天然ゼオライトの遠赤外放射特性

正会員 吉村 昇* 非会員 松本 丞二* 非会員 佐々木芳宏* 非会員 田口 春男**

Far Infrared Radiating Properties of Natural Zeolite

Noboru Yoshimura (Member), Jouji Matsumoto, Yoshihiro Sasaki

(Mining College, Akita University)

Haruo Taguchi (Ceramic division, TDK Co. Ltd.)

ABSTRACT

Recently, the heating technology by far infrared radiation has been being interested in various fields such as industry, agriculture, medical engineering and so on. This is mainly because of its excellent heating efficiency.

This paper describes far infrared radiating properties of natural zeolite. The effect of the sintering temperature and kinds of compositions on far infrared radiating properties of natural zeolite are investigated and discussed.

The spectral emissivity of natural zeolite was measured at the wavelength range from $2.5\mu\text{m}$ to $25\mu\text{m}$, at the surface temperature of 400°C . The spectral emissivity of natural zeolite was compared with those of other oxide-ceramics. As a results, it was found that the spectral emissivity of the natural zeolite was higher, especially in the wavelength range of $2.5\mu\text{m}$ to $5\mu\text{m}$.

The sintering temperature influences on the spectral emissivity of natural zeolite. The emissivity below the wavelength of $5\mu\text{m}$ increases with increasing in the sintering temperature. The spectral emissivity in at far infrared region of the mixed oxide-ceramics was found to be corresponding to each components of mono oxide-ceramics.

1. はじめに

遠赤外領域の電磁波は、光子のエネルギーが一般物質の結合エネルギーより小さいため化学的な変化を伴わず加熱乾燥や加工が可能で、加熱・加工後の仕上がりや品質が良好であると言われており、世間一般における関心は高い。遠赤外域の放射材料には酸化セラミックスが一般に使用されているが、その効果に対して定量的な評価は学術誌、あるいは学会の討論・発表会における報告は少ないのが現状である。しかし、工業や農業、食品、さらに医療の分野にまで遠赤外放射の応用が開始されており¹⁾、その効果の大きさは期待されている。これに伴い、様々の効果や放射材料に関する評価が必要となっている。

著者らは、安価で加熱効率の優れた遠赤外放射材料の開発を目的として天然ゼオライトに着目し、その遠赤外域の分光放射率試験を行った。本報告では天然ゼオライトの遠赤外放射特性について調べるため、黒体炉を標準光源とした遠赤外域の分光放射率の測定を試み、その分光放射率について焼成温度や組成の面から検討したので、その結果について報告する。

2. 実験装置・方法および試料

2.1 実験装置・方法

遠赤外放射材料を評価する方法としては、分光放射率を測定するのが一般的である。そこで、本研究では光学的零位法を原理とする赤外分光光度計（島津製作所IR-435型）を基本とした装置を測定に用いた。その測定系を図1に示す。本装置は標準光源として温度コントローラ（Shimaden製、SR-22）を備えた黒体炉を用いている。試料を設置・加熱する試料ホルダーの形状を図2に示す。

試料ホルダーには試料表面の放射面積を一定にする役割を持つ

図1 分光放射率の測定系

* 秋田大学鉱山学部電気工学科

** TDK(株)セラミック事業部

図2 試料ホルダの形状

直径10 mmの窓が設けてある。ホルダの加熱系へ印加する電圧はスライダックによって調節し、発生熱量をコントロールした。圧着した放射体試料の表面温度は、熱電対(CA)とマルチメータ(アドバンテスト製、TR 2114)で測定した。分光放射特性を測定する場合、黒体炉内部と試料表面の温度を等しくさせ、測定器の装置関数を取り除く必要がある。しかし、黒体炉と試料の表面温度を同一にするために、試料の表面温度を正確に測定することは非常に困難であり、その方法は確立されていない。

本研究では、表面温度を0.05 mmφの熱電対(CA)を試料表面に接触させる方法で測定した。試料の加熱は加熱板に密着させて裏面から温度上昇させているため、表面の温度ムラを考慮し、最も高い部分の温度を試料の表面温度とした。さらにセラミックスの場合、加熱板との間に熱の時間的遅れがあるため、温度が安定するまで時間をおき、温度が安定したのを確認した上で分光放射特性を測定した。試料表面からの放射は4枚のミラーによって分光光度計分光器部に導かれ、ここで同じように導かれた黒体炉の放射と比較した。分光光度計出力部には、黒体炉の放射強度を100%としたときの試料表面の放射強度が表示される。本装置の分光光度計は熱電形の検出器を用いているために、その性能を生かすには入射光のエネルギーをある程度大きくする必要がある。本研究では、装置の応答性などを考慮して黒体炉内部と試料表面の温度を400℃に設定して測定を行った。この温度は被加熱物の吸収しやすい波長域(分子振動に関与する約2μm以遠から数10μmの波長域)に、放射体の放射エネルギーを多く照射させてやることができる温度である。装置の校正は、基準となる数種類の試料を長野県工業試験場の分光放射特性測定装置で測定し、得られたデータを基準に本装置のセッティングを行った。本測定法は試料温度が200℃以上と放射エネルギー量が大きければ、かなりの精度で放射率の絶対値を得ることができる²⁾。なお、本装置では2.5μm～25μmの領域で測定が可能である。

2.2 試料

本研究では主として天然ゼオライトを用いた。天然ゼオライト粉末に含有される成分を表1に示す。天然ゼオライトはその成分をSiO₂、Al₂O₃、H₂Oなどを主成分とする鉱物であり、急激に加

表1 天然ゼオライトの組成と粉体特性

組成	含有量 (wt%)	その他
SiO ₂	80.05	50%径: 6.0μm BET値: 132 ふるい500#以下
Al ₂ O ₃	12.77	
K ₂ O	3.77	
Fe ₂ O ₃	1.89	
CaO	微量	
TiO ₂	微量	
MgO	微量	
Na ₂ O	微量	
H ₂ O	微量	

熱すると水分の放出などによる発泡で多孔質の物質となる含水硅酸塩鉱物である。孔径が分子レベルの大きさという特異な空洞構造で、吸着特性、イオン交換特性、触媒活性などの性質を持つ³⁾。天然ゼオライトは秋田県内に多量に賦存する資源であるが、現在は土壌改良剤、吸着剤、水質の浄化剤などの付加価値の低い状況でしか使用されていない。

天然ゼオライトはその組成が変動するため、本研究では代表的な組成比のものを人工的に焼成したものをサンプルとし、以下これを天然ゼオライトと称することにする。

本研究で使用した天然ゼオライトは図3(a)に示すプロセスで作製したものを用いた。まず、天然ゼオライトの粉体にバインダとしてPVA樹脂を加え、2 ton/cm²の圧力で、直径14 mm～16 mm、厚さ1 mm～3 mmの円盤状の試料とし、空気中で焼成温度を600℃～1200℃の範囲で50℃おきに变化させたものを使用した。また、天然ゼオライトとの特性比較のため酸化物セラミックスとして同じプロセスで作製したAl₂O₃、TiO₂(焼成温度はそれぞれ1400℃、1300℃)を用いた。さらに天然ゼオライトの主成分であるSiO₂とAl₂O₃について、その混合比を変化させた試料を図3(b)に示すプロセスで作製した。焼成は空気中で1400℃、2時間とした。

3. 実験結果

測定結果の一例として、表面温度を400℃に設定したときの天然ゼオライト、Al₂O₃、TiO₂の分光放射率測定結果を図4に示す。天然ゼオライトは10μm付近に放射率の落ち込みが見られるものの、測定した波長領域では全体的に放射率が高く、また波長に対する放射率の変化が小さい。一方、Al₂O₃、TiO₂という単

(a) 単一のセラミックス (b) 複数の組成を混合したセラミックス

(a) 単一組成の場合 (b) 混合組成の場合

図3 放射体試料作製プロセスの概略

図4 天然ゼオライト、 Al_2O_3 、 TiO_2 の分光放射率特性
() 内の数字は焼成温度

一組成の酸化物セラミックスの場合は、その分光放射率に大きな落ち込みの存在することが確認された。

3.1 作製条件が分光放射率に及ぼす影響

セラミックスは、成型・焼成時に数多くの工程あり、その一つがセラミックスの電気的特性や機械的特性などに影響を与えることが知られている。本研究では、セラミックスを遠赤放射材料として用いる場合の焼成温度・組成・表面状態が分光放射率に与える影響について検討した。

3.1.1 焼成温度の影響

焼成温度を変化させた場合に、分光放射率にどのような影響が現れるかについて検討した。図5(a)、(b)は天然ゼオライトの600°～1100℃の範囲で50℃おきに焼成温度を変化させて作製した

(a) 焼成温度 600℃～850℃の場合

(b) 焼成温度 900℃～1100℃の場合

図5 天然ゼオライトの分光放射率特性

試料の測定結果である。焼成温度1150℃、1200℃では、試料が焼成時に発泡したために測定不能となった。なお、焼成は成型圧力2ton/cm²で空気雰囲気中で行った。測定結果からは、焼成温度の変化にかかわらず、分光放射率のパターンに顕著な変化は認められない。天然ゼオライトの分光放射率の場合、焼成温度の増加とともに、10μm付近と20μm～25μmの放射率の落ち込みが強調される。2.5μm～5μmの領域では600°～900℃まで焼成温度の上昇とともに放射率の落ち込みが認められ、900°～1050℃では焼成温度とともに放射率は高くなる。そして、1100℃では再び低下する。このように短波長側の領域(2.5μm～5μm)では分光放射率の複雑な温度変化が現れる。特に1050℃において短波長領域での放射率には、著しい向上が確認される。

3.1.2 組成

天然ゼオライトは、図4で示した単一組成の酸化物セラミックスに比べ、測定波長領域では全体的に高い分光放射率を示す。天然ゼオライトはその組成として主に SiO_2 と Al_2O_3 から成ることよりその高い分光放射率が何の組成に起因するものであるかを SiO_2 と Al_2O_3 の混合比を変化させることで検討した。図6に SiO_2 と Al_2O_3 を混合して作製した試料の分光放射率を示す。焼成は空气中で1400℃、2時間としている。

得られた結果から、 SiO_2 の分光放射率において10μm付近に放射率の落ち込み領域が確認された。これは天然ゼオライトの分光放射率も同様の傾向を示しており、この領域はSi-O結合の振動領域に一致している。また、 SiO_2 に混合させる Al_2O_3 の量を増加させると、10μmにおける SiO_2 の放射率の落ち込みが改善されるのが確認される。これは8μm～10μmで放射率の高い Al_2O_3 の特性が、混合する Al_2O_3 の量で強く現れるようになり、組成による複合的な効果と考えられる。しかしながら、10μm以遠の長波長領域では Al_2O_3 の効果は見られず、 Al_2O_3 と SiO_2 の混合比が60:40(wt%)でさえ、 SiO_2 の特性が支配的となる。天然ゼオライトは、5μm～25μmまでの分光放射率が、 SiO_2 とほぼ一致しており、その組成に含む13wt%の Al_2O_3 の分光放射率の効果は見られない。また、天然ゼオライトの短波長領域(5μm以下)で示す高い放射率は、 SiO_2 、 Al_2O_3 には現れず両者の組成から成る分光放射率には無関係である。

3.1.3 表面状態の影響

材質の放射率と吸収率、反射率、透過率との関係をみた場合、キルヒホフの法則によれば、透過がある場合は、放射と吸収は比例する。したがって透過=0のとき放射=吸収となり、吸収率(放射率)+反射率=1の関係がある。セラミックスの赤外透過

図6 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ の分光放射率特性(焼成温度:1400℃)

図7 天然ゼオライトの分光放射率特性
(表面状態: #800 ~ #1500)

図8 1100 cm^{-1} ($10\text{ }\mu\text{m}$)における天然ゼオライトの放射率特性
(表面状態: #80 ~ #1500)

率は試料がある程度厚みがある場合にはほとんど零であり、放射率は表面の反射率にかなり支配されていることが予想される⁴⁾。

本研究では、 2 ton/cm^2 の成型圧力で 1050°C で焼成させた天然ゼオライトに着目し、その表面状態を紙やすりの粗さを変えて研磨することにより、表面状態が分光放射率に及ぼす影響について検討した。その測定結果を図7および図8に示す。表面状態が粗い試料(#80, #180)よりも滑らかな試料(#800, #1500)が $10\text{ }\mu\text{m}$ 付近の放射率の落ち込みの部分が大きくなる傾向を示した。これらのことは試料表面を滑らかにすることで、表面での反射率が増加し、それが天然ゼオライトの放射率の低下を強調させていることを示している。

4. 検 討

天然ゼオライトは他の単一組成の酸化物セラミックスに比べ、波長に対する放射率の変化も少なく測定波長全域にわたり高い放射率特性を示す。赤外放射を利用するニーズ側から放射体の分光放射率を考慮した場合、赤外放射の作用効果を利用しようとする物質の赤外吸収特性と整合のとれた赤外放射が最も望ましいといえる。そのため、一般の物質では各波長に対する放射率の値が平坦ではないため、放射率と温度によって決定される放射エネルギー分布と、被加熱物の赤外吸収特性とがなるべく一致するように、放射体と使用温度を選定しなければならない(選択放射である)。一方、天然ゼオライトのように理想黒体に近い分光放射率を持つ放射体では、加熱に使う波長域を選択してやる必要がなく、すべての波長で高い放射エネルギーを得ることができる。つまり、赤外吸収特性の異なる被加熱物を加熱してやる場合、それ

に適した放射体を選択してやる必要がなく、1つの放射体で被加熱物に対し最大の放射が可能となる。これらのことより、天然ゼオライトは最適な放射体材料であると考えられる。

赤外放射は3.1.3で述べたように理論的に吸収と同等に扱われるため、基本的に分子の振動・回転に基づくものと考えられる。すなわち放射スペクトルはセラミックスを構成する分子の運動に基づくことになる。セラミックスは固体であるために分子の運動は格子振動としてふるまうことから、結晶構造と分光放射率には密接な関係がある。

天然ゼオライトについてX線回折を行った結果を図9に示す。この結果からは焼成温度が 800°C ~ 850°C で結晶構造の変化が確認でき、その温度で天然ゼオライトはゼオライト構造からクリストバライト構造に変態することがわかる。 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ~ $5\text{ }\mu\text{m}$ の短

図9 天然ゼオライトのX線回折結果

図10 天然ゼオライトのSEM写真
(焼成温度: (a) 800°C , (b) 1050°C , (c) 1100°C)

波長領域において焼成温度が900℃以上になると放射率が增大していく現象が確認されることより、その波長領域における放射率の上昇は、天然ゼオライトの相の変態に基づくものと考えられる。

図10に種々の温度で焼成した天然ゼオライトのSEM写真を示す。800℃焼成体では、焼成が不十分であるため粒子の形状は不定形となり緻密化はほとんど進んでいない。1050℃焼成体では著しい焼結によって軟化流動した粒子同志が結合を行い、緻密な焼成体となっている様子が観察されるものの、1100℃焼成体では試料の発泡が認められ溶融に近い状態と思われる。天然ゼオライトの分光放射率は、焼成温度の上昇にともない10μm付近と20μm～25μmの長波長側に放射率の落ち込みが強調される傾向を示す。10μmはSi-O結合の振動領域である。天然ゼオライトの場合、SiO₂が主成分であるため10μmの放射率の落ち込みは、Si-Oの振動に関与すると思われる。つまり焼成条件がSi-Oの結合状態に相違を生じさせ、その結果、基準振動に一致する10μmでは、振動に費やすエネルギーの違いが放射率の違いとなって現れているものと考えられる。また、表面状態を変化させた試料では、滑らかな方が放射率の低下が強調されている。焼成の進行をSEM写真でみても、焼成が進むにつれ表面が滑らかになっていることがわかる。このことより、表面が滑らかになることで前述した反射率が增加することが予想され、このような光学的特性もまた長波長側の分光放射率に影響を及ぼすものと思われる。また、短波長領域における放射率の変化は、光学的特性の影響よりはむしろ焼成における結晶の相の変態と、粒子の緻密化が大きく起因するものと考えられる。

5. ま と め

本報告では、他の材料に比べ遠赤外域の分光放射率の大きいゼオライト系セラミックスを用いて、2.5μm～25μmの範囲で遠赤外域の分光放射率試験を試み、セラミックス試料の作製条件が分光放射率に及ぼす影響について焼成温度・組成・表面状態の面から検討した。

結果を要約して以下に示す。

- (1)天然ゼオライトは黒体に近い分光放射率を有する。
- (2)焼成温度は天然ゼオライトの分光放射率に大きく影響を及ぼし、特に焼成温度1050℃で2.5μm～5μmの放射率が向上する。

遠赤外域の放射材料を評価するうえで、分光放射率から定量的に検討することは重要と考えられる。遠赤外放射材料として複合材料が良好であると一般に言われているが、天然ゼオライトは放射率が高いうえ非常に安価であり、遠赤外放射材料への応用に期待できる。

最後に本研究を遂行するにあたり、御援助下された秋田県商工労働部資源エネルギー課、TDK(株)セラミック事業部の関係各位に感謝の意を表します。
(受付1990年10月15日)

参考文献

- (1)河本康太郎：遠赤外線照明・電熱への利用、セラミックス23(昭和64)327
- (2)村石修一：新しい遠赤外線分光放射測定法、照学研究会資料AR-88-5(昭和63)4-13
- (3)富永博夫：ゼオライトの科学と応用、講談社(昭和63)5
- (4)高嶋廣夫：遠赤外線放射の特性測定と評価、島津計測ジャーナル Vol.1 No5(平元)150