

石炭灰を使用した多孔質焼結体の作製とその特性

郡 寿 也*, 鈴 江 俊 二*, 松 浦 妙 子*, 別 枝 達 夫*

Toshinari Kori, Syunji Suzue, Taeko Matsuura, Tatsuo Besshi

抄 録

石炭灰、黒鉛、低融点ワックスを使用して多孔質体の成形・焼結を行った。成形・焼結過程は、Ⅰ：低融点ワックスの吸収脱脂に伴う成形体の塑性変形過程 Ⅱ：ワックス・黒鉛の分解過程 Ⅲ：焼結過程 Ⅳ：ガラス化過程に分類された。多孔質体の気孔率は黒鉛添加量に比例して増加したが、機械的強度は著しく低下した。平均粒子径の異なる黒鉛を使用した場合、多孔質体の細孔分布は変化した。多孔質体の水熱処理を行うと、多孔質体の表面だけでなく細孔内部にゼオライトを合成することが可能であった。

1 はじめに

1997年に石炭火力発電所から排出される石炭灰は540万トンに達した。石炭灰の一部はセメントの原材料や各種構造材料として利用されているが、それ以外の付加価値を持つ材料の開発が期待されている。著者等⁽¹⁾は高温・高圧流体下での石炭灰の反応性について研究を行い、ゼオライト化やメソポアの生成について検討した。石炭灰からの反応生成物は粉末状であるため使用範囲が限定され、成形・焼結を行った材料としての利用が望まれる。

多孔質体はその材料の細孔径や細孔容積によって様々な用途を持ち、触媒・触担持体、保温断熱材、排ガスや廃水処理材等として使用されている。多孔質体は原料粉末を凝集・圧粉、発泡、ゲル化処理等によって成形した後、焼成して最終製品とする。しかし、その成形・焼成過程で細孔の組織構造や機械的強度等が変化し、多孔質体の特性に影響を及ぼすことが知られている。また、焼結体は二次加工が困難であるためペレット状等に加工されているが、複雑形状な多孔質体を得られるならば、新たな機能性の付与が考えられる。

著者等^{(2)・(4)}は低融点ワックスをバインダーとする粉末の成型・加工方法を開発し、複雑形状したアルミナ、アパタイト等の成形・焼結を行ってきた。本研究では石炭灰の有効利用として、低融点ワックスを使用した石炭灰多孔質体を作成し、石炭灰の成形・焼結過程や焼結温度、黒鉛の添加量及び粒子径が

細孔分布（マクロポア）や機械的強度に及ぼす影響について検討を行った。さらに、多孔質体の細孔内部へのゼオライト合成を試み、マクロポア、ミクロポアの混在する材料の開発を行った。

2 実 験

2・1 原 料

原料として四国電力西条発電所から排出された平均粒子径20 μm の石炭灰⁽¹⁾と平均粒子径の異なる3種類の人造黒鉛粉末（25 μm , 50 μm , 100 μm ）を用いた。黒鉛粉末は明瞭な自形を示さず、その粒度分布はブロードであった。成形用バインダーは低融点ワックスを主成分とする複合ワックス⁽²⁾を使用した。

2・2 多孔質体の作製

石炭灰、複合ワックス及び黒鉛をワックスの融点以上で加熱・スラリー化した後、押し出し成形によって試験片（8 mm ϕ ×70 mm）を作製した^{(2)・(4)}。試験片は毛細管現象を利用した繊維吸収体によるワックスの吸収脱脂⁽²⁾と熱分解脱脂、黒鉛の燃焼除去を行った後、焼結によって多孔質体とした。

2・3 評価方法

多孔質体の機械的強度は、Instron4507試験機を用いて3点曲げ試験（ $n=20$ ）で評価した。試験片の表面研磨は行わず、曲げ試験条件はスパン長30 mm、クロスヘッド速度1 mm/minとした。多孔質体の細孔分布測定は、水銀圧入式ポロシメータ（オートポアⅢ9400：マイクロメリテックス）を使用した。水銀の接触角は130°とし、 $5\times 10^{-3}\sim 4\times 10^2\mu\text{m}$

*材料技術課

範囲の細孔直径分布を測定した。多孔質体の乾燥重量と湿潤重量から開放気孔率と閉気孔率を計算した。多孔質体の組織観察には走査型電子顕微鏡（日立FE-4300）を用いた。

3 結果と考察

3・1 石炭灰の焼結過程

低融点ワックスを用いた石炭灰の成形・焼結過程を評価した。スラリー中のワックス濃度は17wt%とし、 320 ± 1 Kで試験片の成形を行った。図1に各温度における成形試料の線収縮率とワックスの脱脂率を示す。ワックス脱脂方法は主成分ワックスの

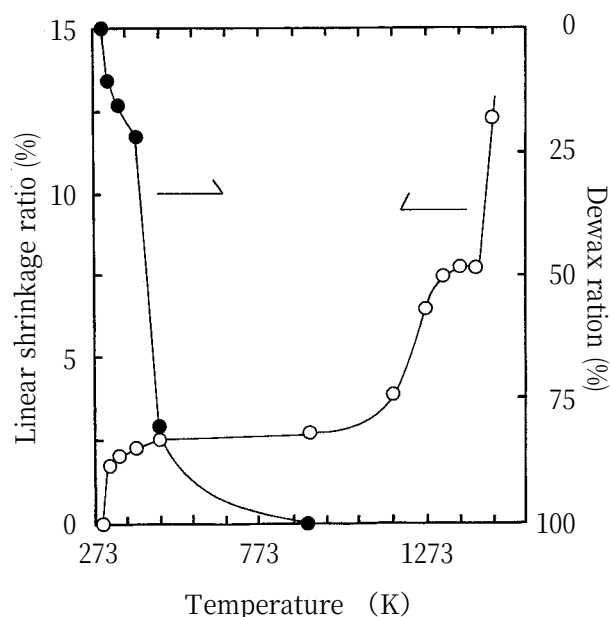


図1 Linear shrinkage and dewax ratio of molding body

○ : linear shrinkage ● : dewax ratio

分解温度（403K）までは吸収脱脂とし、それ以上の温度では熱分解脱脂を行った。323Kでの脱脂率は10%，線収縮率は1.7%であった。熱処理温度の上昇に伴って脱脂率は増加し、403Kでの脱脂率は22%となったが、線収縮率は僅かに増加（2.2%）するだけであった。403K以上では主成分ワックスの熱分解が進み、473Kではワックスの81%が脱脂された。それ以上の高温では高融点ワックスの分解も進行し、923Kではワックスは完全に脱脂された。一方、線収縮率は973Kまで2.5%程度で変化しなかったが、1073Kから急激に増加して1323-1423Kでは7.7%で一定となった。また、1473Kでは線収縮率は12.3%に増加した。黒鉛を添加して多孔質体の成

形・焼結を行った場合、線収縮率と脱脂率は同様の結果を示した。

図2及び図3に焼結体のワイブルプロットと全気孔率を示す。1373K焼結での曲げ強度は約54MPaを示し、1423K焼結では63MPaに増大したが、1473Kでは40MPaに低下した。気孔率は1373Kでは39%，

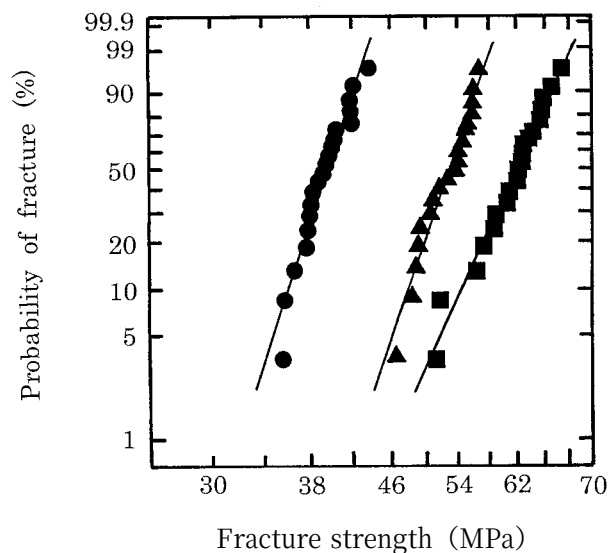


図2 Weibull plot of flexural strength of sintering body

▲ : 1373K ■ : 1423K ● : 1473K

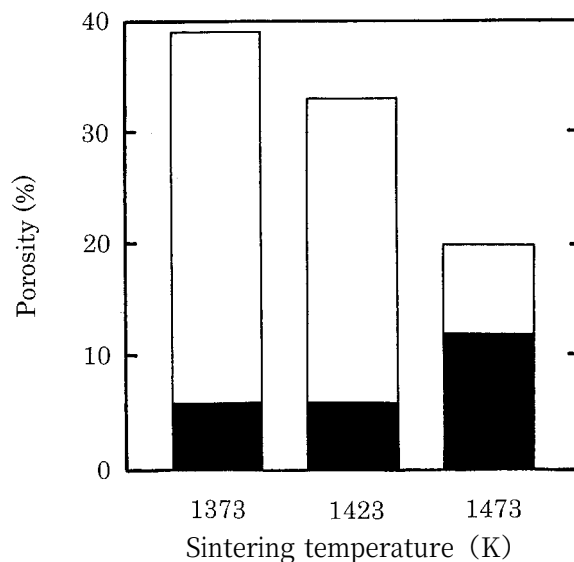


図3 Total Open and closed porosities of sintering body

□ : open pore ■ : closed pore

1423Kでは33%であったが1473Kでは20%に低下した。1373K、1423K処理での閉気孔率はほぼ6%で一定であったが、1473K処理では12%となり、閉気孔は全気孔に対して6割を占めた。

多孔質体の成形・焼結過程は模式的に4段階に分

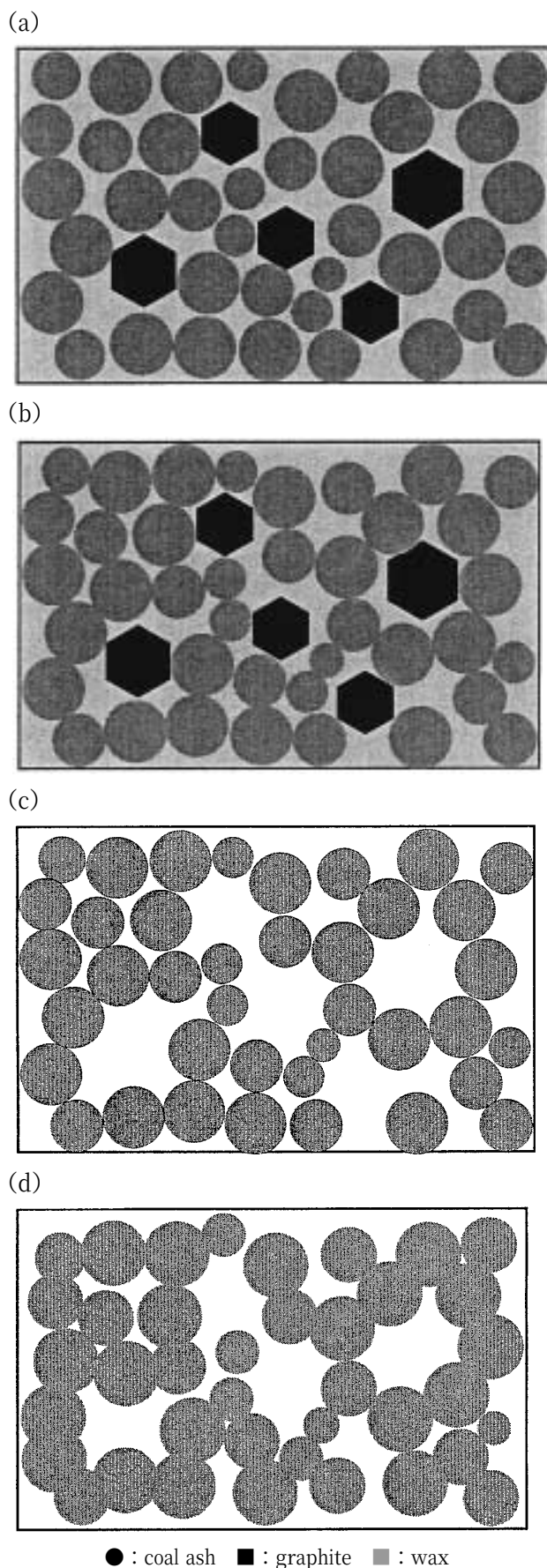


図4 Schema of molding and sintering process

類することが出来た、スラリー状態の試料では、石炭灰及び黒鉛粒子の周りに過剰のワックスが存在し

た（図4-a）. ワックスは融点以上の温度で流動化し、試験片の成形が容易であった. さらに分解温度までの吸収脱脂領域では過剰のワックスは毛細管現象によって繊維体に吸収され、それに伴う線収縮と粒子間の点接触が増加した（図4-b）. ワックス及び黒鉛の分解領域では、粒子間空隙のワックスは分解するが収縮は起こらず、黒鉛が分解した跡には大きな孔が生成した（図4-c）. 873K以上の焼結過程では石炭粒子の焼結に伴う収縮が起こり、同時に熱分解した黒鉛の孔径も小さくなった. 石炭灰の焼結は1373Kから進行し、1473K以上では石炭灰のガラス化（図5）に伴って線収縮率と閉気孔率が増加した.

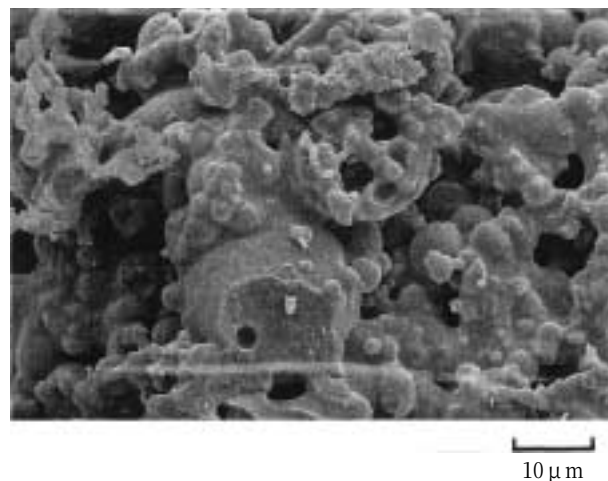


図5 SEM photograph of fracture surface of sintering body at 1473K

材料の機械的強度と気孔率に関する報告⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾は数多くなされており、気孔率の小さな試料ほど機械的強度は大きい. 本研究では1373K-1423Kの焼結温度において気孔率が小さくなると機械的強度が増加した. 1473Kでは気孔率は20%に減少したが、石炭灰のガラス化にともなって強度が著しく低下したと考えられる.

3・2 黒鉛添加量の効果

黒鉛（平均粒径100μm）添加量を変化させ、1423K及び1473Kで2時間の焼結を行った. 多孔質体の気孔率と曲げ強度の結果を図6及び図7に示す. 黒鉛添加量が80vol%の場合、試験片の成形は可能であったが焼結過程で形が崩壊した.

1423K焼結の場合、20vol%添加では50%の気孔率となり、40vol%添加では65%、60vol%添加では75%と増加した. 一方、1473K焼結での気孔率は、

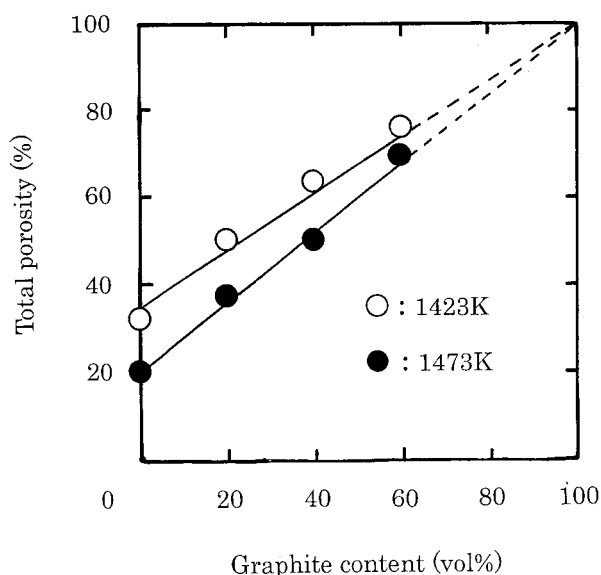


図6 Total porosity of porous material using 100 μ m graphite

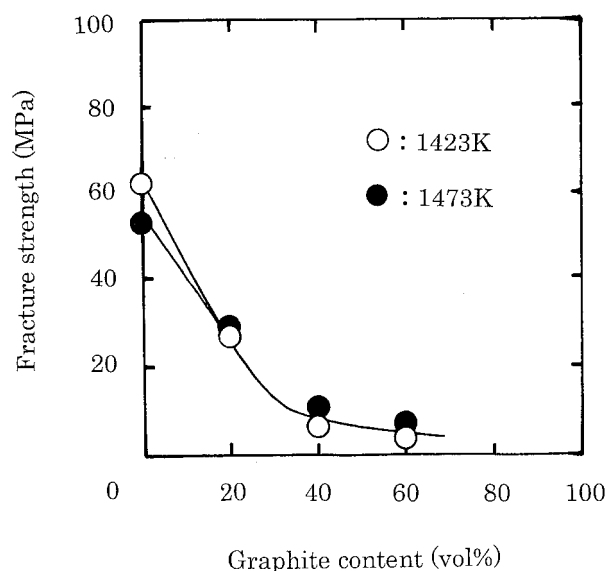


図7 Flexural strength of porous material using 100 μ m graphite

それぞれ37%, 50%, 70%であった。気孔率は黒鉛添加量に比例して増加し、添加量を100vol%に外挿すると気孔率は100%となった。各添加量において1473 K焼結では石炭灰のガラス化が進行し、1423K焼結の気孔率よりも小さな値を示したが、全気孔に対する閉気孔の割合は高かった。

黒鉛無添加の場合、1423K及び1473K焼結体の曲げ強度はそれぞれ63MPa, 40MPaであった。気孔率が増加すると機械的強度は急激に低下し、20vol%添加では約30MPa, 40vol%添加では10MPa, 60vol%添加では6 MPaとなった。しかし、曲げ強度

に対する焼結温度の顕著な差は観察されず、気孔率に依存した。

黒鉛添加量が増加すると、黒鉛を燃焼除去後の石炭灰粒子間の接触点が減少し、多孔質体の機械的強度が低下したと考えられる。

3・3 添加黒鉛の粒子径効果

黒鉛添加量を40vol%とし、異なる平均粒子径の黒鉛を用いて1423K, 2時間の焼結を行った。25 μ mの黒鉛を使用した場合曲げ強度は22MPaであったが、50 μ mでは17MPa, 100 μ mでは6.5MPaと添加黒鉛の粒径が大きくなるにしたがって曲げ強度は低下した。一方、気孔率は添加黒鉛の粒子径による変化は観察されず、25 μ mでは約60%, 100 μ mでは63%であった。

平均粒子径の異なる黒鉛を使用した場合に得られる多孔質体の細孔分布を図8に示す。平均粒子径100 μ mの黒鉛粒子を使用した場合、細孔直径の分布は約30 μ mを中心として10 μ mから50 μ mであった。50 μ mの黒鉛粒子の場合、5 μ mから20 μ mの細孔直径の広がりを示し、その中心値は12 μ mであった。25 μ mの場合、3 μ mから9 μ mの細孔直径を示し、添加黒鉛の平均粒子径が大きいほど多孔質体の細孔直径も大きくなり、黒鉛粒子径を変化させることによって多孔質体の細孔直径の制御が可能であった。

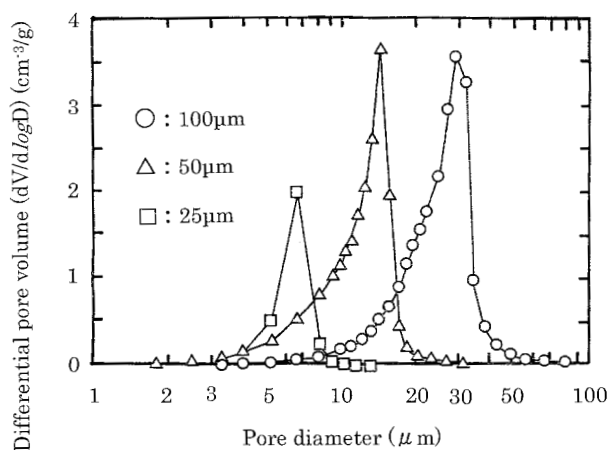


図8 Pore size distribution of porous material using 40vol% graphite

多孔質体の気孔率は黒鉛の粒子径には依存せず、黒鉛粒子径が大きくなると細孔直径も大きくなり、石炭灰粒子同士の接触点が減少するため機械的強度が低下したと考えられる。

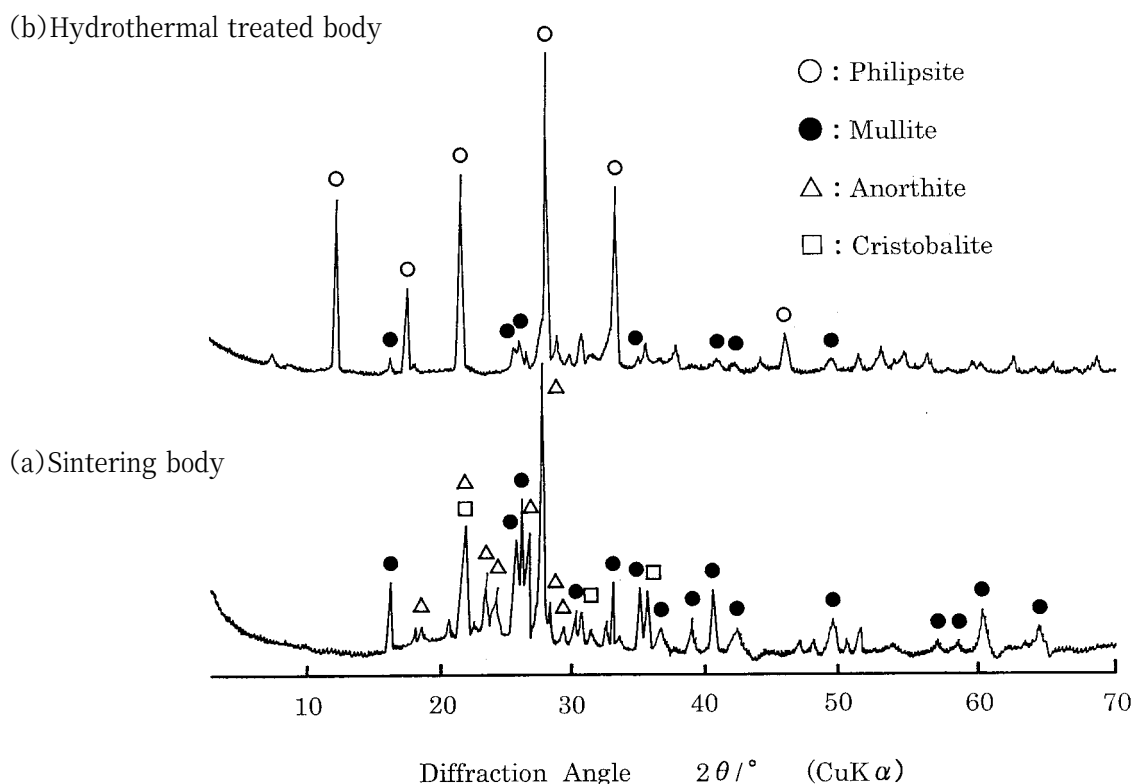


図9 XRD patterns of sintering body at 1423K and hydrothermal treated body

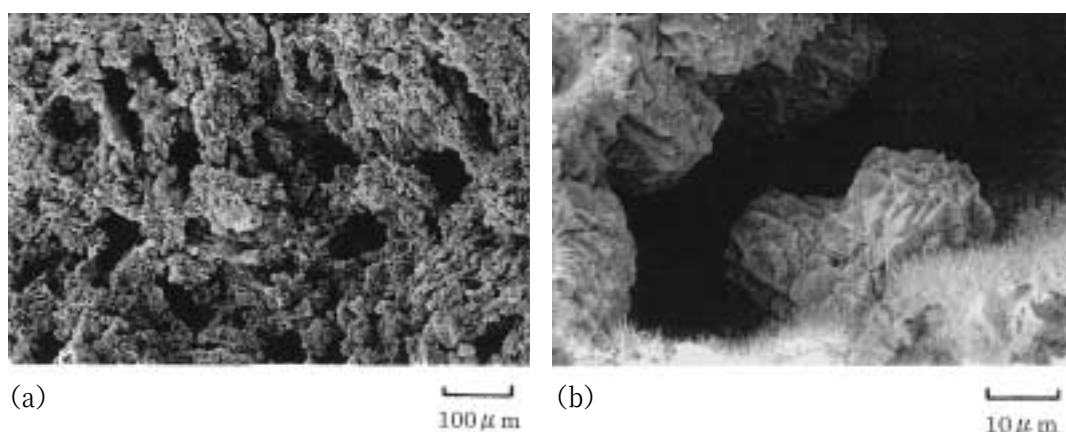


図10 SEM photographs of fracture surface of hydrothermal treated body

3・4 多孔質体のゼオライト化

多孔質体をアルカリ水溶液中で処理して多孔質体の細孔内部へのゼオライト合成を試みた。多孔質体として100 μm の黒鉛粒子を60vol%添加し、1423 K、2時間の焼結を行った試料を用いた。水熱処理条件は423K、15hとし、2kmol/m³のNaOHを使用した。図9に多孔質体と水熱処理後の試料のX線回折パターンを示す。また、図10に破断面のSEM写真を示す。

多孔質体の鋳物組成は、石炭灰のガラス相中に存在するCaの結晶化に伴うCa長石と石英のクリストバライトへの転移及びムライトが観察された。水熱

処理後にはCa長石とクリストバライトのピークは消失し、新たにフィリップサイトの回折パターンとムライトが残存した。また、多孔質体の表面だけでなく破断面には数十 μm の細孔（図10-a）と、細孔内部にフィリップサイトの結晶（図10-b）が確認された。

多孔質体の水熱処理を行った場合、多孔質体の細孔内部にNaOH溶液が浸透し、その場で石炭灰及びCa長石の溶解・析出反応が進行して新たにフィリップサイトが結晶化したと考えられる。

4 まとめ

本研究では低融点ワックスを使用して石炭灰から多孔質体の成形・焼結を行い、以下のことが明らかとなった。

- ・機械的強度の高い焼結体を得るためには、1423Kで焼結する必要があった。それ以上の温度での焼結は、石炭灰のガラス化のため機械的強度が低下した。
- ・多孔質体の気孔率は黒鉛添加量に比例したが、平均粒子径には依存しなかった。また、機械的強度は気孔率が高くなると著しく低下した。
- ・添加黒鉛の粒子径を変化させると多孔質体の細孔分布を制御することが可能であった。しかし、多孔質体の細孔分布が大きい場合、機械的強度は低下した。
- ・多孔質体の水熱処理を行うと、多孔質体の細孔内部にゼオライトを合成することが出来た。

謝 辞

本研究は、中小企業庁「地域活性化連携促進事

業」における「高温・高圧流体を利用した廃棄物の処理と再資源化技術の開発研究」の一環として実施した。

参考文献

- 1) 郡寿也, 鈴江俊二, 別枝達夫, 徳島県立工業技術センター研究報告, 9, 13 (2000)
- 2) T. Sato and T. Besshi, J. Mater. Process. Technol., 73, 226 (1998)
- 3) T. Sato, T. Besshi and M. Matsui, J. Mater. Process. Technol., 79, 125 (1998)
- 4) T. Besshi, T. Sato, M. Matsui and I. Tsutsui, J. Mater. Process. Technol., 100, 47 (2000)
- 5) D. P. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc., 46, 564 (1963)
- 6) K. K. Schiller, Nature, 180, 862 (1957)
- 7) E. Ryshkewitch, J. Am. Ceram. Soc., 36, 65 (1953)
- 8) D. J. Millard, Brit. J. Appl. Phys., 10, 287 (1959)