

研究論文

碍子の焼成変形へ影響を与える要因の考察

棚橋伸仁*1、内田貴光*2、高橋直哉*2

Consideration of Factor Involved Effects on Firing Deformation of Insulator

Nobuhito TANAHASHI*1, Takamitsu UCHIDA*2, Naoya TAKAHASHI*2

Seto Ceramic Research Center*1*2

碍子は焼成時に収縮やたれなどで必ず変形が起こる。その変形量を正確に管理することは碍子製造企業にとって重要である。本研究では、焼成変形に影響を与える要因を探るため、碍子の化学組成、構成鉱物やかさ密度、吸水率の測定及び解析、さらに焼成温度やスラリー濃度を変えた板状試験体の焼成試験を行った。その結果、碍子成形体の焼成時の変形量に大きな影響を与えた要因は、焼成温度やスラリー濃度であった。変形量に違いがあっても、焼成体の化学組成や構成鉱物には変化がなかったため、それらが変形量に顕著な影響を与えている可能性は低いと考えられる。

1. はじめに

セラミックス製造企業において、従来と同じ製造プロセスで同じ焼成変形となることは重要である。しかし、欠陥や不良品が発生して歩留りが低くなった時、複数の原因が重なることが多く、その原因を絞り込めない時がある。扱う原料が天然原料の場合、化学組成のばらつきや含まれる構成鉱物の違い、水分量の変化、焼成炉内の場所による温度のばらつきも変形量に影響を与えている可能性が考えられる。

表1は、瀬戸窯業技術センターで分析を行った鉱山の違いによる天然原料の化学組成のばらつきを示している。このように、天然原料のばらつきが製品の化学組成のばらつきに影響を与えている。

したがって、本研究では焼成時の変形量にどのような要因が大きく影響を与えているのかを考察した。

表1 鉱山の違いによる化学組成の違い(水箴後)

試料名	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)
鉱山A	52.2	29.8
鉱山B	44.7	33.6
鉱山C	57.4	27.2
鉱山D	47.6	33.9

2. 実験方法

2.1 蛍光 X 線による定量分析

碍子製造企業の協力を得て、焼成時の変形量の管理に使用した焼成後の板状試験体(図1)を、平成27年8月か

ら平成28年12月までの期間に50点を入手した。この期間内に、製造に用いた天然原料は2回変更している。この変形した板状試験体は、全長150mm、幅20mm、厚さ7mmの成形体の端から50mmを耐火材で固定し、ガス炉で焼成することで、耐火材で固定されていない部分が焼成することで下方向に曲がり変形する(図2)。この板状試験体の化学組成の変化を確認するために、波長分散型の蛍光X線分析装置を用いて定量分析を行った。

また、変形量は図1に示すとおり、変形した板状試験体の両端を直線で引き、その直線から垂直方向に最も高い位置までの長さとして定義した。

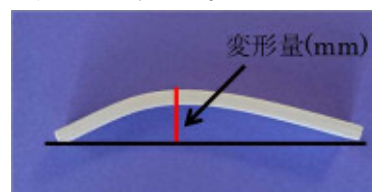


図1 焼成後の板状試験体

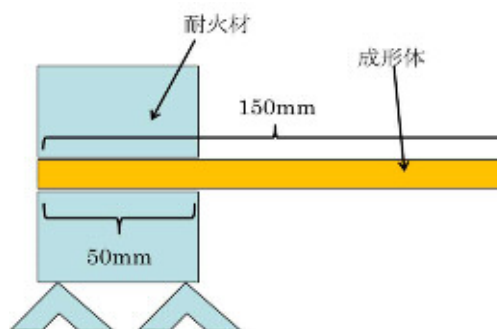


図2 板状試験体の焼成時の設置方法

*1 瀬戸窯業技術センター セラミックス技術室 (現食品工業技術センター 分析加工技術室) *2 瀬戸窯業技術センター セラミックス技術室 (現産業技術センター瀬戸窯業試験場 セラミックス技術室)

2.2 X線回折による分析

焼結後の構成鉱物の違いを確認するために、蛍光X線分析後の板状試験体 50 点について、X線回折を行った。

2.3 吸水率及びかさ密度の測定

板状試験体の焼き締まりを確認するために、吸水率及びかさ密度の測定を行った。

2.4 焼成温度やスラリー濃度の変形量への影響の評価

磚子製造企業から 2.1 の板状試験体と同じ配合のケーキの提供を受け、混水量を変えて鋳込成形し、板状試験体を作製した。これを焼成温度やスラリー濃度を変えて焼成し、焼成温度やスラリー濃度の違いによる変形量への影響を評価した。

2.4.1 焼成温度の違いによる変形量への影響

含水率 18wt% のケーキ 500g に水 52.92g とバインダー 0.49g を加え、ケーキが均一に分散するまで攪拌した。その後、水ガラス 0.97g を加えて均一に分散するよう攪拌し、脱気して 65 メッシュ(0.21mm) のふるいで濾した。軽く攪拌した後再び脱気を行い、スラリーの濃度が 74.5wt% となるように調整した。このスラリーを石膏型に流し込み、4 時間後に脱型して、さらに 2 日間自然乾燥し、板状試験体の成形体を作製した。

この成形体を図 2 のとおりに設置し、電気炉を用いて最高温度が 1260℃、1290℃、1305℃、1320℃、1340℃、1360℃ で焼成した。昇温条件は、1020℃まで 100℃/時で昇温して 1020℃で 1 時間保持、その後各最高温度まで 11 時間かけて昇温し、最高温度で 30 分間保持した後放冷した。この時の変形量と焼成温度との関係性を評価した。

2.4.2 スラリー濃度の違いによる変形量への影響

添加する水の量を変えスラリー濃度が 72.7wt%、74.5wt%、76.4wt% となるようにスラリーを調整し、2.4.1 と同様の工程で成形体を作製した。この成形体を、1290℃、1320℃、1340℃ の最高温度で焼成した。この時のスラリー濃度と変形量との関係性を評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 化学組成と変形量の関係

波長分散型の蛍光X線分析装置を用いた定量分析結果を、表 2 及び図 3 に示す。表 2 には、板状試験体 50 点の定量分析値の平均値及び標準偏差を示した。図 3 には、板状試験体 50 点の 8 化学成分(SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、MgO、Na₂O、K₂O)の定量値と変形量をグラフで示した。図 3 のグラフから定量値の変動が少ないことが読み取れ、表 2 の標準偏差の値が小さいことから、各組成において定量値のばらつきが小さいことが読み取れる。

化学成分と変形量との相関係数を表 3 に示す。変形量と各化学成分との相関係数は最大絶対値で 0.283 であっ

表 2 板状試験体の化学組成

	定量値(wt%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
平均値	70.00	23.45	0.74	0.33	0.31	0.11	1.19	3.85
標準偏差	0.58	0.59	0.01	0.01	0.02	0.01	0.06	0.08

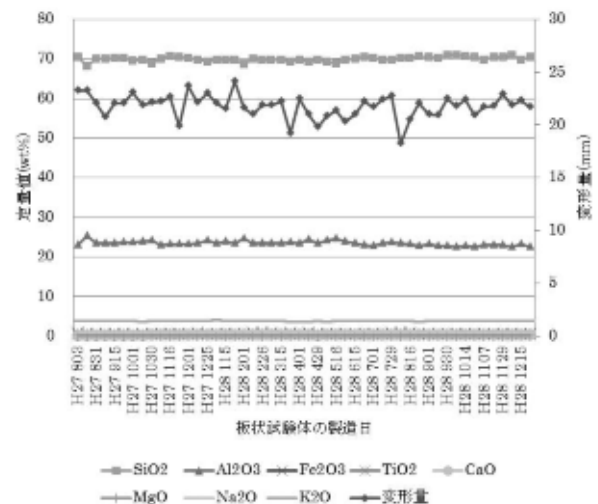


図 3 板状試験体の化学組成の変動

表 3 化学成分と変形量の相関

	変形量 (mm)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	CaO (wt%)	MgO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)
変形量(mm)	1								
SiO ₂ (wt%)	-0.044	1							
Al ₂ O ₃ (wt%)	-0.007	-0.912	1						
Fe ₂ O ₃ (wt%)	-0.283	-0.071	0.031	1					
TiO ₂ (wt%)	-0.029	0.376	-0.418	0.074	1				
CaO(wt%)	-0.087	0.021	-0.140	0.377	0.100	1			
MgO(wt%)	0.152	-0.203	0.330	0.014	-0.322	-0.065	1		
Na ₂ O(wt%)	-0.083	0.020	-0.106	0.300	0.065	0.856	-0.105	1	
K ₂ O(wt%)	0.257	0.089	-0.136	-0.029	0.203	0.030	0.098	-0.003	1

た。したがって変形量と各化学成分との相関はないと考えられる。また、 Na_2O と CaO との相関係数は、0.856 であり高い正の相関があった。

3.2 構成鉱物と変形量の関係

50 点の板状試験体について X 線回折分析を行った。その結果の一例を図 4 に示す。全ての板状試験体において α -石英とムライトの鉱物のピークが確認され、それ以外の鉱物のピークは確認されなかった。

しかし、板状試験体により α -石英とムライトのピーク高さが異なっていた。 α -石英(hkl:101)の回折ピークの高さと変形量の散布図を図 5 に示す。図 5 からは α -石英と変形量の間に関係性は読み取れず、また変形量と各鉱物のピーク高さの相関を表 3 と同様に調べたが、相関はないと考えられる(表 4)。

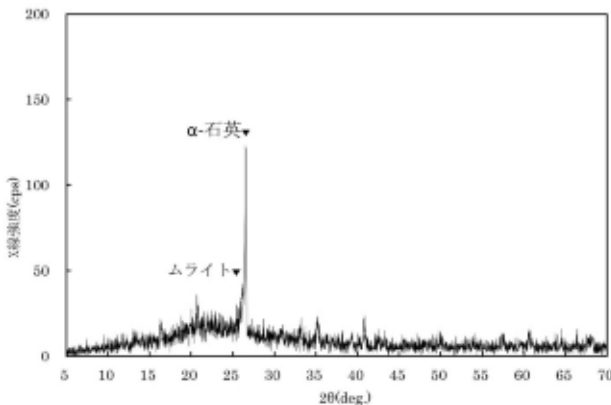


図 4 X 線回折パターン(CuKα)

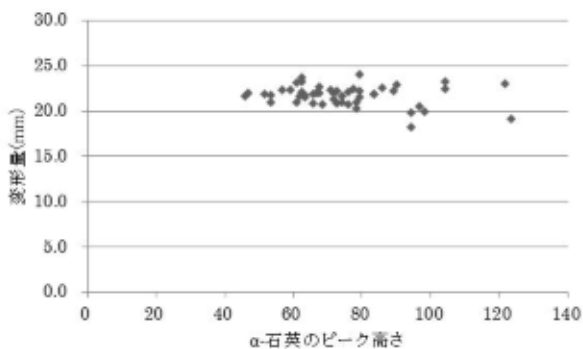


図 5 α -石英(hkl:101)のピーク高さと変形量の散布図

表 4 構成鉱物のピーク高さと変形量の相関

	変形量 (mm)	α -石英 (hkl-101)	ムライト (hkl-101)
変形量(mm)	1		
α -石英(hkl-101)	-0.222	1	
ムライト(hkl-101)	0.068	0.463	1

3.3 吸水率及びかさ密度と変形量の関係

X 線回折分析の測定結果から、構成鉱物のピーク高さ

と変形量には相関はなかったが、板状試験体 50 点においてピーク高さに違いがあったことから、焼き締まりに違いがあるのではないかと推測した。板状試験体のかさ密度と変形量の測定結果を図 6 に示す。図 6 からはかさ密度と変形量の間に関係性は読み取れなかった。また、かさ密度の標準偏差は 0.01 であり、かさ密度にばらつきが無いことを示した。

表 5 に吸水率を示した 13 点の板状試験体の吸水率、かさ密度と変形量の相関を示す。この結果から、吸水率が減少すると変形量が増加する負の相関が、弱い相関ではあるが確認された。

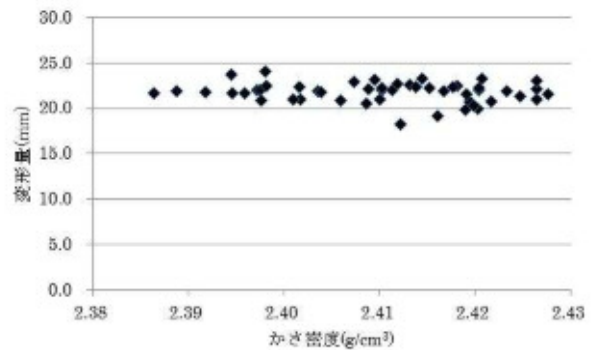


図 6 かさ密度と変形量の散布図

表 5 かさ密度、吸水率と変形量の相関

	変形量 (mm)	かさ密度 (g/cm^3)	吸水率 (%)
変形量(mm)	1		
かさ密度(g/cm^3)	-0.313	1	
吸水率(%)	-0.608	0.570	1

3.4 焼成温度やスラリー濃度と変形量の関係

3.4.1 焼成温度の違いと変形量の関係

2.4.1 実験方法で作製した成形体の、実際の焼成前の配置写真を図 7、焼成後を図 8 に示す。全ての成形体において、ケーキの含水率は 18wt%、スラリー濃度は 74.5wt%である。

焼成後の板状試験体の変形量と最高温度のグラフを図 9 に示す。また、変形した板状試験体の写真を図 10 に示す。

結果は最高温度が上がるにつれて変形量は大きくなった。また、1290°C~1340°Cの範囲は最高温度の変化に伴う変形量の変化が大きいことが分かった。この温度範囲は碍子の焼成温度でよく使われる温度域である。

3.4.2 スラリー濃度の違いと変形量の関係

それぞれの条件での変形量の値を表 6 に示す。どの最高温度でもスラリー濃度が下がるにつれて変形量が小さくなる結果となった。特にスラリー濃度が 74.5wt%と



図7 焼成前



図8 焼成後

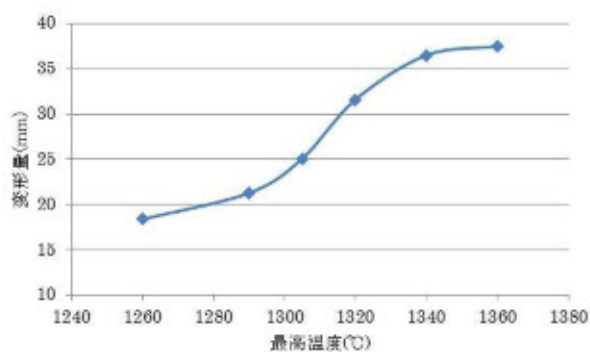


図9 最高温度(焼成温度)と変形量のグラフ

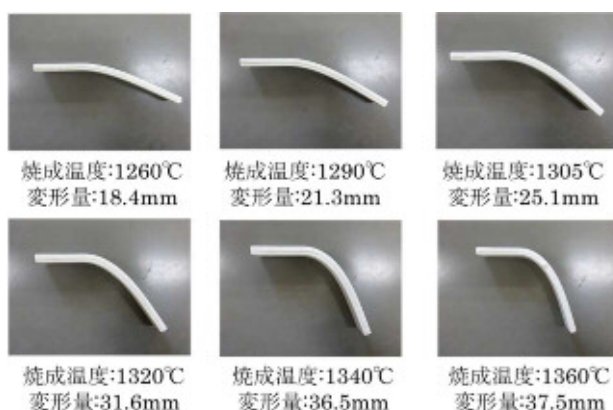


図10 焼成後の板状試験体

72.7wt%の間に変形量の差が大きかった。

このことから、スラリー濃度が高いと変形量が大きくなり、スラリー濃度が低いと変形量が小さくなる傾向があることが分かった。

表6 最高温度、スラリー濃度、変形量の値

最高温度(°C)	ケーキの含水率(wt%)	スラリー濃度(wt%)	変形量(mm)
1290	16	76.4	21.7
	18	74.5	21.3
	20	72.7	19.9
1320	16	76.4	32.2
	18	74.5	31.6
	20	72.7	28.6
1340	16	76.4	36.9
	18	74.5	36.5
	20	72.7	31.7

4. 結び

- (1)変形量に最も大きく影響を与えていると考えられる要因は、焼成温度であった。特に 1290°C~1340°C という磚子の一般的な焼成温度域で、焼成温度の違いによる変形量が大きかった。
- (2)変形量に影響を与えていると考えられる要因は、スラリー濃度である。ケーキの含水率が少し変わる程度で影響を受けるスラリー濃度の変化でも、特にスラリー濃度が低い時に変形量に変化しやすい。
- (3)変形量が 18.2mm~24.1mm の幅がある焼成後の板状試験体 50 点の組成の定量分析、X 線回折による構成鉱物の同定を行ったが、化学組成の定量値にほぼ変化はなく、構成鉱物も α -石英とムライトは全ての板状試験体で確認されたが他の鉱物は確認されなかった。したがって、本研究で対象とした磚子素地の化学組成の範囲や構成鉱物においては、変形量に顕著な影響を与えている可能性は低いと考えられる。