

形状制御技術による骨材の開発

伊藤賢次 浅井 徹 山田義和

Study on Ceramics Filler by Shape Control Technology

Kenji ITO, Tohru ASAI and Yoshikazu YAMADA

陶磁器製業務用食器に使用されるアルミナ強化磁器の軽量断熱化は業界の課題である。機械的強度を低下させることなく、軽量断熱化を図ることは困難であり、アルミナ強化磁器に代わる材料が切望されている。本研究では中空粒子の配合や気孔導入によって製造される軽量陶磁器の強度低下の原因となる中空粒子、気孔に着目して、高強度の微小球状中空骨材あるいは中実骨材の配合による高強度軽量磁器の開発に関して検討を行った。従来から軽量陶磁器に使用されるシラスバルーン、ガラスバルーンと比較して高強度材と考えられるアルミナバルーンの効果性について検討した結果、市販の溶融吹付法で製造されたアルミナバルーンは、粒子径が大きく、殻の厚さが均一でなく、さらに殻に気孔を持つために、強度向上は期待できないことがわかった。微小球状骨材を得るために、酸性溶液中でのアルギン酸塩のゲル化を利用した造粒実験を実施した。その結果、アルギン酸アンモニウム溶液及びアルギン酸ナトリウム溶液とアルミナ、シリカを所定量混合し、硫酸アルミニウム溶液上に噴霧、反応させることにより、アルギン酸塩溶液のゲル化を利用してアルミナ及びシリカの100 μ m以下の微小球状造粒物を得ることができた。

1. 緒 言

学校給食用食器などの業務用食器として広く普及しているポリカーボネート(PC)製食器は溶出する内分泌かく乱物質(環境ホルモン)による人体への影響が指摘されている。そのため陶磁器製食器が見直されている。アルミナ強化磁器は優れた機械的性質を持つことから多くの研究が進められ¹⁻³⁾、業務用食器に利用されている。一方、アルミナ強化磁器は、PC製食器と比較して比重が大きく製品重量が重い、熱が伝わりやすく熱い食物を入れると食器を持つ手が熱いといった欠点があり業界の課題となっている。

これまで、陶磁器の軽量化、断熱性の向上を目的として、素地への中空粒子配合⁴⁾や気孔導入⁵⁾、クリストバライト生成による軽量強化⁶⁾などの手法が検討、実用化されているものの、中空粒子や気孔が破壊源となり、十分な機械的強度が発現しないこと、製造コストが増す等の理由から普及は進んでいない。

そこで、磁器素地中に中空または中実の高強度で微小な球状骨材粒子を配合することにより、普通磁器程度の製品重量、熱伝導度であり、アルミナ強化磁器よりやや低い程度の機械的強度を有した磁器素地が得られないかと考え、市販アルミナ中空粒子について調べた。

また、磁器素地への球状粒子配合効果を調べるためにアルギン酸塩のゲル化を利用したアルミナ、及びシリカ微小球状骨材粒子の造粒実験を行った。

2. 実験方法

2.1 アルミナ中空粒子

無機質中空粒子として、シラスバルーンなどのガラス質バルーン、アルミナ、シリカ、ジルコニア及びこれらの複合系セラミックバルーン、カーボンバルーン、界面反応法で作られた炭酸カルシウムなどの無機バルーンが研究、製品化されている。窯業関連分野ではガラス質バルーンが陶器の軽量断熱化に、アルミナバルーンが耐火物の断熱性向上に使用されている。

アルミナはシラス、シリカ等と比較して密度、熱伝導度が高いので、軽量断熱化では性能が劣るものの、機械的強度の向上が期待できる。そこで、アルミナバルーン(太平洋セメント製 BL)を選定して、その形状及び大きさ、構造を観察した。

バルーンの構造は、試料を樹脂に埋めて、半切、研磨後に酸化鉄(弁柄)を気孔に埋めて光学顕微鏡で観察した。

2.2 球状微小骨材粒子の造粒

アルギン酸は金属塩または酸性溶液中でゲル化することが知られており、これまでアルミナのプレス用顆粒の調製などが検討されてきた⁷⁾。本研究では、この技術を用いて球状微小骨材粒子の造粒を試みた。

2.2.1 試料調製

アルギン酸化合物としてアルギン酸アンモニウム(AM A)、アルギン酸ナトリウム(SOA)(いずれも和光純薬工業製)を、ゲル化剤としては、硫酸アルミニウム(ALS)

(和光純薬工業製)を使用した。

造粒実験に用いたアルミナは、昭和電工製AL-160SG-3、シリカは、マレーシア産サラワク珪砂を使用した。図1にレーザー回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製,LA-700)による原料の粒子径分布を示す。アルミナ及びシリカ原料の平均粒子径(メジアン径)はそれぞれ0.6、5.0 μm であった。

2.2.2 スラリー調製

AMA及びSOAをそれぞれ所定量量り取り、80 $^{\circ}\text{C}$ の蒸留水に溶解して0.5、1.0、1.5、2.0mass%のAMA水溶液、SOA水溶液を調製した。各水溶液200mlに対してアルミナ、シリカをそれぞれ160g量り取り、ポットミルで5時間混合し、スラリー(AMA/Al、AMA/Si、SOA/Al、SOA/Si)を調製した。また、ゲル化剤は2.0mass%ALS水溶液に調製した。

2.2.3 球状粒子の造粒

図2に噴霧造粒法の概略を示す。調製したAMA/Al、AMA/Siスラリーの各30mlを、2流体ノズルからなるエアブラシ(ノズル口径0.3mm、丸吹き、内部混合方式)を使用して、吹付空気圧力0.4MPaでノズル先端より60cm離れたゲル化剤であるALS水溶液上に噴霧、滴下した。滴下したスラリーをゲル化剤と反応させ水洗後、100 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ の各温度で8時間乾燥してアルミナ及びシリカ造粒物を得た。得られたアルミナ及びシリカ造粒物の大きさ及び形状を光学顕微鏡により観察した。

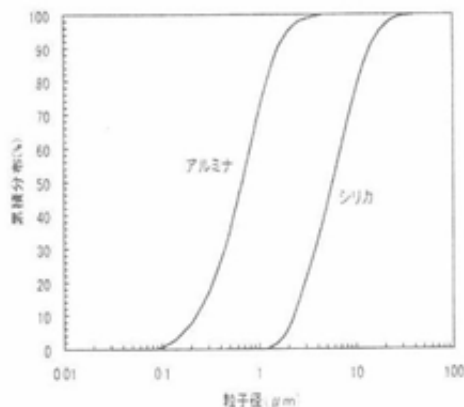


図1 原料粒子の粒子径分布

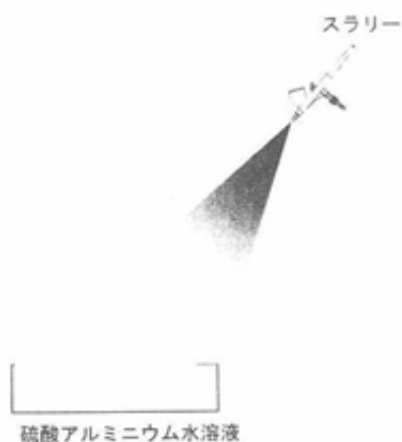


図2 噴霧造粒法

3. 実験結果及び考察

3.1 アルミナ中空粒子の形状特性

アルミナ中空粒子の断面像を写真1に示す。粒子の大きさは直径200から500 μm と大きく、殻は厚さが均一でなく、気孔を含んでいることがわかった。また、別な粒子では、写真2に示すように、複数の中空粒子が結合した状態のものが数多く観察された。このことは、アルミナ中空粒子の製造方法によるものであり、溶融吹付法で製造されたバルーンの特徴である。このように粒子径が大きく、殻の厚さが均一でない粒子、殻に気孔を持つ粒子は、軽量断熱化には効果が見込まれるものの、同質量のアルミナ微粉末を配合した場合と比較して、強度向上は期待できない。

3.2 アルギン酸塩溶液の濃度が造粒物の粒子径に及ぼす影響

図3、4にアルギン酸塩の濃度とスラリーの粘度の関係を示す。スラリー中のアルギン酸塩の濃度が、AMAでは2.0mass%、SOAでは1.5mass%以上になると、急激に粘性は上昇し、スプレー噴霧が困難となった。写真3に、AMA濃度の異なるアルミナスラリーをスポイトでALS水溶液上に滴下したときのゲルの光学顕微鏡像を示す。1.0mass%AMA/Alスラリーは球状になった。一方、AMA濃度が高く粘性が高い2.0mass%AMA/Alスラリーでは、表面張力によりスラリーが球状化する以前にゲル化が進行して、滴状のゲルになった。

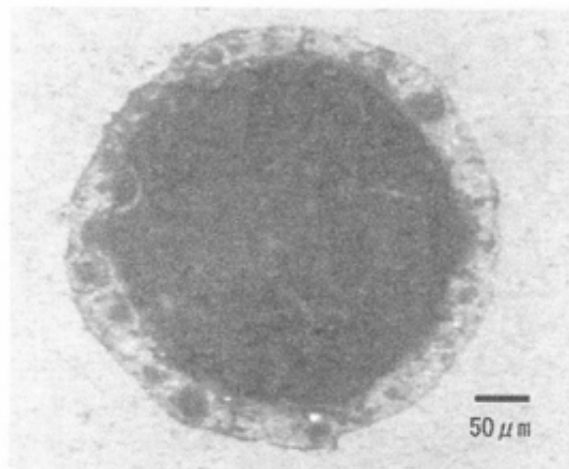


写真1 アルミナ中空粒子断面像

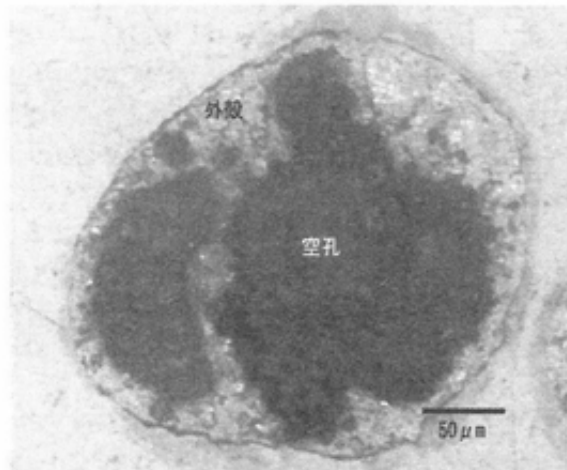


写真2 複数のアルミナ中空粒子が結合した粒子断面像

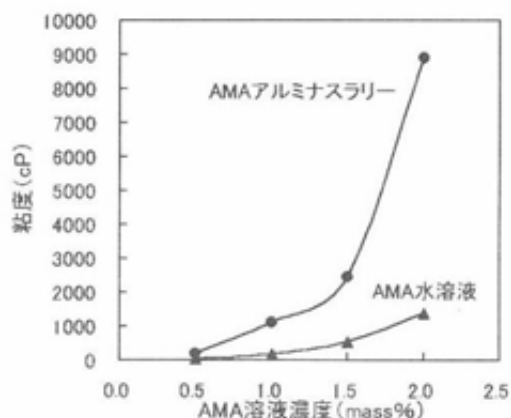


図3 AMAスラリーの粘性変化

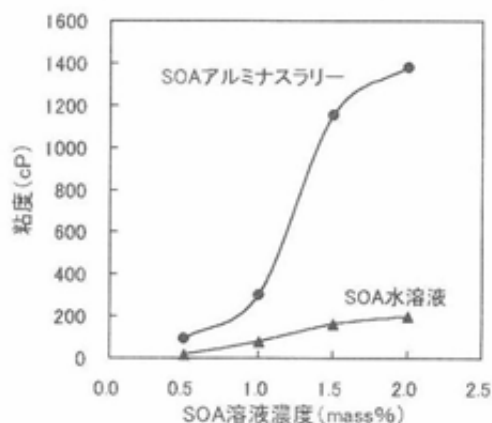


図4 SOAスラリーの粘性変化

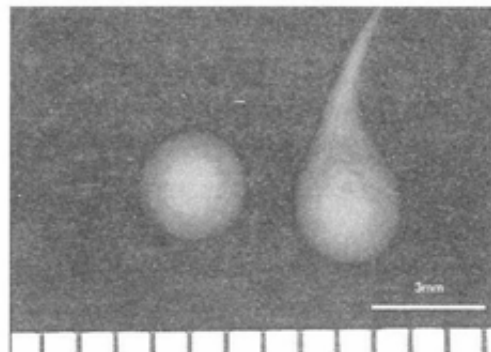


写真3 スラリー粘度の違いによる造粒物の形状変化
左 1.0mass%AMA/Al、右 2.0mass%AMA/Al

スラリー濃度が 0.5、1.0、2.0mass%AMA/Alスラリー造粒物は最大粒子径が、それぞれ100、130、300 μ mであり、AMA濃度の増加と共にゲル粒子径の上昇傾向が見られた。このことはAMAが有機バインダーであるためにAMA濃度の増加と共にスラリーの粘性、表面張力が増大し、噴霧される粒子径が大きくなるためと考えられる。

一方、SOA/Alスラリーは、さらに球状ゲル造粒物の粒子径は微細となったが、粒子間の凝集傾向が著しく、分散した微小球状ゲルは得られなかった。SOAスラリーはAMAスラリーと比較して粘性が低く、噴霧粒が小さいため、ALS水溶液上での滞留時間が長くALS水溶液と反応してゲルを形成する前に粒子間が付着するためと考えられる。写真4に凝集したSOA/Alスラリーゲル化造粒物の光学顕微鏡像を示す。

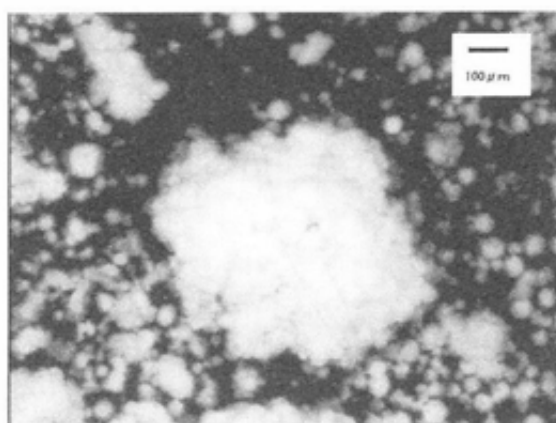


写真4 凝集したSOA/Alゲル

3.3 アルミナ及びシリカ微小球状造粒物の形状

AMA/Alスラリー、AMA/Siスラリーからは、いずれも微小球状ゲル造粒物を得られた。写真5、6にそれぞれ1.0mass%のAMA/Alスラリー、AMA/Siスラリーから得られた球状造粒物の光学顕微鏡像を示す。スプレーノズルから吐出されたスラリー液滴はゲル化剤に触れると双方の表面張力差により球状となり、同時にゲル化剤との反応によりスラリーはゲル化し、球状造粒物を得られた。得られた球状造粒物の最大粒子径はアルミナで130 μ m、シリカで230 μ mであった。

造粒物の凝集が少なく、良好な球状造粒物を得られたのはAMA/AlスラリーでAMAの濃度が1.0mass%の条件であった。図5に得られた造粒物の粒子径分布を示す。

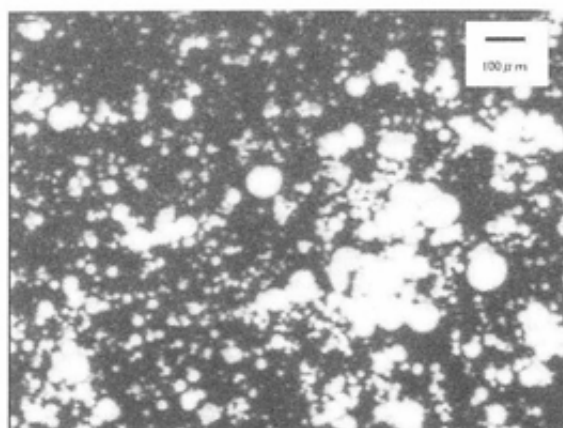


写真5 1.0mass%AMA/Alスラリーゲル化球状造粒物

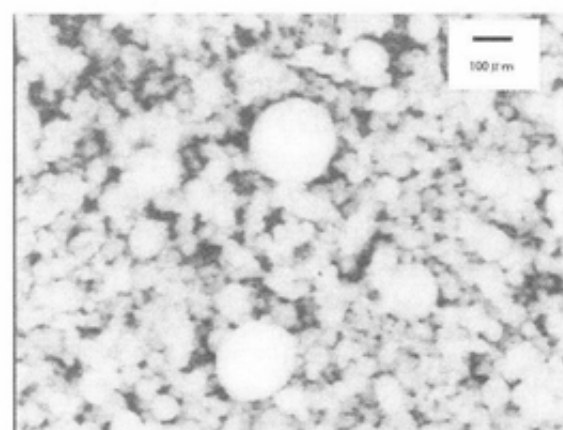


写真6 1.0mass%AMA/Siスラリーゲル化球状造粒物

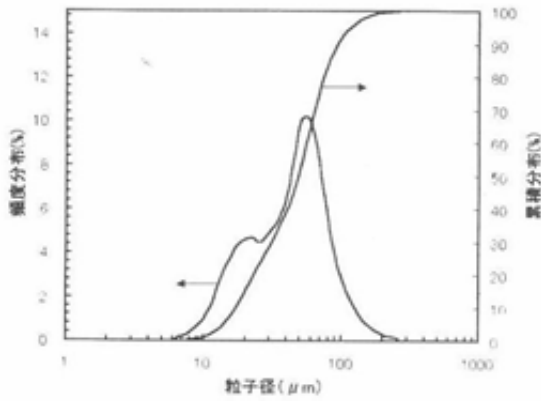


図5 AMA/Al造粒物の粒子径分布

4. 結 論

(1) 溶融吹付法で製造されたアルミナバルーンは、粒子径が大きく、殻の厚さが均一でなく、さらに殻に気孔を持っていた。

(2) アルギン酸塩溶液のゲル化を利用して、アルミナ及びシリカの微小球状造粒物を得ることができた。1.0mass%AMA/Alスラリーの場合、平均粒子径約50 μ mの造粒物が得られた。

(3) アルギン酸溶液のゲル化によって得られた球状造粒物は、アルギン酸塩の濃度が高いほど粗大粒子が増加した。一方で、アルギン酸塩の濃度が低い場合には、微小な球状造粒物が得られるものの、凝集し易いといった問題があることが判明した。

文 献

- 1) C.R.Austin, H.Z.Schofield and N.L.Haldy, J. Am. Ceram. Soc., 29, 341-54 (1946).
- 2) 小林雄一, 大平修, 大橋康男, 加藤悦朗, セラミックス論文誌, 98, 504-09 (1990).
- 3) 沢口正治, 岐阜県陶磁器試験場業務報告, 13-23 (1981).
- 4) 宮代雅夫, 黄瀬栄蔵, 川口雄司, 横井川正美, 滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場業務報告, 9-25 (1996).
- 5) 小林雄一, 加藤悦朗, セラミックス論文誌, 106, 938-41 (1998).
- 6) 樋口昇, 小川裕, 竹内宗治, 特許公報, 昭53-28446, (1978).
- 7) 矢吹達美, 吉松英之, 光石一太, 川崎仁士, 窯業協会誌, 95, [11]1115-18 (1987).