

研究ノート

多孔体製造技術を応用した温浴器関連技術の開発

伊藤賢次*¹、犬飼直樹*²

Development of Porous Materials for Hot Baths

Kenji ITO*¹ and Naoki INUKAI*²Seto Ceramic Research Center, AITEC*^{1*2}

リサイクル磁器「Re 瀬ッ戸」を含む瀬戸産原料の利用促進と健康長寿関連産業への市場進出を支援するため、多孔体製造技術を応用した温浴器関連技術の開発を行った。手浴器、足浴器などの温浴器に陶磁器を適用する場合、軽量で保温性（断熱性）に優れ、十分な機械的強度を有することが求められる。そこで、自然由来の各種気孔形成材を「Re 瀬ッ戸」坯土に添加し、燃焼分解による気孔形成を試みた結果、クルミ殻粉を 12mass% 配合した試料は、1275℃、酸化ふん囲気焼成の条件で無配合の試料と比較して、11% 軽量化でき、気孔率の向上により断熱が期待できる。

1. はじめに

瀬戸地域の陶磁器産業は、安価な海外製品の流入や消費者の生活スタイルの変化、少子化などの影響から、製造出荷額、事業所数ともに減少しており、業界においては既存市場での競争力向上と新規市場の開拓が強く求められている。そこで、当所が平成 19、20 年度に実施した「地域資源活用型研究開発事業」において得られた、リサイクル磁器「Re 瀬ッ戸」¹⁾ 坯土調製技術、シート（タタラ）成形技術など²⁾ を活用し、「Re 瀬ッ戸」を含む瀬戸産原料の利用促進と健康長寿関連産業への市場進出を支援するため、多孔体製造技術を応用した温浴器関連技術の開発を行った。

手浴器、足浴器などの温浴器に陶磁器を適用する場合、必要な機能として、形状、大きさのほか、軽量で保温性（断熱性）に優れ、十分な機械的強度を有することが求められる。本研究では、特に軽量化、断熱性を付与するため、自然由来の各種気孔形成材を坯土に添加し、燃焼分解による気孔形成を試みた。

2. 実験方法

2.1 気孔形成材

自然由来の気孔形成材として、クルミ殻粉、コーンスターチ、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、米澱粉を選定し、形状、大きさなどの物理的性質、燃焼時の挙動を調べるために、SEM 観察、示差熱分析、熱重量分析を行った。

2.2 調合、成形条件

実験に使用した「Re 瀬ッ戸」坯土（Re 角-1）は、瀬戸市及びその近郊に産出する粘土、さば及び珪砂の混合物

を基本原料として、これに磁器セルペンを 20mass% 配合して調製した。

供試材の調合は、(Re 角-1) 坯土 80mass% に気孔形成材 20mass% (約 30vol%) を加えて混合し、適量の水を加えて土練機で 2 回混練して均質化した。これを 12×12mm² の孔径の口金を取付けた真空土練機から押出成形し、110mm の長さに切断し、かさ密度測定、強度試験用試料とした。

2.3 乾燥、焼成条件

試料の乾燥は、自然乾燥後、通風乾燥機内で 60℃、8h の条件で行った。乾燥試料の焼成は、電気炉内で 1275℃、酸化ふん囲気焼成で行った。なお、焼成スケジュールは、各気孔形成材の熱分析結果から、熱分解が終了する 600℃までは 100℃/hr、600℃から 1275℃まで 200℃/hr、1275℃で 1hr 保持、自然放冷の条件とした。

2.4 評価

試料のかさ密度はアルキメデス法により、曲げ強さは支点間距離 80mm の 3 点曲げ試験から求めた。また、シャルピー衝撃試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 気孔形成材の特性

各気孔形成材の SEM 観察による粒子形態、粒子密度及び示差熱分析結果を表 1 に示す。各気孔形成材の粒子形状、一次粒子径、凝集状態は個々により異なるが、粒子密度はいずれも約 1.46 から 1.52g/cm³ の範囲にある。また、熱分解の開始から終了温度も 230 から 580℃ の範囲にあり、あまり差がないことが分かった。

*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室（現工業技術部 材料技術室） *2 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

表1 各気孔形成材の特性

気孔形成材	粒子形状	一次粒子径 (μm)	凝集性	粒子密度 (g/cm^3)	熱分解開始～終了温度 ($^{\circ}\text{C}$)
クルミ殻粉	繊維状	5~80	中	1.46	230~450
コーンスターチ	角状	5~20	大	1.50	260~580
小麦澱粉	卵状	2~30	大	1.52	250~580
馬鈴薯澱粉	卵状	10~80	小	1.51	275~580
米澱粉	角状	2~5	大	1.52	230~570

表2 焼成した多孔体の特性

試料	収縮率(%) [*]	かさ密度 (g/cm^3)	気孔率(%)	曲げ強さ (MPa)	シャルピー衝撃値 (kJ/m^2)
無添加	9.0	2.25	3.4	43.4	0.55
クルミ殻粉 12mass%配合	11.0	2.01	12.1	38.4	0.52
クルミ殻粉 20mass%配合	14.7	1.68	30.2	12.3	0.31

※押出方向に対して垂直方向の収縮率

3.2 成形、乾燥、焼成特性

一般に、足浴器などの温浴関連製品の製造は、坏土をブロック状に真空押出成形後、圧延機等で延ばしシート状に加工、タタラ成形する工程により行われている。ここでは圧延の可否を判断するため、押出成形直後の棒状試料を折り曲げて亀裂の発生の有無を調べた。成形直後の亀裂の発生は、少ない順に、米澱粉、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、コーンスターチ、クルミ殻粉であった。しかし、試料によっては自然乾燥中に反り始め、切断端面から押出方向に対して平行の向きに亀裂が発生した。反り、亀裂は米澱粉が最も大きく、続いて小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、コーンスターチの順であった。これは澱粉が糊化する際に膨潤を伴うことから、気孔形成材の糊化が原因と推測される。亀裂が押出方向に対して平行の向きに伸展するのは、粘土粒子の配向とその層間の結合力に起因するものと考えられる。

60 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥では、米澱粉、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、コーンスターチ試料で亀裂がさらに伸展し、押出方向と垂直の向きにも亀裂が発生した。クルミ殻粉では乾燥に伴う亀裂の伸展は見られなかった。そこで、気孔形成材として、クルミ殻粉が最良と判断した。ただし、20mass%配合試料では成形直後に亀裂が認められたことから、配合量を12mass%に減少した条件を加えて検討した。その結果、12mass%配合試料では亀裂は認められなかった。

(Re 角-1) にクルミ殻粉を12mass%、20mass%配合した試料を1275 $^{\circ}\text{C}$ 、酸化ふん囲気の下で焼成した多孔体の特性を表2に示す。20mass%配合試料はかさ密度が小さく、気孔率が大きいことから、軽量であり、断熱性が期待できるが、曲げ強さ、衝撃値の低下が著しい。12mass%配合試料のかさ密度は、無添加の試料に対して

11%軽量であり、気孔率は増加し、断熱性の向上が充分期待できるが、熱伝導率の定量的評価は今後の課題とした。12mass%配合試料の曲げ強さは、一般的な磁器質タイルの曲げ強さを有しており、温浴器構成材料として有望と考える。

4. 結び

燃焼分解による多孔体製造技術を応用した温浴器向け軽量、断熱性リサイクル陶磁器の技術開発に取り組んだ。

- (1) 自然由来の気孔形成材として、クルミ殻粉、コーンスターチ、小麦澱粉、米澱粉を選び、成形性を調べた。その結果、成形性は、米澱粉、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、コーンスターチ、クルミ殻粉の順に優れていたものの、小麦澱粉、米澱粉では乾燥時にひび割れ、反りが顕著であった。ひび割れ、反りの程度は、米澱粉、小麦澱粉、コーンスターチ、クルミ殻粉の順に大きかった。クルミ殻粉の場合、押出成形時に見られる軽微なひび割れが見られたことから、20mass%が配合量の上限をやや超えているものと考えられる。
- (2) 「Re 瀬戸」にクルミ殻粉を12mass%配合した試料は、無配合の試料と比較して、11%軽量であった。また、気孔率も増加し断熱性の向上が期待でき、機械的強度は無配合と比較して低下したものの、温浴器が要求する耐荷重性を満たしているものと考えられる。

文献

- 1) 加藤昭博:セラミックス, 40 (4), 291 (2005)
- 2) 伊藤, 宮田:愛知県産業技術研究所研究報告, 8, 88 (2009)