

## 環境負荷低減に資する焼成炉用耐火物

半澤 茂

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Refractories of furnaces to reduce environmental impact

Shigeru Hanzawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology  
Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu, 507-0071, JAPAN

Energy load in furnaces to use in ceramics manufacturing process is big, and most of environment load material-CO<sub>2</sub> are caused by energy load of furnace. Technical improvement and development from various points of view are pushed forward to reduce energy load of such furnaces, and it become to important grasping the refractory's characteristic because of the main structural material are refractory. With this background, through comparison of a refractory's characteristic, some refractory which connected for heat capacity reduction and heat insulating reinforcement are chosen, and some high emissivity material, which led to heat transfer efficiency improvement, is chosen. One of useful material which will contribute to environmental load reduction is SiC, and SiC's oxidation characteristics are investigated.

## 緒言

セラミックスの焼成温度は高く、伝統的な陶磁器（瓦・食器・タイル・衛生陶器・碍子など）の焼成は1100～1400℃で行われ、高精度な酸化物／非酸化物系ファインセラミックスの焼成は1500～2000℃以上で行われ、製品のファイン化に伴い焼成温度が高温化する傾向がある。Fig.1は経産省統計資料<sup>1) 2)</sup>の『セラミックス製品（陶磁器、ファインセラミックス、その他窯業土石製品）の生産指数』を整理したもののだが、3項目平均の生産指数変化は少ないが、ファインセラミックス製品生産の増加が認められ、エネルギー負荷が大きな高温焼成化が進んでいると言える。

こうした高温焼成が必要な製品製造に於いても、製造

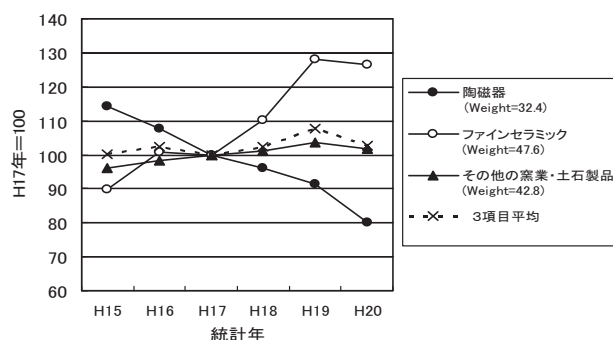
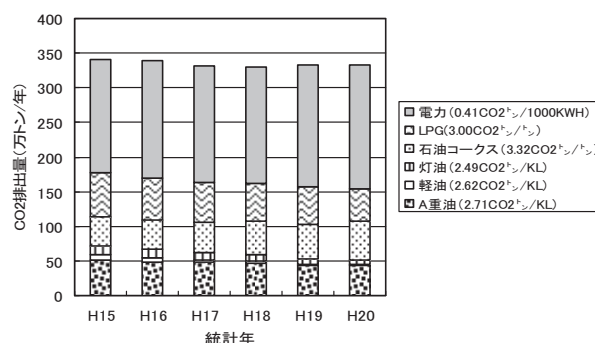


Fig. 1 セラミックス製品の生産指数

Fig. 2 セラミックス製品製造時のCO<sub>2</sub>排出量

原価低減の経済的観点と、環境負荷（CO<sub>2</sub>排出量）低減の観点から、製造工程のエネルギー利用率向上は重要である。しかし、経産省統計資料<sup>1) 2)</sup>の『陶磁器・ファインセラミックス・耐火煉瓦、不定形耐火物・炭素製品、研削砥石などのセラミックス分野の製造起因エネルギー使用量統計』を整理した、Fig.2のセラミックス製品製造時のCO<sub>2</sub>排出量からは、その量が過去6年間、凡そ330万トンの微減状態で推移しており、高温焼成化を背景にCO<sub>2</sub>排出量低減速度は鈍化していると言える。

ここで、原料調合-成形-乾燥-焼成からなるセラミックス製造工程全体の中で、焼成のエネルギー（CO<sub>2</sub>）負荷の比率は大きく、例えば、碍子製造では全工程エネルギーの64.3%を焼成で消費している<sup>3)</sup>と解析されている。

こうしたエネルギーは、Fig.3 に示す様な、炉本体と製品を載せる台車 / 棚組を主に耐火物で構成する焼成炉で、製品と耐火物を燃料ガスの燃焼熱で加熱しつつ、燃焼排ガスを煙突排気するシステム中で消費される。

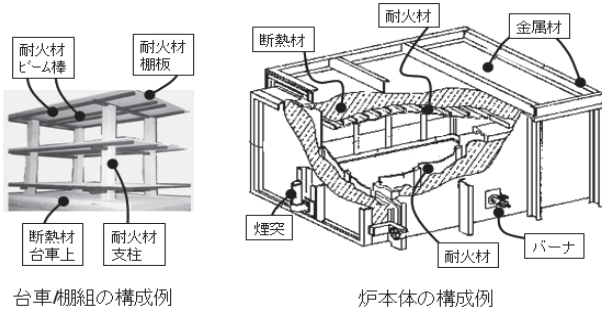


Fig. 3 焼成炉の構成例<sup>4)</sup>

磚子焼成炉での熱収支例を Fig.4 に示すが、投入熱の25%を製品加熱で消費し75%をそれ以外で消費している。製品加熱以外で投入熱の大半(47.5~70.6%)を消費する状況は陶器瓦焼成<sup>5)</sup>に於いても同様であり、Fig.2での排出量330万トンのCO<sub>2</sub>/年には100万トンのCO<sub>2</sub>/年規模(=330万×65%×47.5~75%)の製品加熱以外に用いるエネルギーの存在が伺える。この実質無駄なエネルギー削減技術には、Fig.4に併記した耐火物設計(低熱容量化/断熱強化)や機器設計(リジェネバーナ/燃料改質器/排熱回収ボイラ/予熱源利用)が挙げられ、これら高温操作技術で耐用する耐火物選定は重要なポイントとなる。

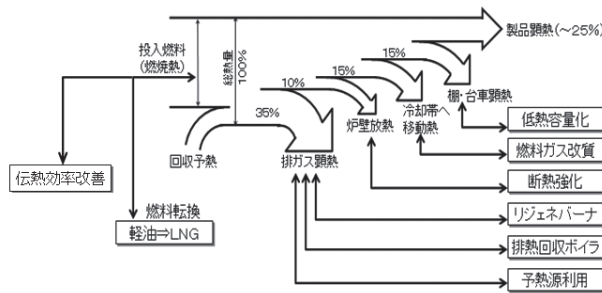


Fig. 4 焼成炉の熱収支例とエネルギー効率改善技術

以上より、本稿では、炉のエネルギー効率改善(CO<sub>2</sub>削減)に資する耐火物を、その特性比較から選定する考え方を整理することを目的とした。

### 1. 耐火物の候補とその特性

1976年の素木洋一の著書<sup>6)</sup>には、『現状で工業的に広く利用される原料というものは比較的制限され、現在用途として大きいのはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>:複合酸化物としてのムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)、ジルコン(ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>)、スピネル(MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)でZrO<sub>2</sub>以外は高純度で得られる』とあるが、これは現代でも同様な状況である。これらを出発原料とする耐火物の融点/解離点を

Table 1 に示すが、どれも耐熱性に優れた耐火物である。

Table 1. 耐火物の融点/解離点

酸化系耐火物	融点/解離点(K)	非酸化系耐火物	融点/解離点(K)
SiO <sub>2</sub>	1996	焼結SiC/再結晶SiC	2818
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2323	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 含有SiC	1973<
MgO	3069	Si含浸SiC	1688
ZrO <sub>2</sub>	2988	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1973<
ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	2103		
ジルコン(ZrO <sub>2</sub> ・SiO <sub>2</sub> )	2003<		
スピネル(MgO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2378		

遮熱機能を持つ断熱材と形状維持機能を持つ構造材から成る焼成炉では、材料の熱特性と強度特性の考慮が必要であり、Fig.5~Fig.11に関連する特性を列挙する。

### 《熱特性》

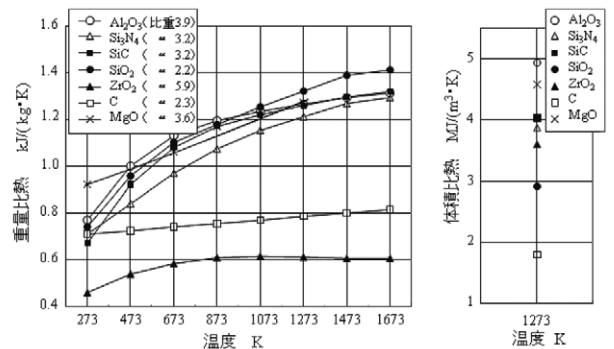


Fig. 5 重量比熱と体積比熱<sup>7)</sup>

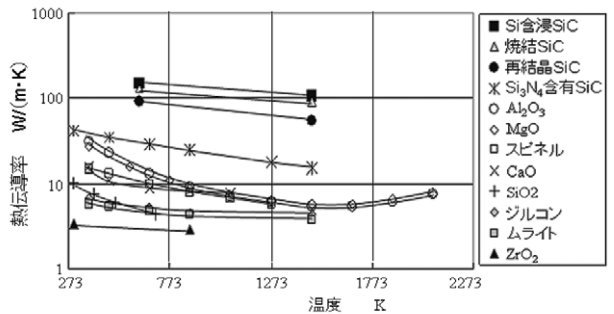


Fig. 6 熱伝導率<sup>6) 7) 8) 9)</sup>

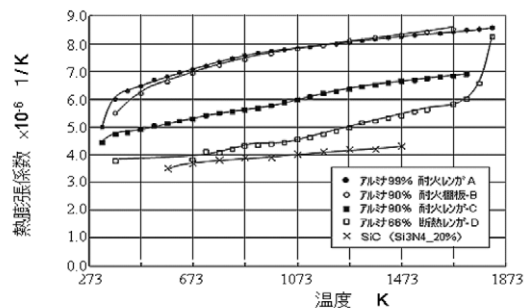


Fig. 7 熱膨張係数<sup>8)</sup>

《強度特性》

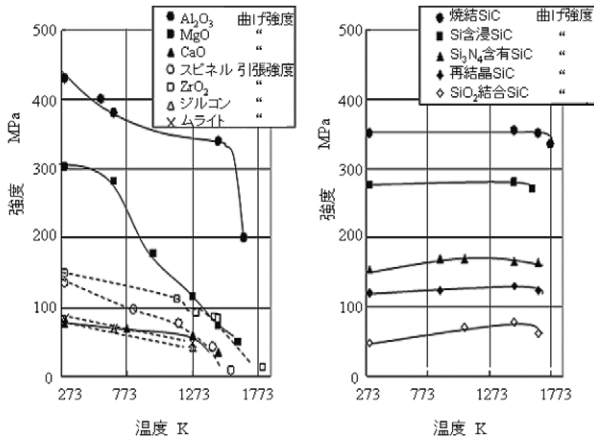


Fig. 8 酸化物と非酸化物耐火物の強度<sup>6) 8)</sup>

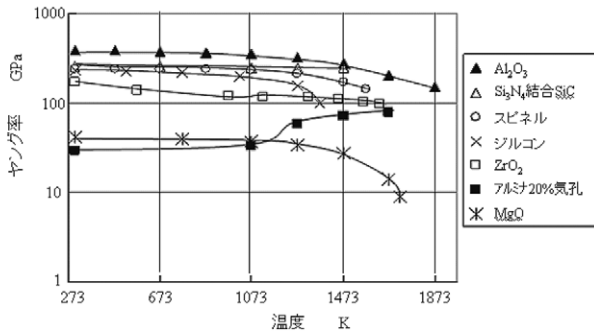


Fig. 9 ヤング率<sup>6)</sup>

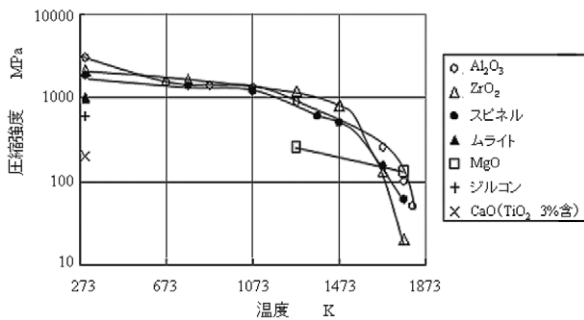


Fig. 10 酸化物材料の圧縮強度<sup>6)</sup>

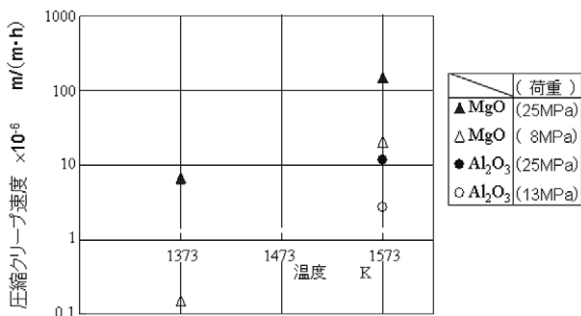


Fig. 11 酸化物材料の圧縮クリープ速度<sup>6)</sup>

2. 耐火物の選定

耐火物を主構成材とする焼成炉に対しエネルギー効率改善に繋がる耐火物を選定するために、低熱容量化と断熱強化について検討し、焼成炉の基本性能である製品(被焼成体)への伝熱効率向上について検討する。更に、これらの検討結果に基づいて、効果の検証も行う。

2.1 体積比熱低減による低熱容量化

耐火物の種類により比重は異なり、例えば、緻密質なSiO<sub>2</sub>は2.2g/c.c., ZrO<sub>2</sub>は5.9g/c.cで、2倍以上の差がある。更に、耐火物には緻密質材と多孔質材が存在することから、単位重量と単位体積の両面での比熱を比較し、低熱容量化を検討する。

Fig.5に、緻密質耐火物の単位重量比熱と1000℃での単位体積比熱を併記した。重量比熱の比較からはZrO<sub>2</sub>が最小でSiO<sub>2</sub>が最大になるが、体積比熱の比較からはCが最小でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最大となることが判る。このことから重荷重が許容できる部位の低熱容量化、例えば炉壁構造材が緻密質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合ではZrO<sub>2</sub>への代替が27% (≡ 1-3.6/4.95)の低熱容量化に繋がり、例えば棚板がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合にはSiC棚板への代替が18% (≡ 1-4.05/4.95)の熱容量低減に繋がる。また、真空や不活性ガス雰囲気焼成炉の耐火物にはCが活用されるが、これは既に低熱容量の材料が選定されていると言える。

以上から、例えば緻密質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は汎用性が高い耐火物だが、低熱容量化には劣質な材料であり蓄熱媒体等の高熱容量化が必要な用途で優れた材料と言える。

なお上述の熱容量は緻密質材を前提としたが、多孔質化により低熱容量化した断熱材については2.3で述べる。

2.2 薄肉化による低熱容量化

構造荷重や熱応力に耐える耐火物を用い、形状肉厚を薄肉化させた棚板・梁を形成することは低熱容量化に繋がる。ここで、被焼成体重量や台車/棚組構造にもよるが棚板・梁に対する印加応力の設計値は10MPa程度が一般的である。この値(10MPa)はセラミックスの理論引張強度の1/1000程度(Ex. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $\sigma_{th} = (E \cdot \gamma / L)^{1/2} \approx 12000\text{MPa}$ 、ヤング率  $E \approx 300\text{GPa}$ 、格子間距離  $L \approx 0.4\text{nm}$ 、表面エネルギー  $\gamma \approx 2\text{J/m}^2$ )であり、欠陥の無い理想材が製造できれば極薄の棚板・梁が実現するであろう。しかし、Fig.8に示す強度値から判る通り、製造工程由来の欠陥(気孔と結晶粒のサイズ等)に起因して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiC系の強度は100MPaオーダーで、他材料の強度は10MPaオーダーである。こうした実態から、窯道具として許容できる安全率(10程度)が、即ち、曲げ強度100MPa(安全率10x応力10MPa)が確保出来る薄肉化候補の耐火物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiC系に絞られる。また、炉内で加熱/冷却される耐火物の表層/端部と中心間では温度差が生じ、結果熱応力を生じ、その熱応力

が材料強度を超えた場合には熱応力割れを生じる。

更に、棚板を薄肉化した場合には、構造強度低下に起因した破損に耐える強度と、熱応力耐性に優れた高熱伝導・低熱膨張・高強度・低ヤング率特性の材料が望まれる。 $Al_2O_3$ とSiC系材料での、これらの物性をFig.6～Fig.9にて比較すると、 $Al_2O_3$ よりもSiC系が優位で、SiC系の中では高強度(300MPa前後)な焼結SiCとSi含浸SiCが、熱応力耐性を有する薄肉棚板の候補材料と言える。このことから、温度分布(熱応力)が小さい場合や低強度な材料を採用している場合には薄肉化の具体化は可能で、例えば50%薄肉化は単純に熱容量半減に繋がる。

### 2.3 断熱強化

20世紀中頃迄の、焼成炉の壁・天井を構成する耐火物選定の考え方の多くは、(断熱強化した炉構造でエネルギー効率向上を図るよりも)実績に裏付けられた肉厚頑丈な高耐火度の耐火煉瓦を用いて炉壁や天井アーチを構成する重構造を目指した。更に、こうした耐火度重視の耐火物には、Fig.10の圧縮強度とFig.11の圧縮クリープ速度特性から、2.1で論じた熱容量の点では劣位な緻密質 $Al_2O_3$ 耐火物が多用されてきた。

対して20世紀後半からは、低熱容量・高耐火度・高断熱性の多孔質断熱材の開発が進み、焼成炉の壁・天井構成に多孔質断熱材を用いて断熱強化させ、エネルギー利用効率を向上させる軽構造炉に考え方がシフトした。多孔質断熱材は高の大半が気孔で構成されるため、緻密体時には体積比熱が大きい $Al_2O_3$ をベース材料にしても低比熱の断熱材が構成できる。Fig.12に幾つかの断熱材の熱伝導率を示すが、材料中の不純物や気孔に起因した収縮(焼結)を起こすことから、適用温度に上限はあるが、 $1000^\circ C$ を超える温度域では $Al_2O_3$ 質や $ZrO_2$ 質の断熱材が、 $1000^\circ C$ 以下の温度域では $SiO_2-CaO$ 質の断熱材が焼成炉に適用される。またナノサイズ気孔を持つ $SiO_2$ 成形体<sup>11)</sup>も有効で、温度上限が $1000^\circ C$ 程度ではあるが、空気よりも熱伝導率が低い特徴ある断熱材である。なお、この断熱材は、気孔サイズを空気の平均自由行程( $N_2 \approx 67nm$ , at 常温/大気圧)よりも小さく構成することで低熱伝導率を確保している。

気体の熱伝導率をFig.13(Chapman-Enskog式<sup>9)</sup>で算出)に示すが、その値は耐火物材料と比べて十分に小さく、気孔率を変化させることで、断熱材の熱伝導率制御は可能と言える。これは『Fig.6: $Al_2O_3$ (緻密質)』と『Fig.12: $Al_2O_3$ (▲:気孔15%耐火物)』と『Fig.13:空気』の $500^\circ C$ 熱伝導率の比較で、気孔率が $0 \Rightarrow 15 \Rightarrow 100\%$ に増加すると、熱伝導率が $10 \Rightarrow 4 \Rightarrow 0.07W/m \cdot K$ に低減すること等からも伺える。

断熱材の熱伝導率制御の更なる可能性としては、孔空間の気体種を変化させる方法が考えられる。Fig.13から、

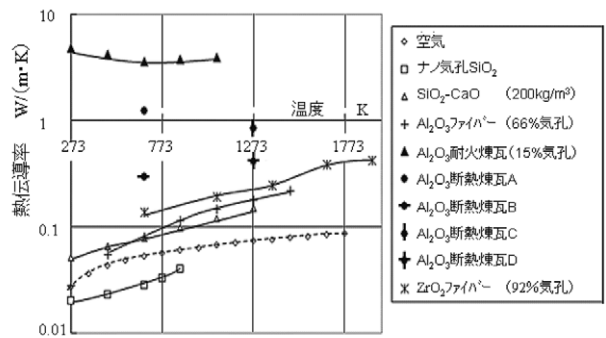


Fig. 12 断熱材の熱伝導率<sup>10) 11) 12)</sup>

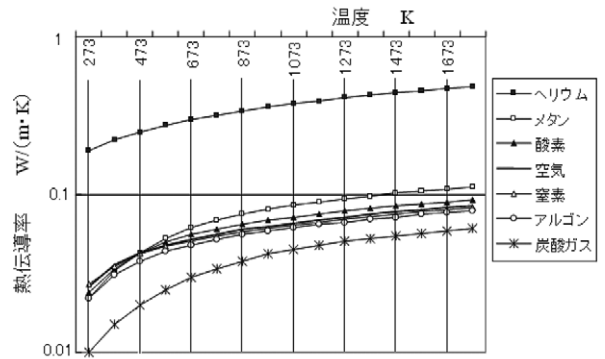


Fig. 13 気体の熱伝導率(常圧)

空気の熱伝導率に対し、炭酸ガスのそれは半減し、ヘリウムのそれは10倍に達することが判るが、この特徴を利用して、加熱時は炭酸ガス供給で断熱し、冷却時はヘリウム供給で急冷を図る炉制御システムが考えられる。なお、気体の熱伝導率は耐火物のそれと比較すると小さく、且つ温度上昇に伴って気体分子運動が激しくなりその値が上昇する。対して、セラミックスの熱伝導率は温度上昇に伴って低下する。これは温度上昇に伴い結晶格子の電子散乱が増大し、格子上フォノンの熱運搬を阻害するためと言われる。これらの複合作用で、2次元的な配向を有する繊維構造のファイバー質多孔材『Fig.12: $Al_2O_3$ ファイバー(66%気孔)、 $ZrO_2$ ファイバー(92%気孔)』比較の如く、気孔率増加が、熱伝導率低下に繋がらないケースは有る。

### 2.4 伝熱効率

炉の基本機能は、被焼成体に熱を伝えて焼成することであるが、伝熱効率が向上すると短時間で所定温度への昇温が可能で焼成時間短縮となり、更には炉内と被焼成体の温度分布の均一化にも繋がり、結果、焼成炉でのエネルギー消費を抑えることになる。一般にセラミックスの焼成温度は $1000^\circ C$ を超えるが、この温度域では放射伝熱が支配的となり、炉内壁面・天井表面・台車表面・棚組表面からの熱放射率向上は、伝熱効率向上に繋がる。

この伝熱効率を検討するため、プランクの式を用いて計算した黒体の単色熱放射能<sup>10)</sup>をFig.14に示す。

温度/KがTからT1に上昇すると、波長ピークはT/T1に減少し、熱放射能ピーク値はT1<sup>5</sup>/T<sup>5</sup>に増加し、曲線が囲む面積はT1<sup>4</sup>/T<sup>4</sup>に増加する。また波長ピークは1000：1250：1500℃≒2.3：1.9：1.6μmの位置にあり、1000℃を越える焼成炉での放射伝熱は、波長2μm前後域の放射率が支配的であることが判る。

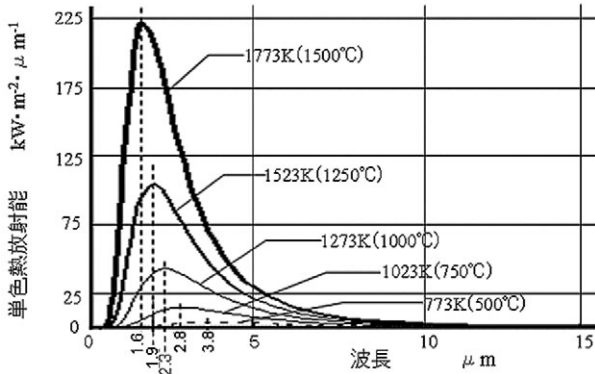


Fig. 14 黒体の単色熱放射能

Fig.15 に、緻密質 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 20%気孔率 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 緻密質 SiC の常温時の 2μm 域の放射率<sup>14)</sup>を示す。これら材料の高温 (~ 1600℃) 放射率の計測が必要だが、本稿では常温~高温で同じと仮定した。これは 800 ~ 1000℃ の放射率 (2μm 域) では SiC 繊維 : 市販アルミナ ≒ 0.8 : 0.2 程度<sup>13)</sup>であり、Fig.15 の値と近接していることによる。

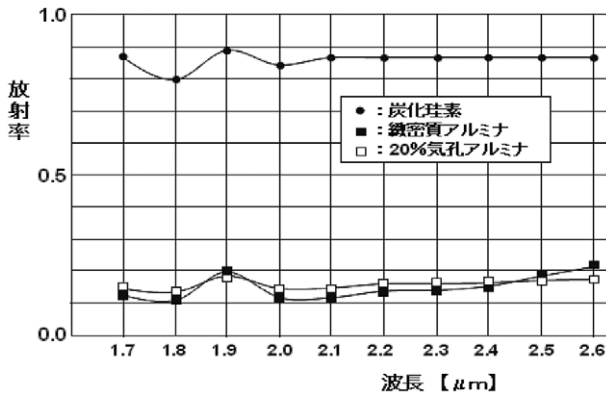


Fig. 15 2μm 域の放射率 (常温)

また、平面壁 (温度 T1/K、熱放射率 e1) から平面被加熱体 (温度 T2/K、熱放射率 e2) への放射伝熱量 Qnet は、式1で表される。

$$Q_{net} = (1/(1/e1+1/e2-1)) \cdot (\sigma \cdot T2^4 - \sigma \cdot T1^4) \quad (式1)$$

$$\text{ここで } \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

式1を用い、平面被加熱体 (e2=0.2, T2: 900 ~ 1600℃) が平面壁 (e1=0.2 / 0.5 / 0.8, T1 = 1000 ~ 1600℃) から受ける Qnet の計算結果 (℃に換算) を Fig.16 に示す。

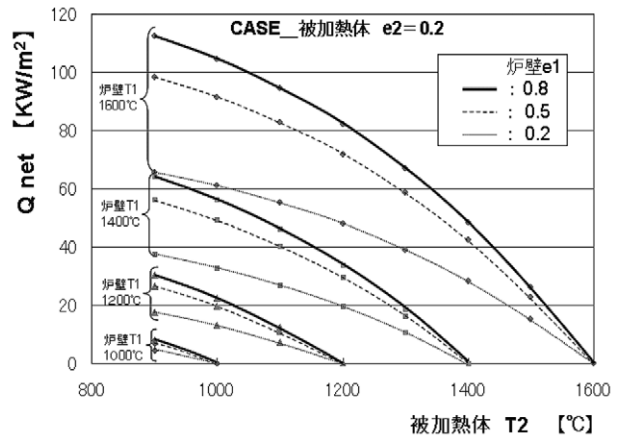


Fig. 16 放射伝熱量

Fig.16 から、炉壁の熱放射率 e1 を上昇 (0.2 ⇒ 0.5 ⇒ 0.8) させると、炉壁と被加熱体の各温度に応じた放射伝熱量 Qnet に上昇することが判る。ここで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (被焼成体 e2=0.2) 焼成を行うケースを考える。例えばバーナーの熱を吸収し熱放射する炉壁面が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e1=0.2, T1=1400℃) の場合と SiC (e1 ≒ 0.8, T1=1400℃) の場合では、被加熱体が 1200℃ の時に、Qnet に 175% (20 ⇔ 35kW/m<sup>2</sup>) の差が発生する。即ち、炉壁面に波長 2μm 前後域で熱放射効率が低い材料、例えば SiC を敷設すると、炉昇温時の製品への伝熱効率が向上して短時間で所定温度に昇温させることが可能となり、結果、時間生産性とエネルギー利用効率の改善に繋がると言える。

## 2.5 耐火物選定と伝熱効率向上の効果検証

体積比熱低減や窯道具薄肉化による熱容量低減、断熱強化、更には熱放射率の向上で改善できる炉エネルギー効率を電気炉にて検証<sup>14)</sup>した。

ベースとした電気炉の構成は『1 : 有効内寸 500 × 500 × 500mm、2 : ヒータ 5kw × 4 側面、3 : 200mm 厚の 66%気孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の天井・壁・床、4 : 20%気孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 棚板 200 × 300 × 10mm を間隔 10mm (3点支柱 10 × 10 × 10mm) で縦 20 段 × 横 2 列 (板 75kg + 支柱 1kg) 棚組』とした。炉温制御は天井中央部に設置した熱電対を用い、常温から 1300℃迄を 6.5Hr で昇温し、1300℃から 1400℃迄を 1Hr で昇温させ、その後 1400℃を 24Hr 保持させた。また棚組 1/10/20 段中央部に熱電対計 6 本を設置した。まず、この状態で①常温 ~ 1400℃ 昇温に要した積算電力、② 1400℃到達時の棚組内温度差 (最大-最小)、③ 1400℃保持時 (24Hr 後) の消費電力を計測 <<実験 1 >> し、更に <<実験 2 ~ 4 >> 条件でも同様の計測を行なった。

ここで、Fig.5 から計 76kg の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量比熱 Cp を常温 ~ 1400℃ 間で 1.2kJ/K · kg と近似すると、常温から 1400℃へ昇温する時の棚板顕熱は 35.5kWh となる。

<<実験 1 >> ベース条件

《実験2》柵板肉厚を5mm（間隔15mm）に変更。  
 《実験3》最外層に10mm厚ナノ気孔断熱材<sup>11)</sup>を敷設  
 《実験4》炉内壁全面に150 $\mu$ m径SiC粒（1%PVP＋水を含む）水溶液を約0.5mm厚でスプレー塗布  
 更に、昇温条件を変更した《実験5》を検討した。  
 《実験5》実験4の状態を実験1と同じ②（1400 $^{\circ}$ C時の温度分布）になる常温～1400 $^{\circ}$ C昇温時間（6.0Hr）への変更  
 これら《実験1～5》での結果をTable 2に記す。

Table 2. 実験1～5の結果

	①RT-1400 $^{\circ}$ C昇温 積算電力(kWh)	②1400 $^{\circ}$ C到達時 温度分布 $\Delta$ T $^{\circ}$ C	③1400 $^{\circ}$ C保持時 消費電力(kW)	常温～1400 $^{\circ}$ C 昇温時間(Hr)
実験1	112.0	12.0	8.5	7.5
実験2	93.5	11.5	8.5	7.5
実験3	112.5	11.5	7.1	7.5
実験4	112.0	6.0	8.5	7.5
実験5	99.5	12.0	8.5	6.0

結果から、次のことが考察できる。

#### I) 窯道具薄肉化による熱容量低減の効果

《実験1》と《実験2》で得られた積算電力①の差が18.5kWhであり、窯道具厚さ半減は熱容量の半減（18.5 $\div$ 35.5 $\div$ 2）に繋がる事が検証できた。

#### II) 断熱強化の効果

《実験1》と《実験3》で得られた1400 $^{\circ}$ C保持時電力③の差が1.4kWであり、本電気炉構造の場合には外壁面放熱量を16.5%低減できる事が検証できた。

#### III) 炉内壁面放射率向上の効果

《実験1》と《実験4》の比較、および《実験4》と《実験5》の比較、で検討をする。前者の比較からは、②の温度分布が改善されており、被焼成体の温度分布を均一化させる効果が認められるが、消費エネルギー低減効果は認められない。しかし、後者の比較から、即ち温度分布を《実験1》と同じ状態の12 $^{\circ}$ Cに戻すと、常温から1400 $^{\circ}$ Cまで昇温時間を20%（1.5Hr）短縮でき、同時に昇温時積算電力を11%（12.5kWh）低減できる事が検証できた。

### 3. 耐火物の劣化

耐火物の熱特性と強度特性の観点から、焼成炉のエネルギー効率向上に資する耐火物選定の考え方を述べてきたが、工業炉適用には耐火物寿命は重要である。

焼成炉は、被焼成体の種類や形状に応じた温度と雰囲気中で制御されるが、多くの焼成炉雰囲気では酸素を含むため、非酸化物のSiC耐火物を炉材に用いる場合は、高温酸素の影響による酸化劣化に留意する必要がある。

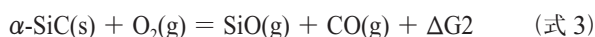
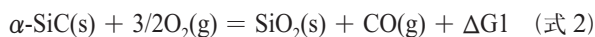
#### 3.1 再結晶（多孔）SiCと焼結（緻密）SiCの製法

SiC質耐火物には複数種類があるが、ここでは比較的高純度な再結晶（多孔）SiCと焼結（緻密）SiCを用いて酸化挙動を解析した。

再結晶SiCの一般的製法は、平均粒径100～200 $\mu$ m程度のSiC原料に水と選送材を加えたスラリーを石膏型などに鑄込んで成形体を作り、それを乾燥し、不活性ガス中或いは真空中2000K～2600Kで焼結させる。SiC原料粒径が大きく、焼結助剤を含まないことから焼成収縮は僅か（0.5%以下）で、成形体形状・密度・気孔率が、ほぼそのまま焼結体に転写される。焼成曲りや歪が少なく寸法精度が高い、20%程度の気孔率を持つ材料である。また、焼結SiCの一般的製法は、平均粒径が数 $\mu$ mのSiC原料にB<sub>4</sub>C/Cなどの焼結助剤（1%程度）と溶媒/バインダーを加えスラリー化した後、スプレードライなどで造粒・乾燥し、その後圧縮成形する。成形体密度を均一にするためにCIP（冷間静水圧プレス）成形を行うこともある。焼成は不活性ガス中や真空中2000K～2600Kで行なうが、焼成前の成形体形状・密度・気孔率が焼成収縮（20%程度）で大きく変化し、曲りや歪を生じ易いが、気孔率が1%以下の緻密な材料である。

#### 3.2 再結晶（多孔）SiCと焼結（緻密）SiCの酸化

SiCは、パッシブ酸化（式2）とアクティブ酸化（式3）により劣化することが知られている。<sup>15)</sup>



本稿では、コバレントマテリアル社製の焼結SiC（純度99.5%、嵩密度3.15g/cc、気孔率0.4%）と、FCT-GmbH製の再結晶SiC（純度99.5%、嵩密度2.7g/cc、気孔率17%）のパッシブ/アクティブ酸化挙動を評価した。

#### 3.3 SiCのパッシブ酸化

高温の大気中でSiCはパッシブ酸化することが知られているため、曲げ強度試験（JIS-R1601）で用いる試験片サイズの再結晶SiCと焼結SiCを1723Kの大気電気炉中で、最大500Hr保持し、その酸化重量増を放物線式 $\Delta W^2 = Kp \cdot T$ （ $\Delta W$ は重量変化、Kpは速度定数、Tは酸化時間）で整理し、100Hr酸化後と500Hr酸化後との差から夫々の酸化速度定数を得た。

$$Kp(\text{再結晶 SiC}) = 5.6 \times 10^{-11} \quad \text{kg}^2 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$Kp(\text{焼結 SiC}) = 0.8 \times 10^{-11} \quad \text{kg}^2 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$$

これらの速度定数は、従来報告の酸化速度定数<sup>16)</sup>の範囲にあり、焼結SiCのKpは再結晶SiCのKpの1/7程度と小さい。

また、酸化試験前後での再結晶 SiC と焼結 SiC の微構造写真を、Fig.17～Fig.20 に示す。再結晶 SiC は 100 $\mu$ m 径程度の SiC 粒の凹凸構造で、酸化後は表面全体の凹凸を埋める厚い皮膜で覆われ、粒界の一部には 100 $\mu$ m 長程度のクラックが認められる。対して焼結 SiC は 1 $\mu$ m 径程度の SiC 粒の緻密構造で、酸化後は SiC 粒が透けるような滑らかな皮膜で覆われクラックは認められない。

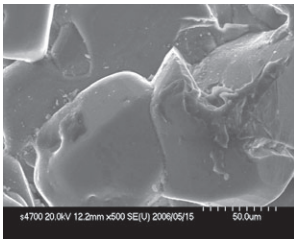


Fig. 17 再結晶 SiC 500 倍 passive 酸化前

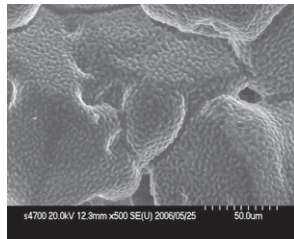


Fig. 18 再結晶 SiC 500 倍 passive 酸化 (100Hr) 後

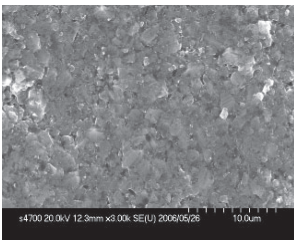


Fig. 19 焼結 SiC 3000 倍 passive 酸化前

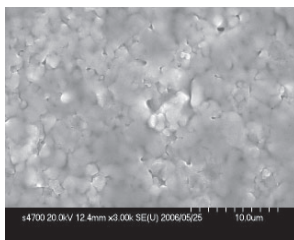


Fig. 20 焼結 SiC 3000 倍 passive 酸化 (100Hr) 後

更に、Table3 に、酸化試験前後での再結晶 SiC と焼結 SiC の常温 4 点曲げ強度 (JIS - R1601 準拠) 測定の結果を示す。再結晶 SiC では 500Hr 程度の短時間でも酸化による強度低下が認められるが、これは酸化速度が速く、酸化膨張起因のクラックを生じたことによると考える。

Table 3. 酸化前後での SiC の常温曲げ強度

	【単位:MPa】			備考 N数
	酸化前	酸化後 (100Hr)	酸化後 (500Hr)	
再結晶SiC	128	93	66	各5の平均
焼結SiC	363	370	351	各5の平均

### 3.4 SiC のアクティブ酸化

式2と式3から、SiC は酸素分圧に応じてアクティブ酸化するケースとパッシブ酸化するケースに分かれるため、電気炉中で、曲げ強度試験 (JIS-R1601) で用いる試験片サイズの再結晶 SiC と焼結 SiC を 1723K (1450 $^{\circ}$ C) で保持 (酸素濃度を 0 から 1000ppm まで変化させ、0 から 5Hr 経過後の再結晶 SiC と焼結 SiC それぞれの単位面積当たりの重量変化  $\Delta W$  を計測) して、再結晶 SiC と焼結 SiC それぞれでのパッシブ酸化とアクティブ酸化

が発生する酸素濃度の領域を計測した結果を Fig.21 に示す。Fig.21 から、1723K でのパッシブ酸化とアクティブ酸化が変換する酸素分圧が、再結晶 SiC では 500ppm+ $\alpha$  の領域に、焼結 SiC では 100ppm+ $\beta$  領域に有ることが判明し、同時に再結晶 SiC がアクティブ酸化する酸素濃度領域は、焼結 SiC のそれよりも広いことが判った。

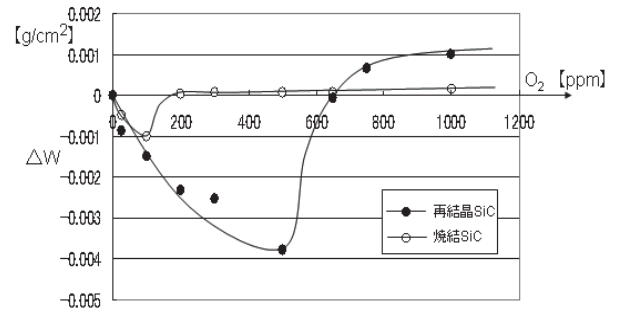


Fig. 21 SiC のパッシブ/アクティブ酸化の変換点<sup>17)</sup>

また、アクティブ酸化が早い酸素濃度 (再結晶 SiC は 500ppm、焼結 SiC は 100ppm) で、1723K で 500Hr 保持した後の微構造写真を、Fig.22 と Fig.23 に示す。

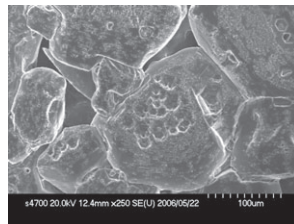


Fig. 22 再結晶 SiC 250 倍 active 酸化 (pO<sub>2</sub>=500ppm) 後

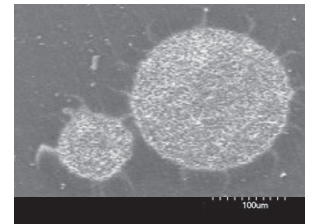
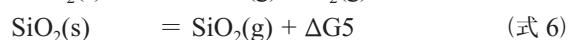
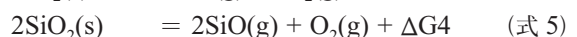


Fig. 23 焼結 SiC 250 倍 active 酸化 (pO<sub>2</sub>=100ppm) 後

Fig.22 の再結晶 SiC は気孔が増大し粒子結合も脆弱化し、曲げ強度は 8MPa (N=5) であった。Fig.23 の焼結 SiC は膜が剥離するような減耗をしたが曲げ強度は 351MPa (N=5) で、初期強度 (Table 3 参照) を維持していた。

### 3.5 パッシブ酸化とアクティブ酸化の変換点

パッシブ酸化とアクティブ酸化の変換点を検討するために、式2と式3に加え、系内蒸気種 SiO<sub>2</sub>、SiO、Si に関連する式4～式6を仮定した。



熱力学データ<sup>18)</sup>を用いて算出した式2～式6に於ける  $\Delta G$  (900～1800K) を Fig.24 に、式2～式6に於ける平衡定数  $K_p$  ( $\Delta G = -RT \ln K_p$ ) を Fig.25 に示す。Fig.24 と Fig.25 から、 $p_{\text{SiO}} = p_{\text{SiO}_2}$  時の酸素分圧  $p_{\text{O}_2}$  と、 $p_{\text{O}_2} = 10^{-2}\text{atm}$  時の Si、SiO、SiO<sub>2</sub> 夫々の蒸気圧 (10<sup>x</sup>atm)

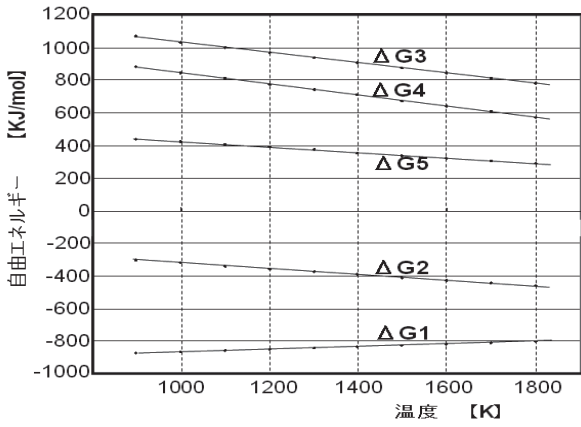


Fig. 24 ΔG1 ~ ΔG5

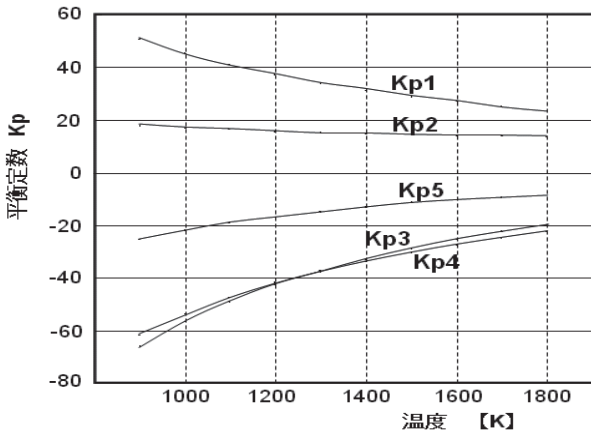


Fig. 25 Kp1 ~ Kp5

を Table 4 のように整理し、Fig.26 の様なグラフとした。同様に整理した  $p_{O_2} = 10^{-3} \text{atm}$  及び  $p_{O_2} = 10^{-4} \text{atm}$  の

Table 4. 温度と Si, SiO, SiO<sub>2</sub> 蒸気圧

温度	$p_{SiO} = p_{SiO_2}$ となる $p_{O_2}$	$p_{O_2} = 10^{-2}$ の時の $p_{Si}$	$p_{O_2} = 10^{-2}$ の時の $p_{SiO}$	$p_{O_2} = 10^{-2}$ の時の $p_{SiO_2}$
	$K_{p4} - 2xK_{p5}$	$K_{p3} + 2$	$(K_{p4} + 2) / 2$	$K_{p5}$
900	-15.001	-59.751	-32.003	-25.502
1100	-10.728	-45.472	-23.56	-19.197
1300	-7.785	-35.605	-17.74	-14.847
1500	-5.638	-28.386	-13.49	-11.671
1700	-4.005	-22.88	-10.256	-9.253
1800	-3.328	-20.603	-8.928	-8.264
K	$10^x \text{atm}$			

時の Si, SiO, SiO<sub>2</sub> 夫々の蒸気圧 ( $10^x \text{atm}$ ) を、Fig.27 と Fig.28 に示す。

Fig.26 ~ Fig.28 の右欄には、1700K での Si, SiO, SiO<sub>2</sub> の分圧 X ( $10^x \text{atm}$ , 1700K) を付記したが、酸素分圧減少に伴い SiO 分圧と SiO<sub>2</sub> 分圧とが近接し、 $p_{O_2} = 10^{-4} \text{atm}$  (=100ppm) で SiO と SiO<sub>2</sub> 分圧が一致し、式 2 と式 3 の反応がバランスした。Fig.21 の 1723K での酸化挙動調査から、 $p_{O_2} \approx 100 \text{ppm}$  域に焼結 SiC のパッシブ酸化とアクティブ酸化変換点が存在し、熱力学的な解析結果

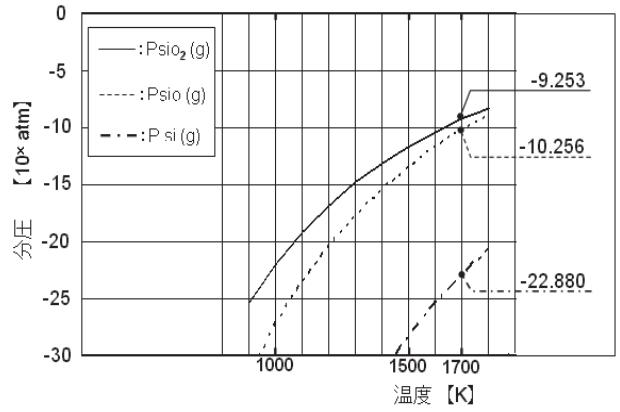


Fig. 26 Si, SiO, SiO<sub>2</sub> 分圧と温度 ( $p_{O_2} = 10^{-2} \text{atm}$ )

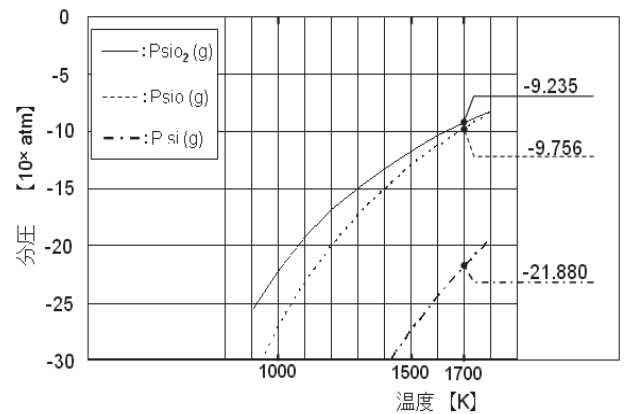


Fig. 27 Si, SiO, SiO<sub>2</sub> 分圧と温度 ( $p_{O_2} = 10^{-3} \text{atm}$ )

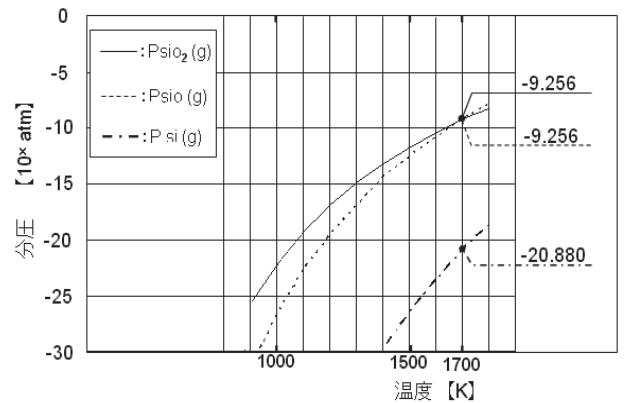


Fig. 28 Si, SiO, SiO<sub>2</sub> 分圧と温度 ( $p_{O_2} = 10^{-4} \text{atm}$ )

と、ほぼ一致 (1700K  $\leftrightarrow$  1723K で 23K 差は有るが) する。

しかし、再結晶 SiC でのパッシブ酸化とアクティブ酸化の変換点は、 $p_{O_2} \approx 500 \text{ppm}$  域に存在しており、上述の熱力学的考察のみでは説明が出来ない。検討課題ではあるが、SiC 粒と SiC 粒が接近して形成する孔径との関係、即ち SiC 粒表面で生成する SiO<sub>2</sub> の表面エネルギーの関係、式 7 からは、 $p_{O_2} = 500 \text{ppm}$  の時には、気孔の曲率半径が  $r \approx 710 \mu\text{m}$  時にバランスすると計算できる。



$$\ln(P/P_0) = (V \cdot \gamma \cdot 2) / (R \cdot T \cdot r) \quad (\text{式 7})$$

ここで  $P/P_0 = 500\text{ppm}/100\text{ppm}$ ,  $R = 8.3144 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$   
 $\gamma \doteq 300\text{mJ}/\text{m}^2$  Silica Glass at  $1400^\circ\text{C}/N_2^{19)}$   
 $T = 1723\text{K}(=1450^\circ\text{C})$ ,  $V = 60/2.2$  とした。

Fig.29 は、前出のアクティブ酸化後の再結晶 SiC (Fig.22) の気孔部に曲率半径  $r = 710\mu\text{m}$  の線を幾つか描画したもののだが、描画線と気孔曲率がほぼ一致する部位が生じており、更なる検討が必要と考える。

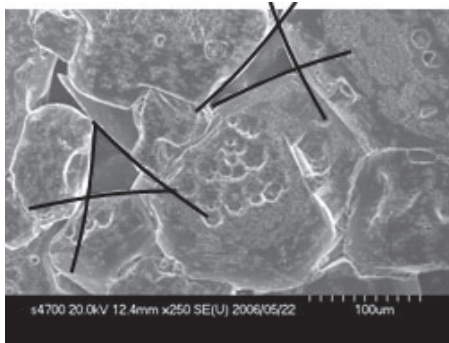


Fig. 29 再結晶 SiC 表面

以上、再結晶（多孔質）SiC と焼結（緻密質）SiC の酸化挙動比較から、焼結 SiC はパッシブ酸化に対し、酸化速度が遅く且つ強度低下を起し難いと言え、またアクティブ酸化に対し、酸化を起す酸素濃度域が狭く且つ強度低下も起し難いと言え、焼成炉用耐火物として優位な材料と言え。また、今回評価した焼結 SiC（気孔 0.4%）は、アクティブ酸化とパッシブ酸化の変換酸素濃度が理論値に近接していることから、ほぼ理想的な酸化特性を持つ SiC 材料と考える。

こうした SiC の酸化挙動の違いを活用すると、低酸素雰囲気気炉などでの簡便な酸素濃度計測センサー<sup>17)</sup>として利用することが可能である。

なお、耐酸化性を更に向上させた SiC 材料には気孔率 0.1% の Si 含浸型 SiC<sup>8) 20)-22)</sup> が挙げられるが、耐用温度 (図 8 参照) が Si 融点の 1688K (1415°C) で制限され、炉温 1400°C 迄の焼成炉へは適用が可能であるが、2000°C 前後の焼成炉への適用は難しく、この場合は上述の焼結 SiC の適用が望ましい。

### まとめ

焼成炉では、投入熱の凡そ 15% を柵・台車顕熱で消費する状況 (Fig.4) があるが、これに対応するエネルギー効率向上技術として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  耐火物で構成する窯道具に対しては、それを SiC 耐火物に変更することで凡そ 18% の効率改善 (2.1: 材質選定による低熱容量化) が行え、更に、肉厚 1/2 の柵板化で凡そ 50% の効率改善 (2.2: 薄肉化による低熱容量化) が行える。また、投入熱の凡そ 10% を炉壁からの放熱で消費する状況 (Fig.4) に対

しては、仮に 66% 気孔率  $\text{Al}_2\text{O}_3$  断熱材を用いて炉の断熱を施している場合でも、ナノ気孔断熱材を外側敷設することで凡そ 15% の壁面放熱低減 (2.3: 断熱強化) に繋がる。更に、放射率の低い耐火物で構成した炉内壁表面に対しては、放射率材の高いカバー (2.4: 伝熱効率改善) を施すことで、加熱時間を凡そ 20% 程度短縮しつつ、凡そ 10% の投入熱低減に繋がる。

なお SiC はその酸化劣化が課題であるが、酸化挙動解析 (3.2-3.4: SiC の酸化) から、緻密質 SiC の適用が長寿命で信頼性がある選定と言える。

### 結言

耐火物の熱的特性や強度特性を比較検討しつつ、低熱容量化・断熱強化・伝熱効率改善による焼成炉への投入熱量軽減に資する耐火物設計や選定を行うことで、様々な環境負荷低減の対策が施された炉であっても、投入熱量を 10% 規模で削減することは可能と考える。

こうした基礎的情報を精査した上で、設備構造や適用材料を見直す取り組みは、工程や設備における環境負荷低減の技術レベル向上の切り口となり、更にはエネルギー効率や経済性に優れた新技術開発の原動力になると考える。

### 参考文献

- 1) 経済産業省経済産業政策局調査統計部編, “平成 19 年窯業・建材統計年報”, pp.22-25, pp.119-120 (2008).
- 2) 経済産業省経済産業政策局調査統計部編, “平成 20 年窯業・建材統計年報”, pp.22-25, pp.119-120 (2009).
- 3) 蔵島吉彦, “セラミックス製品の LCA 解析評価と低環境負荷プロセスの開発”, セラミックス基盤工学研究センター年報 Vol.3, pp.37-45 (2003).
- 4) 米国登録特許, USP-5542194 (1996).
- 5) 榎原満, 永柳辰一, 伊藤征幸, 福永均, 浅井邦雄, 山本紀一, 森川泰年, “陶器瓦用トンネル窯と乾燥室の実体調査”, 愛知県常滑窯業技術センター報告, pp.61-68 (1982).
- 6) 素木洋一, “ファインセラミックス”, pp.333, 表 3-89, 図 3-11, 図 3-151, 表 3-152, 表 3-113, pp.538, 表 3-47, 表 3-155, 表 3-160, 表 3.114, 図 3-73 (A), 表 3-43, 表 3.112, 表 3-151, 表 3.158, 図 3-70 (A), 表 3-158, 表 3-148, 表 3-50, 表 3-92, 表 3-98, 図 3-153, 図 3-164, 図 3.172, 図 3-172 技報堂 (1976).
- 7) “化学便覧基礎編 II”, pp.884-891, 表 8.164 日本化学会 (1975).
- 8) “NGK の定形耐火物”, 日本ガイシ株式会社 (1997).
- 9) “セラミックデータブック 1983”, pp.407, セラミックデータブック編集委員会 (1983).
- 10) “化学工学便覧改定五版” pp.95-96, pp.361-362, 図 6・90 化学工学会 (1998).
- 11) <http://www.microtherm.co.jp/performance/netu.html>
- 12) [http://www.zircarzirconia.com/doc/A-EF\\_ZYZ.pdf](http://www.zircarzirconia.com/doc/A-EF_ZYZ.pdf)

- 13) “高効率輻射熱反射部材スリブラン(カタログ)”, 株式会社超高温材料研究所, 株式会社ミウラ (2009).
- 14) 日本国特許出願, 特願 2010-037876 号
- 15) 長谷川安利, 和田和士, “炭化珪素セラミックスの酸化挙動”, 編者 宗宮重行, 猪俣吉三, 炭化珪素セラミックス, I-14, pp.211-220, 内田老鶴圃 (1998) .
- 16) 後藤孝, “SiC の酸化”, 編者 鈴木弘茂, 井関孝善, 田中英彦, 日本学術振興会高温セラミックス材料第 124 委員会, pp.104-116, 内田老鶴圃 (2001).
- 17) 日本国公開特許公報, 2009-229164 号.
- 18) “JANAF THERMACHEMICAL TABLES”, J. Phys. Chem. Ref Data, Vol. 14, Suppl. 1, pp.535, pp.536, pp.626, pp.633, pp.634, pp.1551, pp.1533, pp.1535, pp.1650, pp.1667, pp.1673, pp.1675, pp.1676, pp.1678, pp.1796, pp.1797, pp.1799, (1985).
- 19) S.Akhtar & M.Cable, “Some effects of atmosphere and minor constituents on the surface tension of glass melts”, Glass Technology, pp.145, Vol. 9, No. 5, October (1968).
- 20) 半澤茂, 中野健治, “金属含浸複合材”, pp.474 - 476, セラミックス vol6, 日本セラミックス協会 (1999).
- 21) 日本国特許登録公報 第 2535480 号
- 22) 日本国特許登録公報、第 2642573 号