

高強度な軽量陶磁器素地の開発

新島聖治*, 真弓 悠*

Development of Lightweight Pottery Body with High Mechanical Strength

Seiji NIJIMA and Yutaka MAYUMI

Key words: Lightweight Pottery, Calcium Carbonate, Bulk Density, Bending Strength

1. はじめに

これまでに、陶磁器素地の軽量化や断熱性の向上を目的として、気孔形成材の添加による素地の多孔質化に関する研究が行われてきた。気孔形成材には、デンプン¹⁾などの加熱分解する有機物、シラスバルーン²⁾やフライアッシュバルーン³⁾などの無機中空粒子、リン酸アルミニウム⁴⁾などの素地との反応により発泡するものや高温加熱時において酸素放出特性を有する酸化セリウム⁵⁾など、非常に多くものが検討されている。また、加熱分解時に炭酸ガスを放出する原料を利用した軽量陶器として、石灰石を用いた石灰質陶器や石灰石質陶器⁶⁾、ドロマイト（白雲石）を用いた白雲陶器が製造されてきた。熱分解時に炭酸ガスを放出する原料を用いたこれらの軽量陶器は、低温で焼成可能であり（石灰石質陶器：1080～1120℃、白雲陶器：1000～1100℃）、素地の白く度が高く、色釉の豊富さ、製造費が安価などの多くの理由により、戦後のノベルティ製品の輸出に大きく貢献した。しかし、陶磁器素地内部への気孔の導入による軽量化は強度の低下を招くため、軽量化と高強度化を両立させる必要がある。

本研究では、軽量で高強度な陶磁器素地を開発することを目的として、三重県工業研究所で開発された低温焼成磁器素地^{7,8)}への石灰石の利用について検討した。現在、四日市萬古焼における半磁器素地のかさ密度は2.0～2.1 g/cm³、3点曲げ強度は30～35 MPa程度であることから、本研究

では、かさ密度 2.0 g/cm³以下、3点曲げ強度 40 MPa 以上の軽量陶磁器素地を得ることを目標とした。

2. 実験方法

2. 1 試料作製

ベースとした素地は、図1に示す焼結性を有し、3点曲げ強度は約 70 MPa である低温焼成磁器素地である。その原料組成は、表1に示すように長石 50 wt%—蛙目粘土 50 wt%であり、長石の内訳はペタライト、インドカリ長石およびネフェリンサイアナイトの等量混合物である（以後、この等

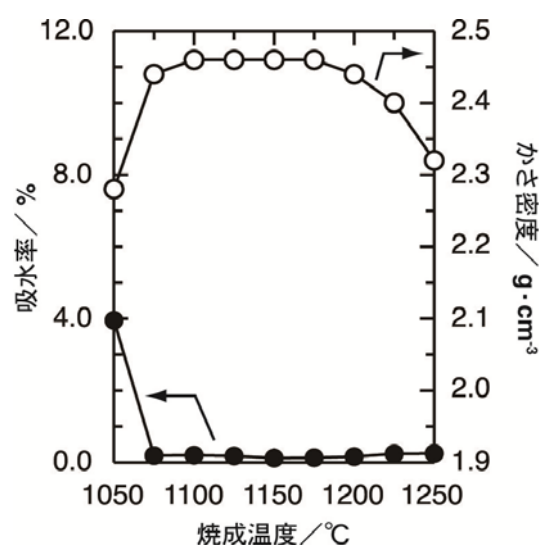


図1 低温焼成磁器素地の焼成温度と吸水率およびかさ密度の関係 (●：吸水率，○：かさ密度)

* 窯業研究室

表 1 低温焼成磁器素地の原料組成 (単位: wt%)

ペタライト	16.7
インドカリ長石	16.7
ネフェリンサイアナイト	16.7
蛙目粘土	50.0
合計	100

量混合物を長石と称す)。5~10 wt%の石灰石で長石または蛙目粘土を置換した予備試験より、目標を達成するためには 10 wt%以上の石灰石を置換させる必要があると考えられた。従って本報告では、素地の成形性を考慮して、蛙目粘土を 40 wt%に固定し、10~15 wt%の石灰石で長石を置換した素地および石灰石置換量を一定とし、長石と蛙目粘土の比率を変化させた素地について報告する。使用した原料の化学組成を表 2 に示す。

所定量秤量した原料を蒸留水を用いてボールミルにより 8 時間湿式混合した後、遠心分離による脱水を経て、乾燥・粉砕することにより素地粉末を得た。得られた素地粉末をプレス圧力約 30 MPa で円板状 (φ 25×5 mm) にプレス成形し、電気炉にて 1080~1200 °C で焼成した。焼成プログラムは、800 °C まで 200 °C/h, 1000 °C まで 100 °C/h, 所定温度まで 60 °C/h で昇温させ、所定温度で 1 時間保持した。また、3 点曲げ強度試験に用いる試験体は、各原料を湿式混合した後、フィルタープレスによる脱水を経た練土を押出成形により 30×10×100 mm の板状に成形し、上記と同条件で焼成した。

2. 2 特性評価

得られた焼成体のかさ密度および吸水率は、蒸留水を媒体としたアルキメデス法により測定し

た。室温における 3 点曲げ強度は強度試験機 (ミネベア製 AL-100KNB) により測定した。支点間距離は 50 mm とし、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。5 本の試験体の測定値から強度の平均値を算出した。素地の白色度は、色彩色差計 (ミノルタ製 CR-300) を用いて、C 光による色彩 (L*, a*, b*) を測定した。また、熱膨張は押し棒式示差型熱膨張計 (アルバック理工製 DLY-9600) により、大気中、室温から 800 °C まで 7 °C/min の昇温速度で測定した。

3. 実験結果と考察

蛙目粘土を 40 wt%に固定し、10~15 wt%の石灰石で長石を置換した素地の焼成温度と吸水率およびかさ密度の関係を図 2 に示す (図中では、xCG40 系素地、x は石灰石置換量を表す)。石灰石を置換する前の素地 (図 1) と比較すると、石灰石置換によりかさ密度は低下し、2.1 g/cm³程度となった。一方、低温焼結性は損なわれ、焼結開始温度の上昇と焼成温度幅の縮小が見られた。しかし、石灰石置換量 13 wt%以上で再び焼結性の向上と焼成温度幅の拡大が見られた。これは、石灰石が持つ低温焼結性の影響が表れたためであると考えられる。Kobayashi ら⁹⁾は、微粒の炭酸カルシウムを用いた灰長石磁器が 1000 °C 以下で焼結する理由として、炭酸カルシウムの熱分解により生じた CaO が 800~850 °C でカオリンの熱分解物と速やかに反応し、活性な CaO-Al₂O₃-SiO₂系非晶質物質を形成して焼結が進むことによるとしている。

次に、焼成温度幅の広い石灰石置換量 13~15 wt%以上の素地を基に、石灰石置換量を一定とし、長石と蛙目粘土の比率を変えた素地について検討

表 2 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
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
インドカリ長石	65.68	18.58	0.04	0.01	0.15	-----	11.93	2.27	-----	0.93
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
蛙目粘土 (特級)	46.53	37.07	1.12	0.69	0.19	0.09	0.48	0.03	-----	13.42
鼠石灰石	0.18	0.06	0.01	0.01	54.86	0.66	0.01	0.01	-----	43.41

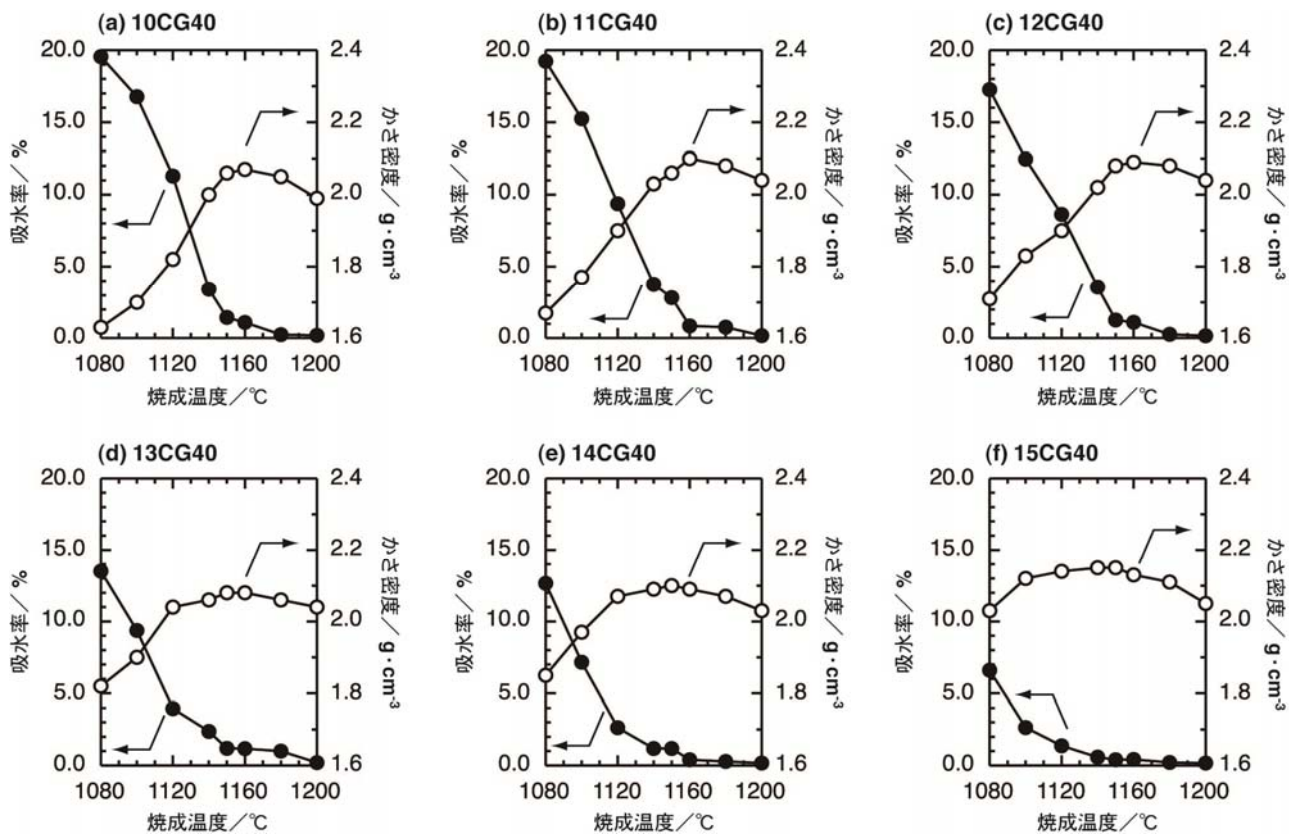


図2 石灰-長石-粘土系素地の焼成温度と吸水率およびかさ密度の関係 (●：吸水率，○：かさ密度)
 (a)10CG40, (b)11CG40, (c)12CG40, (d)13CG40, (e)14CG40, (f)15CG40

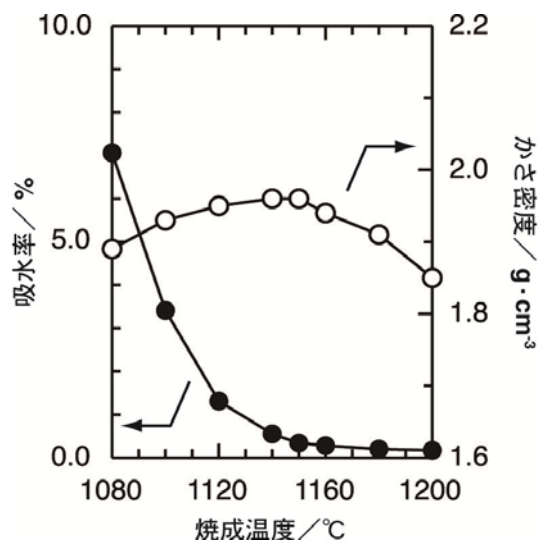


図3 15 wt%石灰石-42 wt%長石-43 wt%蛙目粘土素地の焼成温度と吸水率およびかさ密度の関係 (●：吸水率，○：かさ密度)

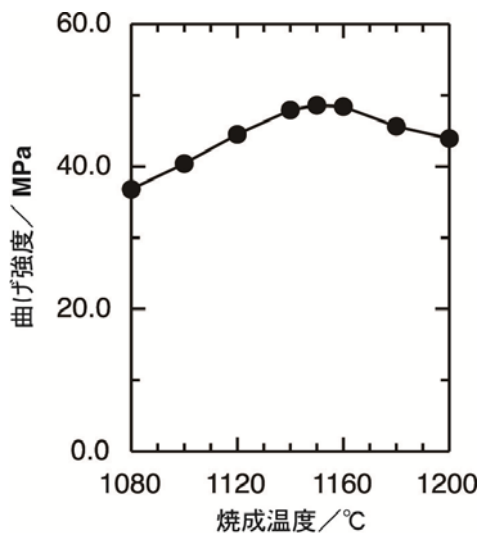


図4 15 wt%石灰石-42 wt%長石-43 wt%蛙目粘土素地の焼成温度と曲げ強度の関係

した.一例として,図3に15 wt%石灰石-42 wt%長石-43 wt%蛙目粘土素地(15C43G)の焼成温

度と吸水率およびかさ密度の関係を示す. 1100 °C以上で吸水率は5 %以下, 1150 °C以上で吸水率はほぼ0 %となり, その焼成温度範囲に

表 3 1160°C焼成における素地の物性値

素地	吸水率 /%	かさ密度 /g・cm ³	曲げ強度 /MPa	白色度 /L*a*b*	熱膨張係数 @600°C /×10 ⁻⁶ K ⁻¹
13C44G	0.46	1.99	45.8	86.3	5.45
14C44G	0.28	1.96	48.6	86.5	5.28
15C43G	0.24	1.94	48.4	88.7	5.08
半磁器	8.57	2.03	32.6	90.5	7.55

において、かさ密度は 1.85～1.96 g/cm³であった。この素地の 3 点曲げ強度試験結果を図 4 に示す。1100～1200 °C における 3 点曲げ強度は、40.4～48.6 MPa であった。これらことから、本研究で目標としたかさ密度 2.0 g/cm³ 以下、3 点曲げ強度 40 MPa 以上の素地が得られたことがわかる。焼成温度に対するかさ密度、吸水率および 3 点曲げ強度の変化の安定性を考慮すると、最適な焼成温度範囲は 1120～1180 °C であると考えられ、焼成温度幅の広いものであった。同様の結果は、13 wt%石灰石－43 wt%長石－44 wt%蛙目粘土素地 (13C44G) および 14 wt%石灰石－42 wt%長石－44 wt%蛙目粘土素地 (14C44G) でも得られた。表 3 に 1160 °C における各物性値を半磁器素地のものと共にまとめる。白色度は 86～88 であり、半磁器素地とほぼ同程度であった。また、これらの素地は 1150 °C 以上の焼成温度で透光性を有していた。

4. まとめ

低温焼成磁器素地への石灰石の利用がかさ密度や強度に及ぼす影響について検討した結果、以下のことがわかった。

- 1) 石灰石 13～15 wt%置換することにより、かさ密度 2.0 g/cm³ 以下で 3 点曲げ強度 40 MPa 以上の陶磁器素地が得られた。
- 2) 得られた素地は、従来の半磁器素地よりも軽量で高強度な素地であった。

参考文献

- 1) Y. Kobayashi et al. : “Lightening of Alumina-Strengthened Porcelain by Controlling Porosity” . J. Ceram. Soc. Japan, 106, p938-941 (1998)
- 2) K. Sodeyama et al. : “Preparation and Properties of Lightweight Pottery Using Shirasuballoon” . J. Ceram. Soc. Japan, 106, p333-338 (1998)
- 3) E. Okutani et al. : “Introduction of Closed Pores into Pottery Body by Addition of Microspherical Hollow Flyash Powder” . J. Ceram. Soc. Japan, 111, p333-338 (2003)
- 4) 吉田秀治 : “軽量強化磁器食器の開発” . セラミックス, 44, p49-53 (2009)
- 5) 小林雄一ほか : “独立気孔の導入による強化磁器の軽量化” . 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 9, p83-88 (2007)
- 6) 國枝勝利 : “石灰長石質陶器の基礎研究” . 三重県窯業試験場年報, 18, p5-20 (1983)
- 7) 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” . 特許第 5083971 号
- 8) 新島聖治ほか : “低火度磁器素地の品質向上に関する研究” . 三重県工業研究所研究報告, 36, p107-111 (2012)
- 9) Y. Kobayashi et al. : “Reaction and Sintering for the Mixture of Kaolin and Calcium Carbonate below 1000 °C” . J. Ceram. Soc. Japan, 105, p670-674 (1997)