

3次元切削加工による機能性珪藻土製品の開発

佐々木直哉* 竹田大樹** 高橋宏**

能登珪藻土の機能性を活かした複雑形状の製品を開発するため、切り出し珪藻土ブロックや珪藻土タイルを直接加工する3次元切削加工技術について検討した。製品を試作開発するにあたり能登珪藻土の焼成温度別の機能性評価と、機能性を維持しつつ切り出し珪藻土の課題である粉立ちを抑えるための表面硬化処理技術について検討した。3次元切削加工においては、切り出し珪藻土ブロックを直径79 mm、厚さ2 mmの薄肉形状のフィルタ部材へ加工することや、珪藻土タイル表面へロゴや幾何学模様を加工することができた。吸放湿性は、焼成温度が700℃まで維持すること、消臭性は、焼成温度による影響は少なく、アンモニア、アセトアルデヒドに対する消臭性は高いが、硫化水素に対する消臭性は低いことが明らかになった。切り出し珪藻土ブロックの粉立ちを抑え、更に珪藻土の機能性維持が可能な表面硬化処理剤として水ガラスが最適であることが明らかになった。

キーワード: 能登珪藻土, 3次元切削加工, 吸放湿性, 消臭性, 表面硬化処理技術

Development of Functional Diatomaceous Earth Products Using 3D Machining

Naoya SASAKI, Daiki TAKEDA and Hiroshi TAKAHASHI

In order to develop a product with an intricate shape that utilizes the functionality of Noto-diatomaceous earth, we investigated a 3D machining technology that directly processes quarried diatomaceous earth blocks and diatomaceous earth tiles. In developing the product, we acquired functional data for different firing temperatures of Noto-diatomaceous earth, and further investigated a surface hardening treatment technology that controlled the dusting of the quarried diatomaceous earth and maintained the functionality of the diatomaceous earth. A thin-walled filter member with a diameter of 79 mm and thickness of 2 mm, which was cut out from a quarried diatomaceous earth block, and a diatomaceous earth tile, which was processed with a logo and geometric pattern, were made on an experimental basis using 3D machining. It became clear that the water vapor adsorption/desorption properties were maintained for firing temperatures up to 700°C, the firing temperature had little effect on the deodorizing property, and although the deodorizing property for ammonia and acetaldehyde was high, it was low for hydrogen sulfide. It was clarified that water glass was the most suitable surface hardening treatment agent for controlling the dusting of the quarried diatomaceous earth block and maintaining the functionality of the diatomaceous earth.

Keywords: Noto-diatomaceous earth, 3D machining, water vapor adsorption/desorption properties, deodorizing properties, surface hardening treatment technology

1. 緒言

近年、能登珪藻土の機能性(吸放湿性、消臭性、断熱性)を活かした製品が市販され注目を集めている。既存製品は切り出し成形や型への流し込み成形で製造されているが、薄肉形状や寸法精度が高い複雑な形状の成形は困難である。これらの成形が可能になれば能登珪藻土の用途拡大が期待できることから、工業試験場では今までに3Dプリンタによる能登珪藻土製品の製造技術を開発した^{1), 2)}。この技術では、3Dプリンタの造形

素材に能登珪藻土以外の材料を配合する必要があり、能登珪藻土の機能性をすべて活かした製品開発には至らなかった。

そこで本研究では、3Dデータを活用した複雑な形状の加工と、能登珪藻土の機能性をすべて活かすことを目指し、3次元切削加工機を用いた切り出し珪藻土ブロックや珪藻土タイル加工品の試作開発を行った。また、製品を試作開発するにあたり、能登珪藻土の焼成温度別の機能性評価と、機能性を維持しつつ切り出し珪藻土の課題である粉立ちを抑えるための表面硬化処理技術を見出したので報告する。

*九谷焼技術センター **化学食品部

2. 実験方法

2. 1 3次元切削加工技術

図1に示すように3次元切削加工機(MDX-500, Roland DG CO.)を使用し, 切出し珪藻土ブロックに対する加工条件の検討を行った。加工条件は, 切込深さ, 一刃送り, 切削速度の項目である。なお, 加工形状は, 直径2 mm, 長さ20 mmのピン形状とした。切り出し珪藻土の加工ではエンドミルの摩耗が課題であったため, 4種類の材質(ハイス, ハイス+TiN, 超硬+DLC, 超硬+SiC)のエンドミルの摩耗性を評価した。切削条件は, 回転数12000 min⁻¹, 切込深さ0.2 mm, 一刃送り0.05 mm/toothである。摩耗性は, 摩耗幅で評価し先端部分を光学顕微鏡で観察して計測した。

切り出し珪藻土ブロックは, コンロや七輪の焼成後(約700 °C)の不具合品を使用した。また, 焼成温度別の切り出し珪藻土ブロックに対するエンドミルの摩耗性を評価するため, 切り出し珪藻土ブロックを電気炉に入れ800, 900, 1000 °Cで焼成した。



図1 3次元切削加工機の概要写真

2. 2 機能性評価

2. 2. 1 吸放湿性評価

焼成温度別の珪藻土の吸放湿性評価は, 粉碎した珠洲産珪藻土粉末1 gを秤量瓶に入れ相対湿度53.5 %に調整した容器(塩化カリウム(KCl)飽和溶液)の中で恒量に達するまで養生した後, 相対湿度84.7 %に調整した容器(硝酸マグネシウム6水和物(Mg(NO₃)₂ · 6H₂O)飽和溶液)の中に静置して24時間周期で交互に重量を測定した。なお, 相対湿度は, 各容器を23 °Cの恒温槽に静置することによって調整した。

また, 切り出し珪藻土ブロックの加工前後の吸放湿性評価は, JIS A 1470-1: 2014(建築材料の吸放湿性試験方法—第1部: 湿度応答法)を参考に吸湿と放湿過程の相対湿度がそれぞれ75 %と50 %の中湿域の湿度条件で測定を行った。なお, 切り出し珪藻土ブロックは,

250×125×20 mmの大きさに削り出し, 表面を10 mm角×5 mm厚の市松模様加工した試料と未加工品を比較した。

2. 2. 2 消臭性評価

消臭性評価は, 消臭加工繊維製品認証基準(一般社団法人繊維評価技術協議会)を参考にガス検知管法により測定を行った。測定試料は, 粉碎した珠洲産珪藻土を使用し, φ50 mmの円盤状にプレス成形後, 電気炉に入れて700, 800, 900, 1000 °Cで焼成を行った。また, 焼成後は体積が約25cm³になるように厚みをサンドペーパーで調整した。測定ガスは, アンモニア, 硫化水素, アセトアルデヒドとし, パーミエーター((株)ガステック・PD-1B)を使用して初発濃度をそれぞれ100, 4, 10 ppmに調整した。調整したガスと測定試料は, 3 Lのテドラバッグに入れ, 10, 30, 60, 120分後の容器内の濃度をガス検知管で測定した。

2. 2. 3 断熱性評価

断熱性評価は, JIS R 2616: 2001(耐火断熱れんがの熱伝導率の試験方法)を参考に熱線法により測定を行った。測定試料は, 珪藻土れんが, 切り出し珪藻土ブロック, 市販れんがを用いた。市販れんがは, アルミナ・ムライト質の耐火断熱れんがで, かさ比重が珪藻土れんがと同程度の0.67である。測定温度は, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °Cとし, 1000 °Cは市販れんがのみ測定を行った。

2. 3 細孔分布評価

細孔分布評価は, JIS R 1655: 2003(ファインセラミックスの水銀圧入法による成形体気孔径分布試験方法)に準拠して水銀ポロシメーター(マイクロメリティックス社・AutoPore V 9620)で測定を行った。測定試料は, 粉碎した珠洲産珪藻土をルツボに入れ電気炉を使用し700, 800, 900, 1000°Cで焼成した粉末と, 切り出し珪藻土ブロックを電気炉に入れ800, 900, 1000°Cで焼成後, 体積約0.4cm³に調整したバルク体である。

2. 4 表面硬化処理技術

焼成後の切り出し珪藻土ブロックの粉立ちを抑えるため, 3種類の表面硬化処理剤(ウレタン; Non-TXウレタン・和信化学工業(株), リン酸アルミニウム系; マスターシールJ・(株)オーデック, 水ガラス; J珪酸ソ

一ダ3号・日本化学工業(株))を含浸させて珪藻土の機能性(吸放湿性, 吸水性, 消臭性, 耐熱性)を評価した。ウレタンとリン酸アルミニウム系は, 市販の状態そのまま使用し, 水ガラスは, 100 g秤量し水を加えて200 mlに薄めて使用した。含浸法は, 試料をそれぞれ処理剤に3分間含浸させた。

3. 結果と考察

3. 1 3次元切削加工技術

切り出し珪藻土ブロックに対する加工限界は, 直径2 mm, 長さ20 mmのピン形状であり, 加工する際は徐々に細くなるよう荒加工を2段階に設定し, 最後に仕上げ加工で直径2 mmにすると途中で折れずに加工できることを見出した(図2)。表1に加工限界となる直径2 mmのピン形状を加工する際の切り出し珪藻土ブロックに対する加工条件と加工精度を示す。加工精度は, ピン形状の直径を計測し算出した。図3に切り出し珪藻土ブロックに対する材質の異なるエンドミルの摩耗性を示す。切削長100 mで比較すると超硬のエンドミルの方がハイスより耐摩耗性に優れ, 摩耗量が約1/20と少なくなっていることが明らかになった。切削長100 mでの超硬とハイスのエンドミルの先端部分は, 図4に示すとおりである。ハイスのエンドミルを比較した場合, TiNコートしたものは, 切削長が50 m以下ではコートしていないものより摩耗量が少ないが, 切削長が50 m以上では摩耗量が同程度になった。これは, 切削長が50 m以上でTiNコートが削れていると推定される。また超硬のエンドミルを比較した場合, SiCコートの方がDLCコートよりわずかに摩耗量が少なく耐摩耗性に優れていることが判明した。これらの結果より以後の加工は, 耐摩耗性に優れている超硬のエンドミルを使用することとした。

図5に焼成温度別の切り出し珪藻土ブロックのエンドミルの摩耗性を示す。摩耗幅は, 焼成温度の上昇とともに増加し, 700 °C < 800 °C < 1000 °C < 900 °Cの順に大きくなることが明らかになった。能登珪藻土は, 粘土鉱物の非晶質化に伴い850 °C付近から収縮が開始³⁾, 1000 °Cでは粘土鉱物が完全に非晶質化した状態になる。900 °Cはその間に位置し, 非晶質化した粘土鉱物と結晶構造を維持した粘土鉱物が混ざった不均質な組織であると考えられる。一般的に焼結鋼などの難削材は, 熱伝導率が低く不均質な材料であるため, 切削工具の摩耗が増大する⁴⁾。珪藻土自体も熱伝導率が低く, 特



図2 直径2 mmのピン形状の加工工程

表1 切り出し珪藻土ブロックに対する加工条件と加工精度

項目	条件
切込み深さ	0.4 mm以下
一刃送り	0.05 mm/tooth以下
切削速度	50 m/min以下
加工精度	0.013 mm

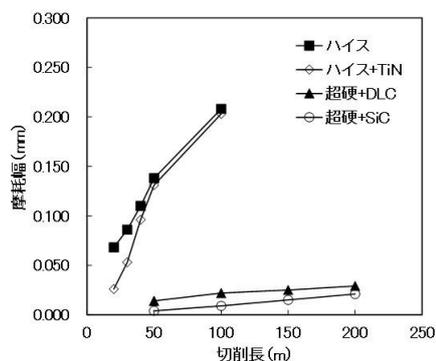


図3 切り出し珪藻土ブロックに対する材質の異なるエンドミルの摩耗性

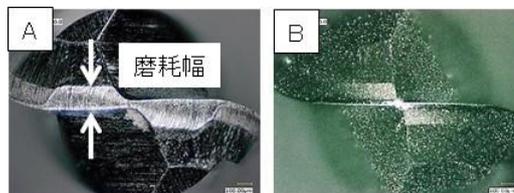


図4 切削長100mのエンドミルの先端部分

A: ハイス, B: 超硬+SiC

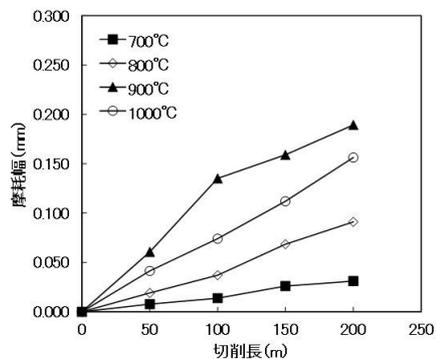


図5 焼成温度別の切り出し珪藻土ブロックに対するエンドミルの摩耗性

に900℃で不均質な組織となるため、最も摩耗幅が大きくなったと考えられる。

図6に3次元切削加工機で加工した試作品を示す。試作品の加工は、いずれも作成した3Dデータをもとに行われた。①のフィルタ部材は、切り出し珪藻土ブロックを加工対象物として直径79 mm、厚さ2 mmの薄肉形状に加工できた。従来技術では、厚さ2 mmの薄肉形状は加工困難な形状である。②のスマートフォンスピーカは、切り出し珪藻土ブロックを加工し、スピーカとしての効果を確認した。③の既存製品の珪藻土タイルは、ロゴや微細な幾何学模様の加工が可能であった。

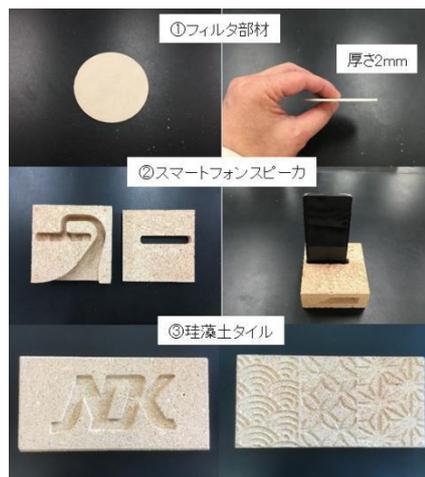


図6 3次元切削加工機で加工した試作品

3. 2 珪藻土の機能性

3. 2. 1 吸放湿性

図7に焼成温度別の珪藻土の吸放湿性を示す。珪藻土の吸放湿性は800℃で急激に減少し、それ以後は焼成温度の上昇とともに減少傾向を示した。能登珪藻土の吸放湿性は、珪藻土に含まれている粘土鉱物が寄与し、700-800℃は粘土鉱物であるモンモリロナイトの結晶水の脱水が起こる温度であることから、この減少はその結晶構造の変化による影響が大きいと考えられた⁵⁾。図8に切り出し珪藻土ブロックの加工前後の吸放湿性を示す。市松模様加工した切り出し珪藻土ブロックは、加工前と比較して表面積が約2倍大きくなったが吸放湿量は約1.2倍の増加に留まった。この結果は、表面積が増大したものの体積が減少した影響によるものと考えられた。

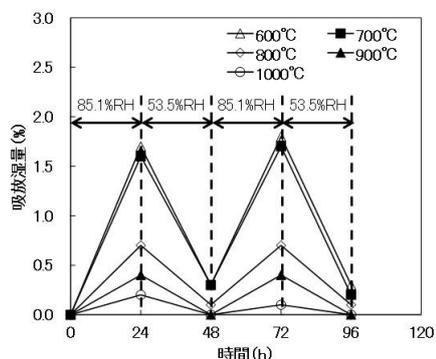


図7 焼成温度別の珪藻土の吸放湿性

3. 2. 2 消臭性

図9に焼成温度別の珪藻土の各ガス種に対する消臭性を示す。アンモニアは、いずれの試料においても開始10分後に80%以上が吸着され、60分後には95-100%とほぼすべてのアンモニアが吸着されることが明らかになった。一方、硫化水素は、時間とともに吸着量が増える傾向を示しているが、120分後においても10-25%と吸着量が低い値を示した。アセトアルデヒドは、いずれの試料においても60分後に60%以上、120分後には80%以上のアセトアルデヒドが吸着されることが明らかになった。また焼成温度による違いも確認され、焼成温度が高くなるにつれ吸着量が低くなる傾向を示した。

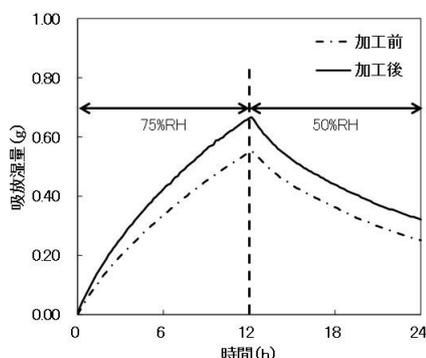


図8 切り出し珪藻土ブロックの加工前後の吸放湿性

硫化水素の消臭性が低い原因は、珪藻土自体が硫酸酸性の物質であるため酸性のガスである硫化水素が吸

着しにくいと考えられた。これに対し、アンモニアは塩基性のガスであるため酸性の珪藻土に吸着しやすいと考えられた。一方、粘土鉱物の一種であるセピオライトは、その表面に存在する水分子を通じてアンモニア、アセトアルデヒドなどを吸着する⁶⁾。能登珪藻土は、焼成後も吸放湿性を示すことから主に珪藻土に含まれているモンモリロナイトやイライトといった粘土鉱物の表面に吸着された水分子を通じてアンモニアと

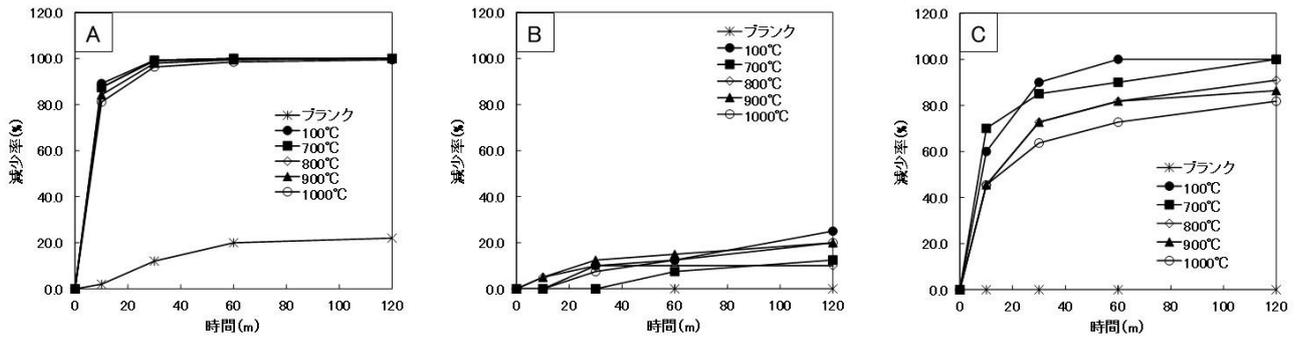


図9 焼成温度別の珪藻土の各ガス種に対する消臭性
A: アンモニア, B: 硫化水素, C: アセトアルデヒド

アセトアルデヒドが吸着していると考えられた。アセトアルデヒドで認められた焼成温度による消臭性の違いは、焼成温度の上昇とともに吸着される水分子の量が少なくなったことが原因と考えられた。

3. 2. 3 断熱性

図10に耐火断熱れんがの高温における熱伝導率の変化を示す。珪藻土れんがは、温度上昇とともに熱伝導率が増加する傾向を示したが、切り出し珪藻土ブロックは800℃までほとんど一定の値を示した。また珪藻土と同程度のかさ比重であるアルミナ・ムライト質の耐火断熱れんがの熱伝導率は、温度上昇とともに増加傾向を示し、材質の違いにより珪藻土れんががより約1.6倍高い値を示した。これらのことから同程度のかさ比重で比較すると珪藻土の断熱性が優れていることが確認された。

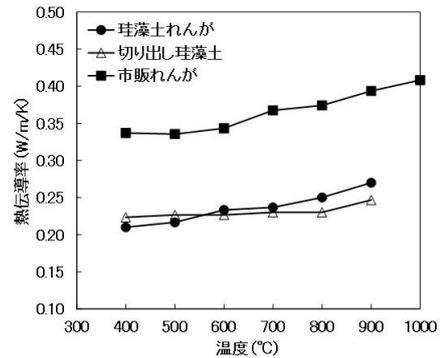


図10 耐火断熱れんがの高温における熱伝導率の変化

3. 3 珪藻土の細孔分布

図11に焼成温度別の珪藻土粉末と切り出し珪藻土ブロックの細孔分布を示す。どちらの試料も1000℃で焼成すると、1μm以下の細孔が減少し、1-2μmの細孔が増加する傾向を示した。さらに1-2μmのピーク位置は、焼成温度の上昇とともに細孔径が大きい方へシフトした。これは、硬質陶器素地の加熱による細孔分布の変化⁷⁾と同様の傾向を示しており、1000℃での粘土鉱物の非晶質化が原因と考えられた。切り出し珪藻土ブロックでは、2μm以上の大きな細孔がほとんどなく、1μm前後に非常にシャープなピークが観察されることから1μm前後に細孔径が揃った孔を持っていると考えられた。大きな珪藻殻には数μm以上の大きな孔も多数観察されるが、切り出し珪藻土ブロックの細孔分布では測

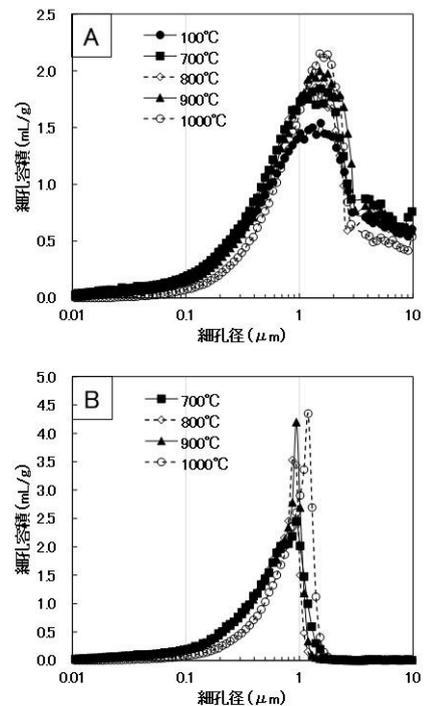


図11 焼成温度別の各試料の細孔分布
A: 珪藻土粉末, B: 切り出し珪藻土ブロック

定されなかった。これは珪藻土が堆積後、地殻変動による圧力で適度に緻密化していることが原因と考えられた。一方、珪藻土粉末は、2 μm以上の大きな細孔を示すピークが認められるが、これは粒子間の空隙も含まれていると考えられた。このように能登珪藻土が持っているマクロ孔の焼成温度による分布の変化と、焼成温度別の吸放湿性や消臭性に相関が認められなかったことから能登珪藻土のマクロ孔が、これらの機能性に及ぼす影響は少ないと考えられた。

3. 4 表面硬化処理技術

表面硬化処理方法として含浸法とハケ塗りを検討したが、ハケ塗りでは表面硬化しにくいことがわかったため、含浸法で機能性を評価した。その結果、いずれの表面硬化処理剤を含浸させても切り出し珪藻土ブロックの粉立ちを抑えることができた。表2に各表面硬化処理剤を含浸させた試料の吸放湿量、吸水率、耐熱性(700℃)を示す。ウレタンは、未処理と比較して吸放湿量、吸水率とも低くなった。一方、リン酸アルミニウム系は、未処理と比較して吸放湿量が高く、吸水率は6割程度維持するが700℃で加熱処理すると変色した。また同様に水ガラスは、未処理と比較して吸放湿量が同程度で吸水率は7割程度維持するが700℃で加熱処理を行うと表面に多数の亀裂発生が確認された。

表2 各表面硬化処理剤を含浸させた試料の吸放湿性、吸水率、耐熱性(700℃)

試料名	吸放湿量(%)	吸水率(%)	耐熱性(700℃)
未処理	0.94	121	○(変色なし)
ウレタン	0.62	15	×
リン酸アルミニウム系	2.00	77	×変色
水ガラス	0.98	81	×亀裂発生

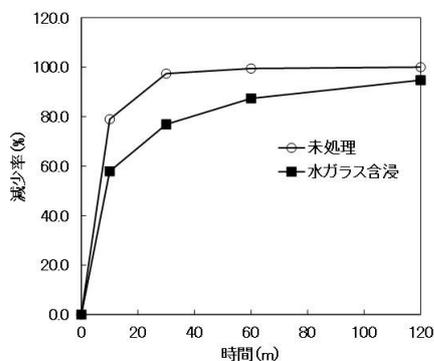


図12 水ガラスを含浸させた切り出し珪藻土ブロックのアンモニアに対する消臭性

図12に水ガラスを含浸させた切り出し珪藻土ブロックのアンモニアに対する消臭性を示す。水ガラスを含浸させても120分後には90%以上のアンモニアを吸着することが明らかになった。これらの結果から水ガラスが、耐熱性に課題はあるものの、切り出し珪藻土ブロックの粉立ちを抑え、吸放湿性、吸水性、消臭性の機能性維持に最適な表面硬化処理剤であることが明らかになった。

4. 結 言

3Dデータを活用し複雑形状の加工を可能にする3次元切削加工技術の確立、能登珪藻土の焼成温度別の機能性評価、切り出し珪藻土ブロックの粉立ちを抑え珪藻土の機能性を維持させた表面硬化処理技術の確立を目的に検討した結果を以下に示す。

- (1) 超硬のエンドミルが、加工時の摩耗量が少ないことと、切り出し珪藻土ブロックの焼成温度が上がるとエンドミルの摩耗量が多くなることが明らかになった。
- (2) 3次元切削加工技術により、切り出し珪藻土ブロックを直径79 mm、厚さ2 mmの薄肉形状のフィルタ部材へ加工することや、珪藻土タイル表面にロゴや幾何学模様を加工することができた。
- (3) 吸放湿性は、焼成温度が700℃となるまで維持し、消臭性は、焼成温度による影響は少なく、アンモニア、アセトアルデヒドに対する消臭性は高いが、硫化水素に対する消臭性は低いことが明らかになった。
- (4) 切り出し珪藻土ブロックの粉立ちを抑え、更に珪藻土の機能性(吸放湿性、吸水性、消臭性)維持が可能な表面硬化処理剤として水ガラスが最適であることが明らかになった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、切り出し珪藻土をご提供頂いた能登燃焼器工業㈱の船場慎一氏および、珪藻土タイルをご提供頂いた日本ダイヤコム工業㈱の山本俊樹氏に感謝いたします。また水銀圧入法による細孔分布を測定して頂いた一般財団法人ファインセラミックセンターの野村英夫氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 佐々木直哉. 能登珪藻土を利用した石膏3Dプリンタ用材

- 料の開発. 石川県工業試験場研究報告. 2019, no. 68, p. 51-57.
- 2) 丸越工業(株), 日本ダイヤコム工業(株), 石川県. 珪藻土入り造形用材料及び珪藻土製品の製造方法. 特開2020-175510. 2019-04-15.
 - 3) Naoya Sasaki and Masayuki Okuno. Control of diatomaceous earth insulating brick shrinkage when firing by addition of calcium sources. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2020, vol. 128, p. 936-944.
 - 4) 帯川利之, 大野龍巳. 焼結鋼Fe-2%Cu-0.8%Cの被削性. 生産研究. 2013, vol. 65, p. 827-830.
 - 5) 佐々木直哉, 豊田丈紫, 奥野正幸. 能登珪藻土の水蒸気吸着特性に及ぼす加熱処理の影響. *粘土科学*. 2019, vol. 58, p. 1-7.
 - 6) 杉浦正治, 福本和広, 稲垣伸二. セピオライトによる各種臭気物質の吸着. *豊田中央研究所R&Dレビュー*. 1993, vol. 28, p. 43-52.
 - 7) 栗田毅, 藤原正志, 大津賀望, 浅賀喜与志, 藤本久和. 硬質陶器素地成形体の細孔組織の加熱による変化. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1998, vol. 106, p. 1206-1209.