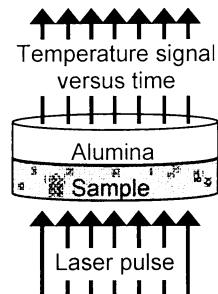


Fig. 1 Dual layer method

Table 1 Chemical composition

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	F
Sample 1	35	6	40	7
Sample 2	39	7	37	-

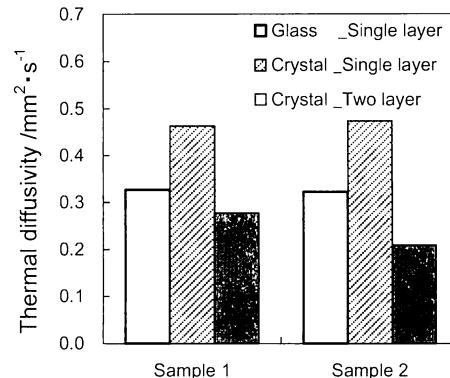


Fig. 2 Thermal diffusivity

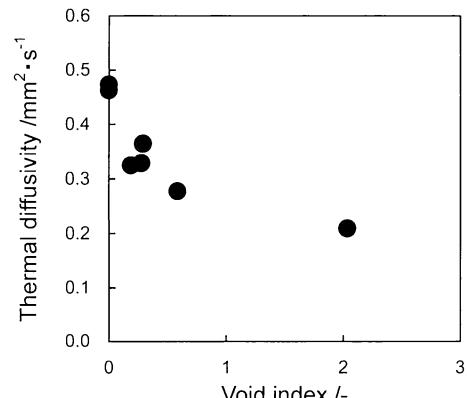


Fig. 3 Relationship of thermal diffusivity and void between samples

V₂O₃ 添加による Al₂O₃-Cr₂O₃ 系れんがの耐食性の向上

一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団 ○前田朋之 星山泰宏 高長茂幸
 Enhancement of Corrosion-resistance of Al₂O₃-Cr₂O₃ Brick by Addition of V₂O₃
 ○Tomoyuki MAEDA, Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA

1 緒言

廃棄物溶融炉で発生するスラグは、CaO/SiO₂比が0.5-2.0と低く、アルカリを多く含む¹⁾。そのため、溶融炉用耐火物には優れた耐スラグ性が要求され酸化雰囲気の炉ではCr₂O₃-Al₂O₃系などのクロム含有耐火物が使用される場合がある^{2,3)}。耐火物中のCr₂O₃は、①炉内が酸化雰囲気、②アルカリが共存、③温度が1200°C以下、という条件が重なる場合に人体に有害な6価クロム化合物を生成し易い⁴⁻⁷⁾。この問題を解決するためにクロムフリー耐火物の適応研究がおこなわれているが、クロム含有耐火物と同等な耐食性のあるクロムフリー耐火物は開発されておらず、現在では低クロム含有耐火物の適用やSiO₂などの酸化物添加などによる6価クロム化合物の生成抑制がなされている⁸⁻¹²⁾。

CaO-Cr₂O₃系組成物中に生成する6価クロム化合物は、Cr₂O₃含有量が50mol%以上では1073K以下、50mol%以下では776°C以下でCaCrO₄として生成することが知られている¹³⁻¹⁵⁾。一方、CaO-Cr₂O₃-Al₂O₃系組成物中に生成する6価クロム化合物は、1100°C以下ではCaCrO₄、1100°C以上でCa₄Al₆CrO₁₆が生成し、Ca₄Al₆CrO₁₆は使用後耐火物中にも存在していることが示唆されている¹⁶⁻¹⁸⁾。また、Ca₄Al₆CrO₁₆はCaCrO₄よりも水への溶出性が低く、環境基準値である5ppm以上の濃度を保つつつ、長期間に渡って徐々に溶出するため、CaCrO₄よりも環境負荷の大きい6価クロム化合物と言える¹⁹⁾。

実際に使用されているAl₂O₃-Cr₂O₃系の耐火物組成を考慮すると、対象となる6価クロム化合物は溶出性の高いCaCrO₄と溶出性の低いCa₄Al₆CrO₁₆であると思われる。これまで著者らは、CaO-Cr₂O₃-Al₂O₃系における6価クロム化合物の生成および添加剤による6価クロム化合物の生成抑制について研究を行った結果、V₂O₃はSiO₂と同様に、6価クロム化合物の生成抑制の効果が非常に高いことを明らかにした^{19, 20)}。

SiO₂添加では6価クロム化合物の生成抑制が可能であるが、添加量が多くなると低密度、低融点物質を生成しやすく、耐食性の低下を引き起こす可能性がある。れんがの耐食性が低くなることは、産業廃棄物を増加させることにつながり、6価クロム化合物とは異なった環境負荷につながる。SiO₂と同等な6価クロム化合物の生成抑制効果を持つV₂O₃の添加により耐火物の耐食性が向上するならば、Al₂O₃-Cr₂O₃系耐火物の使用による環境負荷を軽減できると考えられる。しかし、Al₂O₃-Cr₂O₃系れんがの耐食性に及ぼすV₂O₃添加の影響についての詳細な報告は少ない。そこで本研究では、Al₂O₃-Cr₂O₃系れんが試料を用いて、耐食性および浸漬試験後の6価クロムの溶出量におよぼすV₂O₃添加の効果について明らかにすることとした。

2 実験方法

表1に配合割合を示す。V₂O₃の添加量を3mass%とし、比較材料には無添加および3mass%のSiO₂を添加した試料を用いた。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、大気中で焼成した。焼成後のれんが試料の見掛け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、焼成後の鉱物相の同定は粉末X線回折法(CuKα線)を用いた。

侵食試験は廃棄物溶融炉で生成するスラグ組成に近いC/S=1.32(CaO:41.0, SiO₂:31.2, Al₂O₃:25.4, Na₂O:2.4mass%)の合成スラグを用いて、1500°Cで、2および5時間行った。試験前

後の微構造は試料切断面の組織変化および元素分布を SEM-EDS により観察した。また、侵食試験後の試料については、溶損部における最大侵食深さも同時に測定した。

6 倍クロムの溶出試験には、スラグへの浸漬部および気液界面部からサンプリングし、 $45\mu\text{m}$ 以下まで粉碎した微粉を用いた。微粉は、重量比で 10 倍の蒸留水中に分散させ、6 時間、攪拌混合した。混合溶液は、メンブランフィルターを用いて濾過した。測定溶液は、濾液 2ml ～ $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液を 2.5ml およびジフェニルカルバジド/蒸留水/アセトン混合溶液 2ml をそれぞれ加え、全量 50ml になるように蒸留水を更に加えて調製した。ジフェニルカルバジド(キレート)で赤紫に発光した測定溶液の 540nm の波長における吸光度を分光計で測定し、その結果から試料 1kg に対する 6 倍クロム溶出量(mg)を算出した。

3 結果・考察

表 1 に焼成後の見かけ気孔率を示す。焼成後の見かけ気孔率は 22-23.5%を示し、試料間の差は 2%以下であった。これより、耐食性の違いに与える気孔率の影響はほぼ無視できると考えられる。

図 1 に焼成後の各試料における粉末 X 線回折を示す。 V_2O_3 添加では、 Cr_2O_3 の回折ピークの位置が無添加や SiO_2 添加と比較して Al_2O_3 の回折ピークに接近していることがわかった。これより、 V_2O_3 添加では、 Al_2O_3 に Cr_2O_3 が固溶していると推測される。また、 V_2O_3 添加では $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ が検出された。これは、添加した V_2O_3 と原料である電融アルミナ(Al_2O_3 と $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$)由来の Na_2O との反応生成物と思われる。 V_2O_3 添加では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体および $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ が生成していることから、原料同士の反応を促進する効果があると考えられる。

図 2 に焼成後の各れんが試料の SEM 像を示す。 V_2O_3 添加では Al_2O_3 骨材の表面に反応層が観察されたが、無添加および SiO_2 添加では観察されなかった。SEM 像で見られた違いをより詳細に検討するために無添加試料と V_2O_3 添加について EDS による元素マッピング分析を行った。図 3 および図 4 にその結果を示す。無添加では Al と Cr が個別に存在しているのに対し、 V_2O_3 添加では骨材表面に Al と Cr が共存している領域が確認された。これより、先述の XRD の結果である Al_2O_3 に Cr_2O_3 が固溶している箇所は微粒および骨材表面であり、 V_2O_3 の添加は、 Al_2O_3 粒への Cr_2O_3 の固溶を促進する効果があると言える。 V_2O_3 共存で Al_2O_3 への Cr_2O_3 の固溶が促進した理由

Table 1 Chemical composition and apparent porosity of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bricks

Sample		a	b	c
Composition / mass%	$\text{Al}_2\text{O}_3(< 2 \text{ mm})$	80	80	80
	$\text{Cr}_2\text{O}_3(< 45 \mu\text{m})$	20	20	20
	$\text{SiO}_2 (< 75 \mu\text{m})$		ex.3	
	$\text{V}_2\text{O}_3 (< 75 \mu\text{m})$			ex.3
	0.2 mass%-CMC	ex.5	ex.5	ex.5
Apparent porosity / %		23.5 ±0.2	23.2 ±0.4	22.2 ±0.4

として、 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (以下 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と記す)の相転移が関与しており、以下のような反応が起こっていた可能性がある。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、酸素欠陥が多く、1823K前後から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ徐々に相変化を起こす特性を有しているが、 V_2O_3 が共存すると873K程度の低温域から Al_2O_3 (α 相か γ 相かは不明)になることが示されており、 V_2O_3 添加では低温から分解した可能性がある²¹⁾。分解によって生成する Al_2O_3 は酸素欠陥を多く含み、これが約1200°C以上になると酸素を吸収しながら $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へと相転移することが知られている。これより、 V_2O_3 添加により分解された $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、1200K前後で α 相へ転移している可能性が高いと思われる。一方、 V_2O_3 添加試料内では、 $\beta \rightarrow \alpha$ の相転移を起こす温度域では、 $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$ や $2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{cr}) + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CrO}_3(\text{g})$ の反応が十分進行するため酸素分圧が低下しやすいうことが推測される。これらを考慮すると、無添加や SiO_2 添加では、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移があまり進行しなかったのに対し、 V_2O_3 添加では比較的

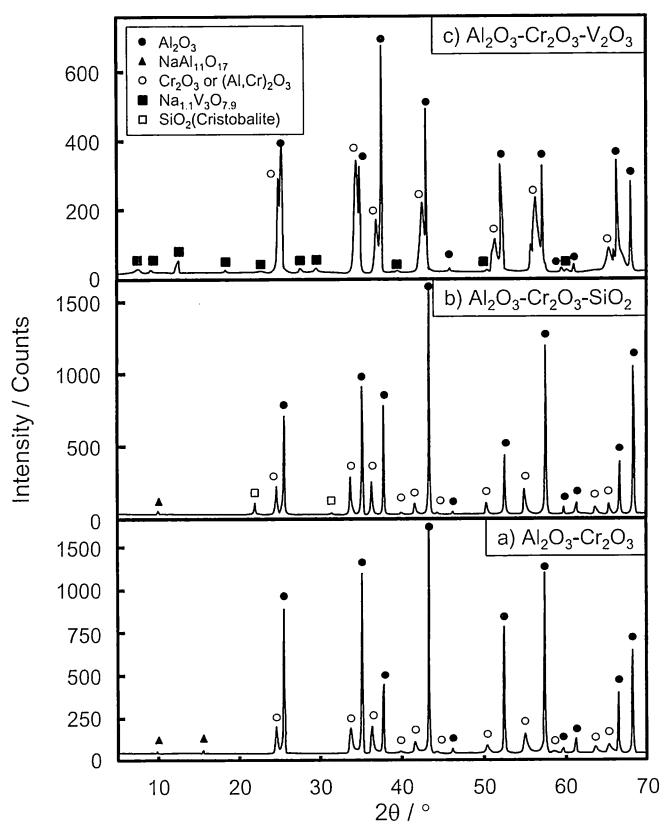


Fig.1 XRD patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bricks after heating at 1500 °C for 1 h in an Air.

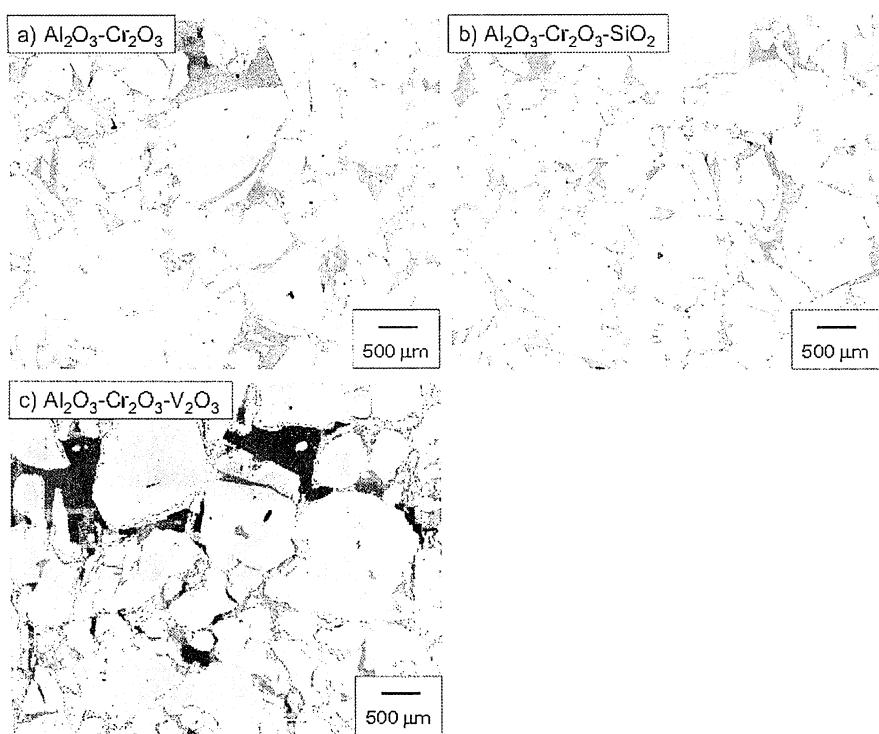


Fig.2 Microstructures of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bricks after heating at 1500 °C for 1 h in an Air.

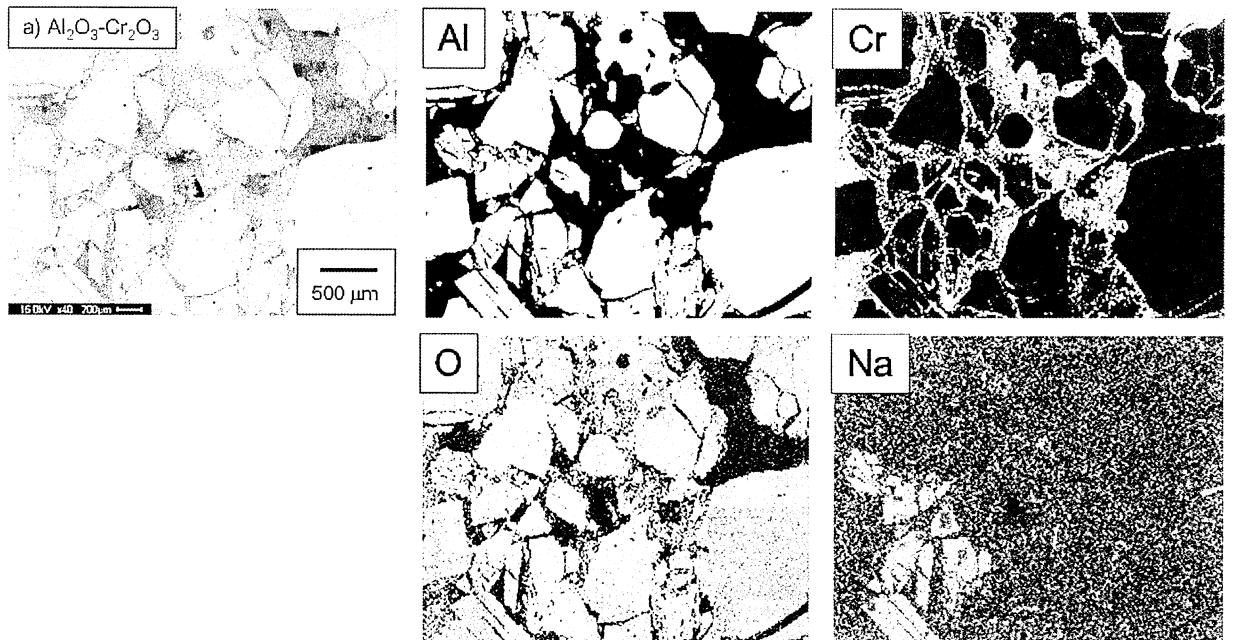


Fig.3 EDS images of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ brick after heating at 1500 °C for 1 h in an Air.

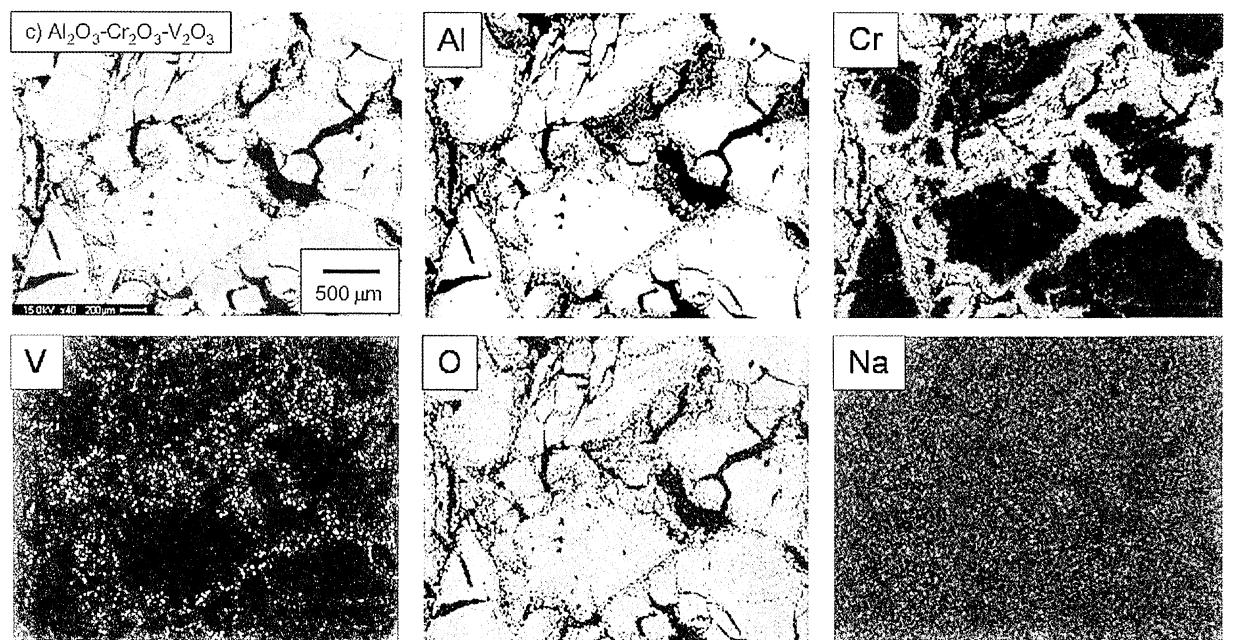


Fig.4 EDS images of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ brick after heating at 1500 °C for 1 h in an Air.

低温領域での転移が進行し、転移時の酸素欠陥を CrO_3 ガスで補った可能性がある。現時点では、これらの事象を示す確証は得られていないが、興味ある現象と思われ、今後検討を重ねたい。

図5に侵食深さの測定結果を示す。本試験では、気液界面部が局部溶損しており図5はこの局部溶損部における最大侵食深さを示している。浸漬時間2時間での侵食深さは、 V_2O_3 添加< SiO_2 添加<無添加の順で小さくなっており、浸漬時間5時間では、 V_2O_3 添加< SiO_2 添加=無添加の順に小さくなった。いずれの条件においても、 V_2O_3 添加での侵食深さは無添加よりも小さいことか

ら、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 系耐火物へ V_2O_3 を添加することで耐食性が向上することが示唆された。また、 SiO_2 添加と比較しても、 V_2O_3 添加で良好な結果が得られていることから、その効果は SiO_2 よりも高いと言える。 V_2O_3 が SiO_2 よりも優れた添加剤である理由について微構造から推察することとした。

図 6 に浸漬時間 5 時間後の侵食面近傍の SEM 像を示す。全試料に共通している点として、**図 4** および**図 6** を比較すると、侵食試験後の骨材は粒径が小さくなっていることがわかった。これより、**図 5** に示す溶損深さには骨材である Al_2O_3 の溶損量も大きく影響したと推測される。一方、各試料間での違いとして、 Al_2O_3 骨材とスラグとが反応したと思われる箇所が、無添加および SiO_2 添加では多く、 V_2O_3 添加では少ないように観察された。れんが試料とスラグとの反応を詳細に分析するために元素マッピングを行った。

図 7-9 に浸漬時間 5 時間後の各試料の EDS 像を示す。無添加と SiO_2 添加では、スラグにのみ含まれる Ca 成分が骨材の中心を除いて均一拡散していたが、 V_2O_3 添加では、マトリックスに筋状に分布していた。このスラグ侵入の差は、**図 10** に示す高倍率での観察結果からより明確

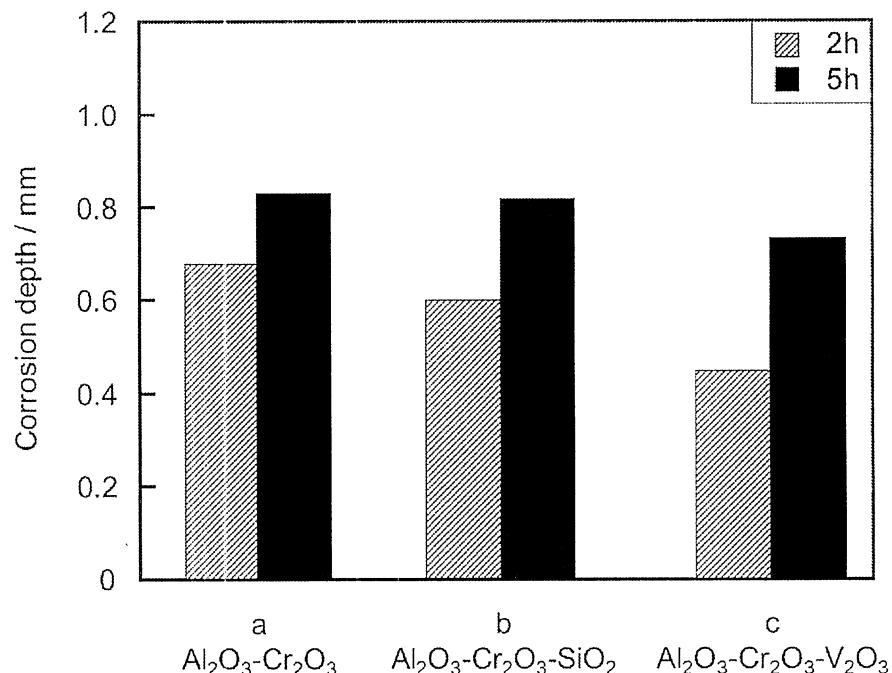
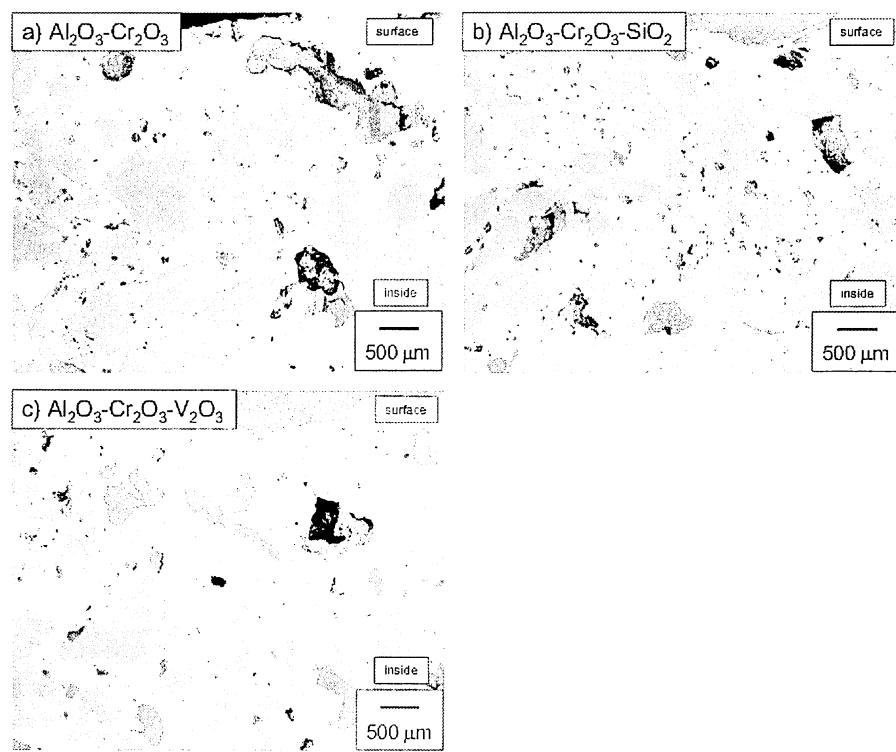
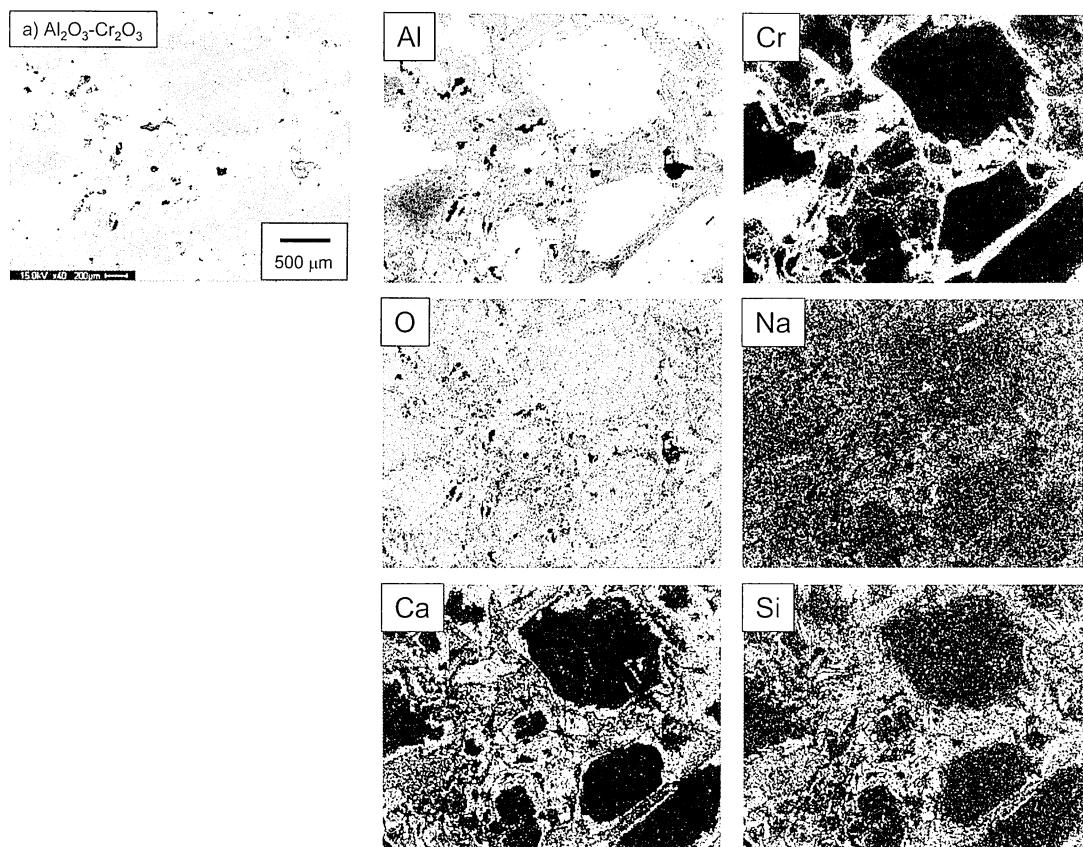
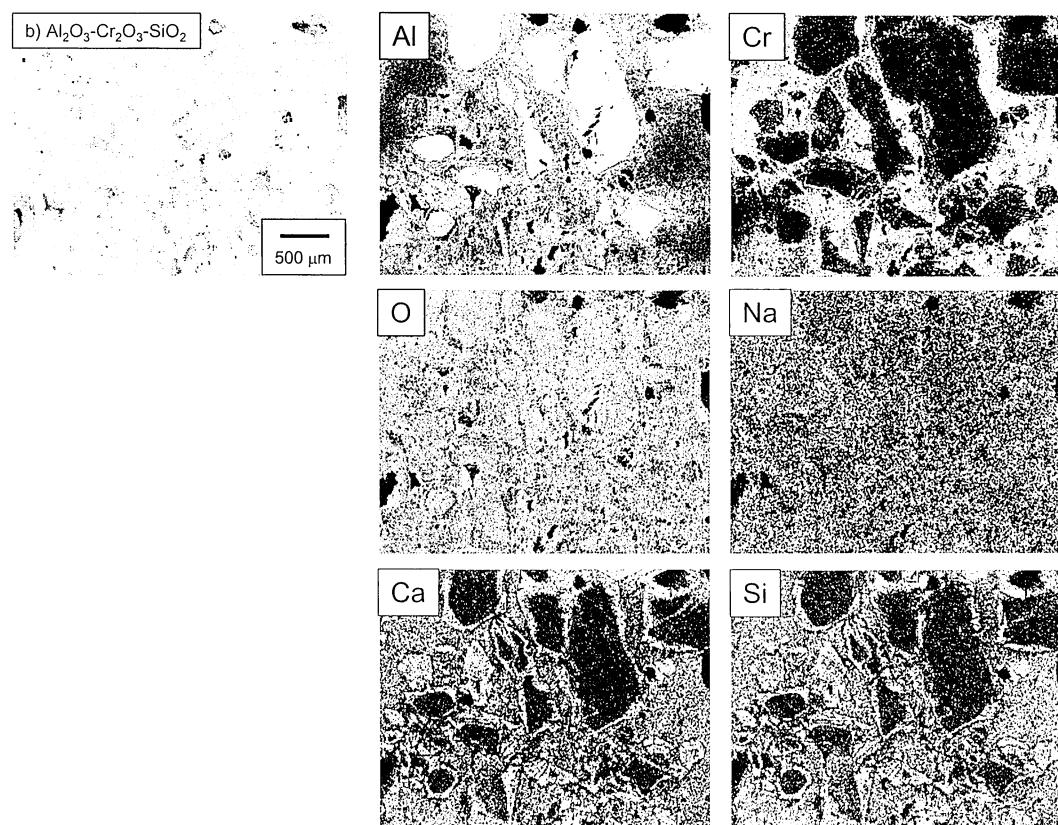


Fig.5 Result of slag test.

Fig.6 Microstructures of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 bricks after slag test.

Fig.7 EDS images of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 brick after slag test.Fig.8 EDS images of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 - SiO_2 bricks after slag test.

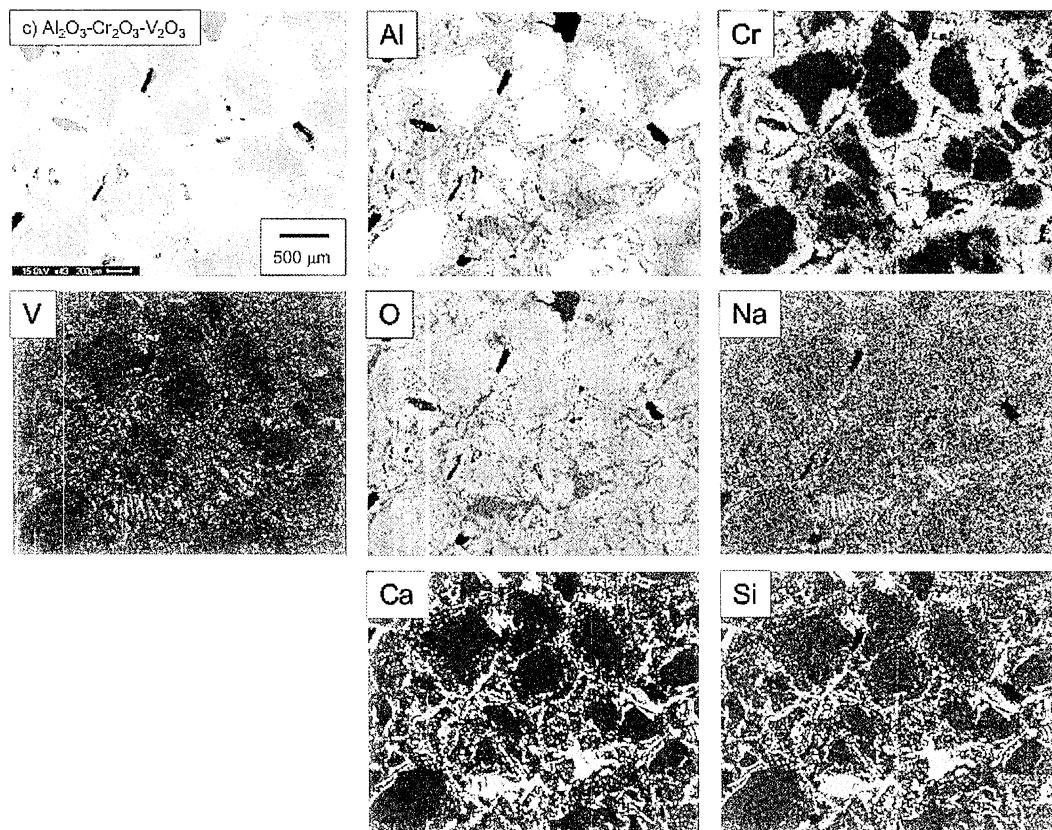


Fig.9 EDS images of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 - V_2O_3 bricks after slag test.

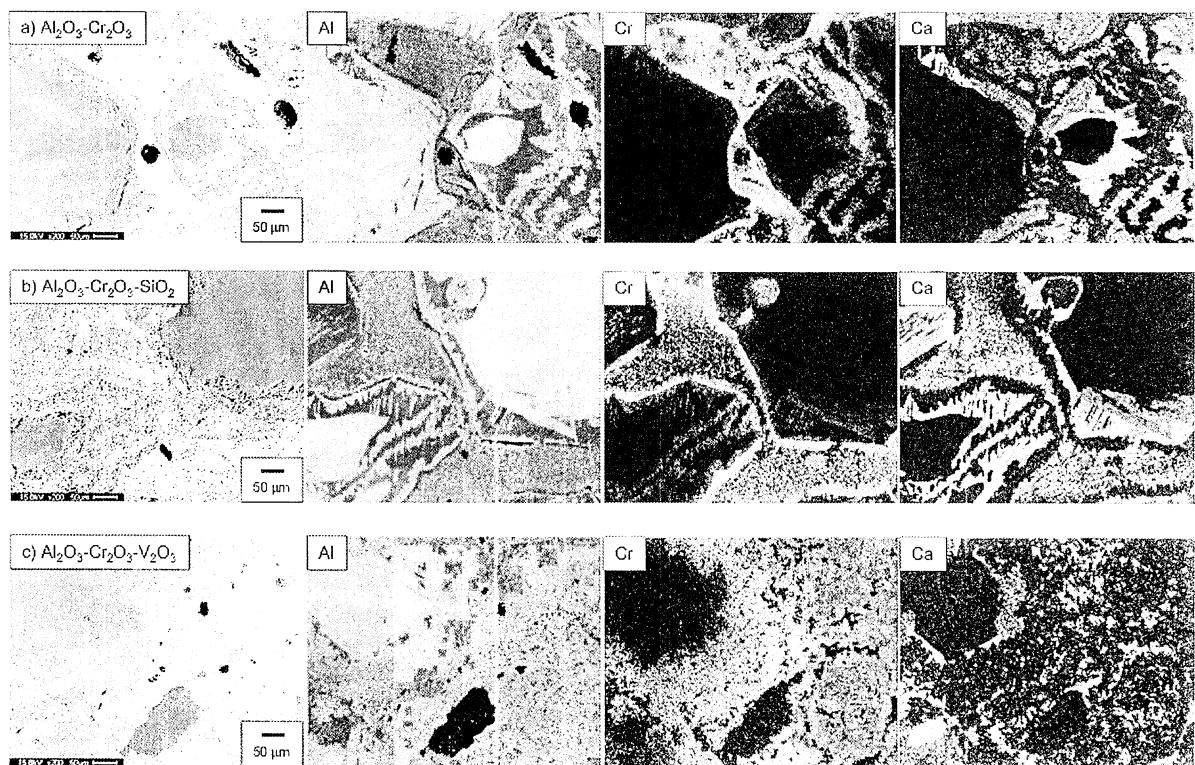
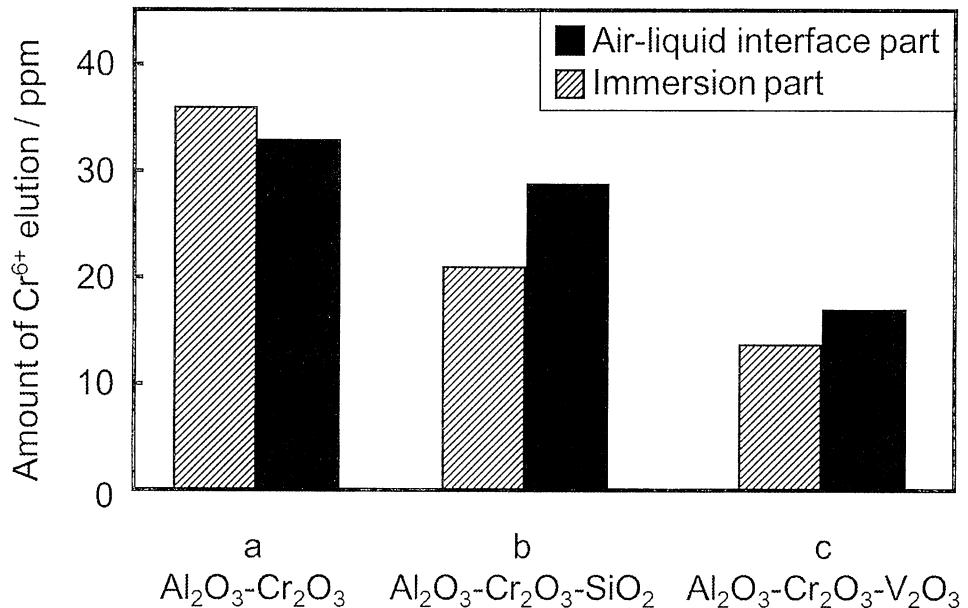


Fig.10 EDS images of the Al_2O_3 - Cr_2O_3 bricks after slag test.

Fig.11 Amount of Cr^{6+} elution of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bricks after slag test.

となった。図10において、無添加および SiO_2 添加では、気孔を通じて侵入したスラグがマトリックスや骨材に拡散しているのに対し、 V_2O_3 添加では拡散が抑制されマトリックスに多く留まっていた。これより、図6において、 V_2O_3 添加で骨材との反応層が少なく観察されたのはスラグの拡散が抑制され、 Al_2O_3 とスラグとの反応箇所が少なくなった結果であると思われる。また、 V_2O_3 添加でスラグの拡散が抑制された理由として、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体によるスラグ粘性の増加が考えられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体の形成によるスラグ粘性の増加については、宮路らが $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 質れんがでは、固溶体が形成されると Cr_2O_3 のスラグへの移動量が多くなることでスラグ粘度が増加し、耐食性および耐浸潤性が向上すると報告しており^{6, 22-24)}、本研究でもその効果が影響したと思われる。

以上の結果より、 V_2O_3 の添加で耐食性が向上した理由として、 Al_2O_3 骨材の周囲に $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体を形成し、この固溶した Cr_2O_3 が侵入したスラグの粘性を増加させ、耐火物内での拡散を抑制することで耐食性が向上したと推定される。その他に、 V_2O_3 添加では原料間で反応が進んでいることから組織が強固になっていた可能性も考えられる。 V_2O_3 添加ではスラグへの Cr_2O_3 の移動量が多くなっている可能性があり、スラグとの反応量が無添加や SiO_2 添加と比較して多くなった可能性がある。 Cr_2O_3 とスラグとの反応量が増加することは6価クロムの生成量が多くなることを意味するため、試験後の6価クロム化合物の溶出量を調査した。図12に浸漬時間5時間後の各試料における6価クロムの溶出量を示す。 SiO_2 および V_2O_3 添加では無添加と比較して6価クロム溶出量が低く、 V_2O_3 添加は SiO_2 添加よりも常に低い値を示した。これより、 V_2O_3 添加による6価クロムの溶出抑制の効果は SiO_2 添加よりも優れていると言える。 V_2O_3 添加ではスラグへの Cr_2O_3 の移動量が増加しているにも関わらず6価クロム溶出量が減少した理由として、①クロムを取り込んだガラス(スラグ)から Cr^{6+} は溶出しない、② $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ 系組成物では、 $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ 系化合物より $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$ 系化合物が生成しやすいため、 V_2O_3 添加により CaO と Cr_2O_3 の反応量が減少した²⁰⁾、③スラグの拡散が抑制されたことでスラグ中の CaO と Cr_2O_3 との反応量が減少したことなどが考えられる。また、概報において、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系組成物へ V_2O_3 や SiO_2 を添加すると6価クロムの溶出量がほぼ無かったのに対し²⁰⁾、本研究では20ppm程度溶出していった。この相違は、本試験での添加量3mass%はスラグの

侵入で共存することになる CaO に対して不十分であったと考えられる。添加量の増加で溶出量を皆無にすることは可能であるが、耐食性を低下させずに添加量を増加できるのは V₂O₃のみである可能性が高い。つまり、耐食性および 6 倍クロムの溶出抑制の両面から考慮すると、V₂O₃ 添加は SiO₂ よりも Al₂O₃-Cr₂O₃ 系耐火物に対して有効的な添加剤であると考えられる。

4 まとめ

Al₂O₃-Cr₂O₃ 系れんがの耐食性および侵食試験後の 6 倍クロム化合物の溶出量における V₂O₃ 添加の影響について検討を行った結果、次の知見を得た。

- (1) V₂O₃ 添加は、Al₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体の生成を促進させ、Al₂O₃ 骨材表面に Cr₂O₃-Al₂O₃ 固溶層を形成させる。
- (2) V₂O₃ 添加では、Al₂O₃ 骨材周囲に形成された固溶体により侵入してきたスラグの粘性が増加し、耐火物内でのスラグの拡散を抑制することで耐食性が向上した。
- (3) V₂O₃ 添加は、6 倍クロムの溶出量が減少し、SiO₂ よりも高い抑制効果を示した。
- (4) 耐食性および Cr⁶⁺ 溶出抑制から、V₂O₃ は SiO₂ よりも Al₂O₃-Cr₂O₃ 系耐火物に対して有効的な添加剤である。

文献

- 1) 津田秀行, 北沢 浩, 鈴木 孝: 耐火物, **60** [5] 231-237 (2008).
- 2) 占部武生: 廃棄物学会誌, **18** [5] 292-303 (2007).
- 3) 大河 誠, 蘇 芳充, 梶田吉晴, 太田滋俊: 耐火物, **51** [5] 297-302 (1999).
- 4) 岡本公男: 耐火物, **55** [4] 168-173 (2003).
- 5) 山口明良: 廃棄物学会誌, **13** [1] 47-53 (2002).
- 6) 山口明良: 耐火物, **57** [6] 316-320 (2005).
- 7) 水原詞治, 占部武生: 耐火物, **61** [8] 385-392 (2009).
- 8) 茂田純一, 田中邦彦, 北村伸一: 耐火物, **59** [3] 117 (2007).
- 9) 津田秀行, 北沢 浩, 末川幸弘, 村上角一: 耐火物, **59** [4] 181-187 (2007).
- 10) 尾花豊康, 土成昭弘: 耐火物, **58** [8] 423-428 (2006).
- 11) 原口純一, Zhe Wang, 林 幹基, 有吉騎三郎: 耐火物, **55** [4] 174-182 (2003).
- 12) 中野裕貴枝, 尾関文仁, 土屋芳樹, 水野好明, 小塙永生: 耐火物, **55** [11] 514-523 (2003).
- 13) 山口明良: クロム系材料-現状と今後-, 岡山セラミックス技術振興財団 (2005) pp. 139-144.
- 14) 坂井義広, 矢部幸彦, 高橋正光, 飯塙 淳, 柴田悦朗, 中村 崇: Journal of MMIJ, vol. 127 714-718 (2011).
- 15) J. P. R. DreVillers, J. Mathias, and A. Muan : Trans. -Inst. Min. Metall., Sect. C, **96**, C55-C62 (1987).
- 16) D. Peters and F. A. Hummel : Cem. Concr. Res., **9** [2] pp. 259-268 (1979).
- 17) 水原詞治, 占部武生, 山口明良, 前田朋之: 廃棄物資源循環学会誌論文誌, **21** [5] 170-177 (2010).
- 18) 水原詞治, 占部武生, 山口明良, 前田朋之: 廃棄物資源循環学会誌論文誌, **23** [2] 77-84 (2012).
- 19) 水原詞治, 占部武生, 山口明良, 前田朋之: 耐火物, **65** [5] 199-204 (2013).
- 20) 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸, 水原詞治, 占部武生: 耐火物, **66** [4] 175-181 (2014).
- 21) L. A. Klinkova, and E. A. Ukshe, Zh. Neorg. Khim., **20** [2] 481 (1975) ; Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), **20** [2] 66 (1975).
- 22) 宮路貴浩, 坂本 敏, 工藤栄一: 耐火物, **52** [10] 532-536 (2000).
- 23) 宮路貴浩, 木田音次郎, 岡本公男, 坂本 敏: 耐火物, **53** [7] 404-407 (2001).
- 24) 大地昭一: 耐火物, **50** [4] 222-226 (1998).

要約

第74回原料専門委員会（平成26年9月5日開催）

合成MgB₂のCO雰囲気下での高温反応挙動

(一財) 岡山セラミックス技術振興財団 田中博章, 星山泰宏, 高長茂幸

Reaction Behavior of Synthesized MgB₂ in CO Atmosphere at High Temperature

Hiroaki TANAKA, Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA

1 緒言

MgO-Cれんがの特性改善としてMgやB₄Cの添加が報告されている^{1, 2)}。Mgは稼働面側に緻密層を形成すること、B₄Cは炭素の酸化防止となることが知られている。しかし、MgとBの中間化合物であるMgB₂については挙動が明らかにされていない。そこで、原料として安定供給可能で比較的安価なMgとB₄Cを出発原料としてMgB₂を合成し、その酸化挙動を調査した³⁾。本報ではCO雰囲気下での高温挙動を調査する。

2 実験方法

出発原料として市販試薬のB₄CとMgを用いた。所定の割合で混合し、管状炉を用いてAr気流中1000°Cで熱処理してMgB₂を合成した³⁾(以降、本報告では〈合成MB〉と表記する)。図1に〈合成MB〉のX線回折图形を示す。〈合成MB〉は主相のMgB₂と副相のMgB₂C₂から構成される³⁾。

CO雰囲気下での〈合成MB〉の反応挙動を確認するために鱗片状黒鉛、フェノール樹脂とともに混合・成形し、250°Cで加熱して試験試料とした。試料をカーボンブリーズ中、800~1500°Cの所定の温度で各5 h加熱した。加熱後、粉碎し、1°·min⁻¹で粉末X線回折測定した。

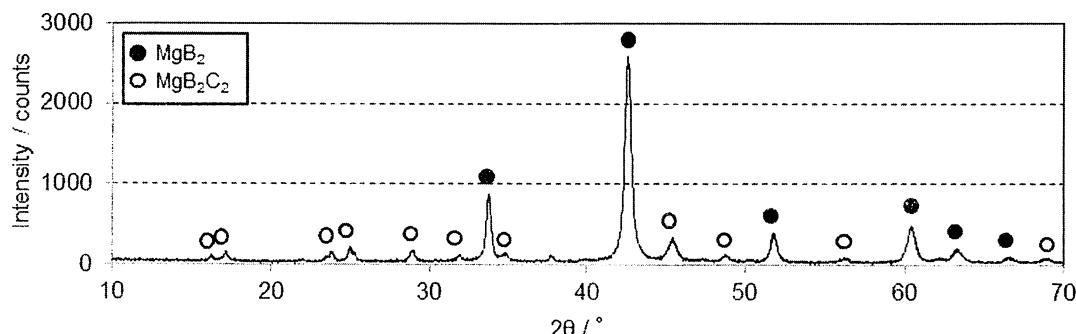
Fig. 1 XRD pattern of synthesized MgB₂.**3 結果**

図2に加熱温度に対する試料のX線回折強度の変化を示す。回折強度は他の結晶相と重複しない2θ角度のピークから採取した。

MgB₂は800°Cすでに減少が始まっており、800~1000°Cの間で温度上昇とともに急速に減少し、1100°C以上で完全に消失した。MgB₄はMgB₂の減少に伴って900°Cを超えて生成し、1000°Cで生成量が最大であり、1100°Cで減少し、1200°C以上では消失した。MgOはMgB₂の減少が始まると800°Cから生成し始め、MgB₂, MgB₄, MgB₂C₂の減少・消失が認められる800~1300°Cの間で温度が高くなるほど生成量が多くなり、1300~1500°Cの間では温度が高くなるほど減少した。MgOが減少し始める1400°C以上で2MgO·B₂O₃と3MgO·B₂O₃が生成し、2MgO·B₂O₃は1500°C

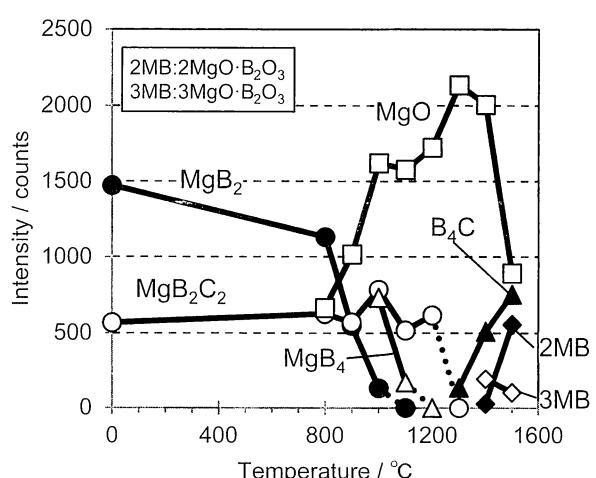


Fig. 2 Changes of XRD intensities of samples after heating heated at different temperatures.

で生成量が多くなった。

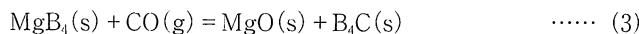
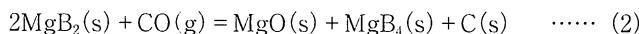
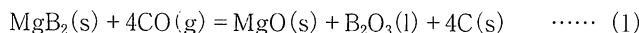
MgB_2C_2 は MgB_2 , MgB_4 と共存している間は安定して存在し, MgB_4 消失後の1300°Cで消失した。 B_4C は MgB_2C_2 が消失した1300°Cで生成し, 加熱温度が高くなるほど生成量が多くなった。

1400°C加熱後の微構造をSEM/EDXで観察した結果, Mgは〈合成MB〉粒子外に揮散して MgO として酸化凝縮している様子を確認した。

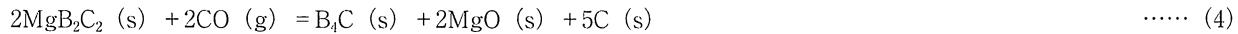
4 考察

〈合成MB〉のCO雰囲気下での高温反応挙動を明らかにするため, 以下に, 熱力学データ⁴⁾を用いて相平衡的な解釈を試みる。

実験結果を整理することで以下(1)～(3)式の反応を考えられる。(1)～(3)式のCO平衡分圧を図3に示す。



加熱前の O_2 分圧を0.2atmとし, この O_2 が $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ のように反応し, 全圧が1 atmに維持されると, 加熱中 $P_{\text{CO}} = 0.33\text{atm}$ になると想定していた。しかし, 1000～1200°Cで MgB_2 と MgB_4 が共存していたという実験結果を踏まえると図3からCO分圧は想定よりも低く, $P_{\text{CO}} \approx 10^{-5}\text{atm}$ となっていたと考えられる。 $P_{\text{CO}} \approx 10^{-5}\text{atm}$ と仮定すると1000°Cまでは(1)式が優先的に進行し, 1000～1200°Cの間では(2)式が優先的に進行すると理解できる。さらに1200～1300°Cの間で(3)式が進行すると推定される。ただし, 1300°C以上での B_4C の増大などBの挙動が十分には明瞭でない部分があった。 MgB_2C_2 の熱力学データが不足しているため妥当性を検討できないが, 構成元素からは(4)式の成立も可能と考えられる。ここでは1300°C以上で生成する B_4C を生成する物質の候補として MgB_2C_2 , MgB_4 , B_2O_3 を挙げるに留めたい。



5まとめ

〈合成MB〉をカーボンブリーズ中で加熱し, CO雰囲気下での高温反応を検討した結果, 以下の知見を得た。

- (1) MgB_2 は800°C以下から揮散・酸化凝縮により MgO を生成し, 1100°Cで消失する。
- (2) MgB_4 は900°Cを超えると MgB_2 から生成し, 温度が高くなると減少して1200°Cで消失する。
- (3) 副相 MgB_2C_2 は MgB_2 もしくは MgB_4 と共存している間は安定に存在し, MgB_2 及び MgB_4 が消失すると MgB_2C_2 も酸化消失する。
- (4) 1200°Cを超えると B_4C が生成し, 温度が高くなるにつれて生成量は増大する。生成起源は MgB_2C_2 , MgB_4 , B_2O_3 のいずれかが考えられる。
- (5) 低温域では非晶質の B_2O_3 が生成したと推定され, 1300°Cを超えると MgO との化合物 $2\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ が生成する。

文献

- 1) 波多江栄一郎, 駿河俊博, 保木井利之, 浅野敬輔, 大塚健二:耐火物, 53 [2] 74-75 (2001).
- 2) 駿河俊博:耐火物, 46 [5] 296-276 (1994).
- 3) 田中博章, 星山泰宏, 高長茂幸:耐火物, 66 [3] 157 (2014).
- 4) Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No. 9, NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition

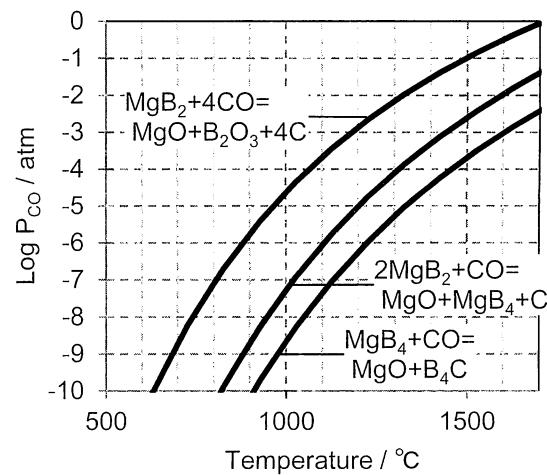


Fig. 3 Equilibrium partial pressure of CO gas.

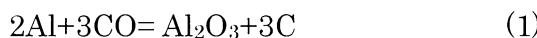
CO 雰囲気におけるアルミナ系耐火物中の金属 Al の高温反応

一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団

○尾形和信, 星山泰宏, 高長茂幸
オガタカズノブ ホシヤマヤスヒロ タカナガシゲユキ

1. 緒言

現在、製鋼用などに使用されている炭素含有耐火物には、酸化防止剤や強度向上などの目的で複数の金属種が添加されている。添加された金属は実機使用時に CO 雰囲気に晒されることで酸化物となり、上記の働きに寄与する。この反応を金属 Al を例として考えた場合、以下のような反応が進行すると考えられている。



実際に過去の文献でも Al が CO 雰囲気に晒されることで Al_2O_3 に変化することは多数報告されている^{1, 2, 3}。しかし、過去の報告では同時に析出する C については触れられていない。本研究では、式(1)の反応により析出する C の種類と形態について報告を行う。

2. 実験方法

出発原料として電融アルミナ 200F (<75μm, 純度 99.6%) を湿式法により 45μm 以上にふるい分けした物と金属 Al (3μm, 純度 99.8%) を用いた。原料を mass% で $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al}=90:10$ の配合で混合し、100MPa の一軸加圧で成形を行った。バインダーは使用せず、直径 20mm、厚み 7mm 程度、重量 5g 程度の円柱形状とした。

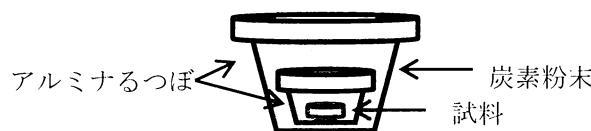


図 1：二重るつぼ使用による炭素非接触法

成形試料を炭素粉末中に埋没し、1500°C

で 10 時間加熱した。ただし、二重るつぼを使用することで試料は炭素非接触とした(図 1 参照)。

加熱前後の外観観察、重量変化、化学組成、粉末 X 線回折(CuKa 線、集中法、走査速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) の測定を行った。また、SEM/EDX を用いて加熱前後の微構造観察、元素分布の分析を行った。

3. 結果及び考察

焼成前後の試料観察より、外観の黒色化と約 13% の重量増加が確認された(図 2)。

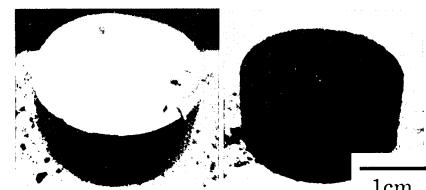


図 2：焼成前後の外観観察

(左：焼成前、右：焼成後)

(1) 式によって金属 Al が $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ に変化した際の理論重量増加率は 15.57 mass% である(内訳は式(2)参照)。

$$15.57\% = \text{Al}_2\text{O}_3: 8.90\% + \text{C}: 6.67\% \quad (2)$$

従って、この反応が進みつつ、金属 Al の一部が Al(g) または $\text{Al}_2\text{O}(g)$ に変化して揮散したことによる重量減少が起こったと推測される。

化学分析の結果、焼成後では 4.61 mass% の C が確認された。上記と同様な理由で C の生成率が減少したものと推測される。

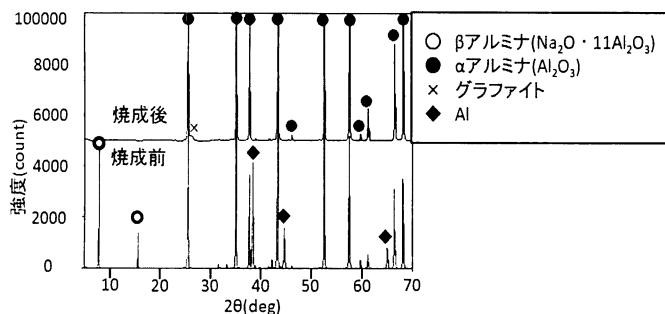


図 3：焼成前後の X 線回折パターン

図 3 に焼成前後の X 線解析パターンを示す。 $2\theta = 26.2^\circ$ の位置にグラファイト特有のピークが確認された。これにより、金属 Al の酸化に伴い析出する C はグラファイトであることが確認された。また、d 値に変換すると $d=0.340 \text{ nm}$ を示した。

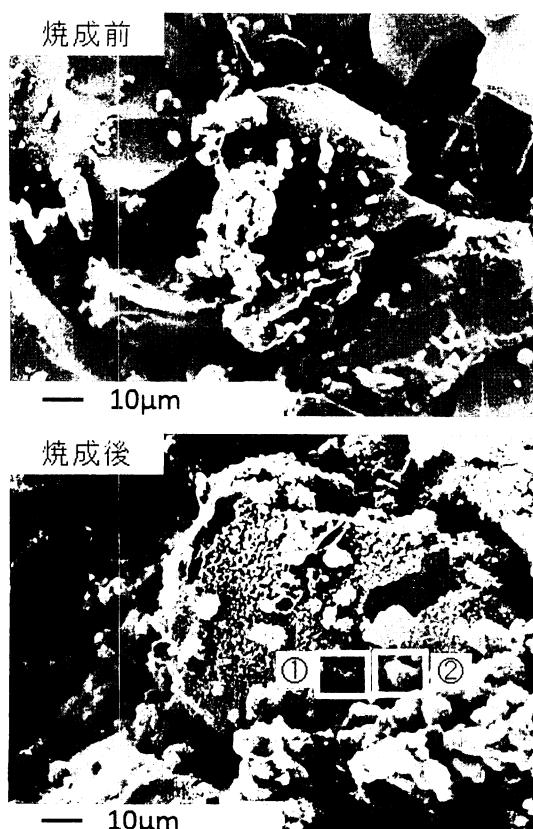


図 4：焼成前後の SEM 画像

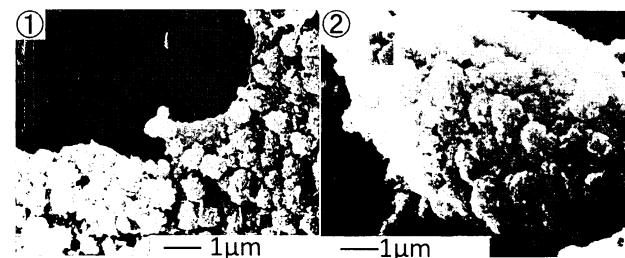


図 5：焼成後の拡大 SEM 像

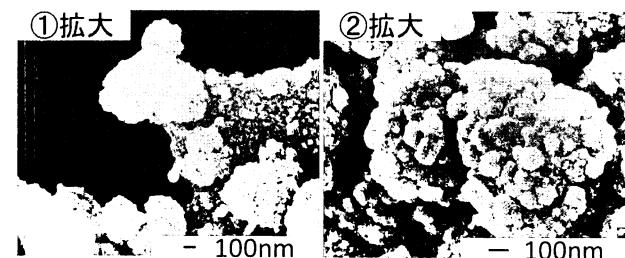


図 6：図 5 の拡大 SEM 像

図 4, 5, 6 に焼成前後の SEM 像を示す。図 4 より、焼成前は電融アルミナ ($45\mu\text{m}$) と金属 Al ($3\mu\text{m}$) で構成されていることが分かる。一方焼成後では、図 4, 5 より電融アルミナ及び金属 Al の表面に微細な反応生成物が確認された。EDX による元素分析の結果、生成物は主に C で構成されていることが確認された。この C は図 3 で認められたグラファイトであると推測される。また図 6 より、生成物を拡大すると、主に数十～百数十 nm の微細なナノ粒子が凝集して構成されていることが確認された。

4. 結言

耐火物中に添加された金属 Al は CO との反応により Al_2O_3 と C を析出する。この際析出される C はグラファイトであり、主に数十～百数十 nm の微細なナノ粒子が凝集して構成されている。

参考文献

- 1) 山口明良 : 耐火物 35 [11] 617~622 (1983)
- 2) 山口明良 : 耐火物 38 [4] 2~11 (1986)
- 3) 山口明良 : 耐火物 38 [8] 2~8 (1986)

**一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団
研究・技術成果報告集(2008~2014年)**

発行日	平成27年3月25日
発行者	一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団 理事長 吉鷹 啓 〒705-0021 岡山県備前市西片上 1406-18 TEL 0869-64-0505 FAX 0869-63-0227
編集者	一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団 研究所所長 高長茂幸
印刷所	株式会社 印刷工房フジワラ 〒700-0823 岡山県岡山市北区丸の内 2-11-18 TEL 086-224-0707 FAX 086-224-0718