

ムトウ タイム

氏 名 武藤 大夢

学位の種類 博士 (工学)

学位記番号 博第1168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 高性能アルミナ多孔体の創製とキャストブル耐火物への適用に関する研究  
(Fabrication of house-of-card structure highly porous alumina and characterization of heat insulation refractory)

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、既存の断熱耐火骨材である  $CA_6(CaO \cdot 6Al_2O_3)$  と代替可能な高気孔率アルミナ質多孔体の作製とその機能向上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。

第一章は序論であり、昨今の国内エネルギー事情より本研究の目的及び意義について述べた。また研究背景として、現在における耐火物や断熱耐火材料、既存の断熱耐火骨材である  $CA_6$  骨材の長所及び短所を述べると共に、その代替材料として本研究で主原料として使用するアルミナ及びアルミニウム水酸化物について詳述した。

第二章では高気孔率かつ高機械強度のアルミナ多孔体の作製について検討した。市販の板状アルミナ粒子を出発原料とし、造孔材添加法や凍結乾燥法を用いてアルミナ多孔体を作製し、多孔体の微構造が機械強度及び熱伝導率へ与える影響を評価した。凍結乾燥法とゼラチンゾルの利用によって、板状粒子の凝集や配向の無い理想的なカードハウス構造多孔体の作製に成功し、高気孔率(80.2%)と高圧縮強度(1.7 MPa)の両立を実現した。

第三章では高温蒸発法によるアルミナ多孔体の作製を試みた。第二章で使用したような板状アルミナ粒子は、水熱合成法や熔融塩法等で製造される場合が多いため、耐火物用途では非常に高価な原料であることが問題であった。そこで出発原料に安価な水酸化アルミニウムを用い、できるだけ簡便な方法によるアルミナ多孔体の作製を検討した。多くのアルミニウム化合物塩は加熱によってアルミナへ相変化する際に結晶水等を放出し体積収縮をおこすが、1000~1400°Cの温度で焼成することで容易にアルミナ多孔体が作製可能である。しかしこの方法で作製したアルミナ多孔体は気孔率が20~50%であり、かつ耐熱性が低いため1500°C以上の加熱で急激に焼結収縮する。そこで板状アルミナ粒子の合成で用いられる熔融塩法と組み合わせ、フラックスと共に加熱することで、 $\alpha-Al_2O_3$  への相転移過程におけるアルミナ粒子の板状異方成長を促進した。

比較的低温(~650°C)でガラス融液化し、アルミナと高温安定な化合物を作らず、1700°Cの焼成温度で十分に蒸発するフラックス材として「ホウ酸と炭酸ナトリウム」の混合物を用いた。種々のアルミニウム化合物塩について、その粒子形態変化を観察した結果、顕著なアルミナ粒子の板状異方成長を示したギブサイト( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )が、最も有用な出発原料であることを見出した。ギブサイトにホウ酸 1 mass%と炭酸ナトリウム 0.4 mass%を添加した場合、気孔率 62.3%、圧縮強度 2.2 MPa のアルミナ多孔体が得られた。本方法で作製したアルミナ多孔体の化学組成は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.7%であり、添加したフラックス成分はほぼ完全に蒸発除去されたことが確認された。本高温蒸発法を用いることで、出発原料であるギブサイトからカードハウス構造を有する多孔質アルミナバルク体を一段階合成することに成功した。

第四章では、高温蒸発法で作製した多孔質アルミナのさらなる高气孔率、高機械強度化を検討した。ホウ酸と炭酸ナトリウム混合フラックスに第3成分として  $\text{SiO}_2$  を添加し、かつ還元雰囲気中で焼成して作製した多孔質アルミナは気孔率 71.5%、圧縮強度 3.7 MPa に達し、第二章で市販の板状アルミナ粒子を用いて作製したアルミナ多孔体に近い物性を示した。つまりこの還元高温蒸発法により、より高機械強度かつ板状粒子が成長したカードハウス構造を自己組織化することに成功した。それは  $\text{Si}^{4+}$  イオンの固溶によって  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  板状粒子の異方成長が促進されたことと、ホウ酸及び炭酸ナトリウムが蒸発した後、高温まで残留したシリカガラスフラックスにより粒子間の結合が強化されたことが重要な役割を果たした。さらに、本方法で作製したアルミナ多孔体の高温熱伝導率を測定した結果、1000°C で  $0.24 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  であり、断熱材料として十分な性能を示した。

第五章では、第四章で作製したアルミナ多孔体(PA)を断熱耐火骨材として使用し、断熱キャストابل耐火物を作製した。本断熱キャストابل(PAキャストابل)を同じく市販の  $\text{CA}_6$  骨材を用いた  $\text{CA}_6$  キャスタブルと比較評価し、本研究で作製したアルミナ多孔体の優位性を確認した。結果として PA キャスタブルは  $\text{CA}_6$  キャスタブルに比べ、機械強度、耐熱性及び  $\text{FeO}$  耐食性に優れ、より過酷な使用条件でも使用可能であることが確認された。

以上のように、本論文は高气孔率かつ高強度のアルミナ多孔体作製に関する研究を行った。本研究で新規に開発した還元高温蒸発法によって作製したアルミナ多孔体は、異方性の高いアルミナ板状粒子によるカードハウス構造を形成しており、断熱耐火物として重要な種々の特性(高断熱性、高耐熱性、軽量、高強度、高耐食性)を兼ね備えている。その上で、主原料は安価なギブサイトであることから原料コストの低減も見込め、新規かつ有用な断熱耐火材料としての利用が期待される。

## 論文審査結果の要旨

本研究は、唯一高温業界で普及している断熱・耐火・多孔質骨材である $CA_6(CaO \cdot 6Al_2O_3)$ の性能を凌駕することを目的とした高気孔率アルミナ多孔体の作製と、それを耐火物として利用した場合の特性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。

第一章は序論であり、昨今の国内エネルギー事情や断熱耐火材料、特に $CA_6$ 骨材の長所及び短所を述べ、本研究の目的及び意義を明確化した。

第二章では、出発原料に市販の板状アルミナ粒子を用い、ゼラチンゾルを溶媒とした凍結乾燥法の利用によって、高気孔率かつ高機械強度のカードハウス構造を有する新規なアルミナ多孔体の作製に成功した。

第三章では、より簡便にアルミナ多孔体を作製するため、アルミナ原料として水酸化アルミニウムを用い、ホウ酸と炭酸ナトリウムの混合フラックスを添加して焼成する新規高温蒸発法を検討した。焼成条件により、フラックス成分は高温加熱中に蒸発し、板状アルミナ粒子のカードハウス構造を呈するアルミナ多孔体を「一段階で」合成することに成功した。

第四章では、ホウ酸と炭酸ナトリウムの混合フラックスへ、さらにシリカ成分を添加したフラックスを用いて還元焼成することで、第三章で得られたアルミナ多孔体より高機械強度かつ高気孔率のカードハウス構造を有するアルミナ多孔体の自己組織化に成功した。それは $Si^{4+}$ イオンの固溶によってアルミナ結晶面の異方成長が促されたことと、高温まで残留したシリカフラックス成分により板状粒子間の結合がより強化されたことが要因と考えられた。さらに、本方法で作製したアルミナ多孔体の高温熱伝導率は、実使用においても十分な性能を発現する値であった。

第五章では、自作したアルミナ多孔体(PA)を断熱耐火骨材として用い、不定形耐火物であるキャストブル耐火物(PAキャストブル)を作製した。市販の $CA_6$ 骨材を用いた $CA_6$ キャストブルと性能を比較評価した結果、PAキャストブルは $CA_6$ キャストブルに比べ、機械強度、耐熱性、及びFeO浸食剤に対する高温耐食性に優れ、より過酷な使用条件でも使用可能であることが見いだされた。結論としては $CA_6$ 骨材の性能を凌ぐ新規アルミナ多孔質骨材の開発に成功したといえる。

第六章は総括であり、本研究の成果をまとめている。

本論文は高気孔率かつ高機械強度を有するアルミナ多孔体の作製およびそれを実際のキャストブル耐火物へ適用した研究の一連の成果について取りまとめたものである。本研究で新規に開発した高温還元蒸発法によって作製したアルミナ多孔体は、異方性の高いアルミナ板状粒子によるカードハウス構造を形成しており、断熱耐火物として重要な種々の特性(高断熱性、高耐熱性、軽量、高強度、高耐食性)を兼ね備えている。その上で、主原料は安価なギブサイトであることから原料コストの低減も見込め、新規かつ有用な断熱耐火材料としての利用が期待される。