

# 多孔質セラミックスの製造技術に関する研究

窯業指導所

技術指導部 林 誠 諏訪 幸雄  
仁平 敬治

## 1. 緒言

本県西部には、八溝山系の仏頂山を起点として筑波山に至る花崗岩山脈があり、これに沿った形で稲田、岩瀬、大和、真壁地区には採石や石材加工業者が集積し、全国一を誇る花崗岩産地を形成している。

花崗岩を採石する際には、風化の度合や色調、貫入などによって選別されて、実際に使用されるのはそのうちの1/2程度である。それ以外は廃材となっている。さらに加工時にでるコップ(スクラップ)などを含めると、年間約20万トンにもなり膨大な量となる。放置しておけば風水などで崩れ落ちたり流出して、様々な弊害を発生する原因ともなるので、この処理問題が表面化している。また、陶器瓦業界でも量産化が進み、不良品が蓄積されてこの処理に困惑している現状にある。

本研究では、これらの処理に苦慮されている廃材を活用しての製品開発を目的とするものであり、製品開発については、廃材の特性や有利性を生かし、更に付加価値を高めるため、廃材を適当な大きさに粉碎造粒して、それに成形助材や低温焼結材を添加して、透水性や吸音特性などの機能性がある多孔質体の製造技術について研究を実施したので報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 原料

使用した原料は、八溝山系の笠間市稲田地区及び真壁郡真壁地区から産出する代表的な花崗岩廃石と、県北地区の陶器瓦スクラップを主原料とした。また副資材は成形助材としてベントナイト、低温焼結材としてガラス粉、フリットでいずれも市販品を使用した。使用原料の化学組成を表1に、花崗岩のX線回析を図1、熱膨張を図2に示す。

表1 補助材料の化学分析値

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Igloss	Total
稲田花崗岩	78.19	11.37	2.34	0.20	1.51	0.16	3.19	2.55	0.54	100.05
真壁花崗岩	73.60	13.72	3.20	0.34	2.00	0.49	3.13	3.04	0.33	99.85
フリット	43.66	6.15	0.24	0.07	6.96	0.24	3.07	12.44	—	72.83
ガラス粉	71.12	1.53	0.11	0.08	7.23	4.03	0.74	10.48	—	95.32
ベントナイト	66.98	13.24	2.11	0.19	2.62	1.92	0.94	2.66	7.31	97.97

耐火度：稲田花崗岩 SK6a～7，真壁花崗岩 SK5a

真壁地区は細粒花肉岩体、稲田地区は粗粒花肉岩体であるが、組織的にはあまり変わりなく、主要構成鉱物は石英、斜長石、アルカリ長石及び黒雲母である。熱膨張については、真壁地区花肉岩、稲田地区花商岩、陶器瓦を粉碎前に切り出した試料で行った。稲田花同岩については加熱中に破損し測定ができなかったが、真壁花肉岩、陶器瓦の熱膨張は図2が示すように、石英が型から型に転移する573°Cに異常が見られる。室温から750°C加熱での熱膨張係数は、真壁花商岩で $2.4 \times 10^{-5}$ と大きく陶器瓦は $7.0 \times 10^{-6}$ である。

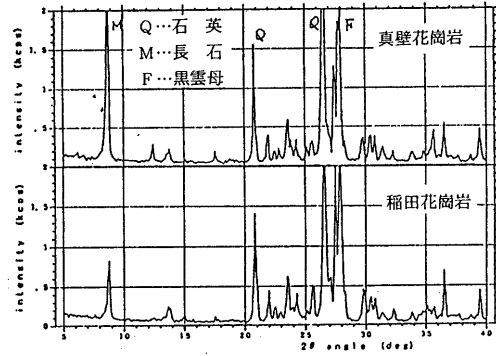


図1 花崗岩のX線回折

2.2 試料の作成

花商岩廃石(径20~30cm)及び陶器瓦スクラップを予め粗砕機にて粉碎,更にフレットにて粉碎し+42mesh~4meshにふるい分け調製した。粒度構成を図2に示す。試料作成に当たっては、多孔質体と強度との相関関係、粒度と機能性、原料の特性と焼成温度を把握するため、まず粒度構成による影響として原料の粒度範囲+42mesh~4meshとし表3に示す。M-4~M-4(真壁系)及びE-1~E-4(稲田系)の各試料に対し、成形

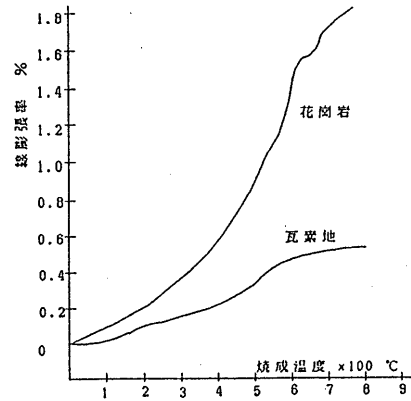


図2 花崗岩及び瓦素地の線膨張曲線

表2 粒度構成

試料 \ mesh	+42~-9	+9~-7	+7~-5	+5~-4
花崗岩粉碎物	49 %	16 %	23 %	12 %

表3 調製試料の粒度構成

mesh	試料NO	%							
		M-1	M-2	M-3	M-4	E-1	E-2	E-3	E-4
-42 ~ +9		100	75	55	49	100	75	55	49
+9 ~ -7			25	18	16		25	18	16
+7 ~ -5				27	23			27	23
+5 ~ -4					12				12

M- は真壁花崗岩 E- は稲田花崗岩

強度を保つため可塑原料として市販のベントナイト10%，更に焼結材として市販フリット15%を配合調製した。

成形水分を試料によって6～8%を加え半乾式形成法とし，72mm 金型で圧縮試験機を使用して50kg/cm<sup>2</sup>で加圧成形した。充分乾燥した試料をシリコニット電気炉で昇温100°C/h，更に最終温度で10分保持の条件で950，1,000，1,050で焼成を行い，粒径の大小による物理的性質の変化を調べる供試料を作成した。

更に成形助材としてのベントナイトや焼結材としてのフリット(F)及びガラス粉(G)などの添加量の割合による物理的性質の変化を調べるため，M-2，M-3，MK-(M-2を800μm焼)，K-陶器瓦(+42mesh～7mesh粒)に対し，表4で示す配合で調製した。

成形方法及び焼成条件は前者同様で，焼結材にフリット(F)を使用したものは，950，1,000，1,050，ガラス粉(G)を使用したものは，1,000，1,050，1,100で焼成，供試料とした。また表4，表5の各配合試料に対し，更に強度や表面硬化を図るため，予め調製した焼結材(フリット50，長石45，蛙目粘土5)を塗薬とし，試料の表面に微量塗布して試みた。試料名はF，Gとする。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 収縮率，吸水率，見掛け気孔率，かさ比重

##### 3.1.1 粒径の大小による物性試験

粒度径の大小による物性試験として，配合試料M-1～M-4及びE-1～E-4にそれぞれベントナイト10%，フリット15%配合し，半乾式で加圧成形した試料をそれぞれ950，1,000，1,050の3段階で焼成した試験体の吸水率，見掛け気孔率，及びかさ比重試験結果を図3，図4，図5に示

表4 フリット配合

原料\NO	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8
M-2	80	75	70					
M-3				80	75	70		
MK-2							75	
K-2								75
フリット	10	10	15	10	10	15	15	15
ベントナイト	10	15	15	10	15	15	10	10

表5 ガラス粉配合

原料\NO	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8
M-2	75	70	65					
M-3				75	70	65		
MK-2							75	
K-2								75
ガラス粉	15	20	20	15	20	20	15	15
ベントナイト	10	10	15	10	10	15	10	10

M: 真壁花崗岩 MK: 同假焼物 K: 陶器瓦

数字〔2〕・・・粒度(+42Mesh～7Mesh)

数字〔3〕・・・粒度(+42Mesh～5Mesh)

す。

収縮率は、高温焼成に僅かな収縮が見られるが0%に近く乾燥、焼成収縮については考えなくとも良い。

吸水率、見掛け気孔率は図3、4に示すとおり、焼成温度が高くなるに従って少なくなる。また粒度別では小さい粒径の方向に吸水率、見掛け気孔率共に多く、大きい粒径が混入すると少なくなることがわかる。

かさ比重は図5に示すように粒径が小さく、焼成温度が高くなるに従って僅かに大きくなるが、今回の粒度構成の大小の範囲では大きな差がなかった。またMグループ(真壁花商岩)、Fグループ(稲田花肉岩)では全てに大差がなく同一に考えても良い。

### 3.1.2 焼結材、成形助材による物性試験

孔質体の強度を高めるため、粒径の影響を検討した。真壁花肉岩試料をM-2、M-3とし、またM-2の800 仮焼物をMK-2、陶器瓦の+42mesh~-7meshをK-2とし、表4のF-1~F-8のフリット配合(F)と表5

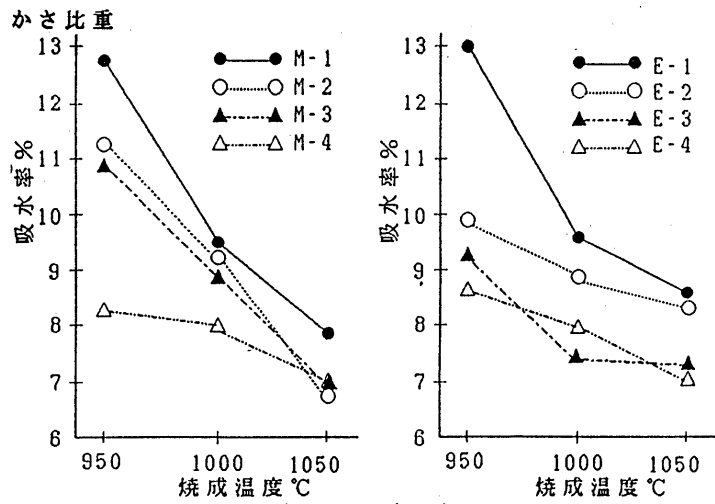


図3 吸水率

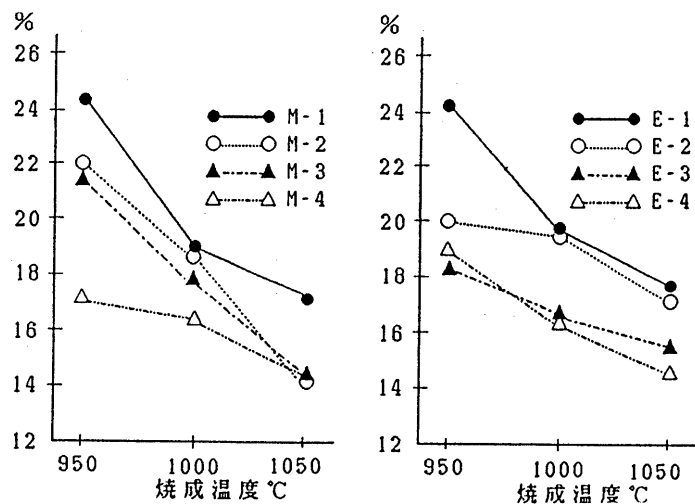


図4 見掛け気孔率

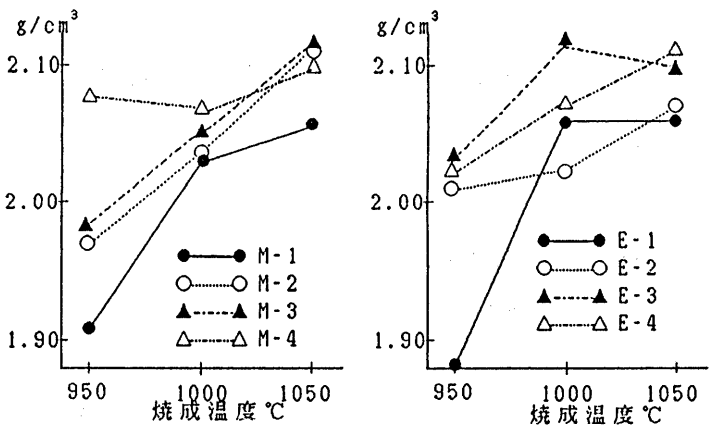


図5 かさ比重

のG-5~G-8のガラス粉(G)配合による温度別焼成試料と、表面 化を図るため同一試料に施した試験体の吸水率, 見掛け気孔率, かさ比重試験結果をそれぞれ図6~14に示す。

花肉岩の粒径を変えた試料F-4~F-6, (D-4~ -6とG-4~G-6, (6)-4~(6)-6に

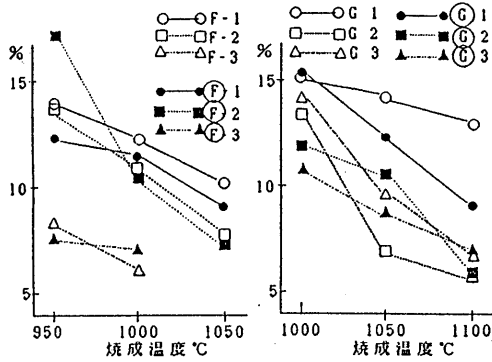


図6 吸水率F

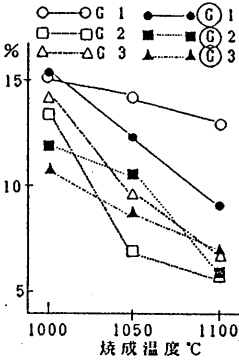


図7 吸水率G

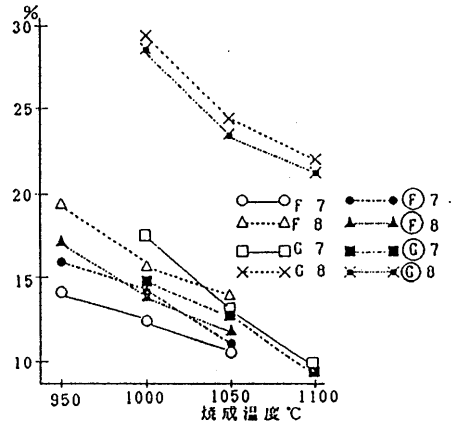


図8 吸水率F7, 8 G7, 8

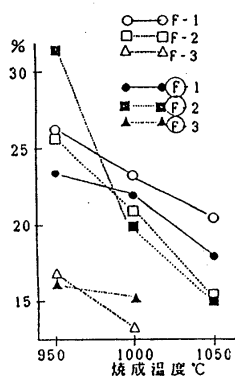


図9 気孔率F

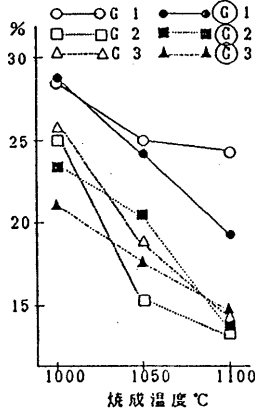


図10 気孔率G

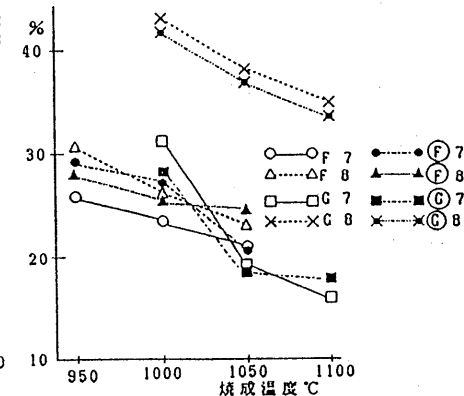


図11 気孔率F7, 8 G7, 8

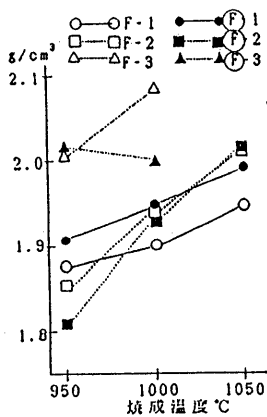


図12 高比重F

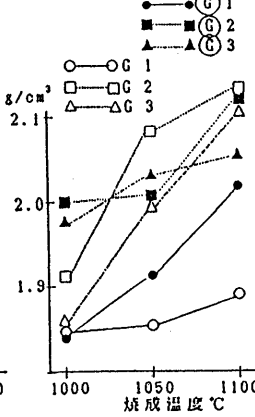


図13 高比重G

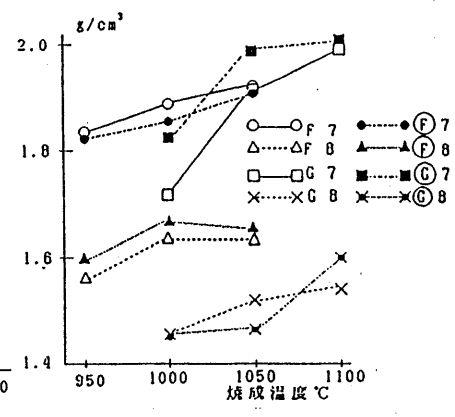


図14 高比重F7, 8 G7, 8

については数値に大差が見られなかったので結果の検討を省略する。

図に示すように焼成温度、配合原料によってはそれぞれ値は変わっている。図6, 9, 12に示すようにフリット配合のF-1~F-3及び(下)-1~ -3, また図7, 10, 13のガラス粉配合のG-1~G-3及び(6)-1~(6)-3いずれも焼成温度の高い方で吸水率, 見掛け気孔率が少なく, かさ比重は大きくなっている。フリット配合の多い試料F-3, (下)-3は特に吸水率が9~6%, 見掛け気孔率は17~13%と少なく, かさ比重も2.09~2.01g/cm<sup>2</sup>と大きくなっている。

また図-8, 11, 14に示すにうにF-8, -8, G-8, -8は陶器瓦のため吸水率, 見掛け気孔率共に大きく, 一方かさ比重は小さいなど花両岩とは異質である結果が見られた。またバラツキはあるが全体に表面施釉した場合, 吸水率, 見掛け気孔率は少なくなる傾向がある。

尚, 飽水重量の測定で試料については, 気孔から脱水してしまい正確な飽水重量を得ることが困難で実際より少なくなっていることから, 吸水率, 見掛け気孔率は大きく, かさ比重は少ないと考えられる。

### 3.2 強度

#### 3.2.1 粒径と強度

強度試験として, 落差式摩耗試験機, 3点曲げ強度試験を実施した。摩耗試験では削り取られた粒が気孔に入り重量が増える結果となって測定出来なかった。粒径を変えたM-1~M-4, E-1~E-4の焼成温度別曲げ強度試験結果を図15に示す。

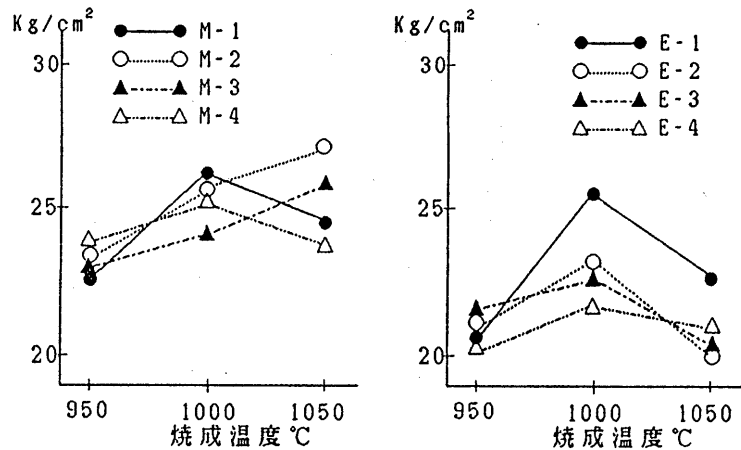


図15 曲げ強度

す。各試料とも強度には大

差がなく全体にバラツキがみられ, 正確な判定は難しい。強度の傾向としてM-2, 3を除けば1, 000をピークに1, 050では強度の低下がみられた。これは焼成により, 熱膨張などのストレスが吸収できず貫入が入るためではないかと考えられる。

#### 3.2.3 焼結材と強度

表2のフリット配合グループ〔F〕, ガラス粉配合グループ〔G〕と更に表面効果を図るため施釉した試料の焼成温度別曲げ強度をそれぞれ図16~18に示す。

強度をそやすため焼結材としてのフリットの配合量を変えた試料の焼成温度別曲げ強度試験結果は図16で解るように全体に焼成温度が高くなるに従い強度が出てくる。試料F-3の1,000°C焼成試料では42kgf/cm<sup>2</sup>となり, フリット配合割合の少ないF-1, F-2は強度が小さくなっている。しかし

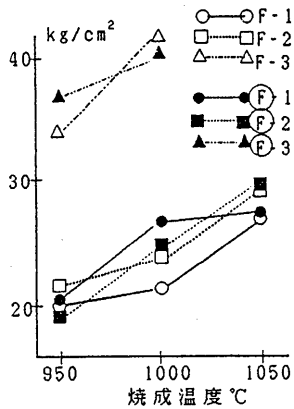


図16 曲げ強度F

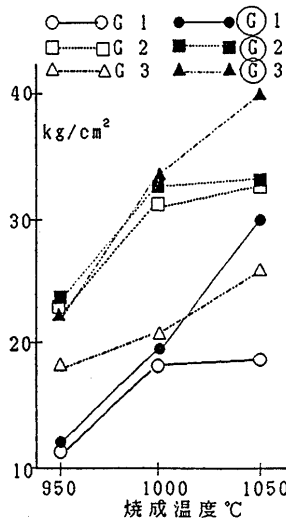


図17 曲げ強度G

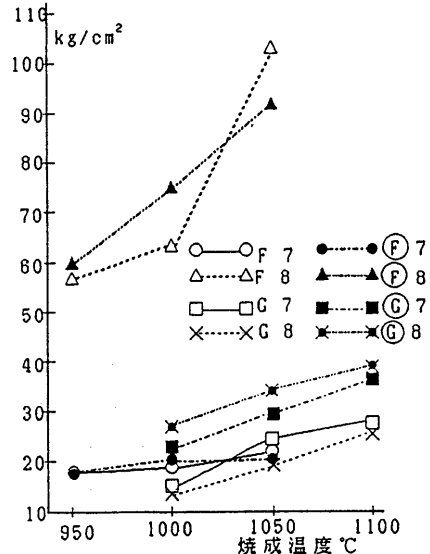


図18 曲げ強度F 7, 8 G 7, 8

F-3 (フリット配合 15%) の場合は焼成試料の形状から判断して 1,000 焼成が限界と考えられる。

花肉岩の場合膨張係数が 750 で  $2.4 \times 10^{-5}$  と石英より大きいことから、暇焼による強度効果を期待して花肉岩を 800 で仮焼した試料 F-7 で試みたが図 18 に示すようにあまり強度が増さず効果がなかった。F-8 の陶器瓦粉砕粒では 1,050 焼成試料で曲げ強度 105kgf / cm<sup>2</sup> と高い強度を示しており、素材によって強度が大きく変わることを示している。

またガラス粉の場合、試料の焼結状態を検討しフリットより高い 1,000 ~ 1,100 で焼成した結果を図 18 に示す。高温度で強度が出、焼結材の多い G-2, G-3 で強度が高くなっている。特にガラス粉の場合、フリットでは効果が少なかった表面施釉効果が現れ強度を大きくしている。

### 3.3 耐寒性

耐寒性については低温恒温恒湿器を使用し、試料に水を充分含ませ、1/2 を水中につけた条件で凍結融解を 40 回繰り返し行った。特に吸水率、気孔率の多い素材だけに、心配されていた全試料で全く異常が認められず、耐寒性試験では問題がなかった。これは気孔の形が通気性のある気孔となっていることや、気孔が多いため凍結膨張のストレスが分散吸収されることなどによるものと考えられる。

### 3.4 透水性

透水性試験については定められた試験法や設備がないため、次

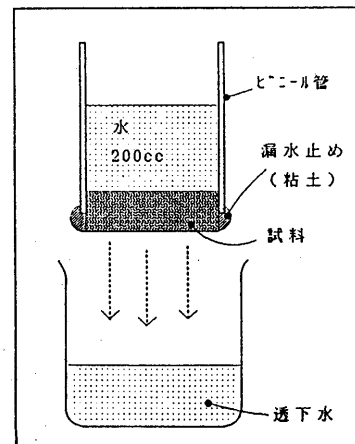


図19 透水試験方法

のような試験方法で試験を行った。

図19のようにビニール管に試料 72mm, 厚さ 20mm を水中で飽和状態にした試料を図のように管の下部にセットし, 更に水が漏れないように粘土でシールを行った。水圧との相関関係が考えられるので, 条件を一定にするため, 予め用意しておいた 200 cc の水をすばやく注ぎ, 試料を通過した水の量を測定する方法とし, F-1~3, F-7, 8, G-1~3, G-7, 8 と表面に施釉を行った F, G の焼成温度別試料での透水試験結果を図20~22に示す。

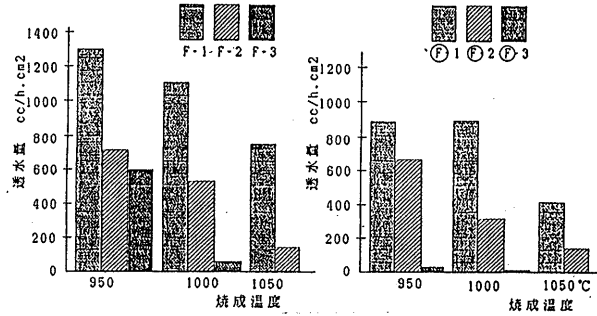


図20 透水量

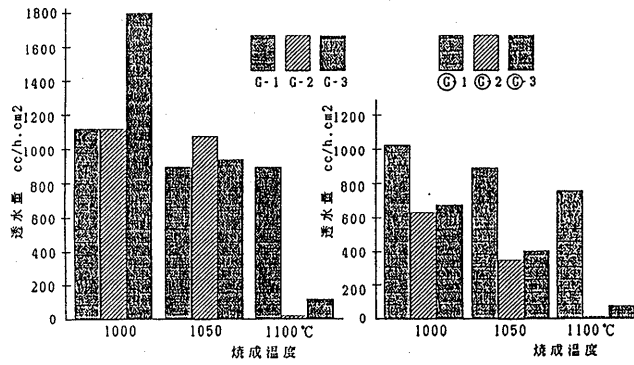


図21 透水量

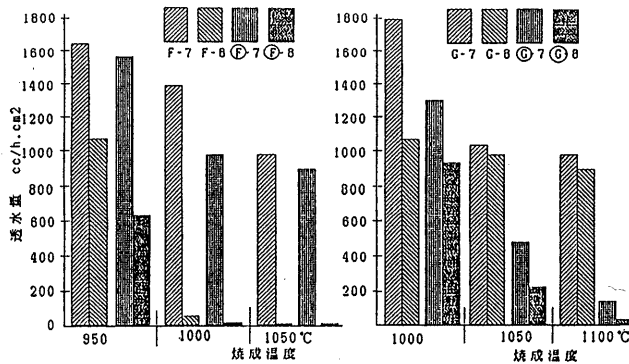


図22 透水量



図が示すように、焼成温度が低温から高温に、焼結材が少ない方から多い方向に透水量が低下している。また表面に施釉したF、Gも全体に少なくなるが、無釉とほぼ同じ傾向を示している。透水量の一番多かったG-1、G-71,000 焼成の試料では、 $1,800\text{cc/h/cm}^2$ とザルといった感じである。また少なかったのは、F、Fの8で、 $9\text{cc/h/cm}^2$ であった。これは焼成による影響と考えられる。

試験の結果から、透水量の多い濾過材的なものを選ぶか、または強度を必要とする透水タイルのような製品を作るか、使用目的に応じた焼結材の選定、配合割合及び焼成温度の調整が必要であることがわかった。

### 3.5 吸音性

試作した多孔質体の吸音効果を検討するため、粒径を変えたM-1~M-4の1,000 焼成物と市販セラミック吸音材とを、A社の協力で垂直入射法により背面空気層を0mm, 50mmにした場合の吸音率特性効果を図23, 24に示す。

試料M-1~4の吸音率特性を比較すると、M-4が低周波側にずれる傾向はあるが、この粒径の範囲内ではあまり差がないことがうかがえる。市販品との比較では、図23, 24に示すように背面空気層を0mm及び50mmにした場合、吸音特性は市販セラミック吸音材に類似しているが、低周波側にずれる傾向がみられる。とくに背面空気層を50mmで設定した場合は吸音特性が低周波側になっており、市販品に比べ低周波側で吸音特性効果がかがえる。また吸音効果を持つ中心周波数の幅が狭く、 $600\sim 2,000\text{Hz}$ 域での吸音率に僅かな

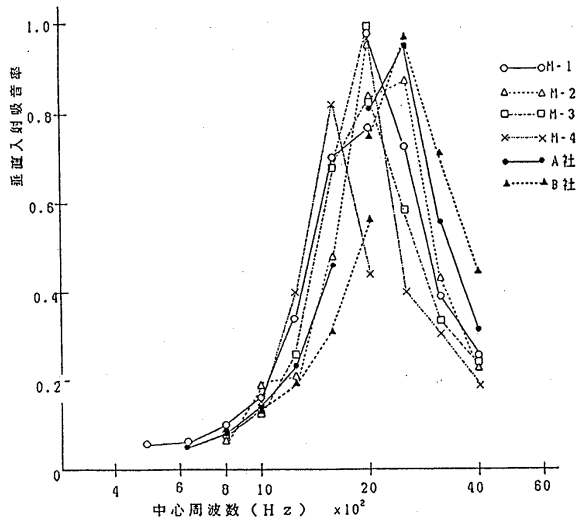


図23 吸音特性 背面空気層0mm 1,000℃焼成

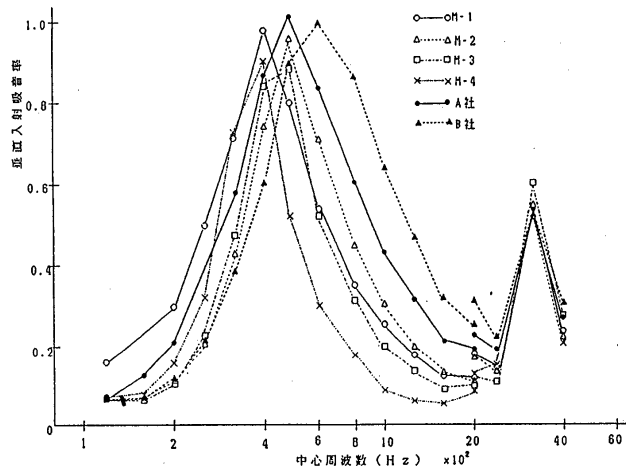


図24 吸音特性 背面空気層50mm

差はあるものの、充分吸音材とし

での開発が可能である。

強度を高めるため、試料 M - 2 に対し焼結材を変えた F - 1 (1, 000 焼成), G - 2 (1, 050 焼成) 及び表面に施釉した F - 1, G - 2 の吸音特性の測定結果を図 25 に示す。図でもわかるように、表面施釉を試みた F - 1, G - 2 では、吸音率が僅かに少ない傾向にある。しかし中心周波数の幅はほぼ同じであり、吸音効果も大きく変わらないと考えられる。

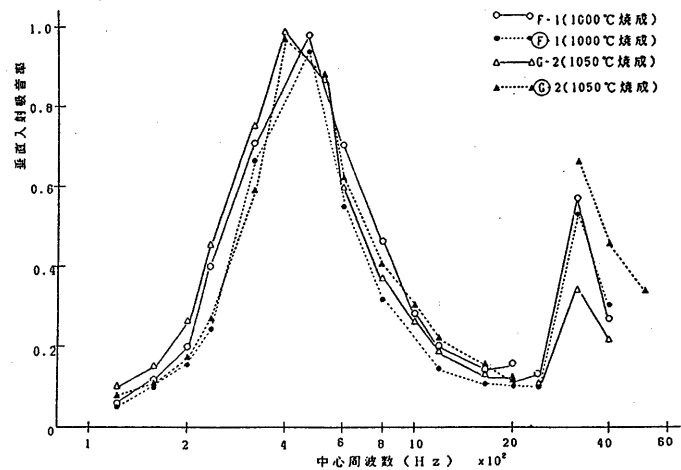


図25 吸音特性 背面空気層50mm

#### 4. 結 言

- (1) 稲田花崗岩は粗粒，真壁花崗岩は細粒で結晶構造に差異はあるものの，各種組成，物性試験の結果から，原料（骨材）としてどちらを使用しても同様と考えてよい。
- (2) 粒径の大小については，機能性，強度を考慮すると 0.4 mm ~ 5 mm 以内を使用することが有効である。
- (3) 強度を増すため低温焼結材を添加するが， その場合花崗岩にはガラス粉が良く，配合量は 15% ~ 20% 程度，焼成温度は 1, 050 ~ 1, 100 が適当である。フリットを使用する場合は配合量を 15% 以下とし 950 ~ 1, 000 ° C とガラス粉の場合より低温焼成が必要である。
- (4) 表面硬化を目的とした施釉では， フリット配合の花崗岩は素地と反応し易く，形状が崩れる危険があり，効果も少ないので避けた方がよい。しかしガラス粉を焼結バインダーに使用した試料では表面施釉によって強度を増す効果が得られる。
- (5) 陶器瓦のシャモットの場合はフリットが有効であり，配合は 10% ~ 15% が良い。
- (6) 成形助材としての可塑性粘土は成形上に問題が生じなければできるだけ少なくする。
- (7) 製品化の場合，多孔質体ではあるが耐寒性に問題がなく，寒い場所への使用が可能である。
- (8) この試験結果から，製品の目的，用途に応じた多孔質体の製品化が可能であり省資源，公害発生の未然防止が期待できる。今後製品化のための試作を行い企業化を図るため，企業と共同で進める計画である。

本研究の遂行に当たり，御指導を頂きました工業技術院名古屋工業技術試験所の高島廣夫氏，地質調査所（筑波学園）の神谷雅晴氏また試験に御協力を頂きました株式会社アスク及び沢田尚武氏に深

く感謝致します。また御協力を頂いた関係機関各位に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 高橋裕平：筑波地方の花崗質岩類の地質，地質学雑誌第 88 巻第 3 号（1982） 177 - 184
- 2) 円城寺守，鞠子正：筑波地区の花崗岩類，日本地質学会第 91 年学術大会見学旅行案内書（1984）  
124 - 144
- 3) 窯業協会編：窯業工学ハンドブック，技報堂
- 4) 素木洋一：セラミック手帳，技報堂