

— 経常研究 —

多孔質磁器の開発研究

陶磁器科 秋月俊彦

要 約

本研究は、マイクロバブルを核に用いた無機中空体の生成と、生成した無機中空体を磁器原料に添加することで磁器の多孔質化が図れるか、その可能性について検討を行った。まず、無機中空体の生成について検討した結果、アルミナスラリー中にマイクロバブルを導入することで、バブル界面にアルミナ粒子が吸着・凝集した中空体と推察される、約50 μm 以下の球状粒子が得られた。生成したアルミナ球状粒子を含むアルミナのスラリーを石膏型に流し込み、成形後1550 $^{\circ}\text{C}$ で焼成を行った結果、約50 μm 以下の気孔を含むアルミナの焼結体を得られた。さらに、シリカのスラリーにおいてもマイクロバブルを導入したが、それだけでは球状粒子が生成せず、塩化マグネシウムを生成助剤としてマイクロバブルに添加することでシリカについても球状粒子が得られることが確認できた。一方、陶土泥漿にアルミナの球状粒子を含むスラリーを添加、焼成したもののから軽量化が確認できる磁器は得られなかった。しかし、球状粒子の残存率を増加させることで、今後磁器の軽量化も可能性があると考えられる。

キーワード：マイクロバブル、無機中空体、アルミナ球状粒子、シリカ球状粒子

1. はじめに

学校やホテル・レストランまたは外食産業のような大量の食器を扱う現場では、強度を維持したまま食器を軽くしたい、あるいは日用食器においても料理ができるだけ冷めないよう食器に保温性を持たせたいといった要望は依然として多い。そのため、多くの研究機関において軽量化や保温のための様々な陶磁器の多孔質化について検討が行われてきた^{1)~4)}。しかし、製品化においては依然としてコスト的により安価で、技術的にも容易に成形性や強度特性を維持したまま製品を軽量化するための技術開発が求められている。

そこで今回、多孔質化の手段として近年水質浄化や食品関連など様々な分野で応用が検討されつつあるマイクロバブルを利用し、これを核とした無機中空体の製造技術について検討を行った。さらにその無機中空体を含むスラリーを用いた多孔質焼結体の製造方法についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 マイクロバブルを用いた無機中空体の生成

マイクロバブルの発生方法には、超高速回転方式や圧力加減制御方式などいくつかの方法⁵⁾があり、すでに発生装置として市販されているものもある。今回はそれらの中で、圧力加減制御方式によるマイクロバブル発生装置を用いて、まず無機中空体生成の可能性について検討を行った。

図1に示すように、マイクロバブル発生装置内に蒸留水を循環させ、ピーカーにマイクロバブルを生成させた。

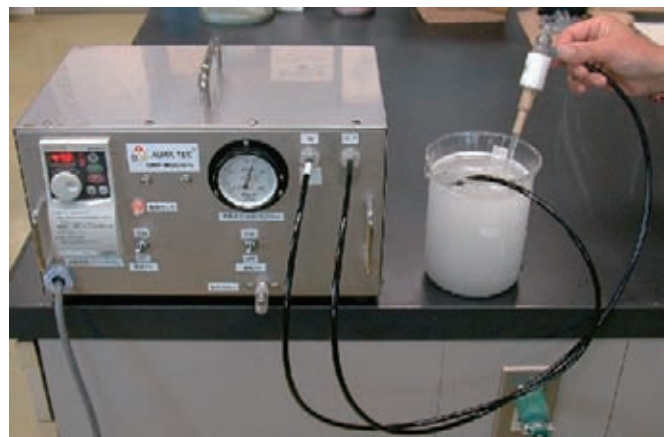


図1 マイクロバブル発生装置

無機原料には遊星型ボールミルで湿式粉碎した平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ のアルミナスラリーを用いた。アルミナスラリーを入れたビーカーにマイクロバブルを導入し、1分間低速で攪拌を行った。10分間静置した後、ビーカー中心部と底部の試料をピペットでサンプリングした。サンプリングした試料をスライドガラスに滴下し、カバーガラスを被せデジタルマイクロスコープにより観察した。

さらに、生成物の乾燥後の状態を確認するため、ビーカー中心部付近の試料をサンプリングし、500メッシュの篩に通した。篩い上に残った試料を、乾燥機を用いて 45°C の温度で乾燥させ、乾燥後の試料をデジタルマイクロスコープで観察した。

また、アルミナのスラリーと同様、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のシリカのスラリーについてもマイクロバブルを導入した。この時、塩化マグネシウムの影響を確認するため、塩化マグネシウムを0.1%添加したマイクロバブルについても検討した。塩化マグネシウム添加のものと同様無添加のもの、それぞれビーカー中心部の試料をサンプリングし、デジタルマイクロスコープで観察した。

2.2 アルミナ焼結体の作製

アルミナのスラリーにマイクロバブルを導入し1分間低速で攪拌した後、石膏型に鑄込み脱水・乾燥させた。乾燥後取り出し、電気炉を用いて 1550°C 1時間保持の条件で焼成を行ない、得られた焼結体について高比重の測定と走査型電子顕微鏡により内部組織を観察した。なお比較のため、マイクロバブルを含まない蒸留水を添加したアルミナのスラリーについても、同様の測定を行った。

2.3 アルミナ球状粒子の陶土への添加

天草陶土をボールミルで平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ まで微粉碎し脱水後、水分量30%、珪酸ソーダ0.3%で泥漿調整を行った。その泥漿に、マイクロバブルを導入したアルミナのスラリーを、アルミナの割合が15%となるよう秤量し混合・攪拌した。その後、石膏型に鑄込み成形し乾燥の後、電気炉で 1300°C 焼成を行った。なお比較のため、アルミナのスラリーにマイクロバブルを含まない蒸留水を加えたアルミナ添加磁器も作製した。得られた焼結体は高比重の測定と、走査型電子顕微鏡により内部組織を観察した。さらに、マイクロバブルを導入した試料については、EDXにより組織内の気孔周囲におけるAlとSiの面分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 無機中空体の生成

図2はマイクロバブル発生装置により、蒸留水中に生成したマイクロバブルを観察した写真である。約 $50\mu\text{m}$ 以下の微細な気泡であることが分かる。

一方、図3はアルミナスラリー中にマイクロバブルを導入し、攪拌後のビーカー中心部からサンプリングした試料の写真である。粒径が図2とほぼ同じ約 $50\mu\text{m}$ 以下の球状粒子であった。このことから、マイクロバブルの気液界面部にアルミナ粒子が吸着・凝集して生成したものと考えられる。

さらに、図4はビーカー底部からサンプリングした試料の写真である。図3と同様、球形であるが、矢印で示した箇所が部分的に欠落し、その部分から見ると内部が空洞の中空体であると推察される。

図5は、ビーカー中心部付近の試料を500メッシュの篩に通し、篩い上の試料を乾燥しデジタルマイクロスコープで観察したものである。約 $30\mu\text{m}$ の球状をした凝集体が観察されたが、内部が中空かどうかは今後確認が必要である。

次に、無機原料にシリカのスラリーを用い中空体の生成について検討した結果、アルミナのスラリーの場合とは異なり、スラリー中にマイクロバブルを導入するだけでは球状粒子の生成は確認できなかった。しかし、蒸留水中に0.1%の塩化マグネシウムを添加したマイクロバブルをシリカのスラリーに導入することで、図6に示すように、約 $30\mu\text{m}$ 以下の球状粒子の生成が観察された。ただ、その球状粒子の内部が中空かどうかは今後確認が必要である。

マイクロバブルは気液界面に高い負の電荷を持つことが知られている。一方、pHが中性付近でアルミナは正の電荷を、またシリカは負の電荷を示す⁶⁾。そのため、アルミナの粒子は静電的にマイクロバブルに直接吸着・凝集することで球状粒子を形成する。一方シリカ粒子の場合、静電斥力により直接吸着することはできないと考えられる。そのため、負の電荷のマイクロバブル気液界面を、塩化マグネシウムによる正電荷のマグネシウムイオンが取り囲むことで、負の電荷を持つシリカがその周囲に吸着・凝集し、球状粒子が生成したのではないかと考えられる。

3.2 アルミナ焼結体

アルミナのスラリーに、マイクロバブル有無の蒸留水をそれぞれ導入し、成形・焼成後の焼結体について高比



図2 蒸留水中のマイクロバブル

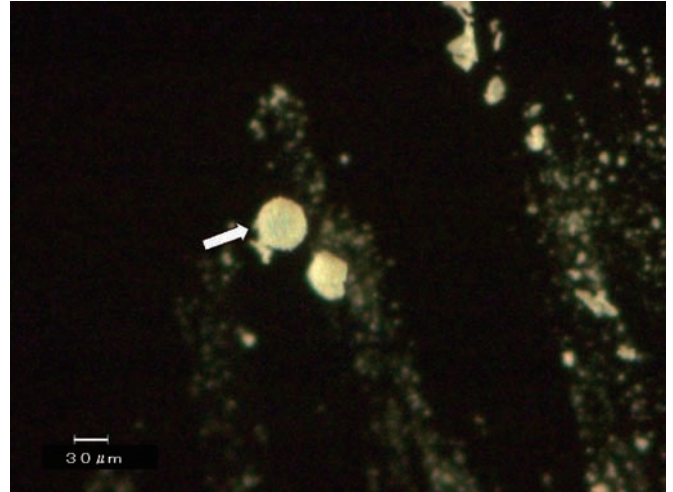
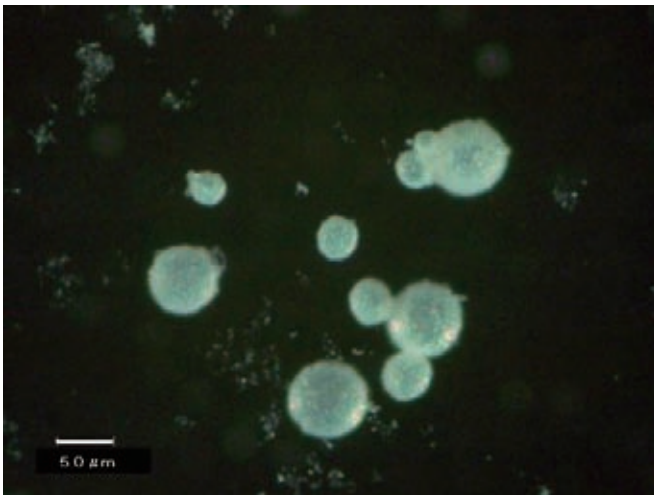
図5 篩い上のアルミナ乾燥体
(矢印で示した球状粒子)

図3 ビーカー中央部のアルミナ球状粒子

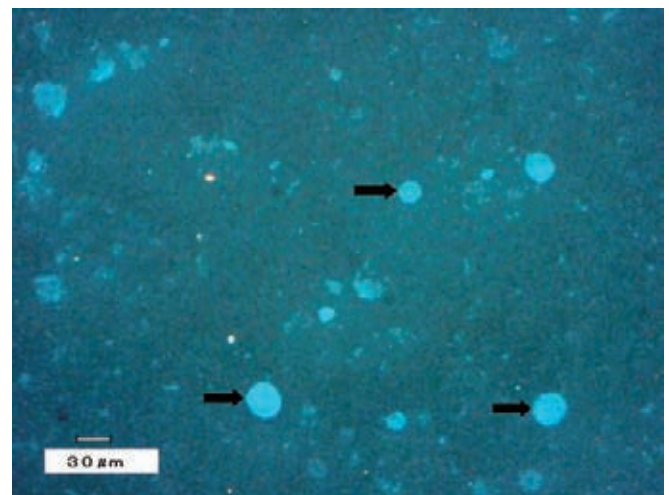
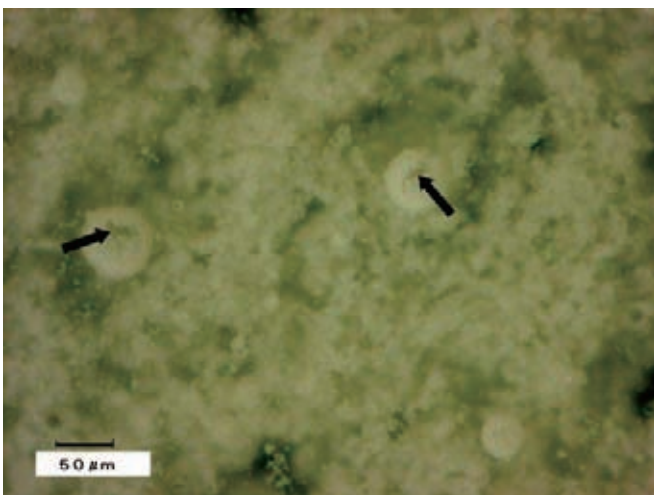


図6 シリカの球状粒子（矢印で示した球状粒子）

図4 ビーカー底部のアルミナ球状粒子
(矢印で示した部分は欠損箇所)

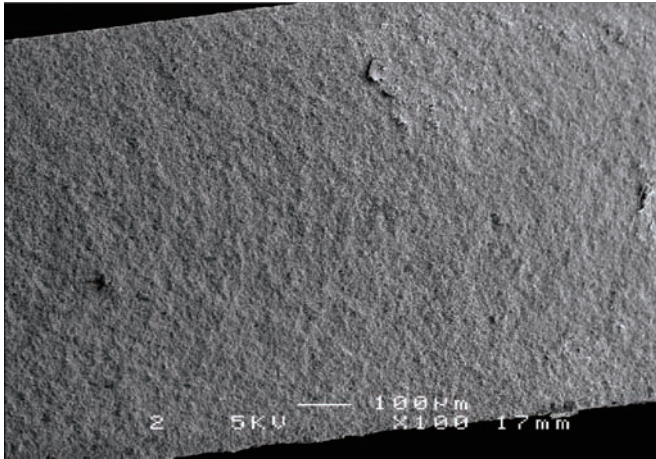
重を測定した結果を表1に示す。マイクロバブルを導入した焼結体の方が、5%程度嵩比重が小さい値を示し、軽量化していることが確認できた。さらにそれぞれの焼結体組織を走査型電子顕微鏡により観察した結果を図7に示す。

マイクロバブルを導入したアルミナスラリーからは、約50 μm 以下の気孔を多数含むアルミナ焼結体が得られることが確認された。

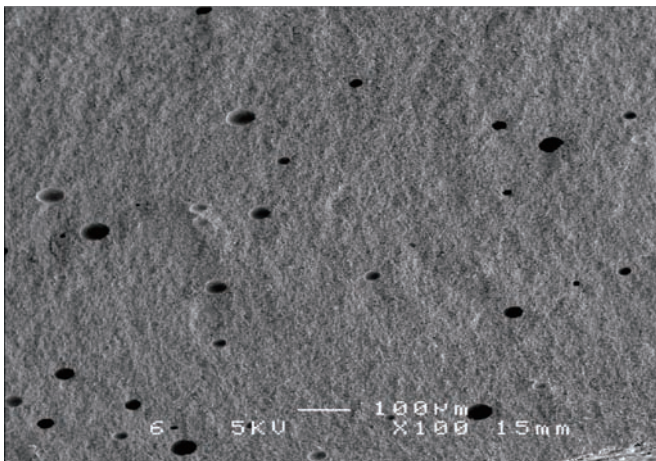
また、気孔の形状は、やや横方向に伸びた楕円形を示している。これは石膏型に铸込んだ際、着肉方向に水や粒子が移動することで気孔がその方向に圧縮され、そのままの形状で焼成後まで残存したものと考えられる。

表1 マイクロバブル有無によるアルミナ焼結体の嵩比重

	バブルなし	バブルあり
嵩比重	3.67	3.50



(A) バブルなし



(B) バブルあり

図7 マイクロバブル有無によるアルミナ焼結体組織の比較

ただし、焼結体内部の気孔が生成したアルミナ球状粒子によるものか、気泡状態のまま取り込まれただけのものかは判定できなかった。

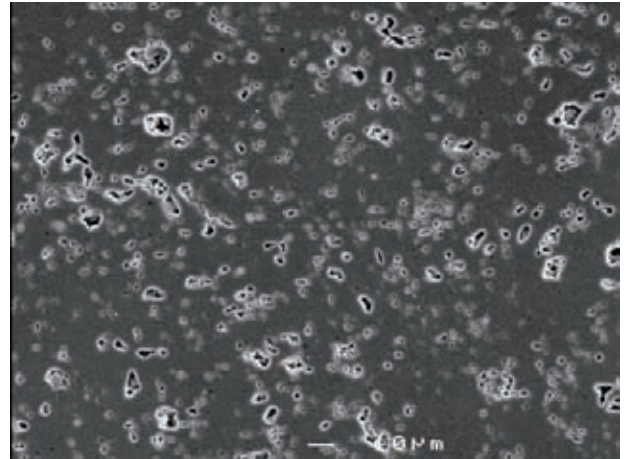
3.3 アルミナ添加の磁器焼結体

マイクロバブル導入有無によるアルミナのスラリーをそれぞれ、天草微粉碎陶土の泥漿に混合し成形・焼成を行った焼結体の嵩比重の測定結果を表2に示す。

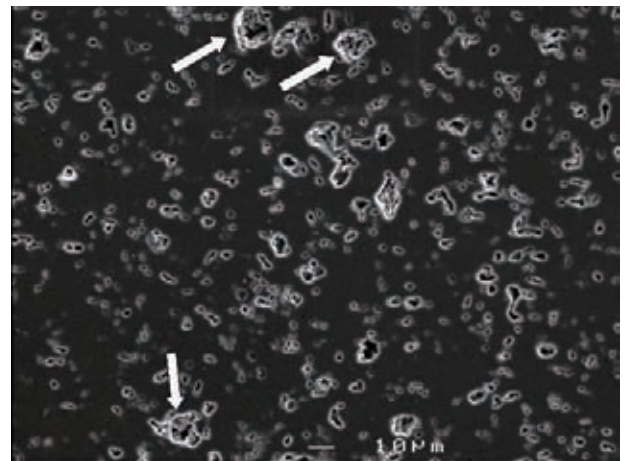
マイクロバブル導入の有無による嵩比重の大きな差違は認められない。ただ、電子顕微鏡による組織観察

表2 マイクロバブル有無によるアルミナ添加磁器焼結体の嵩比重

	バブルなし	バブルあり
嵩比重	2.61	2.58



(A) バブルなし



(B) バブルあり

図8 マイクロバブル有無によるアルミナ添加磁器焼結体の組織の比較

の結果を図8に示すが、この写真からマイクロバブルを添加したものに、矢印で示すように微粒子の凝集体からなる10μm程度の気孔がいくつか確認された。

そこで、それらの気孔の一部をEDXによりAlとSiで面分析を行った結果を図9に示す。図9より、気孔の周囲にはAlが多く分布しており、その周囲をSiが取り囲んでいることが確認された。このことから、マイクロバブルにより生成したアルミナの微粒子からなる球状粒子が、磁器中において一部残存したものではないかと考えられる。

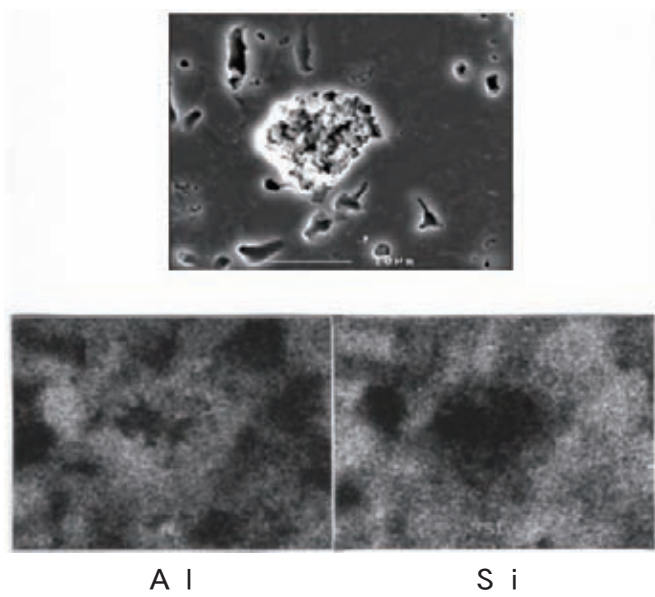


図9 マイクロバブルを添加したアルミナ添加磁器焼結体中の気孔と面分析結果

ただ表2の嵩比重の比較結果から、今回磁器中に残存したアルミナ球状粒子の割合は少なかったものと思われ、今後軽量化を図るには球状粒子が泥漿中で破壊されにくいよう強度を付与するなど球状粒子の残存率を増加させる必要があるものと考えられる。

4. まとめ

マイクロバブルによる無機中空体の生成と、さらに多孔質焼結体の開発について検討した。本研究で得られた知見は次の通りである。

- (1) アルミナのスラリーにマイクロバブルを導入することで、マイクロバブルの気液界面に原料粒子が吸着・凝集し約50 μ m以下のアルミナ中空体と推察される球状粒子が生成することが確認できた。
- (2) シリカのスラリーに0.1%の塩化マグネシウムを含むマイクロバブルを導入することで、シリカの球状粒子が生成することが確認できた。
- (3) マイクロバブル導入のアルミナスラリーを鑄込み成形後、焼成することで楕円形の気孔を含んだアルミナの焼結体が得られた。
- (4) 天草陶土の泥漿に、マイクロバブルを導入したアルミナスラリーを添加した焼成体から、軽量化が確認できる磁器は得られなかった。しかし、球状粒子の残存率を増加させることができれば、今後磁器の軽量化も可能性はあると考えられる。

文 献

- 1) 小林雄一, 加藤悦郎, J.Ceram.Soc.Japan, 106 [9],938-941(1998)
- 2) 太源弼ほか, J.Ceram.Soc.Japan, 107, [1],8-14(1999)
- 3) 宮代雅夫ほか, 平成8年度信楽窯業試験場業務報告, 9-12(1997)
- 4) 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成10年度業務報告, 90-94(1999)
- 5) (株) テクノシステム編, “泡のエンジニアリング” (2005), 424-426.
- 6) (株) テクノシステム編, “分散・凝集の解明と応用技術” (1992), 48-49.