

研究論文

1300°Cでの焼成収縮抑制可能な AES ファイバー成形体向けコーティング材の調製

榎原一彦*1、吉元昭二*1

Preparing Coating Material to Protect Shrinking Alkaline Earth Silicate Fiber Aggregate in 1300 Degree Celsius

Kazuhiko SAKAKIBARA*1 and Shoji YOSHIMOTO*1

Tokoname Ceramic Research Center*1

生体溶解性ファイバー(AES)成形体は、体積収縮の発生のため 1200°C以上の環境下の使用寿命が極めて短いという弱点を持つ。本研究では無機バインダーのコーティングにより高温下での AES 成形体の体積収縮の抑制を試み、無機バインダーのフィラーとして適切な粒子径の SiC 粉末が有効であることを発見した。加えて体積収縮に関して、発現する機構と抑制できる理由について考察を行った。

1. はじめに

セラミックファイバーの成形体であるブランケット、ボード、ブロック等の製品は鉄工、非鉄金属、ガラス、陶磁器、石油化学、半導体、セメント等の業界で使用される工業炉の内張り断熱材として施工され、工業炉の省エネルギー性能向上に役立っている。運転温度 1000°C 以上で使用される炉においては、セラミックファイバーの中でも価格と耐熱性能のバランスに優れたリフラクトリーセラミックファイバー(RCF)の成形体がよく選択されるが、平成 27 年 11 月に RCF が特定化学物質に指定されたため、業界では安全性の高い生体溶解性ファイバー(AES)への転換を図っている。しかしながら AES は RCF に比べて耐熱性能が低く、高温加熱時の体積収縮現象が RCF 成形体よりも低い温度で発生する。AES 成形体の体積収縮は内張り施工された成形体間の目地が空くことによる炉壁の断熱性能の低下を引起こすため問題となり、加熱線収縮率(JIS R 3311-1991 5.5)で 3%までが使用限界とされている¹⁾。このため AES 成形体を使用する場合は、使用温度を 1100°C から 1200°C に抑制している。本研究では、AES 成形体向けにコーティング材を調製し AES 成形体の使用温度 1300°C で加熱線収縮率を 2%以下に抑制することを試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 コーティング材の調製

無機系バインダー剤に分散剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)を添加したものにフィ

ラーとして SiC 粉末を配合した後、攪拌・混合しコーティング材を調製した。配合する SiC 粉末には JIS R 6111 に規定される炭化けい素質研削材を使用し、JIS R 6001-1 及び JIS R 6001-2 に規定された異なる粒度区分の SiC 粉末を選択することにより幾種類かのコーティング材を調製した。便宜的に、粒度が JIS R 6001-1 に規定される粗粒に該当する SiC 粉末を使用した系統を A、JIS R 6001-2 に規定される精密研磨用微粉である SiC 粉末を使用した系統を B と名付ける。構成物となるバインダー剤及び分散剤の詳細を表 1、フィラーの詳細を表 2 に示す。

表 1 バインダー剤及び分散剤

構成物	製造企業及び 製品名/型番	配合比 (wt%)
バインダー剤	㈱INUI reflect ²⁾ 用バインダー	ベース
分散剤	ダイセルファインケム㈱ (CMC ダイセル/2260)	0.01~0.1

表 2 フィラー

系統	製造企業及び 製品名/型番	粒度	配合比 (wt%)
A	大太平洋ランダム㈱ ニッソランダム/NC	F80,F220	10~30
B	南興セラミックス㈱ GC	#240,#400, #800,#1500	20

2.2 高温加熱試験用試料

(1) 製品名

イソライト工業㈱製イソウール BSSR1300 ボード

(2) 試料形状及び寸法

製品(W600×L900×t50mm)を W30×L60mm の直方体に切出して加熱試験を行った(図 1)。

*1 常滑窯業技術センター 材料開発室 (現産業技術センター常滑窯業試験場 材料開発室)

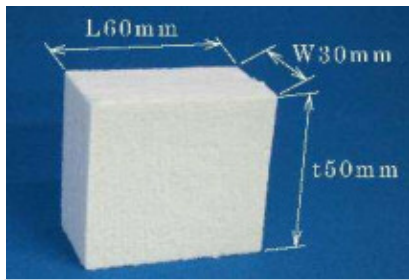


図1 コーティング対象試料

(3) 試料の内部構造観察

AES成形体の内部構造を確認するために試料を小さく切出し走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。

(4) 試料の成分元素調査

試料についてFP法による蛍光X線分析を行った。

(5) 試料の構成鉱物調査

試料についてX線回折分析を行った。

2.3 コーティング方法

2.2の試料に2.1の方法で調製したコーティング材をディッピング法により塗布した後、乾燥器により温度150℃で2時間乾燥したものを加熱試験用試料とした。

2.4 加熱線収縮率

セラミックファイバブランケットの加熱線収縮率の試験は、JIS R 3311-1991 5.5では図2の方法が規定されている。本研究の加熱線収縮率の試験(以下「実験」と記載する)は、以下の方法で実施した(図3)。

- ①試料のL、W、t方向の3辺の初期寸法を予めデジタルノギスで測定する。
- ②電気炉を使用して200℃/hで1300℃まで加熱し、24時間保持した後炉冷する。
- ③①の測定部位を再度測定して得られる差分を初期寸法で除し、収縮率を算出する。

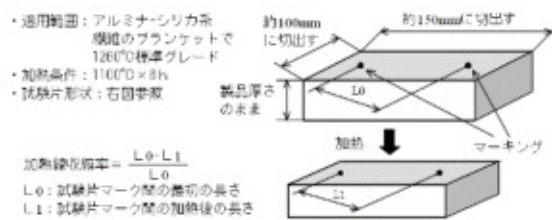


図2 JIS R 3311-1991 5.5に規定された加熱線収縮率の試験方法

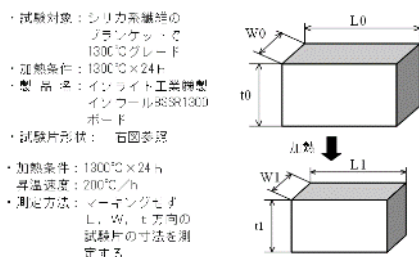


図3 本研究での加熱線収縮率の試験

3. 実験結果及び考察

3.1 実験に使用する試料の調査

(1) 試料の内部構造観察結果

図4にSEM画像を示す。互いに絡み合ったファイバー中にショットが点在している状態が確認された。

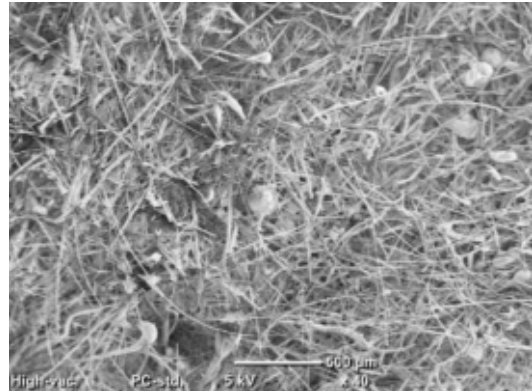


図4 試料のSEM画像

(2) 試料の成分元素調査結果

表3に蛍光X線分析結果を示す。主成分はシリカ、カルシア、マグネシアであり、AESに関する文献¹⁾のとおりであった。

表3 試料の成分分析結果(wt%)

成分	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O
分析値	74.9	13.8	5.6	2.7	1.3

(3) 試料の構成鉱物調査結果

図5にX線回折分析結果を示す。回折パターンがハローパターンを示したため構成する鉱物が判明しなかったが、試料の組成は非晶質シリカ相にカルシアとマグネシアが分散した状態と推測される。

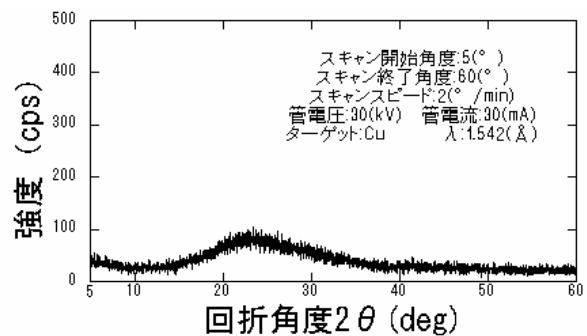


図5 X線回折分析結果

3.2 実験結果

(1) SiC フィラー粒子径の測定結果

コーティング材の調製に使用した各SiC粉末の50%粒子径をレーザー回折・散乱法により測定した(表4)。

表4 SiC フィラーの50%粒子径測定結果(μ m)

製品名	NC		GC			
	F80	F220	#240	#400	#800	#1500
50%粒子径	244	73.5	55.4	38.4	15.7	10.3

(2) 加熱線収縮率に対する SiC フィラー添加量の効果

試料表面に塗布した A 系統コーティング材中の SiC 粉末 NC(F220)量と加熱線収縮率の関係を図 6 に示す。非コーティング試料の t 方向以外の加熱線収縮率は概ね 5%であったが NC(F220)を 10%配合したコーティング材を塗布すれば加熱線収縮率を 2%以下に抑制できる。フィラー量が多くなるほど試料の収縮が抑制された。ただしフィラー添加量が 30wt%を超えるとコーティング層の厚さが 1mm を超え、塗布厚さが不均一となった。

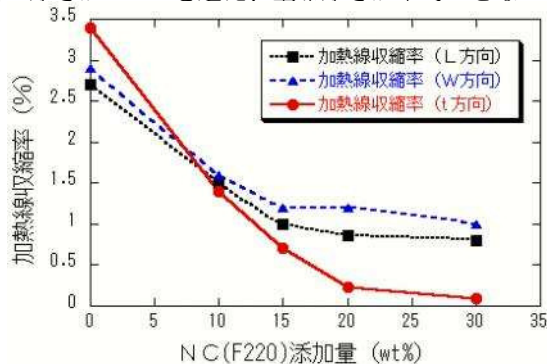


図 6 SiC 添加量による加熱線収縮率の変化

(3) 加熱線収縮率に対する SiC フィラー粒子径の効果

試料表面に塗布した B 系統コーティング材中の SiC フィラーの 50%粒子径と加熱線収縮率の関係を図 7 に示す。SiC 粉末の粒子径が大きくなるほど試料の収縮が抑制された。ただしフィラーに NC(F80)を使用したコーティング材ではフィラーが試料に定着しなかった。これは SiC 粒子の表面積が相対的に減少するため、バインダーのフィラー保持力が不十分になるためと考えられる。

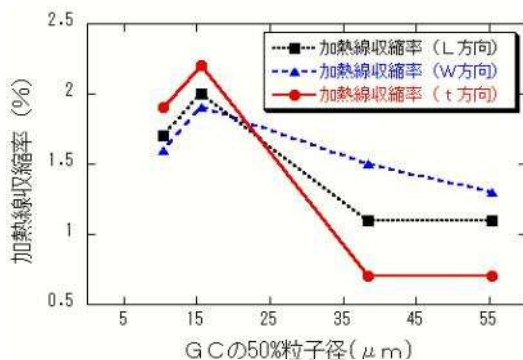


図 7 添加した SiC の粒径による加熱線収縮率の関係

3.3 実験試料の SEM 観察結果

(1) ファイバーの湾曲化

実験後の非コーティング試料のファイバー部分を SEM 観察すると非加熱状態のファイバー部(図 8)とは異なり、節くれ立って湾曲した枝状のファイバー部が確認された(図 9)。これは AES ファイバーの骨格成分である非晶質シリカが高温下にさらされ結晶が生成したことに伴い節くれ立ったためと推測される。実験後の試料を X 線回折分析したところ、回折パターンにピークの発生が確認さ

れた(図 10)。ファイバーが非晶質状態から結晶化したためと推測される。AES 成形体にも RCF 成形体の高温加熱収縮現象³⁾と同様のことが発生しており、結晶化による各ファイバーの湾曲度の増大によりファイバー間の絡み合いが緻密になり成形体の体積が縮小するものと推測される。

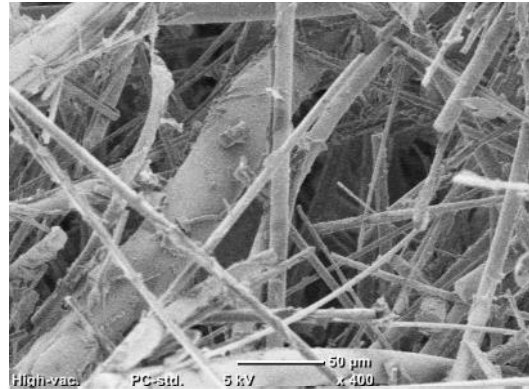


図 8 非加熱ファイバー部の SEM 画像

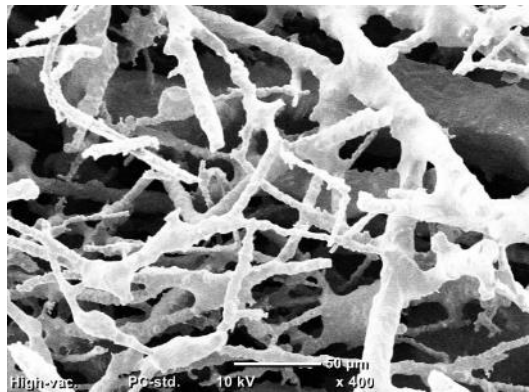


図 9 実験後非コーティング試料の SEM 画像

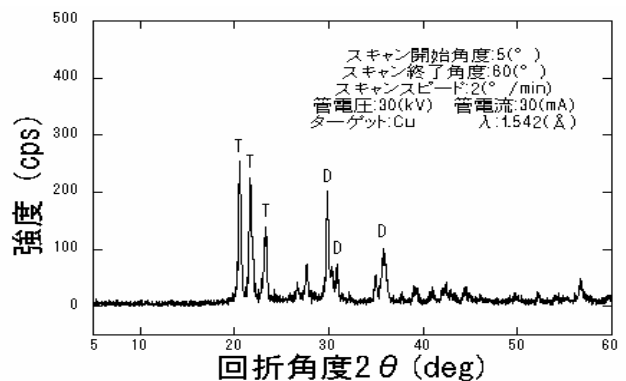


図 10 実験後非コーティング試料の X 線回折分析結果

(2) ファイバー間の結合

実験後の非コーティング試料を低倍率で SEM 観察すると AES 成形体のファイバーによる内部構造が原綿状から立体的編目状に変化していることが確認された(図 11)。これは焼結化によって各ファイバーが連結したものと考えられる。AES 成形体の加熱線収縮の原因は、ファイバー相互の連結によってファイバー間の緻密化が起因していると推測される。

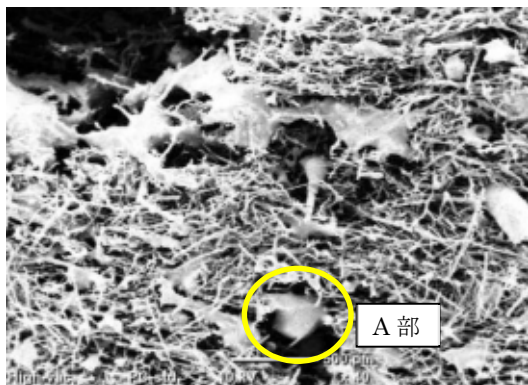


図 11 実験後非コーティング試料の SEM 画像

(3) ショットとファイバーとの結合

図 11 では図 4 で観察された球状や勾玉状のショットが見受けられずその代わりにアメーバ状の塊が観察された。そのアメーバ状の塊は図 4 中に観察されたショットの寸法よりも大きく、その周りに空隙が観察されるため、そのアメーバ状の塊はショットとその周辺にあるファイバーが結合したものと推測される。図 11 中 A 部をさらに高倍率で SEM 観察したところ、A 部の表面が繭状になっていることが確認された(図 12)。ショットが周辺のファイバーを取込んだ名残と推測される。ショット周辺のファイバーはショットと結合する上、各ファイバーが連結しているため各ファイバーはショットに引っ張られる状態で凝集していくものと推測される。

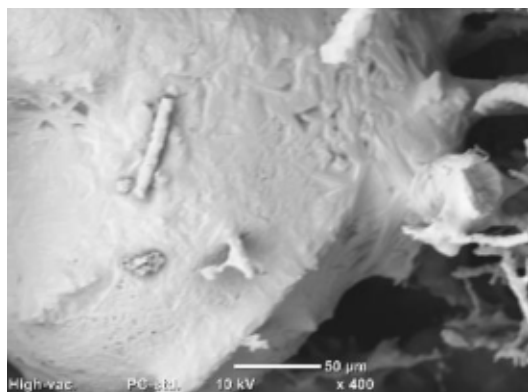


図 12 図 11 中 A 部の高倍率 SEM 画像

(4) コーティング材が AES 成形体の加熱線収縮を抑制する要因について

実験後の A 系統コーティング処理試料について、内部を SEM 観察した(図 13)。非コーティング試料と比較したところ、同様にファイバーが網目状に連結しショットが増大していたが、ファイバーの湾曲度が非コーティング試料ほど大きくないように見受けられた。次にコーティング層とファイバーとの境界部を SEM 観察した(図 14)。図 14 中上部がコーティング層であるが、層中にファイバーの一部が入り込んでいるように見受けられた。試料をコーティング材に浸漬する際にコーティング材が

AES ファイバーの隙間に入込んだ結果と思われる。その後加熱乾燥されたコーティング材は固化するため、ファイバー端部を物理的に保持するものと推測される。その結果、固化したコーティング材は試料の外壳を形成し、その外壳の変形抵抗が物理的に試料体積の収縮を阻害するものと推測される。

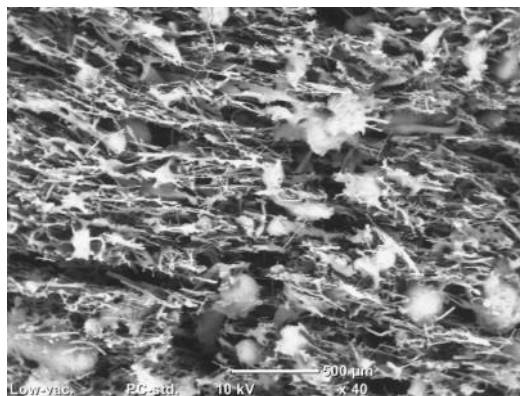


図 13 実験後の A 系統コーティング処理試料の SEM 画像

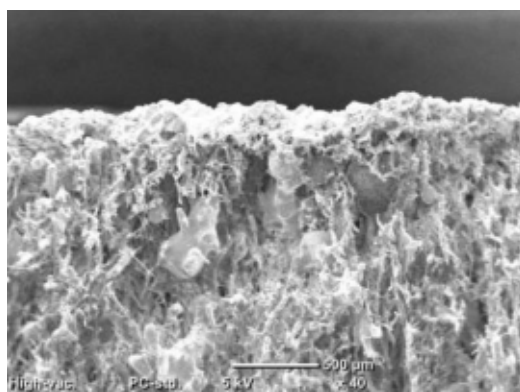


図 14 コーティング層とファイバーとの境界部の SEM 画像

4. 結び

- (1) 大太平洋ランダム(樹製 NC(F200)添加量 10~30wt%とするコーティング材で、AES 成形体の 1300℃加熱線収縮率を 2%以下に抑制できることを確認した。
- (2) 南興セラミック(樹製 GC で添加量 20wt%とした場合粒度#240~400 で AES 成形体の 1300℃加熱線収縮率を 2%以下に抑制できることを確認した。
- (3) 加熱線収縮はコーティング材が固化し生成する外壳による変形抵抗力により抑制されると推測される。

文献

- 1) 大霜紀之: 繊維と工業, **64**(10), 328(2008)
- 2) 永縄勇人, 福原徹, 大野大輔: あいち産業科学技術総合センター報告, **6**, 40(2017)
- 3) 藤井幹也: 繊維と工業, **64**(10), 322(2008)