

タカハシ ナオヤ

氏 名 高橋 直哉

学位の種類 博士 (工学)

学位記番号 博第1167号

学位授与の日付 2020年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 セラミックファイバーの高温耐久性の向上に関する研究
(Study on improvement in high-temperature durability of ceramic fiber products)

論文審査委員 主査 教授 橋本 忍
教授 岩本 雄二
准教授 前田 浩孝

論文内容の要旨

本研究は、シリカゾルにセラミック粒子を添加したスラリーによってセラミックファイバーボードを浸漬処理し、表面コーティング層の形成により、あるいは内部まで浸透させて複合材料とすることで、高温におけるセラミックファイバーボードの熱収縮の抑制を試みた結果についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、セラミックファイバーの性質や利用の現状、健康リスクや耐熱性の問題とそれらに関する既存の研究について述べ、本研究の目的を示した。

第2章は、アルミナ粒子を含むシリカゾルスラリーで RCF (Refractory Ceramic Fiber) ボード表面をコーティングする手法について述べている。粒径や形状の異なるアルミナ粒子をそれぞれシリカゾルに添加してスラリーとし、これに RCF ボードを浸漬するとボード表面にコーティング層が形成された。コーティングされたボードを 900℃- 1400℃で8時間加熱したところ、コーティングされていない RCF ボードと比較して加熱に伴う線収縮率が大幅に抑制された。さらにこの熱収縮抑制のメカニズムについて、XRD 分析や圧縮強度試験によって解明した。XRD 分析の結果から、加熱時の RCF の結晶化はコーティングの有無にかかわらず生じた。またコーティング層では、加熱に伴ってシリカゾル由来のクリストバライトが析出した。圧縮強度試験結果から、コーティングによって RCF ボードの圧縮強度は増大した。以上の結果より、アルミナ粒子を含むシリカゾルスラリーによって RCF ボードを処理すると、表面に機械強度の高いコーティング層が形成され、これが“固い殻(ハードシェル)”として働くことにより、RCF ボード全体の熱収縮を抑制したことが判明した。

第3章では Al_4SiC_4 を含むスラリーで BSF (Bio Soluble Fiber) ボードをコーティングする手法について述べている。BSF の一種であり、現在産業界で広く使われている AES (Alkaline Earth Silicate) ファイバーボードを用い、複合炭化物である Al_4SiC_4 を含むスラリーに浸漬する処理を行った。これを 900°C - 1400°C で 8 時間加熱したところ、処理していない AES ファイバーボードと比較して加熱線収縮率が大幅に抑制された。この熱収縮抑制のメカニズムについて、微構造の観察や XRD 分析によって解明した。 Al_4SiC_4 を含むスラリーに浸漬した AES ファイバーボードについて、X 線 CT や SEM によって微細構造の観察を行ったところ、ボード表面に Al_4SiC_4 粒子コーティング層が形成されていた。また 900°C - 1400°C 、8 時間の加熱処理後のコーティング層の XRD 分析から、加熱後にはムライトが析出しており、体積膨張を伴う Al_4SiC_4 の酸化反応の進行が確認された。圧縮強度試験結果から、AES ファイバーボードの圧縮強度は Al_4SiC_4 コーティングによって増大した。以上の結果より、 Al_4SiC_4 を含むシリカゾルスラリーによって AES ファイバーボードを処理すると、ボード表面にコーティング層が形成され、これが“固い殻 (ハードシェル)”として働き、さらに酸化反応によって膨張することで、高温における熱収縮を抑制できたことが明らかとなった。

第4章では、炭化珪素 (SiC) 粒子を含むシリカゾルスラリーを用いた BSF ボードとの複合材料化について述べている。粒径の異なる SiC 粒子をそれぞれシリカゾルに添加してスラリーとし、これに AES ボードを浸漬すると、粒径の大きな SiC 粒子を用いた場合にはボード表面にコーティング層が形成され、粒径の小さなものを用いた場合にはボード内部までスラリーとの複合化が起こった。両者を加熱すると、処理を行っていない AES ファイバーボードよりも線収縮率は小さく、加熱温度によっては膨張する挙動がみられた。この加熱線収縮率の抑制や膨張の挙動について、XRD 分析および熱分析による解明を行った。その結果、AES ボードと複合化した SiC 粒子は加熱時に酸化してシリカ (クリストバライト) となったことが確認された。 SiC の酸化反応は体積膨張を伴うことから、AES ファイバーボードの表面や内部に存在する SiC 粒子の膨張が、AES ファイバーボード全体の収縮を抑制し、さらに膨張まで引き起こしていると考えられた。さらに、ボード内部まで SiC 粒子と複合化された試料は、機械的強度や高温化学的耐食性の向上も同時に発現した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、本論文の研究により、セラミックファイバー製品をシリカゾルスラリーによって表面コーティングあるいは内部まで複合材料化し、高温での熱収縮率の抑制、すなわち耐熱性を向上させる手法が確立された。これにより、RCF や BSF 製品を本来の使用温度よりも高温で、また長期間使用することが可能となるため、高温産業におけるコストダウンにつながることを期待される。また、内部まで SiC 粒子と複合化を行った場合には、耐熱性のみならず機械的強度や化学耐食性も向上するため、過酷な環境で使用可能な軽量の断熱耐火物としてさまざまな応用が期待される。

論文審査結果の要旨

本研究は、シリカゾルにセラミック粒子を添加したスラリー中にセラミックファイバーボードを浸漬処理し、表面コーティング層の形成、あるいは内部までセラミック粒子を浸透させて複合体とすることで、課題であった高温におけるセラミックファイバーボードの収縮抑制効果の他、新しい特性発現の評価を行った結果についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、セラミックファイバーの性質や利用の現状、健康リスクや加熱時の収縮の問題とそれらの改善に関する既存の研究について述べ、本研究の意義目的を示した。

第2章ではアルミナ粒子を含むシリカゾルスラリーでRCF (Refractory Ceramic Fiber) ボード表面をコーティングする手法について述べている。アルミナ粒子を含むシリカゾルスラリー中へRCFボードを浸漬処理すると表面に機械強度の高いアルミナコーティング層が形成され、これが“固い殻”として働くことにより、高温でのRCFボード全体の収縮が抑制されたことを解明した。

第3章では Al_4Si_4 粒子を含むスラリーでBSF (Bio Soluble Fiber) の一種であるAES (Alkali Earth Silicate) ファイバーからなるボードをコーティングする手法について述べている。 Al_4Si_4 粒子を含むシリカゾルスラリー中にAESファイバーボードを浸漬処理すると、ボード表面にコーティング層が形成され、これが“固い殻”として高機械強度を発現するとともに、高温で Al_4Si_4 が酸化反応を起こし膨張することで、加熱時のボード全体の収縮を抑制したことを明らかにした。

第4章では炭化珪素 (SiC) 粒子を含むシリカゾルスラリーを用いて、AESボードの表面のコート層の形成および内部におけるSiC粒子との複合化について述べている。SiC粒子を含むシリカゾルスラリーによってAESファイバーボードを浸漬処理すると、粗粒のSiC粒子を用いた場合にはAESファイバーボード表面にSiC粒子からなるコーティング層が形成され、他方微粒のSiC粒子を用いた場合にはAESファイバーボード内部にまでSiC粒子が浸透したAESファイバーとSiC粒子の複合体となった。双方の場合においてAESファイバーボードの高温加熱収縮挙動は抑制された。特に微粒のSiC粒子を用いた場合、ボード内部までSiC粒子とAESファイバーが複合化し、高い圧縮強度および長期にわたる化学的耐食性の発現が確認された。

第5章は総括であり、本研究の成果を以下の様にまとめている。

セラミックファイバーボードに対して所望の機能を発現するセラミック粉末を混合したシリカゾルスラリーによって表面コーティング層の形成、あるいは内部までセラミック粒子とセラミックファイバーと複合化することで、高温での収縮の抑制、高機械強度化、さらに高い耐食性を発現することに成功した。これによりRCFやAESファイバー製品を本来の使用温度よりも高温で、また長期間の使用が可能となるため、高温産業への貢献が大いに期待される。さらにファイバーボード中へSiC粒子が侵入し複合化した場合の結果から、セラミックファイバーと適材のセラミック粉末との複合化は、より過酷な環境で使用可能な新たな軽量断熱耐火物として期待される。