

低温焼成素地の応用化

片岡泰弘^{*1}、星 幸二^{*1}、生浦京子^{*2}

Applied Study on Low-Temperature Firing Bodies

Yasuhiro KATAOKA^{*1}, Koji HOSHI^{*1} and Kyouko IKUURA^{*2}

Tokoname Ceramic Research Center,AITEC^{*1*2}

低温焼成素地の実用化を目的として、地元組合の素地にマンガン酸化物を添加して、その焼結促進効果を検証した。その結果、大畑粘土 50%・小原長石 50%配合素地の最高焼成温度は、マンガン酸化物 2%の添加により 50℃低温化した。消費電力量にして 12%の削減効果があった。木節粘土系では、マンガン酸化物 1%の添加により 100℃低温化した。消費電力量にして 19%の削減効果があった。瓦素地では、マンガン酸化物 2%の添加により 55℃低温化した。消費電力量にして 12%の削減効果があった。

1. はじめに

地球環境への配慮や省エネルギー・コスト削減の観点から、低温で焼成可能な素地の開発が求められている。

我々は前報¹⁾で、ニュージーランドカオリン 30%・ミネックス 60%・酸化亜鉛 10%配合素地を 1050℃で焼成した結果、一般磁器相当の特性を得た。これは、ニュージーランドカオリン中のアルミナと酸化亜鉛の反応により、正スピネル構造²⁾であるガーナイト (ZnAl₂O₄) が形成され、焼結を促進したためであった。しかし、反応プロセスを明確にするため、ニュージーランドカオリンや酸化亜鉛微粒子 (0.27 μm) などの純度の高い原料を使用しており、実用化にはコスト面で問題があった。

そこで今回は、低温焼成素地を実用化するため、地元組合の原料を用いた。また、添加剤には酸化亜鉛と同じく正スピネル構造を作るとされるマンガン酸化物を用い³⁾、その焼結促進効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 素地原料の種類

大畑粘土 50%・小原長石 50%配合素地、木節粘土系、瓦土など地元組合の素地を用いた。これらの素地にマンガン精製時の副産物であるマンガン酸化物 (化学式 Mn₃O₄、商品名 MOX) を外割で 0~6%加え、添加量が焼結に及ぼす影響を調べた。

表 1 MOX の種類

MOX-P	発生ヒュームダスト
MOX-P ₀	MOX-Pを約45 μmで風力分級した篩上
MOX-P _u	MOX-Pを約45 μmで風力分級した篩下

MOX の種類を表 1、化学成分を表 2、電子顕微鏡像を図 1 に示す。実験には表 1 の MOX-P_u を用いた。化学成分は蛍光 X 線分析装置で測定し、マンガン酸化物量は MnO に換算して求めた。

表 2 MOX の化学成分

	wt%							
	MnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	P ₂ O ₅
MOX-P _u	95.49	2.99	0.55	0.58	0.11	0.09	0.04	0.05

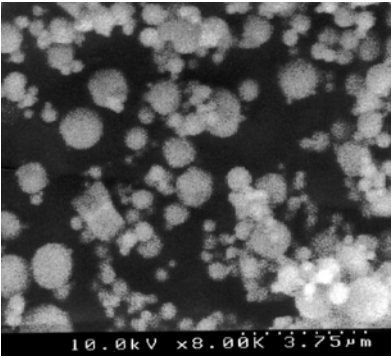


図 1 MOX の電子顕微鏡

2.2 試験体作製

2.2.1 大畑粘土 50%・小原長石 50%系

大畑粘土 50%・小原長石 50%・MOX 0~6%の範囲で風乾状態の各原料を配合した。所定量秤量した配合物に水と珪酸ソーダを加え、遊星回転ポットミル (回転速度 200rpm・粉砕時間 30min・粉砕量 100g) にて湿式粉砕し泥漿を作製した。試験体は石膏型を使った鋳込成形で作製した。焼成は電気炉による大気雰囲気焼成で行った。最高焼成温度 (以下、最高温度とする) は 1030~1120℃

^{*1} 常滑窯業技術センター 応用技術室 ^{*2} 常滑窯業技術センター 応用技術室 (現常滑窯業技術センター 開発技術室)

(R 熱電対指示)を選び、同温度で1時間保持した。

2.2.2 木節粘土系

木節粘土系の泥漿に MOX を 0～6%添加し、攪拌機(回転速度 200rpm・攪拌時間 30min・攪拌量 100g)で分散した。試験体は鑄込成形後、電気炉による大気雰囲気中で焼成した。最高温度は 1050～1250 (R 熱電対指示)を選び、同温度で1時間保持した。

2.2.3 瓦土系

瓦素地に MOX を 0～5%添加し、真空押出機を3回通過させて混練した。試験体は押出成形後、電気炉による大気雰囲気中で焼成した。最高温度は 1050～1130 (R 熱電対指示)を選び、同温度で1時間保持した。

2.3 試験体の評価

試験体の評価は、吸水率、曲げ強度、かさ比重で行った。吸水率は煮沸吸水法(3時間以上煮沸)、曲げ強度はスパン 90mm の3点曲げ法、かさ比重はアルキメデス法により求めた。また、省エネルギー効果の確認は、電気炉(10kW)の消費電力量を積算電力計で実測した。

3. 実験結果

3.1 大畑粘土 50%・小原長石 50%系

3.1.1 吸水率

MOX 添加量に対する吸水率の関係を図2に示す。最高温度 1030 では MOX 添加量 0～6%の範囲で吸水率は 14.5%から 1.0%まで、1050 では MOX 添加量 0～3%の範囲で 12.2%から 0.3%まで、1070 では MOX 添加量 0～2%の範囲で 7.2%から 0.0%まで連続的に減少した。

本素地の吸水率は、1120 において 0.0%になった。MOX 2%の添加により、50 低い 1070 でも吸水率 0.0%になった。この 50 の低温化は、消費電力量にして 12%の削減効果があった。

3.1.2 曲げ強度

MOX 添加量に対する曲げ強度の関係を図3に示す。MOX 添加量 0～6%の範囲で曲げ強度は、最高温度 1030 で 10MPa から 49MPa まで、1050 で 25MPa から 84MPa まで増加した。1070 では MOX 添加量 0～3%の範囲で 57MPa から 85MPa まで増加するものの、MOX 添加量 3～6%の範囲では 85MPa から 40MPa へと減少した。

3.1.3 かさ比重

MOX 添加量に対するかさ比重の関係を図4に示す。MOX 添加量 0～6%の範囲でかさ比重は、最高温度 1030 で 1.87 から 2.43 まで、1050 で 1.93 から 2.48 まで上昇した。1070 では MOX 添加量 0～2%の範囲で 1.93 から 2.39 まで増加するものの、MOX 添加量 2～6%の範囲では 2.39 から 2.01 へと減少した。

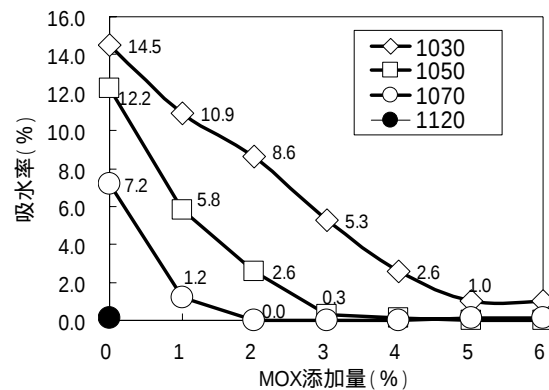


図2 MOX 添加量に対する吸水率の関係
(大畑粘土 50%・小原長石 50%系)

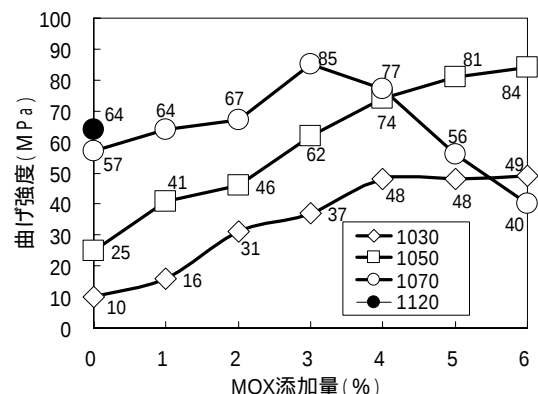


図3 MOX 添加量に対する曲げ強度の関係
(大畑粘土 50%・小原長石 50%系)

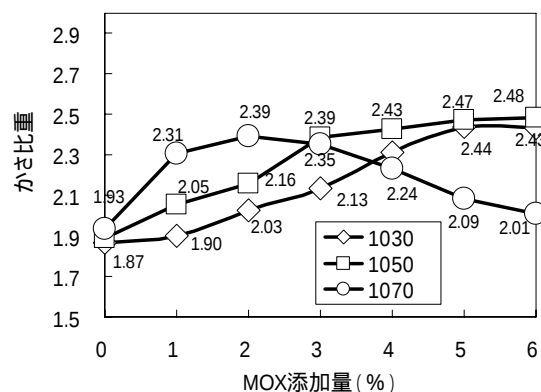


図4 MOX 添加量に対するかさ比重の関係
(大畑粘土 50%・小原長石 50%系)

3.2 木節粘土系

3.2.1 吸水率

MOX 添加量に対する吸水率の関係を図5に示す。

MOX 添加量 0～6%の範囲で吸水率は、最高温度 1050 で 16.6%から 10.2%まで、1100 で 14.5%から 4.0%まで、1150 で 12.0%から 3.1%まで減少した。1250 では MOX 添加量 0～4%の範囲で 9.7%から 4.4%まで連続的に減少した。本素地の吸水率は、1250 において 9.7%であった。MOX 1%の添加により、100 低い 1150 でもそれより少ない吸水率 8.6%になった。こ

の 100 の低温化は、消費電力量にして 19%の削減効果があった。

3.2.2 曲げ強度

MOX 添加量に対する曲げ強度の関係を図 6 に示す。MOX 添加量 0～6%の範囲で曲げ強度は、最高温度 1050 で 8MPa から 18MPa まで、1100 で 12MPa から 23MPa まで、1150 で 15MPa から 26MPa まで増加した。1250 では MOX 添加量 0～4%の範囲で 17MPa から 21MPa まで増加した。

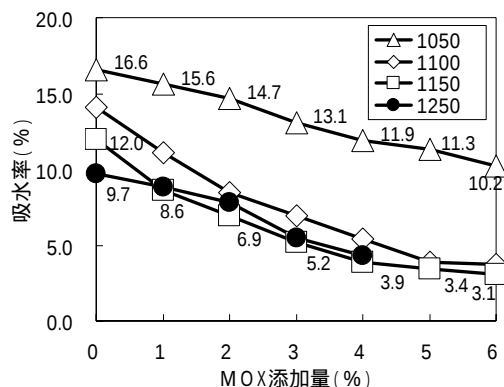


図 5 MOX 添加量に対する吸水率の関係
(木節粘土系)

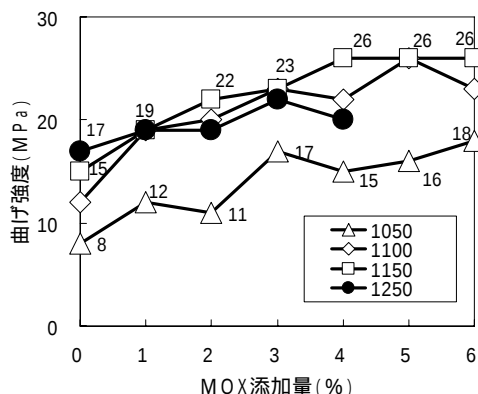


図 6 MOX 添加量に対する曲げ強度の関係
(木節粘土系)

3.3 瓦土系

3.3.1 吸水率

MOX 添加量に対する吸水率の関係を図 7 に示す。MOX 添加量 0～5%の範囲で吸水率は、最高温度 1050 で 11.7%から 5.8%まで、1075 で 10.0%から 3.3%まで、1100 で 8.4%から 2.2%まで、1130 で 6.6%から 0.7%まで連続的に減少した。本素地の吸水率は、1130 において 6.6%であった。MOX 2%の添加により 55 低い 1075 でも吸水率 6.2%になった。この 55 の低温化は、消費電力量にして 12%の削減効果があった。

3.3.2 曲げ強度

MOX 添加量に対する曲げ強度の関係を図 8 に示す。MOX 添加量 0～5%の範囲で曲げ強度は、最高温度

1050 で 14MPa から 19MPa まで、1075 で 16MPa から 18MPa まで、1100 で 17MPa から 20MPa まで、1130 で 17MPa から 24MPa まで連続的に増加した。

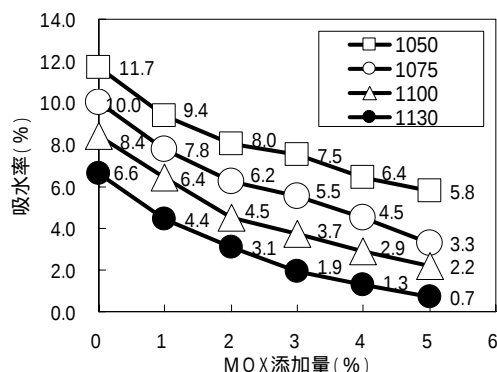


図 7 MOX 添加量に対する吸水率の関係
(瓦土系)

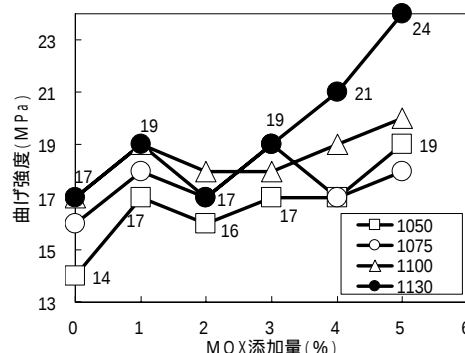


図 8 MOX 添加量に対する曲げ強度の関係
(瓦土系)

4. 考察

大畑粘土 50%・小原長石 50%・MOX 0～5%配合素地を最高温度 1050 で焼成した試験体の X 線回折パターンを図 9 に示す。MOX 添加量の増加とともに、正スピネル構造のガラックサイト ($MnAl_2O_4$) またはスベサルティン ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$) が析出している²⁾。このことから、MOX の添加は結晶化による焼結を促進し、吸水率低下(図 2)、曲げ強度向上(図 3)、かさ比重増加(図 4)につながったと考えられる。

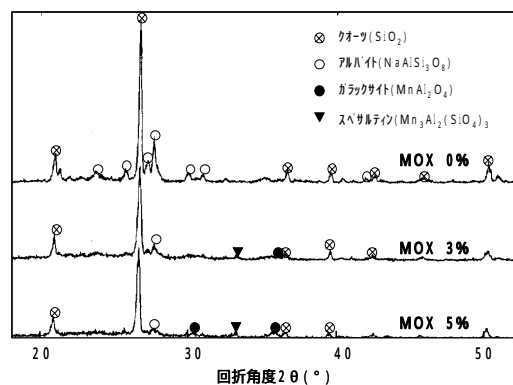


図 9 X 線回折パターン

(大畑粘土 50%・小原長石 50%系、1050)

しかし、図3、図4の1070の結果では、MOX添加量が3%を超えると曲げ強度、かさ比重は低下した。そこで、大畑粘土50%・小原長石50%・MOX5%配合素地の曲げ試験の破断面について、1050と1070を比較して図10に示す。高強度、高かさ比重を示した1050では、10 μ m前後の気孔が存在するものの気孔率は小さい。他方、低強度、低かさ比重を示した1070では数十～数百 μ mの気孔が存在し、気孔率は大きい。このことから、強度・かさ比重の低下の原因は発泡⁴⁾であると考えられる。

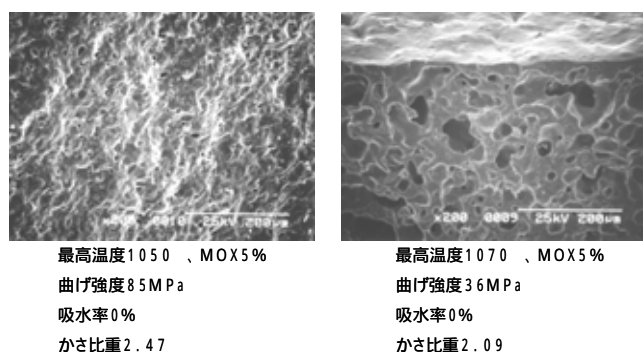
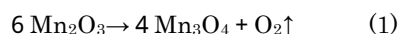


図10 破断面比較結果

(大畑粘土50%・小原長石50%系)

発泡の原因を調べるため、MOXの示差熱分析を行ったところ、1070付近から吸熱反応を認めた(図11)。その反応前後の組成を同定した結果、加熱により原料のMOX(Mn_3O_4)は酸化(Mn_2O_3)し、さらに高温の1070を超えると(1)式の反応が起きた。この際に解離した酸素が発泡の原因と考えられる。



発泡の原因が、MOXにあることが分かった。しかし、同様にMOXを添加した木節粘土系、瓦土系では、曲げ強度の低下は起きなかった(図6、図8)。その理由を説明するため、図12に焼成時の酸素挙動モデルを示す。すなわち、図2から大畑粘土50%・小原長石50%・MOX3%以上の配合素地では1070付近で焼き締まり、MOXから生じた酸素が素地内に残留した。他方、図5、図7から木節粘土系、瓦土系では1070付近で焼き締まらず、MOXから生じた酸素が放出した。その結果、曲げ強度・かさ比重の低下に至らなかったと考えられる。

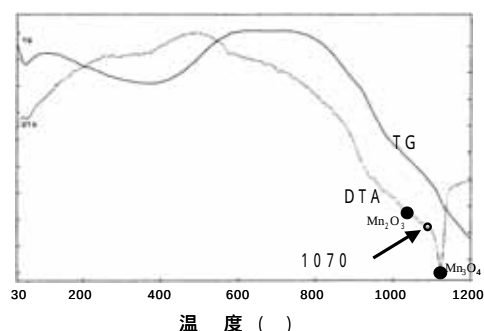


図11 MOX示差熱分析結果

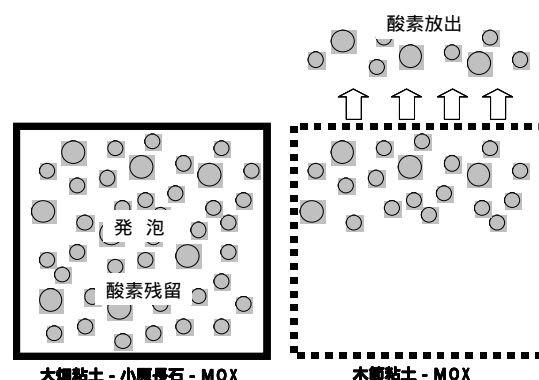


図12 焼成時の酸素挙動モデル

5. 結び

低温焼成素地の実用化のため、地元組合の素地にマンガン精製時の副産物であるマンガン酸化物(MOX)を添加して、その焼結促進効果を検証した。その結果、大畑粘土50%・小原長石50%配合素地の最高焼成温度は、MOX2%の添加により50低温化した。消費電力量にして12%の削減であった。木節粘土系では、MOX1%の添加により100低温化した。消費電力量にして19%の削減であった。瓦素地では、MOX2%の添加により55低温化した。消費電力量にして12%の削減であった。

文献

- 1) 片岡ほか：愛知県産業技術研究所研究報告，5，108 (2006)
- 2) 青木義和ほか：地学辞典，P554 (1959)，平凡社
- 3) 青木義和ほか：地学辞典，P217 (1959)，平凡社
- 4) 吉木文平：鉱物工学，P448 (1959)，技報堂