

可燃物質による多孔化技術の開発(第2報)

—多孔体の吸放湿特性—

山崎 達夫 山口 知宏 深谷 英世 伊藤 政巳

Development of Porous Ceramics by Combustible Materials(Part II)

—Hygroscopic Property of Porous Ceramics—

by

Tatsuo YAMAZAKI, Tomohiro YAMAGUCHI, Hideyo FUKAYA and Masami ITO

タイル顆粒、煉瓦素地、白雲素地及び常滑頁岩粘土の低温焼成や可燃物質の添加による多孔化を検討した。可燃物質として、微粒のもみ殻、おがくず、セルロースを用いた。焼成多孔体の吸水率、曲げ強さ、吸放湿特性、吸音特性について測定した。吸湿性は焼結が進むにつれて減少してくる。同じ焼成温度で比較すると、白雲素地、煉瓦素地、常滑頁岩粘土、タイル顆粒の順に吸湿性が小さくなる。可燃物質を添加した場合、もみ殻を添加した多孔体においては少し吸湿性向上が認められるが、他の可燃物質の添加は吸湿性の増加に対して効果がほとんど認められなかった。

1. まえがき

多孔質の機能性タイルを開発するため、気孔形成剤を添加し、開気孔を形成した多孔体の吸湿・放湿性、吸音性について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

主原料として市販のタイル顆粒、白雲素地、煉瓦素地及び常滑頁岩粘土を選定した。

前報¹⁾及び気孔が細孔であることを考慮して、気孔形成剤として焼成後消失する可燃物質である微粒のもみ殻、おがくず、セルロースを選定した。もみ殻として中日本産商製ゴールデンパウダー120M、おがくずは大林工業製セルロシン120M、セルロースAは日本製紙製KCフロックW-100、セルロースBは同じくKCフロックW-400を用いた。

2.2 素地調合試験

高温焼成し素地を緻密化するのではなく、低温焼成による多孔化を検討するために、タイル顆粒、白雲素地、煉瓦素地、頁岩粘土を成形圧30MPaで直径22.5mmの円板状にプレス成形後、焼成した。焼成条件は100℃/hで昇温し、最高温度をそれぞれ800、900、1000、1100、1200℃で1時間保持とした。

表1 可燃物質による多孔化

試料名	主原料 (%)	可燃物質 (%)
A	タイル顆粒 (100)	
A1	タイル顆粒 (90)	もみ殻 (10)
A2	タイル顆粒 (75)	もみ殻 (25)
A3	タイル顆粒 (90)	セルロースA (10)
A4	タイル顆粒 (75)	セルロースA (25)
A5	タイル顆粒 (90)	セルロースB (10)
A6	タイル顆粒 (75)	セルロースB (25)
A7	タイル顆粒 (90)	おがくず (10)
A8	タイル顆粒 (75)	おがくず (25)
B	白雲素地 (100)	
B1	白雲素地 (90)	もみ殻 (10)
B2	白雲素地 (75)	もみ殻 (25)
B3	白雲素地 (75)	セルロースA (25)
B4	白雲素地 (75)	セルロースB (25)
B5	白雲素地 (90)	おがくず (10)
B6	白雲素地 (75)	おがくず (25)

次に可燃物質の添加による多孔化を図るため、タイル顆粒、白雲素地に対して可燃物質（もみ殻、おがくず、セルロース）を一定量加え混合したのち、前項と同様の条件で成形、焼成した。その調合表を表1に示す。

2.3 物性試験

焼成試験体について、吸水率、曲げ強さ、鉱物組成、吸音率、吸放湿特性などを測定した。吸水率は試験体の脆さを考慮して24時間自然吸水法により測定した。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、鉱物組成はX線回折法により求めた。吸放湿特性は建材試験センター規格JSTM M 6301（以下飽和塩溶液法と呼ぶ）により測定した。細孔容積は窒素吸着法により求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 低温焼成による多孔化

タイル顆粒、白雲素地、煉瓦素地、頁岩粘土の焼成試験体の吸水率を表2、曲げ強さを表3に示す。

表2 各種素地の吸水率 (%)

焼成温度 (°C)	800	900	1000	1100	1200
タイル顆粒	18.8	18.7	19.1	12.7	0.9
白雲素地	25.7	25.3	25.1	25.1	23.8
煉瓦素地	15.0	14.8	15.8	10.2	4.7
頁岩粘土	14.0	17.6	13.6	3.9	—

表3 各種素地の曲げ強さ (MPa)

焼成温度 (°C)	800	900	1000	1100
タイル顆粒	0.9	1.3	2.2	11.5
白雲素地	2.4	8.4	10.3	14.2
煉瓦素地	1.9	2.0	2.5	7.9
頁岩粘土	1.4	3.4	7.3	27.3

焼成温度が800、900、1000°Cまではほとんど変わらないが、1000°Cを越えると、吸水率が低下し始める。頁岩粘土は900°Cから吸水率が低下し、最も低温で焼結する。白雲素地は1200°Cまではほとんど吸水率が変わらない。吸水率が10%より小さくなると曲げ強さも大きくなる。白雲素地は温度の上昇に伴い、曲げ強さは大きくなるが、吸水率は変わらない。

各種素地のX線回折結果によれば、焼成前素地に検出されたカオリン鉱物やモンモリロナイトは800°Cではすでに無くなっており、雲母鉱物は1000°Cで無くなっている。ムライトなど焼成反応物は1100°Cで生成が確認されている。

白雲素地の原料に含まれていたドロマイトやカルサイトは800°Cで既に分解しており、ペリクレーズや酸化カルシウムに変化している。900°C以上になるとゲーレンサイトやアノーサイト、ディオプサイドが生成し、白雲素

地の強度上昇の要因と考える。頁岩粘土は1000°Cで焼結し始めているが長石の変化がみられることから、長石の一部が熔融することによるものと考えられる。他の原料の長石は1100°Cで変化が現れている。

3.2 可燃物質による多孔化

可燃物質による多孔体の吸水率を表4に示す。可燃物質を添加したものは無添加のものとは比べて1100°Cでは添加量の分だけ吸水率が増加しており、気孔の生成が確認された。1200°Cになると吸水率が減少しており、可燃物質による気孔が焼結により、減少していることが分った。1000°Cで焼成したものは焼結が不十分であり、特に可燃物質を25%添加したものはもろく欠けやすい。

表4 可燃物質による多孔体の吸水率 (%)

焼成温度 (°C)	1100	1200
A	12.7	0.9
A 1	19.8	6.1
A 2	37.3	16.3
A 3	19.0	4.7
A 4	39.3	12.0
A 5	20.1	6.1
A 6	36.3	13.2
A 7	21.8	5.7
A 8	30.3	15.8
B	25.1	23.8

3.3 吸放湿特性

吸放湿特性を図1、2、3、4に示す。

タイル顆粒、白雲素地、煉瓦素地、頁岩粘土は低温で焼成したものは吸放湿性があり、高温焼成になるにつれて吸放湿特性が悪くなる。

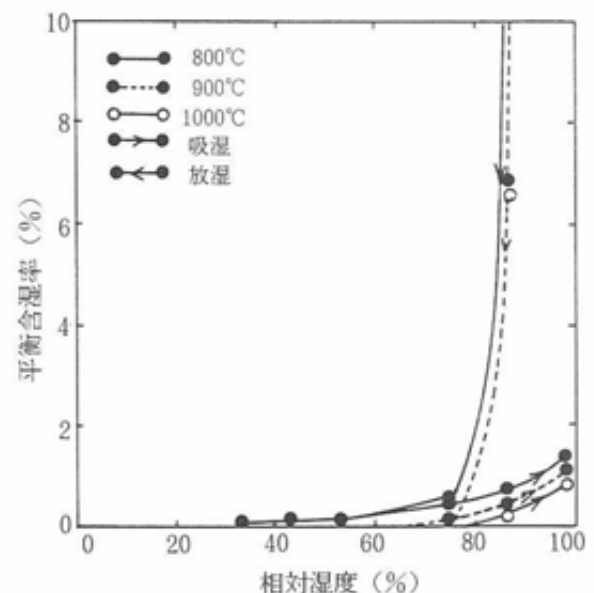


図1 タイル顆粒の吸放湿特性

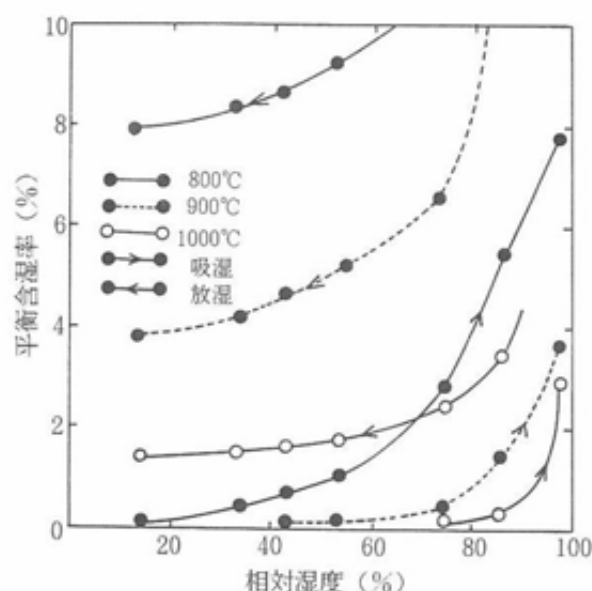


図2 白雲素地の吸放湿特性

煉瓦素地の場合、焼成温度が800℃で相対湿度85%における平衡含湿率は2.17%であるが、900℃で1.14%、1000℃で0.20%、1100℃で0.08%になる。1200℃になると、0.02%となり吸湿性はほとんどない。タイル素地や白雲素地も同様の傾向を示す。

頁岩粘土でも同様であり、焼成温度が800℃で平衡含湿率が2.1%（相対湿度85%）であるが、900℃で0.58%、1000℃で0.20%、1100℃で0.26%になる。この時の細孔容積と細孔半径の関係を図5に示す。セラミックス表面への水蒸気の吸着は材料の親水性や幾何学的な気孔の大きさなどに左右される。幾何学的な気孔の形状による水の毛細管凝縮が発生する細孔径はkelvin径 r_k で表され²⁾、細孔が円筒形であれば、

$$r_k = 2 \gamma M / \{ \rho RT \ln(P/P_s) \}$$

の式で表される。ここで、 γ ：水の表面張力、 M ：水の分子量、 ρ ：水の密度、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 P/P_s ：水蒸気の相対圧である。

kelvin径と相対湿度の関係を表5に示す。相対湿度85%ではおよそ7 nm以下の細孔で水蒸気が凝縮する。図5によれば7 nm以下の細孔容積は焼成温度が800℃で1.9%、900℃で0.4%、1000℃で0.1%である。この細孔容積は先程述べた平衡含湿率とほぼ一致する。各種焼成素地の吸湿は水蒸気の凝縮によるものである。言い換えれば細孔容積を測定すれば各種セラミックスの吸湿特性が把握できることになる。ただし、白雲焼成素地のように構成鉱物が水和を起こすセラミックスは、細孔容積を測定するだけでは不十分であり、飽和塩溶液法により、吸湿特性を測定する必要がある。

低い温度で焼成した試験体では放湿曲線と吸湿曲線に

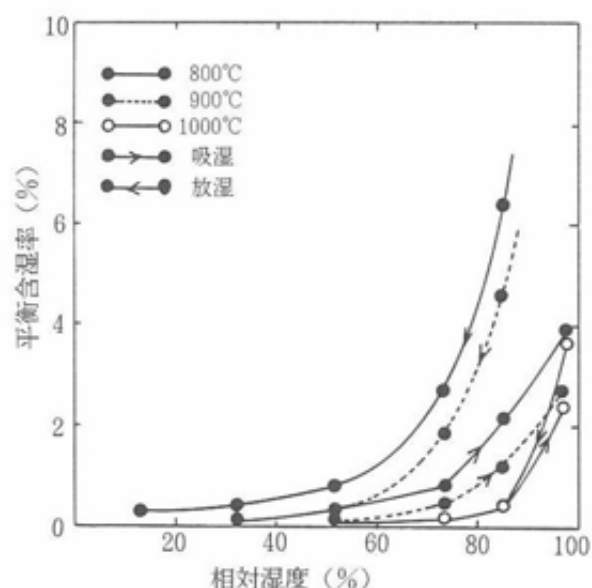


図3 煉瓦素地の吸放湿特性

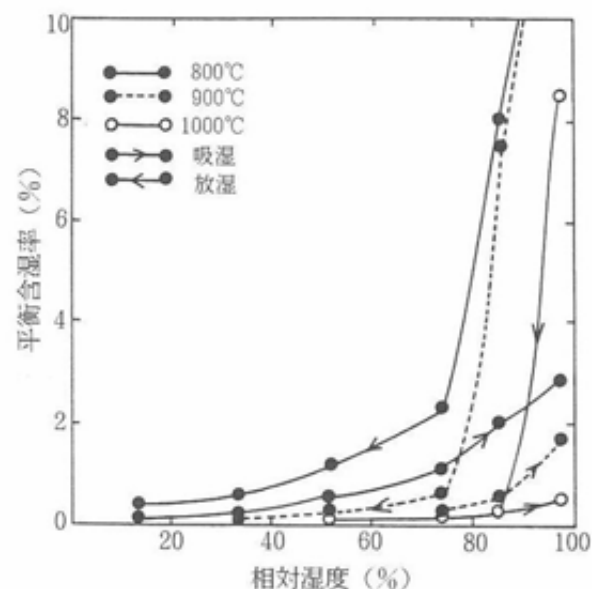


図4 常滑頁岩粘土の吸放湿特性

表5 細孔半径と相対湿度の関係

相対湿度 (%)	細孔半径 (nm)
12.7	0.54
33	1.0
42	1.3
52	1.7
74	3.7
85	6.9
93	15.4
97	36.6

差がみられる。特に白雲素地は吸湿量や放湿量の差が大きく、一度吸湿した水分を放さない傾向が強い。これは

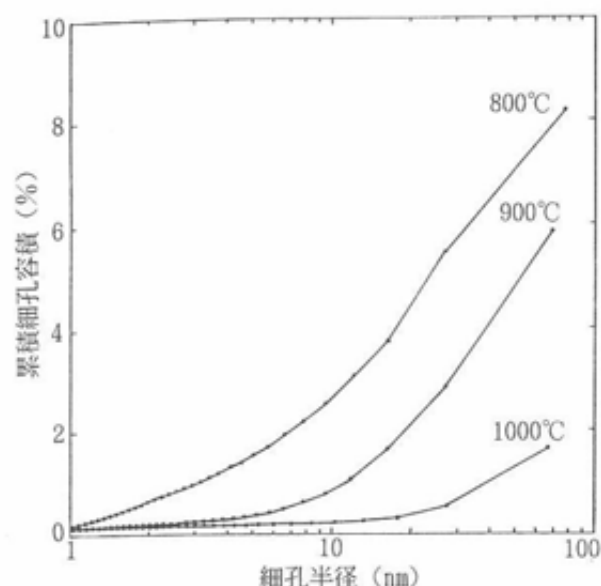


図5 常滑頁岩粘土の細孔分布

表6 可燃物質による多孔体(1000°C)の平衡含湿率(%)

相対湿度	52%	85%
A	0.13	0.25
A 1	0.17	0.54
A 2	0.18	0.93
A 3	0.09	0.30
A 4	0.10	0.24
A 5	0.11	0.28
A 6	0.11	0.26
A 7	0.11	0.25
A 8	0.11	0.25
B	0.15	0.33
B 1	0.11	0.53
B 2	0.16	0.96
B 3	0.13	0.33
B 4	0.06	0.25
B 5	0.06	0.21
B 6	0.06	0.23

焼成過程で分解して生じた酸化カルシウムやペリクレースの水和によるものである。特に一度飽水させた場合に水和が急速に進むため、吸湿と放湿の差が顕著であるので、このまま、調湿材料として使用するのには難しい。

タイル素地に可燃物質を添加した場合、表6によれば相対湿度85%で、無添加の場合、0.25%、もみ殻10%添加で0.54%、25%添加で0.95%と若干増加するが、セルロース10%添加で0.3%、25%添加で0.24%で、おがくず添加の場合も同様に、ほとんど変化が見られない。

もみ殻を添加したものが吸湿量が増えた理由として、もみ殻の焼成によって生じたクリストバライトが関係す

るものと考えられる。熱天秤試験結果によれば、もみ殻は400°Cでほぼ焼失し、20%程度の灰分が残る。800~1100°Cでは灰分の鉱物がクリストバライトであることが確認されている。

他の可燃物質を添加したものにおいて吸湿量に変化がないのは、灰分がほとんどなく、しかも可燃物質により得られた気孔は、焼結前は加えた可燃物質の大きさにほぼ合致するため、小さくても数十 μm と大きく、焼結後は吸放湿特性に関係する気孔とはならないことによる。

3.4 吸音特性

図6に煉瓦やタイル顆粒焼成素地の吸音特性を示す。木材の檜はこの試験周波数領域ではほとんど吸音性がなく、市販タイルと同様である。煉瓦素地やタイル素地の焼成温度を下げると吸音率が上昇した。かさ密度が低いものほど吸音率が大きくなる。

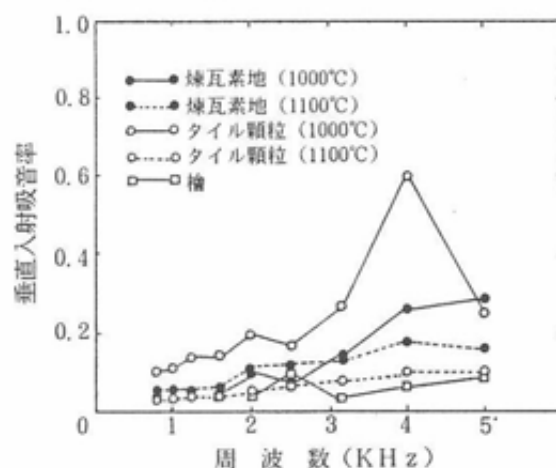


図6 多孔体の吸音率(試料厚10mm、背後空気層無し)

4. まとめ

- (1) 吸湿性は焼結するにつれて減少してくる。同じ焼成温度で比較すると白雲素地、煉瓦素地、常滑頁岩粘土、タイル顆粒の順に吸湿性が小さくなる。
- (2) もみ殻を添加した多孔体は少し吸湿性が良くなったが、他の可燃物質の添加は吸湿性の増加に対して効果がほとんど認められなかった。
- (3) 多孔体において低温焼成素地のように、かさ密度が低いものほど吸音率が大きくなる。

文 献

- 1) 大野昌彦, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 20, 11~14 (1993)。
- 2) 後藤誠史, 大門正機, 近藤連一, 多孔材料, 近藤連一編, 技報堂 (1973) pp45~54。