

無機コロイドを応用した新規耐火物の開発

あいち産業科学技術総合センター

永縄 勇人

1. テーマ設定の背景

耐火物業界の受託加工企業がコロイド分散溶液を核としたコア技術を有しており、この技術を用いたオリジナル自社製品開発の技術相談を受けた。このコロイド分散溶液の特性を調べたところ、高いフィラー分散性能やチキソ性を有することがわかり、乾燥時には強固に硬化する特性も判明した。耐火物は極めて過酷な環境下で使用されることから、コストを重要視した汎用的な耐火物以外にも、状況に合わせた特注品もよく使用されている。使用環境に合わせて調整がしやすい新規耐火物への応用を本研究では行った。

2. 素形材分野との関連性

高品質な製品を安定的に生産するためには、炉など各種設備の温度を適切に制御することが非常に重要である。特に、高温環境下では熱劣化や腐食が問題となり、近年では省エネ効果のため断熱性も求められる。そのため、耐火物は素材開発において欠かすことのできない副資材と位置付けられる。

3. 研究開発の成果

本研究では、酸化物系無機コロイドと膨潤性粘土鉱物を応用したコロイド分散溶液をコア技術とし、複数の新規耐火物を実用化した。以下の項で代表的な技術をいくつか紹介する。

3.1 セラミックファイバー成形体の表面改質¹⁾⁻⁵⁾

セラミックファイバー成形体は高気孔率の断熱材として、主に1000℃以上の環境下で用いられている。しかし、セラミックファイバー成形体は熱劣化によって体積が収縮していく問題があり、徐々に目地が開いて断熱性の低下を招く。本

研究では、セラミックファイバー成形体が緻密なセラミック成形体とは異なり、セラミック繊維1本1本が絡み合った構造をしているため、形状を保持する力が弱いという点に注目した。体積収縮の原因となるセラミック繊維の結晶化やその結晶成長を抑制するのではなく、自身が収縮反応を示さず加熱収縮率が小さい堅牢なコーティング層を表面に形成し、その強固な外殻層形成が内部収縮に反発する引張応力を生じさせてセラミックファイバー成形体の収縮抑制を図るコーティング技術を提案した。結果、図1に示すように、セラミックファイバー成形体の加熱による体積収縮を大きく低減させることに成功した。また、本コーティング技術は緻密かつ強固な層を形成するため、表面近傍の比表面積を低減させる効果がある。この結果、機械的強度の改善だけでなく、耐食性の向上にも寄与し、熱や風食、腐食環境が厳しい鉄鋼業界でよく利用されている。

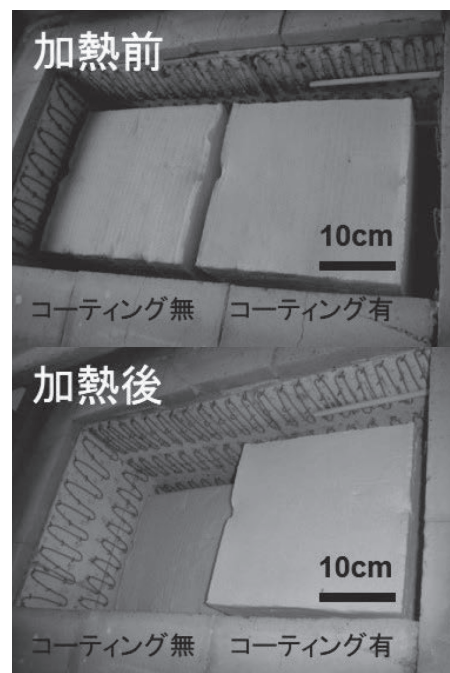


図1 コーティングによる収縮抑制効果

3.2 アルカリフリーの不定形耐火物⁶⁾

従来の不定形耐火物には、乾燥時に一定の強度を持たせるため、耐火物用のセメントを添加していた。しかし、セメントはアルカリ成分を保有しているため、耐火物の耐熱性を低下させていた。本研究では、コロイド分散溶液の乾燥時の硬化能力を活用し、セメントフリーの不定形耐火物を開発した。また、セラミック長繊維と無機コロイドを組み合わせることで、接着能力が向上することを見出し、高温用の接着材にも応用した。水ガラスを含有しないことからアルカリ含有量が極めて少なく、両性酸化物に対して良好な接着能を示す。窯業分野でよく用いる耐熱煉瓦製のトンネル窯に対して、図2に示すように断熱材であるセラミックファイバー成形体を内貼りすることにも利用でき、老朽化によって熱効率が低下した工業炉の断熱リノベーションにも活用可能である。



図2 接着技術を用いた炉壁への断熱施工

3.3 有機物フリーのセラミックファイバーボード⁷⁾

セラミックファイバー成形体の内、バインダーを用いて板状に硬化させたものをボードという。ボードは湿式の吸引漉き上げ法で作製され、無機コロイドを用いて硬化させる。しかし、乾燥時に無機コロイドが表面に偏析し、内部強度が著しく低くなり壊れやすい。有機物を多量に加えることによって偏析を抑制する技術が一般的であるが、使用時に多量のガスを発生させて作業環境を悪化させる。本研究では、膨潤性粘土鉱物であるサポナイトに注目し、膨潤時の単位結晶間に無機コロイドを拘束する技術開発を試みた。結晶中の鉄イ

オン含有量と膨潤時の無機コロイド拘束力に相関があることを見出し、有機物を用いることなく、内部まで強度が高いボードの開発に成功した。

4. 訴求点

無機コロイド分散溶液は応用の幅が広く、上記で紹介した技術以外にもフィラーを制御することで様々な特性が得られる。さらに例を示すと、離型効果が得られるフィラーを選択することで casting 業界向けの離型材として活用できることや、高放射材料を用いることで熱散乱技術として応用できることが挙げられる。熱散乱技術については、熱の閉じ込め効果や基材の熱保護にも効果があるため、 casting 業界向けの取鍋蓋に高い効果があるとして実用化され、湯温保護や取鍋蓋の寿命向上に貢献している。また、高い熱保護能力が認められ、ロケットの大気圏再突入技術向けの技術開発にも協力した。このように熱に関わる多くの領域で活用可能な技術のため、今後も各種熱問題の解決手法として期待できる。

参考文献

- 1) 大野大輔, 永縄勇人, 橋本忍:耐火物, **68** [12] (2016)
- 2) 永縄勇人, 福原徹, 大野大輔, 橋本忍:機能材料, **36** [11] (2016)
- 3) 永縄勇人, 福原徹, 大野大輔, 橋本忍:耐火物, **69** [9] (2017)
- 4) H.Naganawa, T.Fukuhara, D.Oono, S.hashimoto, Journal of the Technical Association of Refractories, **39** [3] (2019)
- 5) 特許 6311135: コーティング液、及びコーティング層を有する耐火物の製造方法
- 6) 特許 6678871: 耐火繊維粉末、耐火物形成用組成物及び耐火物
- 7) 特許 6865407: 無機コロイド含有液、無機繊維成型体用組成液及び無機繊維成型体