

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

2020 年

高橋 直哉

# 目次

## Introduction

第 1 章 緒論	1
参考文献	6
第 2 章 アルミナ粒子含有シリカゾルスラリーを用いた RCF ボードの耐熱性向上	8
2.1 緒言	8
2.2 実験方法	9
2.2.1 実験に用いた材料	9
2.2.2 シリカゾルスラリーへの RCF ボードの浸漬処理	11
2.2.3 浸漬処理後の微細構造観察	12
2.2.4 加熱処理による線収縮率の測定	12
2.2.5 シリカゾルに対するアルミナ粒子添加量の最適化	13
2.2.6 X 線回折による加熱処理後の結晶層の同定	14
2.2.7 加熱処理後の RCF ボードの圧縮強度試験	14
2.2.8 シリカゾルスラリー成形体の熱膨張測定	15
2.3 結果と考察	15

2.3.1 シリカゾルスラリー浸漬処理後の RCF ボード断面の 微細構造	15
2.3.2 シリカゾルスラリーへの浸漬処理が線収縮率に与える影響	18
2.3.3 シリカゾルスラリーに添加するアルミナ粒子の量の検討	20
2.3.4 コーティング層を構成する結晶相の加熱に伴う変化	22
2.3.5 コーティング層の有無が RCF ボードの圧縮強度に 与える影響	24
2.3.6 コーティング層単体の熱膨張・収縮	29
2.3.7 コーティング処理による RCF ボードの収縮抑制の機構	30
2.4 結論	32
参考文献	33
第 3 章 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粒子含有シリカゾルスラリーを用いた AES ファイバーボードの耐熱性向上	35
3.1 緒言	35
3.2 実験方法	37
3.2.1 実験に用いた材料	37
3.2.2 シリカゾルスラリーへの AES ファイバーボードの浸漬処理	38

3.2.3 X線CTによる浸漬処理後の断面観察	38
3.2.4 加熱処理による線収縮率の測定	38
3.2.5 X線回折による加熱処理後のコーティング層の結晶相同定	39
3.2.6 加熱処理後のAESファイバーボードの圧縮強度試験	40
3.2.7 シリカゾルスラリー成形体の熱膨張測定	40
3.2.8 加熱処理後の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティング層の微細構造観察	40
3.2.9 1400°C加熱中の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティング層の微細構造観察と 結晶相の同定	41
3.3 結果と考察	41
3.3.1 浸漬処理後のAESファイバーボードにおける シリカゾルスラリーの分布	41
3.3.2 シリカゾルスラリー浸漬処理が線収縮率に与える影響	43
3.3.3 コーティング層を構成する結晶相の加熱に伴う変化	44
3.3.4 コーティング層がAESファイバーボードの圧縮強度に 与える影響	46
3.3.5 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティング層の熱膨張・収縮	49
3.3.6 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティングによるAESファイバーボードの 収縮抑制機構	50

3.3.7 Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub> コーティング層の加熱に伴う微細構造の変化	52
3.3.8 1400°C 加熱時の Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub> コーティング層の微細構造と 結晶相の変化	53
3.4 結論	56
参考文献	57
第4章 AES ファイバーボードと SiC 粒子からなる 新規軽量断熱耐火材の作製とその特性評価	59
4.1 緒言	59
4.2 実験方法	60
4.2.1 実験に用いた材料	60
4.2.2 シリカゾルスラリーへの AES ファイバーボードの浸漬処理	61
4.2.3 シリカゾルスラリーへの浸漬処理後の微細構造観察	62
4.2.4 シリカゾルスラリーへの浸漬処理後の密度測定	62
4.2.5 シリカゾルスラリーへの浸漬処理後の熱伝導率測定	62
4.2.6 加熱処理による線収縮率の測定	63
4.2.7 X 線回折実験による加熱処理後の結晶層の同定	63
4.2.8 SiC 粉末の熱重量分析	64

4.2.9 加熱処理後の AES ファイバー ボードの圧縮強度試験	64
4.2.10 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の耐食試験	64
4.3 結果と考察	66
4.3.1 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料中の組織観察	66
4.3.2 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の密度	71
4.3.3 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の熱伝導率	72
4.3.4 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の加熱時の 線収縮率	74
4.3.5 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料に含まれる結晶相の 加熱にともなう変化	76
4.3.6 SiC 粒子の酸化挙動	79
4.3.7 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の加熱後の 圧縮強度	80
4.3.8 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の高温における 化学的耐食性	83
4.4 結論	87
参考文献	88

第5章 総括	89
著者発表の研究論文	94
学会発表状況	96
謝辞	98

# 第1章

## 緒論

繊維とは、太さに比べて十分の長さをもつ、細くてたわみやすい材料のことをいい、糸に加工されて布の材料となったり、プラスチック等を母材として高強度をもつ複合材料とされたり、生活や産業の様々な場面において広く使われている<sup>1)</sup>。繊維はその構成成分や成り立ちによって図 1.1 のように分類され、自然界で生成したものは天然繊維、人工的に製造されたものは人造繊維や化学繊維と呼ばれる<sup>2-5)</sup>。また、天然繊維のうち鉱物であるものや、人造繊維のうち無機物から成るものは無機繊維に分類され、靱性や導電性をもつ金属繊維、軽量で機械的強度にすぐれる炭素繊維、耐熱性や化学的耐久性にすぐれる人造鉱物繊維等が含まれる。これらのうち、天然および人造の鉱物繊維を原料とした製品は、軽量で高い断熱性や耐熱性、耐腐食性、遮音性をもち自由に成形できることから、建材のほか、高温工業において加熱炉の内張りや金属溶湯用の容器、不定形の断熱材などとして広く使用されている。中でも最も古くから利用されているのは天然の鉱物であるアスベスト（石綿）である。しかしながらこれは吸入された場合に肺がんや中皮腫を引き起こすことから現在日本においてアスベストを含む工業製品の製造は禁止されている。アスベストに代わる材料とし



て開発されたのが人造鉱物繊維であり、図 1.2 に示すように用途によって様々な種類のもので存在する。建材としては、高炉スラグや天然岩石を溶融させて製造されるロックウールや、リサイクルガラスを用いて製造されるグラスウールが主に用いられている。工業炉の内張など、より高温環境下での断熱を目的とする場合は、アルミナやシリカを主成分としたセラミックファイバー製品が使用されている<sup>6-9)</sup>。中でも代表的なものが、アルミナとシリカを主成分とする非晶質のセラミックファイバーであるリフラクトリーセラミックファイバー (Refractory Ceramic Fiber, RCF) である<sup>10)</sup>。RCF は安価で耐熱性に優れることから特に広く利用されるが、体内への吸入による発がん性が疑われており、国際がん研究機関 (IARC) は RCF を“ヒトに対して発がん性がある可能性がある物質” (グループ 2B) と分類している<sup>11-13)</sup>。また、日本においては、2015 年に厚生労働省が RCF を特定化学物質に指定した。そのため、依然 RCF 製品は様々な場面で用いられているものの、日本国内においては、より安全とされる生体溶解性ファイバー (Bio Soluble Fiber, BSF) への切り替えが進んでいる。BSF はシリカを主成分とするが、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属を多く含むため、生体内に吸入された際には溶解し、体内に長期間残留しないため健康リスクが低いとされている<sup>14-18)</sup>。

RCF や BSF の製品に共通する問題点として、高温での使用時に収縮すること

が知られている<sup>19-24)</sup>。製品の収縮は断熱性能の低下や破損、剥落につながるため、RCF や BSF の製品の使用温度は、収縮が著しくない範囲に限られる。セラミックファイバー製品を扱う業界においては、一般的に使用時の線収縮率が3%を超えない温度を使用温度として定めている。また、使用温度の範囲内であっても、長期間の使用によって収縮が進行し、交換の必要が生ずる場合もある。収縮の主な原因は、非晶質であるファイバーが高温下で結晶化して緻密な構造へと変化することである。そのため、非晶質ファイバーの使用温度を超える高温では結晶質のアルミナファイバー (AF) が使用される。AF は結晶質であるため、高温下での結晶化とそれにとまなう収縮が起こらないが、RCF や BSF と比べて非常に高価である。従って、非晶質のセラミックファイバーの高温下での収縮を抑えられれば、RCF や BSF をより高温で使用することができ、また製品寿命も長くなり、高温産業におけるコストダウンを実現できると考えられる。

本論文の以降の章では、非晶質のセラミックファイバーの高温下での収縮抑制を目的として行なった研究について述べる。セラミックファイバー製品の収縮を抑制する方法の一つとして、結晶化しにくい化学組成のファイバーを用いることが考えられる。しかし、そのような手法の実用例としては上述の結晶質 AF が挙げられるのみで、コストを大幅に上げることなく結晶化を抑制できる組成のファイバーの開発に成功した報告はない。他に考えられるセラミックファ

イバー製品の収縮抑制方法は、製品の製造時または製造後に収縮を防ぐ添加剤を使用することである。具体的には、セラミックファイバー製品の表面に、高温において形態安定性にすぐれたコーティング層を形成させることができれば、これが“固い殻 (Hard shell)”として振る舞い、表面コーティングされた製品全体の収縮を抑制できると考えられる。または、高温において膨張する粒子を添加剤とし、セラミックファイバー製品の内部に取り込ませて複合材料とすることで、セラミックファイバーが結晶化に伴って変形するのを立体的に妨げ、加えて自身の膨張によって製品全体の収縮を打ち消す効果が期待される。本研究では、RCF および BSF を対象とし、無機バインダーとしてのシリカゾルにセラミック粉末を加えたスラリーを添加剤として、収縮の抑制を試みた。第 2 章では、アルミナ粒子を含むシリカゾルスラリーによって RCF ボード表面をコーティングし、加熱によりクリストバライトやムライトを含む、化学的に安定な“固い殻 (Hard shell)”を形成させることで収縮の抑制を試みた。また、第 3 章においては BSF ボードを対象としたが、BSF と反応して融点を下げおそれのあるアルミナは用いず、高温での耐久性にすぐれる構造材料として期待される複合炭化物である  $Al_4SiC_4$  とシリカゾルを混合したスラリーによる表面コーティングで収縮の抑制を達成した。さらに第 4 章では、化学的に安定で、高温において自身の酸化にともなって膨張する炭化珪素 (SiC) を含むシリカゾルスラ

リーを用いることによって、BSF ボードを表面コーティングし、あるいは内部までスラリーを浸透させた複合材料とすることで、収縮率の抑制に加えて機械的強度や耐食性の向上を試みた。

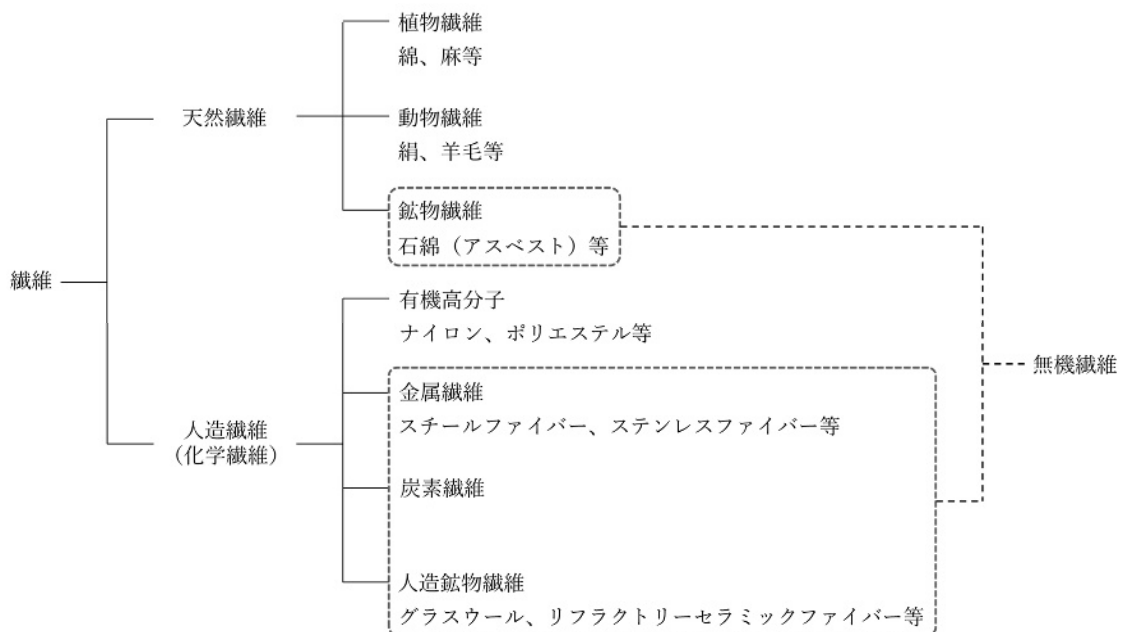


Figure 1.1 Classification of fibers

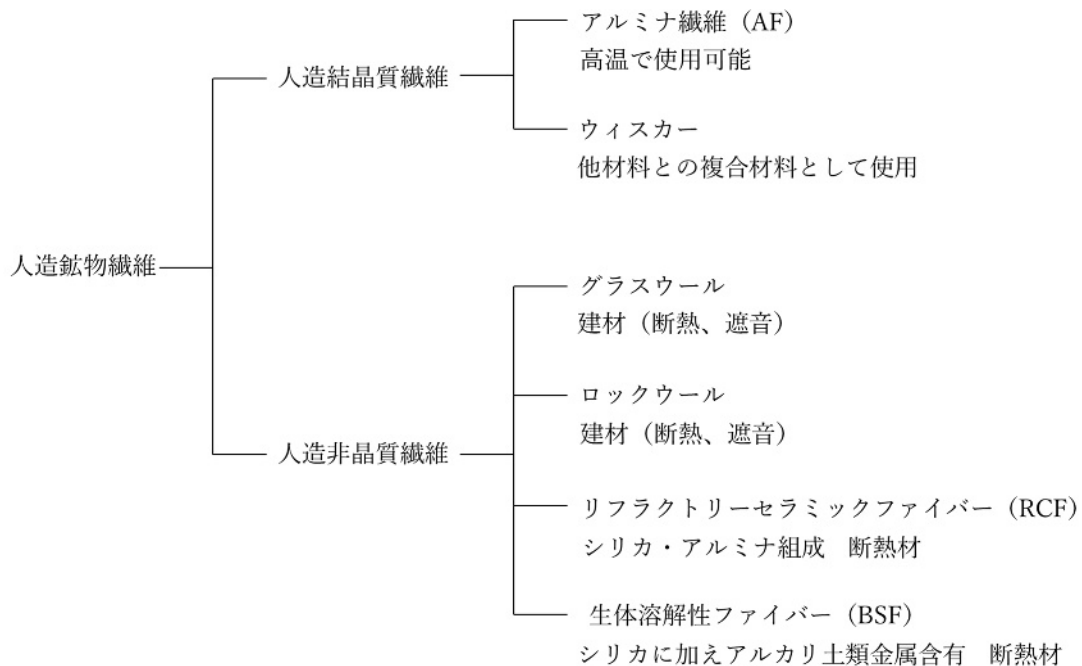


Figure 1.2 Various man-made mineral fibers

## 参考文献

- 1) JIS L 0204-3: 1998. 繊維用語 (原料部門) -第 3 部: 天然繊維及び化学繊維を除く原料部門
- 2) ISO 6938: 2012. Textiles – Natural fibres – Generic names and definitions
- 3) ISO 2076: 2013. Textiles – Man-made fibres – Generic names
- 4) JIS L 0204-1: 1998. 繊維用語 (原料部門) -第 1 部: 天然繊維
- 5) JIS L 0204-2: 2010. 繊維用語 (原料部門) -第 2 部: 化学繊維
- 6) V.F. Shishkin, K.M. Mikhalev, Refract. Ind. Ceram. 50 (2009) 313-318
- 7) T.F. Cooke, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2959-2978
- 8) B. Clauss, D. Schawaller, Adv. Sci. Technol. 50 (2006) 1-8
- 9) K. Kamiuto, I. Kinoshita, Y. Miyoshi, S. Hasegawa, J. Nucl. Sci. Technol. 19 (1982) 460-468

- 10) V.F. Shishkin, K.M. Mikhalev, *Refract. Ind. Ceram.* 50 (2009) 313-318
- 11) R.W. Mast, E.E. McConnell, R. Anderson, J. Chevalier, P. Kotin, D.M. Bernstein, P. Thevenaz, L.R. Glass, W.C. Miller, *Inhal. Toxicol.* 7 (1995) 425-467
- 12) J. Lockey, G. Lemasters, C. Rice, K. Hansen, L. Levin, R. Shipley, H. Spitz, J. Wiot, *Am. J. Respir. Crit. Care Medicine* 154 (1996) 1405-1410
- 13) L.D. Maxim, M.J. Utell, *Inhal. Toxicol.* 30 (2018) 49-71
- 14) R.C. Brown, T.C. Harrison, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 64 (2012) 296-304
- 15) E.E. McConnel, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 32 (2000) 14-21
- 16) M. Guldberg, S.L. Jensen, T. Knudsen, T. Steenberg, O. Kamstrup, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 35 (2002) 217-226
- 17) X.T. Wang, C.Z. Luo, B.G. Zhang, *Key Eng. Mater.* 336-338 (2007) 1556-1558
- 18) D.M. Bernstein, *Crit. Rev. Toxicol.*, 37 (2007) 839-886
- 19) B.A. Scowcroft, G.C. Padgett, *Trans. Br. Ceram.* 72 (1973) 11-14
- 20) J.M. Curtis, Master thesis, Colorado School of Mines (1993)
  
- 21) É.V. Degtyareva, V.V. Martynenko, A.N. Gadou. E.I. Zoz, *Refractories* 24 (1983) 3-7
- 22) A.K. Bhattacharyya, B.N. Choudhury, P. Chintaiyah, P. Das, *Ceram. Int.* 28 (2002) 711-717
- 23) T.P. Brown, Paul T.C. Harrison, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 68 (2014) 152–159
- 24) D.J. Pysher, K.C. Goretta, R.S. Hodder Jr., R.E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 284-288

## 第2章

### アルミナ粒子含有シリカゾルスラリーを用いた

### RCF ボードの耐熱性向上

#### 2.1 緒言

第1章で述べた RCF (Refractory Ceramic Fiber) はアルミナとシリカを主成分とする非晶質セラミックファイバーであり、加熱時にクリストバライト（融点 1710°C）とムライト（融点 1840°C）が生成するため高融点であり、安価な耐火断熱材として高温産業において広く用いられている<sup>1)</sup>。しかし、他の非晶質セラミックファイバーと同様、高温下で使用した場合にはクリストバライトおよびムライトの結晶化に伴う収縮が起これ、ボード等製品の使用現場においては剥落などの問題が生じる<sup>2-7)</sup>。RCF の高温における収縮を抑制する試みとしては、化学成分を変更する方法等が報告されているが、コストの面などから実用化には至っていない<sup>8-18)</sup>。

本章では、RCFの収縮を抑制する新規手法として、シリカゾルにアルミナ粒子を添加したスラリーを用いる手法を検討した。このスラリーによってRCFボード表面をコーティングし、さらに加熱処理を行うと、シリカの結晶化によるクリストバライトの生成や、アルミナとシリカの反応によるムライトの生成によっ

て、RCFボード表面に強固な層（Hard Shell）が形成されると予想される。さらにこのコーティング層を構成するクリストバライトやアルミナ、ムライトはそれぞれ高い融点をもち、シリカとアルミナが主成分であるRCFボードとの反応も起こらないことから、高温において安定であると考えられる。強固かつ化学的に安定なコーティング層の存在によって、RCFボード全体の収縮が抑制されることを期待した。具体的には、アルミナとシリカゾルに種々のアルミナ粒子を添加したスラリーにRCFボードを浸漬し、これを900°C-1400°Cで加熱したときの収縮率を測定した。さらに、微細構造観察やX線回折、圧縮強度試験、熱膨張試験により、収縮抑制の機構についての検証を行った。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 実験に用いた材料

RCFボードとして、株式会社ITM製のものを用いた。化学組成を表2.1に示す。また、スラリーの調製に用いたシリカゾル(日揮触媒化成株式会社製)の化学組成を表2.2に、アルミナの特性を表2.3に示す。アルミナについては、メジアン径が4.5 μm (AM-21, SUMITOMO CHEMICAL社), 0.96μm (A-162, SHOWA DENKO社), 0.45 μm (AKP-30, SUMITOMO CHEMICAL社)の球状粒子3種類と、メジアン径8.8



μm, アスペクト比が25-30の板状粒子 (Serath 10030; キンセイマテック社), すなわち計4種類の粉末を用いた.

Table 2.1 Chemical composition of the RCF board

Composition (mass%)	
Ignition loss	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1
SiO <sub>2</sub>	85.0

Table 2.2 Chemical composition of the silica sol

Silica content	40 mass%
Na <sub>2</sub> O content	< 0.5 mass%
pH	8.5-9.5
Mean paricle size	18 nm
Density	1.3 g/cm <sup>3</sup>

Table 2.3 Characteristics of the alumina particles

Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )	0.45	0.96	4.5	8.8 (platelets)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (mass%)	$\geq 99.99$	99.7	99.7	99.3
$\text{SiO}_2$ (mass%)	0.0030	0.08	0.02	0.06
$\text{Na}_2\text{O}$ (mass%)	0.0004	0.15	0.26	0.17
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mass%)	0.0003	0.02	0.01	0.02
Aspect ratio				25-30

### 2.2.2 シリカゾルスラリーへのRCFボードの浸漬処理

表2.2のシリカゾルに重量比で2倍の蒸留水を加えて希釈し、13%シリカゾルとした。これに表2.3に示した4種類のアルミナをそれぞれ添加してシリカゾルスラリーを調製した。アルミナの添加量は、シリカゾルの重量に対して50wt%とした。これら4種類のスラリーに対して、25 mm×25 mm×50 mmに切断したRCFボードを数秒間浸漬し、引き上げ後105°Cで一昼夜乾燥させた。また、参照として、アルミナを添加していない13%シリカゾルを用いて浸漬処理を行ったサンプルも調製した。

### 2.2.3 浸漬処理後の微細構造観察

シリカゾルスラリーへの浸漬処理を行ったRCFボードのうち、板状粒子を含むスラリーで処理を行ったものについて、乾燥後、X線CT (X-ray computed tomography; inspeXio SMX-225CT, SHIMADZU社) によって断面の密度分布を観察した。さらに、ボードの表面付近の破断面について、走査型電子顕微鏡 (SEM; S-2360N, HITACHI社) による観察を行った。

### 2.2.4 加熱処理による線収縮率の測定

シリカゾルスラリーによる浸漬処理を行っていないRCFボード(未処理サンプル) および、アルミナを含まないシリカゾルに浸漬したもの、アルミナ粒子を含む4種のシリカゾルスラリーに浸漬したもの、計6種類のサンプルについて、900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C、1400°Cの各温度で8時間の加熱処理を行った。加熱には電気炉を用い、昇温速度は5°C/min、8時間の加熱処理後の冷却は自然冷却とした。加熱前後のサンプルの寸法をノギスで計測し、式(2.1)に基づいて線収縮率を算出した。

$$S = 100 \cdot \left( \frac{L_0 - L}{L_0} \right) \quad (2.1)$$

$S$ : 線収縮率 (%)

$L_0$ : 加熱処理前のサンプル寸法

$L$ : 加熱処理後のサンプル寸法

なお、各温度での加熱はスラリーへの浸漬、乾燥後、加熱処理を受けていないサンプルに対して行い、一度加熱処理を行ったサンプルに対する再度の加熱処理は行っていない。各条件について5個の試験体を用いた (n=5)。

### 2.2.5 シリカゾルに対するアルミナ粒子添加量の最適化

前述のRCFボードの浸漬処理および加熱処理による線収縮率の測定を、種々の濃度のシリカゾルスラリーを用いて実施した。メジアン径4.5  $\mu\text{m}$ の球状粒子およびメジアン径8.8  $\mu\text{m}$ の板状粒子のそれぞれを、シリカゾルの重量に対して10wt%、30wt%、50wt%、70wt%添加したスラリーを調製した。これらのシリカゾルスラリーを用いて、RCFボードの浸漬処理を行った。得られたサンプルについて1400°Cで8時間の加熱処理を行い、加熱前後の寸法を計測して線収縮率を算出した。各条件について5個の試験体を供した (n=5)。

## 2.2.6 X線回折による加熱処理後の結晶層の同定

2.2.2の手順に従い、浸漬処理を行っていないRCFボード、アルミナを含まないシリカゾルに浸漬したもの、メジアン径8.8  $\mu\text{m}$ の板状粒子を含むスラリーに浸漬したものを準備した。これらの各条件について、2.2.4の加熱処理の手順に従って、乾燥後（未加熱）、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C、1400°C、1500°Cで8時間加熱したものの計7種類のサンプルを調製した。サンプルの表層部を削り取り、得られた粉末をX線回折（XRD; X'Pert MPD, Panalytical社）に供した。

## 2.2.7 加熱処理後の RCF ボードの圧縮強度試験

2.2.2の手順に従い、浸漬処理を行っていないRCFボード、アルミナを含まないシリカゾルに浸漬したもの、メジアン径8.8  $\mu\text{m}$ の板状粒子を含むスラリーに浸漬したものを調製し、これらを2.2.4の加熱処理の手順に従って1300°Cで8時間加熱した。板状粒子を含むスラリーに浸漬したものについては、1100°Cおよび1400°Cで8時間加熱したサンプルも調製した。これらのサンプルについて圧縮強度試験（AG-50 kN Xplus, SHIMADZU社）を実施した。25 mm×25 mm×50 mmの直方体の長軸に沿って、25 mm×25 mmの面にクロスヘッド速度0.5 mm/minで圧力を加えた。各条件について5個の試験体を用いた（n=5）。

## 2.2.8 シリカゾルスラリー成形体の熱膨張測定

2.2.3のRCF ボード浸漬処理に用いたスラリーのうち、メジアン径8.8  $\mu\text{m}$ の板状粒子を含むものを石膏製の型に流し込み、型から外したのち105°Cで一昼夜乾燥させ、成形体を得た。これを5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 10 mmの直方体に切断して試験体とした。このとき、流し込みの際の鉛直方向を長軸にとったものと、水平方向を長軸にとったものの2種類を用意した。これら2種類の試験体について、長軸に沿った方向の熱膨張率 (DIL402 Expedis, NETZSCH社) を測定した。昇温速度は5 °C/minとして室温から1300°Cまで昇温を行い、その後1300°Cで2時間の保持を行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 シリカゾルスラリー浸漬処理後のRCFボード断面の微細構造

はじめに、シリカゾルスラリーへのRCFボードの浸漬処理を行った後のアルミナ粒子の状態を確認するため、X線CT (X-ray computed tomography) およびSEMによる観察を行った。メジアン径8.8  $\mu\text{m}$ のアルミナ板状粒子を含むシリカゾルスラリーに浸漬し、乾燥させた後のRCFボードについて、X線CTによる断面の観察の結果得られた画像を図2.1に示す。比較のため、スラリーへの浸漬処理を行っ

ていないRCFボードおよびアルミナ粒子を含まないシリカゾルに浸漬したRCFボードの観察結果も示す。

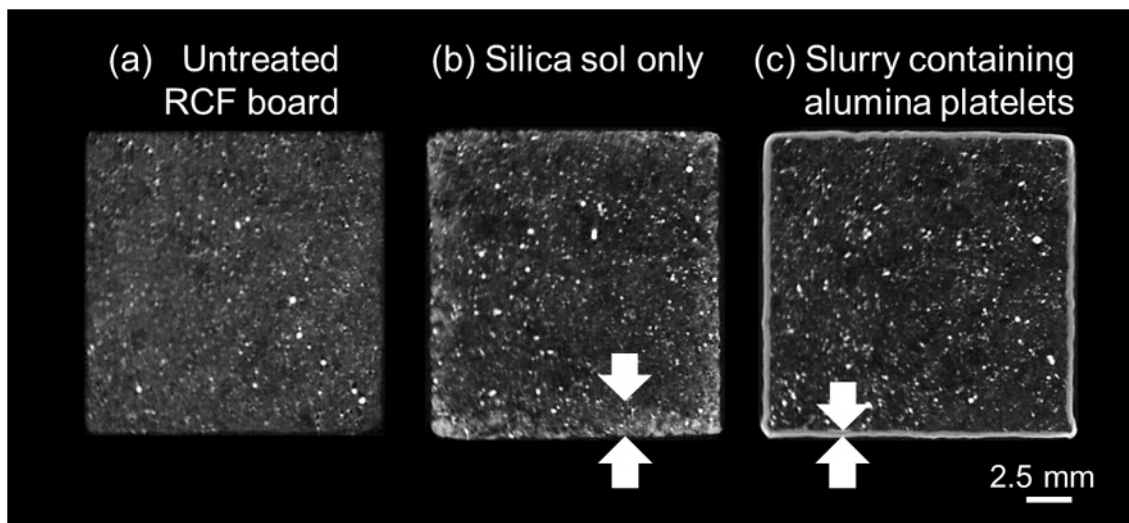


Fig. 2.1 X-ray tomographs of (a) untreated RCF board, (b) RCF board treated with silica sol, and (c) RCF board treated with the slurry containing alumina platelets after drying.

X線CTでは、密度の高い部分ほど明るい白色の点として観察され、サンプル内の密度分布が結果として得られる。シリカゾルへの浸漬処理を行っていないRCFボード断面 (図2.1 (a)) は、全体がほぼ均一に薄い白であるのに対し、アルミナ粒子を含まないシリカゾルに浸漬したもの (図2.1 (b)) はボードの表層近くに濃い白色が分布している。これは、乾燥時にシリカゾルが表層付近に移動 (migration) し、その部分の密度が高くなったためと考えられる。アルミナ板状粒子を含むシリカゾルスラリーに浸漬したRCFボード(図2.1 (c)) では、ボードの

表面に高密度のコーティング層が均一に形成されていた。また、コーティング層の内側の密度はほぼ均一であることから、アルミナ板状粒子を含むシリカゾルスラリーはボード内部へ浸透しなかったと考えられる。

さらに、板状粒子を含むスラリーで処理したRCFボードの破断面をSEM観察して得た画像を図2.2に示す。ボードの表面近くには、X線CTの結果から示唆されたコーティング層の存在が確認された。コーティング層の表層部を拡大すると、板状粒子がボード表面に対して平行に積層している様子が観察された。また、コーティング層のわずかに内側の部分を拡大すると、RCFと板状粒子が共存している中間層の存在が確認された。



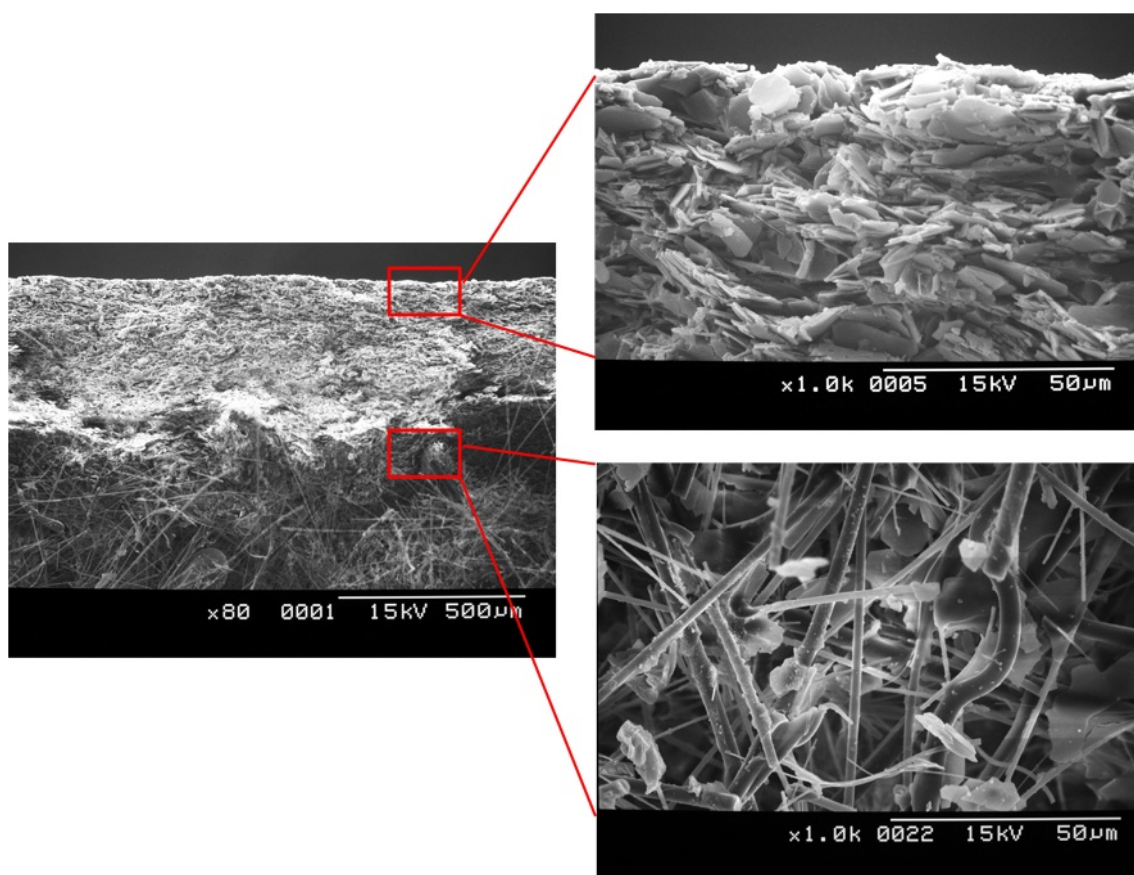


Fig. 2.2 SEM micrographs of the cross-section of the RCF board treated with the slurry containing alumina platelets after drying.

### 2.3.2 シリカゾルスラリーへの浸漬処理が線収縮率に与える影響

種々のシリカゾルスラリーへの浸漬処理によって、高温におけるRCFボードの収縮が抑制されるか、また、シリカゾルに添加するアルミナ粒子の種類による効果の違いについて検証を行った。シリカゾルスラリーによる浸漬処理を行っていないRCFボード、アルミナを含まないシリカゾルに浸漬したもの、アルミナ粒子を含む4種のシリカゾルスラリーに浸漬したもの、計6種類のサンプルにつ

いて、900°C -1400°Cで8時間加熱処理を行った場合の線収縮率を図2.3に示す。

浸漬処理を行っていないもの (Original) は、1200°C以上で加熱された場合に線収縮率が3%を超えた。また、アルミナ粒子を含まないシリカゾルに浸漬した場合 (With silica sol) , 浸漬処理していないものよりも線収縮率は増大し、1200°C以上で加熱されると3%を超える線収縮率を示し、1400°Cで加熱された場合の線収縮率は5.9%に達した。メジアン径0.45  $\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を含むシリカゾルスラリーで処理を行った場合 (With alumina (0.45  $\mu\text{m}$ )), 収縮率は抑制されず、1200°C以上で加熱された場合の線収縮率はアルミナ粒子を含まないシリカゾルに浸漬したものと同程度であった。メジアン径0.96  $\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を含むシリカゾルスラリーで処理を行うと (With alumina (0.96  $\mu\text{m}$ )) , 処理を行わない場合と比較してわずかに線収縮率が抑えられたが、1300°C以上で加熱されると線収縮率は3%を超えた。より粗いアルミナ粒子を含むスラリーに浸漬すると (With alumina (4.5  $\mu\text{m}$ )) , 線収縮率は大幅に抑制され、1400°Cで加熱されても収縮率は2.3%であった。さらに、メジアン径8.8  $\mu\text{m}$ の板状粒子を用いた場合 (With alumina (platelets)) , 線収縮率は最も大きく抑制され、900°C -1400°Cでの加熱時の線収縮率は最大で1.6%であった。さらに大きな粒子 (メジアン径50  $\mu\text{m}$ )についても検討を試みたが、スラリーへの浸漬処理の際、RCFボード表面に粒子が厚く堆積し、均一なコーティング層を得ることができなかった。

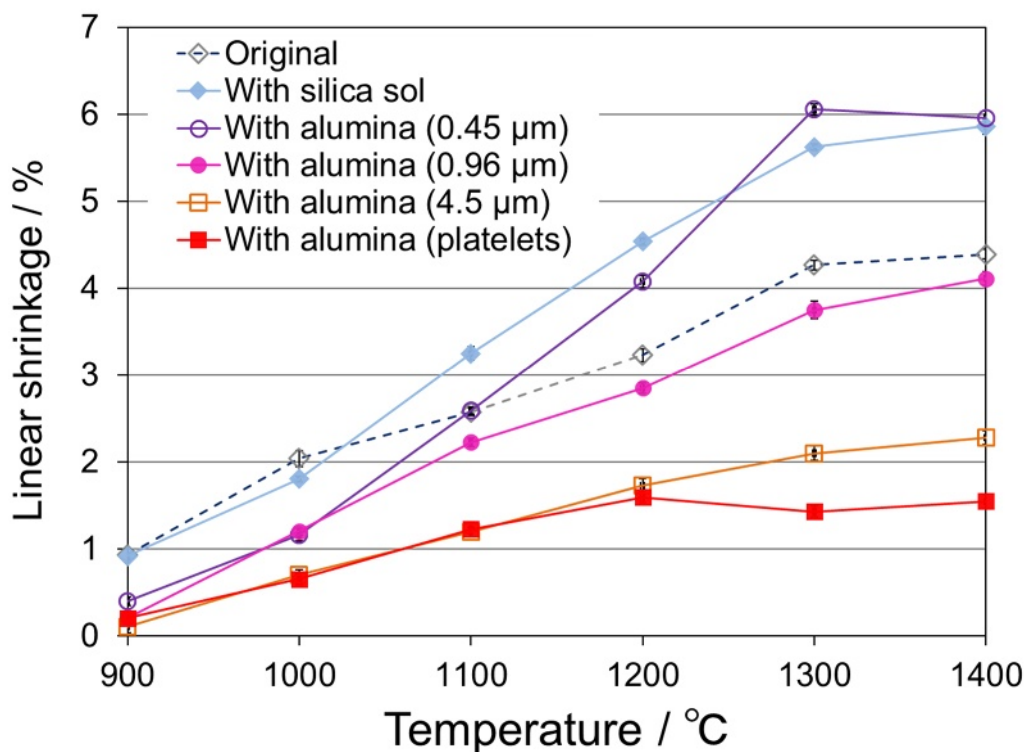


Fig. 2.3 Linear shrinkage of RCF boards treated or untreated with silica sol slurries

### 2.3.3 シリカゾルに添加するアルミナ粒子の量の検討

2.3.2節で評価したスラリーは、シリカゾルの重量に対して50wt%のアルミナ粒子を添加したものであったが、アルミナ粒子の添加量についても検討を行った。収縮率の抑制効果の高かった2種類のアルミナ粒子、すなわちメジアン径4.5 μmの球状粒子およびメジアン径8.8 μmの板状粒子それぞれについて、シリカゾルの重量に対して10%-70%添加したスラリーを調製し、RCFボードの浸漬処理を行った。得られたサンプルを用いて1400°C加熱時の線収縮率を評価した結果を図2.4

に示す。メジアン径4.5  $\mu\text{m}$ の粒子を用いた場合(With alumina (4.5  $\mu\text{m}$ )), 添加量が多いほど線収縮率の抑制効果は高かった。これに対し、板状粒子を用いた場合(With alumina platelets), 添加量が50wt%のときに線収縮率の抑制効果は最大となった。また、添加量が少ない場合には板状粒子のほうがメジアン径4.5  $\mu\text{m}$ の粒子よりも高い線収縮率の抑制効果を示した。以上より、シリカゾルへのアルミナ粒子添加量の最適値は、アルミナ粒子の粒径や形状に依存すること、また、今回検討を行った中では板状粒子をシリカゾルに対して50wt%添加したものが最も高い収縮抑制効果を示すことが確認された。

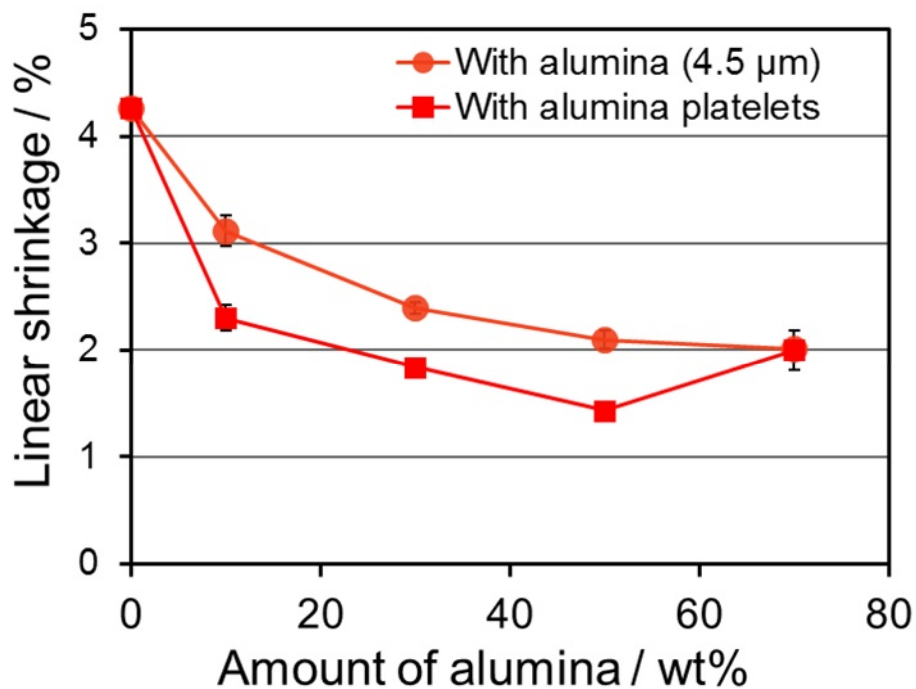


Fig. 2.4 Linear shrinkage of RCF boards after heating at 1400°C for 8 h versus amount of alumina particles. Two kinds of alumina particles (4.5  $\mu\text{m}$  and platelets) were used.

まとめると、アルミナ板状粒子を含むシリカゾルスラリーへの浸漬処理によって、RCFボード表面にコーティング層が形成されること、並びにこのコーティング層の存在によって加熱時の線収縮率が抑制されることが明らかになった。以降の節では、線収縮率が抑制される機構について解明を行った。

#### 2.3.4 コーティング層を構成する結晶相の加熱に伴う変化

まず、RCFボードおよびコーティング層において加熱中に起こる変化を調べるために、X線回折による分析を行った。図2.5は、シリカゾルスラリーによる浸漬処理を行っていないRCFボード、アルミナを含まないシリカゾルに浸漬したものの、アルミナ板状粒子を含むスラリーに浸漬したものの、それぞれについて加熱処理後の表層部分（板状粒子を用いたものについてはコーティング層）をXRDによって分析して得られた回折パターンである。浸漬処理を行っていないRCFボード(RCF board only)は、1000°C以上の加熱によってムライトが析出しており、1200°C以上ではクリストバライトの析出が確認された。RCFは非晶質のシリカとアルミナを主成分としていることから、これらの成分が結晶化したものと考えられる。アルミナ粒子を含まないシリカゾルに浸漬したサンプル(Treated with silica sol)でも、ムライトおよびクリストバライトの析出が確認されたが、より低い温度 (1100°C) からクリストバライトが析出していた。このことから、シリカ

ゾルに含まれる非晶質シリカは、RCF中のシリカよりも低温で結晶化することが示唆された。板状粒子から成るコーティング層( Coating layer)を分析すると、アルミナ (Corundum) の結晶の他に、1100°C以上でクリストバライトの析出が確認された。RCF単体での分析結果と比較して低温 (1100°C) で析出していることから、これはシリカゾル由来のクリストバライトだと考えられる。さらに、1500°Cではムライトの析出がみられたが、これはコーティング層中でアルミナ粒子とシリカが反応したものと考えられる。

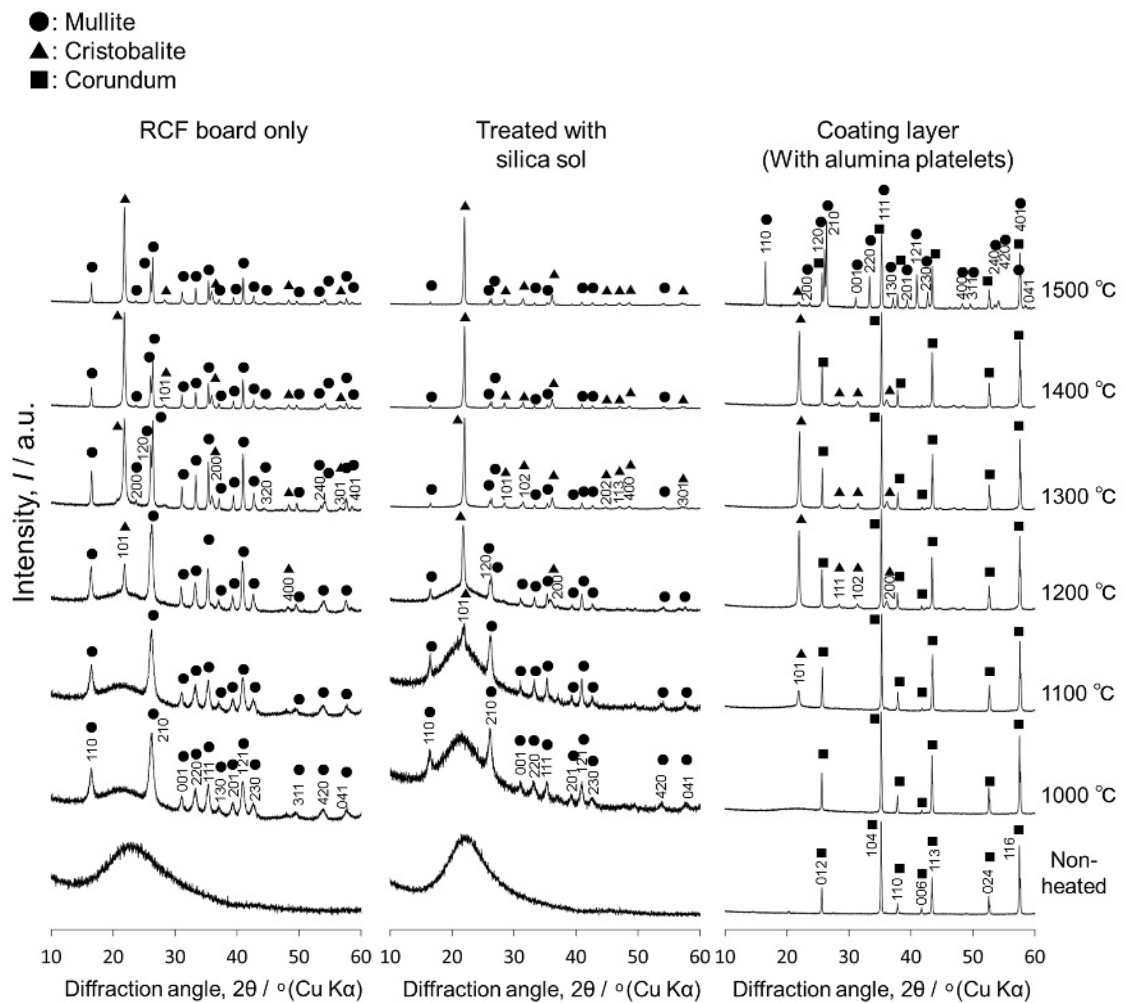


Figure 2.5 Changes in the crystalline phases with heat treatment at various temperatures of the surface of the RCF boards treated or untreated with silica sol slurry.

### 2.3.5 コーティング層の有無が RCF ボードの圧縮強度に与える影響

コーティング層は、自身が高い機械的強度をもち、固い殻（“Hard shell”）として振る舞うことでRCFボードの収縮率を抑制したと予想される。図2.6は、シ

リカゾルスラリーによる浸漬処理を行っていないRCFボード(Original), アルミナを含まないシリカゾルに浸漬したもの(With silica sol), アルミナ板状粒子を含むスラリーに浸漬したもの(With platelets), それぞれについて1300°Cでの加熱処理後に圧縮強度試験を実施した結果である。板状粒子を含むスラリーに浸漬したものについては、1100°Cおよび1400°Cで加熱した試験体についても試験を実施した。浸漬処理を行っていないRCFボードの圧縮強度は0.07 MPaであった。アルミナ粒子を含まないスラリーに浸漬したサンプルの圧縮強度は0.22 MPaであり、シリカゾルがファイバー間の空隙を満たし、結晶化してクリストバライトとなったために圧縮強度が増大したと考えられる。さらに、板状アルミナによってコーティングされたサンプルの圧縮強度は0.67 MPaであった。すなわち、コーティングによって圧縮強度はおよそ10倍に増大した。また、1100°Cで加熱したサンプルよりも、1300°Cで加熱したサンプルのほうが高い圧縮強度をもっていたが、これはコーティング層においてシリカの結晶化が進行したことによると考えられる。前述のXRD分析の結果(図2.5)より、加熱に伴ってコーティング層中にシリカゾル由来のクリストバライトが析出することが明らかになっているが、このクリストバライトにより、コーティング層が強固な構造を形成していると考えられる。一方で、1400°Cで加熱したサンプルの圧縮強度は、1300°C



で加熱したサンプルよりも低かった。この理由を解明するため、SEMによるコーティング層破断面の観察を行った。

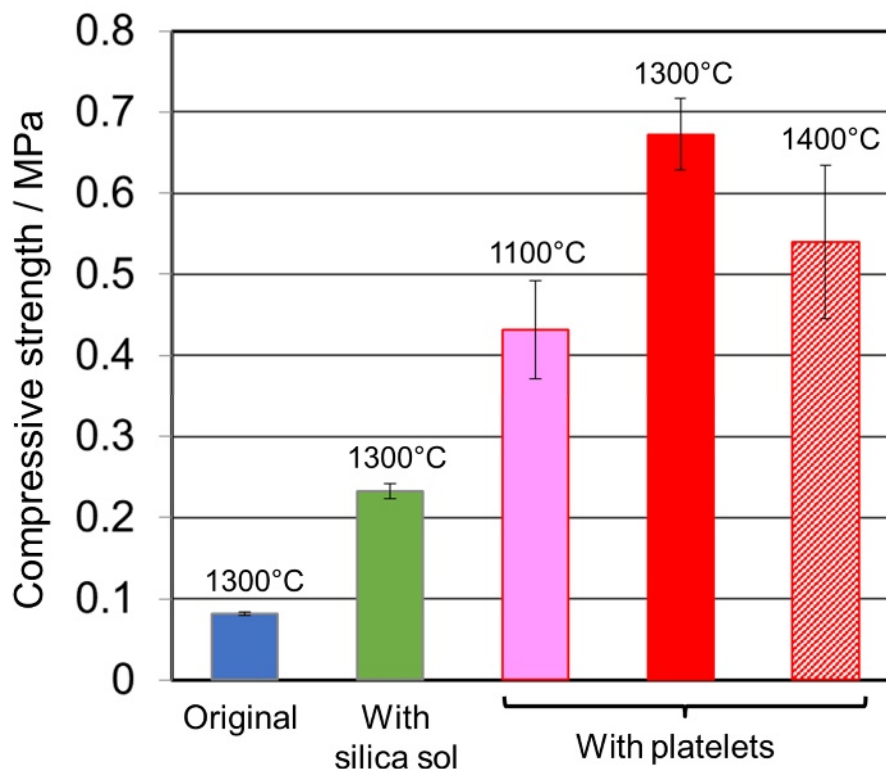


Figure 2.6 Compressive strength of the RCF boards treated or untreated with silica sol slurry after heating.

図2.7は、板状アルミナ粒子によってコーティングされたRCFボードを、1100°C、1300°C、1400°Cの各温度で8時間加熱したのち、コーティング部分の破断面をSEMによって観察した結果である。1100°C-1300°Cで加熱されたサンプルのコーティング層においては、板状アルミナの粒子はそれぞれ独立して存在していた。

これに対して、1400°Cで加熱されたサンプルでは、板状アルミナ粒子どうしが融着していた。XRD分析の結果 (図2.5) からは、板状アルミナとクリストバライトとの反応が進行してムライトが生成するのは1400°Cよりも高温であると推測されるが、SEM観察の結果より、1400°Cにおいてもわずかに反応が進行していると考えられる。板状粒子が融着した構造をとることは、機械的強度の増大につながると推測されるが、実際には圧縮強度が低下していた。このことをについて、圧縮強度試験によって得られた応力と変位の関係から考察した。

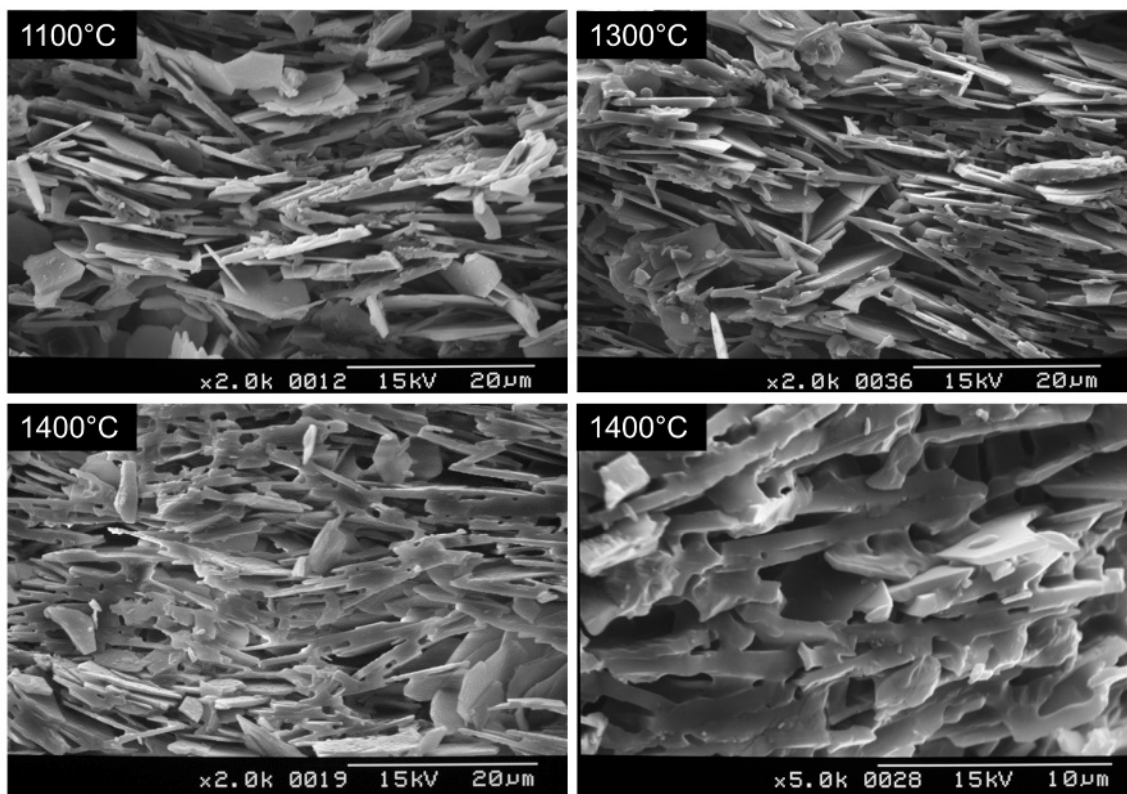


Figure 2.7 SEM micrographs of the surface of RCF boards coated with an alumina platelet slurry, after heating at 1100, 1300 and 1400°C.

図 2.8 は、RCF ボード単体を 1300°C で加熱したサンプル、板状アルミナ粒子によってコーティングされた RCF ボードを 1300°C および 1400°C で加熱したサンプルのそれぞれについて圧縮強度試験を実施した際、変位に対して応力をプロットしたグラフである。コーティングされた RCF ボードを 1300°C で加熱したサンプルは、微小な破壊を繰り返し、変位に対して応力は緩やかな増大を示した。一方で、1400°C で加熱したサンプルについては、変位に対して応力は直線的に増大し、脆性破壊に近い挙動であった。このことは、加熱時のコーティング層において、ムライトが体積膨張を伴って析出して緻密化が進行した結果、破壊挙動が変化し、圧縮強度の低下につながったことを示唆している。

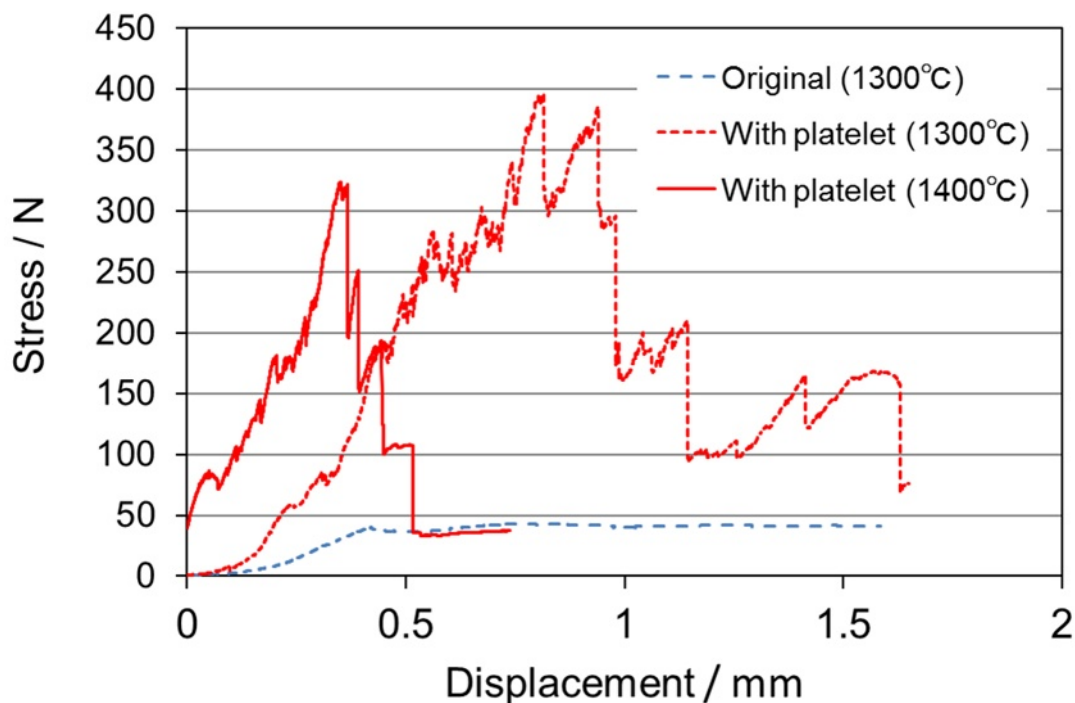


Figure 2.8 Stress-displacement curves of heated RCF boards treated and untreated with the slurry containing alumina platelets.

### 2.3.6 コーティング層単体の熱膨張・収縮

加熱時に、RCFボードは収縮を起こすのに対して板状アルミナのコーティング層単体の挙動は不明であったため、コーティング層単体を再現したサンプルを作成し、熱膨張測定を行った。板状アルミナを含むシリカゾルスラリーを石膏製の型に流し込んで成形することで、アルミナ板状粒子が水平方向に積層した成形体を得た。これをサンプルとし、板状粒子と並行な方向 (Parallel) , および垂直な方向 (Vertical) の2方向について熱膨張測定を行った結果を図2.8に示す。1300°Cまでの昇温ののち、その温度で保持を行ったところ、サンプルのどちらの方向でも900°C付近までは膨張、それより高温では収縮が確認された。高温での収縮については、XRD分析の結果 (図2.5) からシリカゾル由来の非晶質シリカの結晶化が主な原因であると考えられる。1300°Cで2時間の保持後、サンプルは板状粒子に対して垂直な方向 (Vertical) に1.7%収縮したのに対し、並行な方向 (Parallel) には0.1%膨張した。板状粒子の高い異方性が、コーティング層の膨張、収縮挙動にも影響を与えたものと考えられる。RCFボードをコーティングした場合、図2.2に見られるように板状粒子はボード表面に対して並行になるように堆積する。コーティング層の厚みは500  $\mu\text{m}$ 程度であり、基材であるRCFボードの厚みに対して極めて薄いので、厚み方向、すなわち板状粒子に対して垂直な方向の収縮はRCFボード全体の収縮にはあまり影響を与えない。一方、RCFボード

の表面の方向については、コーティング層が表面全体を被覆しているため、コーティング層の収縮はRCFボード全体の収縮に大きく影響する。よって、板状粒子と並行な方向にほとんど収縮しないことは、コーティングされたRCFボード全体の収縮を抑制する効果を高めていると考えられる。

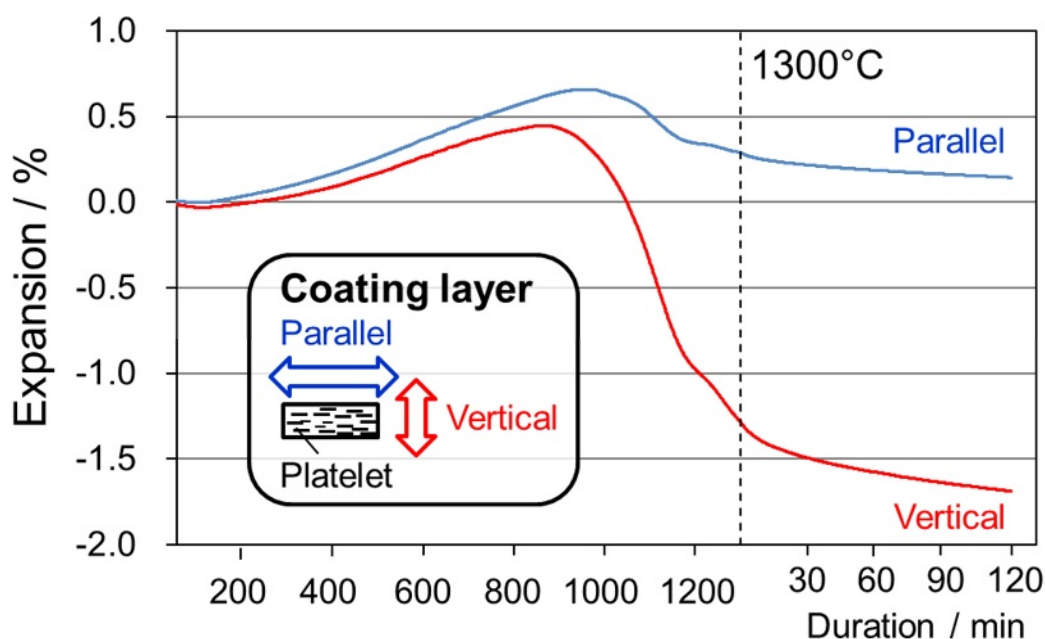


Figure 2.9 Thermal expansion behavior of molded sample consisting of silica sol and alumina platelets along two directions: parallel and perpendicular to the platelet direction during heating and maintaining at 1300°C.

### 2.3.7 コーティング処理によるRCFボードの収縮抑制の機構

これまでの結果より考えられるRCFボードの収縮抑制の機構を模式図として示す (図2.10)。RCFボード単体は、加熱に伴って非晶質成分が結晶化してムライトやクリストバライトとなり、その結果収縮する。板状アルミナ粒子を含む

シリカゾルスラリーによってコーティングされた場合でも、RCFの結晶化は同様に起こると考えられる。しかし、コーティング層は加熱に伴い、シリカゾル由来のクリストバライトの析出や、板状アルミナ粒子とシリカとの反応（ムライト化）が起こって粒子間の接着が強固になり、高い機械的強度をもつようになる。さらに、このコーティング層は加熱によってほとんど収縮しない。これらの効果によって、板状アルミナとシリカからなるコーティング層は“固い殻 (Hard shell)”として振る舞い、RCFボードが収縮しようとする力を打ち消して、ボード全体の収縮を抑制していると考えられる。さらに、図2.2右側下段の画像において確認された、ファイバーとアルミナ板状粒子が共存する中間層は、コーティング層とRCFボードとの熱膨張率の差によるコーティング層の破壊や剥離を防いでいると考えられる。

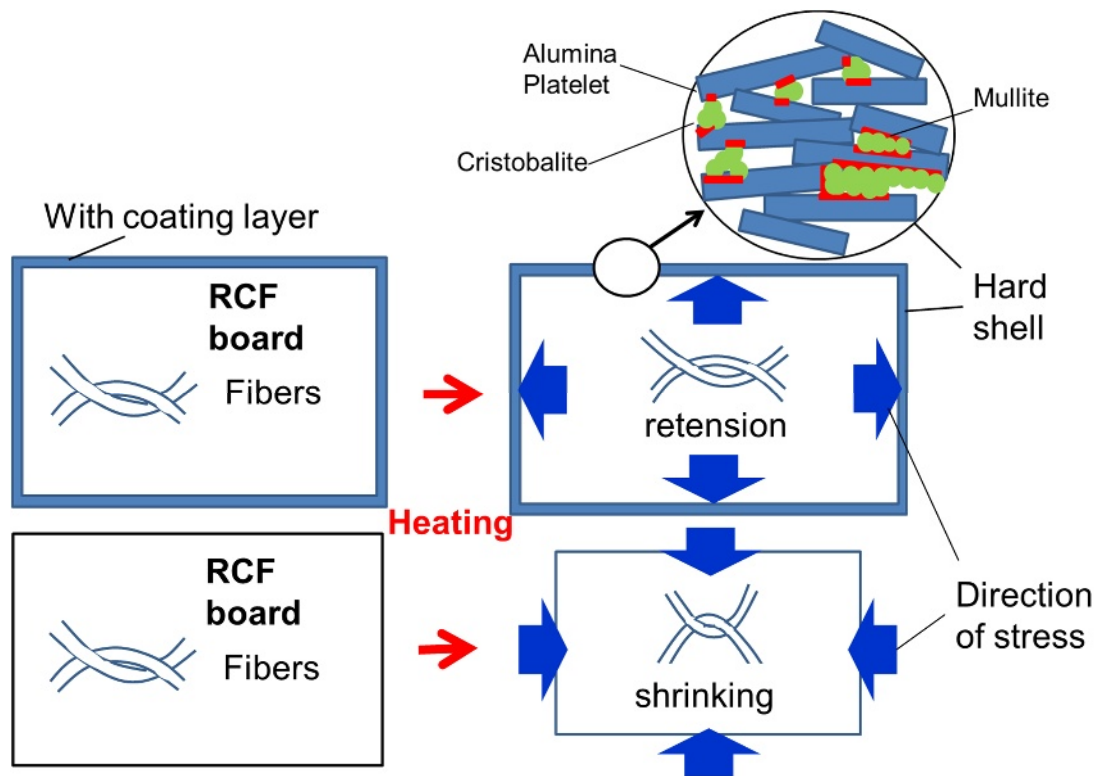


Figure 2.10 Mechanism of shrinkage suppression during heating for the RCF board with coating layer of alumina platelets.

## 2.4 結論

RCFボードの高温における収縮を抑制するため、シリカゾルにアルミナ粉末を混合したスラリーにRCFボードを浸漬する処理について検討を行った。その結果、大きな粒径をもつアルミナ粒子を用いた場合にはRCFボードの表面にコーティング層が形成され、収縮抑制の効果が得られることが明らかになった。さらに、板状アルミナ粒子を用いるとより収縮抑制効果が高く、シリカゾルに対して

50wt%の板状アルミナ粒子を添加したスラリーにRCFボードを浸漬した場合には、900°C -1400°Cでの加熱時の線収縮率を最大で1.6%まで抑制することに成功した。セラミックファイバーを扱う業界での基準となる3%を十分に下回っているため、RCFボードの高温耐久性を向上させられたといえる。また、1100°C以上の加熱時には、コーティング層においてクリストバライトやムライトが生成するため、板状アルミナ粒子によってコーティングされたRCFボードの圧縮強度は、浸漬処理を行っていないものの約10倍の値を示した。加えて、コーティング層自身は加熱時にほとんど収縮しないため、“固い殻”として振る舞い、RCFボード全体の形状を保持する働きを持つと考えられる。本章で開発されたコーティングによる収縮抑制は、RCF以外のセラミックファイバーボードにも適用可能な、汎用的な手法であることが期待される。

#### 参考文献

- 1) V.F. Shishkin, K.M. Mikhalev, *Refract. Ind. Ceram.* 50 (2009) 313-318
- 2) B.A. Scowcroft, G.C. Padgett, *Trans. Br. Ceram.* 72 (1973) 11-14
- 3) J.M. Curtis, Colorado School of Mines (1993)
- 4) É.V. Degtyareva, V.V. Martynenko, A.N. Gadou. E.I. Zoz, *Refractories* 24 (1983) 3-7
- 5) A.K. Bhattacharyya, B.N. Choudhury, P. Chintaiyah, P. Das, *Ceram. Int.* 28 (2002) 711-717



- 6) T.P. Brown, Paul T.C. Harrison, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 68 (2014) 152–159
- 7) D.J. Pysher, K.C. Goretta, R.S. Hodder Jr., R.E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 284-288
- 8) X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1-10
- 9) M. Herrmann, F.-L. Toma, L.-M. Berger, G. Kaiser, C.C. Stahr, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2014) 493-504
- 10) S. Li, X. Zhao, G. Hou, W. Deng, Y. An, H. Zhou, J. Chen, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17447-17455
- 11) D. Liu, P. Hu, G. Chen, W. Han, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2584-2586
- 12) Y. Zhang, H. Wang, T. Li, Y. Fu, J. Ren, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3056-3063
- 13) N. Liao, Y. Li, J. Shan, T. Zhu, S. Sang, D. Jia, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3319-3325
- 14) M.A. Zavareh, A.A.D. M. Sarhan, R. Karimzadeh, R.S.A./I.K. Singh, *Ceram. Int.* 44 (2018) 5967-5975
- 15) M.D. Nguyen, J.W. Bang, Y.H. Kim, A.S. Bin, K.H. Hwang, V.-H. Pham, W.-T. Kwon, *Ceram. Int.* 44 (2018) 8306-8313
- 16) H. Liu, X. Wang, B. Zhang, Z. Wang, Y. Yang, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Ed.* 27 (2012) 58-62
- 17) L.E. Olds, W.C. Miller, J.M. Pallo, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59 (1980) 739-741
- 18) M. Chatterjee, M.K. Naskar, P.K. Chakrabarty, D. Ganguli, *Mater. Lett.* 57 (2002) 87-93

## 第3章

### Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子含有シリカゾルスラリーを用いた

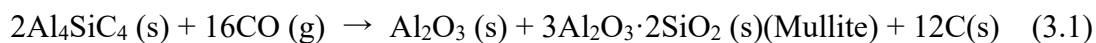
#### AESファイバーボードの耐熱性向上

##### 3.1 緒言

前章において、表面コーティング層の形成による高温での RCF ボードの収縮を抑制する手法を開発したことについて述べた。しかしながら、RCF は現在においても断熱材として広く用いられている一方、第 1 章で述べたように、吸入時の発がん性が指摘されており、生体溶解性ファイバー (BSF) への切り替えが進んでいる。BSF はシリカを主成分とし、Mg や Ca といったアルカリ土類金属元素を 15-20wt%含有しているが、非晶質であるため RCF と同様に高温下で結晶化し、収縮を起こす<sup>1-5)</sup>。したがって、BSF についても収縮を抑制する手法の開発が望まれる。しかしながら、前章で開発したアルミナ粒子を用いた方法の場合、SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系および SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相図より、アルミナの共存によって低融点の化合物が生じて耐熱性がさらに下がるのが懸念される<sup>6)</sup>。そこで本章では、アルミニウムとケイ素の複合炭化物である Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子を含むシリカゾルスラリーを用いた収縮抑制の手法について検討を行った。

Al-Si-C 系にはさまざまな化合物が存在するが、その中でも Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> と SiC のモ

ル比が 1:1 の化合物である  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は広い温度域で安定であり、高い融点 (2080°C) を有している<sup>7-9)</sup>。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の焼結体は高温において高い機械的強度をもち、クラックを自己修復する特性を有していることから、エンジニアリングセラミックスとして期待されている<sup>10)</sup>。また、炭素含有耐火物中においては次式にしたがって反応するため酸化防止剤として添加される<sup>11-16)</sup>。



この反応によってアルミナが生成するため、BSF との反応が起こる可能性はあるが、シリカゾルと混合したスラリーとして用いる場合、(3.1)式の酸化反応が進行する温度においては、シリカゾル由来のクリストバライトが周囲に存在すると予想される。そのため、BSF との反応は容易には起こらないと推測される。さらに、(3.1)式の反応は体積の膨張を伴うため、BSF 製品の表面をコーティングした場合には収縮抑制の効果が期待される。

本研究では、代表的な BSF である Alkaline Earth Silicate (AES) のファイバーボードに対して、前章と同様に表面コーティング層の形成による耐熱性の向上、すなわち加熱時の線収縮率が 3%を超えない温度の範囲を広げることを試みた。具体的には、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子を含むシリカゾルスラリーを用いた浸漬処理を行い、900°C-1400°C で加熱した際の収縮率を測定した。さらに、微細構造観察や X 線

回折, 圧縮強度試験, 熱膨張試験により, 収縮抑制の機構についての検証を行った.

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 実験に用いた材料

AESファイバーボードとして, 株式会社イソライト製のものを用いた. 化学組成を表3.1に示す. また, スラリーの調製に用いたシリカゾルは第2章において用いたものと同じ(日揮触媒化成株式会社製)であり, 化学組成は表2.2にした通りである.  $Al_4SiC_4$ については, メジアン径が $29.4\ \mu m$ の粒子 (タテホ化学工業株式会社; REFTAT)を用いた.

Table 3.1 Chemical composition of the AES fiber board

Composition (mass%)	
Ignition loss	4
SiO <sub>2</sub>	85.0
MgO	9.8
CaO	3.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1
SrO	0.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2

### 3.2.2 シリカゾルスラリーへのAESファイバーボードの浸漬処理

シリカゾルに重量比で2倍の蒸留水を加えて希釈し、13%シリカゾルとした。これに $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粉末を添加してシリカゾルスラリーを調製した。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ の添加量は、シリカゾルの重量に対して10wt%とした。このスラリーに、25 mm×25 mm×50 mmに切断したAESファイバーボードを数秒間浸漬し、引き上げ後105°Cで一昼夜乾燥させた。

### 3.2.3 X線CTによる浸漬処理後の断面観察

AESファイバーボード単体および $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粉末を含むシリカゾルスラリーへの浸漬処理を行ったAESファイバーボードについて、乾燥後、X線CT (inspeXio SMX-225CT, SHIMADZU社) によって断面の密度分布を観察した。

### 3.2.4 加熱処理による線収縮率の測定

シリカゾルスラリーによる浸漬処理を行っていないAESファイバーボード(未処理サンプル) および、浸漬処理を行ったサンプルについて、900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, および1400°Cの各温度で8時間の加熱処理を行った。加熱には電気炉を用い、昇温速度は5°C/minとし、所定の温度での保持後は室温まで自然冷却させた。加熱前後のサンプルの寸法をノギスで計測し、式(3.2)に基づいて線収縮率を算出した。

$$S = 100 \cdot \left( \frac{L_0 - L}{L_0} \right) \quad (3.2)$$

$S$ : 線収縮率 (%)

$L_0$ : 加熱処理前のサンプル寸法

$L$ : 加熱処理後のサンプル寸法

なお、各温度での加熱はスラリーへの浸漬、乾燥後、加熱処理を受けていないサンプルに対して行い、一度加熱処理を行ったサンプルに対する再度の加熱処理は行っていない。各条件について5個の試験体を用いた (n=5)。

### 3.2.5 X線回折による加熱処理後のコーティング層の結晶相同定

3.2.2の手順に従い、浸漬処理を行っていないAESファイバーボードおよび $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粉末を含むスラリーに浸漬したサンプルそれぞれについて、3.2.4の加熱処理の手順に従って、乾燥後(未加熱)、900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C、および1400°Cで8時間加熱したものの計7種類のサンプルを調製した。サンプルの表層部を削り取り、得られた粉末をX線回折 (XRD; X'Pert MPD, Panalytical社) に供した。

### 3.2.6 加熱処理後のAESファイバーボードの圧縮強度試験

3.2.2の手順に従い、浸漬処理を行っていないAESファイバーボードと、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粒子を含むスラリーに浸漬したものを調製し、それぞれを3.2.4の加熱処理の手順に従って、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、および $1400^\circ\text{C}$ で8時間加熱して計6種類のサンプルを得た。これらのサンプルについて圧縮強度試験(AG-50 kN Xplus, SHIMADZU社)を実施した。 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の直方体の長軸に沿って、 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ の面にクロスヘッド速度 $0.5\text{ mm/min}$ で圧力を加えた。各条件について5個の試験体を用いた ( $n=5$ )。

### 3.2.7 シリカゾルスラリー成形体の熱膨張測定

3.2.3のAESファイバーボード浸漬処理に用いた $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粒子を含むスラリーを自然乾燥させ、成形体を得た。これを $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の直方体に切断してさらに $105^\circ\text{C}$ で一昼夜乾燥させ試験体とした。この試験体について熱膨張率(DIL402 Expedis, NETZSCH社)を測定した。昇温速度は $5^\circ\text{C/min}$ として室温から $1300^\circ\text{C}$ まで昇温を行い、その後 $1300^\circ\text{C}$ で2時間の保持を行った。

### 3.2.8 加熱処理後の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティング層の微細構造観察

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粒子を含むスラリーに浸漬したAESファイバーボードを3.2.4の加熱処理の手順に従って、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、および $1400^\circ\text{C}$ で8時間加熱した。得られた

サンプルの破断面の表層近くを、走査型電子顕微鏡 (SEM; S-2360N, HITACHI社) によって観察した。

### 3.2.9 1400°C加熱中の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティング層の微細構造観察と結晶相の同定

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粒子を含むスラリーに浸漬したAESファイバーボード2試験体を電気炉に入れ、3.2.4の加熱処理の手順に従って1400°Cまで昇温したのち、0.1時間後と1時間後にそれぞれ1試験体ずつ電気炉から取り出した。これらの表層部の破断面について走査型電子顕微鏡 (SEM; S-2360N, HITACHI社) による観察を行った。また、表層部を削り取り、得られた粉末をX線回折 (XRD; X'Pert MPD, Panalytical社) に供した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 浸漬処理後のAESファイバーボードにおけるシリカゾルスラリーの分布

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粒子を含むシリカゾルスラリーへの浸漬処理によって、AESファイバーボードの表面にコーティング層が形成されたことを、X線CT (X-ray computed tomography) に観察によって確認した。浸漬処理を行っていないAESファイバーボードおよび $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 粒子を含むシリカゾルスラリーに浸漬し、乾燥させた後のAESファイバーボードについて、X線CTによる断面の観察の結果得られた画像を図3.1に示す。



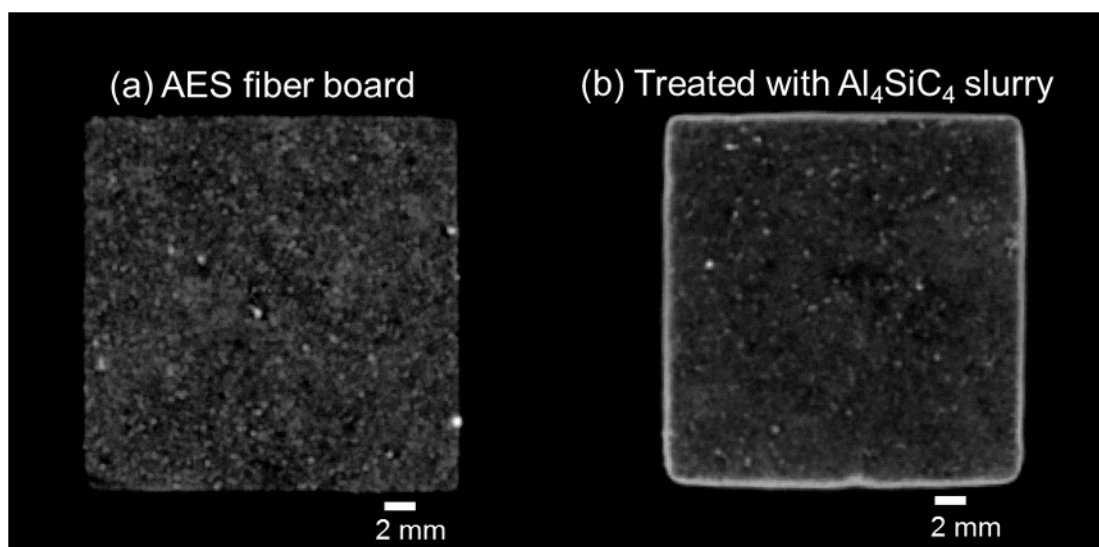


Figure 3.1 X-ray tomographs of AES fiber boards. Untreated (a), treated with the slurry containing Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> particles (b).

X線CTによる観察では、密度の高い部分ほど明るい白色の点として観察され、サンプル内の密度分布が結果として得られる。浸漬処理を行っていないAESファイバーボード断面 (図3.1 (a)) は、全体がほぼ均一に薄い白であるのに対し、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子を含むシリカゾルスラリーに浸漬したもの (図3.1 (b)) では、ボードの表面に高密度のコーティング層が均一に形成されていた。コーティング層の厚みはおよそ0.5 mmであった。また、コーティング層の内側の密度はほぼ均一で、浸漬処理を行っていないAESファイバーボードと同程度であることから、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子を含むシリカゾルスラリーはボード内部へ浸透しなかったと考えられる。

### 3.3.2 シリカゾルスラリー浸漬処理が線収縮率に与える影響

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子を含むシリカゾルスラリーを用いたコーティングによって、高温におけるAESファイバーボードの収縮が抑制されるか検証を行った。浸漬処理を行っていないAESファイバーボードおよびAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子を含むシリカゾルスラリーに浸漬し、乾燥させた後のAESファイバーボードについて、900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, および1400°Cで8時間加熱処理を行った場合の線収縮率を図3.2に示す。浸漬処理を行っていないもの (Original) は、1100°C以上の温度で加熱された場合に線収縮率が3%を超えた。一方、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子を含むスラリーに浸漬したものでは (With Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> coating) 線収縮率は抑制され、3%を超える値は示さなかった。また、1100°C加熱時に線収縮率が2.0%で最大となり、1200°C-1400°Cでは、加熱温度が高いほど線収縮率は低くなった。さらに、1400°Cで加熱された場合には、加熱前よりもわずかに膨張していた。以降の節では、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粒子を含むシリカゾルスラリーを用いたコーティング処理によって、線収縮率の抑制並びに高温において膨張に転じる機構について解明を行った。

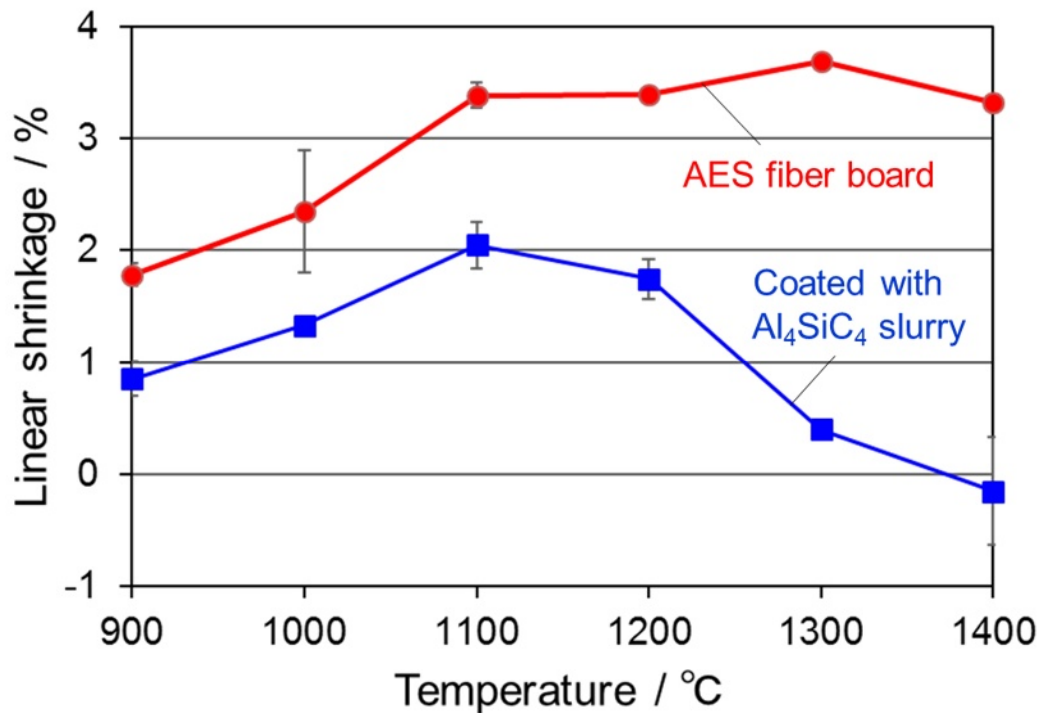
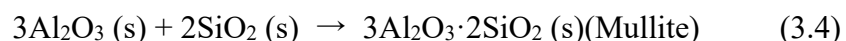
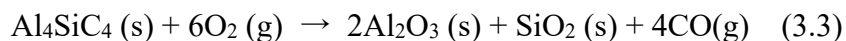


Figure 3.2 Linear shrinkage of AES fiber boards, coated and uncoated with Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>, and heated at 900-1400°C.

### 3.3.3 コーティング層を構成する結晶相の加熱に伴う変化

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子を含むシリカゾルスラリーを用いたコーティング処理によって、AES ファイバーボードの線収縮率が抑制され、高温において膨張に転じた理由について、コーティング層に含まれる結晶相を同定することによって考察を行った。図 3.3 は、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子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、900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C および 1400°C で 8 時間加熱処理後の表層部分（コーティング層）を X 線回折装置によって分析して得られた X 線回折チャートである。室温から 1200°C で加熱されたサンプルにおい

て検出されている石英 (Quartz; ○) は, AES ファイバーボードの製造時にメーカーが添加したものである. 分析の際, コーティング部分を削り取っているが, 内部のボードが少量混入したために検出されたと考えられる. 未加熱のサンプルおよび 900°C で加熱されたサンプルでは, コーティング層由来の相は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  のみ検出された. 1000°C で加熱されるとクリストバライトが析出したが, これはシリカゾル由来の非晶質シリカが結晶化したものと考えられる. さらに, 1100°C 以上で加熱されたサンプルではアルミナ (Corundum), 1300°C 以上で加熱されたサンプルではムライト (Mullite) が析出しているが, これらは  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が次のように反応することによると考えられる<sup>17-23)</sup>.



(3.3)(3.4)の反応によってムライトが析出した場合,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の体積は 1.4 倍になる. ムライトが検出されるのは 1300°C 以上で加熱された場合なので, (3.4)式の反応は 1300°C 以上で顕著に進行するとみられる. このことから, 3.3.2 節において, コーティングされた AES ファイバーボードの収縮率が 1300°C 以上の加熱で低下したのは,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が酸化してムライトが析出したためであると示唆された.

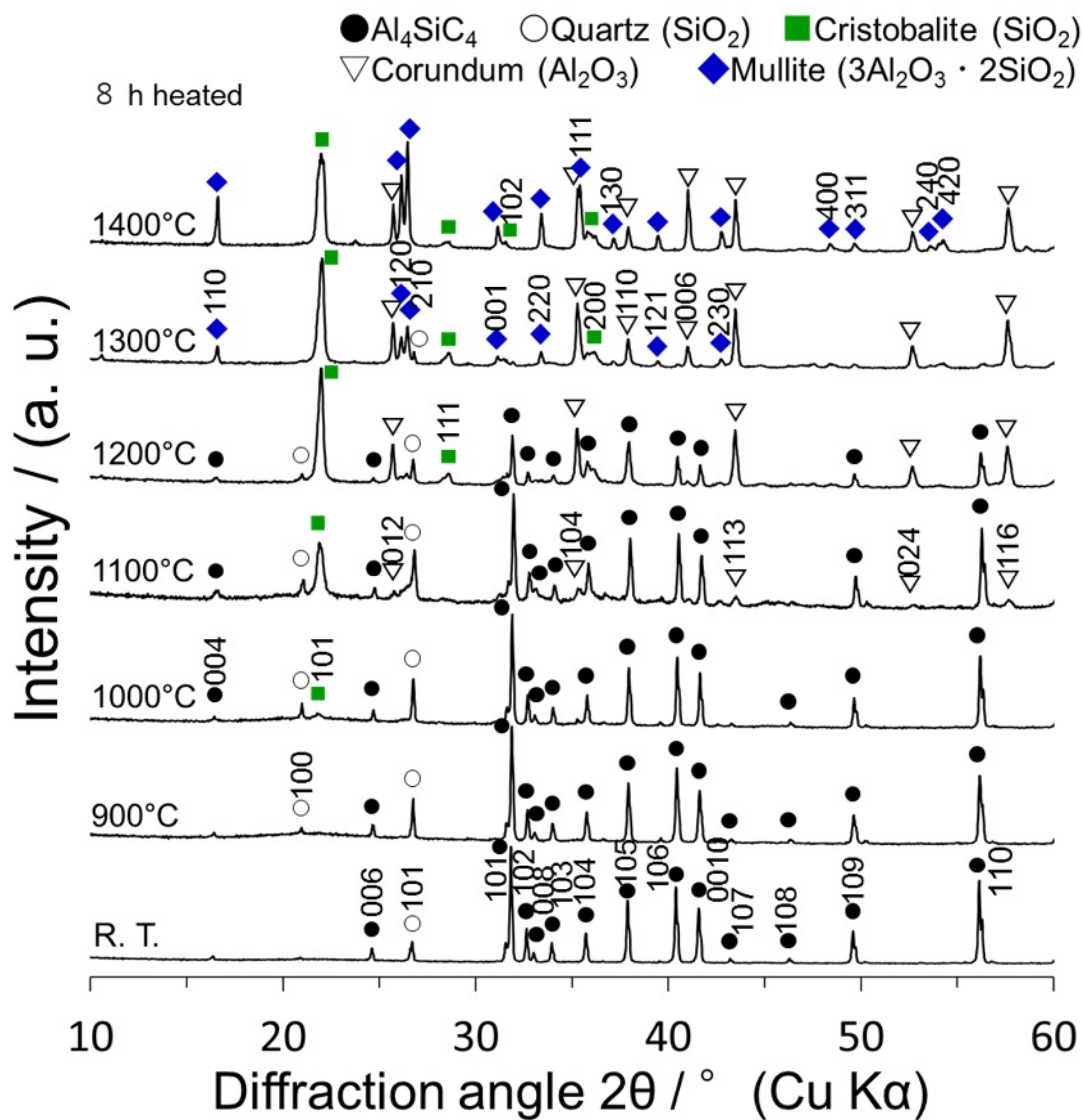


Figure 3.3 XRD patterns for  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  coating layers heated at various temperatures.

### 3.3.4 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティング層が AES ファイバーボードの圧縮強度に与える影響

図 3.4 は、浸漬処理を行っていない AES ファイバーボードおよび  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子を含むスラリーに浸漬したもののそれぞれについて 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C および 1400°C での加熱処理後に圧縮強度試験を実施した結果

である。どの温度で加熱された場合も、圧縮強度は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティングされた AES ファイバーボードの方がより大きかった。また、コーティングされた AES ファイバーボードについて、 $900^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  で加熱したものでは温度が高いほど圧縮強度が高くなった。機械的特性についてより詳しい考察を行うため、 $1200^\circ\text{C}$  で加熱したサンプルの圧縮強度試験の際、変位に対して応力をプロットしたグラフを図 3.5 に示す。コーティングされていない AES ファイバーボードは、変位がおよそ 1 mm に達したのち応力がほとんど上昇せず、明瞭な破壊挙動が見られなかったのに対し、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子によってコーティングされたものは脆性破壊に近い挙動を示した。前節の XRD 分析の結果 (図 3.3) を見ると、加熱に伴ってコーティング層中にシリカゾル由来のクリストバライトが析出しているが、このクリストバライトにより、コーティング層が機械的強度を獲得し、一般的なセラミックスの焼結体と同様な脆性を示したと考えられる。一方で、 $1200^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$  で加熱したものでは、温度が高いほど圧縮強度の値は小さかった。この圧縮強度の発現の理由については 3.3.7 節以降でさらに考察する。

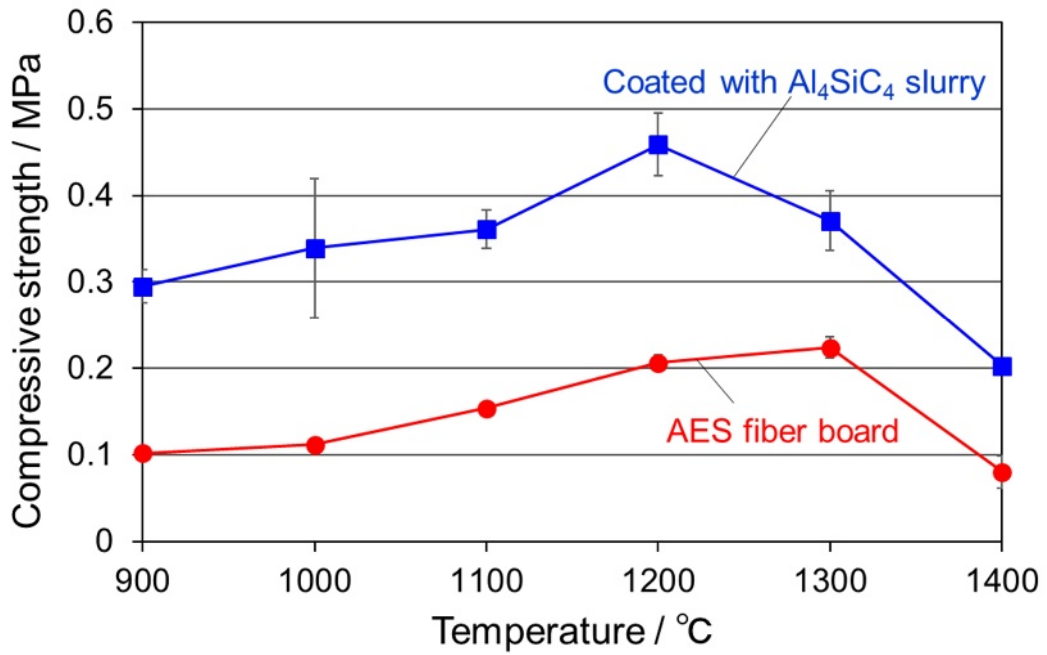


Figure 3.4 Compressive strength of coated and uncoated AES fiber board after heating at various temperatures.

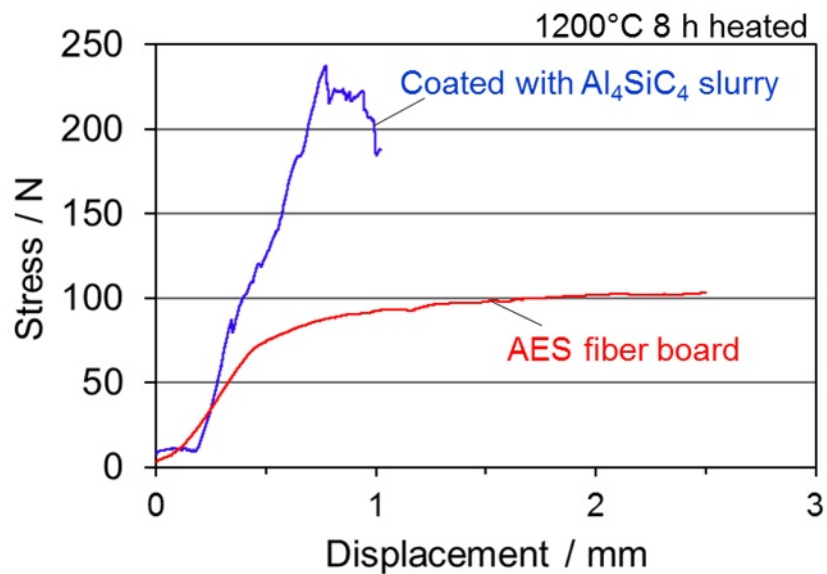


Figure 3.5 Stress and displacement curves for coated and uncoated AES fiber boards after heating at 1200°C.

### 3.3.5 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>コーティング層の熱膨張・収縮

3.3.3 節において、XRD 分析の結果(図 3.3)から Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> コーティング層が加熱時にムライトを析出するために膨張を起こすことが示唆されたが、これについて検証するため、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子を含むシリカゾルスラリーを乾燥させて成形体としたものについて熱膨張測定を行った。図 3.6 は、熱膨張計を用い、1300°C まで昇温ののち保持を行った結果である。900°C 付近までは、材料そのものの熱膨張が観測された。その後、900°C-1200°C の領域では収縮が起こっているが、これはシリカゾルに含まれる非晶質シリカが結晶化してクリストバライトになったためと考えられる。さらに高温では、加熱に伴う膨張が観測された。図 3.3 においてムライトは 1300°C 以上で加熱されたときに検出されているので、この膨張も(3.3)式の反応が進行してムライトが生成したことに由来すると推測される。以上より、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> を含むスラリーでコーティングされた AES ファイバーボードが 1200°C より高温で膨張した (図 3.2) のは、コーティング層において式(3.3)および式(3.4)の反応が進行し、ムライトが生成したためであると結論づけられる。



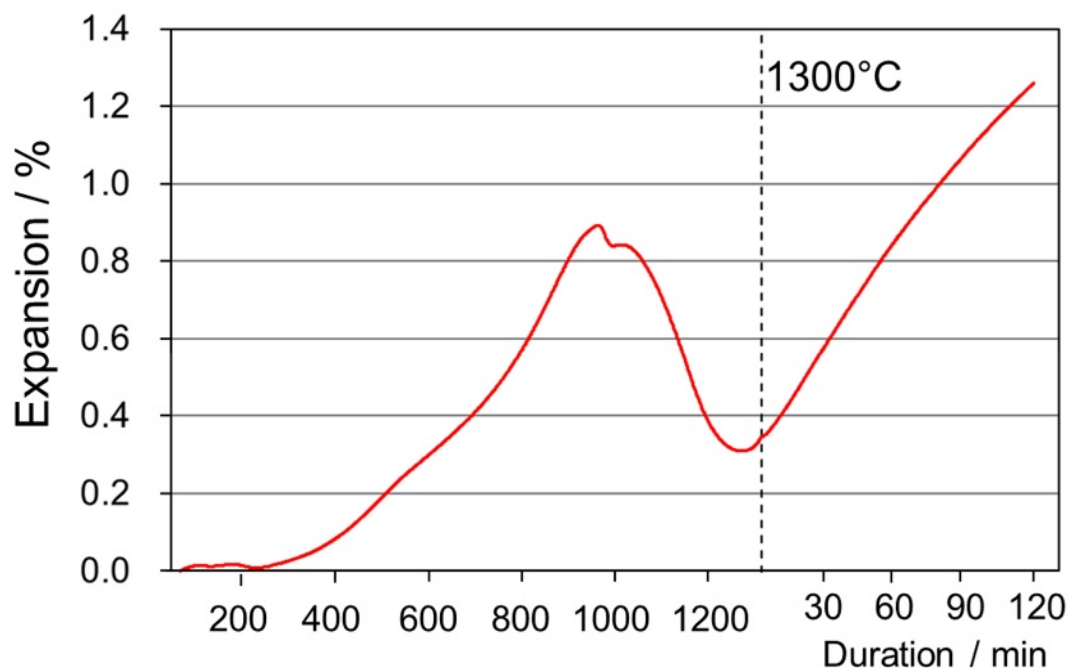


Figure 3.6 Thermal expansion behavior of molded sample consisting of silica sol and  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  particles during heating and holding at  $1300^\circ\text{C}$ .

### 3.3.6 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティングによる AES ファイバーボードの収縮抑制機構

以上の結果より、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティングによる AES ファイバーボードの収縮抑制は次に示す模式図 (図 3.7) のような機構で達成されたと考えられる。AES ファイバーボードは、加熱に伴って主成分である非晶質のシリカが結晶化してクリストバライトとなり全体として収縮する。しかし、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子を含むシリカゾルスラリーによってコーティングされた場合、コーティング層は加熱に伴い、シリカゾル由来のクリストバライトの析出によって高い機械的強度を獲得する。加えて、このコーティング層は加熱に伴い収縮せず、特に  $1200^\circ\text{C}$  を超える高温

ではムライトの生成によって膨張する。これらの効果によって、コーティング層は“固い殻 (Hard shell)”として振る舞い、AES ファイバーボードが収縮しようとする力を打ち消し、ボード全体の収縮を抑制していると考えられる。

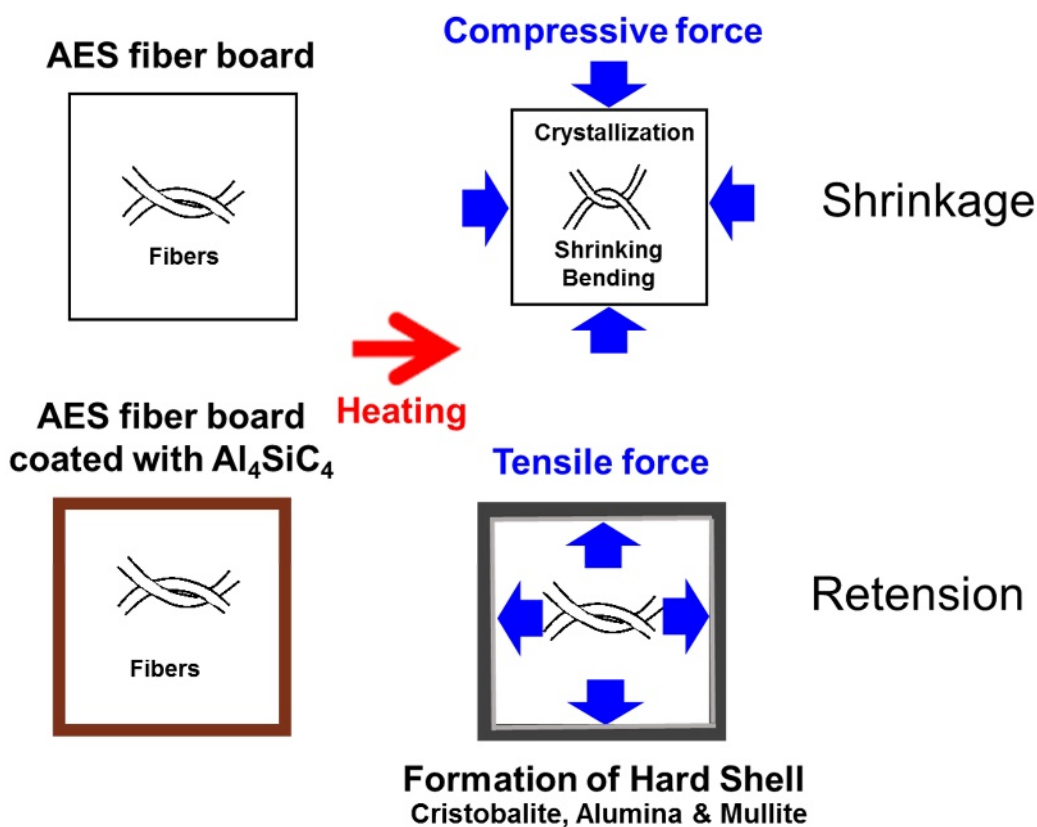


Figure 3.7 Schematic diagram of heat resistivity improvement for AES fiber board by  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  coating.

次節以降では、耐熱性についてより詳しい知見を得るために、加熱中の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティング層において起こる微細構造の変化についての解析を行った。

### 3.3.7 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> コーティング層の加熱に伴う微細構造の変化

図 3.8 は、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子を含むスラリーに浸漬した AES ファイバーボードを 900°C、1200°C および 1400°C の各温度で 8 時間加熱処理したサンプルの、コーティング部分の破断面を SEM によって観察して得た画像である。どの温度で加熱した場合でも、X 線 CT (図 3.1) によって観察された Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子のコーティング層の存在が確認された。コーティング層を拡大すると、900°C で加熱を受けたサンプルでは、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子 (メジアン径 29.4 μm) がそれぞれ独立して存在しているのが確認できた。1200°C で加熱を受けたサンプルでは、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子同士が結合し、緻密な構造となっており、さらに、1400°C で加熱されたコーティング層では、緻密な構造の中に多数の気孔が観察された。これは、シリカゾル由来のクリストバライトの生成や、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> 粒子の酸化反応の進行に伴う組織の変化であると考えられる。図 3.4 において、コーティングされた AES ファイバーボードの圧縮強度が 1200°C で加熱された場合に最大となったのはこの温度でコーティング層の組織が緻密になるためであり、より高温で加熱されると圧縮強度が低下したのはコーティング層内での気孔の発生に起因すると考えられる。この気孔の発生の機構について、さらに詳しく検証を行った。

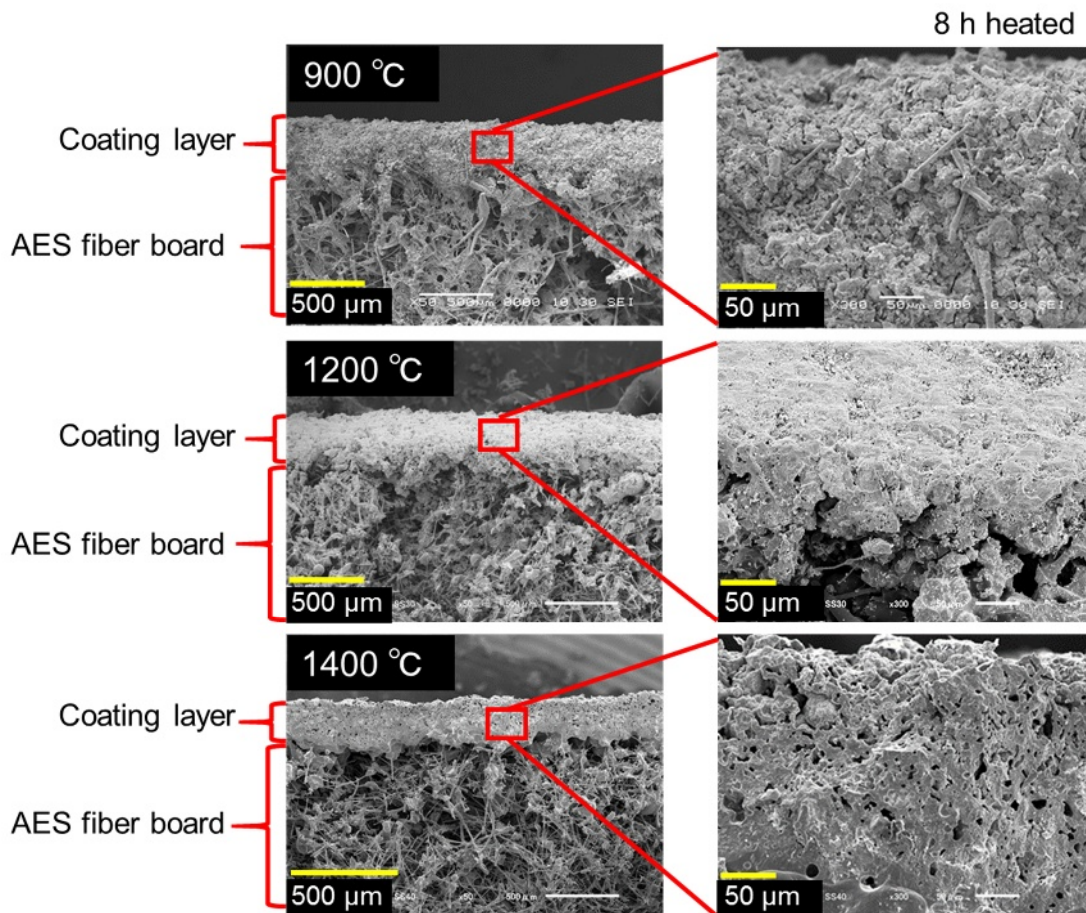


Figure 3.8 SEM images of cross section of coated AES fiber board after heating at 900°C, 1200°C and 1400°C for 8 h.

### 3.3.8 1400°C 加熱時の $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ コーティング層の微細構造と結晶相の変化

図 3.9 に、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子を含むスラリーに浸漬した AES ファイバーボードを 1400°C で 0.1 時間および 1 時間加熱した後のサンプルのコーティング層について、XRD による分析と SEM 観察を行った結果を示す。0.1 時間加熱された場合では、XRD 回折パターン上の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  由来の回折ピークは小さく、酸化反応は

概ね完了したことが示唆される。対応する SEM 画像では、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子は融着しており個々の粒子の判別はできないが、多数の気孔の生成が確認された。1 時間の加熱を受けると、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  由来の X 線回折ピークはほぼ消失し、SEM 画像からは、緻密化が進み気孔は存在しているがその数は減少している様子が観察された。このことから、気孔は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化反応の過程で発生し、その後は生成した酸化物の焼結やムライト化の進行によって減少することが示唆された。

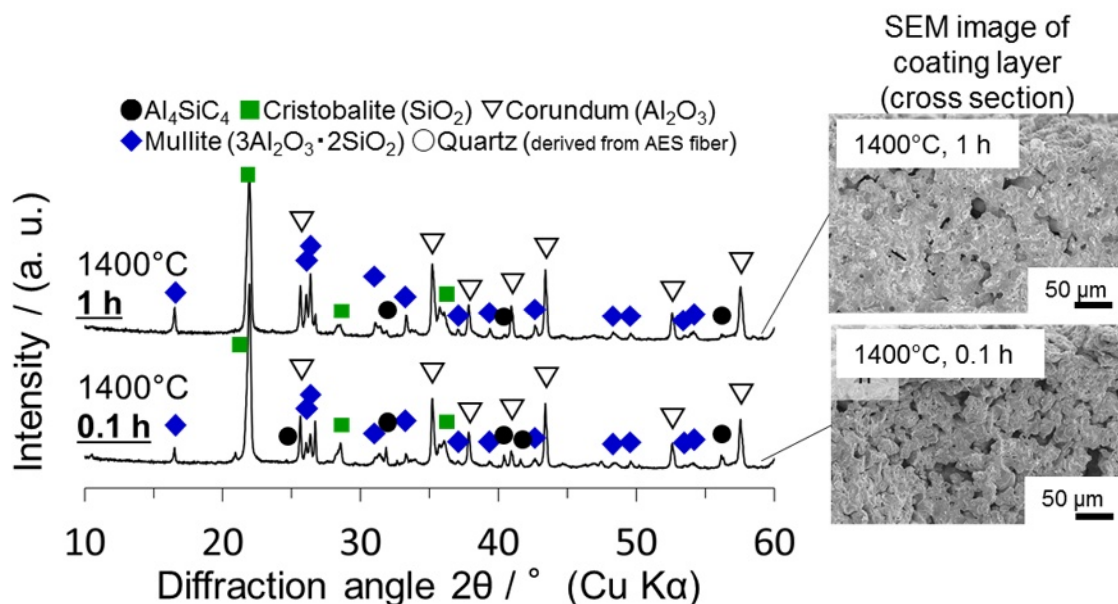
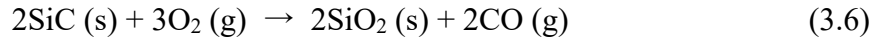
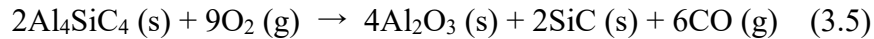


Figure 3.9 XRD pattern and SEM image of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  coating layer heated at  $1400^\circ\text{C}$  for 0.1 h and 1 h.

そこで、気孔の発生について熱力学的な考察を行った。式(3.3)に示した  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化反応は、次の式(3.5)および式(3.6)のプロセスを経て進行する。



SiC は XRD 分析 (図 3.3) において検出されなかったが、反応の進行中には非晶質として一時的に存在すると考えてよい。これまでの  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化反応に関する報告では、SiC の析出が述べられている<sup>11-16)</sup>。図 3.10 に、 $1427^\circ\text{C}$  ( $1700\text{K}$ ) における Si-C-O 系の安定相と気相種の分圧を JANAF の熱力学的データから計算し、CO の分圧に対してプロットしたグラフを示す<sup>24)</sup>。この図によると、式(3.6)の反応が進行して SiC(s)が SiO<sub>2</sub>(s)となるには、 $\log P_{\text{CO}}$ が-0.480 以上、すなわち CO(g)の分圧が 0.33 atm 以上でなければならない。このとき共存する気相種の中で最も分圧が高いのは SiO(g)であるが、最大で  $\log P_{\text{SiO}}$ が-2.809、すなわち  $1.6 \times 10^{-3}$  atm となり、CO(g)の分圧に対しては十分に小さい。従って、加熱中のコーティング層における気孔の生成は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化反応にともなう CO(g)の発生が原因であることが示唆される。この気孔の生成は、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティング層の機械的強度を低下させ、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティング層をもつ AES ファイバーボード全体の機械的強度の低下を招いたと考えられる。

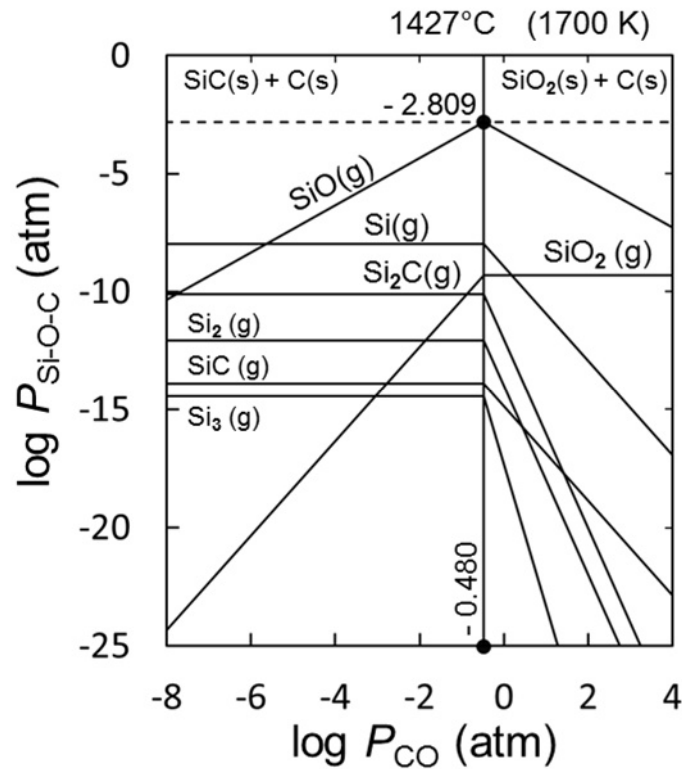


Figure 3.10 Partial pressure of gaseous species in the Si-C-O system and condensed stable phases with pressure of CO(g) at 1427°C.

### 3.4 結論

AES ファイバーボードの高温における収縮を抑制するために、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子を含むシリカゾルスラリーによるコーティング処理について検討を行った。13%シリカゾルに対して 10wt%の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子を添加したスラリーに AES ファイバーボードを浸漬することで、表面にコーティング層が形成され、 $900^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$ 、8 時間加熱時の線収縮率は 3%未満に抑制された。収縮の抑制は、シリカゾルの結晶化や  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化反応によって  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティング層が緻密な構造となり、

固い殻 (“Hard shell) として振る舞うこと, また酸化にともなって  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティング層自体が膨張することによって達成されたと考えられる. さらに, 加熱中の  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティング層の微細構造変化について, 組織観察と熱力学的な考察を行ったところ,  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化反応にともなって  $\text{CO}(\text{g})$  が発生することで  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティング層内に気孔が生成し, これが  $1400^\circ\text{C}$  で加熱した場合の圧縮強度の低下を導いたと考えられた.

#### 参考文献

- 1) R.C. Brown, T.C. Harrison, Regul. Toxicol. Pharmacol. 64 (2012) 296-304
- 2) E.E. McConnel, Regul. Toxicol. Pharmacol. 32 (2000) 14-21
- 3) M. Guldborg, S.L. Jensen, T. Knudsen, T. Steenberg, O. Kamstrup, Regul. Toxicol. Pharmacol. 35 (2002) 217-226
- 4) X.T. Wang, C.Z. Luo, B.G. Zhang, Key Eng. Mater. 336-338 (2007) 1556-1558
- 5) D.M. Bernstein, Crit. Rev., Toxicol., 37 (2007) 839-886
- 6) E.F. Osborn, A. Muan, Phase equilibrium diagrams of oxide systems, American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, 1960
- 7) R. J. Oshroft, P. Korgul, D.P Thompson, Brit. Ceram. Proc., 42 (1989) 33-47
- 8) L.L. Oden, R.A. McCune, Metall. Trans. A, 18A (1987) 2005-2014
- 9) h. Yokoawa, M. Fujita, S. Ujiie, M. Dokiya, Metall. Trans. B, 18B (1987) 433-444
- 10) X. Huang, G. Wen, Ceram. Int. 33 (2007) 453-458
- 11) S. Zhang, A. Yamaguchi, J. Ceram. Soc. Jpn. 103 (1995) 235-239
- 12) L. Li, S.H. Wang, S.B., Chen, Mat. Sci. Forum 686 (2011) 671-677



- 13) H. Yao, X. Xing, E. Wang, B. Li, J. Chen, J. Sun, X. Hou, *Coatings* 7 (2017) 85-93
- 14) A.P. Luz, M.M. Miglioli, T.M. Souza, S. Hashimoto, S. Zhang, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3791-3800
- 15) S.K. Sadrnezhad, Z.A. Nemati, S. Mahshid, S. Hosseini, B. Hashemi, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 509-515
- 16) C. Yu, K. Cheng, J. Ding, H.X. Zhu, C.J. Deng, C. Bai, *Ceram. Int.* 44 (2018) 17154-17159
- 17) K. Inoue, A. Yamaguchi, S. Hashimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 110 (2002) 1010-1015
- 18) J. H. Chen, Z. H. Zhang, E.H. Wang, B. Lin, K.C. Chou, X.M. Hou, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3145-3154
- 19) G.W. Wen, X.X. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1281-1286
- 20) C. Yu, H.X. Zhu, W. Yuan, C.J. Deng, S. Zhou, *Int. J. Mat. Res.* 105 (2014) 793-796
- 21) X.X. Huang, G.W. Wen, X.M. Cheng, B.Y. Zhang, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2059-2070
- 22) O. Yamamoto, M. Ohtani, T. Sasamoto, *J. Mat. Res.* 17 (2002) 774-778
- 23) N. Liao, D. Jia, Z. Yang, Y. Zhou, Y. Li, *Ceram. Int.* 44 (2018) 9009-9017
- 24) M W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th Edition, American Institute of Physics, New York, 1998

## 第4章

### AESファイバーボードとSiC粒子からなる

### 新規軽量断熱耐火材の作製とその特性評価

#### 4.1 緒言

第2章ではアルミナ粒子含有シリカゾルスラリーを用いた表面コーティングによって、RCFボードの高温での収縮抑制が達成された。また、第3章では収縮抑制の対象をAESファイバーボードとして、 $Al_4SiC_4$ 粒子含有シリカゾルスラリーによる表面コーティングについて検討を行った。コーティングによる収縮抑制は、簡便かつ十分な効果が得られるため、セラミックファイバー製品の耐熱性を向上させる方法として高温産業の現場等での利用が期待される。さらに本章では、コーティングに用いたものよりも細かいセラミック粒子を用いることで、セラミックファイバー製品の内部までスラリーを浸透させた複合材料とし、収縮抑制のみならず、元の製品にはない耐食性を付与し、さらには機械的強度も向上した新規軽量耐火断熱材を作製することを目標とした。その一例として、炭化ケイ素 (SiC) をセラミックス粒子として用いてAESファイバーボードと複合化させる手法について検討を行った。

SiCは硬度が高く、研磨剤として一般的に利用されており、工業用のものは安価で容易に入手可能である。また、SiCは酸化した場合には $SiO_2$ となるが、こ

これは AES ファイバーボードの主成分と同一である。そのため、SiC は AES ファイバーと共存しても融点を降下させて耐熱性を下げることがない。さらに、SiC は高融点、耐酸化性、耐食性などの優れた性質を有するため、それを軽量な断熱材であるセラミックファイバーと複合化させることにより、高性能な新規軽量耐火断熱材となることが期待される<sup>1-5)</sup>。

本研究では、無機バインダーとしてのシリカゾルに SiC 粒子を添加したスラリーを用いて AES ファイバーボードと SiC 粒子の複合体を作製し、高温における線収縮率をはじめ、密度や熱伝導率、機械的強度について評価した。さらに、この複合材料の新規軽量耐火断熱材としての可能性を探るために化学的耐食性についての評価を行った。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 実験に用いた材料

AESファイバーボードとして、第3章で用いたものと同じ、イソライト工業株式会社製のもの(化学組成は表3.1に記載済み)を用いた。また、シリカゾルについても第3章で用いたものと同じ日揮触媒化成株式会社製のもの(化学組成は表2.2に記載済み)を用いた。SiC粉末は信濃電気製錬株式会社の製品で、メジアン径22.5  $\mu\text{m}$ および1.2  $\mu\text{m}$ の2種類を用いた。これらSiC粒子の特性を表4.1に示す。

Table 4.1 Characteristics of two types of SiC particles

	Coarse SiC powder	Fine SiC powder
Purity (SiC mass%)	≥ 96	≥ 92
Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2.0	9.8
Particle size (μm)	Dv 10	13.9
	Dv 50 (median particle size)	22.5
	Dv 90	36.0
		0.34
		1.2
		2.27

\*Surface area was determined by BET theory

\*Particle size was determined by laser diffraction analysis

#### 4.2.2 シリカゾルスラリーへのAESファイバーボードの浸漬処理

シリカゾルに重量比で2倍の蒸留水を加えて希釈し、13%シリカゾルとした。これに表4.1に示した2種類のSiC粒子をそれぞれ添加してシリカゾルスラリーを調製した。SiCの添加量は、シリカゾルに対して外割で20wt%とした。得られた2種類のスラリーに対して、25 mm×25 mm×50 mmに切断したRCFボードを数秒間浸漬し、引き上げ後105°Cで一昼夜乾燥させた。また、参照として、SiC粒子を添加していない13%シリカゾルを用いて浸漬処理を行ったサンプルも調製した。スラリーに分散剤は添加しておらず、SiC粒子は時間とともに沈殿するため、AESファイバーボードを浸漬する直前に攪拌し、均一な状態で用いた。

#### 4.2.3 シリカゾルスラリーへの浸漬処理後の微細構造観察

シリカゾルスラリーへの浸漬処理を行ったAESファイバーボード、および未処理のAESファイバーボードについて、乾燥後、X線CT (X-ray computed tomography; inspeXio SMX-225CT, SHIMADZU社) によって断面の密度分布を観察した。さらに、ボード破断面の微細組織について、走査型電子顕微鏡 (SEM; S-2360N, HITACHI社) による観察を行った。

#### 4.2.4 シリカゾルスラリーへの浸漬処理後の密度測定

シリカゾルスラリーへの浸漬処理を行ったAESファイバーボード、および未処理のAESファイバーボードについて、乾燥後に重量を測定した。また、ノギスで寸法を計測し、寸法から計算される体積で重量を割ることによってかさ密度を算出した。各条件について5個の試験体を用いた (n=5)。

#### 4.2.5 シリカゾルスラリーへの浸漬処理後の熱伝導率測定

シリカゾルスラリーへの浸漬処理を行ったAESファイバーボード、および未処理のAESファイバーボードについて、乾燥後に熱線法 (QTM-500, 京都電子工業) によって熱伝導率を測定した。熱伝導率測定はサンプルを乾燥させた後、室温において行った。この実験では、寸法75×75×25 mmの試験片を使用して、75×75 mmの面と垂直な方向について測定した。

#### 4.2.6 加熱処理による線収縮率の測定

未処理のAESファイバーボード，SiC粒子を含まないシリカゾルに浸漬したものの，SiC粒子を含む2種のシリカゾルスラリーに浸漬したものの，計4種類のサンプルについて，900°C，1000°C，1100°C，1200°C，1300°Cおよび1400°Cの各温度で8時間の加熱処理を行った。加熱には電気炉を用い，大気雰囲気にて昇温速度は5°C/minとし，8時間の保持後の冷却は自然冷却とした。加熱前後のサンプルの寸法をノギスで計測し，式(4.1)に基づいて線収縮率を算出した。

$$S = 100 \cdot \left( \frac{L_0 - L}{L_0} \right) \quad (4.1)$$

$S$ : 線収縮率 (%)

$L_0$ : 加熱処理前のサンプル寸法

$L$ : 加熱処理後のサンプル寸法

#### 4.2.7 X線回折実験による加熱処理後の結晶相の同定

未処理のAESファイバーボードおよびシリカゾルスラリーへの浸漬処理を行ったAESファイバーボードについて，4.2.6の加熱処理の手順に従って，乾燥後（未加熱），900°C，1000°C，1100°C，1200°C，1300°Cおよび1400°Cの各温度で8時間加熱したものの計7種類のサンプルを調製した。サンプルの表層部を削り取り，得られた粉末をX線回折実験（XRD; X'Pert MPD, Panalytical社）に供した。

#### 4.2.8 SiC粉末の熱重量分析

本研究において使用したメジアン径22.5  $\mu\text{m}$ および1.2  $\mu\text{m}$ の2種類のSiC粉末それぞれについて、熱重量分析 (Thermo plus EVO, リガク社) を実施した。白金製のパンに25 mgのSiC粉末を入れ、大気雰囲気にて5°C/minの昇温速度で、室温から1300°Cまでの熱重量分析を行った。

#### 4.2.9 加熱処理後のAESファイバーボードの圧縮強度試験

未処理およびシリカゾルスラリーへの浸漬処理を行った AES ファイバーボードを調製し、それぞれを4.2.6の加熱処理の手順に従って、900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C および 1400°C で 8 時間加熱した。室温まで冷却の後、これらのサンプルについて圧縮強度試験 (AG-50 kN Xplus, SHIMADZU 社) を実施した。25 mm×25 mm×50 mm の直方体サンプルを用い、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で圧力を加えた。各条件について 5 個の試験体を供した (n=5)。

#### 4.2.10 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の耐食試験

未処理およびシリカゾルスラリーへの浸漬処理を行った AES ファイバーボードの化学的耐食性を比較するための実験を行った。標準的な試験方法がないため、試験は以下のように行った。FeO (Sigma-Aldrich Japan 社) および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (富士フイルム和光純薬株式会社) の混合物 1 g を侵食剤とし、AES ファイバーボー

ドサンプル表面上に内径 15 mm のアルミ製リングを用いて設置した。FeO の特性を表 4.2 に、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の特性を表 4.3 に示す。侵食剤中の FeO と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の混合比は、FeO に対して Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が 1wt%、2wt%、5wt%、6wt%、8wt%、9wt% および 10wt% を含む 7 通りとし、混合には乳鉢と乳棒を用いた。侵食剤を設置したサンプルを 4.2.6 の加熱処理の手順と同様に 1400°C で 8 時間加熱した。加熱後のサンプルから侵食剤を取り除き、侵食を受けた部分の厚みをマイクロメーターによって計測した。同じ試験片の、侵食を受けていない部分の厚みも測定し、式 4.2 によって侵食の深さを算出した。

$$D = t_0 - t_i \quad (4.1)$$

*D*: 侵食の深さ (mm)

*t*<sub>0</sub>: 侵食を受けていない部分の厚み (mm)

*t*<sub>i</sub>: 侵食を受けた部分の厚み (mm)

各条件について 3 個の試験体を用いた (n=3).



Table 4.2 Characteristics of FeO powder.

FeO	79.2 mass%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3 mass%
SiO <sub>2</sub>	5.2 mass%
C	2.3 mass%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1 mass%
CaO	1.8 mass%
NiO	1.4 mass%
MnO	0.8 mass%
Median particle size	6.0 μm

Table 4.3 Characteristics of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Purity (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mass%)	> 99.5
Median particle size	380 μm

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 AESファイバーボード-SiC粒子複合材料中の組織観察

シリカゾルスラリーへ浸漬したAESファイバーボード中のSiCおよびシリカゾルの分布、またそれがSiC粒子の粒径によってどのように異なるかを調べるために、X線CT (X-ray computed tomography) による密度分布の観測を行った。未処

理およびシリカゾルスラリーに浸漬し、乾燥させた後のAESファイバーボードについて、X線CTによる断面観察の結果得られた画像を図4.1に示す。X線CTによる観察では、密度の高い部分ほど明るい白色の点として観察され、サンプル内の密度分布が結果として得られる。

浸漬処理を行っていないAESファイバーボード断面(図4.1(a))は、全体がほぼ均一に薄い白色で観察された。SiC粒子を含まないシリカゾルに浸漬したもの(図4.1(b))はボードの表層近くに濃い白色が分布しているが、これは乾燥時にシリカゾルが表層付近に移動(migration)したためと考えられる。一方、メジアン径22.5  $\mu\text{m}$ のSiC粒子を含むシリカゾルスラリーに浸漬したもの(図4.1(c))では、ボードの表面におよそ0.5 mmの厚みをもつ高密度のコーティング層が均一に形成されていた。このサンプルについて、コーティング層の内側は白色の濃淡が見られず、密度はほぼ均一であった。さらに、メジアン径1.2  $\mu\text{m}$ のSiC粒子を用いた場合(図4.1(d))には、ボードの表面近くほど白色が濃く、高密度になっていたが、ボードの内部についても全体的に白く観察され、未処理のAESファイバーよりも高密度であることが明らかになった。

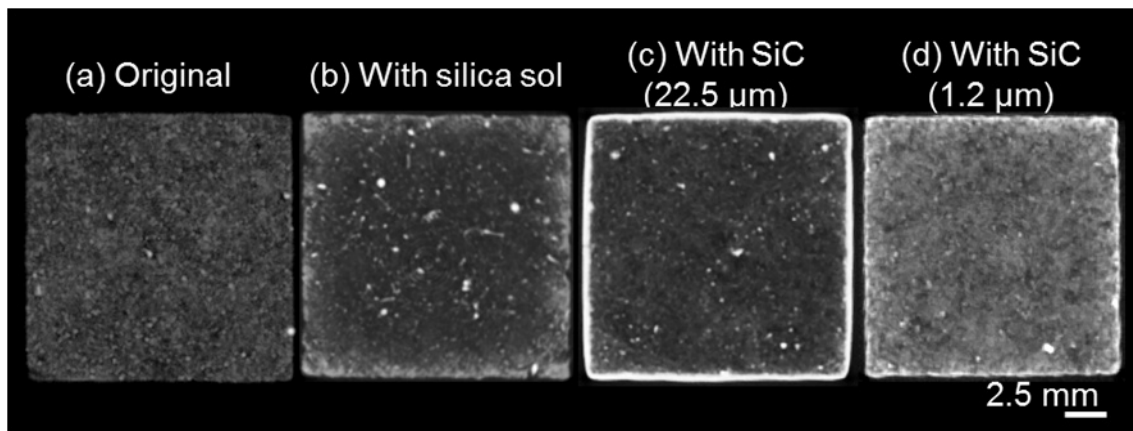


Figure 4.1 X-ray tomographs of AES fiber boards. Untreated (a), treated with silica sol (b), treated with slurries containing SiC particles with median diameters of 22.5  $\mu\text{m}$  (c) and 1.2  $\mu\text{m}$  (d).

X線CT観察の結果から示唆されたSiC粒子の分布の詳細を明らかにするために、SEMによってボード破断面の微細構造を観察して得た画像を図4.2に示す。メジアン径22.5  $\mu\text{m}$ のSiC粒子を含むスラリーに浸漬したAESファイバーボードの表面(a, b)には、X線CTの結果から予想されたように、SiC粒子からなるコーティング層が形成されていた。また、ボードの中心部の破断面を観察すると、SiC粒子は観察されず、(c)のようにAESファイバーのみが観察された。メジアン径1.2  $\mu\text{m}$ のSiC粒子を含むスラリーに浸漬したAESファイバーボードの表面付近(d, e)は緻密になっており、スラリーによって満たされたと考えられる。このサンプルの中心部を観察すると(f)、ボード表層部のように緻密ではな

いが、ファイバーの表面やファイバーの隙間に SiC 粒子が存在していた。

以上より、粗い SiC 粒子を含むシリカゾルスラリーに AES ファイバー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て内部にスラリーは浸透しない一方、微細な SiC 粒子を用いた場合には SiC を含むスラリーが内部まで浸透し、乾燥後も SiC 粒子はその場に留まることが明らかになった。以降の節においては、SiC 粒子によって表面コーティングされた AES ファイバーボード、ならびに AES ファイバーボード内部まで SiC 粒子と複合化したものを“AES ファイバーボード-SiC 粒子複合体”と称する。

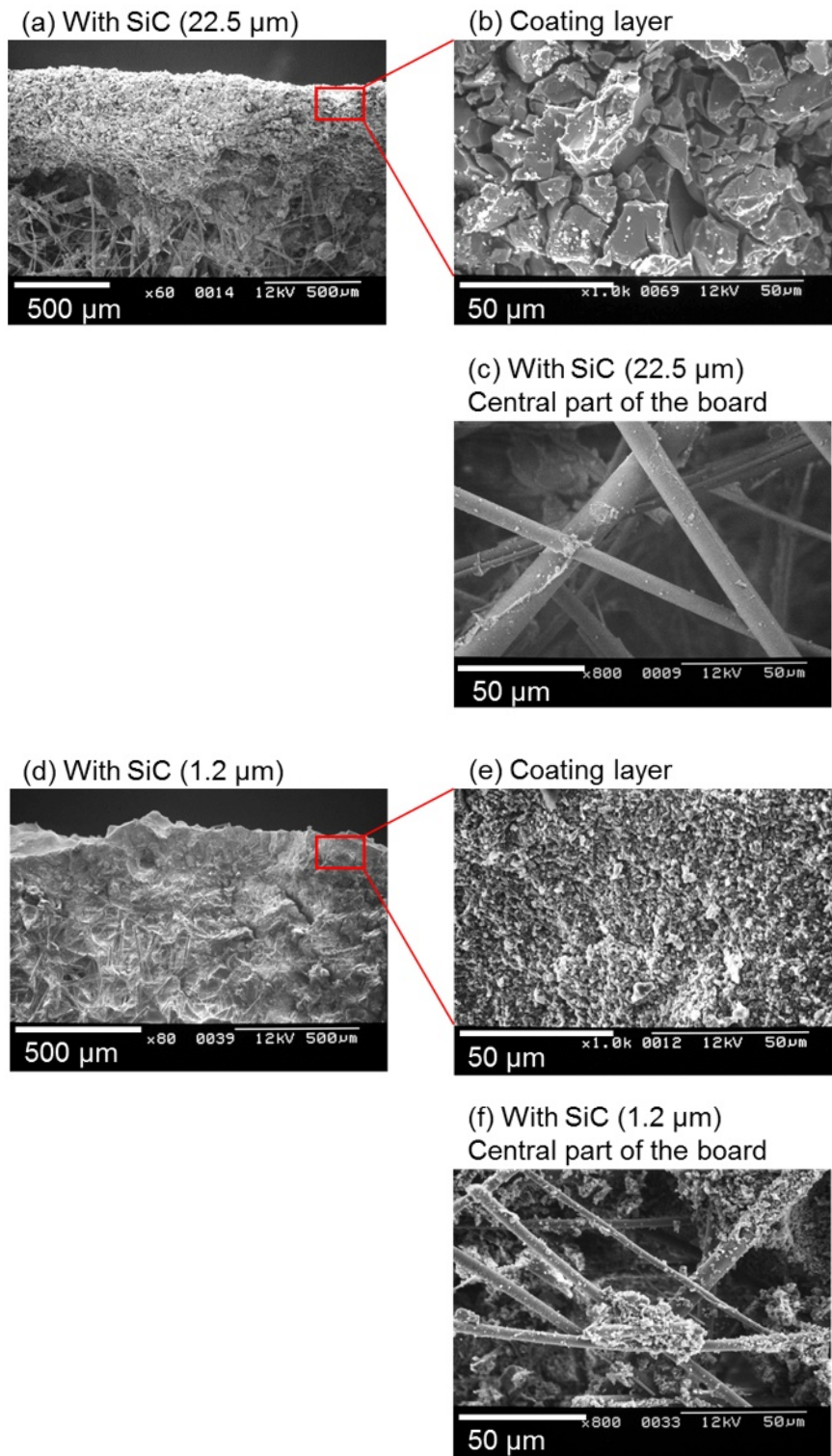


Figure 4.2 SEM micrograph of cross-sections of AES fiber board treated with slurries containing SiC particles with median diameters of 22.5  $\mu\text{m}$  (a, b, c) and 1.2  $\mu\text{m}$  (d, e, f).

#### 4.3.2 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の密度

AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料は、ボードの表面や内部に SiC 粒子が共存するため、未処理の AES ファイバーボード単体と比較して密度が高いと予想される。そこでメジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  および 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を含むシリカゾルスラリーに浸漬した AES ファイバーボードのかさ密度を測定した結果を図 4.3 に示す。比較のために、未処理の AES ファイバーボードおよび SiC 粒子を含まないシリカゾルに浸漬した場合のかさ密度も測定した。未処理の AES ファイバーボードのかさ密度は 0.33  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、SiC 粒子を含まないシリカゾルに浸漬したもののかさの密度は 0.48  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。一方、メジアン径が 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子との複合体の密度は 0.56  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらにメジアン径が 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子との複合体の密度は 0.60  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。すなわち粗い SiC 粒子を含む複合体のかさ密度は未処理の AES ファイバーボードの 170%、微細な SiC を含む複合体の場合には 182%であった。微細な SiC 粒子を用いた場合には、表面だけでなく内部まで SiC 粒子が担持され、粗い SiC 粒子を用いた場合よりも多くの SiC 粒子が複合化されたため、より高密度になったと考えられる。しかしながら、これら AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料のかさ密度は一般的な耐火煉瓦等と比べて低いため、十分に軽量な材料であるといえる。

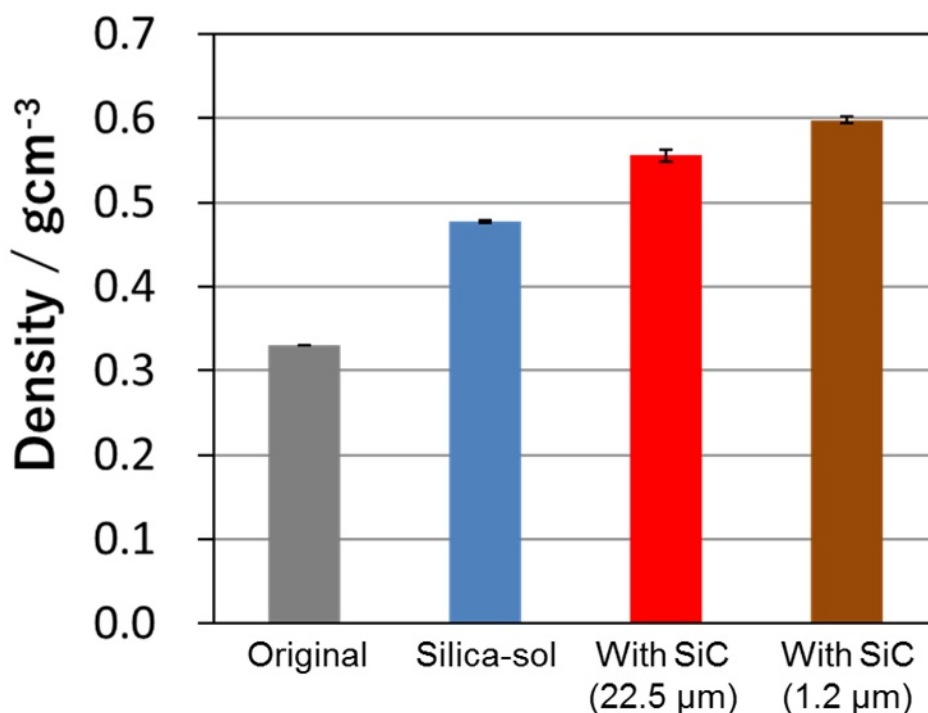


Figure 4.3 Change of density of AES fiber boards with and without treatment with slurries containing 22.5 μm and 1.2-μm median diameter SiC particles.

#### 4.3.3 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の熱伝導率

AES ファイバーボードの熱伝導率は一般に  $0.1-0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と比較的小さいが、熱伝導率が  $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  を超える SiC 粒子が AES ファイバーボードの表面や内部に存在する場合には、その熱伝導率の増加が懸念される<sup>1), 6-8)</sup>。未処理の AES ファイバーボード、SiC 粒子を含まないシリカゾルに浸漬した AES ファイバーボード、メジアン径 22.5 μm の SiC 粒子との複合材料（表面に SiC 粒子のコーティング層が形成されている）およびメジアン径 1.2 μm の SiC 粒子との複合材料（内部まで SiC 粒子が存在している）の熱伝導率を熱線法によって測定した

結果を Fig. 4.4 に示す。未処理の AES ファイバーボードおよびシリカゾルのみ  
に浸漬した AES ファイバーボードの熱伝導率はそれぞれ  $0.08 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $0.12$   
 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。これに対し、メジアン径  $22.5 \mu\text{m}$  の SiC 粒子との複合材料(表  
面にコーティング層が存在)の熱伝導率は  $0.22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、メジアン径  $1.2 \mu\text{m}$  SiC  
粒子との複合材料 (ボードの内部まで SiC 粒子が存在) のそれは  $0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$   
であった。SiC の添加量はシリカゾルに対して 20 wt%であったことから、ボー  
ドの内部まで SiC 粒子が存在する場合でも SiC の存在量はそれほど多くはなく、  
図 4.2(f)に見られるように、SiC 粒子は粒子同士の連結 (パーコレーション) を  
起こさず、連続したパスは形成していない。すなわち SiC の伝導伝熱の影響は  
限定的である。そのため AES ファイバーボードと SiC とを複合化した場合でも  
熱伝導率は比較的低い値を維持したと考えられた。SiC 粒子のコーティング層に  
おいては、SiC 粒子同士が連続した組織を形成する可能性がある。しかしながら  
これは複合材料の表面のみに存在し、熱線法による測定においては測定サンプ  
ル外周の伝導伝熱の影響を受けて熱伝導率が若干高くなったと考えられ、実際  
の応用においては AES ファイバーボードの 1 面のみをコーティングする場合が  
多く、熱伝導率に与える影響は少ないと考えられる。



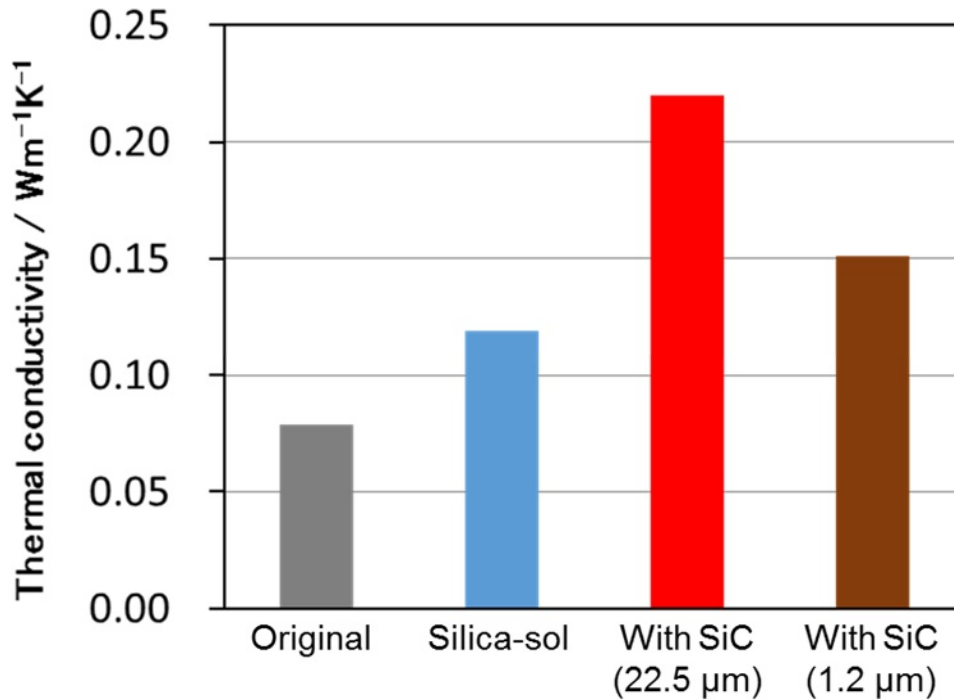


Figure 4.4 Thermal conductivity of untreated AES fiber board, AES fiber board treated with silica-sol, and AES fiber board-SiC particle composites for 22.5  $\mu m$  and 1.2- $\mu m$  particle median diameters. Measured at room temperature using dried samples.

#### 4.3.4 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の加熱時の線収縮率

未処理の AES ファイバーボードおよびシリカゾルスラリーに浸漬し、乾燥させた後の AES ファイバーボードについて、900°C -1400°C で 8 時間加熱処理を行った場合の線収縮率を図 4.5 に示す。未処理の AES ファイバーボードは、1100°C 以上で加熱すると 3%以上の線収縮率を示した。これはファイバーの主成分の非晶質シリカが結晶化したためと考えられる。SiC 粒子を含まない 13%シリカゾルに浸漬した AES ファイバーボードは、未処理の AES ファイバーボードと

同程度の線収縮率を示した。一方、メジアン径が 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子と AES ファイバーボードの複合材料の線収縮率は最大で 1.3%までに抑えられた。さらに、メジアン径が 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子との複合材料は、1000  $^{\circ}\text{C}$ -1200  $^{\circ}\text{C}$  において 1%程度膨張した。

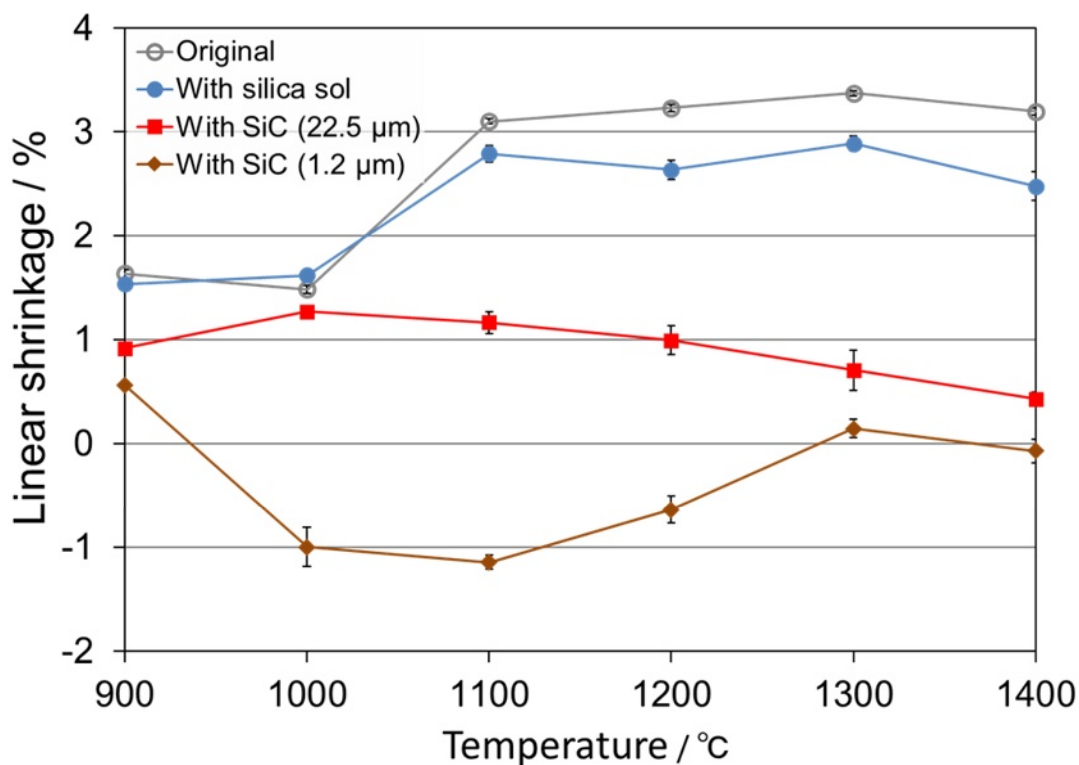


Figure 4.5 Linear shrinkage of untreated AES fiber board, AES fiber board treated with silica sol, and AES fiber board–SiC particle composites for 22.5  $\mu\text{m}$  and 1.2- $\mu\text{m}$  median diameter particles after heating at 900–1400 $^{\circ}\text{C}$  for 8 h.

#### 4.3.5 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料に含まれる結晶相の加熱に

ともなう変化

図 4.6 は, シリカゾルスラリーによる浸漬処理を行っていない AES ファイバーボードおよび, シリカゾルスラリー3 種 (SiC 粒子を含まないもの, メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を含むもの, メジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を含むもの) それぞれに浸漬した AES ファイバーボードについて, 900°C-1400°C で加熱処理後の表層部分を XRD によって分析して得られた回折パターンである. 加熱前の未処理 AES ファイバーボードの主成分は非晶質シリカであるが, 製造時にメーカーによって添加された石英 (Quartz) が検出された. また加熱温度が 900°C からマグネシウムケイ酸塩であるエンスタタイトが検出された. 1100°C 以上で加熱した場合にはクリストバライトが検出されたが, これは非晶質のシリカが結晶化したためと考えられる. よって, 1100°C 以上で加熱線収縮率が大きくなる原因はシリカの結晶化であると推測される. SiC 粒子を含まないシリカゾルのみに浸漬した AES ファイバーボードサンプルでは, より低温の 900°C からクリストバライトが検出された. このことから, シリカゾルは AES ファイバーよりも低温で結晶化すると考えられる. メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子と AES ファイバーボードとの複合材料のコーティング層からは, Quartz のピークはほぼ観測されなかったことから, コーティング層に AES ファイバーはほとんど含まれて

いないと考えられる。SiC の他には、加熱に伴うクリストバライトの生成が確認できたが、これはスラリー中のシリカゾルが結晶化したものと考えられる。メジアン径  $1.2\mu\text{m}$  の SiC 粒子を含む複合材料の表層部分からは、加熱前には SiC および AES ファイバーボード由来の石英が観測された。加熱に伴い石英のピークは消失し、さらに AES ファイバーとシリカゾルから結晶化したクリストバライトが生成していた。また、SiC のピークは加熱に伴って相対的に弱くなっており、酸化反応が起こったことが示唆された。この SiC 粒子の酸化挙動については、粒子径の違いによる影響を含めて次の 4.3.6 節で考察を行う。

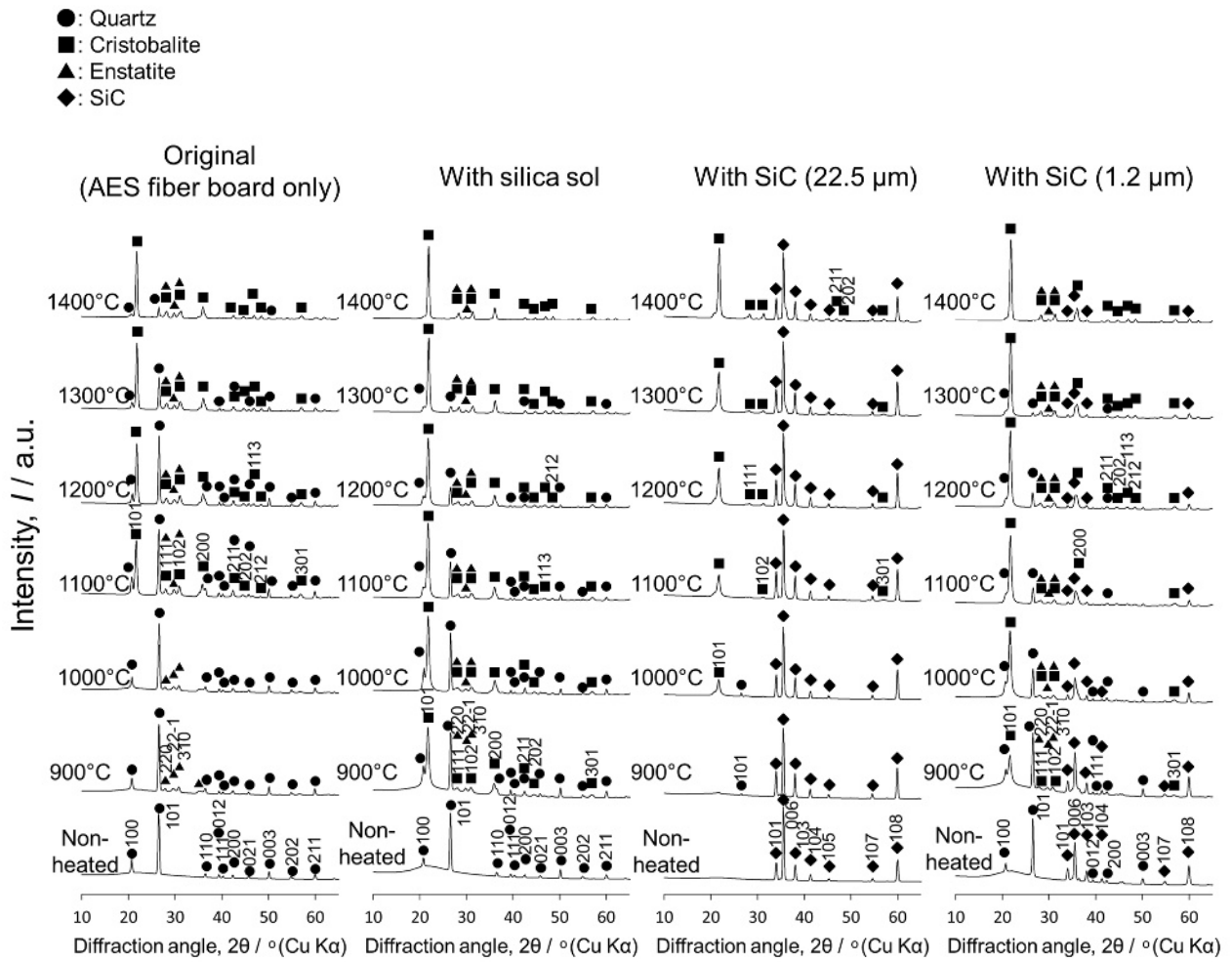
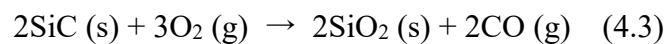


Figure 4.6 XRD patterns of untreated AES fiber board, AES fiber board treated with sole silica-sol, and AES fiber board-SiC particle composites for 22.5  $\mu\text{m}$  or 1.2- $\mu\text{m}$  median diameter particles before and after heating at 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C for 8 h.

#### 4.3.6 SiC 粒子の酸化挙動

図 4.7 は、メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  および 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子のそれぞれについて、大気雰囲気中で熱重量分析を行った結果である。どちらの SiC 粒子粉末も高温において重量増加が起こっており、酸化反応が進行したものと考えられる。メジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC の場合、メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の粒子よりも低温であるおよそ 700°C-800°C から重量増加が始まり、その後急激に増加した。これは微細粒ほど比表面積が大きく、次の(4.3)式で示される SiC の酸化反応が急速に進行したためと考えられる。



SiC 粒子との複合化による AES ファイバーボードの加熱収縮の抑制、さらには膨張に至る挙動は、(4.3)式で示される SiC の酸化反応に起因すると考えられる。この酸化反応により重量は 1.5 倍、体積は 2.1 倍に増加する。結果としてメジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  および 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子と AES ファイバーボードの複合材料において、加熱時に AES ファイバーボード自身は結晶化によって収縮する一方で、SiC が酸化して SiO<sub>2</sub> となって膨張し、複合材料全体として収縮が抑えられたと考えられる。特にメジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の微細な SiC 粒子を用いた場合、AES ファイバー内部まで SiC 粒子が分布しており、また SiC 粒子の表面積が大きく、サ

サンプル内部の SiC 粒子まで酸化反応が迅速に進んだため、1.2 $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を含む複合体は 1000  $^{\circ}\text{C}$ -1200  $^{\circ}\text{C}$  において膨張にまで至ったと考えられる。

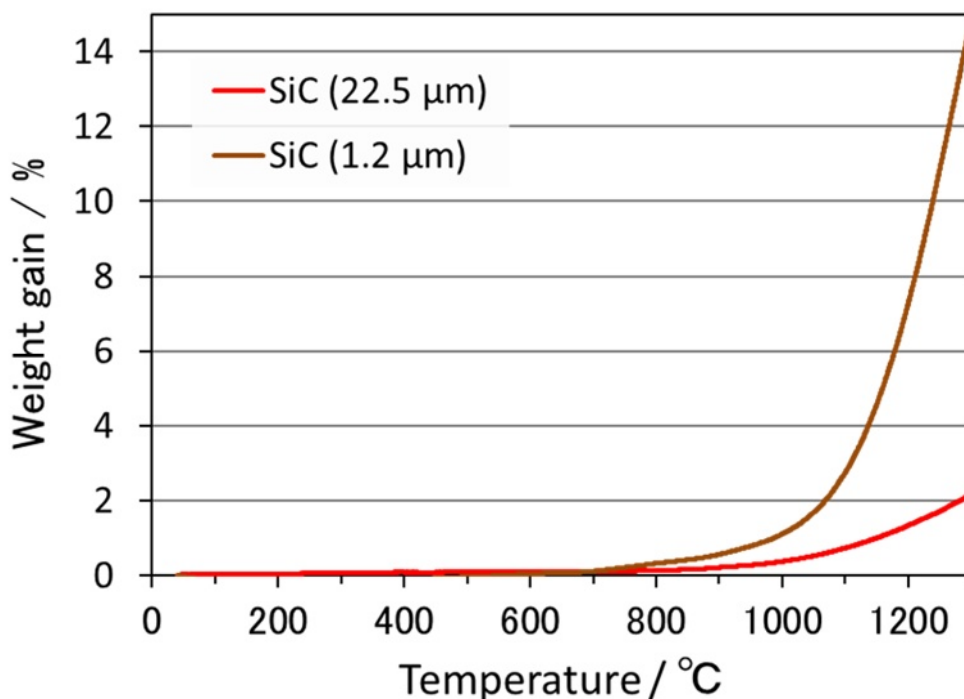


Figure 4.7 Thermogravimetric analysis of SiC particle powders with median diameters of 22.5  $\mu\text{m}$  and 1.2  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.7 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の加熱後の圧縮強度

SiC 粒子との複合化が AES ファイバーボードの機械的特性に影響を及ぼすと考え、複合材料の加熱処理後の圧縮強度を測定した。図 4.8 は、シリカゾルスラリーによる浸漬処理を行っていない AES ファイバーボードおよび、シリカゾルスラリー3種 (SiC 粒子を含まないもの、メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を含むもの、メジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を含むもの) それぞれに浸漬した AES ファ

イバーボードについて、900°C-1400°C の各温度での加熱処理後に圧縮強度試験を実施した結果である。未処理の AES ファイバーボードの圧縮強度は 0.08 MPa-0.22 MPa と比較的低い値であった。SiC 粒子を含まない 13%シリカゾルに浸漬すると、わずかに圧縮強度は増大した。この圧縮強度の増大は、ファイバーの隙間をシリカゾルが満たし、それがさらに結晶化してクリストバライトが析出したためと考えられる。メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子と AES ファイバーボードの複合材料の圧縮強度は、900°C-1100°C で加熱した場合には未処理の AES ファイバーボードと比較してわずかに大きかったが、1200°C 以上の高温で加熱された場合の圧縮強度は未処理の AES ファイバーボードのそれと同程度であった。このことから、SiC の表面コーティング層は AES ファイバーボードの圧縮強度を高める効果はあまりないと考えられる。一方、メジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子複合体については全温度域で高い圧縮強度を示し、特に 1300°C で加熱処理した場合には 0.95 MP と、未処理の AES ファイバーボードのその 4 倍を超える値であった。SiC 粒子の酸化反応とその結晶化が AES ファイバーとの相互作用を伴って進行し、それがサンプル内部を含む全体で起こったことが圧縮強度の向上を導いたと考えられる。しかし、1400°C で加熱されると、圧縮強度は若干低下した。この圧縮強度の低下はすべての種類の AES ファイバーボードについて共通に起こっていた。図 4.9 に、シリカゾルスラリーによる処理を行って



ない AES ファイバーボードを 1300°C および 1400°C で 8 時間加熱したサンプルの微細組織を SEM で観察して得られた画像を示す. 1400°C で加熱したサンプルでは明らかに結晶の成長が進行し、ファイバーが多結晶化したとみられる表面隆起が観察された. これにより、ファイバーの結晶粒子界面で割れやすくなる脆化が起こり、AES ファイバーボード全体の圧縮強度が低下したと考えられる.

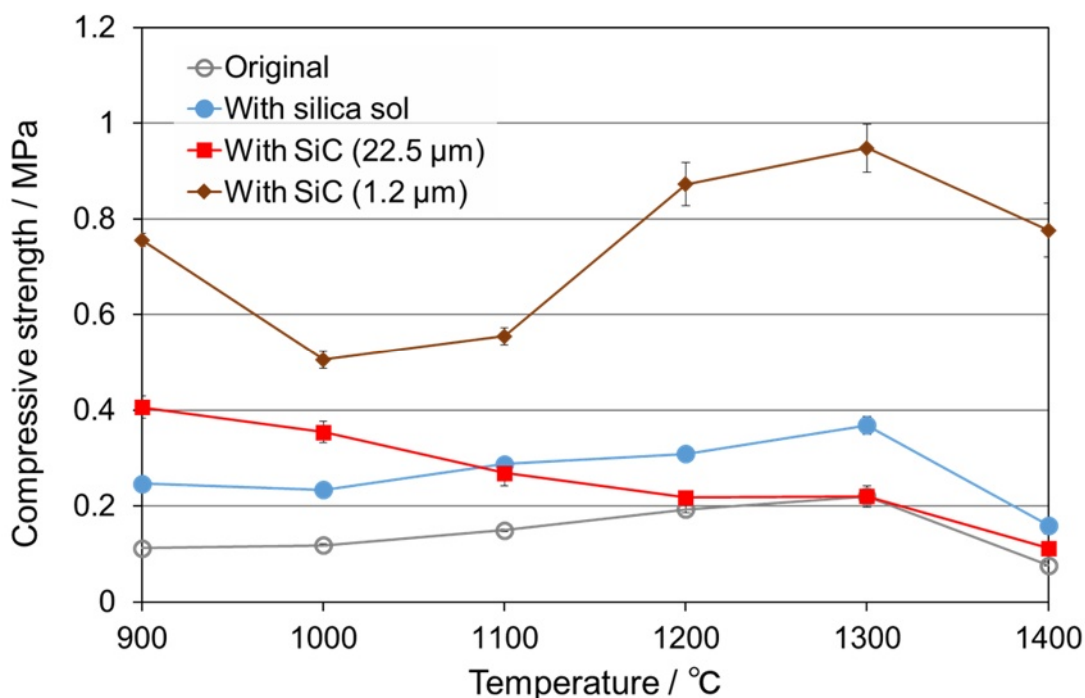


Figure 4.8 Compressive strength of untreated AES fiber board, AES fiber board treated with sole silica-sol, and AES fiber board–SiC particle composites for 22.5 μm and 1.2 μm median diameter particles after heating at 900–1400°C for 8 h.

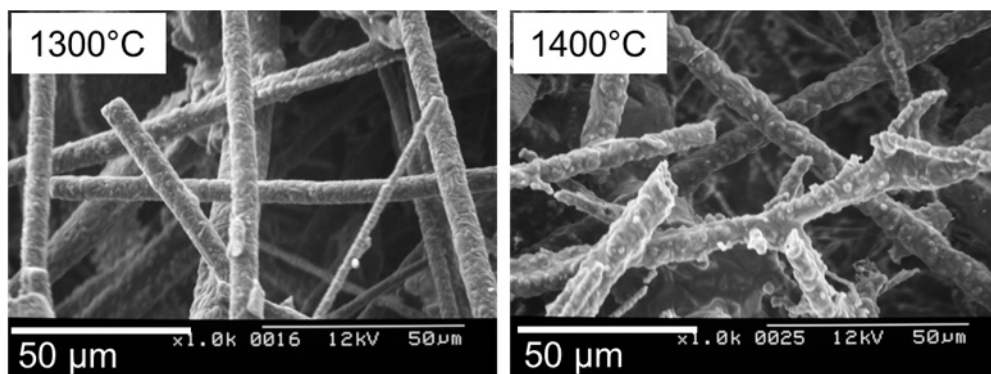


Figure 4.9 SEM micrographs of untreated AES fiber boards after heating at 1300°C and 1400°C for 8 h.

#### 4.3.8 AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料の高温における化学的耐食性

SiC は耐化学侵食に優れた物質であるため、都市ごみ熔融炉の耐火物としても利用されている<sup>9, 10)</sup>。AES ファイバーが SiC と複合化された場合には、耐食性の向上が期待され、軽量断熱耐火物としての用途の拡大が期待される。一例として、セラミックファイバー断熱材は鑄造の現場でも用いられ、鑄造中に生成する酸化鉄(FeO)によって侵食を受ける場合がある。そこで酸化鉄(FeO)と、より過酷な環境に曝露されることを想定して炭酸ナトリウムを添加した混合物を侵食剤として用い、高温における化学的耐食性の評価を行った。

未処理およびシリカゾルスラリーに浸漬した AES ファイバーボードに侵食剤を設置し、1400°C で加熱を行ったのちに侵食を受けた部分の深さを計測した結

果を図 4.10 に示す。図中上部には、測定した浸食深さの模式図を示した。炭酸ナトリウムの添加量が多いほど侵食深さは増大し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10%の条件では、侵食の深さは 12.2 mm に達した。SiC 粒子を含まないシリカゾルで浸漬処理を行なった場合、侵食はわずかに抑制されたが、これはシリカゾルが繊維の隙間を埋め、密度が増加して侵食剤の侵入を防いだことによると考えられる。また、シリカゾルが侵食剤と急速に反応した結果、侵食剤の粘度が増加し、浸透が阻害された可能性もある。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が 5%未満の条件では、メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子の複合材料において侵食の深さは大幅に抑制されたが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10%の場合、侵食深さは 8.9 mm となり、未処理の AES ファイバーボードからの減少は 27%に留まった。メジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子複合材料については、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量が 2%-8%の場合には 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子の複合材料よりも深く侵食を受けたが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量 9%以上では、4 種類のサンプルの中で最も侵食が抑制されていた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10%の場合、侵食深さは 7.3 mm となり、未処理の AES ファイバーボードと比較して 40%抑制された。

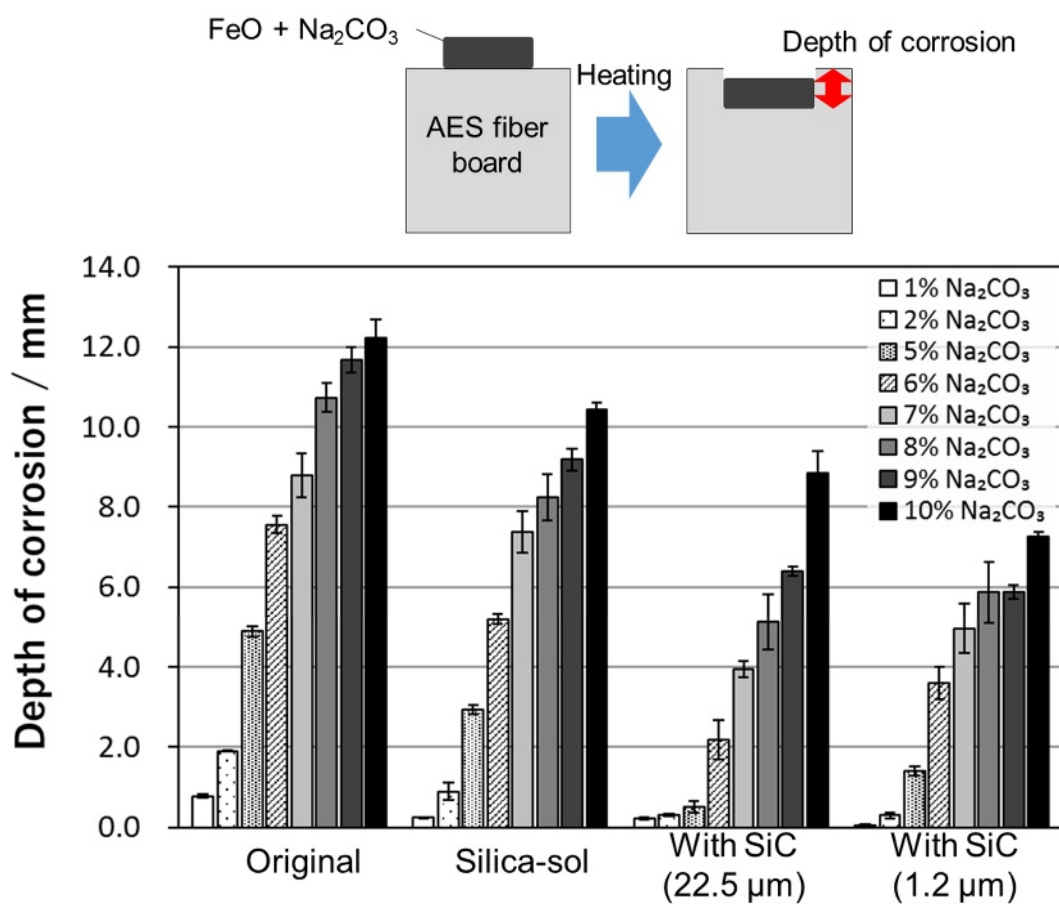


Figure 4.10 Corrosion depths of untreated AES fiber board, AES fiber board treated with silica-sol, and AES fiber board–SiC particle composites for 22.5 μm and 1.2 μm median diameter particles after heating at 900–1400°C for 8 h.

この結果よりメジアン径 22.5 μm の SiC 粒子による表面コーティングは初期において耐食性が高いと言えるが、コーティング層の内側にはほとんど SiC が存在しないため、表面のコーティング層が侵食されるとその後は一気に侵食が進むと考えられる。これに対してメジアン径 1.2 μm の SiC 粒子複合材料では、材料内部まで SiC 粒子が存在するため、耐食性は持続的に発現されると考えられ

る。その耐食性発現機構を図 4.11 に示した。未処理の AES ファイバーボードにおいては、侵食剤は AES ファイバーを溶融させながら内部へと侵入していく。他方、微粒の SiC 粒子複合体においては、AES ファイバーの表面に存在する SiC 粒子がファイバーと侵食剤との接触を防ぎ、侵食剤がファイバーボードの内部へ侵入する速度を低下させていると考えられる。以上のことから、工業炉のように厳しい環境に長時間さらされるような部分には、内部まで SiC の耐食性を付与されたメジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子と AES ファイバーからなる AES ファイバーボード-SiC 粒子複合材料のほうが有利であると考えられる。

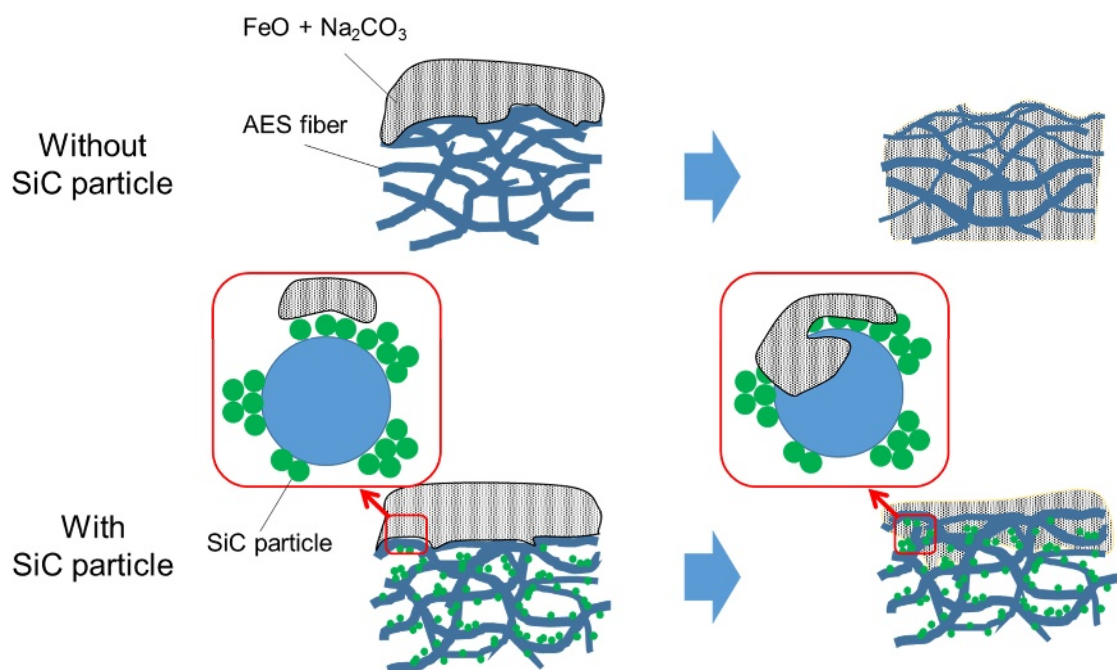


Figure 4.11 Schematic drawing of the corrosion resistance improvement mechanism for the AES fiberboard with 1.2- $\mu\text{m}$  mean diameter SiC particles.

#### 4.4 結論

本章の研究において、メジアン径が 22.5 $\mu\text{m}$  または 1.2 $\mu\text{m}$  の SiC 粒子とシリカゾルからなるスラリーに AES ファイバーボードを浸漬することにより、新規軽量断熱耐火材が開発された。メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を用いた場合にはボード表面がコーティングされ、メジアン径 1.2  $\mu\text{m}$  の SiC 粒子を用いた場合にはボード内部まで SiC 粒子の存在する複合材料となった。これらの密度や熱伝導率を測定したところ、未処理の AES ファイバーボードに対して密度も熱伝導率も増大していたが、断熱耐火物として用いる場合に致命的な増大ではなかった。また、1400 $^{\circ}\text{C}$  で 8 時間加熱した場合、未処理の AES ファイバーボードの収縮は 3% を超えるのに対し、メジアン径 22.5  $\mu\text{m}$  の SiC と AES ファイバーボードの複合材料の収縮率は 0.4%、メジアン径 1.2 $\mu\text{m}$  の SiC を含む複合材料の収縮はほぼ 0% であった。さらに、メジアン径 1.2 $\mu\text{m}$  の SiC を含む複合材料は、1300 $^{\circ}\text{C}$  で加熱した場合の圧縮強度が 0.95 MPa であり、未処理の AES ファイバーボードの 4.6 倍の値であった。加えて、FeO と炭酸ナトリウムの混合物に対する高温での化学的耐食性を評価したところ、メジアン径 1.2 $\mu\text{m}$  の SiC を含む複合材料において特に高く、侵食深さは FeO に 10% 炭酸ナトリウム含む FeO を侵食剤として用いた場合でも未処理の AES ファイバーボードと比較して 40% 抑制されていた。本研究において健康リスクについては評価されていないが、SiC およびシリ

カゾルは健康リスクに影響を与えないと予想される。

今回開発された複合材料のうち、特にメジアン径 1.2 $\mu\text{m}$  の SiC を含む複合材料は低い加熱収縮率と高い機械的強度、さらには高い化学的耐食性を有し、優れた特性をもつ耐火断熱材としての利用を期待される。

#### 参考文献

- 1) G.L. Harris, Properties of Silicon Carbide, IET, Stevenage, 1995
- 2) A. Majid, N. Rani, M.F. Malik, N. Ahmad, N.-al-Hassan, F. Hussain, A. Shakoor, Ceram. Int. 45 (2019) 8069–8080.
- 3) H. Yang, M. Li, X. Zhou, H. Wang, J. Yu, Ceram. Int. 45 (2019) 10142–10148.
- 4) M. Mehregany, C.A. Zorman, N. Rajan, C.H. Wu, Proc. IEEE 86 (1998) 1594-1609
- 5) D.G. Senesky, B. Jamshidi, K.B. Cheng, A.P. Pisano, IEEE Sens. J. 9 (2009) 1472-1478
- 6) Isolite Insulating Products Co., Ltd.  
<https://www.isolite.co.jp/en/products/aes/bbsr-board/> (accessed 6 March 2019)
- 7) G.A. Slack, J. App. Phys. 35 (1964) 3460-3466
- 8) E.A. Burgemeister, W. von Muench, E. Petterpaul, Am. Inst. Phys. 50 (1979) 5790-5794
- 9) J. Defeche, Combustion, Waste Management Res. 1 (1983) 17-30
- 10) J.M. Brossard, P. Prigent, J. Poirier, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 2065-2072

## 第 5 章

### 総括

セラミックファイバー製品は、軽量で高い断熱性をもつことから、加熱炉の内張りや金属溶湯用の容器、不定形の断熱材などとして高温産業において広く使用されている。しかし、非晶質のセラミックファイバー製品は高温において収縮することが知られている。収縮は破損や剥落につながるため、RCF や BSF の製品の使用温度は収縮が著しくない範囲に限られ、また使用温度の範囲内であっても、長期間使用する場合には交換の必要がある。本研究では、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収縮抑制、さらには機械的強度や耐食性の向上を試みた。

第 1 章は緒論とし、一般的な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た。また、セラミックファイバー製品の加熱時の収縮を抑制する方法を挙げた。添加剤を用いてセラミックファイバー製品の表面に形態安定性の高いコーティングを形成させる方法、ならびにセラミックファイバー製品の内部まで添加剤を浸透さ



せてファイバーの変形を防止する方法によって、加熱時のセラミックファイバー製品の収縮を抑制することについて考えた。

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ボード表面をコーティングする手法について述べた。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°C-1400°Cで8時間加熱したところ、コーティングされていないRCFボードと比較して線収縮率が大幅に抑制された。さらに、収縮抑制のメカニズムについて、XRD分析や機械的強度の評価によって解明した。XRD分析の結果によると、加熱時のRCFの結晶化は、コーティング層の有無にかかわらず起こっていた。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ていた。圧縮強度試験を行うと、表面コーティング層をもつRCFボードの圧縮強度は、コーティング層をもたないものよりも高かった。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、表面に機械的強度の高いコーティング層が形成され、これが“固い殻(Hard shell)”として働くことにより、RCFボード全体の収縮を抑制できることが判明した。

第3章では、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ を含むスラリーでBSFボードをコーティングする手法に

ついて検討した。BSF 製品の一種であり、今日の産業界において広く使われている AES (Alkaline Earth Silicate) ファイバーボードを用い、これを複合炭化物である  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を含むスラリーに浸漬する処理を行った。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  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  粒子からなるコーティング層が形成されていた。これを  $900^\circ\text{C}$  - $1400^\circ\text{C}$  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線収縮率が大幅に抑制されていた。さらに、収縮抑制のメカニズムについて、微細構造の観察や XRD 分析によって解明した。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  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、また、 $900^\circ\text{C}$  - $1400^\circ\text{C}$ 、8 時間の加熱処理後のコーティング層について XRD 分析を行うと、加熱後にはムライトが析出しており、体積膨張を伴う  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  の酸化反応が進行していることが確認された。さらに圧縮強度試験を行うと、AES ファイバーボードの圧縮強度は  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  コーティングによって増大していた。以上の結果より、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  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 (Hard shell)”として働き、さらに酸化反応によって膨張することで、高温における収縮を抑制できることが確認された。

第 4 章では、炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) 粒子を含むシリカゾルスラリーを用いた BSF ボー

ドの表面および内部の複合材料化について述べた。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。これらを加熱すると、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。この収縮率の抑制や膨張の挙動について、XRD 分析や熱分析によって機構の解明を行った。XRD 分析と熱分析により、AES ボードと複合化された SiC 粒子は加熱時に酸化してシリカ（クリストバライト）となっていることが確認された。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、膨張を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ものについては、機械的強度や化学的耐食性の向上も確認された。

第 5 章は総括とし、本研究によって得られた結果を要約した。

本研究によって、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になるため、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。

## 著者発表の研究論文

### <査読付き論文>

- (1) High-temperature shrinkage suppression in refractory ceramic fiber board using novel surface coating agent  
N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto  
Ceram. Int. 44 (2018) 16725-16731  
Impact Factor: 3.450  
本論文における所在: 第 2 章
  
- (2) Improvement of heat resistivity of alkaline earth silicate fiber boards by  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  coating  
N. Takahashi, S. Hashimoto, N. Okamoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto  
Int. J. Appl. Ceram. Technol. 16 (2019) 2316-2321  
Impact Factor: 1.074  
本論文における所在: 第 3 章
  
- (3) Fabrication and characterization of novel lightweight adiabatic refractory composite consisting of alkaline earth silicate fibers and SiC particles  
N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto  
Ceram. Int. 45 (2019) 23248-23255  
Impact Factor: 3.450  
本論文における所在: 第 4 章

<査読なし論文>

- (4) Improvement of high temperature properties of ceramic fiber board using silica-sol slurry with ceramic powders

N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto

Proc. of UNITECR2019, Yokohama, Japan (2019)

本論文における所在: 第2章-第4章

## 学会発表状況

1. 新規コーティング剤による RCF ボードの収縮抑制  
高橋 直哉, 橋本 忍, 大幸 裕介, 本多 沢雄, 岩本 雄二  
日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム  
名古屋工業大学, 2018 年 9 月
2. High-temperature characteristics improvement on refractory ceramic fiber board using novel surface coating agent  
N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto  
8th International Workshop on Advanced Ceramics  
Nagoya Institute of Technology, 2018. 9
3. セラミック粉末を含むシリカゾルスラリーを用いた非晶質セラミック  
ファイバー製品の特性向上  
高橋 直哉  
日本セラミックス協会東海支部第 58 回東海若手セラミスト懇話会 2019  
年 夏期セミナー  
グリーンホテル三ヶ根 (愛知県西尾市), 2019 年 6 月

4. Improvement of high temperature properties of ceramic fiber board using silica-sol slurry with ceramic powders  
N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto  
United International Technical Conference of Refractories 2019  
PACIFICO Yokohama Conference Center, 2019. 10
  
5. Improvement in properties of amorphous ceramic fiber products using silica sol and ceramic powder  
N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics  
Tottori Prefecture Citizens' Culture Hall, 2019. 11



## 謝辞

本研究は、名古屋工業大学大学院博士後期課程において行ったものである。本研究を遂行するにあたり、終始懇切なるご指導およびご鞭撻を賜りました名古屋工業大学大学院 橋本忍教授に心より感謝の意を表します。また、ご多忙の中学位審査をしていただきました名古屋工業大学大学院 岩本雄二教授、前田浩孝准教授には有益なご助言とご指導を賜りました。ここに感謝の意を捧げます。

研究の進行にあたり、様々なご助力、ご助言を賜りました名古屋工業大学大学院 本多沢雄助教、大幸裕介准教授に感謝いたします。

加えまして、討論・実験など多大なるご協力をいただきました極限環境材料研究室の諸兄姉、特に岡本直之氏、橋本和明氏に深く感謝いたします。

また本研究は、「あいち知の拠点重点プロジェクトⅡ期」の支援を受けて行われました。本研究について多くの助言をいただきましたプロジェクトチームの皆様、特にあいち産業科学技術総合センター 福原徹氏、株式会社 INUI 大野大輔氏に深く感謝いたします。

最後に、博士後期課程の研究を支えてくださいました、父 昭夫、母 美穂、兄 賢治、ならびに友人、諸関係者に心から感謝いたします。

2020年1月

高橋 直哉