

鑄込成形用低温焼成素地の開発

片岡泰弘^{*1}、松下福三^{*2}、生浦京子^{*1}

Development of Low-Temperature Firing Bodies for Slip Casting

Yasuhiro KATAOKA^{*1}, Fukuzo MATSUSHITA^{*2} and Kyouko IKUURA^{*1}

To koname Ceramic Research Center, AITE C^{*1*2}

鑄込成形可能な低温焼成素地の開発を目的に、低温焼成に寄与する添加剤の種類・配合量・粒径の最適化を図った。その結果、ニュージーランドカオリン 30%・ミネックス 60%・酸化亜鉛（粒径 0.27 μm）10% 配合素地および ニュージーランドカオリン 30%・ミネックス 68%・リチウム金属酸化物 2% 配合素地は、最高焼成温度 1050 にて吸水率 0.0%、曲げ強度 77MPa であった。さらに、添加剤を併用した ニュージーランドカオリン 30%・ミネックス 58%・酸化亜鉛（粒径 0.27 μm）10%・リチウム金属酸化物 2% 配合素地は、最高焼成温度 1000 にて吸水率 0.0%、曲げ強度 88MPa であった。すなわち、最高焼成温度 1000～1050 で一般磁器相当の特性を得た。

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。

低温焼成素地に関しては、小林（愛工大）らの炭酸カルシウム微粒子を添加した素地の報告がある¹⁾²⁾。しかし、その配合素地はプレス成形用であるため、作製できる形状に制限があった。そこで、低温焼成素地の応用範囲拡大のため、鑄込成形に適用可能な素地の開発を目的とした。

本研究では、低温化に寄与する添加剤を選定し、その配合量・粒径の最適化を図った。素地物性の目標値はセラ質と同等とし、特に吸水率は 5.0% 以下を必須目標とした。得られた素地を最高焼成温度（以下、最高温度とする）1000～1050 で大気雰囲気焼成し、その特性評価を行った。

さらに、低温焼成素地を活用するため、耐熱性光触媒皮膜との同時焼成を試みた。

2. 実験方法

2.1 素地原料の種類

ニュージーランドカオリン（以下、NZ カオリン）30% 固定—ミネックス（UNIMIN CANADA LTD. 製 MINEX 7）系³⁾のミネックスを各種原料で置換し、各原料が焼結に及ぼす影響を調べた。ミネックスは長石より低い温度で熔ける原料であり、X線回折による構造分析を行った結果、アルバイト（ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ）およびネフェリン $[(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4]$ のピークを認めた。

置換原料（以下、添加剤）には下記の 10 種類を用いた。なお、粒度はレーザー回折式粒度分布測定装置（HORIBA 製 LA-500）にて測定した。

酸化亜鉛：平均粒径 0.27 μm

炭酸カルシウム：平均粒径 1.0 μm

酸化亜鉛—炭酸カルシウム（ZnO - CaO 等モル）

リチウム金属酸化物⁴⁾、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、

マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、りん酸鉄リチウム

（ LiFePO_4 ）、メタ珪酸リチウム（ Li_2SiO_3 ）

炭酸リチウム

フリット 4516（日本珪瑯釉薬製）

焼タルク

炭酸マグネシウム

炭酸バリウム

炭酸ストロンチウム

2.2 試験体作製

NZ カオリン 30% 固定・ミネックス 70～40%・添加剤 0～30% の配合素地からなる泥漿を、遊星回転ポットミル（回転速度 200r.p.m・粉碎時間 30min・粉碎量 100g）にて作製し、これを石膏型を用いて鑄込成形した。

焼成は電気炉による大気雰囲気焼成で行った。NZ カオリン 30%・ミネックス 70% 配合素地は、焼成温度 1100 で磁器化するため、最高温度は 1000～1050（R 熱電対指示）を選び、同温度で 1hr 保持した。

2.3 素地の評価

2.3.1 吸水率

添加剤の種類・配合量・粒径の最適化は、吸水率の比

^{*}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（現三河窯業試験場）

較により行った。吸水率は、煮沸吸水法（3時間以上煮沸）により求めた。

2.3.2 諸特性

最適化した素地について、曲げ強度、かさ比重、全収縮率、熱膨張係数、熱伝導率を測定した。かさ比重はアルキメデス法で測定した。全収縮率は鑄込直後の長さを基準に求めた。熱膨張係数は横型熱膨張計（リガク製：TDA/M）により 20～500 間の熱膨張係数を測定した。熱伝導率測定は熱線法（京都電子工業製：QTM-D3）により常温にて実施した。曲げ強さはスパン 90mm の 3 点曲げ法により求めた。

3. 実験結果

3.1 添加剤の最適化

3.1.1 添加剤の選定

各添加剤の配合量と吸水率の関係を調べた結果（図 1）、酸化亜鉛 10%、リチウム金属酸化物 2%及び炭酸リチウム 10%が吸水率 0.0%となり効果的であった。ただし、水に微溶な炭酸リチウムは、泥漿粘性の調整に困難が伴い、石膏型の表面には脱型後に変色（型焼け）が認められたことから、鑄込成形用には適していないとして割愛した。

また、小林らが研究したNZカオリン—炭酸カルシウム系は、鑄込成形用にミネックスを添加した場合には、最高温度 1050 においても吸水率は 20%以上を示した。

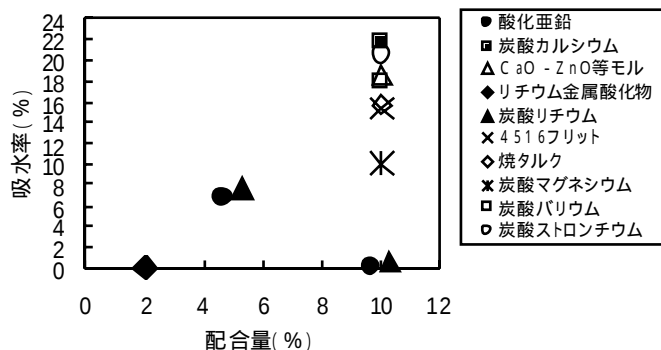


図 1 添加剤の種類と吸水率の関係（最高温度 1050）

3.1.2 酸化亜鉛の粒径・配合量の最適化

酸化亜鉛の粒径を 0.01～10μm、配合量を 5～30%と変化させて吸水率に及ぼす影響を調べた結果（図 2）粒径 0.27μm の焼結性が最も良好であった。この粒径の酸化亜鉛を用いた場合、配合量 10%で吸水率は最低 0.0%となり、配合量が 10%を超えると吸水率は配合量とともに最も低レベルで増加した。したがって、NZカオリン 30%・ミネックス 60%・酸化亜鉛（粒径 0.27μm）10%を最適配合とした。

3.1.3 リチウム金属酸化物の配合量の最適化

リチウム金属酸化物の配合量を 0～3%と変化させて吸水率に及ぼす影響を調べた結果（図 3）、配合量の増加とともに吸水率は直線的に低下し、配合量 1%で吸水率は目標値の 5.0%以下となった。2%の添加により、吸水率は 0.0%になった。また、遷移金属を含むリチウム金属酸化物を添加した場合には着色した。

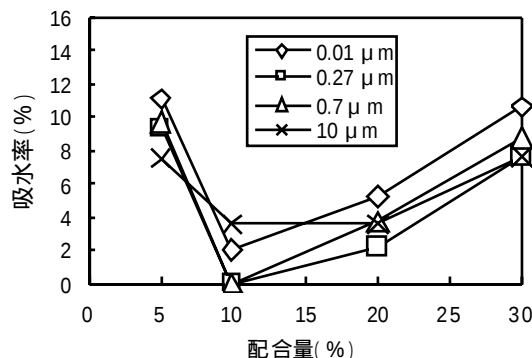


図 2 酸化亜鉛の配合量・粒径と吸水率の関係（最高温度 1050）

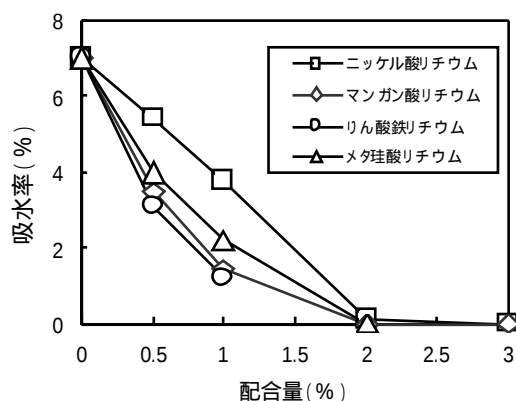


図 3 リチウム金属酸化物の配合量と吸水率の関係（最高温度 1050）

3.1.4 酸化亜鉛とリチウム金属酸化物の併用効果

酸化亜鉛とマンガン酸リチウムを併用し、吸水率と曲げ強度に及ぼす効果を調べた。（図 4、図 5）

最高温度 1000 における酸化亜鉛 10%・マンガン酸リチウム 1%を併用した試験体（吸水率 2.3%）は、酸化亜鉛 10%（吸水率 7.1%）及びマンガン酸リチウム 1%（吸水率 10.2%）の各単独添加の試験体と比較して、併用効果により吸水率は 3 分の 1 以下になった。

また、最高温度 1050 における同配合の試験体（吸水率 0.0%・曲げ強度 103MPa）は、酸化亜鉛 10%（吸水率 0.0%・曲げ強度 77MPa）及びマンガン酸リチウム 1%（吸水率 1.1%・曲げ強度 77MPa）の各単独添加の試験体と比較して、併用効果により吸水率はほぼ同じでも、曲げ強度は約 4 割向上した。また、酸化亜鉛 10%単独添加の試験体は、最高温度 1050、1000 の結果を比較したとこ

る、吸水率は0.0%、7.1%と大きく異なるが、曲げ強度には差がなかった。

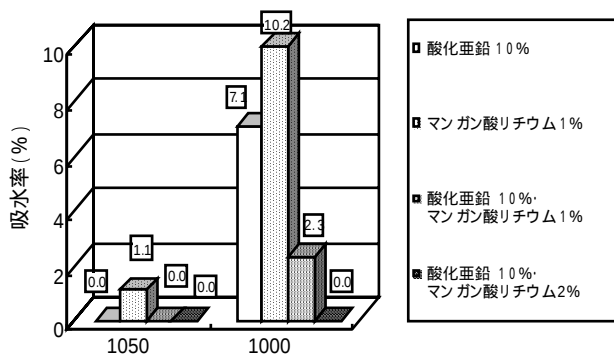


図4 添加剤併用効果（吸水率）

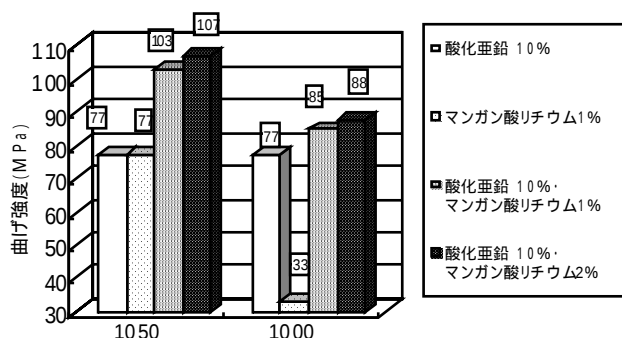


図5 添加剤の併用効果（曲げ強度）

4. 考察

図6に、NZカオリン 30%・ミネックス 65~40%・酸化亜鉛(0.27 μ m)5~30%配合素地を最高温度1050で焼成した試験体のX線回折パターンを示す。いずれの素地も、酸化亜鉛の添加量に関係なく、ミネックス主成分のアルバイト($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)が未反応のまま残留していることから、酸化亜鉛はカオリンと反応し、ガーナイト(ZnAl_2O_4)またはウイレマイト(Zn_2SiO_4)が生成したと考えられる。

低吸水率を示した酸化亜鉛 10%ではガーナイトが生成し、高吸水率を示した酸化亜鉛 5%ではガーナイトの生成が不十分であった。同じく高吸水率を示した酸化亜鉛 20%以上では、ガーナイト生成後に残った酸化亜鉛がシリカと反応してウイレマイトになった。この結果から、酸化亜鉛 10%では、カオリン中のアルミナと酸化亜鉛がほぼ過不足なく反応しガーナイトになったと考えられる。ちなみに、計算上もNZカオリン 30%に対し、ガーナイト析出に要する酸化亜鉛はほぼ 10%であった。

図7に、NZカオリン 30%・ミネックス 65~40%・酸化亜鉛 5~30% 配合素地を最高温度1050で焼成した試験体の破断面の電子顕微鏡観察結果を示す。酸化亜鉛

5%では、ガーナイトの析出が少なく隙間が多い。酸化亜鉛 10%では、その隙間を埋めるように結晶(ガーナイト)が析出している。酸化亜鉛 20%以上では、柱状晶のウイレマイトが生成し凹凸が生じている。この結果から、ガーナイトの析出は焼結性に良好であるが、ウイレマイトの析出は焼結性を悪化させることが分かった。

また、酸化亜鉛微粒子を添加して、焼結性が向上し吸水率が低下したのは(図2)微粒化の効果によりガーナイトの析出が促進したためと考えられる。なお、最も細かい0.01 μ mでは、どぼつきにより鑄込性が悪化した結果、泥漿の緻密さが低下し高吸水率につながったと予想される。

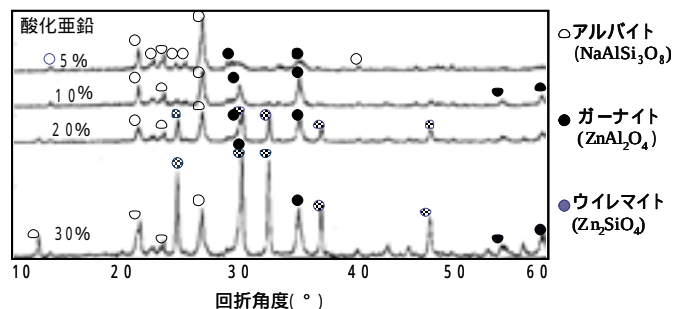


図6 X線回折パターン

(添加剤：酸化亜鉛 5~30%、最高温度 1050)

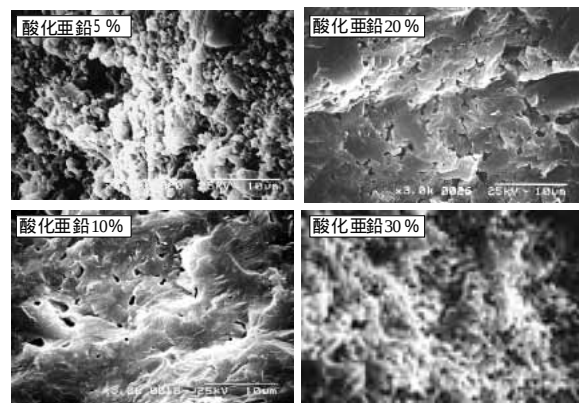


図7 破断面観察結果

(添加剤：酸化亜鉛 5~30%、最高温度 1050)

表1に酸化亜鉛 10%添加した素地の諸特性を示す。最高温度 1050 で焼成した試験体は、吸水率 0.0%、かさ比重 2.70g/cm³、全収縮率 15.5%、熱膨張係数 7.35 $\times 10^{-6}$ /K、熱伝導率 1.62W/mK、曲げ強度 77MPaであった。

表 1 素地の諸特性

(添加剤：酸化亜鉛 10%、最高温度 1050)

吸水率 (%)	0.0
かさ比重(g/cm ³)	2.7
全収縮率 (%)	15.5
熱膨張係数 (/K: 20~500)	7.35×10^{-6}
熱伝導率 (W/mK)	1.62
曲げ強度 (MPa)	77

5 . 低温焼成素地の効果と活用例

低温焼成素地の省エネルギー効果を確認するため、焼成温度 1000 ~ 1100 間の消費電力量を積算電力計で実測したところ、1100 に比べ 1050 では 11%、1000 では 19%の消費電力量削減を確認した。

また、低温焼成素地の活用例として、機能性材料との同時焼成を試みた。機能性材料には、耐熱性光触媒を用いた。低温焼成素地を鑄込・脱型後の半乾きの素地表面に耐熱性光触媒粒子をショットコーティングし⁵⁾、最高温度 1000 で素地と同時焼成した。

焼成した素地表面には、光触媒粒子が突き刺さる状態で固着されており(図 8) また、焼成による光触媒性能の劣化もなく、約 2 割の窒素酸化物 (NO) 除去効果(図 9)を確認した。

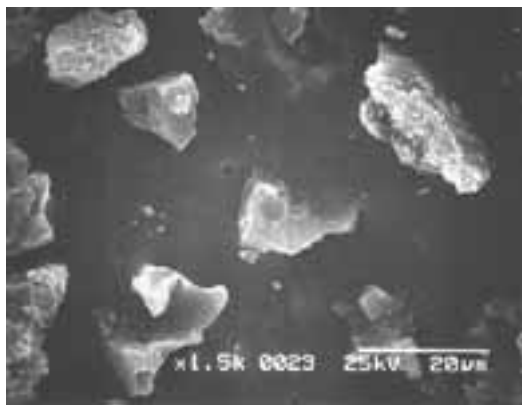


図 8 素地表面の酸化チタン粒子
(最高温度 1000)

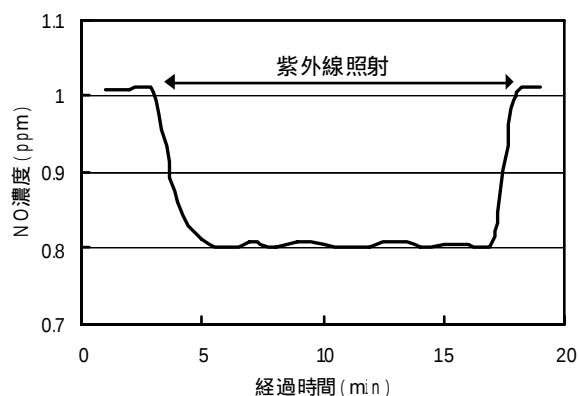


図 9 NO 除去性能試験結果

6 . 結び

鑄込成形用低温焼成素地の開発を目的に、添加剤の種類・配合量・粒径の最適化を図った。その結果、 ニューゼランドカオリン 30%・ミネックス 60%・酸化亜鉛 (粒径 0.27 μ m) 10% 配合素地および ニューゼランドカオリン 30%・ミネックス 68%・リチウム金属酸化物 2% 配合素地は、最高温度 1050 にて吸水率 0.0%、曲げ強度 77MPa であった。

さらに、酸化亜鉛 10%とリチウム金属酸化物 2%の併用添加により、最高温度 1000 にて一般磁器相当の吸水率 0.0%、曲げ強度 88MPa を得た。

低温焼成素地の省エネルギー効果については、添加剤の単独添加では 11%、添加剤を併用した場合は 19%の消費電力量の削減を確認した。

また、低温焼成素地と耐熱性光触媒皮膜との同時焼成を試み、焼成後にも光触媒性能を有することを確認した。

文献

- 1) 小林ほか：J. Ceram. Soc. Japan, **105**, 670-674(1997)
- 2) 小林ほか：J. Ceram. Soc. Japan, **108**, 271-276(2000)
- 3) 吉田国夫：鉱産物の知識と取引, P390(1992), 通商産業調査会
- 4) 素木洋一：釉とその顔料, P57(1968), 技報堂
- 5) 片岡ほか：愛知県産業技術研究所研究報告, **1**, 5(2002)