アルミナキャスタブルの微構造に及ぼす石英の影響

太田敏孝*・安達信泰*・藤 正督*・チンチャンカンユイ*・橋本 忍**・佐藤市周***

- *名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
- 〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29
- **名古屋工業大学生命応用化学専攻
- 〒 466-8555 名古屋市昭和区御器所町
- ***品野セラミックタイル工業㈱
- 〒 480-1203 愛知県瀬戸市広之田町 27

Effect of Quartz on Microstructure of Alumina Castable

Toshitaka Ota *, Nobuyasu Adachi *, Masayoshi Fuji *, Trinh Tran Khanh DUY *, Shinobu Hashimoto **, Isshuu Sato ***

- *Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN
- **Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi 466-8555, JAPAN
- ***Shinano Ceramic Tairu Kogyo
- 27 Hironoda-cho, Seto, Aichi 480-1203, JAPAN

Abstract: Itacolumite has a large number of microcracks in the body, and so shows flexibility. Similarly, alumina castable with cracks in it, which was prepared by adding quartz sand, somewhat showed flexibility. The cracks grew wider by a freezing damage, and so the flexibility was improved. In addition, deterioration in the strength was restrained by adding ceramic fiber.

Keywords: itacolumite, castable refractories, alumina, quartz sand, flexibility, microcrack

1. はじめに

一般に、セラミックスは高強度であるが靭性には劣り、ほとんど曲がることはない。しかし、ブラジルやインドで産出されるコンニャク石(学名:itacolumite)と呼ばれる岩石(図1)は、主成分は石英(SiO₂)で石英片岩の一種であるが、文字通りコンニャクのようにクニャクニャ曲がる奇妙な岩石である。これは、図2に示すよ

うに石英粒子間に多数のクラックが存在し、粒子同士が ジグソーパズルのようにかみ合う構造をとるためであ る。コンニャク石の成因については正確にはわかってい ないが、堆積した石英片岩が地下水の熱水反応等により 粒界部分が溶解したため、あるいは石英の相転移時にお ける大きな体積変化により応力破壊したためと考えられ ている 1-6)。



図1 撓んだコンニャク石の外観

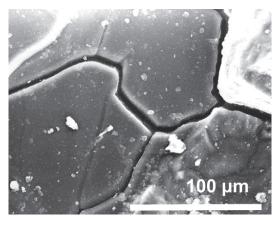
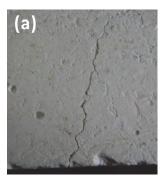


図2 コンニャク石の微構造

これまでに著者らは、コンニャク石の構造を模倣して KAlSi₂O₃のような高熱膨張材料と KZr₂(PO₃)₄のよう な低熱膨張材料の二つの物質を複合することで、その熱 膨張差によってコンニャク石と同様のクラックを持った セラミックスを作製することや 7)、結晶軸に大きな熱膨 張異方性を持つチタン酸アルミニウムを過度に焼結する ことにより、多量のマイクロクラックを発生させて、可 撓性セラミックスを作製することを行ってきた⁸⁻¹¹⁾。ま た、各種のセラミックスの焼成実験において、るつぼや 成形試料を載せる台としてキャスタブル耐火物を用いた 際、長期にわたって電気炉中から出し入れを繰り返して いると、そのほとんどは割れてしまうが、稀にクラック は入っても、図3に示すように割れないでクラックの 隙間が開いたり閉じたりすることによりカクカクと動く 物があることを発見している。このようなクラックが全 体に広がれば、コンニャク石と同様な可撓性が得られる と期待できる。キャスタブル耐火物は、アルミナ粒子等 の耐火性骨材にアルミナセメントを配合したもので、ク ラックの発生や進展による損傷に関する研究などが行わ れている¹²⁾。その中で、マイクロクラックの導入が、熱 衝撃抵抗の増加をもたらす可能性も指摘されている 13,14)。 本研究では、コンニャク石の主成分でもある石英粒子を 骨材として加えて焼成固化し、その冷却過程において石 英の $\alpha \leftrightarrow \beta$ 転移による大きな体積変化により多量のク ラックを発生させることを試みた。

2. 実験方法

原料として、 SiO_2 (市販試薬石英粒、 $1 \sim 2mm$)及 V Al_2O_3 (大沢耐火㈱製アルミナキャスタブル AL-1M)を用いた。なお、アルミナキャスタブルは、目開き 0.5mm のふるいで分級し、大きな骨材を取り除いて使用した。また、一部試料については、アルミナ - シリカ系断熱ファイバー(イソライト製)を全体量の 1/30 を添加した。これらを適当な割合で乾式混合・加水混練し、アクリル枠($50mm \times 100mm$)へ約 10mmの厚みになるように流し込み、あるいは自然乾燥後、粉砕し $50mm \times 100mm$ の金型プレス成形を行い、1100 10



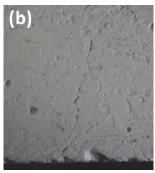


図3 使用したアルミナキャスタブルのクラックの様子 (a) 開いた状態、(b) 閉じた状態

作製した試料は、三点曲げ試験、SEM、X-ray-CT等により評価した。

3. 結果及び考察

はじめに Al_2O_3/SiO_2 の割合を重量比で $90/10 \sim 10/90$ まで変化させ、1250^{\mathbb{C}} にて焼成した。60/40 以上では、流し込みができなかったので、乾式プレス成形した。その代表的な応力 – 歪み曲線を図 4 に示す。 Al_2O_3/SiO_2 比が 80/20 及び 70/30 において、比較的大きな撓みが観察された。

さらに撓み量を増加させるため、凍害試験に倣ってクラック内に水を導入して凍結させることにより、クラック(隙間)の幅を広くすることを試みた。前述の試料について 20 回の凍結・解凍を繰り返した結果、図 7 に示すように、目視で撓む試料が得られた。図 8 は、X-ray-CT を用いて、凍結処理前と処理後の内部構造をコンニャク石と比較した結果を示す。コンニャク石では数百ミクロンの粒子が緻密に入り組んでおり、微細なクラックが観察された。一方、作製した Al_2O_3/SiO_2 複合体では、凍結処理前は、用いた SiO_2 粒子の粒径 $1\sim 2$ mm とほぼ同じスケールで試料全体に均一にクラックが発生していた。凍結処理後は、明らかにクラックの幅が広がっているのが観察された。但し、このクラックの広がりによって、強度は大きく低下した。

既報のチタン酸アルミニウムから作製した可撓性セラミックスにおいては、チタン酸アルミニウム粒子が針状に成長し、繊維強化の効果が強度低下を防いだと考えられた 10,11 。そこで、 Al_2O_3/SiO_2 複合体においても、セラミックスファイバーを添加することにより、強度の向上を試みた。その結果、図9に示すように、ファイバーを加えることにより、強度低下は抑制されて、アルミナキャスタブルのみの場合と同様な強度を維持し、撓み量の増加ももたらした。図10にそのSEM像を示す。添加したセラミックァイバーとともに、クラックが観察された。

以上の結果より、アルミナキャスタブルに石英粒子を添加することにより、クラックが導入されたキャスタブル耐火物を作製できること、クラックによる強度低下はセラミックスファイバーの添加で改善されることなどが分かり、今後さらに詳細な検討をすることによって、新しいキャスタブル耐火物が開発できると期待される。

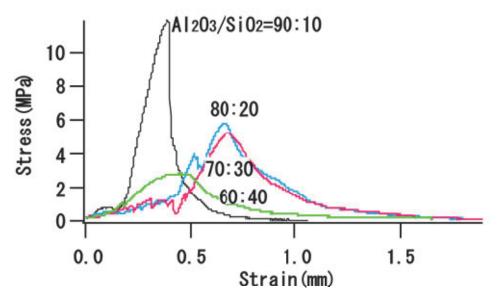


図4 石英粒子添加によるアルミナキャスタブルの3点曲げ試験挙動の変化

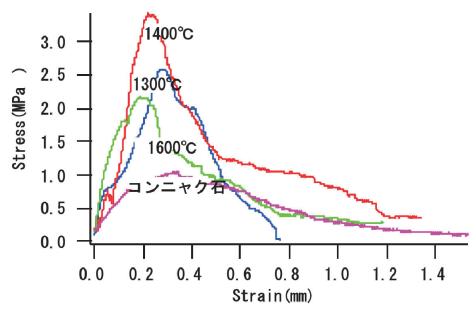


図 5 $Al_2O_3/SiO_2=75/25$ 試料の焼成温度による 3 点曲げ試験挙動の変化

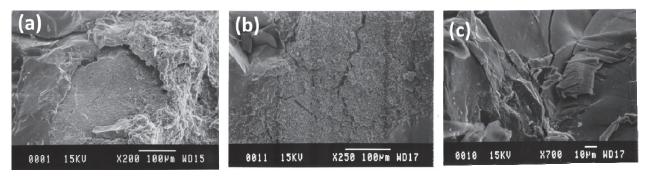


図 6 1400°C にて焼成した $Al_2O_3/SiO_2=75/25$ 試料中における種々のクラック

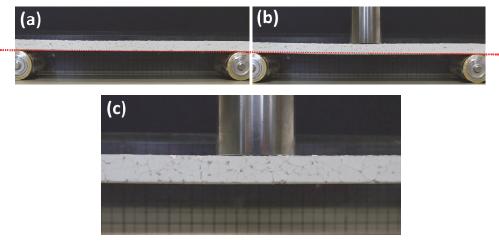


図 7 $Al_2O_3/SiO_2=75/25$ 試料の撓みの観察:(a) 無荷重 (赤色直線と一致)、 (b) 重りを負荷 (赤色直線より下に撓む)、(c) 拡大図 (多数のクラックが観察)

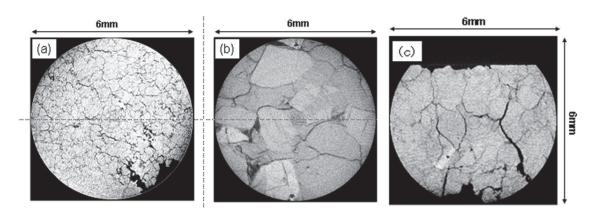


図 8 X-ray CT による内部構造の観察:(a) コンニャク石、 (b) $Al_2O_3/SiO_2=75/25$ 試料、(c) 凍結処理後の $Al_2O_3/SiO_2=75/25$ 試料

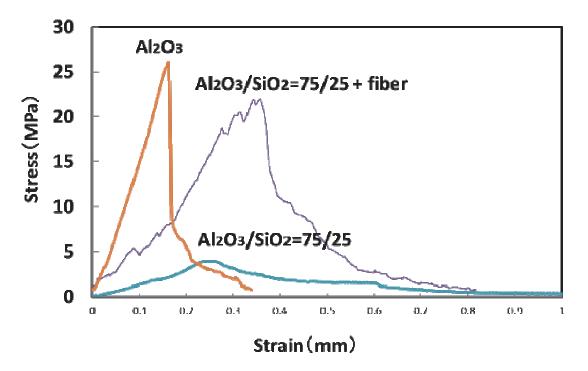
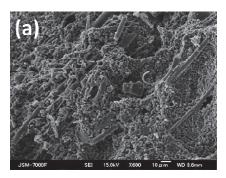
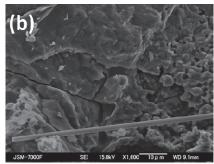


図9 ファイバー添加による3点曲げ試験挙動の変化





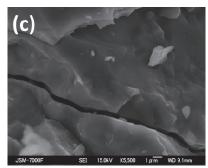


図 10 ファイバー添加 Al₂O₃/SiO₂=75/25 試料の微構造

参考文献

- R. C. Devries and D. B. Jugle, J. Am. Ceram. Soc., 51 387-390 (1968).
- M. B. Dusseault, Quart J. Eng. Geol. London, 13 119-128 (1980).
- 3) 坂中健治, セラミックス, 24 94-95 (1989).
- 4) 鈴木博之,清水大吉郎,地質雑, 99 391-401 (1993).
- 5) 鈴木博之, 同志社大学理工学研究報告, 36 185-202 (1995).
- A. Doncieux, D. Stagnol, M. Huger, T. Chotard, C. Gault, T.Ota and S. Hashimoto, J. Mater. Sci., 43 4167-4174 (2008).
- 7) I. Sato, Y. Ichikawa, J. Sakanoue, M. Mizutani, N. Adachi and T. Ota, J. Am. Ceram. Soc., **91** 607-610 (2008).
- 8) C. Babelot, A. Guignard, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, T.Ota and N. Adachi, J. Mater. Sci., 46 1211-1219 (2011)
- A. Hayashi, N. Adachi, T. Ota, Y. Sekiya, G. Sauget and M.Huger, UNITECR 2011 Proceedings, 359-362 (2011).
- 10) 太田敏孝, 本多沢雄, 安達信泰, 石澤伸夫, A. Doncieux, G.Sauget, J. Patrick, L. Soum and M. Huger, 耐火物, **69** 362 ~ 369 (2017).
- 11) 太田敏孝, セラミックス, 52 422-425 (2017).
- 12) 森淳一郎, 鳥谷恭信, 岡本剛, 耐火物, 58 410-415 (2006).
- 13) M. G. Kakroudi, E. Yeugo-Fogaing, C. Gault, M. Huger, T. Chotard, J. Euro. Ceram. Soc., **28** 2471-2478 (2008).
- 14) M. Huger, T. Ota, N. Tessier-Doyen, P. Michaud, T. Chotard, Mater. Sci. Eng., 18 222002 (2011).