

粘土のホットプレス

山崎達夫

Hot Pressing of Clays

by

Tatsuo YAMAZAKI

碎石採取廃泥および頁岩粘土のホットプレスを行った。ホットプレス条件は、圧力200～600kgf/cm²、温度1000～1200℃である。圧力・温度の上昇に伴って、かさ密度は増加し、吸水率は低下する。また、緻密化現象は初期段階で特に顕著であり、短時間で理論密度に近づく。

1. まえがき

従来、窯業製品の製造工程は、成形→乾燥→焼成の順が通常である。ホットプレス法とは“高温加圧成形法”ともいわれ、高温で成形と焼成とを同時に行う焼結方法である。ホットプレス法には次のような利点がある。1)所定の寸法・形状に正しく成形できる。2)高密度化が可能で、理論密度に近い焼結体を得られる。3)普通焼成法と比較して、焼成温度が低下し、焼成時間が短くて済む。4)普通焼成法では得られない特徴ある焼結体を得られる。上記の利点に対して1)大きさ・形状に制限があること。2)成型材料の選択が困難であるという欠点がある。

このホットプレス法は特に最新の方法ではなく、粉末冶金ではかなり古くから応用されている。窯業ではMurrayらによって各種酸化物のホットプレスの報告²⁾がなされている。最近ではホットプレス法の対象として炭化物、フェライト、チタン酸バリウム等が取り上げられ、一部は実用化している。一方、粘土に関するホットプレス法の研究として、Chakladerらの報告⁷⁾がある。この報告によれば、カオリン等の粘土をホットプレスすると、かさ密度と圧縮強度の大きな焼結体を得ることがわかった。しかし、常滑地域に数多く見られる低廉なセラミック製品へのホットプレス法の実用化を図る場合、時間の短縮が重要な課題となってくる。本実験では、圧力・温度を変化させ、短時間ホットプレスを行った時の焼結挙動を調べた。試料として、菅島産碎石採取廃泥および常滑頁岩粘土の仮焼物を使用した。前者廃泥は、普通焼成法では1200℃前後で急に収縮がおこり、しかも焼成幅が狭いので、緻密な焼結体を得るのが比較的困難とされている。しかし、この廃泥にホットプレス法を用いると、特異な化学組成とあいまって低温で緻密な焼結体を比較的簡単に得られると考えた。のみならず、ホットプレス法によって普

通焼成法では得られない特徴ある焼結体を得られる可能性もある。後者頁岩は、常滑地区の代表的粘土であり、各種セラミック製品の原料である。以上のことがホットプレスの対象としてこの二種類を取り上げた理由である。

2. 実験

2.1 使用原料の基礎性状

廃泥と頁岩の化学組成および焼成性状を表1, 2に示す。廃泥については長谷川らによって詳しく報告³⁾されており、その一部を表1, 2に引用した。

表1 化学組成 (%)

化学成分	廃 泥	頁 岩
SiO ₂	35.2	67.1
Al ₂ O ₃	3.14	17.3
Fe ₂ O ₃	11.8	4.25
TiO ₂	0.13	0.71
MnO	0.17	0.05
CaO	3.32	0.62
MgO	32.7	0.71
K ₂ O	0.10	2.18
Na ₂ O	0.73	1.30
lg. loss	12.9	6.32

表2 焼成性状

焼成温度 (℃)	廃 泥		頁 岩	
	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
1080	1.86	22.9	2.02	11.0
1130	1.93	20.3	2.13	7.53
1180	2.28	12.0	2.22	5.09
1230	2.86	0.67	2.28	2.93

熱膨張曲線図を図1に示す。廃泥の場合、650℃から収縮を始め、800～1000℃間で収縮はゆるやかに進行し、1000℃をこすと再び収縮は激しくなる。650℃からの収縮は脱水によるものであり、1000℃からの収縮は焼結によるものと考えられる。頁岩はよく知られた型を示している。

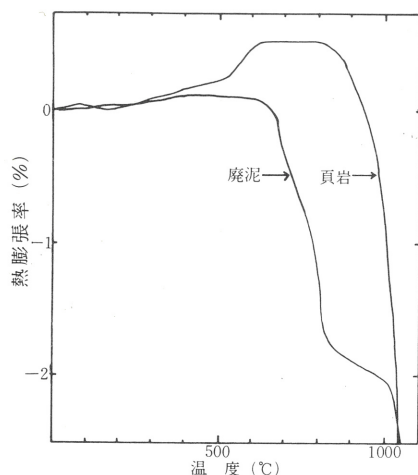


図1 熱膨張曲線図

次に、高温荷重下での挙動を調べるために、押出成形機で円柱状に成形した廃泥の荷重軟化試験を熱間強度試験機を用いて行った。1050℃の収縮率を表3に示す。この表から、試験中の荷重が大きいほど収縮率が大きくなっていることがわかる。荷重はいずれも12.1 kgf/cm²以下であるが、ホットプレス法と呼ばれるものはその荷重が100kgf/cm²に達するものと考えてもよい。試験結果から、ホットプレス法を用いると普通焼成法より低温で高密度の焼結体が得られることが予測できる。

表3 廃泥の収縮率 (1050℃)

荷重 (kgf/cm ²)	収縮率 (%)
1.5	5.6
8.0	9.8
12.1	14.6

2.2 試料の調製

廃泥は900℃、頁岩は600℃で仮焼し、播潰機で2時間粉砕した。仮焼温度はできるだけ低温でかつ水分・付着塩類の揮散が可能な温度に設定した。この粉砕した試料の粒度分布を図2に示す。平均粒子径は廃泥15μm、頁岩21μmである。仮焼後の試料の鉱物組成は廃泥がフォーステライト、頁岩が石英を主成分としている。試料の色はいずれももうすい茶色である。

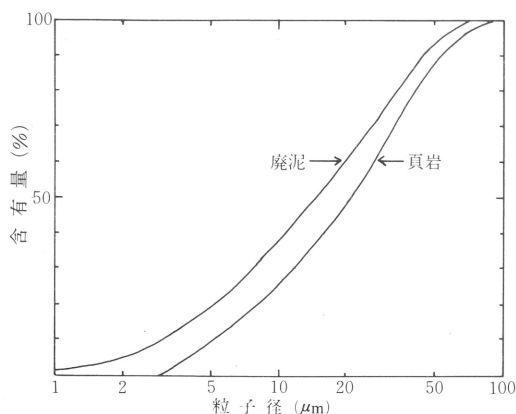


図2 粒度分布曲線図

廃泥：900℃仮焼 頁岩：600℃仮焼

2.3 実験方法

この研究で用いたホットプレス装置の概要を図3に示す。加熱は高周波誘導加熱によって行い、成型型兼発熱体としては黒鉛型を用いた。黒鉛型は安価で加工しやすく、還元雰囲気下では高温まで化学的に安定であるので、ホットプレスの型材料として優れ、広く使用されている。圧力は下方よりラムテーブルを押し上げ、片押しで加える。温度は黒鉛型の穴に熱電対を入れて測定し、温度の調節はコイルの供給電力の増減によって行う。

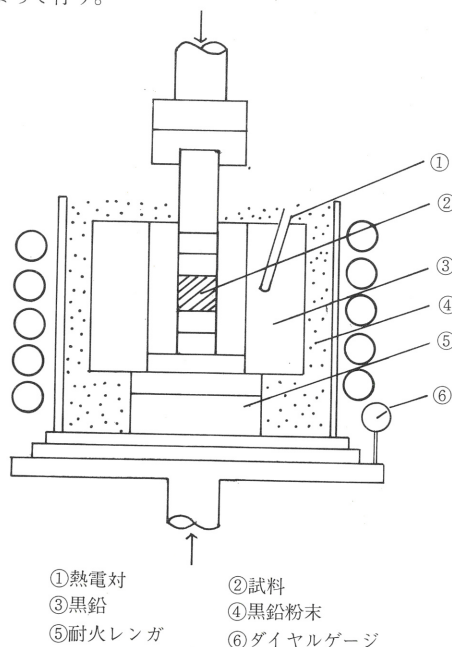


図3 ホットプレス装置

実験手順は次のとおりである。まず試料約15gを黒鉛型につめ、室温より所定の圧力をかけたまま昇温させ、所定の温度で一定時間保持した。昇温のための熱

粘土のホットプレス

間は1100℃の場合供給電力10kwで10分間である。ホットプレス後の焼結体の大きさは $2 \times 2 \times (1 \sim 2)$ cmとなる。実験した圧力範囲は200～600kgf/cm²、温度範囲は1000～1200℃である。

焼結体の密度変化はラムテーブルの動きの測定で求めることが可能である。ラムテーブルの動きはダイヤルゲージで検出した。加熱のため黒鉛型等も膨脹するので、かさ密度変化図は試料のないブランク実験の結果で補正してもとめた。焼結体の密度・吸水率は一般法による。

3. 実験結果と考察

3.1 砕石採取廃泥

圧力-温度-かさ密度・吸水率の関係を図4、表4に示す。図4からもわかるように、圧力200kgf/cm²の場合1000℃から密度が増加しはじめ、1200℃保持時間8分間で焼結はほぼ完了した。ここで普通焼成法とホットプレス法による焼結体の比較を焼成温度1100℃で行う。表2より計算すると、普通焼成の場合、かさ密度は約1.90g/cm³で吸水率は約22%である。一方、圧力200kgf/cm²のホットプレスの場合、各々2.72g/cm³、5.44%になる。

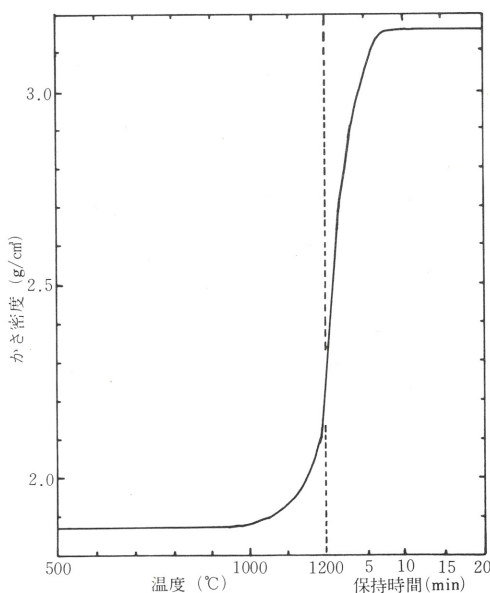


図4 廃泥のかさ密度変化図
(圧力200kgf/cm²)

表4 廃泥焼結体のかさ密度・吸水率 (温度保持時間 20min)

圧力 (kgf/cm ²)	1000℃		1050℃		1100℃		1200℃	
	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
200	2.07	17.1	2.26	13.7	2.72	5.44	3.17	0.10
400	2.26	13.4			3.01	2.17		
600	2.42	10.8			3.08	1.58		

ホットプレス試料の方がかさ密度は大きく、吸水率は小さい。さらに圧力が増加し400kgf/cm²に達すると、3.01g/cm³、2.17%と非常に緻密な焼結体が得られる。この400kgf/cm²で得られる同程度の密度の焼結体を普通焼成法では得ることのできないものである。400kgf/cm²と600kgf/cm²とのかさ密度の差はほとんどなく、1100℃の場合400kgf/cm²の圧力で十分緻密な焼結体が得られる。

圧力が一定(200kgf/cm²)の場合、温度1000℃のとき2.07g/cm³、17.1%の焼結体で、1200℃のとき3.17g/cm³、0.10%の焼結体を得られる。

かさ密度2.7g/cm³以上を得るためには、普通焼成法の場合1200℃以上の焼成温度を必要とするが、ホットプレス法を用いれば、200kgf/cm²で約1100℃、400kgf/cm²で約1050℃、600kgf/cm²で約1030℃の焼成温度で十分である。焼成温度はホットプレス法によって100～200℃低下する。

まとめてみると、かさ密度は圧力が一定のとき、温度の上昇につれて増加し、吸水率は減少する。逆に、温度が一定のとき、圧力が高くなればかさ密度は増加し、吸水率は減少する。圧力の増加は焼成温度の低下をもたらす。

次に、試料の観察を行うため、試料をダイヤモンドカッターで切断した。黒鉛型使用のため、外面から、1～3mmの深さまで灰色であるが、内部はえすい茶色のままである。灰色部分はホットプレス圧力が大きくなるにつれて薄くなっている。これは加熱前に加圧するため、圧力が大きくなると充填密度が大きくなり、雰囲気の影響を受けにくいために生じると考えられる。ホットプレス試料を空气中で900℃で焼成すると灰色部分は赤色に変化する。

含鉄試料の場合、雰囲気の影響を受けやすいから、ホットプレス法の型材料の選択に注意する必要がある。本実験では黒鉛を型として用いたが、酸化雰囲気でのホットプレスによる焼結挙動を探るには、酸化に強く高温強度の大きな型材料を使うのが望ましい。しかし、ここでは概略的な焼結挙動を探るのを目的としたので、黒鉛型でも十分目的を果せると考える。

ホットプレス試料の鉱物組成はいずれもフォーステライトが主成分であり、仮焼物のそれと変化がない。

3. 2 頁岩粘土

圧力—温度—かさ密度・吸水率の関係を表5、図5に示す。圧力200kgf/cm²の場合、図5からわかるように焼結は約900℃からはじまり、1100℃保持時間5分ではほぼ完了する。ここで普通焼成法とホットプレス法による焼結体を1100℃で比較してみる。前者を表2より計算すると、かさ密度2.07g/cm³、吸水率9.8%である。圧力200kgf/cm²の場合、2.42g/cm³、3.35%に達する。圧力が加わると、かさ密度は増加し吸水率は減少する。圧力が600kgf/cm²になると、1000℃保持時間2分という非常に短い時間のうちに、焼結が進み吸水率5%以下の焼結体が得られる。普通焼成法の焼成温度より約100℃低い温度で焼結する。

試料の外観は廃泥と同様に、外周部は灰色で内部はうす茶色である。空気中で900℃再加熱を行うと、赤色に変化する。

ホットプレス試料の鉱物組成は石英が主成分であり仮焼物のそれと変化がない。

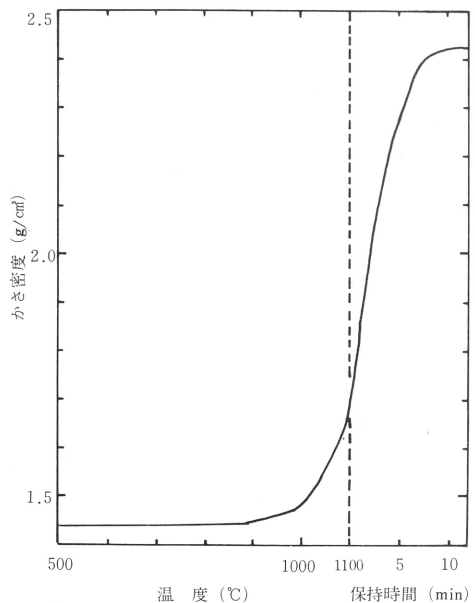


図5 頁岩のかさ密度変化図
(圧力 200kgf/cm²)

表5 頁岩焼結体のかさ密度・吸水率

圧 力 (kgf/cm ²)	1000℃			1020℃			1100℃		
	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	保持時間 (min)	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	保持時間 (min)	かさ密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	保持時間 (min)
200	2.16	8.29	15	1.90	14.2	2	2.42	3.35	12
600	2.34	4.36	2						

4. む す び

廃泥および頁岩のホットプレス法による焼結挙動を調べた。

1. 圧力200kgf/cm²の場合、廃泥は1000～1200℃間で、頁岩は925～1100℃間で焼結が進む。
2. 圧力が増加すると焼結温度は低下し、普通焼成法より100～200℃低下する。
3. かさ密度として3.08g/cm³ (廃泥)、2.42g/cm³ (頁岩)の焼結体を得られた。これは普通焼成法では決して得ることができない高密度の焼結体である。
4. 廃泥のホットプレス焼結には頁岩より約100℃高い温度を必要とする。
5. 圧力の増加はかさ密度を増大させ吸水率を減少させる。ただし、圧力の増加にともなうかさ密度の増加率は減少する。
6. 普通焼成法に比べ、緻密化現象は初期段階で特に

顕著であり、プレス時間の短縮化に有利に働く。

7. 本実験では型として黒鉛を使用しているため、酸化雰囲気ホットプレスの焼結挙動とは若干異なることは否めない。

謝 辞

本研究に対して、適切な御指導を賜りました大工試速水諒三研究企画官に深謝致します。

参考文献

- 1) P. Murray. et. al: Trans. Brit. Ceram Soc., 53, 474～510 (1954)
- 2) A. C. D. Chaklader et. al: Amer. Ceram. Soc. Bull., 43 [12] 892～893 (1964)
- 3) 長谷川ほか: 愛常窯技報告., 5, 26～39 (1977)