

高気孔率アルミノ珪酸塩セラミックスの作製とその特性 Preparation of Highly Porous Aluminosilicate Ceramics and Their Properties

小林雄一[†], 片山正貴[†], 壁谷彩[†], 伊藤麻衣[†], 足立美穂子[†],
Yuichi Kobayashi[†], Masaki Katayama[†], Aya Kabeya[†], Mai Ito[†] and Mihoko Adachi[†]

Abstract Rice husks, abandoned as waste materials in large quantities every year, were utilized as pore former for porous ceramics. Particle size control of pulverized rice husks suppressed green body to collapse by burning at heating in air. Highly porous silicate ceramics in ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂ were prepared from a mixture of kaolin, calcite and pulverized rice husks by heat-treatment between 1000 and 1200°C. Bulk density, porosity and water absorption properties were characterized by means of Archimedes' immersion method in boiling water and by water-absorption by capillary pressure.

1. 緒言

化石燃料を大量に使用することで現代の生活は豊かになっている反面、大気中の二酸化炭素を増加させることによって地球温暖化をもたらす。都市部ではヒートアイランド化によって夏季のビル内部は熱くなり、エアコンの使用は必須である。建物内部の温度上昇を防ぐために、太陽光を反射し易い材料による建材を使用することが有効である¹⁾。特に白色系タイルや屋根材は温度上昇を防ぐのに有効である。しかし、日本の家屋に白色系建築材料を使用することは少ない。我々は可視光は吸収するので黒色であるが近赤外線反射率に優れた顔料を開発した²⁾。黒色系でありながら太陽光による温度上昇を抑制することができる瓦や建築材料への応用が進みつつある。水の蒸発熱を利用して太陽光による温度上昇を防ぐ方法も提案されている。ビルの屋上や壁面に多孔質建材を施工し、散水した多孔体から水が蒸発する際に蒸発熱を奪い、表面温度を下げることが可能である。さらに、セラミックスは有機材料とは異なり、耐熱性、化学的安定性、耐久性に優れていることから、廃水浄化、除菌、食品のろ過など幅広い分野で様々な特性を有する多孔質セラミックスの開発が期待されている。

セラミックスを多孔質化するために、セラミックス原料粉末に微粒子樹脂球^{3,4)}やデンプン粒子⁵⁾を配合し、燃焼消失することによって気孔を形成する方法、セラミックス泥漿を泡立ててその場固化させるゲルキャスト法⁶⁾、発泡材料配合による方法などが提案されている。本研究では、米の生産に伴って年間に約200万トンが焼却廃棄されている籾殻を気孔形成材として利用し、建材として利用する際に必要な保水性や吸水性に

優れた多孔質セラミックスを作製することを目的とした。その結果、自重と同程度の水を吸水・保持できる多孔質珪酸塩セラミックスを作製するための条件を明らかにすることができたので報告する。

2. 実験

2.1. 原料

使用した原料の化学組成を表1に示す。一般に磁器の生産に使用される標準的な原料である。表には示していないが、使用した炭酸カルシウムは試薬一級である。

Table 1 Chemical composition of raw materials

Components	Feldspar	N.Z.Kaolin	Quartz	Clay
SiO ₂	66.56	49.07	99.78	48.30
Al ₂ O ₃	18.21	36.05	0.08	34.73
Fe ₂ O ₃	0.06	0.24	0.04	1.24
TiO ₂	0.01	0.08	0.09	0.66
CaO	1.10	0.03	0.04	0.19
MgO	0.01	0.01	0.00	0.39
K ₂ O	10.37	0.08	0.00	0.99
Na ₂ O	3.50	0.17	0.03	0.25
Ig.loss	0.22	13.81	0.01	12.82
Total	100.00	99.54	99.99	99.57

(%)

本研究で用いた籾殻は、岐阜県の農家から入手したハツシモで、乾燥させてそのまま使用した。籾殻を1000°Cで熱処理して有機物分を燃焼消失した籾殻灰の化学分析結果を表2に示す。SiO₂が95%以上であり、Al₂O₃含有量は極めて少ない。K₂OおよびNa₂Oを合計で2.45%、CaOとMgOを合計で0.98%、

[†] 愛知工業大学工学部応用化学科(豊田市)

P₂O₅を 0.55%含むが, その他の元素は極めて少ないことが分かる。

Table 2 Chemical composition of burned rice husk

Components	
SiO ₂	95.68
Al ₂ O ₃	0.05
Fe ₂ O ₃	0.06
K ₂ O	1.64
Na ₂ O	0.81
CaO	0.69
MgO	0.29
MnO	0.13
ZnO	0.02
P ₂ O ₅	0.55
SO ₃	0.09
	(%)

2.2. 試料調製

本研究では, 二種類の原料系で実験を行った。第1は, 標準的な磁器組成物であり, 試料 P と記す。第 2 は炭酸カルシウム-カオリン系組成物であり, 試料 CK と記す。配合組成を表 3 に示す。

Table 3 Mixing ratio of specimens

Materials	P	CK1	CK2
Quartz	30		
Feldspar	30		
N.Z. kaolin	30	74	59
Clay	10		
CaCO ₃		26	41
			(%)

これらの原料配合物をアルミナポットで所定時間湿式粉碎混合し, 赤外線ランプにより乾燥させた。籾殻はアルミナポットで乾式粉碎し, 目開き径が 63μm, 125μm, 250μm の篩で分級して使用した。

乾燥した原料粉末に分級した籾殻を 50~200% の添加量で配合し, 蒸留水中で約 20 分間超音波照射下で混合した。乾燥解砕の後, 0.4ton/cm² の圧力で円板状に加圧成形した。

成形体は 200℃までは 2.5℃/min, 200℃~300℃の範囲は 1℃/min, 300℃以上は 5℃/min の速度で昇温し所定の温度で 1 時間保持した後炉内放冷した。

2-3 測定方法

かさ密度および見掛け気孔率は水中煮沸によるアルキメデス法で測定した。また, (株)リガク製の粉末X線回折装置

RAD-RX を使用して生成結晶相を確認した。多孔体の吸水速度は次のように求めた。直方体試験片を天秤内で垂直に吊し, 水を満たした容器を徐々に上げて水面が試料の下面に触れると毛細管力によって自発的に吸水が始まる。この吸水した水の量を重量変化として計測した。

3. 結果と考察

3.1 籾殻の加熱変化

原料の籾殻を各温度で熱処理した場合の粉末X線回折パターンを図1に示す。1000℃から 1200℃範囲でほとんど変化は無く, シリカの高温安定相であるトリジマイト SiO₂ およびクリストバライト SiO₂ が観察された。

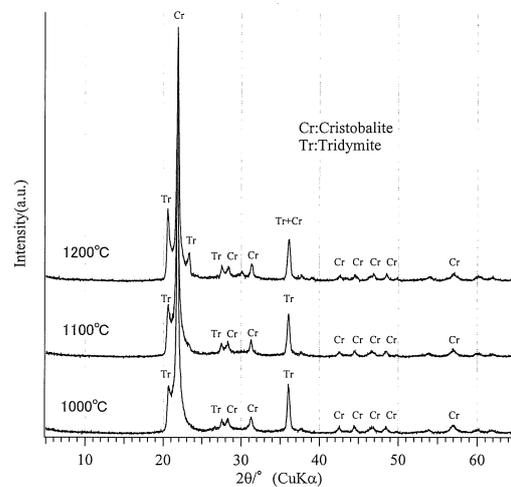


Fig.1 X-ray diffraction patterns of heat-treated rice husk

3.2 磁器-籾殻混合物の加熱変化

63~250μmの範囲で篩により分級した籾殻を磁器組成物 P に配合し, 1.0ton/cm² の圧力で成形し, 1000℃~1250℃の範囲で熱処理を行った。かさ密度と見掛け気孔率の変化を図 2 示す。

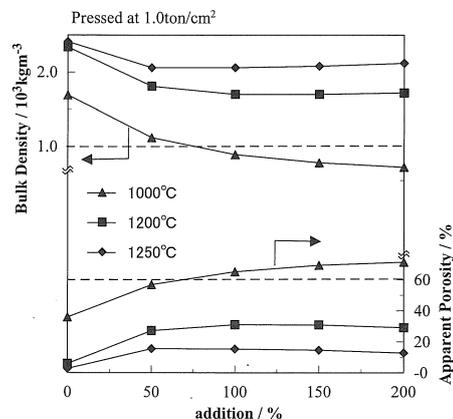


Fig.2 Density and porosity of rice husk added porcelain pressed at 1.0 ton/cm².

1000℃では加えた籾殻添加量に対応して気孔率が約 70%まで増加した。しかし、磁器質原料であるカオリンや長石はほとんど反応しておらず、脆くて取り扱いが極めて困難であった。1200℃では焼結が進んで密度が高くなり、急激に気孔率が減少した。この温度では、籾殻添加量が 50%~200%の範囲で気孔率はほとんど一定の約 30%であった。1250℃ではさらに焼結が進み、気孔率が 16%以下にまで低下した。

気孔率を大きくするため、同じ籾殻を使用して成形圧力を 0.4ton/cm² に下げ、1200℃~1275℃で熱処理した場合のかさ密度と見掛け気孔率の変化を図 3 に示す。

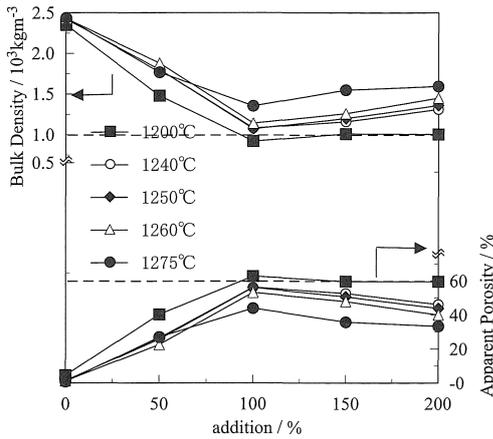


Fig.3 Density and porosity of rice husk added porcelain pressed at 0.4 ton/cm².

籾殻添加量が 100%以上の試料では、1200℃の熱処理の場合に気孔率が約 60%であり、比較的安定した値を得ることができた。しかし、温度が高くなると気孔率は低下するので、安定性に欠ける。これは、磁器の熱処理により生成する液相が温度と共に増加し、急激に焼結することによるものである⁷⁾。さらに、再現性を確認したところ、籾殻の分級条件が熱処理後のかさ密度や気孔率に大きく影響することが分かった。この場合には籾殻を 63~125 μm の範囲で篩により分級精製することによって再現性が高くなることを確認した。

本研究の目標は、自重程度の水を吸収できる多孔体を作製することができる組成系を明らかにすることである。一方、吸水率 WA と見掛け気孔率 AP の関係は、多孔体のかさ密度を BD、水の密度を ρ_w とすると次式で示される。

$$WA = \frac{AP}{BD} \times \rho_w \cdots \cdots (1)$$

したがって、自重以上の水を吸水可能にするためには、さらに高気孔率化が必要である。

3.3 炭酸カルシウム-カオリン-籾殻混合物の加熱変化

珪酸塩は加熱過程で生成する非晶質物の粘性流動が緻密化に寄与するため、曲率半径に反比例した応力が発生している微

細な気孔はその応力によって粘性流動が促進されて消滅する。したがって、高気孔率を有する珪酸塩多孔体を安定して作製するためには、過度な粘性流動を抑制する組成系を選択する必要がある。この節では、カオリンと炭酸カルシウム系組成物が 900℃付近にまで加熱されると一時的に非晶質物を形成して粘性流動を示し、昇温と共に結晶化が起こって粘性流動が急激に停止する⁸⁾。ここではこの反応を利用して多孔質珪酸塩の作製する手法について検討した。炭酸カルシウムとカオリンの組成が 26:74 の混合物を 2 時間粉砕し、63~125 μm に分級した籾殻を所定量配合した成形体を熱処理して得た多孔体の特性を図 4 に示す。また、1100℃で熱処理した試料の X 線回折パターンを図 5 に示す。

籾殻添加量の増加と共にかさ密度が低下し、それに伴い見掛け気孔率が小さくなった。温度の影響は極めて小さく、1000℃~1200℃の範囲でほとんど変化はなかった。また、籾殻添加量が 150%以上の試料では自重の 80%以上の吸水性を示した。

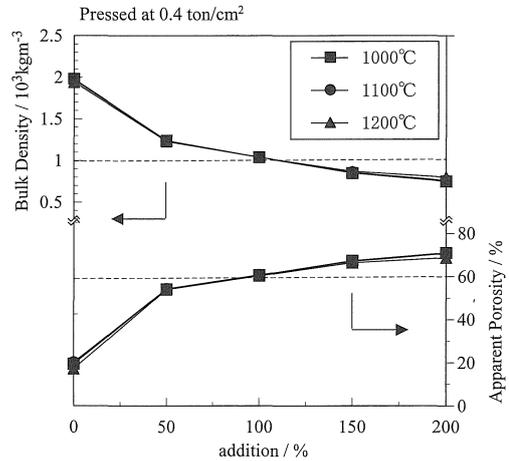


Fig.4 Density and porosity of rice husk added specimens CK1 heat-treated at 1000 ~ 1200°C.

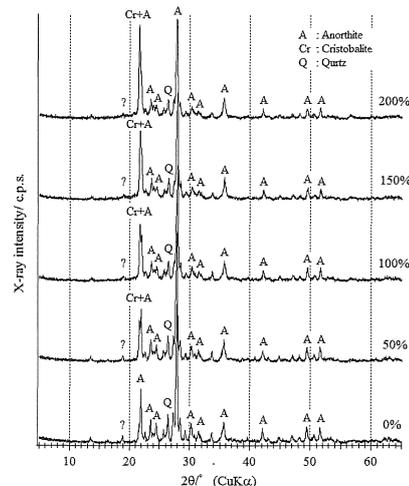


Fig.5 X-ray diffraction patterns of rice husk added specimens CK1 heat-treated at 1200°C.

1000~1200°Cの範囲で密度や気孔率がほとんど変化せず、極めて安定した特性を示した。この要因は、図5に示すように1200°Cで熱処理後もアノサイト、ゲーレンナイト、オラストナイトの結晶が安定に残留しており、ガラス相(液相)の生成量が少ないためである。したがって、熱処理温度の変動による気孔率の変化は極めて少なく、安定した調製が可能である。

磁器-粉殻系の予備実験から、粉殻の分級条件が多孔質化に大きく影響していることがわかった。そこで、分級条件の異なる粉殻が、炭酸カルシウム-カオリン系試料 CK2 の多孔質化にどのような影響を与えるかについて検討した。粉殻は、63 μm 以下、63~125 μm 、125~250 μm の三種類である。多孔体の特性を図6に示す。

粉殻が粗粒であるほど少ない添加量で気孔率が大きくなった。しかし、最も粗粒である125~250 μm の粉殻を100%以上加えると、熱処理後に多数の亀裂が発生し、極めて脆い多孔体しか得られなかった。この試料を中白の三角 Δ で示す。63~125 μm の粉殻を150%以上添加した試料では、気孔率が70%以上、かさ密度が $0.74 \times 10^3 \text{ kgcm}^{-3}$ であった。したがって、吸水率は図7に示すように90%以上であり、極めて高气孔率の多孔質珪酸塩セラミックスを得ることができた。一方、63 μm 以下の粉殻を使用した試料では、吸水率が80%以上の多孔体を得ることができなかった。

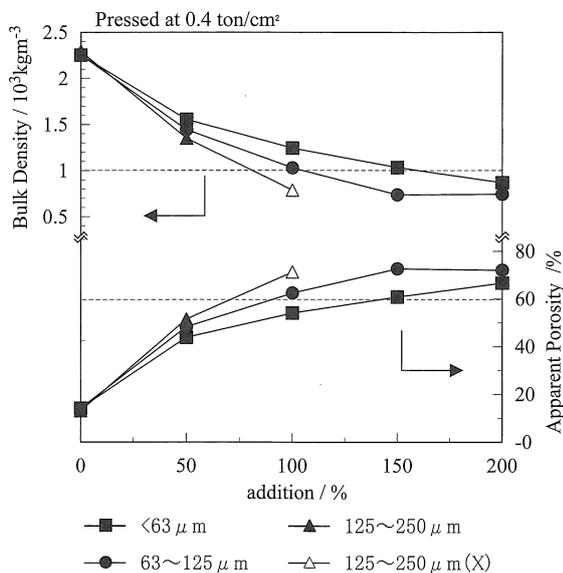


Fig.6 Density and porosity of rice husk added specimens CK2 heat-treated at 1000°C.

熱重量分析と示差熱分析によると、粉殻は200°Cから300°Cの温度範囲で急な分解と燃焼が起こる。その際加熱速度が速い場合や、粉殻が粗大な場合は、分解燃焼時に発生する気体が急激に膨張して試料自身を破壊すると考えられる。したがって、粉殻を気孔形成材として使用する場合には適切な粒子径があ

り、本研究の場合は63~125 μm であることがわかった。

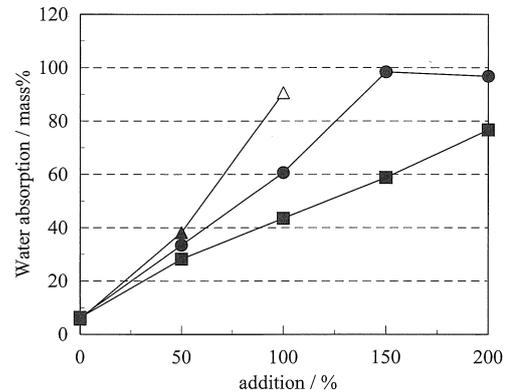


Fig.7 Water absorption properties of porous specimens CK2

3.4 多孔体の吸水特性

多孔体が水を吸収する速さを定量的に比較するため、直方体試験片を垂直に立てて、下面から水を毛細管力によって吸収する速度を求めた⁹⁾。測定例を図8に示す。試料が水面に付着水したと同時に重量増加 W_1 が観察される。この増加は、水の表面張力により下方に引っ張る力が作用するためであるが、速やかに水を吸収する質量増加と重なるために、正確な W_1 をここで決定するのは困難である。時間の経過と共に質量が増加し、吸収された水が上面に達すると一定の質量を示す。さらに試料を水面から引き上げると一時的に質量増加が観察されるが、離れると同時に質量減少 W_2 が観察された。この W_2 と W_1 は共に水の表面張力によるため、等しいはずである。したがってここで正確に求めることができる W_2 を初期の計測値から差し引くことによって毛細管力による吸水量のみを抽出することが可能になる。

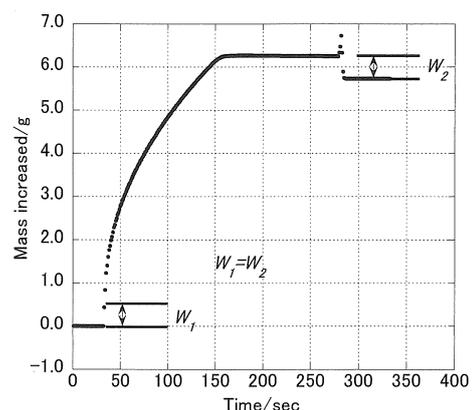


Fig.8 Measurement of water absorption characteristics of porous material

63~125 μm の粉殻添加量を変えて調製した CK1 試料を1200°Cで熱処理して得た多孔質体の吸水速度実験を上記の方

法で補正した結果の一部を図9に示す。なお、直方体試料の高さは全て約5cmとした。縦軸は試料質量1g当たりの吸水量であり、アルキメデス法によって測定される吸水率 Water absorptionと同じ定義である。気孔率が異なる試料では飽水に至るまでの時間が大きく異なり、気孔率が約60%である籾殻添加量50%の試料では約220秒かかった。一方、気孔率が約70%で最も大きい籾殻添加量200%の試料では約35秒と極めて短い時間で飽水した。気孔率が大きいほど吸水速度が速いことが分かった。

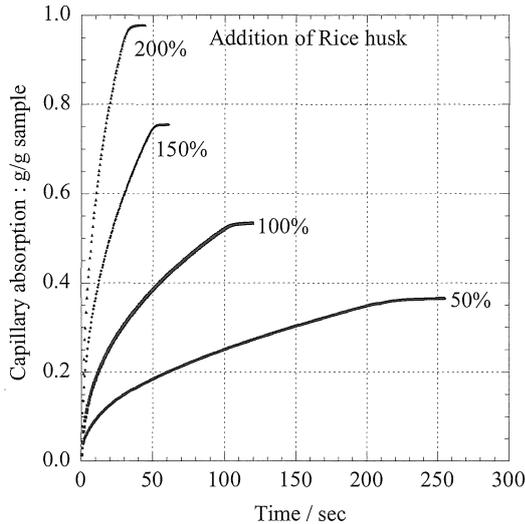


Fig.9 Water absorption characteristics of porous specimens CK1 heat-treated at 1200°C

本研究で作製した多数の多孔質試料を使用して吸水速度と毛細管吸水量を測定し、水中煮沸法(アルキメデス法)による吸水率との相関性を図10に示す。水中煮沸法によって測定した吸水率 Water absorptionと吸水速度実験から求めた飽水量の間にはよい相関関係が認められ、水中煮沸法による値が5%大きな値を示した。

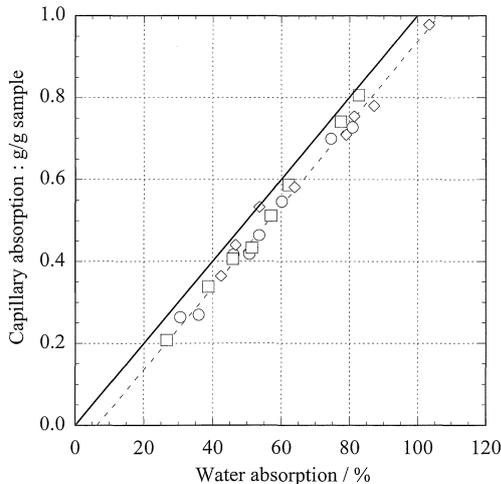


Fig.10 Relationship between water absorption by Archimedes' method and capillary absorption

多孔体は防音効果があることが知られている。ここでは厚さが約5mmの多孔質セラミックスを調製し、吸音効果を検討した。測定結果を図11に示す。

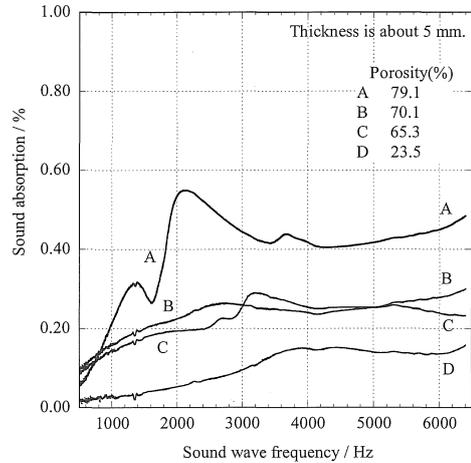


Fig.11 Frequency characteristics of sound absorption

籾殻無添加で作製した気孔率が約23%の多孔体では音波吸収が10%程度であったが、気孔率が高くなるにしたがって急激に音の吸収特性が良くなった。最も気孔率が高い79%の試料では、5mm程度の厚さで吸音効果が約40%となり、極めて防音効果の高い材料であると考えられる。

4. 考 察

垂直に立てられた毛細管が水を吸い上げる場合の吸水速度を考える。粘性係数 η 、表面張力 γ 、密度 ρ の流体が、半径 r の毛細管に吸引されて上昇する場合の速度 dx/dt は、次式¹⁰⁾で表される。なお、 x は吸水高さ、 t は時間、 θ は接触角、 g は重力定数である。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r\gamma\cos\theta}{4\eta x} - \frac{r^2\rho g}{8\eta} \dots\dots(2)$$

第二項の重力項が無視できるとすれば、次式を得る。

$$x^2 = \frac{r\gamma\cos\theta}{2\eta} t = C \cdot t \dots\dots(3)$$

したがって、横軸に時間の二分の一乗 $t^{1/2}$ をとり、縦軸に吸収高さ又は吸水した水の質量を取れば直線を得る。さらに、横軸と縦軸を両対数とすれば、傾きが1/2の直線となるはずである。

$$x = C^{1/2} \cdot t^{1/2} \dots\dots(4)$$

$$\log x = 0.5\log t + 0.5\log C \dots\dots(5)$$

ここで、(4)式右辺の係数 C は吸水の速さを記述する因子であることから、吸水速度定数と定義する。

試験片の面積は一定であるから、水を吸収した高さ x は吸収した水の質量に比例する。ここでは高さ x の代わりに吸収した水の質量を採用した。吸水時間と吸水質量との関係を、両対数として図12に示す。初期の10秒以内では幾分ずれるものの、よい直線関係を示すことから、比較的均一な気孔構造をもった多孔質

体であると推察される。

図 12 の切片(1秒後)は, (5)式の右辺第二項に相当するの
で, 気孔率が大きくなると吸水速度定数 $C=r\gamma\cos\theta/4\eta$ が大きくな
ることを示している。表面張力 γ や粘性係数 η は一定であることか
ら, $r\cdot\cos\theta$ が大きくなる。多孔質体中の気孔は複雑な構造を有
するために, 厳密な気孔径 r を定義したり, 接触角度 θ を求めたり
することは困難であるが, $r\cdot\cos\theta$ の値が大きくなったのは多数
の気孔が連結して大きな気孔として機能するために吸水速度が
速くなったと解釈することができる。

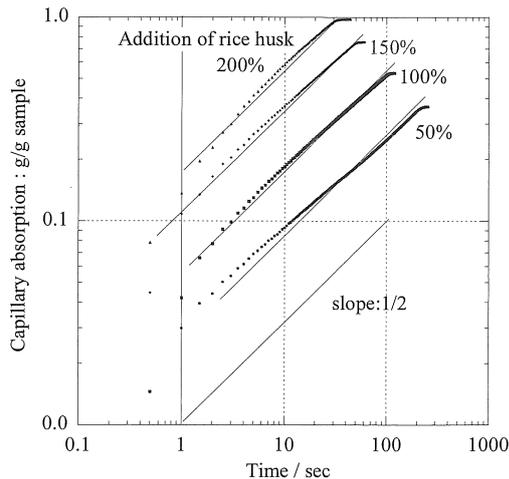


Fig.12 Relationship of absorption time and absorbed water

5. 結論

毎年約 200 万トンが焼却廃棄されている籾殻を気孔形成材と
して利用し, 珪酸塩多孔質セラミックスの作製した。その結果次
のことが明らかとなった。

- (1) 粉碎した籾殻粒子が加熱されると分解・燃焼により急激
な気体発生を伴うので, 気孔形成材として使用するた
めには, 300°C以下はゆっくり加熱する必要がある。
- (2) 粗粒の籾殻粒子を含むと分解時の急激な膨張により試
料が崩壊するので, 気孔率が 60%以上の多孔体を得る
ためには 125 μ m以上の籾殻粗粒子を除去する必要が
ある。
- (3) 炭酸カルシウムとカオリンとの反応によって珪酸塩結晶
を主相とする気孔率が約 70%, 吸水率が約 100%の多
孔体を得ることができた。
- (4) 気孔率が高くなると気孔が相互に連結し, 見かけ上気孔
径が大きくなった。したがって, 気孔率が大きいほど吸

水速度が速くなった。

文献

- 1) 山田厚, “赤外線反射顔料”, セラミックス, Vol.40, No.11, 297-299 (2005)
- 2) 川野順一, 加納貴之, 小林雄一, “太陽光発電システムに
適した赤外線反射釉薬の開発”, セラミックス, Vol.46 [10] 883-87 (2011)
- 3) 方慶一郎, 嶋田勇三, “Low Dielectric Constant Glass-Ceramic Composite Controlled Isolated Porosity”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.100, [4] 570-576 (1992)
- 4) Martha Boaro, John M. Vohs and Raymond J. Gorte, “Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.86 [3] 395-400 (2003)
- 5) Yuichi KOBAYASHI, Etsuro KATO, “Lightening of Alumina-Strengthened Porcelain by Controlling Porosity”, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.106 [9] 938-941 (1998)
- 6) “Effect of mixing condition of additives on the solidification of green body by gelcasting method”, T. Kato, T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Y. Yamada, S. Iwata, Y. Kato and H. Mori, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.117, [9] 987-991 (2009)
- 7) Yuichi Kobayashi, Osamu Ohira, Yasuo Ohashi and Etsuro Kato, “Effect of Firing Temperature on Bending Strength of Porcelains for Tableware”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.75 [7] 1801-1806 (1992)
- 8) Yuichi Kobayashi and Etsuro Kato, “Low-Temperature Fabrication of Anorthite Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.77 [3] 833-834 (1994)
- 9) Yoko Nishi, Norio Iwashita, Yoshihiro Sawada and Michio Inagaki, “Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons”, *Water Research*, Vol.36, 5029-5036 (2002)
- 10) ALAIN SIEBOLD, ANGRE WALLISER, MICHEL NARDIN, MAX OPPLIGER and JACQUES SCHULTZ, “Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particles Surface”, *J. Colloid and Interface Science*, Vol.186, 60-70 (1997)