

熱間発泡による多孔化技術の開発（第1報）

—発泡剤が多孔化に及ぼす影響—

山崎 達夫 山口 知宏 伊藤 政巳

Development of Porous Ceramics by Hot Foaming(Part I)
 —Effects of Foaming Agents on Properties of Porous Ceramics—
 by

Tatsuo YAMAZAKI, Tomohiro YAMAGUCHI and Masami ITO

耐火石などを主原料として、SiC、 Si_3N_4 、AlNなどの発泡剤を添加して、1100～1300℃で焼成し、熱間発泡させた。発泡可能な原料は原料単体で焼成した場合、熔融し、かつ表面に光沢がある原料である。発泡剤としてはSiC、 Si_3N_4 が有効で、AlNは無効である。その添加量は0.5%程度で十分である。焼成温度の上昇に伴い、かさ比重は低下する。SiCの平均粒子径を0.45～212 μm で変化させたところ、同じ焼成温度で比較すると粒度が細くなるにつれて、かさ比重は低下する。粒度が4 μm 以下ではかさ比重はほぼ同じである。発泡体の気孔径は、微細なSiC及び Si_3N_4 を用いて焼成温度を変化させれば制御可能である。気孔率が大きくなるにつれて曲げ強さや熱伝導率は小さくなる。発泡体はち密なタイルに比べると吸音性がある。

1. まえがき

タイルにおいては、従来のような建物の保護とか、美観維持という用途以外に断熱性などの新しい機能を付与することが望まれている。このような新しい機能性を持つタイルの開発をめざして、断熱性に優れた発泡体の独立気孔制御技術の確立を図った。長谷川らによれば、耐火石にSiCなどを添加して焼成すると、発泡体を得ることが可能であると報告されている¹⁾。本研究では、耐火石などに発泡剤の種類、量及び粒度を変えて添加し、独立気孔性や気孔径及びかさ比重、気孔率との関連について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料の選定

ガラス質原料として、耐火石、シラス、釣部砂、スラグ、長石として、さば、粘土長石、低膨張原料としてペタライト、スポジュメン、 β -ユークリプタイトを選定した。発泡剤としてSiC、 Si_3N_4 、AlNを選定した。

2.2 基礎性状試験

原料にバインダーを加え直径22.5mmの円柱にプレス成形し、1150～1300℃で焼成し、その熔融性状を調べた。次にこれらの原料にSiC（平均粒子径21 μm ）を1%添加して発泡状況を検討した。

2.3 素地調査試験

耐火石（平均粒子径22 μm ）に発泡剤を一定量添加し良く混合したのち、バインダーを加えて、プレス成形した。発泡剤の量、種類及び粒度を変えて添加し焼成した。焼成条件（昇温速度、最高温度保持時間）を変えた試験も実施した。かさ比重、気孔率、気孔径、曲げ強さ、吸音率、熱伝導率などの特性を測定した。

かさ比重、気孔率は3時間煮沸法により測定した。気孔率の計算に用いた耐火石の真比重は2.43とした。気孔径の測定には様々な方法が提案されているがここでは試験体を切断し、顕微鏡で観察したものを画像解析装置で解析した。曲げ強さは支点間距離30mm、クロスヘッド速度0.5mm/minで測定した。吸音率はJIS A 1405により、熱伝導率は非定常熱線法により測定した。

また、管状電気炉を用いて、焼成雰囲気（酸素、空気、窒素）を変えて、発泡体に及ぼす影響について検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 基礎性状試験

熔融して光沢のある原料は耐火石、シラス、鈣部砂、粘土長石、ミネックス、さば、スラグであった。また、これらの原料にSiC(平均粒子径 $21\mu\text{m}$)を1%添加したところ、発泡した原料は耐火石、シラス、鈣部砂、粘土長石、ミネックス、さば、スラグであった。これらは単味で焼成した場合、いずれも熔融し、表面に光沢があり、光沢のある熔融原料が発泡体の主原料として、使用できる可能性があることがわかった。

3.2 発泡剤の添加量

耐火石にSiCを添加した場合、SiC量に伴うかさ比重の変化を図1に示す。添加量の増加に伴って、かさ比重は小さくなる。コスト面や発泡体の表面状況を併せて考えると、SiC($21\mu\text{m}$)の場合は0.5~1%が、SiC($4\mu\text{m}$)の場合は0.3~0.7%が有効な添加量である。

写真1に耐火石発泡体の断面の走査電子顕微鏡写真を示す。1150°Cで発泡し始め、1200°Cで大きく発泡しているのが認められる。

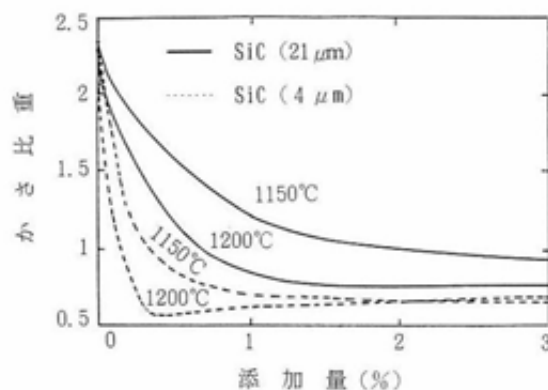


図1 SiCの添加量とかさ比重

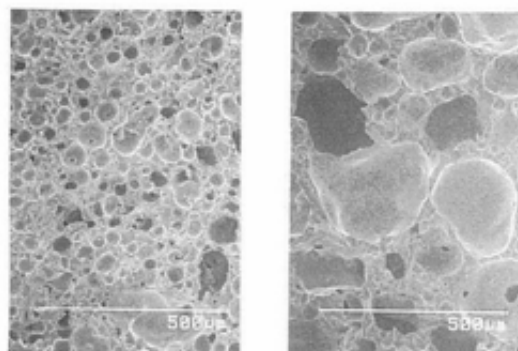


写真1. 耐火石発泡体の電子顕微鏡写真

1150°C

1200°C

3.3 発泡剤の種類

発泡剤としてSiC、 Si_3N_4 (平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$)、 AlN (平均粒子径 $1.18\mu\text{m}$)を0.5%耐火石に添加した試

験結果を図2に示す。外観観察によればSiC、 Si_3N_4 を添加したものが発泡したことから、これらは発泡剤として有効であることがわかった。細かいSiCと Si_3N_4 は焼成温度の上昇に伴って、かさ比重を下げ、0.6程度になる。 AlN を添加したものはほとんど発泡しなかった。図3、4に発泡剤の熱天秤試験結果を示す。これで明らかのようにSiCはかなり高温まで酸化し続けるが、 AlN は比較的低温(1200°C)で酸化が終わり、耐火石の熔融温度以上でガス発生しないため、発泡しないと思われる。主原料の熔融温度が下がれば有効に働く場合も考えられる。

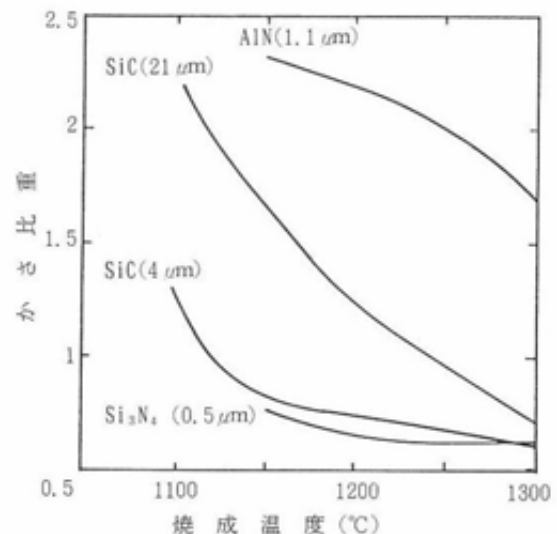


図2 発泡剤の種類(添加量0.5%)とかさ比重

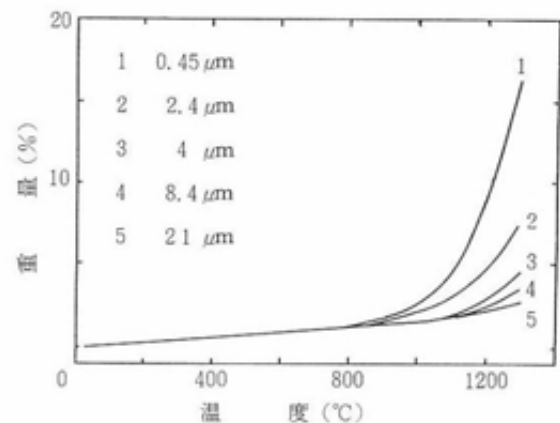


図3 SiCの熱重量曲線

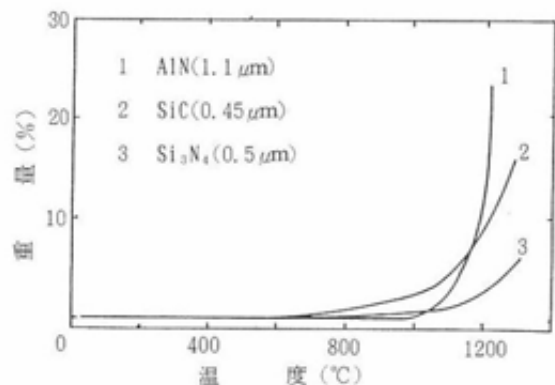


図4 発泡剤の熱重量曲線

3.4 発泡剤の粒度

耐火石に粒度の異なるSiCを0.5%添加した試験結果を表1に示す。SiCの粒度が細くなるにつれてかさ比重が小さくなる。焼成温度1150°Cでは、SiC(212 μm)ではほとんど発泡していないが、SiC(4 μm)ではすでにかさ比重1以下と小さくなっている。中間的な粒度のSiCの場合温度の上昇に伴ってかさ比重が大きく変化しているが、4 μm 以下のSiCの場合温度による変化は小さい。4 μm や21 μm のところではかさ比重が急激に変化しているが、これは図3のSiCが酸化により、大きく増量していることと関連があると推定される。

表1 SiC(0.5%添加)の粒度とかさ比重

SiCの粒度 (μm)	焼成温度(°C)			
	1150	1200	1250	1300
212	2.32	2.19	2.00	1.70
69	2.08	1.90	1.74	1.41
21	1.66	1.23	0.98	0.70
8.4	1.54	1.02	0.77	0.61
4	0.80	0.70	0.68	0.61
2.4	0.83	0.79	0.69	0.55
0.45	0.77	0.76	0.63	0.51

3.5 焼成条件

焼成条件として焼成温度、最高温度での保持時間、昇温速度及び焼成雰囲気について検討した。

焼成温度は高くなるにつれてかさ比重は小さくなる。保持時間を1時間から3時間まで変えた結果について図5に示す。保持時間が長くなるにつれて、粗いSiCではかさ比重が小さくなった。細かいSiCではかさ比重が変化しなかった。これは細かいSiCの酸化反応が短時間で終わってしまうのに対して、粗いSiCでは酸化反応がまだ続いていることを意味している。最高温度までの昇温時間を6、12、18時間と変化させた時のかさ比重の変化を図6に示す。SiCはゆっくり焼成したものではややかさ比重が上昇している。昇温時間が長くなるとその途中で、SiCの酸化が促進され、熔融し始めるころにはそのSiCが減少することによって推定される。それに対して、 Si_3N_4 は昇温速度を変えてもかさ比重には大きな変化は認められなかった。粗いSiCの場合、保持時間が長くなるとかさ比重が小さくなる。細かいSiCの場合、昇温速度を早くするとかさ比重が小さくなる。 Si_3N_4 の場合、昇温速度や保持時間の影響がほとんどない。

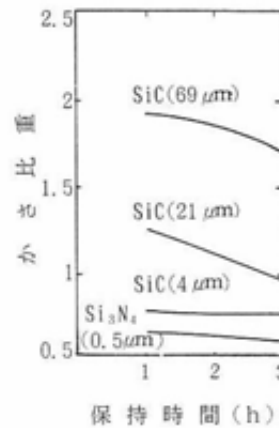


図5 最高温度保持時間
(焼成温度1200°C)

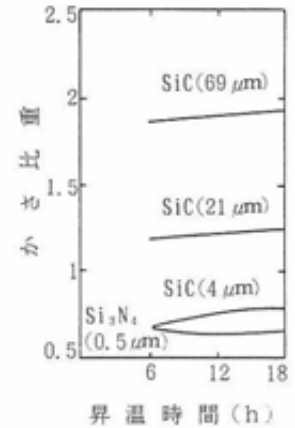


図6 昇温速度
(焼成温度1200°C)

焼成雰囲気については真空、酸素、窒素、空気雰囲気にかえて試験したところ真空雰囲気では耐火石単独でも発泡した。この発泡現象は耐火石内部に含まれていたガス状物質が泡となって外へ出て来たことにより生じたものである。酸素雰囲気よりも空気及び窒素雰囲気においてかさ比重が小さくなっている。SiCの酸化が空気及び窒素雰囲気においては押さえられ、熔融温度以上になると、SiCが耐火石内部あるいは吸着している酸素と反応して、発泡してくるものと推定される。

3.6 低膨張原料への添加

耐火石にベタライト及びSiC(21 μm)を0.5%添加した場合の結果を表2に示す。ベタライトの添加により、かさ比重は低下した。焼成温度1200°Cで熱膨張率(25~700°C)は耐火石発泡体0.4%、ベタライト20%配合発泡体0.44%、ベタライト40%配合発泡体0.18%である。熱膨張率もベタライトの添加により低下した。水中冷却による耐熱衝撃性試験(温度差150°C)を実施したところ、ベタライト40%の発泡体以外は大きな亀裂が生じた。

表2 低膨張原料への添加とかさ比重
SiC(21 μm)を0.5%添加

耐火石 (%)	ベタライト (%)	焼成温度(°C)			
		1100	1150	1200	1250
100	0	2.31	1.66	1.23	0.98
80	20	1.67	1.18	0.93	0.72
60	40	1.51	1.01	0.73	0.59

3.7 独立気孔性

耐火石にSiCを添加した発泡体の全気孔率と独立気孔(閉気孔率)の関係を図7に示す。全気孔率が60%以下では閉気孔率の割合が多いが、全気孔率が60%を越えると開気孔の割合が多くなる。耐火石の場合、独立気孔性が失われるのはかさ比重で0.8以下になったときである。

独立気孔が損なわれるのは、かさ比重の低下に伴い、気孔の壁膜が薄くなり、亀裂を生じやすくなったことによるものと考えられる。全気孔率が10%以下のときも、熔融が不十分であるので独立気孔性に乏しい。

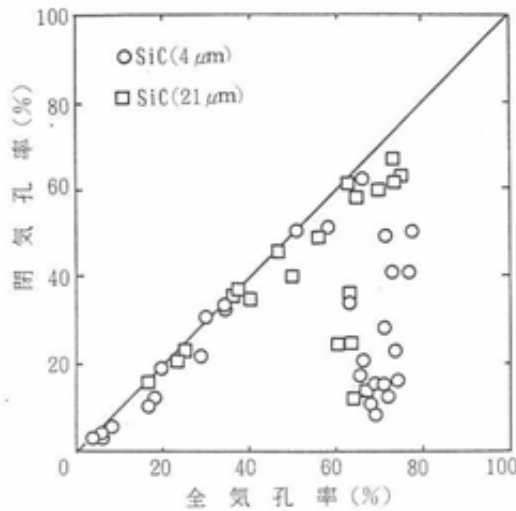


図7 発泡体の独立気孔性

3.8 気孔径

気孔径と気孔率の関係を図8に示す。

Si_3N_4 は焼成温度を変えても気孔率は余り変化しないが気孔径だけは大きく変わっている。即ち、焼成温度を変えれば、気孔率を変えずに気孔径を変化させることが可能である。細かいSiCも同様の傾向にある。SiC (21 μm)の場合気孔率の低下に伴い、気孔径が増加するが、SiC (69 μm)は焼成温度を変えても気孔径に大きな変化は認められない。

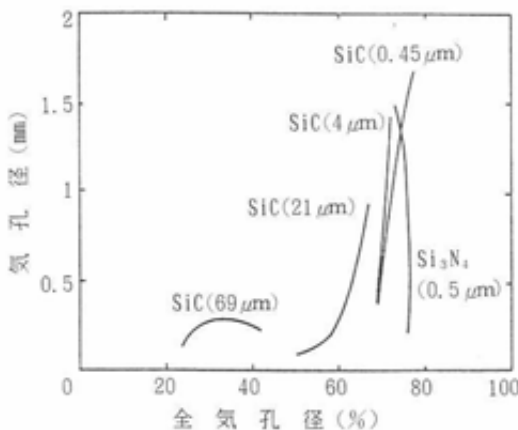


図8 発泡剤と気孔径

3.9 気孔率と曲げ強さ、吸音率、熱伝導率

曲げ強さと気孔率の関係を図9に示す。これによれば、曲げ強さと気孔率は負の相関関係にあり、気孔率が小さくなるほど曲げ強さも小さくなる。気孔率が35%程度あっても、曲げ強さは250kgf/cm²以上あり、珪器質タイルと同程度の強度を示す。

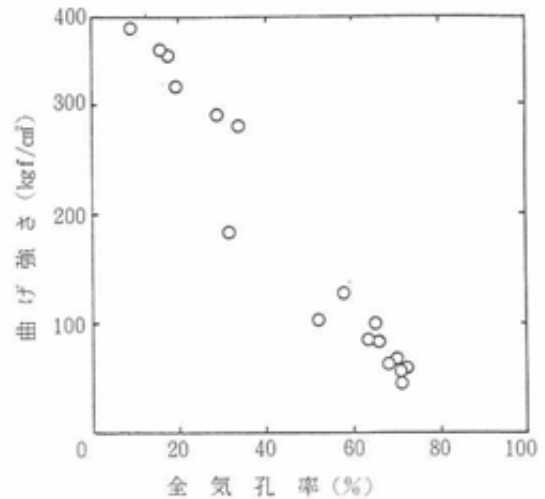


図9 耐火石発泡体の曲げ強さと気孔率

ち密なタイルの場合、ほとんど吸音しない。それに比べて市販の吸音材料は2000~3000Hz以上の高周波領域で0.9程度の吸音率を示す。気孔率が68%である発泡体はその範囲で0.6程度の吸音率を示している。それに比べて気孔率の小さな発泡体はち密なタイルとほとんど同じ吸音特性を示す。

気孔率が大きくなるにつれて、熱伝導率は小さくなる。気孔率が60%程度では熱伝導率は0.23kcal/mh²°Cであるが、気孔率が71%と大きくなると、0.14kcal/mh²°Cとなる。

4. まとめ

- (1) 単体で焼成した場合熔融し、表面に光沢のある原料が発泡可能な原料である。
- (2) 発泡剤としてはSiC, Si_3N_4 が有効で、AlNは無効である。添加量は0.5%程度で十分である。
- (3) 焼成温度の上昇に伴い、かさ比重は低下する。同じ焼成温度で比較すると粒度が細くなるにつれて、かさ比重は低下する。粒度が4 μm 以下ではかさ比重はほぼ同じである。
- (4) 気孔径を制御するには、微細なSiC及び Si_3N_4 を用いて焼成温度を変化させれば良い。
- (5) 気孔率が大きくなると曲げ強さや熱伝導率は小さくなる。発泡体はち密なタイルに比べると吸音性がある。

文献

- 1) 長谷川龍三, 山崎達夫, 松下福三: 愛知県常滑窯業技術センター報告, 7, 23~25 (1979)