

低火度磁器素地の成形性の向上（第2報）

—可塑成形に適した練土の検討—

新島聖治*, 伊藤 隆*

Improvement in Formability of Low-Temperature Sintering Porcelain Body (II) —Study of Dough Suitable for Jigging—

Seiji NIIJIMA and Takashi ITO

Porcelain body composed of New Zealand kaolin 40 %, Indiana feldspar 20 %, Nephelina syenite 20 % and Petalite 20 % was mostly sintered at 1100 °C, and had wide sintering range of 1075 to 1150 °C. However, the plasticity of this porcelain dough was low due to New Zealand kaolin which is inferior to other clay in plasticity. In this study, the effects of additives such as synthetic smectite and pH on the plasticity of this porcelain dough were investigated.

Key words: Low-Temperature Sintering Porcelain, Plasticity, Synthetic Smectite

1. はじめに

我々はこれまでに、焼成時の二酸化炭素排出量、燃料コストの削減を目指し、従来の磁器より200°C程度低い1100°Cで焼結する素地（以後、低火度磁器素地と称す）の開発を行ってきた^{1,2)}。この素地は、酸化焼成で従来の磁器と同程度の白色度、透光性、曲げ強度及び75°C程度の広い焼成温度幅を有している。この素材を実用化できれば、環境に優しい陶磁器製品が得られることが期待できる。

一般的に、陶磁器製品は鑄込み成形や可塑成形（ロクロ成形等）によって成形されるため、素地が適当な成形性（可塑性）を有していなければならない。低火度磁器素地の原料組成を表1に示す。粘土成分であるニュージーランドカオリン（以後、NZカオリンと称す）は、鉄の含有量が極めて少ないため、酸化焼成にもかかわらず白色度の高いものが得られる。しかし、蛙目粘土や木節粘土などの他の粘土と比較して可塑性が低く、素地の成

形性が劣るため、鑄込み成形や可塑成形に適応していない。

既報³⁾では、適切な解膠剤の選択と水分量の調整を行うことにより、鑄込み成形に適応する泥漿の調合について報告した。本報告では、可塑成形に適応する低火度磁器素地（練土）の開発を目的とし、粘土成分の置換、可塑剤添加及びpHが素地の成形性に及ぼす影響について検討したので、その結果を報告する。

表1 低火度磁器素地の原料組成 (wt%)

インド長石	20
ネフェリンサイアナイト	20
ペタライト	20
NZカオリン	40
合計	100

2. 実験方法

表1に示す低火度磁器素地は、水を加えて練土

* 窯業研究室伊賀分室

表 2 粘土原料の成分分析結果

(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	Ig. loss
NZ カオリン	50.96	34.91	0.20	0.08	0.03	0.05	0.01	0.06	13.56
土岐口蛙目粘土	50.19	33.53	1.26	0.76	0.18	0.29	0.91	tr.	12.92
本山木節粘土	47.37	34.41	1.39	0.92	0.16	0.25	0.64	0.08	14.91
河東カオリン	47.32	34.30	0.99	0.14	4.52	0.36	0.42	1.28	10.84
インドネシアカオリン	46.41	38.20	0.54	0.21	0.03	0.09	0.77	tr.	13.29
天草陶石 (特級)	79.10	14.13	0.32	0.02	0.04	tr.	2.78	0.07	3.07
村上粘土	72.12	18.16	0.29	0.16	0.13	0.95	3.45	0.14	4.87
大峠セリサイト	66.97	23.39	0.32	0.13	tr.	0.07	4.50	0.03	4.52

にした場合、保形性と流動性、いわゆる“こし”と“のび”が劣り、可塑成形に適していない。また、その際の含水率は 20 %程度で幅がなく、保水性のない素地である。そこで、以下の 2 つの手法により素地の成形性の向上について検討した。

2. 1 粘土成分の置換

素地の粘土成分である NZ カオリンを他の粘土成分で 5~40 wt%置換した素地を調合した。使用した粘土原料を成分分析結果とともに表 2 に示す。所定量秤量した原料と蒸留水をプラスチック製ポットに入れ、直径 10 mm のアルミナボールを用いて 2 時間湿式混合した後、乾燥・粉碎し、素地粉末を得た。得られた素地粉末を直径 25 mm、厚さ約 5 mm の円板状にプレス形成し、電気炉により種々の焼成温度 (1050~1250℃) で酸化焼成した。昇温速度は 200℃/h、保持時間は 1 時間とした。

得られた焼成体の焼結性を評価するために、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⁾により焼成温度幅を求めた。焼成体の白色度 (Lab) は分光測色計により評価した。また成形性の評価は、素地粉末を適量の水と混練して得られた練土に対して、官能試験により行った。

2. 2 可塑剤添加及び pH の調整

予め湿式混合し、乾燥させた素地粉末 (表 1) を用いた。素地粉末に可塑剤を外割 0.5~3.0 wt% 添加し、蒸留水を適量加え、ホモジナイザーを用いて 2 時間攪拌し、必要に応じて 10 %クエン酸溶液を添加することにより pH を調整し、脱水・混練することにより練土を得た。可塑剤として、合成スメクタイト、ベントナイトを用いた。合成

スメクタイトは、人工的に得られた粘土鉱物であり、近年、可塑成形のひとつである押出成形用の無機バインダーとしての利用が検討されている⁵⁾。一方、ベントナイトは天然の粘土鉱物であり、従来から広く窯業分野で使用されている。

得られた練土に対して、焼結性 (吸水率、かさ密度)、白色度 (Lab) 及び成形性を評価した。成形性の評価は、曲げ試験機を用いた一軸圧縮試験により行った⁶⁾。一軸圧縮試験は、金型を用いて練土を直径 33 mm、高さ 40 mm の円柱状に成形し、圧縮速度 10 mm/s で圧縮し、変形抵抗として生じた荷重値を測定した。測定には、20~25 % の範囲で含水率を変えた練土を用いた。図 1 に圧縮試験による成形性の評価方法を示す。圧縮試験から得られる応力-歪み曲線の変形初期の傾き (以下、見かけヤング率と称す) を保形性、荷重-変位曲線の後期に必要な仕事量を流動性の指標とした。

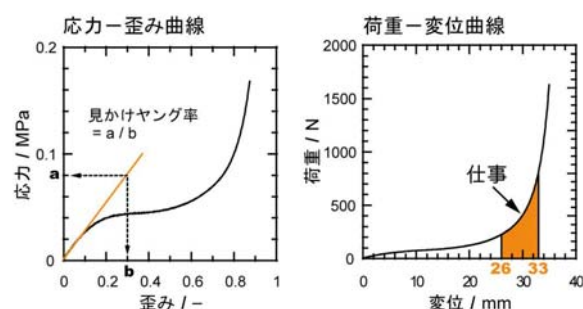


図 1 一軸圧縮試験による成形性の評価方法

成形性の向上が認められた練土に対して、ロクロ成形 (手挽き) 及び機械ロクロ成形 (動力成形) を行った。得られた成形体は、乾燥・素焼き (800℃) を行った後、施釉し、電気炉で酸化焼

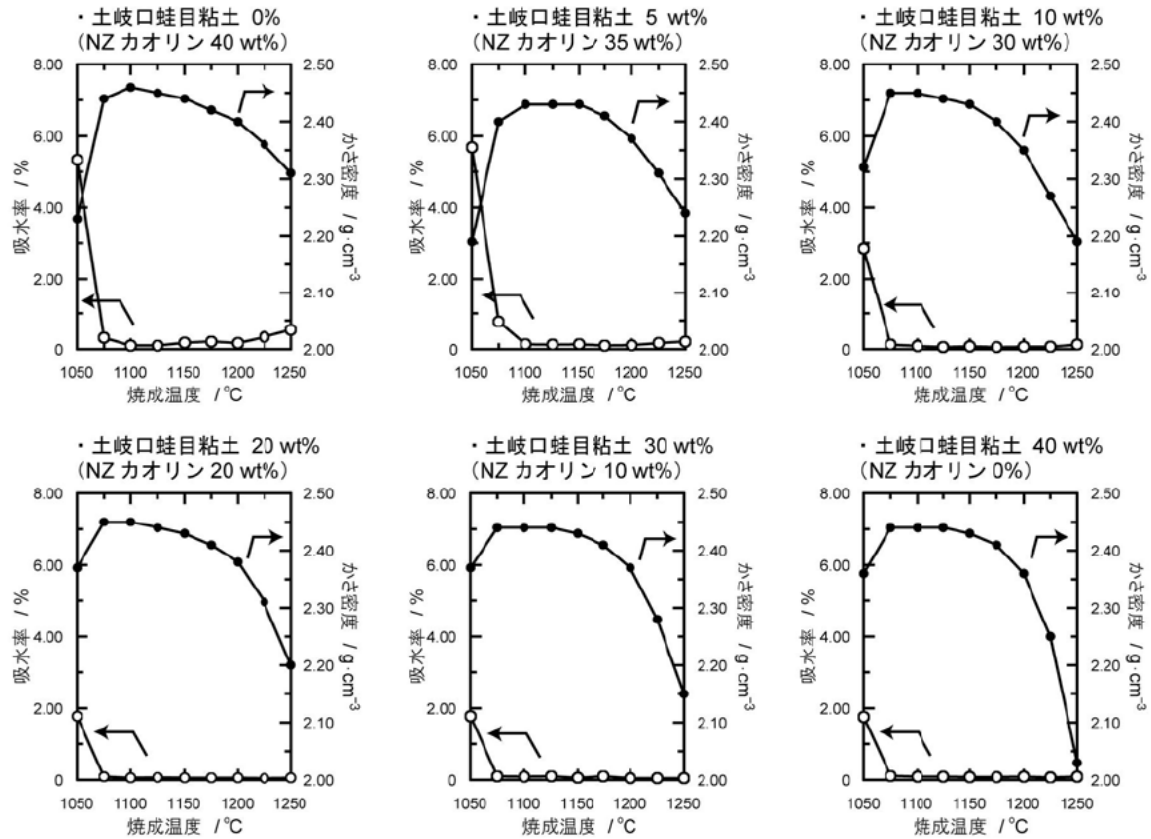


図2 土岐口蛙目粘土で置換した素地の焼結性

成した。焼成は1100°Cで1時間保持した。

3. 結果と考察

3.1 粘土成分の置換による成形性の向上

低火度磁器素地は、従来の磁器と異なり、1100°Cで焼結し、酸化焼成で白色度の高いもの（無釉で約85）が得られるという特徴がある。粘土成分を置換した場合においても、低温焼結性（焼結開始温度、焼成温度幅）及び白色度80以上という特性が維持されていなければならない。

一例として、土岐口蛙目粘土で置換した素地の焼結性を図2に示す。土岐口蛙目粘土の置換量が増加するにつれて焼結開始温度は1075°Cへと低下した。また焼成温度幅は50~75°Cであった。これらのことから、土岐口蛙目粘土で全量置換しても低温焼結性を維持していることがわかった。同様の結果は、本山木節粘土およびインドネシアカオリンで得られた。一方、他の粘土成分については、大峠セリサイトで30 wt%、河東カオリンおよび天草陶石(特級)で20 wt%、村上粘土で5 wt%までの置換量で低温焼結性を維持していた。

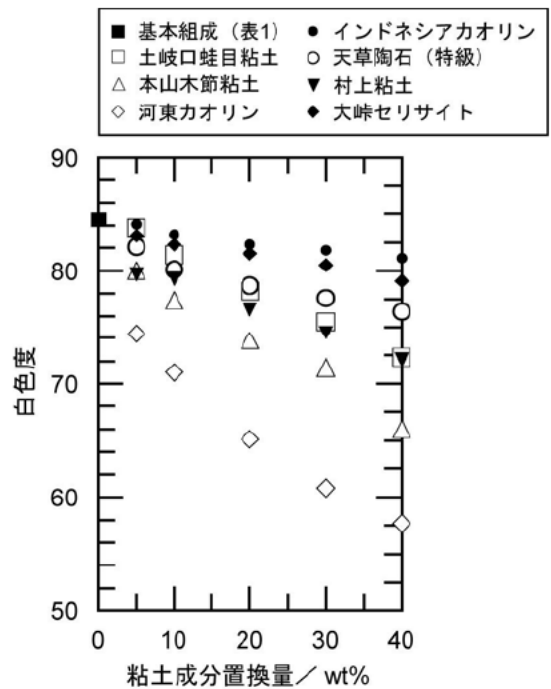


図3 粘土成分置換量と白色度の関係（1100°C焼成体）

次に、各粘土成分の置換量と1100°Cで焼成した試験体の白色度の関係を図3に示す。白色度は、

置換量が増加するにつれて低下し、試験体の色は茶色あるいは灰色に呈色した。これは、鉄の含有量が少ない NZ カオリンを鉄を多く含む他の粘土成分で置換することによって、素地の鉄分が増加したためと考えられる。この図より、土岐口蛙目粘土で 10 wt%、本山木節粘土で 5 wt%、インドネシアカオリンで 40 wt%（全量置換）、天草陶石（特級）で 10 wt%、大峠セリサイトで 30 wt%までの置換量で白色度 80 以上を維持していることがわかる。上述の低温焼結性の結果と図 3 より、1100℃における低温焼結性量及び白色度 80 以上という特性を維持させる場合、土岐口蛙目粘土で 10 wt%、本山木節粘土で 5 wt%、インドネシアカオリンで 40 wt%、天草陶石（特級）で 10 wt%、大峠セリサイトで 30 wt%まで可能であることがわかった。

粘土成分を置換したこれらの素地を適量の水と混練し練土を作製したが、官能試験では置換前後で保形性と流動性に大きな変化は見られず、ロクロ成形（手挽き）を行うことは不可能であった。これは、NZ カオリンよりも可塑性が良好な蛙目粘土、木節粘土及び天草陶石の置換量が 5～10 wt%であり、そのような少ない置換量では素地の成形性の向上への寄与が少ないためであると考えられる。また、30～40 wt%置換可能なインドネシアカオリン及び大峠セリサイトに関しては、それらの可塑性が NZ カオリンとあまり差がなかったためであると考えられる。

以上のことから、粘土成分の置換による成形性の向上は見られなかった。しかし、インドネシアカオリンや大峠セリサイトに関しては 40 wt%あるいは 30 wt%置換しても低温焼結性及び白色度は維持されており、次節で述べる可塑剤の添加等を行えば成形性の向上が期待できる。NZ カオリンは高価な粘土原料であるため、今後素地の低コスト化に取り組む際、これらの原料は有用な候補となる可能性が示唆された。

3.2 可塑剤添加及び pH の調整による成形性の向上

3.2.1 合成スメクタイト

本研究では、一軸圧縮試験から得られる応力-歪み曲線の見かけヤング率を保形性、荷重-変位曲線の後期に必要な仕事を流動性の指標とした（図 1）。図 4 に可塑剤として合成スメクタイ

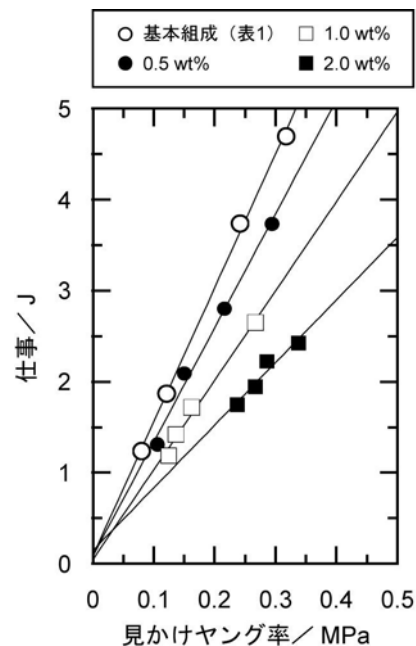


図 4 合成スメクタイトを添加した練土の見かけヤング率と仕事の関係

トを 0.5～2.0 wt%添加した練土の見かけヤング率と仕事の関係を示す。成形性の良好な練土とは、保形性が高く、流動性が良いもの、つまり見かけヤング率が大きく、仕事小さい練土である。従って、図 4 に示す直線の傾きが小さいほど成形性が良いことを示している。図 4 より、合成スメクタイトの添加量が増加するにつれて、直線の傾きは小さくなり、成形性が向上していることがわかる。また、練土の含水率は 20 %から 24 %に増加した。成形性の向上は、合成スメクタイトの高い膨潤性により、保水性が増加したためであると考えられる。なお、合成スメクタイトを 2.0 wt%以上添加すると、その高い膨潤性のため練土は扱いにくいものであった。従って、以後の試験は合成スメクタイトの添加量を 0.5 wt%及び 1.0 wt%とした。これらの練土に対して、ロクロ成形（手挽き）による成形試験を行った結果、流動性の向上は認められたが、保形性が依然として劣るという結果になった。

次に、成形性（特に保形性）を更に向上させるために練土の pH について検討した。一般的に、粘土粒子と pH の関係はアルカリ性域で分散傾向、酸性域で凝集傾向、中性域でその中間状態の傾向を示す。合成スメクタイトを 0.5～1.0 wt%添加した練土の pH は 8.5～9.5 でアルカリ性を示し、分散傾向である。そのため、保形性が劣ると考えら

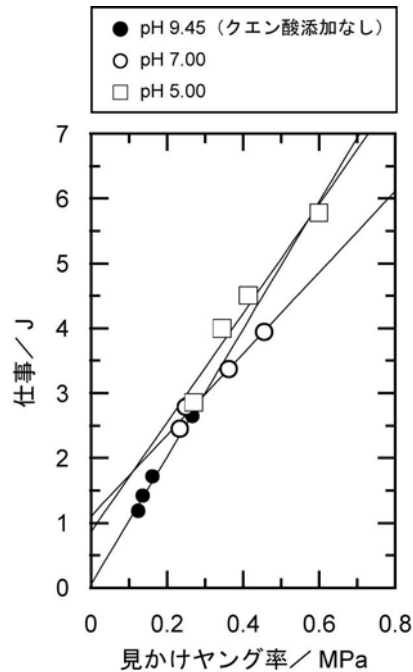


図5 合成スメクタイトを 1.0 wt%添加し、pH を調整させた練土の見かけヤング率と仕事の関係

れる。そこで、練土を作製する際、10%クエン酸溶液を用いて pH の調整を行った。図5に合成スメクタイトを 1.0 wt%添加し、pH を調整した練土の見かけヤング率と仕事の関係を示す。この図より、直線の傾きは pH を 7.00 にすることで小さくなり、成形性が向上していることがわかる。これは、練土が分散傾向から凝集傾向へ移行したためであると考えられる。一方、pH を 5.00 にすると直線の傾きは pH が 7.00 の練土と比較すると大きくなった。これは、凝集傾向が増した結果、保形性（見かけヤング率）が増したが、流動性が低下した（仕事が増加した）ためであると考えられる。このように、保形性と流動性はトレードオフの関係にあり、pH が中性付近で適当な保形性と流動性が得られた。同様の結果は、合成スメクタイトを 0.5 wt%添加した練土についても見られた。以上のことから、合成スメクタイトを 0.5, 1.0 wt%添加し、pH を 7.00 (中性) に調整することにより成形性の向上が確認できた。これらの練土は、1100°Cにおける低温焼結性、白色度 85 を維持していた。

3. 2. 2 ベントナイト

上述の合成スメクタイトは高価な原料であるため、より安価なベントナイトの利用について検討

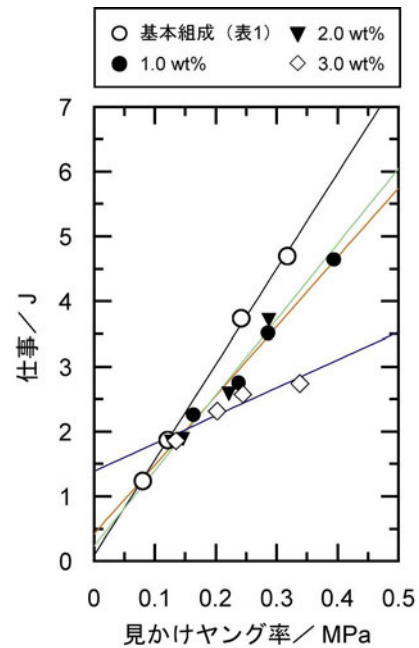


図6 ベントナイトを添加した練土の見かけヤング率と仕事の関係

した。ベントナイトもまた高い膨潤性を示す材料である。図6に可塑剤としてベントナイトを 1.0 ~ 3.0 wt%添加した練土の見かけヤング率と仕事の関係を示す。直線の傾きは、ベントナイト添加量が増加するにつれて小さくなり、成形性が向上していることがわかる。特に、3.0 wt%添加した練土では、直線の傾きはかなり小さくなった。また、ベントナイトは合成スメクタイトとは異なり、pH の調整を行っても成形性（直線の傾き）にほとんど変化はなかった。このことから、ベントナイトを 3.0 wt%添加することにより成形性が向上し、更に練土作製過程における pH の調整という工程を省略できることがわかった。しかし、この練土は 1100°Cでの低温焼結性を示すが、白色度は 75 程度に低下し、焼成体は灰色になった。今後、鉄などの不純物が少ない精製されたベントナイトの利用について検討する予定である。

3. 3 成形試験

1100°Cにおける低温焼結性及び白色度 80 以上を維持し、成形性の向上が確認できた練土に対して、ロクロ成形（手挽き）及び機械ロクロ成形（動力成形）による成形試験を行った。成形試験には、合成スメクタイトを 0.5 wt%あるいは 1.0 wt%添加し、pH を 7.00 に調整した練土を用いた。成形



(a) ロクロ成形（手挽き）

(b) 機械ロクロ成形

(c) 機械ロクロ成形

図 7 可塑成形による試作品（1100℃，酸化焼成）

試験の結果，これらの練土はロクロ成形及び機械ロクロ成形が可能な練土であることがわかった．また，成形体を乾燥させた後に行う仕上げ（削り）の作業性も良好であった．その後，800℃で素焼きし，施釉した後，1100℃で酸化焼成した．その結果，焼成歪みや垂れ等の欠点もなく，良好な結果が得られた．また，白色度は低下するが，ベントナイトを 3.0 wt% 添加した練土についても，可塑成形が可能であった．一例として，合成スメクタイト 1.0 wt% 添加し，pH を 7.00 に調整した練土を用いて作製した試作品を図 7 に示す．

このように可塑成形が可能となったが，図 8 に示すように成形後の乾燥時に切れが発生することが多く見られた．これは NZ カオリンの主要粘土鉱物が管状結晶構造のハロイサイトであり，その結果，成形後の粒子間の結合力や乾燥時の変形（収縮）に対する抵抗力が弱いためであると考えられる．今後は乾燥切れ防止について取り組む必要がある．



図 8 成形体の乾燥切れ

4. まとめ

可塑成形に適応する低火度磁器素地（練土）の開発を目的とし，粘土成分の置換、可塑剤添加及び pH が素地の成形性に及ぼす影響について検討し，以下のことがわかった．

- ・可塑剤として合成スメクタイトを 0.5～1.0 wt% 添加し，pH を中性付近に調整することで成形性が向上し，可塑成形可能な練土が得られた．
- ・焼成体の白色度は低下するが，ベントナイトを 3.0 wt% 添加することで成形性が向上し，可塑成形可能な練土が得られた．今後は，鉄などの不純物が少ない精製されたベントナイトの利用について検討する予定である．
- ・成形後の乾燥時に切れが多く見られた．今後，乾燥切れ防止について取り組む必要がある．

謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構（JST）重点地域研究開発推進プログラム（シーズ発掘試験）の下で行われました．関係各位に感謝します．

また，機械ロクロ成形に関してご指導・助言いただきました相馬製陶所様に感謝します．

参考文献

- 1) 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”．特開 2009-215115
- 2) 伊藤隆ほか：“低温焼結性陶磁器素地の開発”．平成 19 年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告，No. 32，p36-41（2008）
- 3) 新島聖治ほか：“低火度磁器素地の成形性の向

上－鑄込み成形に適した泥漿調合の検討－”．
平成 20 年度三重県工業研究所研究報告，No.
33， p81-83 (2009)

- 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) T. Tomita et al. : “Environmentally benign
processing of ceramics by extrusion with
various clay minerals as inorganic binders” .
J. Ceram. Soc. Jpn., 116[2], p224-229 (2008)

- 6) S. Kawai et al. : “Mechanism of Plasticity
Development for Ceramic Dough (Part 2)” .
J. Ceram. Soc. Jpn., 107, p54-59 (1999)