

高温加熱反応試験

則定 和志^{*1}
Norisada Kazushi

当社で実施している横型管状炉を用いた高温加熱試験について紹介する。高温加熱試験は客先の要求に合わせて装置部品を選定・組み立てて試験を実施している。本試験では客先の要求を満たす装置部品の選定（腐食性の確認）、安全機構の検討（可燃性、腐食性、窒息性ガスの処理）が非常に重要である。本試験は分野が広く、系統的に説明することが難しい。そこで過去に実施した内容を4つに大別し、①断熱材を加熱した時に発生する二酸化炭素濃度の連続計測試験、②バイオマスを空気雰囲気中で熱分解させた時の炭化水素類、二酸化炭素、一酸化炭素発生量のバッチ式計測試験、③金属材料試験片の高温加熱時の腐食性確認試験、④固体試料から発生させた蒸気と供給ガスの高温加熱反応試験の4つの試験を代表例として高温加熱反応試験について説明する。

キーワード：高温加熱試験、ガス連続計測、ガスクロマトグラフ、高温腐食試験、オフガス計測

1. はじめに

高温環境下で使用する製品は、調整された高温雰囲気中に設置して耐久性、性能、および安全等に関するデータを取得する必要がある。製品の使用環境に合わせて試験を行うため、試験条件は非常に多岐に亘る。そのため、JISに規定されていない特殊な条件での試験を実施することになり、このような試験では装置、条件、試験方法はユーザーの要求に対応することが求められる。試験条件に必要な高温雰囲気は、管状電気炉で加熱した反応管に、流量と濃度を調整した各種ガスを供給することで造り出すことができる。

当社では従来から客先の実機プラント稼働時に採取したガスを持ち帰り、ガスクロマトグラフ法によるガス成分の定量分析を行っている。そこで得られたガス試料の採取・分析に関する知見を基

に、社内ラボでの高温加熱試験を実施している。近年、損傷調査および製品（触媒、断熱熱等）の性能および安全性の確認を目的に、社内ラボにて特定の試料を加熱させた際に発生するガスをガスクロマトグラフ法で分析する例が増加してきている。さらには腐食性ガスや複数種のガスを混合した雰囲気でのガス中の多成分の連続計測が要求されるようになってきた。

ここでは、当社で実績のある次の3つの試験について実施例を挙げて紹介する。

- ①高温加熱時の発生ガス連続計測試験
- ②高温加熱時の発生ガスバッチ式計測試験
- ③高温加熱時の腐食性確認試験

*1：計測事業部 化学・環境部

2. 試験方法

2.1 試験装置

次に①～③の試験装置の概要を図1に示す。試験装置はガス供給部（ガスボンベ、減圧弁、マスフローコントローラ）、加熱部（管状炉およびその反応管）、サンプリング部（ベンチトップガスモニタ、テドラバッグ、ガス吸収瓶）で構成されている。

ガス供給部は流量を調整した空気、窒素、アルゴン、ヘリウム等をベースとした混合ガスを供給する。さらにガス吸収瓶でキャリアガスを水でバブリングする方法、ポンプにより供給した水を加熱・蒸気化する方法を使い分けることにより水蒸気を供給することも可能である。試験によっては水の代わりに水溶液を用いることもある。

加熱部は主に管状炉を用いる。当社所有の主な管状炉の仕様を次に示す。

(1) セラミック電气管状炉

最高使用温度 1400℃、炉長 640mm、アルミナ
ないし石英反応管（内径φ54mm）

(2) 横型管状炉

最高使用温度 1000℃、炉長 600mm、石英反応
管（内径φ78mm）

管状炉は加熱機能のみを有しているため、室温
が設定可能な温度範囲の下限値である。

石英反応管は密閉性が高いだけでなく室温～
1000℃までの範囲で連続的に使用できる。しかし、
アルミナ反応管は 1000℃以上の高温での使用に耐
えるが、高温領域では気密性が落ちるため高温ガ
スのリークに注意が必要となる。

サンプリング部は、①では主に連続式自動ガ
ス質量分析計であるベンチトップガスモニタ
(Omnistar GSD32001C)、②ではテドラバッグやガ
ス吸収瓶を用いる。③では計測対象が試験片な
のでサンプリング部はない。

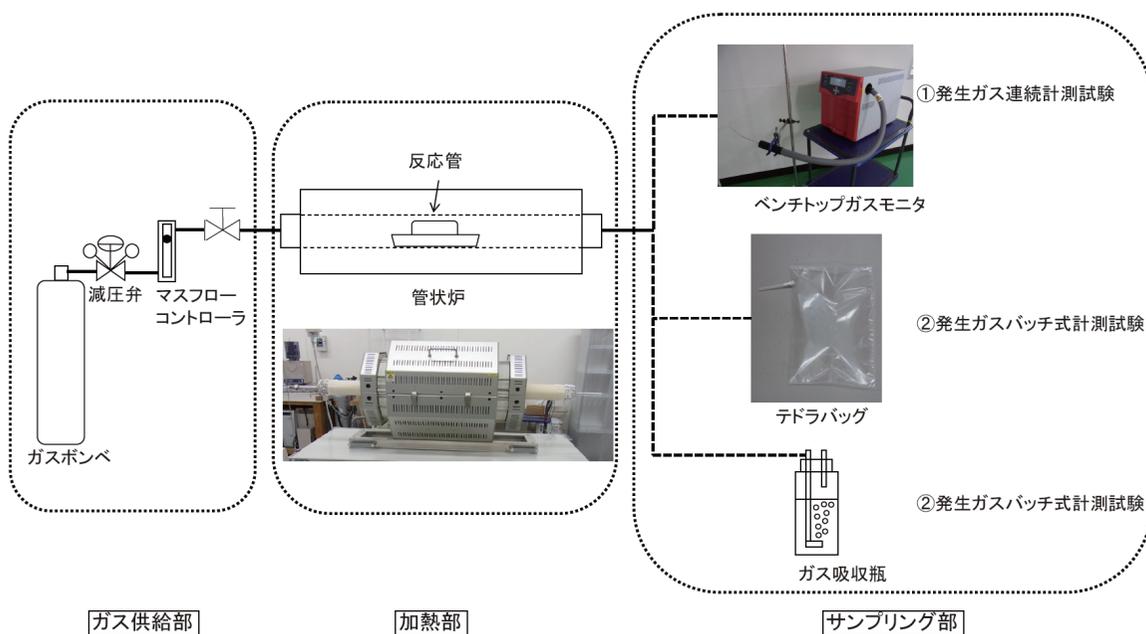


図1 加熱反応試験装置の概要

2.2 高温加熱時の発生ガス連続計測試験

断熱材、高分子複合材料などの試料を加熱する際に生成するガス成分を連続計測した試験を紹介する。

試料を石英ボートに載せて横型管状炉の反応管内に設置した。反応管に 1L/min 高純度空気を供給しつつ、昇温プログラムに従って 800℃まで加熱した。試験中、反応管出口ガス中に含まれる水素 (H_2)、酸素 (O_2)、二酸化硫黄 (SO_2) の濃度をベンチトップガスモニターで連続計測した。

計測結果の一例を図 2 に示す。縦軸が出口ガス中の水素、酸素、二酸化硫黄濃度 [ppm]、横軸が時間 [min] の経時変化を示したグラフである。各成分の濃度の経時変化曲線と時間軸に挟まれた領域の面積に出口ガス流量を乗ずると、発生した各成分の総量を算出することができる。

次に時間 [min] と温度 [℃] の測定結果から先のグラフの横軸を温度 [℃] に変換することにより縦軸が各成分の発生量、横軸が温度 [℃] のグラフを得ることができる。

ベンチトップガスモニターはポンプを内蔵しており m/e:1-100amu の成分をキャピラリーから連続的

にサンプリング・計測することができる。サンプリングガス量が数 ml/min と非常に少ないため、小規模な試験にも適用できる。

過去に計測した成分として二酸化炭素 (CO_2)、一酸化炭素 (CO)、窒素 (N_2)、ヘリウム (He)、硫化水素 (H_2S) などがある。ただし、一酸化炭素と窒素を同時に定量分析することはできない。これは一酸化炭素と窒素の分子量がどちらも 28g/mol であり、質量分析法では一酸化炭素と窒素を区別できないためである。

試験で腐食性ガスが発生する場合、ベンチトップガスモニターの前段に設置した希釈器で反応管吐出ガスを希釈させてからベンチトップガスモニターに導入して計測する。

本試験は触媒に対しても適用できる。ベンチトップガスモニターを用いると多成分の同時連続計測が可能であるため、供給ガスと反応ガスを連続計測することにより吸着脱離試験が実施可能である。

2.3 高温加熱時の発生ガスバッチ式計測試験

バイオマス試料を加熱して出口の二酸化炭素をバッチ式に採取して定量した試験を紹介する。装置は「① 高温加熱時の発生ガス連続計測試験」と

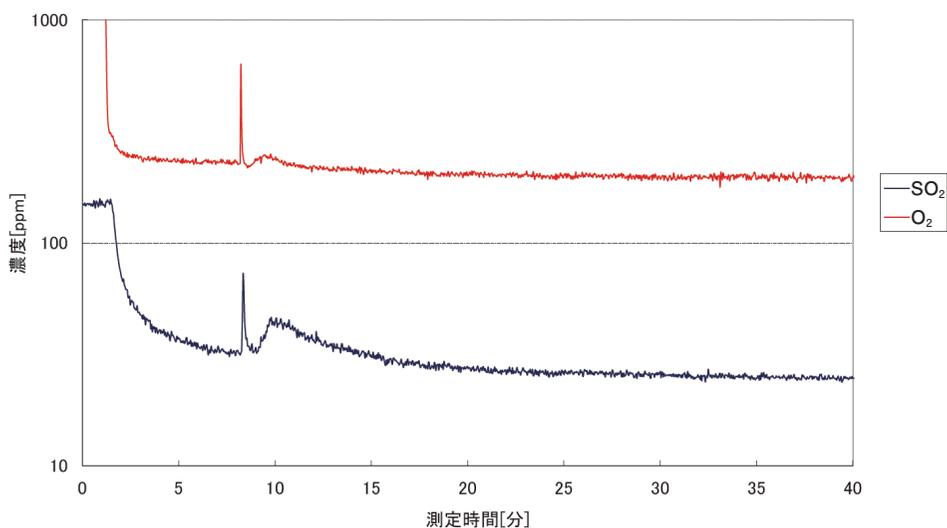


図 2 高温加熱時の発生ガス連続計測試験

同様に、サンプリング部にテドラバッグを設置してガスをサンプリングした。

バイオマス燃料を充填した石英ボートを反応管に設置して 1L/min 高純度空気を供給した。反応管温度を昇温プログラムにしたがって段階的に 950℃まで昇温した。所定の温度における反応管吐出ガスをテドラバッグに全量サンプリングした。採取したテドラバッグ中の水素、メタン等の低級炭化水素、二酸化炭素、一酸化炭素をガスクロマトグラフ法で定量分析した。次に定量分析結果 [mg/ml] とバッグに捕集したガス量 [ml] から二酸化炭素と一酸化炭素の発生量 [mg] を算出した。この試験方法では「① 高温加熱時の発生ガス連続計測試験」で計測できなかった窒素中の一酸化炭素の定量分析にも対応できる。

同様の分析が可能なガス成分の一例を次に示す。

<定量分析可能なガス成分>

①低級炭化水素

メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、i-ブタン、n-ブタン

定量下限値 40ppm

②無機ガス

水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、アルゴン

定量下限値 0.1%

③硫化物

硫化カルボニル、硫化水素

定量下限値 1ppm

本試験ではテドラバッグ捕集ガスをガスクロマトグラフ質量分析計に供することにより定性分析を行うことができる。ただし、検出可能なのは室温で約 50ppm 以上の濃度を有する成分である。

このようにさまざまなガスクロマトグラフを使用するため、ベンチトップガスマニタを用いる連続計測の試験よりも多様な成分に対して適用できる。

2.4 高温加熱時の腐食性確認試験

腐食性確認試験の一例として、ここでは高温酸化試験を紹介する。金属材料（試験片 3 枚）を高温雰囲気中に長時間暴露させ、腐食状況を調査・観察する試験である。外観写真撮影、重量測定を行った試験体をアルミナ反応管に設置して、一定濃度の水蒸気を含む高純度空気を供給した。試験装置概要を図 3 に示す。

水蒸気はキャリアガスを 20℃の恒温槽に設置したガス吸収瓶で水をバブリングさせることで付与した。反応管をプログラムに従って昇温させ、温度が 1200℃に到達したところで 50 時間保持した。50 時間後、管状炉の加熱を停止し、自然放冷させてから試験体を回収した。

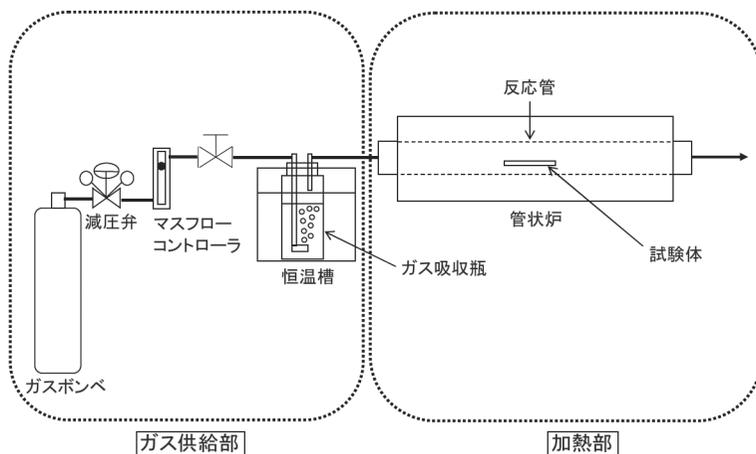


図 3 腐食性確認用試験装置の概要

回収した試験片 3 枚のうち 2 枚は表面に生成したスケール（金属酸化被膜）を化学的に除去後、外観写真撮影を行い、本試験前後における外観上の変化を記録した。次に重量測定を行い、本試験における単位表面積あたりの減重量 $[mg/cm^2]$ を算出した。

回収した残り 1 枚は前処理の後、断面マイクロ観察に供した。断面マイクロ観察により腐食によって試験片に割れが発生していないかを確認する。断面マイクロ観察の結果を図 4 に示す。

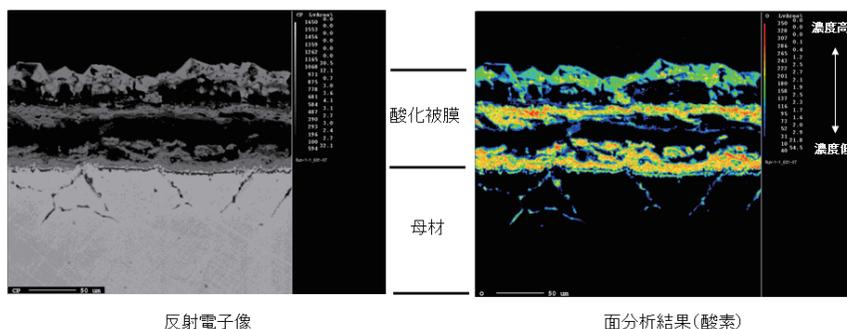
この試料を電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）による面分析に供して試験片断面における元素の挙動も調査した。EPMA は日本電子

製 JXA-8200 を使用した。EPMA 測定で、試験片表面に現れた酸素濃度が高い層が生成したスケールである。断面マイクロ観察で割れが確認できれば、割れ周辺に金属内に均一に溶解していた元素が集まった様子が確認されることもある。

本試験では、試験片の加熱操作、化学的なスケールの除去、断面マイクロ観察、EPMA 測定といった金属材料の腐食試験に必要な一連の作業が必要となる。

2.5 その他

最後に対象物質を特定温度でガス化させて反応管に導き、反応管に供給したガスと反応させた後、回収した試験を紹介する。装置概要を図 5 に示す。



色が黒から赤に近い程、酸素濃度が高いことを示している。

図 4 断面マイクロ観察および EPMA 測定結果

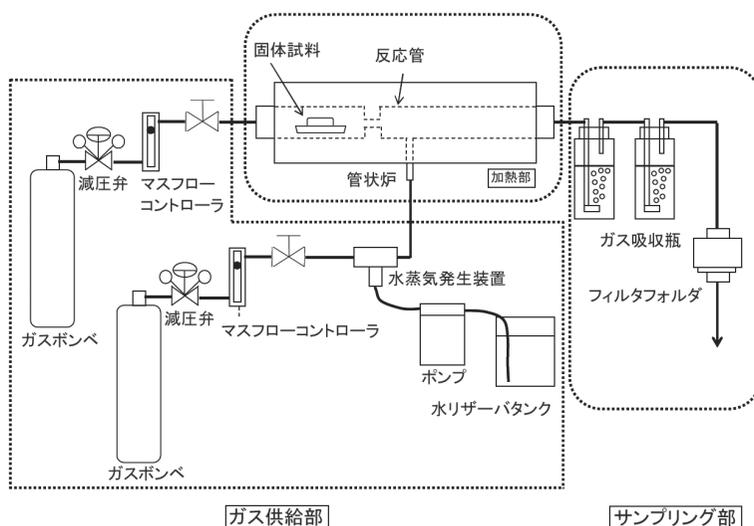


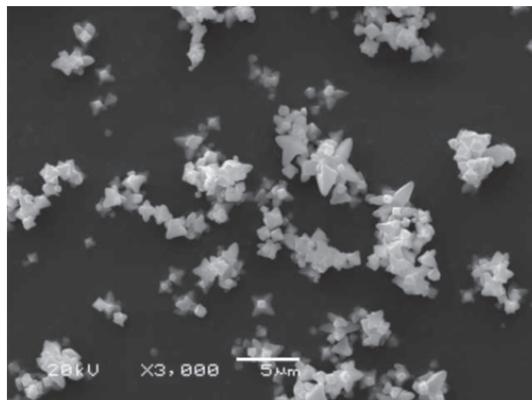
図 5 固体試料蒸気と供給ガスの反応試験用装置

装置はガス供給部（高純度窒素ボンベ、塩化水素ガスボンベ、減圧弁、マスフローコントローラ、水蒸気発生装置）、加熱部（管状炉：対象物質気化部およびT字型石英反応管内蔵）、対象物質回収部（ガス吸収瓶、円形フィルタ）で構成した。ここで、ガス吸収瓶は実機のスクラバ、円形フィルタは実機のHEPAフィルタを想定している。

本試験ではT字型の石英製反応管を用いて、一方から加熱・ガス化させた物質を、もう一方から予備加熱した一定濃度の水蒸気を含む高純度窒素、高純度酸素の混合ガスを供給した。反応管は1000℃に加熱されており、供給された対象物質は化学反応を起こす。反応管から吐出され、急冷された対象物質はガス状から直径数 μm ～数十 μm の結晶へと変化した。このガスおよび結晶をガス吸収瓶およびフィルタで回収した。

最後に対象物質の供給量、ガス吸収瓶およびフィルタでの回収量からガス吸収瓶、フィルタでの回収率を算出した。

また、回収した物質を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、粒径を測定した。SEM写真を図6に示す。本試験で得られた粒径の結果は実機のフィルタ選定に有益な情報となる。



高温の反応管内でガス状だった試料がガス吸収瓶で急冷され、結晶として析出

図6 SEM 観察結果

3. まとめ

一連の試験は高温加熱試験という括りでまとめることができるが、ここで紹介したように分野が多岐に亘っていても、装置は各試験で共通する箇所が多い。したがって、試験方法を工夫すればさまざまな試験に対応できることがわかった。この高温加熱試験を通じてさまざまな分野の方の試験・検討の支援ができるよう努めていきたい。



計測事業部
化学・環境部
則定 和志

TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541