シラスバルーンを用いた陶磁器素地の軽量化

奥谷英司・西川 崇*・田中寿郎*・宮谷和雄*

愛媛大学大学院理工学研究科, 790-8577 松山市文京町 3 番

*愛媛大学工学部機能材料工学科, 790-8577 松山市文京町 3 番

Preparation of Lightweight Porcelain Body by Mixing Shirasu-Balloon

Eiji OKUTANI, Takashi NISHIKAWA,*Toshiro TANAKA* and Kazuo MIYATANI*

Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790-8577

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790-8577

Lightweight porcelain has been developed by forming closed pores in the porcelain body through the use of hollow micro-spheres made from volcanic ash. These micro-spheres are called Shirasu-balloon. A green for lightweight porcelain was prepared by mixing the Shirasu-balloon with the green by hand. Experimental specimens were obtained by pressing the green, and drying and firing it at temperatures from 1160 to 1400°C for 2 h in air. Bulk density, liner shrinkage, and flexural strength were measured, and the morphology and structure of the Shirasu-balloon in the porcelain bodies were observed using SEM. When the Shirasu-balloon was mixed with green of less than 10 mass%, the bulk density was reduced from 2.38 to 1.77 ($\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) along the ideal value. The Shirasu-balloon was deformed and was shrunk over 13% by the addition of the Shirasu-balloon at more than 20 mass%. The density reduction did not progress ideally beyond this point and approached the saturation value. When the mixing ratio was less than 10 mass%, the reduction of the flexural strength of the lightweight porcelain was slightly suppressed. This might be explained by the residual stress formed in the porcelain body.

[Received June 20, 2001; Accepted April 18, 2002]

Key-words : Lightweight porcelain, Shirasu-balloon, SEM, Bulk density, Liner shrinkage, Flexural strength

1. 緒 言

シラスバルーンは、日本各地に分布する火山ガラス質堆積物(シラス)を原料として、急速加熱発泡にて作製されたガラス質の微小中空球体である。中空球体の低い密度と高い断熱性を生かして、フィラーとして、紙粘土、建築部材、断熱材などに広く利用されている^{1),2)}。また、このシラスバルーンを陶磁器素地に混合し、気孔を陶磁器中に形成して軽量化する試みもなされており³⁾、閉気孔率20%程度の軽量陶磁器が得られている。更に高密度に閉気孔を導入し素地を軽量化できれば、その応用範囲は大きく広がるものと期待されるが、1200°C以上の高温焼成を行う陶磁器素地に30%以上の割合で閉気孔を導入した報告は今のところ見当たらないようである。高温焼成を必要とする陶磁器素地に高密度にシラスバルーンを混合して、さらなる軽量化を達成するためには、焼成過程におけるシラスバルーンの挙動を焼成温度及び、その混合率と関連して明らかにし、適切な条件を見出す必要があると考えられる。また、セラミックスは、通常、内部に気孔が存在すると急激に強度が低下するが、焼成体内部に残留応力を適切に分布させることができれば、気孔の形成に伴う強度低下を応力強化機構によって緩和することも可能と考えられる^{4)~6)}。

そこで、本研究では、陶磁器素地中にシラスバルーンを段階

的に混合した試料の焼成過程において、シラスバルーンによる閉気孔の形成を詳細に検討した。更に、閉気孔が形成された場合の陶磁器素地の強度についても調べた。

2. 実 験

本研究では愛媛県砥部町で生産されている陶磁器坏土と三機化工建設製シラスバルーン AS02 を使用した。表 1 と表 2 に本研究で使用した坏土とシラスバルーンの化学組成及び粒度分布をそれぞれ示す。市販のシラスバルーン粒子は中空をなしていないものや粗粒を含むので、水道水を用いて水に浮く中空バルーン粒子のみを選別し、更に超音波ふるいを用いて75 μm 以下の粒度を持つもののみを使用した。また、バルーン粒子の肉厚を厚くし殻を強化する目的で、シラスバルーン粒子同士の融着が始まる直前の温度である930°Cで3 hの熱処理を施した。シラスバルーンのかさ密度 ρ_0 は蒸留水を用いたアルキメデス法により測定した。

シラスバルーン混合素地は陶磁器坏土の乾燥質量に対してシラスバルーンを外割で5, 10, 20 mass% 及び30 mass% 混合し、更に蒸留水をそれぞれ20, 25, 30 mass% 及び35 mass% 加え20 min 手練することで作製した。実験に用いた試料は、この混合素地をステンレス製のダイスを用い、2 MPa のプレス

Table 1. Chemical Composition of Green Body and Shirasu-Balloon

Sample name	Composition / mass%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss
Green body	70.9	17.9	0.44	0.14	0.16	0.48	2.52	0.17	4.78
Shirasu-balloon	72-76	12-14	1.5-2.5	0.3-1.0	0.5-2.0	2.0-3.0	2.0-3.0	—	0.1-1.0

Table 2. Particle Size Distribution of Green Body and Shirasu-Balloon

Sample	Particle size / μm					
	0-4.4	4.4-8.8	8.8-13.2	13.2-17.6	17.6-22.0	22.0-26.4
Green body (mass%)	29.1	23.6	9.98	9.53	7.57	5.22

Sample	Particle size / μm					
	0-45	45-75	75-106	106-150	150-212	212-
Shirasu-balloon (mass%)	30-42	17-33	17-22	11-22	6-8	0

Fig. 1. SEM Photographs of fracture surface of Shirasu-balloon mixed porcelain bodies fired at various temperatures.

圧で $5 \times 5 \times 50$ mmの大きさに成形したのち、 80°C で2 h乾燥し、 $1170 \sim 1400^\circ\text{C}$ で2 h大気中焼成を行い作製した。実験に用いた焼成体のかさ密度 D_B は蒸留水を媒体としたアルキメデス法により測定した。焼成線収縮率 S は、焼成前後の試料の長さをノギスを用いて測定し計算した。試料の曲げ強度 σ_B は、JIS R1601に基づいて、スパン距離30 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で4点曲げ法により測定した。測定値は3本の試料を測定し平均値を用いた。試料の断面は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。試料中の石英の面

間隔は、X線回折法 (XRD) を用いて解析したが、測定は3回繰り返して、その平均値を採用した。

3. 実験結果と考察

3.1 混合素地の断面構造

焼成体の断面についてSEM観察を行った。図1には、陶磁器素地及びびしらすバルーンを、10 mass%、30 mass%混合した混合素地について、それぞれ 1170°C 、 1260°C 及び 1350°C の各温度で焼成した試料の破断面を等倍で観察したSEM写真を示

す。

陶磁器素地の場合、1170°Cで焼成したものの破断面は、凹凸が多く、粒子間に多くの気孔が観察され、緻密化が不完全であった。1260°Cで焼成したものの破断面は格段に滑らかになり、気孔も微小でほとんど観察できない。より高温の1350°C焼成では、200 μm にも及ぶ不定形の空隙が新たに現れた。これは、素地中の閉気孔内のガスが膨張し素地を押し広げた結果と考えられる。

一方、シラスバルーン混合素地の場合には、1170°C焼成では混合率に依存せず球形の閉気孔が観察された。1260°Cの焼成では、混合率10 mass%の場合には球形に近い閉気孔が形成されているが、30 mass%では歪んだ形状の閉気孔が多く観察された。更に、1350°Cの高温焼成ではいずれの混合率の場合も、気孔が拡大し数が減少していた。これは、シラスバルーンにより形成された閉気孔と陶磁器素地中に形成された不定形の気孔とが結合した結果と考えられる。

3.2 混合素地のかさ密度及び収縮

陶磁器素地及び、シラスバルーンを混合した焼成体のかさ密度と焼成温度との関係を図2に示す。図から分るように陶磁器素地は、1260°C付近でかさ密度が最大になった。この結果を図1のSEM写真と合わせて考えると、最大値を示す温度より低温側では、素地中に気孔が残留し緻密化が不十分であったものと考えられる。一方、上記温度より高温側では、素地中の緻密化に続いて閉気孔周囲のマトリックスの粘度低下が起こり、閉気孔が膨張したために、かさ密度が低下したのと考えられる。次に、陶磁器素地にシラスバルーンを混合していくと、シラスバルーンの混合率の増加に伴ってかさ密度が減少した。いずれの混合率でもかさ密度が最大になる焼成温度は1260~1280°C付近であり、陶磁器素地のそれと大差がなかった。この結果は、素地とシラスバルーンの化学組成が近く、恐らくはその焼結温度も同程度であったためと考えられる。

1260°Cで焼成した混合素地の焼成線収縮率（以下収縮率とする）とシラスバルーンの混合率との関係を図3に示す。陶磁

器素地の収縮率は約9%であり、混合率が10 mass%まではほぼ同じ収縮率を示している。更に混合率を増加させると急激に収縮率が増加し、20 mass%では約13%、30 mass%では約15%となった。比較のために、同図にはシラスバルーンを粉砕し、気孔を完全につぶしたものを混合した場合について示した。気孔をつぶした場合には、収縮率は陶磁器素地とほぼ同程度であった。したがって、シラスバルーンを混合した場合に観察された収縮率の増加は、シラスバルーンによって焼成体中に形成された気孔の体積減少に起因することが示唆される。

1260°Cで焼成した試料のかさ密度とシラスバルーンの混合率との関係を図4に示す。混合率10 mass%までは試料のかさ密度は大幅に低下したが、それ以上の混合率ではかさ密度の低下は緩やかになっている。したがって、シラスバルーンの混合率を増加しても軽量化への寄与はしだいに小さくなることが分る。そこで、以下に素地のかさ密度とシラスバルーンの混合率及び焼成収縮率の関係について考察する。

シラスバルーンの焼成前の内径を d_0 、焼成後の内径を d とのおくと、シラスバルーンの焼成収縮率 t は $t = (d_0 - d)/d_0$ となる。かさ密度はシラスバルーンによる閉気孔によってのみ影響されると仮定すると、素地のかさ密度 $D_{\text{Cal}}(t)$ は、

$$D_{\text{Cal}}(t) = \frac{1 + x/100}{1/D_0 + (x/(100 \cdot \rho_0)) \cdot (1-t)^3} \quad (1)$$

と表される。ここで、 D_0 は1260°C焼成時の素地のかさ密度であり、計算には実測値 $D_0 = 2.38 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ を用いた。また、 x はバルーンの混合率であり、 $\rho_0 = 0.42 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ は焼成前のシラスバルーンのかさ密度である。

(1)式によるかさ密度の計算値 $D_{\text{Cal}}(t)$ を、 t をパラメーターとして図4に併せて示した。 $t=0$ はシラスバルーンの焼成収縮がない場合を、また $t=0.09$ はシラスバルーンの収縮率が素地のそれと等しいことを意味する。実験値を計算値と比較すると、混合率10 mass%までは、 $t=0.09$ による計算値に近いが、20 mass%以上の混合率では、 $t=0.09$ による計算値よりも大き

Fig. 2. Bulk density of Shirasu-balloon mixed porcelains, D_B vs. firing temperature, T for the various mixing ratio of Shirasu-balloon.

Fig. 3. Liner shrinkage, S of the Shirasu-balloon mixed porcelains fired at 1260°C vs. the Mixing ratio, x . The solid circles and open circles denote the shrinkage of the porcelains mixed with hollow Shirasu-balloon and milled non-hollow Shirasu-balloon, respectively.

Fig. 4. Bulk density, D_B of the Shirasu-balloon mixed porcelains fired at 1260°C vs. the Mixing ratio, x . The dotted lines show the calculated values $D_{Cal}(t)$ using shrinkage of the Shirasu-balloon, t as a parameter, which discusses in Section 3.2.

くなっており、シラスバルーンの収縮がより大きくなったことが示唆される。

そこで、シラスバルーンの気孔径を図1のSEM写真(1260°C焼成時、混合率10, 30 mass%)の400 $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ の範囲から実測して求めると、それぞれ平均で、32 μm (10 mass%), 27 μm (30 mass%)であった。なお気孔径の測定は気孔が円の場合、その長軸及び短軸の平均値を採用した。このように同じ焼成温度でも混合率が増加するとシラスバルーンの収縮は、より大きくなる傾向をもつことが分かった。

この原因については以下のように考えられる。素地中のシラスバルーンの体積率を混合率10 mass%から計算すると、49 vol%となる。この値は、シラスバルーンが等大球で単純立方構造であるときの体積率である52 vol%に近い。したがって混合率が10 mass%を超えると、シラスバルーンはお互いに接触することが多く、そのためにシラスバルーン同士の結合や、外表面との連結が起こり、混合素地の大きな収縮へとつながったのではないかと考えられる。

3.3 混合素地の曲げ強度

1260°Cで焼成した試料の曲げ強度とシラスバルーンの混合率の関係を図5に示す。陶磁器素地の曲げ強度 σ_0 は約75 MPaであったが、シラスバルーンの混合に伴って曲げ強度 σ_B は低下し、混合率10 mass%のとき約50 MPa、混合率が20 mass%及び30 mass%ではいずれも約35 MPaとなった。

シラスバルーンの素地への混合による軽量化と強度の低下の関係を見るために、バルーンを混合しないときの焼成体(焼成温度1260°C)のかさ密度及び曲げ強度を基準として、それぞれに計算した相対かさ密度 D_B/D_0 と相対曲げ強度 σ_B/σ_0 の関係を図6に示した。また、気孔率を $1-D_B/D_0$ とし、 b を定数とすると、多孔質セラミックスの曲げ強度を示す実験式として

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \exp \left(b \left(1 - \frac{D}{D_0} \right) \right) \quad (2)$$

が多く用いられている^{8),9)}。 b については1.4~11の値が報告されている。本研究の結果から b 値を求めると1.8程度であっ

Fig. 5. Flexural strength, σ_B of the Shirasu-balloon mixed porcelains fired at 1260°C vs. the Mixing ratio, x .

Fig. 6. The relationship between relative flexural strength, σ_B/σ_0 and relative bulk density D_B/D_0 . The broken line shows the Eq (2).

た。ここで、同様にシラスバルーンを混合した軽量陶磁器の例³⁾とコーンスターチの混合により球状気孔を導入して軽量化を試みた例⁷⁾(図6に併記)から、同様にその b 値を求めるとそれぞれ1.6, 3.2程度であり、相対強度で見れば、シラスバルーン混合による強度低下の抑制効果が認められる。バルーンの混合率が20 mass%以上では強度低下の抑制は明らかではない。

シラスバルーンの混合率が10 mass%以下では、シラスバルーンが曲げ強度低下の抑制になんらかの効果をもたらしていることが考えられる。そこで、素地組織における内部応力を評価するために、X線回折法により混合素地の石英粒子の面間隔の変化を測定した。1260°Cで焼成した試料の焼成面におけ

Fig. 7. Lattice spacing of quartz (101) of the Shirasu-balloon mixed porcelains fired at 1260°C vs. the Mixing ratio, x . The solid circles indicate the mixing porcelains, the open circles show the powder obtained by milling the mixing porcelains to release the internal stress.

る石英の(101)面の面間隔の変化を図7に示す。図7には、内部応力を開放させる目的で、上記焼成試料を粉碎したときの結果も併せて示す。焼成体中の石英の面間隔は、シラスバルーンの混合により増加したのに対して、粉碎後の試料では石英の面間隔は一律に減少し応力が開放されることが分った。このことから、シラスバルーン混合による曲げ強度低下の抑制は、石英粒子周辺の圧縮応力の存在によるものであると考えられる。この原因として、シラスバルーン粒子から陶磁器素地への特定成分の拡散などによるガラスマトリックスの熱膨張係数の変化が考えられるが、今回はその測定を行っていないので明らかではない。一方、石英の面間隔は混合率20 mass%以上でも更に増加しているが、曲げ強度低下は抑制されていない。これは、素地組織における内部応力の効果よりも、シラスバルーン粒子同士の接触による素地の脆弱化の影響を強く受けたためと推測される。

4. 結 論

シラスバルーンを陶磁器素地に混合し、閉気孔を高密度に形成させることによる陶磁器の軽量化と強度低下の抑制について検討し次の結論を得た。

(1) 陶磁器素地へのシラスバルーンの混合率が10 mass%までのとき、素地のかさ密度の低下は、シラスバルーンの混合率に対して加成的であった。これは陶磁器素地とシラスバルーンの焼結温度や収縮率が同程度であった結果と考えられる。

(2) シラスバルーンを20 mass%以上混合すると、素地のかさ密度の低下はシラスバルーン混合率に対して加成的でなくなった。これはシラスバルーンの体積率が大きくなりバルーン粒子同士が混合素地中で接触を起こしたために、バルーン粒子が結合し、また外表面と連通することによって、シラスバルーンの焼成収縮が大きくなり、閉気孔が失われた結果と考えられる。

(3) 陶磁器素地へのシラスバルーンの混合率が10 mass%以下の場合、曲げ強度の低下を抑制し得ることが分った。この結果は、混合素地中の石英粒子の面間隔の増加が観察されることから、混合素地内部に圧縮応力が形成されたことによるものと考えられる。

謝 辞 本研究を遂行するにあたり、坏土を準備していただいた愛媛県窯業試験場・丹下理彦場長、和氣 誠研究員に感謝いたします。本研究は、平成10年度通産省工業技術院地域コンソーシアム研究開発制度の一環として、NEDOの委託を受けて行われたものです。

文 献

- 1) Hattori, S. and Yamanaka, S., "Takoshitsu Ceramics no Kaihatsu-Oyo," C. M. C (1985) pp. 219-29 [in Japanese].
- 2) Jinnai, K., *Ceramics Japan*, **36**, 244-45 (2001) [in Japanese].
- 3) Sodeyama, K., Sakka, Y., Kamino, Y., Hamaishi, K., Kokusyo, T. and Seki, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 333-38 (1998) [in Japanese].
- 4) Tai, W. and Kimura, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1658-62 (2000).
- 5) Duke, D. A., Megles, Jr., J. E., Macdowell, J.F. and Bopp, H. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 98-102 (1968).
- 6) Warshaw, S. I., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 28 (1957).
- 7) Kobayashi, Y. and Kato, E., *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 938-41 (1998) [in Japanese].
- 8) Soga, N., "Mechanical Properties of Ceramics," Ceram. Soc. Japan (1979) pp. 33-49 [in Japanese].
- 9) Kondo, R., "Takozairyo", Gihondo (1978) pp. 165-83 [in Japanese].