

11) 低温焼成磁器の製品化技術の研究

寺崎 信、堤 靖幸

本研究は低温焼成磁器の普及推進のための技術開発を目的としたもので、本年度は素地の焼成変形を少なくするための焼腰向上素地の改良試験と土物風合い磁器の調合試験を行った。1200℃の本焼きでは目標とする焼腰の強い磁器と土物風合いの磁器が得られた。

1. はじめに

地球温暖化防止への社会的関心は高まっており、陶磁器産業でも地球温暖化ガスの排出抑制は取り組むべき必須課題となっている。またガス燃料が高騰しており、省エネルギー技術が求められている。一方、陶磁器の製造工程における二酸化炭素排出およびエネルギー消費の割合は焼成工程が大半を占める。そのため、二酸化炭素排出量削減と省エネルギー化には低温焼成技術の推進が重要である。

肥前地区の磁器の主原料となっている天草陶石は熊本県天草で採石されている。陶石資源の枯渇が心配されたことがあるが、埋蔵量自体は豊富である。しかし鉱脈は細長く、採石には多大な表土の除去が必要である。陶石出荷量は最盛期の1/4以下にまで減少している。採石コストに占める廃土処理の割合は増大し経営を圧迫しており20年ほど前には10社あった天草の陶石業者が現在は3社に減っている。この状況が続けば良質な陶石の安定供給に支障が出る。陶石の鉱脈には随伴鉱物として低火度陶石と呼ばれる耐火度の低い石が含まれており、ほとんど未利用で廃土として処理されている。切羽によっては低火度陶石が良質の陶石より多いこともあり、採石コストを上げる要因となっている。低温焼成用陶土はこの低火度陶石を活用しており、低温焼成磁器の普及拡大は良質の天草陶石の安定供給の意味からも重要である。

現在、県内陶磁器産業で用いられている陶土や釉薬には多くの種類があり、それらから多様な製品が作られている。しかし、これまで取り組んできた低温焼成磁器¹⁻⁴⁾は素材の種類が少なく、更なる広がりや事業化を妨げる一因となっている。他方、食器には付加価値を高めるために、多様な形状の器や伝統的な釉調、土物の風合いなど製品の差別化を求めるニーズがある。また、素地の焼腰

を向上できれば焼成による軟化変形が少なくなり、形状の自由度が増す。

これらのことから低温焼成磁器の普及推進を目的として低温焼成磁器において素地の焼腰の向上、土物風磁器の開発および、それらに適合した釉薬のバリエーションを拡げる研究開発を行う。本年度は昨年度に行った焼腰を向上させる素地の改良試験と土物風合いを有する磁器の調合試験を行った。

2. 実験方法

2.1 焼腰向上素地の改良試験

低温焼成素地の焼腰を向上させるための改良調合を行った。原料は皿山と浜平の天草低火度陶石を2:1の割合でブレンドしたローラミル粉砕物(SK17)、益田長石、本山蛙目粘土(特級)、ニュージーランドカオリン、SPカオリン、珪石を用いた。原料の重量による調合割合を表1に示す。

表1 改良陶土の使用原料とその調合割合

原料名	mass%
低火度陶石	40
益田長石	20
本山蛙目粘土(特級)	10
SPカオリン	10
ニュージーランドカオリン	16
珪石	4

原料を1バッチ500gもしくは1kgで秤量し、水分率28mass%、珪酸ナトリウム0.3mass%となるように水と珪酸ナトリウムを加えたものをミキサーとポットミルを使って十分に混合し泥漿とした。この泥漿で試験体を作成した。成形法は鑄込み成形で形状はベンディング試験用

20×7×125mm、曲げ強度試験用 10×5×90mmの棒状に成形した。これを 0.1m³のガス窯で還元焼成した。焼成温度は 1130～1285℃の範囲で行い、(財)ファインセラミックスセンター製 JFCC 実用標準物質シリーズリファサーモ TYPE L(以下リファサーモ)を用い試験体付近に配置し、焼成後に温度を確認した。焼成品の焼腰の強さは図1に示す 10cmスパンのベンディング台に乗せた試験体の焼下がり量(mm)で評価した。同試験による天草陶土の 1300℃焼成体の焼下がり量は 7mm程度である。今回の改良では焼下がり量 5mm以下を目標値とした。焼成体の物性として3点曲げ強度、熱膨張係数、吸水率、嵩比重などを測定した。3点曲げ強度は島津製作所製オートグラフ AG-X10kN、結晶相の同定は PANalitical 製 X'PertPRO、熱膨張係数はブルカー・AXS 製 TMA4000SA により測定した。比較のために、これまでに開発し使われている低温焼成陶土 A40 も同様に焼成し物性を測定した。



図1 ベンディング試験

2.2 土物風磁器の原料

土物原料の供給は、陶土業にゆだねられ採掘場や可採量は知られておらず、提供される陶土の品質も安定性や物性に課題がある場合がある。このような課題を解決するため陶土の原料の選定にあたり、品質が安定していること、天草陶石の供給にも寄与できることを前提に、陶石の精製工程から算出する洗鉞残渣と粉碎微粒陶石を利用することとした。陶石は品質を向上させるため、水洗および分級をするが、この時の洗鉞残渣は沈殿槽に貯められている。沈殿物はフィルタープレスで絞られ、「プレス土」と呼ばれ一部再利用されているが、ほとんどは廃棄処分されている。現在、皿山脈の陶石が継続的に採掘・洗鉞処理されているため、このプレス土も安定した性状であることが期待される。また、酸化鉄成分の多い低品位陶石は酸処理により品質を向上させている。低品位陶石は酸処理の前に小粒に粉碎されるが、この時に微粒のものは 3mmの篩にかけられる。品質は安定していると思われるが、あまり再利用の用途がなく、一部、「砕粉」として利用されて

いるものを配合原料として使用することとした。

普通の土物は 1240～1280℃程度で焼かれているが、低温焼成を目的に 1200℃で焼き締まる土物風磁器の調整をすることとした。配合試験及び物性評価は前述 2.1 と同様な方法で行った。

3. 結果と考察

3.1 焼腰向上素地の焼成性状

改良陶土とA40 陶土の各焼成温度での焼下がり量を図2に示す。焼成温度はリファサーモの指示温度である。どちらの陶土の焼成体も焼成温度と焼下がり量に明確な相関が見られ、改良陶土の焼腰が向上しているのがわかる。焼成温度 1230℃程度で目標とする焼下がり量 5mmとなっている。

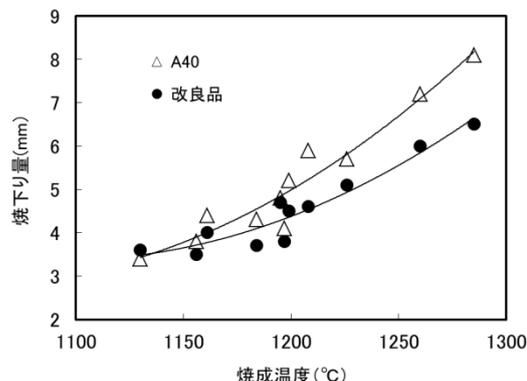


図2 各焼成温度における焼下がり量

図3に焼成温度と吸水率、図4に焼成温度と嵩比重の関係を示す。どちらの陶土の焼成体も 1160℃辺りで急激に吸水性がなくなっている。1250℃を超えた辺りでの嵩比重の低下は改良陶土の方が A40 より少ない。

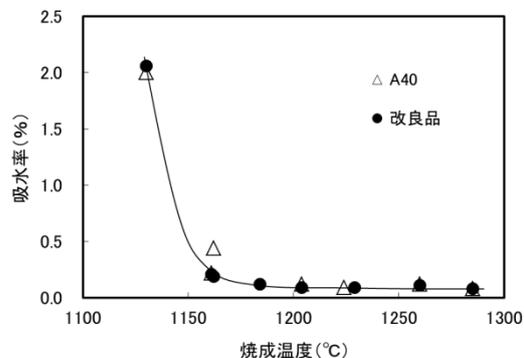


図3 焼成温度による吸水率変化

これらのことからA40より改良陶土の焼成可能な温度範囲が広いことが推測される。

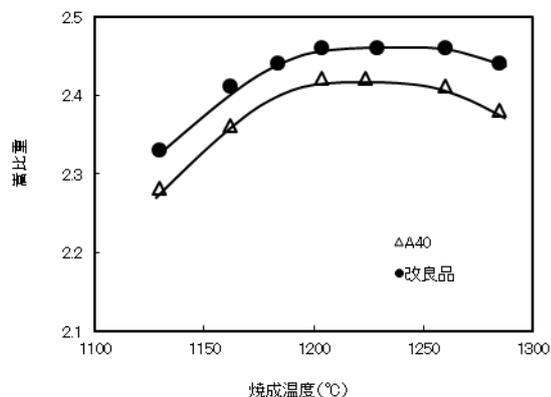


図4 焼成温度による嵩比重変化

図5に焼成温度と曲げ強度の関係を示す。改良陶土の焼成体は1150°C以上の焼成温度域では80MPa以上の強度を持つ。これはA40や天草陶土の1300°C焼成体のそれと比較して良好な値である。

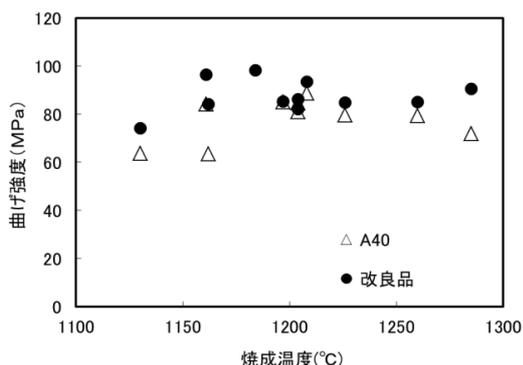


図5 焼成温度による曲げ強度変化

改良陶土の焼成体のX線回折パターンを図6にTMA曲線を図7に示す。

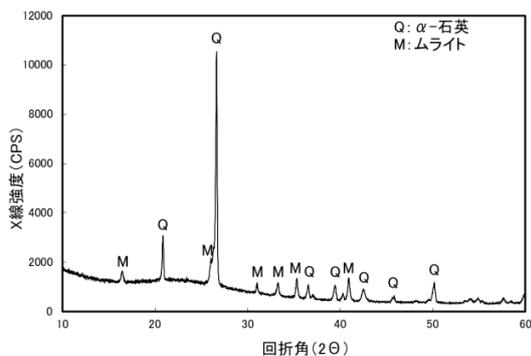


図6 改良素地焼結体のX線回折パターン

どちらの試験体も焼成温度は1229°Cである。焼成体中で確認できる結晶相はα-石英とムライトのみであり、TMA曲線からも異常収縮を起こすクリストバライト等の生成は認められなかった。熱膨張係数は $7.36 \times 10^{-6}/K$ (RT~650°C)であり、釉薬を合わせ易い通常の範囲であった。

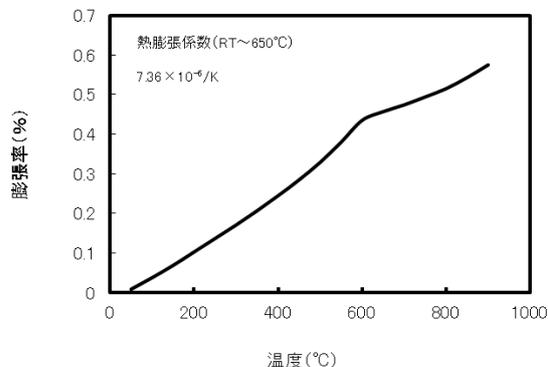


図7 改良素地焼成体のTMA曲線

3.2 土物風磁器の配合試験

原料の化学組成を表2に、またX線回折パターンを図8に示す。プレス土はマシコバイトやカオリナイトが認められ、可塑性原料として利用できるが、砕粉は石英リッチのようであり、可塑性は期待できない。また、プレス土は酸化鉄を2.83mass%含有しているため、土物の風合いを出す原料として利用できる。ノルム計算による鉱物量の推定は、プレス土では石英34mass%・粘土41mass%・長石22mass%となり、普通の天草陶土よりも粘土質である。砕粉の場合、石英51mass%・粘土28mass%・長石20mass%となる。砕粉は利用価値の低い粉碎廃棄物であるが、有効利用を図りたい。

表2 原料の化学組成 (単位:mass%)

化学成分	プレス土	砕粉
L.O.I.	5.28	3.13
SiO ₂	67.46	77.21
Al ₂ O ₃	19.96	14.64
Fe ₂ O ₃	2.83	1.11
TiO ₂	0.14	0.02
CaO	0.09	0.09
MgO	0.24	0.09
Na ₂ O	0.13	0.10
K ₂ O	3.48	3.19
Total	99.61	99.58

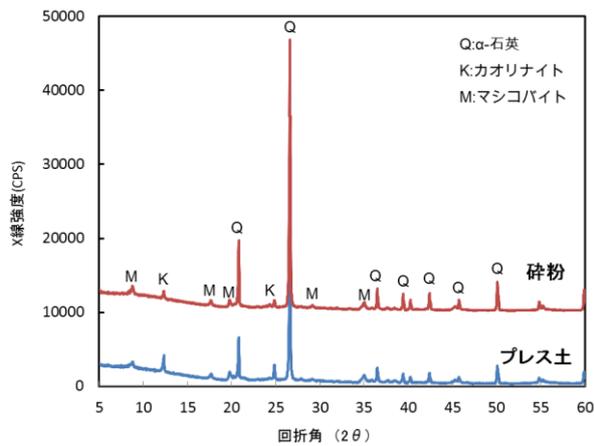


図8 原料のX線回折パターン。

表3は土物風磁器素地の調合例(D1～D9)であるが、低温焼成でも安定した性状を得るため蛙目粘土及び長石も使用した。また、比較のため、市販の土物5種類(S1～S5)も試験した。

表3 土物風磁器素地の調合割合。

(mass%)	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
プレス土	100	60	20	-	50	-	50	0	40
碎粉	-	30	60	70	30	50	20	40	20
蛙目粘土	-	10	20	30	10	30	10	30	20
益田長石	-	-	-	-	10	20	20	30	20

図9～12は吸水率と嵩比重の焼成性状を示す。図9は市販陶土の例であるが、1200℃還元焼成でも焼き締まらず、更に焼成温度を上げて嵩比重の低下、つまりブローテイングと考えられる変化が生じる。他の市販陶土でも焼き締まるものはなかった。他方、試験陶土はD1、D5及びD7について1200℃還元焼成で焼き締まり、嵩密度も高い結果となり、良い物性を示している

図13は試験陶土の焼き下り量を測定した結果であるが、D5が焼き下りも小さい。図14はこれまでに開発した¹SK6用の白釉を施釉した色見本である。D1、D5、D7は市販陶土S1、S3の色味に近く、1200℃の土物風磁器として利用できる。ただ、D1は廃棄量の少ないプレス土単味であるのに対し、D5、D7は廃棄量が多い碎粉も活用しており、より有効な調合と考えている。

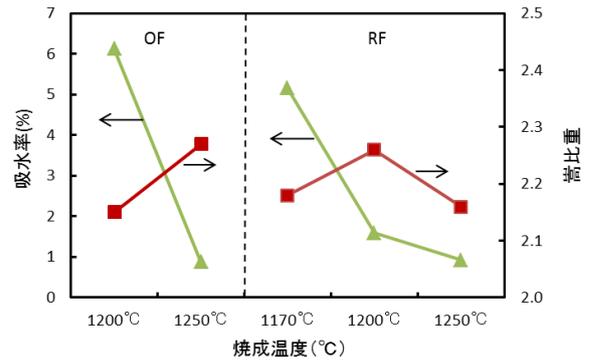


図9 市販素地S3の吸水率・嵩比重。

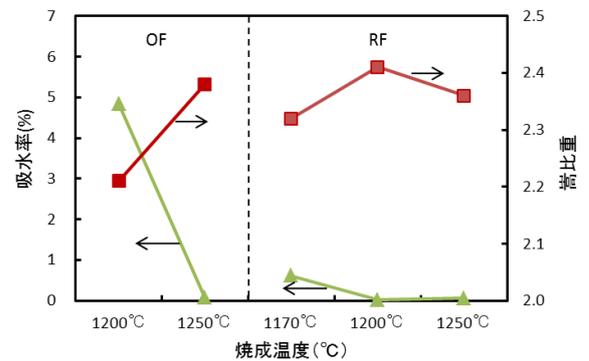


図10 試験素地D1の吸水率・嵩比重。

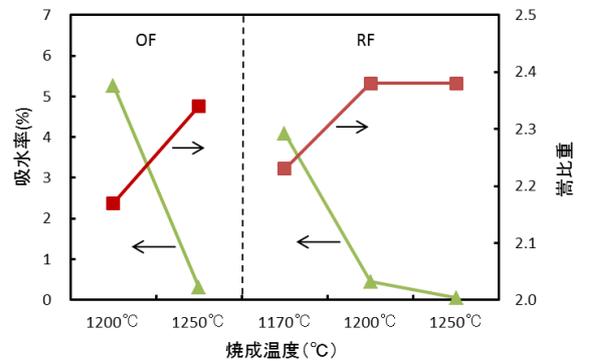


図11 試験素地D5の吸水率・嵩比重。

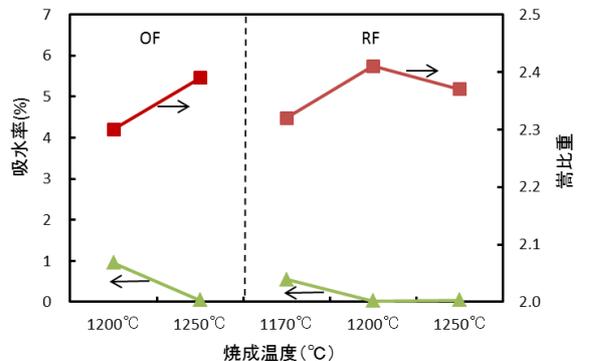


図12 試験素地D7の吸水率・嵩比重。

4) 寺崎 信, 佐賀県窯業技術センター平成9年度業務報告書, 67-71 (1997).

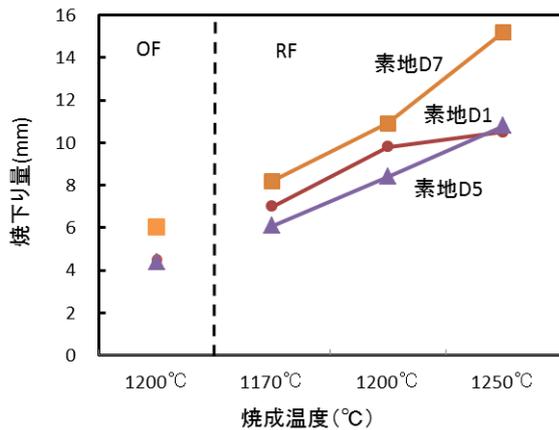


図13 試験素地の焼下がり量.

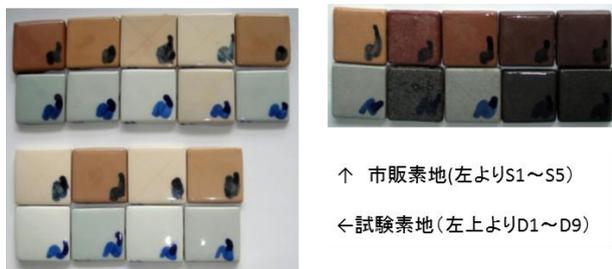


図14 白釉による色見(上:酸化、下:還元)

4. まとめ

焼腰向上素地の改良試験を行い、曲げ強度や熱膨張係数などの物性を大きく変えることなく焼腰を向上した陶土を開発した。この陶土は 1160～1280°C程度で焼成可能だが、焼下がり量が 5mm以下となる 1160～1230°Cでの焼成が望ましい。

また、天草陶石の精製工程から出てくる廃棄原料を利用して、1200°C程度で焼き締まる土物風磁器の調合を行い、酸化焼成や還元焼成で土物の風合いを持つ陶土を得ることができた。

参考文献

- 1) 堤 靖幸, 寺崎 信, 佐賀県窯業技術センター平成 20 年度研究報告書, 1-4 (2009).
- 2) 堤 靖幸, 寺崎 信, 佐賀県窯業技術センター平成 19 年度研究報告書, 6-9 (2008).
- 3) 堤 靖幸, 寺崎 信, 佐賀県窯業技術センター平成 18 年度研究報告書, 4-7 (2007).