

微粒シラスバルーン-石英-アルミナセメント系磁器素地の開発(1) —プレス成形による最適配合割合・焼成条件の検討—

神尾 典¹・木村 邦夫²

¹ケイテック研究所(元九州工業技術研究所), 841-0201 佐賀県基山町小倉 1011-23

²産業技術総合研究所 基礎素材研究部門, 841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1

1. はじめに

近年, 高品位の可塑性粘土原料が枯渇化傾向にあり, 原料を海外に求めている。このような背景から, 可塑性セラミックス原料の開発あるいは低品位粘土原料の精製に関する研究が行われるようになってきた。九州工業技術研究所(現産業技術総合研究所九州センター)では, 可塑性粘土原料を全く用いない長石系原料-石英-アルミナセメント系磁器素地の開発研究を行った¹⁾。

本研究は長石系原料を微粒シラスバルーンに置き換え, 軽量で高強度を有する磁器素地の開発を目的とするものある。ここでは, 予備実験として, プレス成形による最適配合割合・焼成条件などについて検討を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料

微粒シラスバルーンをそのまま用いると, 成型時の破壊が大きく, 軽量の磁器素地を得ることが困難である。そこで, イヂチ化成(株)の 3011 と(株)シラックスウのシラックス MS121, 三機化工建設(株)のサンキライト Y04 を水中に投入し, 沈降したものを軽量化素材として用いた。また,

宇部マテリアルズ(株)のテラファインの製造過程で生成する水中沈降物も比較試料として用いた。各試料の呼称を 3011/S, MS121/S, Y04/S, TF/S とする。上記 4 種の試料の平均粒径と密度を表 1 に, 配合に用いた石英(宇部興産(株)珪石粉)およびアルミナセメント(宇部興産(株)ターナルホワイト)の化学組成を表 2 に示す。また, これらの試料の粒度分布を図 1 に示す。これらの試料の粉末 X 線回折による鉱物組成は, 軽量化素材はガラスが主で微量の長石と石英が認められ, 石英は石英以外の鉱物は認められず, アルミナセメントは CaAl_2O_4 と CaAl_4O_7 が認められた。

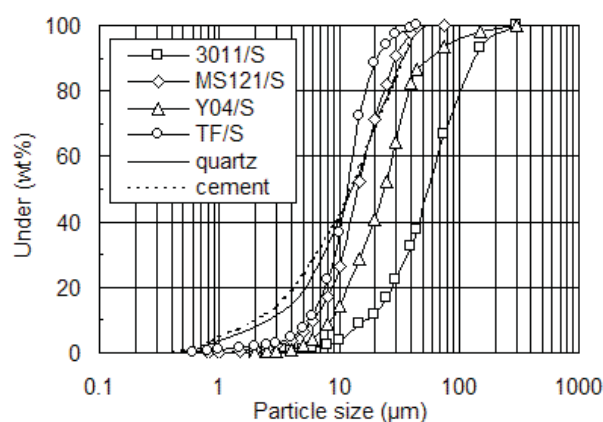


図 1 試料の粒度分布

表 1 試料の密度と平均粒径

試料名	密 度			平均粒径 (mm)
	ゆるみ嵩密度 (g/cm ³)	タッポ嵩密度 (g/cm ³)	粒子密度 (g/cm ³)	
3011/S	0.33	0.45	1.98	57.1
MS121/S	0.26	0.38	1.76	14.6
Y04/S	0.38	0.55	1.74	24.0
TF/S	0.46	0.67	1.67	11.9

表 2 試料の化学組成 (wt%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
アルミナセメント	0.55	0.02	70.38	0.14	38.13	0.20	99.40
石英	98.10	-	1.00	0.20	-	-	99.30

2. 2 試料配合と作成条件

軽量化素材:石英:アルミナセメント比(重量比)は、20:60:20 ~ 60:20:20 とした。実験は下記の手順で行った。

秤量・混合→水添加(15 ~ 30%)・混合→加圧成形(100x50x約 10mm, 10 ~ 30MPa)→養生・乾燥(一定条件: 25 °C, 24hr・50 °C, 24hr)→焼成(一定条件: 10 °C/min, 1300 °C 2hr 保持)

焼成は、養生試料を 100x100x20mm の耐熱容器に入れ、有効内寸法 200x200x150mm の電気炉を用いて行った。

2. 3 物性測定

養生試料および焼成試料のかさ密度は、ノギスを用いて測定した試料の大きさから算出される容積と重量から算出した。曲げ強度は、オートグラフを用い、幅 15 ~ 20mm に切断した試料をスパン長 30mm の3点曲げ試験法により測定した。なお、試料長は、養生試料では成型時の長さとはほぼ同じ(50mm)であるが、焼成試料は収縮により変化し、40 ~ 50mm であった。焼成収縮率は試料長の線収縮率とし、吸水率は、室温で 24hr 水中に保持し、その重量変化から吸水率を算出した。

3. 結果と考察

3. 1 配合比の影響

アルミナセメントを 20wt %, TF/S : 石英比(重量比)を 20:60 ~ 60:20 とし、水を 15wt%添加・混合して、成形圧 20MPa の条件で成形・養生した試料の配合比と曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係を図2に示す。TF/S の配合比が増加するに従い、密度、強度共に減少する傾向が認められる。密度の低下は、軽量化素材として配合した TF/S が破壊されていないことを示している。密度が低下すると一般に曲げ強度も低下する。本実験では、アルミナセメントの配合比は 20wt % 一定である。TF/S と石英の両者はアルミナセメントと水和反応する。TF/S と石英との水和反応が同じであれば、曲げ強度を比重(密度値を使用)で除した比強度は、ほぼ同じ値になると思われる。一般に、セメントとの反応は、火山ガラスが石英に比べ進むことから、TF/S の増加と共に

比強度は大きくなると思われる。図2の結果は逆の傾向を示している。これは、図1の粒度分布にも示しているように、TF/S に比べ石英の粒度が小さいことに起因し、微粒の石英の反応性が良いことを示していると思われる。なお、養生試料の粉末X線回折によると、全ての試料でアルミナセメントに含まれていた CaAl_2O_4 がほぼ消滅し、水和反応生成物である $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の生成が認められた。

つぎに、配合比と焼成試料の線収縮率および吸水率との関係を図3に、配合比と焼成試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係を図4に示す。図3から判るように、TF/S の配合比の増加と共に線収縮率は増加している。肉眼観察によると、TF/S の配合が 20wt%の場合、亀裂もなく良好な焼成体となっているが、吸水率が約 25wt%と大きい。この試料は、磁器化が不十分であるこ

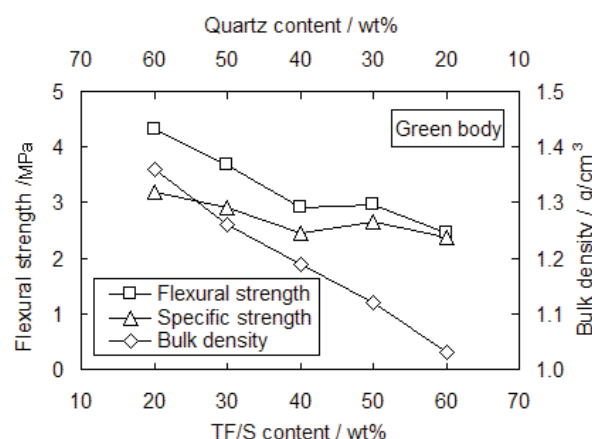


図2 配合比と養生試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係

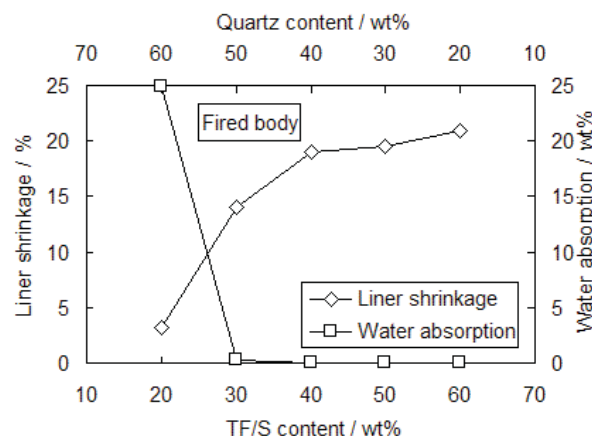


図3 配合比と焼成試料の線収縮率および吸水率との関係

とを示している。TF/S の配合が 30wt% の場合、焼成試料の周りに小さな亀裂が認められた。TF/S の配合が 40wt% 以上では、亀裂もなく、吸水率もほぼ 0wt% で磁器化も十分である。養生試料の図 2 では、微粒バルーンが増加するに従い、密度、強度共に減少する傾向が認められたが、焼成試料の図 4 では、40:40:20 の配合比が、密度は若干大きくなるが、最も高強度となっている。

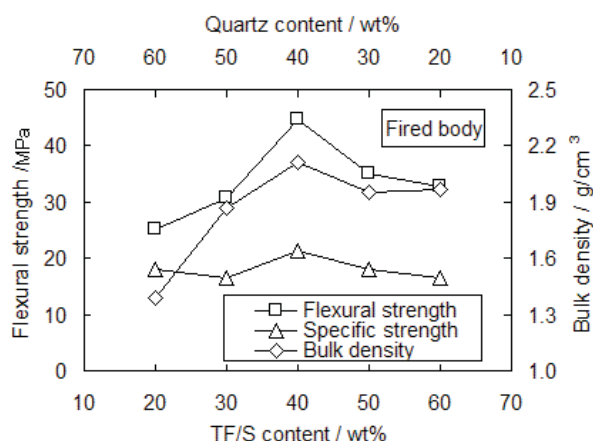


図 4 配合比と焼成試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係

3. 2 水添加量の影響

上記の配合比と曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係で、40:40:20 の配合比が密度は若干大きくなるが、最も高強度となったことから、配合比を 40:40:20 に固定して、水添加量の影響を調べた。水添加量と養生試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係を図 5 に示す。一般に、陶磁器を製造する場合、成形後乾燥したものの強度値は小さい。絵付けや施釉に耐える強度値を得るために素焼きが行われている。図 5 の養生試料の曲げ強度は曲げ強度値は、3 ～ 4.5MPa でハンドリングには問題ないと思われる。

水添加量と焼成試料の線収縮率との関係では、水添加量 15wt% で 19.0%，30% で 16.2% と、水添加量の増加と共に若干減少する傾向を示した。吸水率との関係では、何れもほぼ 0wt% で十分な磁器化が起こっていた。

水添加量と焼成試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係を図 6 に示す。水添加量の上昇と共に、収縮率の減少傾向と吸水率の増加傾向が

認められる。また、水添加量の上昇と共に、焼成試料の強度が低下する傾向が認められる。これらのことから、水添加量は、15wt% が適すると思われる。

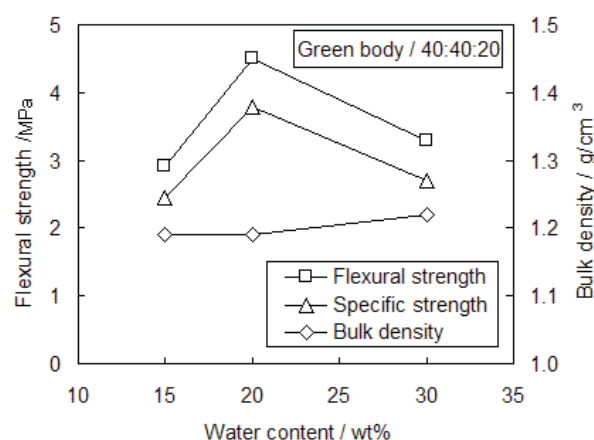


図 5 水添加量と養生試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係

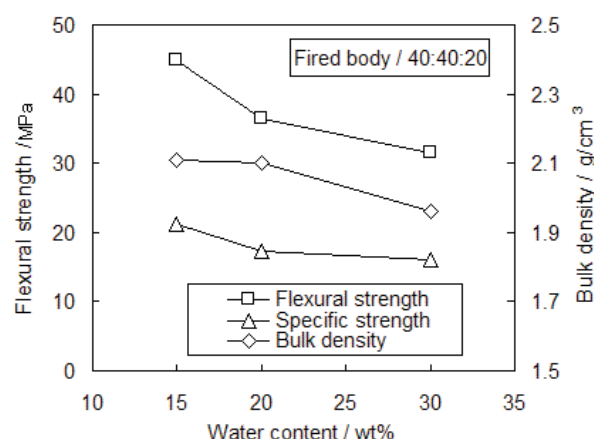


図 6 水添加量と焼成試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係

3. 3 成形圧の影響

前項と同様に、配合比を 40:40:20 に固定し、水添加量を 15wt% として、成形圧の影響を調べた。成形圧と養生試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係を図 7 に示す。成形圧の増加と共に、曲げ強度値は上昇する傾向を示しているが、かさ密度値も増加する。従って、比強度はほぼ一定である。成形圧の増加と共に密度値が増加するのは、加圧による緻密化と軽量化素材として使用した TF/S の破壊も若干起こっていると思われる。また、曲げ強度値の増加は、上記の緻密化に起因していると思われる。

つぎに、成形圧と焼成試料の線収縮率との関係では、成形圧 10MPa で 20.0%, 30MPa で 17.7%と、成形圧の増加と共に若干減少する傾向を示した。成形圧と吸水率との関係では、何れもほぼ 0wt%で十分な磁器化が起こっていた。

成形圧と焼成試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係を図8に示す。成形圧の上昇と共に、養生試料の密度と強度は上昇する傾向が認められた(図7)が、焼成試料では、差異が殆ど認められない。これらのことから、成形圧に関しては、本実験範囲であれば適用できると思われる。

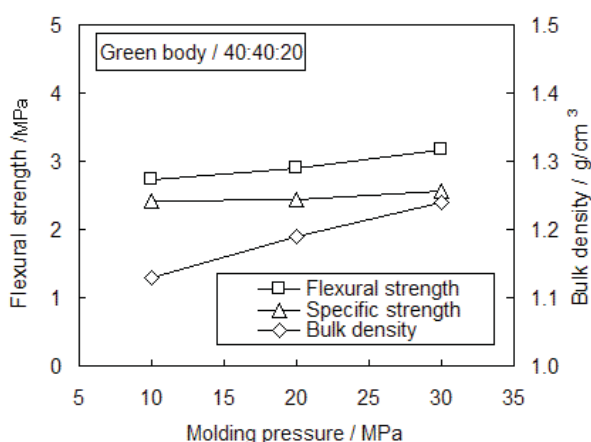


図7 成形圧と養生試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係

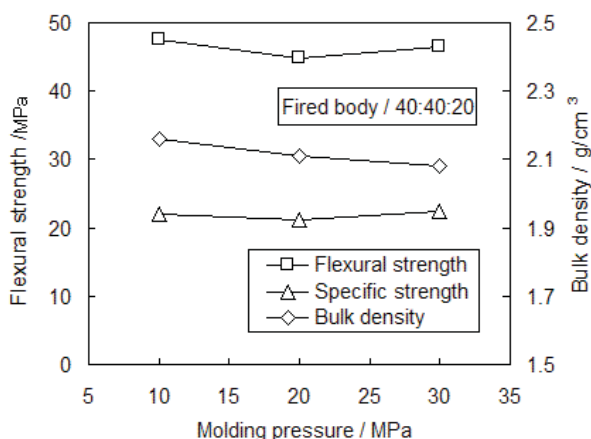


図8 成形圧と焼成試料の曲げ強度、比強度およびかさ密度との関係

3. 4 軽量化素材の影響

表1に示した4種類の軽量化素材を用いて、最適条件と思われる配合比 40:40:20, 水添加 15wt%, 成形圧 20MPa の条件で成形・養生した各試

料の曲げ強度、比強度およびかさ密度を図9に示す。MS121/S 試料は、曲げ強度値が小さく、ハンドリングが若干困難である。また、この試料は、かさ密度も小さく、加圧成形時の緻密化が不十分であると思われる。

焼成した各試料の線収縮率および吸水率を図10に示す。何れの試料も、吸水率は、ほぼ 0wt%で十分な磁器化が起こっている。MS121/S 試料は、前記したように、加圧成形時の緻密化が不十分であるため、焼結による収縮が他試料に比べ大きくなっていると思われる。

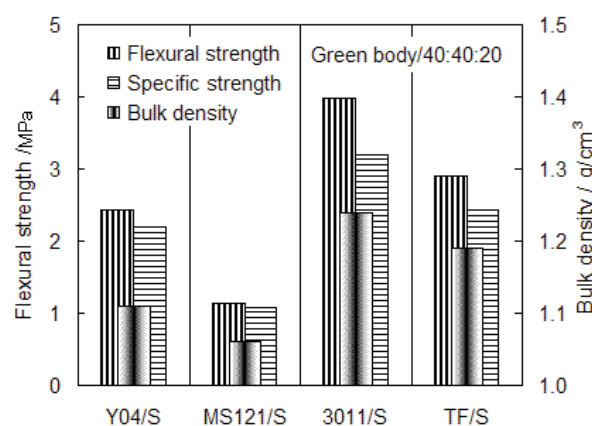


図9 養生試料の曲げ強度、比強度及びかさ密度

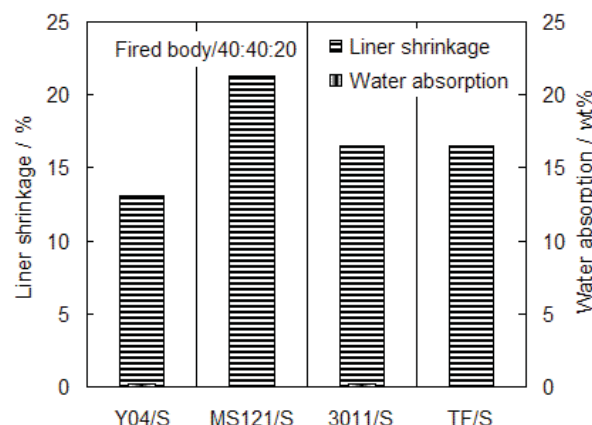


図10 各焼成試料の線収縮率および吸水率

つぎに、曲げ強度、比強度およびかさ密度を図11に示す。肉眼観察によると、4種の軽量化素材に大差なかったが、3011/S と Y04/S は他の2種に比べ若干灰色を呈していた。各試料を比較すると、比強度(曲げ強度を比重(密度値を使用)で除した値)は、Y04/S が最も高く、次いで TF/S,

3011/S, MS121/S の順になっている。

一般的な磁器は曲げ強度が約 60MPa, かさ比重が約 2.5 であり, 比強度は 24MPa 程度である。図 11 の何れの試料も同程度か若干小さな値である。これは, 無釉焼成試料であることも原因と考えられ, 施釉することで改善の可能性がある。また, 成形方法の検討を行うことにより, より軽量で高強度の磁器素地が開発できる可能性を有する。

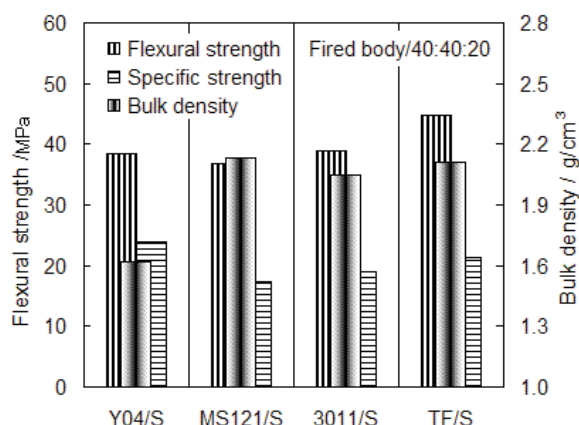
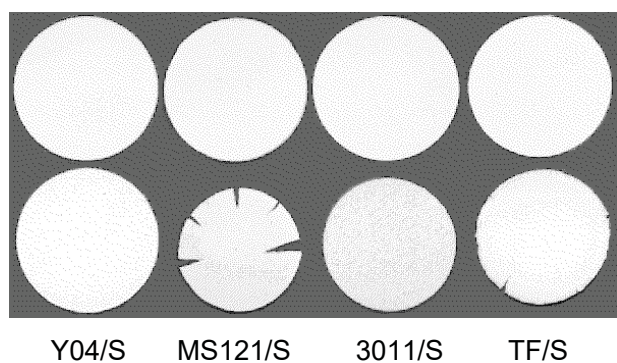


図11 焼成試料の曲げ強度, 比強度及びかさ密度

3. 5 円盤状加圧成形

4 種類の軽量化素材を用いて, 前記の最適条件と思われる配合比 40:40:20, 水添加 15wt%, 成形圧 20MPa の条件で直径 94mm, 厚さ約 7mm の円盤状に加圧成形した。養生・焼成した各試料の写真を図12に示す。各写真上段は養生試料, 下段は焼成試料である。なお, 写真では異なって見えるが, 養生試料の大きさは全て直径 94mm である。



上段：養生試料, 下段：焼成試料

図12 円盤状加圧成形試料

各試料を比較すると, 焼成試料では, Y04/S と 3011/S がひび割れもなく良好であるが, MS121/S と TF/S ではひび割れが認められる。これは, 図 1 に示したように, 軽量化素材の粒度が小さく粒度分布の幅が狭いことから, 加圧成形時に均質な充填ができなかったことに起因していると思われる。

4. まとめ

本研究では, 九州工業技術研究所(現産業技術総合研究所九州センター)で開発された長石系原料-石英-アルミナセメント系磁器素地の長石系原料を微粒シラスバルーンに置き換え, 軽量, 高強度を有する磁器素地の開発を目的とし, プレス成形した系の最適配合割合・焼成条件の検討を行った。その結果, 密度 2.0g/cm³, 曲げ強度 45MPa の軽量・高強度磁器素地を得ることができたが, 開発される製品の形状に制限があると考えられる。

また, 当初計画したプレス成形以外の鋳込み成形, 押出成形等では, 配合原料の粒度分布, 分散・凝集等の物性が適さず, 良好な成形試料を得ることができなかった。

謝 辞

本研究の試料を提供して頂いた(株)アクシーズケミカル, (株)シラックスウおよび三機化工建設(株), 宇部マテリアルズ(株)に対し, 深く感謝の意を表します。

本研究の一部は, 平成 10 年度中小企業創造基盤技術研究事業(中小企業事業団)で行った。また, 本研究を遂行するに当たり, 鹿児島県資源開発協議会から研究助成を受けた。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) Weon-Pil Tai, Kunio Kimura, Hiroshi Tateyama, Noriyuki Yamada and Kazuhiko Jinnai, Synthesis and Mechanical Properties of Porcelain Bodies in Feldspar-Quartz-Aluminous cement System, J. Am. Ceram. Soc., 107 [1] 8-14 (1999)