

## A06 シリカ添加によるアルミナセメントキャストブルの 中間温度域における機械的特性の改善

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・新日鐵住金<sup>2</sup>) ○山口慶太郎<sup>1</sup>・橋本忍<sup>1</sup>・安藤耕太郎<sup>1</sup>・大幸祐介<sup>1</sup>・  
本多沢雄<sup>1</sup>・岩本雄二<sup>1</sup>・池本正<sup>2</sup>

E-mail: 29411162@stn.nitech.ac.jp

### 【緒言】

アルミナセメントを含むキャストブル（不定形耐火物）は、養生後の温度変化により水和物の脱水などによる結晶相の変化が起こる。そのため、1000℃以上の高温域においては焼結等により機械的強度が向上するが、そこに到達する前の中間温度域においては、養生時とくらべて機械的強度が著しく低下することが問題となっている。近年では、超微粒シリカに比べてシリカゾルの添加により中間温度域における機械的特性が改善されることが経験的に知られている。しかし、シリカゾル添加による加熱時の機械的特性改善のメカニズムの解明は詳しく行われていない。そこで本研究では、アルミナセメントを結合剤としたキャストブルにシリカゾルを添加した場合の中間温度域（～1000℃）における機械的特性の改善とそのメカニズムの解明を目的とした。

### 【実験方法】

出発原料には、アルミナセメント（CAC）、シリカヒューム（SF）、シリカゾル、アルミナパウダー、分散剤としてトリポリリン酸ナトリウム（STTP）および蒸留水を用いた。これらの原料の配合比を変えた試料（表1）を混合・混練してスラリーを調製し、型枠に流し込み、養生を行った。養生後、硬化した試料を脱枠し、110℃で乾燥後、所定温度（400℃、700℃、1000℃）で加熱処理を行い、室温まで冷却した試料を分析試料とした。分析は、圧縮強度試験、気孔率測定、線形変化測定、XRD分析による構成結晶相の同定、TG分析による水和物の分解評価、走査型電子顕微鏡による微細組織観察を行った。

Table 1 Composition of samples used.

No.	CAC	SF	Silica sol	Alumina powder	STTP	additional water	solid total /wt%	water total /wt%
①	15	0	0	50	0.3	30	65	30
②	15	20	0	50	0.3	30	85	30
③	15	10	25	50	0.3	15	75	30
④	15	0	50	50	0.3	0	65	30

### 【結果と考察】

作製した試料の圧縮強度を図1に示す。シリカゾルを50wt%添加した試料④の機械的強度がシリカゾルを添加していない試料①に比べて、どの加熱温度においても圧縮強度が向上した。その理由は、シリカゾルを添加することで、ゾルのゲル化及び凝固が起こり、セメント水和反応とは別の硬化機構が働くため、圧縮強度が向上したと考えられる。また、シリカゾルを添加した試料④では、1000℃で圧縮強度が大幅に高くなり、この試料のXRD分析の結果から、非晶質シリカのクリストバライトへの結晶化が起こっていることが分かった。このクリストバライト結晶の析出により機械的強度が向上したと考えられる。

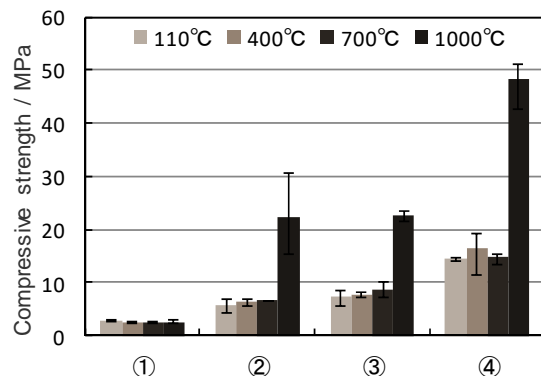


Fig.1 Compressive strength of the samples after drying for 12h and heating at 400~1000℃ for 2h.

## A07 無機粒子テンプレート法を応用した

### スケルトン粒子の合成におけるシリカフレーム構造制御

(名工大、セラ研) ○池田弘樹, 高井千加, Hadi Razavi, 藤正督

E-mail: fuji@nitech.ac.jp

【緒言】 スケルトン粒子とは、キュービック状の骨格のみで形成され、ナノサイズの孔をもつシリカ粒子のことであり[1]、有機酸修飾した炭酸カルシウム表面にゾルゲル反応を用いてシリカ源を反応させ、希釈酸でテンプレート粒子を溶解除去することによりシリカフレーム構造を得る (Fig.1)。スケルトン粒子はその特異な形状から、従来の粒子とは異なるユニークな物性の発現が期待されている。そこで、本研究ではそのユニークな物性に影響を及ぼすと考えられるシリカフレーム構造を制御することに着目し、スケルトン粒子の合成条件のうち、シリカフレーム構造に最も違いが表れやすいと考えられる温度条件と反応時間を変えることによって、スケルトン粒子のシリカフレーム構造にどのような影響を及ぼすのかを調査した。

【実験方法】 エタノール 39.96ml 中に有機酸修飾した炭酸カルシウム 2.50g とテトラエトキシシラン (TEOS) 1.61ml を加え、5 分間攪拌した後、アンモニア水 0.86g と水 8.43ml を加え、30 分,60 分,90 分の条件で攪拌した。また、このとき反応温度を 20°C,40°C,70°C に制御した。コアシェル粒子を含んだ懸濁液を遠心分離などで洗浄した後、水 180ml と 3M 塩酸 12ml でコアを除去した。コア除去後、120°C で 24 時間乾燥させて粒子を得た。得られた粒子の形状観察を電解放出型走査型電子顕微鏡 (SEM) で行った。また、粒子の比表面積や細孔径分布を窒素吸脱着測定装置 (BELSORP-mini) で測定した。

【結果・考察】 Fig.2 に各合成条件で生成する粒子について示した。20°C および 40°C の反応温度では、反応時間が 60 分および 90 分の条件でスケルトン粒子の生成が確認できた。70°C の反応温度では、30 分のみスケルトン粒子が観察され、反応時間が 60 分および 90 分では中空粒子が観察された。これは熱の寄与により、正六面体状のコア粒子の面の部分までケイ酸と有機酸の交換吸着が進んだことによる。また、温度を上げたことにより、塩基性触媒下での反応において律速段階である TEOS の加水分解反応が促進されシリカ源であるケイ酸が生成しやすくなったことや、溶媒であるエタノールの誘電率が低下し、有機酸の溶媒への溶解性が上がったことなどが考えられる。

[1]C.Takai, et al: Chemistry Letters, 2011, 1346-1348



Fig.1 無機粒子テンプレート法を応用したスケルトン粒子の合成

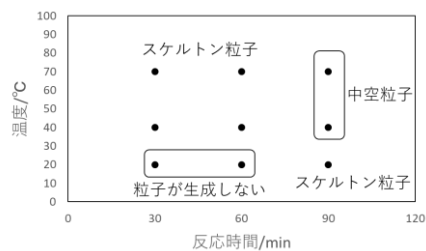


Fig.2 各合成条件で生成する粒子

謝辞：本研究の一部はぎふ技術革新センター運営協議会の助成により行った。

## A08 レーザーを用いた SiC の反応焼結

(ファインセラミックスセンター<sup>1</sup>・九州大学<sup>2</sup>) ○末廣智<sup>1</sup>, 木村禎一<sup>1</sup>, 三浦秀士<sup>2</sup>

E-mail:s\_suehiro@jfcc.or.jp

### 【研究背景】

炭化ケイ素(SiC)は、高比剛性かつ耐熱性や耐酸化性に優れた代表的な構造材料である。しかし SiC は常圧で融点を持たず、高温で昇華する難焼結材料あり、そのため SiC の部材製造には、 $\text{Si}+\text{C}\rightarrow\text{SiC}$  の反応を利用した反応焼結法が用いられている。反応焼結 SiC は焼結による寸法変化がほとんどないため、ニアネットシェイプで大型部材を作製できる利点がある。しかし、一般的に反応焼結 SiC は遊離 Si を含み、高温での機械的強度が低下することが知られている<sup>1</sup>。本研究では遊離 Si を低減できるプロセス開発を目指し、レーザーを用いた SiC の反応焼結を検討した。

### 【実験方法】

試料は、Si、C と SiC の粉末を(モル比 1:1:1)で混合し、一軸成形後、冷間等方圧加圧方 (CIP) によって  $\phi 10\times 1\text{mm}$  の成形体を作製した。アルゴンガス雰囲気中で Nd:YAG レーザーを 30 秒間照射した。レーザーは光学レンズを用いて試料全体を覆うように照射した。

### 【実験結果と考察】

Fig.1 にレーザー照射前後における試料の表面 SEM 像を示す。原料粉末の平均粒径は Si が  $30\mu\text{m}$ , C は  $0.8\mu\text{m}$  程度であるが、レーザー照射後における試料表面では粒径  $1\text{-}3\mu\text{m}$  程度の  $\beta\text{-SiC}$  が緻密に生成した。また、遊離 Si は見られなかった。

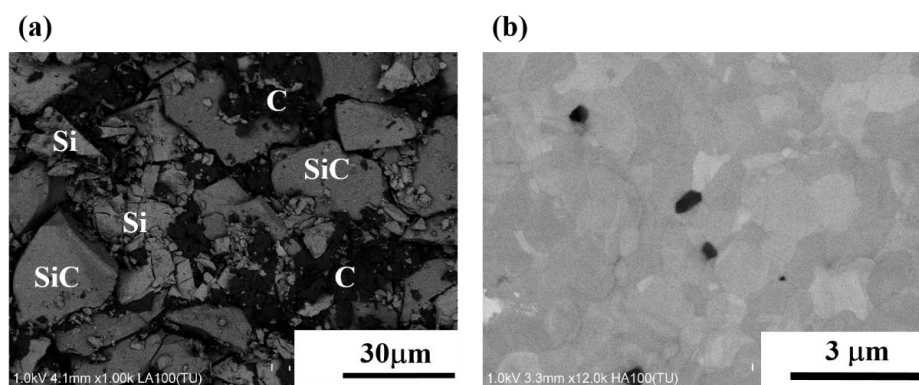


Fig. 1 SEM surface images of (a) source pellet and (b) laser irradiated pellet

### 参考文献:

1. S. Suyama et al. Diamond and Real materials 12 (2003) 1201-1204

謝 辞: 本研究は、内閣府/NEDO 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的設計生産技術開発」 「高付加価値セラミックス造形技術の開発」の一環として実施したものである。

## A09 酸素欠陥導入によるガラス薄膜の濡れ性の変化

(名古屋工業大学) ○千野光晶・前田浩孝・春日敏宏

E-mail: maeda.hiroataka@nitech.ac.jp

---

### 【緒言】

固体表面の濡れ性の制御により、セルフクリーニングや防曇効果などを付与することが可能となる。平滑面における濡れ性は Young の式により定義され、例えば固体の表面自由エネルギーの増加に伴い親水化することが知られている。グラフェンの表面自由エネルギーを変化させる方法の一つとして、欠陥の導入が報告されており親水化をひきおこす<sup>1)</sup>。一方、SiO<sub>2</sub>ガラスをターゲットとした高周波スパッタリングにより得られる SiO<sub>2</sub> 薄膜は、構造内に酸素欠陥を形成する<sup>2)</sup>。本研究ではガラス構造の異なるソーダシリカガラスを用いてスパッタリング薄膜を作製し、酸素欠陥の導入と濡れ性の関係を調査した。

### 【実験方法】

Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=30:70(mol%)のソーダシリカガラスを脱炭酸(800 °C, 3 h)した後、熔融急冷法(1500 °C, 30 min)にて作製した。これを自動乳鉢(3 h)及び一軸ボールミル(48 h)で粉碎した粉末(6 g)を金型(φ 50 mm)で加圧成形(15 kN)し、スパッタリングターゲットとした。UV オゾン処理(5 min)した合成石英基板上にスパッタリング(時間 36 h、電力 30 W、チャンバー内圧 3 Pa、Ar 流速 10 sccm)し、ガラス薄膜を形成した。また粉碎前のソーダシリカガラスに鏡面磨き、UV オゾン処理(5 min)を施し比較試料とした。接触角計を用いて、水及び油(ヘキサデカン、ポリジメチルシロキサン)の静的接触角を評価した。またガラス内の酸素欠陥を ESR にて評価した。

### 【結果と考察】

スパッタリング薄膜の ESR 測定の結果より、酸素欠陥に由来するピークが確認された。水の静的接触角は、ソーダシリカガラスで 10.9 °、スパッタリング薄膜では 2.1 °を示し、スパッタリングすることによる親水化が確認された。水、ヘキサデカン、ポリジメチルシロキサンの静的接触角の値より、北崎・畑らの拡張フォークスの式を用いて算出した固体の表面自由エネルギーは、ソーダシリカガラスで 79 mJ/m<sup>2</sup>、スパッタリング薄膜で 87 mJ/m<sup>2</sup>であった。以上のことから、スパッタリング薄膜中に形成される酸素欠陥により、固体の表面自由エネルギーが増加することで親水化が引き起こされたと想定される。

---

1) Y. J. Shin, *et al.*, *Langmuir*, 26(6), 3798-3802 (2010).

2) T. W. Hickmott, *Appl. Phys Lett*, 15, 232-234 (1969)

# A10 コンニャク石の構造を模倣した可撓性ブロック集合体の作製と評価

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・RWTH Aachen University<sup>2</sup>)

○岩屋 遼<sup>1</sup>・吉田 亮<sup>1</sup>、安達信泰<sup>1</sup>、藤 正督<sup>1</sup>、太田敏孝<sup>1</sup>、Rainer Telle<sup>2</sup>

E-mail: t.ota@nitech.ac.jp

## 1 はじめに

コンニャク石(学名:itacolomite)は、石英片岩の一種であるが、コンニャクのように曲がる奇妙な岩石である。これは、図 1 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。本研究では、この構造を模倣して、単純な形の組み合わせで3次元的にかみ合うことのできるブロックを考案し、隙間(クラック)を持つ集合体を制作することにより、構造的に可撓性を付与することを試みた。

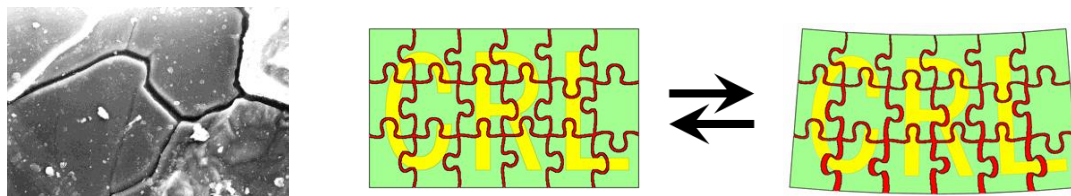


図1 コンニャク石の微構造とジグソーパズルモデル。

## 2 実験及び結果

図 2(a)に示すように、コンニャク石中の石英粒子を立方体ブロックとしてモデル化し、それらの集合体が可撓性を発現することは既に報告した。これを基に、プラスチック(ポリ乳酸)3Dプリンタを用い、種々の形状のブロックを作製し、その集合体について可撓性を検討することにより、最終的に(b)に示すモデルを考案した。このブロック集合体は、天然のコンニャク石と同様の可撓性や優れた衝撃吸収特性を有していた。さらに、3Dプリンターによりネガのブロック鋳型(c)を作製し、この中に無焼成セラミックス粉体を鋳込んだ後、PLAを焼成除去することによってセラミックス製ブロック(d)を作製した。また、金型を作製し、コンクリートを流し込んでコンクリートブロックを作製し、これらの機械的性質について検討した。

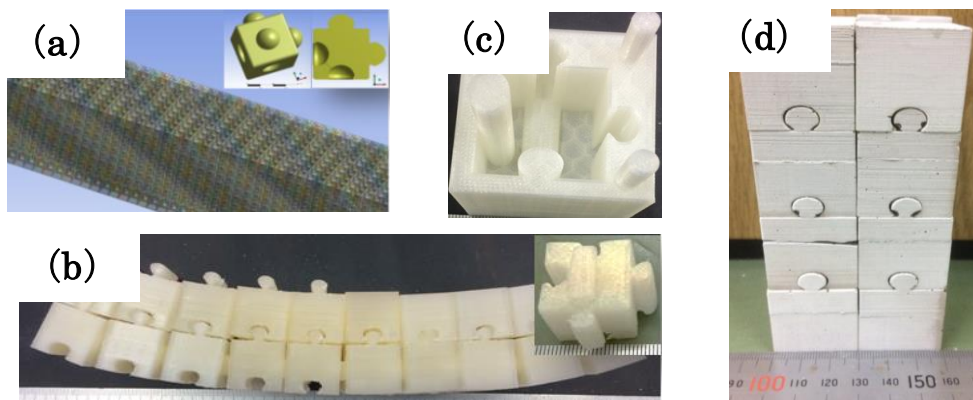


図2 各種ブロック