

(2) (ア) 多孔体セラミックスの開発研究

機械部 吉 浦 洋 之

要 旨

セラミックメッシュの作製方法として金網を任意の形状に成形し、その表面にセラミックスをコーティングし、乾燥、焼成工程の方法と発泡ウレタン樹脂を用いてその表面にセラミックをコーティングし、乾燥・焼成する方法について、昨年その一部を発表した。

今年度は発泡ウレタン樹脂を用いた多孔体セラミックメッシュを作製する方法及び評価方法を中心に検討した。

その結果、発泡ウレタン樹脂の網目によって最終のメッシュが決定される。また発泡ウレタン樹脂の表面に泥漿セラミックスをコーティングする場合、セラミックスの粘性が最も重要であり、1～2層は高い粘性を3層以降は徐々に粘性を下げる。なお気孔率はセラミックスの付着量と粘性をコントロールすることにより決定される。更に焼成温度は発泡ウレタン樹脂がガス化する300℃までは100℃/時間でゆっくり昇温し、昇温後は300℃/時間当たりの昇温速度で加熱し、900℃で一次焼成は完了する。

また、セラミックスの材質によっても異なるが曲げ強度は焼成温度が高く、セラミックスコート厚い程強度が高いことが判明した。

1 緒 言

県内には石灰石、エメリー、オリビンの他多種多様のセラミックスが産出しているが、そのうちでも付加価値の高い製品開発について石灰石では研究を進めているが、エメリー、オリビン等のセラミックスについて研究の取り組みが遅れており、今後の開発研究課題である。

本実験ではセラミックスの微粉体に媒体としてコロイダルシリカを用いて凝集し、所定の平均粒子径を有する造粒体を泥漿状態で準備する。次に連続気孔を有する発泡ウレタン樹脂の表面へ先に準備した泥漿セラミックスを被覆し、乾燥後焼成すると発泡ウレタン樹脂がガス化し、空隙が生じる。この空隙とセラミック自体の多孔性が加味され、連続気孔を生ずるため、ろ過用フィルター、消音材、吸着材等多方面への利用がある。

2 実験方法

(1) 供試材

県内産出のセラミックスはエメリー、オリビン、珪そう土等を用い県外産としてはジルコン、ムライト等を用いた。またバインダーとしてはコロイダルシリカを用い、以下にその主な成分を示す。

ジルコン (ZrO₂: 66.16%、SiO₂: 32.58%、
Al₂O₃: 0.3%、TiO₂: 0.123%)
エメリー (SiO₂: 45.8%、Al₂O₃: 47.9%、

TiO₂: 1.9%)

ムライト (Al₂O₃: 48.6%、Fe₂O₃: 1.7%、

SiO₂: 45.8%、TiO₂: 1.9%)

オリビン (SiO₂: 38.7%、MgO: 45.8%、

Fe₂O₃: 9.2%)

珪そう土 (SiO₂: 56.5%、Al₂O₃: 20.7%、

Fe₂O₃: 7.68%)

コロイダルシリカ (SiO₂: 30% 懸濁水)

(2) 成形方法

多数の内部空隙を有する三次元網状態として、可燃性網状エステル型ポリウレタン発泡体を使用した。この三次元網状態の空隙表面にバインダーとしてコロイダルシリカを添加して粘度を6.25poiseに調整したジルコン、ムライト、オリビン等の各泥漿セラミックスを第一層としてコーティングした。

次いで第2層以降は第1層よりも低い粘度5.0poiseに調整した前記と同様の泥漿セラミックスをコーティングして一定の厚みを確保後、常温から80℃の温度で1～2時間乾燥し、次いで300℃に3時間で昇温後、更に3時間で900℃に昇温する。昇温後は炉冷すると三次元網状態の発泡ウレタン樹脂は焼失し、多孔体のセラミックメッシュが形成される。

(3) サンプルの作成

可燃成網状エステル型ポリウレタン発泡体を20×20×

100mmに切断してセラミックスをコーティング後乾燥、焼成してサンプルに供した。

(4)焼成工程

セラミックコーティングしたウレタン発泡体の焼成では、燃焼ガスの発生により、セラミックスが破損または剝離するため徐々に昇温することが肝要であり、特に水分を完全に蒸発し、乾燥することが重要である。

図1にその焼成工程を示す。

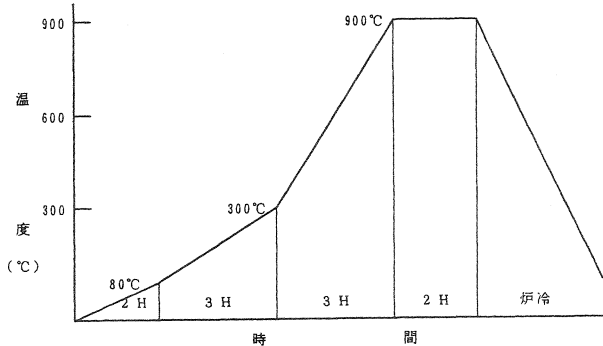


図1 セラミックスの焼成工程

3 実験結果及び考察

(1)粘度の調整及びセラミックスの付着量

図2は、泥漿セラミックスの粘性を測定するために回転粘度計による粘度とザーンカップ5号との比較である。生産現場では簡易的なザーンカップを用いるが測定による個人誤差が多いため回転粘度計を用いて比較した。

その結果、通常ザーンカップでは、12~15秒を目安にして粘性を調整する泥漿セラミックスは6~10の粘度 (poise) から17poise位であることが回転粘度計により判明し、正確に測定する事ができた。

また、粘度の算出式は図示している通りである。

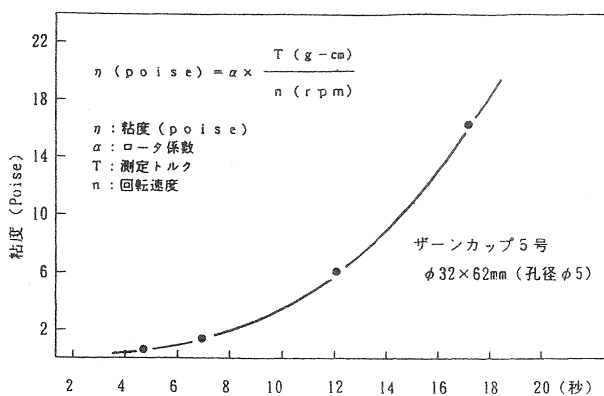


図2 回転粘度計による粘度とザーンカップの関係

図3は回転粘度計による粘度 (poise) とセラミックスの付着量を示す。

本実験に用いたジルコンにバインダーとしてコロイダルシリカを用い、濡れ性を付与するため、界面活性材 (ビクターウェット) を用いた。

また試験片の材質は発泡スチロールの板 (50×50×4 mm) を用い、85℃×2時間の条件で乾燥し、秤量した。

その結果6~12poiseの粘性では0.03g/cm²のセラミックスの付着量であり、粘性を高くした16poiseでは0.038g/cm²の付着量であることが判明した。

目的の厚みを確保する場合は、1回ごとに乾燥して塗り重ねることである。また粘度が22以上は粘性が高すぎて均一の付着は困難であると同時に前回コーティングしたセラミックスとの界面において剝離現象が発生する。この現象は前回にコーティングしたセラミックスが水分を吸収するためであり、ある程度粘性が低く水分の多い泥漿を付着することが重要と思われる。

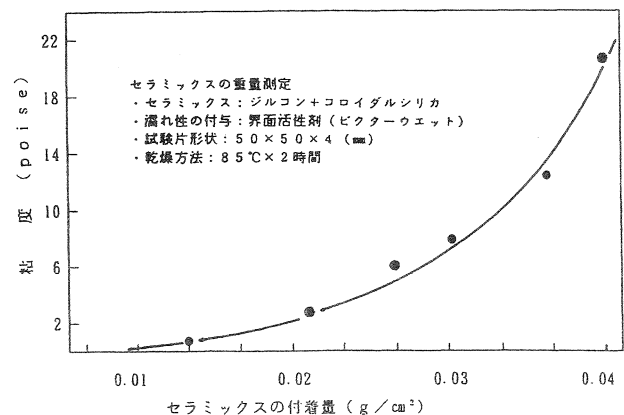


図3 泥漿セラミックスの粘性と付着量の関係

(2)セラミックスの焼成温度と曲げ荷重の関係

図4はジルコンによる曲げ荷重を示したものである。

サンプル作成について1~2回は16.25poiseの粘性でコーティングし、3層以降は0.5poiseの粘性で中心部分まで均一にコーティングしたサンプルを使用した。

尚曲げ試験器はMKS精密力量測定器を使用した。

その結果、セラミックスの付着重量50gで約50N、60gで約120N、70gで200Nとなり、それ以上では急速に荷重が拡大する。このことはセラミックスの付着量が増すほど高い荷重となる。しかし気孔の多いセラミックスであるだけに単位当たりの重量における荷重を求めることはできない。

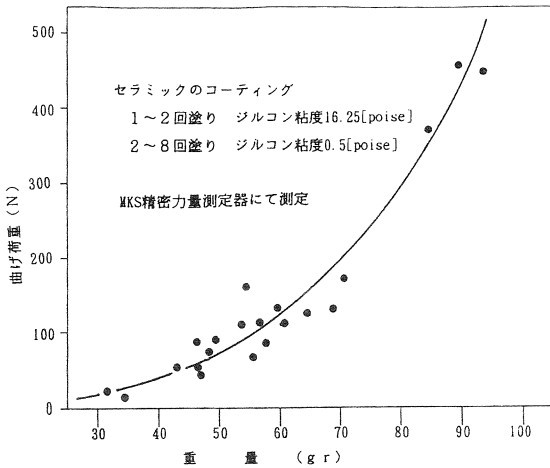


図4 ジルコン800°C焼成による曲げ強度の関係

図5は各種セラミックスのサンプルを焼成したときの減量を示したものである。

サンプル（発泡ウレタン樹脂+泥漿セラミックスを完全に乾燥した状態から900°C焼成したときの減量）の重量は各セラミックスについて異なるが平均50~60gを使用した。その結果、比重の高いジルコンは2.8%の1g・lossであるが、オリビン、エメリーについては4~4.5となり、ジルコンに比較して高い値となった。更にゼオライトは5.5%の1g・lossとなった。従ってサンプルを作成する場合均熱源量を考慮に入れて作成する必要がある。

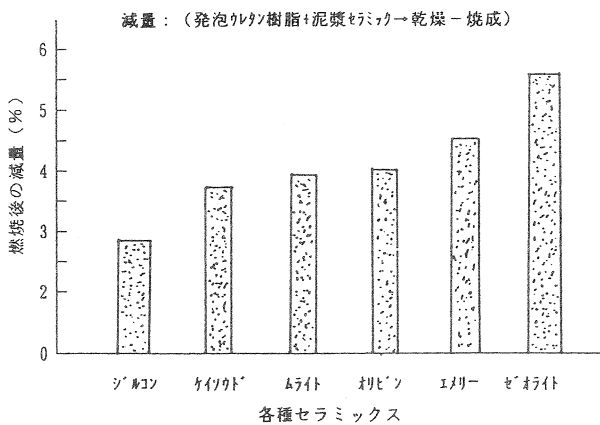


図5 各種セラミックスの焼成減量

図6は6種類のセラミックスを用い800°C以上1500°Cまでの焼成温度に対する曲げ強度を示したものである。

この中でケイソド1はアルカリ処理を施して焼成したものの、ケイソド2は無処理で焼成したものである。いずれも1300°C位まではほとんど変化なし、それ以上に焼成すると200N程度に上昇する。ゼオライトについて

は1200°C以上は溶融したため途中で実験を中止した。このゼオライトは人工的に合成した試料であるため、天然産より若干弱いものと思われる。ジルコンは800°Cで150Nが、1500°Cでは330Nとなり、比較的均一に上昇している。最も高い値を示したのがムライトである。若干のバラツキはあるものの1300°Cでは400Nの最大値を示し、それ以上の温度では下る傾向にあり、1500°Cではジルコンと同じ330Nとなった。この原因として、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等の含有量がジルコンより多く、融点下がったために一部溶融状態になったものと思われる。

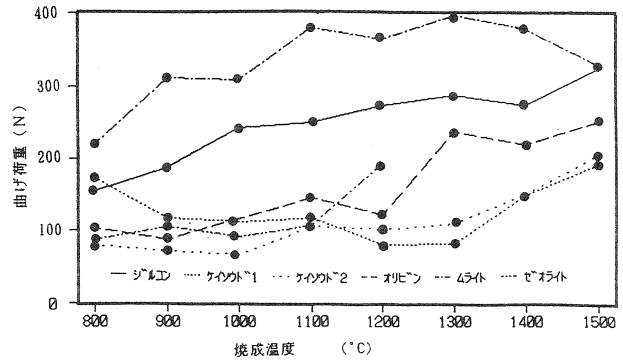


図6 各種セラミックスの焼成温度による曲げ強度の関係

(3)セラミックスの重量に対する気孔率の関係

図7はセラミックス（ジルコンを用いた）の重量に対する気孔率を示したものである。

気孔率の測定にはメスシリンダーを用い一定量水を入れ、その中にサンプルを投入し、一定時間吸収後水の増加量から求めたものである。算出式については図中に示す。

この結果、30gと付着量の少ないセラミックスは気孔率80%であった。50gでは65%、70gでは55%、90gでは45%となり、セラミックスの重量が増すほどほぼ直線的に気孔率は低下傾向にある。

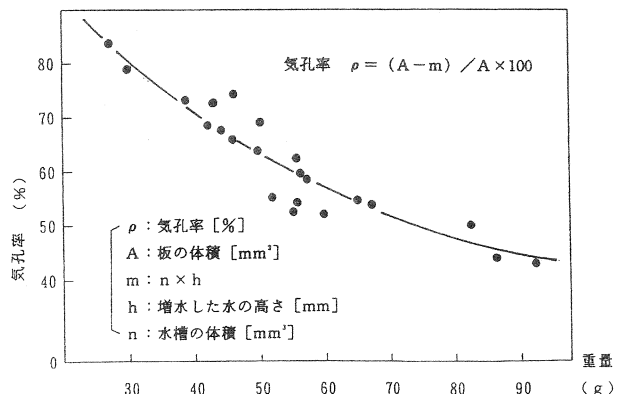


図7 セラミックス重量と気孔率の関係

<p>写真1-3 セラミックスの未焼結 ×1000</p>	<p>写真2-3 セラミックスの焼結 ×1000</p>
<p>写真1-2 発泡ウレタンの焼失部分 ×200</p>	<p>写真2-2 発泡ウレタンの焼失部分 ×200</p>
<p>写真1-1 セラミックスの気孔部分 ×15</p>	<p>写真2-1 セラミックスの気孔部分 ×15</p>

(1) 800°C焼成

(2) 1600°C焼成

写真1 セラミックメッシュ気孔の状況

(4)セラミックメッシュの電子顕微鏡観察

写真1は気孔率60%、ジルコン重量55~60gの標準試料としたものであり、800℃と1600℃焼成時の2通りについて顕微鏡観察を行った。

写真1-1はサンプル(20×20×100mm)の端から10mm部分を切断し、その断面を15倍に拡大したSEM像である。中央より左側の黒い穴は左右に貫通しており、右側の穴は封孔しているが左側の穴とは貫通している。また左側の穴を取り囲む外側の三角状になった先の尖った孔の状態が観察される。この三角状の硬派発泡ウレタンがガス化して空洞部分が生じたためである。(気孔面が2~3mm×立体形)

しかし写真2-1では発泡ウレタンの空洞部分は僅かに残っているのみである。この現象は1600℃焼成によってセラミック粒子は焼結し、収縮したためと思われる。

このことは図6からも裏付けられるように焼成温度が高いほどセラミック粒子は焼結し密となって、曲げ強度も高くなるためである。

写真1-2は発泡ウレタンが焼失した部分を200倍に拡大した像である。

写真2-2も1-2と同様に発泡ウレタンの焼失した近傍であるが1-2に比較してセラミック粒子は焼結しているがその他の部分は小さな空隙が観察される。

写真1-3は、1-2の近傍を1000倍に拡大した像である。セラミック粒子は未焼結状態であるのが観察され、800℃焼成による曲げ強度が1600℃よりも低いことが裏付けられる。

写真2-3は、2-2と同様の箇所について1000倍に拡大した像である。セラミック粒子は、完全に焼結し、粒子間には空隙はみられなく、密着しているが、ガス孔は大きく観察させる。

4 まとめ

(1)セラミックの焼成について

発泡ウレタン樹脂の焼失によるガスの発生でセラミックが膨張し、破損するため、ゆっくりと昇温することが重要であり、600℃までは特に注意を要する。

(2)セラミックの粘度について

回転粘度計を用いてセラミックの粘度を測定した結果、1~2層は6~12poiseの粘度でセラミックの付着量は一回当たり0.03g/cm²が適当である。なお3層

以上は濃度をりすくることが重要である。

(3)セラミックの焼成温度と曲げ荷重について

セラミックの重量が増すほど曲げ荷重は高く、焼成温度が最も高い程曲げ荷重は高くなる。材質的にはムライトが最も高く、ジルコンがそれに次ぐが1500℃焼成では同一値となった。

(4)セラミックの気孔率について

サンプルの重量が50gのとき65%の気孔率、90gでは45%の気孔率となり、セラミックの付着量が増すほど直線的に気孔率は低下傾向にある。

(5)電子顕微鏡観察

気孔率60%で、ジルコンの重量50~60gを標準とした800℃と1600℃焼成のSEM像観察では、発泡ウレタン樹脂の焼失した空洞が800℃では、はっきりした発泡ウレタン樹脂の形となっているが、1600℃では焼結により部分的に形が残っている。更に1000倍に拡大した写真では、800℃では未焼結なのに対し、1600℃では完全に焼結し、粒子間の空隙が認められなかった。

5 おわりに

多孔体セラミックメッシュの作成方法として、三次元網状の可焼成網状エステル型のポリウレタン発泡体を用いてセラミックメッシュを作成したが粘性の標準化、焼成、気孔率等一定の評価が得られたため、産業界への移転を図り、成果を得たが更に推進していきたい。

なお、本研究に使用した走査型電子顕微鏡は日本自転車振興会から、競輪収益の一部である機械工業振興資金の補助を受けて設置したものである。

参考文献

①吉浦洋之：大分県工業試験場平成4年度研究報告

(1993)