

天然ウォラストナイトセラミックス 多孔体の製造方法

山口県産業技術センター

企業支援部 環境技術グループ

専門研究員 細谷 夏樹

令和2年10月20日

セラミックス多孔体について

- 内部に微細な空隙(細孔)を有するセラミックス
- 軽量性、断熱性、吸音性、通気性、保水性などの物性
- 内部空隙の大きさ(細孔径)の制御による物性の最適化
- 粉末成形法により多様な形状の製品化が可能
- 近年は環境負荷低減に向けた用途として注目



粒状 (触媒担体)



ペレット状 (保水材)



板状 (散気板)



円筒状 (フィルター)



シート状 (断熱材)

従来技術とその問題点

- セラミックス多孔体では、内部に空隙を形成するために樹脂などの造孔材を大量に添加する必要がある。
- 造孔材を用いる作製法では細孔間の連通性が悪くなり独立気孔の多い多孔体が形成される場合がある。
- 内部空隙の比率(気孔率)が大きいほど強度が低下する。(高气孔率であるほど低強度)
- 一般的なセラミックスの焼結には1200~1500°Cの高温焼成が必要になる。(陶磁器などは1200~1300°C)
- 造孔材の燃焼や高温焼成に伴う温室効果ガスの排出削減に向けた新しい製造プロセスも求められている。

新技術の概要

ウォラストナイトを原料とするセラミックス多孔体の製造方法と用途を提案する。

新技術の具体的な内容

- 造孔材を用いないセラミックスの多孔質化
- 高い気孔率を有する多孔体の形成
- 低温焼成(1000°C)による高強度化
- 粒子のサイズ選別による細孔径制御
- 環境負荷低減材料としての用途展開

ウォラストナイトについて

- 石灰岩と花崗岩の接触変性鉱物として産出
【主成分】 石灰岩： CaCO_3 花崗岩： SiO_2
- 化学組成が CaSiO_3 の珪酸塩鉱物
($\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$)
- 主な用途は樹脂・塗料・陶磁器の添加剤など

鉱物名	Wollastonite
化学式	CaSiO_3
色	白色
結晶系	三斜晶系
密度	2.9 g/cm^3



ウォラストナイトの化学組成

- CaO と SiO₂ の組成比(モル比)が1:1
- 微量成分にアルミニウム(Al)や鉄(Fe)を含む
- 不純物に炭酸カルシウム(CaCO₃)を含む

代表的なウォラストナイトの化学組成と熱分析(Tg-DTA)の結果

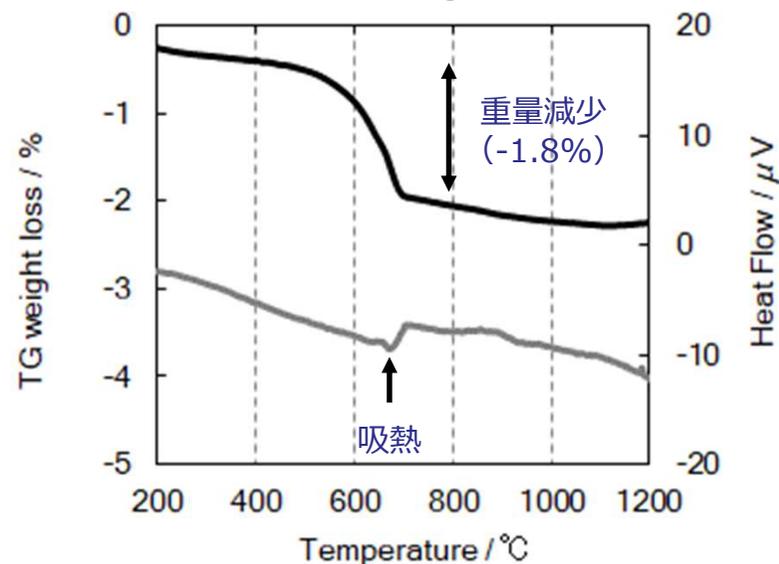
ウォラストナイトの化学組成(分析値・理論値)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
分析値	51.0	48.1	0.4	0.3
理論値	48.3	51.7	-	-

(単位: mass%)

CaO/SiO₂ が理論値より大きい → CaO の相対的な含有量が多い

ウォラストナイトのTg-DTA曲線

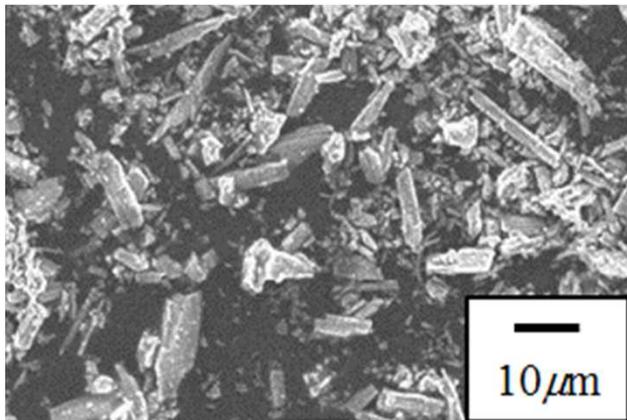


ウォラストナイトの性状

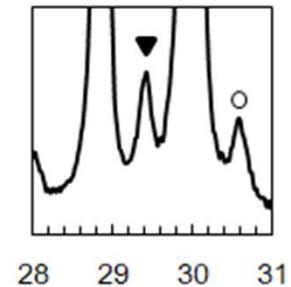
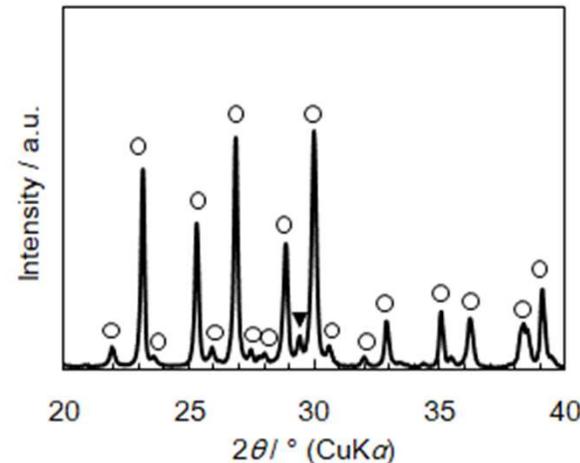
- α 型（高温型）と β 型（低温型）の2種類の形態
- 天然に産出するウォラストナイトは β 型構造
- 異方性のある柱状粒子（アスペクト比：3~20）

代表的なウォラストナイトの電子顕微鏡画像とX線回折パターン

平均粒子径： $5\mu\text{m}$ アスペクト比：3程度



○ : β -wollastonite ($\beta\text{-CaSiO}_3$)
▼ : calcite (CaCO_3)



ウォラストナイトの微量成分分析

- セラミックス多孔体の作製に向けた有害金属の含有量などを事前に把握する必要がある
- 有害金属 (Cd, Pb, Cr, As, Se) の含有量を分析

代表的なウォラストナイトの微量成分分析の結果

ICP発光分析法による分析結果 (定量下限: 0.01 mg/L)

	Cd	Pb	Cr	As	Se
分析値	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満

有害金属の溶出等による環境への悪影響は少ないと考えられる。

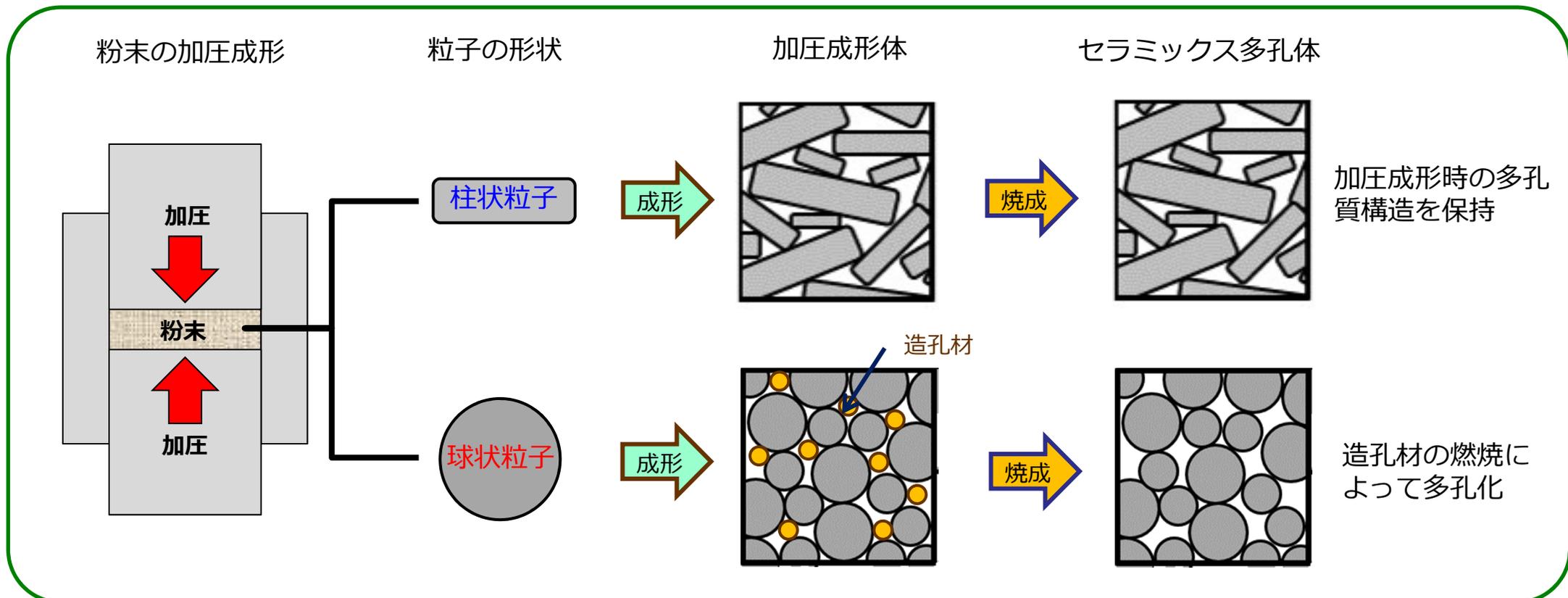
セラミックス多孔体の製造方法

- ウォラストナイトの粉砕と分級による粉末化
- 粉末にバインダーを加えて混合粉末を調製
- 混合粉末の加圧成形による成形体の作製
- 成形体を焼成してセラミックス多孔体とする



造孔材を用いない多孔質化

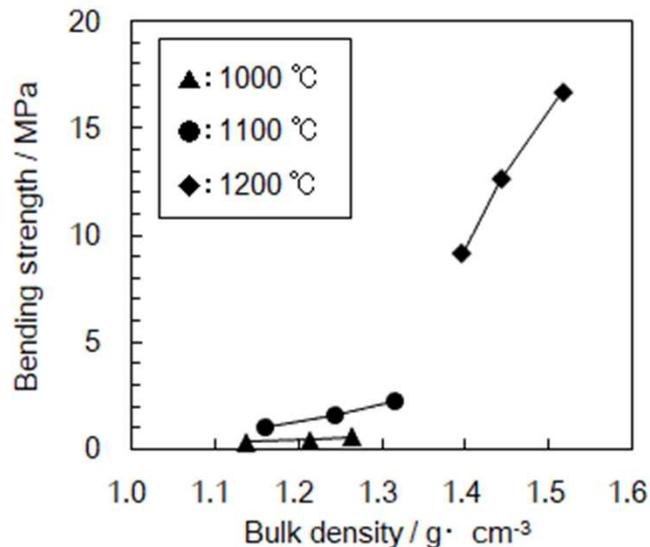
- 粉末成形法では粒子の形状が内部構造に影響
- 柱状粒子は絡み合っ多孔隙化しやすい（造孔材が不要）
- 球状粒子は動いて緻密化しやすい（造孔材が必要）



焼成温度の検討①

- セラミックスは焼成プロセスで粒子間の接合を行い、密度を高めながら強度が向上する。（焼成温度は材料に固有）
- 高気孔率とするには低温焼成が望ましいが、ウォラストナイトは1100°C以下では十分に焼結しない。

各温度で焼成したウォラストナイトセラミックス多孔体の密度・気孔率・曲げ強度



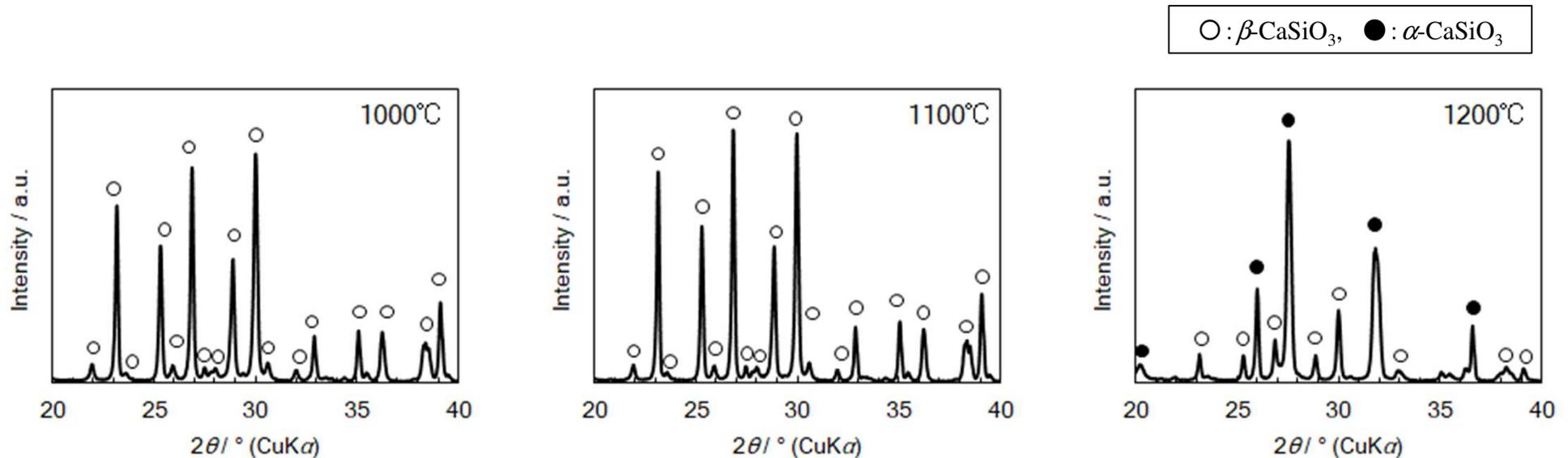
焼成温度	密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)	曲げ強度
1000°C	1.1 ~ 1.3	55 ~ 60	~1 MPa
1100°C	1.2 ~ 1.3	53 ~ 59	1~2 MPa
1200°C	1.4 ~ 1.5	47 ~ 51	9~17 MPa

1200°Cからウォラストナイトの焼結が進行
→ セラミックス多孔体の製造には1200°C以上が必要

焼成温度の検討②

- X線回折法による焼成温度と結晶構造の評価
- 1100°C以下ではβ型(三斜晶系)の結晶構造
- 1200°Cでβ型からα型(単斜晶系)に結晶相転移

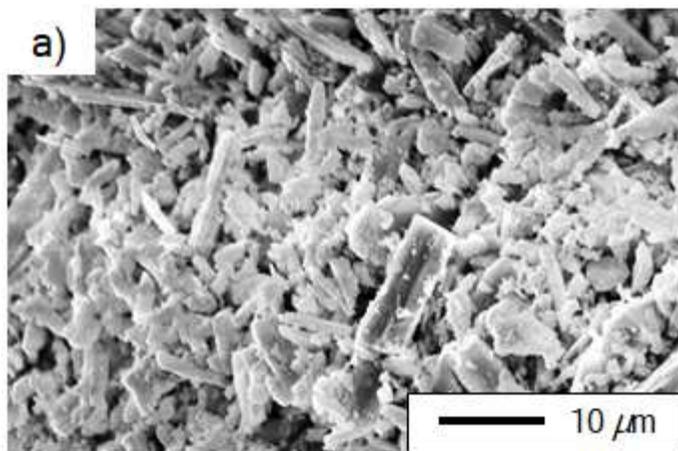
各温度で焼成したウオラストナイトセラミックス多孔体のX線回折パターン



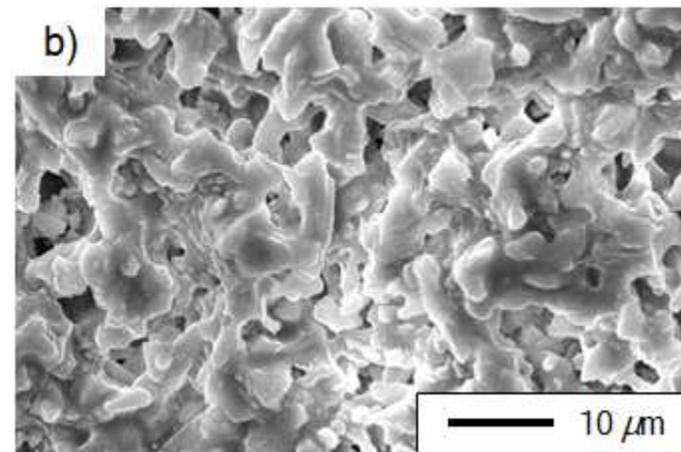
焼成温度の検討③

- 電子顕微鏡による粒子形状と内部構造の評価
- 1100°C以下では柱状粒子が絡み合った多孔質構造
- 1200°Cから結晶相転移を伴う焼結が促進し、内部空隙の減少による緻密化が始まる。

各温度で焼成したウォラストナイトセラミックス多孔体の電子顕微鏡画像



1100°C (多孔化)

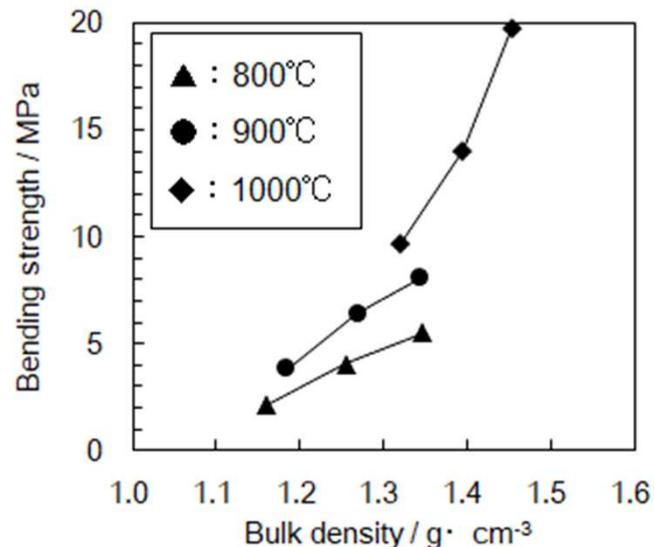


1200°C (緻密化)

低温焼成による高強度化

- 1000°C以下の焼成温度で高強度のウォラストナイトセラミックス多孔体が形成される製造技術を確立
- 気孔率は従来技術と同等以上
- 曲げ強度は従来技術に比べて大きく向上

各温度で焼成したウォラストナイトセラミックス多孔体の密度・気孔率・曲げ強度



焼成温度	密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)	曲げ強度
800°C	1.2 ~ 1.4	52 ~ 59	2 ~ 5 MPa
900°C	1.2 ~ 1.3	53 ~ 59	4 ~ 8 MPa
1000°C	1.3 ~ 1.5	48 ~ 53	10 ~ 20 MPa

※ 従来技術 (1100°C) の気孔率 : 53~59 %
 ※ 従来技術 (1100°C) の曲げ強度 : 1~2 MPa

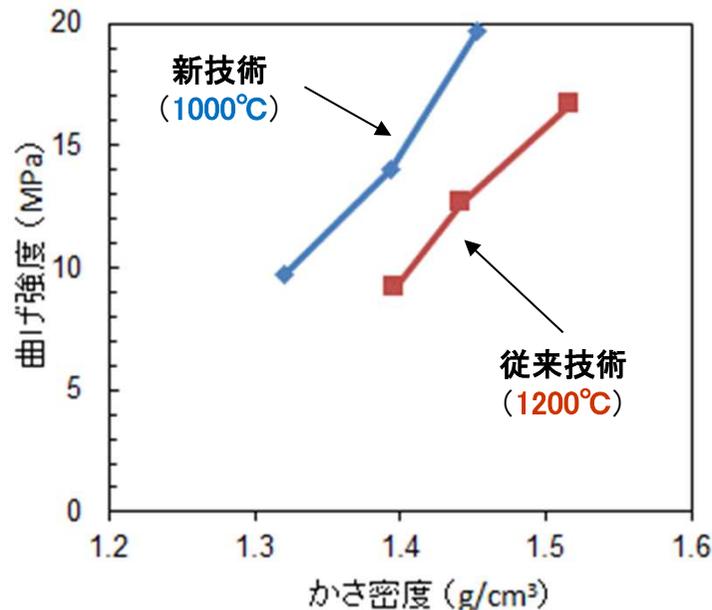
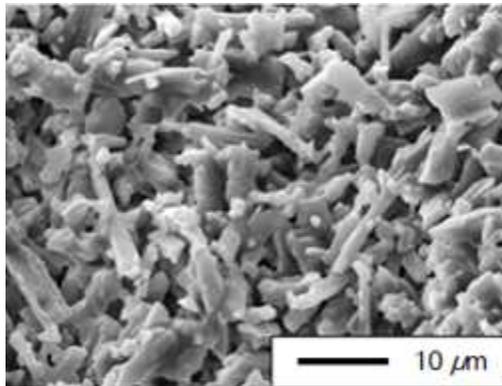
新技術の特徴・従来技術との比較

～低温焼成による高強度化～

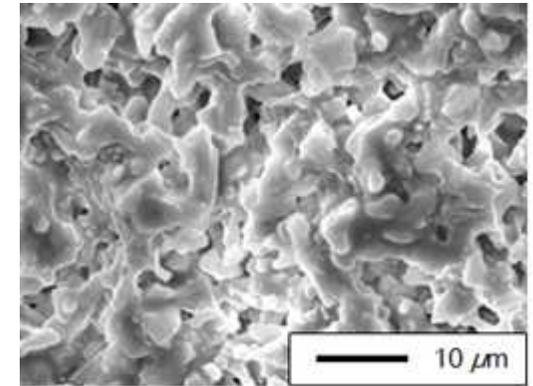
- β型ウオラストナイト粒子界面の接合による高強度化
- 接合する粒子界面の低融点化による低温焼成

内部の多孔質構造を保持したまま、高強度のセラミックス多孔体を実現

β型ウオラストナイト
1000°C焼成 (多孔化)



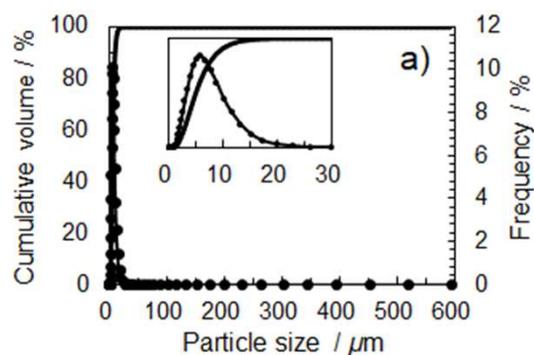
α型ウオラストナイト
1200°C焼成 (緻密化)



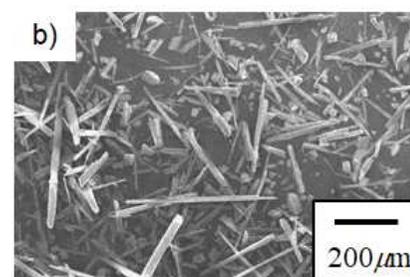
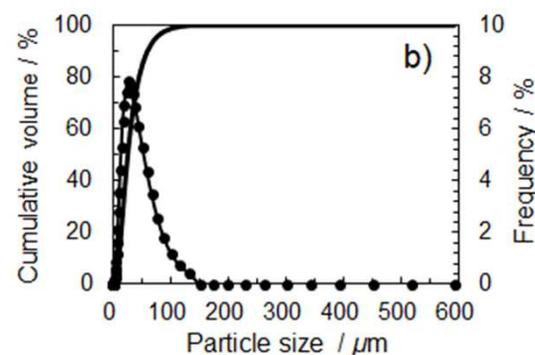
新技術の拡張 ～粒子のサイズ選別～

- 粉砕と分級による粒子のサイズ選別が可能
- 柱状粒子のため粒子系分布は長径側に広がる

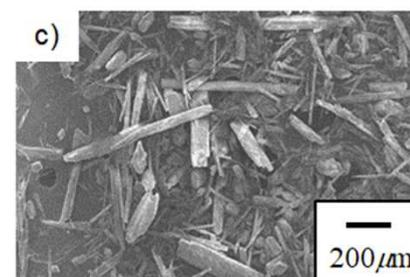
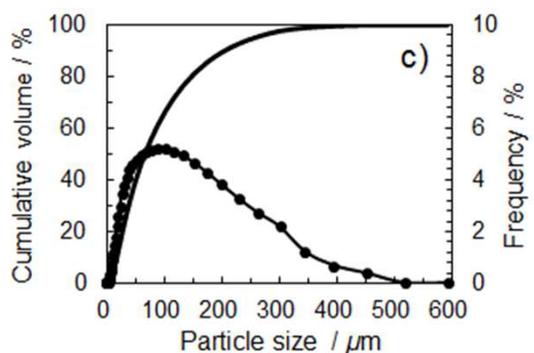
サイズ選別したウォラストナイト粉末(a~d)の粒子径分布と電子顕微鏡画像



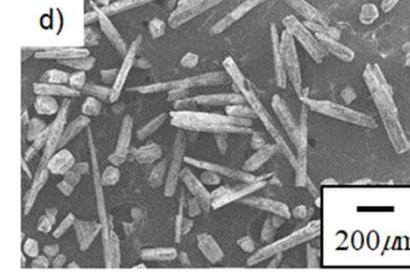
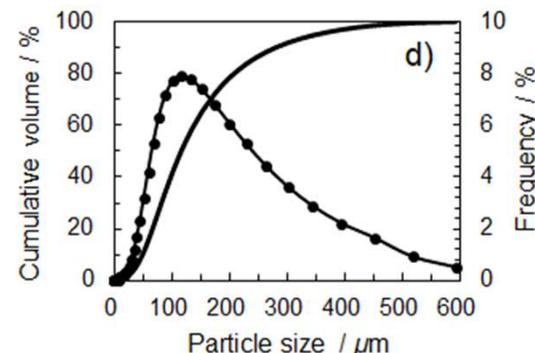
平均粒子径: 5 μm



平均粒子径: 24 μm



平均粒子径: 83 μm

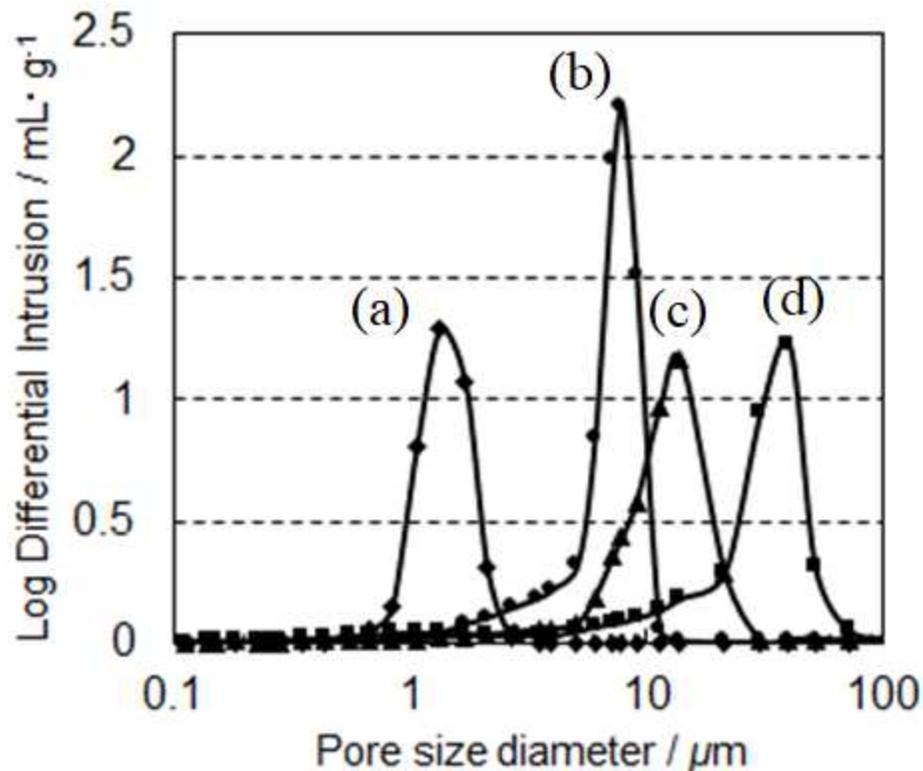


平均粒子径: 109 μm

新技術の拡張 ～細孔径の制御～

- 粒子のサイズ選別による細孔径制御が可能
- 粒子径が小さいほど細孔径も小さくなる傾向にある

サイズ選別した粉末(a～d)で作製したウォラストナイトセラミックス多孔体の細孔径分布

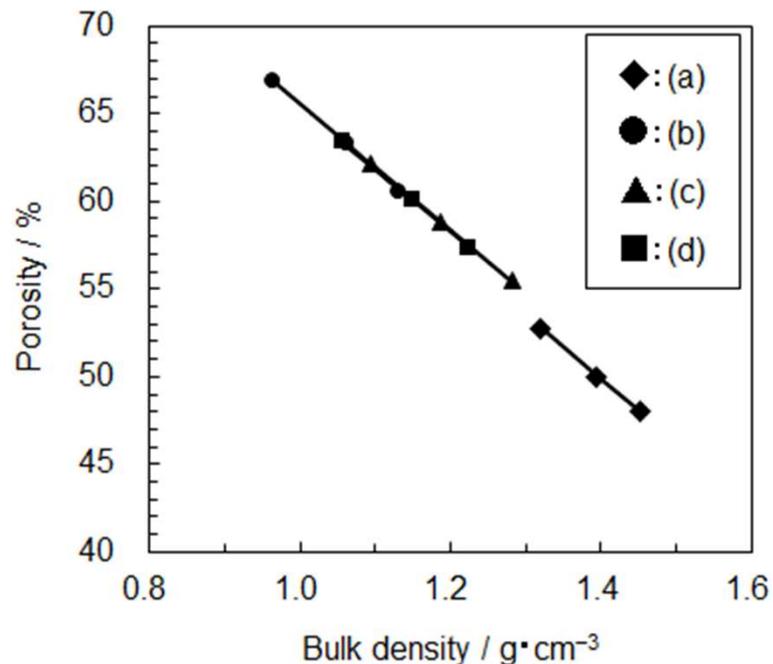


粉末	平均細孔径
(a)	1.4～1.5 μm
(b)	7.4～8.3 μm
(c)	12～15 μm
(d)	25～42 μm

新技術の拡張 ～高気孔率～

- 高気孔率のセラミックス多孔体を実現
- 粒子径が小さいほど気孔率は低下する傾向にある

サイズ選別した粉末(a～d)で作製したウォラストナイトセラミックス多孔体の密度と気孔率

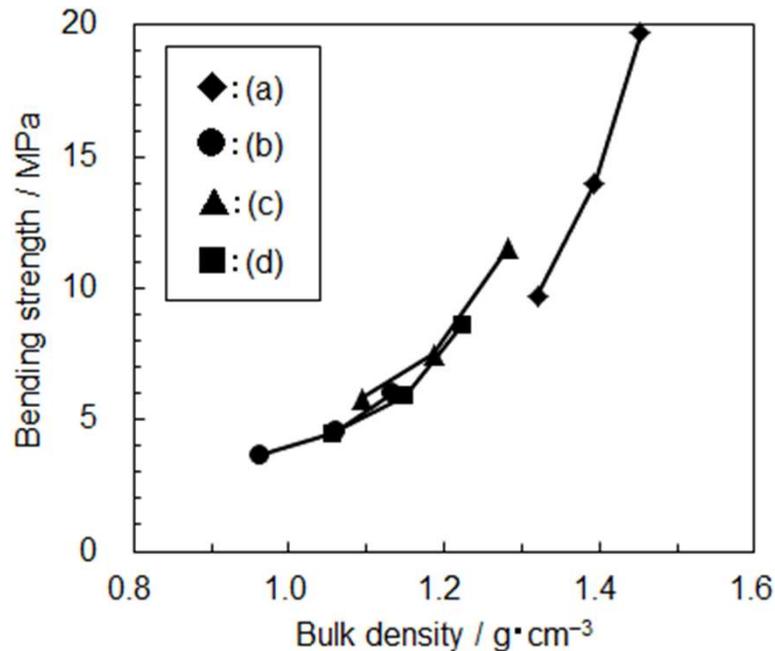


粉末	密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)
(a)	1.3~1.5	48~53
(b)	1.0~1.1	60~67
(c)	1.1~1.3	55~62
(d)	1.1~1.2	57~63

新技術の拡張 ～高強度化～

- 低温焼成で高強度ウォラストナイト多孔体を実現
- 粒子径が大きいほど強度が低下する傾向にある

サイズ選別した粉末(a～d)で作製したウォラストナイトセラミックス多孔体の曲げ強度



粉末	密度 (g/cm³)	曲げ強度
(a)	1.3~1.5	10~20 MPa
(b)	1.0~1.1	4~6 MPa
(c)	1.1~1.3	6~12 MPa
(d)	1.1~1.2	5~9 MPa

新技術の拡張 ～成形法の検討～

- セラミックス多孔体の用途展開に向け、様々な成形法で異なる形状の多孔体を試作
- 押出成形法や加圧成形法による試作を実施

様々な成形法で作製したウォラストナイトセラミックス多孔体



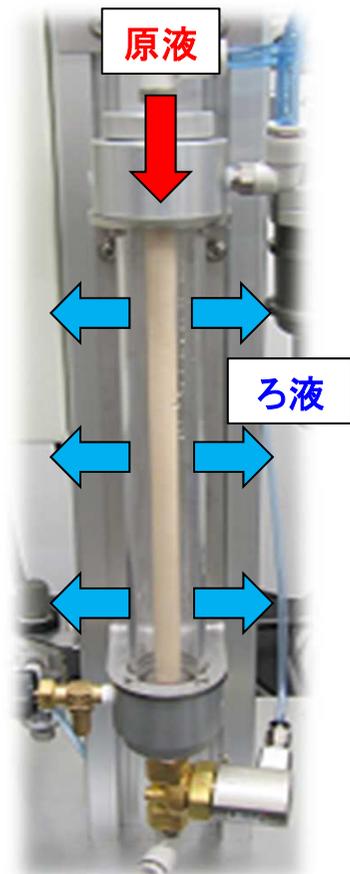
押出成形法
セラミックパイプ (10Φ×500mm)



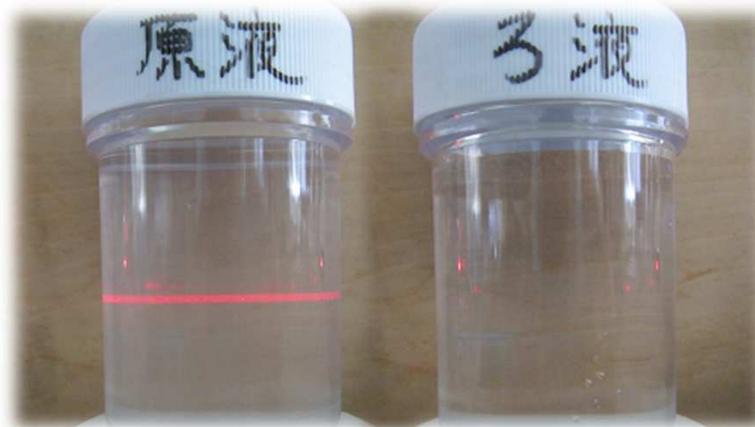
加圧成形法
セラミックタイル (300×300×15mm)

想定される用途 ～セラミックフィルター～

- セラミックス多孔体のろ過性能を評価

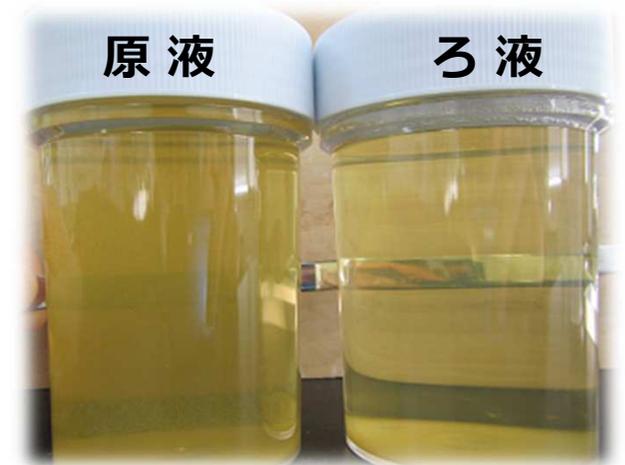


セラミックス多孔体で溶液中に分散する微粒子を除去することが可能



懸濁液の濾過試験

(ブラウン運動によるレーザー光の散乱状況)



複合溶液の濾過試験

(目視による金属棒の透過状況)

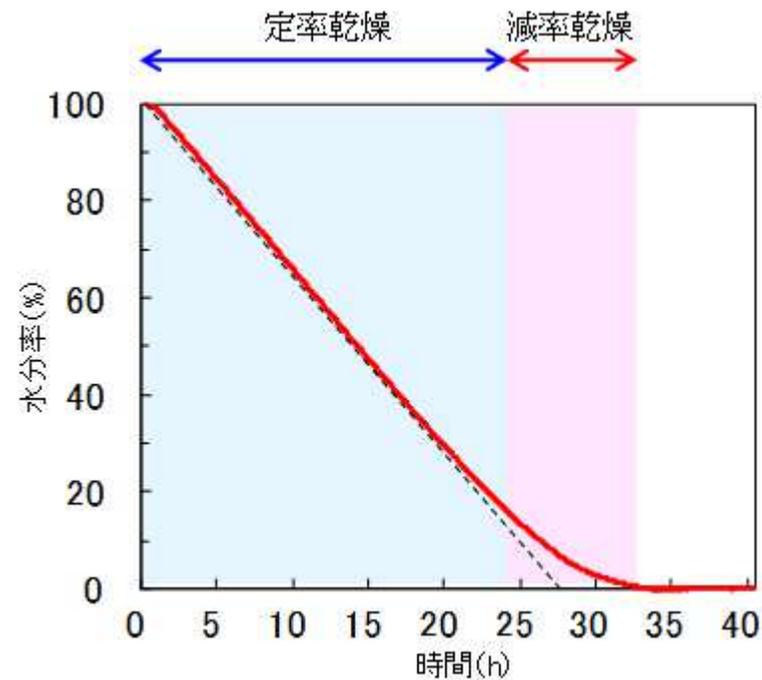
想定される用途 ～保水セラミックス～

- セラミックス多孔体の吸水率と蒸散特性を評価

毛管現象で定率乾燥が長期的に持続することを確認

セラミックス多孔体の吸水率

粉末	吸水率(%)
(a)	33 ~ 40
(b)	53 ~ 70
(c)	43 ~ 57
(d)	47 ~ 60



水分蒸発試験の結果 (40°C35%RH)

実用化に向けた課題

- セラミックフィルターとしての濾過性能の評価は実施済みだが、耐久性や耐薬品性などの検証が必要である。
- 保水セラミックスとしての蒸散特性の評価は実施済みだが、防汚性などの検証が必要である。
- 実用化に向けて、用途に応じたセラミックスの成型方法を個別に確立する必要もある。

企業への期待

- 未解決の技術課題については、セラミックスの物性評価法に関する提案を希望する。
- 各種用途に応じたセラミックスの成型技術を持つ企業との共同研究を希望する。
- また、セラミックス多孔体の新たな用途開発を目指している企業にも、本技術の導入を検討して頂きたい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 天然ウォラストナイト多孔体の製造方法
- 出願番号 : 特願2014-168088
- 公開番号 : 特開2016-44084
- 登録番号 : 特許第6347513号
- 出願人 : (地独)山口県産業技術センター
- 発明者 : 細谷夏樹、三國彰

お問い合わせ先

**地方独立行政法人山口県産業技術センター
経営管理部 経営企画室**

TEL 0836-53-5051

FAX 0836-53-5070

e-mail info@iti-yamaguchi.or.jp