

新強化磁器の製品化技術研究

嘉村 翔太郎、蒲地 伸明
佐賀県窯業技術センター

有田焼創業 400 年事業の一環として、300 MPa 以上の曲げ強さを持つ新しい強化磁器の開発に成功した。本研究では、曲げ強さを維持しつつ、その多様化を図るために、焼成変形を提言することを試みた。粒度分布は最適化され、熱軟化変形指数は元の組成より 60% 低かった。さらに、この改良磁器の物理的性質を報告した。

Technological development for diversification of new strengthened porcelain products

KAMURA Shotaro, KAMOCHI Nobuaki
Saga Ceramics Research Laboratory

In “Projects celebrating the 400th anniversary of Arita porcelain”, we have succeeded in developing a new strengthened porcelain with flexural strength over 300 MPa. In this study, we tried to reduce the firing deformation of them in order to diversification their applications while maintaining flexural strength. The particle size distribution was optimized and the pyroplastic index value was 60% lower than that of the original composition. In addition, we report several physical properties of improvement porcelain.

1. はじめに

佐賀県窯業技術センターでは、有田焼創業 400 年事業の一環として、有田焼の新たな市場を獲得するため、より破損しにくい製品の製造を可能にする、高強度磁器材料の開発を行った。その結果、これまでの強度をはるかに上回る高強度磁器材料の開発に成功した¹⁾。これは、現在市販されている一般磁器材料の 3~5 倍、強化磁器材料の約 1.5 倍の曲げ強さを持つ。この材料は一般磁器材料と同じ 1300 °C の焼成温度で焼成できるというメリットがあり、既に時計の文字盤²⁾や指輪、チェスの駒などの多くの製品が開発・販売され、企業からの関心度がとても高い。

しかしながら、この材料は製品形状によっては焼成変形が大きくなるという問題点があり、様々な形状を必要とする食器の開発が難しい現状にあった。そこで本研究では曲げ強さを維持、向上させつつ焼成変形を小さくする改良試験を行った。

2. 実験方法

2.1 陶土調合とテストピース作製

粒度の調整による、焼成変形の改善を目的として、アルミナは 3 種類の異なる粒径のものを使用した。3 種のアルミナ(日本軽金属 A20、SA34、SA32 それぞれ平均粒径 29.5 μm、4.0 μm、1.7 μm)の粒度分布を図 1 に示す。

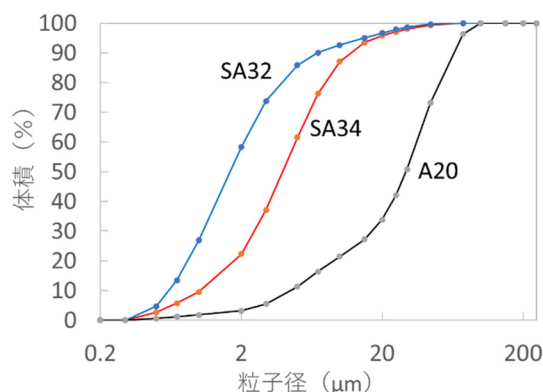


図1 使用したアルミナの粒度分布曲線

アルミナに所定の調合割合となるように蛙目粘土、カオリン、長石などの原料を加えた後、分散剤として A-6012 (東亜合成)を乾粉原料に対して 0.2wt%と水を加えポットミルで攪拌することで含水率 27%の泥漿を得た。得られたスラリーを曲げ試験用試料(5×10×90 mm)と焼曲試験

用試料用(①7×20×125 mm、②7×20×230 mm)の石膏型に流し込み板状の試料を得た。試料を乾燥後、電気炉を用い900℃(昇温速度150℃/h)で素焼きを行った。その後、曲げ強さ試験と、焼曲試験でそれぞれ異なる条件で本焼きを行った。

2.2 曲げ強さ試験

曲げ強さ試験用試料の素地に強化磁器用釉薬を施釉した後、ローラーハースキルン(1303℃)と強制対流炉(1301℃)にて還元雰囲気で行い、曲げ強さ試験片を得た。曲げ強さ試験はJCRS 203に準拠し、精密万能材料試験機(島津製作所;オートグラフ AG-10kNX)を用いて行った。

2.3 焼曲試験

焼曲試験用試料を焼曲試験用架台に乗せ電気炉を用いて1275℃、1300℃、1325℃(昇温速度200℃/h)の異なる条件で焼成を行った。炉内温度はリファサーモ(JFCC製;typeM)を使用し確認したところ、それぞれ1274℃、1281℃、1319℃を示していた。焼曲試験結果は焼成軟化変形を評価できるPyroplastic Index³⁾(以下「PI」と称する)を使用して評価した。PI値は図2に示すように、試料を架台に設置し焼成した後、次式により算出する。

$$PI = sb^2 / l^4 \text{ (mm}^{-1}\text{)} \dots(1)$$

(s: 焼成変形量 (mm)、b: 焼成前の試料厚み(mm)、l: 支柱間距離 (mm))

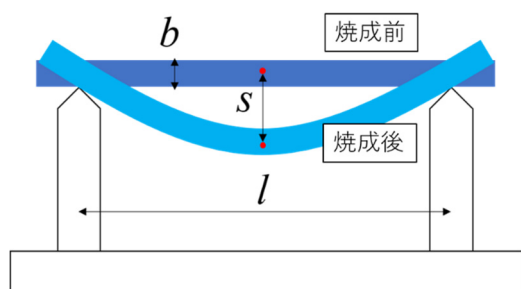


図2 焼曲試験の模式図

今回はPI値に与える支柱間距離の影響を確認するために1値を100mm、150mmの二種で試験を行った。また、PI値を評価する際、比較として以前量産試作を行ったNAT9強化磁器と天草撰上磁器を使用した。

2.4 その他の物性試験

改良後の陶土について他の物性を測るため、電気炉を用いて焼成温度1300℃で酸化焼成を行い、テストピースを作成した。このテストピースについて熱膨張率試験、吸水率試験、かさ比重試験、ビッカース硬度試験を行った。熱膨張率試験はTMA400SE(NETZSCH)を用いて50℃から900℃の範囲で行った。ビッカース硬度試験はHMV-1(島津製作所)を用いて試験力9.807Nの条件で行った。

また、比較として一般の天草磁器の物性試験も行った。

3. 結果と考察

原料の調合割合を変えて約70種類の泥漿を調合し、曲げ試験用と焼曲試験用のテストピースを作成したのち、曲げ強さと焼曲具合を評価した。ローラーハースキルンと強制対流炉を用いた焼成体の平均曲げ強さはそれぞれ291MPa、351MPaであった。この試料は他の種類の試料に比べて特に曲げ強さが高く、焼曲が小さかったため1tの量産化試験を行った。以後、この量産試作陶土をNAT11と記す。表1にこの結果が得られた試料の化学分析値を示す。

表1 量産試作陶土NAT11の化学分析値

成分	含有量 (mass%)
L. O. I.	4.45
SiO ₂	25.95
Al ₂ O ₃	65.88
Fe ₂ O ₃	0.33
TiO ₂	0.10
CaO	0.08
MgO	0.09
Na ₂ O	1.86
K ₂ O	1.20
Total	99.94

NAT11のローラーハースキルンと強制対流炉を用いた焼成体の平均曲げ強さはそれぞれ302MPa、316MPaであった。また、これらの試料の曲げ強さのワイブルプロットを図3に示す。この図から、焼成炉の違いによる強さの差が小さい材料であることが判る。

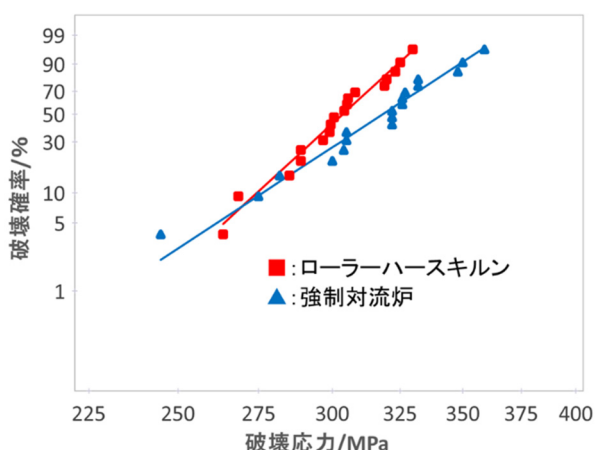


図3 NAT11の曲げ強さ試験結果のワイブルプロット。

図4にPI値と焼成温度の関係を示す。比較として以前量産化を行ったNAT9と天草撰上磁器も合わせて示す。すべての焼成温度で天草磁器のPI値が大きく、NAT11が小さいという結果となった。また、当然であるが3つの試料すべてにおいて焼成温度が高くなるとPI値も大きくなった。しかし、NAT11の焼成温度の上昇に対するPI値の増加割合は天草やNAT9に比べ小さくなっており、焼成変形に対する耐性が高いことが明らかとなった。NAT11とNAT9のPI値の平均値はそれぞれ0.010と0.016で、60%軽減することができた。支柱間距離100mmと150mmの比較では、すべての試料、焼成温度で150mmのPI値が小さくなっており、PI値の比較では同じ支柱間距離での試験が必要なことが確認できた。

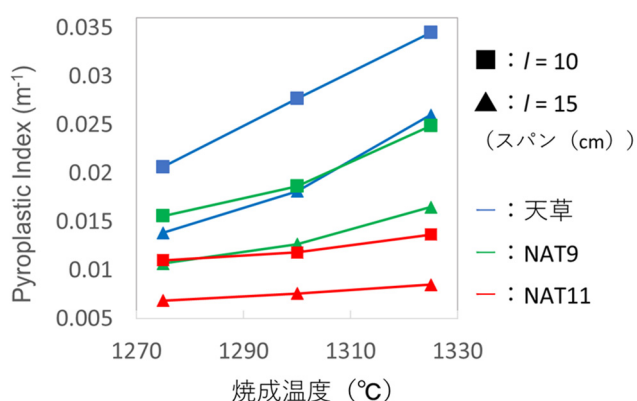


図4 PI値と焼成温度の関係

最後に参考としてNAT11焼成体と天草撰上磁器の平均線熱膨張係数、吸水率、かさ比重、ビッカース硬度を表2に示す。一般的な天草磁器と比較すると平均線熱膨張係数は近い値であった。またかさ比重は約1.3倍で、

ビッカース硬度は天草磁器の約1.5倍であった。

表2 NAT11と天草撰上磁器の物性表(1300°C酸化焼成)

項目	NAT11	天草撰上
平均線熱膨張係数(10 ⁻⁶ /K)	7.01	6.45
吸水率(%)	0.04	0.21
かさ比重	3.02	2.32
ビッカース硬度(HV)	801	538

4. まとめ

平成28年に当センターが発表した強化磁器において製品化の課題となっていた焼曲がり特性の改良試験を行った。その結果、高強度を維持しつつ、焼曲が小さい新材料の開発に成功した。

この新素材は非常に企業の関心が高く、今後も新たな用途に使用されていくことが期待される。今後は更なる用途の開発へ向けて様々な物性データを確認していく予定である。

参考文献

- 1) 蒲地 伸明, 佐賀県窯業技術センター平成29年度研究報告書・支援事業報告書, 1-3 (2018)
- 2) 蒲地 伸明, 佐賀県窯業技術センター平成30年度研究報告書・支援事業報告書, 26-28 (2019)
- 3) T. DENG, B. LIU, X. XU, J. WU, J. Ceram. Soc. Jpn., 123, 11, 1004-1009 (2015).