

1) 焼成工程が製品の精度へ与える影響を完全に排除した磁器の開発

蒲地伸明

1230～1370℃の間で磁器化し焼成変形量が変化しない特殊な焼結特性を持つ磁器について焼結過程を詳細に調査した。この磁器では焼結の早い段階で強固な骨材の構造が形成され、昇温が進行しても骨材の構造が保たれることで焼成変形に対して著しい抵抗性を示すことが確認できた。また昇温によってもガラス相がほとんど増加しないことも確認され従来の磁器とは全く異なる焼結機構を持った磁器であることが判った。

1. はじめに

磁器は一般に、骨材、融材、可塑性付与材から構成され、焼成により融材がガラス化し骨材間がガラスで満たされることで磁器化する。そのため磁器の製造には十分な焼成温度が必要であるが必要以上の焼成はガラス相の増加および粘性低下により軟化変形が大きくなり、製品精度が損なわれる。そのため精度良い磁器製品の製造には焼成温度の厳密な管理が必須である。しかし、一般的な倒炎式の単窯の場合、炉内の温度分布を均一にすることは困難であり製品精度の向上には限界があった¹⁾。本焼き焼成温度の管理の他に製品精度を向上させる手段としてボンチャイナのように匣鉢に沿って素地を変形させることで軟化変形を制御する締焼釉焼のような手法もあるが²⁾、施釉設備などの導入が必要であり、釉焼では厳密な温度管理が必要である。いずれにせよ量産に用いるような大型の窯の温度分布を完全に均一化することは困難であり、製品精度は多かれ少なかれ焼成温度の影響を受ける現実がある。

最近では焼成変形の影響を軽減するためにをコンピュータシミュレーションによりあらかじめ焼成変形量予想し成形体形状を焼成変形と逆方向へ設計することにより目的とする製品形状を得ることも実践されている³⁾。焼成温度によって焼成変形量に変化しない磁器であれば上記

の焼成変形予測システムと組み合わせることで焼成工程が製品の精度へ与える影響を完全に排除できると考えられる。

当センターでは過去に実施した耐熱磁器の開発において、焼成温度 1220℃～1360℃の間で磁器化し焼成変形量に変化しない磁器を開発した⁴⁾。この磁器は耐熱磁器として開発したために熱膨張が一般的な天草磁器の 60%程度と低く釉や上絵等の汎用性に欠けるものであるが、特殊な焼結特性の原因について調査することで焼成変形が製品精度へ与える影響を完全に排除した一般的な熱膨張特性を持つ磁器開発の足掛かりとした。

2. 実験方法

素材として天草撰中陶土(以下:素材 A)と平成 15 年度開発耐熱磁器用陶土の改良陶土(以下:素材 B)を用いた。さらに、ガラス相の影響を確認するために耐熱磁器用陶土97%骨灰3%の割合で調合した陶土(以下:素材 C)を加えた 3 種類の素材について焼成性状を確認した。各素材の化学分析値を表 1 に示す。それぞれの素材に水と分散剤を加え含水率 27%の泥漿とし鑄込み成形によって 120×20×7mm の角棒を成形した。乾燥後、電気炉を用い素材 A、B は 1150℃～1400℃の範囲で、素材 C は 1100℃～1350℃の範囲で 50℃づつ設定温度を変えながら焼成

表 1 使用素材の化学分析値 (mass%)

原料名	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
素材 A	3.80	74.90	16.72	0.66	0.02	0.06	0.10	0.17	3.13	-
素材 B	2.97	47.30	41.35	0.34	0.08	5.14	0.14	0.31	2.02	-
素材 C	2.89	45.91	40.11	0.33	0.08	4.99	1.46	0.30	1.96	1.63

を行った。焼成は 200°C/h の速さでそれぞれの設定温度まで昇温した後、1 時間保持し自然冷却するパターンで行った。なお焼成温度の確認は JFCC 製の共通熱履歴センサーを用いて行った。以下、焼成温度は設定温度ではなく共通熱履歴センサーの指示値を用いる。

焼曲試験は幅 100mm の焼曲げ試験用架台に試料を載せ焼成することで行った。吸水率、嵩密度の測定は ASTM C373-88 によって測定した。各試料を試料切断機で 1.7mm 厚さに切断後、鏡面研磨機(ムサシノ電子製: MA-150)で 1 μm のダイヤモンドスラリーを用いて研磨し、焼成温度による気孔の変化を金属顕微鏡(OLYMPUS 製: BX51M-N33MB)によって観察した。同様に研磨した試料を 4.6%HF で 60 秒エッチングし、電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL 社製: JSM-6700FSS)を用いて組織を観察した。試料を粉碎後 X 線回折測定(PANalitical 製: X'PertPRO)にて結晶相を確認した。

3. 結果と考察

3.1 焼曲げ試験

図 1 に素材 A、B、C の 1236°C、1292°C、1321°C における焼曲げ試験結果を示す。後に詳細は示すが素材 A の 1236°C 焼成体と素材 C の 1321°C 焼成体を除いた試料の吸水率はほぼ 0% となっており磁器化していると判断できた。一般的な磁器である素材 A は焼成温度の上昇と共に軟化変形が進行し焼成変形量が大きくなっている。一方で素材 B は特異な焼曲げ特性を示し焼成温度が上昇しても焼成変形量が変化していない。また、磁器化した試料と比較した時、焼成変形量も素材 A に比べ小さくなっている。素材 B を用いれば、焼成温度に関係なく焼成変形量を一定化することが可能であり、焼成変形量が小さいという特性もあることから高精度な磁器製品を安定して製

造することが可能である。素材 B にガラス相形成剤として骨灰を加えた素材 C では 1236°C と 1292°C では焼成変形量がほとんど変化していないが、1321°C では若干の焼成変形量の増加がみられた。

図 2 に素材 C の焼曲げ試験後の表面状態を示す。1236°C 焼成体で素地表面にまだらに光沢が観察され素地中のガラスが表面にしみ出していることが確認できた。1292°C では表面のガラスの量が増加している。磁器では過焼成状態になるとガラス相中の気泡が膨化するブローティングと呼ばれる現象が発生する⁵⁾。一般的な磁器ではブローティングが進むと素地中の気泡の膨化によるガラスの流動に合わせて骨材も移動し素地全体が膨化するためにこのようなガラス光沢が素地表面で観察されることはない。素材 C では 1236°C と 1292°C で焼成変形量がほとんど変化していないことから、この温度間で骨材の構造はほとんど変化していないと考えられる。ブローティングが進行しても骨材が強固な構造を保ち続けることができれば気泡の膨化によって移動したガラスは骨材の隙間を通り表面へしみだすことが可能である。よって表面へのガラス相の滲出は素材 C が強固な骨材構造を持っていること

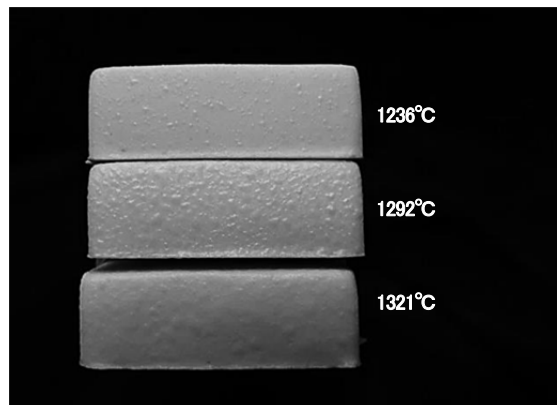


図 2 焼曲試験後の素材 C の表面状態。

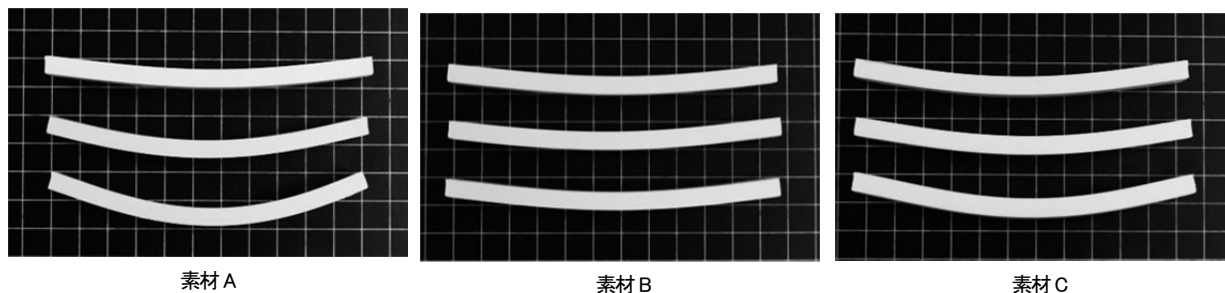


図 1 素材 A、B、C の焼曲試験結果(上から順に 1236°C、1292°C、1321°C)。

を暗示している。1321°C焼成体では明らかに素地が膨化しており一般的なブローティング状態に近い過焼成状態であることが判る。しかし、過焼成状態でも焼成変形量の増加はわずかであり、ブローティングの発生していない素材Aの1321°C焼成体よりも焼成変形量は小さかった。

3.2 吸水率・嵩密度

図3に各素材の焼成温度と吸水率、嵩密度の関係を示す。白抜きマーカーが吸水率を、黒塗りのマーカーが嵩密度を示している。素材Aは焼成温度の上昇と共に吸水率が低下し1291°C焼成体で吸水率が0.2%以下となり磁器化が確認された。同時に嵩密度も最高値2.35g/cm³を示した。1325°C焼成体ではわずかな嵩密度の低下が確認されブローティングの発生が示唆された。1369°C焼成体は嵩密度が1.81g/cm³まで低下するとともに、吸水率が10%近くまで増加し、ブローティングの進行により気孔が連続し表面まで拡大したことを示した。従って素材Aの適正焼成温度幅は1290～1330°Cと約40°Cである。しかし、図1に示したように40°Cの範囲内であっても焼成変形量は大きく変化する。

素材Bは1228°Cで吸水率が0.2%以下となり磁器化した。その後1369°Cまで吸水率は0.2%以下であった。嵩密度は1228°Cで最高値2.56g/cm³を示しその後緩やかに低下した。試験を実施した温度範囲では素材Aで発生したような急激なブローティングは発生せず、焼成温度幅は少なくとも1230～1370°Cと極めて広いことが判る。

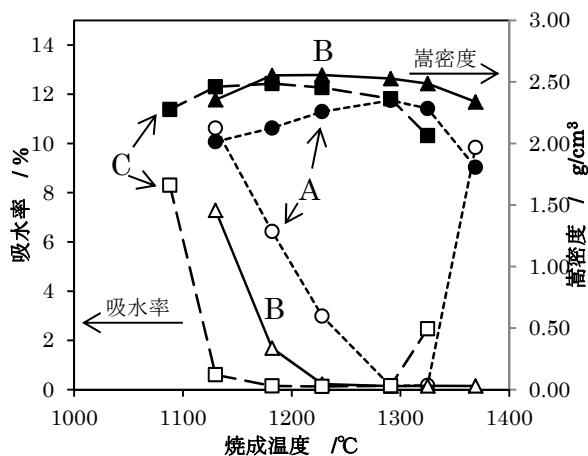


図3 各素材の焼成温度と吸水率嵩密度の関係。
 吸水率 ○ 素材A: △ 素材B: □ 素材C
 嵩密度 ● 素材A: ▲ 素材B: ■ 素材C

素材Cは1182°Cで磁器化しており骨灰の添加により素材Bの磁器化温度を約50°C下げることが出来た。1325°C焼成体では嵩密度が1291°C焼成体よりも10%以上低下すると共に、吸水率も増加しており素材Cの焼成温度幅は1180～1290°Cと判断できる。

素材Bの1182°C焼成体と1228°C焼成体を比較した時に吸水率は1.7%から0.2%へ大幅に低下しているが嵩密度の差は0.005 g/cm³未満とほとんど変化していない。同様の傾向は素材Cの1130°C焼成体と1182°C焼成体でも確認できた。一般的な磁器の焼結では素材Aの結果から判るように吸水率の低下に伴い嵩密度は増加する。素材B、Cの焼結特性は特殊であり原因を明らかにするために金属顕微鏡による素地中の気孔観察を行った。

3.3 焼成温度による気孔変化

図4～6に素材A、B、Cの焼成温度による気孔形状の変化を示す。図4の素材Aでは1182°C焼成体までは粒子の周りに細長い連続気孔が観察されほとんどガラス相が発達していないことが判る。1228°Cで連続気孔がガラス相によって分断され始め1291°C焼成体で閉気孔化した。1325°Cでは閉気孔は若干大きくなっておりブローティングが始まっていることが判る。1369°C焼成体では気孔が大きく成長するとともに気孔同士がつながっており一気にブローティングが進行していることが確認できた。

図5に示す素材Bでは1130°C焼成体で素材Aの1228°C焼成体に似た気孔形状を示しておりガラス相が早い段階で発達していることが確認できた。1182°Cでほとんどの気孔は球状化しているが、一部、球状の気孔がつながった形状の細長い気孔が存在している。1228°Cで連続した気孔はほとんどなくなり磁器化している。しかし、1182°C焼成体と1228°C焼成体を比較すると気孔の大きさや量はほとんど変化しておらず、素材Aが磁器化した時に観察されたような気孔の減少はほとんど見られない。このことは、骨材の移動による緻密化がほとんど進行していないことを示しており、焼成温度の上昇によるガラス相の増加、あるいは粘性低下によっても骨材があまり移動していないことを示している。焼曲げ試験では試料表面の観察からブローティング状態の素材Cにおいて強固な骨材構造の存在が示唆されたが、気孔観察の結果は強固な

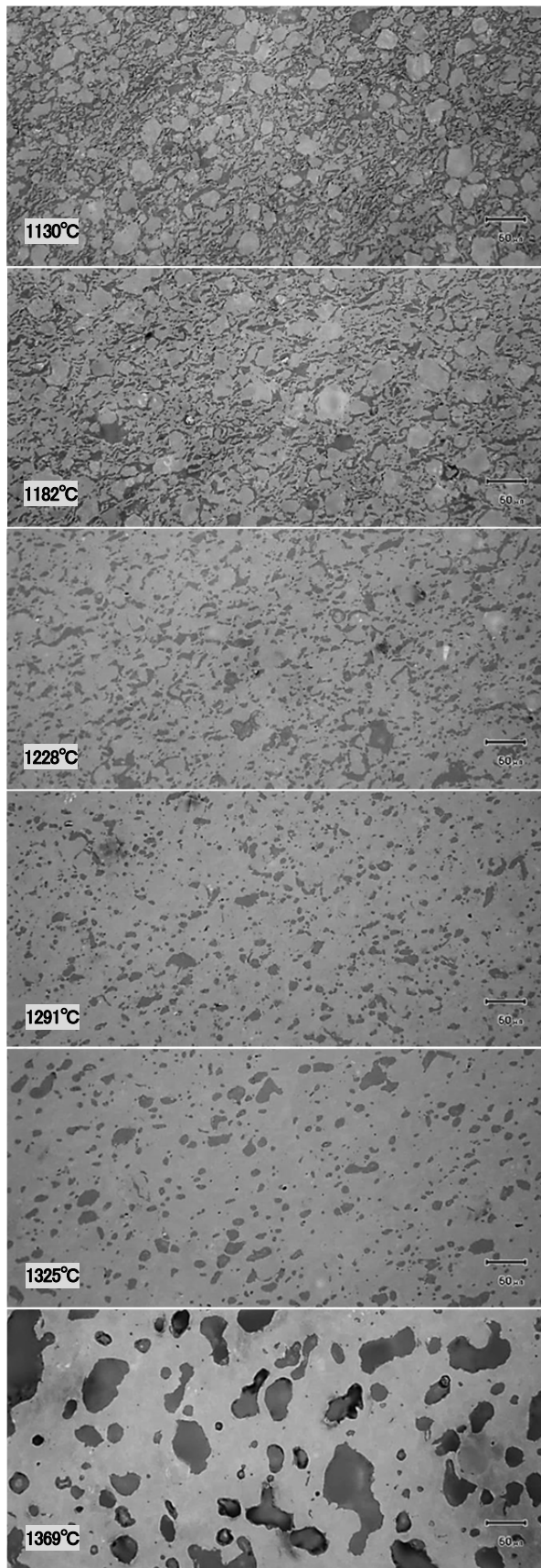


図4 素材Aの焼結過程における気孔形状変化.

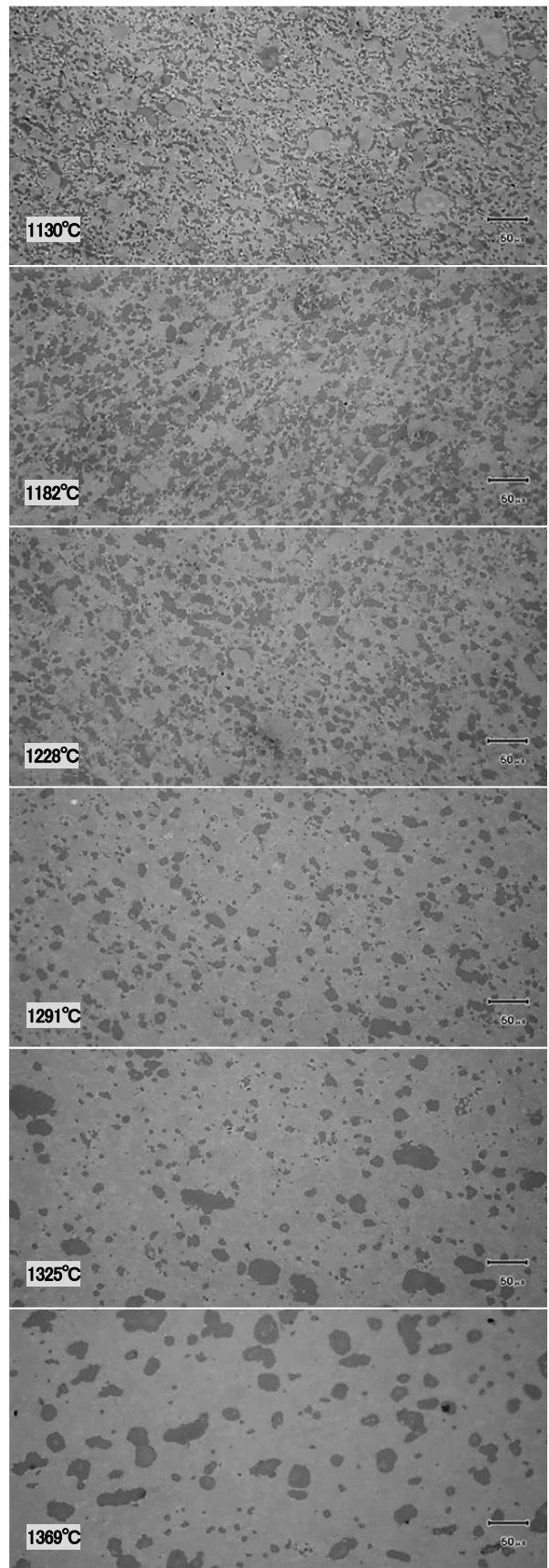


図5 素材Bの焼結過程における気孔形状変化.

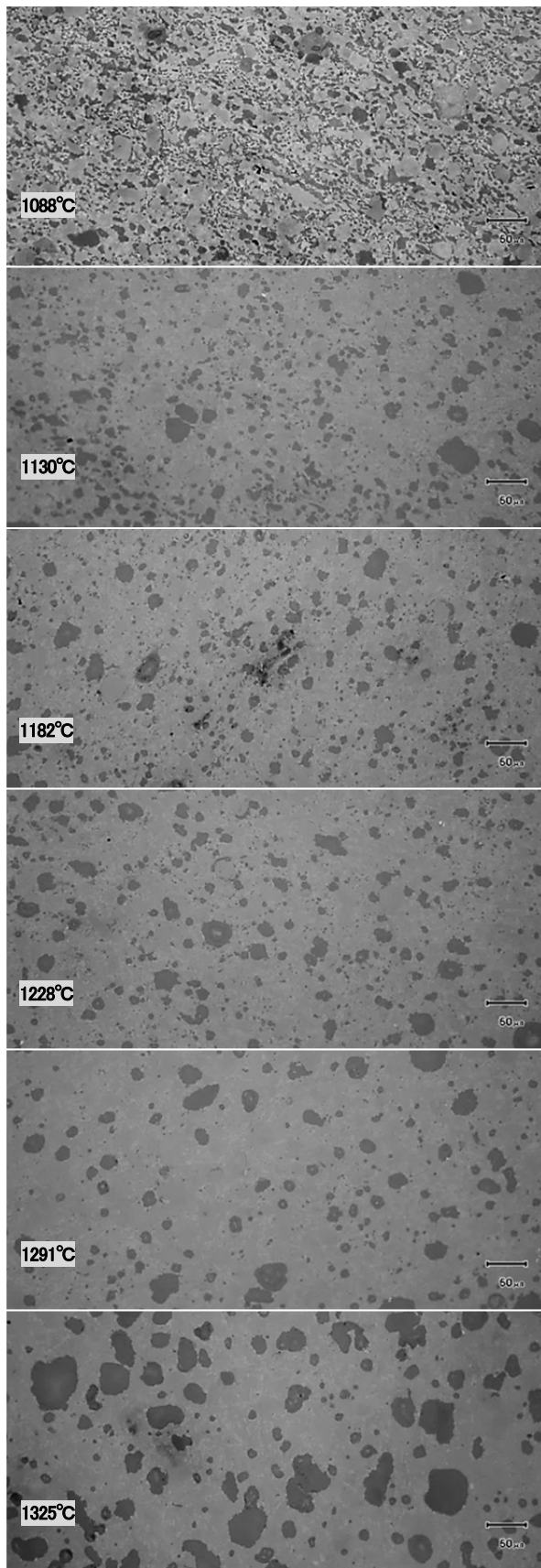


図6 素材Cの焼結過程における気孔形状変化。

骨材構造が磁器化が完了する前に形成されていることを示唆した。その後、1369°Cまで焼成温度の上昇と共に気孔径は徐々に拡大しているが、素材Aと比較してそのスピードは極めて抑制されていることが判る。

図6に示す素材Cにおいては1088°C焼成体ではガラス相が未発達で細長い連続気孔が多く確認できるが、1130°C焼成体で一気に焼結が進行し気孔のほとんどが球状の閉気孔となっている。その後、1325°Cまでは素材Bと同様に徐々に気孔径が拡大しており抑制されたブローティングが確認できる。1325°C焼結体では、それまでと比較して気孔径の拡大は急激となりブローティングの進行が確認できた。

3.4 組織観察

図7に素材Aの1291°C焼成体の研磨面をHFでエッチング処理した後の組織を示す。HF処理により結晶相よりも早くガラス相が溶出するのでガラス相の存在状態を確認できる。写真の亀裂に囲まれたなめらかな暗い部分が石英粒子であり、白っぽく見える部分はガラス相中に成長したムライト相がエッチング処理により現れたものである。写真から明らかなように石英粒子同士が接触している部分はわずかであり、ほとんどの石英粒子は周囲をムライト相で囲まれている状態となっている。従って焼成時に石英粒子間はガラス相で満たされていたと判断できる。石英粒子の形状が比較的丸いこともあり粒子同士の接触による変形防止効果はあまり期待できず、素材Aの石英粒子すなわち骨材はガラス相の軟化と共に移動しやすい状

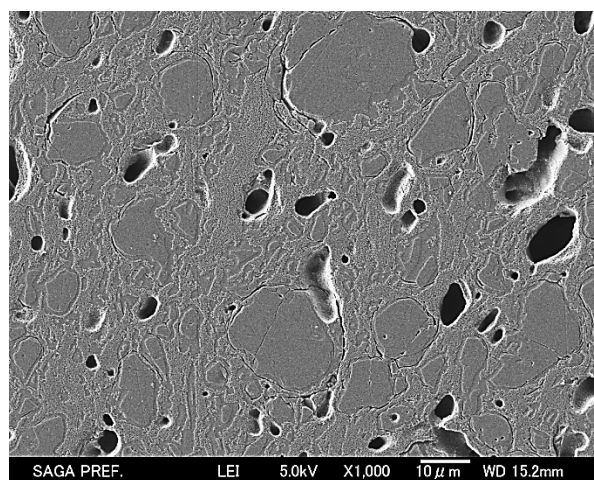


図7 素材A 1291°C焼成体の組織。

態となっている。ガラス中のムライト相の増加が軟化変形を抑制する報告もあるが⁶⁾、素材Aにおいてその効果は限定的であり焼成温度の上昇と共に軟化変形が進行したと考えられる。

図8に素材Cの磁器化が確認された1182℃焼成体及びの組織を示す。球状の石英粒子やアルミナ粒子の間を埋めるように多数の板状粒子が確認された。図9に板状粒子の拡大写真を示す。図中矢印で示した粒子から明らかのように個々の板状粒子は六角形の断面形状を持つ板状結晶である。板状粒子に加えて写真中央部で確認できるような板状結晶が互いに結合し一体化した複雑な形状をした10μmを超えるようなサイズの粒子も多く観察された。図10に素材Cの1291℃焼結体の組織を示す。1291℃焼成体においても複雑に絡み合った板状粒子が全面に確認できる。図11に素材Cの1088℃焼成体の組織を示す。明らかにガラス相は未発達であるが、六角形の断面をもつ板状結晶は確認できることからガラス相に先立ち板状結晶が形成されていることが判る。素材Bの組織観察においてもすべての温度の焼成体において素材Cと同様の板状結晶の発達が確認できた。ガラス相の増加により軟化変形が始まる前に複雑に絡み合った板状結晶が石英粒子あるいはアルミナ粒子と共に骨材となることで、焼成温度の上昇によりガラス相が増加し粘度が低下しても骨材粒子の移動は困難となる。従って素材B、Cにおける焼成温度が変化しても軟化変形が進行しない、あるいはブローティングの進行が極めて抑制されるという特殊な特

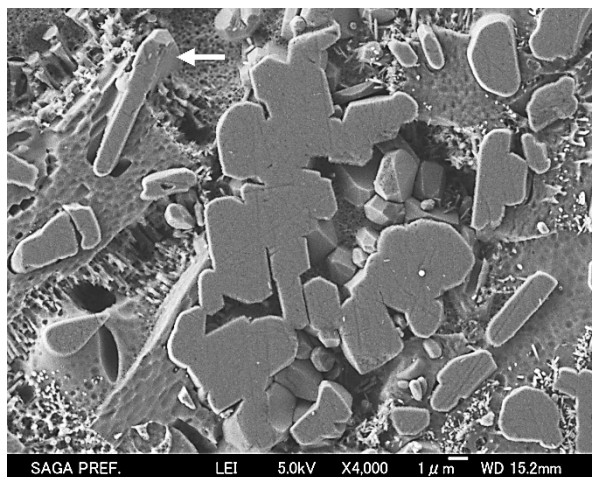


図9 素材C中の板状結晶。

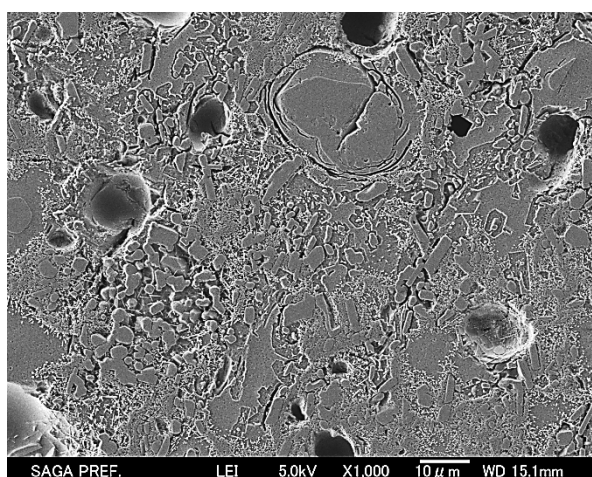


図10 素材C 1291℃焼成体の組織。

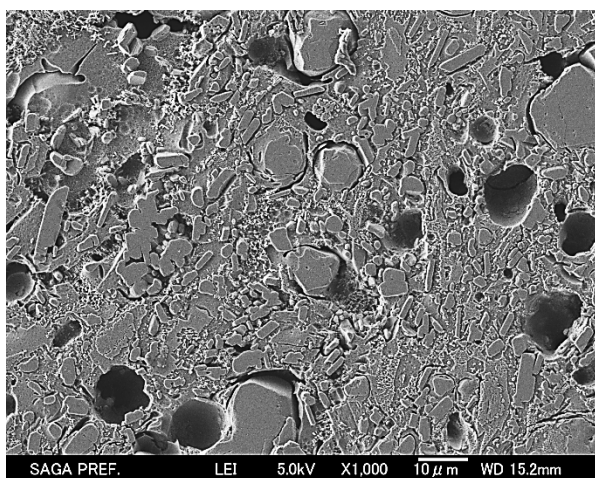


図8 素材C 1182℃焼成体の組織。

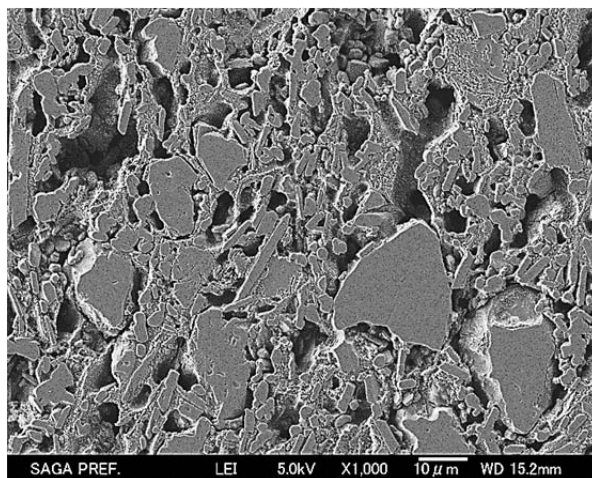


図11 素材C 1088℃焼成体の組織。

性は板状粒子の形成と発達が大きく寄与していると結論づけることができる。

3.5 X線回折測定

図12に素材Aの焼成温度によるXRDパターン変化を示す。焼成温度の上昇とともに石英の回折強度が低下し、ムライトの回折強度が増加する一般的な磁器の焼成パターンとなっている。図13に素材Bの焼成温度によるXRDパターン変化を示す。1130℃焼成体は石英、コランダム、ムライト、ガラスが主要鉱物であった。1182℃焼成体においてコーディエライトの生成が確認され、焼成温度の上昇と共に回折強度が増加した。一方で石英とコランダムの回折強度は低下している。従って石英、コランダムがガラス相に熔融しSiやAlがガラス相に供給されると、タルクを起源とするMgと反応しコーディエライト相が新たな骨材として晶出していると推察された。1369℃焼成体ではコーディエライト、ムライト、コランダム、石英、スピネル、ガラスが確認できた。図14に素材Cの焼成温度によるXRDパターン変化を示す。素材Bとほとんど同じX線回折パターンが約50℃低温側で観察される結果となった。図3に示した吸水率、嵩密度の結果と合わせて考えると、素材Bへの骨灰の添加量を調整することで結晶相を変えることなく磁器化温度帯を低温側へ変化させることが可能であると明らかとなった。

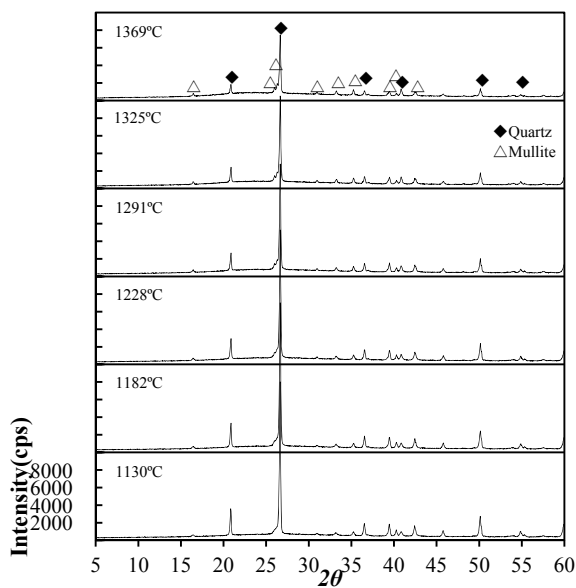


図12 素材Aの焼結過程における結晶相の変化。

XRDパターンに現れたハローパターンからガラス相の量変化を推察した。今回作成したすべての焼成体で結晶性のピークが存在しない2θが23.0~24.0°の範囲の回折強度の平均値と焼成温度の関係を図15に示す。素材Aは回折強度が焼成温度の上昇とともに直線的に増加している。図12で石英粒子の回折強度が昇温により低下していることからガラス相中への石英粒子の熔融によりガラス相が増加したことが確認できる。一方、素材B、Cにおける回折強度の増加は緩やかである。石英やコランダム

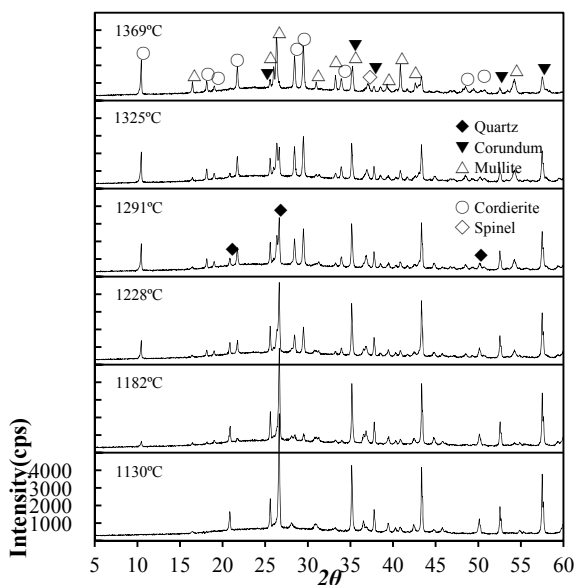


図13 素材Bの焼結過程における結晶相の変化。

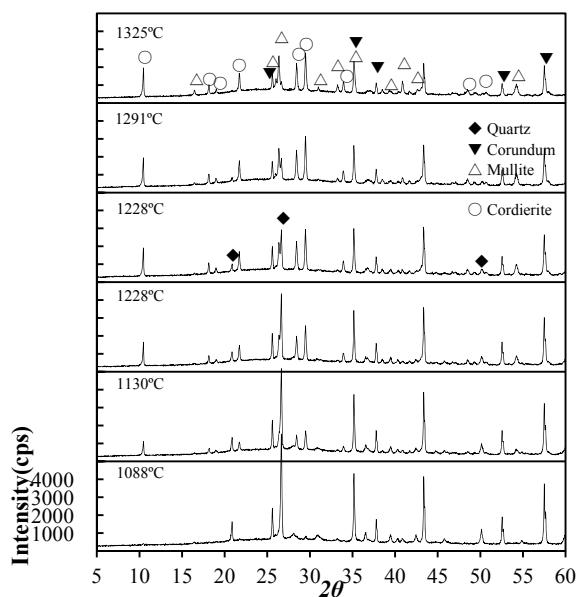


図14 素材Cの焼結過程における結晶相の変化。

の回折強度は低下していることから、素材 B、C においては昇温に伴うガラス相の増加とコーディエライト結晶の生成によるガラス相の消費がうまくバランスしていると考えられる。よって、強固な骨格構造の形成と合わせて、昇温によるガラス相の増加が小さいことも素材 B、C における特殊な焼結特性の一因であると確認できた。

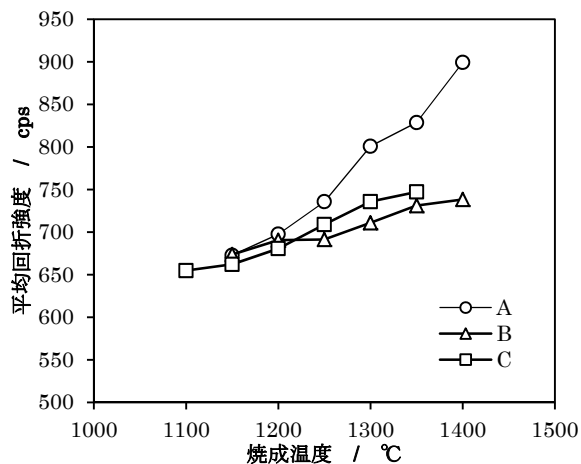


図 15 素材 A、B、C の焼成温度によるハローパターン回折強度の変化。

4. まとめ

焼成温度が上昇しても焼成変形量が変化しない磁器を対象にその焼結機構の解明を行った。素材 B、C いずれにおいてもガラス相が増加し磁器化する前に強固な骨格構造が形成され容易には軟化変形しない組織となっていることが明らかになった。また、軟化変形の直接の原因となるガラスの増加もコーディエライト結晶の生成により効果的に抑制されていることが明らかになった。

参考文献

- 1) 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成 5 年度業務報告書, 25-28 (1994).
- 2) 磯野尅夫, 市吉忠利, セラミックス, 10, 495-500 (1975).
- 3) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成 15 年度業務報告書, 33-36 (2004).
- 4) 副島潔, 佐賀県窯業技術センター平成 20 年度研究報告書, 25-26 (2009).
- 5) Y. Kobayashi, O. Ohira, Y. Ohashi, and E. Kato, *J. Am. Soc.*, 75, 1801-1806 (1992).
- 6) F. Porte, R. Brydson, B. Rand, and F. L. Riley, *J. Am. Soc.*, 87, 923-928 (2004).