

博士論文

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

2020 年

名古屋工業大学大学院 工学研究科
生命・応用化学専攻

武藤 大夢

目次

第一章	序論	1
1-1	研究背景	1
1-2	耐火物	3
1-3	耐火断熱材料	5
1-3-1	耐火断熱煉瓦	6
1-3-2	耐火断熱ファイバー	7
1-3-3	カルシウムヘキサアルミネート / CA_6	8
1-4	アルミナおよびアルミナ水和物	11
1-5	本論文の研究目的と構成	12
	第一章の参考文献	14
第二章	凍結乾燥法によるカードハウス構造アルミナ多孔体の作製	18
2-1	諸言	18
2-2	実験方法	20
2-2-1	使用原料	20
2-2-2	試料作製手順	21
2-2-3	評価方法	23
2-3	結果と考察	24
2-3-1	凍結乾燥法におけるゼラチンのバインダー効果	24
2-3-2	エタノール添加および急速凍結による氷結晶成長抑制効果	25
2-3-3	作製方法の異なるアルミナ多孔体の微構造と物性比較	31
2-3-3-1	微細組織観察	31
2-3-3-2	アルミナ多孔体の気孔率と圧縮強度	33
2-3-3-3	アルミナ多孔体の気孔率と室温熱伝導率	35

2-4	結言	44
	第二章の参考文献	45
第三章	高温蒸発法によるアルミナ多孔体の作製.....	47
3-1	諸言	47
3-2	実験方法	50
3-2-1	使用原料	50
3-2-2	試料作製手順	51
3-2-3	評価方法	52
3-3	結果と考察	53
3-3-1	フラックスがアルミニウム化合物塩の加熱後の粒子形態に与える影響	53
3-3-2	ギブサイトと高温蒸発法を用いたアルミナ多孔体の物性	60
3-3-3	結晶相および組織変化	64
3-3-4	B-Na-O 系フラックスの分解と蒸発	68
3-4	結言	73
	第三章の参考文献	74
第四章	還元高温蒸発法によるアルミナ多孔体の高気孔率、高強度化.....	76
4-1	諸言	76
4-2	実験方法	77
4-2-1	使用原料	77
4-2-2	試料作製手順	78
4-2-3	評価方法	79
4-3	結果と考察	81
4-3-1	フラックス第 3 成分添加の影響	81
4-3-2	水ガラス添加に伴うアルミナ板状粒子の異方性向上	83
4-3-3	アルミナ板状粒子の異方性成長メカニズム	90
4-3-4	アルミナ粒子の異方性結晶成長について	94

4-3-4	カードハウス構造アルミナ多孔体の熱間熱伝導率	97
4-4	結言	105
	第四章の参考文献	106
第五章	還元高温蒸発法アルミナ多孔質骨材を用いて作製した 断熱キャストブルの特性評価	109
5-1	諸言	109
5-2	実験方法	110
5-2-1	使用原料	110
5-2-2	試料作製手順	111
5-2-3	評価方法	113
5-3	結果と考察	115
5-3-1	骨材性状の比較	115
5-3-2	断熱キャストブルの特性評価比較	119
5-3-3	骨材-マトリックス界面反応による機械強度向上	122
5-3-4	断熱キャストブルの熱伝導特性	124
5-3-5	断熱キャストブルの耐スポーリング性	126
5-3-6	断熱キャストブルの FeO 耐食性	130
5-4	結言	135
	第五章の参考文献	136
第六章	総括	139
	著者発表の研究論文	142
	学会発表状況	143
	謝辞	145

第一章 序論

1-1 研究背景

現代社会における生活を維持するうえで、「低炭素社会」や「循環型社会」の実現が世界的な課題とされて久しい。これらは基本的に二酸化炭素を始めとした温室効果ガスの排出量を制限することによって達成されるため、具体的な手法としての「省エネ」が進められている。IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) によって 2007 年に公表された第 4 次評価報告書によれば、炭素換算で年間 32 億トンの温室効果ガスが大気中に蓄積されており、この増加原因の最たるものとして化石燃料の利用に伴う二酸化炭素の排出(年間 72 億トン;2000-2005 年平均値)を挙げている。¹⁾ 近年では、第 21 回気候変動枠組条約締約国会議において採択され、2016 年 11 月に発効した「パリ協定」が記憶に新しい。同協定では温室効果ガス排出削減の対策を行う「緩和」のため、協定に批准した各国に温室効果ガス削減目標の策定と対策の実施を義務付けている。日本においては、2030 年までに 2013 年比で温室効果ガス排出量を 26%削減することを目標としている。²⁾

図 1-1 は 1965 年以降の日本における最終エネルギー消費と実質 GDP の推移を示している。³⁾ 1960 年代の高度経済成長期においては、エネルギー消費は GDP 以上に高い伸び率で増加していたが、1973 年のオイルショックを契機に急激にブレーキがかかり、2004 年度をピークとして以降、緩やかに減少を続けている。1973-2015 年度における GDP 増加率が 2.6 倍であるにもかかわらず、産業部門におけるエネルギー消費は 0.8 倍に抑えられていることから、特に製造業等において「省エネ」によるエネルギーの有効利用が進められていることが見て取れる。これは、「省エネ」が有するコスト削減効果が企業において重要視されたためである。しかし一方で、近年においても国内の最終エネルギー消費中、産業部門は約 45%を占め、最大のエネルギー消費部門であることに変わりはない。

図 1-2 に 2017 年度における日本国内の産業部門における産業分野別エネルギー消費量の内訳を示す。³⁾ 消費エネルギーの内、約 80%を素材産業が消費しており、鉄鋼業・窯業に関しては約 35%を占めている。設備面で見ると、工業炉におけるエネルギー消費量は国内産業部門中、約 40%を

占めるとされ、最大のエネルギー消費設備である。⁴⁾ 鉄鋼業・窯業はその操業において千数百度の高温を必要とする産業であり、高温工業炉において多量の熱エネルギーを消費することから省エネルギー問題の最前線に位置しているといえる。⁵⁻⁸⁾

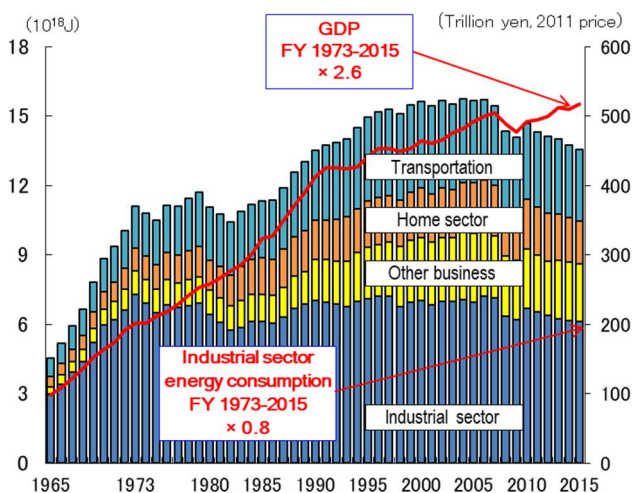


Fig.1-1 Trends in energy consumption and GDP in Japan.³⁾

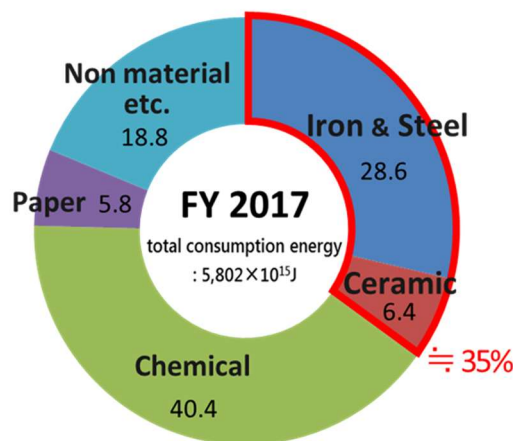


Fig.1-2 Energy consumption by industry in Japan (FY2017).³⁾

このような高温工業炉における熱エネルギーロスの低減は、主に以下の方式で進められている。⁹⁾

- 1) 高効率電気式 : 誘導加熱炉・金属溶解炉のインバーター改良による効率化
- 2) 断熱強化型 : 断熱材料の高機能化による熱ロス低減
- 3) 廃熱回収型 : リジェネレーター等による高効率の熱回収
- 4) 原料予熱型 : 排ガスを予熱帯に流し、ガスの顕熱を利用する方法
- 5) その他 : 炉内温度勾配の均質化、オペレーションの最適化等

この内、高効率電気式は炉の種類が限定されており、廃熱回収型や原料予熱型は設備投資金額が大きくなる傾向があることから、それほど一般的ではない。そのため、最も汎用性が高く、基本となるのが断熱強化型であると考えられる。図 1-3 に鋼材加熱炉における熱の流れの一例を示す。¹⁰⁾

鋼材加熱炉における加熱温度はおよそ 1000 ~ 1350°C であり、バッチ式か連続式かで大きく異なるものの、加えた熱エネルギーの内 10 ~ 25%が炉壁からの熱損失となっており、無視できない値であることが分かる。さらにこれら外部への熱ロスは作業温度が高いほど多くなるため、1500°C 以上の高温で使用される産業用工業炉の作業中に投入される熱エネルギーの内、製品加熱に用いられるエネルギーはわずか数%でしかなく、残りの熱エネルギーの内、炉材への蓄熱や炉壁からの放熱などの断熱材料に起因する廃棄熱エネルギーは約 45%にもなるとの報告もある。¹¹⁻¹³⁾ そのため、より高い断熱性能を有し、高耐熱性や高耐久性を兼ね備えた断熱耐火物が必要とされている。

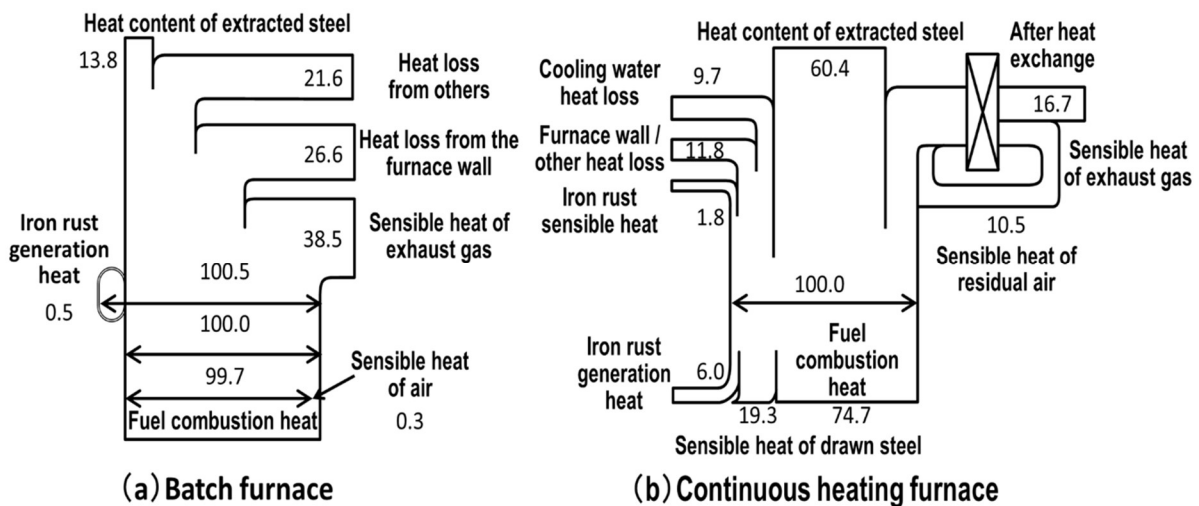


Fig.1-3 Heat flow in steel heating furnace.¹⁰⁾

1-2 耐火物¹⁴⁾

耐火物とは文字通り「高温(火・熱)に耐える材料」のことであり、一般には主に酸化物ないしは非酸化物系のセラミックス材料を用いた煉瓦やキャストブルのことを指す。ここで言う「高温」とは相対的なものであり、耐火物の使用用途によって異なるが、最大の耐火物使用先である鉄鋼業に限れば 1500°C 以上、条件によっては 2000°C 以上の温度で使用される場合もある。また「耐える」については様々な意味を含んでおり、単純な耐熱性の他、熱衝撃に対する耐スポーリング性、高温の気相・液相に対する耐食性、作業中の振動や衝撃に対する耐破壊・摩耗性等、多岐にわたる複合的な

要因に対する耐久性が求められる。加えて、より耐久性を向上させるため、損耗の激しい箇所では継ぎ目の少ない大型ブロック状耐火物が使用されており、そのサイズは一辺が 1 m を超える場合も多い(高炉の羽口煉瓦、出銑樋等)。それゆえ耐火物においては、ファインセラミックス材料のような均質な焼結体ではなく、数 mm の粗粒・中粒耐火骨材と、数百 ~ 数 μm のセラミックス微粉によるマトリックスおよび無数の気孔からなる混合組織が用いられる。耐火物の一般的な組織イメージを図 1-4 に示す。このように、ミクロにおいて不均一かつ、マクロにおいて均質な独特の組織によって、高温かつ大きな温度変動の中でも使用可能という「耐火物らしさ」が発揮される。

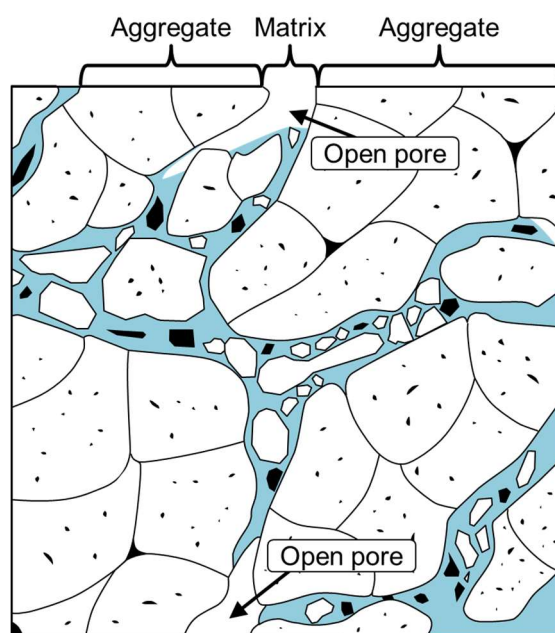


Fig.1-4 Refractory structure image.¹⁴⁾

耐火物はその形態から大きく定形耐火物と不定形耐火物に分類できる。定形耐火物とは煉瓦のような決まった形に成形、焼成を行うものである。一方で、不定形耐火物とはその名の通り一定の形状に成形されていない粉粒体や粘土状の材料であり、耐火物使用現場で直接施工して使用される。例えば代表的な不定形耐火物であるキャストブルは、骨材・微粉・結合剤(主にセメント)・添加剤を均一混合したもので、使用の際には水を加えて混練した後、鑄込み・ラミング・吹き付け等の方法で施工する。キャストブルは煉瓦と比べ、少ない作業人員で施工が可能である事から、日本で製造・輸入される耐火物の 6 割近くを占め、現在主流の耐火物となっている。

耐火物は製造業において高温を必要とする場所、設備では必ずと言っていいほど使用されており、現代の素材産業において高効率安定操業や製品品質の高級化の観点で必要不可欠な材料である。一方で、耐火物は消耗品であり大量に必要であること、市場が成熟していることから、資源埋蔵量やコストの影響も強く受け、工業的に使用可能な材質は限られている。図 1-5 に耐火物で主に使用される原料材質とそれらを用いた耐火物の名称を載せる。

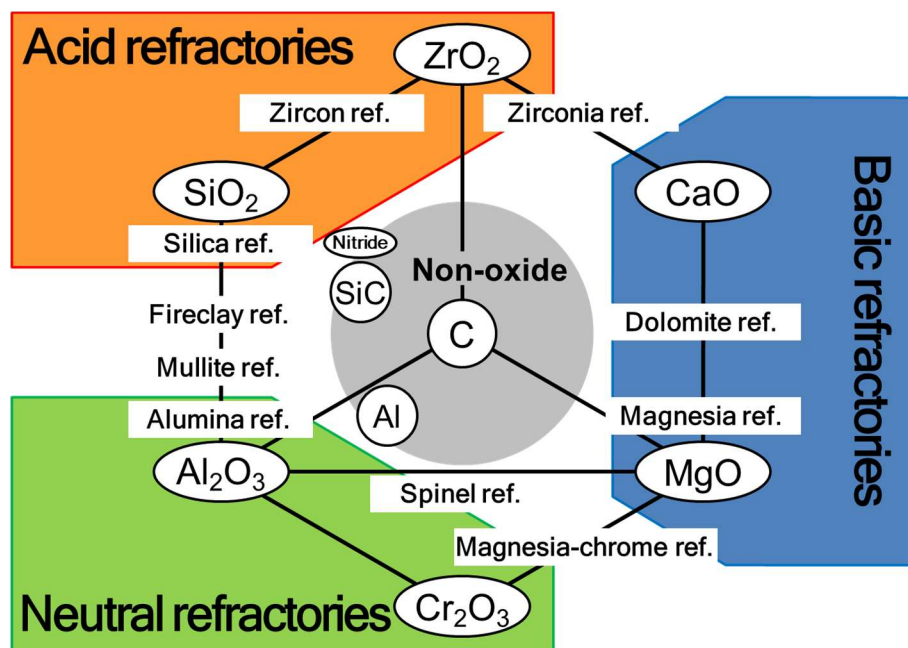


Fig.1-5 Main compounds used in refractories and refractory types (by chemical composition).¹⁴⁾

1-3 耐火断熱材料¹⁴⁾

耐火物の中でも、低密度・高気孔率、もしくは高い断熱特性を有するものが断熱耐火物である。多くの場合、高温で操業される工業窯炉において使用され、放散熱や蓄熱を低減することによるエネルギー節約効果、昇降温時間の短縮や炉内温度の均一化による生産性向上、周囲の温度上昇低減による作業環境改善といった効果が求められる。耐火断熱材料には、主に耐火断熱煉瓦(もしくはキャストブル)と耐火断熱ファイバーが有る。

1-3-1 耐火断熱煉瓦¹⁴⁾

一般的な断熱耐火煉瓦では、空気の熱伝導率が小さいことを利用して、耐火材料中に多数の気孔を形成することで熱伝導率を小さくしている。そのため、この気孔の形状、サイズ、分布およびその量等によって製品の品質、特徴が異なる。以下に主な気孔形成方法を述べる。

1) 元々気孔を有する天然原料をそのまま利用する方法

珪藻土を切出して焼成したブロックが国内で初めて工業的に製造された断熱耐火物である。

しかし、不純物が多く使用温度が低いため、現在の高温操業工程では使用できない。

2) 発泡ポリスチレンビーズやおが屑のような有機系の気孔付与材を配合し、焼失させる方法

現在、工業的に最も普及している製造方法で、気孔付与材の添加量で気孔率制御が比較的容易である。キャストブルでも利用される。

3) 高気孔率の天然および人工原料(軽量骨材)を用いる方法

パーライト、バーミキュライト或いはバブルアルミナ、カルシウムヘキサアルミネート(CA₆)のような多孔質、もしくは中空の軽量耐火断熱骨材を添加することで気孔率を付与する方法。製品の耐熱性、熱伝導率は骨材の特性に大きく影響されるため、より高純度かつ高気孔率の材料が求められているが、その反面、耐火物原料としては比較的高価である。キャストブルでも利用される。

以下は現在において工業的な大量生産には向かないものの、断熱材料のさらなる高性能化、高機能化を目的に研究されている方法である。

4) 発泡させる方法

何らかの化学反応や分解反応によってガスを生成する発泡剤の添加や、直接ガスを吹き込むことで、原料スラリー中に大量の気泡を導入する方法。調製後の発泡スラリーはセメントの硬化反応等によって形成された気孔構造を固定化する。

5) 凍結乾燥する方法

スラリーを凍結後、真空昇華乾燥することで通常の乾燥時にみられる成形体の収縮を抑制し、高気孔率成形体を得る方法。スラリーを凍結した際の氷結晶が気孔付与材となるため、有機物を燃焼することで出る排ガスや二酸化炭素の低減が可能である。

1-3-2 耐火断熱ファイバー^{14,15)}

現代における高温断熱耐火材料として、最も汎用性の高い製品の 하나가リフラクトリーセラミックスファイバー(RCF)を始めとするセラミックスファイバー断熱材である。RCFはその優れた断熱特性から、1950年代から耐火断熱煉瓦に置き換わるようにして需要が拡大し、近年のRCF需要量は全世界で約15万t/年、日本のみでは約1万6千t/年である。これは、主に断熱材として使用されている人造ガラス質繊維(MMVF / Man Made Vitreous Fibers)の世界需要量約900万t/年と比較すると少量であるが、1000°C以上の高温環境下における用途に限定した場合、使用比率の約90%を占め、非常に重要な工業材料であることが分かる。

ところで、無機質繊維材料としては天然繊維としてのアスベスト(石綿)があるが、1970年代にアスベストの健康被害が問題となり、各国で使用禁止となった。¹⁶⁾ RCFはアスベスト代替品としての役割も強く、それゆえ安全性については1980年代には調査が本格的に開始された。その結果、1988年に国際がん研究機関(IARC)によってRCFが「ヒトに関する発がんの可能性」を有するとして発がん性分類グループ2Bに指定された。また、MMVF全般に対する発がん性再評価が行われ、MMVFの人体に対する影響は、肺内での滞留性、幾何学形状(太さ、アスペクト比等)、物理化学特性によって異なると報告されている。^{17,18)} 日本国内でもこれらの流れを受け、2015年11月に労働安全衛生法等で使用に関して管理基準の強化等がなされた。¹⁹⁾ このため、RCFを取り扱う企業においては新たに環境対応のための設備投資等が必要となった他、個別の現場においてどこまでが法規制の適応範囲となるかといった管理面での混乱が生じたため、RCFをより安全な代替材料へと切り替える動きが活発化した。現在RCFの代替材料としては、アルカリアースシリケート繊維(AES)やアルミナファイバー(AF)が用いられている。しかし、AESはRCFと比較して耐熱性や耐食性の面で劣り、²⁰⁻²³⁾

AF は高価であるといった問題から単純な代替置換は不可能であり、現時点においても代替材料の評価が進行中の状況である。さらに AES や AF は RCF と比較して開発時期が遅く、使用規模も小さいことから、AES や AF の発がん性分類についてははまだ評価中であり、今後分類が変化する可能性もある。そのため、近年では非繊維質の断熱耐火物についての開発が活発化してきている。²⁴⁻²⁷⁾

1-3-3 カルシウムヘキサアルミネート / CA₆

カルシウムヘキサアルミネート (CaO·6Al₂O₃、鉱物名 Hibonite) は図 1-6 に示した CaO-Al₂O₃ 系相図から分かるように、融点 ≒ 1830°C と CaO-Al₂O₃ 系化合物の中でも最も高温安定な相である。²⁸⁾ 耐火物の分野においては、CA₆ と言うと同材質の多孔質軽量耐火骨材のことを指す場合が多く、本論文中においても特に断りの無い場合は多孔質軽量耐火骨材のことを意味するものとする。これは耐火物原料メーカーである Almatis 社が 1997 年より販売開始した多孔質 CA₆ 骨材 (SLA-92) が、日本を始めとした世界の耐火物メーカーで断熱耐火骨材として広く用いられているためである。²⁹⁻³⁹⁾ CA₆ は高い耐熱性 (最高使用温度 : 1500°C) と高い断熱性 (熱伝導率 ≦ 0.4 W·m⁻¹·K⁻¹) を示し、かつ軽量 (かさ比重 ≒ 0.8 g/m³) で耐火物の製造工程に耐えうる機械強度を併せ持つことから、優れた断熱耐火材料として知られている。

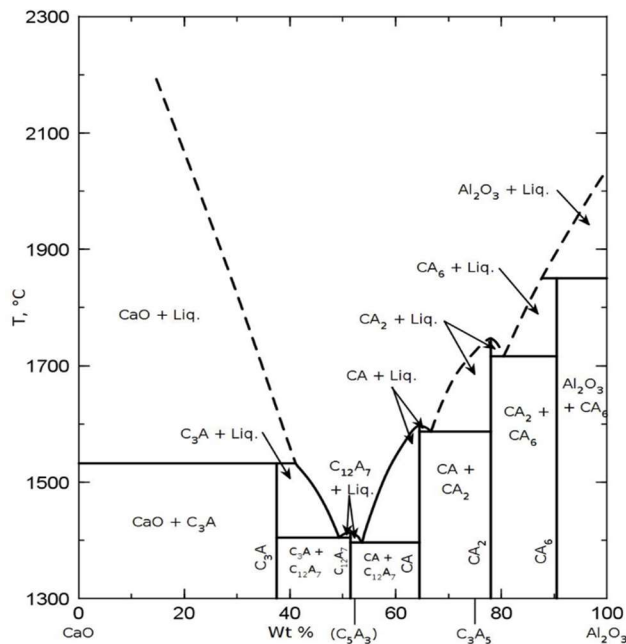


Fig. 1-6 Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system.²⁸⁾

図 1-7 に CA₆ (SLA-92)の微構造と細孔径分布を示す。²⁹⁾ また、図 1-8 に CA₆ (SLA-92)を用いた断熱キャストブルの熱間熱伝導率を示す。³²⁾ CA₆ は 2~3 μm の板状ないし鱗片状の 1 次粒子が凝集した多孔体であり、70%強を占める空隙のほとんどが数 μm の微細な細孔からなる。CA₆ が高い断熱性を示す理由の一つに、これらの微細な細孔によって高温における輻射熱伝導率が抑制されることが挙げられている。⁴⁰⁻⁴⁵⁾ さらに、CA₆ はマグネトプランバイト型の六方晶型結晶構造を有しており、図 1-9 に示すように固体熱伝導率も低いことから、低温から高温まで安定した熱伝導特性を有する。^{36,46,47)}

しかし一方で、CA₆ はその組成から、SiO₂-CaO 系組成の鉄鋼スラグや、鉄およびその酸化スケールに対する耐食性が低いことも知られている。^{39,48,49)} そのため、それらの侵食によって耐火物が損耗する箇所では、CA₆に代替する断熱耐火材料が求められている。

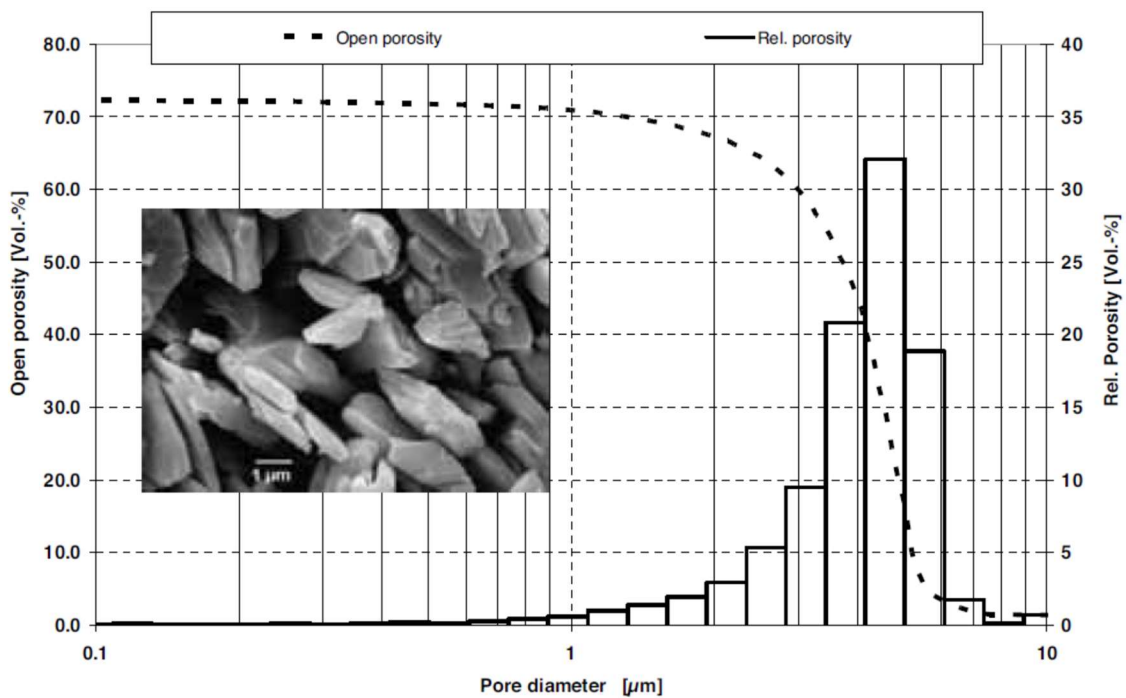


Fig. 1-7 SLA-92 microstructure of calcium hexaluminate platelets (scanning electron microscope) and micropore size distribution (Hg-intrusion method).²⁹⁾

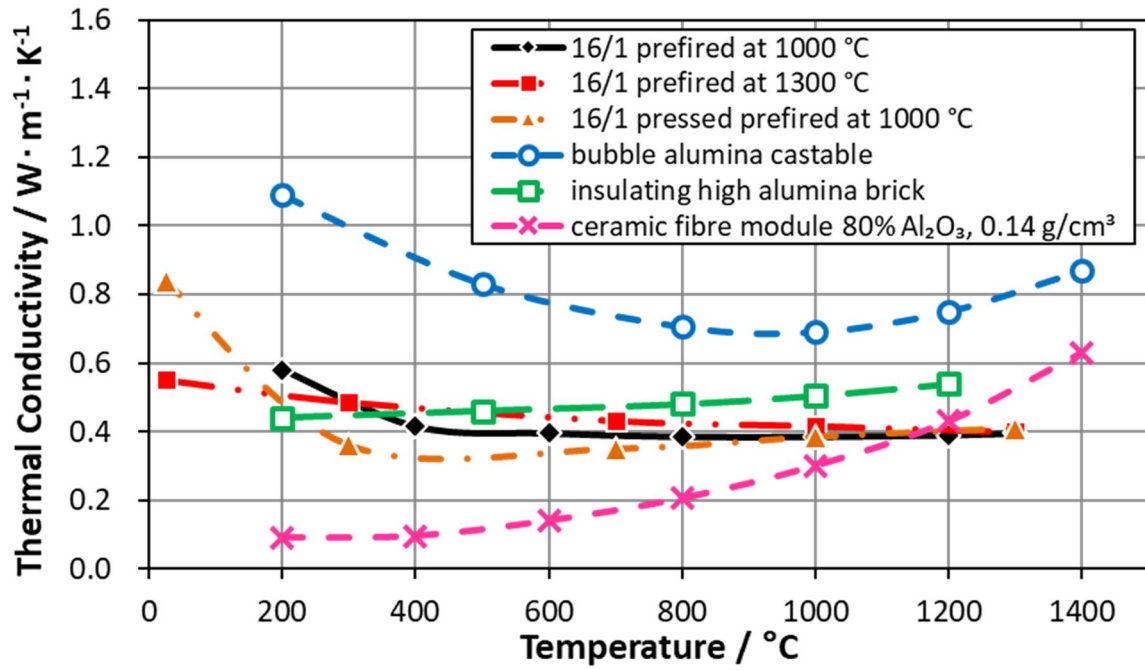


Fig. 1-8 Thermal conductivity of SLA-92 castables (Mix 16/1).³⁰⁾

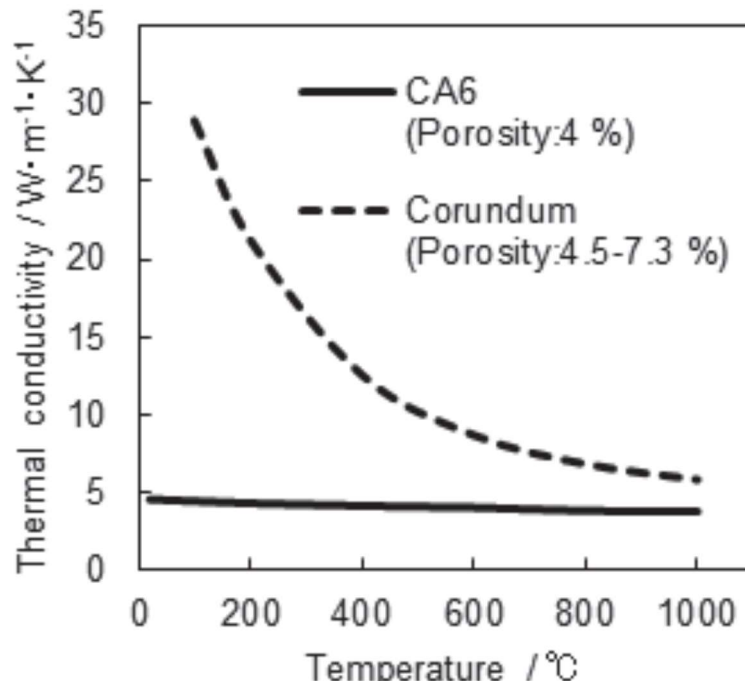


Fig. 1-9 Thermal conductivity of Sintered CA₆ and Curundum.³⁶⁾

1-4 アルミナおよびアルミナ水和物

アルミナ (Corundum、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は、最も一般的なセラミックス材料の一つである。特にその優れた耐熱性や耐食性、耐摩耗性と、図 1-5 で示したように中性酸化物 (M_2O_3 組成、M: メタル) であることから他材料と組み合わせやすく、耐火物分野においても広範囲で使用されている。^{14,50)} 耐火物のように大量に消費される材料分野においては、供給安定性やコストの面から生産量、埋蔵量の多い原料であることが必須である。⁵¹⁾ アルミナは天然鉱物であるボーキサイト (礬土頁岩) に多く含まれている。工業的には、まずボーキサイトをバイヤー法で精錬して水酸化アルミニウム (Gibbsite、 $\text{Al}(\text{OH})_3$) を析出させ、それを 1000°C 程度で焼成することで仮焼アルミナを生産している。⁵²⁾ また、この仮焼アルミナをホール・エルー法で製錬することでアルミニウムが製造される。⁵³⁾ 世界金属統計局 (WBMS) によれば、近年の世界全体における年間アルミナ生産量は実に約 120,000 千 t/年にも達し、その 9 割強がアルミニウム製錬用原料として使用されている。⁵⁴⁾

ところで、アルミナは多くの多形が存在する酸化物であることが知られている。⁵²⁾ ギブサイト等のアルミナ水和物は加熱によって最終的に安定な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ となるが、その反応生成過程において $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような複数の不安定な中間相を経由する。⁵⁵⁾ 図 1-10 にギブサイト \rightarrow $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 間の反応経路を示す。これらの反応生成過程は加熱時の雰囲気、昇温速度、圧力や原料粒度等によって変動し、その反応経路によって最終的な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の粒子形態や、その後の焼結挙動にも大きな影響を与えることが分かっている。⁵⁶⁾ 例えば、気相反応法や水熱合成法、熔融塩法等により、板状・針状といった特殊な異方性の粒子形状を有するアルミナ粒子もしくはアルミナ水和物粒子を生成する試みも行われている。⁵⁷⁻⁶⁷⁾

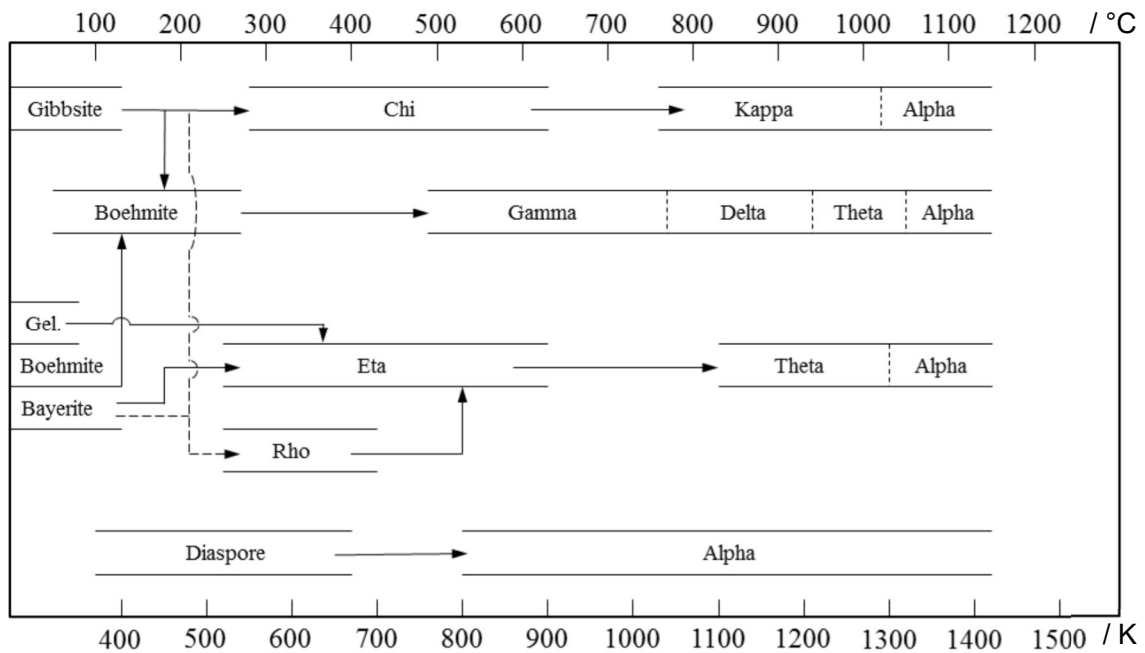


Fig. 1-10 Transformation sequences of gibbsite (Al(OH)₃) to α-Al₂O₃.⁵²⁾

1-5 本論文の研究目的と構成

近年における更なる省エネニーズの高まりやファイバー系耐火断熱材料への法規制、また鉄鋼業における耐火物の使用状況の過酷化等の背景から、今後ますます断熱耐火物に対して求められる要求は増加する。本論文は、既存の断熱耐火骨材である CA₆ に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を目的とする。

本論文は以下の全六章で構成される。

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およ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それを取り巻く環境、断熱耐火材料の必要性、既存の断熱耐火骨材である CA₆ の長所および短所を述べるとともに、その代替材料として最も一般的な耐火物原料の一つであり、本研究で主原料として使用するアルミナおよびアルミニウム水酸化物について詳述した。

第二章では市販の板状アルミナ粒子を用いて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について検討した。造孔材添加法や凍結乾燥法といった異なる試料作製方法を検討し、多孔体の微構造形成機構の解明と、その微構造が機械強度および熱伝導率へ与える影響を評価した。

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。高温蒸発法とはギブサイトのような安価なアルミニウム化合物塩を出発原料に用い、試料焼成中に熔融・蒸発するフラックス剤を添加して共に焼成する、新規アルミナ多孔体合成方法である。本方法を用いることで、焼成中にアルミナ粒子が板状に異方成長し、多孔質構造を自己組織化させることに成功した。また、加熱に伴う結晶相と微細粒子形態の変化およびフラックスとして添加したホウ酸と炭酸ナトリウムの蒸発について調査した。

第四章では、高温蒸発法で作製する多孔質アルミナのさらなる多孔化と高機械特性の発現を検討した。フラックスに第 3 成分としてシリカを添加し、かつ還元雰囲気での焼成を試みた。その高機能アルミナ多孔体の形成機構について考察した。さらに、作製したアルミナ多孔体の高温熱伝導率を測定し、その断熱特性について議論した。

第五章では、第四章で作製したアルミナ多孔体を断熱耐火骨材として使用し、断熱キャストブル耐火物を作製した。本断熱キャストブル(PA キュスタブル)を、同じく市販の CA₆ 骨材を用いて作製した CA₆ キュスタブルと比較評価し、本研究で作製した新規アルミナ多孔質耐火断熱骨材としての、産業利用を視野に入れた有用性について論じた。

第六章は得られた新知見を総括、本論文における成果をまとめた。

第一章の参考文献

- 1) 環境省 hp, IPCC 第4次評価報告書, http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/syr_spm.pdf
- 2) 経済産業省資源エネルギー庁 hp 特集記事,
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/ondankashoene/pariskyotei.html>
- 3) 経済産業省資源エネルギー庁 hp, エネルギー白書 2019,
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019html/>
- 4) 田中良一, 森田光宣, 竹村洋三 他, 省エネルギー, 49 (1997) 103-114.
- 5) 鉄鋼業の地球温暖化対策への取組-低炭素社会実行計画実績報告(2017 年度),
http://www.jisf.or.jp/business/ondanka/kouken/keikaku/documents/4-1_tekkowg2018.pdf
- 6) 伊賀棒公一, 神山啓太, 富谷尚士 他, 第 1 回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集, (2013)
248-255.
- 7) 榊原勝利, 第 2 回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集, (2014) 131-139.
- 8) 井上明彦, 細原聖司, 日野雄太 他, 第 4 回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集, (2016) 233-
242.
- 9) (工業炉等における省エネルギー技術に関する実態調査) 報告書 平成 26 年度エネルギー使用合
理化促進基盤整備事業 : 公表用, 野村総合研究所, (2015).
- 10) 大塚正 等 編, セラミックファイバと断熱施工, 省エネルギーセンター, (2007).
- 11) 耐火物技術協会 編, 耐火物手帳 '99, 耐火物技術協会, (1999).
- 12) 佐々木詩織, 松山暁菜, 田中洋介, 耐火物, 67 (2015) 249-251.
- 13) NEDO:国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 hp,
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100717.html
- 14) 耐火物技術協会 編, 耐火物手帳 改訂 12 版, 耐火物技術協会, (2015).
- 15) 橋本敏昭, 耐火物, 69 (2017) 2-9.
- 16) 独立行政法人 環境再生保全機構 hp, <https://www.erca.go.jp/asbestos/what/index.html>
- 17) IARC; volume 81 Man-Made Vitreous Fibres, (2012).

- 18) 河野幸次, 上野和志, 繊維状物質研究, 4 (2017) 7–14.
- 19) 厚生労働省 hp, <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000099121.html>
- 20) 小松憲司, 耐火物, 71 (2019) 398–401.
- 21) 矢地史幸, 松井啓展, 橋本敏昭, 耐火物, 71 (2019) 211–214.
- 22) 小松憲司, 前田剛志, 河野幸次, 耐火物, 71 (2019) 215–218.
- 23) 上道健太郎, 川崎修, 耐火物, 69 (2017) 67–71.
- 24) 高橋成彰, 山内智玲, 川瀬正成, 第 3 回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集, (2015) 205–212.
- 25) 平山武靖, 幸野洋三, 八尋信一 他, 第 2 回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集, (2014) 218–227.
- 26) 寺島英俊, 阿部恭久, 平山武靖 他, 第 2 回鉄鋼用耐火物専門委員会講演会報告集, (2014) 228–237.
- 27) NEDO:国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 hp, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100718.html
- 28) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 1 (1964) Fig. 231.
- 29) R. Kockegey-Lorenz, A. Buhr, R.P. Racher, Int. Feuerfest-Kolloquium Aachen 48 (2005) 66–70.
- 30) D.V. Garsel, V. Gnauck, G.W. Kriechbaum et al., Int. Feuerfest- Kolloquium Düsseldorf 41 (1998) 122–128.
- 31) D.V. Garsel, A.B. Andreas, V. Gnauck, Int. Feuerfest- Kolloquium Berlin 6 (1999) 181–186.
- 32) M. Schnabel, A. Buhr, G. Büchel et al., Refractories World Forum 3 (2011) 87–94.
- 33) D. Zacherl, D. Schmidtmeier, R. Kockegey-Lorenz et al., UNITECR 2013, Canada, 385–395.
- 34) J. Heinlein , H. Siefkes, M. Springer et al., UNITECR 2013, Canada, 367–372.
- 35) 小山厚德, 海賀正晃, 平田慧 他, 耐火物, 70 (2018) 232–235.
- 36) 小山厚德, 耐火物, 71 (2019) 393–397.

- 37) 八尋信一, 菅原正彦, 奥野浩英 他, 耐火物, 59 (2007) 424–429.
- 38) 佐藤正治, 竹内友英, 河野幸次 他, 耐火物, 65 (2013) 136.
- 39) 中坊一也, 西田茂史, 品川技術報告, 61 (2018) 119–123.
- 40) T. Rhettelbach, J. Säuberlick, S. Korder et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 28 (1995) 581–587.
- 41) A. Sellitto, D. Jou, V. A. Cimmelli, Acta Appl. Math., 122 (2012) 435–445.
- 42) L. Qiu, H. Zou, D. Tang et al., Appl. Therm. Eng., 130 (2018) 1004–1011.
- 43) S.K.S. Freitas, R.S. Borges, C. Merlini et al., J. Phys. Chem. C, 121 (2017) 27247–27252.
- 44) E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1366–1376.
- 45) Y. Fu, Z. Qu, L. Zhou, Energy Procedia, 105 (2017) 4769–4775.
- 46) Springer Materials (online database), CaO·6Al₂O₃ (CaAl₁₂O₁₉) Crystal Structure,
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_2080071
- 47) N.P. Bansal, Z. Dongming, Surf. Coat. Technol., 202 (2008) 2698–2703.
- 48) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 1 (1964) Fig. 630.
- 49) R.S. Roth, T. Negas, L.P. Cook, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 4 (1981) Fig. 5093.
- 50) 岡山セラミックス技術振興財団 編, 「アルミナ系耐火物」～現状と今後～, 岡山セラミックス技術振興財団, (2007).
- 51) 原田幸明, 材料と全面代替戦略, (2007) 5–21.
- 52) K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum Alcoa Technical Paper No.19, Aluminium Company of America Pittsburgh, (1987).
- 53) G.E. Totten, D.S. MacKenzie, Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing, CRC Press, (2003).
- 54) 独立行政法人 JOGMEC hp, http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2019/03/material_flow2018_AI.pdf

- 55) V.K.Singh, R.K. Sinha, *Mater. Lett.*, 18 (1994) 201–206.
- 56) 佐藤太一, 鉱物学雑誌, 19 (1989) 21–41.
- 57) S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja et al., *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 47–54.
- 58) C.A. Shaklee, G.L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 2977–2984.
- 59) L. Liu, X. Zhang, L. Zhu et al., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 74 (2019) 7–8.
- 60) M. Zhang, Y. Chang, N. Pulati et al., *Mater. Lett.*, 210 (2018) 182–185.
- 61) Y. Chang, J. Wu, M. Zhang et al., *Ceram. Int.*, 43 (2017) 12684–12688.
- 62) H. Chen, Q. Wu, T. Yang et al., *Ceram. Int.*, 41 (2015) 12288–12294.
- 63) L. Zhu, Q. Huang, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 249–255.
- 64) L. Zhu, R. Tu, Q. Huang, *Ceram. Int.*, 38 (2012) 901–908.
- 65) S. Hashimoto, A. Yamaguchi, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 4667–4672.
- 66) K. Fujiyoshi, S. Ishida, N. Takeuchi, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 8 (2001) 204–212.
- 67) R.W.N.D. Filho, G.A. Rocha, C.R. Montes et al., *Mat. Res.*, 19 (2016) 659–668.

第二章 凍結乾燥法によるカードハウス構造アルミナ多孔体の作製

2-1 諸言

アルミナ多孔体は断熱材の他にも、軽量材料、フィルター、触媒担体、吸着材料、吸音材料等、様々な用途での利用が検討されており、¹⁻⁷⁾ 近年、ゲルキャストリングや凍結乾燥法、中空粒子の加熱融着、陽極酸化被膜、有機テンプレート法等々、アルミナ多孔体作製のための新規方法が多数報告されている。⁸⁻¹¹⁾ 第一章で述べたように、本研究の最終目的は断熱耐火骨材として実用可能なアルミナ多孔体の作製である。断熱耐火骨材に必要な特性としては、高断熱、低熱容量、高耐熱性、高機械強度、高耐食性、高耐スポーリング性等が挙げられる。しかしながら、これらの特性の中で、例えば高断熱(高気孔率/微細粒子/微細細孔)と高耐熱性、低熱容量(高気孔率)と高機械強度および高耐食性、高機械強度(高弾性率)と高耐スポーリング性等は相反する要素であり、両立が困難である。そのため、これらの相反する特性の両立を図るには、特殊な材料構造や作製方法が必要となる。

本章ではまず、高気孔率と高機械強度、高耐熱性の両立について検討することとし、板状アルミナ原料粒子と凍結乾燥法の利用による「カードハウス構造」アルミナ多孔体の作製を試みた。ここでいう「カードハウス構造」とは、個々の板状粒子が一定方向へ配向や積層することなく、ランダムな方位を有しつつ均一に分散し、マクロレベルで等方的かつ均質な固体組織となっている状態をいう。カードハウス構造多孔体の作製を目標とした理由として、異方性の板状粒子を用いることで高気孔率の達成が容易になり、球状および破碎状微粒子を用いるよりも粒子間接点が少ないことから耐熱性の向上が見込めると予想したためである。さらに機械強度に関しては、多孔質組織が均質なほど向上すると考えられる。そこで、より理想的なカードハウス構造に近い板状粒子の分散状態を想定した場合、十分に攪拌された高濃度スラリー中における粒子の分散状態が最も理想的であると推測された。しかし、一般にスラリーから溶媒を除去する場合、粒子が凝集してしまい、スラリー中での粒子分散状態は保持できない。それゆえ、スラリー中の粒子の相対位置を固定化し、溶媒だけを除去する方法として凍結乾燥法を用いることとした。図 2-1 にスラリー中における板状アルミナ粒子の分散イメージ図と、カードハウス構造のイメージ図を示す。

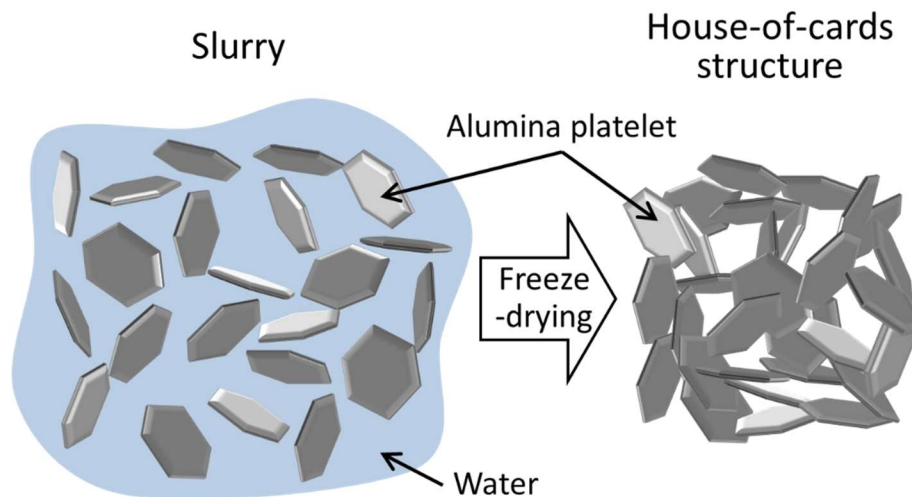


Fig.2-1 Schematic diagram of the alumina slurry and house-of-card structure.

これまでに、イースト菌を造孔材として板状アルミナ粒子と混合して転動造粒することで、気孔率が70～80%の高気孔率多孔体が作製されたものの、その多孔体の機械強度は小さく、実用には至らなかった。¹²⁾ 機械強度向上のため、TEOS やアルミニウムイソプロポキシド、硝酸マグネシウム水溶液に含浸後、焼成を繰り返すことで板状粒子間の結合を強化する方法も報告されているが、¹³⁻¹⁵⁾ このように複雑な2次処理による性能改善も、工業的な観点では生産性を悪化させることから好ましくない。板状セラミックス粒子と凍結乾燥技術を用いた多孔体の作製については多くの先行研究が報告されている。¹⁶⁻¹⁹⁾ しかしほとんどの場合、それらの研究ではハニカム構造による高気孔率化と特定方向における機械強度の向上の両立を狙っており、我々が目的としている断熱耐火骨材用途には不適である。なぜなら、耐火物骨材は耐火物の製造過程においてあらゆる方向から力を受けるため、必然的に機械的強度が最も弱い方向で骨材が破壊されるためである。また、ハニカム構造の場合、貫通気孔方向で対流熱伝導による熱移動が生じるため、高温における貫通気孔方向の高い断熱性は望めない。

そこで本章では、主原料として板状アルミナ粒子、バインダーとしてゼラチンゾル、粗大氷結晶発達防止剤としてエタノールを混合したスラリーを凍結乾燥処理することで、均質かつ理想的なカードハウス構造を有するアルミナ多孔体の作製を検討した。さらに、アルミナ多孔体の微構造の違いが気孔率や機械強度に与える影響を調べるため、ハニカム構造多孔体や従来の粉末造孔材を用いて作製した多孔体の諸特性を比較した。

2-2 実験方法

2-2-1 使用原料

本章で使用した主な出発原材料を以下に記す。また、図 2-2 に板状アルミナ粒子の SEM 写真を示す。

板状アルミナ : キンセイマテック(株)、SERATH YFA10030、 Al_2O_3 純度 : 98.9%、

平均粒子直径 : 10 μm 、平均粒子厚み : 0.3 μm 、比表面積 : 3.13 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

ゼラチン : 富士フイルム和光純薬(株)、和光 1 級

イースト菌 : Saf-instant 社、市販食用ドライイースト、低糖パン用赤ラベル

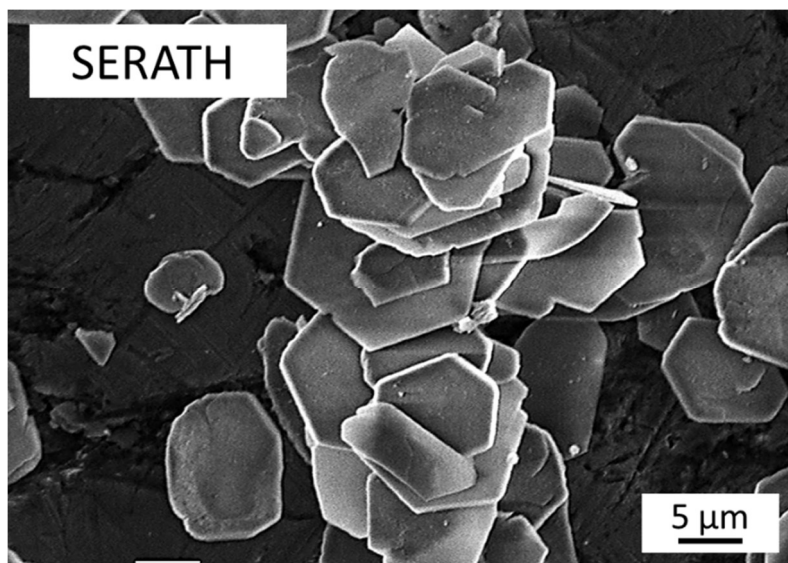


Fig.2-2 SEM photograph of alumina platelets / SERATH.

2-2-2 試料作製手順

凍結乾燥試料に関しては各原料(アルミナ粉末、ゼラチン、エタノール、蒸留水)を混合し、300 rpmで20 min 攪拌してスラリーを調製した。この内、ゼラチンは凍結乾燥後のアルミナ粒子同士をつなぎ支えるバインダーの役割を有し、あらかじめ蒸留水と混ぜて50°Cで溶解し、ゼラチンゾルの状態で使用した。また、凍結処理時の粗大氷結晶成長を抑制するための凍結防止剤としてエタノールを使用した。調製したスラリーをアクリル円筒鑄込み型($\phi 15.0 \times 30.0$ mm)に流し込み、振動脱気処理を行った後、鑄込み型ごと液体窒素に3 secもしくは5 min 浸漬して急速凍結することで、スラリー中のアルミナ粒子位置を固定した。この凍結処理によって硬化した試料を脱型し、-20°Cに設定した冷凍庫で24 h 保存した後、凍結乾燥機(EYELA、FD-40)を用いて10 Pa、30°Cで24 h 真空乾燥処理を行った。

アルミナ多孔体の構造による違いを比較評価するために、氷結晶が異方性成長したハニカム多孔体も作製した。底面を鉄板に変更した鑄込み型を使用し、型の周囲を発泡ポリスチレンで覆い断熱した後、-20°Cに設定した冷凍庫で24 h 保存してゆっくりと凍結した。図 2-3 に、急速凍結処理および片面徐冷凍結処理を行った場合の試料作製手順と、アルミナ多孔体の構造イメージ図を示す。

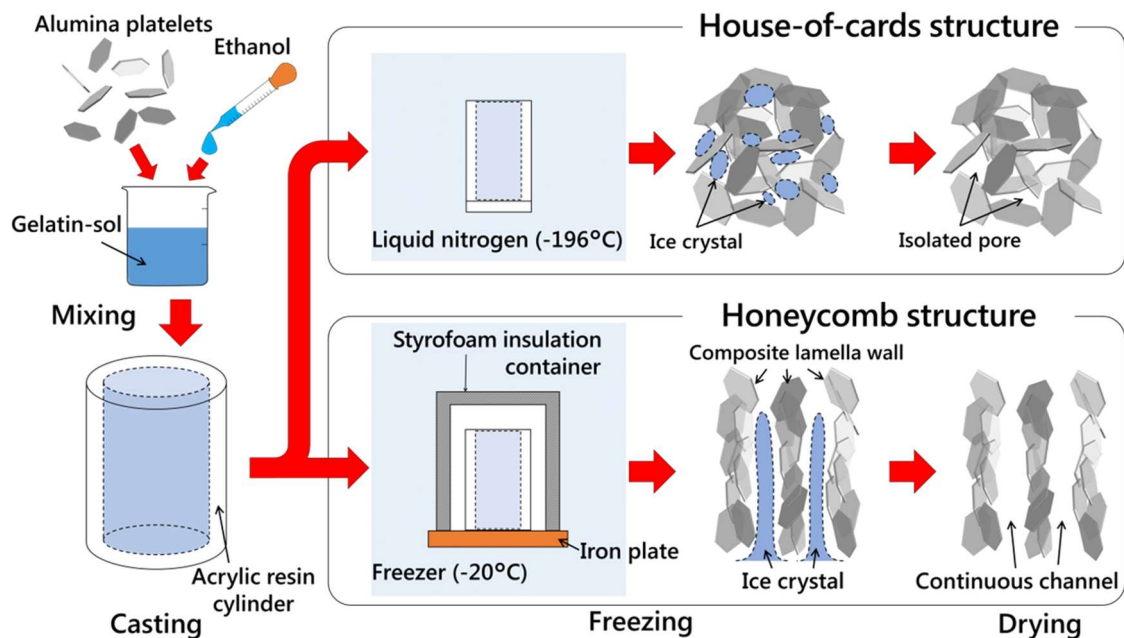


Fig.2-3 Schematic diagram of the texture of platelets porous body undergoing different freeze-drying conditions.

その他、比較試料として造孔材にイースト菌を用いた造孔材焼失法による多孔体も作製した。市販のイースト菌は取り扱いが簡便になるように顆粒体となっているため、乳鉢にて十分に解砕処理した。板状アルミナ粒子とイースト菌を7:3の重量比で混合した粉体に、粘土状になるよう30~50 mass%の水を加えて混練した後サイコロ形状に手成形し、110°Cの乾燥機で12h乾燥した。

各乾燥後試料は、電気炉、大気雰囲気中で焼成した。焼成温度は1400、1500、1600°C、保持時間は2h、昇降温速度は200°C/hとした。ゼラチンやイースト菌等の有機物の燃焼爆裂による試料の変形を防ぐため、加熱中に一旦400°Cで2h保持した。

表2-1に本試験の原料配合および凍結処理時間(液体窒素浸漬時間)を示す。本章では大きく3つの比較試験を行っており、表2-1中の○印は各テストで使用した配合を示す。3つの比較テストとはすなわち、①凍結乾燥法におけるゼラチンゾルのバインダー効果確認試験、②エタノールによる氷結晶成長抑制効果の確認試験、③凍結乾燥法における最適配合の模索と、他方法で作製した微構造の異なるアルミナ多孔体との比較試験である。また、表の下段には各原料のかさ比重から概算した固相であるアルミナと、溶媒や有機物との体積比を示す。本計算に用いたかさ比重はそれぞれ、アルミナ原料: 3.99、ゼラチン: 1.27、イースト菌: 0.7、蒸留水: 1である。なお、本体積比はあくまで各原料の単体比重と配合重量比を用いて算出したものであるため、溶解や凍結、収縮による体積変化は考慮していない。

Table 2-1 Compositions of porous alumina.

		Freezing time	Base	1a	2a	2b	2c	2d	2e	3a	3b	Yeast
Test 1		3 sec	○	○								
Test 2		3 sec / 5 min	○		○	○	○	○	○			
Test 3		5 min	○							○	○	○
Material composition / wt. %	Alumina	SERATH	8	8	8	8	8	8	8	10	12	7
	Ethanol		1.35	1.35	-	-	0.45	0.9	1.8	1.35	1.35	-
	Gelatin		0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-
	Yeast fungi		-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
	Water		9	9	9	10.35	9	9	9	9	9	3~5
Volume ratio / vol. %	Alumina		15.6	18.2	18.0	16.0	17.1	16.3	14.9	18.8	21.7	19~16
	Solvent / Pore foamer		84.4	81.8	82.0	84.0	82.9	83.7	85.1	81.2	78.3	81~84

2-2-3 評価方法

原料および作製したアルミナ多孔体について、それぞれ下記の方法、装置を用いて測定・評価した。

比表面積 : BET 比表面積測定装置((株)マウンテック、Macisorb HM-1201)で測定した。
サンプルセルサイズの制約から、アルミナ多孔体については 1.5~0.5mm になるように粉碎・分級したものを使用した。

微構造観察 : SEM(キーエンス、VE8800 および JEOL、JSM-6360LV)で撮影した。

気孔率・かさ比重 : JIS R 2205(アルキメデス法)に準じて測定した。

圧縮強度 : JIS R 2553 に準じて、圧縮試験機((株)島津製作所、Autograph AG-X plus)で測定した。

室温熱伝導率 : ホットディスク熱伝導率測定装置(Hot Disk AB; TPS500)で測定した。

加熱線変化率 : JIS R 2554 に準じて加熱前後の試料寸法から算出した。

2-3 結果と考察

2-3-1 凍結乾燥法におけるゼラチンのバインダー効果

図 2-4 は凍結乾燥処理後の試料外観写真であり、それぞれ (a)ゼラチン添加試料および (b)未添加試料を示す。凍結乾燥処理は、氷を直接気化させることで凍結体に損傷を与えることなく水分の除去が可能となる。しかしゼラチンを添加しない場合、乾燥後の試料は粒子の接着力のみで構造を支える必要があるために脆い。本試験で使用した異方性の大きな板状アルミナ粒子の場合、磨砕粒子(破砕面が露出した粒子)や球状粒子のような微細等方性粒子と比較すると、高気孔率の多孔体を形成し易い一方で、粒子同士の接点が少ない。そのため、ゼラチン未添加の乾燥成形体試料は板状アルミナ粒子が堆積しているだけの状態と同程度の非常に低い機械強度しか有さず、少し触れただけで崩壊したため、ハンドリング不可能であった。

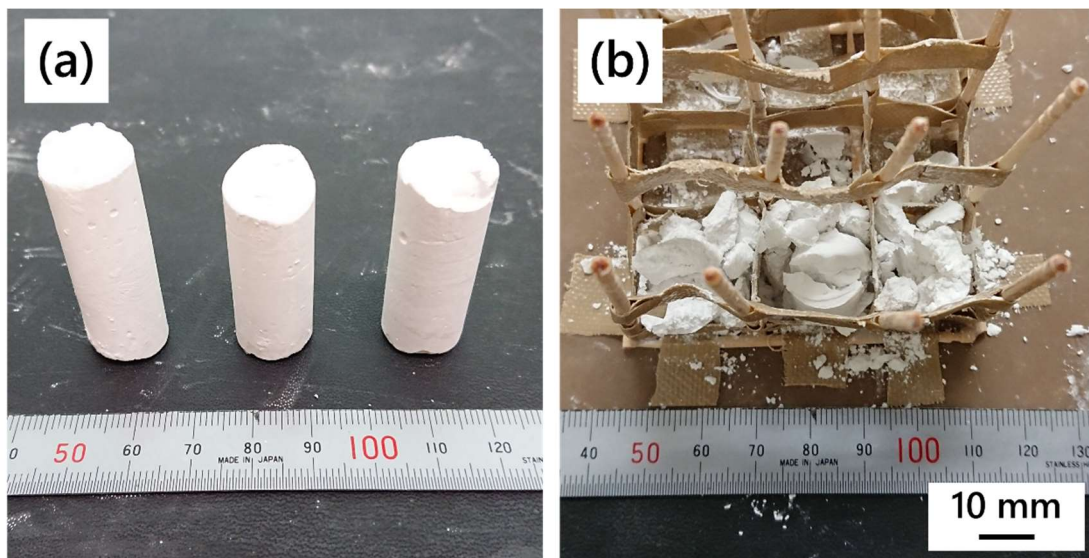


Fig.2-4 Photograph of porous alumina bodies (a) with and (b) without the addition of gelatin after freeze-drying.

図 2-5 にゼラチン添加試料の凍結乾燥後 SEM 像を示す。板状粒子間をつなぐように乾燥したゼラチン膜が形成されている様子が確認できる。また、図 2-1(a)で示した板状アルミナ粒子の表面は比較的平滑であることから、図 2-5 において板状粒子表面に確認される凹凸も、粒子表面を覆うように存在しているゼラチン膜だと考えられる。ゼラチンゾルのみを凍結乾燥した場合、凍結時にゼラチンが

氷結晶の外側に排除されてゼラチンゾル層を形成するため、乾燥後にゼラチン膜によるスポンジ状の多孔質構造が得られることが報告されている。²⁰⁾ 本試験の場合、このゼラチンゾル層は板状粒子の表面近傍に存在したと予想される。なぜなら、氷結晶成長時には付近の板状粒子もゼラチンゾル層同様に排除されるように移動した、もしくはその板状粒子が既に他の氷結晶や板状粒子で固定化されていれば、その位置で氷結晶の成長が物理的に停止したと予想できるためである。結果として、凍結乾燥処理後の板状粒子表面にはゼラチンゾル層が乾燥したゼラチン膜が形成された。なお図 2-5 において、板状粒子表面以外にも、中空をつなぐようなゼラチン膜が数か所確認できるが、これらは板状粒子で物理的に遮断される以外の氷結晶境界面の名残だと推測している。これらのゼラチン膜がバインダーとして粒子間を繋ぎ支えるため、ゼラチン添加試料では凍結乾燥処理後も構造が保持されたと考えられる。

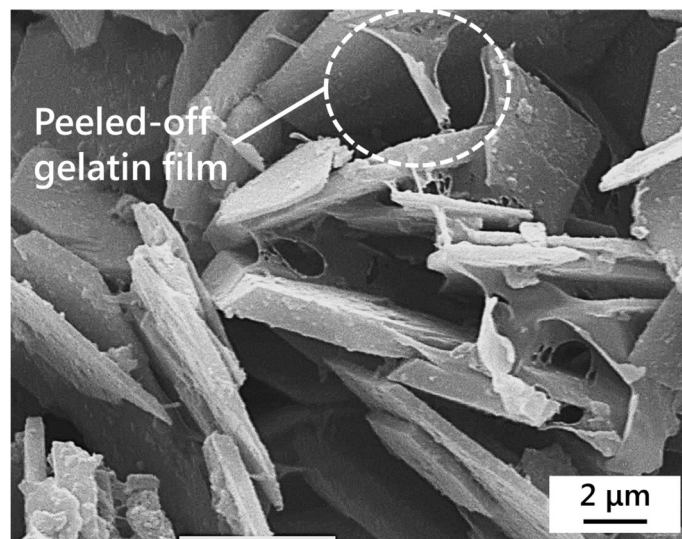


Fig.2-5 SEM photographs of sample with added gelatin after freeze-drying.

2-3-2 エタノール添加および急速凍結による氷結晶成長抑制効果

スラリーを凍結する際、樹枝状ないしは板状の粗大氷結晶の成長に伴う固形分の排除効果により、乾燥後に粗大な空隙が形成される場合がある。このような粗大空隙は破壊起点として作用するため、試料の機械強度を大きく低下させる。粗大氷結晶成長を抑制するために、凍結防止剤の添加が有効である。^{21,22)} 本章では、非毒性で入手しやすく、容易に蒸発することから、エタノールを選択した。

また、より急速な凍結処理も氷結晶成長を抑制する。図 2-6 は凍結速度に対する氷の結晶成長速度と氷核生成速度の関係を示している。²³⁾ ちなみに、図 2-6 の横軸は凍結速度であるが、目安としておおよその凍結処理温度 (0, -40°C) を付記する。凍結速度が遅い場合、もしくは凍結処理温度が高い場合は氷結晶成長が支配的であるため氷結晶は粗大化する。一方、より低温で急速凍結した場合、氷核生成速度の方が支配的になるため、無数の氷結晶が生成されるが個々の氷結晶サイズは小さくなる。本章では試料スラリーを液体窒素中で 3 sec および 5 min 浸漬した後に、-20°C の冷凍庫で 24 h 保持することで凍結速度の影響を比較した。この場合、わずか 3 sec では試料全体を凍らせることはできず、実質的に -20°C の比較的高温な処理条件でスラリーの大部分が凍結する。一方、5 min 浸漬した場合は、液体窒素から取り出した時点で試料内部まで凍結が完了しており、液体窒素の沸点である -196°C で急速低温凍結したといえる。なお、3 sec の液体窒素浸漬処理は、スラリー中のアルミナが沈降することで、試料の上下に粗密差が生じることを防ぐために行った。

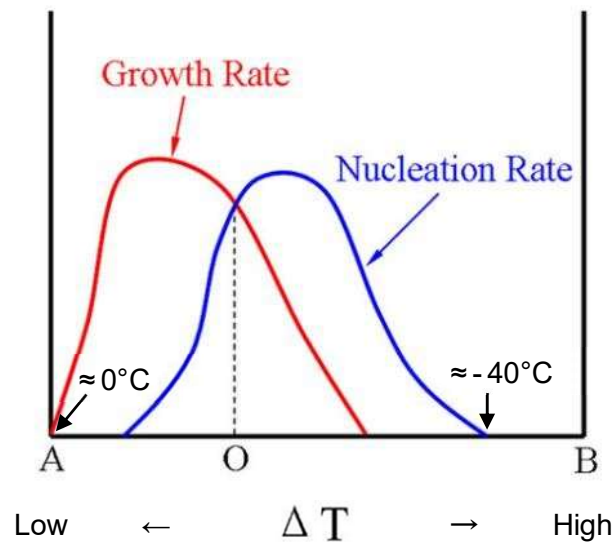


Fig.2-6 Supercooling effects on ice nucleation rate and growth rate.²³⁾

ΔT : the degree of supercooling

Legend A: the condition of low supercooling (high temperature)

Legend B: the condition of high supercooling (low temperature)

図 2-7 に凍結乾燥後の外観写真と、表面組織の SEM 像、試料中央付近で縦に切断した破面の SEM 像を示す。図 2-7 に示した各試料の作製条件は、(a) Base 配合 / エタノール添加試料かつ液体窒素浸漬時間 3 sec、(b) 2a 配合 / エタノール未添加試料かつ液体窒素浸漬時間 3 sec および (c) 2a 配合 / エタノール未添加試料かつ液体窒素浸漬時間 5 min である。図 2-7(a) より、エタノール添加試料は試料表面、内部共に大きな欠陥の無い、均質な組織であることが確認できる。一方、図 2-7(b) のエタノール未添加試料では氷結晶の発達に伴う亀裂の形成が確認された。亀裂の形状から、氷結晶は厚みが 50 ~ 300 μm の板状で、側面では氷板同士が平行に存在したように見える。断面画像からは同程度の厚さかつ 500 ~ 5000 μm の長さの亀裂が複数不連続に観察された。さらに試料の上部に比べ、下部は亀裂が小さく、亀裂の方向が斜めになっていたことから、上面から氷結晶が成長したと考えられる。本試験で使用した鋳込み型はアクリル樹脂製であり、熱伝導率が低い (室温熱伝導率 $\approx 0.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ため、型に覆われた側面・底面と直接液体窒素で冷却された上面とで温度勾配が生じたのであろう。また、液体窒素浸漬時間が 3 sec であることから -20°C で凍結が進行しており、氷結晶成長速度が高いことも粗大氷結晶の生成を促進したと考えられる。さらに、図 2-7(b) と同配合で液体窒素浸漬時間を 5 min とした図 2-7(c) では、図 2-7(a) と同様に粗大氷結晶が生成していないことがわかる。このことから、急速凍結することでも粗大氷結晶の成長を阻害できることが確認できた。しかしながら、エタノール未添加かつ 5 min 液体窒素浸漬した試料では、ほとんどのケースで図 2-7(c) 中の試料外観に確認されるような横亀裂(もしくは窪み)が確認された。いずれの場合も試料の上部より 1/4 ~ 1/3 程度の位置で確認されていることと、前述したアクリル型による断熱効果を考慮すると、例えば氷生成に伴う膨張やアクリル型の膨張収縮によって試料内部に引張応力が発生したことが原因となっている可能性がある。

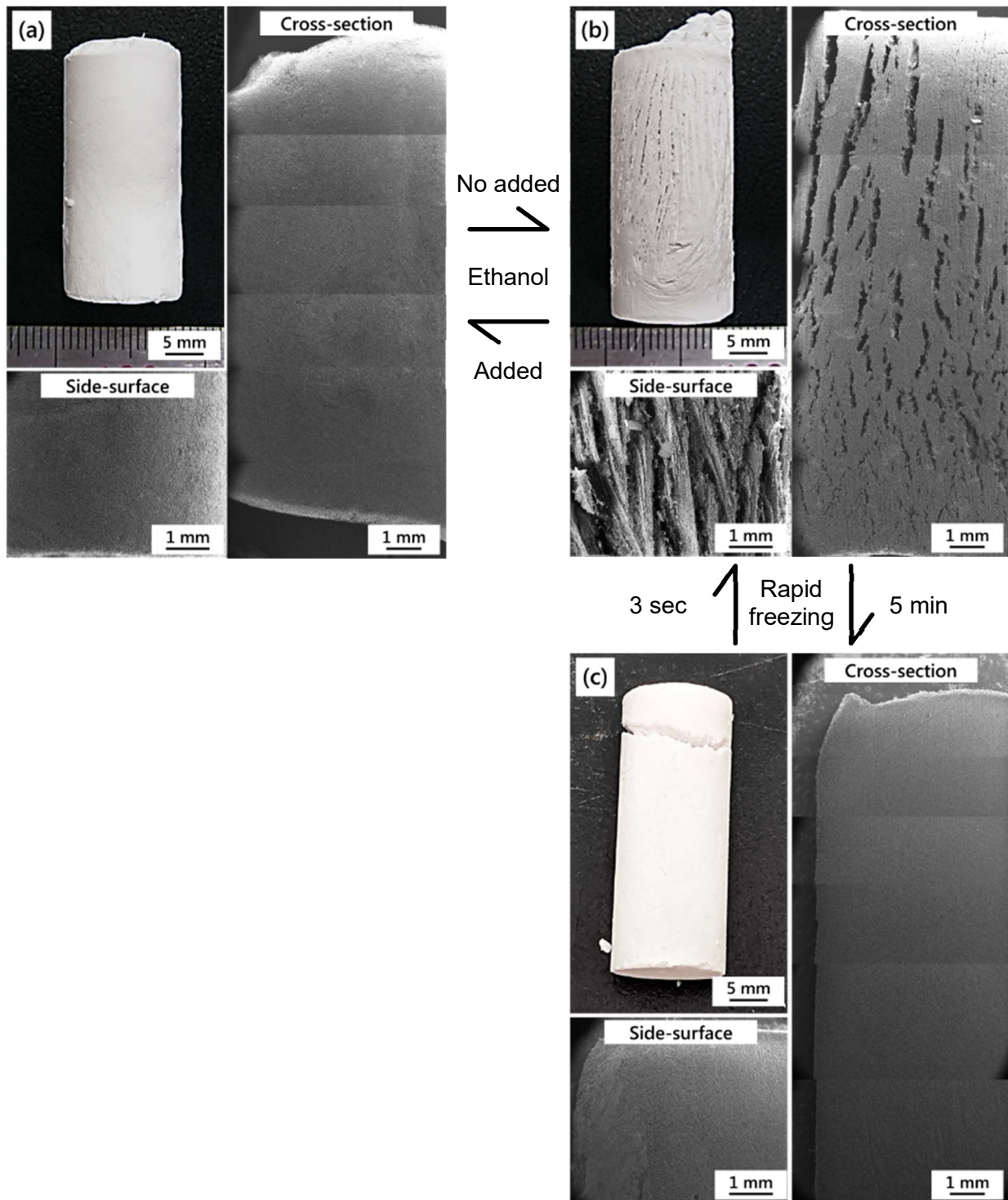


Fig.2-7 Side and cross-sectional photographs of porous alumina bodies after freeze-drying.

(a) Added 1.35 g ethanol and rapid freezing for 3 sec

(b) Without ethanol and rapid freezing for 3 sec

(c) Without ethanol and rapid freezing for 5 min

図 2-8 に配合中のエタノール添加量を 0-1.8 g とした場合のアルミナ多孔体の気孔率と圧縮強度の関係を示す。試料の焼成温度は 1600°C である。また溶媒量増加による気孔率の増加についても比較する為、水の添加量を 10.35 g にした試料についても記載した。さらに、図 2-7 で示したように氷結晶成長には凍結速度も重要なパラメーターであることから、エタノール未添加、水 9 g 添加試料について、液体窒素浸漬時間を 3 sec および 5 min とした場合で比較を行った。

多孔体の気孔率、圧縮強度は通常相反する関係であるにもかかわらず、エタノール未添加試料よりもエタノール添加試料の方が気孔率、圧縮強度ともに高くなった。なお、水 10.35 g 添加試料と、水 9 g およびエタノール 0.45 g 添加試料とで比較すると、77.3%と 78.2%で気孔率は同程度だが、圧縮強度は 1.1 MPa と 2.4 MPa で倍以上の差が生じた。エタノール含有量の増加に伴い、アルミナ多孔体の気孔率も増加し、水 9 g・エタノール 1.35 g で作られた Base 配合試料は、それぞれ 80.2%と 1.7 MPa の気孔率と圧縮強度を示した。エタノールをさらに増やし 1.8 g 以上添加すると、試料が十分に凍結せず、脱枠後や凍結乾燥時に崩壊した。図 2-9 はエタノールを過剰添加 (2.7 g) し、かつ 5 min の液体窒素浸漬処理を行った試料の脱枠直後の写真である。試料の凍結が不十分であり、硬化していないことが確認できる。また、液体窒素浸漬時間を短時間から長時間へと変更した場合も、エタノール添加と同様に気孔率と圧縮強度が共に増加した。エタノール未添加、水 9 g 添加試料で、浸漬時間 3 sec の場合、気孔率が 73.7%、圧縮強度が 1.6 MPa であったのに対し、浸漬時間 5 min の場合は気孔率が 75.2%、圧縮強度が 3.2 MPa となった。これらエタノールの添加および急速凍結は、いずれも粗大氷結晶成長の抑制を目的としており、結果として粗大氷結晶痕の大きな空隙が無くなったことで機械強度が向上した。なお、粗大氷結晶が生成しなかった試料のみで比較すると、気孔率と圧縮強度には負の一次相関関係がある。そのため粗大欠陥が無く組織が均質であれば、エタノールの有無にかかわらず気孔率の大小によって圧縮強度が決定されたと思われる。エタノールの添加、急速凍結のいずれも粗大氷結晶の抑制に効果が見られたことから、以降の試験では両者を併用することとし、試料の気孔率を最大化するため、エタノール添加量は 1.35 g とした。

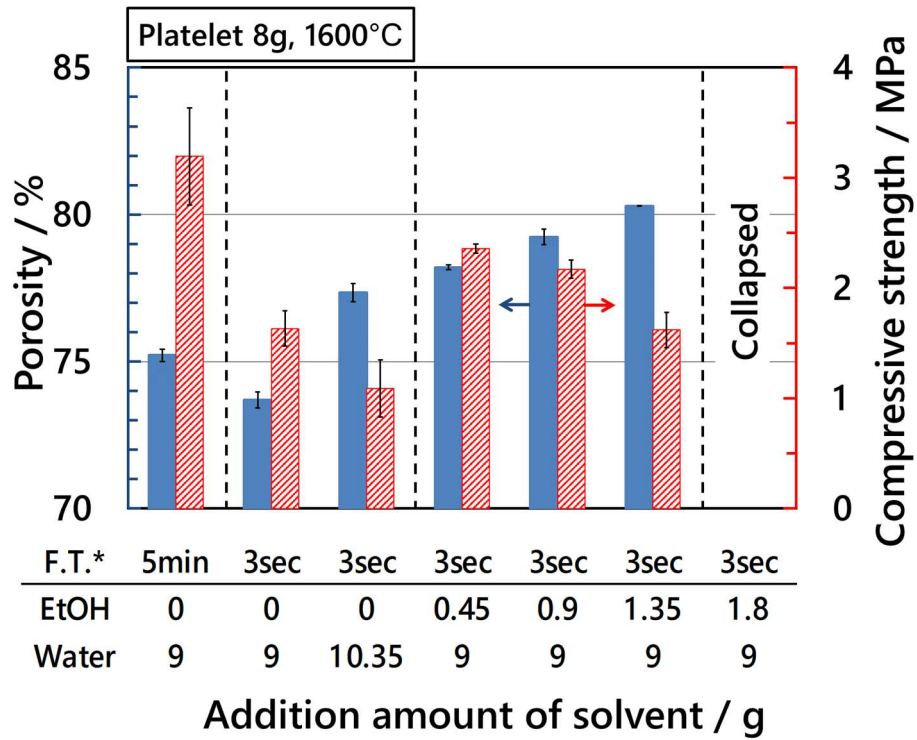


Fig.2-8 Porosity and compressive strength of porous alumina bodies made with 8 g of alumina platelets and 0-1.8 g ethanol with heating at 1600°C for 2 h.

* Freezing Time: Time when the sample was immersed in liquid nitrogen.



Fig.2-9 Photograph of porous alumina bodies with added 2.7 g ethanol, immediately after rapid freezing process for 5 min and removing the cylindrical mold.

ところで、エタノールによる粗大氷結晶の成長抑制メカニズムについては次のように推測している。

まず、エタノール水溶液はエタノール濃度が高くなるにつれて凝固点が低くなる。例えばエタノール 10, 20, 30 mass% 水溶液の凝固点はそれぞれ約 -4.6, -11.2, -20.9°C であり、エタノール自体の凝固点は -114.5°C である。²⁴⁾ 図 2-6 に示したように、一般に氷結晶はより低温で形成されるほど核生成頻度が増加して微細になり、高温で形成されると結晶成長速度が増加して粗大になる。また、本試験ではスラリーを凍結するため、氷結晶核生成の起点は無数に存在すると思われる。さらに、エタノール (C₂H₅OH) は親水性の水酸基 (-OH) と、疎水性のエチル基 (-C₂H₅) から構成されるが、エタノール水溶液中ではエチル基同士が結合することから、水分子とエタノール分子の結合は生じにくい。^{25,26)} ここで、スラリーを冷却すると順次氷結晶核が生成されるが、この際に不純物であるエタノールは氷の外に排出される。そのため、発生した氷結晶の周囲はより高濃度かつ凝固点の低いエタノール水溶液に囲まれることになる。結果として氷結晶の成長速度は低下し、かつ氷結晶間にエタノールを挟むために氷結晶同士の結合が生じず、個々の氷結晶サイズが小さいままだったと考えられる。

2-3-3 作製方法の異なるアルミナ多孔体の微構造と物性比較

2-3-3-1 微細組織観察

凍結乾燥を用いたアルミナ多孔体作製に関する多くの研究は、氷の樹枝状結晶成長を利用したハニカム構造の形成を特徴としている。^{16-19,27-31)} 凍結乾燥時に多孔質体がカードハウス構造となるか、ハニカム構造となるかは、凍結中の冷却速度と冷却方向によって決定される。図 2-3 で示したように、エタノールや急速凍結によって等方的に凍結した場合はカードハウス構造を形成するが、鑄込み型を断熱した上で -20°C の冷凍庫で試料の下面からゆっくりと凍結するとハニカム構造を形成する。図 2-10 に Base 配合試料のカードハウス構造およびハニカム構造多孔体の SEM 像を示す。ここで図 2-10(a)は、カードハウス構造を有する円柱形試料の上面図であり、(b)は同試料の側面図である。同様に、図 2-10(c)および(d)は、ハニカム多孔体の上面図および側面図を示す。図 2-10(a),(b)は、カードハウス構造が観察方向によって変化しない等方的な構造であることを明らかにしている。

これは、スラリー中の板状粒子のランダムな配置が急速な凍結によって固定され、凍結乾燥処理による溶媒除去後もゼラチン膜によって個々の板状粒子の相対位置が保持されたことで形成された。

他方、図 2-10(d)に示すハニカム構造多孔体では、垂直方向に沿って細長い細孔が形成されていることがわかる。幅 10 ~ 20 μm のこれらの穴は、サンプル底部からの徐冷時に生成される板状の氷結晶によって形成される。この連続的な板状気孔とラメラ壁は複数層が平行に生成され、それらは巨視的には垂直に整列している。一方水平方向においては図 2-10(c)で分かるように、数層の平行板状気孔からなるユニットがランダム或いは枝分かれするように様々な方位で組み合わさって存在していることが分かる。ここで、ハニカム構造多孔体試料と、図 2-7(b)で示したエタノール未添加試料との最大の違いは、生成された気孔のサイズである。ハニカム構造多孔体の場合、エタノールによって粗大樹枝状氷結晶の成長が抑制されたため、板状気孔のサイズが小さく一定であり、かつ試料全体で均質に存在している。そのため、エタノール未添加試料のように組織や機械強度に不均質性が無く、安定した多孔体となる。

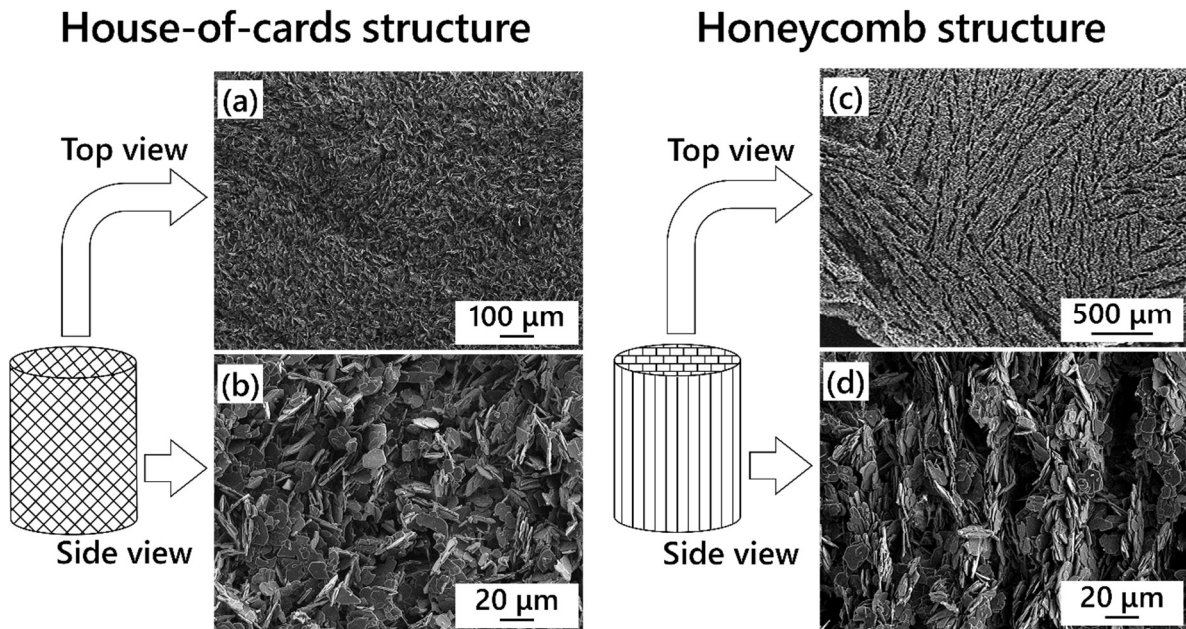


Fig.2-10 SEM photographs of porous alumina bodies made with 8 g of alumina platelets and 1.35 g ethanol, (a) (b) house of cards structure sample and (c) (d) honeycomb structure sample.

2-3-3-2 アルミナ多孔体の気孔率と圧縮強度

図 2-11 に作製方法の異なるアルミナ多孔体の気孔率と圧縮強度の関係を示す。比較試料として、Base 配合の他、3a ~ 3d 配合、イースト菌を造孔材として作製した試料を用いた。また、Base 配合に関してはハニカム構造多孔体も作製し、図 2-10 で示した垂直方向と平行方向について圧縮強度の測定を行った。試料の焼成温度は 1400, 1500, 1600°C とし、図中では青, 緑, 赤のマーカーで示している。凍結乾燥法で作製したカードハウス構造多孔体と比較すると、スラリー中の固相比率 (アルミナ板状粒子) 減少にともない気孔率が増加し、圧縮強度が低下する傾向が見られる。また焼成温度が高いほど粒子同士の焼結が進むため、気孔率の低下と圧縮強度の増加が生じる。しかしながら、固相比率は気孔率増加へ、焼成温度は圧縮強度増加への寄与率がより大きいため、低固相比率かつ高焼成温度の条件において、より高気孔率かつ高圧縮強度のアルミナ多孔体が作製可能とみられる。

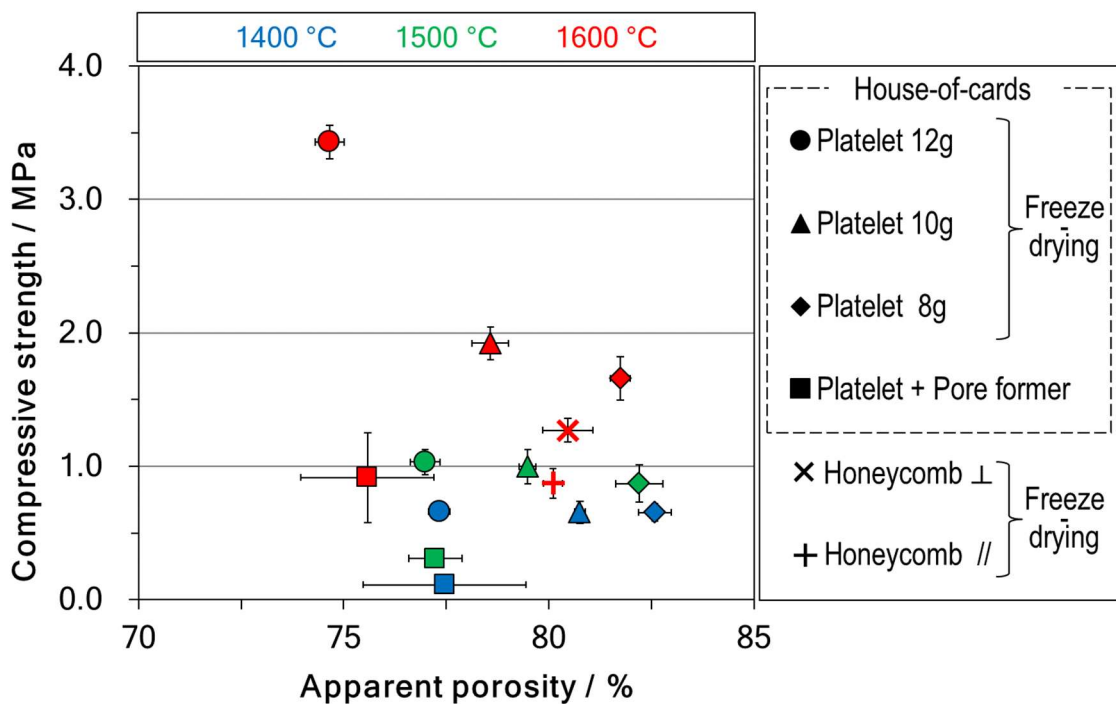


Fig.2-11 Relationship between porosity and compressive strength of porous alumina bodies.

一方、ハニカム構造多孔体に着目すると、気孔率が約 80%であり、圧縮強度については水平方向よりも垂直方向の方が高く 1.3 MPa であった。方位による圧縮強度の差はハニカム構造自体の異方性によるものであるが、本試験では同じ Base 配合スラリーと 1600°C の焼成条件で製造されたカードハウス多孔体よりも低い圧縮強度であった。一般にハニカム構造は垂直方向に高い圧縮強度を示す構造として知られており、板状粒子を用いたハニカム多孔体を評価した類似の研究ではより高い圧縮強度の試料も報告されている。¹⁶⁻¹⁸⁾ この原因として、本試験における凍結条件の制御が不十分であり、氷の樹枝状成長によって垂直方向以外の斜め方向に多くの柱状細孔が形成されたことが考えられる。しかしながら、仮に垂直方向の圧縮強度がカードハウス構造多孔体より強くなったとしても、ハニカム構造は必然的に横方向(斜め方向)に弱いため、耐火骨材などあらゆる方向に力が加わる材料としては適していない。

最後にイースト菌を用いた造孔材焼失法による多孔体について、同じカードハウス構造を有する凍結乾燥多孔体と比較した。1600°C で焼成し、イースト菌が焼失した多孔体は、気孔率 75.6%、圧縮強度 0.9 MPa であったのに対し、同じ焼成温度と比較的近い気孔率 74.7%を示した凍結乾燥多孔体の圧縮強度は 3.4 MPa と約 4 倍であった。このため凍結乾燥法を用いることで、造孔材焼失法に比べて高い機械強度を有する多孔体の作製が可能と言える。

ここで、耐火断熱骨材としての利用を考慮した場合、アルミナ多孔体の圧縮強度は最低 1 MPa、望ましくは 2 MPa 以上が必要である。また、多孔体作製時の加熱温度が低いと耐火物として使用時の熱負荷で再加熱収縮が生じることから、より高温での焼成が望ましい。以上の理由から、本章で検討した中で最適な試料作製条件は、板状粒子 8 g を使用した Base 配合スラリーを液体窒素 5 min 間浸漬することで急速凍結し、真空乾燥後に 1600°C で焼成したものである。このアルミナ多孔体の気孔率は 81.7%、圧縮強度は 1.7 MPa を示した。

2-3-3-3 アルミナ多孔体の気孔率と室温熱伝導率

図 2-12 に作製方法の異なるアルミナ多孔体の気孔率と室温における熱伝導率の関係を示す。評価試料は図 2-11 と同様である。凍結乾燥法で作製したカードハウス構造多孔体のみで比較すると、固相比率および焼成温度の増加に伴い気孔率が低下し、熱伝導率が増加する傾向が確認された。また、固相比率は気孔率増加へ、焼成温度は熱伝導率増加への寄与率がより大きいことも図 2-11 と類似している。ここで、Base 配合試料の室温熱伝導率は $0.94 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。この値は断熱材料としては高く、断熱性能が不十分であるように見えるが、アルミナの固体熱伝導率は温度上昇と共に急激に減少するため、 1000°C 以上の高温環境では十分に実用レベルの断熱性を示すと推測される。カードハウス構造アルミナ多孔体の熱間熱伝導率については、第四章にて詳しく述べる。

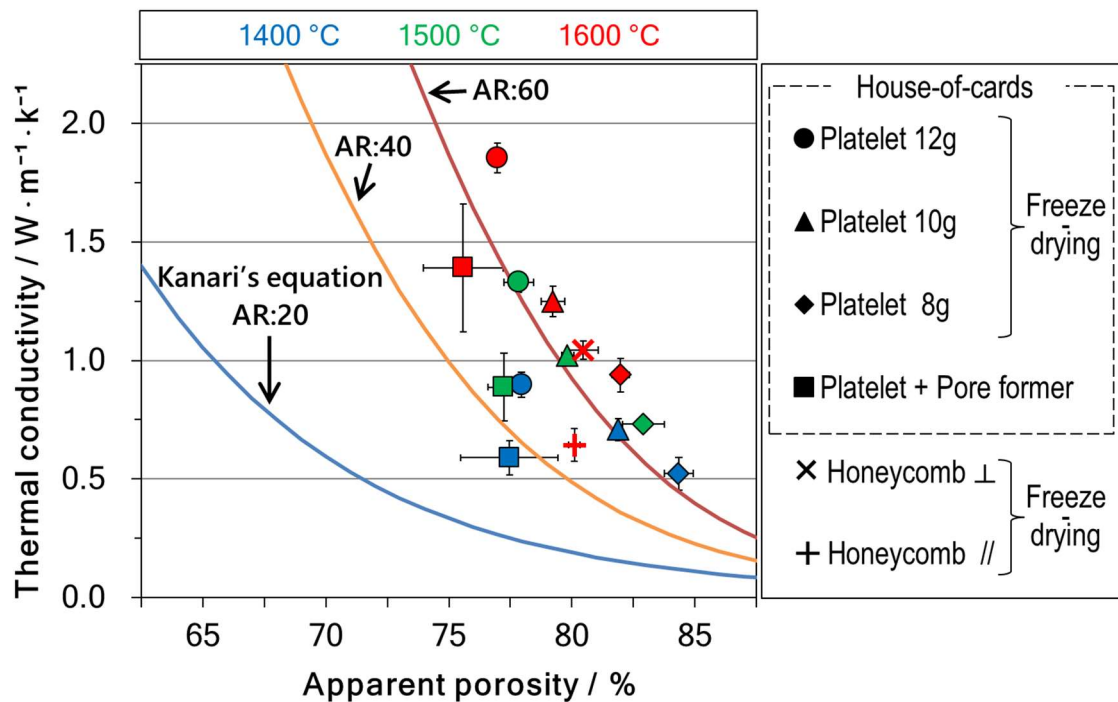


Fig.2-12 Relationship between the porosity and the room-temperature thermal conductivity of porous alumina bodies.

一般に熱の伝達方法は大きく分けて固体熱伝導、対流熱伝導、放射熱伝導の 3 種類があるが、室温における対流および放射熱伝達の影響は非常に小さく無視できるため、固体熱伝導のみを考慮すればよい。さらに、本章で作製した全ての試料は同じアルミナ板状粒子を原料としているため、室温の熱伝導率に影響するパラメータは、気孔率(固相比率)、アルミナ板状粒子間の接点数、および接触面積(ネック厚み)になると予想される。当然、気孔率が高いほど熱伝導率は低くなる。また、スラリー中の板状粒子の量が増加すると粒子間の接点数も増加し、より熱伝導率に影響する。さらに、焼成温度を上げることで粒子間の焼結が促進され、接触面積が大きくなるために熱伝導率が増加する。多孔質材料の熱伝導率に関しては、これまで様々な理論式が研究・報告されている。³³⁻⁴²⁾ 本研究で用いた原料粒子は高アスペクト比(AR)のアルミナ板状粒子であるため、粒子の異方性について考慮する必要がある。Kanari の式は任意の粒子形状に対応するために Bruggeman 式を一般化したもので、次のように表される：⁴⁰⁻⁴²⁾

$$1 - V_f = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2-1)$$

ここで V_f は、多孔体中のアルミナの体積分率であり、 λ_c 、 λ_f および λ_m はそれぞれアルミナ多孔体、緻密なアルミナと空気(細孔)の熱伝導率である。本研究において、緻密なアルミナと空気の熱伝導率は $\lambda_f = 38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ および $\lambda_m = 0.025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と仮定した。また、 n は Hamilton と Crosser によって提案された粒子の形状因子であり、粒子の球形度 Ψ を用いて式(2-2)のように表される：

$$n = \frac{3}{\Psi} \quad (2-2)$$

ここで Ψ は原料粒子と等しい体積を有する球の表面積を、実際の粒子表面積で割った値である。

図 2-12 中の曲線は、Kanari 式に基づき板状粒子の $AR = 20, 40, 60$ とした場合における理論熱伝導率の値を示す。凍結乾燥法を用いて作製したカードハウス構造アルミナ多孔体の熱伝導率は、 $AR = 60$ の条件における Kanari 式計算値に近い値を示した。本研究において使用したアルミナ板状粒子の平均 AR は 33 であるが、図 2-2 で示したように粒子サイズはばらつきが大きく、直径 $\geq 20 \mu\text{m}$ ($AR \geq 60$) の粒子も多数存在している。カードハウス構造においては、これらの比較的

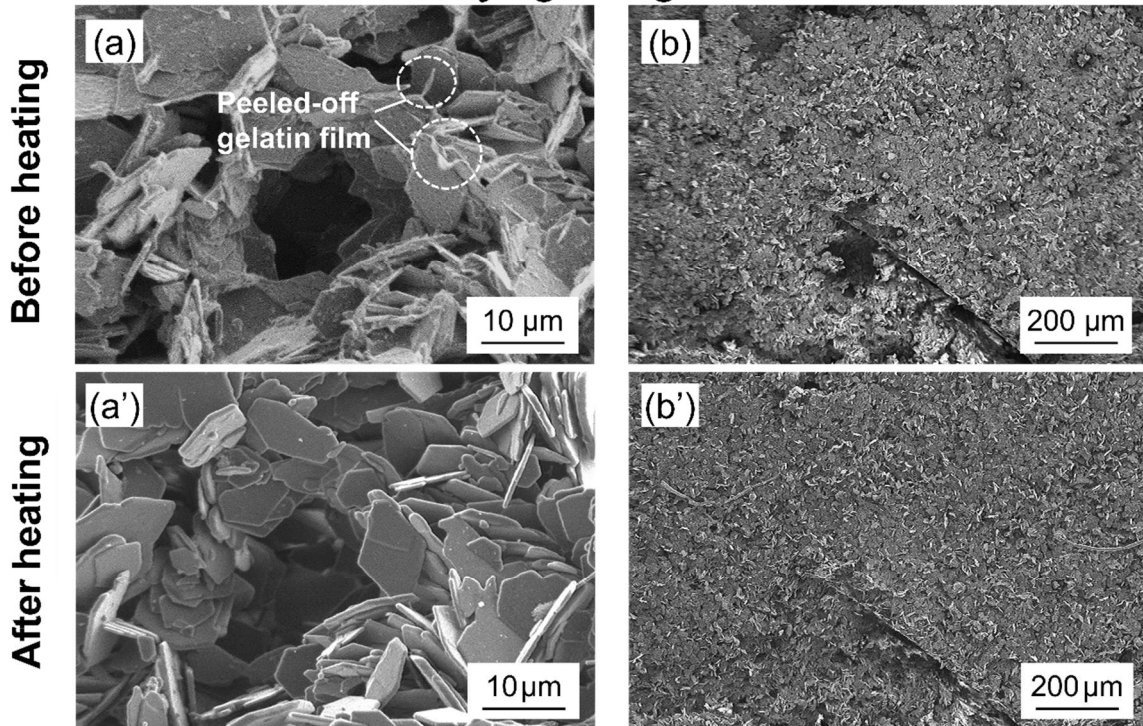
大きな板状粒子が中心となって骨格形成されるため、比較的大きな AR 条件の Kanari 式によって近似されたと考えた。しかし、これらの基本的な関係は、凍結乾燥法を用いたカードハウス構造多孔体間では成り立つが、異なる試料作製方法を用いた場合では成り立たない。

例えばハニカム多孔体の水平方向の熱伝導率は、その構造上、熱伝達経路が垂直方向よりも水平方向に長いために低下する。³²⁾ したがって、ハニカム多孔体は、カードハウス多孔体よりもバルク断熱材としては優れている可能性がある。しかし、ハニカム構造を効果的に利用するためには、柱状細孔が温度勾配に平行に配置した大きなブロックまたはボードを製造しなければならないため、製造コストと大量生産の観点で問題が生じる。カードハウス多孔体の場合、断熱耐火骨材としての使用を前提とするため、必要とされる粒子サイズは最大でも約 5 mm である。試料が比較的小さい粒子でもよいということは、急速凍結工程もより短時間で処理できることを意味するため、大量生産に有利だといえる。

ところで、これまでの結果からは、造孔材焼失法による多孔体の圧縮強度および熱伝導率が凍結乾燥多孔体と比較して小さくなったことについて説明できない。そこで、製造方法がカードハウス多孔体の物性に与える影響の原因を明らかにするため、凍結乾燥法または造孔材焼失法で製造したアルミナ多孔体の焼成前後の微細構造を調べた。

図 2-13 に、凍結乾燥法および造孔材焼失法で作製したアルミナ多孔体の SEM 像を示す。この図では加熱に伴う粒子構造の変化について確認するため、1400°C 焼成前後の試料上の同位置で撮影した。図 2-13 中の各 SEM 像において、アルファベットは位置を示し、「'」は加熱後であることを意味する。また、(a),(b),(a'),(b') は凍結乾燥法で作製した Base 配合試料であり、(c),(d),(c'),(d') は造孔材焼失法で作製した試料である。なお、図 2-13(b),(b'),(d),(d') 中にみられる直線状亀裂は試料作製後に目印として付けたものであり、試料作製工程において発生した亀裂や欠陥ではない。

Freeze-drying with gelatin-sol



Heating with pore former

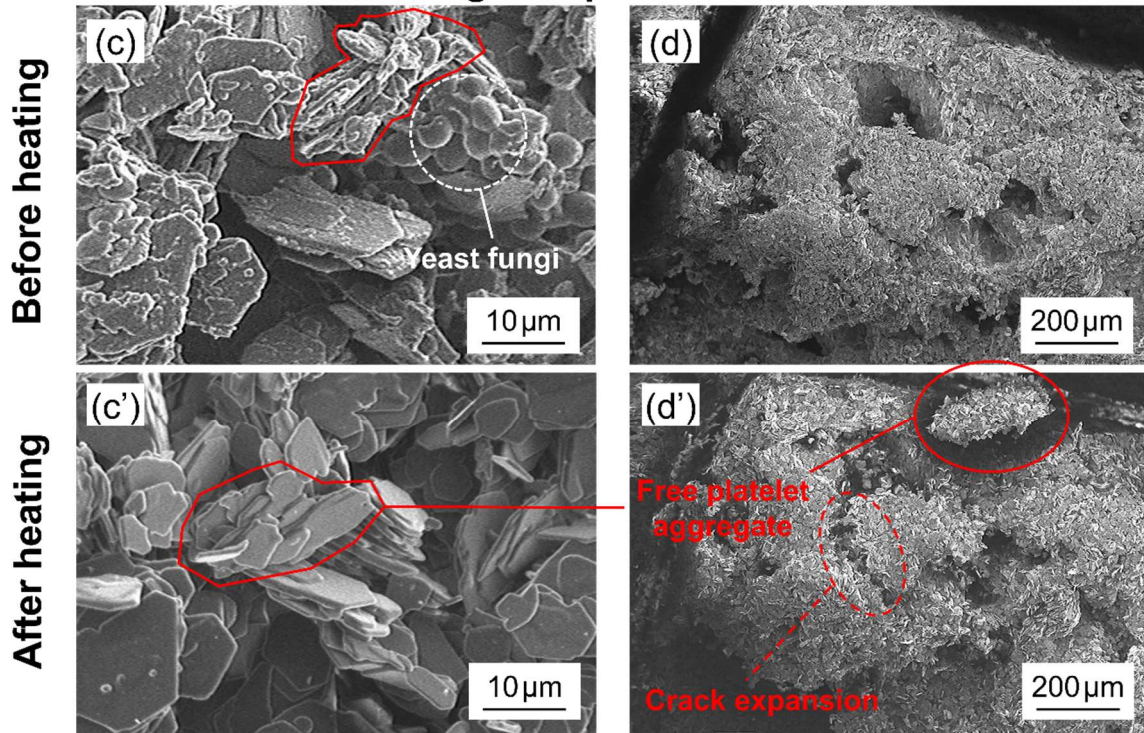


Fig.2-13 SEM micrographs taken at the same position house-of-cards structure alumina porous body before and after heating at 1400°C, (a) (a') (b) (b') used freeze-drying method and (c) (c') (d) (d') used yeast fungi as a pore former.

図 2-13(a) では図 2-5 同様に、凍結乾燥後において板状粒子がゼラチン膜で覆われていることが確認できる。図 2-13(a') では、板状粒子上のゼラチン膜のみが焼失し、板状粒子同士の相対位置はほとんど変化していないことが分かる。図 2-13(b) および (b') はより広範囲の画像だが、加熱前後で目立った変化は確認されない。そのため、凍結乾燥法で作製したカードハウス構造は加熱後も保持された。

一方、図 2-13(c),(c') および (d),(d') で示した造孔材焼失法試料の場合、加熱前後で組織構造に変化が確認された。例えば、図 2-13(c) 中に赤実線で囲んだ板状粒子の凝集体ユニットは、焼成後の図 2-13(c') ではユニットごと画像の中央付近に移動している。これは造孔材であるイースト菌の焼失が影響している。図 2-13(c) 中に白点線で示したように、イースト菌は直径 2~4 μm の球形粒子であり、かつイースト菌同士が凝集している場合も多い。そのため、図 2-13(c),(c') において赤実線で囲んだ板状粒子凝集体のように、周囲と造孔材を介してのみ接触しているようなユニットは、イースト菌が焼失すると周囲との接点を失い、宙に浮いた状態のフリーユニットになる。極端な場合では、図 2-13(d') において確認されるような数百 μm サイズの凝集体ユニットでさえ周囲組織と切り離されることがある。もちろん、これらのフリーユニットは支えが無くなった時点で移動し(主に自重による落下だと思われる)、加熱に伴い周囲の粒子と新たなネックボンドを形成する。しかしこの場合、フリーユニットと周囲組織とのボンド形成は接点が少なくかつ不均質になることが予想される。さらに図 2-13(d) より本章における造孔材焼失法の場合、高気孔率多孔体を得るために成形時の印加圧力が小さく、数十 μm レベルの大きな欠陥を内包していることも確認された。以上の結果より、造孔材焼失法の場合、成形時および焼成時の脱脂時において試料内部に欠陥が生成することから、機械強度が小さくなると考えられる。一方で、ゼラチンゾルと凍結乾燥法を用いることで気孔率 80% の多孔体でも不均質性の無い均質な組織が形成可能である。

図 2-14 は異なる条件で作製されたアルミナ多孔質体の焼成前後の収縮率を示す。カードハウス構造多孔体については垂直方向で測定を行った。1400 $^{\circ}\text{C}$ 焼成後のカードハウス構造多孔体の収縮率は、凍結乾燥多孔体が 1~2% であるのに対し、造孔材焼失法では約 5% もの大きな収縮を示した。これは造孔材であるイースト菌の焼失が大きな空隙を形成するのに対して、凍結乾燥に用いた

ゼラチン膜は数十 nm の厚みしか有さず、ほとんど空隙を形成しないためである。一方で、焼成温度の上昇に伴い板状粒子の焼結によって収縮率が増加するが、1600°C 焼成後は 7~10%程度といずれの試料でも近い値となった。凍結乾燥法で作製した試料の場合、組織が均質かつ連続的な粒子間接点を有するため、個々の粒子間における焼結収縮が総合されて全体の収縮となる。一方の造孔材を用いた試料の場合、組織にムラがあるため個々の粒子間収縮が試料全体の収縮と一致しない。例えば、図 2-13(d') 中において赤点線円で示したような亀裂の場合も、焼結収縮によって亀裂が拡大するため、試料全体としての収縮にはつながらない。同様にフリーユニットが焼結収縮した場合も、同ユニットと周囲組織の隙間が大きくなるだけである。最後に、ハニカム構造多孔体については構造の異方性から垂直方向の収縮が少なく、平行方向の収縮が大きい結果であった。これは板状粒子が垂直方向に配向しているため、単位長さあたりの粒子間接点数でみると垂直方向よりも平行方向の方が多いためである。

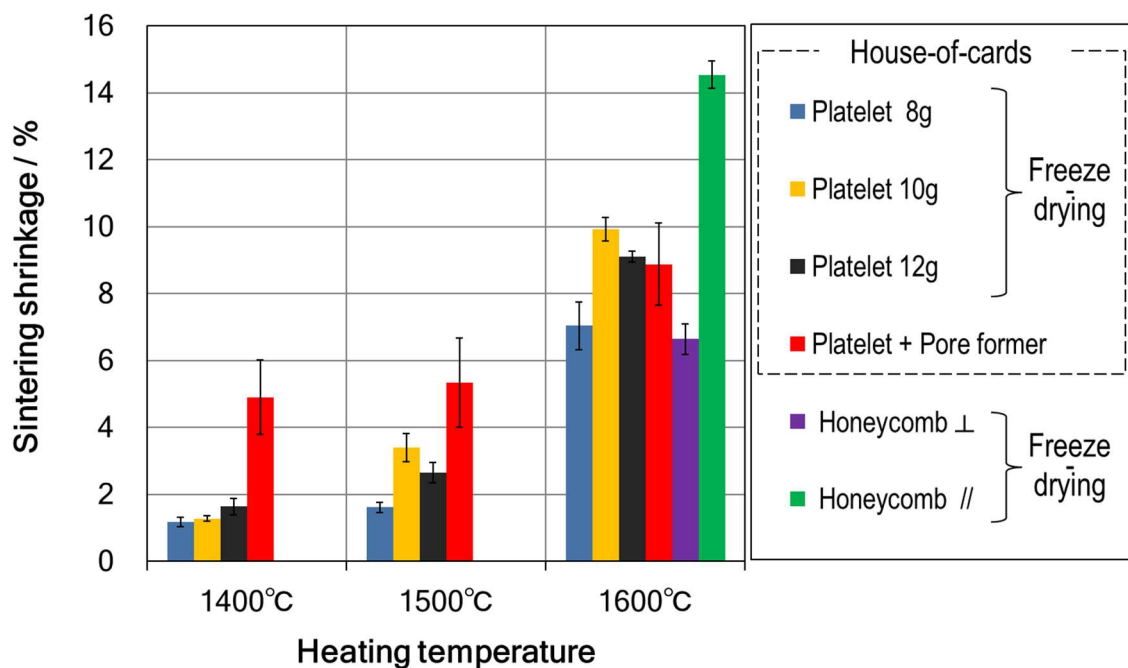


Fig.2-14 Shrinkage rate before and after heating of an alumina porous body prepared in different conditions.

図 2-15 に各多孔体試料の比表面積測定結果を示す。8 g の小板と 1400°C の焼成温度で作製したアルミナ多孔体の表面積は $1.05 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であり、最も大きかったが、出発原料と比較すると約 1/3 に減少した。いずれの試料でも、加熱温度の上昇と共に表面積は減少した。板状粒子添加量の異なる多孔体においても、加熱温度が同じ場合は似たような表面積を有していたことから、多孔体気孔率の影響は比較的小さいと思われる。また、カードハウス構造凍結乾燥多孔体と比較して、ハニカム多孔体や造孔材を用いた多孔体は比表面積が低い傾向が見られた。図 2-10(d) で確認されるように、ハニカム多孔体の場合、氷柱の成長に押しだされた板状粒子がラメラ壁を形成することから、板状粒子の方向が整列している。そのため、面同士が張り合わさるようにスタックして表面積が減少する。造孔材を用いた多孔体の場合、図 2-13(c')(d') で示したように全体としては異方性の無い組織であるが、図 2-15 の結果からハニカム構造以上の板状粒子のスタックが生じていると予想される。これは、造孔材を用いた場合は原料粉体に水を添加し、粘土状にして成形することから、より付着力の大きい面同士で凝集が生じたためだと予想される。

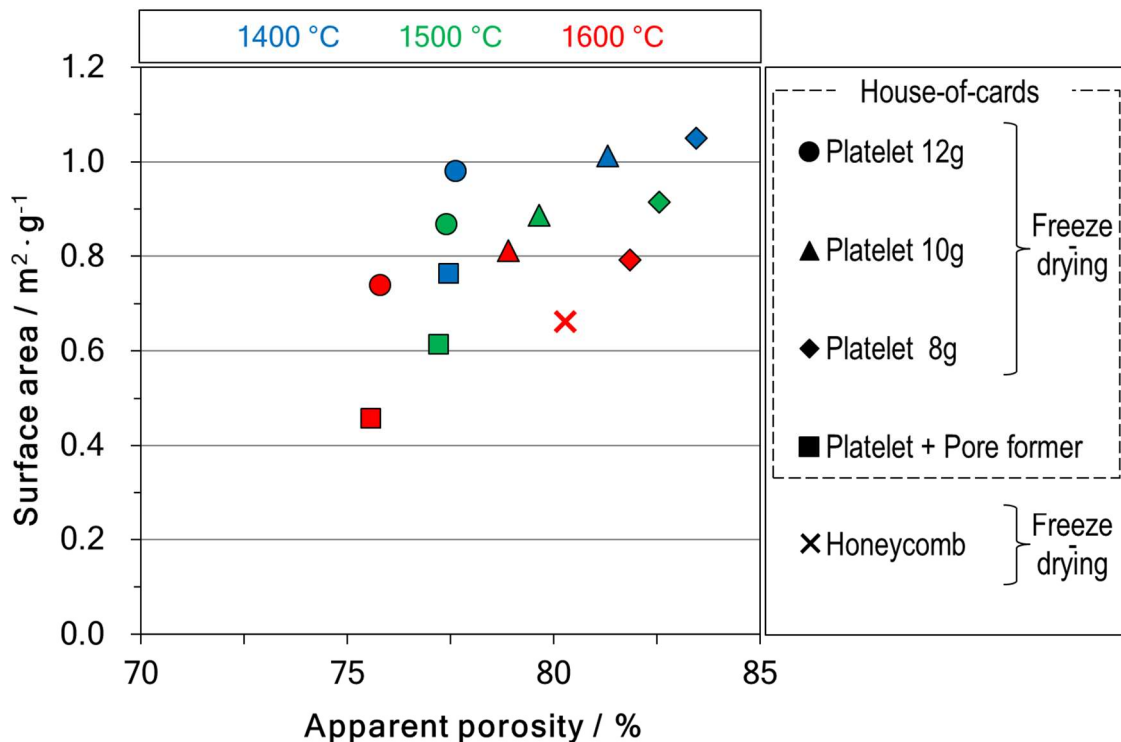


Fig.2-15 Relationship between the porosity and the specific surface area of porous alumina bodies.

図2-16に本章で用いた各試料作製方法における組織形成イメージ図を示す。凍結乾燥法の場合、個々のアルミナ板状粒子は原料スラリー中において無配向かつ均質に分散しており、急速凍結によって相対位置が固定されてカードハウス構造を形成する。また一定方向から徐々に凍結させた場合、氷結晶の成長によって冷却面に垂直な連続気孔とラメラ壁からなるハニカム構造が形成された。これら凍結乾燥処理によって形成された構造は板状粒子表面を覆うゼラチン膜によって凍結乾燥後も保持される。さらに、板状粒子間のゼラチン膜は数 nm から数十 nm の厚さしかないため、焼成によってゼラチン膜が焼失した後も粒子間に隙間ができず、そのまま焼結によるネックボンド形成が生じる。結果として凍結乾燥法を用いた場合、連続的かつ均質なネックボンドネットワークを有すると考えられた。対照的に、イースト菌を造孔材として使用した場合、板状粒子間の隙間をイースト菌が支持することでカードハウス構造が形成される。イースト菌焼失後の空隙は少なくとも数 μm と大きいため、板状粒子間の接点における連続性が失われる。もちろん、これらの隙間を埋めるために大きな収縮が生じるが、不連続性をすべて解消することはない。要約すると、ゼラチンゾルと凍結乾燥法を用いて作製したアルミナ多孔体は、組織が均質で粒子ネットワークが連続しているため、比較的高い機械強度と室温熱伝導率を示した。一方、造孔材焼失法の場合、造孔材の焼失に伴う空隙で多くのフリーユニットが形成されることで、部分的に粒子ネットワークが不連続となり、機械強度および室温熱伝導率の低下につながった。

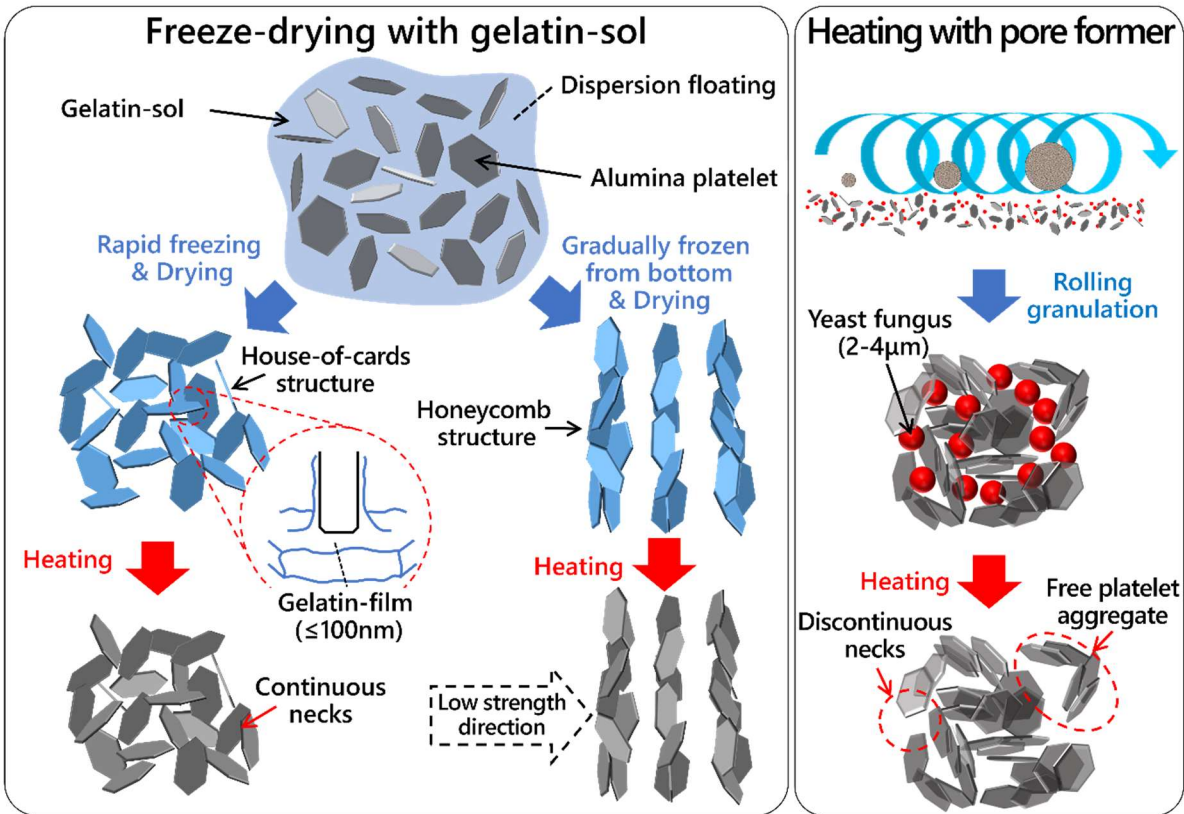


Fig.2-16 Schematic diagram of the strengthening mechanism of a porous alumina body made using the freeze-drying method, compared to that of a body formed using yeast fungi as a pore former.

2-4 結言

断熱耐火物としての利用を目的に、種々の試料作製方法および作製条件から、より高気孔率かつ高機械強度のアルミナ多孔体の作製を試みた。板状アルミナ粒子、ゼラチンゾルおよびエタノールを添加したスラリーを液体窒素で急速凍結し、真空乾燥する凍結乾燥法により、均質かつ欠陥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た。凍結乾燥法において、ゼラチンゾルは乾燥後の多孔質構造の保持を可能とし、エタノールや急速凍結処理は粗大氷結晶生成に起因する組織欠陥を抑制する効果を示した。凍結乾燥法で作製したカードハウス構造多孔体はハニカム構造多孔体と異なり、試料の機械強度に異方性を持たないため、あらゆる方向から負荷が加わる耐火骨材用途に適している。また、同じカードハウス構造多孔体でも、造孔材焼失法で作製した場合は試料内部に多数の欠陥を生じ、機械強度の低下を招くことが分かった。アルミナ板状粒子 8 g、ゼラチン 0.2 g、蒸留水 9 g、エタノール 1.35 g を混合したスラリーを凍結乾燥し、1600°C で焼成したカードハウス構造多孔体試料の気孔率、圧縮強度および室温熱伝導率は、それぞれ 81.7%、1.7 MPa、0.94 W·m⁻¹·K⁻¹ であり、耐火断熱骨材としての利用が期待できる。

第二章の参考文献

- 1) P. Gehre, A. Schmidt, S. Dudczig et al., *Adv. Eng. Mater.*, 19 (2017) 1700170.
- 2) C. Matsunaga, M. Fukushima, H. Hyuga et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (2017) 5259–5264.
- 3) G. Mistura, L. Bruschi, W. Lee, *J. Low Temp. Phys.*, 185 (2016) 138–160.
- 4) Y. Jiang, Q. Kang, J. Zhang et al., *J. Power Sources*, 273 (2015) 554–560.
- 5) M. Fukushima, Y. Yoshizawa, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (2016) 2947–2953.
- 6) R. Salomão, V.L. Ferreira, I.R. Oliveira et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (2016) 4225–4235.
- 7) I.Z. Tiluga, V. Svinka, R. Svinka et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (2016) 1469–1477.
- 8) K.P. Furlan, R.M. Pasquarelli, T. Krekeler et al., *Ceram. Int.*, 43 (2017) 11260–11264.
- 9) B. Dong, G. Wang, B. Yuan et al., *J. Porous Mater.*, 24 (2017) 805–811.
- 10) D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda et al., *Ceram. Int.*, 44 (2018) 3678–3683.
- 11) S. Vijayan, P. Wilson, K. Prabhakaran, *J. Asian Ceram. Soc.*, 4 (2016) 344–350.
- 12) S. Honda, S. Hashimoto, S. Yase et al., *Ceram. Int.*, 42 (2016) 13882–13887.
- 13) S. Hashimoto, S. Horita, Y. Ito et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 635–639.
- 14) S. Hashimoto, S. Honda, T. Hiramatsu et al., *Ceram. Int.*, 39 (2013) 2077–2081.
- 15) S. Honda, S. Hashimoto, Y. Ito et al., *Ceram. Int.*, 39 (2013) 1265–1270.
- 16) P.M. Hunger, A.E. Donius, U.G.K. Wegst, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 19 (2013) 87–93.
- 17) M.B. Frank, S.H. Siu, K. Karandikara et al., *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 76 (2017) 153–163.
- 18) F. Bouville, E. Maire, S. Deville, *J. Mater. Res.*, 29 (2014) 175–181.
- 19) D. Ghosh, M. Banda, H. Kang et al., *Scr. Mater.*, 125 (2016) 29–33.
- 20) B.J. Gonçalves, A.M.T. Lago, A.A. Machado et al., *J. Food Eng.*, 221 (2018) 77–87.
- 21) G. Vigier, R. Vassoille, *Cryobiology*, 24 (1987) 345–354.
- 22) S.W. Sofie, F. Dogan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 1459–1464.
- 23) Z. Zia, P.L. Davies, 27 (2002) 101–106.

- 24) B.Y. Okamoto, R.H. Wood, P.T. Thompson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F, 74 (1978) 1990–2007.
- 25) K. Egashira, N. Nishi, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 4054–4057.
- 26) Y.M. Zelenin, J. Struct. Chem., 44 (2003) 130–136.
- 27) Y. Tang, M. Mao, S. Qiu et al., Ceram. Int., 44 (2018) 1187–1192.
- 28) M. Fukushima, Y. Yoshizawa, T. Ohji, Adv. Eng. Mater., 16 (2014) 607–620.
- 29) S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran, J. Eur. Ceram. Soc., 34 (2014) 4347–4354.
- 30) S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran, J. Asian Ceram. Soc., 3 (2015) 279–286.
- 31) Z. Dou, Z. Yan, X. Rui et al., Ceram. Int., 38 (2012) 6063–6066.
- 32) T. Li, J. Song, X. Zhao et al., Sci. Adv., 4 (2018) eaar3724.
- 33) P.I.B.G.B. Pelissari, R.A. Angélico, V.R. Salvini et al., Ceram. Int., 43 (2017) 13356–13363.
- 34) T. Shimizu, K. Matsuura, H. Furue et al., J. Eur. Ceram. Soc., 33 (2013) 3429–3435.
- 35) L.R. Glicksman, Low density cellular plastics: Physical basis of behavior, (1994) 104–152.
- 36) D. Kunii, J. Jpn. Soc. Mech. Eng., 65 (1962) 1447–1453.
- 37) D.G. Ast, Phys. Rev. Lett., 33 (1974) 1042–1045.
- 38) S. Li, C.A. Wang, J. Zhou, Ceram. Int., 39 (2013) 8833–8839.
- 39) D.S. Smith, A. Alzina, J. Bourret et al., J. Mater. Res., 23 (2013) 2260–2272.
- 40) A. Vadakkepatt, B. Trembacki, S.R. Mathur et al., J. Electrochem. Soc., 163 (2016) 119–130.
- 41) R.E. Meridith, C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 286–290.
- 42) M. Inoue, T. Sugimura, M. Yamashita et al., J. Electron. Mater., 34 (2005) 1586–1590.
- 43) R.L. Hamilton, O.K. Crosser, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1 (1962) 187–191.

第三章 高温蒸発法によるアルミナ多孔体の作製

3-1 諸言

第二章において、板状アルミナ粒子とゼラチンゾル、エタノールを混合したスラリーを凍結乾燥処理することで固定化し、板状アルミナ粒子のカードハウス構造から成る高気孔率かつ高機械強度のアルミナ多孔体を作製することに成功した。しかし、試験に用いた市販の板状アルミナ粒子は単価約 ¥20,000 / kg (2019 年現在)と非常に高価であった。本研究室でも過去に熔融塩法による板状アルミナ粒子の合成を検討したが、¹⁾ 基本的に熔融塩法や水熱合成法を用いた板状アルミナ粒子合成においては、液相中での溶解-析出反応によって粒子を異方成長させるためには、連続式でないバッチ式での製造方法とならざるを得ない。²⁻⁸⁾ さらに熔融塩(フラックス)や鉱化剤を用いた場合は、合成後に得られた結晶粒子から、それらを洗浄して除去することが必要である。このように、既存の生産方法を用いたアルミナ板状粒子は高額になりやすく、とても工業的に耐火物用原料として使用できるものではない。

以上のような現状を踏まえ、高価な板状粒子ではなく、産業利用を目指した低価格の原料を用い、単に焼成過程のみで多孔質組織が自己形成される方法を考案し、「高温蒸発法」と名付けた。高温蒸発法とは、主原料となるアルミナもしくは水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物塩に、不純物を添加して焼成することで、試料全体の自己多孔組織化を促す方法である。これまで、高温加熱処理過程で不純物が蒸発除去されることは経験的にも確認されていたが、原料に不純物を意図的に入れ、その不純物を意図的に焼き切る、すなわち蒸発によって除去することを工程に組み込んだ研究はない。そこで本章以降は、アルミナ多孔体の新規合成方法である高温蒸発法と、それを用いて作製したアルミナ多孔体について述べる。図 3-1 に高温蒸発法による自己多孔組織化のイメージ図を示す。

高温蒸発法の特徴は、前述したように不純物であるフラックス剤を添加することで、加熱中強制的に液相を導入することにある。このフラックス液相とアルミニウム化合物塩原料間で、熔融塩法で生じるような溶解-析出反応によりアルミナ粒子の異方粒成長を促進し、板状粒子が得られることを期待した。

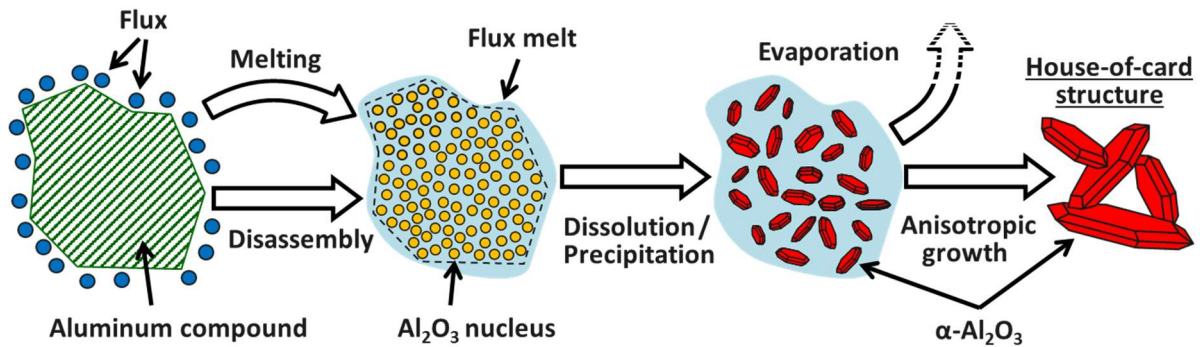


Fig.3-1 Image of self-formation of porous alumina in high-temperature evaporation method.

一方で、添加したフラックス剤は不純物であるため、高純度のアルミナ多孔体を得るには最終的にフラックスを除去する必要がある。本方法では、このフラックス除去の方法として、高温で蒸発により消失させる方法を試みる。それゆえフラックスの特性として、比較的低温で熔融し液相を形成すること、フラックス液相がアルミナ粒子の異方成長が生じる比較的高温まで残留すること、フラックス液相が最終的に加熱によって蒸発除去可能なことが必要である。本章では、上記理由からフラックス剤の候補としてホウ酸($B(OH)_3$)と炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)を考えた。なぜなら、ホウ酸は $200^\circ C$ 以下の低温で分解して酸化ホウ素(B_2O_3 ; 融点 $470^\circ C$)となるため低温から融液を生成すると考えられ、また炭酸ナトリウムも融点 $851^\circ C$ であるため、 $1000^\circ C$ 以下の中温域において十分な融液を形成するとみられたためである。⁹⁻¹¹⁾ これらの融液は混ざり合って B-Na-O 系ガラス融液を形成し、さらにアルミナの一部も熔融して B-Na-Al-O 系ガラス融液になると考えられ、アルミナの板状粒子析出に貢献すると予想された。また、いずれの成分も $1500\sim 1600^\circ C$ の高温焼成時には蒸発し、最終的には純粋なアルミナのみが得られると考えられた。図 3-2 ~ 3-5 に Al_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O 系、 B_2O_3 - Na_2O 系、 Al_2O_3 - B_2O_3 系、 Al_2O_3 - Na_2O 系相図をそれぞれ示す。^{9,12-15)} ところで、アルミナの出発原料にはアルミニウム化合物塩を用いる。このアルミニウム化合物塩の単価は、純度や粒度にもよるがおよそ $\text{¥}100\sim 500/\text{kg}$ (2019 年現在)であり、加熱による重量減少や、フラックス剤および造孔材等の添加材料価格を考慮しても原料コストを低く抑えられる。また、原料を混ぜて焼くだけというシンプルな製造工程は、製造コストの削減にも寄与する。そのため、高温蒸発法を用いることで、耐火物用原料として利用可能な価格帯で、純度の高いアルミナ多孔体を作製できると考えた。そこで本試験では、

各種アルミナ原料にホウ酸と炭酸ナトリウムの混合物である B-Na-O 系フラックスを加えて加熱した場合の粒子形状変化と結晶相変化を調べた。特に有用だと注目された水酸化アルミニウム (ギブサイト、 $\text{Al}(\text{OH})_3$) について、アルミナ多孔体としての最適な作製条件を検討した。

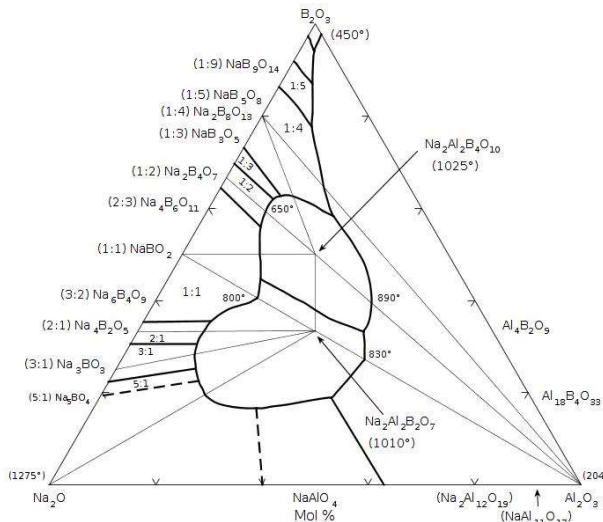


Fig.3-2 Phase diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system.^{12,13)}

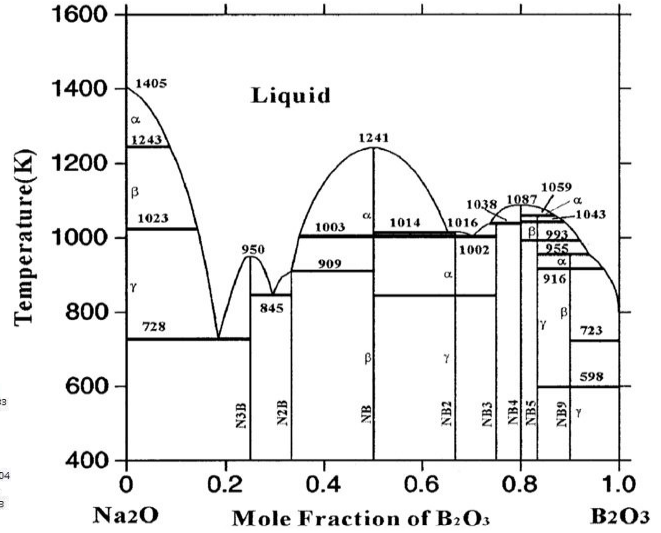


Fig.3-3 Phase diagram of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system.⁹⁾

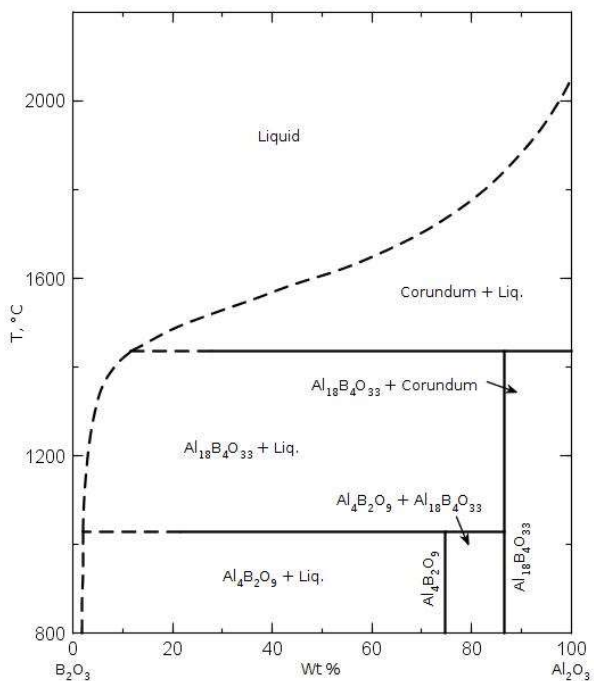


Fig.3-4 Phase diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system.¹⁴⁾

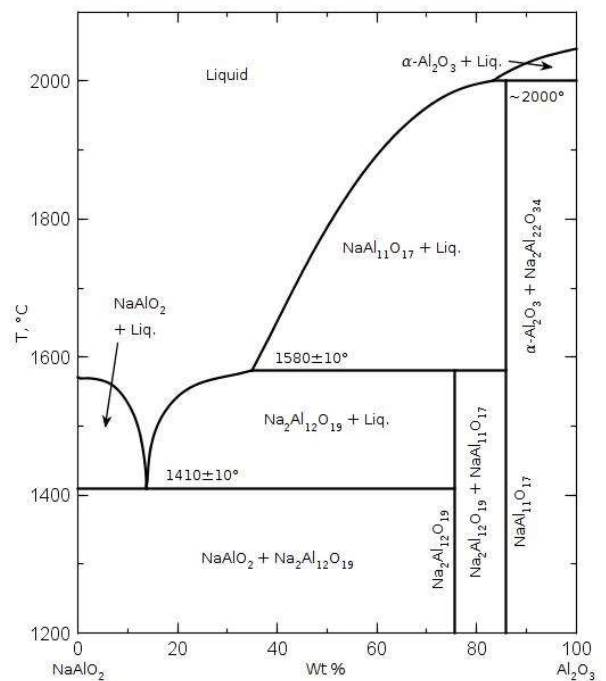


Fig.3-5 Phase diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaAlO}_2$ system.¹⁵⁾

3-2 実験方法

3-2-1 使用原料

本章で使用した主な原材料を以下に記す。

・酸化アルミニウム / Al_2O_3

焼結アルミナ : 伊藤忠セラテック(株)、A-S、粒度: -325 mesh (-45 μm)

仮焼アルミナ : 日本軽金属(株)、SAN12、平均粒子直径: 115 μm

仮焼アルミナ : 日本軽金属(株)、SA43A、平均粒子直径: 3.2 μm

・水酸化アルミニウム

ギブサイト / $\text{Al}(\text{OH})_3$: 日本軽金属(株)、SB93、平均粒子直径: 100 μm

ベーマイト / AlOOH : (株)シンコーフレックス、格外品

・他アルミニウム化合物塩

硝酸アルミニウム / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 富士フィルム和光純薬(株)、和光 1 級

硫酸アルミニウム / $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 富士フィルム和光純薬(株)、Practical Grade

りん酸アルミニウム / AlPO_4 : キシダ化学(株)、化学用

フッ化アルミニウム / AlF_3 : 森田化学工業(株)

アルミニウム / Al : 富士フィルム和光純薬(株)、粒度: 53 ~ 150 μm

・フラックス

ホウ酸 / B_2O_3 : 共立マテリアル(株)

炭酸ナトリウム / Na_2CO_3 : (株)トクヤマ、工業用ライト灰

・その他

鱗状黒鉛 / Flake graphite : 中国産、耐火物グレード、固定炭素量(F.C.): 98%、
粒度: -100 mesh (-75 μm)

3-2-2 試料作製手順

予備試験として、本フラックス剤($B(OH)_3 + Na_2CO_3$)を用いた高温蒸発法が各種アルミニウム化合物塩の粒子形状に及ぼす影響を調査した。アルミニウム化合物塩の1種類と、フラックスを添加した粉末をアルミナボードに乗せて電気炉、大気雰囲気、 $1700^\circ C \times 1h$ 焼成を行った。フラックスとして各アルミニウム化合物塩に対して外掛けでホウ酸 10 mass%、炭酸ナトリウム 4.3 mass%を添加し、十分に攪拌混合した。この場合のホウ酸と炭酸ナトリウムの添加比率は、B:Na の原子量比率が 2:1 となるようにした。

次に、得られる多孔体の特性を評価するために、円柱形多孔体試料の作製を行った。表 3-1 に本章で作製した試料の原料配合を示す。フラックス未添加の配合を N、フラックスを添加した配合を Bx とした。x はホウ酸の添加量(mass%)である。炭酸ナトリウムの添加量 y については予備試験同様、ホウ酸添加量の 0.43 倍とした。主原料であるギブサイトやフラックスの他、造孔材および固体潤滑材として鱗状黒鉛を使用した。全ての粉末原料に蒸留水を加えて均一になるまで十分に手混練し、円柱状の金型を用いて成形圧力 100 MPa で一軸加圧成形した。作製した円柱状試料 ($\phi 25 \times 50$ mm) を $110^\circ C$ の乾燥機で 12h 以上乾燥した後、電気炉、大気雰囲気、 $1700^\circ C$ で 1h 焼成を行った。昇温速度は $100^\circ C/h$ とした。

Table 3-1 Compositions of porous alumina.

	N	Bx	
$Al(OH)_3$	100	100	
$B(OH)_3$	-	x	*x : 0.05 ~ 10
Na_2CO_3	-	y	*y : 0.43 · x
Graphite	5.0	5.0	
Water	1.0	1.0	
	/ mass%		

3-2-3 評価方法

出発原料および作製したアルミナ多孔体について、それぞれ下記の方法および装置を用いて測定・評価した。

微構造観察 : SEM(キーエンス、VE8800)で撮影した。

構成鉱物 : XRD(Bruker、D2PHASER)で測定した。

化学成分 : XRF((株)リガク、Simultix14)で測定した。

気孔率・かさ比重 : JIS R 2205(アルキメデス法)に準じて測定した。

※ただし、後述する図 3-8 中で示すデータの内、焼成温度 1200°C 以下の試料に関しては水の含浸操作に試料が耐えられないため、外形寸法と乾燥重量からの概算とした。

圧縮強度 : JIS R 2553 に準じて、圧縮試験機((株)島津製作所、Autograph AG-X plus)で測定した。

室温熱伝導率 : ホットディスク熱伝導率測定装置(Hot Disk AB; TPS500)で測定した。

細孔径分布 : 水銀ポロシメーター((株)島津製作所、AutoPore IV9520)で測定した。

加熱線変化率 : JIS R 2554 に準じて加熱前後の試料寸法(高さ方向)から算出した。

3-3 結果と考察

3-3-1 フラックスがアルミニウム化合物塩の加熱後の粒子形態に与える影響

図 3-6(-1~4)に各種アルミニウム化合物塩の(a)加熱前出発原料、(b)1700°C 加熱後および(c)フラックス添加+1700°C 加熱後の SEM 写真を示す。また、表 3-2 に各試料の主要な構成結晶相を示す。

焼結アルミナ(A-S)の場合、原料の時点で既に十分な熱負荷をかけて作製された状態であることから、1700°C で加熱後も特に粒子形状に変化は無く、微粉末による焼結が生じた程度であった、フラックスの添加により粒子表面がやや溶けたような滑らかな外観に変化したものの、大きな差異は生じなかった。

仮焼アルミナ(SAN12:粗粒、SA43A:微粉末)の場合、原料粒子の外形を保ちつつ加熱によって α - Al_2O_3 粒子が等方的に粒成長した焼結体となった。フラックス添加による粒子形状の変化はほとんど見られなかった。

水酸化アルミニウムでは、ギブサイトにおいてフラックス添加の有無で明確な粒子形状変化が確認された。ギブサイトを単に大気雰囲気焼成した場合、ギブサイト分解後に相変化した α - Al_2O_3 が粒成長し、SAN12 と同様に原料であるギブサイトの外形を保ちつつ 1~10 μm の等方的な α - Al_2O_3 粒子の焼結体となっている。一方でギブサイトにフラックスを添加して加熱した場合、ギブサイトの外形は維持しているものの、 α - Al_2O_3 粒子が板状に異方成長し、層状の多孔質構造を形成した。この層状組織は、ある程度のブロック毎に異なる方位に成長しており、原料であるギブサイト粒子の結晶方位の影響を強く受けたと予想される。ベーマイトの場合、フラックス添加によって若干 α - Al_2O_3 粒子サイズが大きくなったものの、ギブサイトで確認されたような板状の異方粒成長は確認されなかった。

硝酸アルミニウムは強い吸湿性を有しており、多量の結晶水を含んだ水和物である。焼成後は焼結した α - Al_2O_3 粒子によるセル状の組織を形成していたが、これは加熱脱水に伴い大きく体積減少した場合に、硝酸アルミニウム粒子の外殻部分が構造として残されたものと思われる。フラックスを添加すると α - Al_2O_3 粒子が一部熔融し、複数の粒子が一体化したような不定形の粒子と、同様の空隙から成る多孔質組織となった。

硫酸アルミニウムの場合、通常焼成では仮焼アルミナやペーマイトに近い、粒径約 1 μm の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子が焼結した組織となる。しかし、フラックスを添加すると硝酸アルミニウムの様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子が溶融したような形状となり、粒径も約 10 μm まで成長した。また、加熱後の XRD パターンより、詳細は不明だが硫酸アルミニウムや $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ およびその他の中間アルミナとは異なる不純物相の微小なピークが確認されており、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単相ではないことが確認された。

りん酸アルミニウムの場合、フラックス添加の有無にかかわらず、1700 $^{\circ}\text{C}$ 焼成後もほとんど分解せず、りん酸アルミニウムのままであった。

フッ化アルミニウムは焼成によって、粒径数 μm の板状に近い玩具のおはじき状の粒子となった。フッ素はアルミナの粒子形状に大きく作用するため、古くから鉱化剤(鉱物の結晶化作用に影響を与える添加物)として利用されており、本試験においてもフッ化アルミニウムの分解で生じるフッ素ガスの影響で粒子が板状になったと考えられる。^{16,17)} さらに、フラックスの添加によってアルミナの物質移動が促進されたことで、個々の粒子形状とサイズが均質になったことが確認できる。

最後に金属アルミニウムの場合、通常焼成後はやや角ばった粒径数 μm の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合組織を形成したのに対し、フラックスの添加で球状からおはじき状の形状へと変化した。しかしこの場合、ギブサイトやフッ化アルミニウムを焼成した場合に確認される板状粒子による多孔質構造とは異なり、緻密な組織となった。

以上、出発原料である各種アルミナ化合物塩のそれぞれにフラックスとしてホウ酸と炭酸ナトリウムを加えて焼成した場合、いくつかの出発原料において $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の粒子形状に変化が確認された。特にギブサイトは大きな異方性を有する板状粒子を生成することから、自身の結晶水脱離に伴う体積減少と合わせて多孔質構造を形成しやすいと考えられた。なお、ギブサイト以外にもフッ化アルミニウム等異方性のある粒子形状を生じた原料もあったが、工業利用を考えた場合、原料単価、原料の取り扱いの容易さ、焼成時に発生するガス種の有害性、焼成によって $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単体となる等の観点からギブサイトが最も適していると思われる。そのため、以降の高温蒸発法を用いた多孔質アルミナの作製において、ギブサイトを主原料とすることとした。

ところで、一般の仮焼アルミナはギブサイトを 1000 ~ 1400°C で仮焼することで製造されるため、ギブサイトを 1700°C で焼成することと、仮焼アルミナ(SAN12)を 1700°C で焼成することは、ほとんど同じ熱処理だといえる。実際に、両者の通常焼成試料はほぼ同じ形状となっている。それにもかかわらず、フラックスを添加することでギブサイトのみが異方粒成長を示した結果より、ギブサイトから $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移過程にフラックスが介在することが重要であると考えられる。一方で、同じアルミニウム水酸化物であるベーマイトでは目立った板状粒子の形成が確認されなかった。図 1-10 より、ギブサイト \rightarrow $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移過程にはベーマイトを経由する経路も存在しているが、上記の理由から、ベーマイトを介した相転移過程においてはフラックスを添加しても板状粒子が形成されない可能性も示唆された。

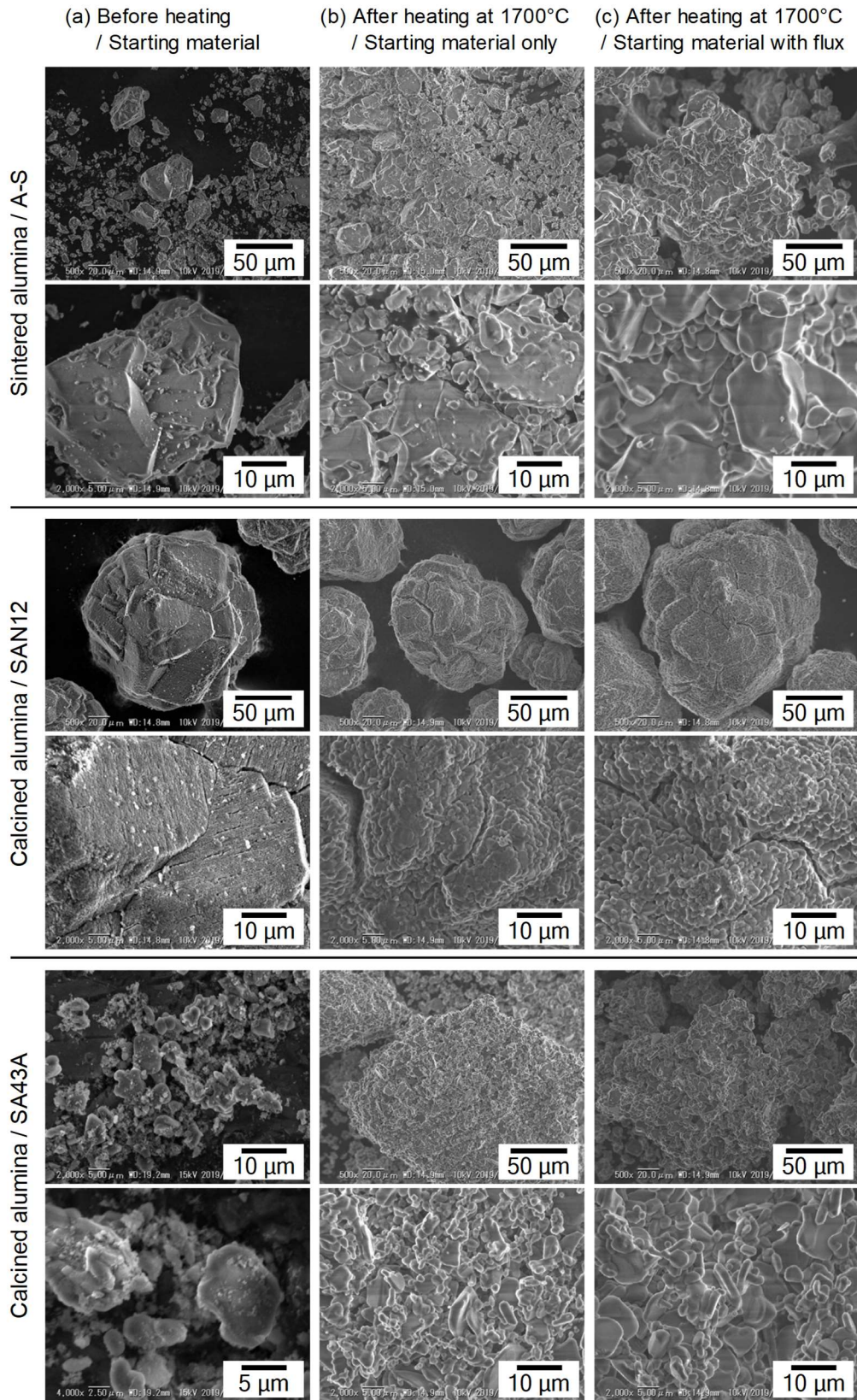


Fig.3-6(-1) SEM photographs of aluminum compound: (a) before heating / starting material, (b) after heating at 1700°C and (c) after heating and add flux agent.

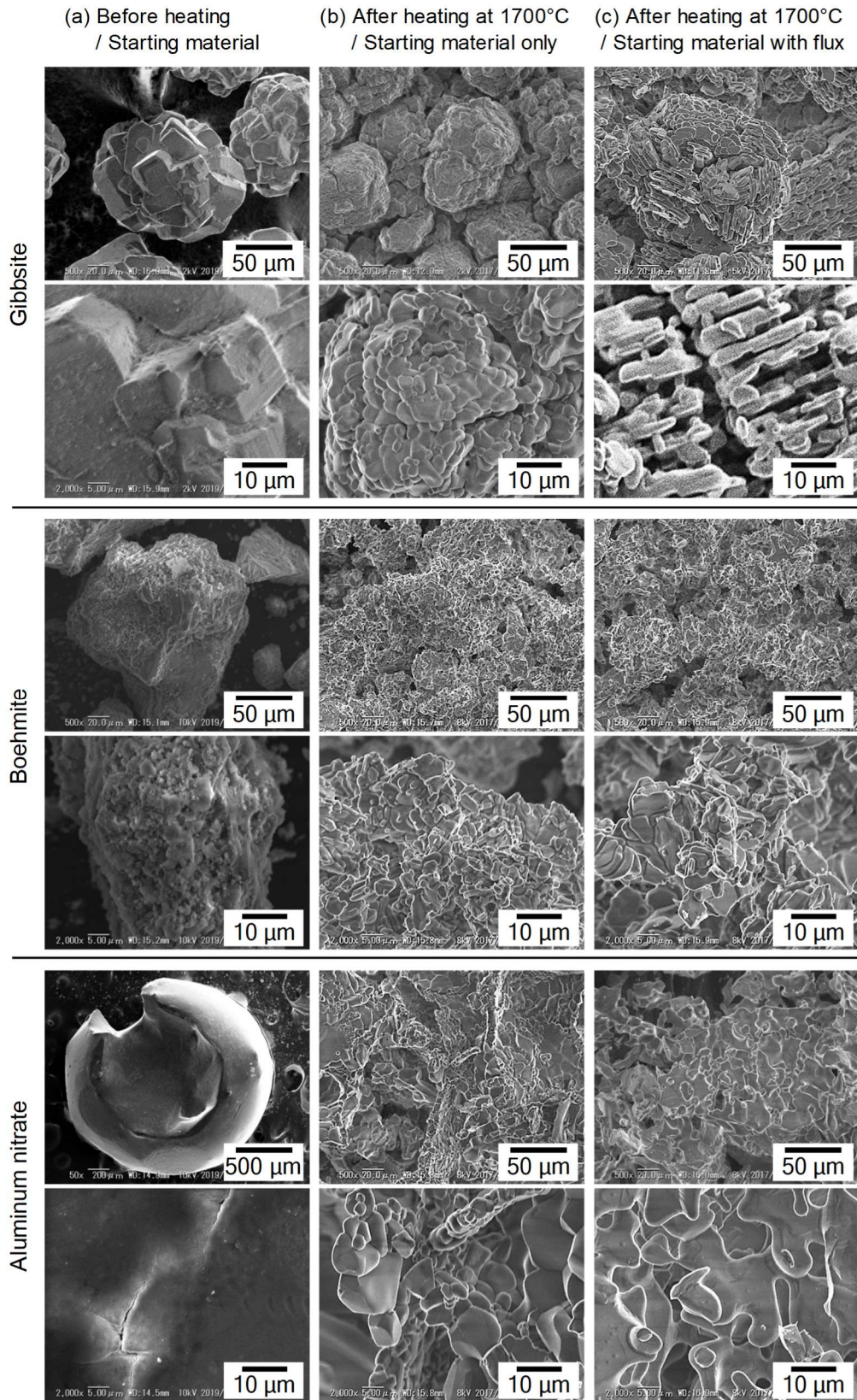


Fig.3-6-(2) SEM photographs of aluminum compound: (a) before heating / starting material, (b) after heating at 1700°C and (c) after heating and add flux agent.

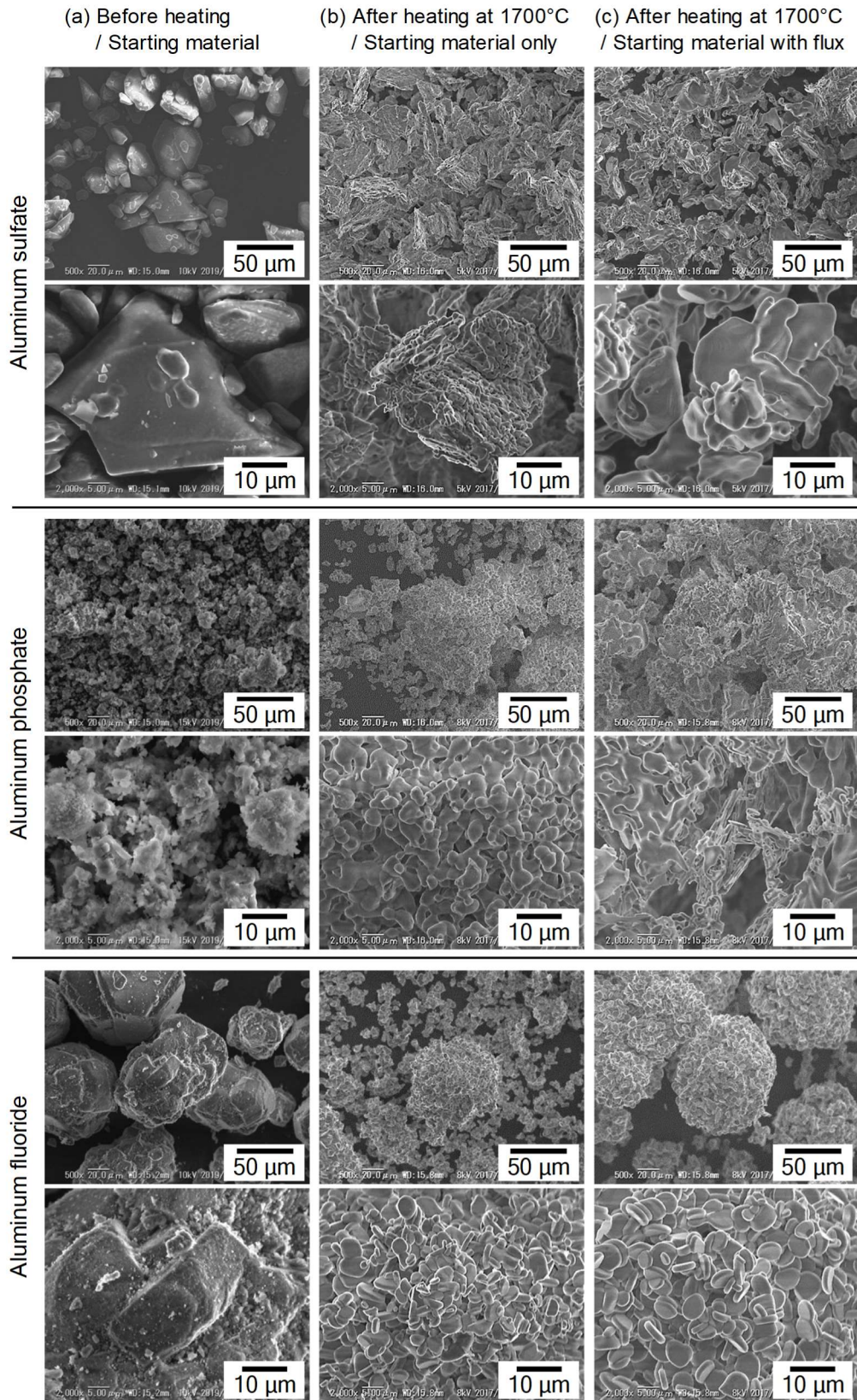


Fig.3-6-(3) SEM photographs of aluminum compound: (a) before heating / starting material, (b) after heating at 1700°C and (c) after heating and add flux agent.

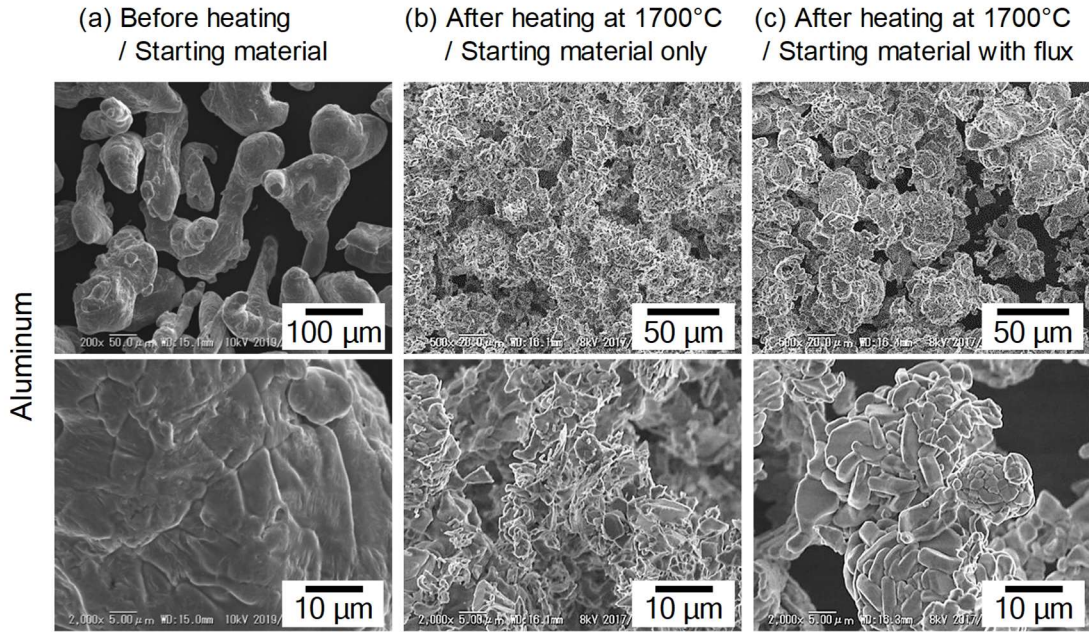


Fig.3-6(-4) SEM photographs of aluminum compound: (a) before heating / starting material, (b) after heating at 1700°C and (c) after heating and add flux agent.

Table 3-2 Mineral phase detected by XRD: (a) before heating / starting material, (b) after heating at 1700°C and (c) after heating and add flux agent.

Starting material	(a) Before heating / Starting material	(b) After heating at 1700°C / Starting material only	(c) After heating at 1700°C / Starting material with flux
Sintered alumina / A-S	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Calcined alumina / SAN12	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Calcined alumina / SA43A	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Boehmite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Aluminum nitrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Aluminum sulfate	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Unknown
Aluminum phosphate	AlPO_4	AlPO_4 / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlPO_4 / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Aluminum fluoride	AlF_3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Unknown
Aluminum	Al	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

3-3-2 ギブサイトと高温蒸発法を用いたアルミナ多孔体の物性

図 3-7 にフラックス添加量の異なるアルミナ多孔体の微構造を示す。ここで、試料 N および B₁₀ は図 3-6(-2)中のギブサイト粒子フラックス未添加およびフラックス添加試料とほぼ同条件の配合である。ホウ酸添加量 0.05 mass%の試料 B_{0.05} ではほとんど微細構造に変化が見られなかったが、ホウ酸添加量 0.1~1 mass%の試料 B_{0.1}~B₁ では α -Al₂O₃ の 1 次粒子が棒状ないしは板状に異方性の粒成長を示し始め、それらの異方性粒子と空隙が折り重なったような多孔質組織を形成した。試料 B₂~B₅ で 1 次粒子が直径 10 μ m 程度まで大きく成長し、同時に粒子間の空隙も大きくなったことが確認できる。さらにフラックスを 10 mass% 添加した試料 B₁₀ では、過剰なフラックスによって 1 次粒子の耐熱性が低下したためか、B₅ と比較してやや球状の粒子が増加した。また、本試験では市販のギブサイト 2 次粒子をそのまま使用したため、高温蒸発法による 1 次粒子間の空隙の他、約 100 μ m の球状 2 次粒子の充填による空隙が確認できる。

図 3-8 にフラックス添加量の異なるアルミナ多孔体の細孔径分布を示す。左図は差分細孔体積分布、右図は積算細孔体積分布をプロットしたものであり、どちらも同じ試料のデータを示している。試料 N のデータより、1 μ m 以下の細孔は 1 次粒子間の空隙、10 μ m 以上の細孔は 2 次粒子間の空隙だと考えられる。フラックス添加量増加に伴って、1 次粒子間の細孔径が大きくなると共に細孔体積も増大した。この 1 次粒子間細孔体積はホウ酸添加量 1 mass% 付近で一旦飽和し、それ以上では 2 次粒子間細孔体積が増大する傾向を示した。ホウ酸添加量 1~2 mass% はちょうど組織構造に変化が確認される領域であり、丸みを帯びた棒状あるいは板状の粒子と空隙が折り重なったような多孔質構造から、より大きく成長した板状粒子による多孔体へ変化した。その結果、1 次粒子間の空隙が大きくなり 2 次粒子間の空隙との差が少なくなったため、両者が一体化した空隙として測定されたと予想される。結果として、B₁₀ 配合では細孔径に区切りの無いブロードな細孔分布が確認された。

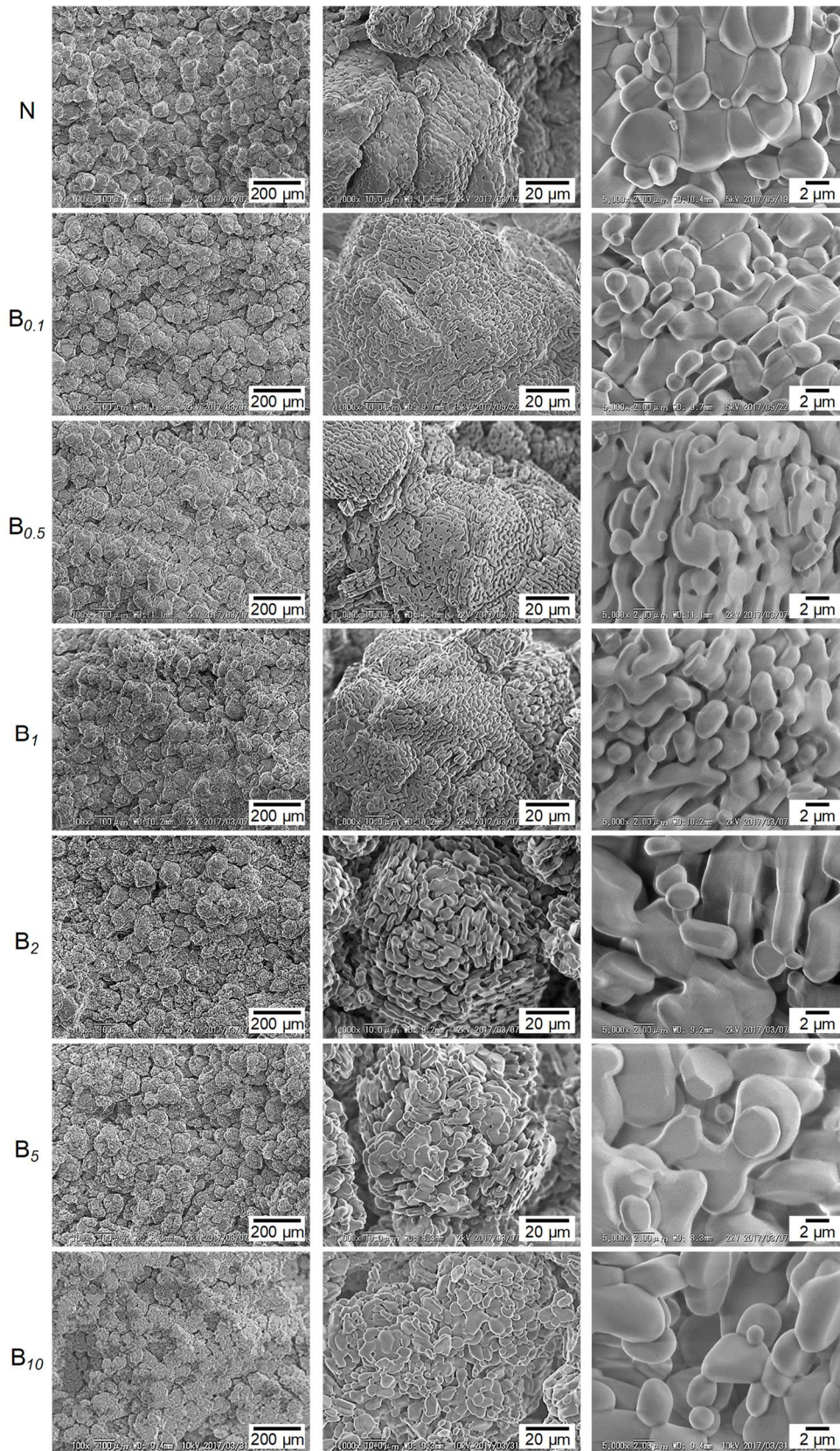


Fig.3-7 SEM micrographs of porous alumina bodies with
 x mass% B(OH)₃ after heating at 1700°C for 1 h.

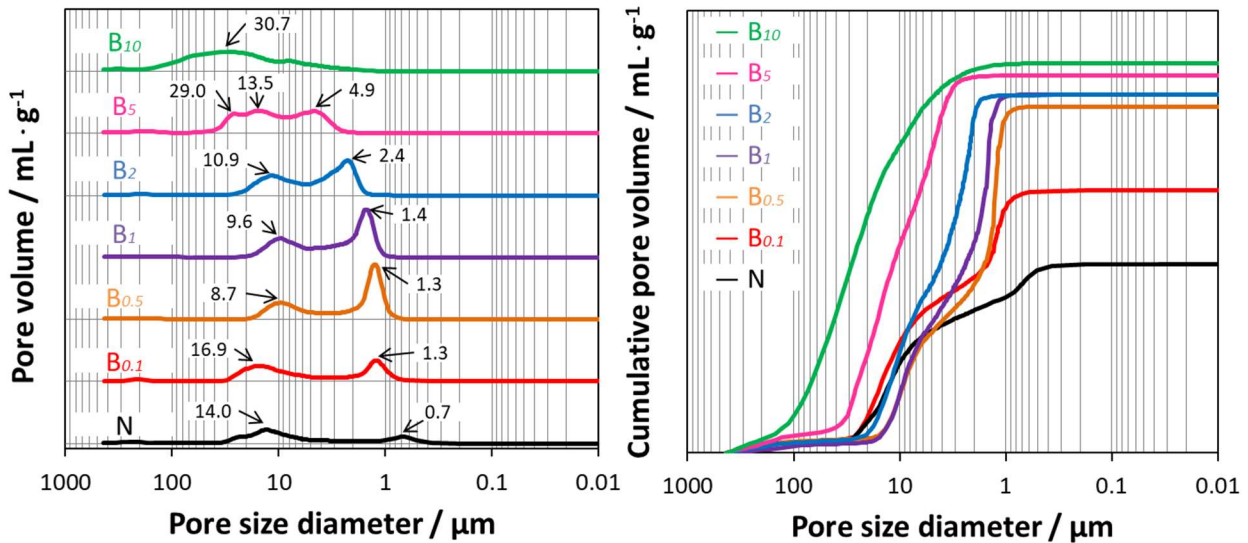


Fig.3-8 Pore size distribution of porous alumina bodies with
x mass% B(OH)₃ after heating at 1700°C for 1 h.

フラックス添加量の異なるアルミナ多孔体の見掛気孔率を図 3-9 に、圧縮強度を図 3-10 にそれぞれ示す。フラックス未添加試料 N の気孔率は 44.8%、圧縮強度は 3.1 MPa であった。試料 B₁まで、フラックス添加量増加に伴い気孔率も直線的に増加し、試料 B₅で最大の 62.5%を示した。試料 B₁₀の気孔率は若干低下して 62.2%であった。これは図 3-3 で試料 B₁₀の α-Al₂O₃ 1 次粒子に丸い形状のものが増加していることから、焼結収縮もしくは 1 次粒子の異方性の低下による空隙の減少に起因すると思われる。一方、試料の機械強度はフラックスを極微量添加した試料 B_{0.05}で 1.4 MPa まで低下したが、その後試料 B_{0.3}、B_{0.4} までは増加傾向を示した。試料 B_{0.3} では気孔率 58.9%まで増加したにもかかわらず、圧縮強度は 3.5 MPa と試料 N よりも高くなった。試料 B_{0.5} 以上では再び機械強度が低下し始め、試料 B₅の圧縮強度は 0.85 MPa であった。一般に気孔率が増加すると機械強度は低下するにもかかわらず、ホウ酸添加量が 0.3~0.4 mass%付近で圧縮強度が増加した点について明確な原因は不明である。フラックスはアルミナの物質移動を促進することから 2 次粒子間接点では結合強化が生じるとも考えられ、一方で 1 次粒子の異方性が増加し多孔組織化したことで 1 次粒子間の接触面積や結合強度が低下する。そのため、試料の破壊起点が 2 次粒子間から 1 次粒子間へ移行したため、圧縮強度の増減が生じたのではないかと考えている。

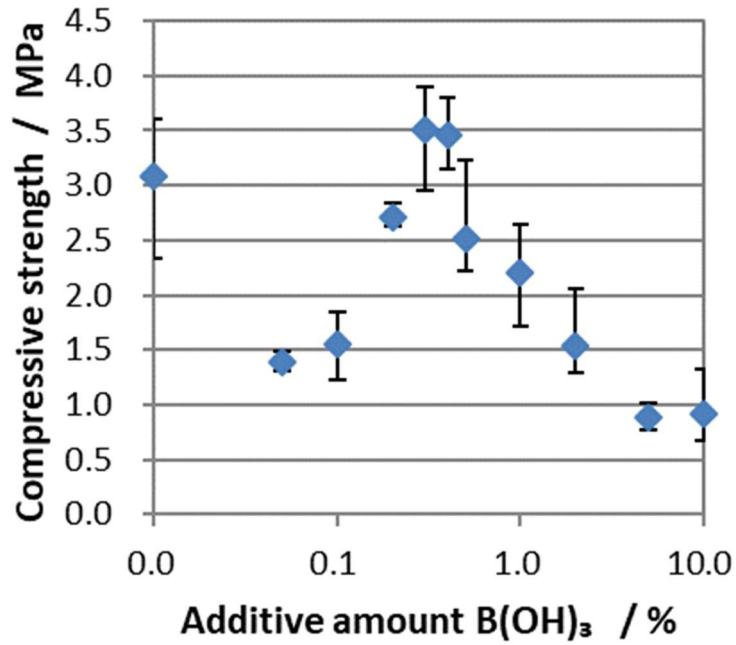


Fig.3-9 Variation in apparent porosity of porous alumina bodies with amount of B(OH)₃ additive after heating at 1700°C for 1 h.

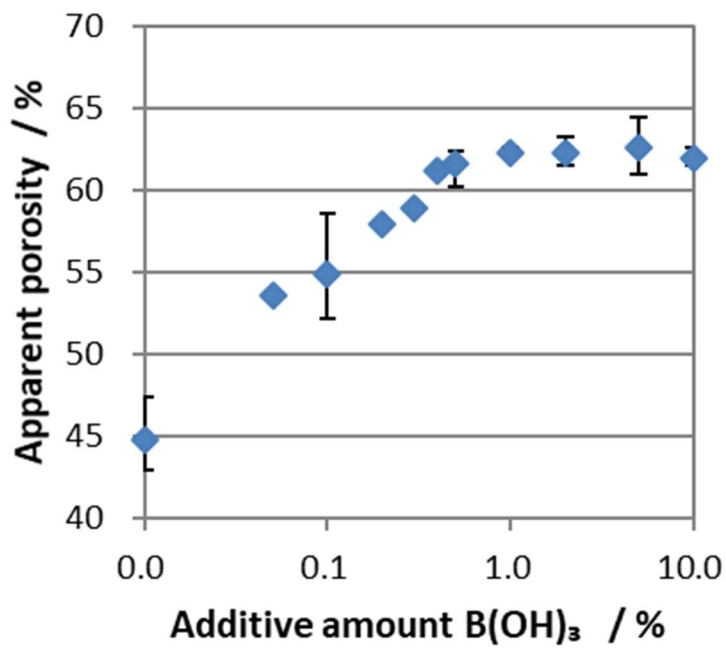


Fig.3-10 Variation in compressive strength of porous alumina bodies with amount of B(OH)₃ additive after heating at 1700°C for 1 h.

3-3-3 結晶相および組織変化

高温蒸発法におけるギブサイトの組織変化過程を調べるため、試料 N、B_{0.1}、B_{0.5}、B₅ の 4 配合について焼成温度を 600 ~ 1600°C として評価した。図 3-11 に焼成温度別の見掛気孔率を、図 3-12 に圧縮強度を、図 3-13 に微構造をそれぞれ示す。また図 3-14 に各試料の XRD パターンより検出された結晶相の最強ピーク強度変化を示す。

図 3-11 より、成形試料を加熱するとフラックスの有無にかかわらず 1200 ~ 1400°C において約 67%まで気孔率が増加した。1600°C 以上で試料 N は急激に焼結収縮し、1700°C 焼成後で気孔率は 44.8%まで低下した。一方、フラックスを添加した試料 F₅ の場合、1600°C 以上での焼結収縮が小さく、1700°C 焼成後でも気孔率は 62.7%を維持していた。

図 3-12 の圧縮強度試験結果から、試料 N の場合には加熱と共に圧縮強度が低下するが、焼結収縮が生じる 1600°C 以上では逆に圧縮強度の急増が確認される。図 3-14 より、造孔材および金型からの離型性を良くする固形潤滑材として原料に添加した鱗状黒鉛が 1000°C までに焼失するため、試料 N では黒鉛焼失による密度低下によって 600 ~ 1000°C までの圧縮強度低下が生じたと推測される。試料 B₅ の場合、600 ~ 1400°C までは約 0.3 MPa と非常に低い強度であり、1600、1700°C 焼成後の圧縮強度も 0.45 および 0.85 MPa とわずかな増加にとどまった。高温で圧縮強度が低いのは試料 N に比べて焼結収縮が小さく、気孔率が高いためであり、低温における機械強度低下はフラックス添加物が分解脱水時に大きな体積膨張を生じ、試料組織を緩めるためである。フラックスの分解については 3-3-4 項で詳しく述べる。

図 3-13 より、各試料において大きく微構造に変化が確認される温度はそれぞれ、試料 N および B_{0.1}: 1400°C、B_{0.5}: 1200°C、B₅: 1000°C であり、フラックス添加量増加と共に、より低温で 1 次粒子結晶の成長が生じていることが確認できる。図 3-14 より、これらの 1 次粒子は α -Al₂O₃ であり、 κ -Al₂O₃ から相転移したと考えられる。また、微構造に変化の確認できない 1000°C 未満の温度において既に χ -Al₂O₃ や κ -Al₂O₃ のようなアルミナの純安定相の相転移が生じているが、これらの 1 次粒子は非常に小さいため、はっきりと確認できなかった。特にフラックス未添加の場合、固相拡散によって原子移動が生じるため、1400°C 以上の高温環境下でようやく十分な粒子の焼結成長が生じる。

一方、フラックスを添加した場合、フラックスが熔融して B-Na-O 系ガラス液相を形成するため、このフラックス液相を介した溶解-析出反応によるアルミナの物質移動速度が増加したため、 α - Al_2O_3 への相転移および異方粒成長が促進された。¹⁸⁻²³⁾ また、フラックスとアルミナの反応生成物として、 β -アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)やホウ酸アルミニウム($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)が検出されたが、いずれも 1600°C の時点で分解し、少なくとも XRD では検出されなくなった。^{14,15,24)}

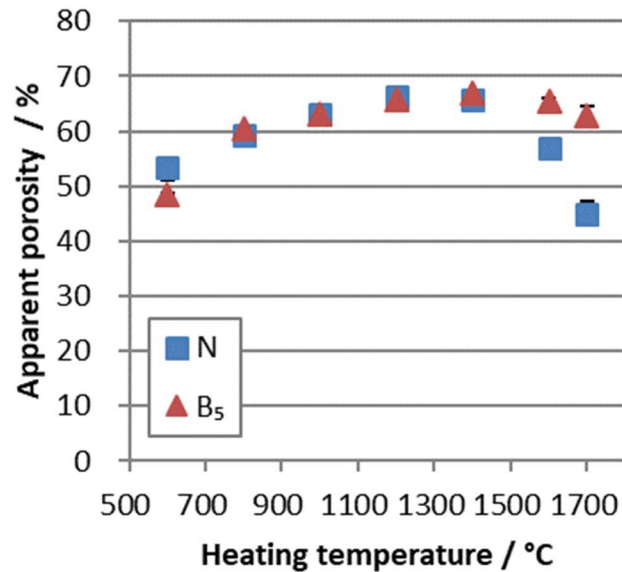


Fig.3-11 Variation in apparent porosity of porous alumina bodies with and without 5 mass% $\text{B}(\text{OH})_3$ additive after heating at 600 to 1700°C for 1 h.

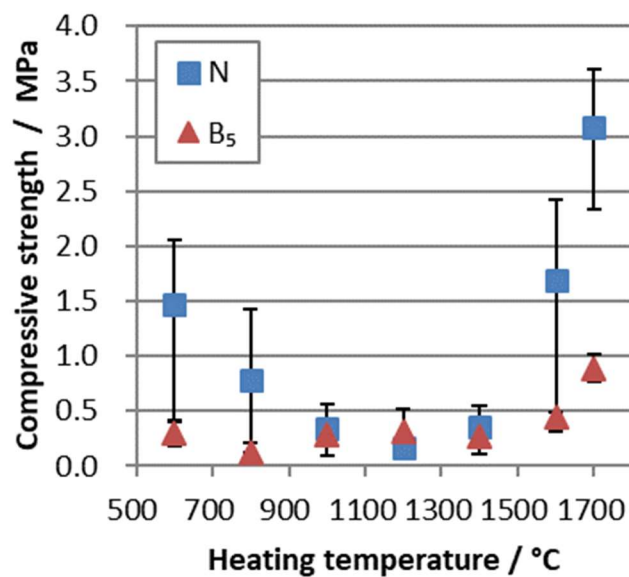


Fig.3-12 Variation in compressive strength of porous alumina bodies with and without 5 mass% $\text{B}(\text{OH})_3$ additive after heating at 600 to 1700°C for 1 h.

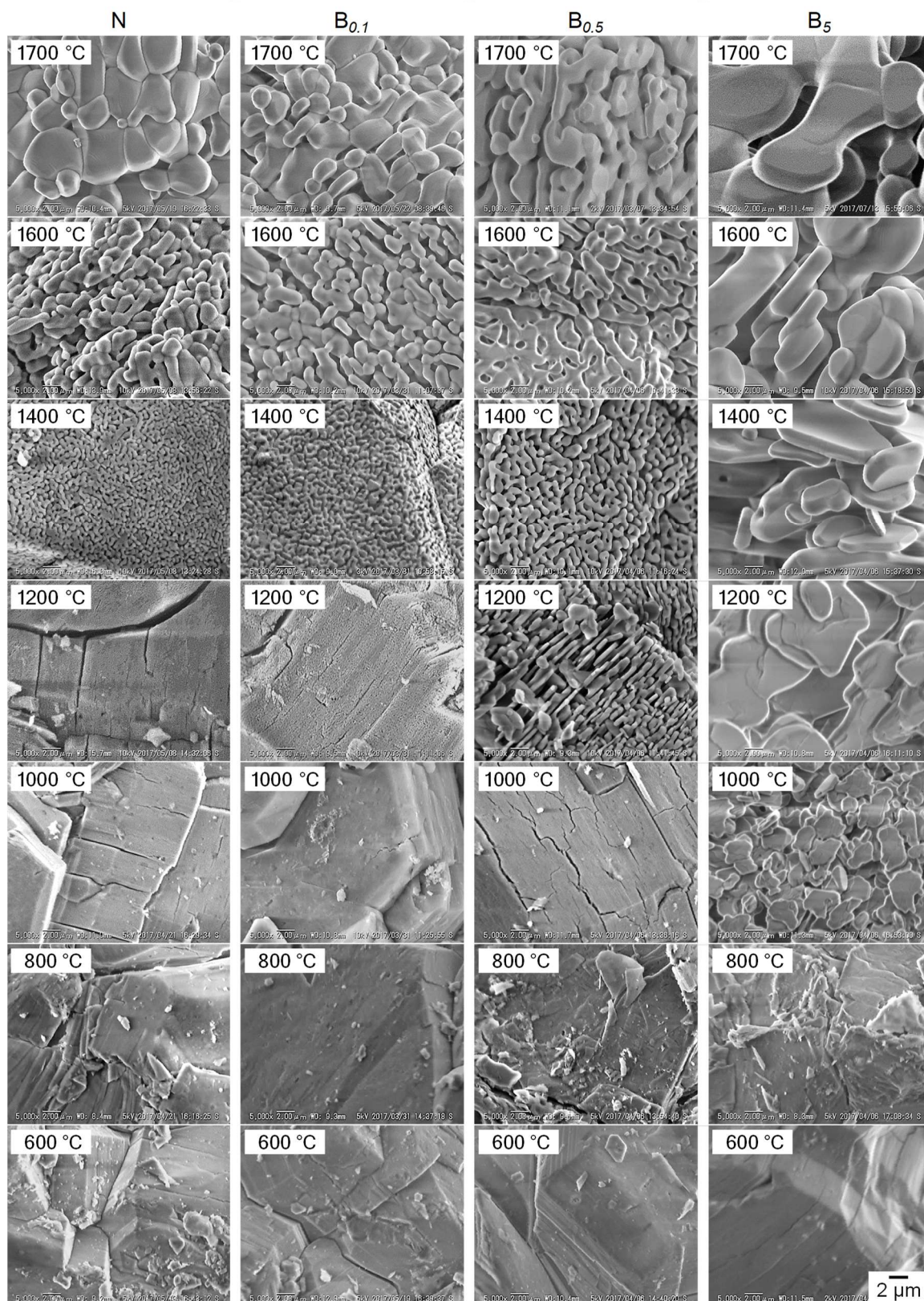


Fig.3-13 Changes in morphology of samples with x mass% B(OH)₃ after heating at 600 to 1700°C for 1 h.

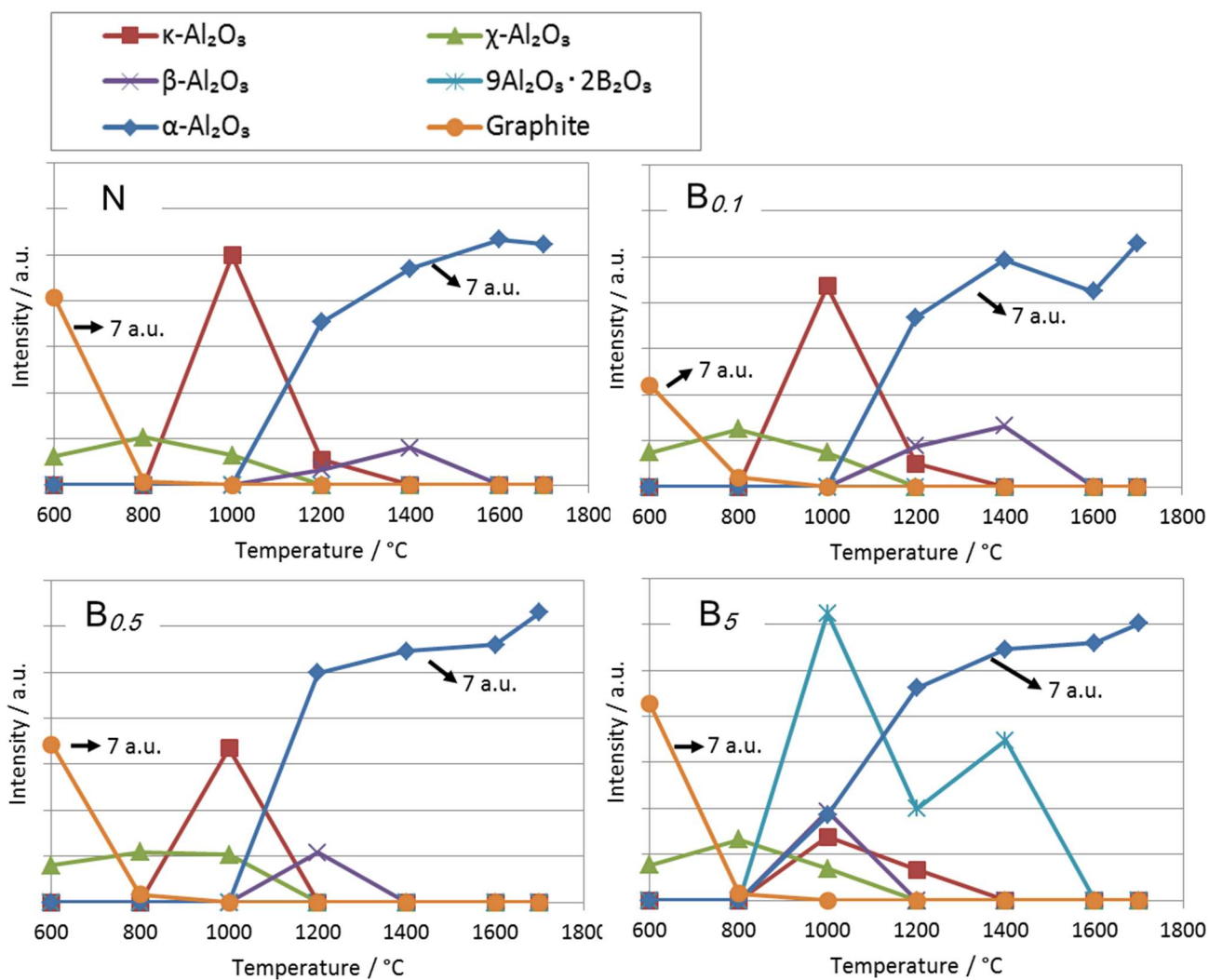


Fig.3-14 Variation with temperature in the maximum intensities of X-ray diffraction patterns corresponding to crystalline reaction products inside porous bodies with 0 to 5 mass% B(OH)₃.

3-3-4 B-Na-O 系フラックスの分解と蒸発

ここで改めて本章におけるフラックスの分解反応について整理したい。図 3-15 に試料 B₅ 配合原料の、図 3-16 に同試料のフラックス添加剤のみの TG-DTA 測定結果を示す。

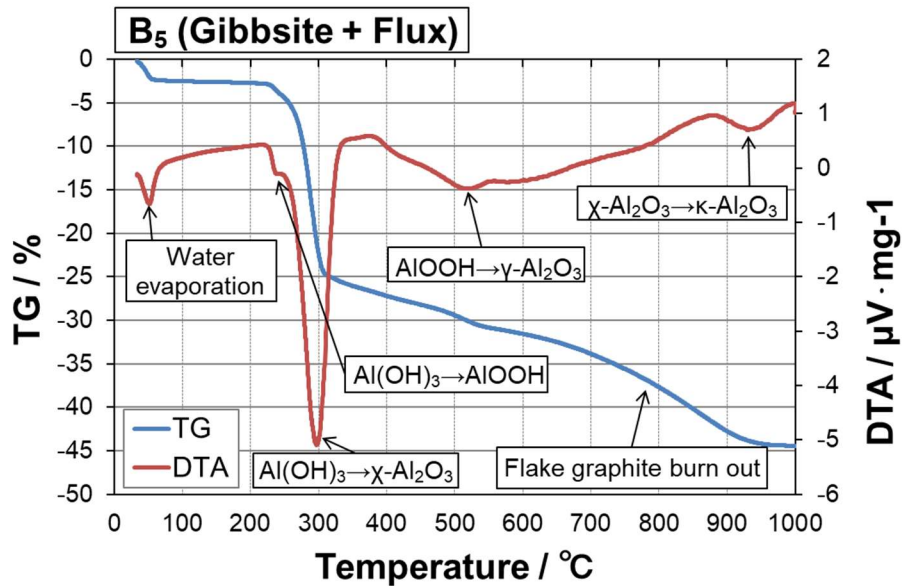


Fig.3-15 TG-DTA curves for the stating powder mixture (Al(OH)₃+Flux).

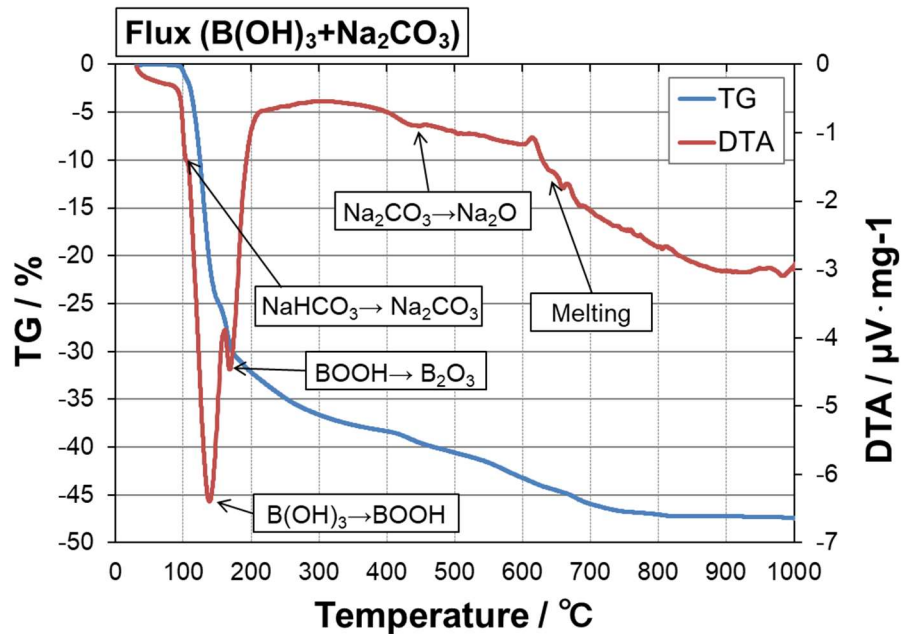
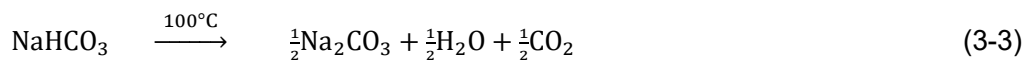
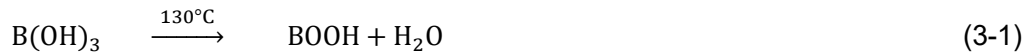


Fig.3-16 TG-DTA curves for the flux powder mixture (B(OH)₃+Na₂CO₃).

図 3-15 より本試験でギブサイトは 1000°C までに $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ という相転移過程を経る。 AlOOH の生成に伴う吸熱ピークも確認されるが、ピークは小さく、その量はごくわずかだと予想される。一方で図 3-16 より大気雰囲気、常圧下においてホウ酸は 130 ~ 170°C で分解して酸化ホウ素 (B_2O_3) になる。また、100°C 付近にも微小な吸熱ピークが確認されるが、これは炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) の分解に伴うものである。本試験で用いた炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) は吸湿性を有しており、その一部が炭酸水素ナトリウムになっていたものと予想される。また、炭酸ナトリウムは 400°C 以上で緩やかに分解を開始して二酸化炭素を放出し、酸化ナトリウム (Na_2O) へと変化する。さらに 600°C 以上になると、この炭酸ナトリウムの分解反応速度が急増する。これらの分解反応を式(3-1)~(3-4)に示す。



なおこの時、ギブサイトやホウ酸、炭酸水素ナトリウムから発生した水蒸気に酸化ホウ素や炭酸ナトリウムが再溶解して液膜を形成し発泡する(図 3-17)ため、フラックス添加量が多い場合や成形体が大きい場合は亀裂発生の原因となる。図 3-12 において試料 B₅ の低温強度が低いのはこの影響だと思われる。



Fig.3-17 Form change accompanying heating of flux powder ($\text{B}(\text{OH})_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$).

ここで、 Na_2CO_3 単体の融点は 851°C であり、 Na_2O の融点は 1132°C であるが、 B_2O_3 の融点が 470°C であるため、酸化ホウ素と酸化ナトリウムの混合粉末は $600 \sim 700^\circ\text{C}$ で溶融してフラックス液相であるB-Na-O系ガラスとなる。⁹⁻¹³⁾ このフラックス液相によって $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒成長が促進された。

ところで、フラックスであるホウ酸と炭酸ナトリウムは不純物であり、様々な材料と反応して液相を形成し耐熱性を低下させるため、耐火物原料としては忌避される。B-Na-O系ガラスは 1200°C 以上の高温では蒸発し、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系の反応生成物は 1500°C 以上で不安定であるため、 1700°C の高温で保持する場合、 β -アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)やホウ酸アルミニウム($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)は分解して融点の高い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが残される。^{14,15,24)}

図3-18は各温度で焼成した試料中に残留している Na_2O 量を示している。この図からわかるように、少なくともNaに関しては 1400°C の加熱でそのほとんどが蒸発除去されており、アルミナ多孔体中に残留していないことが分かる。もう一つの不純物成分であるホウ素(B)に関しては軽元素であることから直接の測定が難しいため、相図および熱力学計算による蒸気圧より残留の有無を検証した。

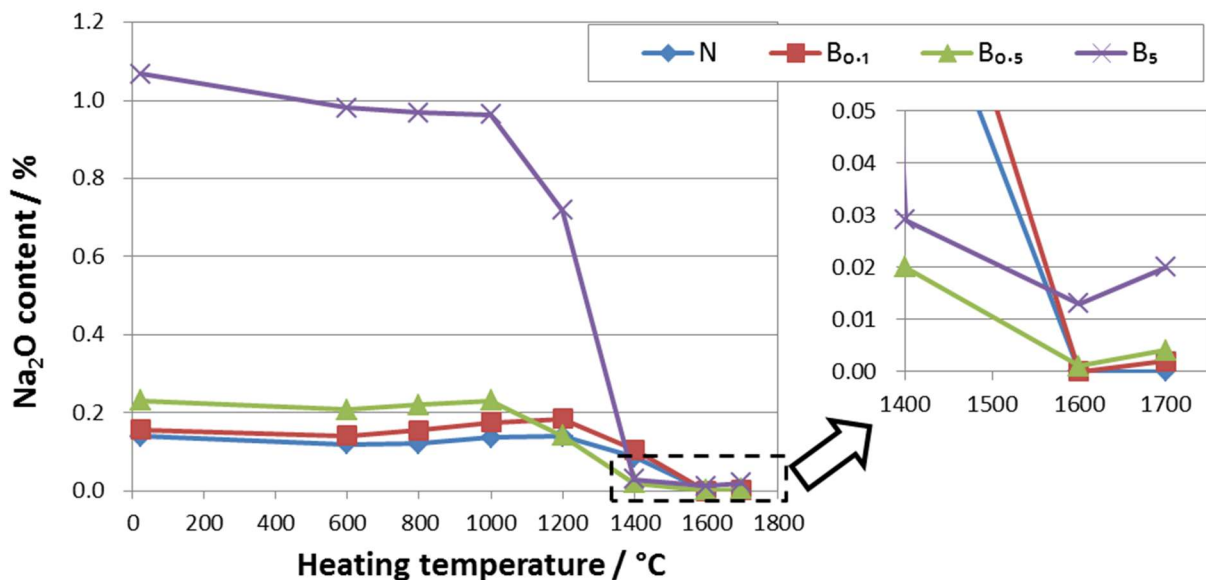


Fig.3-18 Na_2O content of samples with 0 to 5 mass% $\text{B}(\text{OH})_3$ as a function of heating temperature.

ここで、Na₂O が 1400°C でほとんど蒸発していることから、1400°C 以上の温度における液相は B₂O₃-Al₂O₃ 系だと推測される。ここでまず、B₂O₃ 液相単相における B₂O₃ ガスの蒸発について考えると、例えば純 B₂O₃(L)相からの B₂O₃(g)の平衡定数(K_p)は、次式(3-5)で示される。

$$K_p = P_{B_2O_3(g)} / A_{B_2O_3(L)} \quad (3-5)$$

ここで、液相(A_{B₂O₃(L)})のような凝縮相の活性は 1 であるため、式(3-5)両辺の対数を取る。

$$\log K_p = \log P_{B_2O_3(g)} \quad (3-6)$$

一方、JANAF 熱力学データベース²⁵⁾より、1427°C (1700K) における B₂O₃(L)相および B₂O₃(g)相の平衡定数(log K_p)は、それぞれ 26.745 と 23.639 である。そのため、1427°C で B₂O₃(L)相から蒸発する B₂O₃(g)相の分圧は式(3-7)、式(3-8)で計算できる。

$$B_2O_3(L) = B_2O_3(g) \quad (3-7)$$

$$\log K_p = \log K_{p_{B_2O_3(g)}} - \log K_{p_{B_2O_3(L)}} = -3.106 \quad (3-8)$$

ここで、式(3-6)=式(3-8)とすると式(3-9)となる。この値は酸素等の分圧に無関係であるため、空気中の B₂O₃(g)相の分圧が求められた。

$$\log P_{B_2O_3(g)} = -3.106 \quad (3-9)$$

図 3-19 に、各温度における B₂O₃(g)相分圧の変化を示す。B₂O₃(g)相と同様に Na₂O(L)相から蒸発する NaO(g)相の分圧についても計算してプロットした。B₂O₃(g)相の平衡分圧は低温では NaO(g)相よりも低い、1600°C 以上ではほぼ同等となっていることが分かる。実際の試験では液相が単相ではなく、B₂O₃-Al₂O₃(-Na₂O)系の混合相であるため、各物質の蒸気圧は低下する。しかし、図 3-18 で実際に蒸発が確認された NaO(g)相と同等の単体平衡分圧を示すことから、B₂O₃(g)相も十分に蒸発除去されたと考えられる。

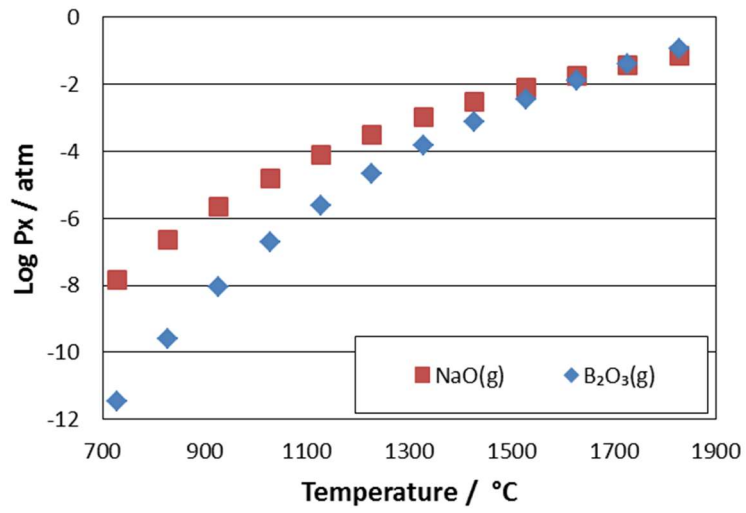


Fig.3-19 ($\log P_x$) in the presence of pure liquid phase as a function of temperature.

x: B₂O₃(g) and NaO(g)

3-4 結言

各種アルミニウム化合物塩にホウ酸および炭酸ナトリウムから成るフラックスを加えて焼成し、加熱中にフラックス液相が粒子形態に与える影響を調査した。各種アルミニウム化合物塩の中でも、ギブサイトを用いた場合に得られたアルミナ粒子は、特異な板状粒へ成長した。さらに、ギブサイトは安価かつ取り扱いが容易であることから有用であると考え、本試験の主原料に選定した。

ギブサイトに上述のフラックスと、造孔作用および金型からの離型作用付与のために鱗状黒鉛を加えて成形した円柱試料を、大気雰囲気、1700°C で 1 h 焼成することでアルミナ多孔体を得た。フラックス添加量の増加と共にアルミナ粒子の異方成長が促進され、気孔率の増大と圧縮強度の低下が生じた。ホウ酸添加量 5% の試料 B₅ の場合、気孔率は 62.5%、圧縮強度は 0.85 MPa であった。

本章の試料作製方法である高温蒸発法はフラックス剤を添加して液相を導入し、溶解-析出反応による異方粒成長促進と、最終的にフラックス剤が蒸発除去され、純粋なアルミナ単相が残ることを特徴としている。XRD より、得られたアルミナ多孔体は α -Al₂O₃ 単相であった。また、1400°C 以上で加熱することで不純物である Na₂O はほとんど蒸発し、XRF によって残留していない(0.02 mass% 以下)ことを確認した。もう一方の不純物である B₂O₃ に関しては、熱力学計算より 1600°C 以上において NaO(g) 同等の平衡分圧を示すこと、ホウ酸-アルミナ化合物も 1600°C で分解し消滅することから、残留していないと考えられる。

高温蒸発法を用いることで、安価なギブサイトを用いて板状粒子からなる高気孔率のアルミナ多孔体を一段合成することに成功した。一方で、本章で作製した多孔体はまだ気孔率、圧縮強度ともに第二章で作製したカードハウス構造多孔体には及ばない。そのため、次章で高温蒸発法におけるアルミナ多孔体のさらなる多孔質化と高機械強度化について述べる。

第三章の参考文献

- 1) S. Hashimoto, A. Yamaguchi, J. Mater. Res., 14 (1999) 4667–4672.
- 2) 公開特許公報(A), 特開 2003-192338, 板状アルミナ粒子およびそれを用いた化粧料並びにその製造方法.
- 3) 公開特許公報(A), 特開 2004-51390, 板状アルミナ粒子およびその製造方法.
- 4) 特許公報(B2), 特許第 4825264 号, 薄片状 α -アルミナ結晶およびその製造方法.
- 5) H. Hsiang, T. Chen, C. Chuang, J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 4070–4072.
- 6) L. Zhu, Q. Huang, Ceram. Int., 37 (2011) 249–255.
- 7) L. Zhu, R. Tu, Q. Huang, Ceram. Int., 38 (2012) 901–908.
- 8) H. Chen, Q. Wu, T. Yang et al., Ceram. Int., 41 (2015) 12288–12294.
- 9) C. Wang, H. Yu, H. Liu et al, J. Phase Equilibria, 24 (2003) 12–20.
- 10) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 1 (1964) Fig. 188-A.
- 11) E.M. Levin, H.F. Mcmurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 3 (1975) Fig. 4283-A.
- 12) G.K. Abdullaev, P.F. Rza-Zade, Kh.S. Mamedov, Zh. Neorg. Khim., 28 (1983) 208–211.
- 13) G.K. Abdullaev, P.F. Rza-Zade, Kh.S. Mamedov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 28 (1983) 115–117.
- 14) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 1 (1964) Fig. 308-A.
- 15) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 2 (1969) Fig. 2284-A.
- 16) K. Daimon, E. Kato, J. Cryst. Growth, 75 (1986) 348–352.
- 17) F. Gao-feng, W. Jing, K. Jian, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 18 (2008) 743–748.
- 18) H. Song, R.L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 2077–2085.

- 19) T. Koyama, A. Nishiyama, K. Niihara, J. Mater. Sci., 28 (1993) 5953–5956.
- 20) W.A. Kaysser, M. Sprissler, C.A. Handwerker et al., J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) 339–343.
- 21) C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 130–136.
- 22) Y. Chang, S. Poterala, D. Yener et al., J. Am. Ceram. Soc., 96 (2013) 1390–1397.
- 23) M. Zhuang, S. Jiangong, M. Qingyuan et al., China Pet. Process. Petrochem. Tec., 19 (2017) 8–13.
- 24) J. Gallup, J. Am. Ceram. Soc., 18 (1935) 144–148.
- 25) NIST-JANAF Thermochemical Tables, <https://janaf.nist.gov/>

第四章 還元高温蒸発法によるアルミナ多孔体の高気孔率、高強度化

4-1 諸言

第三章において、安価な原料であるギブサイト($\text{Al}(\text{OH})_3$)を主原料とし、それをフラックスと混ぜて焼成し、フラックスを高温蒸発させる方法によって、板状アルミナ粒子からなるアルミナ多孔体の一段合成に成功した。¹⁾しかし、作製した多孔体の気孔率は 62.5%、圧縮強度は 0.85 MPa であり、第二章で作製した既存の板状アルミナを原料としたカードハウス構造多孔体と比較すると気孔率、機械強度共に低い値であった。

そこで本章では、この高温蒸発法を用いて作製するアルミナ多孔体のさらなる高気孔率化および高強度化を検討した。第二章のカードハウス構造アルミナ多孔体と、第三章の高温蒸発法多孔体とを比較すると、アルミナ 1 次粒子の異方性が低いため気孔率が低く、また 2 次凝集粒子間に間隙が生じて組織に不均質性があることが圧縮強度を低下させていると考えられた。これまでの熔融塩法による板状アルミナ粒子の合成では、合成時において各種アニオンがアルミナの粒子形態に大きく影響を与えることが分かっている。²⁻⁹⁾そのため、板状アルミナ粒子の異方性向上を目的にフラックスに第 3 成分を加えてその影響を評価した。また、2 次粒子間の間隙といった組織の不均質性については粒径 100 μm 強のギブサイト粒子をそのまま使用したことが原因であると考え、本章ではギブサイトを事前に粉砕して使用した。原料を粉砕すると基本的な成形密度が増加するため、気孔率の低下が予想される。さらに第三章において作製した試料は、焼結収縮前の気孔率が最大の状態でも約 67%の気孔率しか有しておらず、その値は不十分であった。焼結前試料の多孔性を確保するため、造孔材である鱗状黒鉛の添加量を増やし、かつ焼結反応が生じる 1700°C まで造孔材を長期保持するために、還元雰囲気中で焼成する方法を採用した。この場合、1000°C 以上の温度でもアルミナ粒子間に十分な空隙が保持されるため、アルミナ粒子が板状成長する余地があり、異方粒成長を促進すると予想した。

4-2 実験方法

4-2-1 使用原料

本章で使用した主な原材料を以下に記す。

・ギブサイト / $\text{Al}(\text{OH})_3$: 日本軽金属(株)、SB93、平均粒子直径: 100 μm
ポットミルで $d_{50} = 12 \sim 4 \mu\text{m}$ まで粉砕して使用。

・フラックス

ホウ酸 / B_2O_3 : 共立マテリアル(株)

炭酸ナトリウム / Na_2CO_3 : (株)トクヤマ、工業用ライト灰

水ガラス / $\text{Na}_2\text{O} \cdot (2.0 \sim 2.3) \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 日本化学工業(株)、JIS1 級

酸化ケイ素 / SiO_2 : 富士フイルム和光純薬(株)

酸化チタン / TiO_2 : 富士フイルム和光純薬(株)

酸化ジルコニウム / ZrO_2 : 富士フイルム和光純薬(株)

酸化クロム / Cr_2O_3 : 小原化工(株)、タイカクローム

酸化マグネシウム / MgO : タテホ化学(株)

酸化カルシウム / CaO : 清水工業(株)

・その他

鱗状黒鉛 / Flake graphite : 中国産、耐火物グレード、固定炭素量(F.C.): 98%、
粒度: -100 mesh (-75 μm)

バインダー / イソブチレン-無水マレイン酸 : (株)クラレ、イソバン#110

4-2-2 試料作製手順

表 4-1 に、本章で使用した原料配合を示す。主原料としてギブサイトを用い、アルミナの異方性成長を促進するフラックス成分としてはホウ酸と炭酸ナトリウムおよび第 3 成分添加材料を使用した。また、固体潤滑材および細孔形成材として鱗状黒鉛を使用した。ギブサイトおよび鱗状黒鉛は中心粒径が、12 ~ 4 μm になるまでポットミルで粉碎前処理した。その他に、バインダーとしてイソバンと水を加え、原料が均一になるまで十分に手混練した後、円柱状の金型を用いて成形圧力 25 MPa で一軸加圧成形した。作製した円柱状試料($\phi 15 \times 30$ mm)を 110°C の乾燥機で 12 h 以上乾燥した。乾燥試料を還元雰囲気(鱗状黒鉛を充填した匣鉢内)で、1700°C \times 1 h 焼成を行った。昇温速度は 100°C / h とした。還元焼成後の試料内部には炭素が残っているため、大気中、1000°C \times 1 h 加熱して炭素を焼失させた。

最初に予備試験として第 3 成分比較評価を実施した。本試験では各添加物を 1 mass% 使用した F_{TC} 配合を用いた。ここで TC は第 3 成分添加材料のことであり、酸化ケイ素、水ガラス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムを用いた。

次に、第 3 成分として最も効果が見られた SiO_2 成分について、最適な作製条件を検討した。本試験では SiO_2 成分の添加方法として水ガラスを使用した。水ガラスを添加した試料名は WG_x (x は水ガラス添加量)とした。さらに水ガラス添加量を 2 mass% で固定し、ギブサイトおよび鱗状黒鉛を y μm まで粉碎して使用した試料名を WG_{2-y} とした。

Table 4-1 Raw material compositions of the sample.

Ingredient / median size	N	F	F_{TC}	WG_x	WG_{2-y}
$\text{Al}(\text{OH})_3$ 10 μm y μm	100	100	100	100	100
$\text{B}(\text{OH})_3$	-	1.0	1.0	1.0	1.0
Na_2CO_3	-	0.4	0.4	0.4	0.4
TC ; Third component	-	-	1.0	-	-
Water glass	-	-	-	x	2.0
Graphite 80 μm y μm	13.0	10.0	10.0	10.0	15.0
Binder	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Water	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0-10.0

/ mass%

4-2-3 評価方法

原料および作製したアルミナ多孔体について、それぞれ下記の方法、装置を用いて測定・評価した。

- 微構造観察 : SEM(キーエンス、VE8800)で撮影した。
- 粒子アスペクト比 : SEM 像から 1 次粒子の直径と厚みを計測し算出した。
各条件につき 50 個の粒子を測定した。
- 構成鉱物 : XRD(Bruker、D2PHASER)で測定した。
 α -Al₂O₃ の格子定数を XRD パターンから算出した。計算に用いた回折線は (hkl)=(012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300)である。
 α -Al₂O₃ 結晶の標準 XRD データは JCPDS:82-1468 を用いた。
- 化学成分 : XRF((株)リガク、Simultix14)で測定した。
- 気孔率・かさ比重 : JIS R 2205(アルキメデス法)に準じて測定した。
- 圧縮強度 : JIS R 2553 に準じて、圧縮試験機((株)島津製作所、Autograph AG-X plus)で測定した。
- フラックス蒸発量 : 各原料を B(OH)₃:Na₂CO₃:water glass = 1:0.4:0 ~ 3 となるように混合した後、白金坩堝中 900°Cで加熱溶融したガラスを粉碎し、粉末フラックスを作製した。
ギブサイトはあらかじめ 600°C で 5h 仮焼し結晶水を除去した。粉末フラックスと仮焼ギブサイトを 1:1 で混合し、12 g 秤量して白金坩堝に入れ、電気炉にて昇温速度 100°C / h、大気雰囲気加熱した。900 ~ 1600°C まで 100°C おきに試料を取出し、重量を測定した。重量測定後の試料は速やかに電気炉に再投入し、加熱を続けた。900°C 時点の測定試料重量を 100 とし、蒸発による重量減少率を求めた。

室温熱伝導率 : ホットディスク熱伝導率測定装置 (Hot Disk AB; TPS500) で測定した。

熱間熱伝導率 : レーザーフラッシュ装置 (NETZSCH Gerätebau GmbH; LFA457) を用いて
500 ~ 1000°C の範囲で測定した。

細孔径分布 : 水銀ポロシメーター ((株) 島津製作所、AutoPore IV9520) で測定した。

加熱線変化率 : JIS R 2554 に準じて加熱前後の試料寸法(高さ方向)から算出した。
また、再加熱線変化率は非拘束条件下で 1400 ~ 1700°C、6 時間再焼成して
測定した。

4-3 結果と考察

4-3-1 フラックス第3成分添加の影響

図 4-1 に試料 N、F および F_{TC} の微細構造を示す。第 3 成分には耐火物原料として一般的に用いられている Cr_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO および CaO からそれぞれ 1 種類ずつ用いた。等方的なアルミナ 1 次粒子が確認された試料 N と比較して、 $Na_2O-B_2O_3$ ガラスフラックスを添加した試料 F ではアルミナ 1 次粒子の異方性が増加し、板状粒子となった。 SiO_2 を添加した試料 F_{SiO_2} ではアルミナ板状粒子のアスペクト比がさらに増大し、図 4-1(d) に示したようなカードハウス構造を形成していることが見て取れた。その他の第三成分を添加した場合、試料 F と大きな微構造上の差は確認されなかった。図 4-2 に試料 N、F および F_{TC} の見掛気孔率と圧縮強度の関係を示す。各第 3 成分の内、 SiO_2 を添加した試料において高気孔率と高機械強度の両立が達成された。

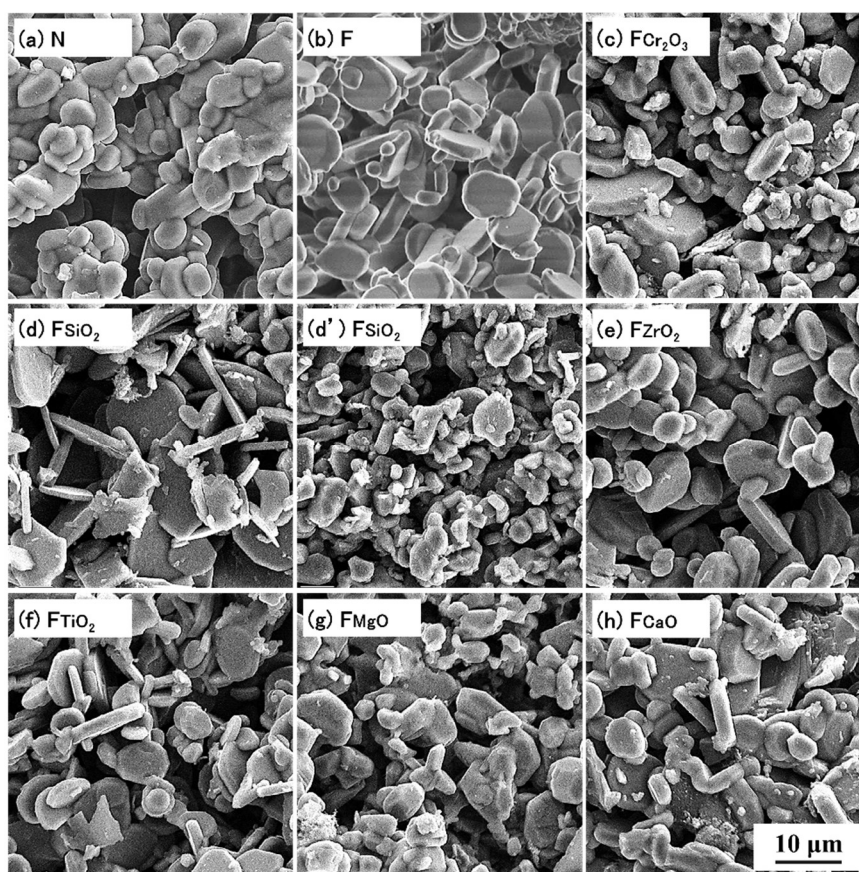


Fig. 4-1 Microstructure of porous alumina bodies; (a) without flux, (b) with addition of $Na_2O-B_2O_3$ glass flux, (c) to (h) with 1 mass% of each third component added to the $Na_2O-B_2O_3$ glass flux.

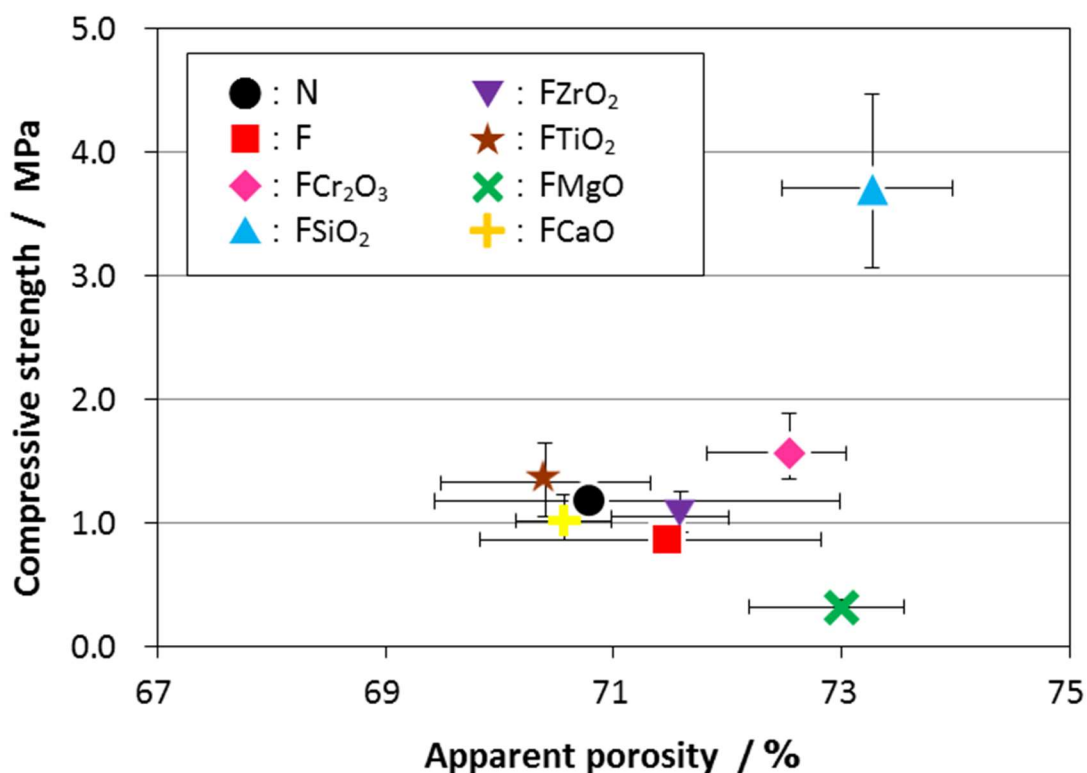


Fig. 4-2 Relationship between apparent porosity and compressive strength of porous alumina bodies; effect of with and without flux and third component addition.

図 4-1 および図 4-2 から、今回調査した中では第 3 成分として SiO₂ が最も適していることが分かったため、Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glass フラックスによるカードハウス構造形成メカニズムについて調べた。なお、SiO₂ を粉末で加えた場合、試料組織の一部が異方成長していない場合があった(図 4-2(d'))。この不均質性は試料内の SiO₂ の分散が不十分だったことによるものだと考えられたため、以降の実験ではより分散性の高い液体の水ガラスを SiO₂ 成分の添加剤として用いた。

4-3-2 水ガラス添加に伴うアルミナ板状粒子の異方性向上

図 4-3 に各量のフラックスを添加したアルミナ多孔体の焼成後の SEM 像を示す。図 4-3(a),(b),(c) はフラックスに水ガラスを加えたサンプル WG₁,WG₂,WG₃ であり、(d),(e),(f) はギブサイトおよび鱗状黒鉛を 12~4 μm まで粉碎処理したサンプル WG₂₋₁₂,WG₂₋₈,WG₂₋₄ である。フラックス、特に水ガラス添加量の増加に伴い、アルミナの 1 次粒子が粗大化すると共に大きな異方性を有する板状粒子へと変化したことが分かる。一方で、水ガラスを加えていても、原料をより細かく粉碎した場合は板状粒子の直径が小さく抑えられていた。

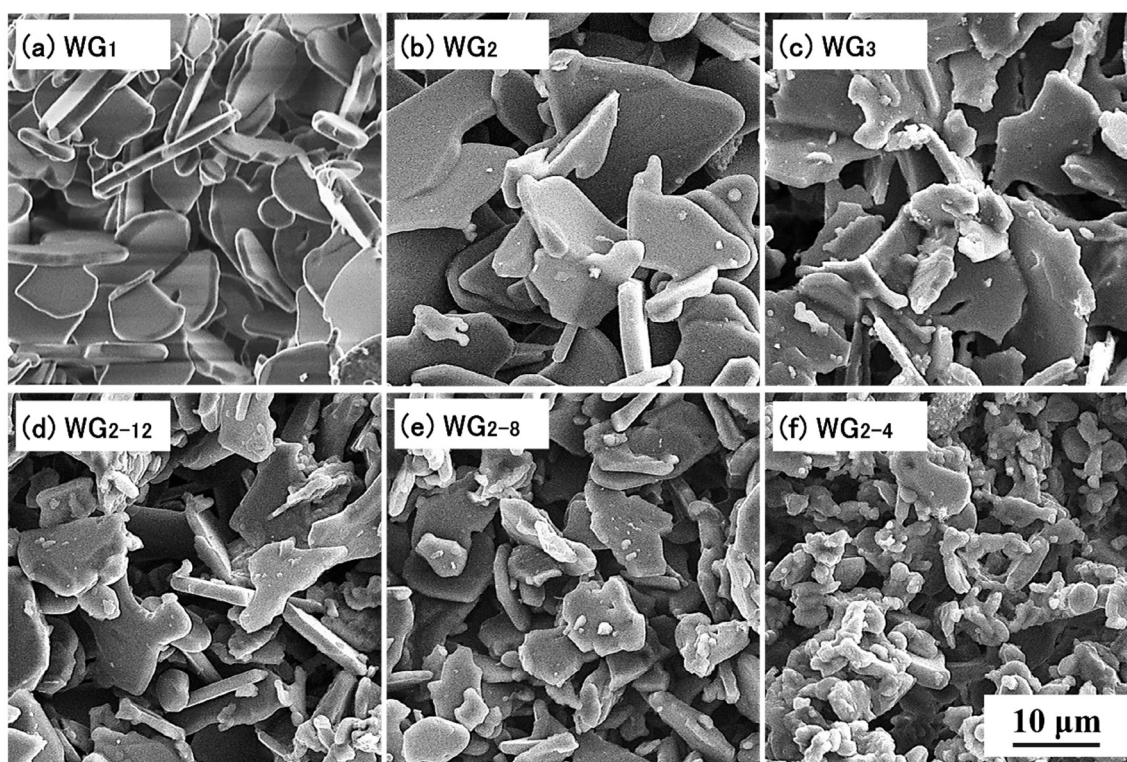


Fig. 4-3 Microstructure of porous alumina bodies with addition of $B(OH)_3 / Na_2CO_3 /$ water glass = (a) 1:0.4:1, (b) 1:0.4:2, (c) 1:0.4:3, (d), (e) and (f) 1:0.4:2 respectively; in addition, (f), (g) and (h) ground the raw material to 12 or 4 μm.

図 4-4 に、各試料におけるアルミナの 1 次粒子直径またはアスペクト比を示す。水ガラスの量が増加すると、アルミナ 1 次粒子の直径およびアスペクト比が増加し、水ガラス 1%以上でほぼ一定となった。また図 4-3 でも確認できるように、原料粒度が細かくなると 1 次粒子の直径が小さくなり、厚みはあまり変化がなかったため、アスペクト比が低下した。

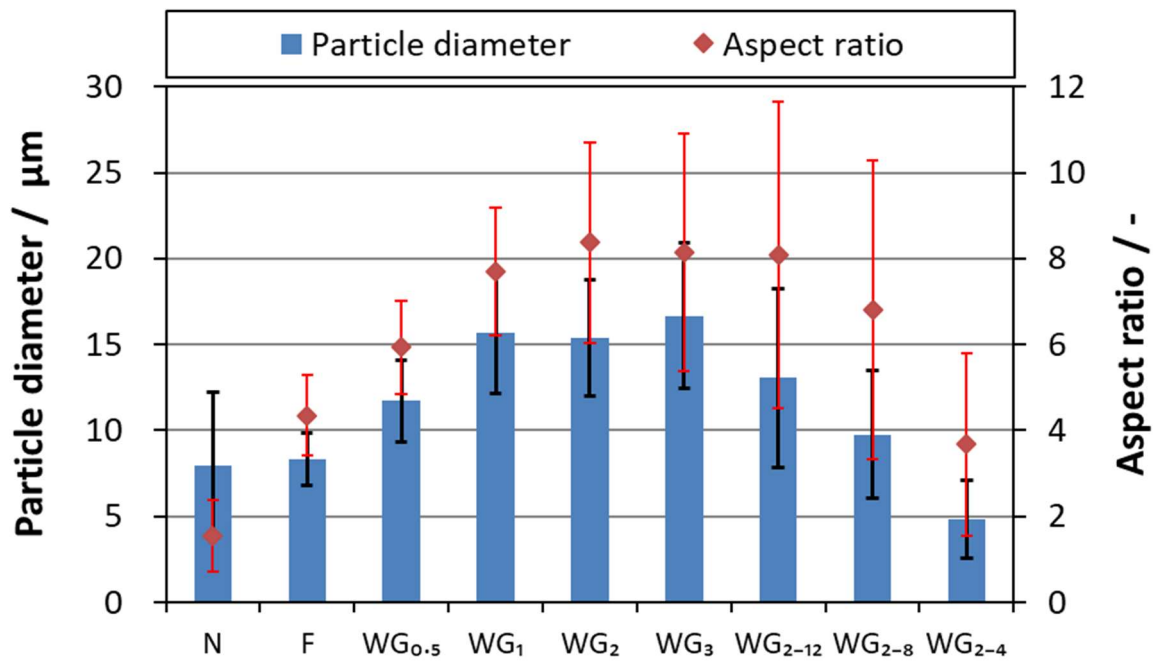


Fig. 4-4 Relationship between flux addition and alumina particle diameter or aspect ratio.

図 4-5 は 3%の水ガラスを添加した試料 WG₃ において確認された特徴的な微細構造である。水ガラスの量が増加すると、板状粒子同士が面接触した構造(図 4-5(a))や、貫入したような構造(図 4-5(b))が多く確認される。これは、アルミナ板状粒子の異方成長方向に他の板状粒子が存在することで生じた構造であると考えられる。すなわち、水ガラス添加量が 1%以上の場合もアルミナ粒子は板状に異方成長しようとするが、空間的余地がなく、成長方向に存在する他の粒子と接触するために成長が抑制され、アルミナ板状粒子の粒径およびアスペクト比が一定になったと推測される。一方、第三章の結果からも高温蒸発法におけるアルミナの異方成長はフラックス液相の存在下で生じる溶解-析出反応によって進行すると予想される。しかし、本方法は一般的なソルボサーマル反応と異なりフラックスの添加量がわずか数%である。そのため、液相が粒子間の空隙を満たすほど十分には存在せず、ごくわずかにアルミナ粒子表面を濡らすのみである。結果として液相を介したアルミナの移動反応は、液面が連続した短距離でしか生じず、出発原料であるギブサイト粒子の粒径の影響を大きく受けたと考えられる。

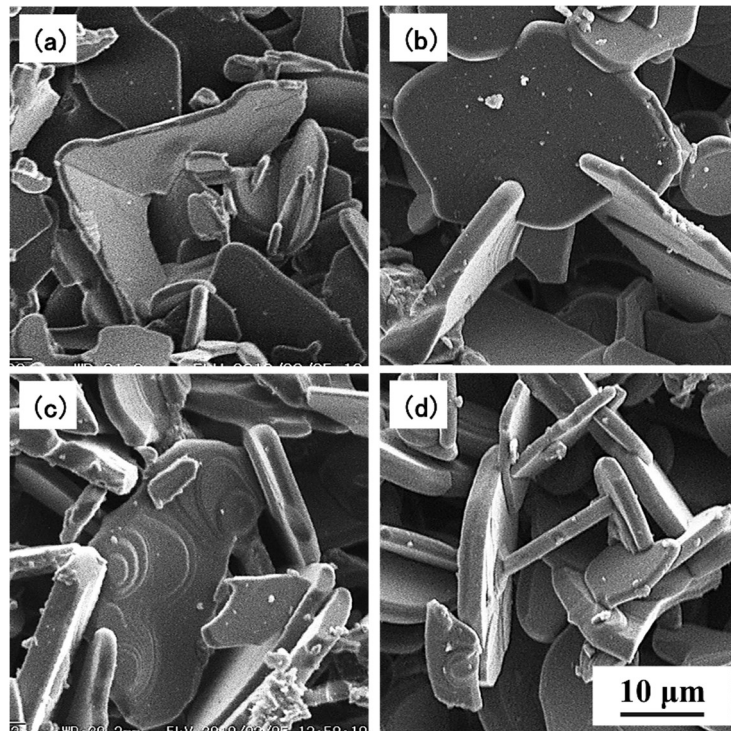


Fig. 4-5 Characteristic microstructure confirmed in sample WG₃; (a) surface contact structure, (b) biting each other structure, (c) contour raised structure on platelet, (d) contour raised structure at platelet contacts.

図 4-6 は、アルミナ多孔体の圧縮強度および見かけ気孔率を示す。試料 N から WG₃ までの気孔率は、添加した水ガラスの量にかかわらずほぼ一定である。試料 WG_{2-y} については、造孔材である鱗状黒鉛の量が多いため、気孔率も約 74%とやや高くなっている。一方、水ガラスの添加量が増加するにつれて、特に試料 WG₁ から WG₃ にかけて圧縮強度が大きく増加した。圧縮強度の増加は、図 4-5(a),(b)で示したようなアルミナ板状粒子が互いに交錯した構造の増加に伴う接触面積の増大に起因すると考えられる。一方、原料粒度が小さくなるにつれて圧縮強度は大きく低下した。また、図 4-5(c),(d)で示したように、一部の板状粒子上に等高線状の結晶成長ステップ構造が確認された。これらの構造は板状粒子上に液滴として残留していたフラックスが完全に蒸発するまでの過程で、フラックス中に取り込まれていた Al₂O₃ 成分が析出して形成されたと予想される。

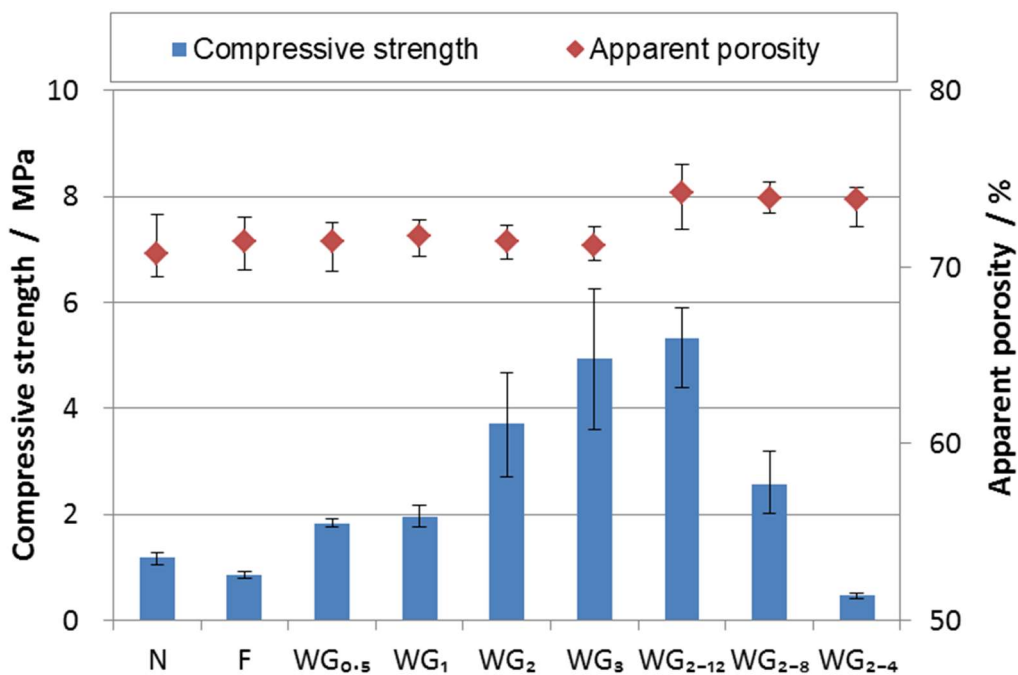


Fig. 4-6 Apparent porosity and compressive strength of porous alumina.

図 4-7 にフラックスと仮焼したギブサイトを白金坩堝中、大気雰囲気下で加熱した場合のフラックス成分の蒸発による重量変化を示す。水ガラス添加量の増加に伴い、フラックス成分とみられる蒸発の速度が緩やかになっていることが分かる。加えて、図 4-8 に各配合における残留 SiO_2 成分量を示す。ここでは、実際のサンプル測定値の他に、原料の化学組成から算出される SiO_2 成分量を比較データとして示した。炭素の十分存在する高温還元雰囲気下では、フラックス中の SiO_2 成分は CO ガスによって還元され、原料フラックスから SiO ガスへと分解される。^{10,11)} 配合原料に SiO_2 成分をほとんど含まない試料 N や F においても 0.2%程度の SiO_2 が検出された理由は、水ガラス添加量の多い試料と同じ密閉匣鉢中で焼成したために蒸発した SiO ガスが冷却時に試料表面に SiO_2 として析出したためである。そのため、図 4-8 では SiO_2 成分 0.2%が実質的なベースラインだと考えてよい。図 4-7 および図 4-8 より試料 WG_2 、 WG_3 ではフラックス中に含有する SiO_2 成分が多く、焼成過程で SiO_2 が完全に蒸発しなかった。結果として、この残留 SiO_2 ガラスによって図 4-5(c),(d)のような構造が形成されたと考えられる。特に、図 4-5(d)のように粒子同士の接点でこの現象が生じた場合、接点の接触面積が増大し、かつ接点における応力集中を緩和する効果が期待できる。さらにこのような構造では、残留した SiO_2 成分が他の箇所よりも凝縮されており、この残留 SiO_2 成分がアルミナ粒子間でムライトボンドもしくはガラスボンドを形成して結合を強化し、試料の機械強度向上に寄与した可能性もある。試料 WG_{2-y} において、原料粒度が細くなるほど圧縮強度が低下した原因は、比表面積の増大によりフラックスによる結合強化が十分に行き届かなかったためだと予想している。

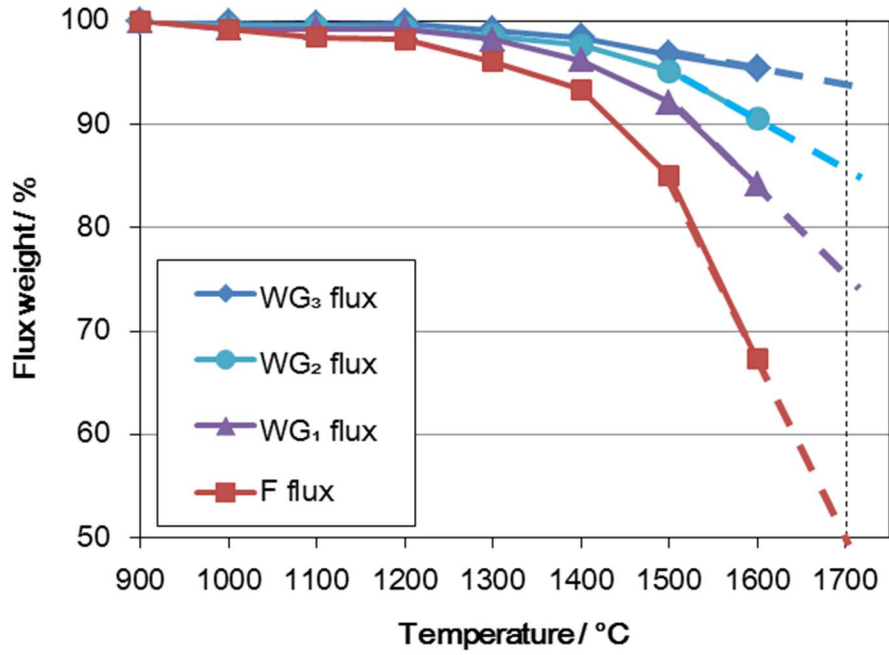


Fig. 4-7 Weight change due to evaporation of flux.

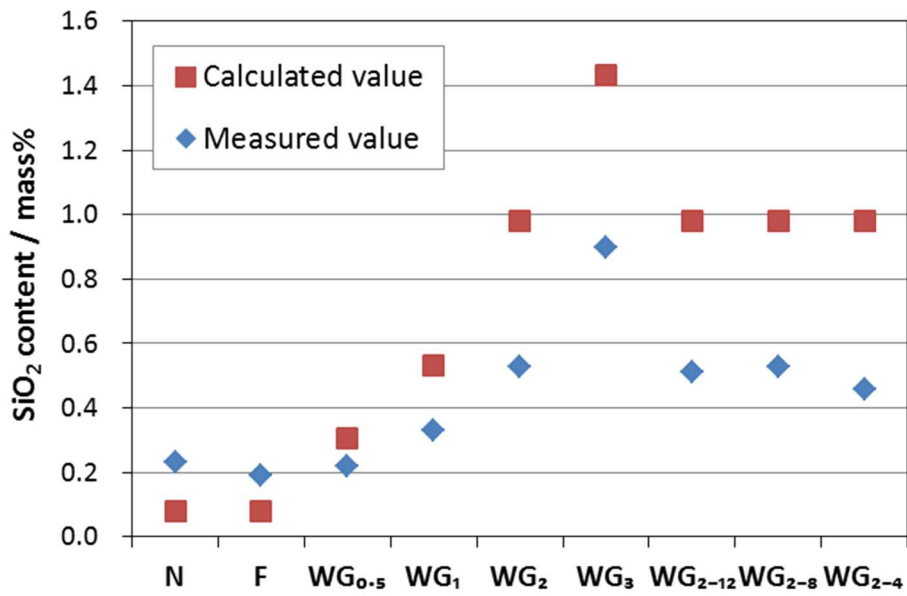


Fig. 4-8 Amount of SiO₂ component in porous alumina.

試料の耐熱性を評価するために、再加熱試験による永久線形変化を測定した。図 4-9 に各温度で加熱後の試料の線変化率の結果を示す。1400°C において、試料 N は既に収縮が始まっているのに対し、フラックスを添加した試料 F や WG_x ではほとんど収縮しなかった。再加熱温度の上昇に伴いいずれの試料も収縮が大きくなっているが、水ガラスを添加した試料では比較的収縮が小さい。特に試料 WG₂ が最も収縮が小さく、1700°C 焼成後における線変化率は -2.6%であった。これはアルミナ板状粒子が十分に異方成長しており、かつ粒子間の接触面積も十分に大きいことから、焼結挙動に伴うアルミナの物質移動が進行しても粒子間距離の変化が小さく収縮が抑制されたと推測される。一方で、試料 WG₃ では 1700°C 焼成後の線変化率は -3.3%に増大している。この原因として、残留した SiO₂ 成分の増大が挙げられる。図 4-8 に示したように、試料 WG₃ では 1%近い SiO₂ 成分が残留しており、アルミナ粒子自体の耐熱性が低下したことで焼結収縮が促進されたと予想される。さらに、原料を粉砕した試料 WG_{2-y} では原料が細くなるほどに収縮が大きくなり、最も耐熱性が低かった WG₂₋₄ の 1700°C 焼成後の線変化率は -17.1%であった。これは粒子の異方性低下および粒子径が小さくなったことと、SiO₂ 成分の増加による相乗効果で、組織の緻密化が進行した結果である。

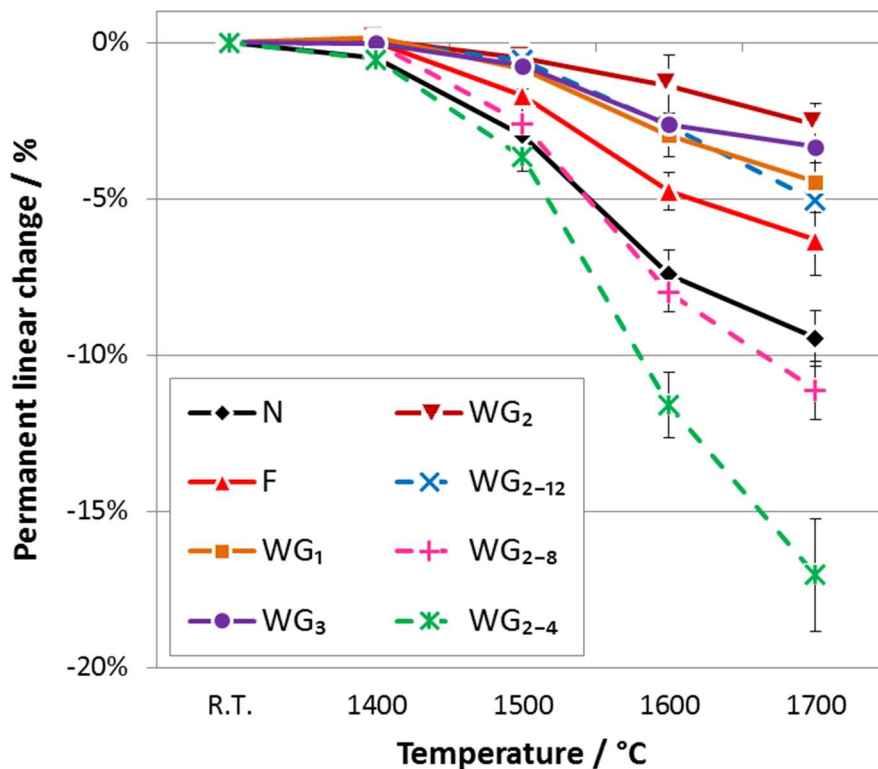


Fig. 4-9 Permanent linear change of porous alumina.

4-3-3 アルミナ板状粒子の異方性成長メカニズム

フラックス添加、並びにその組成がアルミナ 1 次粒子の異方成長に与える影響を評価するため、還元焼成における中間温度での変化を調べた。図 4-10 に 800°C から 1400°C の各温度における試料 N、試料 F、試料 WG₂ の XRD パターンを示す。また図 4-11 に、各試料、各温度における κ -Al₂O₃ のピーク強度変化を示す。 κ -Al₂O₃ の回折ピークは $2\theta = 31.87^\circ$ のものを用いた。第一章で触れたように、アルミナは水和物を加熱する過程で様々な中間相を形成することが知られている。¹²⁻¹⁶⁾ この中間相は昇温速度や加熱時の雰囲気等、反応条件によって様々な経路を経るが、本試験においては全ての試料が $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ という鉱物相変化を示した。しかしながら、この内 χ -および κ -Al₂O₃ の安定温度域が大きく異なることがわかった。すなわち、試料 N では 800°C 以下で $\text{Al}(\text{OH})_3$ が脱水分解して $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ となり、900°C で $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ の相転移が生じ始め、1200°C で $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相転移が完了する。一方、フラックスを添加した試料 F や WG₂ では $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ の相転移開始温度は約 100°C 上昇して 1000°C であった。さらに試料 F では $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相転移の完了は 1300°C であった。試料 WG₂ では $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ がより高温まで残存しており、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相転移の完了は 1400°C であった。第三章の大気雰囲気焼成試料においても同様のアルミナ相転移過程を経るが(図 3-10)、この場合 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ の最安定温度は 1000°C であり、フラックス添加量による大きな差異は確認されていない。以上のことから、フラックスの添加およびフラックス組成が SiO₂ リッチになるほど、中間相の安定温度域が上昇する結果となった。

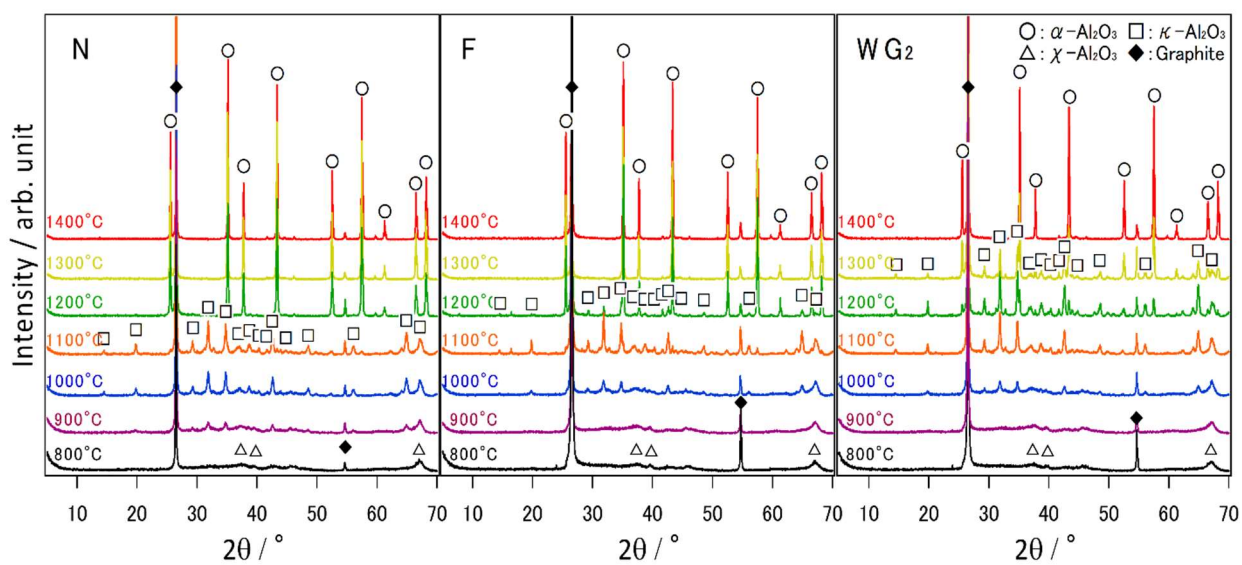


Fig. 4-10 XRD pattern of porous alumina between 800°C and 1400°C.

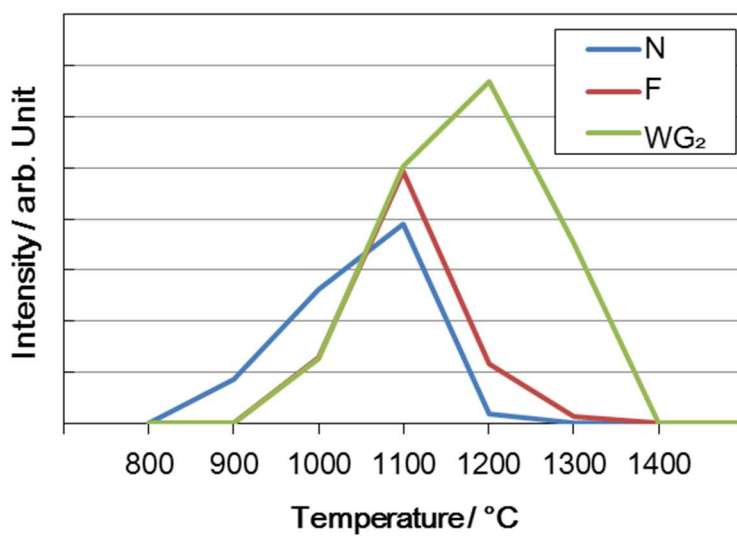


Fig. 4-11 Change in peak intensity of κ-Al₂O₃ between 800°C and 1400°C.

図 4-12 に 800°C から 1600°C の各温度における試料 N、試料 F、試料 WG₂ の微細構造を示す。試料 N、試料 F の場合、1000°C までは構造上の変化は確認されず、原料であるギブサイト粒子の形状を保持していた。また、試料 WG₂ では 1200°C においても微細構造の変化は確認できなかった。フラックスを添加していない試料 N では、1200°C で粒子径 数十から数百 nm の球状アルミナ粒子が確認され始め、1600°C では粒子径が 1 μm 強へと粒成長し、かつ粒子同士が焼結し始めている様子が確認された。一方試料 F では 1200°C で試料 N と同様に数十から数百 nm の粒子が確認され、1400°C において直径 1~3 μm、厚み数十 nm の板状アルミナ粒子が確認され始めた。1600°C になると、板状粒子の粒径は 3~10 μm 程度まで成長したが、厚み方向への成長はより顕著で 2~3 μm になり、板状粒子のアスペクト比は低下した。最後に試料 WG₂ では 1400°C において板状粒子の生成が確認されるが、この板状粒子は直径が 2~10 μm、厚みが数十 nm であり、試料 F と比較すると径方向への成長が著しい。さらに 1600°C では、高いアスペクト比を維持したまま板状粒子が成長しており、図 4-3 (b)に示したようなカードハウス構造の形成が確認された。

図 4-10 および図 4-12 から、微細構造において変化が確認される温度は α-Al₂O₃ が検出され始める温度と一致していることから、微細構造変化に伴い確認され始めた著しい自形を呈する粒子は α-Al₂O₃ である。一方で、ギブサイトの分解 → χ-、κ-Al₂O₃ の粒子形態変化は数 nm レベルの非常に細かい領域で生じるため、本試験で観察したレベルの倍率では構造上の変化が見極められなかった。さらに、κ-Al₂O₃ → α-Al₂O₃ 相転移時に液相であるフラックスが存在していると、フラックスを介した溶解-析出反応によってアルミナ粒子が粒成長するため、試料 F や WG₂ では α-Al₂O₃ が板状に異方成長した。

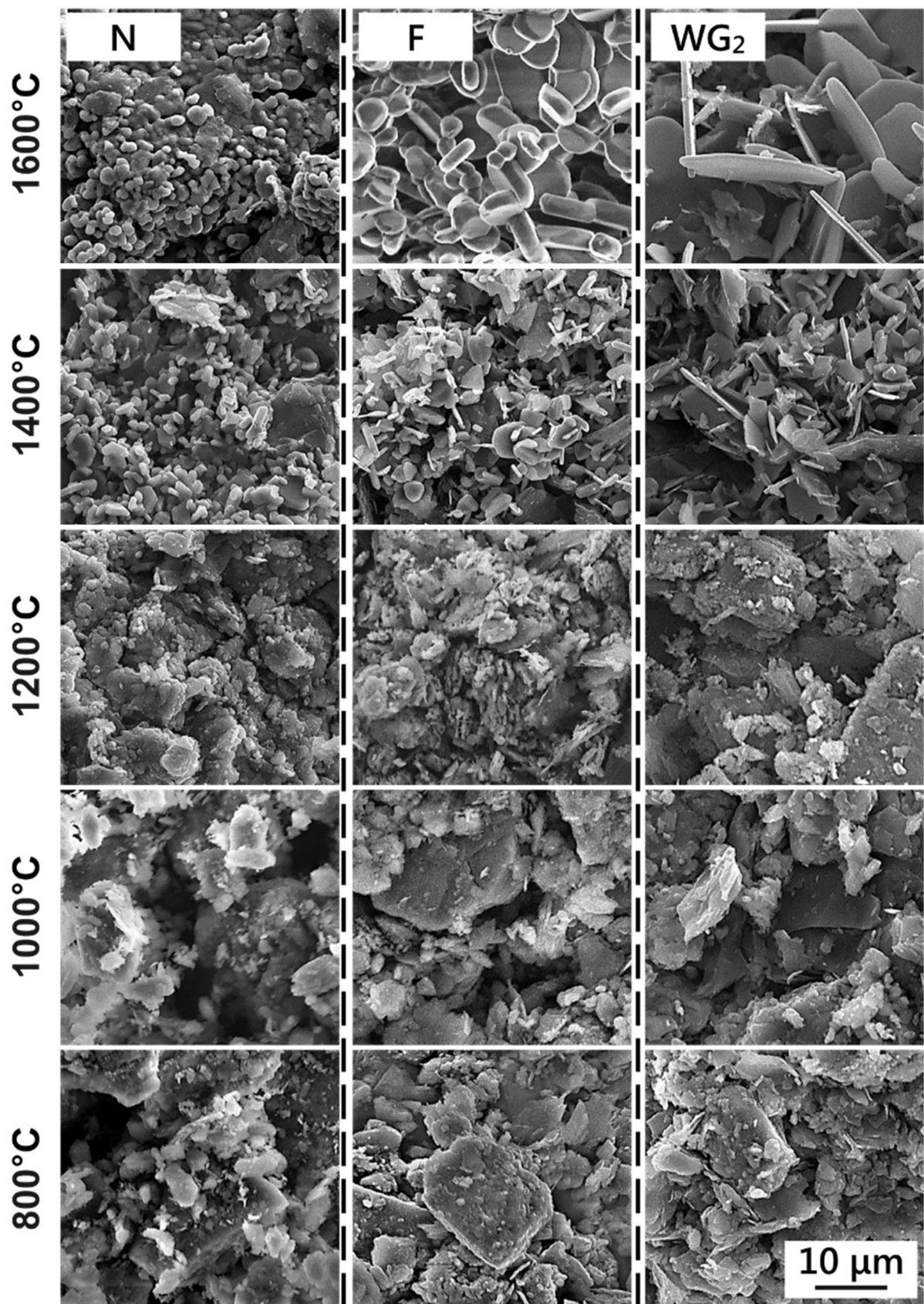


Fig. 4-12 Microstructure of porous alumina after heating at various temperatures.

4-3-4 アルミナ粒子の異方性結晶成長について

ところで、アルミナ焼結体中における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 1 次粒子異方成長については古くから多数の検討がなされており、多くの場合、粒界に液相が存在することが重要なポイントとされている。¹⁷⁻²³⁾ さらに、水熱合成もしくは溶融塩合成のように、液相中で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ もしくは中間アルミナを熱処理することで、異方性を有した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を合成する研究もおこなわれている。²⁻⁹⁾

H. Song 等は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固相-液相界面において基本的な 2 種類の条件を満たすカチオンが存在する場合、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の基底面自由エネルギーが低下すると共に界面反応速度が増加するため、板状異方成長が促進されると報告している。¹⁷⁾ その基本的な 2 種類の条件とは、(i) 1 つのカチオンの原子価は Al^{3+} よりも低く、もう 1 つのカチオンの原子価は Al^{3+} よりも高く、(ii) 1 つのカチオンのイオン半径は Al^{3+} (イオン半径; 0.535 \AA ²⁴⁾) よりも小さく、もう 1 つのカチオンのイオン半径は Al^{3+} よりも大きい、である。また、M. Zhang 等は溶融塩(Na_2SO_4)中で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に微量の SiO_2 、 CaCO_3 を添加して熱処理すると、高アスペクト比の六角板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の合成が可能であり、特に SiO_2 添加剤が粒子の異方成長に有効であると報告している。²⁾

本研究において、フラックスとして用いた成分から生成する液相は $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ガラス融液もしくは $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ガラス融液である。ここで、H. Song 等が提唱したアルミナ異方成長のためにカチオンに求められる条件を考慮すると、 Si^{4+} イオン (イオン半径; 0.4 \AA) および Na^+ イオン (イオン半径; 1.02 \AA) の共存が該当する。これらのカチオンが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶表面に拡散固溶することで基底面の成長速度を低下させ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 板状粒子のアスペクト比を増加させた。一方、 Si^{4+} イオンを有さない試料 F では(i)、(ii)の条件を満たすことができないため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の異方性が大きく向上しなかったと考えられる。

さらに、このようなカチオンによるアルミナの表面エネルギーへ与える作用は、中間アルミナにおいても生じたと考えられる。²⁵⁻²⁹⁾ 中間アルミナの相転移は、中間アルミナの粒子表面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (もしくは他の中間アルミナ)結晶核が生成し、結晶核を起点に周囲に進展することが分かっている。本研究において、フラックスの添加が $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相転移温度の高温シフトを引き起こしたことも、カチオンがアルミナ表面に修飾し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶核の形成を抑制したためだと予想される。

図 4-13 に、1700 °C 還元焼成後試料の XRD パターンより算出した α - Al_2O_3 の格子定数を基準データ(JCPDS 82-1468)からのずれとして示した。水ガラスを添加した試料において、 α - Al_2O_3 の格子定数がわずかに小さくなっていることが確認された。図 4-8 よりこれらの試料では SiO_2 成分の増加が確認されている。そのため、イオン半径の小さい Si^{4+} イオンの α - Al_2O_3 への固溶が実際に生じていることが裏付けられた。

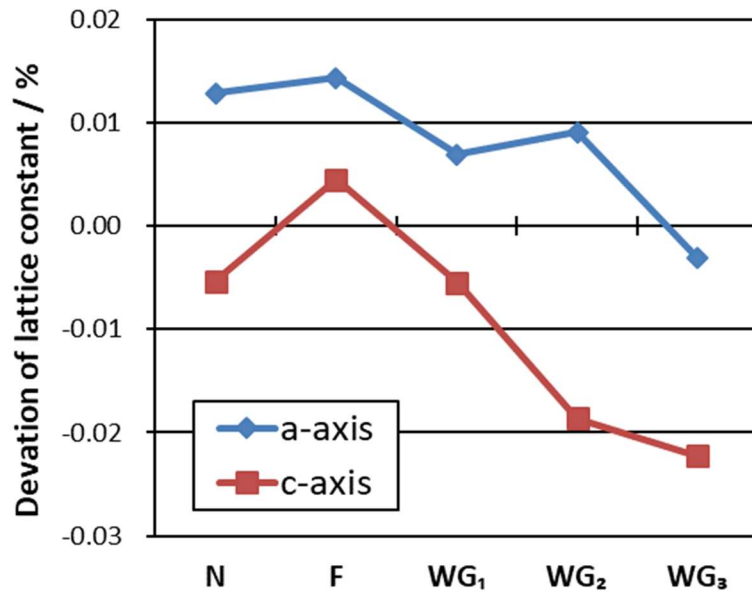


Fig. 4-13 Deviation of α -alumina lattice constant.

これまでの結果より推察された、ホウ酸+炭酸ナトリウム+水ガラスによるフラックスを用いた還元高温蒸発法におけるアルミナ粒子の異方成長と、機械的特性の高い自己多孔質組織化のイメージを図 4-14 に示す。本方法で作製したカードハウス構造を有するアルミナ多孔体の高気孔率および高機械強度化におけるキーポイントは、微量の Si^{4+} イオン固溶によるアルミナ粒子の異方成長促進作用と、シリカを主成分とする液相が高温まで残留し、粒子間接点においてムライト-ガラスボンドを形成することによる結合強化だと結論付けた。

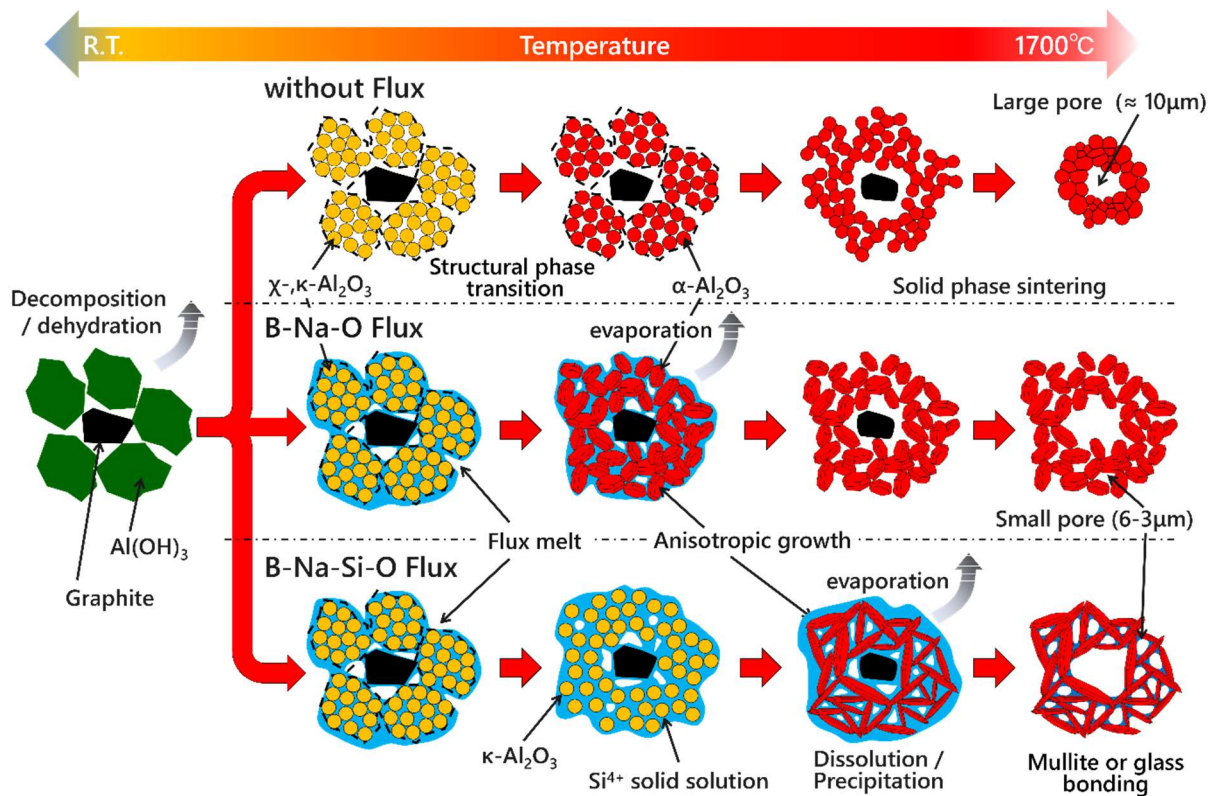


Fig. 4-14 Schematic diagram of porous alumina self-organization in the high-temperature evaporation method.

4-3-4 カードハウス構造アルミナ多孔体の熱間熱伝導率

得られたアルミナ多孔体試料別に、室温から 1000 °C までの熱伝導率を図 4-15 に示す。なお、データの判別を容易にするため、図を材料別に 2 つに分割した(基準として試料 WG₂のみ両方に記載)。

図 4-15 左側はフラックスおよび水ガラス量の異なる試料、右側はギブサイト粒度の異なる試料の熱伝導率である。室温では試料 N の熱伝導率は 0.65 W・m⁻¹・K⁻¹ と最も低く、試料 WG₃ の熱伝導率は 1.95 W・m⁻¹・K⁻¹ で最も高くなった。熱伝導率は温度が上昇するにつれて低下する傾向を示したが、試料 N および試料 WG₂₋₈, WG₂₋₄ では 500 °C 以上で熱伝導率が増加した。したがって 1000 °C では、試料 F の熱伝導率 (0.17 W・m⁻¹・K⁻¹) や WG₁ (0.23 W・m⁻¹・K⁻¹)、WG₂ (0.24 W・m⁻¹・K⁻¹)、WG₂₋₁₂ (0.21 W・m⁻¹・K⁻¹)の方が試料 N(0.27 W・m⁻¹・K⁻¹)よりも低かった。

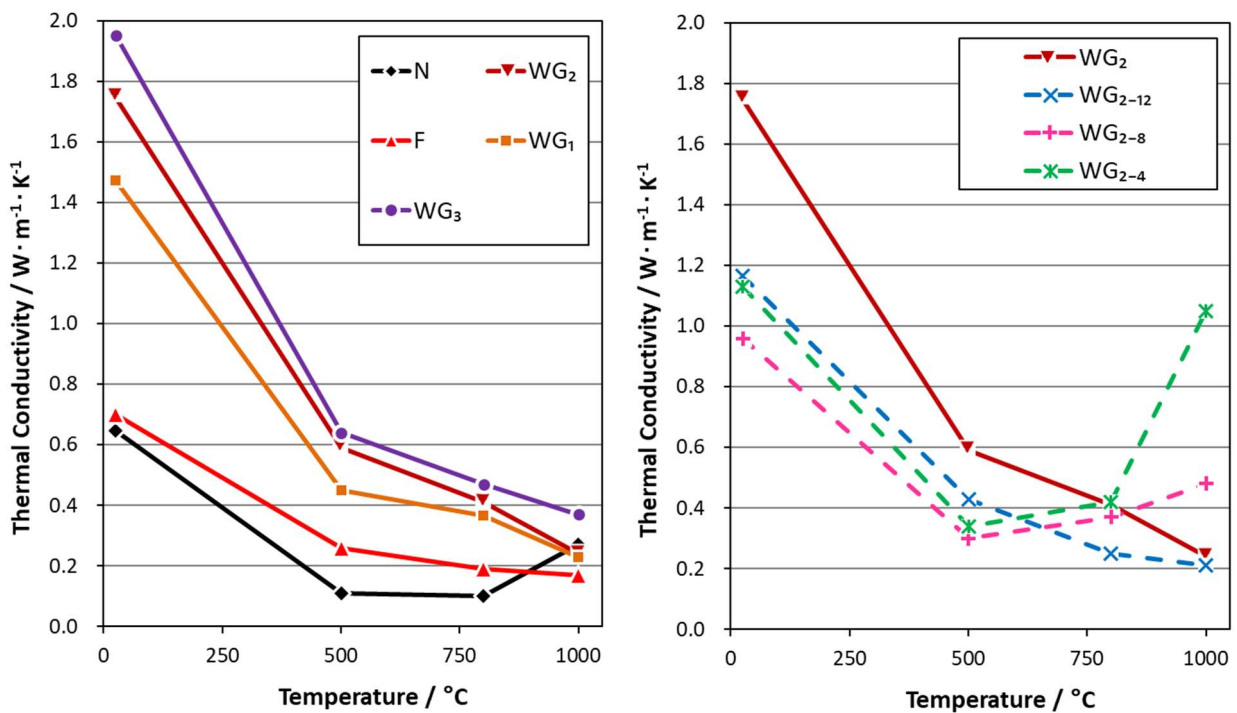


Fig. 4-15 Hot thermal conductivity up to 1000°C for porous alumina.

アルミナ多孔体の細孔径分布を図 4-16 に示す。サンプル N は約 10 μm の細孔ピークを有することが分かる。炭素粉末を粉碎した試料 WG_{2-y} で 10 μm の細孔ピークが確認されないことから、10 μm の細孔ピークは造孔材として添加した未粉碎の炭素粉末に由来するとみられた。一方、フラックスが添加されたサンプルには 3 μm 付近に細孔ピークが存在することが分かる。この 3 μm の細孔ピークは、アルミナ板状粒子の異方性成長によって生成されたカードハウス構造の間隙に相当すると考えられる。

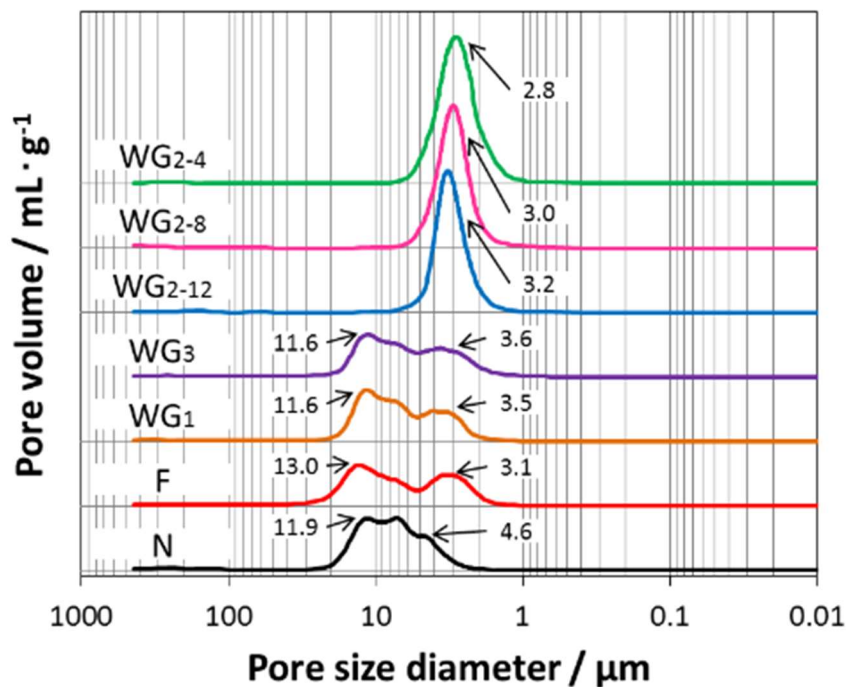


Fig. 4-16 Pore size distribution for porous alumina.

一般的な物質において、熱の伝導は固体伝導、対流伝導、放射伝導の 3 要素に分けられるため、熱伝導率は次式(4-1)で表される。^{30,31)}

$$k_{ef} = k_{cond} + k_{conv} + k_{rad} \quad (4-1)$$

ここで、 k_{ef} は全熱伝導率、 k_{cond} は固体熱伝導率、 k_{conv} は対流熱伝導率、 k_{rad} は放射熱伝導率である。図 4-17 に一般的なセラミックス(アルミナ多孔体)における各熱伝導率の温度依存性模式図を示す。³²⁾

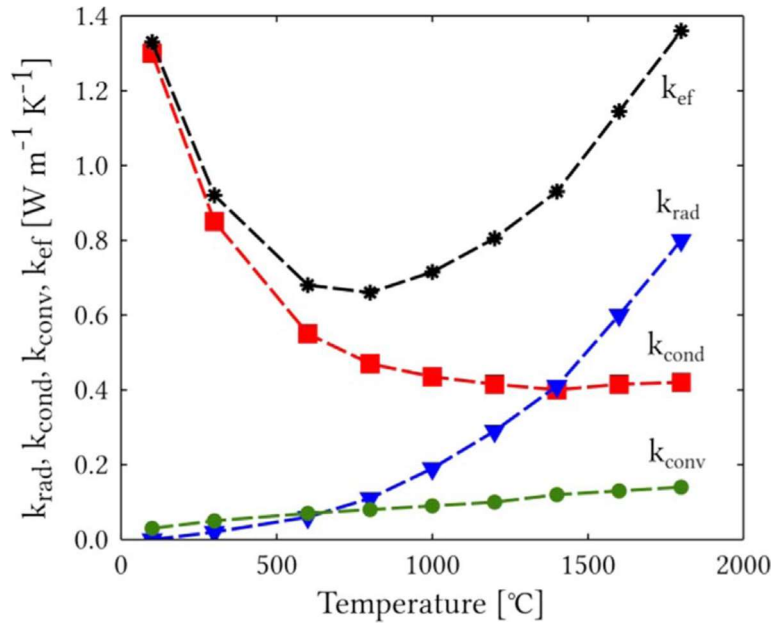


Fig. 4-17 Schematic illustrative plot of k_{cond} , k_{conv} , k_{rad} and k_{ef} as a function of the temperature.³²⁾

この図から解るように、室温環境では対流と輻射による熱移動は無視できるほど小さいことから、固体熱伝導のみを考慮すればよい。³³⁻³⁵⁾ セラミックス材料の場合、固体熱伝導率は温度上昇と共に減少する。これは材料中のフォノンが格子熱振動によって散乱されるためである。逆に、対流熱伝導と輻射熱伝導は温度上昇と共に増加する。対流熱伝導は主に空気等の流体の移動による熱移動であるため、温度上昇に伴い流体の粘性が低下することで熱移動しやすくなる。輻射熱伝導の場合は温度の影響が特に顕著である。式(4-2)は輻射熱伝導率の温度依存性が非常に大きいことを示している。^{36,37)}

$$k_{rad} = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\beta_R} \quad (4-2)$$

ここで σ はシュテファン=ボルツマン定数、 n は屈折率、 T は絶対温度、 β_R はロスランド消光係数である。輻射の場合、熱エネルギーは放射光となって移動する。式(4-2)は、高温における多孔質材料の放射熱伝導率を予測するために広く使用されているが、あらゆる材料に適用可能ということではなく、屈折率が温度および放射光波長に依存しないと考えられる不透明材料に対して有効である。すなわち式(4-2)より、 k_{rad} の値に影響を与える要素のうち、多孔質材料の構造が寄与する要素は β_R のみ

であると分かる。 β_R をさらに分解すると式(4-3)が得られる。また式(4-4)にプランク方程式 $B(T)$ を示す。

$$\frac{1}{\beta_R} = \frac{\int \frac{1}{\beta_{ext}} \cdot \frac{dB(T)}{dT} d\lambda}{\int \frac{dB(T)}{dT} d\lambda} \quad (4-3)$$

$$B(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{K_B T \lambda}\right) - 1} \quad (4-4)$$

ここで β_{ext} は放射光波長に依存して変化する材料の光消光係数であり、 dB/dT はプランク方程式を一次微分したものである。さらに h はプランク定数、 c は真空中における光の速度、 λ は放射光の波長、 K_B はボルツマン定数である。光消光係数は材料中における光吸収現象と光散乱現象によって決まるため、式(4-5)で示すことができる。

$$\beta_{ext}(\lambda) = \beta_a(\lambda) + \beta_s(\lambda) \quad (4-5)$$

ここで $\beta_a(\lambda)$ は光吸収現象に、 $\beta_s(\lambda)$ は光散乱現象に対応している。

一般にセラミックス材料において、光の吸収現象は光の波長に依存しており、図 4-18 に示すように物質固有の値をとる。³⁸⁾ 一方、プランク方程式から導き出される放射光の発光スペクトルエネルギーピークは温度上昇に伴ってより短波長側にシフトすることが知られており(ウィーンの法則)、例えば室温における発光スペクトルエネルギーのピーク波長は約 9.7 μm だが、500 $^{\circ}\text{C}$ では約 3.7 μm 、1000 $^{\circ}\text{C}$ では約 2.3 μm まで短くなる。図 4-19 にプランク方程式より計算した各温度における発光スペクトルエネルギー密度を示す。図 4-18 および図 4-19 から、温度が上昇して放射光の波長が短くなると $\beta_a(\lambda)$ が小さくなるため、 β_{ext} への寄与率が減少することが分かる。アルミナの場合、波長 4 μm 以下の放射光は十分に吸収しないため、発光スペクトルエネルギーのピーク波長が 4 μm 以下になる 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度では放射光の吸収がほとんど生じないと予想される。以上の理由から、高温において光消光係数 β_{ext} の値は主に光散乱現象によって決定される。

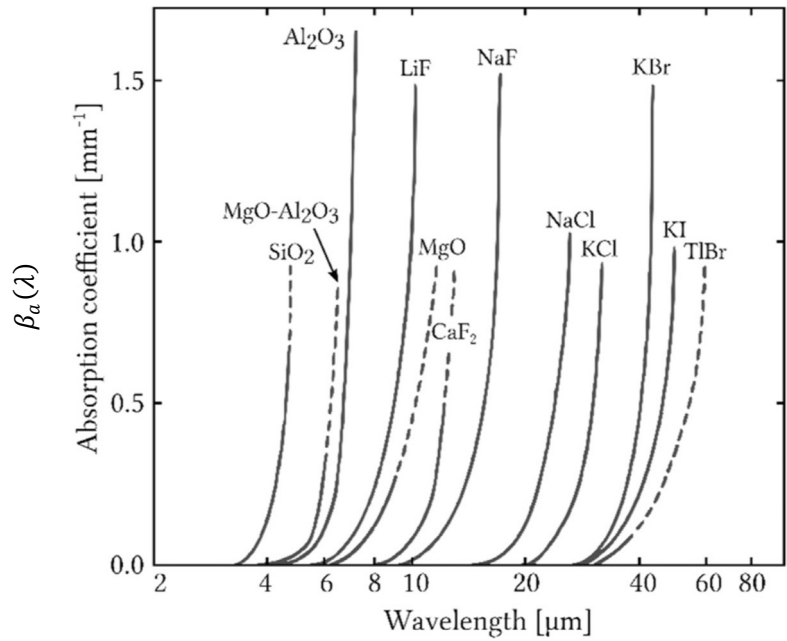


Fig. 4-18 Absorption coefficient $\beta_a(\lambda)$ as a function of wavelength for ceramic materials.³⁸⁾

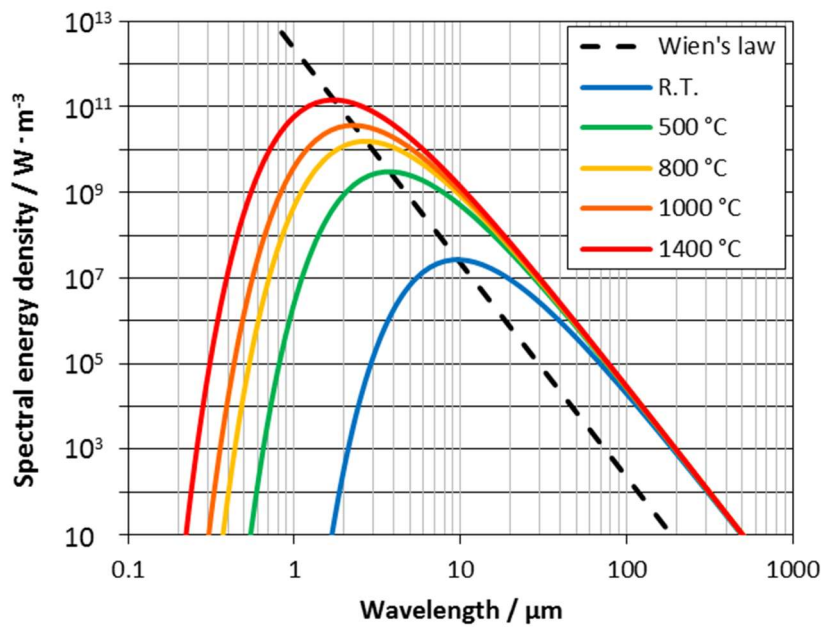


Fig. 4-19 Emissivity power as a function of wavelength and temperature.

光の弾性散乱現象は、光の波長と散乱因子の大きさの関係によって幾何光学近似、ミー散乱およびレイリー散乱に大別されるが、本研究のように光の波長と散乱因子の大きさが近い場合はミー散乱が生じる。ここで、多孔質材料中の散乱因子である気孔の形状が球状であると仮定した場合、光の散乱による消光係数 $\beta_s(\lambda)$ はミー散乱方程式を用いて式(4-6)で示される。

$$\beta_s(\lambda) = Q_s(\lambda)N_{exp}\pi r^2 \quad (4-6)$$

ここで Q_s は球状気孔1つあたりの散乱効率を意味し、 N_{exp} は材料中の細孔密度であり、 r は気孔の半径である。 N_{exp} は材料の気孔率 P を用いて次式(4-7)で示される。

$$N_{exp} = \frac{P}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (4-7)$$

以上の式(4-1)から式(4-7)より、多孔質材料中の細孔径が小さくなるほど光が散乱されるため光消光係数 β_{ext} が大きくなり、輻射熱伝導率 k_{rad} が小さくなることが分かる。

したがって、輻射熱伝達の抑制は、耐火および断熱材料における重要な鍵である。特に図 4-19 より高温では放射光の波長も短くなるため、一般的な多孔質材料では放射光を散乱させるのに十分に小さな細孔径、すなわち数 μm (より望ましくはサブミクロン) の細孔が輻射熱伝導度の上昇を抑制するのに有効とされている。³⁹⁻⁴⁴⁾ このような微細な細孔は細孔内部の空気の対流も制限することから、細孔径を数十 nm に制御することで静止空気よりも小さい熱伝導率を有する断熱材料も開発されている。^{45,46)}

ここで改めて本研究で作製したアルミナ多孔体の熱伝導率測定結果(図 4-15)について考察する。室温では固体伝導のみを考慮すればよく、熱伝導経路である板状粒子間の接触面積が増加したため、水ガラス添加試験片の室温熱伝導率は大きくなった。試料 WG_{2-y} の室温熱伝導率が試料 WG₂ に比べて小さいのは、気孔率がやや高いためである。

前述したように、温度が上昇すると固体伝導が低下し、対流や放射伝導が増加する。試料 N の場合、熱伝導率は 800°C まで減少し、本試験で最も低い 0.10 W・m⁻¹・K⁻¹ を示したが、1000°C では 0.27 W・m⁻¹・K⁻¹ まで増加した。値の大小はあるものの、この変動は図 4-17 に示した一般的なアルミナ多孔体の全熱伝導率に近似しており、固体伝導の減少量を輻射伝導の増加量が上回る温度が 800°C 付近であることを示唆している。試料 N の細孔径は 1~20 μm にわたるブロードな分布であり、1000°C における放射光の大部分を散乱できなかったことが、この熱伝導率の上昇を導いたと考えられる。

一方で、フラックスを添加したカードハウス構造アルミナ多孔体では、少なくとも 1000°C まで熱伝導率の減少が続いている。もちろん、室温熱伝導率が大きく増加しているため、固体伝導の寄与率が増加した結果、全熱伝導率の変曲点が高温側にシフトしたとみることは可能である。しかし、式(4-1)に示したように、熱移動の 3 要素はそれぞれ独立した項であり、かつそれらの合計が全熱伝導率となるため、固体伝導の寄与率増加だけでは 1000°C において試料 N の熱伝導率が試料 F や試料 WG_x のようなカードハウス構造多孔体の熱伝導率を上回ることは無い。実際に熱伝導率が 1000°C で逆転している以上、対流もしくは輻射伝導の値が大きく変化したと考えられる。

カードハウス構造多孔体では試料 N よりも若干小さい約 3 μm に細孔ピークが存在する。800~1000°C における放射光ピーク波長は 2.7~2.3 μm なので、若干は細孔による放射光の散乱も期待される。しかしその場合、ギブサイトを微粉碎した試料 WG_{2-y} の熱伝導率測定結果と矛盾する。例えば試料 WG_x と WG₂₋₁₂ を比較した場合、WG₂ と WG₂₋₁₂ の 1000°C における熱伝導率に大きな差異はない。放射光の散乱が細孔によってのみ行われるとした場合、試料 WG₂₋₁₂ の細孔ピークは約 3 μm のみであることから、約 10 μm の細孔を有する試料 WG_x より高温における熱伝導率を抑制できると考えられる。さらには、より細孔ピークが小径にシフトした WG₂₋₈ や WG₂₋₄ ではさらに低い高温熱伝導率になるはずである。それにもかかわらず、試料 WG_{2-y} で比較すると細孔径が小さいほど

高温熱伝導率が増加するという逆の結果となった。そのため、本研究で作製したカードハウス構造多孔体の熱伝導率挙動については細孔による輻射熱伝達の抑制だけでは説明ができない。

気孔以外に輻射光を散乱するもう一つの因子は、固相すなわちアルミナ粒子である。固相の平滑面や特異な層状構造によって輻射光を高効率で反射することで断熱性能を向上する研究がおこなわれている。⁴⁷⁻⁴⁹⁾ 本研究において 1000°C まで熱伝導率が下がり続けた試料は全て、アルミナ 1 次粒子が高アスペクト比かつ平滑な面を有する板状形状となっている。逆に、アルミナ 1 次粒子が粒状の試料 N や、板状粒子のアスペクト比が低下し、平滑面が少なくなった試料 WG₂₋₈ や WG₂₋₄ の場合、高温で熱伝導率が増加した。板状粒子はその構造から一定角度以下の入射光を効率よく反射するため、化粧品等の光輝性粉体として使用されている。⁵⁰⁻⁵²⁾ また、その反射効率は板状粒子表面が平滑であるほど高くなる。^{53,54)} すなわち、高温蒸発法を用いて作製したカードハウス構造を有する多孔体においては、異方に成長したアルミナ板状粒子の平滑面が鏡面のような役割を果たし、試料内部で放射光を反射、散乱することで高温における輻射伝熱を低減したと考えた。さらに、試料 WG₃ の 1000°C での熱伝導率が $0.37 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ とやや高いことも、図 4-5(c) にみられるような等高線状の隆起構造によってアルミナ板状粒子の平滑性が低下したことが影響したと予想される。

4-4 結言

耐火断熱材料としての利用を目的としたカードハウス構造を有するアルミナ多孔体を、高温蒸発法を用いて作製した。本方法において高气孔率かつ高機械強度のカードハウス構造を自己組織形成するには、 Si^{4+} イオン固溶による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の板状異方成長と、高温まで残留したシリカガラスフラックスによる板状粒子間の結合強化が重要なポイントであった。ホウ酸、炭酸ナトリウムおよび水ガラスをそれぞれ 1: 0.4: 2 mass%混合したフラックスを添加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 に達した。これは第二章で作製した市販の板状粒子を凍結乾燥法で作製したアルミナ多孔体に匹敵する物性であった。

加えて、 1700°C で再加熱した場合の収縮率も約 2.6%であり、断熱耐火材料として十分な耐熱性を有する。さらに、カードハウス構造多孔体においては、主にアルミナ板状粒子の平滑面による放射光の反射・散乱が生じるため、 1000°C における熱伝導率は $0.24 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ まで減少した。これは断熱材として考えた場合でも、熱間において十分な断熱性を発揮することを意味している。したがって、本方法で作製したアルミナ多孔体は実際に高性能断熱耐火物としての利用が期待される。

第四章の参考文献

- 1) D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda et al., *Ceram. Int.*, 44 (2018) 3678–3683.
- 2) M. Zhang, Y. Chang, N. Pulati et al., *Mater. Lett.*, 210 (2018) 182–185.
- 3) Y. Chang, J. Wu, M. Zhang et al., *Ceram. Int.*, 43 (2017) 12684–12688.
- 4) H. Chen, Q. Wu, T. Yang et al., *Ceram. Int.*, 41 (2015) 12288–12294.
- 5) L. Zhu, Q. Huang, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 249–255.
- 6) L. Zhu, R. Tu, Q. Huang, *Ceram. Int.*, 38 (2012) 901–908.
- 7) H. Hsiang, T. Chen, C. Chuang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 4070–4072.
- 8) F. Gao-feng, W. Jing, K. Jian, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18 (2008) 743–748.
- 9) S. Hashimoto, A. Yamaguchi, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 4667–4672.
- 10) S.V. Komarov, D.V. Kuznetsov, V.V. Levina et al., *Mater. Trans.*, 46 (2005) 827–834.
- 11) M. Ksiazek, M. Tangstad, H. Dalaker et al., *Metall. Mater. Trans. E*, 1 (2014) 272–279.
- 12) T. Sato, *Z. anorg. allg. Chem.*, 391 (1972) 167–173.
- 13) S. Musić, Đ. Dragčević, S. Popović, *Mater. Lett.*, 40 (1999) 269–274.
- 14) K.J.D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada, *Thermochim. Acta*, 327 (1999) 103–108.
- 15) J. Li, Y. Pan, C. Xiang et al., *Ceram. Int.*, 32 (2006) 587–591.
- 16) H.Y. Zhu, X.P. Gao, D.Y. Song et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 85 (2005) 226–233.
- 17) H. Song, R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 2077–2085.
- 18) T. Koyama, A. Nishiyama, K. Niihara, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 5953–5956.
- 19) W.A. Kaysser, M. Sprissler, C.A. Handwerker et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 339–343.
- 20) C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 130–136.
- 21) Y. Chang, S. Poterala, D. Yener et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (2013) 1390–1397.
- 22) M. Zhuang, S. Jiangong, M. Qingyuan et al., *China Pet. Process. Petrochem. Tec.*, 19 (2017) 8–13.

- 23) L. Liu, X. Zhang, L. Zhu et al., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 74 (2019) 7–8.
- 24) R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, 32 (1976) 751–767.
- 25) Y. Zhang, B. Huang, M.K. Mardkhe et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 284 (2019) 60–68.
- 26) P. Pardo, J. Alarcón, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 11486–11496.
- 27) K. Hung-Chan, W. Wen-Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 362–368.
- 28) M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Less-Common Met.*, 162 (1990) 297–308.
- 29) S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja et al., *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 56 (2017) 47–54.
- 30) E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1366–1376.
- 31) P.G. Collishaw, J.R.G. Evans, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 486–498.
- 32) P.I.B.G.B. Pelissari, R.A. Angélico, V.R. Salvini et al., *Ceram. Int.*, 43 (2017) 13356–13363.
- 33) D.S. Smith, A. Alzina, J. Bourret et al., *J. Mater. Res.*, 28 (2013) 2260–2272.
- 34) S. Li, C.A. Wang, J. Zhou, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833–8839.
- 35) L. Zeng-Yao, L. He, Z. Xin-Peng et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 430 (2015) 43–51.
- 36) B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3567–3574.
- 37) O. Lee, K. Lee, T.J. Yim et al., *J. Non-Cryst. Solids* 298 (2002) 287–292.
- 38) M.F. Modest, *Radiative Heat Transfer*, 2nd edition, Academic Press, New York, 2003, 61–196.
- 39) T. Rettelbach, J. Säuberlick, S. Korder et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 581–587.
- 40) A. Sellitto, D. Jou, V. A. Cimmelli, *Acta Appl. Math.*, 122 (2012) 435–445.
- 41) L. Qiu, H. Zou, D. Tang et al., *Appl. Therm. Eng.*, 130 (2018) 1004–1011.
- 42) S.K.S. Freitas, R.S. Borges, C. Merlini et al., *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 27247–27252.
- 43) E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1366–1376.
- 44) Y. Fu, Z. Qu, L. Zhou, Prediction of the Effective Thermal Conductivity of Aerogel Nano-Porous Materials, *Energy Procedia*, 105 (2017) 4769–4775.

- 45) J. He, X. Li, D. Su et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1487–1493.
- 46) Y. Han, C. Li, C. Bian et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2573–2578.
- 47) T. Kodaira, Y. Suzuki, N. Nagai et al., *Adv. Mater.*, 27 (2015) 5901–5905.
- 48) V.M. Patel, P. Talukdar, *Int. J. Therm. Sci.*, 132 (2018) 117–128.
- 49) Y. Bao, Q.L. Kang, J.Z. Ma, *Colloids Surf., A*, 537 (2018) 69–75.
- 50) W. Ostertag, N. Mronga, *Technol. Res., Macromol. Symp.*, 100 (1995) 163–168.
- 51) H. Shiomi, E. Misaki, M. Adachi et al., *J. Coat. Technol. Res.*, 5 (2008) 455–464.
- 52) F. Zomer, *Opt. Commun.*, 252 (2005) 355–368.
- 53) M. Maldovan, *J. Appl. Phys.*, 125 (2019) 224301.
- 54) T. Harada, H. Murotani, S. Matumoto et al., *Chin. Opt. Lett.*, 11 (2013) S10303.

第五章 還元高温蒸発法アルミナ多孔質骨材を用いて作製した

断熱キャストブルの特性評価

5-1 諸言

第一章でも述べたように、鉄および非鉄金属のような工業製品を製造業において、ますますの省エネが求められている。これまで、断熱耐火物の骨材として CA_6 ($CaO \cdot 6Al_2O_3$)、すなわちアルミン酸カルシウム多孔質骨材が一般に使用されてきた。¹⁻⁴⁾ CA_6 は固体熱伝導率の低い材料であり、市販の多孔質 CA_6 骨材は約 $1500^\circ C$ で比較的安定で、均一かつ数 μm の細孔を有するため、キャストブル耐火物に添加することで断熱性向上できることが知られている。⁵⁻¹⁰⁾ しかし欠点として、鉄鋼スラグ (主に CaO と SiO_2 で構成される) に対する CA_6 の耐食性はそれほど高くない。なぜなら、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系の相図によれば、 SiO_2 と反応した生成物の融点が低くなると考えられるからである。^{11,12)} また、 CA_6 骨材を用いた断熱耐火物が良く用いられる鉄鋼熱処理炉においては、スケール (鉄錆び/ FeO) による浸食も大きな損耗要因となっている。

我々はこれらの問題を解決するため、耐火断熱骨材として利用可能な多孔質アルミナの開発を進めてきた。アルミナ多孔体の作製に関しては多くの先行研究があるが¹³⁻²⁹⁾、耐火断熱骨材に求められる多様な特性をすべて満たし、実用化された製品はこれまでのところ無い。

本論文の第四章において、還元高温蒸発法により、断熱耐火骨材として実用可能な性能を有するカードハウス構造アルミナ多孔体の作製に成功した。³⁰⁾ そこで本章では、同カードハウス構造アルミナ多孔体を実際に量産し、骨材として使用してキャストブル耐火物を作製した。比較材料として、前述のように断熱耐火骨材として広く実用されている CA_6 骨材を用い、キャストブルの熱伝導率、耐食性等を比較検討することで、我々の開発した板状アルミナ粒子によるカードハウス構造アルミナ多孔体の優位性を明らかにした。

5-2 実験方法

5-2-1 使用原料

本章で使用した主な原材料を以下に記す。

○多孔質アルミナ骨材

ギブサイト / $\text{Al}(\text{OH})_3$: 日本軽金属(株)、SB93、平均粒径: 10 μm に粉砕して使用

ホウ酸 / B_2O_3 : 共立マテリアル(株)

炭酸ナトリウム / Na_2CO_3 : (株)トクヤマ、工業用ライト灰

水ガラス / $\text{Na}_2\text{O} \cdot (2.0 \sim 2.3)\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 日本化学工業(株)、JIS1 級

鱗状黒鉛 / Flake graphite : 中国産、耐火物グレード、固定炭素量(F.C.): 98%、
粒度: -100 mesh (-75 μm)

バインダー / イソブチレン-無水マレイン酸 : (株)クラレ、イソバン#110

○キャストブル

比較骨材 / CA_6 : デンカ(株)

比較骨材 / 中空アルミナ : 太平洋ランダム(株)、BL

微粒 / 焼結アルミナ : 伊藤忠セラテック(株)、A-S、粒度: -1 mm

微粉 / 焼結アルミナ : 伊藤忠セラテック(株)、A-S、粒度: -325 mesh (-45 μm)

硬化剤 / セメント : デンカ(株)、ハイアルミナセメントスーパー

増粘剤 / メチルセルロース : 巴工業(株)、PMB-40HS

5-2-2 試料作製手順

本章で使用する多孔質アルミナ耐火断熱骨材の作製には第四章で報告した還元高温蒸発法を用いた。原料配合として、表 4-1 における WG₁ 配合を用いた。これは耐火断熱骨材として最低限の機械強度(1.9 MPa)が得られることと、水ガラス添加量がより多い場合と比較して板状アルミナ粒子の表面がより平滑になりやすく、高温熱伝導率(1000°C で 0.22 W・m⁻¹・K⁻¹)が低いことおよび不純物である SiO₂ が比較的少ないこと(0.33 mass%)が理由である。第四章で作製したアルミナ多孔体との違いは、円柱状試料サイズを φ50×35 mm に大きくしたこと、成形圧力を 25 MPa から 100 MPa に増加したこと、還元焼成後に脱炭のために行った大気雰囲気焼成条件を 1000°C×1 h から 1700°C×1 h としたことである。作製した多孔質アルミナ (以降 PA とする) バルク体をペンチにより手で粉砕した後、小型円形篩を用いて 5-4, 4-3, 3-2, 2-1, 1-0.5, -0.5 mm の各粒度に分級した。市販の CA₆ 骨材についても分級を行った。表 5-1 に PA および CA₆ 骨材の基本的な物性と化学成分を示す。PA の気孔率が第四章で作製した試料 WG₁ よりもやや低かった理由は、脱炭焼成温度が高く焼結収縮したことと、気孔率測定を 5-4 mm の破碎粒子で行ったためである。

Table 5-1 Physical properties and chemical compositions of PA and CA₆ aggregates.

	Physical property *			Chemical composition / mass%		
	B.D. / g・cm ⁻³	A.P. / %	C.S. / MPa	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
PA	1.26	69.8	1.8	99.40	0.42	0.01
CA ₆	1.02	72.4	—	91.19	0.11	8.46

* B.D. ; Bulk Density A.P. ; Apparent Porosity C.S. ; Compressive Strength

続いてキャストブルの作製方法について述べる。表 5-2 にキャストブルの配合を示す。PA および CA₆ 骨材は、キャストブルに添加する際の粒度構成を可能な限り等しくするため、表 5-3 に示した比率で混合して使用した。PA および CA₆ 骨材を添加した各キャストブル試料を、以降「PA キャスタブル」および「CA₆ キャスタブル」と呼称する。これらの多孔質骨材は表 5-1 で示したように、かさ比重に差がある。それゆえ、キャストブル配合中の多孔質骨材体積比率を同等にするため、PA 骨材は CA₆ 骨材

の 1.2 倍の重量を添加した。各配合について、鑄込み可能な流動性が得られるように水を適量添加し、万能ミキサーで 5 min 間混練した後、各鑄型に鑄込みを行った。本試験では骨材が多孔体であり、多量の水分を含水するため、表 5-2 中で示したように配合混合粉体に対して外掛けで 40 mass% 近い添加水分を必要とした。また単に骨材に含水させた場合、開放気孔であるため通水してしまい、時間経過と共に水分およびマトリックス微粉の骨材外への流出が生じる。それを防ぐため、水の増粘剤としてメチルセルロースを外掛け 0.05 mass% で添加した。試料は、基本形状である 160×40×40 mm の直方体の他、高温熱伝導測定用に 160×90×40 mm、るつぼ侵食試験用に外形 φ50×h50 mm、上部中央に凹部 φ20×h20 mm の窪みを設けた円柱状試料を作製した。各鑄型に鑄込み後、加振による脱気を行い、室温で 20 h 以上養生した。養生固化後、試料を脱砕し 110°C で 12 h 以上乾燥後、電気炉にて焼成温度を 1000~1700°C とし、各設定温度での保定時間は 3 h として焼成を行った。

Table 5-2 Raw material compositions of the sample.

		PA	CA ₆
Aggregate	PA	60	-
	CA ₆	-	50
Fine powder	Sintered alumina	30	
	Alumina cement	20	
binder		(0.05)	
Additional water		(38.8)	(37.9)
Chemical composition	Al ₂ O ₃	96.19	91.51
	CaO	3.18	8.06
	SiO ₂	0.36	0.14

/ mass%

Table 5-3 Aggregate grain size composition.

5-4 mm	5
4-3 mm	25
3-2 mm	25
2-1 mm	25
1-0.5 mm	15
-0.5 mm	5

mass%

5-2-3 評価方法

原料および作製したアルミナ多孔体について、それぞれ下記の方法、装置を用いて測定・評価した。

- 微構造観察 : SEM(キーエンス、VE8800 および JEOL、JSM-6360LV)で撮影した。
- 構成鉱物 : XRD(Bruker、D2PHASER)で測定した。
- 化学成分 : XRF((株)リガク、Simultix14)で測定した。
- 気孔率・かさ比重 : JIS R 2205(アルキメデス法)に準じて測定した。骨材については 5-4 mm の粒度を乾燥重量で 10 g / B 使用した。
- 圧縮・3 点曲げ強度 : JIS R 2553 に準じて、圧縮試験機((株)島津製作所、Autograph AG-X plus)で測定した。3 点曲げ強度は支持スパン 100 mm とした。
- 細孔径分布 : 水銀ポロシメーター((株)島津製作所、AutoPore IV9520)で測定した。
- 加熱線変化率 : JIS R 2554 に準じて加熱前後の試料寸法(長さ方向)から算出した。
- 室温熱伝導率 : ホットディスク熱伝導率測定装置(Hot Disk AB; TPS500)で測定した。
- 熱間熱伝導率 : 耐火断熱骨材については JIS R 2251-1 に準じて直交熱線法を用いた。表 5-3 の粒度分布に調製した骨材をアルミナ匣鉢中に充填し、測定用の白金線を骨材充填層に埋没して測定した。測定温度範囲は R.T. ~ 1400°C とした。
PA バルク体はレーザーフラッシュ装置(NETZSCH Gerätebau GmbH; LFA457)を用いて 500 ~ 1000°C の温度範囲で測定した。
キャストブル試料は JIS R 2251-1 もしくは ISO 8894-1 に準じて直交熱線法を用いた。試料寸法は 160×90×40 mm とし、1000 ~ 1400°C の温度範囲で測定した。

- スポーリング試験 : 評価試料として 1500°C で焼成後のキャストブル試料を用いた。
- あらかじめ 1500°C に保定した電気炉中に評価試料を投入して加熱し、その後電気炉より素早く取り出して耐火煉瓦の上に置き、室温で空冷した。
- 加熱サイクルは 1500°C × 30 min 保持 ↔ 室温空冷 × 30 min 保持とし、このサイクルを 5 回繰り返して外観観察を行った。
- また、スポーリング試験後試料の圧縮強度を測定し、スポーリング試験を行わなかった試料圧縮強度との差より、機械強度残存率を算出した。
- るつぼ侵食試験 : 鉄スケールに対する耐食性を評価するため、るつぼ侵食試験を行った。
- るつぼ形状キャストブル試料は外形 φ50 × h50 mm(凹部 φ20 × h20 mm)とし、あらかじめ 1500°C で焼成したるつぼ試料を用いた。侵食剤は FeO(10 g)とし、カーボン粉末への埋め込みによる還元雰囲気下、1650°C で 3 h 保定した。
- 侵食試験後の試料中央を縦に切断し、断面観察した後、侵食および非侵食層について XRD 装置や XRF 装置による分析を行った。
- 元素分布観察 : EPMA(JEOL、JXA-8230)を用い、1500°C で焼成後のキャストブル試料およびるつぼ侵食試験後の試料について、Al、Ca、Fe の元素分布分析を行った。

5-3 結果と考察

5-3-1 骨材性状の比較

図 5-1 に自家製 PA 骨材と市販 CA₆ 骨材の XRD パターンを示す。図 5-1 から自家製 PA 骨材の結晶相は α -Al₂O₃ 単相であり、市販の CA₆ 骨材は CaO·6Al₂O₃(Hibonite)を主相とし若干の α -Al₂O₃ と CaO·2Al₂O₃(Grossite)を含んでいた。

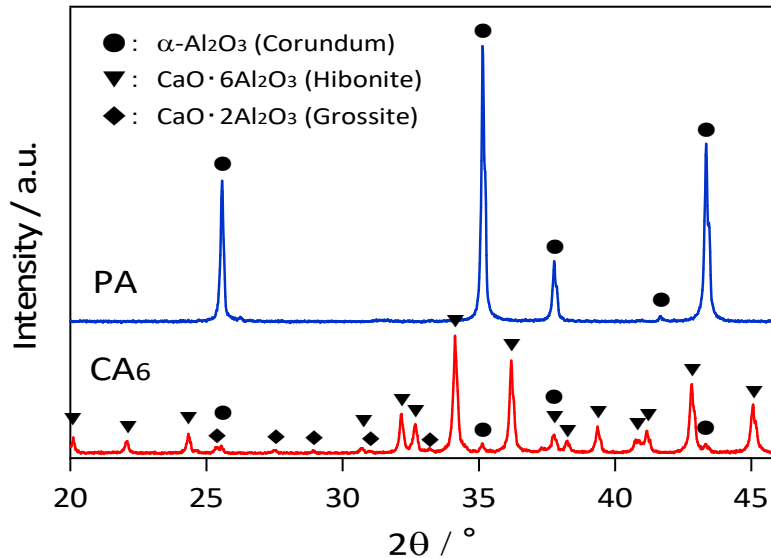


Fig. 5-1 XRD patterns for PA and CA₆ aggregates.

図 5-2 に PA 骨材と CA₆ 骨材の外観および SEM 写真を示す。目視による骨材の外観から、CA₆ 骨材の方がアスペクト比の小さい丸みを帯びた形状であった。これは PA 骨材が少量試作品であり、手動で粉碎 / 分級処理を行ったのに対し、市販の CA₆ 骨材は工場では量産するため、各工程において多量の粒子同士が接触して摩耗が生じたためだと推測される。内部の微構造に関しては、いずれの骨材も異方性を有した板状 1 次粒子からなる多孔質組織であった。しかし、PA 骨材の 1 次粒子径が 10~20 μm であるのに対し、CA₆ 骨材の 1 次粒子径は大きいても 5 μm 程度と PA 骨材より小さかった。

図 5-3 に PA 骨材と CA₆ 骨材の細孔径分布を示す。PA 骨材は 11.6 μm と 3.5 μm の 2 峰性の細孔ピークを有する。この内 11.6 μm の細孔ピークは造孔材として添加した鱗状黒鉛が焼失してできた気孔であり、3.5 μm の細孔ピークは板状 1 次粒子がカードハウス構造を形成した際に粒子間に生じた空隙に由来する。一方の CA₆ 骨材は、粒子間空隙由来の単一細孔ピークを 2.4 μm 付近に有ることが分かった。

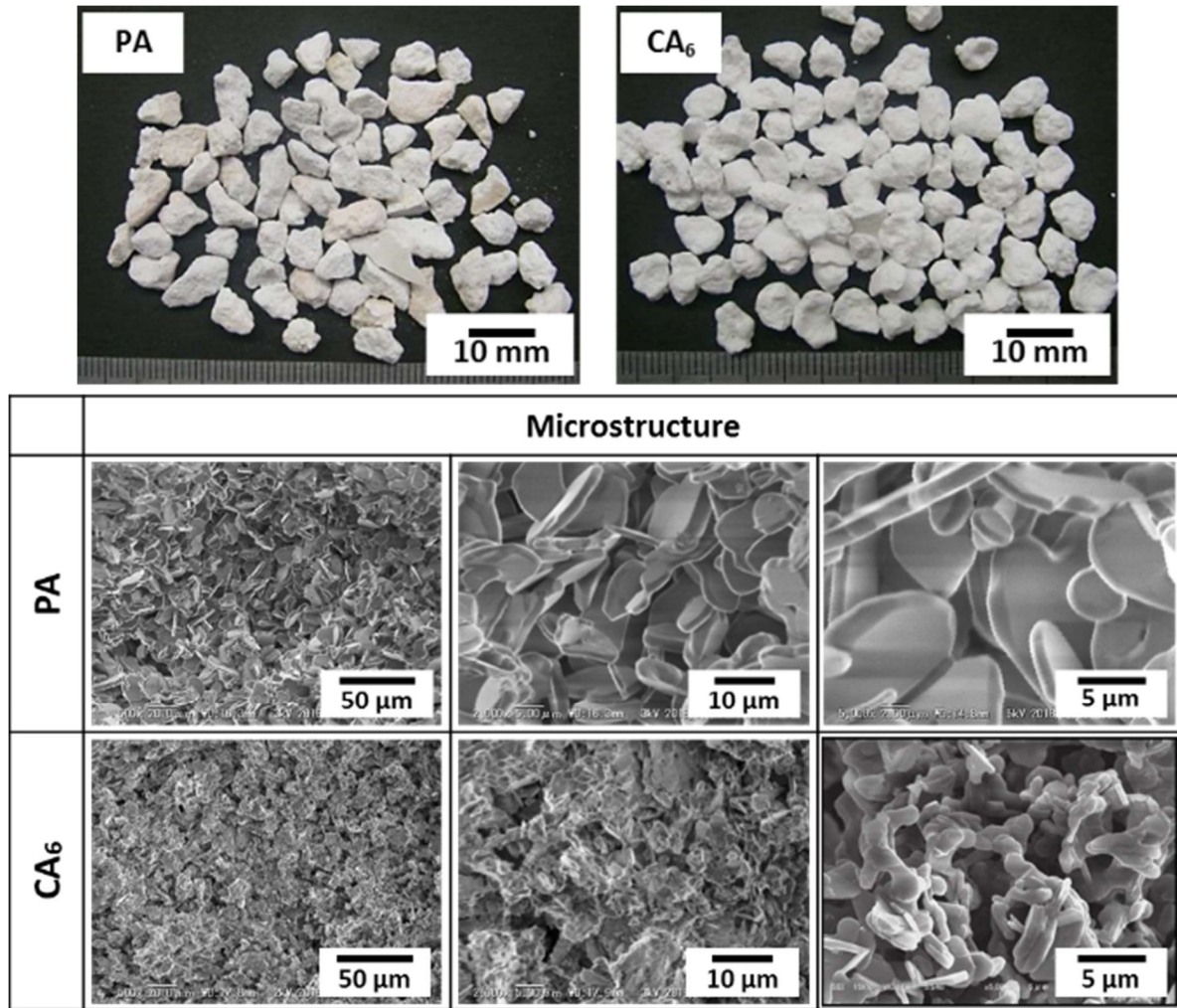


Fig. 5-2 Appearance and microstructure of PA and CA₆ aggregates.

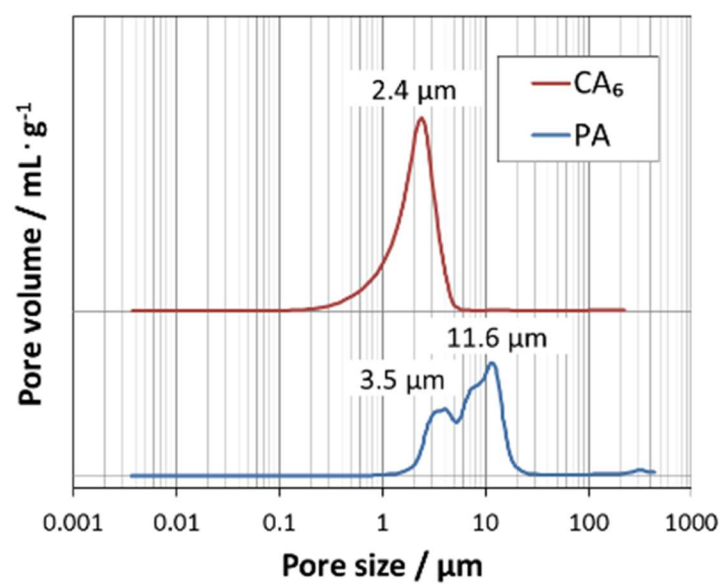


Fig. 5-3 Pore size distribution for PA and CA₆ aggregates.

図 5-4 に各種耐火断熱骨材の室温から 1400°C までの熱間熱伝導率を示す。参考データとして、1600°C 以上の高温断熱煉瓦等に用いられる中空アルミナ粒子と、粉碎する前の PA バルク体データも記載する。PA 骨材と CA₆ 骨材の熱伝導率はほぼ同等であり、室温においては 0.2 W·m⁻¹·K⁻¹ 未満の熱伝導率を示すが、温度上昇と共に徐々に増加し、1400°C では 0.4 W·m⁻¹·K⁻¹ 弱の値となった。中空アルミナ粒子の場合、すべての温度域で PA 骨材や CA₆ 骨材のような多孔質骨材よりも高い熱伝導率を示しており、室温で 0.34 W·m⁻¹·K⁻¹、1400°C で 1.22 W·m⁻¹·K⁻¹ であった。また 1000°C 以上の温度域における熱伝導率の増加率も多孔質骨材と比較して大きい。PA バルク体の室温熱伝導率は 1.47 W·m⁻¹·K⁻¹ であった。これはアルミナが高い室温における固体熱伝導率を有しているためである。³¹⁻³⁴⁾ しかし高温ではフォノン散乱の影響で固体熱伝導率は減少するため、1000°C では 0.23 W·m⁻¹·K⁻¹ となった。

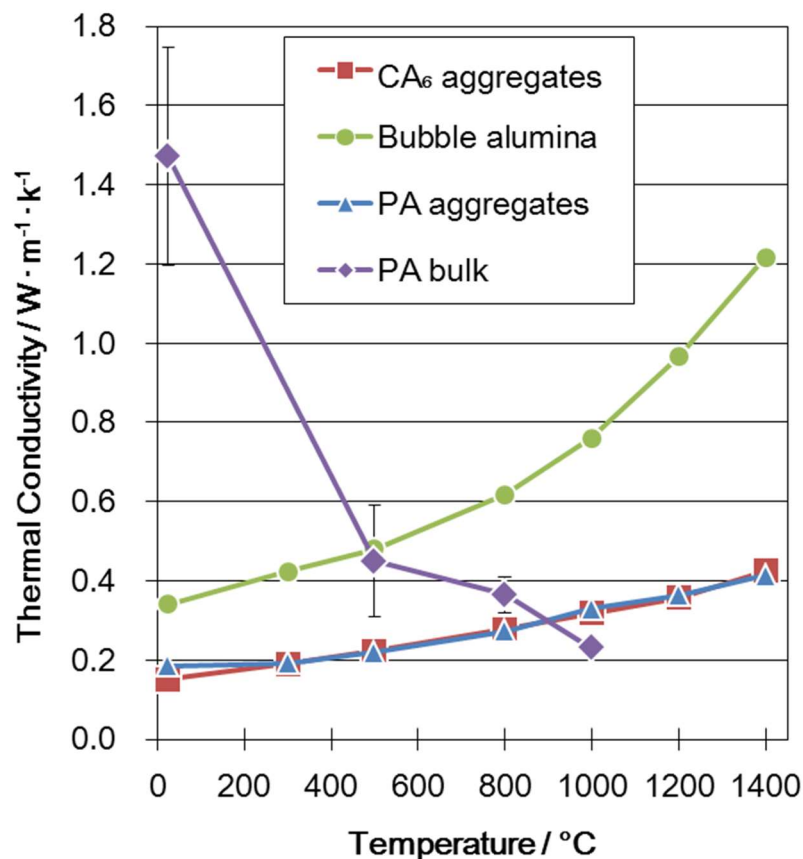


Fig. 5-4 Changes of thermal conductivity of CA₆ aggregate, Bubble alumina, PA aggregates, and PA bulk body with temperature.

比較材料である CA₆ 骨材について、多孔質 CA₆ バルク体は入手できないため、その加熱に伴う熱伝導率は分からないが、1-3-3 節で述べたように気孔率 5 ~ 10%の比較的緻密な CA₆ の熱伝導率については何件か報告されており、おおよそ $2 \sim 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の低い値で、かつ温度依存性が小さく、室温から千数百°C まで加熱しても 10%程度しか数値が変化しない。³⁵⁾ 一方、緻密質焼結アルミナの各温度の熱伝導率は室温で約 $33 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、300°C で約 $17.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、1000°C で約 $9.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。そのため、多孔質 CA₆ バルク体の室温熱伝導率は PA バルク体の場合よりはるかに低いと予想される。それにもかかわらず、PA 骨材と CA₆ 骨材の室温熱伝導率はほとんど同じであった。また、PA バルク体と比較しても、PA 骨材の室温熱伝導率をはるかに小さい。本試験では骨材の熱伝導率を骨材充填層で評価しているため、固体伝導が個々の粒子間接点で制限される。そのため、本来大きな差が生じるはずの PA 骨材と CA₆ 骨材の室温熱伝導率は似た値を示した。一方で温度が上昇した場合、主に輻射伝導の増加が影響して全熱伝導率が増加するが、この場合も図 5-3 で示した骨材内部の空隙よりも、骨材同士の充填間隙の方がはるかに大きく、輻射伝導の増大に寄与する。結果として、PA 骨材と CA₆ 骨材の熱伝導率は全ての温度域で近似した値を示した。一方で中空アルミナの場合、中空粒子であることからその空隙は多孔質骨材と比較してはるかに大きく、結果として輻射伝導の影響も多く受けるため 1000°C 以上で急激な熱伝導率の増大につながった。また多孔質骨材に比べて滑らかな表面をしており、充填性も良いことから室温熱伝導率も高くなったと予想される。

PA 骨材をキャストブルに使用する場合、熱伝導率および不純物の観点から四章 WG₁ 配合を選択したが、本配合は 1700°C 再加熱時の収縮率が 4.5%とやや大きい。そのため、本章で使用するに当たり、脱炭焼成温度を 1700°C とし、あらかじめ焼結収縮させることで再収縮の抑制を試みた。図 5-5 に、粉砕する前の PA バルク体の再加熱線変化率を示す。PA バルク体は 1600°C 以下の温度でほとんど収縮せず、1700°C でも収縮率はわずか 1.4%であった。これは高温蒸発法で作製したアルミナ多孔体が、高異方性かつ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶性の高いアルミナ板状粒子によるカードハウス構造を有し、かつアルミナ多孔体作製時に 1700°C の高温で十分に熱負荷をかけられているためである。

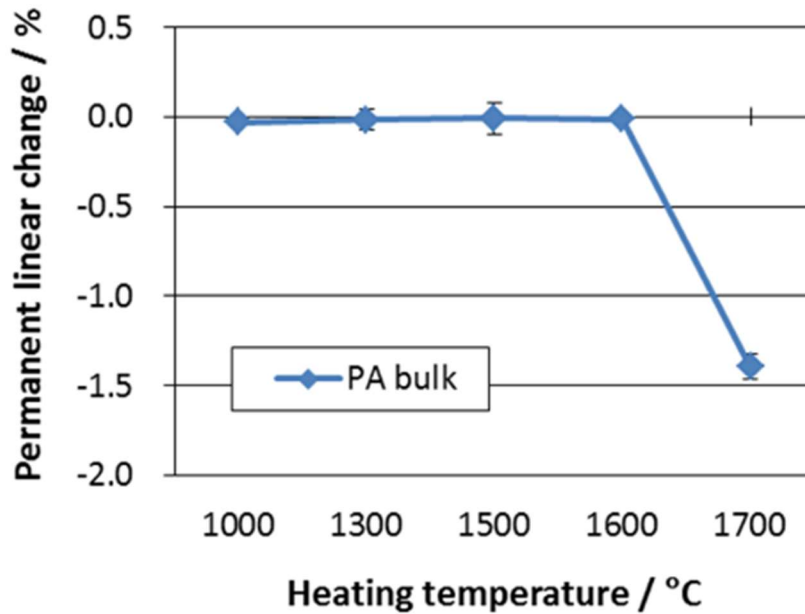


Fig. 5-5 Permanent linear dimensional change for bulk PA after reheating

還元高温蒸発法で作製した多孔質アルミナ体は高い気孔率とキャストブルの混練に耐えうる機械強度、高温での低熱伝導性および高い耐熱性を示し、耐火断熱骨材として有用だと考えられた。そこで次にキャストブルに使用した場合の諸特性を評価した。

5-3-2 断熱キャストブルの特性評価比較

図 5-6 に乾燥後および各温度で焼成後の PA および CA₆ キャスタブル試料のかさ密度および見掛気孔率を示す。PA キャスタブルの乾燥後のかさ密度は CA₆ キャスタブルに比べ 2 割弱大きく、気孔率も 2%ほど小さい。これは表 5-1 で示した骨材物性の差による違いである。すなわち、PA 骨材は CA₆ 骨材よりも 1.2 倍のかさ密度を有し、実際にキャストブル配合において添加した骨材重量も 1.2 倍であることがキャストブルのかさ密度を増加させている。また、室温から 1500°C までは焼成温度の増加に伴い PA キャスタブルの気孔率が増加し、同時にかさ密度も減少する傾向が確認された。図 5-7 に乾燥後および各温度で焼成後の PA および CA₆ キャスタブルの線変化率を示す。図 5-8 に乾燥後および各温度で焼成後の PA および CA₆ キャスタブル中の主要な各結晶相について XRD ピーク強度変化を示す。

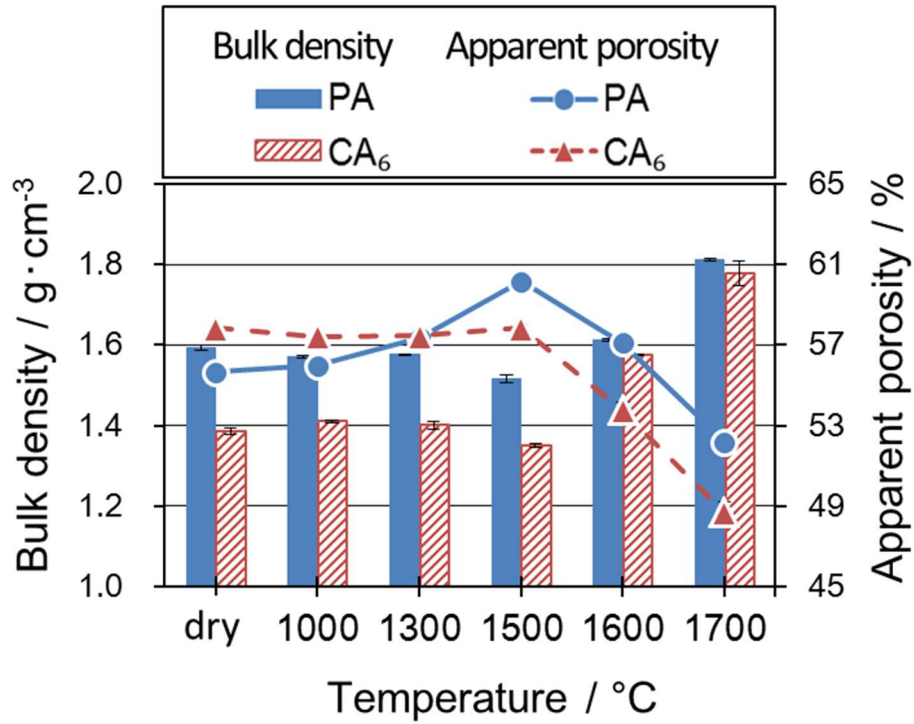


Fig. 5-6 Bulk density and apparent porosity of PA and CA₆ castables after drying and heating at 1000 to 1700°C.

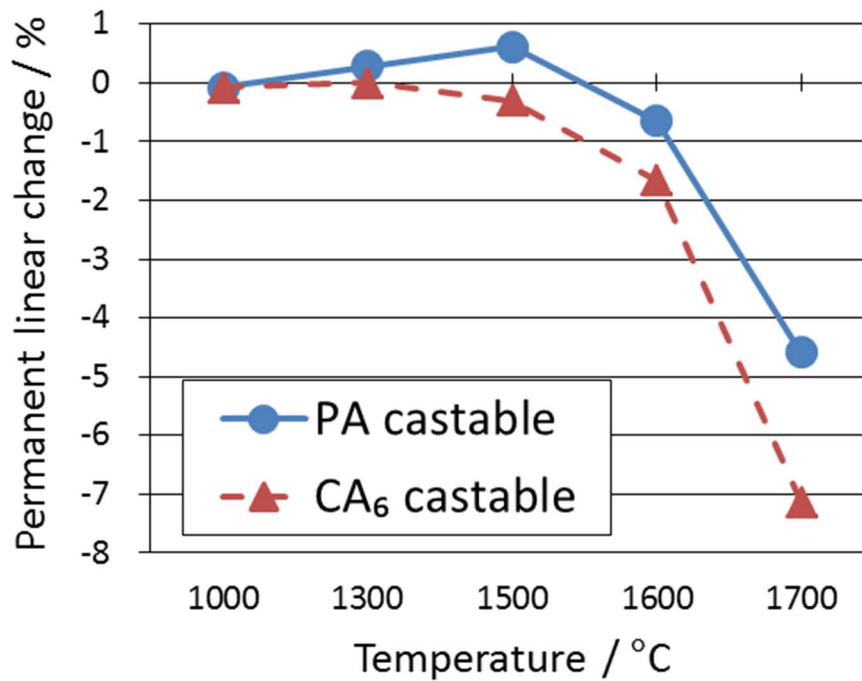


Fig. 5-7 Permanent linear dimensional changes for PA and CA₆ castables after drying and heating at 1000 to 1700°C.

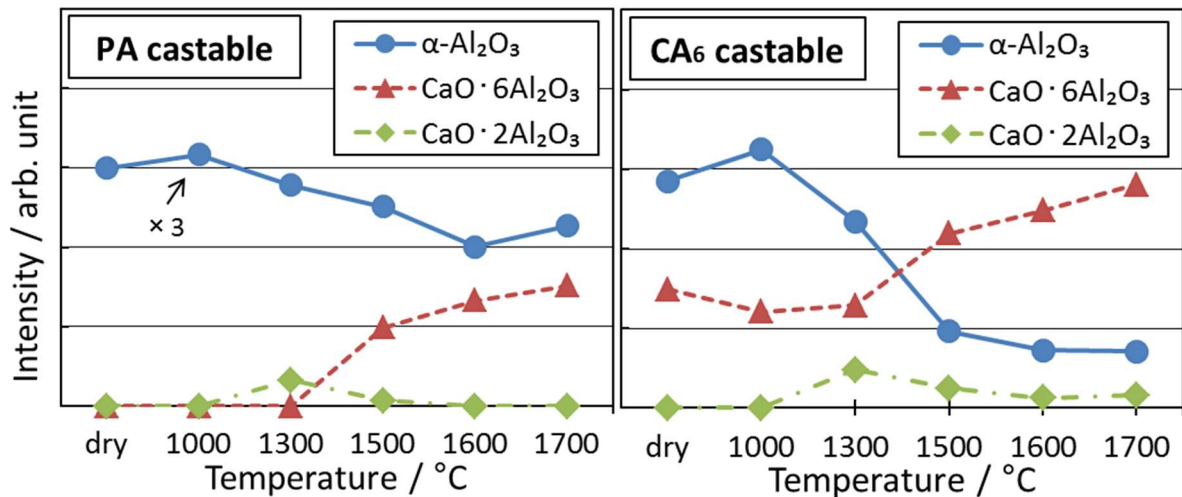


Fig. 5-8 XRD peak intensity for main mineral phases in PA and CA₆ castables after heating at 1000 to 1700°C.

図 5-7 より PA キャスタブルは室温から 1500°C までわずかに膨張するため、この試料膨張に伴いかさ密度が減少した。また、図 5-8 より PA キャスタブルでは 1300°C で CaO·2Al₂O₃ が生成開始し、1500°C 以上では CaO·6Al₂O₃ (CA₆ 骨材と同じ鉱物であるが、キャスタブル焼成中に新規に生成したものを区別するため、CaO·6Al₂O₃ と記述する) が生成し始める。その一方で、焼成温度の増加に伴い α-Al₂O₃ からの回折線ピーク強度が低下し、さらに一度生成した CaO·2Al₂O₃ も 1500°C 以上ではピーク強度が低下した。これはセメント中の CaO とマトリックスもしくは骨材の Al₂O₃ が反応したことを示し、かつ焼成温度の増加に伴い安定相が CaO·2Al₂O₃ から CaO·6Al₂O₃ に変化したことを示す。PA キャスタブルの膨張には CaO·6Al₂O₃ の生成が影響していると推測される。CaO·6Al₂O₃ は板状ないしは針状の異方性粒子が形成されやすく、キャスタブルや煉瓦中で生成した場合は試料膨張の原因となることが広く知られている。³⁶⁻³⁹⁾ 一方 CA₆ キャスタブルにおいては 1500°C まで気孔率および嵩密度は一定であり、膨張は確認されない。この原因として CaO·2Al₂O₃ の生成が挙げられる。CaO·2Al₂O₃ の融点は 1720°C であり CaO·6Al₂O₃ よりも低く、比較的低温から焼結収縮する。⁵⁾ CA₆ キャスタブルの場合、全体の化学組成は表 5-2 に示したように CaO·6Al₂O₃ の理論組成に近い。しかし、CA₆ 骨材とマトリックス間やマトリックス中の CaO 濃度の高い箇所 で生成した CaO·2Al₂O₃ は、焼成温度が 1500°C 以上となった場合も CaO·6Al₂O₃ に完全には変化しない。この残存する

CaO·2Al₂O₃ によって焼結収縮が促進されたことで、CaO·6Al₂O₃ 生成に伴う膨張が相殺されたと考えられる。キャストブル耐火物を実際に使用する場合、加熱に伴う寸法変化が大きいと圧縮ないし引張応力による破損が生じるため、稼働温度範囲内の線変化率は 1%未満が望ましい。そのため、本試験で作製した PA キャスタブルおよび CA₆ キャスタブルの最高使用温度はそれぞれ 1600°C と 1500°C であり、PA キャスタブルの方が高い耐熱性を有する。

5-3-3 骨材-マトリックス界面反応による機械強度向上

これまでのキャストブルの加熱に伴う組織変化、嵩密度、気孔率の変化、寸法変化（線膨張変化）、さらに構成結晶相の変化はキャストブルのバルク体としての機械強度に大きな影響を及ぼす。図 5-9 に乾燥後および各温度で焼成後の PA および CA₆ キャスタブル双方の機械強度（3 点曲げ強度および圧縮強度）を示す。1300°C 以上の温度において、PA キャスタブルは CA₆ キャスタブルと比較して 1.5~2 倍の機械強度を有することが分かった。ここで、図 5-8 で示したように、1300°C とは CaO と Al₂O₃ が反応開始する温度であることから、CaO-Al₂O₃ 化合物の生成に伴う結合強化機構の違いが、PA キャスタブルと CA₆ キャスタブルの機械強度差に影響していると推測された。

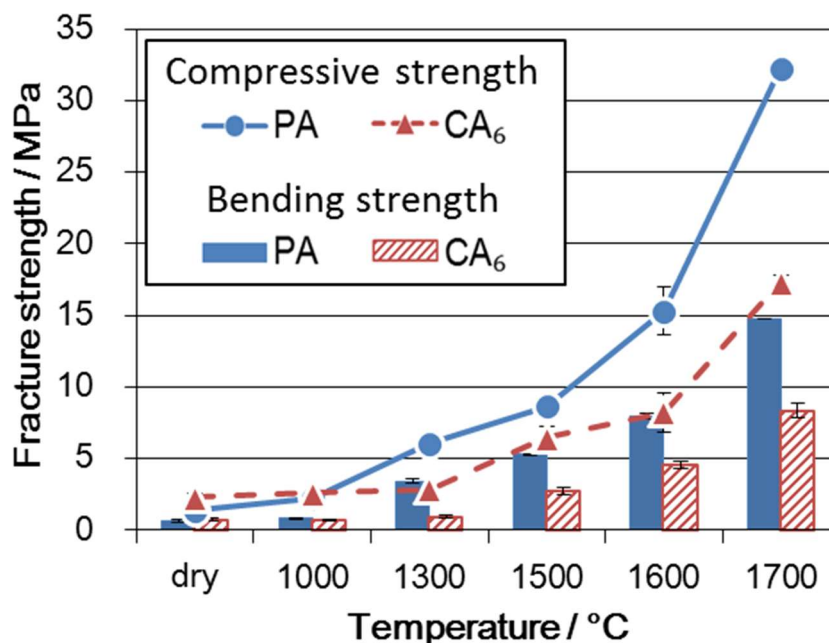


Fig. 5-9 Bending and compressive strength of PA and CA₆ castables after drying and heating at 1000 to 1700 °C.

図 5-10 に 1500°C 焼成後の PA キャスタブル試料および CA₆ キャスタブルの SEM 像および、EPMA 面分析による Al, Ca 元素の濃度プロファイル結果を示す。ここで、SEM 像中の実線で囲んだ部分は各種骨材であり、点線の長方形は EPMA 面分析を行った範囲を示している。また PA キャスタブルの元素濃度プロファイル結果中の点線で区切った①～③の範囲は、それぞれ①: 焼結アルミナ骨材(SA 骨材)、②: マトリックス、③: PA 骨材に相当する部分を示す。ここで PA キャスタブルの Ca 元素プロファイル結果に着目すると、②と③の間に③'で示した 100 ~ 150 μm の中間相が生成していることが分かる。さらに、この③'領域についての EPMA 点分析結果から、化学組成は Al₂O₃ 96.3%、CaO 3.7%であり、③'は PA 骨材とマトリックス間で新たに CaO·6Al₂O₃ が形成されて生じた部分だと推測される。すなわち、PA キャスタブルにおいては骨材-マトリックス界面で生じる CaO·6Al₂O₃ 形成反応によって結合が強化され、機械強度が向上したと推測される。

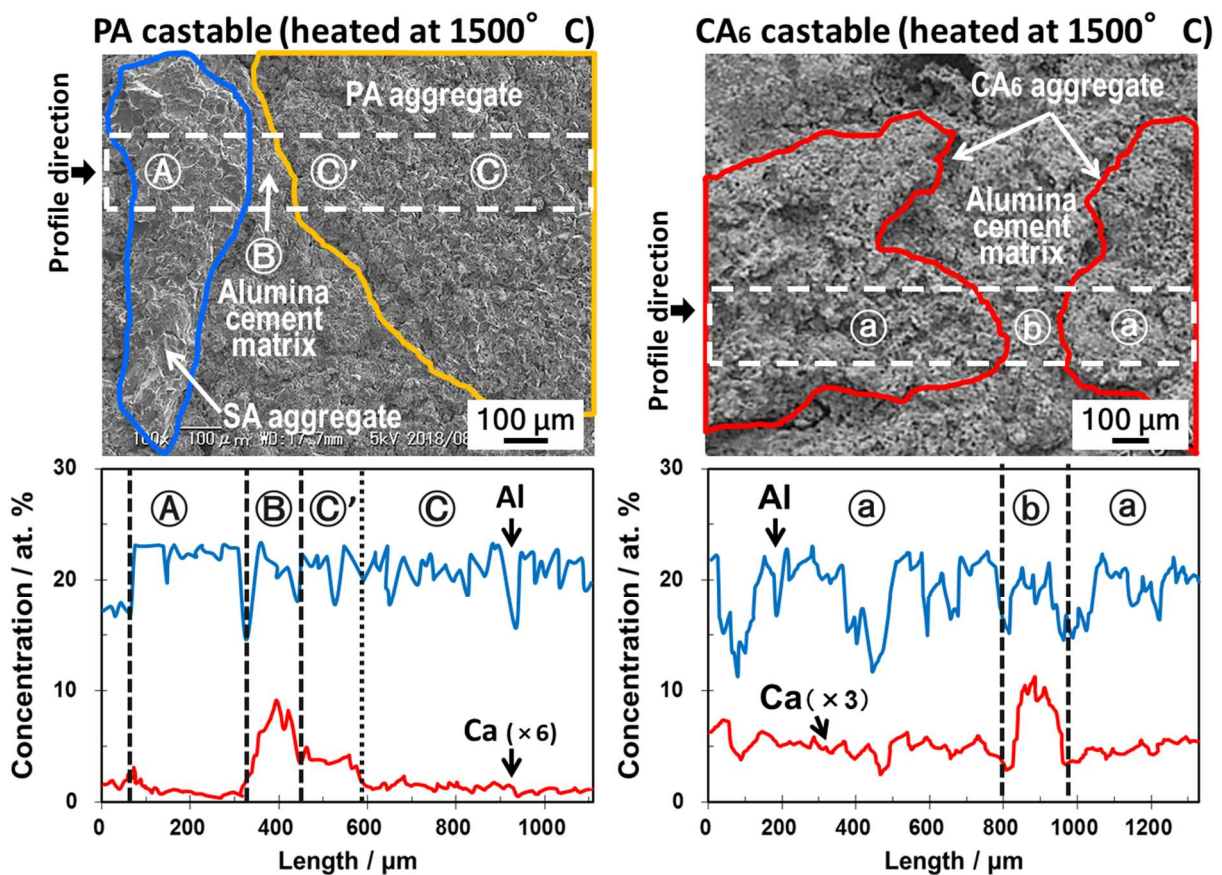


Fig. 5-10 SEM micrograph of PA and CA₆ castable after heating at 1500°C, and Al, Ca elemental profiles obtained by EPMA.

一方 CA₆ キャスタブルにおいては、それぞれⒶ: CA₆ 骨材、Ⓑ: マトリックスに相当する部分であることを示している。CA₆ キャスタブルにおいて CA₆ 骨材-マトリックス間で明確な中間相は確認されなかった。つまり CA₆ キャスタブルの骨材-マトリックス界面では反応生成物を伴う結合強化が生じないため、PA キャスタブルと比較して機械強度が低かったと考えられる。

5-3-4 断熱キャストブルの熱伝導特性

図 5-11 に乾燥後および各温度で焼成後のキャストブル試料の室温熱伝導率を示す。PA キャスタブルの室温熱伝導率は焼成温度上昇に伴い増加した。PA キャスタブルの乾燥後、室温熱伝導率は $1.26 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であったが、 1700°C で焼成した試料では $2.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ にまで達した。一方で CA₆ キャスタブルの室温熱伝導率は $0.7 \sim 0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ で安定しており、 1700°C 焼成により緻密化した試料でも $1.21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と、PA キャスタブルと比較して低い熱伝導率を維持した。

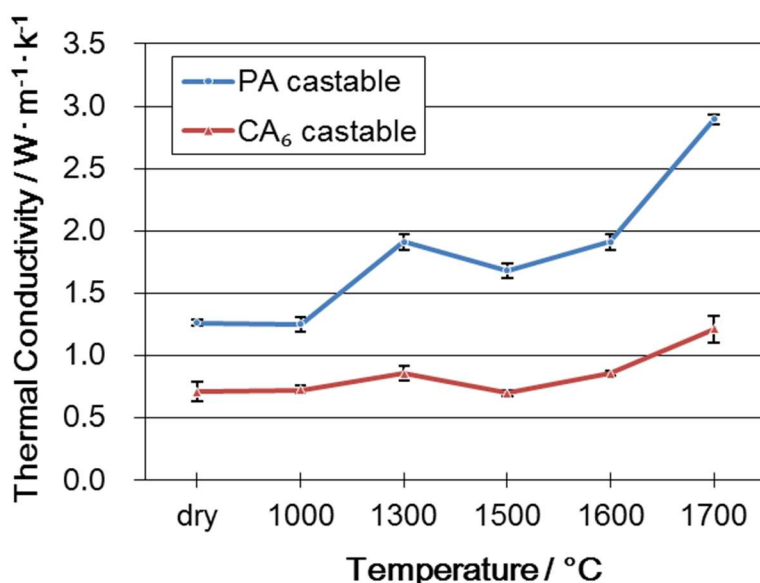


Fig. 5-11 Thermal conductivity at room temperature of castables after drying or heating.

図 5-4 で示したように、骨材のみの熱間熱伝導率について骨材充填層を用いて測定した場合は、PA 骨材も CA₆ 骨材もほとんど同等の熱伝導率を示した。しかしキャストブルの場合、骨材間の隙間はマトリックスによって埋められ、かつ PA キャスタブルにおいては骨材-マトリックス間で結合強化を導く化学反応が生じていることから、骨材内部における固体伝導の寄与率が増加する。

ここで、室温熱伝導の大部分が固体伝導によること、PA バルク体の室温熱伝導率が $1.75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であることを踏まえると、 1000°C 以下の焼成温度ではマトリックス間、もしくは骨材-マトリックス界面の結合が弱く、伝熱の阻害要因となっていたが、 1300°C 以上で焼成した場合は、図 5-10 で示したような骨材-マトリックス界面の結合強化に伴い PA 骨材(バルク体)の個体熱伝導率が支配的になったと推測される。図 5-4、5-6、5-7 より、 1500°C ではキャストブルの膨張と気孔率増加の影響でやや室温熱伝導率が減少するものの、 1600°C 以上の温度で焼成後は焼結収縮し、PA キャスタブルおよび骨材が緻密化してマトリックスや骨材の固体熱伝導率が増加したため、その試料の室温熱伝導率は増加した。他方、試料 CA₆ では骨材-マトリックス間の結合が弱く、熱伝導率が低いことから、焼結収縮し始める 1500°C 焼成試料まで安定した低い熱伝導率を示したと推測される。そのため、CA₆ 骨材のバルク体として考えた場合の室温熱伝導率は高くても $0.7 \sim 0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、マトリックスの影響を考慮するとおそらく $0.3 \sim 0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であると予想される。

図 5-12 に 1500°C 焼成後の PA および CA₆ キャスタブル試料の 1400°C までの熱間熱伝導率を示す。PA キャスタブルは PA バルク体と同様に高温化で熱伝導率が低下し、 1400°C では $0.85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。一方の CA₆ キャスタブルは室温から高温までほぼ一定の熱伝導率を示し、 1400°C では $0.67 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。

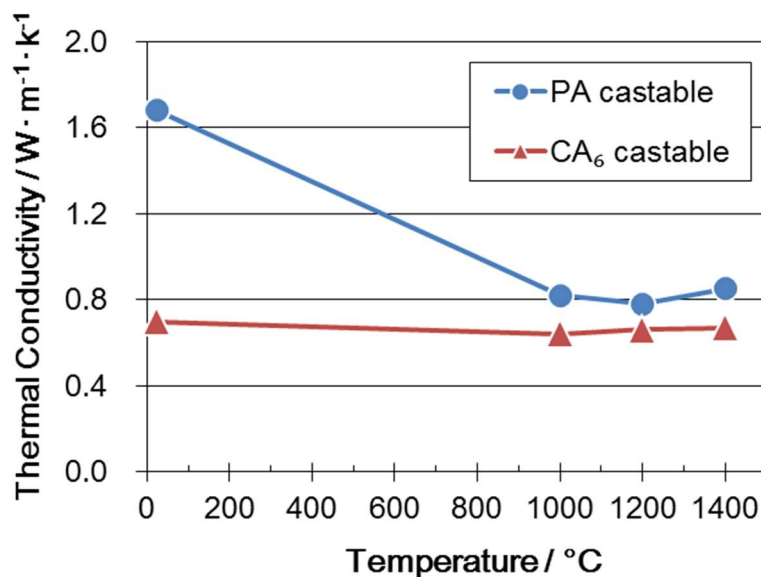


Fig. 5-12 Hot thermal conductivity up to 1400°C for PA and CA₆ castables after heating at 1500°C .

図 5-4 より、PA バルク体の 1000°C における $0.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、PA キャスタブルや CA_6 キャスタブルよりもはるかに小さい。この差はマトリックス部分の熱伝導率が影響したと考えられる。したがって、キャストブル配合中の骨材比率増加により、断熱性向上が期待できる。以上の結果より、PA 骨材を使用して作製した PA キャスタブルは室温熱伝導率こそ高いものの、実際に断熱耐火物としての使用が想定される 1000°C 以上の高温度域では、 CA_6 骨材を用いた CA_6 キャスタブルに近い断熱特性を発現可能だと考えられる。

5-3-5 断熱キャストブルの耐スポーリング性

図 5-13 にスポーリング試験 5 サイクル実施し、電気炉から取出した直後の外観写真を示す。どちらの試料も 5 回のスポーリングテストでは組織の剥落まで至らなかったが、PA キャスタブルでは試料を横断するような大きな亀裂が確認された。一方の CA_6 キャスタブルでは PA キャスタブルと比較して細かい亀裂が多く発生していた。さらに、スポーリング後の試料についても圧縮強度を測定し、スポーリング試験前の試料の圧縮強度と比較した結果を図 5-14 に示す。スポーリング後の圧縮強度を比較した場合も、PA キャスタブルの方が CA_6 キャスタブルよりも強かった。さらに強度残存率でも、PA キャスタブルは 87%であったのに対し、 CA_6 キャスタブルは 79%であり、PA キャスタブルの方が機械強度を維持していたといえる。

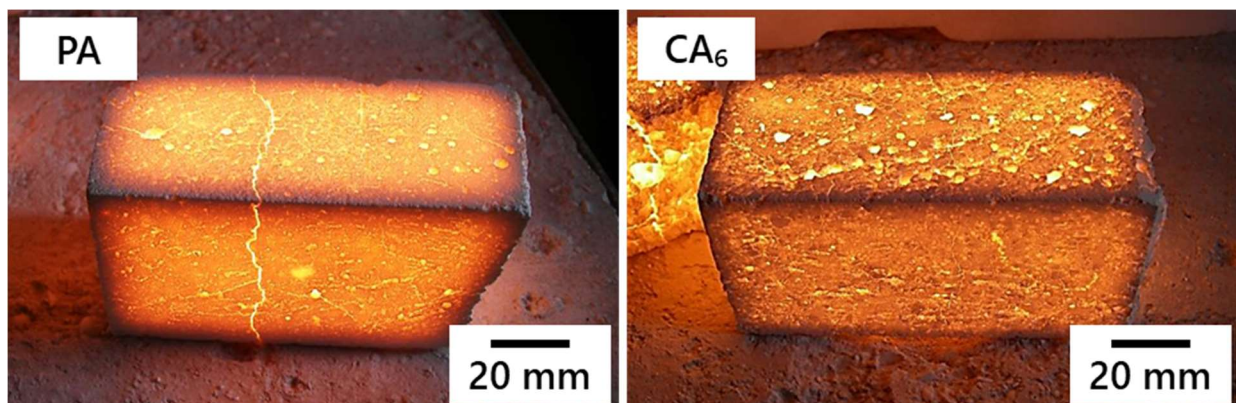


Fig. 5-13 Appearance of castables after spalling test.

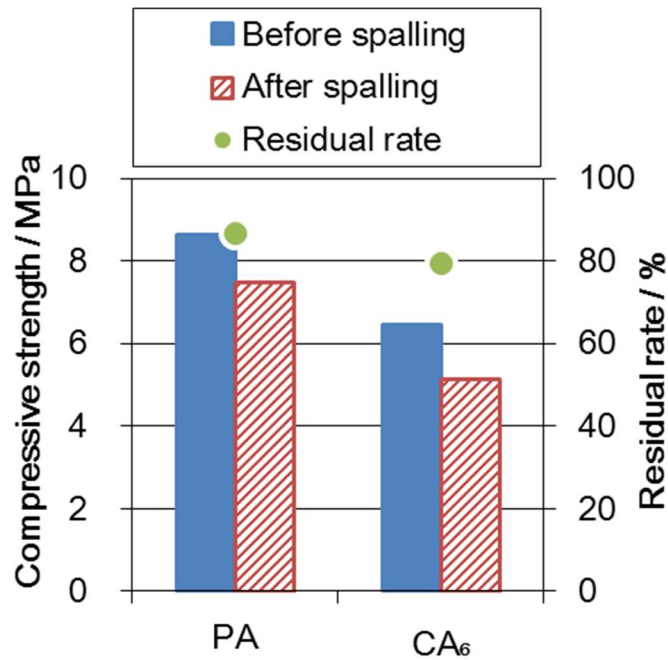


Fig. 5-14 Compressive strength and residual rate of castables after spalling test 5 times.

急激な温度変化に伴う熱衝撃力は、温度変化速度と材料の熱膨張率によって決まる。キャストブルのような複合組織においては、骨材やマトリックス等の個々の材質における熱膨張率に大きな差がある場合、それらの界面で大きな熱応力が発生する。ここで、本試験で作製したキャストブル中の構成要素は大きく分けて PA 骨材、CA₆ 骨材およびマトリックス(焼結アルミナ微粉+セメント)である。図 5-8 よりスポーリング試験に使用した 1500°C 焼成後のキャストブルにおいては、マトリックス微粉はほぼ反応して CaO-Al₂O₃ 系の化合物になっている。そのため、材質(構成結晶相)で見た場合、主に α-Al₂O₃ と CaO·6Al₂O₃ が本試験で作製したキャストブルの構成要素である。ここで、α-Al₂O₃ の熱膨張係数は 8.9×10^{-6} であり、CaO·6Al₂O₃ の熱膨張係数は $7.6 \sim 11.2 \times 10^{-6}$ である。⁴⁰⁾ このため、材質上は熱膨張率に大きな差は無く、かつ多孔質骨材の気孔率や組織形態も似ていることから、骨材の熱膨張率にも大きな差は無いと予想される。一般的なセラミックス材料において、熱衝撃破壊に対する指標として熱衝撃抵抗係数(R')と熱衝撃損傷抵抗係数(R'''')が用いられる。⁴¹⁾ 式(5-1)、(5-2)にそれぞれの定義式を示す。

$$R' = k\sigma(1 - \nu)/E\alpha \quad (5-1)$$

$$R'''' = E\gamma/\sigma^2(1 - \nu) \quad (5-2)$$

ここで、 k は材料の熱伝導率、 σ は材料の引張強度、 ν はポアソン比、 E はヤング率、 α は線熱膨張率、 γ は破壊エネルギーである。各試料の熱伝導率(k)、特に PA キャスタブルの熱伝導率は温度の影響を強く受けるが、計算を単純化するために平均値を使用することとし、PA キャスタブルを $1.03 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、CA₆ キャスタブルを $0.66 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、と仮定した。材料の引張強度(σ)は 3 点曲げ強度を代用した。図 5-15 に 1500°C で焼成した PA および CA₆ キャスタブルの 3 点曲げ試験時の応力-ひずみ曲線を示す。この応力-ひずみ曲線において任意の範囲(図 5-15 中、太い直線で示す)における傾きよりヤング率(E)を求め、積分面積より破壊エネルギー(γ)を求めた。線熱膨張率(α)は前述した緻密体の文献値を代用した。ポアソン比(ν)に関しては不明であるが、似たような構造体であることから PA キャスタブルと CA₆ キャスタブルで同じ値であると仮定した。以上の数値を式(5-1)および式(5-2)に代入した上で、PA キャスタブルの R' および R'''' を 100 とした場合の CA₆ キャスタブルの各値は、 $R' = 39\sim 57$ 、 $R'''' = 58$ であった。本計算によれば、PA キャスタブルの方が CA₆ キャスタブルに比べて耐熱衝撃性が高いということになり、これは強度残存率の結果とも一致する。

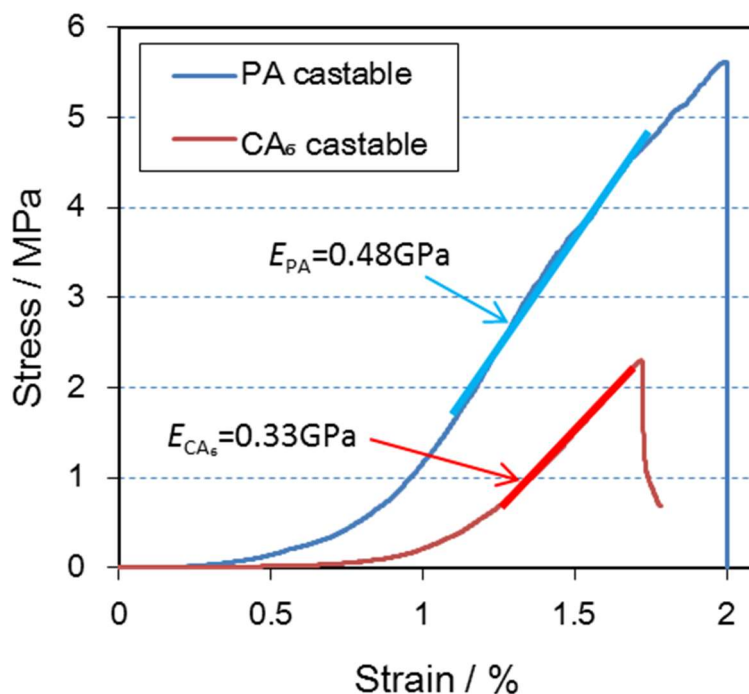


Fig. 5-15 Stress-strain curve for bending test of castables after heating at 1500°C.

しかし一方で、図 5-13 よりスポーリング試験 5 サイクル後の PA キャスタブルは亀裂の数こそ少ないものの、CA₆ キャスタブルには見られない大きな亀裂が発生していた。そのため、追加でスポーリング試験を行ったと想定した場合、試料の寿命(スポーリング試験を繰り返した場合に、試料が破断に至る時の回数)は PA キャスタブルの方が早い、すなわち実用上の耐スポーリング性に劣ると予想される。耐火物は骨材とマトリックスが入り混じった、ミクロにおいて不均一な組織を有しており、熱衝撃等で応力が加わった場合でも、骨材-マトリックス間で組織に緩みが生じ、亀裂が骨材を迂回することで破断にまでは至らず、組織全体の健全性を保っている。本試験で作製した PA キャスタブルは、骨材-マトリックス界面で強い結合を生じた結果、高い機械強度を発現した。そのため微小亀裂が生成しにくい、一方で発生した亀裂は骨材やマトリックスの区別なく直線的に進展し、結果として試料を横断するような大きさに成長したと予想される。対して CA₆ キャスタブルでは微小亀裂の生成は多いが、骨材とマトリックス間で進展するため、試料全体の機械強度は低下するものの、試料を横断するような大きな亀裂には成長しなかったと推測される。

5-3-6 断熱キャストブルの FeO 耐食性

CA₆ 骨材を用いた断熱キャストブルは主に製鋼熱処理炉で用いられている。その場合の主な化学侵食要因は鉄錆び(酸化鉄)であるため、本研究では FeO を侵食剤として選択した。図 5-16 にるつぼ侵食試験後の断面写真を示す。PA キャスタブルの浸透層の厚さは CA₆ キャスタブルの約 6 割に抑えられていた。目視での外観から、PA キャスタブルでは一部侵食部分を起点とした亀裂が確認されるが、るつぼ試料の形状は保持しており、浸食剤の微細気孔を介したキャストブル中への液相浸透が生じたと思われる。一方 CA₆ キャスタブルではるつぼ凹部で明らかな化学反応による溶融変形が生じており、また侵食部分とその外側で亀裂が生じていた。この侵食による組織変化について詳細を調べるため、EPMA による面分析を行った。

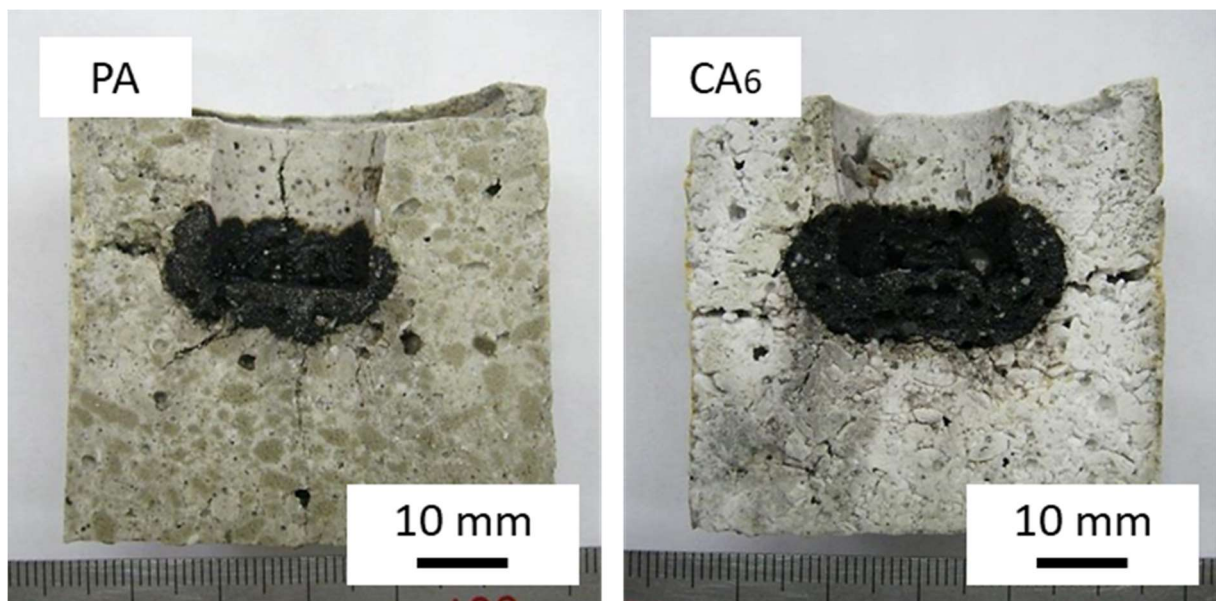


Fig. 5-16 Cross-sectional photographs after crucible erosion tests.

図 5-17 につば侵食試験後の各キャストブル試料断面の SEM 像および、EPMA 面分析による Al, Ca, Fe の元素濃度プロファイル結果を示す。また、図 5-18 に同試料の EPMA 元素マッピング結果を示す。ここで、SEM 像中の実線は Fe 浸透層の境界線を示し、点線の長方形は EPMA 面分析を行った範囲を示している。PA キャスタブルの場合、③の Fe の非浸透部を基準とすると、①の Fe 浸透層において Ca 濃度が減少すると同時に、②の Fe 浸透-非浸透境界部で Ca 濃度の増加が確認される。CA₆ キャスタブルにおける◇: Fe 浸透層、◇: Fe 浸透-非浸透境界部、◇: Fe 非浸透部でも同様の傾向が確認された。さらに図 5-18 より、PA キャスタブルの Fe 浸透部は、元々のキャストブル空隙に Fe が浸透したことで比較的緻密な組織となっているのに対し、CA₆ キャスタブルの場合、組織が溶融発泡したと思われる球状の空隙が多数確認された。

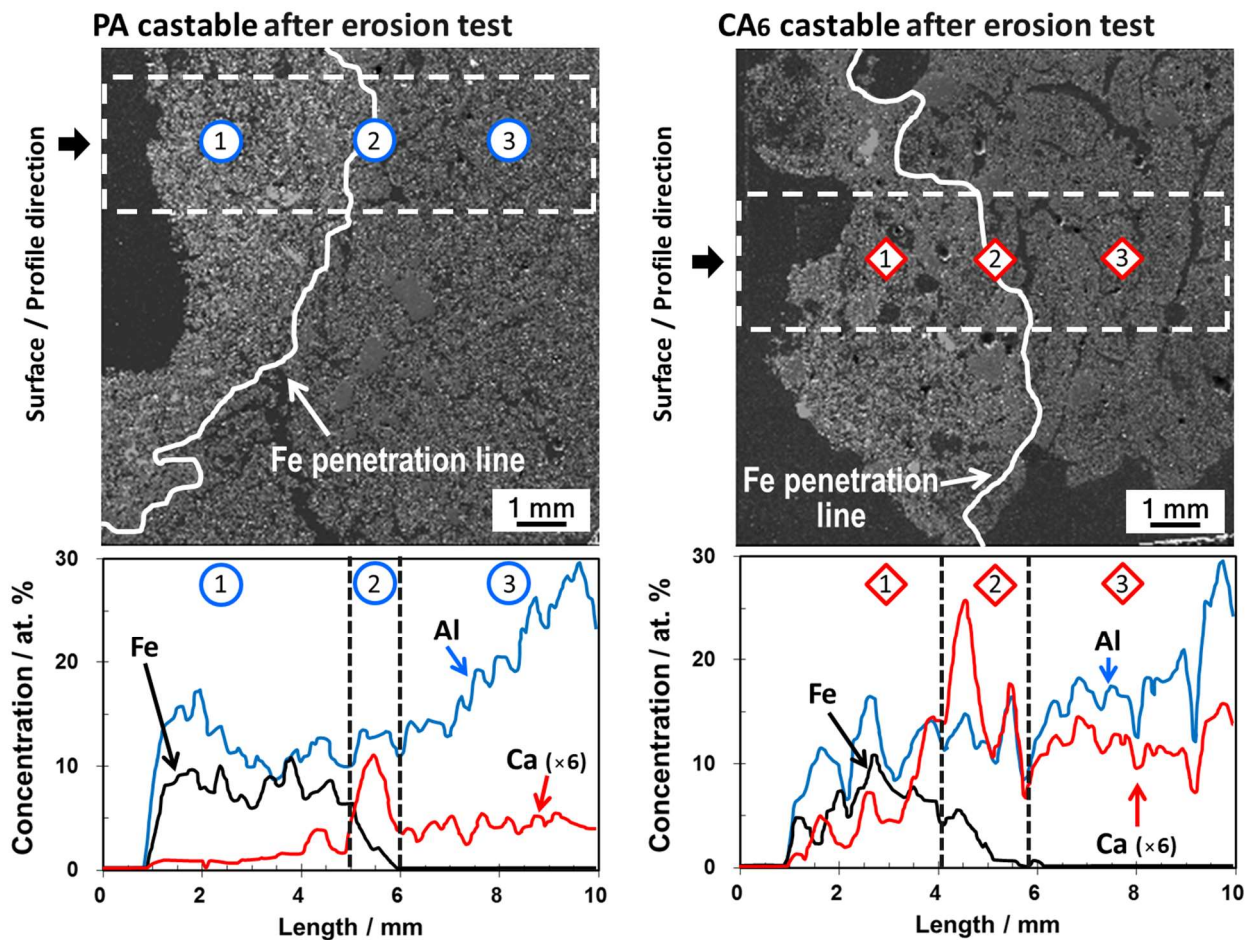


Fig. 5-17 Cross-sectional SEM micrographs of PA and CA₆ castables after crucible erosion tests, and Al, Ca, Fe elemental profiles obtained by EPMA.

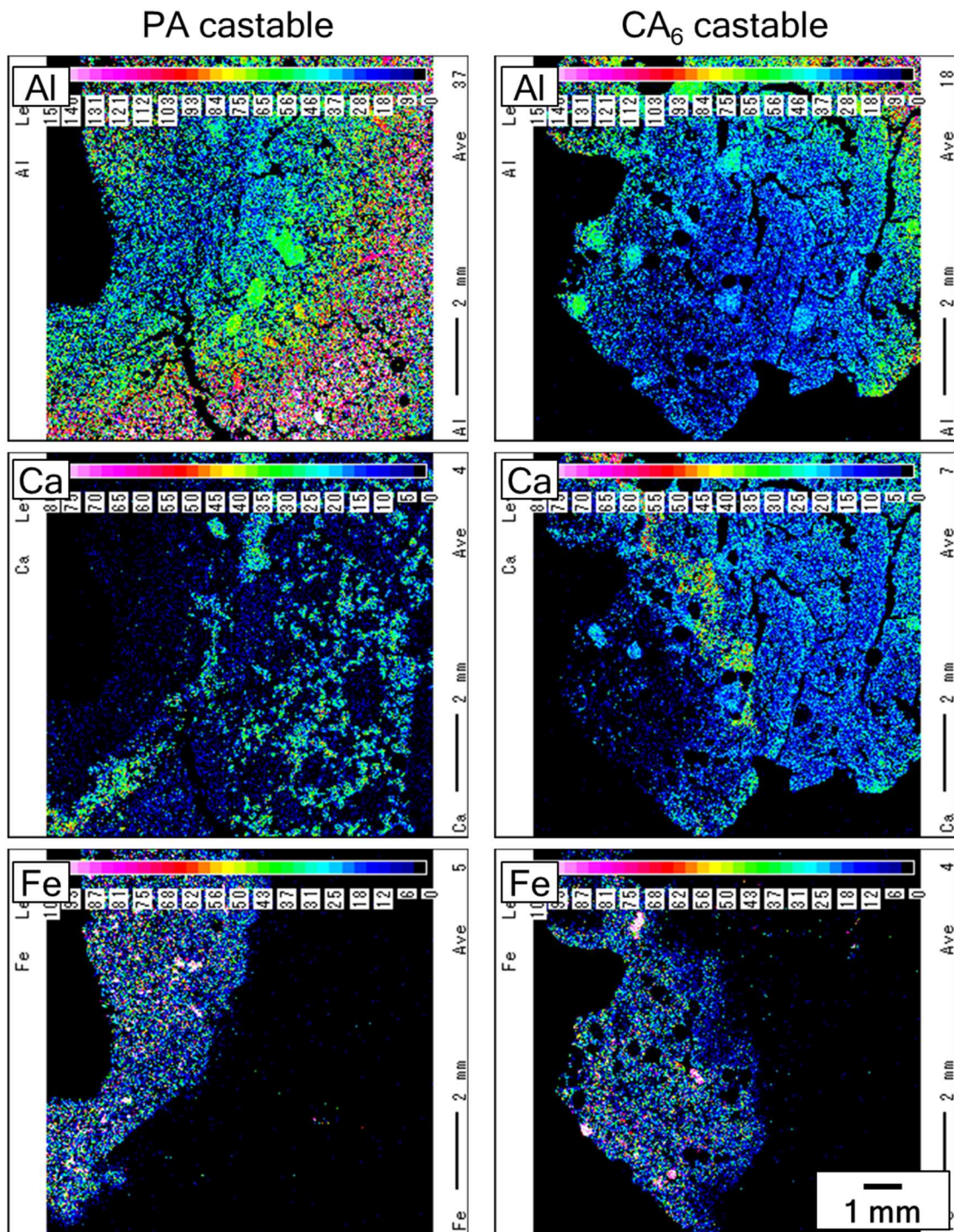


Fig. 5-18 Cross-sectional EPMA element mapping image of PA and CA₆ castables after crucible erosion test.

図 5-19 に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_3\text{O}_4$ 系の相図を示す。⁴²⁾ また、図 5-19 上の「○」は PA キャスタブル各層の化学組成を、「◇」は CA_6 キャスタブルの各層についてプロットしている。この図より、 CA_6 キャスタブルの侵食境界層で、融点が 1600°C 以下になったことが示唆された。また、Fe 浸透層について XRD 分析による鉱物相を調べたところ、いずれのキャスタブルでも金属 Fe と Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 および Al_2FeO_4 (Hercynite)の比較的弱い回折線が確認された。

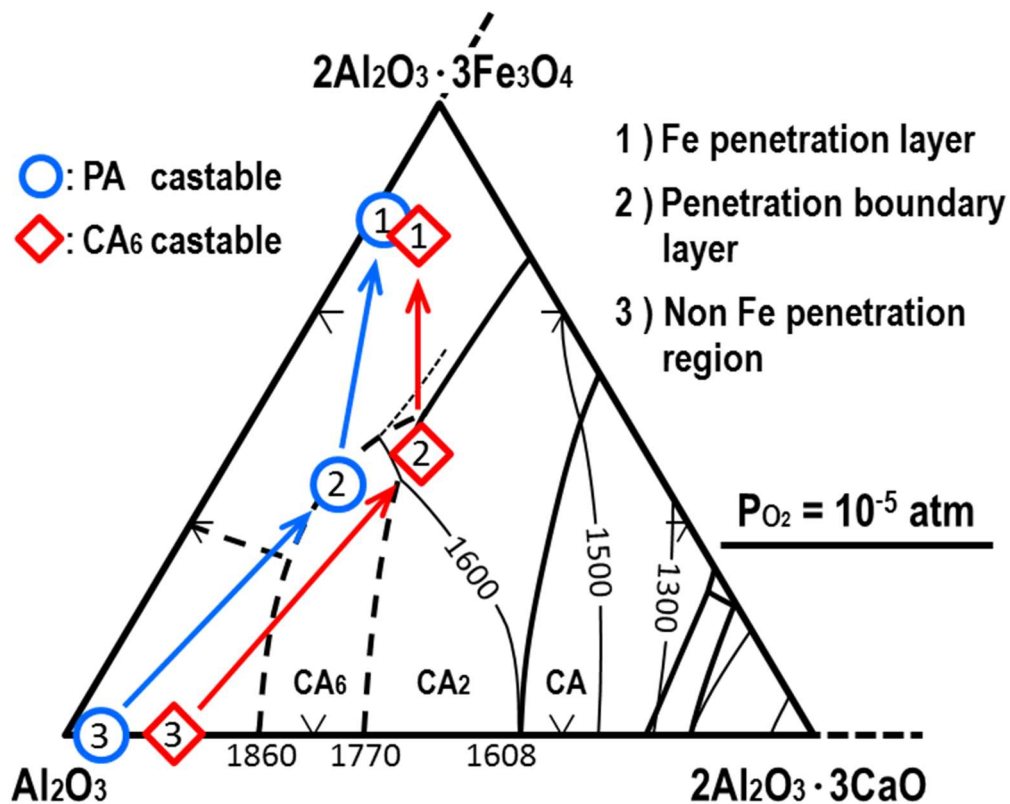


Fig. 5-19 Phase diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ system.⁴²⁾

図 5-20 は PA および CA_6 キャスタブル試料断面における、FeO による侵食のイメージ図である。まず FeO(融点 1377°C)が溶融する。この場合、還元雰囲気下の試験ではあるが、一部の FeO は酸化することが考えられる。しかしその場合、最も融点の高い Fe_3O_4 でも融点は 1597°C であり、 1650°C の試験温度では全ての FeO 粉末は融液になったとみられる。この FeO 融液は毛細管現象によってキャスタブル中の空隙に浸透する。この場合、マトリックスおよび骨材に含まれる CaO 、 Al_2O_3

成分が FeO 融液に溶け込むことで、より低融点で低粘度の Al-Ca-Fe-O 系融液となることから、特に Fe 浸透-非浸透境界部において Ca-rich スラグ層を形成する。⁴³⁻⁴⁵⁾ Ca-rich スラグ層における酸化鉄は、侵食試験後の XRD 分析結果より多くの場合 Fe₃O₄ として多く存在していると考えられる。ここで PA キャスタブルの Ca-rich スラグ層における化学組成は Al₂O₃: CaO: Fe₃O₄ = 67.8: 9.8: 22.4 であるのに対し、CA₆ キャスタブルの Ca-rich スラグ層における化学組成は Al₂O₃: CaO: Fe₃O₄ = 60.3: 16.7: 23.0 であった。図 5-19 より、本試験条件である、還元雰囲気下、試験温度 1650°C における CA₆ キャスタブルの Ca-rich スラグ層においては CA₆ 骨材が完全に溶融する。その結果、Al-Ca-Fe-O 系融液量がさらに増加すると共に侵食が促進されたと考えられる。なお、CA₆ キャスタブルの Fe 浸透層において発泡したような気泡が確認されるが、これは CA₆ 骨材が溶融した際に、多孔質の骨材内部に存在したガスが融液内に残留したものだと思われる。以上の結果より、PA キャスタブルの FeO 耐侵食性は、CA₆ キャスタブル より明らかに大きくなった。

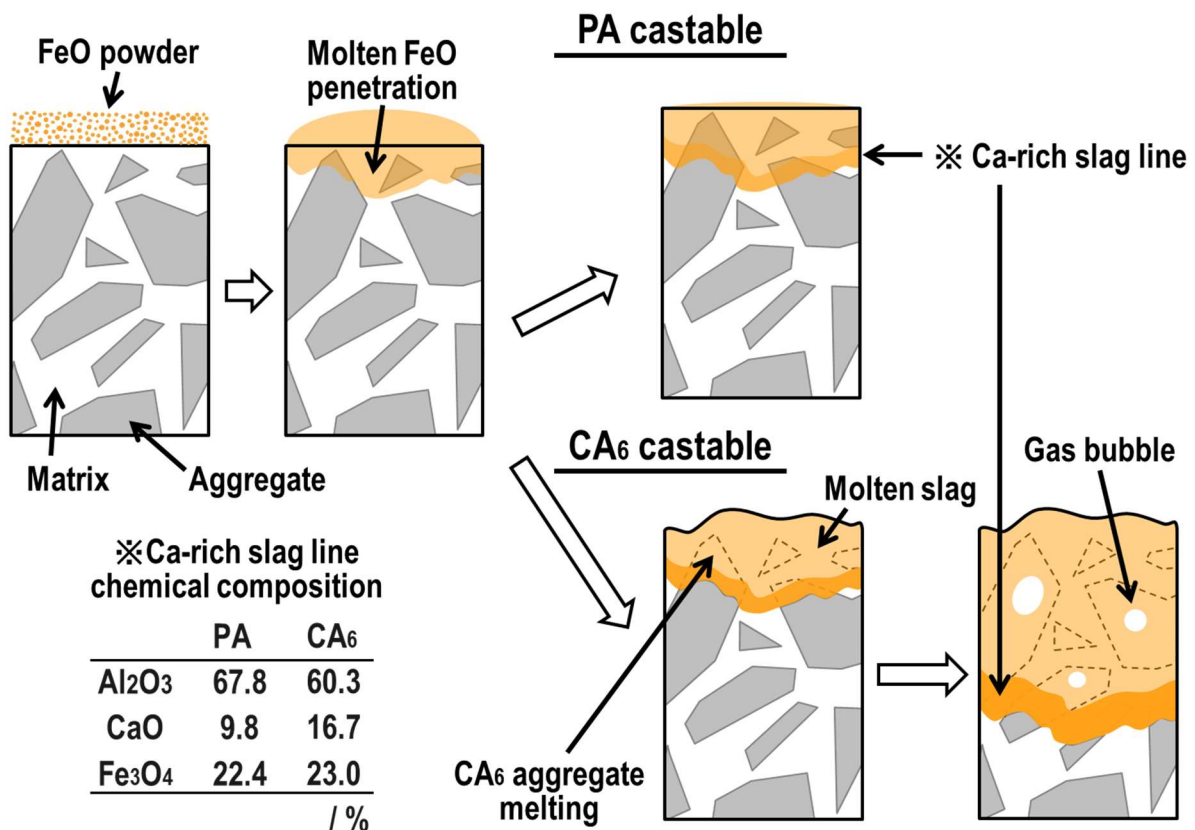


Fig. 5-20 Cross-sectional illustrations of erosion of PA and CA₆ castables by FeO.

5-4 結言

還元高温蒸発法により作製したアルミナ多孔体を粉碎・分級し、気孔率 69.8%、圧縮強度は 1.8 MPa の高气孔率かつ高機械強度の多孔質骨材 PA を得た。本アルミナ多孔体は 10~20 μm のアルミナ板状 1 次粒子によるカードハウス構造を形成した。また熱特性として、1700°C で 3 h の再加熱でも収縮率はわずか 1.4%であり、また 1000°C における熱間熱伝導率は $0.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であることから、断熱耐火骨材として十分な性能を有する。

自作した PA 骨材を添加したキャストブル断熱耐火物を、市販の CA₆ 骨材を添加したキャストブルと比較した。結果として、PA キヤスタブルは CA₆ キヤスタブルに比べ 1.5~2 倍の機械的強度、約 100°C 高い耐熱性、および 1.6 倍の FeO 耐食性を示した。断熱特性については、PA キヤスタブルは室温熱伝導率が高いが、温度上昇に伴い CA₆ キヤスタブルに近い熱伝導率まで減少し、1400°C で $0.85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。また、耐スポーリング性についても CA₆ キヤスタブルに比べ劣る結果であったが、これはマトリックスとの強固な結合によって生成した亀裂が直線的に進展したことが原因である。そのため、耐スポーリング性に関してはマトリックス等のキャストブル配合設計によって改善可能だと考えている。以上の結果から、還元高温蒸発法で作製したアルミナ多孔質骨材は耐火断熱材料として有用であり、新規な耐火材料としての活用が期待できる。

第五章の参考文献

- 1) M. Schnabel, A. Buhr, G. Büchel et al., *Refractories World Forum* 3 (2011) 87–94.
- 2) V.R. Salvini, A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, *Interceram*, 61 (2012) 335–339.
- 3) D. V. Garsel, A. B. Andreas, V. Gnauck, *Int. Feuerfest-Kolloquium Berlin* 6 (1999) 181–186.
- 4) H. Wuthnow, J. Pötschke, A. Buhr et al., *47th Colloquium on Refractories, Aachen, Oct. (2004)* 198–204.
- 5) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, *Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 1 (1964)* Fig. 233.
- 6) P.I.B.G.B. Pelissari, R.A. Angélico, V.R. Salvini et al., *Ceram. Int.* 43 (2017) 13356–13363.
- 7) A. Sellitto, D. Jou, V. A. Cimmelli, *Acta Appl. Math.* 122 (2012) 435–445.
- 8) L. Qiu, H. Zou, D. Tang et al., *Appl. Therm. Eng.* 130 (2018) 1004–1011.
- 9) S.K.S. Freitas, R.S. Borges, C. Merlini et al., *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 27247–27252.
- 10) E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1366–1376.
- 11) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, *Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 1 (1964)* Fig. 630.
- 12) R.S. Roth, T. Negas, L.P. Cook, *Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 4 (1981)* Fig. 5093.
- 13) A.D.V. Souza, L.L. Sousa, L. Fernandes et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1943–1954.
- 14) A.D.V. Souza, R. Salomão, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 885–897.
- 15) Z.Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2638–2644.
- 16) J. Liu, W. Huo, X. Zhang et al., *J. Adv. Ceram.* 7 (2018) 89–98
- 17) Y. Tang, M. Mao, S. Qiu et al., *Ceram. Int.* 44 (2018) 1187–1192.
- 18) S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4347–4354.
- 19) D. Ghosh, M. Banda, H. Kang et al., *Scr. Mater.* 125 (2016) 29–33.

- 20) M.B. Frank, S.H. Siu, K. Karandikara et al., *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 76 (2017) 153–163.
- 21) T. Shimizu, K. Matsuura, H. Furue et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3429–3435.
- 22) S.W. Sofie, F. Dogan, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1459–1464.
- 23) I.Z. Tiluga, V. Svinka, R. Svinka et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1469–1477.
- 24) G. Mistura, L. Bruschi, W. Lee, *J. Low. Temp. Phys.* 185 (2016) 138–160.
- 25) Y. Jiang, Q. Kang, J. Zhang et al., *J. Power Sources* 273 (2015) 554–560.
- 26) S. Hashimoto, S. Horita, Y. Ito et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 635–639.
- 27) S. Hashimoto, S. Honda, T. Hiramatsu et al., *Ceram. Int.* 39 (2013) 2077–2081.
- 28) S. Honda, S. Hashimoto, Y. Ito et al., *Ceram. Int.* 39 (2013) 1265–1270.
- 29) S. Honda, S. Hashimoto, S. Yase et al., *Ceram. Int.* 42 (2016) 13882–13887.
- 30) D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda et al., *Ceram. Int.* 44 (2018) 3678–3683.
- 31) N.C. Hilyard, A. Cunningham, *Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behavior*, Springer, Dordrecht (1994) 104–152.
- 32) D. Kunii, *J. Jpn. Soc. Mech. Eng.* 65 (1962) 1447–1453.
- 33) S. Li, C.A. Wang, J. Zhou, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833–8839.
- 34) D.S. Smith, A. Alzina, J. Bourret et al., *J. Mater. Res.* 28 (2013) 2260–2272.
- 35) M. Schnabel, A. Buhr, D.V. Garsel et al., *The Ref. Eng.* September (2015) 15–19.
- 36) E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, D.H. Milanez et al., *J. Mater. Process. Tech.* 209 (2009) 5552–5557.
- 37) A.G.T. Martinez, A.P. Luz, M.A.L. Braulio et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 5023–5034.
- 38) A. Pięta, M.M. Bućko, M. Januś et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4567–4571.
- 39) S. Otrój, A. Daghighi, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1003–1009.
- 40) M. Nagashima, T. Armbruster, T. Hainschwang, *Mineral. Mag.*, 74 (2010) 871–885.
- 41) D.P.E. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 600–604.

- 42) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society Inc. Vol. 1 (1964) Fig. 42.
- 43) E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, A.P. Luz et al., J. Am. Ceram. Soc. 14 (2013) 3252–3257.
- 44) B.A. Vázquez, P. Pena, A.H. de Aza et al., J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 1347–1360.
- 45) O. Pawlig, C. Parr, J.M. Auvray et al., Materiały Ceramiczne 65 (2013) 396–400.

第六章 総括

本研究は、断熱耐火材料としての利用を目的とした高気孔率カードハウス構造アルミナ多孔体を種々の方法で作製し、その断熱耐火特性を評価した結果をまとめたものである。各章は以下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およ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 骨材の長所および短所を述べるとともに、その代替材料として最も一般的な耐火物原料の一つであり、本研究で主原料として使用するアルミナおよ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。市販されている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およ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、水熱合成法や溶融塩法等のバッチ式製造法で作製される場合が多く、大量生産に不向きであるため、耐火物用途として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、結晶水等を放出して体積収縮するため、1000~1400°C 程度の比較的低温で焼成することで簡単にアルミナ多孔体を作製可能である。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% 程度であり、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よく用いられる溶融塩法と組み合わせ、フラックス成分と共に加熱することで、水酸化アルミニウム → アルミナの相転移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

成分添加剤としてホウ酸と炭酸ナトリウムの混合物を用いた。出発原料として種々のアルミニウム化合物塩(ギブサイト、ペーサイト、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、りん酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、アルミニウム)について、フラックスを添加した場合と未添加の場合とで、加熱後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 Al_2O_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ていることが確認された。

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気孔率、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 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カードハウス構造アルミナ多孔体に近い物性を示した。還元高温蒸発法において、より高機械強度かつ発達したカードハウス構造を自己組織化するには、 Si^{4+} イオンの固溶によって $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が異方性を有する板状に粒成長促進されたことと、ホウ酸およ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用い、断熱キャストブル耐火物を作製した。本断熱キャストブル(PA キヤスタブル)を同じく市販の CA_6 骨材を用いた CA_6 キヤ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 キヤスタブルは CA_6 キヤスタブルに比べ、機械強度、耐熱性および 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。一方、室温熱伝導率や耐スポーリング性は CA_6 キヤスタブルに劣る結果であったが、これらは配合設計によって改善可能だと考えている。

以上、本研究では高気孔率かつ高機械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有しており、断熱耐火物として重要な種々の特性(断熱性、耐熱性、軽量、高強度、耐食性)を兼ね備えている。その上、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実使用が期待される。

-
- 1 Fabrication of highly isotropic porous alumina refractory clinkers consisting of platelets using a gelatin-sol
D. Muto, S. Hashimoto, H. Kondo, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto
J. Asian Ceram. Soc., In Press. 第二章

 - 2 Characterization of porous alumina bodies fabricated by high-temperature evaporation of boric acid with sodium impurity
D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto
Ceram. Int., 44 (2018) 3678–3683. 第三章

 - 3 Growth mechanism of house-of-card structure aggregates consisting of alumina platelets using Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glass flux
D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto
Ceram. Int., In Press. 第四章

 - 4 Characteristics of castables incorporating highly porous alumina aggregates fabricated by high-temperature evaporation method
D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto
Ceram. Int., 45 (2019) 13509–13517. 第五章

 - 5 Fabrication of the Highly Porous Alumina Aggregate by High-temperature Evaporation of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glass Flux and its Application to Castable Materials
D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto
Proc. of UNITECR2019, Yokohama, Japan (2019) 688–691. 第五章
-

学会発表状況

- ・ 武藤大夢、橋本忍、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二、「高温蒸発法によるアルミナ多孔体の作製と評価」、平成 29 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、C19、名古屋工業大学 御器所キャンパス、2017 年 12 月
 - ・ Daimu Muto、Shinobu Hashimoto、Sawao Honda、Yusuke Daiko、Yuji Iwamoto、「Characterization of porous alumina bodies fabricated by high-temperature evaporation of boric acid with sodium impurity」、CIMTEC 2018 14th Ceramics Congress、CN-1:L04、Perugia, Italy、2018 年 6 月
 - ・ 武藤大夢、小野智和、河野静一郎、橋本忍、「多孔質アルミナ骨材を用いたキャストブルの特性評価」、耐火物技術協会第 78 回原料専門委員会、6、岡山セラミックスセンター、2018 年 9 月
 - ・ 武藤大夢、橋本忍、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二、「 $B_2O_3-Na_2O-SiO_2$ 系フラックスを用いた高温蒸発法によるアルミナ多孔体の作製と評価」、平成 30 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、A03、名古屋大学 東山キャンパス、2018 年 12 月
 - ・ 近藤大貴、武藤大夢、橋本忍、「凍結乾燥法を用いた高気孔率板状アルミナ粒子多孔体の作製」、日本セラミックス協会 2019 年年会、3K10、工学院大学 新宿キャンパス、2019 年 3 月
 - ・ Daimu Muto、Shinobu Hashimoto、Sawao Honda、Yusuke Daiko、Yuji Iwamoto、「Fabrication of the Highly Porous Alumina Aggregate by High-temperature Evaporation of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ Glass Flux and its Application to Castable Materials」、UNITECR2019、16-B-7、Yokohama, Japan、2019 年 10 月
-

その他著作

- ・ 武藤大夢、橋本忍、岩本雄二、「高温蒸発法を用いたアルミナ多孔体の作製と評価」、セラミックデータブック 2018/19、(2019) 106–109.
-

受賞

- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| ・平成 30 年度 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 | 最優秀講演賞 |
| ・耐火物技術協会 2018 年度協会賞 | 技術報告賞 |
| ・耐火物技術協会 2019 年度協会賞 | 福井進歩賞 |
| ・UNITECR2019 | Excellent Presentation Award |
-

謝辞

本研究は、名古屋工業大学大学院の博士後期課程において行ったものです。

本研究の遂行および論文の作成にあたり、直接の御指導と御助言を頂きました名古屋工業大学 生命・応用化学専攻 環境セラミックス分野 橋本 忍 教授に心より感謝の意を表します。

本論文を御審査いただき、御貴重なる御指導並びに御教示を賜りました名古屋工業大学 岩本 雄二 教授、前田 浩孝 准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うに際しまして、様々な御助力、御助言を頂きました名古屋工業大学 大幸 裕介 准教授、本多 沢雄 助教に心より感謝申し上げます。

本研究を推進するにあたり、諸々の事務手続きに関して御支援を頂きました秘書の三摩 泰子 氏、研究について数々の御助言ならびに御協力をいただきました極限環境材料研究室の安藤 耕太郎 研究員、馬淵 恵 研究員、並びに学生諸氏に御礼申し上げます。特に第二章の研究においては、佐野 昇太 氏、近藤 大貴 氏にサンプル作製を始め多くの御支援を頂いたことに感謝申し上げます。

最後に、博士号取得の機会と共に学費・研究試験費等におきましても、厚い御支援と御高配を賜りました伊藤忠セラテック株式会社の桜井 聡 代表取締役社長に心より御礼申し上げます。また、本研究を進めるに当たり、伊藤忠セラテック株式会社 技術部の皆様方には試験作業や日常業務において種々のご迷惑をおかけしましたが、深い御理解と御協力を頂きましたことに深く感謝申し上げます。

2020年1月

武藤 大夢