

陶磁器焼成品の熱履歴の推定

清水 覺 長谷川龍三 島村 修
永柳 辰一 山崎 達夫 星 幸二

Estimating Methods for Thermal
Distribution Records of Ceramicwares
by

Satoru SHIMIZU, Ryuzo HASEGAWA, Osamu SHIMAMURA
Tatsuichi NAGAYANAGI, Tatsuo YAMAZAKI and Koji HOSHI

予め焼成特性を調べておいた標準試験体を、窯の随所に置き、製品と一緒に焼成し、窯出し後その物性から窯内での熱履歴を推察する方法を検討した。これは吸水率、曲げ強さ、弾性率などの各物性値を、標準焼成したときの物性値と比較し、温度換算する方法である。この操作で今まで異っていたディメンジョンが温度(℃)に統一され、相互比較が可能になる。その結果、個々の換算温度の相違を比較検討することにより、焼成速度、最高温度での処理時間などが推定できる。

1. ま え が き

窯内の温度は、温度計により直読できるが、素地の焼結には、その温度を受けた時間、雰囲気なども関係している。これを計器測定するのは大変困難なことなので、製品と一緒に標準物を焼成し、その状態から製品の受けた熱履歴を推察する方法がある。ゼーゲルコーンを用いる方法もその一つで、古くから普及しているが、この方法やこれに類似した方法のほとんどは、標準物の溶倒あるいは熔融状態から判定している。しかし瓦、タイル陶管、植木鉢など粗炔器製品は、気孔を沢山残した状態で焼成を終了しているので、それに見合ったものを考える必要がある。ここでは熔融以前の標準試験体の物性値から、製品の熱履歴を推定する方法を検討した。この方法では、素地が焼結の途上にあるので、各種の物性が測れ、それだけ情報量が多く、熱履歴の推察に威力を発揮するものと考えられる。

2. 試 験 方 法

2.1 標準試験体の作製

2.1.1 使用原料

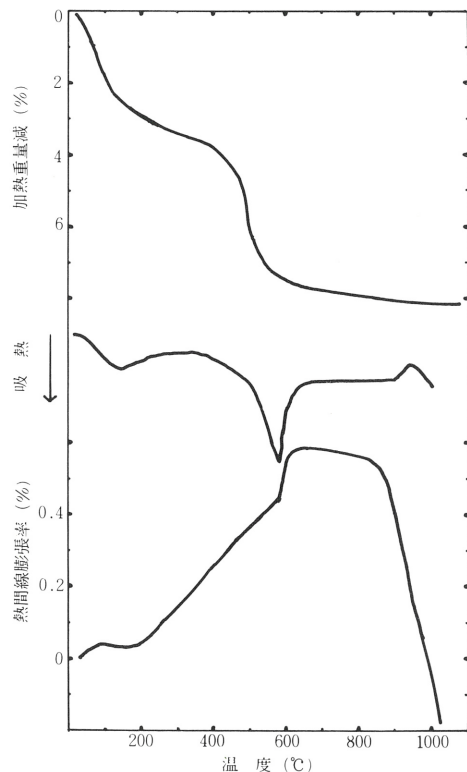


図1 使用原料の熱分析
(加熱重量減・示差熱分析・熱間線膨張)

原料は、熱履歴の測定対象とする製品と類似の組成で、やや焼結温度の高いものとして、陶器瓦用原料から粗粒を除いたものを用いた。主な性質は次のとおりである。

- (1) 化学組成 (%) : Ig. Loss 5.74, SiO_2 68.9, Al_2O_3 17.9, Fe_2O_3 3.08, TiO_2 0.78, CaO 0.32, MgO 0.73, Na_2O 0.40, K_2O 2.10
- (2) 鉱物組成 : カオリナイト鉱物, α -石英, 雲母鉱物, 長石類, モンモリロナイト等
- (3) 耐火度 : SK 19
- (4) 粒度 (%) : $0\sim 2\mu\text{m}$ 37.7, $2\sim 10\mu\text{m}$ 21.3, $10\sim 44\mu\text{m}$ 22.9, $44\sim 125\mu\text{m}$ 12.1, $125\sim 500\mu\text{m}$ 6.0
- (5) 可塑性 : 塑性指数 23.3, 液性限界 44.8, 塑性限界 21.5
- (6) 熱分析 : 加熱重量減, 示差熱分析, 熱膨張曲線は, 図1のとおり。

2.1.2 成 形

原料を水分 26.6% に調製し、混練の後、真空成形機に $30\times 15\text{ mm}$ の口型を付け、押出成形した。長さ方向に 100 mm 間隔のノギスマークを付け、自然乾燥の後、 110°C 乾燥した。乾燥試験体は密閉容器に保存し、試験の都度取り出して用いた。

2.1.3 焼 成

電気炉を用い、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ の間を 25°C 間隔の温度で焼成した。昇温速度 200°C/h 、最高温度での保持時間は、1時間で、これを標準焼成試験体とした。1回の焼成には10本の試験体を用い、物性

値の測定はこの平均値とした。考察のため、保持時間を変えた焼成、還元雰囲気での焼成も行った。

2.2 トンネル窯での実証試験

タイルを焼成している工場の協力を得、トンネル窯10基を選び、1台車上の9ヶ所の位置に、各5本ずつ、総計450本の標準試験体を設置し、製品と一緒に焼成した。なお、ここに選んだトンネル窯は、別報(本誌37~48ページ)で熱勘定を実施した窯である。焼成後その物性を調べ、標準焼成試験体と物性の比較を行った。

3. 結 果 と 考 察

3.1 標準焼成試験体の物性

図2に標準焼成した試験体の代表的な物性として、見掛け気孔率、弾性率、曲げ強さと焼成温度との関係を示す。図2において、 1225°C の変曲点は、ここで素地が発泡したためであり、それ以下の温度域ではほとんどの物性は焼成温度に対し直線関係にある。図の形状がV型になるのは、例示した見掛け気孔率の他に吸水率、見掛け比重がある。A型になるのは、弾性率、かさ比重、焼成収縮率である。曲げ強さはA型であるが、やや特異なパターンで変曲点の数が多い。これは、温度上昇に伴う素地の組成と組織の変化の影響を微妙に受けるためである。

この素地は、かなり低温からガラス相の生成が始まり、温度上昇とともに順次気孔を満たして行く。ムライトは 1050°C 前後から生成を開始し、こ

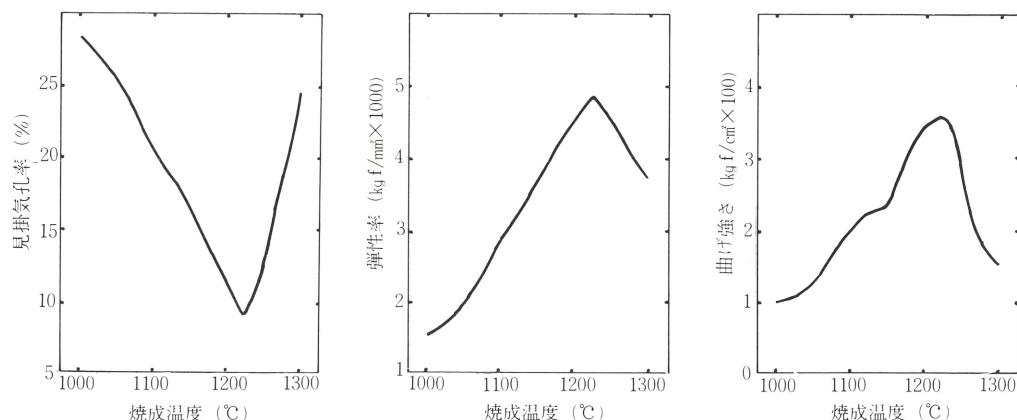


図2 標準焼成試験体の代表的物性

れが強度増に影響する。気孔の形状は、1150℃付近から、それまで細長く鋭角であったものが丸みを帯び、これが強度増に関係する。1180℃付近になると気泡が発生し始める。1200℃で長石はすべてガラス相になり、石英も半分位溶けてしまう。その後もムライトとガラス相の生成は続くが、局部的な発泡を生じ、1225℃を境に素地は膨張し、かさ比重の低下、強度の激減を示す。

3.2 トンネル窯焼成物の物性

実証試験のため、トンネル窯で焼成した各標準試験体の物性値の測定結果のうち代表的な測定例を表1に示す。

表1で各測定項目のうち、比重や気孔率、弾性

率などの変動係数が非常に小さいことから、各試験体はその位置での焼結状態、つまり熱履歴を正確に代表していることを示している。曲げ強さの変動係数が大きいのは、試験体のわずかの歪や組織の変化の影響を鋭敏に受けるためと思われる。吸水率のうち減圧吸水率の変動係数が小さく、自然吸水率の変動係数は大きい。これは減圧吸水率は試験体を減圧状態に保ってから注水するので、水は微細気孔の隅々まで浸透する。自然吸水率は試験体を常温水に24時間浸漬させるだけで操作を終えるので、吸水が不完全で非平衡な状態にある。そのため、試験体の素地表面のわずかな性状変化の影響を大きく受ける。

表1 あるトンネル窯での物性値の実測例

項 目	焼 成 収 縮 率 (%)	全 収 縮 率 (%)	曲 げ 強 さ (kgf/cm ²)	弾 性 率 (kgf/mm ²)	自然吸水率 (%)	減圧吸水率 (%)	見掛気孔率 (%)	か 比	さ 比 重	見 掛 比 重	掛 重
実測平均値	4.43	12.16	228.5	3758	3.71	7.26	15.6	2.153	2.552		
標準偏差	0.05	0.11	12.2	16.5	0.114	0.032	0.067	0.001	0.002		
変動係数(%)	1.13	0.90	5.34	0.44	3.08	0.44	0.43	0.06	0.09		

3.3 トンネル窯焼成での熱履歴の検討

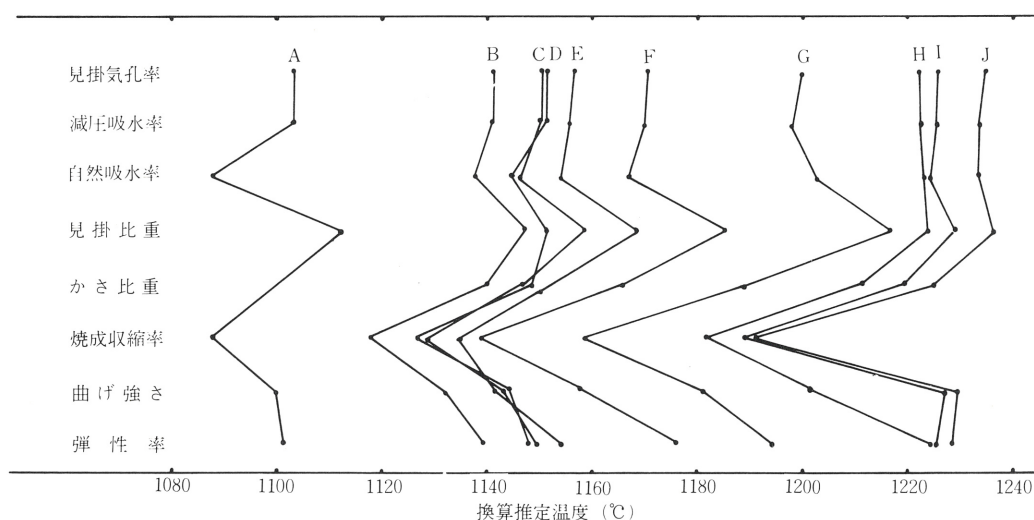


図3 各トンネル窯で焼成した標準試験体の物性値から換算した温度 (A～Jは各トンネル窯を示す)

トンネル窯で焼成した標準試験体の物性値を、標準焼成試験体の物性値と比較し、それぞれの値をすべて標準焼成試験体の焼成温度に換算した。結果を図3に示す。全般的に換算温度は、工場が実際に設定している焼成帯の最高温度より高めを示した。これはトンネル窯の焼成帯での滞留時間が長いことと関係している。また還元雰囲気では、約100℃も高い温度効果が認められた。

3.3.1 焼成収縮率からの推定

焼成収縮率からの換算温度は、他の物性値からの換算温度より、全般にかなり低めになっている。これは、トンネル窯焼成では、昇温速度がゆっくりなので、生成ガラスの粘度が低く、1180℃位までの焼成では、成形したときのマクロ組織が破壊されないままガラス相が空隙を満たし、収縮をあまり伴わないで焼結が進むためである。また焼成温度が高まると気泡が生成し、その気泡が大きくなるので、素地は膨張し、この場合も焼成収縮率は小さくなる。このように焼成収縮率からの換算温度が低めになるときは、焼成速度が緩やかだったことを示している。

3.3.2 見掛け比重・かさ比重からの推定

見掛け比重からの換算温度は高めで、かさ比重からの換算温度は低めになっている。これはガラス相の生成に伴い密封空隙部分の容積が多くなり、見掛け比重、かさ比重ともに小さくなるからである。換算温度が逆になるのは、標準焼成した試験体が先に3.1項で述べた様に、見掛け比重はV型だが、かさ比重はA型なので、密封空隙部分の生成量が多くなった場合、その換算温度は見掛け比重では高めに、かさ比重からは低めになる。従ってこの両者の換算温度の差が大きいほど、最高焼成温度での滞留時間が長かったことを示す。

3.3.3 吸水率からの推定

自然吸水率からの換算温度は、1180℃位までの低温側では、低めになっている。これは、ゆっくり焼成されたトンネル窯では、焼成収縮が小さいので、素地の毛細管が破壊されておらず、浸漬だけの吸水操作でも、水分が素地内部に容易に浸透し、減圧吸水率の値に近づくためである。高温焼成になると、素地内に生成した多量のガラス相が、粘度の低い高温側、つまり素地表面にしみ出て、表面がガラス相で被覆されるような形になり、浸

漬だけでは吸水され難く、自然吸水率の値は小さくなり、その換算温度は高くなる。また焼成速度が速いときも、素地表面のみが緻密化して、自然吸水率が小さく、その換算温度は高めになる。このように、減圧吸水率からの換算温度との差から焼成速度を推察することも可能である。

なお、減圧吸水率の値は見掛け気孔率などとともに、焼結度を表す主要物性値なので、これらの換算温度をその窯の焼成温度と考えてよい。

3.3.4 弾性率からの推定

弾性率から換算した焼成温度の値は、1180℃位までの低温側では、見掛け気孔率や減圧吸水率からの換算値とよく一致している。これは弾性率の値が、ガラス相やムライトの生成など、素地を構成する組成の変化よりも、焼結の進行に伴いガラス相が空隙を満たし、気孔率を低下させる素地の組織の影響を大きく受けるためである。還元焼成したり、高温焼成すると、素地中の密封気孔の量が多くなり、見掛け気孔率や吸水率の換算値より低めになる。

4. ま と め

窯内の焼成状況を、標準試験体を用い簡便に推察する方法を検討した。この方法は、予め焼成特性を調べておいた標準試験体を、窯の随所に置き、製品と一緒に焼成し、窯出し後その物性から判定する方法である。ここで重要なことは、吸水率、見掛け比重などの物性値を標準焼成試験体と比較し、温度換算することである。この温度換算するという行為によって、それまで相互比較の困難であったディメンジョンの異なる諸物性を、同一次元にすることができ、お互いの比較検討が可能になってくるからである。それぞれの物性値からの換算温度は異なっているが、それがすべて窯内の熱履歴の状況を示しているのである。ゼーゲルコーンの方法のように、試験体の溶倒状態から判定する方法では、情報が単一のものしか得られない。ここに提示した方法は、諸物性が測れる状態の試験体を用い、しかもそれを同一ディメンジョンに換算するので情報量が大幅に増えている。また窯内の温度分布のみをチェックしたいときは、窯内のいくつかの場所に置いた試験体の特定の物性値のみ比較すればよい。

なお、ここに用いた標準試験体は、当初、試験体自身が発泡するような高温焼成の窯では試用する計画でなかったが、発泡後も十分その機能を發揮していることが分かったので例示に用いた。し

かし実際に各工場で標準試験体を作るときは、製品素地よりも、やや高火度の素地か発泡しない組成の原料を用いた方が考察は容易である。本法は焼成管理に有力な方法と考える。