石膏型の空孔特性と吸水性

李 冷*, 王 炳 華*, 荒 川 正 文**

The Relationship between the Pore Characteristics and the Suctionability of a Gypsum Mold

by

Leng LI[†], Bing hwa WANG[†] and Masafumi ARAKAWA^{††}

The objective of the present investigation was to understand the relationship between the pore structure of gypsum mold and suctionability as a function of the water/plaster ratio in the hydrate reaction of plaster. Nine kinds of gypsum mold, which have different water ratios of hydration, were used.

The relationship between the pore characteristics and suctionability of molds were analysed considering the structural difference of the micropores in gypsum molds.

It was found that the pore volume and mean pore size increase as the water volume in hydration increased, however, pore size distribution gave a different pattern. That is, volume fraction of the micropore under $1\mu\text{m}$ in total pore volume decreased as the water/plaster ratio increased, and the bimodal distribution changed into a unimodal shape.

Therefore, the suction pressure gave the maximum value for the gypsum sample which was obtained what water was added to 80, 90g with 100g plaster at the reaction of hydration.

Key Words: Gypsum Mold, Pore Characteristics, Suctionability

1. 緒 言

セラミックス製造方法の一つに、原料スラリーを吸水性の型に流し込んで水分を型に吸収させ、型表面に形成された着肉層を乾燥、焼成して製品とする鑄込み成形法がある。プレス成形やろくろ成形、押出しなどでは困難な複雑な形状が成形でき、設備費も比較的安価なので少量多品種の生産に適しているため、衛生陶磁器、美術工芸品などの製造によく用いられている。

また、各種金属酸化物、窒化物などの非可塑性原料の成形にも適用できるため、ニューセラミックスの製造にも応用できるなどの利点をもっている。

鑄込み成形用の型材料には古くから石膏が利用されているが、最近はいろいろの樹脂型が開発される傾向にある。しかし、簡単に製造でき、また経験も多いために石膏は依然としてこの方法での型材料の主流のようである。石膏型の製造はほとんどがいわゆる焼石膏(半水石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)に水を加えると二水石膏となり凝結硬化する水和反応によっており、製造条件と得られた石膏の性質に関する研究はきわめて多い。しかし、これらの石膏の成形型特性、主として空孔率と空孔径分布が、スラリーの鑄込み特性にどのように関係するかの検討は比較的少ない。本報は易焼結性アルミナのスラリーを用い、混水率を変えた10種類の石膏型の特性と鑄込み特性の関係を検討したものである。

平成3年5月8日受付

* 現在武漢工業大学(中国武漢市武昌)

** 前京都工芸繊維大学工芸学部

(自宅 〒606 京都市左京区鹿ヶ谷桜谷町40-5)

TEL 075-771-8083

† Wuhan University of Technology, Wuhan, China

†† 40-5 Sakuradanicho, Shishigatani, Sakyo-ku, Kyoto 606

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 型用石膏の製造

化学用焼石膏(半井化学薬品製)に **Table 1** のような割合で水を加え、浸漬して5分間攪拌したペーストを内径40mm、高さ50mmの亚克力樹脂製円筒に流し込み、24時間放置した後、65℃の定温乾燥器中で9日間放置した。その後、亚克力円筒から取り出してデシケータ中に保持した。これを各試料ごとに多数製造して実験ごとに新しいものを使用した。

2.1.2 アルミナスラリーの調整

易焼結性低ソーダアルミナ(真比重3.93, 比表面積5.5m²/g, 平均粒子径0.4μm) 100gを分散剤のポリカルボン酸アンモニウム塩を0.3g/100g Al₂O₃の割合で加えた純水 35g中に分散させた。分散方法は混合液を混合媒体として5mm径のアルミナボールとともに振とう機(300回/分)で30分間振とうした後、アルミナボールと分離する。この条件で個々の粒子によく分散したスラリーとなることは既に確めてある²⁾。

2.2 石膏型の特性の測定

2.2.1 空孔体積, 空孔径分布, 空孔率

主として水銀ポロシメータ(カルロエルバ社S-1500)を用い、1~1500気圧で5~7500nmの範囲の空孔の総体積と空孔径分布を測定した。空孔率はこれらの値から計算でき、また型の見かけ体積と重さからも求められる。

2.2.2 石膏型の水浸透速度係数

型に対する水の水浸透速度係数 D_H は、円筒形の石膏を垂直に保持したままでその下端を水面に接触させ、水が浸透上昇してゆく境界の上昇距離 L_H と時間 t を肉眼で測定して求めた。

$$D_H = \frac{L_H}{t} \quad (1)$$

Table 1 Mixing ratio of gypsum sample

Sample code	Plaster (g)	Water (g)
G - 50	100	50
G - 60	100	60
G - 70	100	70
G - 80	100	80
G - 90	100	90
G - 100	100	100
G - 110	100	110
G - 130	100	130
G - 150	100	150

D_H は各型試料ごとの定数で、水浸透速度係数という³⁾。

2.2.3 石膏型の水透過係数

石膏型の水透過係数 K_H は **Fig. 1** に示した装置で測定した。型の厚さ L_G 、断面積を A としたとき、圧力 P で水が t 時間に Q (cm³) 透過すれば、Darcy式により透過係数が求められる。 η_H は水の粘性係数である。

$$\frac{Q}{t} = K_H \frac{AP}{L_G \eta} \quad (2)$$

2.2.4 スラリーからの吸水速度

スラリーからの石膏型の吸水速度は **Fig. 2** のような装置で測定した。石膏試料をガラス筒Mにゴム管で固定し、コックA, Bを閉じ(a), 調整したスラリーを測定管RとUに標線0まで満たす。コックAを開き(b), スラリーをMに流入させ、石膏試料面に達したときに計時を開始する。M中の空気がDから排出され、スラリー液面がDの標線に達するとコックBを閉じる(c)。60秒経過後、コックA, Bを(d)の位置にする。Mお

Fig. 1 Apparatus for measurements of water permeation

Fig. 2 Apparatus for measurement of water absorbing rate

よびDの体積はあらかじめ測定してあるので、Rの目盛から石膏試料の吸水速度を知ることができる。石膏試料の性質によってさらに測定を継続する場合を考慮して測定管Uを設置してあるが本実験では使用していない。

2.2.5 着肉層厚さの測定

石膏試料を内径40mm、高さ60mmの亚克力樹脂円筒にはめ込んで、その上に30cm³のスラリーを入れる。5分、12分、22分静置した後、排泥してそのまま48時間自然乾燥後、60℃で24時間乾燥して形成された着肉層厚さを直接測定した。この方法では着肉進行過程での層厚さを正確に測定できていないが、前報²⁾に述べたように用いているスラリーが濃厚で着肉層境界を明確に決定できず、また排泥時に境界面がかなり動揺するので一応この方法によった。

3. 結果と考察

3.1 石膏型の特性

Table 1のように混水率を変えて製造した各石膏試料の混水率と嵩密度および空孔率 ϵ_c の関係をFig. 3に示した。経験的にもよく知られているように混水率の増加につれて嵩密度は小さくなり、空孔率は増大する¹⁾。混水率が100以上の石膏のデータは少ないが、この領域では空孔率の増加率が減少することが分かる。また、嵩密度から求めた空孔率が吸水率からのものより大きいのは、閉孔または常圧に近い条件で水が侵入できない微細孔の存在によるものと思われる。水銀圧入量からの空孔体積は吸水率からの値よりかなり大きい、混水率との関係はほぼ同様である。

Fig. 3 Change of bulk density and porosity with water added
▲ : from bulk density
△ : from absorbed water volume

水銀ポロシメータによる各石膏試料の空孔径分布は、Fig. 4のとおりである。混水率の増すほど空孔径が大きくなるのが分かるが、空孔径分布の形も変化していることが分かる。すなわち、試料G-50は空孔径25nm付近および2μm付近に極大値をもつ分布であるが混水率が増すほど微小空孔量が減少し、大空孔が増大してゆく。G-100ではほぼ3μmに、G-150は4.5μmに最大値をもち、0.5μm以下は7%にすぎない。混水率が大きい領域では個々の石膏粒子あたりの自由体積が大きいので、針状結晶が発達して大きな空隙を形成するためと思われる。

このためFig. 4のようにG-50では0.02μm および1.5μm付近に極大値をもつ2項分布であるが、混水率の増加とともに微小空孔は減少し、大きい空孔はますます大きくなって単分散に近づく。

Fig. 4の結果を混水率を変えた各石膏試料に対する平均空孔径と、それぞれの1.0μm以下の空孔の体積の割合について整理するとFig. 5のようになる。

また、各石膏試料について測定した水浸透高さ L_H ²

Fig. 4 Pore size distribution of gypsum samples

Fig. 5 Variation in mean pore size and volume fraction of micropore under 1μm

Fig. 6 Change of D_H for gypsum samples

の時間的变化は Fig. 6 (a) のように直線となり、その勾配から得た浸透係数 D_H の混水率との関係は Fig. 6 (b) のとおりである。空孔体積が大きいほど水が浸透しやすい。

透過圧力 P と透過速度 Q/t の測定から求めた各試料の透過係数 K_H もまた浸透係数 D_H と同様に、平均空孔径が大きくなるにつれて急増することが Fig. 7 から分かる。

Figs. 3, 5, 7 の値を Darcy 式に代入すると、各石膏試料の平均空孔径と吸水圧力の関係が Fig. 8 のように求められた。すなわち、混水率が少なくて空孔率の小さい領域 (G-50, 60, 70) では、吸水圧力は空孔径の増大とともに急増するが、空孔径 $2.0 \sim 2.8 \mu\text{m}$ (G-70 ~ 100) の範囲ではあまり変わらず、それ以上になると急に低下する。

Fig. 7 Change of K_H for gypsum samples

Fig. 8 Change of suction pressure with water added

これは混水率の少ない領域では、全空孔体積中で細空孔の占める割合はほぼ一定で、主に吸水圧力を支配する細孔数が全空孔体積に比例して増加することを示している。これに続く中間領域では全空孔体積の増加がゆるやかになり、しかもその中で大きな径の空孔の割合が増してくるために、G-80, 90 を最大としてはほぼ一定の吸水圧力を示す。混水率がさらに大きくなると自由体積が大きくなり、イオンが拡散しやすく、また結晶が大きく成長できるので粗大な空孔が増し、空孔体積が大きくなってからもその中で微小空孔の数は減り吸水圧力が急に減少すると考えられる。

焼石膏 (半水石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) は比重約 2.7、比容 0.37 であるから、最も混水量の少ない試料 G-50 では固体の体積分率が 42% の濃厚スラリーである。これが水和して二水石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (比重 2.3、比容 0.44) になるからイオンの拡散や結晶粒子の成長できる自由空間は極めて少く、そのために比較的緻密で大きな空孔を含まない多孔体となる。Fig. 4 に見られるように混水量が増すにつれて空孔体積は大きくなるが、空孔径分布の形は似ており平均的に大きい方に移ることがわかる。G-80, 90 では $0.1 \mu\text{m}$ 以下の空孔径の空孔が占める割合が一層少くなる。G-100 以上になると混水時の固体体積分率は 27% 以下となり、二水石膏粒子の結晶が十分に安定して成長できる空間をもつことになる。Fig. 4 の空孔径分布からも、この領域では大きな空孔が比較的揃って生成していることが分かる。このように石膏型材の多孔構造は、水和生成する二水塩結晶の生成の仕方によって決まるから、粒子間相互作用の大きい濃厚スラリーでの反応過程の検討をおこなう必要がある。

3.2 スラリーの鑄込み速度

Fig. 2 の装置で測定したスラリー鑄込みにおける時間と吸水量の関係を、Fig. 9 (a) のように整理した。各試料とも直線となり、その勾配からスラリーの吸水速度定数 k_s が得られる。各石膏試料の混水率と k_s の関係は Fig. 9 (b) のようになり、Fig. 8 に示した水だけ

Fig. 9 Coefficient of water absorbing rate as alumina slurry for gypsum samples

の場合と同様に G-80 が最大となった。水だけの場合と多少異なるのは石膏面に形成される着肉層の透水性の影響と、混水率の大きい石膏試料では大きな空孔中にアルミナ粒子が吸込まれて空孔を部分的に閉塞するためではないかと考えられる。

4. 結 言

混水率を 50～150 部の間で変えて石膏試料を作製し、それぞれの空孔率、空孔径分布を測定し、また水の浸透速度、透過係数、吸水圧力との関係を検討した。

その結果、空孔体積、平均空孔径ともに混水率とともに増加するが、空孔径分布の形は二項分布から単分散へと変化し、このために石膏型の混水率と型の吸水圧力の関係に極大値が存在することが分かった。これらの石膏試料でアルミナスラリーの鑄込み試験を行った結果、その性能に顕著な差が認められた。このような石膏型材の空孔構造の相違は、濃厚スラリー中での水和反応における二水石膏結晶の成長のしかたによるものと推定される。

この研究は京都工芸繊維大学工学部無機材料工学科(現物質工学科)で行われた。協力していただいた研究室の方々に感謝する。

Nomenclature

A : crosssectional area of sample bed	(cm^2)	P : pressure drop through the gypsum mold	(Pa)
D_H : permeation rate coefficient of water	(cm^2)	P_s : suction pressure of gypsum mold	(Pa)
K_H : permeability coefficient of water	(cm^2)	Q : water volume passed through the gypsum mold	(cm^3)
R_s : coefficient of water absorbing rate as slurry sample	(cm^6/s)	Q_s : water volume absorbed the gypsum mold	(cm^3)
L_G : thickness of mold block	(cm)	ϵ_G : porosity of gypsum samples	(—)
L_H : permeated distance of water in gypsum mold	(cm)	η_H : viscosity of water	(Pa · s)

References

- 1) Sekko Gakkai : "Sekko, Sekkai, Semento Data book", p. 25 (1980)
- 2) Arakawa, M., H. Kobayashi, H. Matsuyama and S. Nishikawa : *Zairyo*, **36**, 1172 (1987)
- 3) Lehann, L. : *Ber. Deutch. Keram. Ges.*, **35**, 273 (1958)
- 4) Leenaas, A. F. M. and A. J. Burggraaf : *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 27 (1985)