

三重県窯業試験場年報

平成3年度 (Vol.26)

三重県窯業試験場

目 次

1. 概 要	
(1) 沿 革	1
(2) 敷地と建物	1
(3) 組織と業務分担	2
(4) 予 算	2
(5) 職員構成	3
(6) 主要試験研究設備	4
2. 依頼試験業務	7
3. 指導業務	7
(1) 技術相談指導	7
(2) 技術アドバイザー指導事業	7
(3) 中小企業短期技術者研修	8
(4) 講習会・講演会等	8
(5) 試験場留学	9
4. その他	
(1) 客員研究会（職員の技術研修）	9
5. 研究報告	
(1) コージェライト-灰長石系低熱膨張素地の研究（Ⅰ）	10
(2) 水硬性材料を用いたセラミックス製造技術の研究（第1報）	20
(3) 人工粘土の合成技術の研究（第3報） -カオリナイトにおけるヒドラジンのインターカレーション-	36
(4) 県内産窯業原料の調査と利用研究（Ⅱ）	41
(5) 高効率赤外線放射セラミックスの開発研究（第2報）	44
(6) 新製品の総合的デザイン開発研究	45

1. 概 要

(1) 沿革

明治42年4月	津市に三重県工業試験場窯業部として設置
昭和元年12月	三重県工業試験場四日市分場として四日市市東阿倉川224番地に設置
昭和9年4月	三重県窯業試験場として独立
昭和14年1月	阿山郡阿山村丸柱に伊賀分場開設
昭和20年6月	戦災により本場建物、設備の全部を焼失
昭和22年9月	仮庁舎により業務一部開始
昭和35年3月	旧庁舎完備
昭和37年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置
昭和43年2月	四日市市東阿倉川788番地に新庁舎建設着工
昭和44年3月	新庁舎落成
昭和44年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ開放試験室設置（第2回）完了
昭和45年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第3回）完了
昭和50年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第4回）完了
昭和55年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第5回）完了
昭和59年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第6回）完了
昭和60年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第7回）完了
昭和63年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第8回）完了
平成3年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第9回）完了
平成4年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第10回）完了

(2) 敷地と建物

A本場

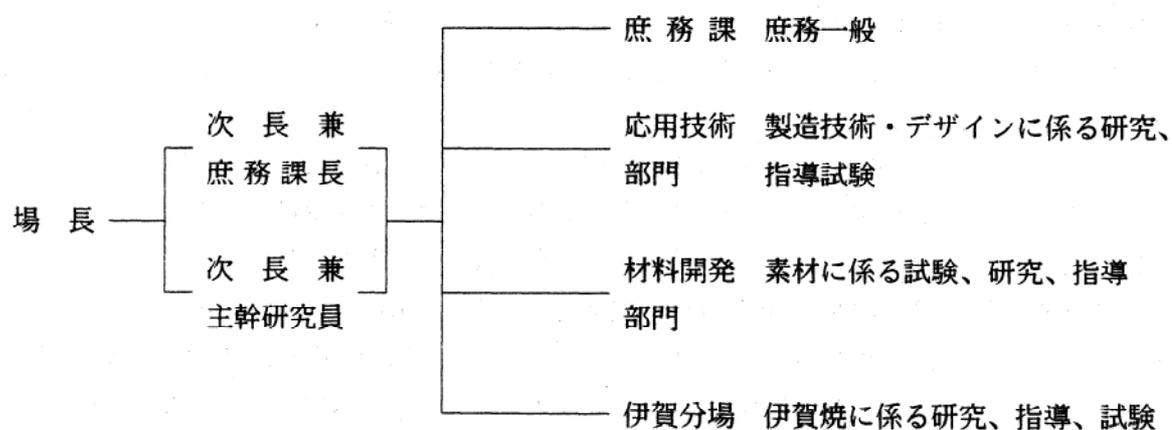
敷地	11,147㎡
建物	2,855㎡
[内訳]		
本館鉄筋コンクリート造2階建.....	1,433㎡
試作棟鉄骨平屋建.....	413㎡
調土棟鉄骨平屋建.....	455㎡
窯場鉄骨平屋建.....	196㎡
原料置場鉄骨平屋建.....	103㎡
変電室鉄骨平屋建.....	59㎡
廃水処理装置機械室鉄骨平屋建.....	45㎡
車庫鉄骨平屋建.....	29㎡
その他（ボイラー室、プロパン倉庫、渡り廊下等）	122㎡

B分 場

敷 地	423㎡
建 物	258㎡
[内 訳]	
本 館	鉄筋 2 階建..... 258㎡

(3) 組織と業務分担

(平成4年4月1日現在)



(4) 予 算 平成3年度

歳 入

(単位：千円)

科 目	金 額
県 費	42,285
国庫支出金	11,250
使用料及び手数料	4,224
財 産 収 入	1,116
諸 収 入	4,750
計	63,625

歳 出

(単位：千円)

科 目	金 額
賃 金	873
報 償 費	95
旅 費	1,539
需 要 費	9,976
役 務 費	720
委 託 料	1,770
工 事 請 負 費	8,492
使用料及び賃借料	5,552
原 材 料 費	1,303
備 品 購 入 費	32,785
公 課 費	18
計	63,123

(5) 職 員 構 成

平成4年4月1日現在

職 名	氏 名
場 長	西 田 正 義
次 長 兼 庶 務 課 長	野 田 定 子
次 長 兼 主 幹 研 究 員	國 枝 勝 利
主 事	川 瀬 千 里
技 能 員	古 市 美 智 子
主 幹 研 究 員	青 島 忠 義
”	佐 波 平 三 郎
主 任 研 究 員	小 林 康 夫
”	北 川 幸 治
”	伊 藤 隆

職 名	氏 名
研 究 員	稲 垣 順 一
”	林 茂 雄
”	日 比 野 剛
”	近 藤 玲 子
”	岡 本 康 男
”	庄 山 昌 志
”	佐 野 茂 樹
伊 賀 分 場 長 兼 主 幹 研 究 員	熊 谷 哉
主 任 研 究 員	伊 濱 啓 一
研 究 員	榑 谷 幹 雄

(6) 主要試験研究設備

機器名	メーカー	仕様	備考
走査型電子顕微鏡	日本電子	J S M - T 300、分解能 6 nm (30 K D. 8 nm倍率×15~200000)	
万能表面形状測定器	東京精密	粗さ測定範囲0.005~100 μ、最長100mm	
自動成形機	高木製作所	ニューセラモルダ-M T N - 04、容積 4 ℓ	
熱処理炉	ニイミ産業	炉内容積0.1m ³ 、最高温度1750℃	
精密自動切断研削盤機	笠井商工	試料送り方式、前後150mm、上下50mm	
蛍光X線分析装置	理学電機	System3080Ez、データ処理システム、オートサンプラー付	
高温度恒温器	鵬製作所	温度制御域40~500 度、デジタルプログラムコントロール式	
イオンクロマトグラフ	ダイオネックス社	日立データ処理装置付	
恒温恒湿器	ダバイエペック製	温度-20℃~85℃、湿度40%~95%	
示差熱膨張計	理学電機	測定温度範囲R T~1500℃	
精密測長計	ハイデンハイン社	測定距離60mm、システム精度±0.1mm	
実用化試験機器	ニイミ産業	1.8m ³ シャトルキルン(最高1350℃)	
高温曲げ引張り試験装置	東京試験機製作所	クロスヘッド速度0.00001~100mm/min高温試験装置300~1500℃セラミックス用高温曲げ治具付	
熱分析装置	理学電機	加熱範囲R T~1500℃	
熱的電気物性測定装置	理学電機	温度R T~1500℃、炉内寸法20Φmm	
スプレードライヤー	大川原工機	乾燥室1200Φ×1100Hmm	
全自動高温電気炉	広築	炉内寸法 200× 200× 300mm、常用温度1600℃	
原子吸光/炎光共用	日本ジャーレル	測定方式D ₂ ランプ式、水冷式スリット	
分光分析装置	アッシュ社	バーナ、高温バーナ付	

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
デザイン開発装置	三菱レイヨン エンジニアリング	本体、タブレット、カラーモニター、 スキャナ、カラープリンター	
X線回析装置	理学電機	回析線湾曲結晶モノクロメーター、 試料高温装置付	
粉体比表面積測定装置	カンタクロム社	BET方式、データー処理機付	
赤外線放射率測定装置	日本電子	フーリエ変換方式、赤外線放射測定 ユニット	
超微粉化装置	三井三池化工機	ゴムライニング、タンク容量5.5ℓ	
真空乾燥器	東京理化器械	内容量91ℓ(450mm角)	
全自動小型電気炉	中外エンジニアリング	炉内寸法 280×280×280(mm)カ ンタル、最高1340℃	
全自動小型電気炉	羽根田商会	炉内寸法 300×400×250(mm) SiC、最高1500℃	
オートクレーブ	日東オートクレーブ(株) NAC-10型	内容量2ℓMax 295気圧	
遊星型微粒碎機	フリッチェ・ジャパン (株)P-7型	メノー及び アルミナ容器	
恒温槽	(株)日立製作所 EC-20MTC S型	-40℃ 3相 200V	
フリーズドライヤー	大洋サービスセンター (株)VD-30型	-80℃ドライチャンバー付2ポート	
蒸留水製造装置	ヤマト科学(株) WA-73型	10ℓ/h	
酸素分析計	日本ガイシ(株) PA-110型	CO、O ₂ 測定 ジルコニア セン サー式	分 場
ガス分析用 データー処理装置	日本電気(株) PC-9801RA型	ディスプレイ、プリンタ、ソフト付	”
実体顕微鏡装置	オリンパス光学(株) SZH-111型	カラーモニター 写真撮影装置付	加連的 転換技術
送風定温乾燥器	ヤマト科学(株) DK-83型	内容量 300ℓ AC100V 25A	”

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
金属顕微鏡装置	オリンパス光学工業(株) BHM-313MW	4眼鏡筒及び電源12V 100W ダルトン(株)製架台付	
赤外線反射測定 ユニット	日本電子(株)製 IR-DRA110	ハードディスクユニット ライブラリサーチプログラム付	
迅速測定用粒度分析装 置	(株)堀場製作所製 LA-500	レーザービーム式 オートサンプラー付	
熱膨張測定装置	真空理工(株)製 DLY-7000RH	赤外線集中加熱式 多試料同時測定	
接合強度評価用引張り 治具	(株)東京試験機製作所製	材質 SUS 304	
ビデオカメラ他一式	シングルハンドムービー -他	ナショナル NV-S2 他	分 場
スチールカメラ	キャノン	Q-PIC	"
OHP	プラス	CX-100	"

平成 3 年 度 設 置

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
水銀ポロシメータ	湯浅アイオニクス(株)製 オートスキャン・33 ポロシメータ	測定範囲：200 μ ～400nm（半径） 測定用付属品、データ処理装置一式	
プレス付き真空熱処理 装置	東京真空(株)製 PRESS-VAC- II型	1,300℃（MAX真空状態） 油圧プレス0.2～2.0TON （オイルクーラー付）	
誘導率測定装置一式	黄河・ヒューレット・ パッカード(株)製	高周波測定器HP8753C一式 低周波測定器HP4284A一式 データ処理装置、測定治具一式	
還元焼成仕様電気炉	丸二陶料(株) OEL-8型	200V・40A電気炉RF1,300℃ プロパン装置付き一式	伊賀分場

2. 依頼試験業務

項 目	件 数	項 目	件 数
定性分析	234	顕微鏡試験	45
定量分析	769	加工試験	242
測定	314	試料調整	121
物理試験	197	その他	9
熱的試験	85		
焼成試験	208	合 計	2,224

3. 指導業務

(1) 技術相談指導

項 目	内 容	件 数
原 材 料	窯業原材料（陶石、長石、粘土、金属酸化物等）の選定適正利用法、処理法	90
素地・成形、焼成	素地の調整法、成形技術、窯、焼成法	310
釉 ・ 顔 料	釉・顔料の調整法、配合の調整	506
デ ザ イ ン	デザイン（パターン、形状、着彩法）装飾技法、試作	74
ファインセラミックス	原料、製造技術	79
そ の 他	陶磁器に関すること	294
計		1,353

(2) 技術アドバイザー指導事業

対 象	地 区 名	指導企業数	指 導 日 数		指 導 内 容
			アドバイザー	職 員	
陶磁器製造業	北 勢	4 社	30 日	4 日	陶磁器デザイン製造 3社
	伊 賀	1	10	7	加飾技法と釉薬 2社
計		5	40	11	

(3) 中小企業短期技術者研修

課程名： 陶磁器製造技術

参加人員：30名

月 日	時 間	科 目	講 師
平成4年 1月21日(火)	午前 9:30~12:30	陶磁器原料	共立窯業原料(株) セラミック原料事業部 取締役 陶磁器営業部長 春田信之
	午後 13:30~16:30	陶磁器素地	中京短期大学 比較陶器研究所教授 金岡繁人
1月24日(金)	午前	陶磁器装飾技術	ノリタケカンパニーリミテド 三好事業所 ノリタケ機材(株)専務取締役 上田英三
	午後	陶磁器釉薬	中京短期大学 比較陶器研究所教授 加藤悦三
1月28日(火)	午前	陶磁器成形技術	新栄機工(株) 専務取締役 小川鉄夫
	午後	焼成技術	高砂工業(株) 参事 斎藤太一
1月31日(金)	午前	陶磁器 デザイン概論	名古屋工業技術試験所 セラミック応用部応用技術課長 植田哲哉
	午後	陶磁器 デザイン開発	陶磁デザイン工房・K 代表 神谷幸男
2月4日(火)	午前	陶磁器顔料	日陶顔料(株) 技術課長 三輪 孝
	午後	実 習	中火度釉、低熱膨張釉の実際。釉計算法。
2月7日(金)	午前	実 習	2グループに分け、X線回析・物理測定を実習
	午後	実 習	”

(4) 講習会・講演会・展示会等の開催

名 称	年 月	場 所	人 員	内 容
陶磁器試験研究機関 作品展	H 3. 11	北勢地域地場産業 振興センター	350	19機関 85点の作品の展示
研究成果発表会及び 技術啓発講演会	H 3. 11	窯業試験場	33	(発表) リチア系セラミック スの研究(Ⅲ) 他5テーマ (講演) 食器と住いのコー ディネイト
デザイン講習会	H 4. 3	窯業試験場	24	墨絵の図案構成について
実技講習会	H 4. 3	窯業試験場	24	墨絵の図案構成とその応用
デザイン講演会	H 4. 3	伊 賀 分 場	20	今どきの商品開発と流通に ついて

(5) 試験場留学

研修内容	期間	人員	担当者
釉の研究、素地の研究 ニューセラミックスの研究	H3.6~H4.3	5	國枝勝利 伊藤隆 稲垣順一

4. その他

(1) 客員研究会（職員の技術研修）

名称	年月	講師	内容
多孔材料研究会	H4.1 (2回)	名古屋大学工学部 教授 渡辺藤雄	多孔材料の種類と機能、吸着材としての無機多孔体の解説及び吸着ヒートポンプについて
陶磁器の強度研究会	H4.2 (2回)	リタケ・カンパニーリミテド(株) 常務取締役 稲田博	陶磁器の強度に関する理論と実際の製品への対応について
HPワークステーションとネットワーク研究会	H4.3 (2回)	横河・ヒューレット・パッカード(株) 主任 菅原徹	HPワークステーションを用いた自動計測について
最近の商品動向についての研究会	H4.3 (2回)	(株)高島屋東京店 営業第7部課長 原哲雄	都内デパートの売り場展開とそのコンセプトについて

5. 研 究 報 告

(1) コージェライト-灰長石系低熱膨張素地の研究(I)

— (技術指導施設費補助金に係る研究) —

國 枝 勝 利

(現) 日本電信電話(株)

浅 見 知 里

1. ま え が き

コージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)が低熱膨張を示す事は、古くから知られ、それを利用し耐熱素地が作られている。しかしペタライトを使うリチア系素地と比較すると熱膨張がやや高いこと、焼成温度は 1250°C 以上を必要とすること、焼成巾が狭い等食器素地としては利用しにくい面がある。これらの根本的原因は焼成過程でコージェライトを生成させる方法では、その反応を完全に終了させることが困難で、エンスタタイト、クリトスバライト、スピネル等の高熱膨張性結晶が残存しがちなことによる。この反面コージェライト素地は高周波領域での誘電損失がリチア素地より低いと予想されるため、将来の高出力型電子レンジ用耐熱食器としての利用を考慮する必要がある。1MHzでの測定であるが、リチア系低熱膨張結晶の一つである β -石英固溶体($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 組成)の多結晶焼結体は、 $\epsilon \cdot \tan \delta = 3.2$ と異常に大きく、電子レンジの利用周波数である2450MHzでも大きい値を持つと推定され、従って β -石英固溶体を含むこともあるリチア系耐熱食器は、調理容器として電子レンジ中で処理中に発熱する可能性がある。なおこの様なマイクロ波による物質の発熱量は単位体積当たり $Q = 0.476fv^2 \epsilon \tan \delta \times 10^{-8} \text{cal}$ で示される。ここで f は周波数(Hz)、 v は電界の大きさ(V/m)、 ϵ と $\tan \delta$ は物質の比誘電率と誘電体損失角を表す。従って電子レンジでは Q は電界の大きさと $\epsilon \times \tan \delta$ に比例する。

本研究は、先に述べたコージェライト素地に伴う問題の解決を目的とし、その手段として灰長石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)を加えた複合アルカリ土類酸化物系での低熱膨張素地の利用の可能性を調べるものである。灰長石を複合させる理由は次のことによる。①石灰石とカオリンから低温で簡単に合成され¹⁾、その際カオリン等から生成したクリトスバライトを取り込むこと、②融点が 1553°C と高く、難焼結性²⁾のため素地の軟化温度の上昇と吸水性の安定保持(熱衝撃抵抗性には吸水性がある方がよい)が期待できること。③熱膨張が比較的小さく($4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $150 \sim 750^\circ\text{C}$ 間³⁾)、また1MHzでの誘電体損失係数($\epsilon \times \tan \delta$)が 3.1×10^{-3} と非常に小さいため、コージェライトへの複合により、これらの性質に大きな影響を及ぼさないと考えられるからである。

2. 実験及び結果

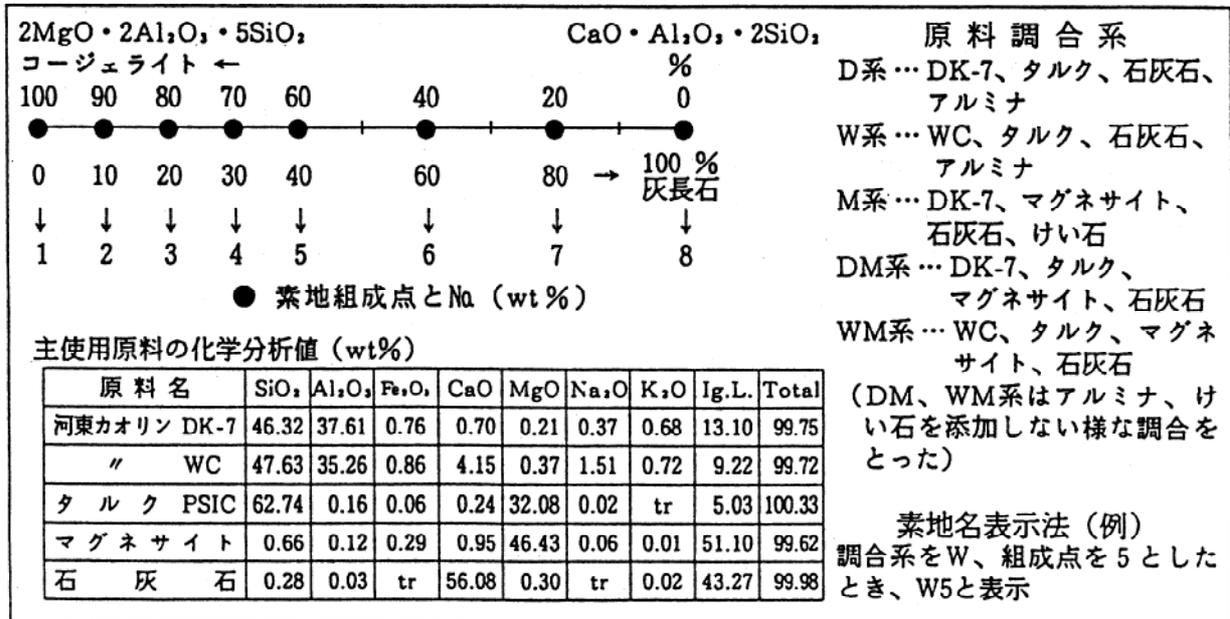
2. 1 基礎素地系の試験

長石等の焼結剤を特に添加しない素地の試験系列を基礎素地系とし、この素地の焼成に伴う、各結晶の生成度、吸水率・収縮率変化及び熱膨張を測定した。試験した素地組成、使用原料の化学分析値、原料調合比を表1に示す。試験体の作成は予め24時間湿式粉碎した原料を用い調合し、約2時間湿式混合後、 100°C で乾燥した。乾燥物を粉碎し、24~30メッシュの篩を通し

た後、成形圧約 1000kgf/cm²で20mmφ、約4mmの厚さの円板をプレス成形し、所定の温度で焼成した。昇温速度は 200°C/Hrで最高温度保持1時間後炉内放冷した。

表1. 調合素地組成、原料化学分析値及び調合表

(A) 素地組成と主原料の化学分析値



(B) 調合表

原料	D 系								W 系					
	1	2	3	4	5	6	7	8	2	3	4	5	6	8
河東カオリンDK-7	47.5	50.2	52.9	55.6	58.0	62.6	67.2	71.2	-	-	-	-	-	-
“ WC	-	-	-	-	-	-	-	-	44.8	53.4	56.2	58.7	63.6	72.8
タルク	38.8	34.3	30.0	25.7	21.7	14.0	6.7	0.0	35.7	31.1	26.7	22.6	14.6	0.0
石灰石	0.0	3.2	6.3	9.3	12.1	17.6	22.7	27.5	0.0	2.5	5.4	8.2	13.7	23.5
アルミナ	13.7	12.2	10.7	9.4	8.2	5.7	3.4	1.2	16.6	13.0	11.7	10.4	8.1	3.7
けい石	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9	0	0	0	0	0

原料	M 系							DM 系					WM 系		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	3	4	5
河東カオリンDK-7	70.9	71.3	71.5	71.9	72.2	72.8	73.6	73.2	73.3	73.7	73.4	73.4	-	-	-
“ WC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80.1	80.2	80.3
タルク	-	-	-	-	-	-	-	10.9	9.1	7.9	6.6	5.2	2.7	1.4	0.0
マグネサイト	22.7	20.4	18.2	15.8	13.6	9.1	4.5	15.9	14.8	13.2	11.6	10.2	17.2	15.6	14.2
石灰石	0.0	2.8	5.5	8.3	11.0	16.5	21.9	0.0	2.8	5.6	8.4	11.2	0.0	2.7	5.5
けい石	6.4	5.6	4.8	4.1	3.2	1.7	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-

2. 1. 1 X線回折試験結果

図1に焼成温度に伴う、コージェライト、クリストバライト、灰長石の生成度合を示す。これから次のことが理解できる。①タルクとカオリンの添加量の多いD系のコージェライト組成寄りの素地では、これらが焼成中クリストバライトを晶出し、高温までそれが残存する。しかし不純物として長石を含んでいると(W系)、長石溶融ガラスによりクリトスバライトが溶融されるため晶出は少ないか或いは見られない。②コージェライトの生成速度は遅く、1300℃焼成においてもまだ終わらないが、一方灰長石はすでに1150℃の焼成で生成反応は終わっている。③組成点1と4を比較すると、後方でクリトスバライトが激減しているのは、前述のように灰長石の生成の時に消費されるためである。

次に図2には各組成点別に、1225℃と1300℃焼成物のコージェライトと灰長石の回折ピーク高さを示す。組成点1では2よりもコージェライト生成反応が遅れ気味で、特にD系では1300℃焼成でもそれが見られる。おそらくCaO成分添加による一部融液の生成による促進効果と考えられるが、詳細は不明である。一方灰長石は組成変動に従い順次変化し、これら温度間では安定に存在することを示している。

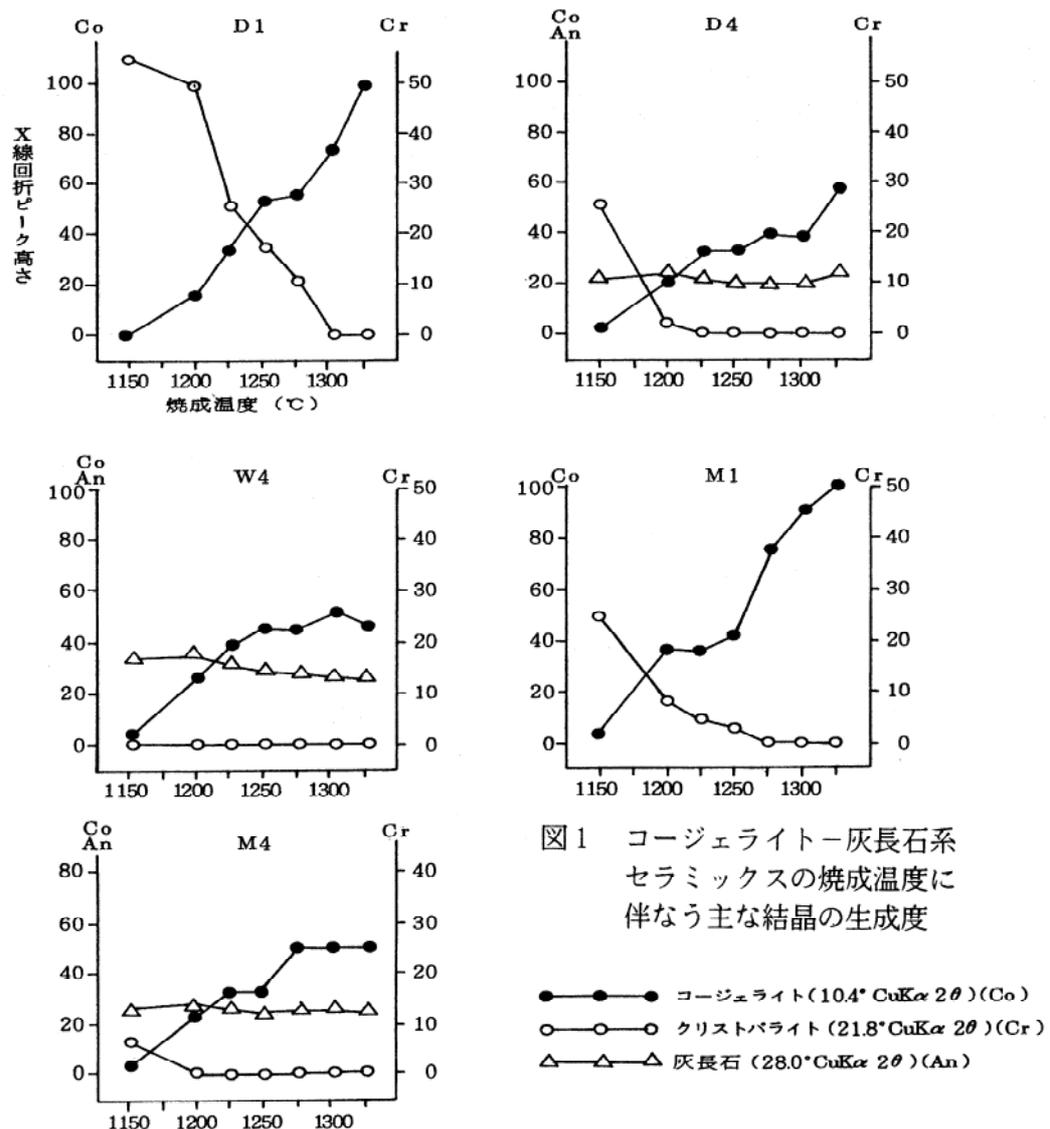


図1 コージェライトー灰長石系セラミックスの焼成温度に伴う主な結晶の生成度

●—●—● コージェライト (10.4° CuKα 2θ) (Co)
○—○—○ クリトバライト (21.8° CuKα 2θ) (Cr)
△—△—△ 灰長石 (28.0° CuKα 2θ) (An)

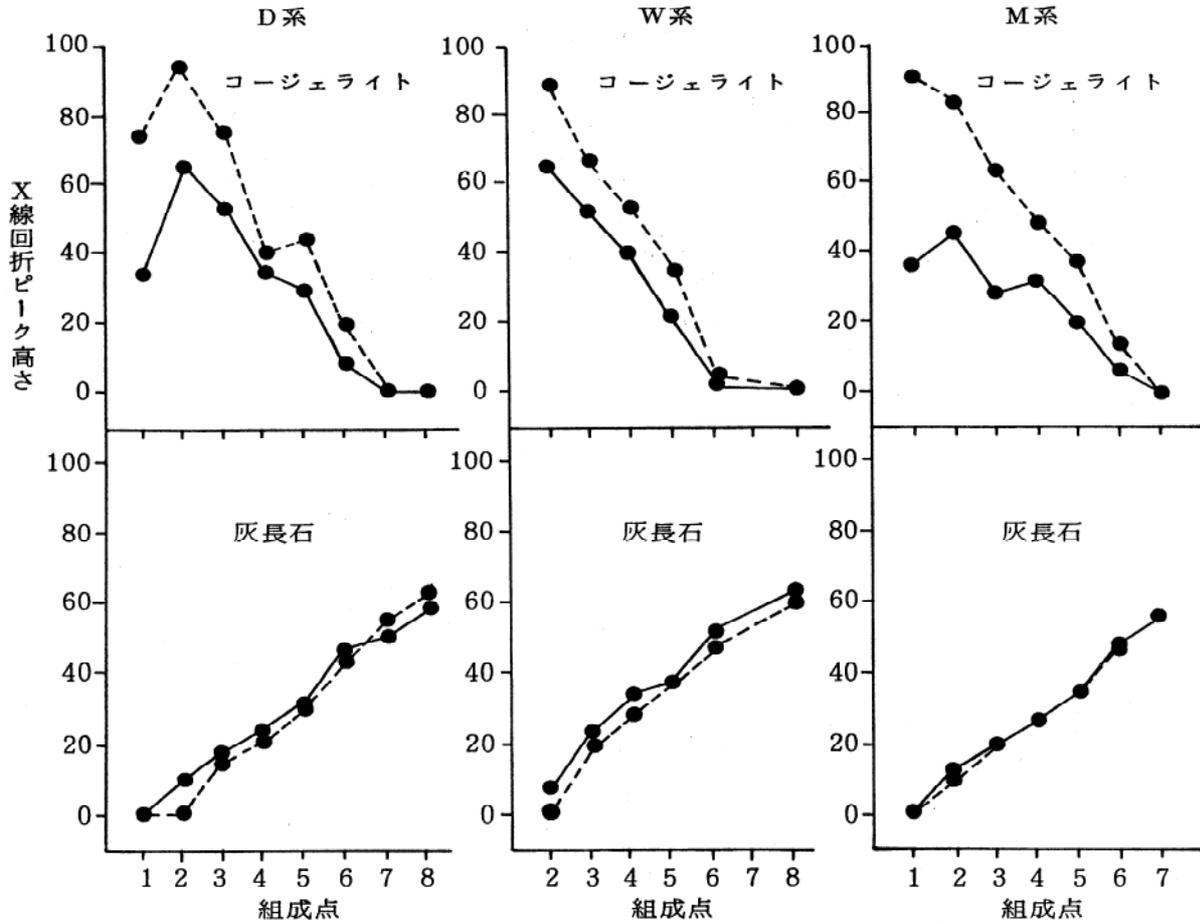


図2 コージェライト-灰長石セラミックスのコージェライトと灰長石の生成度

●—● 1225℃ ●---● 1300℃焼成
 コージェライト 10.4° CuKα 2θ
 灰長石 28.0° CuKα 2θ

2. 1. 2 吸水率・収縮率測定結果

図3に吸水率と収縮率の測定結果を示す。組成が灰長石に富むほど焼結しにくくなる傾向が見られるが、1300℃以上の焼成で組成点6近くで急激に焼結する。相平衡図では、この組成付近で共融点のあることが示されており⁴⁾、その影響であろう。従って、灰長石成分含有量によっては、1300℃以上の焼成により、急激に多量の液相が生成されることが考えられる。実際、D系とM系では組成点4～6で、長石不純物の多いW系では組成点3～6で1350℃焼成で試料は溶融した。一方1300℃以下の焼成では全体的に従来いわれているように焼結しにくいことがわかるが、W系、M系のコージェライト寄りの組成点ではかなり吸水率が低くなる。これはW系は長石不純物の溶融による焼結促進効果、M系は調合上反応しにくいアルミナを添加しないための効果であると考えられる。収縮率は吸水率を反映した形となっているがM系の組成点1～4は他系と比較してかなり大きく、焼結機構の違いがあることを示唆しているが、詳細は別報で行う予定である。

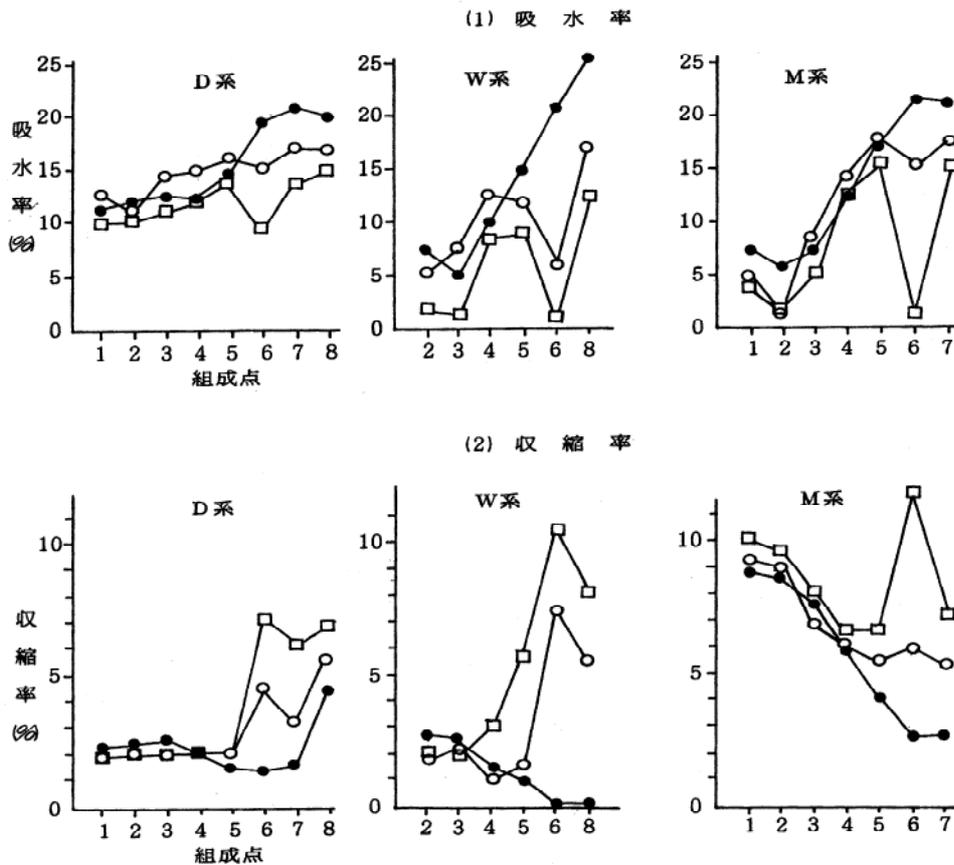


図3 コージェライト-灰長石系セラミックスの焼成温度と吸水率と収縮率の関係(1)

●—● 1200℃ ○—○ 1300℃ □—□ 1325℃

2. 1. 3 熱膨張測定結果

図4に熱膨張測定結果を示す。この図のうちD、W、M系では、横軸上に組成点を体積%で示し(コージェライト:密度 $2.512^{5)}$ 、熱膨張係数 $1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{6)}$ 。灰長石:密度 $2.763^{7)}$ 熱膨張係数 $4.82 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{3)}$ を基にした)、また理論組成通りにコージェライトと灰長石が合成され、各結晶が占める体積率がそのまま熱膨張に反映すると仮定した時の熱膨張係数線(これを理想熱膨張線と称することにする)を図示した。図4から、組成点1~5(灰長石量0~40wt%)間は、熱膨張値の変化が少ないか、D、W系の様にコージェライトの多い組成点1、2の方が3~5よりも高い値を示す。これは焼成温度をかなり高くした時にも見られ、X線回折試験で得られた結果とよく一致する。反応が十分進めば理想熱膨張線のようにコージェライト組成に近いほど低熱膨になるはずであるが、コージェライト組成に近い素地では上述の様にクリトスバライトが残存しやすく、またD、W系では調合上高熱膨張のアルミナを添加するが、その多くが未反応のまま残存するため、この様な膨張傾向になると考えられる。しかし、全体的には組成点1~5では焼成温度を十分高くすれば、 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数のものが得られ、現在のリチア系土鍋素地の $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に匹敵する値が得られる。反応性の悪いアルミナや石英を添加しない様にしたDW、WM系では1225℃に焼成でもすでにかかなり低い熱膨張を示すと共に上述の傾向は減少している。

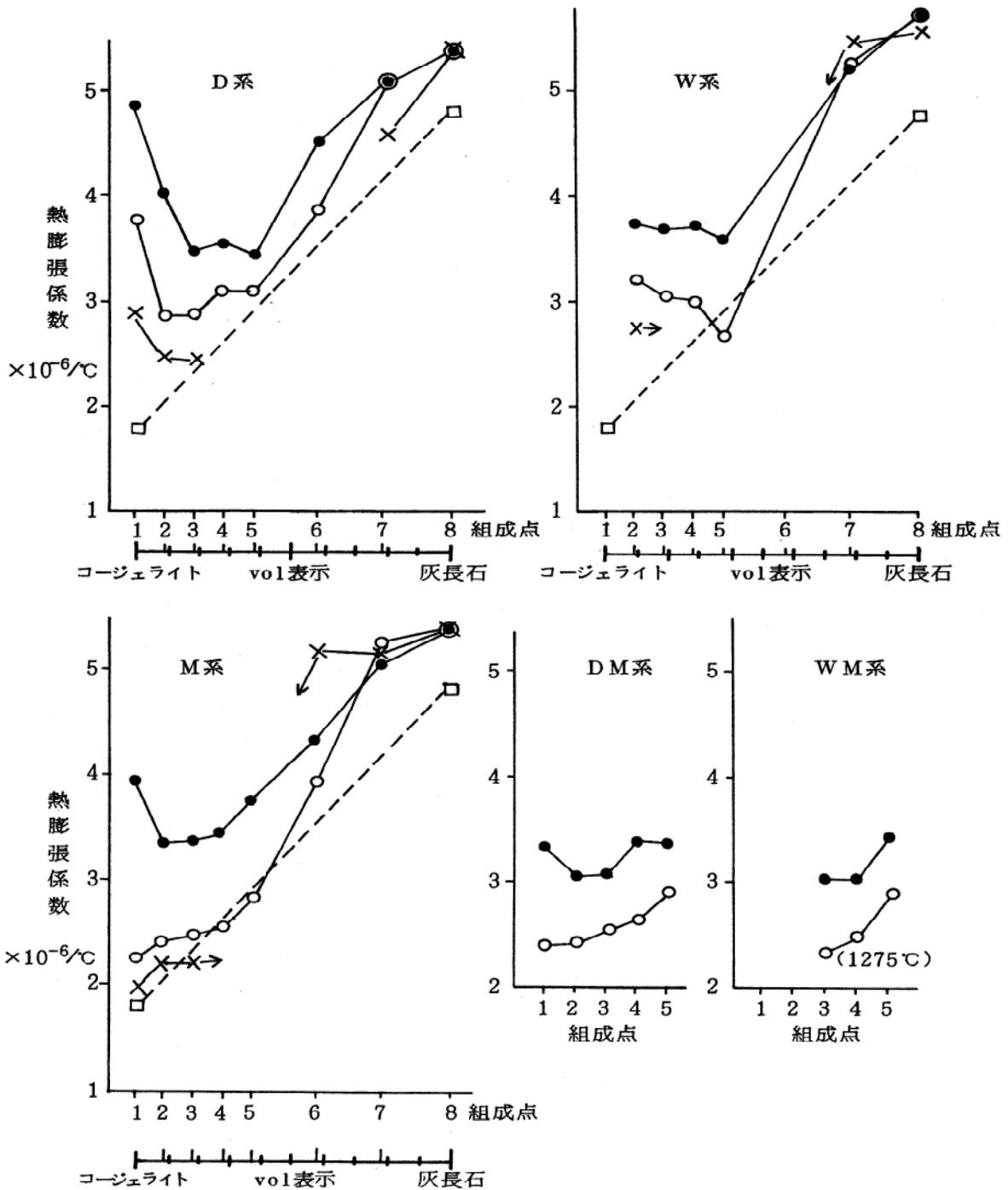


図4 コージェライト-灰長石系セラミックスの熱膨張（焼結剤無添加）

●● 1225°C ○○ 1300°C ×× 1350°C焼成 □ --- □ 理想熱膨張線

2. 2 焼結剤添加系の試験

2. 1における吸水率及びX線回折結果から長石の存在がこの系の焼結を促進すると共にクリトスバライトの生成を阻止する作用があることが示された。そこで焼結剤として長石及び同様の効果の期待できるペタライトを添加した系の試験を行なった。試験体の作成方法は2. 1と同じである。長石には特殊精礦(株)製大平長石特級、ペタライトには日陶産業(株)製#200を使った。

2. 2. 1 X線回折試験結果

図5にDM1、W3、M3の基礎素地に長石10%とペタライト5、10%を添加した試験体のコーゼライトとクリストバライトのX線回折強度を示した。これから次のことが言えよう。長石の添加はコーゼライトの合成を促進する効果はないが、一方ペタライトの添加は合成を著しく促進させ、そのためペタライト添加の素地では1200~1225℃焼成で合成はほぼ終了すると見られる。クリストバライトの生成を阻止する効果は長石の方がペタライトよりやや大きい。コーゼライトの合成度が進む1200℃以上では差はなくなるため製造面では実質的には同じと取り扱い得る。

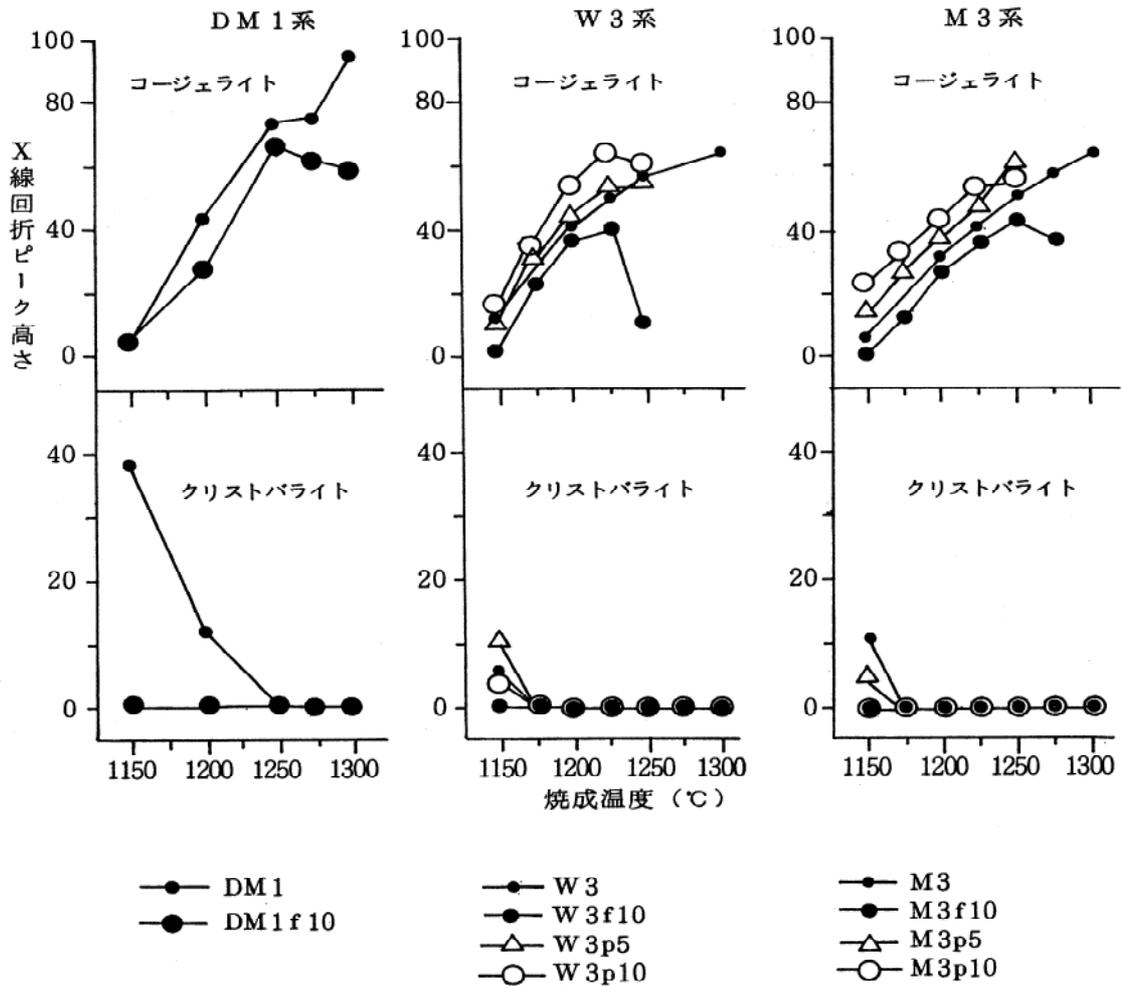


図5 焼結剤のコーゼライト合成度棟への効果

(f 10 : 長石10%添加、 p 5 : ペタライト5%添加、
p 10 : ペタライト10%添加)

2. 2. 2 吸水率・収縮率測定結果

図6にこれらの測定結果を示す。図から長石の添加により焼結が著しく促進されることが図3と比較すると理解できよう。しかし、ガラス物質の増加のため、1250℃を越える焼成温度では溶融軟化を示す素地が多くなり、コーゼライトの合成度を併せて考慮すると、焼成

巾はきわめて狭くなる。一方ペタライトの添加は著しい焼結効果を示さないため、熔融軟化温度は基礎素地とあまり変わらず、1300℃以上である。従ってコージェライトの合成を促進させる効果を考慮すると、焼成巾はかなり拡大され、しかも比較的低温焼成域が中心となることがわかった。

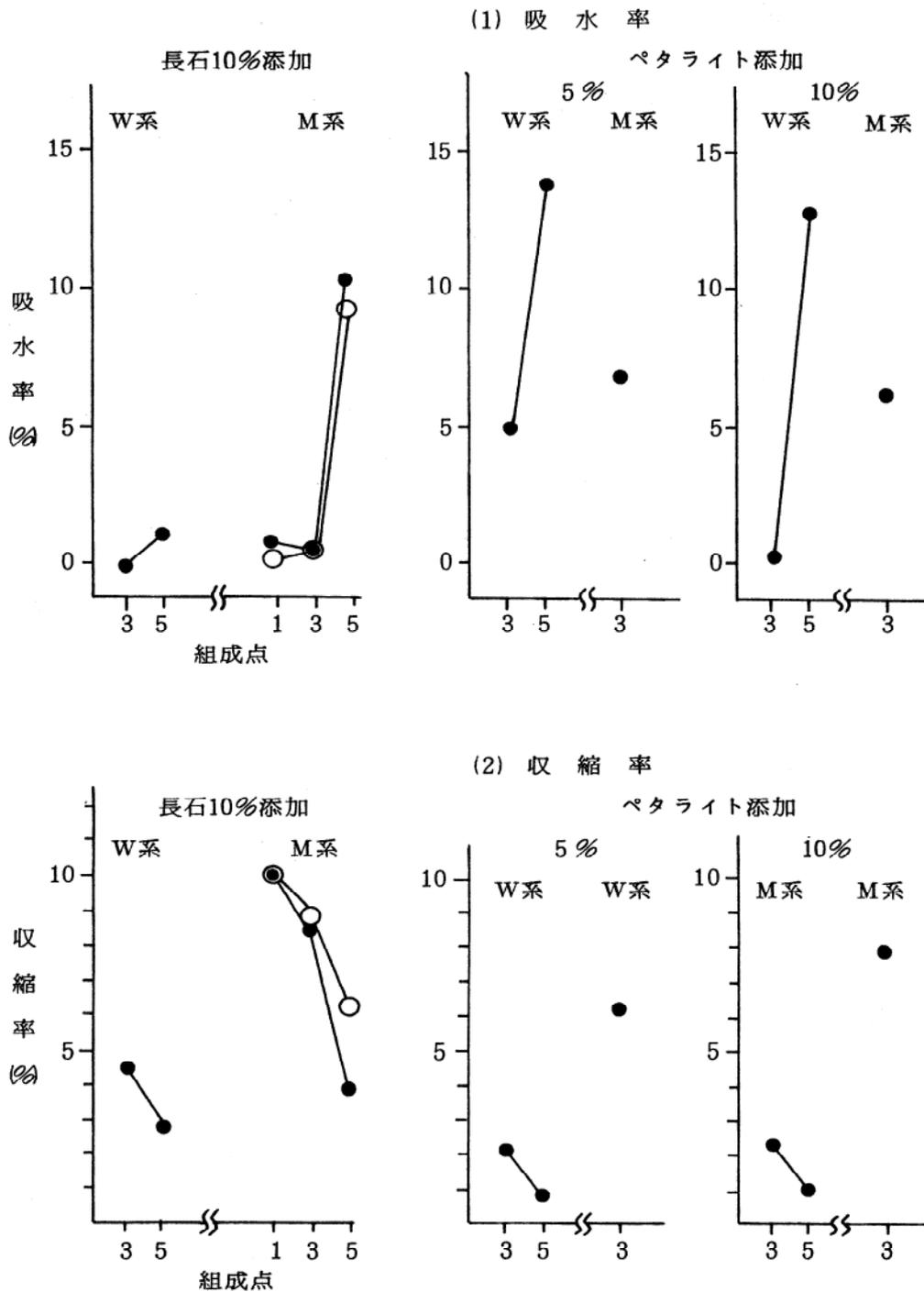


図6 焼結助剤添加系の吸水率と収縮率

2. 2. 3 熱膨張測定結果

長石、ペタライトは焼成中溶融しガラス物質となる（X線回折試験で1150℃の焼成体において、すでに長石、ペタライトは検出されない）ため、素地のガラス生成量はその分多くなる。従って熱膨張も高くなると予想できる。図7に示した測定結果は予想と同様の結果を示している。この図はほぼコーゼライトの合成が終了した試料の測定結果であるが、焼結の促進に最も効果のあった、即ち生成する液相量が最も多量と考えられる長石添加素地が高い膨張を、次いでペタライトが高いが、添加量が少なればより低い値を示し、結局焼結効果の順になっていることが理解できる。X線回折試験結果と併せ考えるとペタライト添加系では1200℃焼成で、基礎素地系の1300℃焼成に近い熱膨張が得られると思われる。

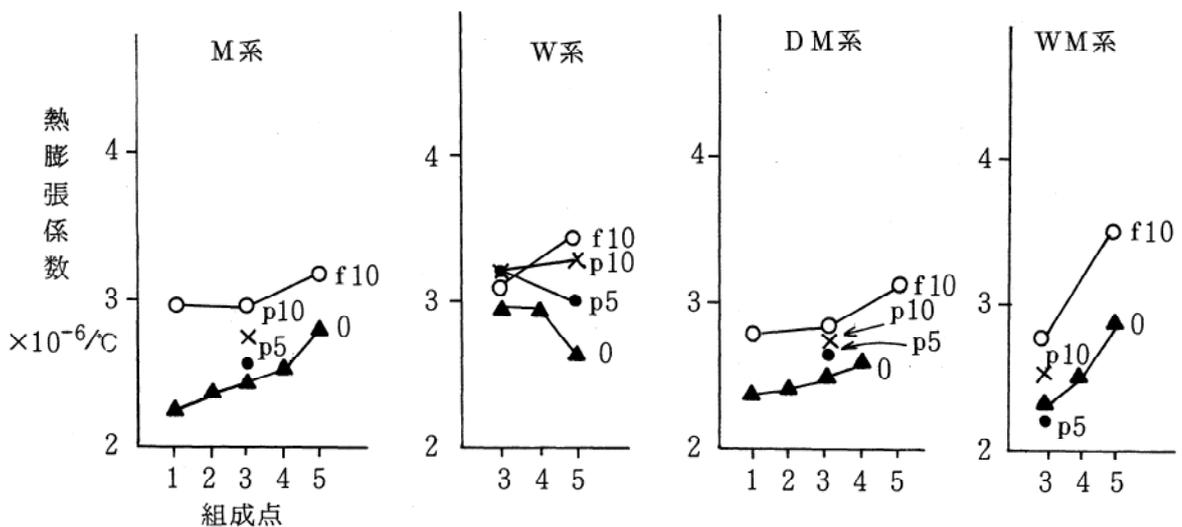


図7 焼結剤添加による熱膨張への影響

(いづれもコーゼライトが十分合成される温度で焼成した試料で測定)

- p5、p10 : ペタライトを5、10%添加
- f10 : 長石を10%添加
- 0 : 無添加 (図4から抜粋)

3. ま と め

マイクロ波領域における誘電体損失係数の低いと予想される灰長石をコーゼライトに複合させた素地の研究を行い、次の結果を得た。

- (1) 灰長石複合量 (wt%) 0~40%の範囲で熱膨張係数 $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の素地が得られるが、コーゼライトが十分合成されない焼成条件においては、灰長石複合量の多い方が熱膨張が小さい。これはクリストバライトの灰長石成分の取り込みと、CaO成分によるコーゼライト合成促進効果による。
- (2) 灰長石は1150℃焼成ですでに生成反応終了していると見られるほど簡単に合成される一方、コーゼライトは1300℃焼成によっても生成反応は終了していない。

- (3) 灰長石の難焼結性のため、灰長石複合量の多いほど吸水性は大きい。1300℃以上の焼成では灰長石組成寄りに共融点が存在するため、急速に焼結又は溶解する組成範囲がある。
- (4) ペタライトの少量添加により、コージェライト合成反応が著しく促進される一方、熔融軟化温度はあまり低下しないため、焼成温度巾が広がることが分かった。

文 献

- 1) 例えば黒川ら, 名工試報告, vol. 26, 157-164 (昭和52)
- 2) 川村ら, 窯協, vol. 88, 703-712(1980)
- 3) R. A. Gdula, Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 50, 550~557(1971)
- 4) Phase Diagram for Ceramists vol. 2, Fig. 2647, Am. Ceram. Soc. Inc. (1969)
- 5) JCPDS カード13-293
- 6) 井川ら, 窯協, vol. 94, 344~350(1986)
- 7) JCPDS カード12-301

(2) 水硬性材料を用いたセラミックス製造技術の研究 (第1報)

応用技術部門 伊藤 隆

1. まえがき

セラミックスの成形法として、プレス成形、鋳込成形、押し出し成形、射出成形などがあり、これらの成形法は、セラミックス原料粉体を所定の形にし、その形状を保持するために何らかの結合材を使用している¹⁾。

結合材には、無機結合材と有機結合材がある。無機結合材として代表的なものは、粘土であるが、天然資源に頼っているため、良質なものは枯渇しつつある。最近では、人工合成の粘土も研究されているが²⁾、まだコスト面での問題が解決されていない。有機結合材としては、ポリビニルアルコールやメチルセルロース、アクリル系樹脂など様々な種類のものがあり、接着力などで優れた特性を有しているが、焼成過程で分解して消失するため、脱脂の問題やコスト的なデメリットがあり、物質によっては有害なガスを放出する恐れもある。従って、粘土以外の無機結合材を用いたセラミックス製造技術を確立することは、将来的にも十分意義深いものがある。

無機結合材として、ポルトランドセメントを代表とする無機セメントがあり、土木建設工事や建材などに多く用いられている。これは、水と混合すると硬化する(固まる)性質があり、水硬性材料と呼ばれている。セラミックスの分野における利用としては、ポルトランドセメントがケイカル材料³⁾に、アルミナセメントが耐火物⁴⁾に主に使われている程度である。

水硬性材料の硬化する性質を利用すれば、熱可塑性樹脂を用いる射出成形やアクリルアミドなどを用いるゲルキャスト⁵⁾に類似したセラミックスの成形が可能と考えられ、無機セメントを使用することから、焼成過程での脱脂や排ガスの問題もなく、世界中で大量に人工合成されている物質であるため、資源やコストの問題も少ない。また、この方法により、これまでは困難であった肉厚で大型なセラミックス製品の製造も可能になることが期待できる。

本研究は、第一段階として、水硬性材料の凝結・硬化特性を利用して、セラミックスの成形を行い、さらに、第二段階として、この成形体を焼成することによって、焼成反応と焼結を行い、より化学的に安定で物理的性質も優れたセラミックスを製造することを目的としている。そのため、水硬性材料-セラミックス原料粉体-水系スラリーの流動特性や硬化速度、成形体の物理的特性や加熱変化、焼成体の物性など、セラミックス製造に関する基礎的データを収集し、技術的諸因子について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用原料

本実験に使用した水硬性材料(無機セメント)は、普通ポルトランドセメント(小野田セメント(株))、早強ポルトランドセメント(同)及びアルミナセメント(電気化学工業(株)1号)であるが、ポルトランドセメントは、通常、石コウが添加されているためSO₃含有量が多く、焼成の際、欠点を生ずる原因となることから、石コウ無添加のものを使用することにした。各セ

メントの粒度分布測定結果を表1に示す。これから、63 μm 以上の大きさの粒子も若干含まれているため、各々63 μm のふるいを通過したものを実験に供した。

表1. 各セメントの粒度分布

ふるい目の開き(μm)	普通ポルトランドセメント	早強ポルトランドセメント	アルミナセメント
>500	0.0 %	0.0 %	0.3 %
250~500	0.1	0.1	0.8
125~250	0.2	0.2	1.9
63~125	2.2	1.3	9.6
<63	97.5	98.4	87.4

注) 乾式ふるい分け法により、ロータップ振とう15分として測定した。

セラミックス原料粉体として、アルミナ(昭和電工(株)AL-170及びAL-160SG-1)、合成コージェライト(柴田窯業原料(株)ホワイト)、インド珪石(株)山森土木鉱業所SS-100)を使用した。ただし、合成コージェライトは24時間湿式ボールミル粉碎した。

アルミナセメントとセラミックス原料粉体の化学組成及び物理的性質を表2に示す。また、流動化剤として、ポリカルボン酸塩系のワーク500S(日本ゼオン(株))、消泡剤として、非イオン界面活性剤のプロナール502(東邦化学工業(株))を用い、水は全て蒸留水を使用した。

表2. 使用原料の化学組成と物理的性質

原料名	化学組成 (wt%)					真比重	平均粒径 (μm)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. loss		
アルミナセメント	3.6	54.1	36.4	—	—	3.01	7.34
アルミナ(AL-170)	0.06	99.70	—	—	0.20	3.94	2.91
アルミナ(AL-160SG-1)	0.03	99.30	—	0.05	0.60	3.92	0.80
合成コージェライト	51.04	33.07	0.12	14.27	0.08	2.57	14.22
インド珪石	99.85	0.03	—	—	—	2.65	6.83

注) 平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(株)堀場製作所LA-500)により測定した。

2. 2 水硬性材料の選択

各セメント中のSO₃含有量をイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス(株)2000i/SP)を用いて測定した。また、各セメントの水中の分散性を調べるため、セメントに対し、水を同重量、流動化剤を固体分として0.5wt%添加して、攪拌機で混合し、15分毎にスラリーの一部を取って高さ約35cmの水柱上に静かに入れ、その沈降から、凝集状態を観察した。これらの結果に基づき、以後の実験に用いる水硬性材料を選択した。また、選択した水硬性材料の基本的性質を調べるため、所定量の水を加えて攪拌機で混合しながら、みかけ粘度の変化を測定した。なお、攪拌機の羽根の回転数は700rpmとし、以後、攪拌機による混合は全てこの回転数で行った。

2. 3 スラリー調整法の検討

2. 2 で選択したセメント30vol. %、アルミナ(AL-170)70vol. %と所定量の水によるスラリーの調整法について、次の4つの方法を検討した。

(I) 水にセメントとアルミナの混合粉体を加え、攪拌機で混合する。

(II) 流動化剤を添加した水に対し、(I)と同様に混合する。

(III) 水とアルミナをボールミルで予め混合しておき、セメントを加えて攪拌機で混合する。

(IV) 水とアルミナをボールミルで予め混合しておき、セメントを加えて再度ボールミルで混合する。

これらの方法によるスラリーのみかけ粘度の経時変化を測定するとともに、各スラリーの一部を取り、ガラス板上に広げて粗大な凝集体の有無を調べた。この結果から、最適な方法を選択し、スラリー調整条件や成形等の実験を行った。

2. 4 スラリー粘度の測定法

各スラリーをビーカーに入れ、恒温水槽中で $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に保って、攪拌機で攪拌しながら15分毎にみかけ粘度を測定した。みかけ粘度は、B型粘度計(株東京計器B8L)を用い、ローターNo. 3、回転数30rpm(ずり速度約 7.35s^{-1})として、回転開始30秒後の目盛により測定した。

2. 5 硬化速度の測定法

各スラリーに消泡剤を約0.1ml添加し、5分間真空脱泡して、プラスチック容器に入れ、 20°C 、湿度80%RHの恒温恒湿槽中に静置した。このスラリーの硬化状態を硬度計(日本ガイシ(株)Clay hardness tester)により、1時間毎に測定した。ただし、この方法は厳密な物理的意味を持つものではなく、あくまでも目安として用いるだけである。

2. 6 成形と焼成

各スラリーを真空脱泡した後、プラスチックの鋳型に流し込んで成形し、24時間後脱型して、約 $15 \times 25 \times 150\text{mm}$ の直方体を得た。なお、スラリーの接する型表面には離型剤として、シリコンオイルコンパウンド(信越化学工業(株)KS-61)を塗付した。焼成は、電気炉により、所定の昇温冷却速度、焼成温度及び保持時間を設定して行い、焼成性状から適正な焼成条件を決定した。

2. 7 成形体及び焼成体の物性測定法

曲げ強度は、高温曲げ引張り試験機(株東京試験機製作所SC-5)を用いて、室温で3点曲げ法により、スパン9cm、クロスヘッド速度1mm/分として測定し、5個の平均値をとった。熱分析(TG、DTA)は、室温で十分風乾した成形体を粉碎し、熱分析装置(株リガクNEWサーモフレックス)を用いて、大気中、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で行った。結晶組成は、X線回折装置(株リガクガイガーフレックス・RAD-2A)を用いて求めた。

かさ密度は、アルキメデス法により測定し、熱膨張は熱膨張測定装置(真空理工(株)DL-7000RH)を用いて、昇温速度 $8^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。また、耐化学性は、4%酢酸などに7日間浸漬した後の重量減少割合で比較した。

2. 8 コージェライト-灰長石系セラミックスへの応用の検討

アルミナセメント-アルミナ系の調合で得られた結果を基にして、コージェライト-灰長石系セラミックスへ応用するため、原料調合やスラリーの流動性、焼成条件等について検討した。

3. 結果と考察

3. 1 成形法について

水硬性材料-セラミックス原料粉体-水系スラリーを通常のセラミックスの鑄込成形と同様に、流動性の良い状態で型へ流し込み、硬化させて成形する方法について、諸条件を検討した。

3. 1. 1 水硬性材料の選択

表3に各セメント中の SO_3 含有量測定結果を示す。アルミナセメントは SO_3 が非常に少ないが、ポルトランドセメントは石コウを添加していないにもかかわらず SO_3 を多く含んでいる。これは、アルミナセメントが電気炉、ポルトランドセメントが重油を用いたロータリーキルンで製造されていることに原因があると思われる。

また、水中での分散性を調べた結果、ポルトランドセメントは、攪拌機で60分以上攪拌しても、沈降試験開始5~10秒後に35cmの水柱の底に達する粗大な凝集体が多く認められた。

直径 $100\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の粒子の水中での沈降はAllenの式が適合し、沈降速度 v (cm/s) は次のように表される。⁶⁾

$$v = 109d(\rho - 1)^{2/3}$$

粒子の直径 $d = 200\mu\text{m}$ 、密度 $\rho = 3\text{ g/cm}^3$ とすると、 $v = 3.46\text{ cm/s}$ となり、その他諸条件を無視すれば、35cmの水柱を約10秒で沈降する。従って、ポルトランドセメントのスラリー中には、直径 $200\mu\text{m}$ 以上の粗大な凝集体が多く存在していることになり、その原因として、石コウを添加していないことによる C_3A の急激な水和反応⁷⁾ が考えられる。

以上の結果から、 SO_3 含有量が少なく、水中での分散性の良いアルミナセメントを以後の実験に使用することにした。しかし、ポルトランドセメントも石コウを添加していないため、 SO_3 はあまり多くはなく、水中での分散性を改善すれば、使用できる可能性がある。

3. 1. 2 アルミナセメント-水系スラリーの流動性

アルミナセメントに対し、所定量の水を加え、攪拌機で混合したスラリーのみかけ粘度の経時変化を図1に示す。これから、いずれもみかけ粘度は時間とともに減少する傾向を示した。図には示さなかったが、水分量 100vol.% のスラリーは、420分後、急速にゲル化し、アルミナセメント特有の急硬性を特徴付ける現象が見られた。

表3. 各セメント中の SO_3 含有量

セメントの種類	SO_3 (wt%)
普通ポルトランドセメント	0.31
早強 "	0.50
アルミナセメント	0.08

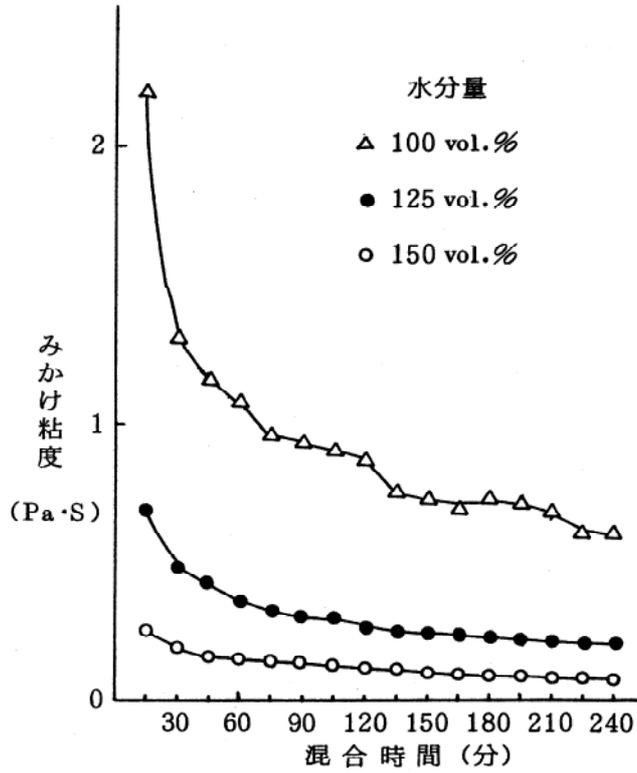


図1. アルミナセメント-水系スラリーの粘性変化

3. 1. 3 スラリーの調整法について

アルミナセメント-アルミナ-水系スラリーの調整法について、2. 3の(I)～(IV)の方法を検討した。通常、キャストブル耐火物の調合は、アルミナセメントが10～30%程度⁴⁾であることから、表4に示す調合(AC-30と称す)で行った。

表4 AC-30調合表

原料名	vol. %	wt %
アルミナセメント	30	24.6
アルミナ(AL-170)	70	75.4

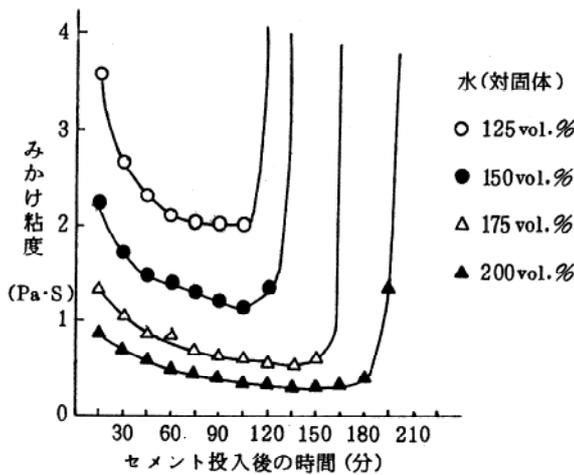


図2. (I)の方法によるスラリーの粘性変化

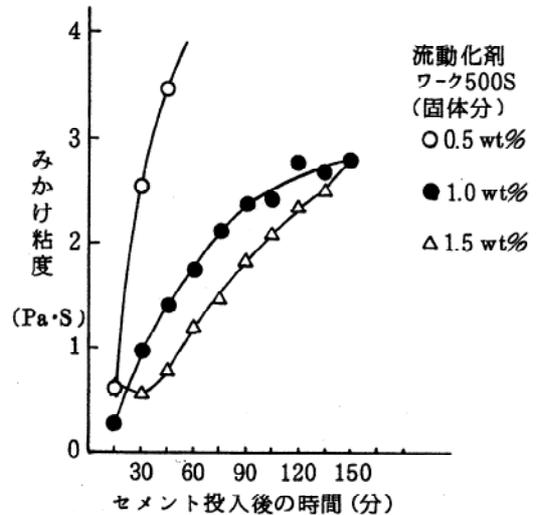


図3 (II)の方法によるスラリーの粘性変化
(水は固体に対し、150vol.%)

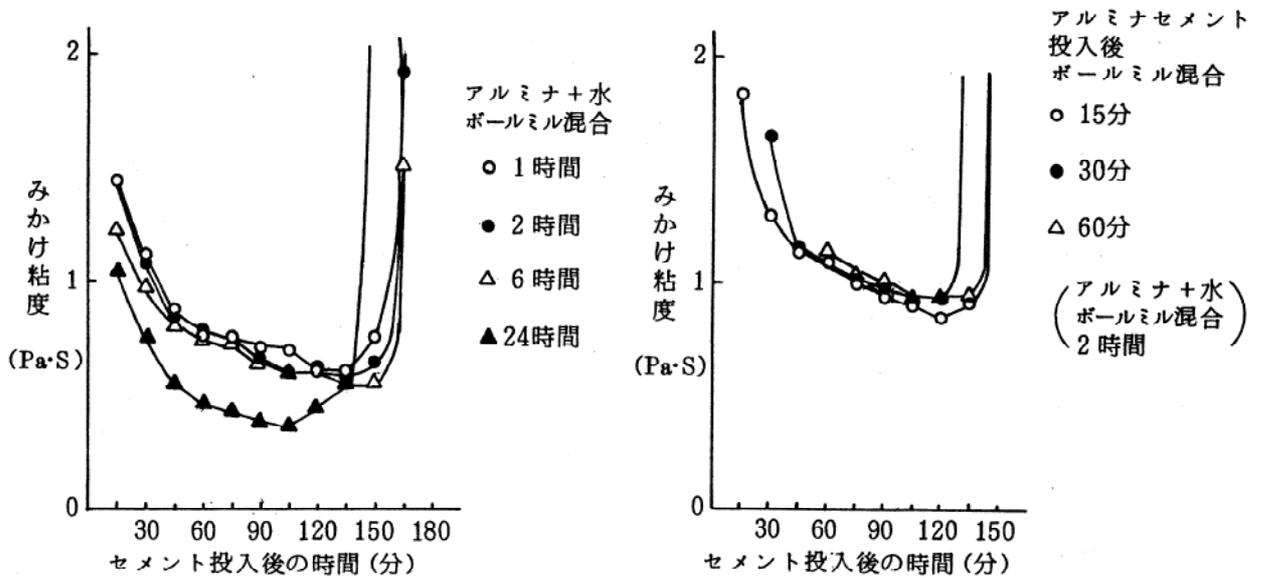


図4. (Ⅲ)の方法によるスラリーの粘性変化 図5. (Ⅳ)の方法によるスラリーの粘性変化
(水は固体に対し、175vol.%)

各方法によるスラリーの粘性変化を図2～5に示す。(Ⅰ)、(Ⅲ)及び(Ⅳ)の方法は、セメント投入後しばらくは粘度が時間とともに低下し、その後、急激に上昇してゲル化する傾向を示した。これは、3. 1. 2のアルミナセメント-水系スラリーの流動特性と良く似ているが、アルミナセメント-アルミナ-水系スラリーの方がゲル化する時間ははるかに速い。一方、(Ⅱ)の方法は、セメント投入後、時間とともに粘度が上昇する傾向を示し、流動化剤を添加したセメントペーストの一般的な挙動⁹⁾に近い。

次に、スラリー中の粗大な凝集体の存在について調べた結果、(Ⅰ)と(Ⅱ)の方法は、水分量や流動化剤量を変えても数百 μm 以上に達するアルミナと思われる粗大な凝集体が多く認められ、アルミナの解砕が不十分であった。(Ⅲ)と(Ⅳ)の方法は、このような粗大な凝集体は認められず、一応、良好な方法と考えられた。

(Ⅲ)の方法は、ボールミル混合時間が24時間になると1～6時間に比べ、ゲル化時間が若干早くなったりしたが、ボールミル混合時間によるアルミナの粒度分布の変化を測定した結果、平均粒子径は、24時間混合が $2.63\mu\text{m}$ 、1～6時間混合は $2.82\sim 2.89\mu\text{m}$ で、24時間混合は粉碎効果が現れて少し細くなっており、この影響などが原因と思われる。従って(Ⅲ)の方法によるボールミル混合時間は2時間程度で良いとした。

(Ⅳ)の方法は、アルミナセメント投入後のボールミル混合時間を15～60分に変えても大きな粘性変化はなく、15分程度で良いと考えられた。

(Ⅲ)と(Ⅳ)の方法を比べると、(Ⅳ)の方が(Ⅲ)より粘度が高く、アルミナセメントの解砕がより進んだことやボールミル混合による水和反応の促進⁹⁾などがその原因と思われる。粉体と液体の混合法としては、ボールミルを用いるのは攪拌機などを用いるよりも良い方法とされており¹⁰⁾、(Ⅳ)の方法が最も良いようであるが、ボールミル混合はスラリーの温度管理が難しく、アルミナセメントのように温度による凝結時間の変化に特異性のあ

る¹⁾ものの混合にはやや問題がある。この点、(Ⅲ)の方法は、セメント投入時にスラリー温度を一定にすることができるため、有利である。しかし、セメント投入時の作業性を考慮し、セメント投入後のボールミル混合をできるだけ短く、15分とすることで、以後、特別に記さない限り、(Ⅳ)の方法を用いることとした。

3. 1. 4 流動化剤の添加と流動性

流動化剤はセメントの分散性を良くし、流動性を向上させることを目的とした混和剤であり、リグニン系やポリオール系、ポリカルボン酸系など多種類のものがあるが、本実験では、ポリカルボン酸系のワーク500Sを用いた。AC-30の調合で、水分量を固体に対し、175vol.%(47.8wt%)添加とし、スラリー調整法(Ⅲ)を用い、流動化剤添加量によるスラリー粘度の変化を調べた結果を図6に示す。また、(Ⅳ)の方法を用いた場合の結果を図7に示す。流動化剤の添加量は、アルミナセメントとアルミナの含量に対し、ワーク500Sの不揮発分(固体分)の量として表した。通常のコンクリートでは、セメントに対する量として表すが、ここでは、アルミナが比較的細かいため、相当な影響を及ぼすと考えて、このような添加方法にした。以後も同様とする。なお、流動化剤はアルミナと水を予め混合するときに添加しておいた。

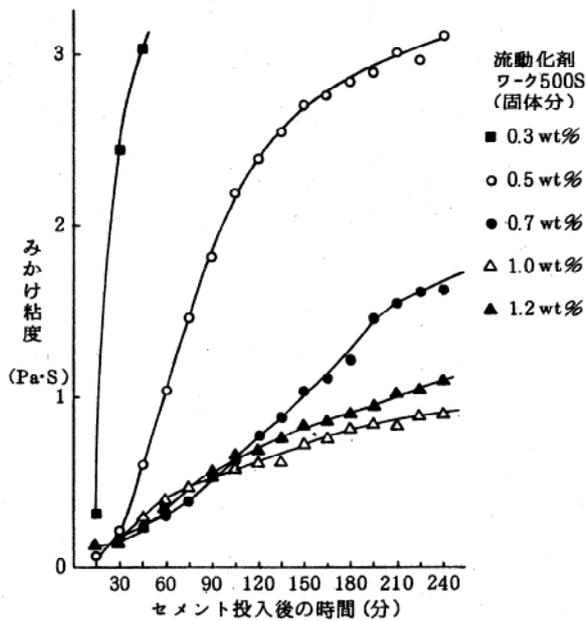


図6. 流動化剤によるスラリー粘度の変化 (スラリー調整(Ⅲ)による)

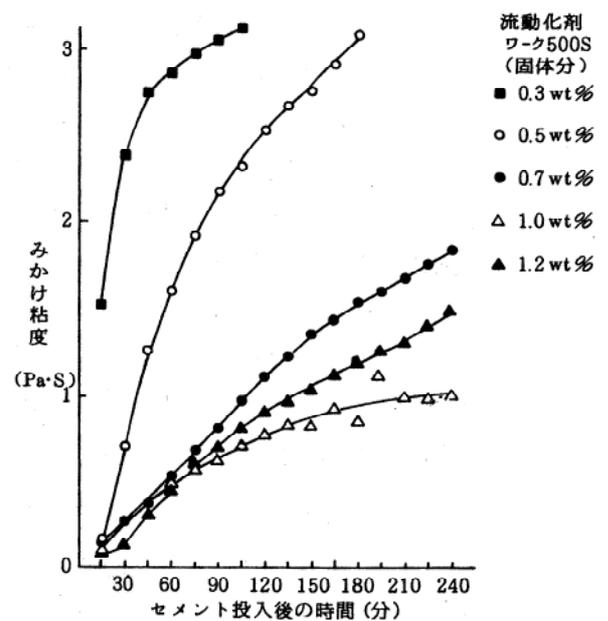


図7. 流動化剤によるスラリー粘度の変化 (スラリー調整(Ⅳ)による)

流動化剤によるスラリー粘度の変化は、スラリー調整法(Ⅲ)と(Ⅳ)で良く似た傾向となり、スラリー調整法による違いは明確でない。固-液分散系では、分散性が最も良くなったところでスラリー粘度が最も低くなり、陶磁器などの鋳込成形は、このような状態に近い分散性の良いスラリーで行うことが多い。従って、本研究の調合系では、流動化剤量は0.7~1.0wt%程度が望ましい。以後、最も分散性が良いと考えられる流動化剤添加量を最適流動化剤量と呼ぶ。

次にアルミナセメント-アルミナ-水系スラリーの最適流動化剤量を求める方法として、アルミナセメント-水系とアルミナ-水系の各スラリーに対する最適量を求め、アルミナセメントとアルミナの混合割合を乗じて推定することを検討した。

図8にアルミナセメント-水系スラリーの流動化剤による粘性変化を示す。なお、スラリーはアルミナセメントに対し、50wt%の水と所定量の流動化剤を加えて攪拌機で混合した。流動化剤を1.0wt%以上添加するとセメント投入直後は粘度が高いが、その後、急激に低下する現象が見られ、セメント投入直後は、分散剤が最適量よりも過剰な過解膠の状態に等しいと推察された。

そこで、セメント投入15分後のスラリー粘度を図9に示した。また、アルミナに対し、33.3wt%の水と所定量の流動化剤を加え、ボールミルで2時間混合したスラリーの粘度 (B8L、ローターNo.2、60rpm) を同図に示す。これから、最適流動化剤量は、アルミナセメントが0.8wt%、アルミナが0.08wt%になる。これを図6の結果にあてはめると、アルミナセメント30、アルミナ70vol.%であるから、最適流動化剤量は、 $0.8 \times 0.3 + 0.08 \times 0.7 = 0.296\text{wt}\%$ と計算される。しかし、この量は図6から推定される最適量に比べてかなり少なく、単純な加成性は成り立たないことがわかる。従って、最適流動化剤量は、このような推定法によらず、実際に分散性の試験を行って求めるのが良い。

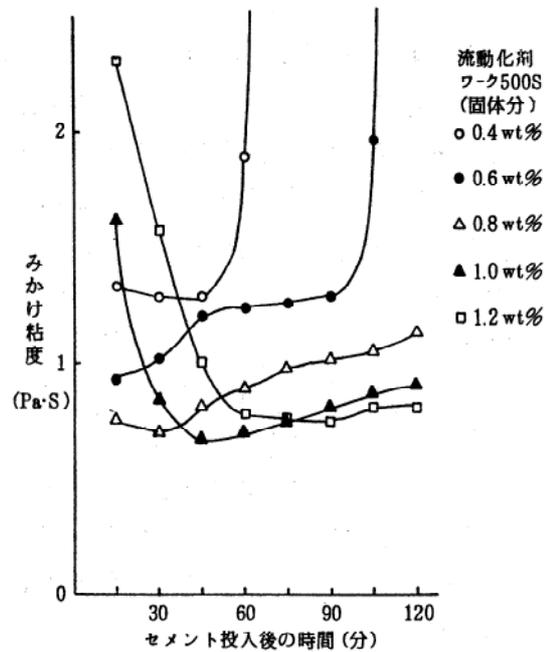


図8. 流動化剤によるアルミナセメントスラリーの粘性変化

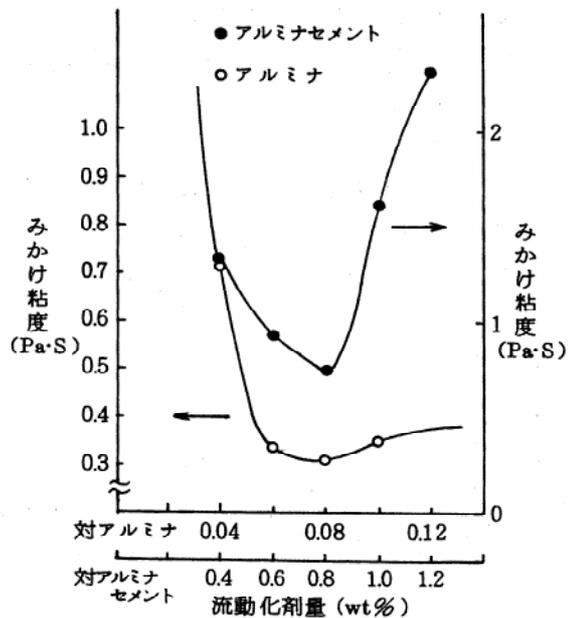


図9. 流動化剤量とみかけ粘度

3. 1. 5 水分量と流動性

高密度な成形体を得るためには、成形時の水分量をできるだけ少なくする必要があり、水分量とスラリーの流動性について検討した。AC-30の調合で、流動化剤0.7wt%、水分量100~175vol.%のときのスラリー粘度の変化を図10に示す。水分量75vol.%ではペースト状となり、流動性のあるスラリーは得られなかった。

水分量の減少に伴い、粘度は上昇し、経時変化も大きくなった。一般に、陶磁器などの鑄込成形は、 $0.8 \sim 1.5 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ のスラリー粘度で行うことが多く¹²⁾、これから言えば、鑄込法による成形可能な時間は、水分量 100vol.%のとき、セメント投入後約45分以内 125vol.%のとき約60分以内となる。このように、成形可能な時間は、水分量が少ないときには比較的短いので、セメント投入後の時間に注意しなければならないが、混和剤の添加などで粘度の変化をより制御できるようにすることも検討する必要がある。

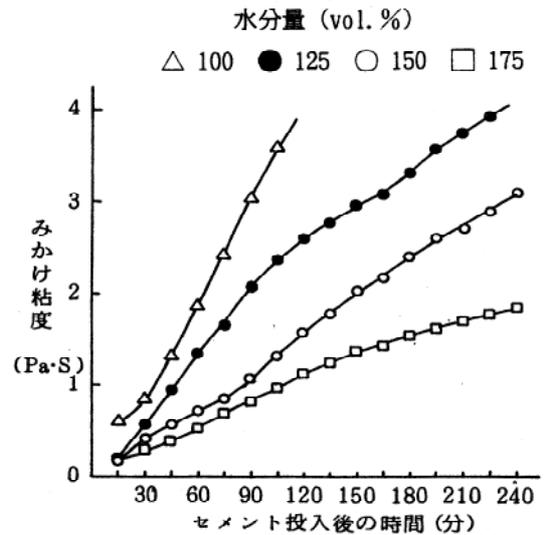


図10. 水分量によるスラリー粘度の変化

3. 1. 6 硬化速度

AC-30の調合で、水分量175vol.%としたとき、流動化剤量による硬化速度の変化を図11に示す。ここで、硬度計の目盛が17になったときは、硬度計のコーン先端に約1100gの荷重がかかった状態でコーンがほとんど硬化体中に入らないことを示しており、手で取り扱える程度の十分に硬化した状態と考えられる。

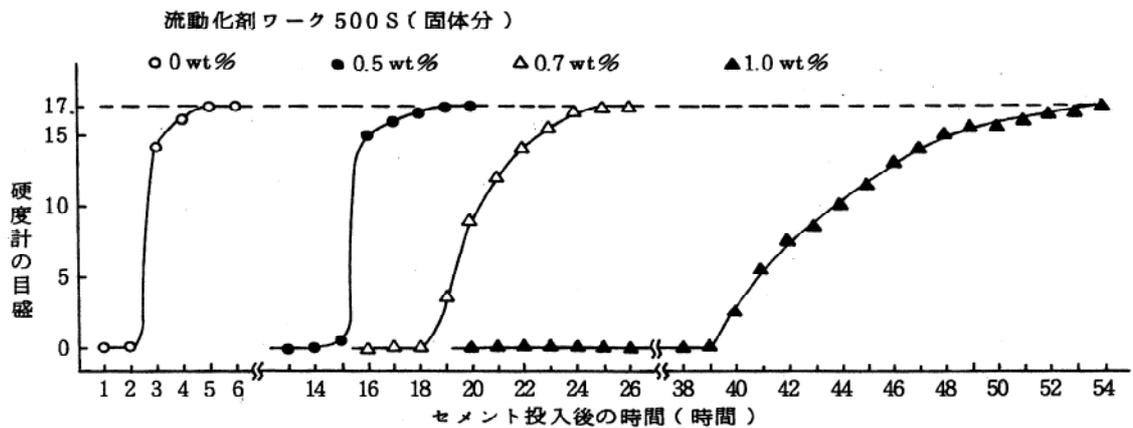


図11. 硬化速度の測定結果

硬化は、流動化剤の増加に伴い遅くなる傾向を示し、流動化剤が 0.5wt%以下では、流動化剤量に応じたある一定時間後に急速に硬化が進むが、0.7wt%以上になると、次第にゆっくりと硬化するようになった。本実験に用いた流動化剤ワーク500Sは標準形であり、凝結遅延性は比較的少ない方であるが、添加量が多くなると、無添加に比べ、かなり硬化が遅くなる。従って、硬化速度の制御方法についても何らかの方法を考える必要があり、塩類の添加による凝結速度の違い¹³⁾などを利用することも今後の検討課題である。

3. 1. 7 成形体の強度

AC-30の調合で流動化剤の0.7wt%、水分量125vol.%として鑄込による成形を行い、24時間後脱型して、成形体の曲げ強度を測定した。また、脱型後、20℃、湿度80%RHで一定時間保持し、同様に測定した。これらの結果を表5に示す。これから、曲げ強度は、脱型後、時間とともに上昇し、24時間経過で通常の陶磁器の素焼程度に達した。

表5. 成形体の曲げ強度

測定時	曲げ強度 (MPa)	
	平均値	標準偏差
脱型直後	1.45	0.274
脱型後24時間	2.82	0.249
脱型後48時間	3.30	0.213

アルミナセメントは非常に早強性が優れており、打設後6~12時間で、ポルトランドセメントの28日強度に等しくなり、その後ゆるやかに上昇する¹⁴⁾とされているが、本実験では、脱型直後よりも脱型後24時間以上経過（スラリー調整後48時間以上経過）したときの強度がかなり上昇している。これは、一般のコンクリートの打設状況に比べて、水分量や流動化剤量が多く、強度発現が遅くなったためと考えられる。

本研究は、鑄込成形と同様の流動性の良いスラリーを用いて成形することを目的としているため、現段階では水分量などが多いが、流動化剤の後添加¹⁵⁾や振動鑄込成形¹⁶⁾の手法を使えば、水分量や流動化剤量をさらに少なくできると思われる、成形体の強度などが改善される可能性がある。

3. 2 焼成法について

本研究の成形体中には、アルミナセメントの水和物が多く含まれており、これを焼成によって脱水、分解させ、さらに、セラミックス原料との反応や焼結を起こさせる必要がある。そこで加熱に伴う収縮などによって、焼成体に欠陥を生じないように焼成方法の検討を行った。

3. 2. 1 成形体の熱分析

3. 1. 7の成形体を室温で十分風乾し、熱分析を行った。その結果を図12に示す。

TG曲線は、室温~300℃付近まではかなり急激に重量減少し、その後、ゆるやかに減少が続くことを示し、DTA曲線は、250℃付近に大きな吸熱ピークがあることを表している。

成形体のX線回折結果から、水合物として、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

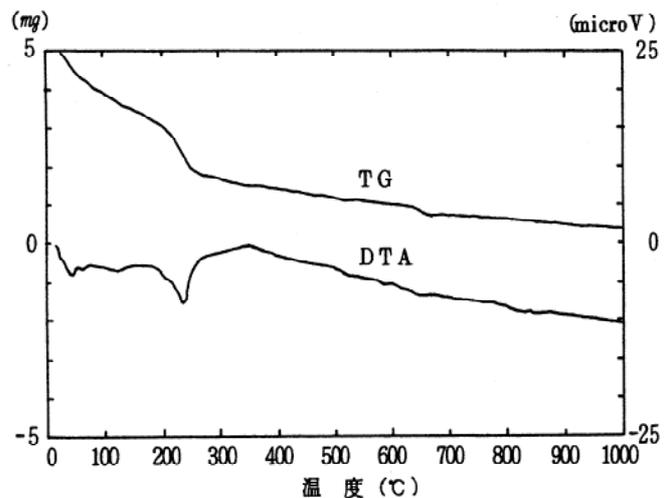


図12. 成形体の熱分析結果

が認められ、加熱によるこれらの脱水が、室温～300℃付近の熱分析結果に表れたものと考えられる。なお、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が成形体中に多いのは、20～25℃の室温で長時間風乾させたため、最初存在していた $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の多くが転移したことが原因と推測される。

この結果から、焼成は、室温～300℃付近まではゆっくりと昇温し、それ以後は、焼結が急速に進む温度領域までは昇温速度を速くしても良い。ただし、成形体中の水和物組成は、乾燥などの温度で変化するので、条件によっては、若干異なる場合がある。

3. 2. 2 焼成条件と焼成性状

熱分析に用いた成形体を所定の昇温速度により、1300℃（1時間保持）で焼成し、300℃/時で冷却して、焼成体の性状を調べた。その結果を表6に示す。室温～300℃を200℃/時以上の昇温速度で焼成すると、収縮によると思われる粗大なクラックが多数発生したが、50℃/時以下にすると、このようなクラックは生じなかった。しかし、いずれも焼成体表面に微細なクラックが発生した。これは焼成体表面の極薄い部分に限られているようであることから、成形時に、何らかの原因で微粒子が表面に集まり、焼成収縮の差を生じたことによると推測される。

本実験に用いたアルミナは、かなり微粒のものであり、より粗粒のものを配合するなどすれば、微細なクラックの発生も防止できると考えられる。上野ら¹⁷⁾はキャストブル耐火物の乾燥爆裂を防ぐために、蒸気圧測定により、昇温速度を3段階に分けて設定しており、大きな構造物を作るには、より綿密な昇温速度の検討が必要である。

表6. 昇温速度と焼成性状

昇温速度 (°C/時)		焼成性状
室温～300°C	300～1300°C	
300	300	×
200	〃	×
100	〃	△
50	〃	○
25	〃	○
100	100	△
50	100	○

注) ×粗大なクラックが多く発生
△粗大なクラックが少し発生
○粗大なクラックなし

3. 3 コージェライト-灰長石系セラミックスへの応用について

コージェライト-灰長石系セラミックスは、安価に製造できる低熱膨張性材料である¹⁸⁾。灰長石の理論組成は、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ であることから、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のアルミナセメントと珪石などを焼成反応させれば、灰長石の合成は可能と思われる。従って、合成コージェライトとアルミナセメント、珪石などによる調合物を水系スラリーにして、凝結・硬化させて成形し、適度な温度で焼成することによって、コージェライト-灰長石系セラミックスが製造できると期待される。

3. 3 1 調 合

コージェライト60、灰長石40wt%となるように調合計算した結果を表7に示す。以後、この調合をC6A4と称す。ここで、灰長石はアルミナセメントとアルミナ、珪石から合成されるものとし、コージェライトは合成コージェライトが全てそれに相当するものとした。

アルミナセメントの体積割合は、19vol.%であり、3. 1のAC-30 に比べれば少ないが、流動化剤無添加のアルミナセメントーアルミナー水系スラリーの硬化速度を調べた結果、アルミナセメント含有量が15vol.%以上であれば、ほぼ同じような硬化速度で十分に硬化することが確かめられたので、この調合で成形上問題はないと予想される。

表7. C6A4調 合 表

原 料 名	wt%	vol. %
合成コージェライト	60.0	62.9
アルミナセメント	21.3	19.0
アルミナ(AL-160G-1)	2.8	1.9
イ ン ド 珪 石	15.9	16.2

3. 3. 2 スラリーの流動性

スラリー調整法は2. 3の(IV)の方法に従い、アルミナセメント以外の原料を2時間ボールミル混合した後、アルミナセメントを投入して、再度15分ボールミル混合した。流動化剤量によるスラリー粘度の変化を図13に示す。

アルミナセメントーアルミナー水系スラリーと違う点は、(1)流動化剤無添加のスラリーの方が添加したものより初期の粘度が低くなる。(2)流動化剤を添加したスラリーの粘度が、セメント投入後の時間に比例して上昇するような傾向を示さず、0.7 wt%添加しても無添加のときと同様、一定時間後、急速にゲル化するなどである。この原因として、流動化剤の適合性や原料からの溶出イオンの影響などが考えられる。

流動化剤を 1.0wt%添加すると、セメント投入直後にかなり粘度が高くなり、その後減少するという挙動を示し、3. 1. 4のアルミナセメントー水系スラリーで見られたような、流動化剤過剰による過解膠状態になったと思われる。従って、最適流動化剤量は 0.7wt%程度である。

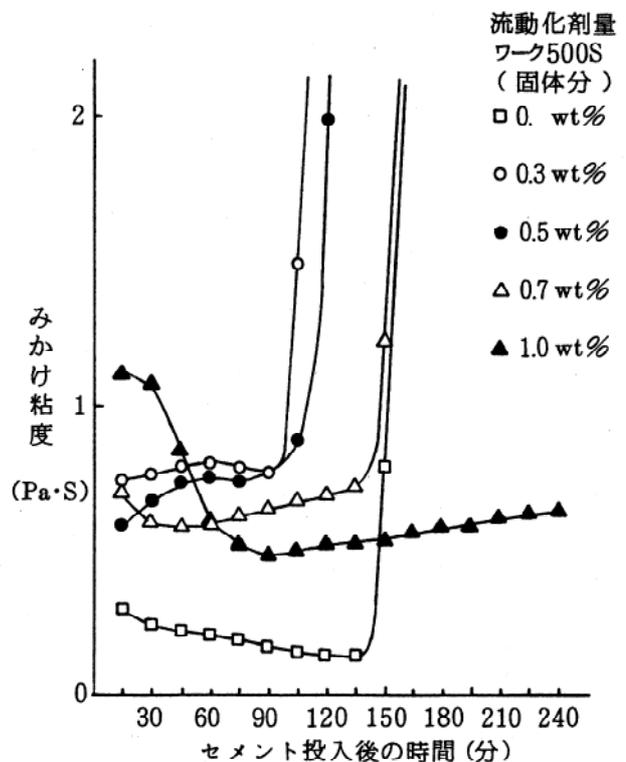


図13. 流動化剤量によるスラリー粘度の変化

次に、流動化剤量0.7wt%とし、水分量によるスラリー粘度の変化を調べた。その結果を図14に示す。これから、鑄込法による成形用スラリーとしては、水分量 150vol.%程度が良い。

3. 3. 3 成形体及び焼成体の物性

流動化剤量 0.7wt%、水分量 150vol.%として、成形し、脱型後48時間経過した成形体の曲げ強度を測定した。その結果、曲げ強度は0.57MPa となり、3. 1. 7の結果に比べて、非常に低い値になった。これは、アルミナセメントの量が少ないことや使用した合成コージェライトの粒度が比較的粗いこともあるが、3. 3. 2で述べたように、流動化剤の適合性や溶出イオンなどの影響も考えられ、原因の解明は今後の課題である。

この成形体の昇温冷却速度 300°C/時、所定温度での保持1～5時間として焼成し、焼成体の結晶組成をX線回折により調べた。その結果を表8に示す。灰長石は1000°Cでも合成されているが、回折ピークの強度は焼成温度の上昇とともに増大し、1300°C以上ではほとんど変化しなくなった。しかし、1400°Cでは、ほとんど熔融状態であった。

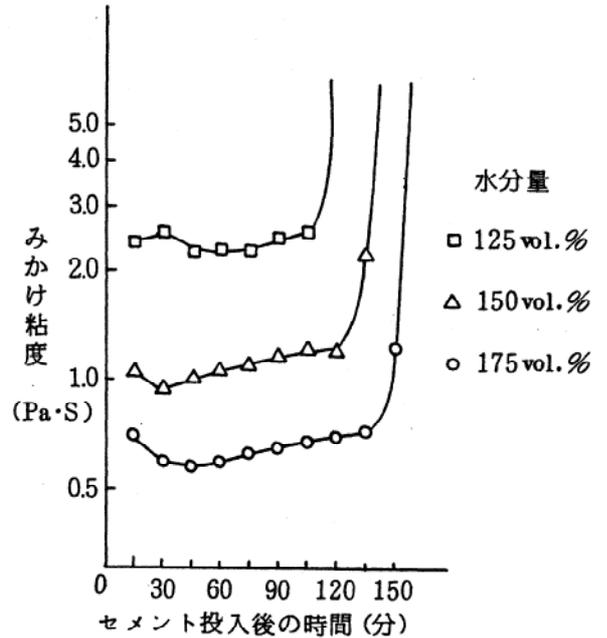


図14. 水分量によるスラリー粘度の変化

表8. 焼成条件と結晶組成

保持 焼成	1 時 間	2 時 間	5 時 間
1000°C	A, C, Q, (S), (Co), (G), (M), (W)	—————	—————
1100°C	A, C, Q, S, (Co), (G), (M), (W)	—————	—————
1200°C	A, C, Q, S, (Co), (G), (M), (W)	A, C, Q, S, (M)	A, C, Q, S, (M)
1250°C	A, C, Q, S, (M)	A, C, Q, S, (M)	A, C, Q, S, (M)
1300°C	A, C, (M)	A, C, (M)	A, C, (M)
1350°C	A, C, (M)	A, C, (M)	A, C, (M)

注) A:灰長石, C:コージェライト, Q:α-石英, S:スピネル, Co:コランダム
G:ゲーレンナイト, M:ムライト, W:ワラストナイト, ()は微量を表わす。

1250°C以下ではα-石英が相当量存在し、反応が不十分であった。また、スピネル(MgO・Al₂O₃)も認められ、合成コージェライトとアルミナセメント成分等との反応により生じたも

のと思われる。 α -石英やスピネルは高熱膨張性の結晶であり、低熱膨張性のコーゼライト-灰長石系セラミックスを合成するためには、焼成反応で消失させる必要がある。

いずれの焼成条件においても、微量のムライトが存在しており、これは合成コーゼライト中に存在していたものが、そのまま残留した可能性が高く、調合計算をより厳密にすれば、反応して、消失すると思われる。しかし、比較的熱膨張が低い結晶であるので、微量の存在はほとんど問題がない。

焼成保持時間の影響は少なく、1250°C以下では、保持時間が長い方が、灰長石のピークが若干高くなり、 α -石英が少なくなる傾向は見られたが、1300°C以上では、あまり変化がなかった。従って、焼成温度は1300~1350°Cで、保持時間は1時間程度で良い。

次に昇温速度の検討を行った結果、室温~300°Cを100°C/時、300°C以上を300°C/時で昇温してもクラックを生じなかったため、この昇温速度により1300°C（1時間保持）で焼成し、焼成体の物性を調べた。その結果を表9に示す。

吸水率40%以上で、かなり多孔質であり、曲げ強度も低いが、熱膨張係数は国枝¹⁸⁾の結果とほぼ同じで、一応の低熱膨張性を示した。また、耐化学性は、1N塩酸に対して最も悪く、かなりの重量減少を示したが、1NNaOHに対しては耐久性は良好であった。X線回折の結果、1N塩酸に浸漬したものは、灰長石が著しく少なくなっており、塩酸と反応して溶出したと考えられる。

以上の結果から、アルミナセメントを用いてコーゼライト-灰長石系セラミックスの合成は可能であるが、混和剤などをさらに検討し、より低水分量で成形できれば、もっと緻密で強度の高い焼成体が得られると思われる。しかし、逆に、アルミナセメントを用いて成形することで、非常に多孔質なセラミックスが製造できる可能性もあり、今後、検討する価値がある。

表9. C6A4焼成体物性

吸水率	40.27%	
かさ密度	1.29g/cm ³	
曲げ強度	6.53MPa	
熱膨張係数 ~800°C	$3.10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	
耐化学性	4%酢酸	0.68%
	1N塩酸	19.25%
	1NNaOH	0.16%

注) 耐化学性は、各溶液に7日浸漬した後の重量減を示す。

4. まとめ

水硬性材料を用いてセラミックスを製造する方法について検討し、下記の結果を得た。

- (1) 水硬性材料として、無機セメントの中でSO₃含有量が少なく、水中での分散性の良いアルミナセメントを選択した。
- (2) アルミナセメント-アルミナ-水系スラリーの調整法として、水とアルミナを予め2時間ボールミル混合し、アルミナセメントを加えて再度15分ボールミル混合する方法が良いと考えられた。
- (3) アルミナセメント-アルミナ-水系スラリーに流動化剤を添加すると、粘度が非常に低下するとともに、時間とともに粘度が上昇する傾向を示した。

- (4) 最適流動化剤量は、固-液分散系の理論を適用して求めた。アルミナセメント30、アルミナ70vol.%の調合系 (AC-30)では、この量は0.7wt%であったが、これをアルミナセメントとアルミナに対する各々の最適量から、加成性により推定することはできず、実際の調合で実験して求めなければならない。
- (5) 硬化速度は流動化剤量の増加に伴って遅くなったが、より制御できる方法を検討する必要がある。
- (6) 成形体の強度は、脱型後も時間とともに上昇し、脱型後24時間で、通常の陶磁器の素焼程度に達した。
- (7) 成形体の熱分析結果は、室温～300℃付近までは水和物の脱水に伴う急激な重量減少を示し、この温度域はゆっくりと昇温させて焼成する必要がある。AC-30調合系では50℃/時以下でなければ、粗大なクラックが発生した。
- (8) コージェライト-灰長石系セラミックスへの応用として、CaO-Al₂O₃組成のアルミナセメントを灰長石合成用の原料と考え、コージェライト60、灰長石40wt%になるように調合し、水系スラリーにして、硬化させることにより成形した。しかし、スラリーの流動性は、アルミナセメント-アルミナ系のときと異っており、成形体の強度も小さかった。焼成は1300～1350℃、1時間保持で良いと考えられたが、1300℃焼成体はかなり多孔質となった。今後は、成形時の水分量を少なくし、より緻密なものにすることや、逆に非常に多孔質なセラミックスの製造法としての応用を検討する必要がある。

謝 辞

本研究は岡三加藤文化振興財団より研究助成金を受けて行ったものである。研究の遂行に当たり、電気化学工業(株)丸山恭嵩氏、笹川幸男氏より、多くの助言をいただいた。また、電気化学工業(株)、小野田セメント(株)、日本ゼオン(株)、及び(株)ナルックスからは試料の提供等について多大のご協力をいただいた。ここに記して、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 日本粉体工業技術協会編, 粉体成形ハンドブック, P. 93~147 (1987)日刊工業新聞社
- 2) 工業技術連絡会議窯業連合部会編, 日本の窯業原料, P. 727~736 (1992) ティー・アイ・シー
- 3) 齊藤肇監修, ファインセラミックスの活用(上), P. 208~229 (1986)大河出版
- 4) 日本セラミックス協会編, セラミック工学ハンドブック, P. 1670~1676 (1989) 技報堂出版
- 5) O. O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strehlow, Am. Ceram. Soc. Bull., 70, 1641~1649 (1991)
- 6) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎, 粉体, P. 109 (1962)丸善
- 7) 山田順治, 有泉晶編, わかりやすいセメントとコンクリートの知識, P. 35 (1976) 鹿島出版
- 8) セメント協会編, セメント・コンクリート化学とその応用, P. 142 (1987)セメント協会
- 9) 石田秀輝, 佐々木香, 光田武, 日本セラミックス協会1992年年会講演予稿集, P. 484 (1992)
- 10) 宮本敬, 高橋弓弦, 稲村偉, 宮本大樹, 粉体および粉末冶金, 34, 378~382 (1987)
- 11) T. D. Robson, "Proc. 5th Intern. Symp. on Chemistry of Cement", Tokyo (1968)

- 12) 日本粉体工業技術協会編, 粉体成形ハンドブック, P. 289 (1987)日刊工業新聞社
- 13) B. R. Currell, R. Grzeskowiak, H. G. Midgley, J. R. Parsonage, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, 7, 420~432 (1987)
- 14) 日本セラミックス協会編, セラミック工学ハンドブック, P. 1107 (1989) 技報堂出版
- 15) セメント協会編, セメント・コンクリート化学とその応用, P. 138 (1987)セメント協会
- 16) 素木洋一, セラミック製造プロセス I, P. 220~224 (1978)技報堂出版
- 17) 上野治幸, 吉富丈記, 神田美津夫, 末川幸弘, 耐火物, 40, 591 (1988)
- 18) 国枝勝利, 平成3年度三重県窯業試験場研究発表会予稿集, P. 22~31 (1991)

(3) 人工粘土の合成技術の研究 (第3報)

—カオリナイトにおけるヒドラジンのインターカレーション—

稲垣 順一

岡本 康男

Hydrazine Intercalation in Kaolinite

By

Junichi INAGAKI and Yasuo OKAMOTO

1. 緒 言

筆者らは、人工粘土を合成するため、伊勢硅砂を出発原料としたカオリナイトの水熱合成を行なってきた。⁽¹⁾ ⁽²⁾ カオリナイトの合成は、伊勢硅砂—ギブサイト系が良好であり、PH2, 220°Cの合成条件で、粒子径が0.1 μ m、Hinckley Indexが0.90であった。

Diocahedral型粘土鉱物への有機物のインターカレーションは、カオリナイトやハロイサイトと酢酸カリウムを混合粉碎するとC軸方向に結晶格子が膨張することについてWadaが報告している⁽³⁾ (WadaはIntersalationと呼んでいる)。ヒドラジンのような有機極性分子のインターカレーションは、Weissら⁽⁴⁾が層間に侵入する過程について詳しく報告している。Costanzo⁽⁵⁾らは、層間に水を侵入させた8.4Åカオリナイトへの有機分子のインターカレーションについて、通常侵入しないとされるエチレングリコール、アセトアルデヒド等も可能であると報告している。

合成したカオリナイトに可塑性を付与するため、Weiss⁽⁴⁾らによってインターカレート速度が速いとされるヒドラジンを使って、合成カオリナイトにインターカレーションを行なって、その生成物を洗浄、乾燥処理を施すと層間が剥離し、積層の薄いカオリナイトが得られると考えた。

2. 実 験

2. 1 試 料

実験に使用したカオリナイトは、筆者らの合成したもので⁽²⁾、C301という名称で呼ぶ。またリファレンスとしてThe Clay Minerals SocietyのSource Clays Repositoryの中から、KGa-1およびKGa-2を使用した。KGa-1は、Georgia州Washington郡産の結晶性の良いカオリナイトで、Hinckley Indexが0.89、KGa-2は、Georgia州Warren郡産で結晶性が悪く、Hinckley Indexが0.33である。KGa-1およびKGa-2に関しては、多くの文献が出ている。^{(6)~(11)}比表面積は、BET 3点法によりそれぞれ、C301が7.99 m^2/g 、KGa-1が19.01 m^2/g 、KGa-2が25.86 m^2/g である。

ヒドラジンは、特級試薬の抱水ヒドラジン ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を使用した。

2. 2 反応率測定

インターカレーションは、24時間真空乾燥した試料を0.5g取り、それに抱水ヒドラジン1 ml

を加えて、スライドガラス上で反応させ、ペースト状試料をそのままX線回折にかけて、10分間隔で積分強度の測定を行なった。反応温度条件は、Weissら⁽¹¹⁾によると、極端に低くない限り(2°C)それほど変化がないため、室温で行なった。ヒドラジン濃度は、井上らによると粘土粒子界面の濃度勾配が大きければ拡散現象によって反応速度が向上することから⁽¹²⁾、抱水ヒドラジン(濃度80%)を希釈せずに使用した。

インターカレーションの反応率は、Weissら⁽¹¹⁾の方法にしたがって、カオリナイトの $d=7.1\text{\AA}$ 底面反射(001)の積分強度($I_{7.1\text{\AA}}$)およびインターカレート後の $d=10.4\text{\AA}$ の積分強度($I_{10.4\text{\AA}}$)を測定し、(反応率) = $I_{10.4\text{\AA}} / (I_{10.4\text{\AA}} + I_{7.1\text{\AA}})$ で求めた。反応率は、未反応($I_{10.4\text{\AA}} = 0$)のとき0になり、完全に反応する($I_{7.1\text{\AA}} = 0$)と1になる。

2. 3 洗浄及び乾燥

インターカレート後の生成物を、水で洗浄し層間に侵入したヒドラジンを放出させた。洗浄は、蒸留水中に十分分散させた後、吸引濾過をおこない、その試料を110°Cで乾燥させ、比表面積およびHinckley Indexの変化を調べた。

また、生成物をヒドラジンの沸点より高い温度(130°C)で乾燥させ、比表面積およびHinckley Indexの変化を調べた。乾燥は、24時間以上行ない、TGでヒドラジンの放出が認められなくなるまで行なった。

3. 結果および考察

3. 1 反応率

各種カオリナイトのインターカレート反応率を図. 1に示す。反応率は、KGa-1が最もよく、C301が最も悪かった。3者とも120分後には平衡状態に達したと思われる。反応速度は、Bodenheimerら⁽¹³⁾、Rangeら⁽¹⁴⁾、WiewioraおよびBrindley⁽¹⁵⁾あるいはWeissら⁽¹⁶⁾によって議論されている。WiewioraおよびBrindley⁽¹⁵⁾は、酢酸カリウムのカオリナイトへのインターカレーションは、結晶構造の規則性に依存するより、粒子径に依存することが論じられ、Rangeら⁽¹⁴⁾およびWeissら⁽¹⁶⁾によれば、結晶格子の規則性に依存することが議論されている。

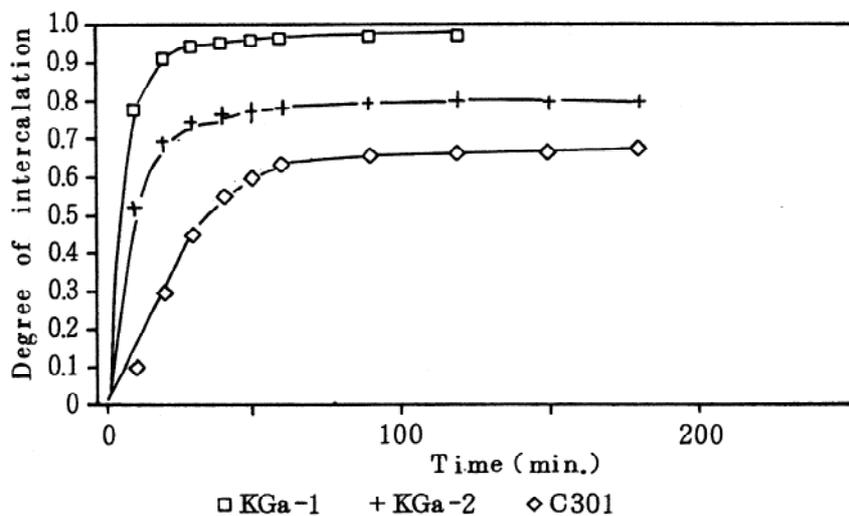


Fig. 1 Degree of intercalation [$I_{10.4\text{\AA}} / (I_{7.1\text{\AA}} + I_{10.4\text{\AA}})$]

WiewioraおよびBrindley⁽¹⁵⁾は、インターカレーションは、積層欠陥より転位のような次元の低い構造欠陥に依存する可能性について、論じられている。なお、井上ら⁽¹²⁾によるカオリナイトとディッカイトのインターカレーションでは、カオリナイトの積層欠陥の多さにより反応速度が高いことが論じられている。本実験に用いたカオリナイトでは、結晶性の良否や比表面積の大小で一義的に反応速度が論じられないことから、反応速度の律速は構造欠陥によるものが大きいことが予想される。

井上ら⁽¹²⁾は、インターカレーションの可逆性についても述べているが、本実験では可逆反応について試験を行なわなかったことを付記する。

3. 2 洗浄および乾燥

図. 2に蒸留水で洗浄した場合、および130°Cで乾燥した場合の比表面積およびHinckley Indexの測定結果を示す。洗浄および乾燥を行なうと、カオリナイトの底面反射(001)が7.1 Åに戻った。比表面積は、洗浄を行なった場合でも、乾燥を行なった場合でもKGa-2を除き、向上が認められた。この現象は、層間の剥離による比表面積の増加であると予想される。

Hinckley Indexは、乾燥を行なった場合、全ての試料で低下が認められたが、洗浄を行なった場合、KGa-1およびKGa-2では、逆に結晶性が向上した。KGa-2では、もともとHinckley Indexが低く、測定時の誤差が大きいこともあるが、洗浄による層間剥離の有意性はあまり認められなかった。

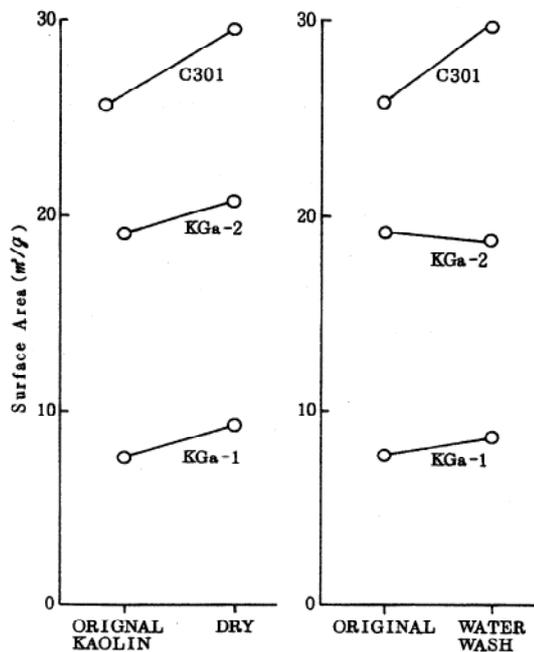


Fig. 2 (A) Changes of surface area in dried kaolin and water washed kaolin.

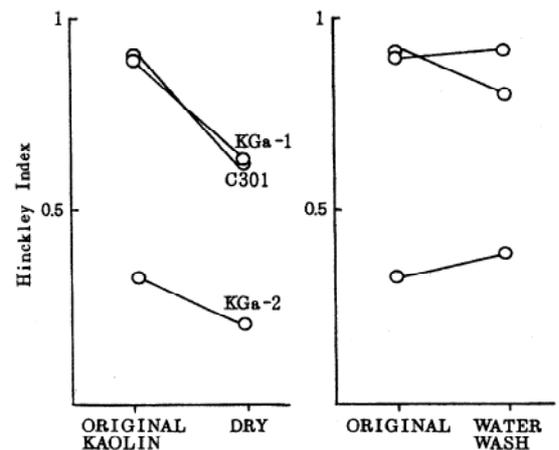


Fig. 2 (B) Changes of Hinckley Index in dried kaolin and water washed kaolin.

Costanzoら⁽⁵⁾によると、DMSOの例で、洗浄を行なうと結晶性が向上することが報告されており、本実験の結果と合せて、洗浄は、層間の剥離にあまり影響を与えないことがわかった。

また、井上ら⁽¹²⁾による実験では、インターカレートを行なったカオリナイトを粉碎し、層間の剝離について論じているが、カオリナイトでは、インターカレートは影響せず、メカノケミカルな効果だけであったが、ディッカイトでは粉碎によってインターカレート処理を行なった方が、層間の剝離が進み、結晶粒子の大きいものほどインターカレートの効果が大きいと述べている。本実験では、結晶粒子の細かいC301がインターカレート後の乾燥、洗浄によって比表面積の増大が大きいため、インターカレート生成物の粒子の大きさによるメカノケミカル効果とは別の要因が、層間剝離に影響を及ぼしていることが予想されるが、原因はつきとめていない。

4. ま と め

以上の結果より、

- ・インターカレーションの反応率は、結晶粒子径に依存するより、反応速度の律速は構造欠陥によるものが大きいことが予想される。
- ・洗浄は、結晶性を向上させるが、層間の剝離にあまり影響を与えない。
- ・洗浄や乾燥は、メカノケミカル効果のように粒子の大きさによる影響がない。

【References】

- 1) 稲垣順一 (1989) : 伊勢硅砂を出発原料としたカオリナイトの水熱合成 : 三重県窯業試験場年報, 24, 10-18
- 2) 岡本康男, 稲垣順一 (1990) : 伊勢硅砂を出発原料としたカオリナイトの水熱合成 (第2報) : 三重県窯業試験場年報, 25, 10-14
- 3) Wada K. (1961): Lattice expansion of kaolin minerals: Am. Miner., 46, 79-91
- 4) Weiss A., Thielepape W., Ritter W., Schäfer H. und Göring G. (1963): Zur Kenntnis von Hydrazin-Kaolinit: Zeit. für anorg. und all. Chem., 320, 183-204
- 5) Costanzo P. M. and Giese R. F., Jr. (1990): Ordered and disordered Organic Intercalates of 8.4 Å, synthetically hydrated Kaolinite: Clays & Clay Miner., 38, [2], 160-170
- 6) Huddleston P. F., Marsalis W. E. and Pickering S. M., Jr. (1974): Tertiary Stratigraphy of the Central Georgia Coastal Plain: Georgia Geological Survey Guidebook Number 12
- 7) Patterson S. H. and Buide B. F. (1974): Field Conference on Kaolin and Fuller's Earth, November 14-16: Georgia Geological Survey Guidebook Number 14
- 8) Tschudy Robert H. and Patterson S. H. (1975): Palynological Evidence for Late Cretaceous Paleocene and Early and Middle Eocene Ages for the Strata in the Kaolin Belt, Central Georgia: Journal of Research, U. S. G. S., 437-445
- 9) Zapp A. D. (1965): Bauxite Deposits of the Andersonville District, Georgia: U. S. G. S. Bulletin 1199-G

- 10) Van Olphen H. and Fripiat J. J. (1979):Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-Metallic Materials:Pergammon Press
- 11) Weaver C. E. and Pollard L. D. (1973):The Chemistry of Clay Minerals, Developments in Sedimentology:Elsevier Sci. Publ. Co.
- 12) 井上圭吉、奥田進(1973): ディッカイトとカオリナイトにおけるヒドラジンの層間侵入: 窯業協会誌, 81, [9], 353-357
- 13) Bodenheimer W., Heller L. and Bartura J. (1967):Intercalation of K-acetate in flint clay:Clay Minerals 7, 237-239
- 14) Range K. J., Range A. and Weiss A:Fire-clay type Kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals:Proc. Int. Clay Conf. 1969, Tokyo, Vol. 1:Israel University Press, Jerusalem, 3-13
- 15) Wiewiora A. and Brindley G. W. (1969):Potassium acetate intercalation in kaolinite and its removal;effect of material characteristics:Proc. Int. Clay Conf. 1969, Tokyo, Vol. 1 : Israel University Press, Jerusalem, 723-733
- 16) Weiss A., Becker H. O., Orth H., Mai G., Lechner H. and Range K. J. (1969):Particle size effects and reaction mechanism of the intercalation into kaolinite:Proc. Int. Clay Conf. 1969, Tokyo, Vol. 2:Israel University Press, Jerusalem, 180-184

【Source Clays入手先】

Source Clays, Univ. of MO-Columbia, 101 Geology Bldg., Columbia MO65211
 Tel(314)882-7341 Fax(314)882-5458

(4) 県内産窯業原料の調査と利用研究(II)

材料開発部門 林 茂 雄
青 島 忠 義

主に伊賀地域に産する木飾・蛙目粘土について(I)の継続として熱的試験、顕微鏡試験、粒度分析試験等を行った。その結果を示す。

(1) 熱膨張

測定装置は、押棒式熱膨張計(真空理工製DL-1500Y/PH-P)を用いた。

生の試料の熱膨張収縮曲線を図1-1、図1-2に1,200℃焼成試料の熱膨張曲線は図2にそれぞれ測定結果の一部を示した。焼成試料についてはX線回折もおこなった。

(2) 示差熱分析

測定装置は、示差熱天秤TG-DTA 高温形(理学電気株式会社製)を用いた。

生の試料について示差熱分析をおこなった結果の一部を図3、図4に示した。

生試料では粘土鉱物等によって約500~600℃の温度範囲で大きく収縮する。また、900℃以上では溶融による収縮がある。

1,200℃焼成試料は、主としてガラス物質、石英、クリストバライト、ムライトからなる。

試料により、次のような類似のグループに分けられる。すなわち、No.1、4、11グループとNo.5、6、8、9、10グループ及びNo.0、2、7に分けられる。

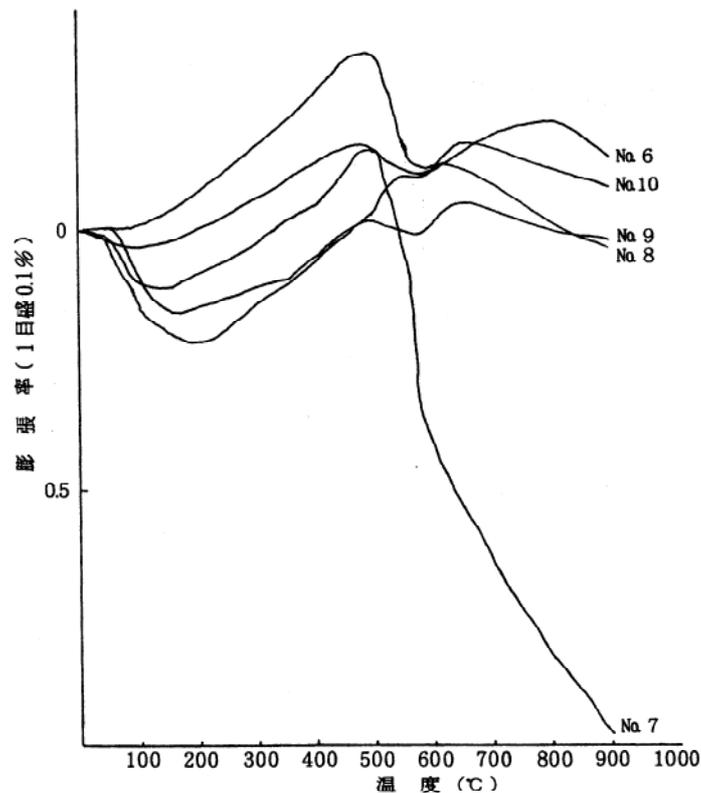


図1-1 生試料の熱膨張収縮曲線

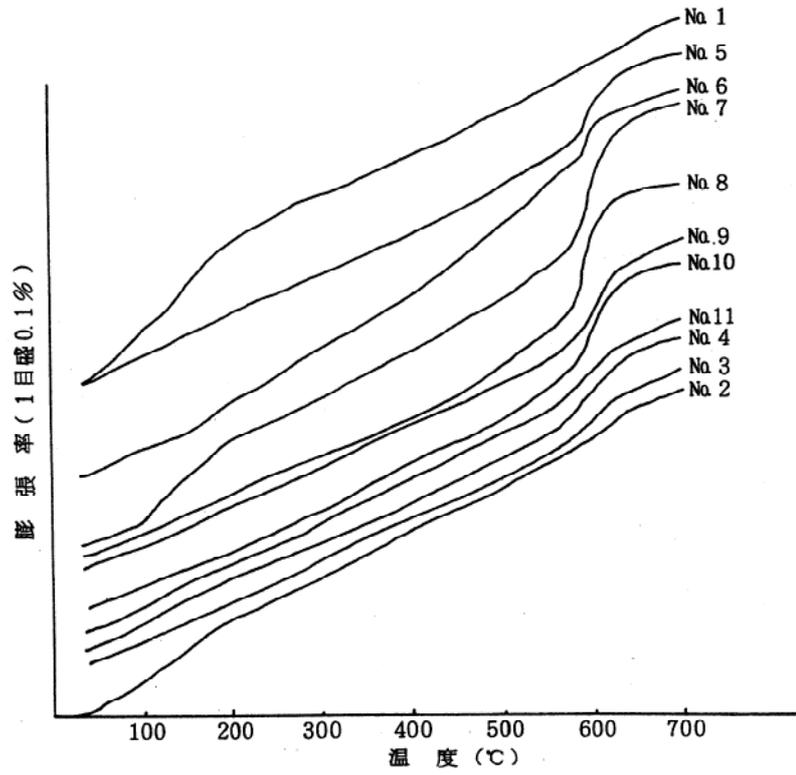


図2 1200°C焼成試料の熱膨張曲線

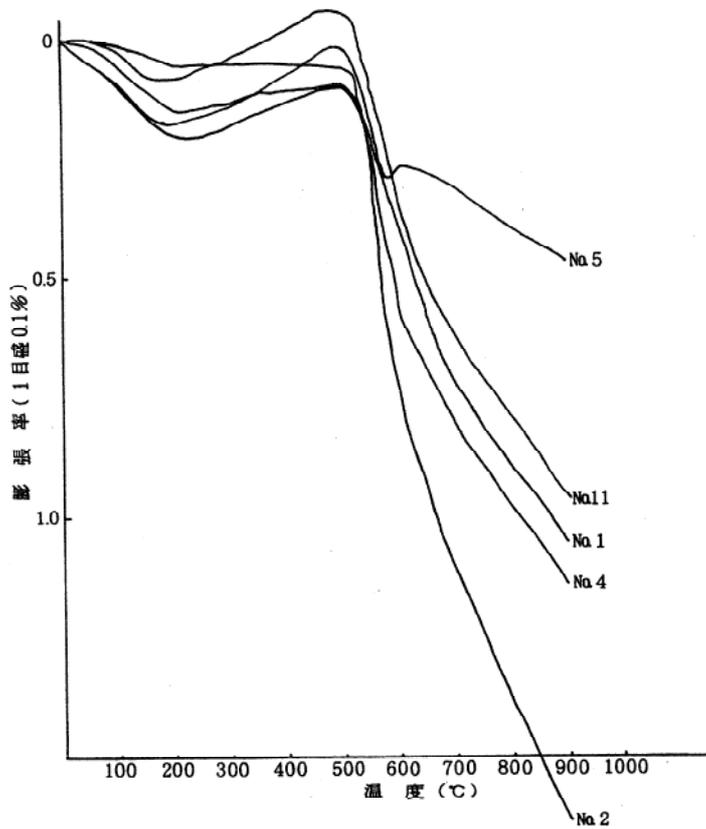


図1-2 生試料の熱膨張収縮線

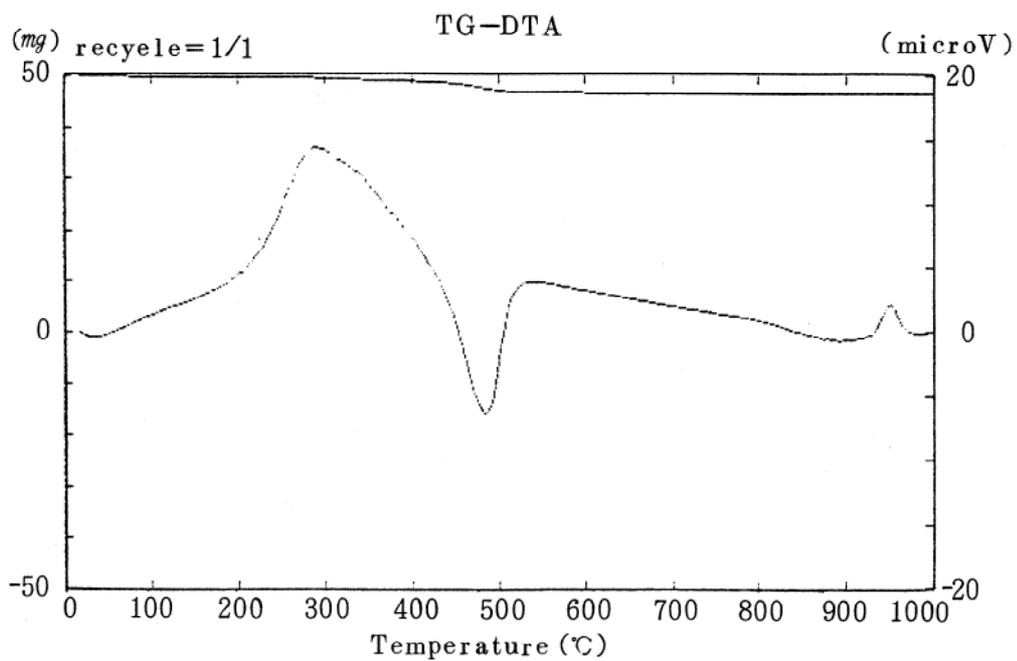


図3 生試料の示差熱分析曲線

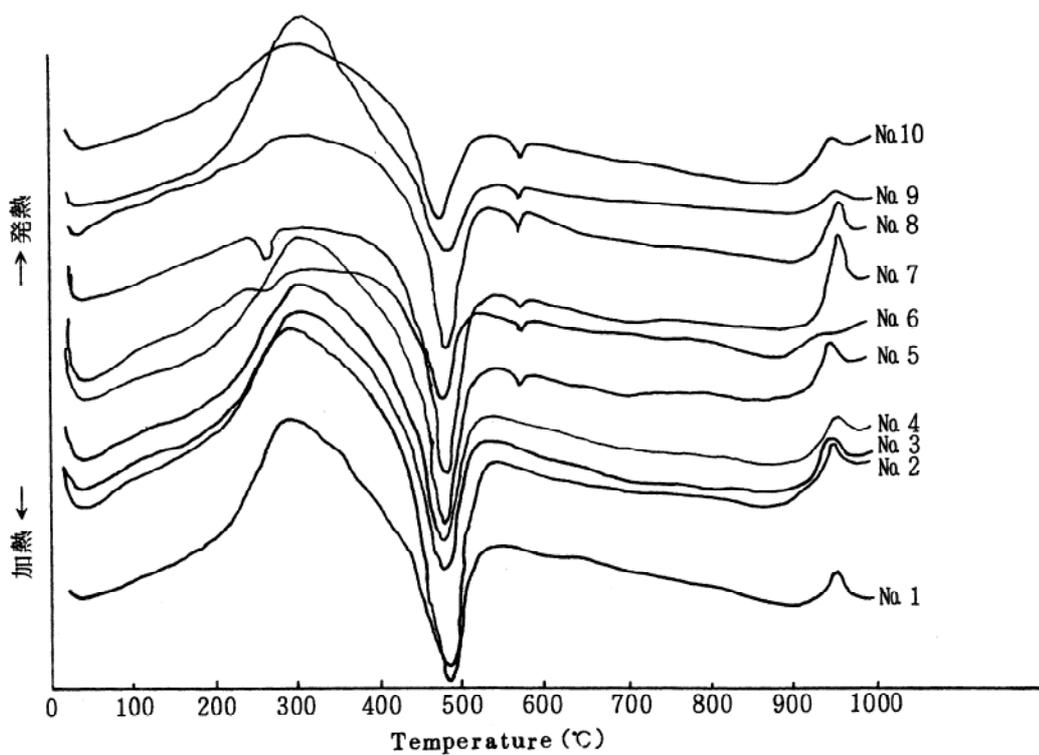


図4 生試料の示差熱分析曲線

(5) 高効率赤外線放射セラミックスの開発研究（第2報）

応用技術部門 國 枝 勝 利
伊 賀 分 場 熊 谷 哉

本研究は平成2年度中小企業庁技術開発研究費補助金事業（愛知県瀬戸窯業技術センターとの共同研究）で行なったものである。研究の内容は、その成果普及講習会用テキスト（平成3年10月）記載した。

(6) 新製品の総合的デザイン開発研究

榎 谷 幹 雄
近 藤 玲 子
小 林 康 夫

1. ま え が き

最近の四日市陶磁器業界では、従来からの主力商品の一つである半磁器製品の不振が憂慮されている。近年の消費者動向は個性化、多様化の時代であり、判で押ししたような下絵転写とどこか安物を感じさせる白い素地に対して市場に飽きがきているとも考えられる。しかし、この素地に特有のノウハウを持った業界が、その技術を生かす手法も新たに開発できるものとおもわれる。

本年度は「新製品の総合的デザイン開発研究」として、この半磁器の可能性を探るための試作研究を行った。

2. 内 容

半磁器製品の特色は、磁器にはない柔らかな暖かみと土物や食器にはない清潔感であると考えられる。この2点を生かすことを考慮して以下の試作研究を行った。

2. 1 日本人が使う洋食器の提案

日本人の食卓に完全に定着したステーキ、ハンバーグ等の洋食メニュー。さらにフランス・イタリア等の料理も家庭で一般的になりつつある。しかし、料理は和風にアレンジしても、食器に関しては洋食器そのものであったり、和皿にそのまま洋食をのせることも多い様である。最近市場において和風の洋食器もかなり見受けられるようになってきたが、その多くは土物と呼ばれる和食器の洋風形状のようである。

そこで半磁器の柔らかな雰囲気を見直し、洋食器として日本人に好まれるデザインを探った。形状はできる限りシンプルなりムなしの洋皿を基本とし、ゆるやかな曲線を持たせた。素地土は青系、ピンク系、黄系の顔料による色素地とし、透明釉の施釉により効果的な透明色彩の表面処理を試みた。またシンプルな刷毛目装飾による「和」の雰囲気のアレンジした。

(写真1)

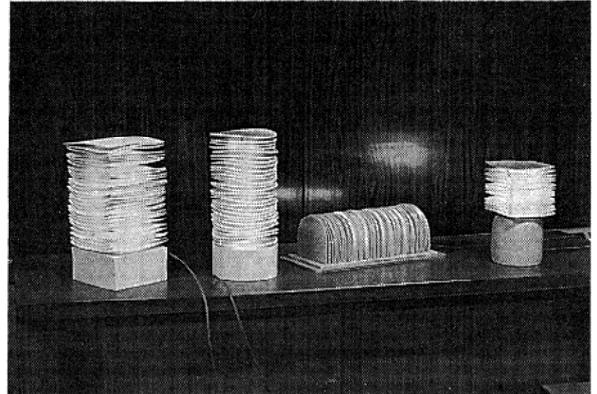
・材 質	半磁器+顔料
・成 形	1.4kg/cm ² 圧力鋳込み成形
・釉 薬	石灰バリウム透明釉
・焼 成	電気炉1200℃酸化焼成
・構 成	コーヒーカップ 80mmφ×63mm
	ソーサー 155mmφ×18mm
	プレート小 215mmφ×24mm
	プレート大 235mmφ×28mm
	スープボウル 170mmφ×48mm
	サラダボウル 208mmφ×80mm



2. 2 インテリアランプの試作提案

陶磁器を素材としたインテリアの可能性を探るため、新たな技法を模索し試作提案を行った。磁器の透光性を利用したインテリアランプは市販されているものも多くあるが、半磁器をはじめとする陶器は透光性がないので直接ランプをカバーすることはできない。そこで今回は陶板のスリットから配光する方法を試みた。陶板をタタラ成形する際に自然に素地を歪ませ、そのゆがみにより、積層した陶板にスリットができる構造とした。スリットからこぼれる光が半陶器の陶板に反射して、ほのかな柔らかさをかもし出す加飾照明である。(写真2)

- ・材 質 半磁器
- ・成 形 タタラ成形・手作り成形
- ・釉 薬 無釉、タルクマット釉、透明釉
- ・焼 成 電気炉1180℃酸化焼成
- ・構 成 円柱型15W蛍光灯タイプ
角柱型15W蛍光灯タイプ
カマボコ型15W蛍光灯タイプ
燈籠型40W白熱灯タイプ



3. まとめ

以上が本年度試作研究の概要である。これらは平成3年11月の平成3年度研究成果発表会と第28回陶磁器試験研究機関作品展に出品し、展示発表した。

三重県窯業試験場年報

平成3年度 (Vol. 26)

発行日 平成4年8月20日
発行 三重県窯業試験場
三重県四日市市東阿倉川788
電話 0593-31-2381