

氏名	かじょんぶん じらばぼー KHAJORNBOON JIRAPRABHA
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第890号
学位授与の日付	平成30年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	Preparation and Mechanical Properties of Monolithic Refractories Containing <i>In-Situ</i> Calcium Hexaluminate (<i>In-Situ</i> Calcium Hexaluminate を含有する不定形耐火物の作製および機械的特性評価)
審査委員	(主査)准教授 塩野剛司 教授 角野広平 教授 若杉 隆

論文内容の要旨

本論文は、アルミナ質不定形耐火物に *in-situ* で生成するカルシウムアルミネート ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) の生成に及ぼす因子を明らかにし、生成したカルシウムアルミネートが不定形耐火物の機械的、熱的特性に及ぼす影響を明らかにした研究である。

本論文は5章から構成されており、すべて英語で記述されている。

第1章では、本研究の背景および目的が述べられている。鉄鋼業では溶鋼鍋の内壁にアルミナ質不定形耐火物が使われている。この耐火物は、原料のアルミナ (Al_2O_3) とマグネシア (MgO) が反応することでスピネル (MgAl_2O_4) を生成する。さらに高温になると、アルミナセメントの成分である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が Al_2O_3 と反応し $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA6) を生成する。しかし、CA6 生成による微細構造の変化が不定形耐火物の機械的特性にどのような影響を及ぼすかについては十分研究されていないのが現状である。本研究は、CA6 の生成条件を明らかにすると共に、CA6 が機械的、熱的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

第2章では、化学量論組成の CA6 の生成挙動を、焼成温度、焼成時間、出発原料の粒子径および SiO_2 の添加の観点から、明らかにした。焼成温度、時間の増加は CA6 の生成を高め、特に焼成温度を高くすると、CA6 の結晶構造に起因した異方性の高い板状の粒子が生成することを明らかにした。さらに、 SiO_2 の添加は、低温では CA6 の生成を抑制したが、液相を形成する温度以上では六角板状の CA6 の生成を著しく促進させることを明らかにした。一般に耐火物を高温で焼成すると焼成温度の増加と共に、気孔は減少し、ち密化するが、この異方性の粒成長によって気孔は増加し体積膨張することが分かった。

第3章では、CA6 の生成が、不定形耐火物の機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。機械的特性としては、ゆっくりとした亀裂成長に対する抵抗性として有効破壊エネルギー、カタストロフィックな亀裂成長の抵抗性として破壊靱性を評価した。CA6 の生成は、有効破壊エネルギーを著しく向上させ、ゆっくりとした亀裂の進展を抑制するのに有効であることが示唆された。この傾向は出発原料に大きな粒子径の Al_2O_3 を用いたとき、 SiO_2 を添加したときに顕著であり、CA6

の生成および微細構造の観点からこれらの挙動が説明された。

第4章では、CA6を含む不定形耐火物について急熱急冷試験を行い、耐熱衝撃性の評価を行った。耐熱衝撃性を評価するには、多くのパラメーターがあるが、本論文では耐火物への応用を考慮し、耐熱衝撃損傷抵抗係数が評価された。試料には第3章で評価した試料を用い、焼成温度、 Al_2O_3 粒径および SiO_2 添加の観点から考察された。焼成温度が高いと CA6 の生成が増加し、それに伴い耐熱衝撃損傷抵抗係数は向上することが示された。 SiO_2 添加は弾性率、強度の向上には有効だったが、耐熱衝撃損傷抵抗係数を低下させることを明らかにした。耐熱衝撃損傷抵抗係数は破壊が始まるまでに試料中に蓄えられる弾性エネルギーと相関性をもつことが明らかにされた。

第5章は、全体を総括し、不定形耐火物の開発における微細構造の制御の重要性が、今後の研究の展望として述べられた。

論文審査の結果の要旨

アルミナ質不定形耐火物は、鉄鋼の生産工程で使われている溶鋼鍋の内壁材で広く利用されている。この不定形耐火物が実機で使用されると、出発原料であるアルミナとバインダーとして用いられているアルミナセメントが高温下で反応し、カルシウムアルミネート ($\text{CA6}:\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) が生成される。しかし、CA6 の生成が不定形耐火物の物性、特に機械的特性、熱的特性にどのような影響を及ぼすかについては、明らかにされていない。

本論文では、CA6 の生成に影響を与えるパラメーターとして、焼成温度、焼成時間、出発原料の粒子径およびガラス相を形成する SiO_2 の添加に注目し、これらのパラメーターが CA6 の生成に及ぼす影響を明らかにすると共に、CA6 の生成機構を解明した。特に、 SiO_2 の添加は低い温度で CA6 の生成を抑制し、ガラス相を形成する温度以上で CA6 生成が促進されることを明らかにした。この挙動は、CA6 の生成が低温では固相反応、高温ではガラス相からの溶解析出に起因することを見出した。CA6 の結晶構造は六方晶系であり、粒成長に伴い板状構造になるものと予想できたが、作製条件によって焼結体中の粒子形状が異なることを明らかにできたことは重要な知見である。さらに、生成された CA6 は異方性の高い粒成長をするため、力学的特性を低下させるものと思われたが、亀裂の進展を屈曲、偏向させる作用があり、破壊エネルギーの向上に大きく寄与することが示された。耐火物にとって重要なパラメーターである耐熱衝撃損傷抵抗係数が、有効破壊エネルギーだけではなく、試料中に蓄えられる弾性エネルギーとよい相関性をもつことが明らかにされたことは、不定形耐火物にとって重要な知見である。

本論文で得られた結果は学術意義をもつだけでなく、鉄鋼業で広く利用されている不定形耐火物の今後の開発にも寄与するところが大きく、工学的にも意義がある。

これらの研究は、申請者が筆頭著者のものを含む、査読制度のある国際雑誌及び学術誌にすでに公開されている。

【主論文】

- 1) 太田幸佑, [KHAJORNBOON Jiraprabha](#), 塩野剛司: アルミナ質不定形耐火物の $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成と有効破壊エネルギー評価、耐火物、69 巻 5 号 223-228 (2017).
- 2) [Jiraprabha Khajornboon](#), Kouichiro Washijima and Takeshi Shiono, Fracture Energy

and Fracture Toughness of *In Situ* Calcium Hexaluminate (CA6)-Alumina Monolithic Refractory, *Key Engineering Materials*, **766**, 77-82 (2018).

- 3) Jiraprabha Khajornboon, Kosuke Ota, Kouichiro Washijima and Takeshi Shiono, Control of hexagonal plate-like microstructure of in-situ calcium hexaluminate in monolithic refractories, *Journal of Asian Ceramic Societies*, DOI:10.1080/21870764.2018.1484621