

建築用陶磁器における低温焼結材の粉碎効果

服部 金司 久野 徹 浅井 邦雄 板村 忠也

Effect of Particle Size of Low Temperature Melting Additives on Sintering of Constructural Clay Products

by

Kinji HATTORI, Toru KUNO, Kunio ASAI
and Chuya ITAMURA

低温焼結材として南九州のシラス、伊豆新島の抗火石、豊川水系のダム堆積土を選定し、それらの粒度が配合素地の焼結に及ぼす影響を検討した。

その結果、1) シラス、抗火石は低融点火山ガラスを主成分に長石、石英などが混在しているので、頁岩粘土、長石等の焼結材の代替として使用でき、特に微粉碎することにより焼結効果が顕著になり、焼成温度を50~150℃下げることができた。また、抗火石は5 μm 以下の含有量が18.2%で、シラスの5 μm 以下含有量42.7%と同程度の吸水率、曲げ強さが得られ、抗火石の方が焼結性に優れていることが判明した。2) 豊川水系のダム堆積土は石英、長石、雲母鉱物、モンモリロナイト等からなり、原土のままでは粗粒子が多く、焼結効果は低い、微粉碎することにより焼結効果は著しくなり、低温焼結材として使用可能である。

1. まえがき

低温焼結材として南九州のシラス、伊豆新島の抗火石を使用した報告¹⁾は多く見られるが、それらは粗粒の状態で配合された例が多く、低温焼結材の粒度と配合素地の焼結性状との関係を検討した事例は、ほとんど見られない。

本研究では低温焼結材の粒度と配合素地の焼結性状との関係を中心に検討した結果、特に抗火石を微粉碎することにより、焼結性状に顕著な効果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 使用原料

標準の有色素地として頁岩粘土、三河粘土を、標準の白色素地として阿山長石、水野粘土を用いた。低温焼結材として鹿児島県古江産のシラス、伊豆新島産の抗火石、矢作川及び豊川水系のダム堆積土を用いた。粒度効果を調べるため低温焼結材はトロンメルで8時間と24時間粉碎した。また

抗火石についてはトロンメル粉碎のほかに44 μm パスのものをさらに振動ミルで微粉碎した。

使用原料の基礎性状試験としてX線回折による鉱物分析、蛍光X線分析と原子吸光分析の併用による化学分析並びにふるい分析と沈降法の併用による粒度分析を行った。

2.2 配合試験

有色素地は頁岩粘土40%、三河粘土60%の素地を標準素地として頁岩粘土を粒度の異なるシラス、抗火石及びダム堆積土で置き換えた。白色素地は阿山長石60%、水野粘土40%の素地を標準素地として阿山長石を粒度の異なる抗火石で置き換えた。

試験体は所定の割合に原料を調合し、十分に混練した後、成形水分20%ないし21%で20 ϕ ×120 ϕ に真空押出成形機により成形した。成形試験体は乾燥後、有色素地は1100℃、1150℃、1200℃の3段階で、白色素地は1150℃、1200℃、1250℃の3段階で焼成し、所定の温度で1時間保持した。

物性試験として乾燥試験体については乾燥収縮率を、焼成試験体については吸水率、曲げ強さ、焼成収縮率、飽和係数及び見掛比重を測定した。また、耐寒性を調べるため凍結融解試験を行った。凍結融解試験は試験体をゲージ圧500mmHgで減圧吸水させた後、 -20°C の冷凍そう内に8時間以上入れて凍結させ、これを取り出し常温の清水中に6時間以上入れて融解させた。この凍結融解を30回繰り返し行い、試験の前後のヤング率の変化で評価²⁾した。

3. 実験結果及び考察

3.1 使用原料の基礎性状

表1に使用原料の化学分析結果を示す。シラス

と抗火石を比べると、シラスがCaO 3.23%, Fe_2O_3 2.32%に対して抗火石がCaO 0.91%, Fe_2O_3 0.48%と、シラスはCaO, Fe_2O_3 が非常に多かった。抗火石と阿山長石はよく似ているが、 Fe_2O_3 が抗火石の0.48%に対して阿山長石は0.07%とさらに少なく、アルカリ成分は抗火石の7.53%に対して阿山長石が9.18%と阿山長石の方が多かった。ダム堆積土の Fe_2O_3 は矢作川水系が3.44%ないし5.64%に対し、豊川水系は9.10%ないし9.59%と、豊川水系の方が Fe_2O_3 は多かった。またCaOは頁岩粘土や三河粘土よりダム堆積土の方が多かった。これは凝集剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用しているためである。ダム堆積土のMgOは雲母鉱物から起因するものであろう。

表1 化学組成 (%)

原料名	Ig-loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
シラス(古江)	1.93	71.80	13.77	2.32	0.26	3.23	0.50	3.28	2.91
抗火石(新島)	0.81	77.55	12.46	0.48	0.11	0.91	0.15	4.48	3.05
ダム堆積土(矢作川・越戸)	6.16	62.93	17.14	4.37	0.44	2.51	0.76	2.94	2.75
“(矢作川・阿摺)	3.74	66.50	14.65	3.44	0.35	4.47	0.50	2.51	3.84
“(矢作川・百月)	9.70	56.73	18.74	5.64	0.52	2.57	1.04	2.53	2.53
“(豊川・横川)	6.09	56.66	14.93	9.10	0.92	4.58	2.81	2.29	2.63
“(豊川・布里)	4.18	59.56	15.80	9.59	1.17	3.25	1.94	1.89	2.62
三河粘土(東端)	7.56	66.65	18.65	2.47	0.84	0.37	0.49	0.76	2.21
頁岩粘土(試作訓練所)	5.51	67.39	16.85	4.06	0.71	0.56	0.91	1.28	2.74
水野粘土	6.58	73.16	17.50	0.42	0.54	0.08	0.16	0.28	1.29
阿山長石	0.45	76.99	12.79	0.07	0.02	0.47	0.02	3.76	5.42

X線回折による鉱物分析の結果を表2に示す。

シラス、抗火石はともに火山ガラス、長石及び石英が認められた。なお今回試料としたシラスは風ひ分級で0.6mmパスしたものであり、抗火石はレイモンドミルで乾式粉碎し44 μm パスしたもので、X線回折ではシラスの方が抗火石より火山ガラスが多く、逆に長石、石英等の結晶質成分は少なかった。

ダム堆積土は石英、長石、雲母鉱物、モンモリロナイト及びカオリナイト鉱物が認められた。矢作川水系と豊川水系のダム堆積を比較すると、石英、長石は矢作川水系の方が多く、モンモリロナイト、雲母鉱物及びカオリナイト鉱物は豊川水系の方が多く認められた。

表2 構成鉱物

原料名	主要鉱物
シラス	火山ガラス、長石、石英
抗火石	火山ガラス、長石、石英
ダム堆積土	石英、長石、雲母鉱物、モンモリロナイト、カオリナイト鉱物
三河粘土	カオリナイト鉱物、石英、長石
頁岩粘土	雲母鉱物、石英、カオリナイト鉱物、長石、モンモリロナイト
水野粘土	カオリナイト鉱物、石英
阿山長石	長石、石英

粒度分析の結果を表3に示す。0.6mmパスのシラスは44 μm 以上が72.9%と粗粒が非常に多い。

表3 粒 度 分 布

(%)

原 料 名	μm ~2	μm 2~5	μm 5~10	μm 10~15	μm 15~20	μm 20~44	μm 44~250	μm 250~
シラス(古江)(0.6mmパス)	2.5	3.9	6.2	3.0	1.7	9.8	35.0	37.9
"("(8時間粉碎)	4.6	9.7	18.3	12.5	14.5	40.4	0	0
"("(24時間粉碎)	8.0	34.7	29.4	11.9	3.7	12.3	0	0
抗火石(新島)(44 μm パス)	2.0	2.5	14.6	14.8	17.2	42.6	6.4	0
"("(24時間粉碎)	5.3	12.9	19.4	15.3	11.1	36.1	0	0
"("(振動ミル粉碎)	14.5	22.7	18.3	12.9	12.0	19.6	0	0
ダム堆積土(矢作川・越戸)(未粉碎)	5.1	7.4	5.2	4.6	2.9	3.9	63.6	7.4
"(矢作川・阿摺)(")	3.4	3.2	4.2	2.7	3.4	6.0	28.8	48.3
"(矢作川・百月)(")	10.2	9.5	9.5	8.4	6.2	17.5	33.5	5.3
"(豊川・布里)(")	13.0	14.9	9.6	7.1	4.9	11.4	36.2	2.9
"(豊川・横川)(")	10.6	15.0	10.8	8.3	9.2	14.7	28.6	2.8
"(豊川・横川)(24時間粉碎)	18.9	27.8	23.1	17.0	5.9	7.4	0	0
三河粘土(東端)	16.5	14.7	16.8	8.7	4.2	12.9	16.7	9.5
頁岩粘土(試作訓練所)	18.9	20.0	16.4	8.6	2.6	16.5	16.1	0.9
水野粘土	17.0	13.2	12.5	5.9	5.5	15.2	27.0	3.8
阿山長石	12.2	21.0	21.2	12.3	13.2	20.0	0	0

これを50Kgトロンメルで8時間粉碎すると、44 μm 以上はなくなり、5 μm 以下が14.3%と多くなった。トロンメルで24時間粉碎すると、5 μm 以下が42.7%となり、微粒が非常に多くなった。抗火石の44 μm パスはレイモンドミルで乾式粉碎したもので、20 μm ないし44 μm が42.6%と多く、5 μm 以下の微粒は4.5%と少ない。この抗火石をシラスと同様にトロンメルで24時間粉碎したが、5 μm 以下は18.2%と少なく、シラスに比較して粉碎しにくかった。振動ミルで粉碎すると5 μm 以下は37.2%となり、24時間粉碎のシラスと同程度の粒度となった。また阿山長石の粒度とも近くなった。

豊川水系の2種類のダム堆積土は矢作川水系のダム堆積土に比較して粒度は細かったが、頁岩粘土、三河粘土と比較すると44 μm 以上の粗粒が多く、5 μm 以下の微粒が少なかった。この粒度分析及び化学分析の結果からダム堆積土の中で低温焼結材として期待のできる比較的粒度が細かく、フラックス成分の多い豊川水系の横川ダム堆積土を選び、これをトロンメルで24時間粉碎した。この結果、横川ダム堆積土は44 μm 以上の粗粒がなくなり、5 μm 以下の微粒が46.7%となって頁岩粘

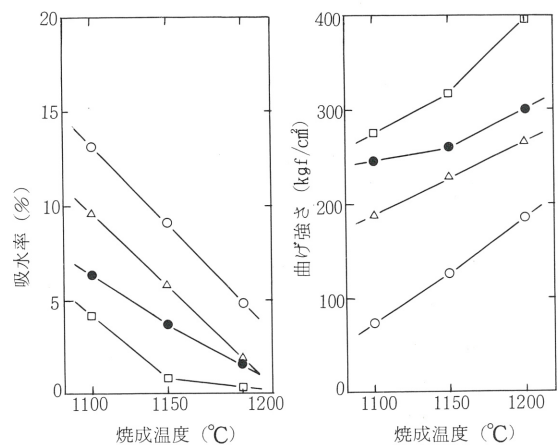


図1 シラス配合有色素地のシラスの粒度と吸水率、曲げ強さとの関係

—○— 0.6mmパスシラス
 —△— 8時間粉碎シラス
 —□— 24時間粉碎シラス
 —●— 標準素地

土、三河粘土程度の粒度となった。

3.2 シラス配合有色素地

シラス配合有色素地のシラスの粒度と吸水率、曲げ強さとの関係を図1に示す。シラスの粒度が0.6mmパス及び8時間粉碎の場合は、頁岩粘土

40%, 三河粘土 60%の標準素地に比べて吸水率が大きく、曲げ強さが小さくなって、焼結性が低下した。しかし 24 時間粉碎の場合は、吸水率、曲げ強さがともに向上し、焼成温度を 60℃程度下げることができた。したがってシラスを低温焼結材として活用するには 5 μm 以下の微粒を 40%程度にまで粉碎することが必要である。

シラス配合有色素地の乾燥・焼成性状を表 4 に示す。シラス配合有色素地は標準素地に比べて乾燥収縮率が小さく、シラスの粒度が粗いほど乾燥収縮率が小さくなった。また、焼成収縮率は 0.6mmバスのシラス配合有色素地では標準素地に比べて小さかったが、24 時間粉碎のシラス配合有

表 4 シラス配合有色素地の乾燥・焼成性状

シラスの粒度	乾燥収縮率(%)	焼成収縮率(%)			飽和係数 (1150℃)
		1100℃	1150℃	1200℃	
0.6mmバス	5.7	3.2	4.2	5.1	0.70
8時間粉碎	6.4	4.2	5.0	6.3	0.61
24時間粉碎	7.1	6.2	7.8	7.9	0.35
標準素地	7.8	4.7	5.0	5.3	0.59

色素地では焼結が進み、焼成収縮率が大きくなった。シラスは頁岩粘土に比べて乾燥時の収縮を小さくするが、焼成時には焼結が促進され収縮が大きくなる。

飽和係数についてはシラスの粒度が細かいシラス配合有色素地ほど小さくなり、24 時間粉碎のシラス配合素地では飽和係数が 0.35 と、標準素地の 0.59 に比べて約半分となった。しかし凍結融解試験では、シラス配合有色素地、標準素地はともに凍結融解試験によるヤング率の変化はなかった。したがってシラスと頁岩粘土の耐寒性の差は認められなかった。

3.3 耐火石配合有色素地

耐火石配合有色素地の耐火石の粒度と吸水率、曲げ強さとの関係を図 2 に示す。44 μm バスの耐火石は 8 時間粉碎のシラスよりやや粒度が粗かったが、44 μm バスの耐火石の場合は標準素地より吸水率が小さくなり、曲げ強さが大きくなって、焼結性が向上した。24 時間粉碎の耐火石の場合はさらに焼結性が向上した。このことから耐火石の方がシラスより焼結効果が大きいことが判かっ

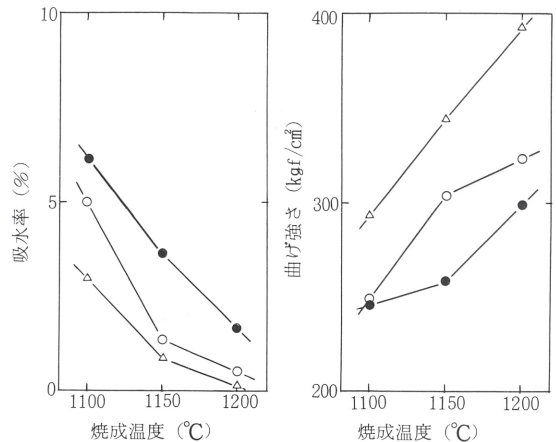


図 2 耐火石配合有色素地の耐火石の粒度と吸水率、曲げ強さとの関係

(○) — 44 μm バス耐火石
 (△) — 24時間粉碎耐火石
 (●) — 標準素地

表 5 耐火石配合有色素地の乾燥・焼成性状

耐火石の粒度	乾燥収縮率(%)	焼成収縮率(%)			飽和係数 (1150℃)
		1100℃	1150℃	1200℃	
44 μm バス	4.6	5.9	7.1	7.3	0.42
24時間粉碎	6.2	6.8	7.6	7.4	0.40
標準素地	7.8	4.7	5.0	5.3	0.59

た。

耐火石配合有色素地の乾燥・焼成性状を表 5 に示す。耐火石配合有色素地は標準素地に比べて乾燥収縮率が小さくなった。同程度の粒度のシラスと比較すると耐火石の方が乾燥収縮率は小さかった。また、焼成収縮率は標準素地より耐火石配合有色素地の方が大きくなった。同程度の粒度のシラスと比較すると耐火石の方が焼成収縮率は大きく、耐火石は焼結効果が大きいことがうかがわれる。

飽和係数については標準素地より耐火石配合有色素地の方が小さくなったが、凍結融解試験ではともにヤング率の変化がなく、耐火石と頁岩粘土の耐寒性の差は認められなかった。

3.4 ダム堆積土配合有色素地

百月ダム(矢作川)及び横川ダム(豊川)堆積土配合有色素地のダム堆積土の粒度と吸水率、曲げ強さとの関係を図 3 に示す。未粉碎の百月ダム堆積土の場合は標準素地に比べて吸水率が大きく

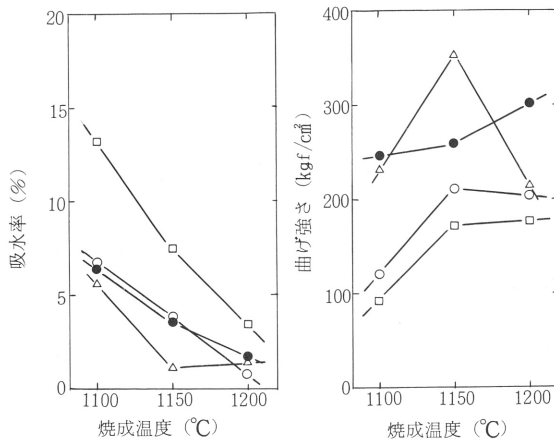


図3 ダム堆積土配合有色素地のダム堆積土の粒度と吸水率、曲げ強さとの関係

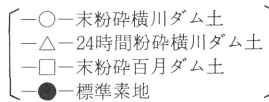


表6 ダム堆積土配合有色素地の乾燥・焼成性状

ダム堆積土の粒度	乾燥収縮率(%)	焼成収縮率(%)				飽和係数 (1150℃)
		1100℃	1150℃	1200℃		
末粉碎百月ダム土	5.4	3.1	4.8	5.9	0.69	
末粉碎横川ダム土	5.0	2.9	5.6	6.4	0.52	
24時間粉碎 横川ダム土	5.6	6.3	8.3	4.2	0.46	
標準素地	7.8	4.7	5.0	5.3	0.59	

なり、曲げ強さが大幅に低下した。しかし、末粉碎の横川ダム堆積土の場合は標準素地に比べて曲げ強さが低下したが、吸水率が同程度となり、百月ダム堆積土よりも焼結性がやや良好であった。24時間粉碎の横川ダムの場合は標準素地に比べて吸水率が小さくなり、曲げ強さが著しく大きくなった。したがって横川ダム堆積土は微粉碎することにより焼結効果が著しくなり、低温焼結材として使用可能である。

百月及び横川ダム堆積土配合有色素地の乾燥・焼成性状を表6に示す。ダム堆積土配合有色素地は標準素地に比べて乾燥収縮率が小さくなった。また焼成収縮率は末粉碎のダム堆積土配合有色素地では標準素地に比べて小さくなったが、24時間粉碎のダム堆積土配合有色素地では焼結が進み、焼成収縮率が大きくなった。

ダム堆積土は24時間粉碎することにより焼結

性が向上するが、1100℃焼成では吸水率が5.7%と24時間粉碎のシラスの4.2%と比べて大きく、また、1200℃焼成では発泡した。したがってダム堆積土はシラス、耐火石に比べて焼成温度幅が狭い。

3.5 耐火石配合白色素地

耐火石配合白色素地の耐火石の粒度と吸水率、曲げ強さとの関係を図4に示す。耐火石の粒度が44 μ mパスの場合は阿山長石60%、水野粘土40%の標準素地に比べて吸水率が同程度であったが、曲げ強さが小さくなった。24時間粉碎の場合は吸水率、曲げ強さがともに向上し、焼成温度を50℃程度下げることができた。振動ミル粉碎の場合はさらに焼結効果が著しく、44 μ mパスの場合

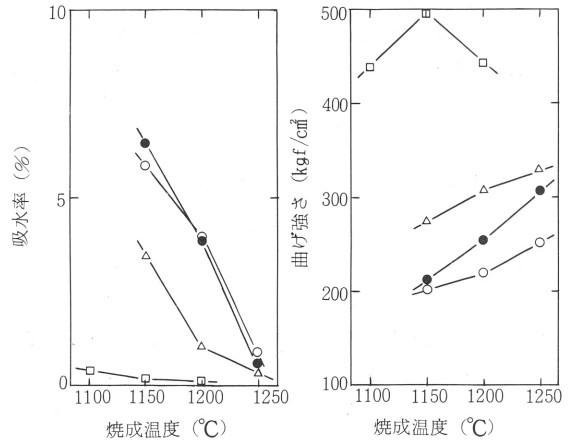


図4 耐火石配合白色素地の耐火石の粒度と吸水率、曲げ強さとの関係

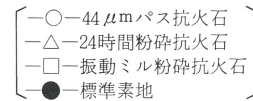


表7 耐火石配合白色素地の乾燥・焼成性状

耐火石の粒度	乾燥収縮率(%)	焼成収縮率(%)				飽和係数 (1200℃)
		1100℃	1150℃	1200℃	1250℃	
44 μ mパス	2.9	—	5.4	5.8	6.9	0.43
24時間粉碎	3.7	—	7.1	7.4	7.8	0.54
振動ミル粉碎	5.6	8.7	8.8	8.9	—	—
標準素地	3.5	—	4.4	5.1	7.1	0.46

1250℃焼成で吸水率が0.8%であったものが、1100℃焼成で吸水率が0.4%になった。したがって

て44 μ mパスの場合と比較すると振動ミル粉碎の場合は焼成温度を150℃以上低くすることができる。曲げ強さも振動ミル粉碎の場合は大幅に向上し、1150℃焼成で498 kgf/cm²と、低圧碍子、食器素地並みの強度を得た。

抗火石配合白色素地の乾燥・焼成性状を表7に示す。抗火石配合白色素地は標準素地の比べて50 μ mパスの抗火石配合白色素地では乾燥収縮率が小さくなったが、24時間粉碎及び振動ミル粉碎の抗火石配合白色素地では乾燥収縮率が大きくなった。また焼成収縮率は抗火石配合白色素地の方が標準素地より大きく、抗火石の粒度が細かいほど大きくなった。

飽和係数については抗火石配合白色素地、標準素地はともに同程度の値となった。また、凍結融解試験でも抗火石配合白色素地と標準素地はともに異状がなく、耐寒性の差は認められなかった。

4. まとめ

低温焼結材として鹿児島県古江産のシラス、伊豆新島産の抗火石及び豊川水系のダム堆積土を選定し、これらの粉碎物を配合することにより焼結促進効果を検討した結果、次のことが判明した。

(1) 常滑地区で焼結材として使用されている頁岩粘土をシラスと置き換えて焼結効果をあげるには5 μ m以下の粒子が40%程度になるようにシラス

を微粉碎することが必要で、これにより焼成温度を60℃程度下げることができる。また、シラスを微粉碎することにより素地が緻密で、強度の大きい素地が得られた。

(2) 抗火石もシラスと同様に粒子が細かいほど、素地が緻密になり、強度が大きくなるが、抗火石の方がシラスよりも粒子が粗くても焼結効果が大きいことが判った。特に白色素地では阿山長石と置き換えることにより1100℃焼成で吸水率が0.4%となり、焼成温度を150℃以上下げることができた。

(3) ダム堆積土は原土の状態では粗粒子が多いため、今回の試験では焼結効果が認められなかったが、微粉碎することによりシラス、抗火石と同様に素地が緻密になり、強度が大きくなった。なお、ダム堆積土は1200℃で発泡し、シラス、抗火石よりも焼成温度幅が狭いことも明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) 中重 朗, 肥後盛英, 園田徳幸, 水俣キクエ, 野元堅一郎, 鹿児島工業試験場業務報告(1966) 12~16
- 2) 山本紀一, 福永 均, 伊藤征幸, 森川泰年, 愛知県常滑窯業技術センター報告 No. 10 49~54 ('84)