

低火度磁器素地の品質向上に関する研究

新島聖治*, 水野加奈子**

Study on Quality Improvement of Low-Temperature Sintering Porcelain Bodies

Seiji NIIJIMA and Kanako MIZUNO

1. はじめに

我々はこれまでに、省エネルギー・低環境負荷な陶磁器製造技術の確立を目指し、従来の磁器よりも 200℃程度低い 1100℃（酸化焼成）で磁器化する素地（以後、低火度磁器素地と称す）を開発した^{1,2)}。低火度磁器素地の組成を表 1 に示す。

表 1 低火度磁器素地の組成（単位：wt%）

インド長石	20
ペタライト	20
ネフェリンサイアナイト	20
NZ カオリン	40
合計	100

素地の粘土成分であるニュージーランドカオリン（以後、NZ カオリンと称す）は、鉄の含有量が極めて少なく、その結果、白色度の高い焼成体が得られる。しかし、蛙目粘土や木節粘土などの他の粘土と比較して可塑性が低く、素地の成形性が劣るという課題がある。

既報^{3,4)}において、陶磁器の一般的な成形方法である鑄込み成形や可塑成形（ロクロ成形など）が可能となった。しかし他の陶磁器素地と比較した場合、成形性は依然として劣っており、また可塑成形後に乾燥切れが多く見られるという新たな課題もあり、実用化には至っていない。加えて、1100℃（低火度焼成）という焼成温度は、現在の三重県内陶磁器産業の主力製品である半磁器素地や耐熱素地の焼成温度 1150～1200℃（中火度焼

成）とは離れており、この焼成温度の不一致も実用化への障壁となっていると考えられる。

本研究では、低火度磁器素地の品質向上（成形性の向上、乾燥切れの抑制）に加え、焼成温度幅の拡大（低～中火度焼成へ適応）を目的とし、素地組成の最適化について検討した。

2. 実験方法

2. 1 素地調合及び諸物性の評価

既報¹⁾より、品質向上及び焼成温度幅の拡大に適していると考えられる素地組成として、粘土成分量を 40 wt%から 50 wt%に増加させたものを選択した。素地の基本組成を表 2 に示す。

表 2 低火度磁器素地の基本組成（単位：wt%）

インド長石	16.7
ペタライト	16.7
ネフェリンサイアナイト	16.7
NZ カオリン	50.0
合計	100.1

この素地に対して、粘土成分である NZ カオリンを可塑性に優れた蛙目粘土及び木節粘土で 5～30 wt%置換した素地を調合した。使用した原料を成分分析結果とともに表 3 に示す。なお、ネフェリンサイアナイトについては、従来使用していたもの（平均粒径 25 μm）より微細なもの（平均粒径 5 μm）を使用した。所定量秤量した原料と蒸留水をプラスチック製ポットに入れ、直径 10 mm のアルミナボールを用いて 2 時間湿式混合した後、乾燥・粉砕することにより素地粉末を得た。

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

表 3 使用原料の化学組成 (単位 : wt%)

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Ig. Loss
インド長石	65.68	18.58	0.04	0.01	0.15	-----	11.93	2.27	-----	0.93
ペタライト	76.30	16.66	0.04	0.03	0.08	0.01	0.56	0.22	4.12	1.26
ネフェリンサイアナイト	60.32	23.70	0.08	-----	0.32	-----	4.94	9.99	-----	0.68
NZ カオリン	50.96	34.91	0.20	0.08	0.03	0.05	0.01	0.06	-----	13.56
蛙目粘土 (特級)	46.53	37.07	1.12	0.69	0.19	0.09	0.48	0.03	-----	13.42
木節粘土 (特級)	44.95	34.64	1.16	0.91	0.18	0.20	0.61	0.03	-----	16.13

得られた素地粉末を円板状 (φ25×5 mm) 及び板状 (60×6×3~5 mm) にプレス成形し, 電気炉により 1050~1250°Cで酸化焼成した. 昇温速度は 200°C/h, 保持時間は 1 時間とした.

得られた焼成体の焼結性を評価するために, 吸水率, かさ密度をアルキメデス法により測定し, Norris らの方法⁵⁾により焼成温度幅を求めた. 白色度 (Lab) は分光測色計により評価した. 3 点曲げ強度は JIS R 1601 に準拠し, 約 50×5×3 mm の試験片を支点間距離 40 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で測定した. 熱膨張測定は, 昇温速度 7°C/min の条件で行った.

2. 2 成形性及び乾燥切れ発生の評価

2.1 で最適化された素地組成について, 各原料をトロンメルにより湿式混合し (200 kg 調合), スラリーを 200 メッシュのふるいを通した後, 脱鉄, フィルタープレス処理を経てケーキを得た. 得られたケーキを真空式土練機により混練することで練土を作製し, 成形性の評価 (官能試験) を行った. 成形方法は, 圧力鑄込み成形, 排泥鑄込み成形, ロクロ成形, 機械ロクロ成形, ローラーマシン成形とした.

圧力及び鑄込み成形用のスラリーは, 素地粉末 100 に対して, 水分率 27% (内割), ポリカルボン酸塩系の解膠剤 0.4% (外割) の条件でミキサーを用いて混合することにより調製した. また, 圧力鑄込み成形の鑄込み圧力は 1.2 kg/cm²とした.

得られた成形体を乾燥させ, 乾燥切れの有無を目視により確認した. その後, 800°Cで素焼きを行い, 施釉した後, 種々の温度で酸化焼成した.

3. 結果と考察

3. 1 素地組成の最適化

3. 1. 1 基本組成の決定

これまで検討してきた素地 (表 1) と本研究で基本組成として選択した素地 (表 2) の焼結性¹⁾を図 1 に示す. 素地の粘土成分量を 40 wt%から 50 wt%に増加させることにより, 焼結開始温度は

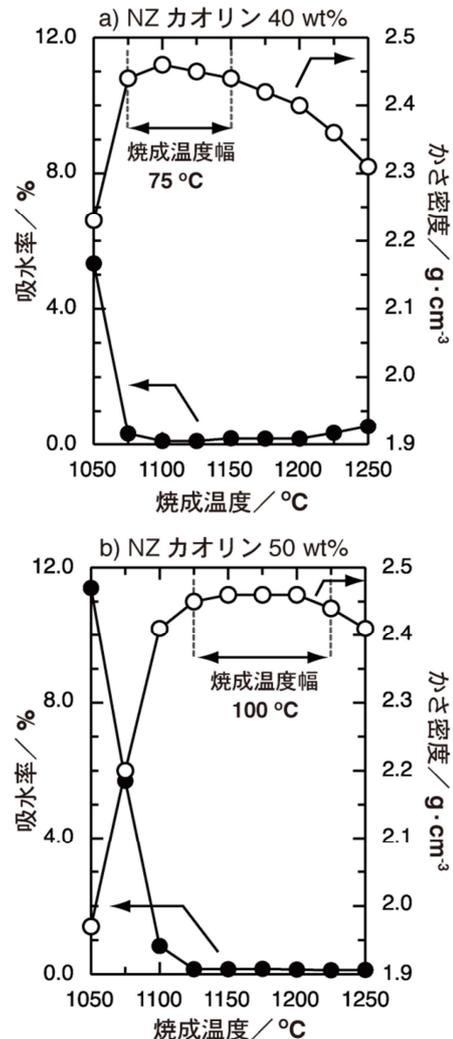


図 1 粘土成分量の違いによる焼結性 (NZ カオリン a : 40 wt%, b : 50 wt%)

1125℃へと上昇し、焼成温度幅は 100℃ (1125～1225℃) に拡大した。このことから、低～中火度焼成への焼成温度幅の拡大に適した素地組成であると考えられ、また粘土成分量の増加による成形性の向上も期待できる。

しかし、焼結開始温度が従来の素地より 50℃上昇しているため、省エネルギー・低環境負荷という点で望ましくない。そこで、低温焼結性を再度達成させるため、原料の一つであるネフェリンサイアナイトを微細なもの (平均粒径 5 μm) に変更した素地を調合した。その素地の焼結性を図 2 に示す。微細なネフェリンサイアナイトを使用することにより、焼結開始温度は 1075℃に低下した。また、焼成温度幅は 100℃ (1075～1175℃) で維持されていた。以後、この素地について、NZ カオリンを可塑性に優れる蛙目粘土及び木節粘土で置換した素地を調合し、試験を行った。

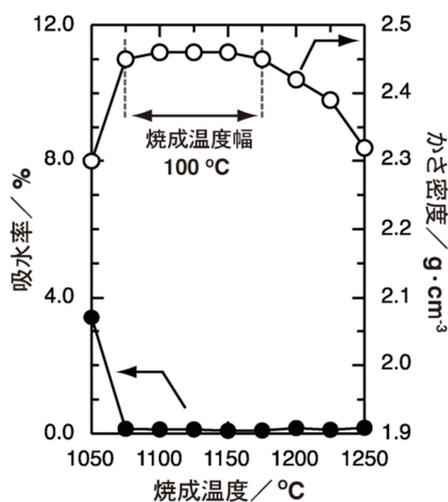


図 2 微細なネフェリンサイアナイトを使用した素地の焼結性 (NZ カオリン 50 wt%)

3. 1. 2 粘土成分の置換

粘土成分を蛙目粘土及び木節粘土で置換した全ての素地において、低温焼結性と 100℃程度の焼成温度幅は維持されていた。また、透光性も維持されていた。しかし、置換量が増加するにつれて焼成体の白色度は置換前の 86 から低下し、色は白色から薄い茶色へと変化した。これは、表 3 に示すように蛙目粘土及び木節粘土の鉄及びチタンの含有量が NZ カオリンよりも多いためである。磁器素材としてはある程度の白さが求められることから、本研究では、最大置換量の指標を「白色

度 80 以上かつ低温焼結性及び 100℃以上の焼成温度幅を有する」こととした。その結果、最大置換量は 25 wt%であり、蛙目粘土、木節粘土それぞれ単独、あるいは 2 つの粘土を任意で組み合わせることで置換することが可能であることがわかった。ただし、木節粘土が多い素地は鑄込み成形の際、着肉速度の低下や脱型時間の増加などの鑄込み性状の不具合が生じる可能性が高いため、置換量は 5～10 wt%が適当であると考えられる。

一例として、図 3 に NZ カオリン 25 wt%、蛙目粘土 20 wt%、木節粘土 5 wt%の素地 (以後、NZ25G20K5 と称す) の焼結性を示す。焼結開始温度は 1075℃、焼成温度幅は 125℃ (1075～1200℃) で非常に広く、低火度～中火度焼成に適応する、つまり半磁器素地や耐熱素地と同時に焼成可能な磁器素地であることが言える。また、この素地の焼成体の白色度は、焼成温度に応じて 80.1～81.4 の範囲であり、アイボリー調の柔らかい白色であった。以後の試験は、NZ25G20K5 素地に対して行った。

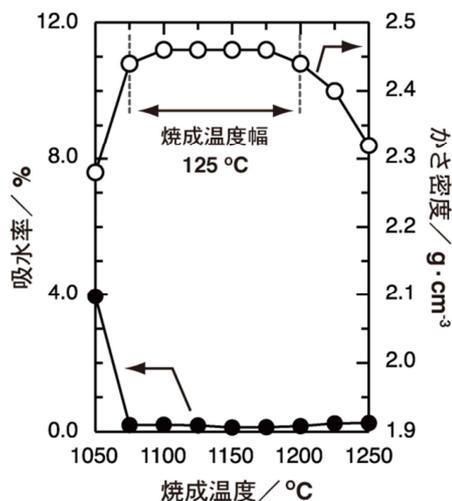


図 3 NZ25G20K5 素地の焼結性

3. 1. 3 諸物性

NZ25G20K5 素地の物性値を表 4 にまとめる。焼成収縮率は 1100～1200℃において約 15%であった。曲げ強度 (無釉) は 60 MPa 以上あり、半磁器素地 (約 30MPa) の 2 倍以上の値を示し、600℃における線熱膨張係数は、 $6.11 \sim 5.43 \times 10^{-6}/K$ の範囲であった。幅広い焼成温度において、各物性値は比較的安定しており、低火度～中火度焼成に適応する磁器素地であることが言える。

表 3 NZ25G20K5 素地の物性値

焼成温度 (°C)	白色度 (Lab)	焼成収縮率 (%)	曲げ強度 (MPa)	熱膨張係数 @600°C ($\times 10^{-6} K^{-1}$)
1100	80.1	14.6	60.7	6.11
1125	80.1	15.0	64.6	5.67
1150	80.2	15.0	65.2	5.57
1175	80.7	15.0	77.6	5.45
1200	81.4	15.0	69.9	5.43



図 4 様々な方法で成形した成形体の写真 (a: 圧力鋳込み成形, b: 排泥鋳込み成形, c: ロクロ成形, d: 機械ロクロ成形, e: ローラーマシン成形)

3. 2 品質向上

NZ25G20K5 素地を用いて、様々な方法で成形した成形体の写真を図 4 に示す。素地の粘土成分の半量を可塑性の良い蛙目粘土及び木節粘土で置換することにより、陶磁器の一般的な成形方法が可能であった。圧力及び排泥鋳込み成形においては、これまでも成形可能であったが、スラリーが再凝集するなどの不安定な要素があった³⁾。今回試験した素地のスラリーは、長期間 (1~2 週間) 保管しても再凝集することなく良好な状態を保っており、実用的な鋳込み成形用スラリーであると言える。また、練土を用いたロクロ成形、機械ロクロ成形及びローラーマシン成形についても、成形性の向上が見られた。

次に、各成形方法における乾燥切れの発生数を

表 5 乾燥切れの発生数

成形方法	成形体数	乾燥切れ発生数
圧力鋳込み成形	100	1
排泥鋳込み成形	50	0
ロクロ成形	50	1
機械ロクロ成形	10	0
ローラーマシン成形	10	0

表 5 に示す。全ての成形方法において、乾燥切れはほとんど見られなかった。これまでの NZ カオリンのみを使用した素地は、NZ カオリンの主要粘土鉱物が管状結晶構造のハロイサイトであるため、成形後の粒子間の結合力や乾燥後の変形 (収

縮)に対する抵抗力が弱い。その結果、乾燥切れが発生しやすい。今回、試験した蛙目粘土や木節粘土を含む素地は、それらの主要粘土鉱物が六角形板状のカオリナイトであるため、粒子間の結合力や乾燥後の変形(収縮)に対する抵抗力が強い。そのため、乾燥切れが抑制されたと考えられる。加えて、乾燥後の削りなどの作業性にも向上が見られた。

4. まとめ

本研究では、低火度磁器素地の品質向上(成形性の向上、乾燥切れの抑制)に加え、焼成温度幅の拡大(低~中火度焼成へ適応)を目的とし、素地組成の最適化について検討した結果、以下のことがわかった。

(1) 素地の粘土成分を増加させ、微細なネフェリンサイアナイトを使用することにより、低温焼結性を維持しつつ、幅広い焼成温度幅を有する素地組成が得られた。

(2) 「白色度 80 以上かつ低温焼結性及び幅広い焼成温度幅を有する」ことを指標とした場合、粘土成分の最大置換量は 25 wt%であり、蛙目粘土及び木節粘土それぞれ単独、あるいは2つの粘土を任意で組み合わせて置換することが可能であることがわかった。

(3) NZ カオリン 25 wt%、蛙目粘土 20 wt%、木節粘土 5 wt%の素地は、陶磁器の一般的な成形方

法に適応し、乾燥切れはほとんど見られなかった。

(4) 今後は、県内陶磁器企業との共同研究により商品開発に取り組んでいく予定である。

謝辞

本研究は、財団法人岡三加藤文化振興財団研究助成の下で行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) 伊藤隆ほか：“低温焼成磁器用組成物および低温焼成磁器の製造方法”. 特開 2009-215115
- 2) 伊藤隆ほか：“低温焼結性陶磁器素地の開発”. 平成 19 年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 32, p36-41 (2008)
- 3) 新島聖治ほか：“低火度磁器素地の成形性の向上—鑄込み成形に適した泥漿調合の検討”. 平成 20 年度三重県工業研究所研究報告, 33, p81-83 (2009)
- 4) 新島聖治ほか：“低火度磁器素地の成形性の向上(第 2 報)—可塑成形に適した練土の検討”. 平成 21 年度三重県工業研究所研究報告, 34, p46-52 (2010)
- 5) A.W. Norris et al. : “Range Curves : An Experimental Method for the Study of Vitreous Pottery Bodies”. Trans. J. Brit. Ceram. Soc. , 78, p102-108 (1979)