

低温焼結性陶磁器素地の開発

伊藤 隆* , 新島聖治* , 服部正明**

Development of Low-Temperature Sintering China Bodies

Takashi ITO, Seiji NIIJIMA and Masaaki HATTORI

We studied on development of china bodies which sintered at low temperature. To sinter the china bodies at about 1100 , we investigated selection, combination and treatment of the raw materials. As the result, the china body composed of New Zealand Kaolin 40 %, Indiana Feldspar 20 %, Nepheline Syenite 20 % and Petalite 20 % was mostly sintered at 1100 , and had the sintering range of 1075 ~ 1150 . Bending strength of this body was 58.3 MPa, linear thermal expansion coefficient was 6.1×10^{-6} (/) and crystal composition was mullite, quartz and small amount of cristbalite. This body will be able to utilize as a new china body in Yokkaichi Banko pottery industries.

Key words: China Body, Low-Temperature Sintering, Raw Materials

1. まえがき

現在、四日市萬古焼業界では、半磁器製品などを1200 程度で焼成しているが、最近、燃料費が高騰し、製造コストの上昇が避けられない状況である。これは、陶磁器製造業における利益を圧縮する結果になり、深刻な問題である。また、産業界における環境負荷の低減が求められている中、陶磁器製造過程における二酸化炭素排出量の抑制も重要な課題である。さらに、従来の陶磁器製品の出荷が低迷しており、新規な機能などを有する陶磁器素地の開発が必要な状況である。

本研究は、これらの課題の解決に寄与するため、1100 程度の低温で焼結して磁器化する新しい陶磁器素地を開発することを目的とした。

低温焼結性陶磁器素地は、ヨーロッパで開発されたフリット磁器、骨灰磁器、パーリアン磁器¹⁾などが知られており、日本においてもフリットを添加した低火度焼成磁器²⁾、微粒の炭酸カルシウムを利用

した灰長石磁器³⁾などの研究が行われている。しかし、陶磁器素地として用いるには可塑性が低い、焼結温度幅が狭い、原料の処理方法が難しい、コストが高いなどの問題がある。

そこで、可塑性粘土を一定量含有し、低温焼成陶磁器素地として利用可能と思われる様々な原料を用いた組成及び処理条件について検討した結果、1100 程度で焼結し、75 程度の焼結温度幅を有する良好な焼結性を示すものを見出したので、報告する。

2. 実験方法

使用した原料の化学組成を表1に示す。これら原料は、ニュージーランドカオリン(以後、NZカオリンと称す)、土岐口蛙目粘土(水簸物)、インド珪石及びアルミナを除き、24時間湿式ボールミル粉碎(ペタライトのみ48時間粉碎)乾燥して用いた。表1に記載していない原料については、全て試薬級のものを用いた。

各種調合を行い、2時間湿式ボールミル混合した

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

表 1 使用原料の化学組成

(単位：wt%)

| 名称 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Li ₂ O | Ig.loss |
|---------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|------------------|-------------------|-------------------------------|---------|
| NZ カオリン | 50.96 | 34.91 | 0.08 | 0.20 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.06 | - | 13.56 |
| 土岐口蛙目粘土 | 50.19 | 33.53 | 0.76 | 1.26 | 0.18 | 0.29 | 0.91 | Tr. | - | 12.92 |
| マグネサイト | 0.60 | 0.06 | - | 1.00 | 0.15 | 47.10 | - | - | - | 51.00 |
| インド珪石 | 99.85 | 0.03 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| アルミナ | 0.04 | 99.9 | - | 0.01 | - | - | - | 0.04 | - | 0.02 |
| インド長石 | 65.68 | 18.58 | 0.01 | 0.04 | 0.15 | 0.00 | 11.93 | 2.27 | - | 0.93 |
| 初珪石 | 59.92 | 23.30 | 0.01 | 0.08 | 0.33 | 0.00 | 4.70 | 10.04 | - | 1.10 |
| ペタライト | 76.30 | 16.66 | 0.03 | 0.04 | 0.08 | 0.01 | 0.56 | 0.22 | 4.12 | 1.26 |
| 仮焼タルク | 65.59 | 0.42 | - | 0.06 | 0.18 | 32.91 | - | - | - | 0.98 |
| 低温フリット | 0.30 | 16.51 | 0.04 | 0.07 | 3.90 | - | 32.42 | 0.80 | P ₂ O ₅ | 45.81 |

注) 低温フリットの化学分析は蛍光 X 線分析 (FP 法) による。

インド珪石の平均粒子径 4.0 μm, アルミナの平均粒子径 1.8 μm。

後、乾燥した。特に断らない限り、各組成で粘土分として、NZ カオリンを 40 wt% 用いた。

乾燥した各調合物を粉碎し、目開き 500μm のふるいを通させた。焼結性の試験体は、これを用いて、圧力 50MPa で直径 25 mm, 厚さ約 5 mm の円板をプレス成形した。また、曲げ強度の試験体は、120×25×約 7mm の直方体を同様にプレス成形した。各成形体は、電気炉により、昇温速度 200 /h, 所定温度での保持 1 時間として焼成した。

焼結性を評価するため、各焼成体の吸水率、かさ密度をアルキメデス法により測定し、Norris らの方法⁴⁾により焼結温度幅を求めた。粒度/min 析は、レーザー回折/散乱法により行った。曲げ強度は、焼成 3 点曲げ法により、支点間距離 10cm, クロスヘッドスピード 5 mm/min として測定した。熱膨張は、昇温速度 5 /min で測定した。結晶組成は、X 線回折により調べた。

3. 結果と考察

3.1 素地組成と焼結性

3.1.1 低温熔融性フリットの利用

これまでに研究されたフリット利用素地²⁾で用いられたフリットよりもさらに低温で熔融する市販のリン酸塩系低温熔融性フリット(以下、低温フリットと称す)の利用を検討した。

表 2 に示す低温フリット - インド珪石 - NZ カオリン系 (FS 系), 低温フリット - アルミナ - NZ カオリン系 (FA 系) で各種調合を行い、焼成温度 900

~1200 における焼結性を調べた。

各組成の焼成体における最大かさ密度温度と焼結温度幅測定結果を図 1 に示す。ただし、FA1 だけは 1200 においても吸水率が 6.2% あり、焼結が不十分な状態である。

表 2 調合表 (単位：wt%)

| | FS1 | FS2 | FS3 |
|---------|-----|-----|-----|
| 低温フリット | 10 | 20 | 30 |
| インド珪石 | 50 | 40 | 30 |
| NZ カオリン | 40 | 40 | 40 |

| | FA1 | FA2 | FA3 |
|---------|-----|-----|-----|
| 低温フリット | 10 | 20 | 30 |
| アルミナ | 50 | 40 | 30 |
| NZ カオリン | 40 | 40 | 40 |

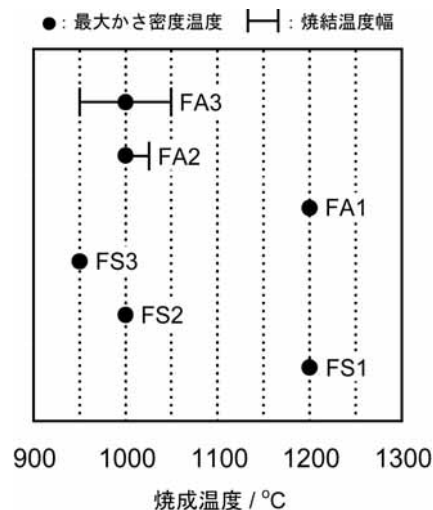


図 1 低温フリット系素地の焼結性

これから,FS系,FA系ともフリットの量が20%以上になると1000程度で焼結するが,FS系は焼結温度幅が極めて狭い.FA系はFA3で約100の焼結温度幅が存在するが,図2に示すFA3の吸水率とかさ密度の測定結果を見ると,通常の磁器と異なり,焼結温度幅内のかさ密度は不安定である.

従って,低温フリットを用いた素地は安定した焼結性を示さない.また,練り土にすると,フリットからの溶出成分の影響で可塑性が悪くなる傾向が認められ,陶磁器素地としては実用性が低い.

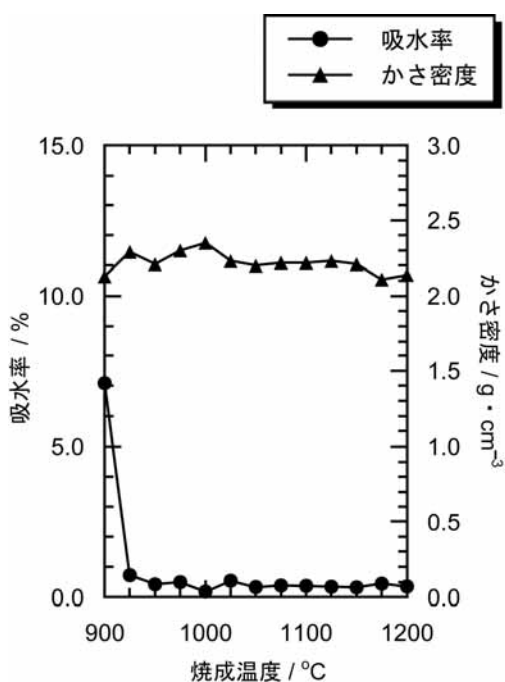


図2 FA3の吸水率,かさ密度測定結果

3.1.2 マグネシウム系原料の利用

Kobayashiら³⁾は,灰長石磁器で微粒の炭酸カルシウムを用いることにより,1000での焼結を可能にしていることから,炭酸カルシウムよりも低温で熱分解するマグネシウム系原料の利用を検討した.

マグネサイト-珪石-カオリン系,塩基性炭酸マグネシウム-珪石-カオリン系及び水酸化マグネシウム-珪石-カオリン系において各種調合を行い,焼結性を調べた.その結果,いずれも焼結性が悪く,1200以下で焼結するものはなかった.

吸水率とかさ密度測定結果の一例として,マグネサイト20%-インド珪石40%-NZカオリン40%組成のものを図3に示す.これから,この焼成温度範囲では吸水率が20%以上あり,焼結しにくいことが

わかる.

また,マグネサイトを利用した素地では,マグネサイトの平均粒子径は4.0μmであるが,ボールミル粉碎を進め,平均粒子径1.9μmまで粉碎したものをを用いても焼結性は向上しなかった.

小林ら⁵⁾は,微粒の炭酸カルシウムを用いた灰長石磁器が低温で焼結する理由として,炭酸カルシウムの熱分解で生じたCaOが800~850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.

マグネシウム系原料を利用した素地の焼成体の結晶組成をX線回折により調べた結果,いずれもMgOがかなり多く存在していた.これから,マグネシウム系原料を利用した素地の焼結が困難な理由として,焼成時に熱分解で生じたMgOが安定で,そのまま残留し,ガラス相の生成が進まないことによると考えられた.

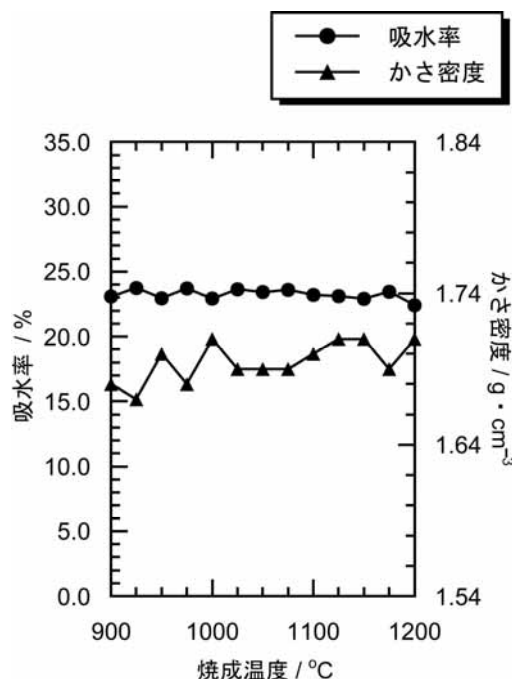


図3 マグネサイト20%-インド珪石40%-NZカオリン40%組成の焼結性

3.1.3 長石系原料の利用

珪酸塩において,低温でガラス相の生成を進め,液相焼結を促進させるために,アルカリ金属酸化物の利用を検討した.陶磁器原料として入手しやすく,水への溶解性が少ないアルカリ金属酸化物含有物質

として、長石系原料を利用することとした。

ナトリウムを含有する原料としてネフェリンサイアナイト、カリウムを含有する原料としてインド長石、リチウムを含有する原料としてペタライトを用い、表3に示す調査を行った。

表3 調合表 (単位: wt%)

| | N1 | N2 | N3 | N4 | N5 | N6 |
|-------------|----|----|----|----|----|----|
| ネフェリンサイアナイト | 60 | 30 | 0 | 25 | 20 | 15 |
| インド長石 | 0 | 30 | 60 | 25 | 20 | 15 |
| ペタライト | 0 | 0 | 0 | 10 | 20 | 30 |
| NZカオリン | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |

これら調合物の焼成体の最大かさ密度温度と焼結温度幅を図4に示す。これから、ネフェリンサイアナイト-インド長石-NZカオリン系のN1~N3は、いずれも最大かさ密度温度が1150であるが、焼結温度幅が狭い。N3のみ、若干、焼結温度幅を有する。

ペタライトを含有するN4~N6は、最大かさ密度が1100であり、N1~N3に比べて低温で焼結する。これは、ネフェリンサイアナイトのナトリウム、インド長石のカリウム、ペタライトのリチウムの3種類のアルカリ金属が混合されたことによる混合アルカリ効果⁶⁾が現れ、生成したガラスの溶融粘性が低下したためと考えられる。

図5にN5焼成体の吸水率とかさ密度の測定結果を示す。焼結温度幅は、N5で1075~1150を示しており、かなり広く、業界においても磁器質素地として利用しやすいものと思われる。

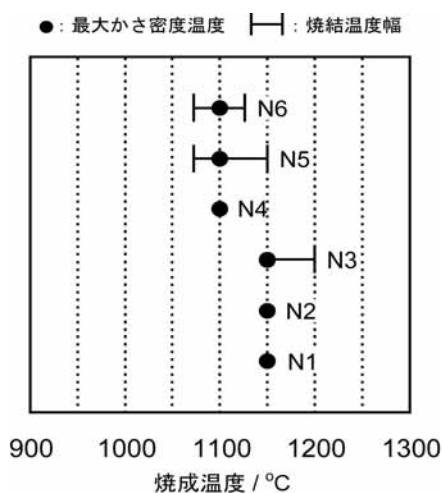


図4 長石系素地の焼結性

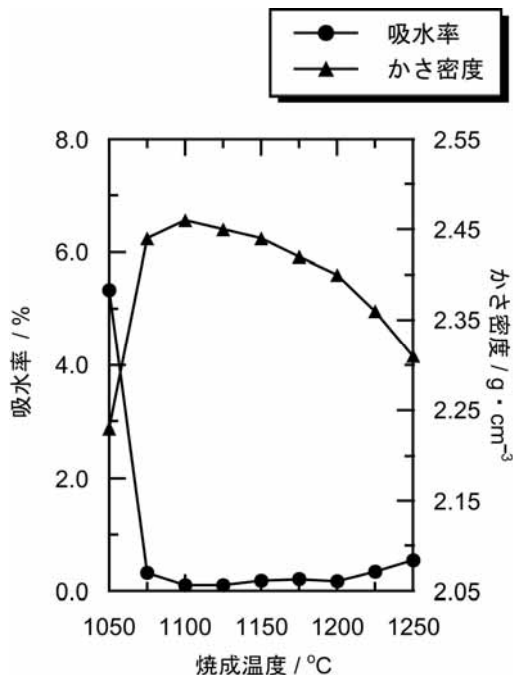


図5 N5の焼結性

3.1.4 N5素地における各種原料の置換による影響

より低温での焼結を目指し、N5組成(ネフェリンサイアナイト 20% - インド長石 20% - ペタライト 20% - NZカオリン 40%)における長石系原料(ネフェリンサイアナイト - インド長石 - ペタライト)の部分全体を5~10%分、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、インド珪石、仮焼タルク、マグネサイト及び炭酸ストロンチウムと置換した組成について焼結性を調べた。その結果を図6に示す。

これから、リン酸カルシウムによる置換は、焼結温度を上昇させ、焼結温度幅が少し狭くなった。リン酸マグネシウムによる置換は、焼結温度が低下するものの、焼結温度幅が非常に狭くなった。

インド珪石による置換は、焼結温度がN5に比べ少し高くなる傾向を示したが、焼結温度幅への影響は少なかった。仮焼タルクによる置換は、焼結温度はあまり変わらないが、焼結温度幅が狭くなった。マグネサイトによる置換は、焼結温度を低下させるが、焼結温度幅は狭くなる傾向にある。炭酸ストロンチウムによる置換は、焼結温度を上昇させた。

従って、N5組成の素地において、長石系原料の部分他を原料で置換することによる焼結性の向上は困難であるが、マグネサイトを少量利用することは低温焼結の面では有効と思われる。

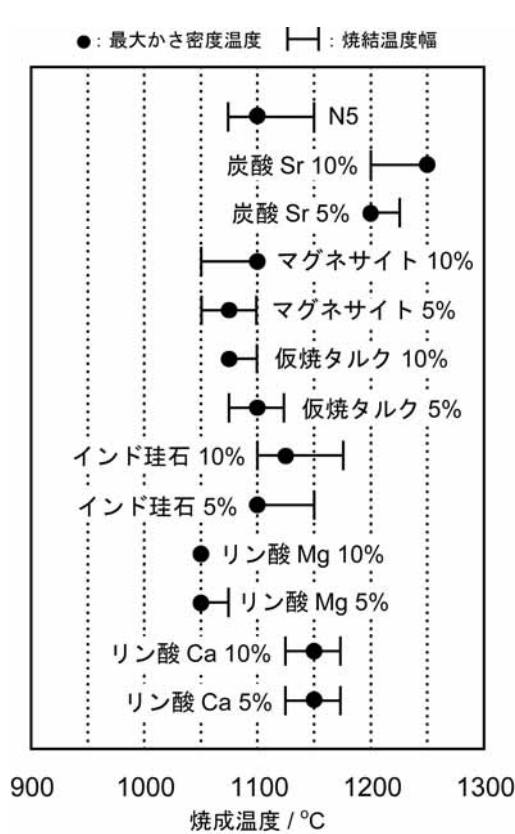


図6 素地の焼結性

次に、NZ カオリンを土岐口蛙目粘土に置換した場合の焼結性への影響を調べた。その結果、最大かさ密度温度、焼結温度幅はほとんど変化がなかったことから、粘土分として NZ カオリンの代わりに土岐口蛙目粘土を利用することも可能である。ただ、土岐口蛙目粘土を使用すると、不純物として含有する鉄、チタン等の影響で、若干グレー色に呈色する。

3.2 原料の粒度と焼結性

N5 素地における NZ カオリン以外の原料のボールミル粉碎時間を変え、粒度による焼結性への影響を調べた。図7にボールミル粉碎時間(0, 6, 12, 24時間)と焼結性の関係を示す。

これから、粉碎時間が長くなると、若干低温での焼結が進むが、あまり大きな違いはなく、粒度による影響は少ない。しかし、焼結温度幅の広い安定した焼結性を示す素地にするためには、12時間以上粉碎した方が良く考えられる。

これらの素地の平均粒子径を測定した結果を表4に示す。これから、平均粒子径で9 μ m以下程度に粉碎するのが望ましい。

3.3 N5 素地の焼成体物性

1100 で焼成した N5 素地の物性を測定した結

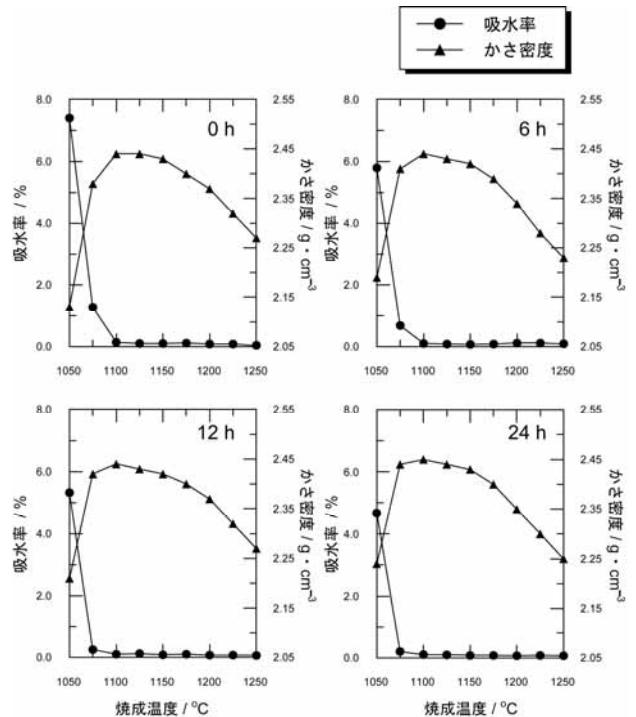


図7 ボールミル粉碎時間と焼結性

表4 ボールミル粉碎時間と平均粒子径

| 粉碎時間(時間) | 0 | 6 | 12 | 24 |
|-----------------|------|------|-----|-----|
| 平均粒子径(μ m) | 11.3 | 10.2 | 8.9 | 8.0 |

果を表5に示す。これから、曲げ強度は、従来の半磁器素地の約2倍であり、線熱膨張係数は、半磁器に比べて小さい。結晶組成は、通常の磁器と同様であるが、ガラス相がかなり多いことがわかった。また、この素地は、透光性があることから、照明器具として利用することも可能である。

表5 N5の焼成体物性測定結果

| 曲げ強度 (MPa) | 線熱膨張係数 ~600 (/) | 結晶組成 |
|------------|----------------------|---------------------|
| 58.3 | 6.1×10^{-6} | ムライト、石英、クリスタライト(少量) |

4. まとめ

1100 程度の低温で焼結して磁器化する陶磁器素地の開発について検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) 低温フリットを用いた素地は、低温フリット - アルミナ - NZ カオリン系において 1000 程度で焼

結するものもあるが、焼結の安定性や可塑性に問題がある。

(2) マグネシア系原料を用いた素地は、低温では焼結しにくい。この原因として熱分解して生成した MgO がかなり安定でガラス相の生成が進まないためであると考えられた。

(3) 長石系原料を用いた素地は、ネフェリンサイアナイト 20%、インド長石 20%、ペタライト 20%、NZ カオリン 40%組成のもの(N5)が最も焼結性が良く、1100 付近で焼結し、焼結温度幅も 75 程度を有する。

(4) 上記 N5 素地における長石系原料の一部を他の原料と置換してもあまり良好な焼結性のものは得られなかった。N5 素地の NZ カオリンを土岐口蛙目粘土に置換しても焼結性は変わらなかった。

(5) 素地の粒度による焼結性への影響は少ないが、平均粒子径で 9 μ m 以下にした方が低温での焼結性が良い。

(6) N5 素地の 1100 焼成体の強度は、通常の磁器素地に近く、半磁器素地の約 2 倍であった。

参考文献

- 1) 社団法人日本セラミックス協会編：“セラミック工学ハンドブック第 2 版 [応用]”。技報堂出版，p667-668(2002)
- 2) 浅見薫ほか：“低火度焼成磁器の開発に関する研究”。昭和 56 年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト，p1-26(1982)
- 3) Yuichi Kobayashi et al.：“Low-Temperature Fabrication of Anorthite Ceramics”。J. Am. Ceram. Soc.，77，p833-834(1994)
- 4) 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)
- 5) 小林雄一ほか：“炭酸カルシウム - カオリン混合物の 1000 以下での反応及び焼結”。日本セラミックス協会学術論文誌，105，p670-674(1997)
- 6) 作花濟夫ほか：“ガラスハンドブック”。朝倉書店，p855-858(1985)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としていません)