

微粉碎火山ガラスを原料とする多孔質体

九州工業技術研究所 木村 邦夫

1. はじめに

多孔質ガラスは、1200°～1300°Cで溶融・成形した基礎ガラスを600°～750°Cで熱処理して相分離結晶化させ、さらに酸に可溶性結晶相を酸処理で除いて多孔質化する方法¹⁾であるため、その製造プロセスが複雑で、製造コストが大きい。一方、セラミックス焼結多孔体は、濾過、触媒・触媒担体、固定化酵素担体、センサー等の機能を有するものが開発されている²⁾。

火山ガラス質堆積物を原料とする微細中空ガラス球状体(シラスバルーン)は、微粒域の製品の需要が多いため、原料を粉碎して用いている企業もある。しかし、10 μ m以下の粉碎原料は、加熱による水分の粒子外への拡散を抑えていた風化表面層³⁾のほとんどが粉碎により破壊されることと、微粒になるほど加熱による水分の粒子外への拡散速度が大きくなることとの相乗効果で、ガラスの軟化時まで残存すべき水分が不足する。そのため、従来の技術では加熱発泡が困難である。本誌報告でも度々使用されている鹿児島郡吉田町産の通称吉田シラスの粒度分布によると、従来の技術で微粒シラスバルーンの製造が可能な10～20 μ mの粒子の含有割合は、約6wt%と少ない。この原料を磁製ボールミルを用いて10 μ m以下の微粒物になるべく少なくなる様なソフト粉碎を行う条件で乾式粉碎したが、10 μ m以下の微粒物の発生量は約30wt%もあった。

そこで、この10 μ m以下の粉碎火山ガラスを用いて、微細気孔性ガラス多孔質焼結体を開発することを目的として、微細気孔性アルミナまたはシリカ多孔体の単純な製造プロセスとして提案されている媒液蒸発法^{4, 5)}の適用を試みた。

2. 実験方法

実験には、上記の乾式粉碎した吉田シラスから水簸(粒子の水中沈降速度の差による分離)により回収した10 μ m以下の微粒物を用いた。この試料の粒度分布によると、10 μ m以上および1 μ m以下

の粒子が各々約5wt%含まれ、平均粒径は4.35 μ mであった。なお、この原料に結晶質鉱物はほとんど認められなかった。

成形用媒液としては、関ら^{4, 5)}が最適であると報告している流動パラフィンを用いた。比較のためモーターオイルも用いた。媒液の添加量は、予備実験で最適と判断した10MPaの一軸圧縮プレス成形時に、媒液が試料と分離しない下記の最大添加量とした。試料：流動パラフィン(試薬一級、比重0.855)=50：50vol%，試料：モーターオイル(日産純正20W-40SD, 比重0.824)=55：45vol%。

所定量の試料と媒液とを混合したのち、10MPaの圧力で1分間一軸圧縮プレスして、直径25mm、高さ約7mmのグリーン成形体を作成した。

焼成には坩堝型電気炉を用い、所定の熱履歴が正確に得られるように、制御用熱電対とは別に、試料に接触させた熱電対で試料温度を測定、記録し、焼成条件(昇温速度：5°C/min, 焼成温度：925°～975°C, 保持時間：0～16h)に合致していることを確認しながら1試料毎に焼成を行った。

焼結体の物性として、焼成収縮率、気孔率、曲げ強度、細孔分布等を測定した。

3. 結果と考察

試料と流動パラフィンの混合物の熱重量測定によると、媒液の揮発は、400°C付近で最も多く、600°Cまでにほぼ終了することがわかった。

媒液として流動パラフィンおよび蒸留水を用いたグリーン成形体の熱膨張を測定した。結果を図1に示す。流動パラフィンを用いた場合は、800°Cまで徐々に収縮しているが、蒸留水を用いた場合は、800°Cまで徐々に膨張している。媒液の揮発は、流動パラフィンの場合は、上記したように、600°C付近まで持続するのに対し、蒸留水の場合は、約100°Cで終了する。流動パラフィンを用いた場合の収縮は、揮発が完了する600°C付近までは成形体中の粒子の再配列によると推察され、これにより、媒液として流動パラフィンを用いるこ

とは、焼結体の強度向上に寄与するものと考えられる。また、両者とも、800°~900℃で焼結に伴う急激な収縮に転じている。

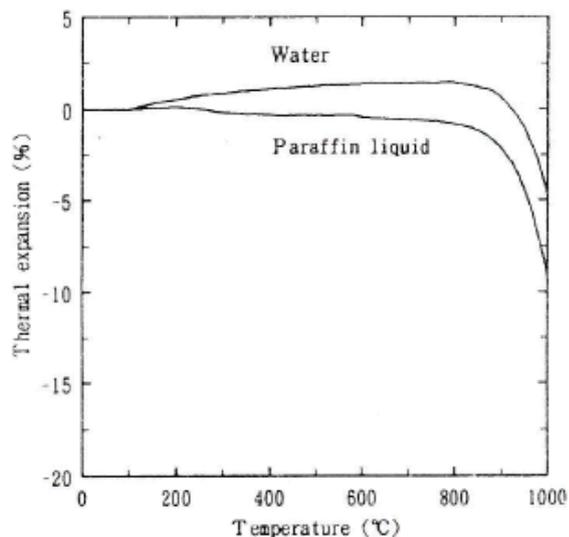


図1 グリーン成形体の熱膨張

試料に接触させた熱電対で測定した焼成時の温度履歴によると、媒液の燃焼によると思われる発熱ピークが、媒液として流動パラフィンを用いた場合590℃、モーターオイルを用いた場合570℃に認められた。熱重量測定による上記温度付近の加熱減量は少ないことから、燃焼して発熱を生じる媒液の量は少なく、そのほとんどは燃焼することなく上記温度までに揮発していると思われる。

各焼成温度における保持時間と焼結体の気孔率との関係を図2に示す。媒液の違いによる気孔率変化に差異が認められる。これは、媒液の粘性、試料との濡れ性、媒液の揮発・燃焼温度の差異等が関係しているものと考えられる。

焼結の速度論では、接点が粒界面に生成する過程から粒間空隙が消滅するまでの定量的な理論展開が行われている⁶⁾。ガラスのようにニュートン流動で物質が移動するとき、粒子間のネック部では表面張力による力が作用しネックは粘性流動により成長する⁶⁾。焼成温度を一定に保持している状態のガラスの表面張力と粘性率は一定と考えられ、また、初期焼結では粒子径の変化も小さい。表面張力と粘性率が一定で、粒子径の変化がほとんど無いと仮定すると、ネックの成長は、時間の平方根に比例し、粒子中心間距離の収縮率は、時間に比例することになる。

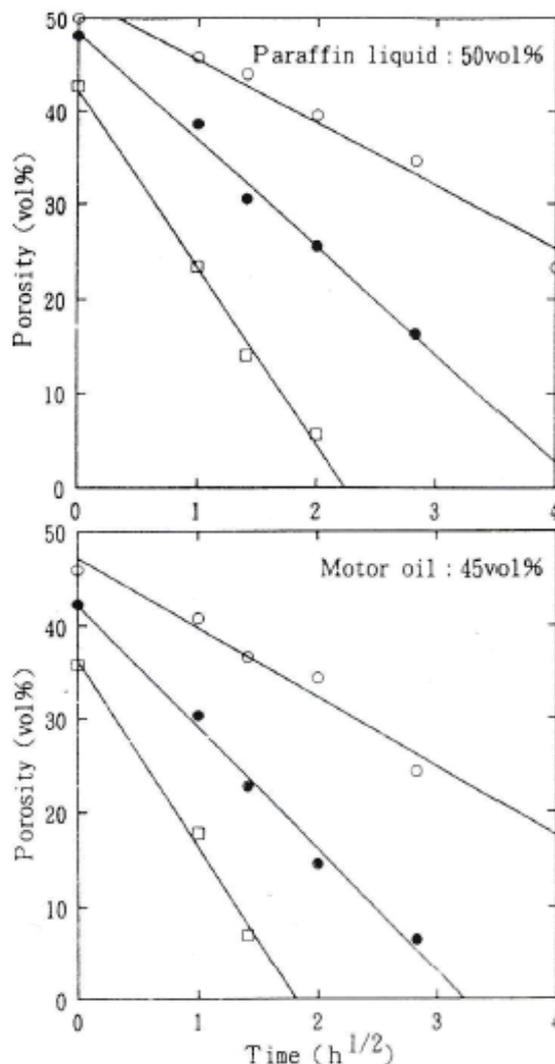


図2 保持時間と焼結体の気孔率との関係
○925℃, ●950℃, □975℃

今回用いた試料は、ガラス質であり、結晶質鉱物はほとんど認められない。図2に示した焼成温度における保持時間の平方根と気孔率とは直線関係にある。これらのことから、火山ガラスの焼結は、機構的には粘性流動が最も妥当であろうと推察される。また、図によると、同温度・同時間の気孔率は、媒液としてモーターオイルを用いた場合が、流動パラフィンを用いた場合に比べ若干小さい。このことは、流動パラフィンよりモーターオイルを媒液として用いる方が、焼結が進行し易いことを示している。

各焼成温度における保持時間と焼結体の曲げ強度との関係を図3に示す。図は、曲げ強度が気孔率に依存しており、気孔率が小さくなるほど、曲げ強度が向上することを示している。

焼結体の気孔率と曲げ強度との関係を図4に示す。ほぼ直線関係にあることが判る。先に、流動パラフィンよりモーターオイルを媒液として用いる方が、焼結が進行し易いことを明らかにしたが、図によると、モーターオイルを用いる場合に比べ、媒液に流動パラフィンを用いた方が、より気孔率が大きくて、曲げ強度値の大きな焼結体が得られており、優れている。これは、上記した媒液の差異によると考えられる。

代表的な多孔質ガラスのポーラス・バイコール・ガラスの気孔率は約25%、曲げ強度は約37MPaである¹⁾。流動パラフィンを用いた場合の気孔率25vol%の焼結体の曲げ強度は、図2および図3によると、約20MPaであり、上記のポーラス・ガラスの5割強である。しかし、製造コストが低く、使い捨てタイプの用途には適していると思われる。

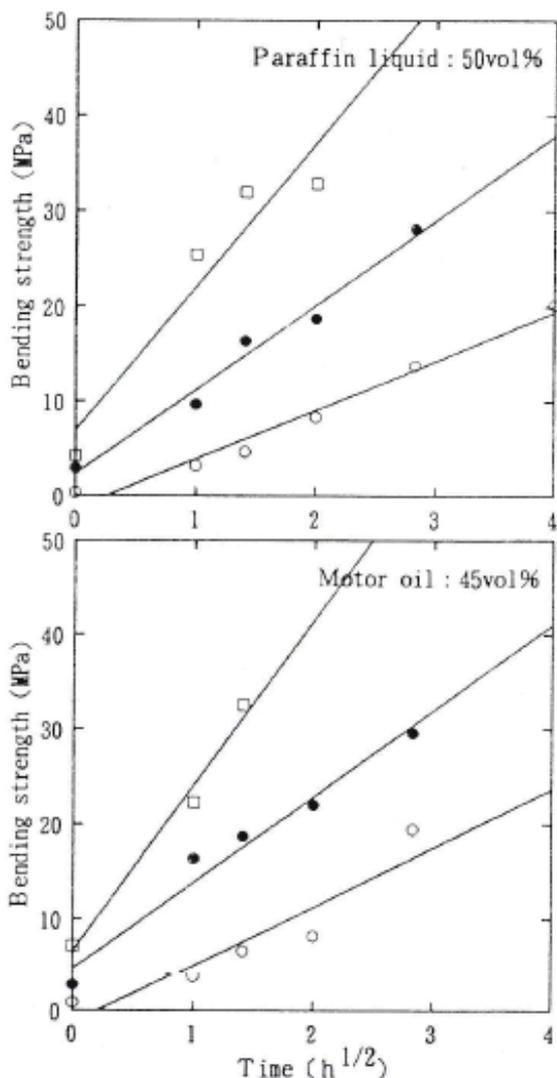


図3 保持時間と焼結体の曲げ強度との関係
○925°C, ●950°C, □975°C

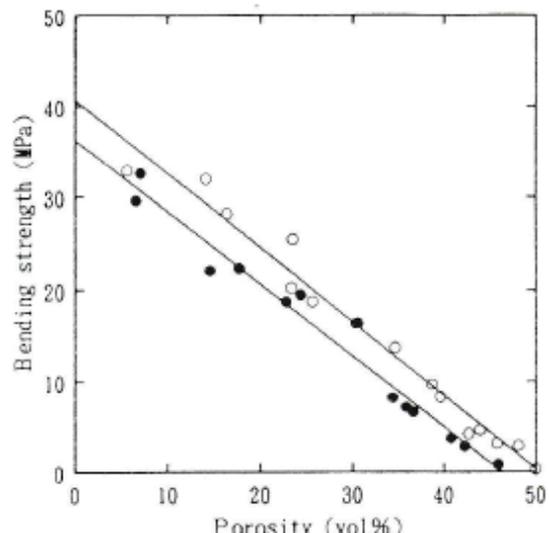


図4 焼結体の気孔率と曲げ強度との関係
○Paraffin liquid, ●Motor oil

媒液に流動パラフィンを用い、焼成温度975°C、保持時間0 hで焼成した焼結体(気孔率：42.4vol%，曲げ強度：7.85MPa)の細孔分布を図5に示す。非常に狭い範囲に細孔が分布している。ピーク位置の細孔径は0.98 μm 、比表面積は1.15 m^2/g 、全細孔容積値は0.300 ml/g であった。気孔率から求めた気孔容積値は0.312 ml/g で、ほぼ一致した。

同様に、同媒液、焼成温度950°C、保持時間4 hで焼成した焼結体(気孔率：26.0vol%，曲げ強度：18.9MPa)の細孔分布を図6に示す。ピーク位置の細孔径は0.78 μm 、比表面積は0.98 m^2/g 、全細孔容積値は0.118 ml/g であった。図5に比べ、細孔の分布の幅が広がっている。また、気孔率から算出した気孔容積値は0.149 ml/g であり、短

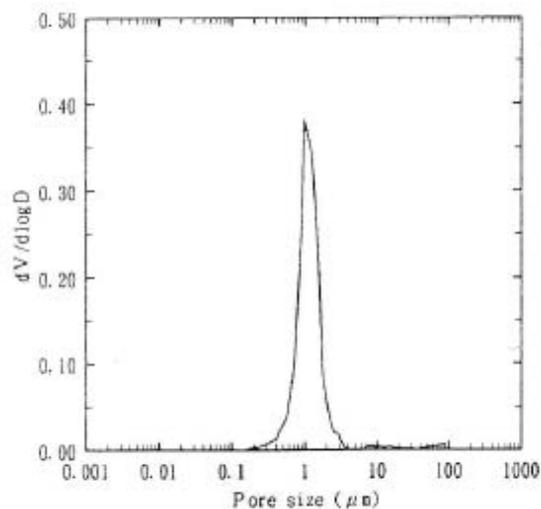


図5 975°C、保持時間0 h焼結体の細孔分布

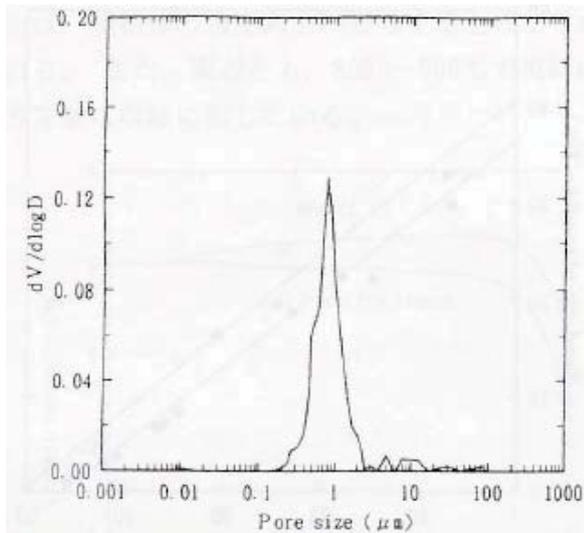


図6 950°C, 保持時間 4 h 焼結体の細孔分布

時間焼成の場合に比べて両者には若干の差が認められた。これは、長時間焼成では外部に開放していない閉気孔が形成されることによると思われる。

曲げ試験後の試料破断面のSEM観察を行った。媒液に流動パラフィンを用い、焼成温度950°C, 保持時間0 hで焼成した焼結体(気孔率: 48.2vol%, 曲げ強度: 1.69MPa)の破断面のSEM写真を図7(A)に、上記した焼成温度975°C, 保持時間0 hで焼成した焼結体(気孔率: 42.4vol%, 曲げ強度: 7.85MPa)の破断面のSEM写真を図7(B)に、焼成温度950°C, 保持時間4 hで焼成した焼結体(気孔率: 26.0vol%, 曲げ強度: 18.9MPa)の破断面のSEM写真を図7(C)に示す。

一連の写真を見ると、焼結の進行に伴い、気孔率は低下し、角ばっていた粒子が球状に近くなり、前記したネックが成長しているのが確認できる。

図7(A)に示した焼結体は、曲げ強度値が小さく実用的ではないと思われる。他の焼結体は、各々の気孔率、曲げ強度値、細孔分布等の特性値を活かした用途があると思われる。

なお、一連の写真では5 μm以上の孔が幾つか認められるが、前項の細孔分布測定結果においては5 μm以上の孔はほとんど無いことから、これは、破断面の相手側の粒子が抜け落ちた跡と思われる。

4. まとめ

10 μm以下の粉碎火山ガラスを用いて、微細気孔性ガラス多孔質焼結体を開発することを目的として、媒液蒸発法の適用を試みた。

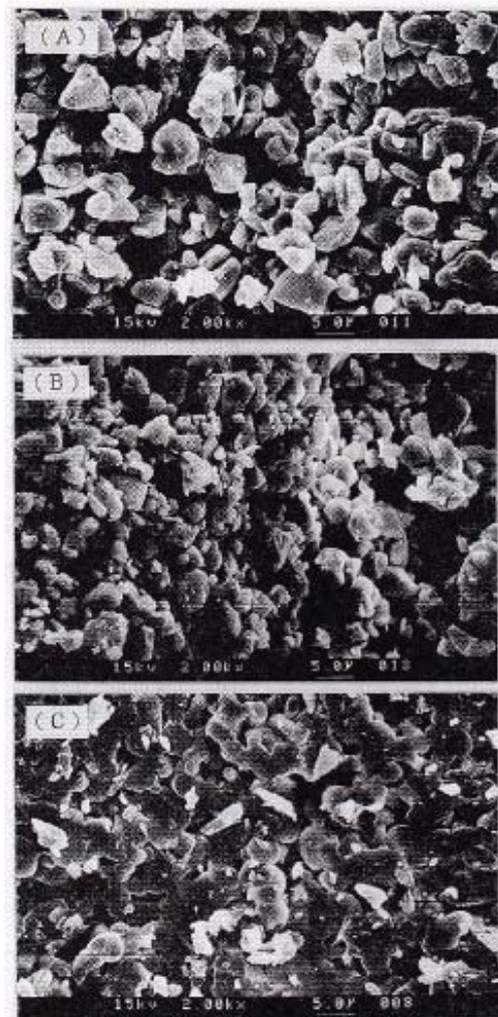


図7 焼結体破断面のSEM写真

気孔率42.4vol%, 曲げ強度7.85MPaの焼結体の細孔分布ピーク位置の細孔径は0.98 μmで、非常に狭い範囲に細孔が分布していたが、焼結が進んだ気孔率26.0vol%, 曲げ強度22.9MPaの焼結体の細孔分布ピーク位置の細孔径は0.78 μmとなり、また、細孔の分布の幅が広がった。

ほぼ同気孔率の焼結体と比較すると、多孔質火山ガラス焼結体の曲げ強度は、ポーラス・ガラスの5割強であった。しかし、製造方法が単純であるため、製造コストが低く、使い捨てタイプの用途には適していると思われる。

参考文献

- 1) 中島忠夫, 清水正高, セラミックス, 21, [5]408-412(1986)
- 2) 作花済夫, セラミックス, 23, [8]702-706 (1988)
- 3) 木村邦夫, 浜野健也, 窯業協会誌, 84, [2]70-75(1976)
- 4) 関八千穂, 小瀬三郎, 児玉皓雄, 門田正胤, 小倉透, 谷本一美, 松原一郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, [8]831-836(1988)
- 5) 同上, 96, [9]920-924(1988)
- 6) 日本セラミックス協会編, 「セラミックス工学ハンドブック」, p.121-123, 技報堂出版(株)(1989)