

黒鉛粉体の表面改質による耐酸化性の改善

環境無機化学講座 10-405 梅田 真悟

1. 緒言

黒鉛は高熱電導性及び低熱膨張性を示し、また、スラグに濡れにくい性質を有しているため、耐スラグ溶損および浸潤性や耐スポール性を高めるための最良の耐火性素材である。従来の黒鉛系耐火物は黒鉛と酸化物を有機系樹脂で固めた定形体が主流であるが、黒鉛が水に対して濡れないため不定形耐火物としては利用されていないのが現状である。さらに黒鉛を高温下で使用する場合の問題点として、酸素存在下での酸化挙動が挙げられる。黒鉛を定形耐火物として用いる場合には、各種の酸化防止剤が添加されているが、酸化防止剤の中には水に対して不安定なものが多いのでスラリーで使用する場合、この酸化防止に対して工夫が求められる。

黒鉛原料にアルミナコーティング処理を施すことにより水に対するぬれ性・親和性及び耐酸化性が向上することが報告されている¹⁾が、原料黒鉛とコーティング層間に強固な結合がなく、剥離しやすいため実用化には至っていない。そこで本研究では、黒鉛が層状構造を有することを利用して黒鉛層間にインターカレントを挿入しインターカレントのアンカー効果により黒鉛とコーティング層との密着性を向上させ、親水性と耐酸化性に優れた黒鉛粉末の開発について検討した。

2. 実験

2.1 黒鉛層間化合物(GIC)の作製

多量のインターカレントが挿入されることによってアンカー効果が大きいと考えられるため、最初に硝酸で原料黒鉛を洗浄することによって、インターカレントとの濡れ性を向上させる処理を施した。インターカレントにはEickoffモデルにより²⁾黒鉛層間化合物が確認されている塩化アルミニウムを用いた。作製手順は、所定量の黒鉛粉末と塩化アルミニウムを塩素ガスと共にガラスアンブル管に封入し、220℃で24または48時間反応させ、容器から取り出し、①式の反応を大気雰囲気中の水蒸気によってそれぞれの条件で熱処理を施すことにより行わせ、インターカレントの塩化アルミニウムをアルミナに酸化させ

た。



2.2 アルミナコーティング層の作製

得られたGICに対して1mass%になるようにアルミニウムキレート化合物(ALCH)をゾル-ゲル法でコーティングさせた後、大気雰囲気中で昇温速度 5℃/分、焼成温度 500℃、焼成時間 2 時間の条件で焼成してアルミナコーティング層を形成した。

2.3 評価方法

作製した試料の同定には X 線回折を、表面観察及び表面分析には、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)及びEDXを用いた。

全ての試料について、②式で求めた沈降容積により親水性の評価を行った。示差熱分析(TG-DTA)を用い③式によって酸化率を求めた。なお、酸化率についてはコーティング層の剥離試験前後でも評価した。

剥離試験は二枚の板ガラスに試料を挟み所定の距離を 5 cm/秒で上側の板ガラスを 10 往復と 20 往復スライドさせることで行った。

$$\text{沈降容積} = \frac{\text{沈殿層の容積}}{\text{沈殿層の質量}} (\text{cm}^3 / \text{g}) \dots \textcircled{2}$$

一般に濡れ性の良好な粉末ほど沈降容積は小さくなる傾向にある。

$$\text{酸化率}(\%) = \frac{\text{試料の質量減少量}}{\text{試料中の黒鉛粉末の質量}} \times 100 \dots \textcircled{3}$$

3. 結果と考察

3.1 X線回折

塩化アルミニウム-黒鉛層間化合物(AlCl_3)及びそれを各条件で熱処理した後のX線回折結果をFig.2に示す。図中の AlCl_3 -GIC は JCPDS:#7-34 に報告されている $\text{AlCl}_3 \cdot 30\sim 50\text{C}(\text{GIC})$ のピークと類似していたため、 $\text{AlCl}_3 \cdot 30\sim 50\text{C}(\text{GIC})$ を含んだ層間化合物が作製されていると考えられる。さらに、それを熱処理すると AlCl_3 -GIC でみられたピークは消えてブロードな弱いピークとなり熱処理時間とともに α -アルミナのピークが成

長した。このことから、層間に挿入された AlCl_3 はアルミナに変化したと示唆された。

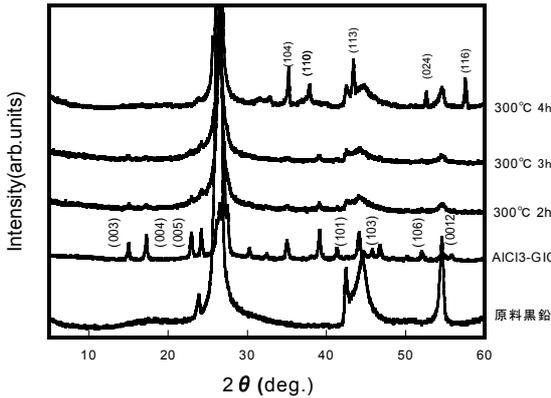


Fig.2 黒鉛層間化合物と熱処理による XRD パターンの変化

3.2 表面観察および分析

Fig.3、Fig.5 は作製した GIC の SEM 像である。Fig.4 の元素分析によってアルミニウムを主成分とする化合物の、層状分布を確認した。これは AlCl_3 が層間に挿入されていることを示唆している。しかし Fig.5 では $1 \mu\text{m}$ オーダーの黒鉛層間には AlCl_3 は挿入されていなかった。Fig.6 はコーティング後の粉末表面の SEM 像である。ここではコーティング層の形態は確認できないものの、目立った剥離も見られない。さらに元素分析によって試料表面にアルミナ成分の均質な分布を観察した。このことから、GIC 表面に均一にコーティング層が形成されているものと推測される。

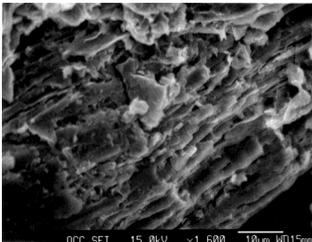


Fig.3 GIC 熱処理前の表面形状(1)
×1600

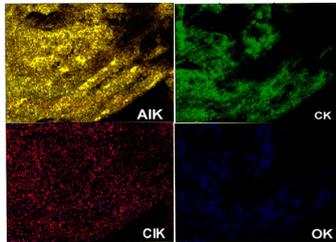


Fig.4 Fig.3 の元素マッピング

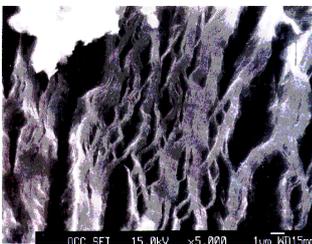


Fig.5 GIC 熱処理前の表面形状(2)
×5000

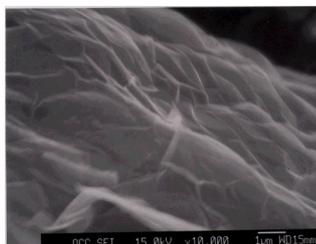


Fig.6 コーティング後の表面形状
×10000

3.3 親水性および酸化挙動についての評価

黒鉛粉末にアルミナコーティングを施すことで親水性が向上することは、すでに報告されているが、Fig.7より GIC 粉末にコーティングを施すことにもほぼ同等の結果が

得られた。Fig.8 には示差熱分析を用いた各種コーティング試料の酸化挙動が示されている。剥離試験後の結果に注目すると、インターカラントを挿入した試料については、酸化率の‘幅’が小さくなっている。これは、インターカラントのアンカー効果によってコーティング層の剥離が抑制された結果であると考えられる。さらにその量が多いほど、効果は大きいことが分かる。

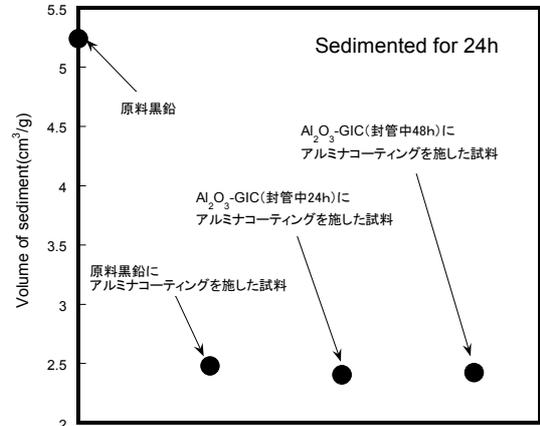


Fig.7 試料作製過程と沈降容積の関係

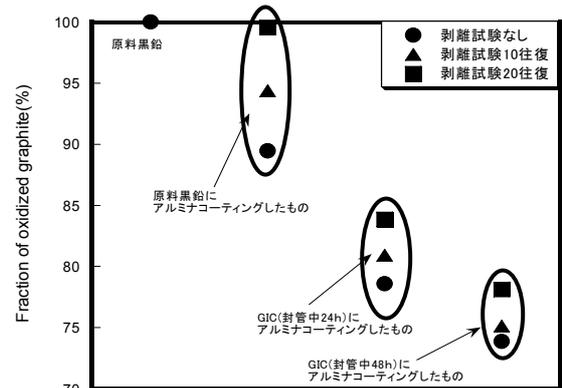


Fig.8 試料作成過程と耐酸化性の関係

4. まとめ

本研究により以下の結果を得た。

- GIC の SEM 観察により AlCl_3 は $1 \mu\text{m}$ オーダーの層間には挿入されていなかった。
- ゼルゲル法により作製したアルミナコーティング層は均質に形成されていた。
- GIC にアルミナコーティングを施しても、黒鉛粉末にコーティングしたものと同等の親水性が得られた。
- GIC にアルミナコーティングしたものは、黒鉛粉末にコーティングしたものより耐酸化性が向上した。
- GIC にアルミナコーティングすることでコーティング層の剥離が抑制された。

5. 参考文献

- 1) K.Kawabata et al., *J.Ceram.Soc.Japan*,107,832-837(1999)
- 2) Eickoff,H.P.and Metz,W., *Carbon*,25,377,(1987)