

(3) 機能性セラミックス複合材の性能評価技術の研究

化学部 平松 勝登 佐藤 壱 二宮 信治
機械部 後藤 幸臣 大塚 裕俊 水江 宏

要旨

前項の「複合化技術の開発研究」で試作した低温排熱回収用の金属チューブにセラミックスをコーティングして、耐酸性を高めたセラミックスコーティングチューブとウレタンフォームとセラミックスを用いて作成したポーラスなセラミックメッシュについての性能評価を行った。セラミックスコーティングチューブはボイラーの排熱回収を目標としているので、金属とセラミックスの密着性、耐蝕性、熱交換性を評価した。

セラミックメッシュについては、ポーラスな特徴を活かして排水処理材としての微生物付着性と遮音材としての消音性能を評価した。その結果、いくつかの興味ある結果が得られた。

1 緒言

ボイラー等の排ガスから300℃程度の低温排熱を回収する際に、重油中のイオウが燃焼してSO_xとなり、腐食性の強い雰囲気となって金属を侵す。

そのため、実用的な低温排熱回収用チューブの開発が切望されている。本研究では、鉄やステンレスのチューブに水ガラスやシリカをコーティングして耐蝕性を強化したセラミックスコーティングチューブの密着性、耐蝕性、熱交換性について評価した。

また、セラミックの泥のようにウレタンフォームをディッピングして焼成して作るセラミックメッシュは任意形状に作る事が出来るし、気孔の大きさも自由にできる。使用するセラミックを選べば表面をポーラスにすることも可能である。

このセラミックメッシュのポーラスな特徴を活かして、排水処理用の微生物付着材及び遮音、吸音を目的とした消音材としての評価を行った。

2 実験方法

2.1 試験片の作成方法

2.1.1 水ガラスコーティングチューブ

直径10mm、厚さ1mmのステンレスチューブの表面をサンドブラストで荒らし、チューブの両端をふさいだ後、粘度を調整した水ガラスにディッピングして乾燥し、830~900℃で焼成して、水ガラスコーティングチューブを作成した。

耐酸性を付与するために、上記のチューブ作成工程の中で水ガラスをコーティングして乾燥したあと、その上

にシリカ、アルミナ混合物をコーティングしてシリカ・アルミナコーティングチューブを作成した。これらは、前項「複合化技術の開発研究」で試作したもので、諸条件は前項に記載している。

これらのセラミックスコーティングチューブを用いて金属とセラミックの密着性及び熱伝導性を評価した。

耐蝕性についてはセラミックコーティングチューブでの試験が困難だったので、次の試験片で評価した。

直径1mmのステンレス線をU字型に曲げ、表面をブラストしたものにセラミックスをコーティングした。セラミックスコーティングの方法は上記の方法と同じようにした。

2.1.2 シリカコーティングチューブ

セラミックスコーティングチューブを高温で使用しても剥離しないようにするには、金属とセラミックの熱膨張係数を合わせればよい。

金属とセラミックの熱膨張係数を可能な限り近づけるために、白熱電球の口金の融着に用いる封着ガラスの組成を参考にして、次の様な混合物を作成した。

金属酸化物混合比（熱膨張係数：約 140×10^{-7} ）

B₂O₃ 28.9mol%

PbO 66.3mol%

Na₂O 4.8mol%

この混合物を熱分析した結果、500℃付近で溶融し、600℃で重量変化及び熱収支が無くなり安定したので、混合物の溶融条件を600℃ 2時間とした。

溶融物を粉碎後、ニトロセルロース1.2%酢酸イソアミル溶液と混合してスラリーにした。

このスラリーに、鉄、ステンレス、銅の試験片をディッピングし、110℃で乾燥して図1の条件で焼成した。

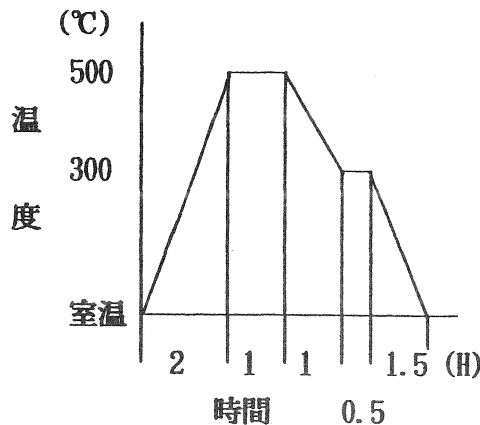


図1 焼成時間

更に耐酸性を高めるために、次のシリカコーティング処理を行った。

テトラエトキシランをエチルアルコール中で加水分解し、金属アルコキッドを作成した後、試験片にコーティングする。その後加熱して縮合シリカ (SiO₂) とした。熱分析の結果では、200℃以上であれば、重量変化や熱収支が無く安定するが、有機物の残留を避けるために400℃で2時間焼成した。

2.1.3 微生物付着物セラミックメッシュ試験片の作成

ジルコン、けいそう土各々のスラリーに50×25×10mmのウレタンフォームをディッピングして、乾燥したのち、焼成して、試験片を作成した。

2.1.4 消音性能試験用セラミックメッシュ試験片の作成

ジルコン、けいそう土、人口ゼオライト、ムライト、オリビン各々のスラリーに300×300×20mmのウレタンフォームをディッピングして、乾燥したのち、焼成して、試験片を作成した。

2.2 評価方法

2.2.1 セラミックスコーティングチューブの密着性

2.1.1及び2.1.2で作成したセラミックスコーティングチューブについて、金属とセラミックの密着性を調べるために、バランスを十分に調整したダイヤモンドカッターで輪切り状に切断した後、樹脂に埋め込み研磨して、鏡面状に仕上げた。

断面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察して、密着性を調べ、各々の素材の結合状態を観るために元素分析を行った。

2.2.2 耐蝕性

ボイラーの煙道ガス中での腐食メカニズムは複雑だが、本実験では硫酸溶液に浸漬して腐食による減量を調べた。硫酸溶液の濃度、温度および時間は次のとおりである。

20% H₂SO₄ 50℃ 2 H & 6 H

60% H₂SO₄ 80℃ 2 H & 6 H

比較対象には水を用いた。

浸漬中に浸漬液へ溶けだしたNa、Fe、Cr、Ni元素を原子吸光光度計で測定した。

2.2.3 シリカコーティングチューブの熱衝撃試験

熱分析装置 (TMA) の電気炉を用い、炉内に空気を50ml/分、窒素を10ml/分流し、温度を20~350℃に設定して昇温、降温を5回繰り返して、熱膨張や収縮を強制的に行った後、シリカコーティングチューブの密着性を走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて像観察と元素分析を行って調べた。

なお、降温時は液体窒素を使用し、温度変化が直線的になるようにした。

2.2.4 水ガラスコーティングチューブの熱伝導特性

図2に示す簡易な装置を用いて、水ガラスコーティングチューブの熱交換性能を測定した。ステンレスチューブは内径8.0mm、外径10.0mmのものを使用し、セラミックスコーティングチューブは内径8.0mm、外径10.6mmのものを用いた。

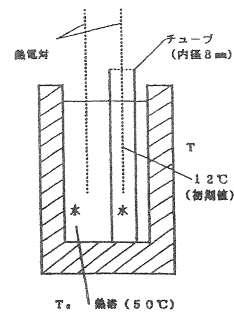


図2 熱伝導率実験装置

2.2.5 水ガラスコーティングチューブの熱交換シミュレーション

水ガラスコーティングチューブについて有限体積法 (CVFDM) による熱流体解析用ソルバを用いてシミュレーションを行った。

2.2.6 セラミックメッシュの微生物付着性

図3に示す容量3ℓのばっ気槽にセラミックメッシュ (50×25×10mm) を20個並べて、表1の組成の有機性人口排水を循環させて、セラミックメッシュへの菌体の

付着量および水の浄化状態を調べた。

(NH ₄) ₂ SO ₄	21.7
KH ₂ PO ₄	6.6
NaHCO ₃	37.5
MgSO ₄ ・7H ₂ O	56.3
CaCl ₂ ・2H ₂ O	37.5
C ₆ H ₂ O ₆	200
Polypepton	40
BOD	150 ppm
TOC	105 ppm

表1 人口排水組成(mg/l)

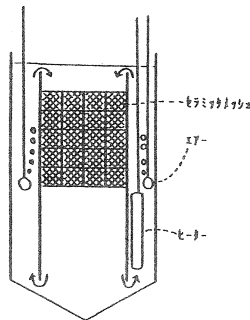


図3 ばっき装置

セラミックメッシュの素材はジルコン及びけいそ土の2種類とし、循環水の温度は25℃とした。

付着菌体量は所定時間毎にセラミックメッシュを取り出し、2.5m/分の流水で2分間洗浄した後、乾燥、粉碎して、炭素分析装置によりセラミックメッシュ1個当たりの炭素量を測定した。

循環水中の有機物濃度は所定時間毎にばっ気槽内の人口排水を5mlずつ採水し、濾過した後、有機炭素分析装置(TOC計)により、有機性炭素量を測定した。

2.2.7 消音性能

無響室内でホワイトノイズを用い、図4に示す方法でセラミックメッシュ板(300×300×20mm)による音響減衰特性を測定した。騒音計のマイクロフォンとセラミックメッシュ板の距離を200mmに設定し、雑音信号発生器のスピーカーのエッジとセラミックメッシュ板の距離を55mmとした。

また、音の回り込みを防ぐためセラミックメッシュ板の上に300mm角の開口部を設けた厚さ12mmの木製板(920mm角)を被せた。基準音圧レベルをAPで100dBになるように設定したホワイトノイズを発生させ、各セラミックメッシュ板を透過した場合の音圧レベルを1/3オクターブ分析で比較検討した。

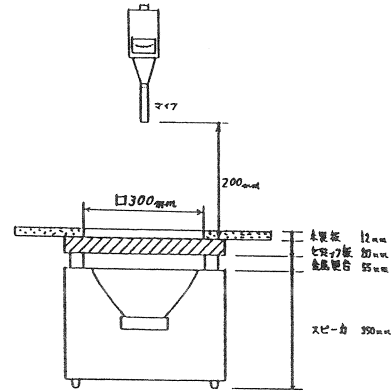


図4 セラミック板の音響減衰測定方法

3 結果と考察

3.1 セラミックコーティングチューブの密着性

2.1.1で作成した水ガラスコーティングチューブおよびその上にシリカ・アルミナをコーティングしたシリカ・アルミナコーティングチューブの断面を査定電子顕微鏡を用いて1,000~1,500倍で観察したが、いずれも良く密着していた。

セラミック層の厚さは水ガラスコーティングチューブでは水ガラス層が10μあり、シリカ・アルミナコーティングチューブでは水ガラス層が30~40μ、シリカ・アルミナ層が70~80μであった。熱交換性能を考えれば、セラミック層は薄い方がよく、セラミックスラリーの粘度等を調整することである程度は可能である。

3.2 セラミックチューブの耐蝕性

水ガラスをコーティングしたステンレス線を硫酸溶液に浸漬した後、水洗乾燥して秤量した。

その結果を表2に6時間浸漬後の溶液中の溶存元素を表3に示す。シリカ・アルミナをコーティングしたステンレス線を硫酸溶液に浸漬した時の腐食による減量を表4に示す。

水ガラスをコーティングしたものは濃硫酸には強いが熱水に侵される。これを改良するために行ったシリカ・アルミナをコーティングしたものの耐蝕性はかなり良くなっている。

浸漬液	水(50℃)		水(80℃)		20%H ₂ SO ₄ (50℃)		60%H ₂ SO ₄ (80℃)	
	2H	6H	2H	6H	2H	6H	2H	6H
水ガラス	15	36	68	76	11	132	4	11
コイタレンリカ	5	28	86	94	9	93	2	1
ほうろう	-	-	-	-	4	9	-	-

表2 水ガラスコーティングチューブ浸漬後の減量

	Na	Fe	Cr	Ni
水(50℃)	250	ND	ND	ND
水(80℃)	610	ND	ND	ND
20% H_2SO_4 (50℃)	330	1,600	400	230
60% H_2SO_4 (80℃)	140	ND	ND	ND

表3 水ガラスコーティングチューブ浸漬中の溶出元素 (mg/ℓ)

	浸漬液	浸漬時間			
		3H	5H	8H	12H
コーティングチューブ	水(50℃)	3	11	19	20
	20% H_2SO_4 (50℃)	1	14	18	26
ステンレスチューブ	20% H_2SO_4 (50℃)	300	550	測定不能	

表4 シリカ・アルミナコーティングチューブ浸漬後の減量 (mg)

また、封着ガラスを下地にしてシリカをコーティングしたシリカコーティングチューブについては50℃の20% H_2SO_4 液に6時間浸漬して耐蝕性を調べた。

浸漬後の表面及び断面を走査電子顕微鏡を用いてSEM像観察及び元素分析を行った結果、ステンレスと鉄をベースにしたものは密着性が良かったが、銅ベースのものは大きなクラックを生じた。

クラック部分を分析したところ、ガラスのNa、Siは検出したが、銅(Cu)は検出されなかった。この事は封着ガラスと銅の密着性が良いことを示している。

3.3 セラミックチューブの熱伝導度特性

3.3.1 チューブ単体の熱交換性能試験

ガラスコーティングチューブを熱交換器へ応用するために、図2の実験装置を用いて未処理のステンレスチューブの熱交換性能を比較した。この場合の熱透過率は材質の熱伝導率及び異相間(水とチューブ材料の間)での熱伝達係数によって決定されるが、自然対流等の試験条件がほぼ等しいとみなせることから熱伝達係数は等しいと仮定でき、この相対評価による結果を常温以外での熱交換性能を見積もる目安とすることができる。実験結果を図5に示す。これにより熱透過率Kを求める。

$$dQ = K \cdot A (T_o - T) dt \dots\dots\dots (A)$$

K: 熱透過率 (kcal/m²・sec・K)

A: チューブの表面積 (m²)

T_o-T: 熱浴水とチューブ内水の温度差 (K)

水1mlが占めるチューブの単位の長さを求めると

$$\text{単位長さ} = 1 / (0.4 \times 0.4 \times \pi = 2.0\text{cm})$$

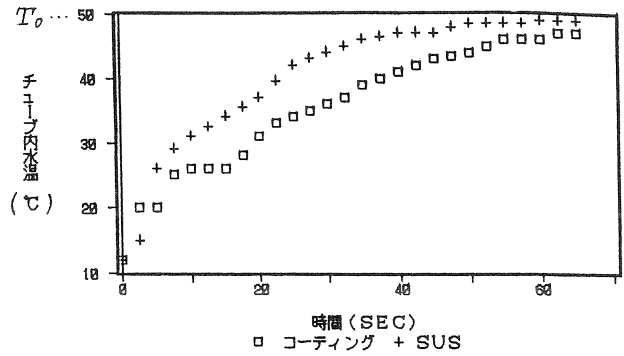


図5 チューブ単体の熱交換性能

よってチューブ単位長さ当たり移動する熱量は初期温度差に等しくなり

$$\Sigma = 323 - 285 = 38 \text{ (cal)} \dots\dots\dots (B)$$

(B)と実験結果のグラフから(A)を積分すれば熱透過率Kが求まる。また、これにチューブの肉厚X_oをかけると、仮の熱伝導率λ_pが計算できる。

$$K = \Sigma Q / (A \cdot \Sigma (T_o - T) dt)$$

$$\lambda_p = X_o \cdot K$$

結果を表5に示す。これによれば、コーティングチューブの熱透過率Kはステンレスチューブに比して40%程度減となる。しかし、これはステンレス母材へのコーティング実施による肉厚の増大の影響によると考えられる。なぜなら、肉厚の影響を差し引いた仮の熱伝導率λ_pの比較では高々20%程度の現象となっているからである。コーティング層の薄膜化や薄肉母材等の今後の進展によって、十分な熱交換性能の維持が期待できる。

	ステンレスチューブ	水ガラスコーティングチューブ	相対比
仮の熱伝導率 μ _p (kcal/m ² ・sec・k)	1.45×10 ⁻⁴	1.18×10 ⁻⁴	81.4%
熱透過率 K (kcal/m ² ・sec・k)	1.45×10 ⁻¹	9.11×10 ⁻²	62.2%

表5 熱伝導率

3.3.2 セラミックチューブの熱交換シュミレーション

前節ではセラミックスコーティングチューブ単体の熱交換性能を実験によって把握する事を試みたが現実的には複数のチューブを配列した形状の熱交換器が一般的であり、チューブの配列や間隔などの設計要因によって、その熱交換器全体の性能も変化する。

そこで今回試作されたコージェネシステム用の熱交換器について、その性能評価をコンピュータシュミレーション

ンによって行うことを試みた。そして最適な熱交換器の設計を経験や熟練によらずに行えるようなアプローチの可能性を探るとともに、セラミックコーティングチューブ等の従来のものとは異なる特性を持つ要素を評価するための一助とした。

以下に有限体積法 (CVFDM) による熱流体解析用ソルバを用いてシミュレーションを行った結果を示す。

境界条件等は次のとおりである。

メッシュ：100×25

入口圧力：P=1×10⁵ (Pa)

入口温度：T₀=453 (K)

入口速度：V₀=1.0 (m/s)

粘性係数：μ=2.49×10⁻⁵ (kg/ms) 一定とする

定圧比熱：C_p=1005 (j/kgK) 一定とする

熱伝導率：λf=0.0358 (W/mK) 一定とする

熱交換境界での熱抵抗を図6に、領域の設定と境界条件を図7に示す。

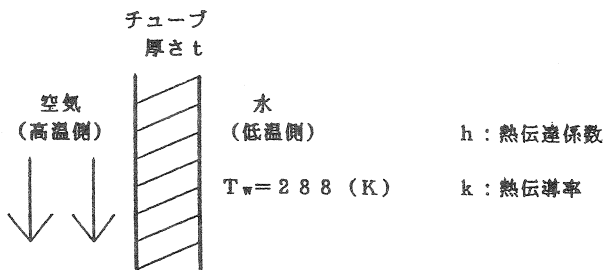


図6 熱交換境界での熱抵抗

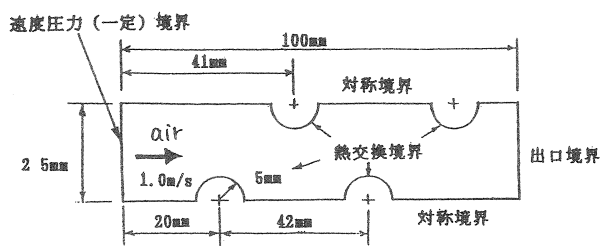


図7 領域の設定と境界条件

以上の結果によって、熱交換器内部流の定性的把握が可能となる。得られた結果より、熱交換器の熱回収について検討した。なお、チューブ配列は千鳥格子4列がモデルとなっているが、第4列目のチューブは下流領域の影響を排除するためのダミーである。

モデリングでの入力値と得られた結果より

熱交換境界での平均熱交換伝達係数：ha=60 (w/m²k)

チューブ表面積：A=π×0.01×0.3 (m²)

チューブ本数：N=28×4=112

単位時間、単位温度差当たりの通過熱量Q₀は

$$Q_0 = A \cdot N \cdot ha$$

となるが、これは実測値よりもかなり小さくなるため今後次のような課題を検討・改良する必要がある。

- ・メッシュの細密化によるモデル精度の向上
- ・物理量μ、λの温度Tによる関数化
- ・チューブ表面の効果 (凹凸等) による熱伝達特性の向上の評価
- ・チューブ群列通過時の空気の乱流への移行によるチューブ表面各部での熱伝達特性の向上の評価

3.3.3 セラミックメッシュの微生物付着性

ジルコン及びけいそう土を素材として作成したセラミックメッシュを用いて、表1の人口排水を循環させて菌体付着量及び循環水の浄化性能を検討した。

実験結果を図8、図9に示す。実験開始から24時間の間に、付着炭素 (菌体) 量は急速に増加し、TOCは急激に減少している。その後は菌体量はほぼ一定となっているが、循環水のTOCは10ppm付近まで穏やかに減少を続けている。材質による差は殆ど無いが、セラミックメッシュを入れた場合と入れずにばっ気した場合は明らかに差が出ており、セラミックメッシュは水質浄化に有効である。特に、清澄度を高めるのに有効である。

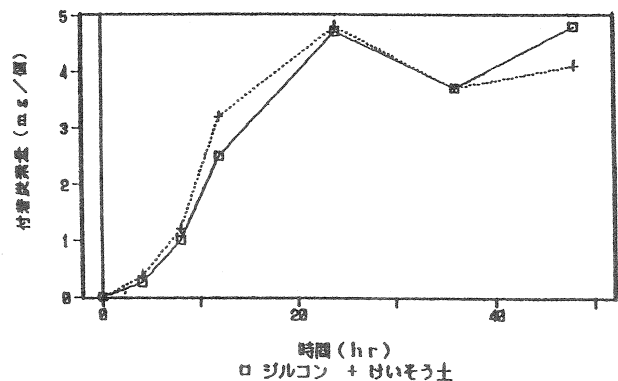


図8 付着炭素量の経時変化

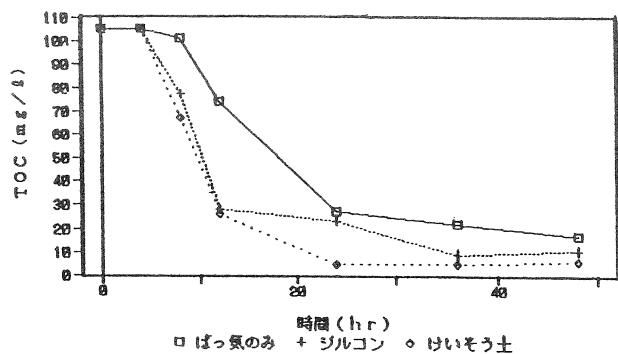


図9 人口排水中のTOCの経時変化

3.3.4 セラミックメッシュ板の消音性能

図10～図15にセラミックメッシュ板の無い場合の音圧レベルを基準にして、それぞれのセラミック板を透過した音の音圧レベルを示す。また、表は各々の主な中心周波数における音圧レベルの減衰量である。また、図15はセラミックメッシュを水に浸した後、水滴を切った状態での減衰量を示す。実験結果を下記に列記する。

- (1)各材料ともにセラミックのコーティングを重ね、気孔率を低くして、重量を増すとそれに比例して減衰効果が高くなる。
- (2)各材料の各周波数域における減衰量のパターンは似通っているが、その減衰量は材料により差がみられ、けいそう土とオリビンが他に比べて良好な減衰量を示した。
- (3)各材料ともに約500Hz及び2～3KHz付近において減

衰量が少なくなる特性を示した。

- (4)400Hz以下の低周波数域においても5～10dBの減衰がみられる。
- (5)水分を含むと乾燥したものより3～8dB（周波数により異なる）の減衰量の増加がみられた。このことは、雨天の屋外において防音効果が増すことを示している。
- (6)減衰量を高めようとするとき気孔率が低くなり単位重量が増すために、その利用目的により通気性と減衰量を勘案する必要がある。

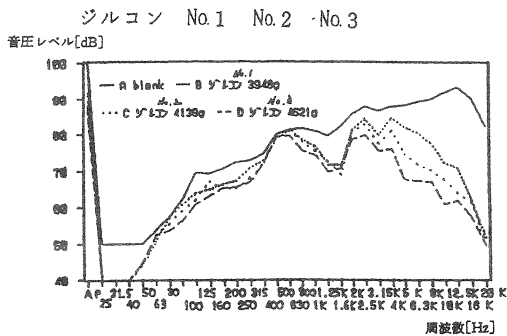


図10 ジルコン板の音響減衰特性

表 ジルコン音響減衰量

	No.1	No.2	No.3		No.1	No.2	No.3
50Hz	6.2	6.0	5.1	1.25KHz	8.0	7.0	9.9
125Hz	5.6	7.4	8.8	2KHz	4.6	5.1	7.2
250Hz	4.9	7.1	6.7	3.15KHz	6.9	9.2	1.4
500Hz	1.6	1.5	0.8	6.3KHz	8.7	17.7	22.1
800Hz	3.0	4.7	6.1	12.5KHz	22.7	29.6	31.7

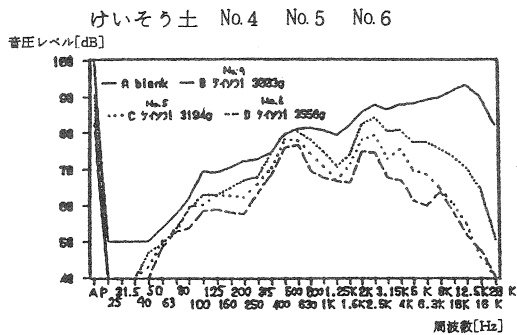


図11 けいそう土板の音響減衰特性

表 けいそう土音響減衰量

	No.4	No.5	No.6		No.4	No.5	No.6
50Hz	3.1	0.8	10.0	1.25KHz	8.9	12.8	12.9
125Hz	6.4	9.1	10.9	2KHz	3.4	7.7	11.0
250Hz	5.3	9.8	14.6	3.15KHz	6.0	13.8	19.0
500Hz	10.5	1.6	3.9	6.3KHz	11.7	20.7	29.3
800Hz	3.4	7.2	11.9	12.5KHz	23.2	38.9	41.7

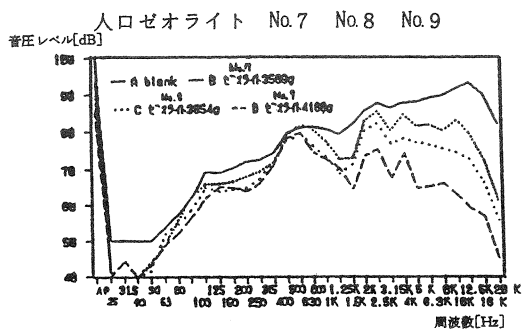


図12 ゼオライト板の音響減衰特性

表 オリビン板に水を浸して測定した音響減衰量

	No.7	No.8	No.9		No.7	No.8	No.9
50Hz	5.9	8.5	6.9	1.25KHz	6.6	10.7	9.1
125Hz	3.5	4.5	7.6	2KHz	2.8	5.1	12.1
250Hz	4.1	7.3	8.3	3.15KHz	6.2	9.7	19.0
500Hz	0.8	2.1	1.6	6.3KHz	7.3	12.5	24.1
800Hz	0.8	5.1	6.8	12.5KHz	13.8	20.8	34.3

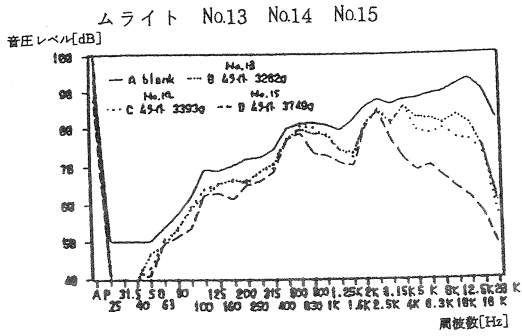


図13 ムライト板の音響減衰特性

表 ムライト音響減衰量

	No.13	No.14	No.15		No.13	No.14	No.15
50Hz	5.1	7.1	8.7	1.25KHz	6.0	4.2	11.2
125Hz	5.0	5.6	8.2	2KHz	2.5	3.4	5.1
250Hz	4.4	5.3	6.8	3.15KHz	4.7	5.8	11.2
500Hz	0.4	0.6	1.5	6.3KHz	7.6	9.0	17.9
800Hz	1.9	2.0	6.4	12.5KHz	11.8	16.4	34.2

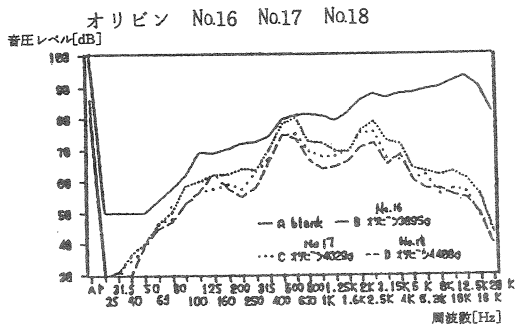


図14 オリビン板の音響減衰特性

表 オリビン音響減衰量

	No.16	No.17	No.18		No.16	No.17	No.18
50Hz	10.0	10.0	9.8	1.25KHz	10.6	13.9	17.3
125Hz	8.8	10.1	1.6	2KHz	7.7	10.6	13.3
250Hz	9.0	11.1	13.8	3.15KHz	13.7	20.4	21.2
500Hz	2.6	3.0	4.0	6.3KHz	25.0	29.0	31.4
800Hz	5.9	10.8	14.1	12.5KHz	35.5	42.0	39.4

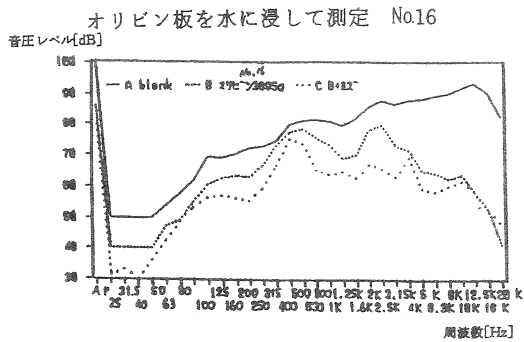


図15 オリビン板を水に浸したものの音響減衰特性

表 オリビン板に水を浸して測定した音響減衰量

	No.16・水		No.16・水
50Hz	13.7	1.25KHz	14.7
125Hz	12.9	2KHz	18.7
250Hz	16.7	3.15KHz	23.6
500Hz	4.8	6.3KHz	31.0
800Hz	16.2	12.5KHz	35.4