

熱間発泡による多孔化技術の開発 (第2報)

—原料粒度が多孔化に及ぼす影響—

山口 知宏 山崎 達夫 伊藤 政巳

Development of Porous Ceramics by Hot Foaming (Part II)

—Effects of Grain Size on Properties of Porous Ceramics—

by

Tomohiro YAMAGUCHI, Tatsuo YAMAZAKI and Masami ITO

独立気孔性や曲げ強さの改善を目的に、抗火石(平均粒子径: 2.5~37.3 μm)、さば(2.9~16.7 μm)、白粘土長石及び赤粘土長石(いずれも0.8 μm)の1100~1250 $^{\circ}\text{C}$ 焼成による発泡体のかさ比重、開気孔率、閉気孔率及び曲げ強さを検討した。抗火石、さば、白粘土長石及び赤粘土長石発泡体のかさ比重の最小値は、それぞれ0.37、0.53、0.43、0.31であった。また、閉気孔が多い独立気孔発泡体を得るには、抗火石、さばは2~3 μm 程度に粉碎する必要があったが、微細な白及び赤粘土長石は粉碎の必要がなかった。更に、抗火石、さば発泡体の曲げ強さは、粒径の小さいものほど増加し、抗火石(2.5 μm)、さば(2.9 μm)、白及び赤粘土長石発泡体の曲げ強さは、全気孔率が30~70%ではさば、白粘土長石・赤粘土長石、抗火石の順に大きかったが、全気孔率が70%以上ではほぼ等しく、全気孔率70%で曲げ強さは約80kgf/cm²となった。

1. まえがき

発泡剤の種類、量及び粒度が多孔化に及ぼす影響を検討した結果、かさ比重が小さくなると独立気孔性が損なわれたり、強度が低下することが明らかとなった¹⁾。しかし、タイルなどのように屋外で使用することを考慮すると、独立気孔性や曲げ強さが重要になってくる。

本研究では、独立気孔性や曲げ強さの改善を図るために、原料として粒度の異なる抗火石、さば、微細な粒度の白粘土長石、赤粘土長石を用い、発泡剤としてSiCを添加して作製した発泡体のかさ比重、開気孔率、閉気孔率及び曲げ強さ等の基礎的諸物性について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料及び発泡剤

原料は抗火石、さば、白粘土長石及び赤粘土長石の4種を用いた。抗火石、さばは、あらかじめアルミナ製の遊星ボールミルにより乾式粉碎し、粒度の異なる粉体を作製した。その平均粒子径(以下粒径とする)は、抗火石が2.5、3.6、12.8、22.9、37.3 μm 、さばが2.9、9.7、16.7 μm であった。なお、白粘土長石及び赤粘土長石の

粒径はいずれも0.8 μm と小さかったため、そのまま用いた。また、発泡剤には粒径4.0 μm のSiCを使用した。

これらの粒径は、いずれもレーザー回折散乱式粒度分布測定装置により求めた。なお、各原料の化学組成並びに鉱物組成を表1に示す。

表1 原料の化学組成及び鉱物組成

化学成分 (%)	抗火石	さば	白粘土 長石	赤粘土 長石
SiO ₂	76.8	74.7	70.2	66.6
Al ₂ O ₃	13.0	13.7	16.7	17.6
Fe ₂ O ₃	0.90	0.45	0.55	1.75
TiO ₂	0.14	0.02	0.04	0.09
CaO	0.90	0.50	0.58	0.97
MgO	0.27	0.02	0.21	0.20
Na ₂ O	4.33	2.41	3.30	2.80
K ₂ O	2.78	7.86	6.17	6.54
lg. loss	0.70	0.55	2.46	3.25
Total	99.8	100.2	100.2	99.8
検出鉱物	α -石英 曹長石 雲母 ガラス質	α -石英 正長石 曹長石 雲母	α -石英 正長石 曹長石 雲母	α -石英 正長石 曹長石 雲母

2.2 試験体の作製

原料99.5gにSiC0.5gを添加し、水とバインダーを少量ずつ加え、樹脂性乳鉢を用いて十分に混合した後、金型に充てんしてプレス成形した。これを焼成温度1100、1150、1200、1250℃の4段階で、12時間昇温、1時間保持で焼成し、発泡体を得た。なお、比較のため、SiCを添加しない試験体を同様に作製した（以下単体とする）。

2.3 測定方法

かさ比重、開気孔率、閉気孔率及び全気孔率は、水中にて3時間煮沸した後、水中及び飽水重量等を測定して求めた。なお、真比重はそれぞれの試験体の1100℃での値をピクノメータ法により求め、粒径や焼成温度が異なる試験体すべてに適用した。真比重の値は、抗火石：2.43、さば：2.59、白粘土長石：2.47、赤粘土長石：2.47。曲げ強さは、角柱状の試験体を用いて、3点曲げ法で、スパン30mm、クロスヘッド速度0.5mm/minで測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 かさ比重

原料単体及び原料にSiCを添加した発泡体のかさ比重について検討した。

抗火石の場合、図1から、SiCを添加するとかさ比重が小さくなり、1100℃以上でいずれも発泡した。また、かさ比重は粒径の小さいものほど小さくなる傾向にあり、その最小値は0.37であった。

さばの場合、図2から、1100℃及び1150℃においては、9.7 μ m以上では単体とSiCを添加した焼成体のかさ比重が等しく、発泡しなかった。これらは十分に焼結しておらず、SiCの酸化により発生したガスが粒子のすき間からすべて系外に放出されてしまったものと考えられる。これらのものを除けば、SiCの添加により多孔化した。さば発泡体のかさ比重は、抗火石の場合と同様に、粒径の小さいものほど小さくなり、最小値は0.53であった。

白粘土長石及び赤粘土長石の場合、図3から明らかなように、抗火石の場合と同様に、1100℃以上でいずれも発泡により多孔化し、かさ比重はそれぞれ0.43、0.31まで低下した。なお、赤粘土長石単体のかさ比重は1250℃で1.14と、他の原料単体に比べてかなり小さく、原料自体からの発泡が認められた。

これらの結果から、かさ比重が小さい発泡体を得るには、粒度の小さい抗火石、さば、白及び赤粘土長石を用いることが必要である。

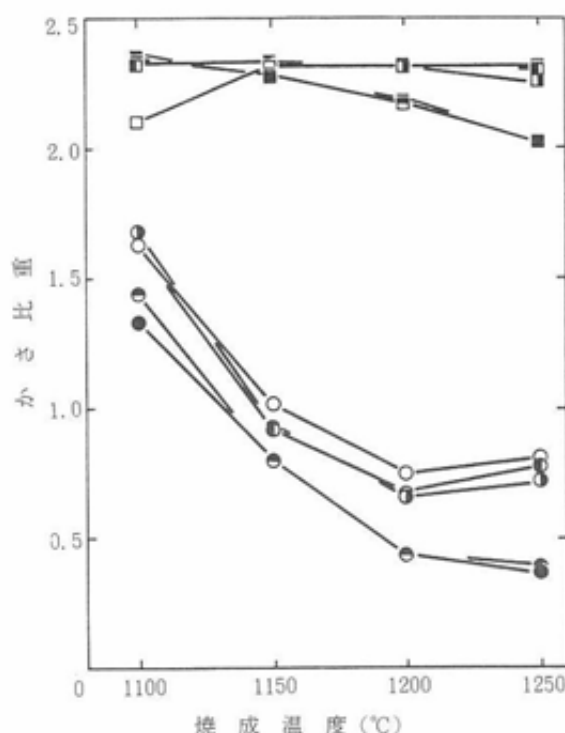


図1 抗火石単体及び発泡体のかさ比重と焼成温度の関係

単体：37.3 μ m(□)、22.9 μ m(○)、12.8 μ m(■)、
発泡体：37.3 μ m(○)、22.9 μ m(●)、12.8 μ m(○)、
3.6 μ m(■)、2.5 μ m(■)、
3.6 μ m(○)、2.5 μ m(●)

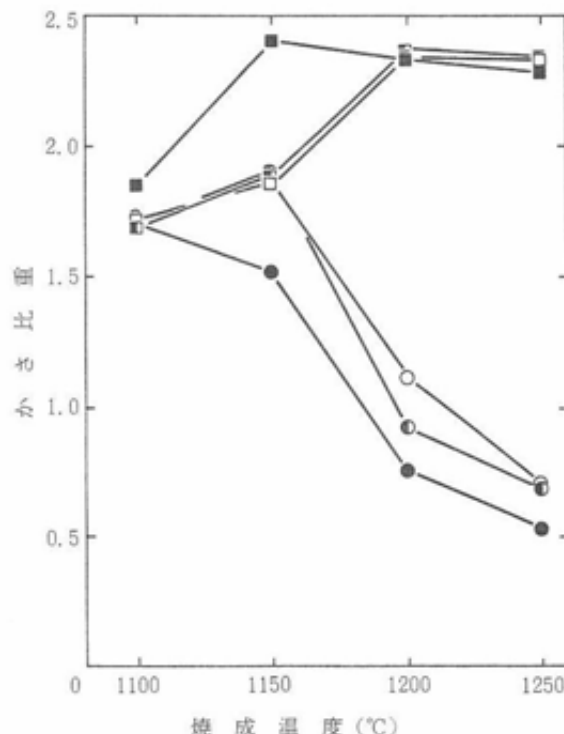


図2 さば単体及び発泡体のかさ比重と焼成温度の関係

単体：16.7 μ m(□)、9.7 μ m(■)、2.9 μ m(■)
発泡体：16.7 μ m(○)、9.7 μ m(●)、2.9 μ m(●)

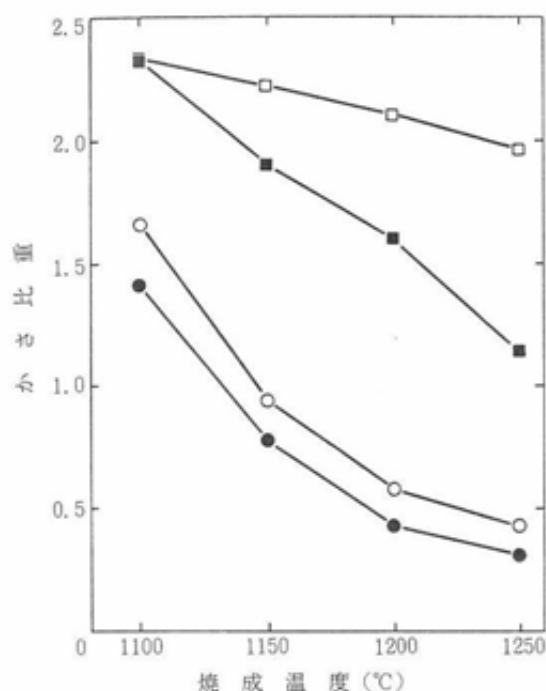


図3 粘土長石単体及び発泡体のかさ比重と焼成温度の関係

単体：白粘土長石 (□)、赤粘土長石 (■)
発泡体：白粘土長石 (○)、赤粘土長石 (●)

3.2 開気孔率及び閉気孔率

かさ比重は、全気孔、すなわち開気孔と閉気孔の割合に関係する。そこで、発泡による多孔化を詳細に検討するため、開気孔率及び閉気孔率を個々に検討した。

耐火石単体の開気孔率は、 $37.3\mu\text{m}$ 、 1100°C で 12.0% と大きかったが、それ以外は 1.8% 以下と小さかった。図4から耐火石発泡体の開気孔率は $3.6\mu\text{m}$ 以下のものについては 1.6% 以下と小さかったが、 $12.8\mu\text{m}$ 以上のものは大きく、 $37.3\mu\text{m}$ 、 1200°C で 36.1% となった。また、図5から耐火石発泡体の閉気孔率は $13.4\sim 83.3\%$ で、粒径が小さいものほど閉気孔率が大きくなる傾向にあった。これらのことから、 $3.6\mu\text{m}$ 以下の微細な耐火石は $1100\sim 1250^\circ\text{C}$ で閉気孔が多い独立気孔発泡体となるが、 $12.8\mu\text{m}$ 以上の耐火石は、単体が開気孔の少ない緻密な焼結体であっても、発泡体は開気孔と閉気孔を合わせ持つものとなることがわかった。

さばの場合、単体での開気孔率はいずれも 2.8% 以下と小さかった。これに対し、図6から発泡体の開気孔率は、上述したSiCによる発泡が認められなかったものを除き、 $2.9\mu\text{m}$ のものについては 0.0% であったが、 $9.7\mu\text{m}$ 以上のものは大きく、 $16.7\mu\text{m}$ 、 1200°C で 52.1% となった。また、図7からさば発泡体の閉気孔率はいずれも大きく、粒径が小さいものほど閉気孔率が大きくなった。これらのことから、 $2.9\mu\text{m}$ のさばは、 $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ で閉気孔が多い独立気孔発泡体となるが、 $9.7\mu\text{m}$ 以上のさばは、開気孔と閉気孔を合わせ持つ発泡体となる

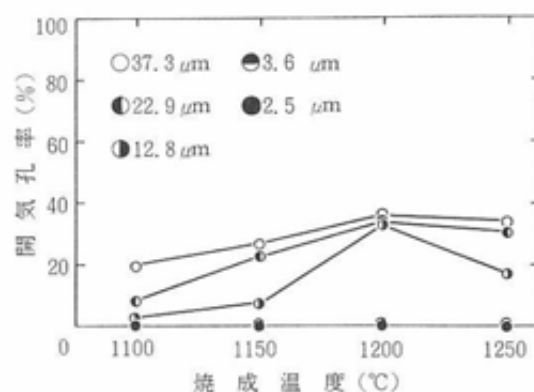


図4 耐火石発泡体の開気孔率と焼成温度の関係

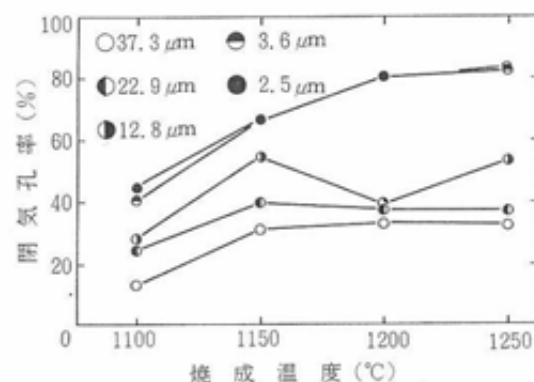


図5 耐火石発泡体の閉気孔率と焼成温度の関係

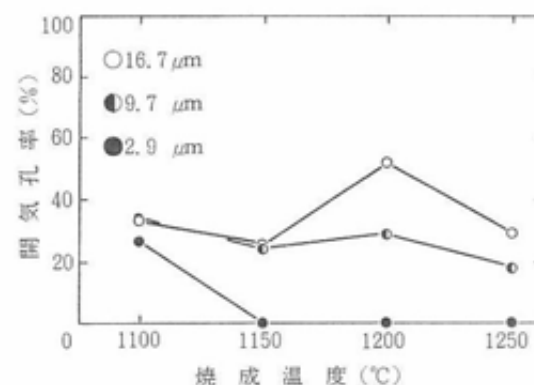


図6 さば発泡体の開気孔率と焼成温度の関係

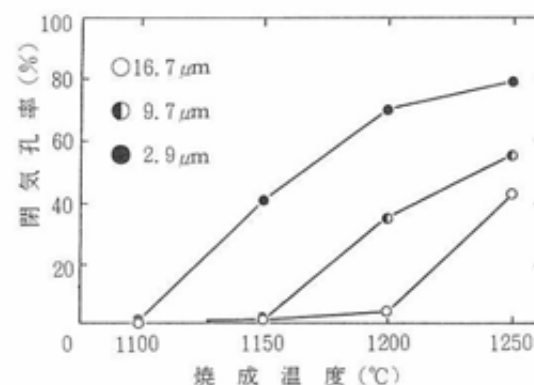


図7 さば発泡体の閉気孔率と焼成温度の関係

ことがわかった。

図8、9に粒度の異なる耐火石発泡体及びさば発泡体のX線回折図を示す。粒径の大きなものは石英や長石などの結晶相が多く残存しているのに対し、細かなものは長石が溶解してガラス化しやすく、共に一部の石英も溶解するため、長石のピークがなくなり、石英のピークも小さくなった。また、高温加熱顕微鏡による観察から、発泡体の表面でガスの発生が確認され、SiCの酸化により発生したガスの一部は系外へ散逸すると考えられる。これらのことから、粒度の大きな原料の発泡体は相対的にガラス相（液相）が少ないため、ガスの放出により生じた閉気孔を完全には埋めにくく、閉気孔と閉気孔から

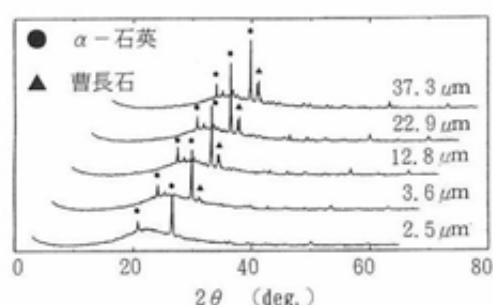


図8 耐火石発泡体のX線回折図 (1200°C)

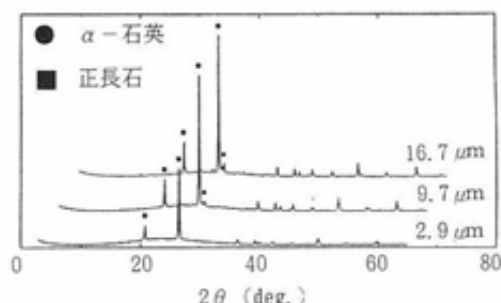


図9 さば発泡体のX線回折図 (1200°C)

なる構造になると考えられる。

以上のことから、耐火石、さば共に閉気孔が多い独立気孔発泡体を得るには、2～3μm程度の細かい粒度の原料を使用する必要があることがわかった。

次に、白粘土長石及び赤粘土長石発泡体の開気孔率及び閉気孔率を図10に示す。原料単体の開気孔率は0.2%以下と小さかった。発泡体の開気孔率は、赤粘土長石が1250°Cで24.9%と大きかったが、これ以外は1.7%以下と小さかった。また、これらの発泡体の閉気孔率は、1250°Cの赤粘土長石を除けば、焼成温度と共に増加し、32.1～82.1%と大きかった。1250°Cの赤粘土長石発泡体の表面形状は、他のいずれの発泡体とも異なり凹凸が大きく、注意深く観察するとその表面にひび割れ等の欠陥が認められた。このために開気孔率が大きく、閉気孔率が小さくなったものと考えられる。以上のことから、白及び赤粘土長石発泡体は、上記のものを除き、いずれも

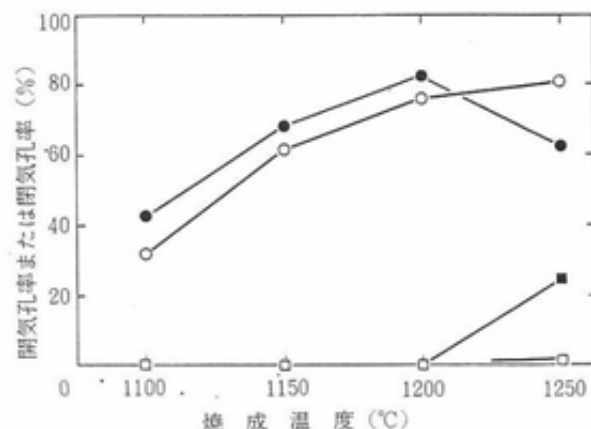


図10 粘土長石発泡体の開・閉気孔率と焼成温度の関係

開気孔率：白粘土長石 (□)、赤粘土長石 (■)
閉気孔率：白粘土長石 (○)、赤粘土長石 (●)

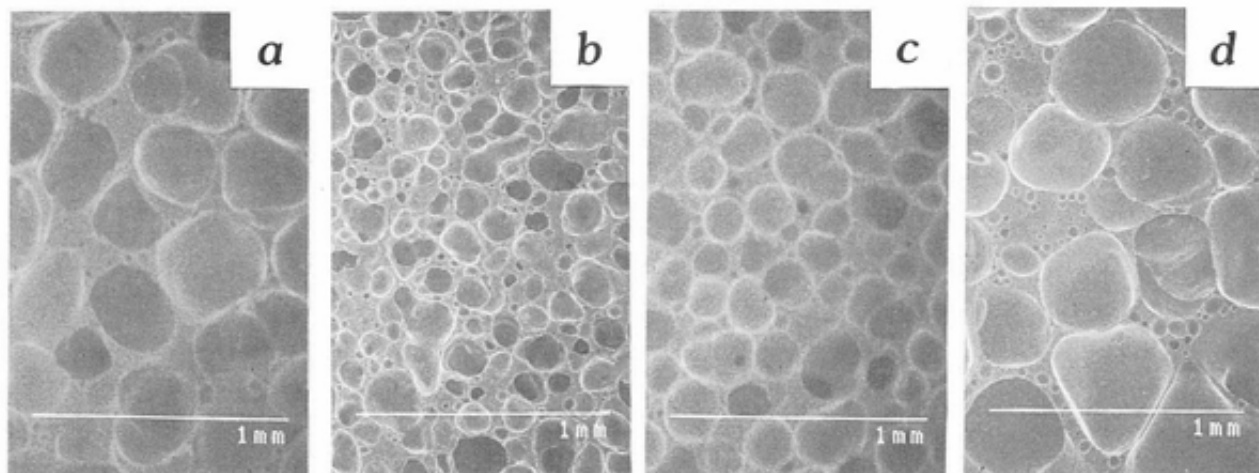


写真1 発泡体断面の電子顕微鏡写真 (1200°C)

a:耐火石(2.5μm), b:さば(2.9μm), c:白粘土長石(0.8μm), d:赤粘土長石(0.8μm)

閉気孔が多い独立気孔発泡体となることがわかった。このように粒度の微細な白粘土長石や赤粘土長石を使用すれば、発泡体の製造プロセスにおいて粉碎操作を省くことができる。

発泡体の断面を観察すると、その気孔径はいずれも焼成温度と共に大きくなり、数 μm ～数 mm であった。1200 $^{\circ}\text{C}$ における発泡体断面の電子顕微鏡写真を一例として写真1に示す。発泡体の気孔径は、赤粘土長石と抗火石が同程度であり、次いで、白粘土長石、さばの順に小さくなっている。また、赤粘土長石の場合、粒度の大きな気孔のすき間に小さな気孔が多数あるのがわかる。このように原料の種類により発泡状態に差異があるのは、ガラス相の量や粘性の相違、自己発泡の程度の差等によると考えられる。

3.3 曲げ強さ

抗火石発泡体及びさば発泡体の曲げ強さに及ぼす原料粒度の影響を検討した。曲げ強さと全気孔率との関係を図11、12に示す。図からわかるように、いずれも全気孔率の増加と共に曲げ強さは減少したが、全気孔率が同じであれば、粒度の小さいもののほど曲げ強さは増加した。抗火石、さばを粉碎して粒度を小さくすることは、発泡体の曲げ強さを増加させるのに有効である。

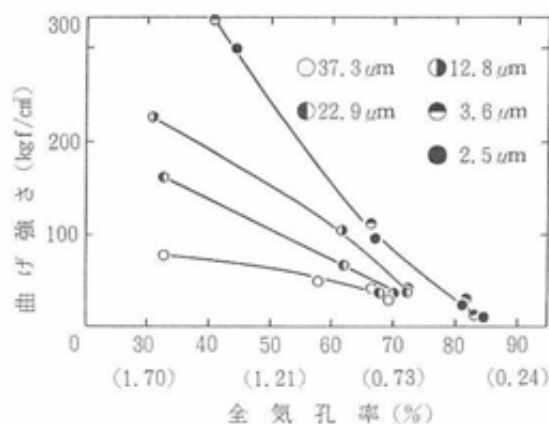


図11 抗火石発泡体の曲げ強さと全気孔率の関係
()内はかさ比重

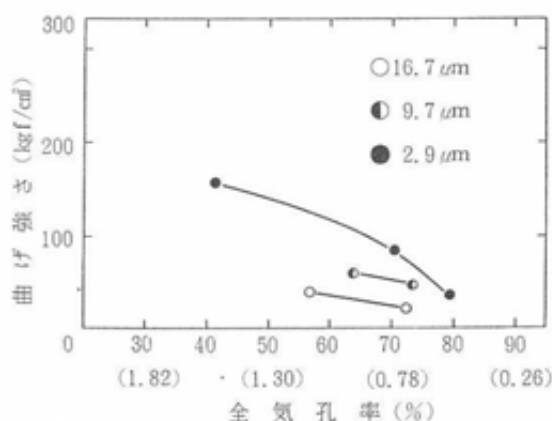


図12 さば発泡体の曲げ強さと全気孔率の関係
()内はかさ比重

原料により粒径が異なるため一概には比較できないものの、各発泡体の曲げ強さを比較することは実用上重要であると考えられる。抗火石 (2.5 μm)、さば (2.9 μm)、白、赤粘土長石 (いずれも0.8 μm)の各発泡体の曲げ強さを図13に示す。全気孔率が30～70%と比較的低い領域ではさば、白粘土長石・赤粘土長石、抗火石の順に発泡体の曲げ強さが大きく、抗火石発泡体が最も機械的強度に優れていると言える。これに対して、全気孔率が70%以上と高い領域ではいずれの発泡体も曲げ強さがほぼ等しく、抗火石、さば、白、赤粘土長石の各発泡体間に有意な差は認められなかった。図13からわかるように、全気孔率が70%で曲げ強さは約80 kgf/cm^2 、80%で30 kgf/cm^2 前後となった。

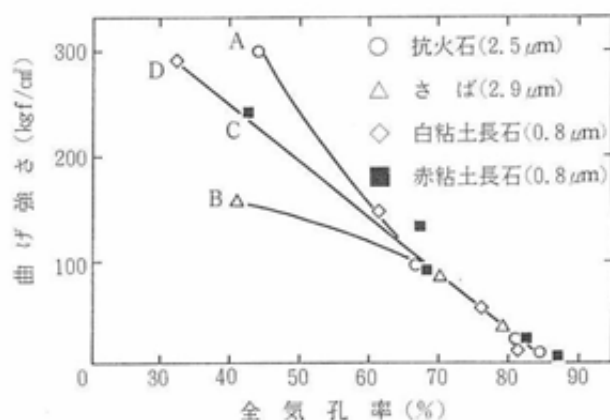


図13 各種発泡体の曲げ強さの比較

全気孔率が低い領域での各発泡体の曲げ強さの相違を検討するため、図13中にA～Dで示す全気孔率が30～40%の発泡体の微構造を電子顕微鏡により観察した。写真2からわかるように、白及び赤粘土長石発泡体は気孔の分布に偏りがある。気孔の分布が不均一になると、気孔が多く集まった部分は強度が低下するため、発泡体は破壊しやすくなると考えられる。また、さば発泡体は気孔の外縁に凹凸があるのがわかる。この場合も、気孔の周りにクラックが生じやすく、これが破壊源となって強度が低下すると考えられる。これに対し、抗火石発泡体の気孔はほぼ一様に分布しており、気孔の周囲に凹凸も認められない。これらのことから、全気孔率が低い領域で各発泡体の曲げ強度に差がでたものと思われる。一方、全気孔率が高い領域で各発泡体の曲げ強さに差がないのは、これらのものはいずれも焼成温度が高いため、ガラス相が増加すると共にSiCの酸化による発泡が激しくなるので気孔の分布に偏りがなくなること、石英や長石の粒子が共に溶解していくので気孔の周囲の凹凸がなくなること等によると考えられる。

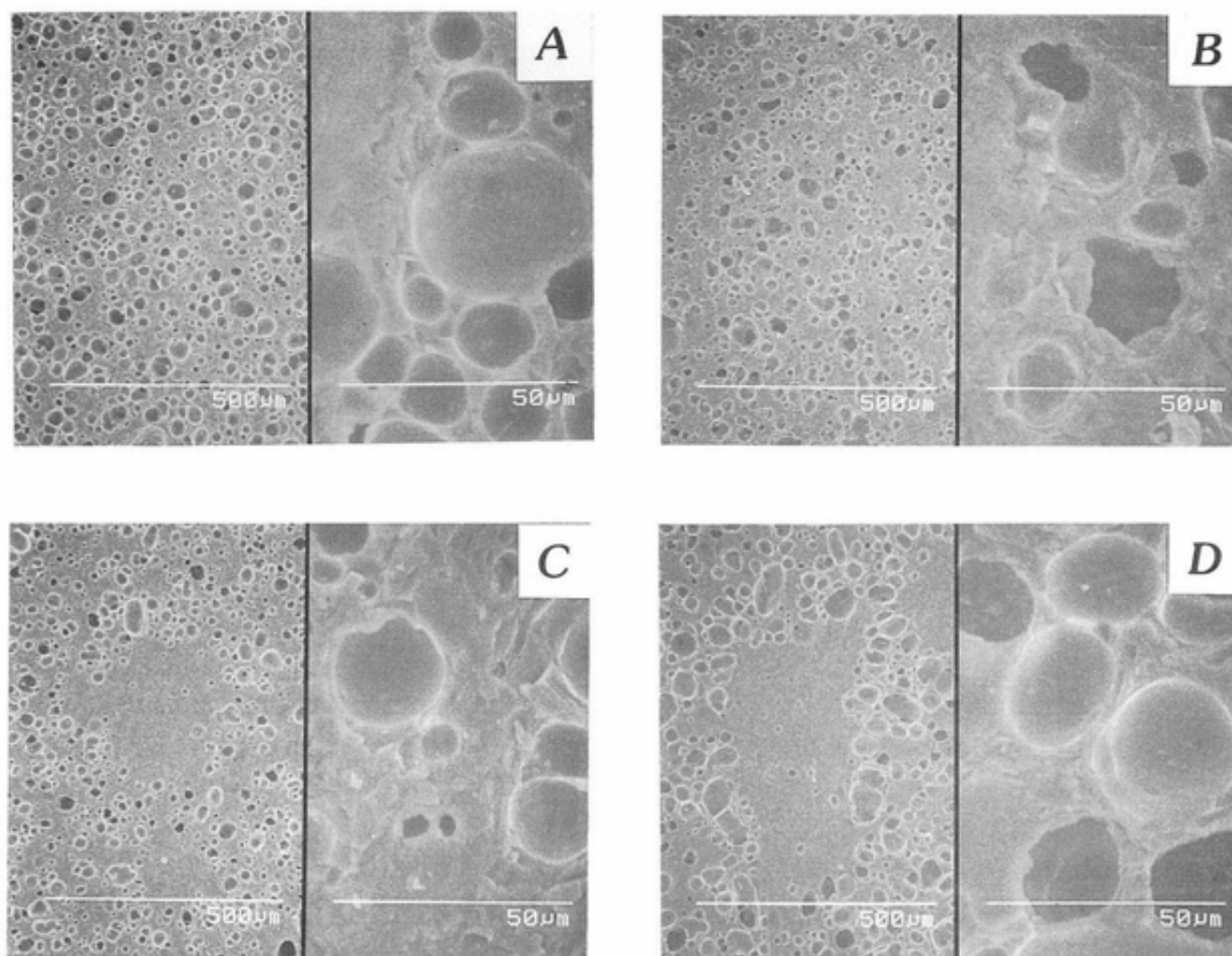


写真2 発泡体断面の電子顕微鏡写真

A: 抗火石(2.5 μm), B: さば(2.9 μm), C: 白粘土長石(0.8 μm), D: 赤粘土長石(0.8 μm)

4. まとめ

- (1) 抗火石、さば発泡体の場合、かさ比重は粒径の小さいものほど小さくなった。また、抗火石、さば、白粘土長石及び赤粘土長石のかさ比重の最小値は、それぞれ、0.37、0.53、0.43、0.31であった。
- (2) 抗火石、さばの場合、閉気孔が多い独立気孔発泡体を得るには、2～3 μm 程度の細かい粒度の原料を使用する必要があった。
- (3) 微細な粒度の白粘土長石及び赤粘土長石の場合、粉碎することなく、閉気孔が多い独立気孔発泡体を得ることができた。
- (4) 抗火石、さば発泡体の曲げ強さは、全気孔率が同じであれば、粒径の小さいものほど増加した。
- (5) 抗火石(2.5 μm)、さば(2.9 μm)、白粘土長石及び赤粘土長石(いずれも0.8 μm)の各発泡体の曲げ強さを比較すると、全気孔率が30～70%の領域ではさば、白粘土長石・赤粘土長石、抗火石の順に発泡体の曲げ

強さが大きく、全気孔率が70%以上の領域ではいずれの発泡体も曲げ強さがほぼ等しく、全気孔率が70%で曲げ強さは約80kgf/cm²となった。

文 献

- 1) 山崎達夫, 山口知宏, 伊藤政巳: 愛知県常滑窯業技術センター報告, 20, 1～4 (1993)