

食卓用磁器の焼成技術に関する研究

伊藤賢次 加藤一徳* 不二門義仁

Improving Firing Control for Porcelain

Kenji ITO, Kazunori KATO and Yoshihito FUJITO

自動焼成炉を使用して温度及び雰囲気自動制御焼成を試み、制御方法について検討を行った。また、白磁素地を焼成し、焼成条件と白磁の性質との関係について把握し、最適焼成条件について検討した。その結果、本研究で使用した炉では温度を供給燃焼LPG圧で、炉内雰囲気を炉圧（ドラフトの開閉）で制御する方式が比較的良好であった。一方、実験に使用した白磁素地は、せめ時のCOガス濃度3%では、1275℃焼成のとき、かさ密度、曲げ強さが最大となるが、白色度は1300℃焼成時に比較して低い値を示した。また、せめ時の雰囲気は白色度、特に透光度に影響を及ぼすことが分かった。さらに、白磁素地の焼成に収縮速度制御法を適用した結果、収縮速度制御焼成が可能であり、最適焼成条件の決定に期待できる。

1. 緒言

陶磁器の製造において、焼成操作は最も重要なプロセスの一つであり、従来より多くの研究者により陶磁器の加熱変化、焼成条件と陶磁器の性質についての研究がなされてきた。^{1)~5)}

一方、近年の自動制御技術の発展により、陶磁器の焼成操作の自動化が試みられ⁶⁾、温度及び雰囲気自動制御、省力化、省エネルギー化が可能となった。

本研究では自動焼成ガス炉を使用して、焼成温度及び炉内雰囲気自動制御を試み、焼成条件を変化させて白磁素地を焼成し、白磁素地の微構造、品質と焼成条件の関係について調べ、最適焼成条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 ガス炉の制御

ガス炉は、プログラム調節計を内蔵した自動焼成ガス炉（大和工業製）を使用し、温度制御を供給LPG圧で、炉内雰囲気制御は酸素濃度を計測し、ドラフトの開閉制御により行った。炉の実効容積は0.2m³、燃焼方式はベンチュリー式である。制御方式を図1に示す。

ガス炉の制御特性は、標準焼成プログラムを設定し、温度及び炉内雰囲気を計測し、制御の精度、安定性を把握した後、プログラム調節計の設定、装置のレイアウトの変更を行った。

表1 白磁はい土の化学分析値

(単位: wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	lg.loss	Total
73.3	17.6	0.20	0.04	0.14	0.35	0.50	3.30	4.25	99.68

* 現尾張繊維技術センター

2.2 試験体の作成及び焼成

実験に使用した原料は、瀬戸地区で使用する白磁はい土で、110℃で24時間乾燥した後、20MPaの圧力で100×100×14mmの大きさに一軸プレス成形し、一次成形体とした。白磁はい土の化学分析値を表1に示す。

さらに、より均質な成形体を得るため、200MPaの圧力で冷間等方加圧成形（CIP成形）を行い、二次成形体を作製した。

焼成は表2に示す焼成条件で行い、焼成後の磁器の評価は、かさ密度、白色度、透光度、曲げ強さ、電子顕微鏡観察により行った。

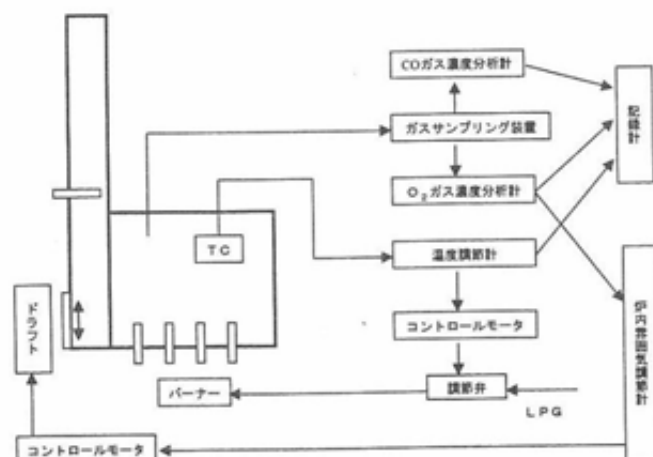


図1 ガス炉の制御方式

表2 焼成条件

条件	1	2	3	4
昇温速度 (°C/Hr)	200	200	200	200
還元開始温度 (°C)	950	950	950	950
酸素濃度 (vol%)	0	0	0	12
一酸化炭素濃度 (vol%)	3	3	3	0
焼成温度 (°C)	1250	1275	1300	1250

かさ密度はアルキメデス法 (JIS C 2141) により求め、白度度は測定面を #600 のダイヤモンドホイールで研削加工し、色彩計 (日本電色工業製、ND-1001DP) を用いて、 L a b 値を測定し、下式によりハンター白度度 W を計算した。

$$W = 100 - \{(100 - L)^2 + (a^2 + b^2)\}^{1/2}$$

透光度は、白度度を測定した試料を用い、透光度計 (日本電色工業製、NDT-1D) により測定を行った。また、曲げ強さは、日本セラミックス協会規格「食器用強化磁器の曲げ強さ試験方法」に準じて磁器から切り出して測定した。

微構造観察は試験体表面を研磨後、5wt% 弗化水素水溶液で10分間、化学エッチングを行い、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日立製作所製、S-2360N) で観察した。

2.3 収縮速度制御焼成

白磁素地の熱間線膨張収縮率を熱膨張計 (理学電機製、TAS-200) を用いて測定し、昇温速度と収縮率の関係について把握するとともに、収縮速度制御熱膨張計 (理学電機製、DRC-1) を使用して収縮速度制御焼成を試み、最適焼成条件について検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ガス炉の制御特性

図1に示す制御方式において、酸化雰囲気焼成では、温度、雰囲気の設定値との偏差が比較的小さいものの、還元雰囲気では炉内ガス濃度が不安定であり、COガス濃度が約4 vol%の変動が生じ、ときには制御不能となった。このとき、温度も制御不能になり、ガス圧、ドラフト開量が限界値に振り切れた。これは、燃焼ガス量とドラフトの開量が相互に干渉し、ハンチングを生じること、ガス濃度の分析に数分要し不応答時間が長いこと、炉の容量が小さく屋外風速の影響を受けやすく雰囲気の変化が著しく早いこと、燃焼方式がベンチュリー式であり、一次、二次空気量の直接的な制御が不可能であることが原因と考えられる。

通常、干渉系ではどちらかの系をゆっくりした制御にする (PID制御の比例帯 P 値を大きくする)¹⁾ が、 P 値を増加しても安定しなかった。

不応答時間 (むだ時間) をステップ応答法により計測したところ、プロセスの等価むだ時間 (L) は約50秒、等価時定数 (T) は約135秒であり、制御が容易といわれる $L/T \leq 0.2$ から大きく外れていた。

これらの問題点の解決策としては、精密な制御を行うためにはフィードフォワード制御、あるいはカスケード制御、

比率制御の導入が考えられるが、導入コストを考慮すると現場的には、プログラム調節計のイベント出力を利用したダンパー、ドラフトの開閉による雰囲気制御、炉圧制御による間接的雰囲気制御も有効であると考えられる。

3.2 焼成条件と微構造、白磁素地の特性

図2、図3に白磁素地のかさ密度、曲げ強さの測定結果を、写真にせめ時の炉内雰囲気CO 3 vol% の場合のSEM像を示す。焼成温度の上昇に伴い、組織の緻密化が進行し、1275°Cでかさ密度が最大値を示し、併せて、ムライト結晶の発達、石英粒子の球状化により曲げ強さが最大となる。1300°Cになると融液量がさらに増加し、ブローチング、石英粒子の溶融が進むことから、かさ密度、曲げ強さは低下する。

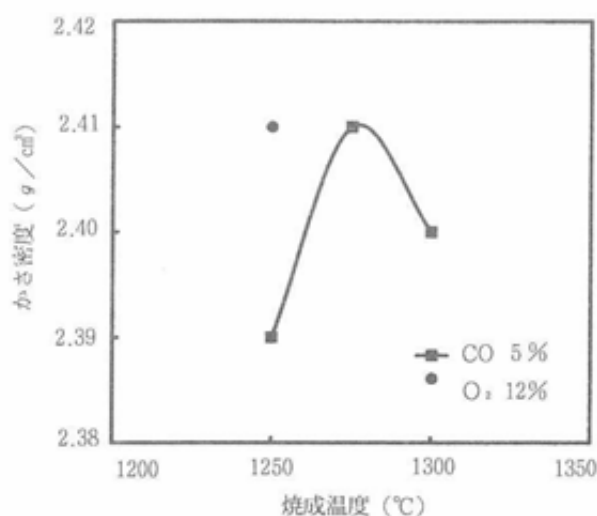


図2 白磁素地のかさ密度

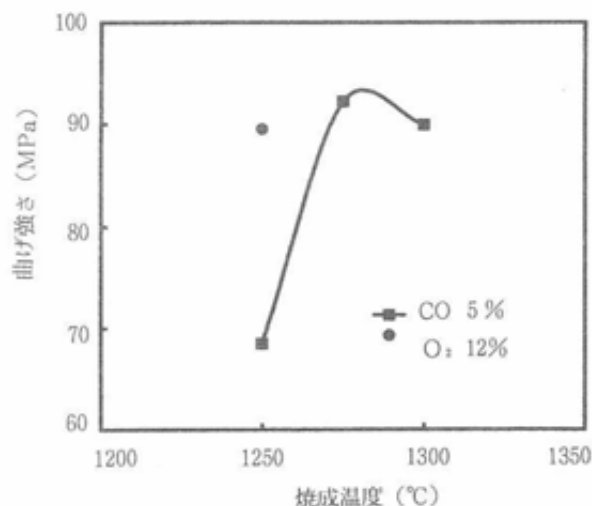
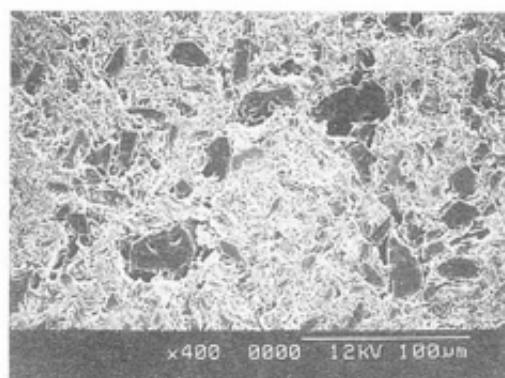
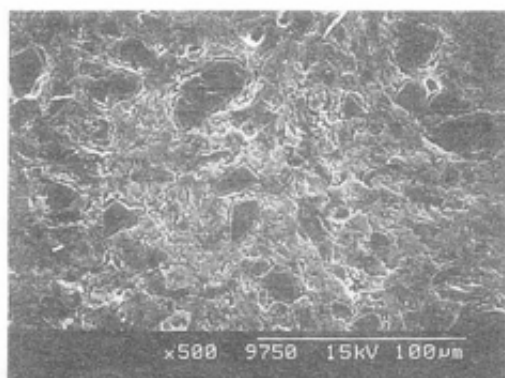


図3 白磁素地の曲げ強さ



(a) 1250°C



(b) 1275°C

写真 白磁素地の微構造

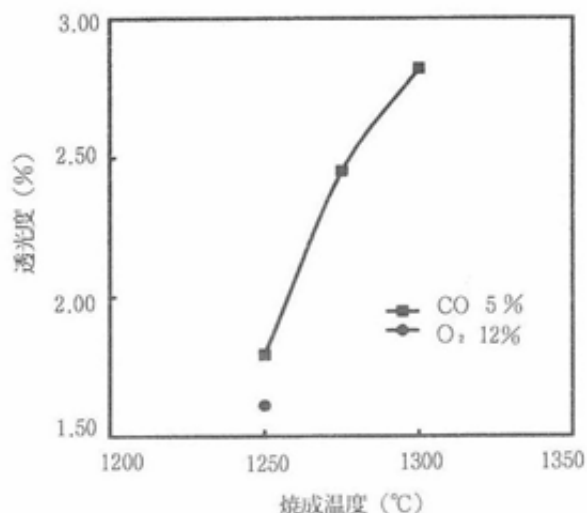


図5 白磁素地の透光度

3.3 収縮速度制御焼結

図6に白磁素地の4°C/minでの等昇温速度焼成時の収縮速度変化を示す。白磁素地の収縮速度曲線は、変曲点を複数持ち、焼結が一次ムライトの生成、融液の増加、二次ムライトの生成等の複雑な過程を経て進行するためであると考えられる。収縮速度が大きいと、焼成物が肉厚であったり、大型である場合には製品の変形を誘起しやすいので問題である。また、収縮速度が小さければ、昇温速度をさらに大きくして、焼成時間の短縮、省エネルギー化を図ることが可能である。

このような観点から0.1%/minの等収縮速度での収縮速度制御焼成を試みた結果、約1050°Cより収縮制御を開始し、良好な制御結果を示すことが判明した。図7に白磁素地の等収縮速度焼成時の温度及び収縮速度変化を示す。等収縮速度焼成は、アルミナやPZT等のセラミックスの微構造制御や最適焼結温度のプロファイルの決定に利用されており^{8) 9)}、陶磁器の焼成においてもローラーハースキルン等の連続炉や迅速焼成単窯の温度プログラムの設定、省エネルギー化への利用が期待されるが、本研究では焼成後の性質評価には至らなかった。

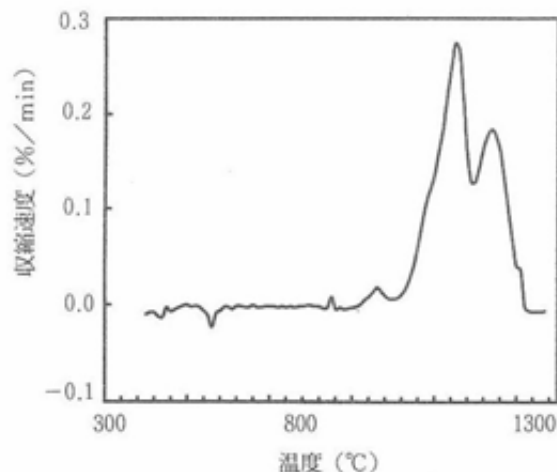


図6 白磁素地の収縮速度曲線

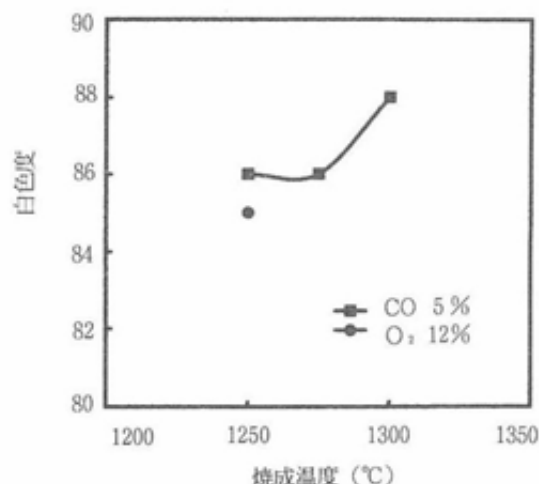


図4 白磁素地の白度

図4、図5に白磁素地の白度、透光度の測定結果を示す。透光度は、厚さ3.0mmにおける値を用いた。

焼成温度が上昇すると、緻密化により光の散乱の原因となる気孔が減少し、融液量が増すことから透光度は大きくなる。一方、白度は残留石英量に関係があると考えられる。焼成温度が1300°Cになるとブローチングが生じ、かさ密度、曲げ強さは低下する。

一方、せめ時の雰囲気酸が酸化雰囲気であると、酸化鉄の存在から白度を低下させるが、透光度にも顕著に影響を及ぼすことが分かった。

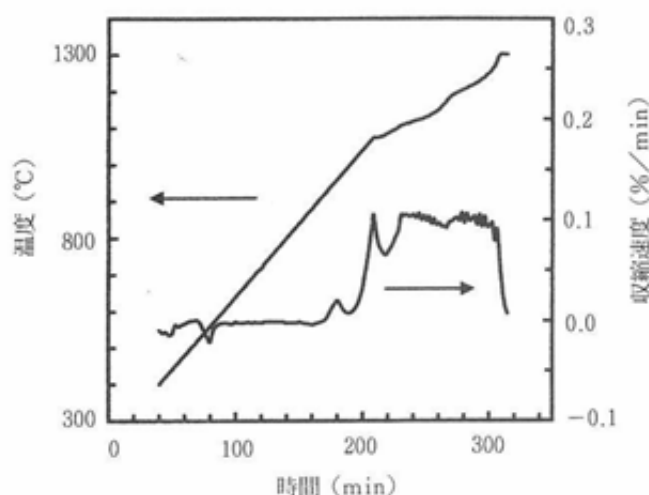


図7 白磁素地の収縮速度制御曲線

4. 結 論

ベンチュリー式ガス焼成炉を使用して、食器用磁器の温度、雰囲気自動制御焼成を試み、磁器の微構造の変化と諸性状に及ぼす影響、最適焼成条件について検討した結果、次のような結論が得られた。

- (1) 今回使用した自動制御装置では、還元域での炉内雰囲気ガス濃度を精密に制御することは困難であり、約4vol%の変動が生じる。この問題を解決するためには、炉圧制御を用いた間接的雰囲気制御が有効であると考えられる。
- (2) 実験に使用した白磁素地はせめ時のCOガス濃度3 vol%では、1275℃焼成で、かさ密度、曲げ強さが最大となるが、白色度は1300℃焼成時に比較して低い値を示す。一方、せめ時の雰囲気は白色度、特に透光度に影響を及ぼす。

(3) 本研究で使用した白磁素地の焼成には、収縮速度制御が適用可能であり、陶磁器の焼成においてもローラーハースキルン等の連続炉や迅速焼成単窯の温度プログラムの設定、省エネルギー化への利用が期待できる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、収縮速度制御焼成をご指導いただきました名古屋工業技術研究所 安岡正喜氏、長岡孝明氏に深く謝意を表します。

文 献

- 1) 田中正洋, 大野昌彦, 後藤喜良, 鳥居高夫, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 11, 1-7 (1982)
- 2) 不二門義仁, 矢野強, 鳥居高夫, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 9, 10-13 (1980)
- 3) 浜野健也, セラミックス, 29, 581-82 (1994)
- 4) 小池幸夫, 佐々木甲一郎, 岐阜県陶磁器試験場業務報告書, 24-28 (1983)
- 5) 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター研究報告, 25-28 (1993)
- 6) 稲垣順一, 伊濱啓一, 三重県窯業試験場年報, 23, 11-17 (1988)
- 7) 自動制御, 松山裕, 省エネルギーセンター (1995)
- 8) H. Palmour III, D. Ray Johnson, SINTERING AND RELATED PHENOMENA, 779-91 (1965)
- 9) 阿部修実, セラミックス論文誌, 98, 591-96 (1990)