

リシア系素地，コーディエライト系素地へ ジルコンを添加した時の耐熱性

久野 徹 浅井 邦雄 今井 町作* 中村 雅光

Effect of Zircon Addition on Thermal Durability of Lithia Body
and Cordierite Body

by

Toru KUNO, Kunio ASAI, Teisaku IMAI
and Masamitsu NAKAMURA

リシア系素地，コーディエライト系素地のペタライト，コーディエライトをジルコンで置換した素地の耐熱性等について検討した。

その結果リシア系素地，コーディエライト系素地のペタライト，コーディエライトをジルコンで置換することにより強度，熱伝導率はリシア系素地ではともに約2倍，コーディエライト系素地ではともに約1.3倍となり，安価にもかかわらずリシア系素地，コーディエライト系素地に比較して耐熱性に遜色のないことがわかった。

1. ま え が き

リシア系素地は熱膨張係数が $1.5\sim 2.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と小さいために耐熱性は優れているが曲げ強度は $400\sim 550\text{ kgf}/\text{cm}^2$ と通常使用されている耐熱素地の中では比較的弱く，熱伝導率も $0.70\sim 0.85\text{ kcal}/\text{mh}^{\circ}\text{C}$ と耐熱素地としては小さい。

またコーディエライト系素地の熱膨張係数は $2.1\sim 2.8\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，曲げ強度は $740\sim 940\text{ kgf}/\text{cm}^2$ ，熱伝導率は $0.9\sim 1.2\text{ kcal}/\text{mh}^{\circ}\text{C}$ でジルコン系素地に比較して曲げ強度，熱伝導率の値は小さい。

本研究はリシア系素地及びコーディエライト系

素地の強度，熱伝導率の向上を図り，かつ安価な素地を得るためにジルコンを添加し，その影響を検討するとともに耐熱性に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験 方 法

使用原料は市販のジルコンフラワー，ペタライト，合成コーディエライト（マグネサイトーカオリン系）及び土岐口蛙目粘土である。素地調合割合を表1，2に示す。調合した原料を3kgポットミルにて45時間湿式粉碎混合し鑄込み泥しょう

表1 リシア系素地の調合割合 (%)

素 地	土岐口蛙目粘土	ペタライト	ジルコン
PZ 1	40	50	10
PZ 2	40	40	20
PZ 3	40	30	30
PZ 4	40	20	40
PZ 5	40	10	50
PZ 6	40	0	60

表2 コーディエライト系素地の調合割合 (%)

素 地	土岐口蛙目粘土	コーディエライト	ジルコン
CZ 1	40	50	10
CZ 2	40	40	20
CZ 3	40	30	30
CZ 4	40	20	40
CZ 5	40	10	50

素地を調整した。

試験体は石膏型による鋳込み成形とし、試験体の大きさは $130 \times 24 \times 13$ mmの角柱、 $\phi 10$ mm $\times$ L 100 mmの円柱の2種類とした。

素地の焼成温度は1150℃、1200℃、1250℃の3段階とした。

測定項目は熱伝導率、曲げ強度、ヤング率、熱膨張係数、吸水率、見掛け気孔率、見掛け比重、かさ比重である。

なお素地の独立気孔の形、大きさ等を調べるために走査電顕により素地の組織を観察した。

熱伝導率は非定常熱線法により、110℃乾燥試験体、焼成試験体について測定した。

ヤング率は共鳴振動法により焼成試験体について測定した。

熱膨張係数は常温から1000℃までの熱膨張曲線がほぼ直線のために常温から1000℃までの平均線膨張係数とした。

走査電顕による素地組織の観察はカーボン蒸着により2000倍で観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 熱伝導率

素地のジルコン含有量と熱伝導率との関係を図1に示す。110℃乾燥素地ではL系素地(リシア系素地)の方がC系素地(コーディエライト系素地)より熱伝導率の値が大きかった。この理由はL系素地の方がC系素地より生素地の状態では粒子の充てんがより密になっているものと思われる。また生素地の状態ではジルコン含有量と熱伝導率の値との間には焼成素地ほどの明瞭な関係は見られなかった。焼成素地においては焼成温度が高いほど、ジルコン含有量の多いほど熱伝導率の値は大きくなった。L系素地とC系素地を比較するとL系素地の方がC系素地よりジルコンの含有量に比例して熱伝導率の値が大幅に大きくなった。この理由は走査電顕による素地の微細構造の観察結果から推定するとL系素地はC系素地より独立気孔が多く、L系素地にジルコンを添加することにより独立気孔が減少し、そのためにジルコンの含有量に比例して熱伝導率の値が大きくなったものと思われる。一方C系素地はL系素地より独立気孔が非常に少なく、ジルコンを添加しても素

地の微細構造にL系素地のような変化は見られなかった。そのためにC系素地はジルコン含有量の変化による熱伝導率の値の変化が小さかったものと思われる。

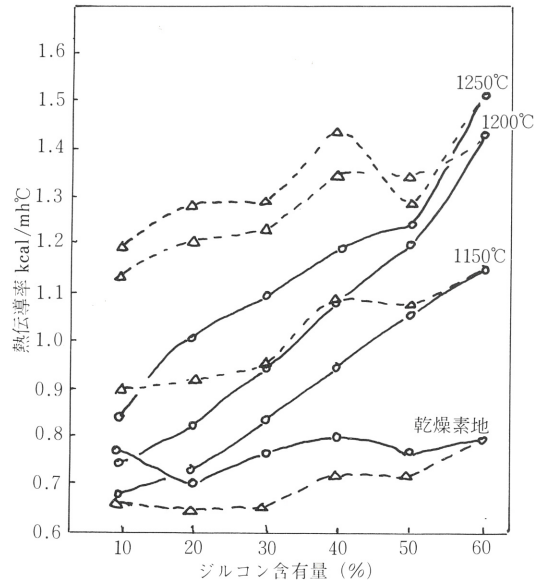


図1 ジルコン含有量と熱伝導率との関係

○—○ リシア系素地
△---△ コーディエライト系素地

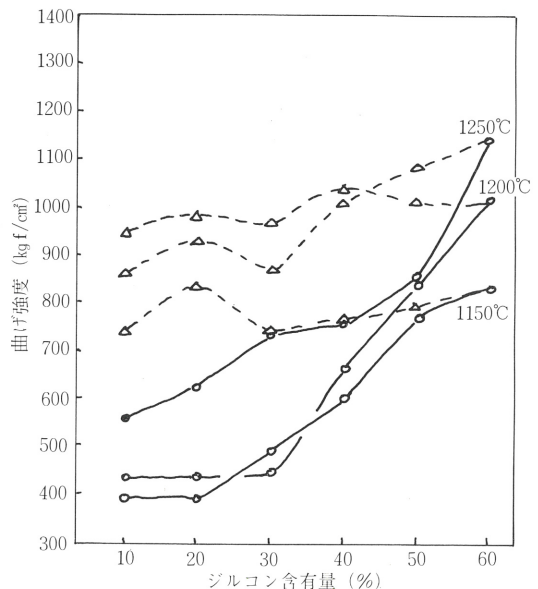


図2 ジルコン含有量と曲げ強度との関係

○—○ リシア系素地
△---△ コーディエライト系素地

3.2 曲げ強度

曲げ強度は図2に示すように焼成温度が高いほど、またジルコン含有量が多いほど大きかった。

L系素地はジルコン含有量が30%を越えると曲げ強度は大幅に大きくなった。C系素地はジルコン含有量の変化による曲げ強度の変化はL系素地ほど顕著でなく焼成温度が1200℃、1250℃の焼成体でジルコンの含有量に比例して曲げ強度は大きくなった。この理由は3.1の熱伝導率の項で述べたように独立気孔の生成量の多少のためと思われる。

3.3 ヤング率

焼成素地のヤング率を図3に示す。焼成温度が高いほど、またジルコン含有量の多いほどヤング率の値は大きくなった。またヤング率も熱伝導率、曲げ強度と同様にL系素地の方がC系素地よりジルコン含有量の変化による値の変化は大きかった。

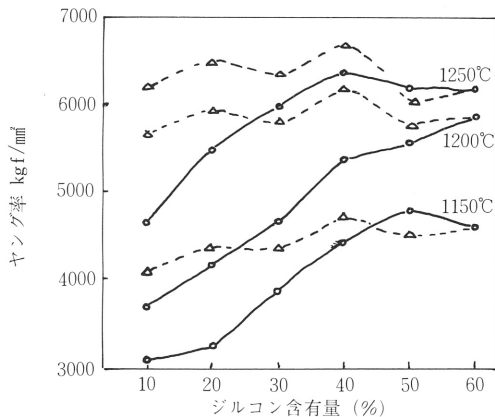


図3 ジルコン含有量とヤング率との関係

○—○ リシア系素地
△---△ コーディエライト系素地

3.4 熱膨張係数

ジルコン含有量と熱膨張係数との関係を図4、5に示す。L系素地、C系素地はともにジルコンの含有量が増えるにつれて熱膨張係数は大きくなった。

L系素地はペタライトの含有量の多い時は焼成温度が高くなるほど熱膨張係数が大きくなった。これはX線分析によると1250℃焼成ではβスポジューメン固溶体が消失していた。そのために熱膨張係数が大きくなったものと思われる。

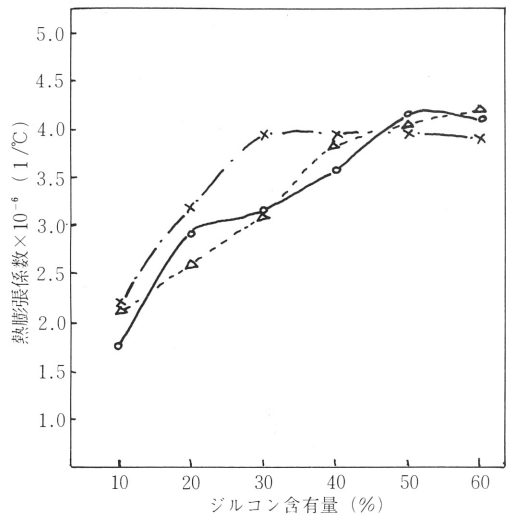


図4 リシア系素地のジルコン含有量と熱膨張係数との関係

○—○ 1150℃
△---△ 1200℃
×---× 1250℃

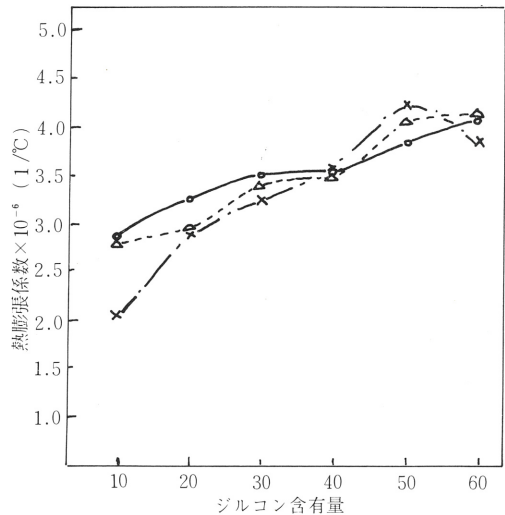


図5 コーディエライト系素地のジルコン含有量と熱膨張係数との関係

○—○ 1150℃
△---△ 1200℃
×---× 1250℃

C系素地の焼成温度の違いによる熱膨張係数の変化をL系素地と同様にX線分析により検討したがコーディエライト、ジルコンの生成量と熱膨張係数との間にははっきりした関係は見られなかった。

3.5 見掛け比重, かさ比重, 吸水率, 見掛け気孔率

見掛け比重の結果を図6に示す。

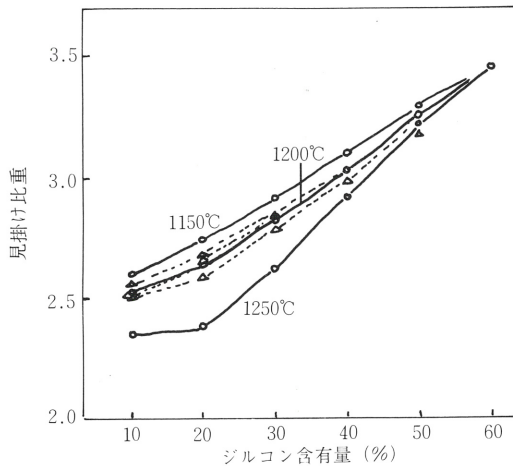


図6 ジルコン含有量と見掛け比重との関係

○—○ リシア系素地
△---△ コーディエライト系素地

見掛け比重はL系素地, C系素地ともにジルコン含有量が増えるにつれて大きくなり, 焼成温度が高くなるにつれて小さくなった。焼成温度の上昇による見掛け比重の変化はL系素地の方がC系素地より顕著であった。かさ比重の結果は図7のとおりで焼成温度が高いほど, ジルコン含有量の多いほどかさ比重は大きくなった。吸水率の結果は図8のとおりである。L系素地, C系素地はともにL系素地の1250℃焼成体を除いてジルコンの含有量に比例して吸水率は小さくなった。見掛

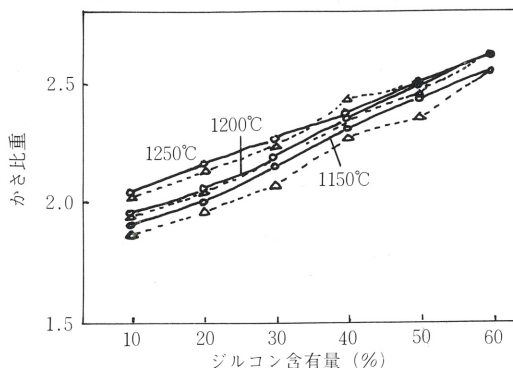


図7 ジルコン含有量とかさ比重との関係

○—○ リシア系素地
△---△ コーディエライト系素地

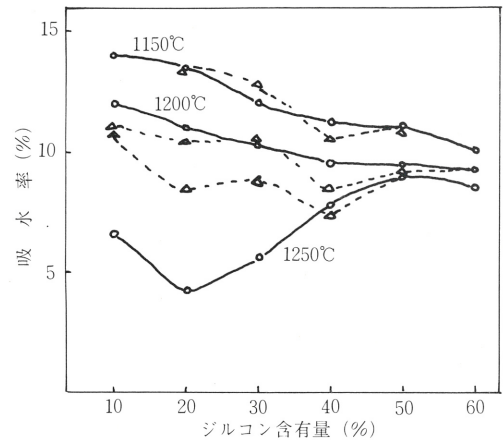


図8 ジルコン含有量と吸水率との関係

○—○ リシア系素地
△---△ コーディエライト系素地

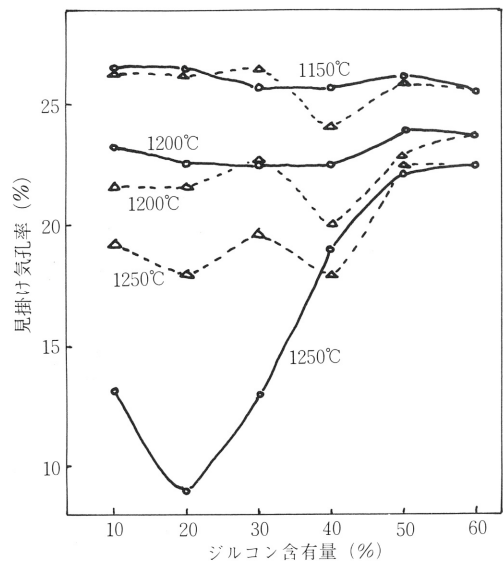


図9 ジルコン含有量と見掛け気孔率との関係

○—○ リシア系素地
△---△ コーディエライト系素地

け気孔率の結果は図9のとおりでジルコン含有量と見掛け気孔率の関係はL系素地の1250℃焼成体を除いて明瞭な関係は見られなかった。

3.6 熱衝撃破壊抵抗係数¹⁾

素地の熱衝撃破壊抵抗を推定するために急冷した場合をR1, 徐冷した場合をR2とし, 曲げ強度, ヤング率, 熱膨張係数, 熱伝導率の測定値を用いて熱衝撃破壊抵抗係数を算出した。その結果は図10, 11のとおりである。なおR1は水中冷却のような急冷の場合で $R1 = S(1 - \mu) / E\alpha$ により,

R 2は空中冷却のようなゆるやかな冷却の場合で $R2=KS(1-\mu)/E\alpha$ により算出した。(S: 曲げ強度, E: ヤング率, α : 常温~1000℃の平均線膨張係数, K: 熱伝導率, μ : ポアソン比)

3.6.1 急冷の場合 (R 1)

図10に示すようにL系素地については焼成温度が高くなるほどR 1は小さくなった。またジルコン含有量が10%を越えるとR 1は急激に小さくなり、それ以上ジルコン含有量が増えてもR 1の低下はほとんど認められなかった。この理由はジルコン含有量が10%以上になると素地中のベタライトの含有量が50%以下になり β スポジューメン固溶体の生成量が減って熱膨張係数が急に大きくなったためである。C系素地もL系素地と同様に焼成温度が高くなるほどR 1は小さくなった。なおC系素地はジルコン含有量に比例してR 1は徐々に小さくなった。このことはC系素地の熱膨張係数がジルコンの含有量に比例して徐々に大きくなっていることと関係があるものと思われる。

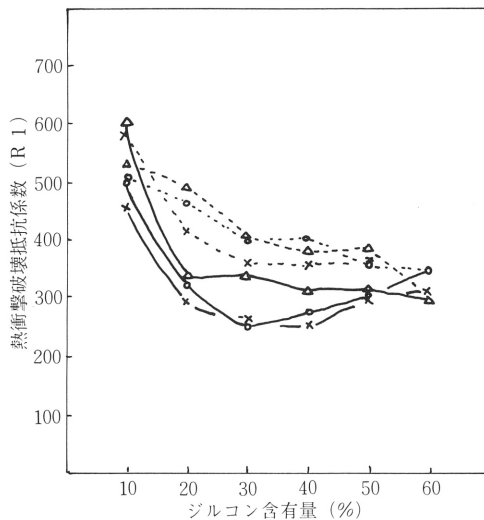


図10 ジルコン含有量と熱衝撃破壊抵抗係数 (R 1) との関係

リシア系素地
 $\triangle$ — $\triangle$ 1150℃ 焼成
 $\circ$ — $\circ$ 1200℃ “
 $\times$ — $\times$ 1250℃ “
 コーディエライト系素地
 $\triangle$ — $\triangle$ 1150℃ 焼成
 $\circ$ — $\circ$ 1200℃ “
 $\times$ — $\times$ 1250℃ “

3.6.2 徐冷の場合 (R 2)

図11に示すようにL系素地よりC系素地の方がR 2の値は大きかった。熱伝導率の値がC系素

地の方がL系素地より大きいためである。またL系素地に関してはジルコン含有量30%まではジルコンの含有量が増えるにつれてR 2は小さくなったが、ジルコン含有量が30%を越えるとジルコン含有量に比例してR 2は大きくなりジルコン含有量が60%になるとむしろジルコン含有量10%よりR 2は大きくなった。C系素地はジルコン含有量の変化による熱伝導率の値の変化が小さいためにR 1とほぼ同様の傾向を示し、ジルコン含有量に比例してR 2の値は徐々に小さくなった。焼成温度の変化によるR 2はL系素地に関して図11に示すように1250℃焼成素地のR 2がR 1に比較して大きくなった。C系素地に関しては1150℃焼成素地の熱伝導率の値が1200℃、1250℃焼成素地より大幅に小さくなったためにR 2の値も小さくなっている。以上の結果より窯道具のような空中冷却の機会が多い材料の場合はL系素地よりC系素地の方が有利であることがわかる。またL系素地の場合のR 2を大きくするには焼成温度を高くして焼結させてもよいことが判明した。C系素地は焼成温度1200℃付近でR 2の値が最大になることがわかった。

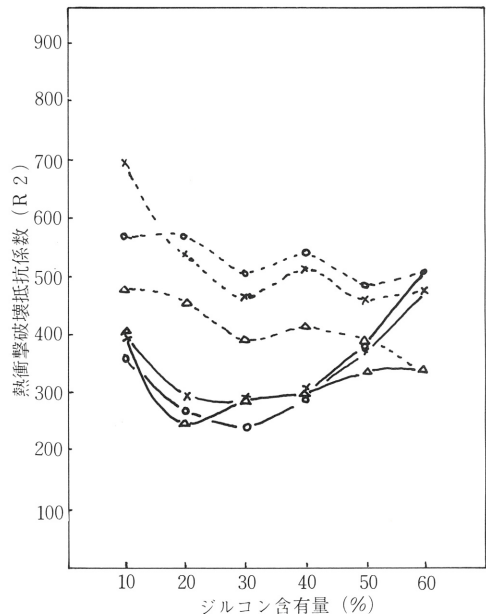


図11 ジルコン含有量と熱衝撃破壊抵抗係数 (R 2) との関係

リシア系素地
 $\triangle$ — $\triangle$ 1150℃ 焼成
 $\circ$ — $\circ$ 1200℃ “
 $\times$ — $\times$ 1250℃ “
 コーディエライト系素地
 $\triangle$ — $\triangle$ 1150℃ 焼成
 $\circ$ — $\circ$ 1200℃ “
 $\times$ — $\times$ 1250℃ “

4. ま と め

- (1) リシア系素地にジルコンを添加することにより強度、熱伝導率は大きくなりジルコン含有量60%の素地はジルコン含有量10%の素地の約2倍になった。コーディエライト系素地にジルコンを添加した場合も強度、熱伝導率は向上したがリシア系素地ほど顕著ではなかった。
- (2) リシア系素地中のジルコン含有量と耐熱性との関係はジルコン含有量が10~20%では耐熱性が急激に小さくなり、20~40%では耐熱性の低下は認められず、ジルコン含有量が40%を越えると再び耐熱性は向上した。
コーディエライト系素地中のジルコン含有量と耐熱性との関係はジルコンを添加することによ

る耐熱性の低下はリシア系素地より小さく、ジルコン含有量に比例して耐熱性は徐々に低下した。

- (3) リシア系素地、コーディエライト系素地の微細構造を走査電顕により観察した結果、リシア系素地はコーディエライト系素地に比較して独立気孔が多く、ジルコン含有量が増加するにつれて独立気孔が減少した。これらの独立気孔の量、大きさが素地の強度、熱伝導率、ヤング率等の値と密接に関係していることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 功刀雅長, “無機材料科学”, 誠文堂新光社 (1972) p296~297