

三重県窯業試験場年報

昭和59年度 (Vol. 19)

三重県窯業試験場

目 次

まえがき	1
1. 概 要	2
2. 研 究	5
(1) 人工原料を利用したセラミックスに関する研究	5
(2) 半磁器製品の管理技術（第1報）	30
(3) アルナミ質炆器素地への添加物の焼結効果	32
(4) 顔料の釉薬への溶解と発色	39
(5) 試作研究（本場）	46
(6) 伊賀産出原料を利用した炆器素地の実用化試験	50
(7) 試作研究（分場）	54
3. 依頼試験、設備利用	58
4. 技術指導	58
(1) 技術相談指導	58
(2) 巡回技術相談指導	58
(3) 技術アドバイザー指導事業	59
(4) 技術指導施設費補助事業による指導	59
5. 講習会、講演会等	60
(1) 講習会、講演会の開催	60
(2) 展示会の開催	60
6. 研修生の指導	60
7. 新設試験研究設備	61
(1) 開放試験研究設備	61
(2) 先端技術化指導設備	62
(3) 技術指導設備	62

ま え が き

県下の陶磁器業界の経済動向は、米国経済の影響を受け、輸出、内需とも下向にむかっている。特に途上国の台湾、韓国、中国の進出によって貿易が大きく影響を受けているものと思います。そこで当試験場としては、3ヵ年計画で積極的に新素材、新製品の開発研究ができるよう試験機器の整備を行なっている。また陶磁器業界と共に技術開発ができる体制を早く実施するため、先端技術開発研究会、陶磁器製品のデザイン開発研究会を発足し、産、学、官共同で研究開発ができるよう組織化を推進してきた。

第3素材のファインセラミックスを陶磁器産業への対応として開発できる目的で、当試において研究開発を急いでいる。また一方伊賀焼産地の活性化を計るため、伝統的工芸を継承し、技術指導の円滑化を計るため伊賀分場を新しく改築する。それによって産地の企業化等について技術開発に努めます。

三重県窯業試験場

場 長 林 君 也

1. 概 要

(1) 沿革

明治42年4月	津市に三重県工業試験場窯業部として設置
昭和元年12月	三重県工業試験場四日市分場として、四日市市東阿倉川224番地に開設
昭和9年4月	三重県窯業試験場として独立
昭和14年1月	阿山郡阿山村丸柱に伊賀分場開設
昭和20年6月	戦災により本場建物、設備の全部を焼失
昭和22年9月	仮庁舎により業務一部開始
昭和35年3月	旧庁舎完備
昭和37年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置
昭和43年2月	四日市市東阿倉川788番地に新庁舎建設着工
昭和44年3月	新庁舎落成
昭和44年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ開放試験室設置（第2回）完了
昭和45年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第3回）完了
昭和50年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第4回）完了
昭和55年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第5回）完了
昭和59年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第6回）完了
昭和60年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第7回）完了

(2) 敷地と建物

A 本 場

敷 地	11,307 m^2
建 物	2,810 m^2

[内 訳]

本 館 鉄筋コンクリート造2階建て	1,433 m^2
試 作 棟 鉄 骨 平 屋 建	413 m^2
調 土 棟 鉄 骨 平 屋 建	455 m^2
窯 場 鉄 骨 平 屋 建	196 m^2
原料置場 鉄 骨 平 屋 建	103 m^2
変 電 室 鉄 骨 平 屋 建	59 m^2
車 庫 鉄 骨 平 屋 建	29 m^2
その他（ボイラー室、プロパン倉庫、渡廊下等）	122 m^2

B 分 場

敷 地	423 m^2
-----	-------	-----------

建 物 218㎡

[内 訳]

本 館 木 造 平 屋 建 269㎡

そ の 他 (倉庫・便所) 12㎡

(3) 組織と業務分担

昭和60年4月1日現在

課 名	職 名	氏 名	主 要 担 当 事 務
庶 務 課 (4人)	場 長	林 君 也	総 括
	次 長	青 益 三	庶 務 総 括
	主任主事	伊 藤 すみ子	経 理、庶 務、一 般
	技 能 員	古 市 美智子	雑 務 及 び 事 務 補 助
試 験 課 (4人)	課 長	岡 森 良 次	試 験 業 務 総 括
	主任技師	青 島 忠 義	熱 分 析 及 び 一 般 物 理 試 験
	”	熊 谷 哉	化 学 分 析 及 び 物 理 試 験
	技 師	稲 垣 順 一	化 学 分 析 及 び 耐 火 度 試 験 及 び 海 外 研 修 生 指 導
研 究 室 (8人)	室 長	熊 野 義 雄	研 究 指 導 業 務 総 括
	主任技師	三 宅 清 路	デ ザ イ ン の 試 作 研 究 及 び 指 導
	”	国 枝 勝 利	フ ァ イ ン セ ラ ミ ッ ク ス の 研 究 及 び 耐 熱 素 地、粘 土 瓦 の 研 究
	技 師	小 林 康 夫	窯 業 原 材 料 の 応 用 研 究 及 び 指 導 ゼ ー ゲ ル コ ー ン の 管 理
	”	伊 濱 啓 一	焼 成 管 理 技 術 の 研 究 指 導
	”	服 部 正 明	釉 薬 及 び 新 素 地 の 研 究 指 導
	”	伊 藤 隆	人 工 原 料 に よ る 陶 磁 器 素 地 の 応 用 研 究 (フ ァ イ ン セ ラ ミ ッ ク ス の 研 究)
主 査	水 谷 了 介	釉 薬 の 研 究 指 導 及 び 研 究 生 の 指 導	
伊 賀 分 場 (3人)	分 場 長	谷 本 藤 四 郎	分 場 総 括
	主任技師	佐 波 平 三 郎	素 地 釉 薬 及 び 試 作 研 究
	技 師	北 川 幸 治	デ ザ イ ン 及 び 装 飾 技 法 の 研 究 指 導
	臨 時 職 員	水 谷 麗 子	ゼ ー ゲ ル コ ー ン 製 作
そ の 他			

(4) 予 算
歳 入

(単位:千円)

科 目	金 額
県 費	93,494
使 用 料 及 び 手 数 料	3,139
財 産 収 入	881
諸 収 入	550
計	98,064

歳 出

(単位:千円)

科 目	試 験 場 費
賃 金	782
報 償 費	200
旅 費	924
需 要 費	7,778
役 務 費	490
委 託 料	1,066
使 用 料 及 び 手 数 料	565
工 事 請 負 費	35,205
原 材 料 費	2,680
備 品 購 入 費	48,356
公 課 費	18
計	98,064

福 野 登 生

2. 研 究

人工原料を利用したセラミックスの研究

研究室 国枝 勝利

" 伊藤 隆

1. はじめに

本研究はリチア質及びコーゼライト質低熱膨張性セラミックスの焼結温度巾の拡大と機械的強度の向上を主目的としたものである。

2. コーゼライトセラミックスの焼結の研究

従来コーゼライトセラミックスの焼結温度巾は20°C以下とされ、非常に狭い。ここでは、出発原料と化学組成の変化が、焼結温度巾に及ぼす影響を調べたものである。

2.1 使用原料、調合及び焼成

使用原料とその化学分析値を表1に示す。

表1 コーゼライト焼結試験用原料の化学組成

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss	合計
タルク (仮焼物)	65.83	0.17	0.12	0.22	33.40	0.008	0.018	0.006	0.29	100.06
マグネサイト	1.58	0.15	0.49	0.90	46.26	0.02	0.02	0.01	50.73	100.16
カオリン	45.81	38.01	0.75	0.44	0.26	0.56	0.45	0.06	13.82	100.16
アルミナ	0.02	99.5	0.01	—	—	—	0.40	—	0.10	
けい石	98.25	0.95	0.04	0.11	tr.	0.25	0.19	0.12	1.58	100.26
水酸化 マグネシウム	Mg(OH) ₂ 含有量 99.48%									

備考) タルク(仮焼物) : 岬岩(しゅうえん)2号仮焼物(ソブエクレー㈱)
 マグネサイト : 海城産 (")
 カオリン : 河東カオリンDK-7, 8μ以下70%(共立窯業原料㈱)
 アルミナ : A32, 平均粒径1.5μ(日本軽金属㈱)
 水酸化マグネシウム: MS(富田製薬㈱)
 けい石 : 福島けい石

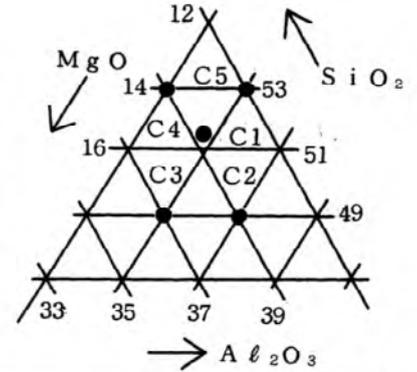
カオリンとアルミナ以外は、予めポットミルで24時間湿式粉碎して使用した。

化学組成の調合点は、コーゼライト理論組成を中心に5点選んだ。表2に調合点と原料調合を示す。

表2 コーゼライト焼結研究の調合点と原料調合

A. 化学組成調合点 (wt%)

組成名称 酸化物	C1	C2	C3	C4	C5
MgO	13.8	14.0	16.0	14.0	12.0
Al ₂ O ₃	34.9	37.0	35.0	33.0	35.0
SiO ₂	51.3	49.0	49.0	53.0	53.0



備考) C1はコーゼライト理論組成

B. 原料調合

素地名 原料	C1A	C2A	C3A	C4A	C5A	C1B	C2B	C3B	C4B	C5B
仮焼タルク	37.9	38.8	44.9	38.3	32.4					
マグネサイト						22.8	23.0	26.0	23.2	20.2
水酸化 マグネシウム										
カオリン	48.3	43.2	35.8	50.7	57.9	70.3	74.0	69.2	66.8	71.6
アルミナ	13.8	18.0	19.3	11.0	9.7					
けい石						6.9	3.0	4.8	10.0	8.2

素地名 原料	C1C	C2C	C3C	C4C	C5C	C5D	C5E	C5F	C5G	C5H	C5I	C5J
仮焼タルク						35.7			16.2	16.8		10.8
マグネサイト							22.8		11.7		11.4	7.8
水酸化 マグネシウム	16.5	16.6	19.1	16.8	14.5			16.5		8.1	7.6	5.2
カオリン	75.7	79.7	75.2	72.0	76.3				20.0	20.0	20.0	20.0
アルミナ						34.6	30.3	32.6	23.9	25.2	23.1	24.2
けい石	7.8	3.7	5.7	11.2	9.2	29.7	46.9	50.9	28.2	29.9	37.9	32.0

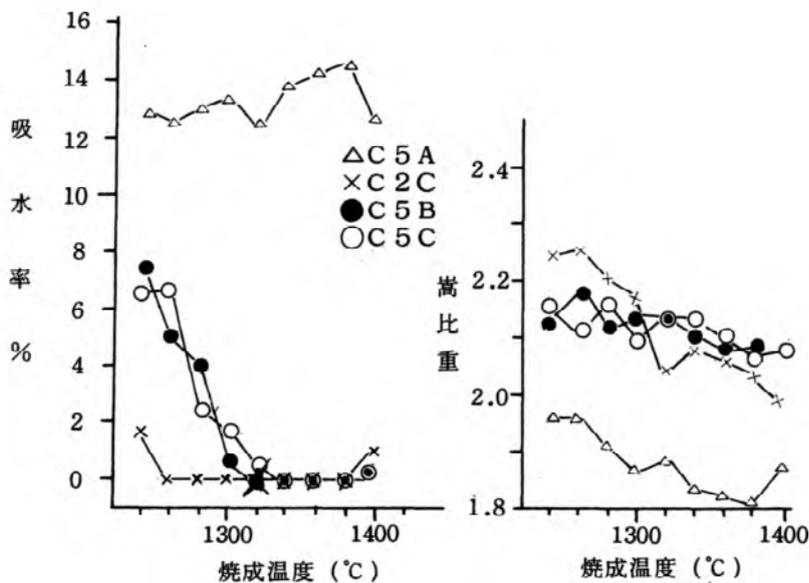
備考) CA, CB, CC系はAl₂O₃源として可能な限りカオリンを使用
 C5D, C5E, C5FはC5化学組成点でAl₂O₃源としてアルミナを使用
 C5G~C5JはMgO源をMgOモル換算で2又は3の原料に等分し, Al₂O₃源はカオリンを
 20wt%とし, 残りをアルミナから取った。

各調合物は100 gでこれにバインダーとしてパラフィンエマルジョンを固形分で3%加え、遊星型ミルで1時間粉碎混合後乾燥し、32メッシュ篩を通過させ、乾式プレス法により、成形圧800kg/cm²で試験体を作製した。焼成温度は1240~1420°Cで昇温速度5°C/min、最高温度保持時間は1時間とした。

2.2 焼成結果及び考察

2.2.1 吸水率と嵩比重

焼成体の吸水率と嵩比重を水置換法で測定した。その結果MgO源がマグネサイトか水酸化マグネシウムで、かつAl₂O₃源がカオリンの素地の内、コージェライト理論組成よりAl₂O₃-SiO₂過剰域の化学組成のものが焼結し易いことがわかった。それ以外の素地では熔融するまで焼結せず、特にタルク、アルミナを原料としたものでは吸水率が20%もある。図1に焼結する3種類の素地(C5B, C2C, C5C)と焼結しないC5A素地の吸水率と嵩比重を示す。



(註) 測定は素地が熔融する温度まで行った。

図1 コージェライト素地の吸水率と嵩比重

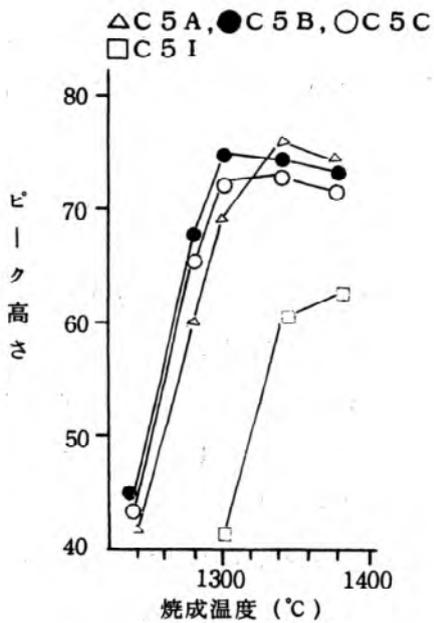
図1から焼結する素地の焼結温度巾は60°C以上とかなり広いこと、嵩比重は全体的に焼成温度上昇と伴に低下し、またコージェライト理論値(2.512 g/cm³)より小さい。これは多量の閉気孔とガラスの生成によるものであろう。

焼結性と化学組成に関する系統立った研究は少ないが、R.Bealsら²⁾はタルク、カオリン、アルミナを出発原料としてコージェライトの合成を研究した際、焼結しうる調合域が全くないことを示し、また内藤ら³⁾は、タルク、マグ

ネサイト、カオリンを使用し、Al₂O₃-SiO₂過剰域で非常に狭いが焼結しうる組成のあることを示した。今回の研究では内藤らの結果と同じ化学組成域で焼結しうることを確認し、さらにMgO源の選択により焼結温度巾の広い調合を見出すことができた。

2.2.2 X線回折結果

図2に焼成温度変化によるコージェライト(α-インディアライト)のX線回折ピークの高さの変化を、主な素地について示した。



ピーク高さはCuK α 2 θ 28.4° と 29.4° の平均をとった。

図2 素地中のコーゼライトの X線回折ピーク高さ

図2から次のことが言える。

- (1) Al₂O₃源としてカオリンを使用した素地では、タルク立て素地がやや高温を要する他は、1300°C焼成でコーゼライト合成反応は終結する(図示しない他素地でも同じ)。一方Al₂O₃源としてアルミナを使用すると、その合成は進まない。(1400°C焼成でもコランダム、 α -石英、 α -クリストパライト、スピネルが多量に存在する。)
- (2) 焼結(図1)とコーゼライト合成終結温度はC2C素地以外は一致する。

コーゼライト以外に検出された結晶は、スピネル、ホルステライト、プロトエンスタタイト、エンスタタイト、ムライト、コランダム、 α -石英、 α -クリストパライト、サフィリンと多種に及ぶ。コーゼライト合成終結以上の焼成温度で

は、鉱物組合せはほぼ平衡図に従ったものとなる。例えば化学組成C2の素地ではコーゼライト、スピネル、ムライトとなる。ただし珪酸マグネシウムが存在する素地では、エンスタタイトとして存在する。一方コーゼライト合成が不十分な焼成温度では、(珪酸マグネシウム鉱物としては)MgO源にマグネサイトか水酸化マグネシウムを使った素地ではホルステライトが、タルクの場合はプロトエンスタタイトが存在する。この違いは素地の焼結挙動に影響を及ぼすと推測される。 α -クリストパライトはタルク使用素地とアルミナ使用素地に存在し、前者ではコーゼライト合成終結前まで、後者では焼成したものすべて(いづれもコーゼライト合成は終結していない)に検出された。この α -クリストパライトの存在の有無からも、焼結コーゼライト素地としてはCB、CC系が優れていると言える。

2.2.3 熱膨張係数

表3に1320°C焼成した素地の熱膨張係数を示す。

表3 コーゼライト素地焼成体の熱膨張係数

素地名	C1A	C2A	C3A	C4A	C5A	C1B	C2B	C3B	C4B	C5B	C1C	C2C	C3C	C4C	C5C
熱膨張係数	2.32	2.54	2.74	2.67	2.47	2.53	2.65	2.62	2.78	2.47	2.37	2.41	2.60	2.75	2.46

備考) 室温~1000°C, $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

表3から、熱膨張はおおよそ素地の鉱物組成を反映し、コーゼライトのみから成る素地(C1)と他にムライトを共存する素地(C5)が低く、他はやや高くなる。この研究で Al_2O_3 源として使用したカオリンには Fe_2O_3 や CaO がかなり含まれているため、コーゼライトセラミックスとしてはやや高めの熱膨張を示す。純粋に近いカオリンを使用すると熱膨張はかなり低下することはI. Lachman⁴⁾が示しており、改良は可能であると考えられる。

2.2.4 表面粗さ

表面粗さの測定結果を表4に示す。

表4から、(1)焼成温度上昇と伴に表面粗さは大きくなり、(2) MgO 源として水酸化マグネシウムを使用した素地が、他よりやや平滑であることがわかる。

表4 コーゼライト素地焼成体の表面粗さ

素地名 \ 焼成温度 °C	1300	1320	1340	1360	1380	1400
	C2A	1.2	1.5	1.6	1.2	1.3
C5A	2.1	1.6	1.7	1.7	1.8	3.0
C2B	1.4	1.4	2.2	2.3	4.1	
C5B	1.6	1.7	1.8	1.9	0.8*	
C2C	1.2	1.4	1.3	1.2	1.5	
C5C	1.2	1.4	1.5	1.3	1.0*	

備考) 測定長さ8mm, 送り速度0.3mm/秒, 粗さ平均値(μ)で表示
* 表面セルフグレージング

3. リチア系セラミックスの焼結の研究

耐熱衝撃性のリチア系セラミックスとして、結晶化ガラスやベタライトを使用した耐熱陶器などがあるが、通常の常圧焼結法では、ファインセラミックスに属するものは、あまり製造されていないのが現状である。

リチア系セラミックスは、その化学組成が $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ ($n=2\sim 8$)の範囲で非常に低い熱膨張を示すことが知られている⁵⁾⁶⁾。しかし、焼結温度巾が非常に狭いか、あるいは

2.3 ま と め

この項ではコーゼライトセラミックスの焼結を出発原料と化学組成の両面から検討し、次のような結果を得た。

- (1) 焼結可能な調合の条件は、出発原料として MgO 源にマグネサイトか水酸化マグネシウムを、 Al_2O_3 源にカオリンを使用し、化学組成としてはコーゼライト理論組成より $Al_2O_3-SiO_2$ 過剰域にすることである。
- (2) 上記条件を具備すれば焼結温度巾が $60^\circ C$ 以上のものが得られる。
- (3) 熱膨張は焼結体の鉱物組成を反映し、コーゼライトの他に共存する結晶の熱膨張が小さい場合(ムライト)は、相対的に小さくなる。

焼結しないまま熔融すると言われている⁵⁾。

本研究では、出発原料と化学組成を選択することにより、通常の焼結法で磁器化し、焼結温度巾の広い、低熱膨張性のリチア系セラミックスを得ることを目的とした。

3.1 使用原料と調合及び焼成

化学組成が $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ ($n \doteq 3 \sim 9$) となる様に調合点を選び、出発原料として、 Li_2O 源は炭酸リチウム、 Al_2O_3 源はカオリンとアルミナ、 SiO_2 源は珪石を使って素地調合を行った。

また、このうちの2種類の素地 (L2AとL5A) をそれぞれ1200°Cで仮焼し、これを使用した素地を調整した。

さらに、ペタライトを使用した素地も調整した。これらを表5に示す。

調合に際して、炭酸リチウムを使用した素地 (L系) では炭酸リチウムが水溶性のため、メタノールを媒質として混合した。

成形と焼成は2.1と同様の方法で行ったが、焼成温度は1140~1420°C、所定温度での保持時間は1時間とした。

表5 調合点及び原料調合

(1) 調 合 点

単位 wt %

名称 酸化物	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5
Li_2O	4.5	5.7	6.8	7.9	9.1
Al_2O_3	15.5	19.3	23.2	27.1	30.9
SiO_2	80.0	75.0	70.0	65.0	60.0

(2) 原 料 調 合

単位 wt %

素地名 原 料	L 1A	L 2A	L 3A	L 4A	L 5A	L 1B	L 2B	L 3B	L 4B	L 5B
炭酸リチウム	10.0	12.1	14.1	16.0	17.9	10.5	13.0	15.3	17.6	19.8
カ オ リ ン	34.4	42.6	50.0	56.9	63.7	—	—	—	—	—
ア ル ミ ナ	—	—	—	—	—	13.8	17.2	20.5	23.6	26.8
珪 石	55.6	45.3	35.9	27.1	18.4	75.7	69.8	64.2	58.8	53.4

素地名 原料	S 2A	S 2B	S 2C	S 2D	S 5A	S 5B	S 5C	S 5D	P 1	P 2	P 3
L 2A (F)	100	90	80	70							
L 5A (F)					100	90	80	70			
ペタライト									60	70	80
カオリン		10	20	30		10	20	30	40	30	20

注) 炭酸リチウムは日陶産業株式会社製, カオリンは共立窯業原料株式会社製の朝鮮カオリン (DK-7), アルミナは日本軽金属株式会社製 A-32, 珪石は日陶産業株式会社製の福島珪石, ペタライトは金生興業株式会社製シンバブエ産ペタライトを用いた。これらはアルミナを除き, 全て24時間ポットミルで湿式粉碎し, 乾燥して使用した。

L2A (F), L5A (F) は, それぞれ表中のL2A, L5A組成のものを1200°Cで仮焼し, 40時間, ポットミルで湿式粉碎し, 乾燥したものである。

3.2 焼成結果及び考察

3.2.1 吸水率及び嵩比重

各焼成体の吸水率と嵩比重を測定した結果, L系で焼結する(吸水率が0になる)素地は, L2A, L5A及びL3Bであった。また, S2系では, S2B以外は焼結した。しかし, これらの焼結温度巾は, いずれも非常に狭く, 焼結が困難である。

S5系及びP系についての測定結果を図3に示す

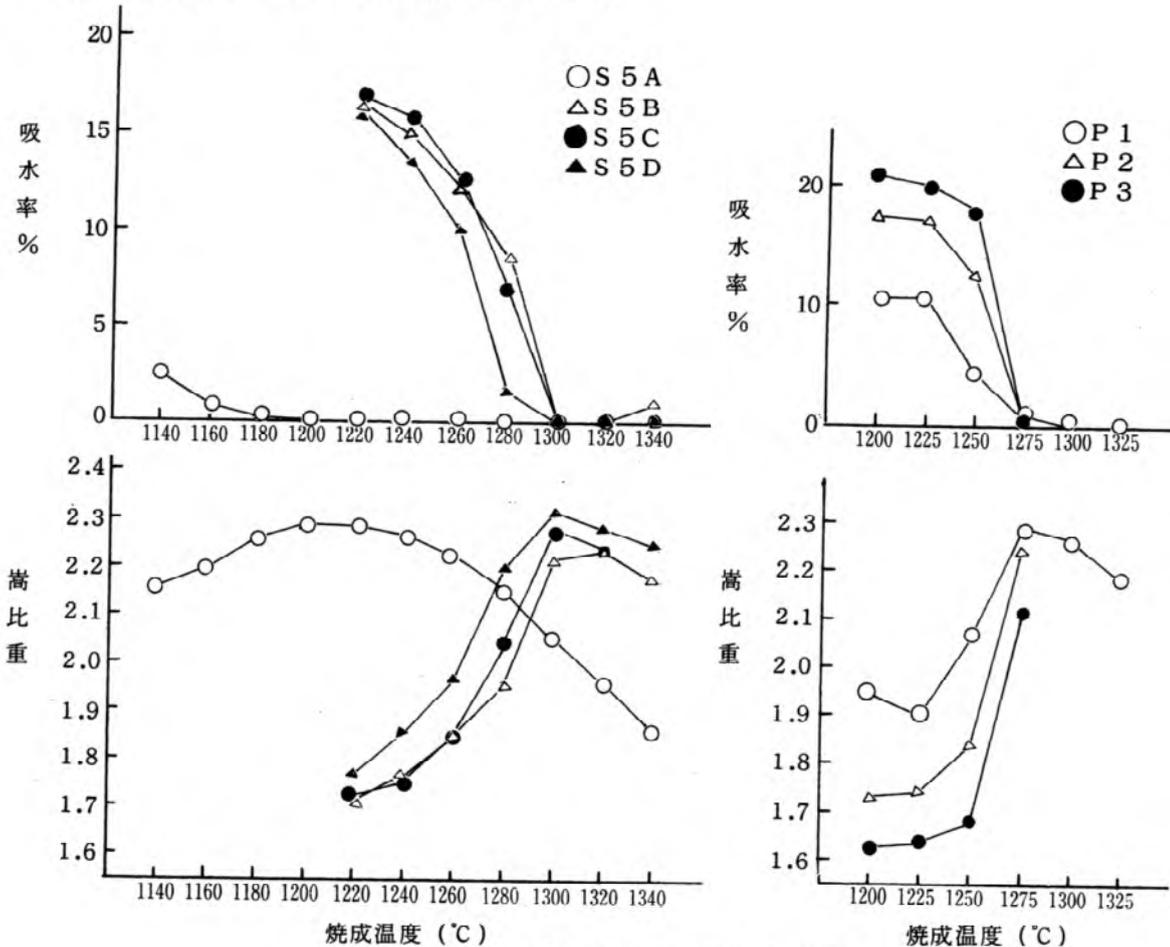


図3 吸水率及び嵩比重測定結果

これから次のことがわかる。

- (1) S5系は焼結温度巾が広く、焼結しやすい。特に、S5Aは焼結温度巾⁷⁾が約60°Cで、かなり良好な焼結性を示し、仮焼した効果⁸⁾が現われている。
- (2) S5系では、カオリン含有量の少ない素地の方が、焼結温度巾は広いが、P系では、カオリン含有量の多い素地が、広い焼結温度巾をもつ。

3.2.2 X線回折

各焼成体で、嵩比重最大のときのX線回折結果を表6に示す。

表6 嵩比重最大のときの各結晶組成

試料	焼成温度(°C)	結晶組成	試料	焼成温度(°C)	結晶組成
L1A	1300	S, Q, Cr	S2A	1340	S
L2A	1320	S	S2B	1360	S
L3A	1360	S	S2C	1320	S, M
L4A	1360	S, E	S2D	1300	S, M
L5A	1300	S, E	S5A	1200	S, E
L1B	1360	S, Q, Cr, L, Co	S5B	1320	S, E
L2B	1380	S, L, Co	S5C	1300	S, Co
L3B	1400	S, L, Co	S5D	1300	S, Co
L4B	1400	S, E, L, Co, A	P1	1275	S, Q, M
L5B	1400	S, E, L, A	P2	1275	S, Q, M
			P3	1275	S, Q, M

注) S : β -スポジューメン固溶体 L : $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
 E : β -ユークリプタイト固溶体 A : $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$
 Q : α -石英 Co : コランダム
 Cr : α -クリストバライト M : ムライト

これから次のことがわかる。

- (1) L系で、 Al_2O_3 源にアルミナを使用した素地では、コランダムや $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ など、多くの結晶が共存し、焼結反応が遅くなる。
- (2) S2系では、カオリンの量が増えるに伴い、ムライトが生成するのに対し、S5系では、コランダムが生成し、 β -ユークリプタイト固溶体が消失する。これは、各々組成的にムライトとコランダムの初晶領域⁹⁾に関連した現象と思われ、興味深い。

3.2.3 熱膨張

各系の焼結した素地についての熱膨張測定結果を表7に示す。

これから次のことがわかる。

- (1) β -スポジュメン固溶体及び β -ユークリプタイト固溶体以外の結晶が認められないL2A, L5A, S2A, S5A及びS5Bの熱膨張は非常に小さい。
- (2) S系, P系とも, カオリン含有量の多い素地ほど熱膨張が大きくなる。

3.2.4 曲げ強度

S系とP系の焼結した素地について, 曲げ強度の測定結果を表8に示す。

これから次のことがわかる。

- (1) S系, P系とも, カオリン含有量の多い素地ほど曲げ強度が大きい。
- (2) P系よりもS系の方が曲げ強度は大きく, 特にS5系で大きい。
- (3) P系の値は, Fishwickら¹⁰⁾がベタライト60, カオリン40%の組成で得た曲げ強度の値(約720kg/cm²)とほぼ等しい。

表7 熱膨張測定結果

試料	焼成温度 (°C)	熱膨張係数	
		室温~1000°C (/ °C)	
L2A	1320	0.62 × 10 ⁻⁶	
L5A	1300	0.94 "	
S2A	1340	0.69 "	
S2D	1310	1.66 "	
S5A	1220	0.64 "	
S5B	1310	1.28 "	
S5C	"	2.15 "	
S5D	"	2.35 "	
P1	1275	2.91 "	
P2	"	2.60 "	
P3	"	2.29 "	

表8 曲げ強度測定結果

試料	焼成温度 (°C)	曲げ強度 (kgf/cm ²)		
		平均値	標準偏差	
S2A	1340	767	42	(10)
S2D	1310	880	127	(10)
S5A	1220	773	77	(10)
S5B	1310	910	57	(10)
S5C	"	1059	30	(10)
S5D	"	1080	34	(10)
P1	1275	666	25	(11)
P2	"	713	46	(11)
P3	"	712	39	(11)

注) () 内は測定試料数

3.2.5 表面粗さ

各系の焼結する素地について、表面粗さの測定結果を表9に示す。

表9 表面粗さ測定結果

単位 μm

試料 \ (°C)	1220	1260	1280	1300	1320	1340
L2A	2.4	3.1	2.9	3.3	4.4	6.0
L5A	2.4	3.1	2.9	4.0	3.5	—

試料 \ (°C)	1200	1225	1250	1275	1300	1325
P 1	1.5	1.7	2.2	2.2	1.7	1.8
P 2	1.4	1.7	2.7	3.1	1.4	1.1
P 3	1.2	1.5	2.3	5.4	2.2	—

試料 \ (°C)	1140	1160	1180	1200	1220	1240	1260	1280	1300	1320	1340	1360
S 2 A	—	—	—	—	1.4	1.5	1.5	1.5	1.8	2.6	2.3	—
S 2 B	—	—	—	—	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	1.5	2.0	1.5
S 2 C	—	—	—	—	0.9	0.8	0.9	0.9	1.0	2.7	—	—
S 2 D	—	—	—	—	0.6	0.6	0.9	0.9	1.6	1.1	—	—
S 5 A	2.0	2.0	2.3	2.2	2.2	2.1	1.8	2.1	2.3	2.3	1.7	—
S 5 B	—	—	—	—	1.2	1.3	1.4	1.5	1.9	1.5	1.3	—
S 5 C	—	—	—	—	1.0	1.1	1.3	1.5	1.5	1.5	0.6	—
S 5 D	—	—	—	—	0.9	0.9	1.2	1.4	1.5	1.5	0.4	—

これから次のことがわかる。

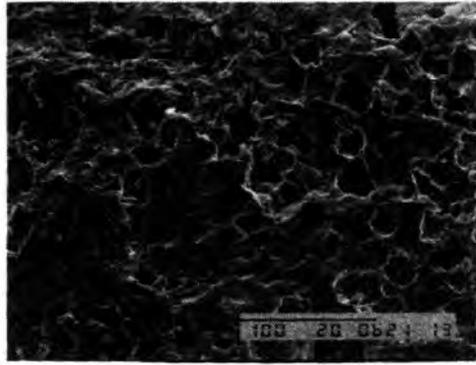
- (1) L系よりもS系の方が粗さは小さく、焼成温度による変化も少ない。これは、仮焼により、焼結性が向上したことと関連していると思われる。
- (2) S系、P系とも、カオリン含有量が多いほど、粗さが小さい。
- (3) 全体的に、焼結が進むに従って、粗さは大きくなる傾向にある。

3.2.6 走査電子顕微鏡による観察

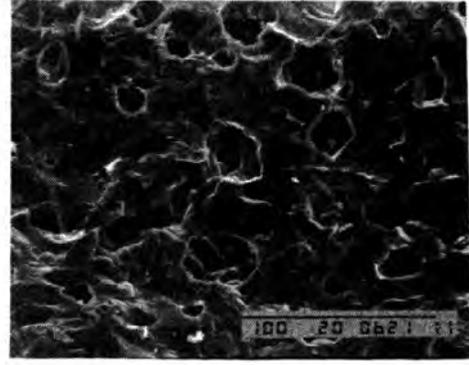
各焼結体破面の走査電子顕微鏡による観察写真を図4に示す。

これから次のことがわかる。

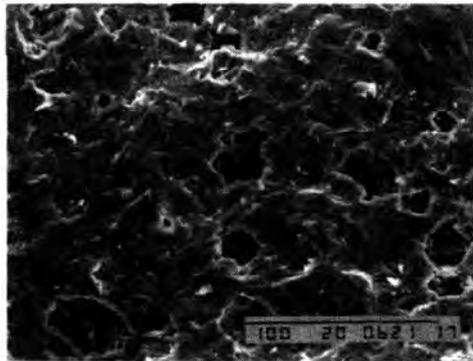
- (1) 全体的に、直径 $10\mu m$ 以上の大きな気孔がかなり存在し、曲げ強度の大きかったS5Dでも、他と同様、大きな気孔が認められる。従って、より小さな気孔の組織にすれば、さらに強度が向上する¹⁾可能性がある。
- (2) L系よりも、S系の方が比較的ち密である。



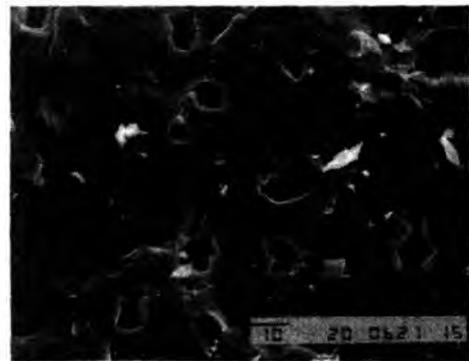
L2A 1320°C ——— 100 μm



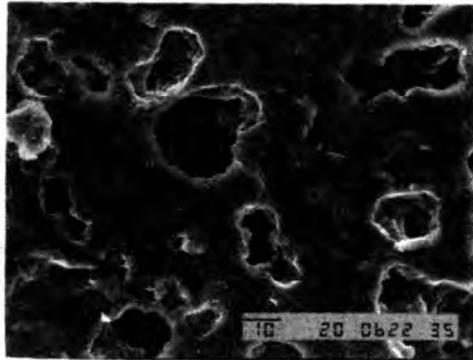
L5A 1300°C ——— 100 μm



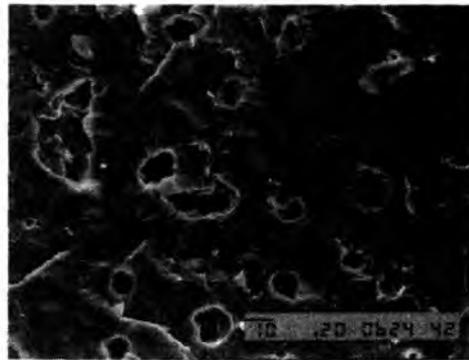
S2A 1340°C ——— 100 μm



S5A 1200°C — 10 μm



S2D 1300°C — 10 μm



S5D 1300°C — 10 μm

図4 走査電子顕微鏡写真

3.3 ま と め

リチア系セラミックスとして、炭酸リチウム、カオリン、珪石の調合系からは、焼結温度巾の広い焼結体を得ることはできなかったが、この混合物を仮焼したものをを用いた素地では、S5Aのようなかなり焼結温度巾の広いものを見出すことができた。

このS5Aは非常に低熱膨張であるが、曲げ強度はあまり大きくない。これにカオリンを添加すると、曲げ強度、熱膨張ともに上昇する。

これらS5系の素地は、ベタライトを使用した素地よりも優れた特性を示したが、微構造組織はなお改善する必要がある。

4. MgO-ZrSiO₄系及びLi₂O-ZrSiO₄系の反応の研究

ここでの研究は、ジルコンとMgO又はLi₂Oの反応によりジルコニアが生成する過程を調べ、ジルコニア複合セラミックスの研究の基礎とするため行った。

ジルコン解離の研究はジルコン耐火物の耐蝕性の見地から詳細に検討され¹²⁾⁻¹⁸⁾、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルミナの順に前者ほどジルコンとの反応が著しく、前2者では1000°C以下から反応し、その結果ジルコニアが生成されることが示されている。これらの研究では耐火物用粗粒ジルコンサンドが使用されているが、細粒のジルコンでは反応がさらに促進されるものと思われる。

4.1 MgO-ZrSiO₄系の反応過程

使用原料と調合を表10に示す。F系は $2MgO + ZrSiO_4 \rightarrow Mg_2SiO_4 + ZrO_2$ 、E系は $MgO + ZrSiO_4 \rightarrow MgSiO_3 + ZrO_2$ の反応を想定した配合比である。

表10 MgO-ZrSiO₄系反応研究用配合 (wt%)

原料 \ 調合名	F1	F2	F3	E1	E2	E3
水酸化マグネシウム	38.7			24.0		
マグネサイト		48.6			32.1	
塩基性炭酸マグネシウム			49.8			33.1
ジルコン	61.3	51.4	50.2	76.0	67.9	66.9

備考) 水酸化マグネシウム、マグネサイトは表1に同じ

塩基性炭酸マグネシウム: 富田製薬特製日本薬局方

ジルコン: 金生興業特A-Pax, ZrO₂ 65.94,

SiO₂ 32.62 (wt%)

平均粒径1.0μ, 比表面積10.2m²/g

エンスタタイトは生成せず、ホルステライト、ジルコニア、ジルコンの組合せとなるため図は省略した。また図5中ペリクレーズ (MgO) についてはジルコンと同傾向である (但し1300°C焼成でピークは消滅する) ので省略した。

図5から次のことがわかる。

- (1) ジルコンとMgOは、すでに900°Cでわずかではあるが反応している。
- (2) 晶出するジルコニアは、まず斜方晶で、1100°C以上で単斜晶へと変わる。
- (3) F1~F3ともに反応は1300°Cで終結する。この温度以上ではペリクレーズ (MgO) は検出されない。少量のジルコンが未反応のまま残るのは、生成したジルコニアに少量のMgOが固溶するためと推定される。
- (4) MgO源の違いによる反応性の差は、塩基性炭酸マグネシウム > 水酸化マグネシウム = 炭酸マグネシウムの順である。
- (5) 以上の結果から1300°C以上で仮焼すれば、ZrO₂+Mg₂SiO₄混合物が得られることが

これら調合物は各1kgポットミルで24時間粉碎混合後乾燥した。乾燥物を適当に粉碎した状態で900~1350°Cで焼成した。昇温速度は5°C/min, 最高温度保持は1時間で行った。

図5にF1~F3焼成物のX線回折による各結晶のピーク高さの変化を示した。なおE1~E3は、1350°C焼成においても

わかったが、1300°C以上では仮焼物が固く焼固し粉碎処理がかなり困難なため、後述のコー
 ジェライト-ジルコニア焼結体の研究には1250°C焼成処理のものを使うことにした。

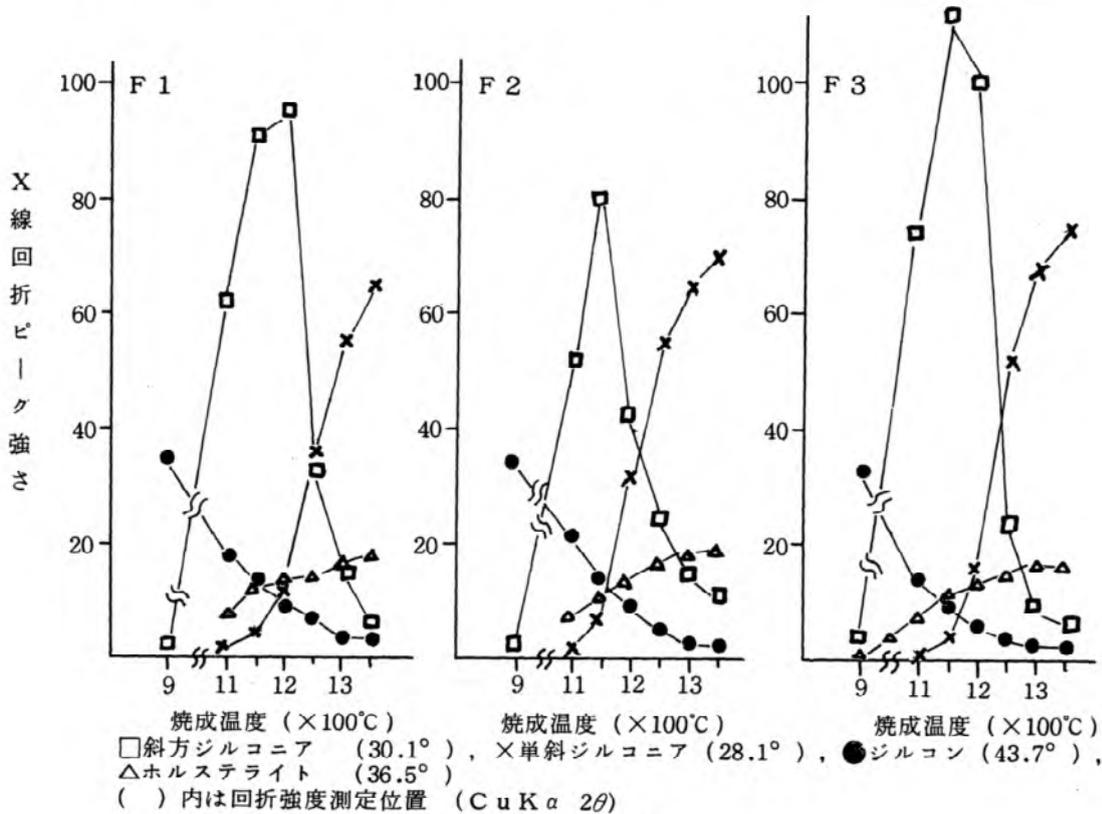


図5 MgO-ZrSiO₄系反応過程

4.2 Li₂O-ZrSiO₄系の反応過程

原料に炭酸リチウムとジルコンを使い、 $Li_2O + 3ZrSiO_4 \rightarrow Li_2Si_3O_7 + 3ZrO_2$ (A1), $Li_2O + 2ZrSiO_4 \rightarrow Li_2Si_2O_5 + 2ZrO_2$ (A2) 及び $Li_2O + ZrSiO_4 \rightarrow Li_2SiO_3 + ZrO_2$ (A3) の反応を想定して調合物を作成した。調合方法は4.1と同様である。原料調合を表11に示す。焼成は800~1200°Cで行った。昇温速度、保持時間は4.1とおなじである。

図6にA3焼成物のX線回折による各結晶のピーク高さの変化を示した。なおA1, A2調合物焼成体ではLi₂Si₃O₇やLi₂Si₂O₅が生成せず、Li₂SiO₃, ZrO₂, ZrSiO₄の組み合わせとなるので省略した。

図6から次のことがわかる。

- (1) 800°C焼成で反応はほとんど終了し、遊離リチウム酸化物は認められない。
- (2) MgO-ZrSiO₄系と同様、ZrO₂はまず斜方晶として晶出し、昇温と伴に単斜晶に変る。

表11 Li₂O-ZrSiO₄系
 反応研究用配合 (wt%)

原料 \ 調合	A-1	A-2	A-3
炭酸リチウム	9.1	16.7	28.6
ジルコン	90.9	83.3	71.4

備考) 炭酸リチウムLi₂CO₃ 99%以上

(3) 1000°C以上の焼成物は焼固著しく、1150°C以上では熔融状態となる。Li₂SiO₃のピーク強度がこの温度域で大きくなるのは、熔融→再結晶による影響と思われる。

4.3 まとめ

この項ではMgO-ZrSiO₄とLi₂O-ZrSiO₄系の反応過程を調べた。その結果は次のようであった。

- (1) 調合比に関係なく、Mg珪酸塩としてホルステライトが、Li珪酸塩としてLi₂SiO₃が生成する。
- (2) 晶出するジルコニアは低温では斜方晶であるが、昇温に伴ない単斜晶に変る。
- (3) MgO-ZrSiO₄系は1250°C、Li₂O-ZrSiO₄系は800°Cでほぼ反応は終了する。

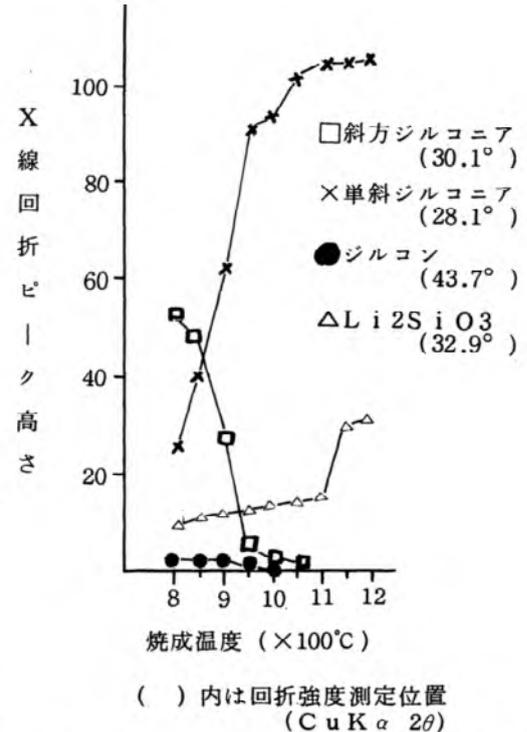


図6 Li₂O-ZrSiO₄系反応過程

5. コージェライト-ジルコン複合体セラミックスの研究

部分安定化ジルコニア焼結体が高強度強靱性を示すことがGravieら¹⁹⁾により発見されて以来、ジルコニアを添加^{20) 21)}、あるいは焼成過程で反応晶出 (in-situ reaction法) させ^{22) 24)}、母材セラミックスの機械的強度を高める研究が盛んに行われている。

本研究では、まず、 $2MgO + 2Al_2O_3 + 5ZrSiO_4 \rightarrow Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 5ZrO_2$ の反応によるコージェライト-ジルコニア複合焼結体を常圧焼結法で得ようと試みたが、素地は焼結を見ないまま熔融し、ジルコンは素地熔融前ではほとんど変化を起こさず、従ってコージェライトも合成されないことがわかった。さらに4.で得られたMg₂SiO₄+ZrO₂混合物とカオリンを主な出発原料として同上焼結体の作成を試みたが、大部分のジルコニアは珪酸と反応してジルコンになり、鉱物組織はコージェライト、ジルコン、スピネルとなった。しかしこの素地は焼結温度巾が広く、また比較的低温でコージェライト合成が終結する等、興味ある性質を示すため、コージェライト-ジルコン複合体の研究を詳細に行った。

5.1 使用原料、調合及び焼成

表12に使用原料と調合を示す。比較のためZrO₂を含まず、MgO源としてホルステライト組成仮焼物及びマグネサイトを使用したコージェライト素地も作製した。原料の前処理、調合、成形等は2.1と同様に行なった。但し2種の仮焼物は24時間ポットミルで粉碎したものを、ジルコンは入荷状態で使用した。焼成温度は1200~1450°Cで行った。

表12 コージェライト-ジルコン系素地調合

素地名 Z 原料	1 A	1 B	1 C	1 D	2 A	2 B	2 C	2 D	3 A	3 B	3 C	3 D
F2 1250°C 仮焼物	30.9				28.1				25.5			
マグネサイト		18.3		22.8		16.8		20.5		15.4		18.5
ホルステライト 仮焼物			21.0				19.0				17.0	
カオリン	62.6	56.4	78.3	70.3	70.0	63.6	76.2	77.4	71.9	65.8	73.8	78.8
けい石	6.5	5.8		6.9	1.9	1.7		2.1				
アルミナ			0.7				4.8		2.5	2.3	9.2	2.8
ジルコン		19.5				17.9				16.4		

備考) ホルステライト 仮焼物: マグネサイトとけい石を Mg_2SiO_4 組成で混合, 1200°C 1Hr 焼成したもので, 鉱物組成はホルステライト, ペリクレス, α -石英から成る

Z 1系はコージェライト+ジルコン組成 (A, B) とコージェライト組成 (C, D=C 1 B)

Z 2系はコージェライト90 : ムライト10 (wt) 組成 (C, D) とそれにジルコンが加わった組成 (A, B)

Z 3系はコージェライト80 : ムライト20 (wt) 組成 (C, D) とそれにジルコンが加わった組成 (A, B)

(AとB, CとDは同一化学組成となるよう調合)

5.2 焼成結果と考察

図7に吸水率, 嵩比重及びX線回折によるコージェライト回折強度を示す.

図7から次のことが言える.

- (1) 仮焼物を使用したZ A, Z C系素地は, 化学組成が同じで生原料を使用したZ B, Z D系素地に比較すると, 25~50°C低い温度で焼結し, 焼結温度巾が広く, 嵩比重がやや大きい. 特に生原料を使用したコージェライト理論組成素地Z 1 D (2.のC 1 Bと同一) は焼結しないがホルステライト組成仮焼物使用のZ 1 C素地は広い焼結温度巾をもつ. 2.2.2においてコージェライト合成前の珪酸マグネシウム鉱物がホルステライトの場合, 素地の焼結性が良いと推定されたが, ここでの研究で出発原料としてホルステライトを使用すると, さらに焼結性が良くなることが明らかとなった.
- (2) コージェライト合成終結温度と焼結温度は一致する (Z 1 Dを除く).
- (3) ムライト過剰の素地のうち, コージェライト80 : ムライト20組成調合 (Z 3系) のものは, 焼結温度が他系より高くなるのに対し, 過焼となる温度はあまり変化しないため, 焼結温度巾は狭くなる. 一方コージェライト90 : ムライト10組成調合 (Z 2系) のものは最も広い焼結温度巾を持つ. このことはジルコン存在の有無に関係しない.

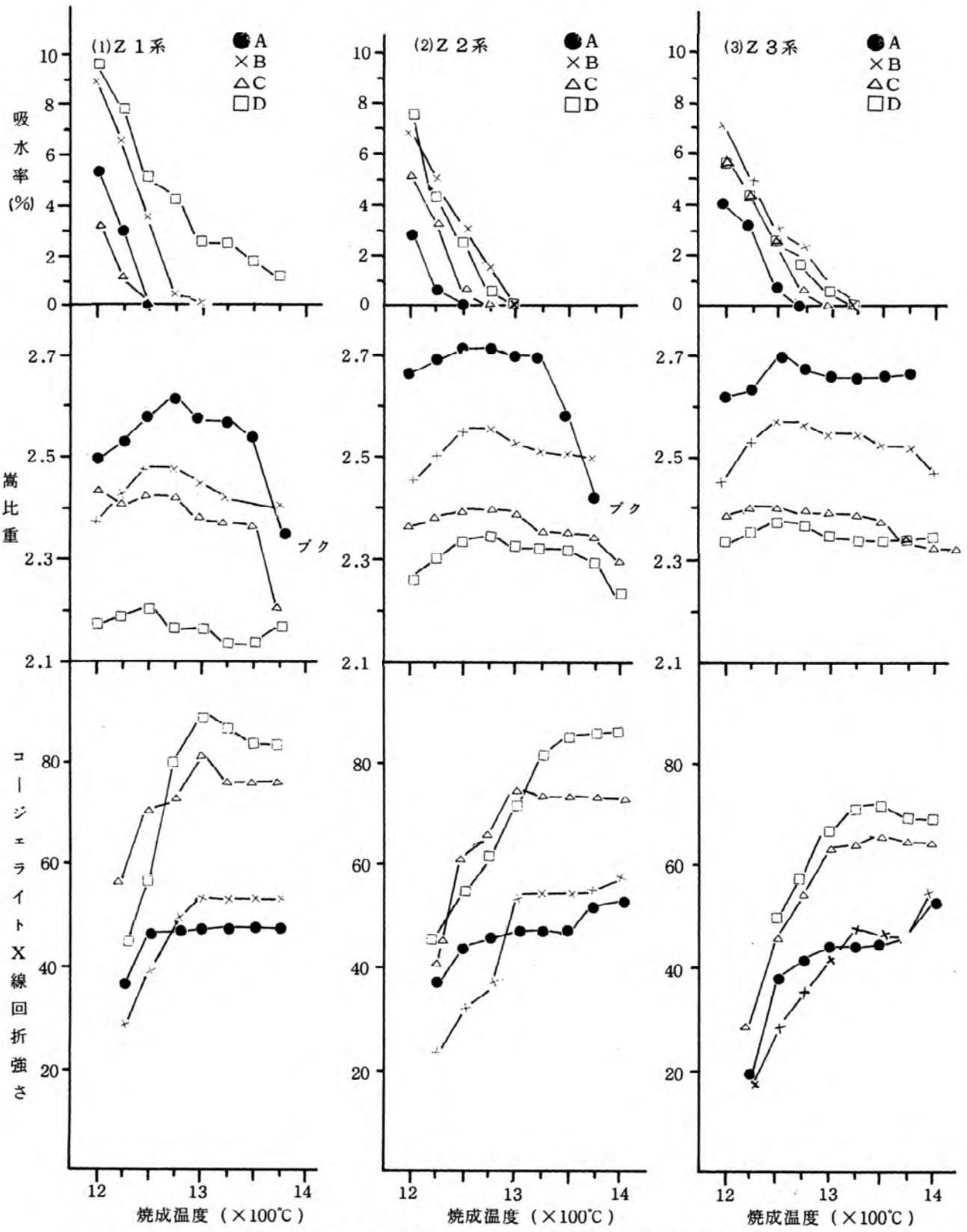


図7 コージェライト-ジルコン系素地焼成体の吸水率、嵩比重及びコージェライト合成度

次に表13に表面粗さ、曲げ強度、熱膨張を示す。なお比較しやすくするため2.2で得られたコーゼライト素地（C系）の測定結果を併記する。表13から次のことが言える。

表13 コーゼライト-ジルコン系素地焼成体の諸物性

物性 素地名	表面粗さ, μm					曲げ強度, kg/cm^2		熱膨張係数
	1275	1300	1325	1350	1375	平均値	標準偏差	
Z 1 A	0.9	1.1	1.0	1.3	1.2	1,109	128 (11)	3.00
1 B	1.2	1.2	1.3	1.2	1.5	1,015	60 (11)	2.79
1 C	0.9	1.0	0.8*	1.3*	0.2*	938	102 (11)	2.71
1 D	1.3	1.4	1.8	1.8	1.9	896	65 (11)	2.87
2 A	0.8	0.9	0.8	0.9	1.1	1,232	133 (11)	2.93
2 B	0.9	1.2	1.5	1.4	1.3	1,075	52 (11)	2.77
2 C	0.8	0.8	0.9	1.1	1.1	1,037	110 (11)	2.95
2 D	1.2	1.3	1.6	1.5	2.2*	949	78 (12)	2.58
3 A	0.8	0.6	0.8	0.8	0.9	1,181	150 (11)	3.24
3 B	0.8	1.1	1.1	1.3	1.3	1,098	104 (11)	3.25
3 C	0.8	0.8	0.9	1.0	0.9	1,036	73 (11)	3.12
3 D	1.1	1.1	1.4	1.2	1.2	1,022	82 (11)	3.00
C 2 C	1.1	1.2	1.4	1.3	1.5	867	57 (8)	2.41
C 5 C	1.3	1.2	1.4	1.5	1.3	760	54 (8)	2.46
C 5 B	1.6	1.6	1.7	1.8	1.9	733	28 (8)	2.47

備考) 曲げ強度: 3点曲げ, スパン巾30mm, クロスヘッド速度2mm/min,
試料, 約5.5(巾)×約4(厚さ)mm ()内測定個数
熱膨張係数: 室温~1000°C, $\times 10^{-6}/\text{°C}$
曲げ強度, 熱膨張測定用試料は各素地の焼結温度範囲の中心温度で
焼成した。
* 表面セルフグレース

研究と同様の結果を得ている。本研究ではさらに焼結温度巾についてもこの複合体が優れていること、また原料の一部仮焼によりさらに各性質が改良されることを明らかにした。

次に図8にZ2系素地焼成体の走査電顕による破断面の写真を示す。

図8から焼成温度上昇により気孔が成長する状態が見られ、特に仮焼物を使用していない素地で成長が著しい。この状態が焼結体の曲げ強度に影響を及ぼし、同じ化学組成でも成長の程度が小さい仮焼物使用の素地の曲げ強度が大きい原因の一つとなっていると考えられる。

5.5 まとめ

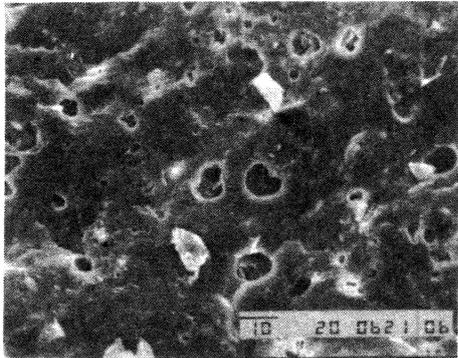
ここではコーゼライト-ジルコニア, コーゼライト-ジルコン系焼結体の研究を行い、次の結果を得た。

- (1) 常圧焼結による in-situ-reaction 方式ではコーゼライト-ジルコニア焼結体は得られない
- (2) コーゼライト-ジルコン焼結体は曲げ強度が大きく、特に $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{ZrO}_2$ 仮焼物を使用した場合顕著である。

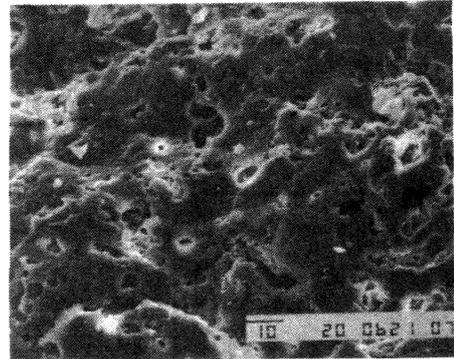
- (1) 曲げ強度はコーゼライト-ジルコン複合体がコーゼライト素地よりもかなり大きい。また出発原料に仮焼物を用いた素地は、生原料使用のものより強度が大きい。
- (2) 最も曲げ強度が大きいのは、基本組成がコーゼライト90, ムライト10 (Z2系) 付近の素地である。
- (3) ジルコン, ムライトを含む焼結体は熱膨張がやや大きくなるが、これらは比較的低温であるため、著しい影響は及ぼさない。
- (4) 表面粗さは仮焼物を使用した素地が優れている。

コーゼライトにジルコンを添加した素地の強度と熱膨張については、田中ら²⁵⁾⁻²⁷⁾が詳しく検討し、本

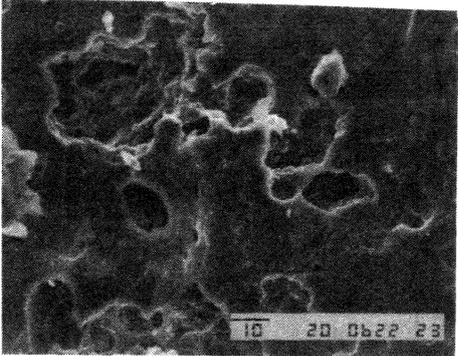
(3) ジルコン無含有素地でも、ホルステライト組成仮焼物を使用すると、曲げ強度、焼結温度巾が改良される。



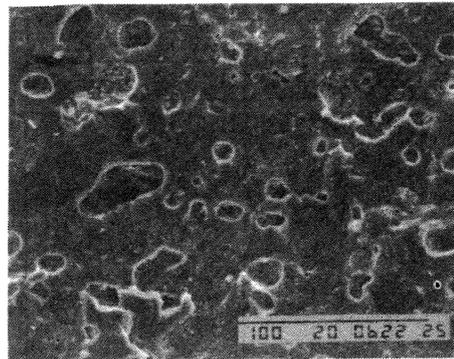
Z-2A 1275°C — 10 μ



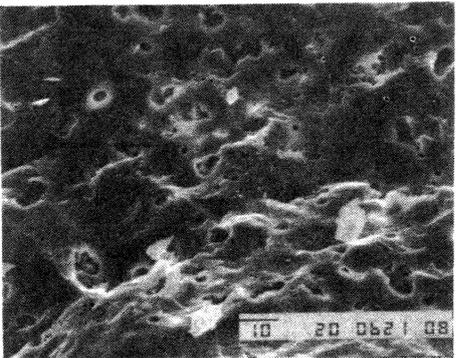
Z-2B 1275°C — 10 μ



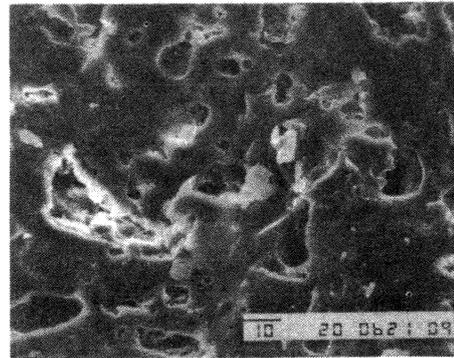
Z-2A 1375°C — 10 μ



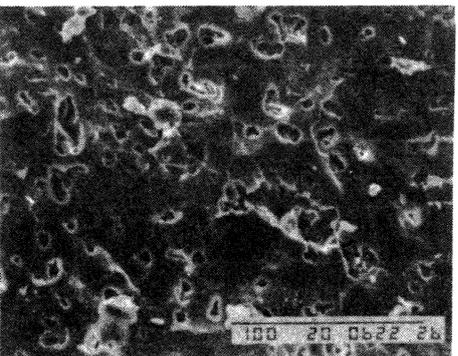
Z-2B 1375°C — 100 μ



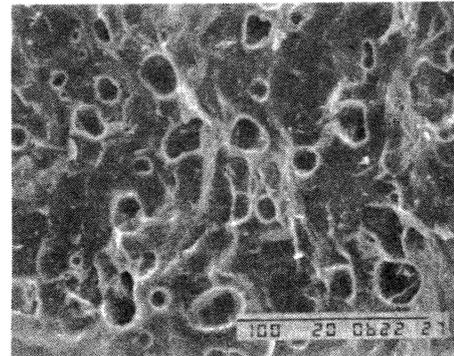
Z-2C 1275°C — 10 μ



Z-2D 1275°C — 10 μ



Z-2C 1375°C — 100 μ



Z-2D 1375°C — 100 μ

図8 走査電子顕微鏡写真

6. リチア-ジルコニア複合セラミックスの研究

コーゼライトと同様、リチア系セラミックスにおいても、その強度を向上させることによって、材料としての応用範囲が拡大され、さまざまな用途への利用が期待できる。

本研究は、ジルコニアにより複合強化した¹⁹⁾、低熱膨張性リチア系セラミックスを得ることを目的として行った。

6.1 使用原料と調合及び焼成

ジルコニア源として、4.2での結果から、ジルコンと炭酸リチウムの混合物を900°Cで仮焼したもの（試料名A3、組成は ZrO_2 と $Li_2O \cdot SiO_2$ ）を用いた。また、比較のため、市販のジルコニア（東洋曹達工業㈱製TZ-O、未安定化ジルコニア）も一部使用した。

5.2に記した様に、ジルコニアは、ある組成の珪酸塩中では、焼成によってジルコンになる可能性がある。そこで、ジルコニアがジルコンになる場合とならない場合を想定し、下記の予想される反応生成物1～4に従って、A3、カオリン、珪石を用いて調合した。

また、3.1に示したL5A1200°C仮焼物（L5A（F）と称す）と市販ジルコニア及びカオリンを用い、反応生成物1及び3に相当する組成となる様に調合した。それらを表14に示す。

成形、焼成は2.1と同様の方法で行ったが、焼成温度は1120～1360°C、保持時間1時間である。

表14 予想される反応生成物と原料調合

(1) 予想される反応生成物

名称	予想される反応生成物組成
反応生成物 1	$ZrO_2 + Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$
" 2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 + Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ (ジルコン)
" 3	$ZrO_2 + Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 + 0.2(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ (ムライト)
" 4	$ZrO_2 \cdot SiO_2 + Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 + 0.2(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$

(2) 原料調合

単位 wt%

試料名 原料	n = 6.57			n = 3.29			n = 4		
	WA1	WA2	WA4	WB1	WB2	WB1Z	WC1	WC3	WC3Z
A3	30.6	28.1	24.6	43.0	38.2	—	39.5	32.8	—
ジルコニア	—	—	—	—	—	27.2	—	—	20.8
カオリン	38.5	35.4	49.4	54.0	48.1	—	49.7	66.0	23.5
珪石	30.9	36.5	26.0	3.0	13.7	—	10.8	1.2	—
L5A（F）	—	—	—	—	—	72.8	—	—	55.7

注) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ で $n=6.57, 3.29$ は3.1表5の調合点L2, L5にそれぞれ対応する。
 WC3Zは原料の都合上、予想される反応生成物におけるムライトのモル数が0.17となった。

6.2 焼成結果及び考察

6.2.1 吸水率及び嵩比重

各焼成体の吸水率及び嵩比重を測定した結果、WA系は、いずれも焼結するが、焼結温度巾は非常に狭かった。WB, WC系の測定結果を図9に示す。

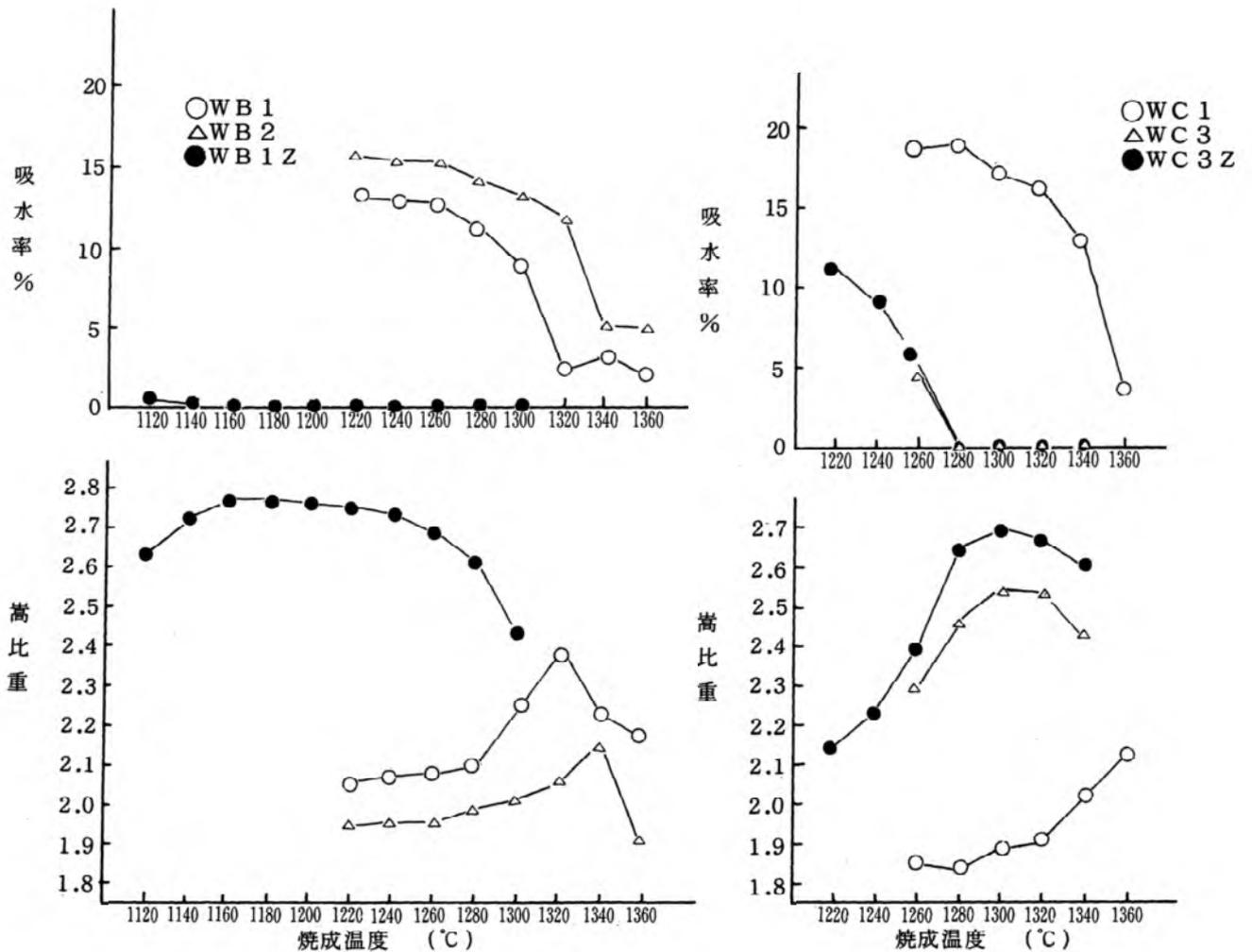


図9 吸水率及び嵩比重測定結果

これから次のことがわかる。

- (1) WB系では、WB1Zが焼結し、焼結温度巾も約100℃と広い。これは同じ仮焼物を用いた3.2での結果と類似しており、ジルコニアの添加で焼結温度巾がさらに広がっている。
- (2) WC系では、WC3とWC3Zがともに焼結し、焼結温度巾も40～50℃で、よく似ており、WC3のような調合組成とすることで、原料としてA3を用いても焼結は十分可能である。

6.2.2 X線回折

各焼成体で、嵩比重最大のときのX線回折結果を表15に示す。

表15 嵩比重最大のときの各結晶組成

試料	焼成温度 (℃)	結晶組成	t/m+t
WA1	1340	S, Zr, m-ZrO ₂ (少), t-ZrO ₂ (少)	
WA2	1320	S, Zr, m-ZrO ₂ (少), t-ZrO ₂ (少)	
WA4	1320	S, Zr, m-ZrO ₂ (少), t-ZrO ₂ (少), M (少), βQ (少)	
WB1	1320	S, E, m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ (少)	
WB2	1340	S, E, m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ (少), Zr (少)	
WB1Z	1180	S, E, m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂	0.54
WC1	1360	S, m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ (少), E (少)	
WC3	1300	S, m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ (少), Co (少), Zr (少)	0.21
WC3Z	1300	S, m-ZrO ₂ , t-ZrO ₂ (少), Co (少)	0.41

注) S: β-スポジュメン固溶体、E: β-ユークリプタイト固溶体、Zr: ジルコン

m-ZrO₂: 単斜晶ジルコニア、t-ZrO₂: 正方晶ジルコニア

M: ムライト、Co: コランダム、βQ: β-石英固溶体

(少)は少量を表す。

t/m+tは焼結体表面におけるt-ZrO₂のt-ZrO₂+m-ZrO₂に対するX線回折強度比を表す。

これから次のことがわかる。

- (1) WA系では、いずれもジルコンが多量に生成しており、ジルコニアは系中のシリカと結合し、ジルコンになると考えられる。
従って、この系はジルコンとの複合体となるが、前項で示したように焼結温度巾は非常に狭く、素木ら^{2b)}の結果と同様、スポジュメンの焼結温度巾拡張に対するジルコンの効果は認められない。
- (2) WB系では、ジルコニアがそのまま残留すると仮定したWB1及びWB1Zで、リチア-ジルコニア複合体が得られた。ジルコンが晶出すると仮定したWB2でも、ジルコンはほとんど存在せず、ジルコニアとの複合体になった。
- (3) WC系でも、リチア-ジルコニア複合体が得られるが、WC3では、ムライトは生成せず、コ

ランダムが生成し、3.2.2のS5系と類似した結果となった。

- (4) リチアージルコニア複合体の焼結体表面のX線回折結果より、WB1ZとWC3Zは、正方晶ジルコニアがかなり多いが、WC3はあまり多くない。従って、ジルコニアの応力転移による強化²⁹⁾は、正方晶ジルコニアの多いWB1Z、WC3Zの方がWC3よりも期待できる。

6.2.3 熱膨張及び曲げ強度

焼結した試料についての熱膨張及び曲げ強度測定結果を表16及び図10に示す。

表16 熱膨張及び曲げ強度測定結果

試料	焼成温度 (°C)	熱膨張係数 室温~1000°C (1/°C)	曲げ強度 (kg f / cm ²)	
			平均値	標準偏差
WA2	1320	1.36×10^{-6}	673	22 (10)
WA4	1310	3.78 "	844	46 (10)
WB1Z	1180	2.28 " *	1190	73 (10)
WC3	1300	4.31 "	1188	60 (10)
WC3Z	1300	4.22 "	1246	54 (10)

注) ()内は測定試料数

* 室温~870°Cでは 3.78×10^{-6}

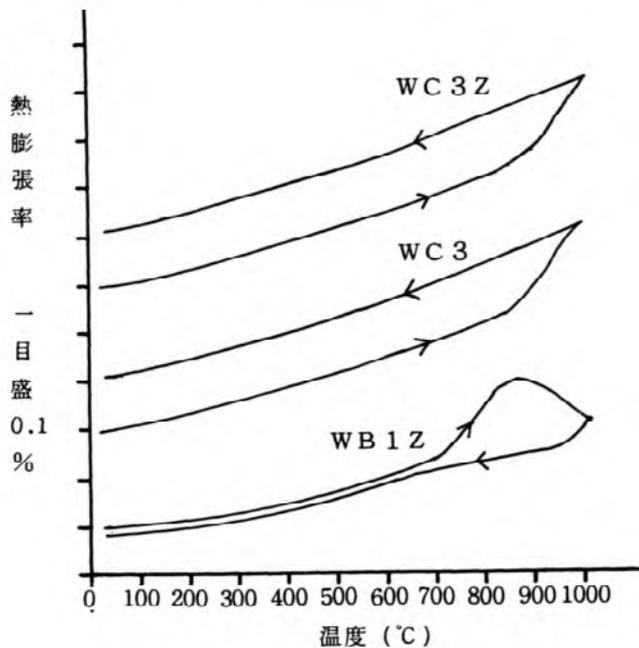


図10 熱膨張曲線

これから次のことがわかる。

- (1) ジルコニアが複合するWB1Z、WC3、WC3Zは、ジルコンが複合するWA2、WA4に比べて、比較的熱膨張が大きい。
- (2) ジルコニアが複合する試料は、700あるいは800°C以上で急激な膨張を示し、WB1Zはその後、急激な収縮を起こした。しかし、冷却過程ではこのような現象は見られず、可逆的ではない。従って、この急激な膨張、収縮の原因として、ジルコニアとマトリックス間の熱膨張差に起因する組織の破壊が考えられるが、この問題は、今後さらに検討を要する。

- (3) ジルコニアが複合する試料は、ジルコンが複合する試料に比べ、曲げ強度が高い。また、3.2.

4のS5Aに比べ、約1.5倍の強度を持ち、ジルコニアによる強度改善効果が見られる。しかし、焼結体中の正方晶ジルコニアの量による違いは明確ではない。

6.2.4 表面粗さ

焼結する試料についての表面粗さ測定結果を表17に示す。

表17 表面粗さ測定結果

単位 μm

試料 \ °C	1120	1140	1160	1180	1200	1220	1240	1260	1280	1300	1320	1340	1360
WA2	—	—	—	—	—	1.6	1.9	2.3	3.0	3.7	2.8	7.2	6.3
WA4	—	—	—	—	—	0.6	0.6	0.7	1.0	1.4	2.3	1.2	—
WB1Z	1.7	1.3	1.0	1.2	1.5	1.5	1.5	1.3	1.4	1.3	—	—	—
WC3	—	—	—	—	—	—	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	1.0	—
WC3Z	—	—	—	—	—	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	0.9	—

これから次のことがわかる。

- (1) ジルコンが複合する試料は、焼結が進むに従い、粗さが増す傾向にある。
- (2) ジルコニアが複合する試料は、焼成温度に関係なく、ほぼ一定の粗さを示し、全ての試料がよく似た粗さとなった。

6.2.5 走査電子顕微鏡による観察

焼結した試料破面の走査電子顕微鏡による観察写真を図11に示す。

これから次のことがわかる。

- (1) ジルコンが複合するWA2, WA4の気孔は、径10~30 μm に達するものが多く、強度が低い原因にもなっている。
- (2) ジルコニアが複合する試料は、焼結しなかったWB1を除いて、かなりち密な様子であるが、特に、WB1Zは気孔径が数 μm 程度であり、他に比べ、良い焼結状態を示した。また、これらには直径1 μm 程度の微細な粒子が多数認められ、ジルコニア粒子が分散している状態と思われる。

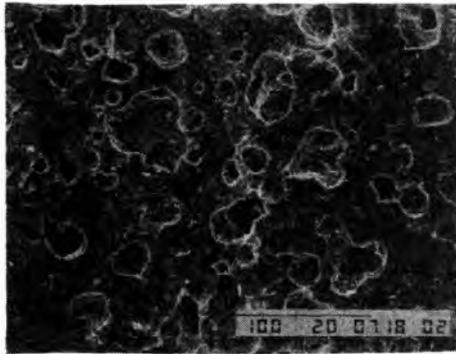
6.3 まとめ

リチア系セラミックス($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$)とジルコニアとの複合体は $n=3.29$ 及び4で得られ、 $n=6.57$ では、全てジルコンとの複合体になった。

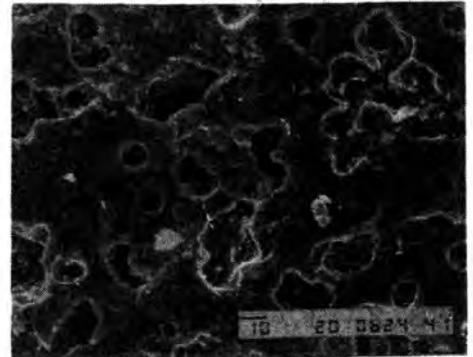
焼結し、かつ、焼結温度巾の広い素地は、ジルコニアが複合するもので得られ、市販ジルコニアとL5A仮焼物を用いた素地が、最も良好であった。仮焼物A3を用いた素地でも、ムライトが晶

出するような調合で、焼結温度巾の広いものが得られた。

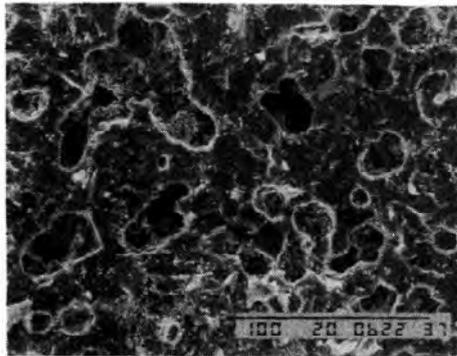
これらジルコニアが複合する焼結体の曲げ強度は、約 1200kg f/cm^2 まで上昇したが、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で急激な熱膨張をする性質がある。これらの特性はジルコニアとマトリックスとの相互作用に起因するものと思われ、今後さらに検討を要する。



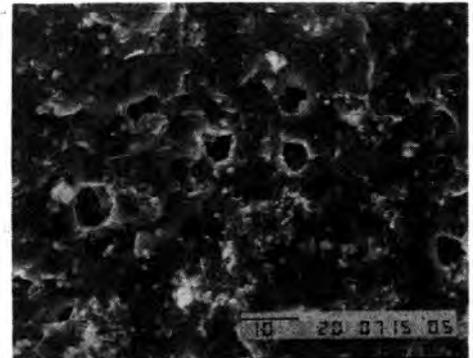
WA 2 1320°C ——— 100 μ m



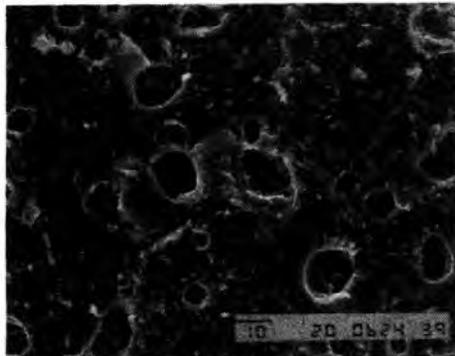
WA 4 1320°C — 10 μ m



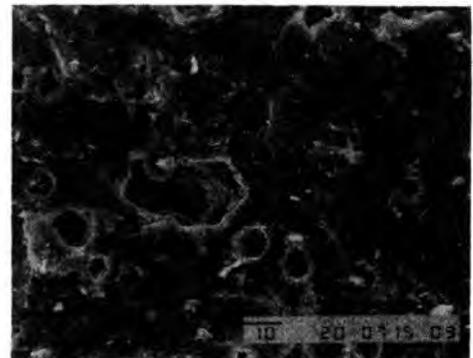
WB 1 1320°C ——— 100 μ m



WB 1 Z 1180°C — 10 μ m



WC 3 1300°C — 10 μ m



WC 3 Z 1300°C — 10 μ m

図11 走査電子顕微鏡写真

謝 辞

本研究の遂行にあたり御指導賜わった工業技術院名古屋工業技術試験所 川村資三課長，また試料提供を賜った，富田製薬㈱，共立窯業原料㈱に感謝致します。

文 献

- 1) B.Musslerら， Am.Ceram.Soc.Bull.,vol.63,705-710,714 (1984)
- 2) J.Bealsら， J.Am.Ceram.Soc.,vol.35,53-58 (1952)
- 3) 内藤隆三ら， 名工試報， vol.3,44-47 (昭29)
- 4) I.Lachmanら， Am.Ceram.Soc.Bull.,vol.60,202-205 (1981)
- 5) E.Smoke， J.Am.Ceram.Soc.,vol.34,87-90 (1951)
- 6) F.Hummel， ibid.,vol.34,235-239 (1951)
- 7) A.Norrisら， Trans.J.Brit.Ceram.Soc.,vol.78,102-108 (1979)
- 8) 浜野健也， 第11回高温材料技術講習会テキスト， p.137-157 (1980)， 窯業協会
- 9) 吉木文平， 鉱物工学， p.606 (1968)， 技報堂
- 10) J.Fishwickら， Am.Ceram.Soc.Bull.,vol.43,832-835 (1964)
- 11) 窯業協会編， セラミックスの機械的性質， p.36 (1979) 窯業協会
- 12) 林武志ら， 耐火物， vol.20,354-358 (1968)
- 13) 同上， 同上， vol.20,405-409 (1968)
- 14) 宮武和海ら， 同上， vol.21,105-108 (1969)
- 15) 宗宮重行ら， 同上， vol.22,446-449 (1970)
- 16) 同上， 同上， vol.27,284-286 (1975)
- 17) 平野真一ら， 同上， vol.23,467-469 (1971)
- 18) 同上， 同上， vol.24,205-207 (1972)
- 19) R.Gravieら， Nature (London),vol.258,703-704 (1975)
- 20) N.Claussen， J.Am.Ceram.Soc.,vol.59,49-51 (1976)
- 21) G.DePortuら， Trans.J.Brit.Ceram.Soc.,vol.83,69-72 (1984)
- 22) N.Claussenら， J.Am.Ceram.Soc.,vol.63,228-229 (1981)
- 23) S.Yangyunら， Ceram.Intern.,vol.9,39-45 (1983)
- 24) ニルス クラウセンら， 日本公開特許公報， 昭55-158173
- 25) 田中稔也ら， 京都市工研報告， No.6,75-78 (昭53)
- 26) 同上， 同上， No.7,72-77 (昭54)
- 27) 同上， 同上， No.9,67-73 (昭56)
- 28) 素木洋一ら， 窯協誌， vol.81,81-90 (1973)
- 29) R.Stevens， Trans.J.Brit.Ceram.Soc.,vol.80,81-85 (1981)

半磁器製品の管理技術

第I報 半磁器素地の水和膨張試験

試験課 青島 忠義

1. まえがき

陶磁器質の多孔質タイルや硬質陶器、半磁器のように完全に磁器化していない吸水率のある素地の場合、長期間大気中に放置されると、水分を吸湿して容積変化を起こし、釉の膨張との関係から釉面に貫入を生ずるようになる。このような現象は水和膨張と呼ばれ、多孔質陶磁器の一つの欠点とされている。

そこで、現業の半磁器坯土で、水和膨張をオートクレーブ処理前後の熱膨張係数差で測定した。その結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

現業の万古陶磁器工業協同組合製半磁器特白土を用いた。

2.2 試料調整及び水和膨張測定

練土を石膏の押し型で、直径5mm、長さ約50mmの丸棒に成形、乾燥し、各々1130℃、1150℃、1180℃、1200℃、1220℃、1250℃に0.01m³カンタル電気炉で焼成した。

熱膨張は、真空理工機製赤外線模型熱膨張計(DL-1500Y)を用い、昇温速度5℃/minの条件で1000℃まで測定した。測定後の試料をオートクレーブで処理(9気圧、30分保持)し、乾燥後再び熱膨張を測定し、前回との600℃における差をもって水和膨張とした。

3. 実験結果及び考察

オートクレーブ処理前後の熱膨張測定を表1に示す。

表1. オートクレーブ処理前後の熱膨張

焼 成 温 度	処理前の熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ (～600℃)	処理後の熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ (～600℃)	熱膨張係数 差×10 ⁻⁶
1130℃	7.65	5.87	1.78
1150℃	7.90	6.24	1.66
1180℃	8.34	7.12	1.22
1200℃	8.20	7.31	0.89
1220℃	8.02	7.67	0.35
1250℃	8.01	7.75	0.26

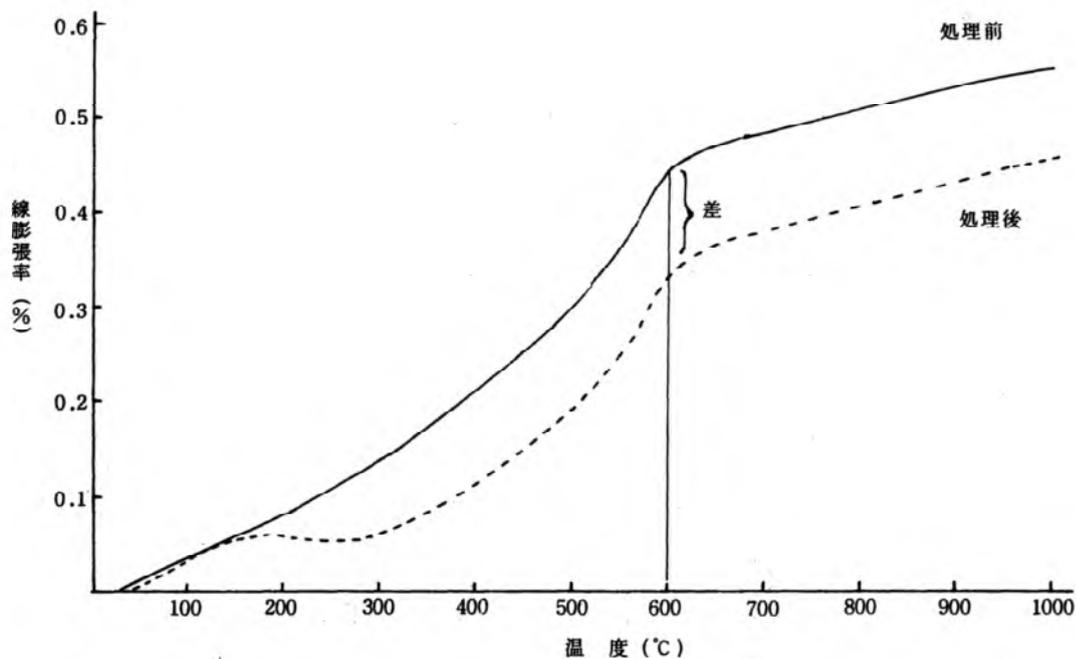
一般にオートクレーブ処理前後の熱膨張曲線は図1のようになる。即ち、200℃～300℃で処理後曲線は下がり、その後、処理前曲線に近づいていく。これは試験体の焼成温度が上昇するに従って差が縮まっていく傾向がある。この表から焼成温度が上昇するに従って、水和膨張が減少していく傾向がわかる。特に焼成温度が1150℃を越えるあたりから200℃～300℃の曲線の落ち込みがなくなり処理前曲線に近づいていっている。

3. まとめ

半磁器坏土を用いて、そのオートクレーブ処理前後の熱膨張係数差から水和膨張を測定し、焼成温度が上昇するに従って、水和膨張が減少していく傾向がわかった。

今後、水和膨張と焼成温度、オートクレーブ処理条件の関係及び、素地と釉との関係を追求していく必要がある。

図1. オートクレーブ処理前後の熱膨張曲線



アルミナ質炔器素地への添加物の焼結効果

研究室 服部 正 明

1. まえがき

四日市では半磁器を主力に多種多様の製品を生産しているが、その中で半磁器製のオープンウェアは吸水率があり、機械的強度もそれほど高くない。そのため繰り返し使用すると、水和膨張による貫入に加えて、熱衝撃による素地の亀裂が生じて製品の破壊に至る場合がある。

当試験場では、素地にアルミナを添加することによって機械的強度を高めたアルミナ質炔器素地の研究を、昭和57年度から行なってきた。^{1) 2)}

本試験は、アルミナを40%添加した素地を中心に各種添加物の焼結効果について調べたものである。

2. 実験方法

使用原料は、アルミナ普通粒(日本軽金属A11)、大平長石特級(150メッシュアンダー)、本山人節、滝川陶石(トロンメル粉碎物)である。化学分析値を<表-1>に示す。

<表-1> 原料の化学分析値

項目 原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
* A11アルミナ	0.015	99.5	0.010					0.40	0.1
* 大平長石特級	67.09	17.65	0.08	0.01	1.21	0.01	9.50	3.45	0.28
本山人節	48.78	33.49	1.31		0.06	0.43	1.72	0.19	12.40
滝川陶石	78.53	14.39	0.41	0.08	0.18	0.09	3.35	0.64	2.04

* A11アルミナと大平長石特級の分析値は、メーカーカタログ値である。

これらを用い、アルミナの添加量を3段階にわけ表-2の割合で素地を調合した。

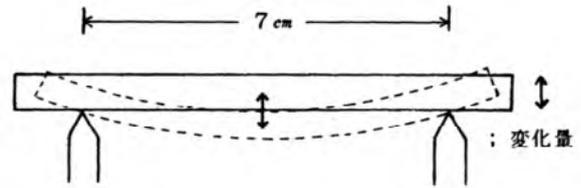
原料はポットミルで木節を除いて18時間粉碎し、木節を追加後更に6時間、計24時間粉碎した。泥漿は一旦乾燥し、各種添加物を外割りで1~5%添加、素地乾燥重量に対し水分40%、珪酸ソーダ0.5%を加え、播潰機で混合攪拌後、石膏型で鋳込み成形した。試験体寸法は約45×35×6mmである。

る。この試験体を電気炉で焼成し、吸水率、かさ密度、生成鉱物を調べた。

表-2 素地の調査割合

素地名 原料	A	B	C
All アルミナ	40	20	10
大平長石特級	20	30	35
本 山 木 節	30	30	30
滝 川 陶 石	10	20	25

図-1 焼曲がり試験



曲げ強度は、素地乾燥物に水分3%添加後、篩を通して造粒しプレス圧1 t/cm²で試験体(20×100×5 mm)を成形、焼成後スパン幅80 mm、3点曲げで測定し、10本の平均値を採った。

熱衝撃試験は、鋳込み成形で作製した試験体(25×120×5 mm)を成形、焼成後、電気オーブンで所定の温度に1時間保持した後、24±3℃の水中に投入し、乾燥後曲げ強度を測定し、その強度変化を調べた。

また製品が焼成後形状変化を起こすかどうかを調べるため、曲げ強度の試験体を使って焼曲り試験を行なった。(図1参照)

3. 結果と考察

A, B, C 3種の素地を焼成した結果を表-3に示す。

表-3 無添加素地の焼成性状

項 目	素地名			
	A	B	C	
焼成温度(1 h 保持)	1 2 5 0℃	1 2 8 0℃	1 2 5 0℃	1 2 5 0℃
吸 水 率 (%)	4. 2	2. 4	0	0
曲げ強度 (kg/cm ²)	1 1 0 0	1 2 0 0	1 2 4 0	1 0 5 0
* 熱 膨 張 係 数	6. 3		6. 3	5. 9

* 室温~700℃

B, C素地は1250℃焼成で吸水率が0になるが、アルミナ量の多いA素地は4.2%の吸水率があり、1280℃焼成でも充分焼結させることができない。そのため、曲げ強度の値もB素地より劣る。

一般的に、素地にアルミナを多く添加するほど強度は大きくなるが、焼成温度も高くする必要がある。しかし四日市万古焼業界の最高焼成温度は約1250℃で、この温度ではアルミナを40%加えた

素地は充分焼結させることはできない。そこで少量の焼結促進剤を加えて、焼結させる必要があるわけである。

3.1 吸水率

A素地に各種添加物を1%から5%まで1%きざみで添加し、1250°Cで焼成したときの吸水率を図-2に示す。図-2の(1)(2)は素地を着色しない添加物、(3)は着色酸化物の吸水率変化である。

吸水率で焼結を判断した場合、SnO₂、ジルコン、Cr₂O₃は全く焼結に関与していない。その他の添加物はほぼ同じような傾向を示し、添加量2~3%あたりから吸水率がほぼ0となる。ただCaCO₃、珪灰石、MnO₂、CuOは一旦吸水率がほぼ0になった後、添加量が増えるにつれ吸水率も増加する。またMnO₂、CuOは素地表面だけ着色し、内部はあまり着色していない。これはMnO₂、CuOの高温での蒸気圧が高いため、素地表面から揮散するためと思われる。そのため素地の発泡現象をおこし、吸水率を上げることにつながっている。

焼結効果の大きな添加物は、MnO₂、Co₃O₄、骨灰、タルク、TiO₂等であるが、MnO₂は発泡しやすく、TiO₂は素地を薄黄に着色させるので白素地には適さない。

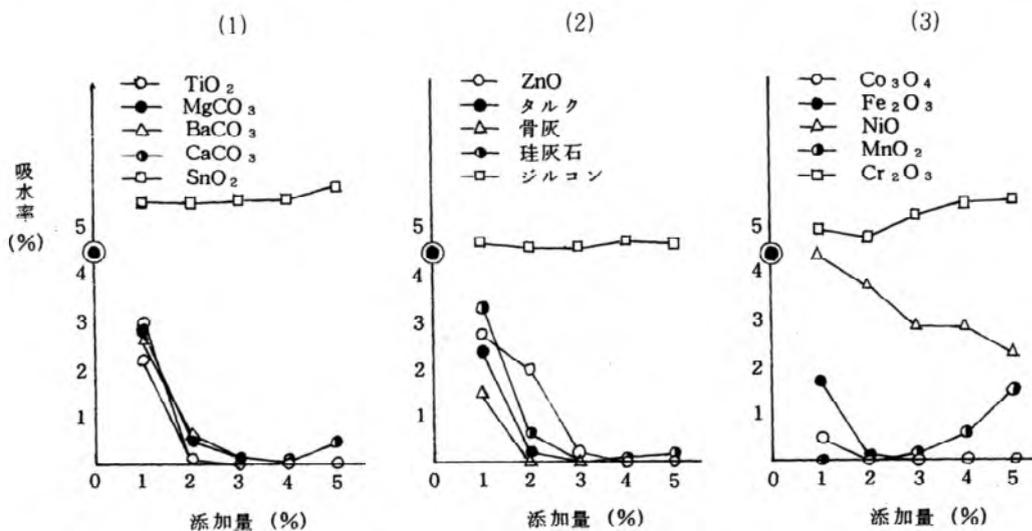


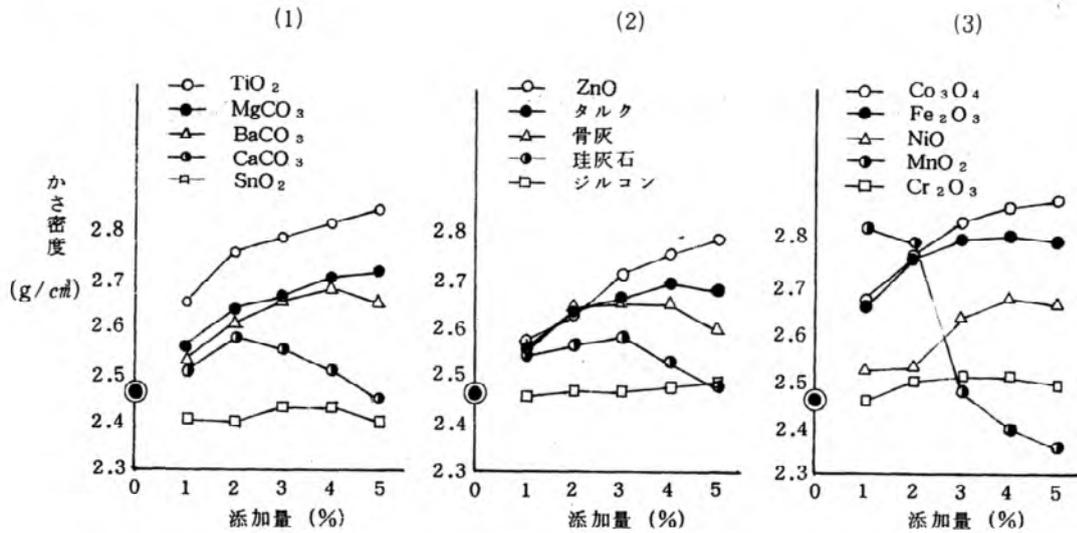
図-2 添加物による吸水率変化 (A素地1250°C, 1 h 保持)

3.2 かさ密度

焼結を判定するもう一つの指標として、かさ密度を測定し、その変化を図-3に示した。かさ密度は吸水率と大きな相関関係はあるが、同じような吸水率変化を示した添加物も、かさ密度の値はかなり異なる。

吸水率と同じように、SnO₂、ジルコン、Cr₂O₃はかさ密度もほとんど変化しない。かさ密度を大きくする添加物はCo₃O₄、MnO₂、TiO₂、Fe₂O₃、ZnO等である。CaCO₃、骨灰、珪灰石、Fe₂O₃等は上に凸型の変化を示す。これは添加量が増えると低密度のガラス部分が増加することによって、かさ密度が低下するためと考えられる。MnO₂、CuOは素地が発泡した後は、急激なか

さ密度の低下を示した。



図一三 添加物によるかさ密度変化 (A素地1250°C, 1 h 保持)

3.3 添加物の鉱物変化および熱膨張

A素地に添加物を5%添加し、1000°Cから1250°Cまで50°Cおきに焼成し、鉱物を同定した。表一4に1250°Cで焼成した試験体のX線回析結果及び熱膨張係数を示す。

TiO₂はアナターゼ型のものを使用したが、1150°Cからルチル型に変わり始める。また1250°C焼成体では、コランダム(X線回析ピークがわずかに高角度側にシフトしていることから判断して、TiO₂の一部がコランダムに固溶していると思われる。チタン酸アルミニウムはこの焼成温度では生成されていない。

MgCO₃およびタルクは、スピネルとともにコーディエライトを生成していたため、熱膨張係数が他の添加物よりやや低くなった。これらの生成時期は1150°Cからまずスピネルが生成し、1250°C焼成体でコーディエライトを生成するという過程をたどった。またMgCO₃は1200°CまでMgOが存在する。

ZnO, Co₃O₄, NiOは1000°Cですでにスピネルが生成されており、焼成温度が上がるにつれて、回析ピークも大きくなる。

CuOは1000°Cと1050°CでCuAl₂O₄スピネルのピークがあり、MnO₂は1050°Cと1100°Cでごく弱いMnAl₂O₄スピネルが認められるが、どちらも焼成温度が上昇すると、スピネルが分解して揮散するためスピネルの回析ピークは消滅する。これは3.1でも述べたようにMnO₂, CuOは素地表面だけ着色していることとも合致する。

Fe₂O₃は鉱物の変化はないが、焼成温度が高くなるにつれピーク強度が減少する。これはFe₂O₃とα-Al₂O₃は同じような結晶構造をもっており、固溶体を容易に形成する³⁾ためと考えられる。

吸水率、かさ密度がほとんど変化しなかったSnO₂、ジルコン、Cr₂O₃はX線回析からみても、添加物が焼結反応に関与していない。

表一 4 5%添加時の熱膨張係数と鉱物 (A素地1250°C, 1 h 保持)

添 加 物 (各5%)	熱膨張係数	同 定 鉱 物
TiO ₂	6.1	C, M, Q, ルチル, アナターゼ
ZnO	6.4	C, M, Q, ZnAl ₂ O ₄
CaCO ₃	6.3	C, M, Q, アノーサイト
BaCO ₃	6.4	C, M, セルジアン
MgCO ₃	5.9	C, M, コーディエライト, MgAl ₂ O ₄
SnO ₂		C, M, Q, SnO ₂
ジルコン		C, M, Q, ジルコン
骨 灰		C, M, Q
Fe ₂ O ₃	6.1	C, M, Q, Fe ₂ O ₃
Co ₃ O ₄	6.2	C, M, Q, CoAl ₂ O ₄
NiO		C, M, Q, NiAl ₂ O ₄
Cr ₂ O ₃		C, M, Q, Cr ₂ O ₃

熱膨張係数: 室温~700°C

C: コランダム M: ムライト Q: α-石英

3.4 焼曲がり試験

無添加素地およびA素地に添加物を5%添加した素地の焼曲り試験(1250°C)を行なった。できるだけ変化量の少ない方が望ましいが、結果は、骨灰添加素地が変化量10mmと最も大きく、CaCO₃が4mm、アルミナ10%のC素地が3mmで、他の素地はいずれも1~2mmであった。これから考えて、骨灰とCaCO₃は焼結促進剤としては適さないと思われる。

また、四日市で現在使われている炻器素地3点は、粗い粒子が多いため変化量も小さく1~2mmであった。

3.5 熱衝撃試験

今回のアルミナ質炻器素地は、機械的強度が高いことから耐熱性も向上していることが予想されるので、オープンウェア用素地としての適否をみるため熱衝撃試験を行なった。

J I S「陶磁器製耐熱食器」S-2400によれば、天火用食器は熱衝撃強さ(°C)が150以上または120以上必要とされている。この数字は水中急冷試験による温度差(加熱温度と水との温度差)をさし、試験後素地及び釉薬の欠点の有無を調べ、合否を判定する。しかしこの試験法によれば、例えばA素地にBaCO₃5%添加し石灰タルク釉をかけた8インチ皿は300°Cの温度差でも欠点は発

生しないが、¹⁾目視で欠点は無くとも内部で微細なクラックが発生していることが予想される。

そこで、水中急冷試験を行なった後曲げ強度を測定し、耐熱性を調べた。素地はA素地にTiO₂タルク、BaCO₃、各5%添加したもの、B、C素地、及び比較のため半磁器特白素地の計6種類をとりあげた。焼成温度は半磁器素地のみ1180°C、残りは1250°C（各1 h 保持）である。試験温度差は100°Cから300°Cまでの範囲で行ない、曲げ強度値は10本の平均値をとった。

結果を図-4に示す。

B、C素地の初期強度値が、表-3の値と異なるのは、試験体の成形方法の違いによるものと考えられる。

図-4からいえることはA、B、C素地ともかなり早くから強度低下を起こすことである。強度低下が始まる温度差の一つ前の温度差を耐熱温度とするならば、各素地の耐熱温度はA素地が150°C、B素地が100°Cまたは125°C、C素地が100°C、そして半磁器素地が250°Cとなる。半磁器素地はそもそもの強度は低い、素地がporous（吸水率11.0%）なため、耐熱性が高いと考えられる。A、B、C3種の素地を比較すると、強度の高い素地の方が耐熱性も高いということはいえるが、吸水率のない素地では、低膨張素地でない限り、強度を高めることは耐熱性の向上にそれほど寄与しないということがいえる。

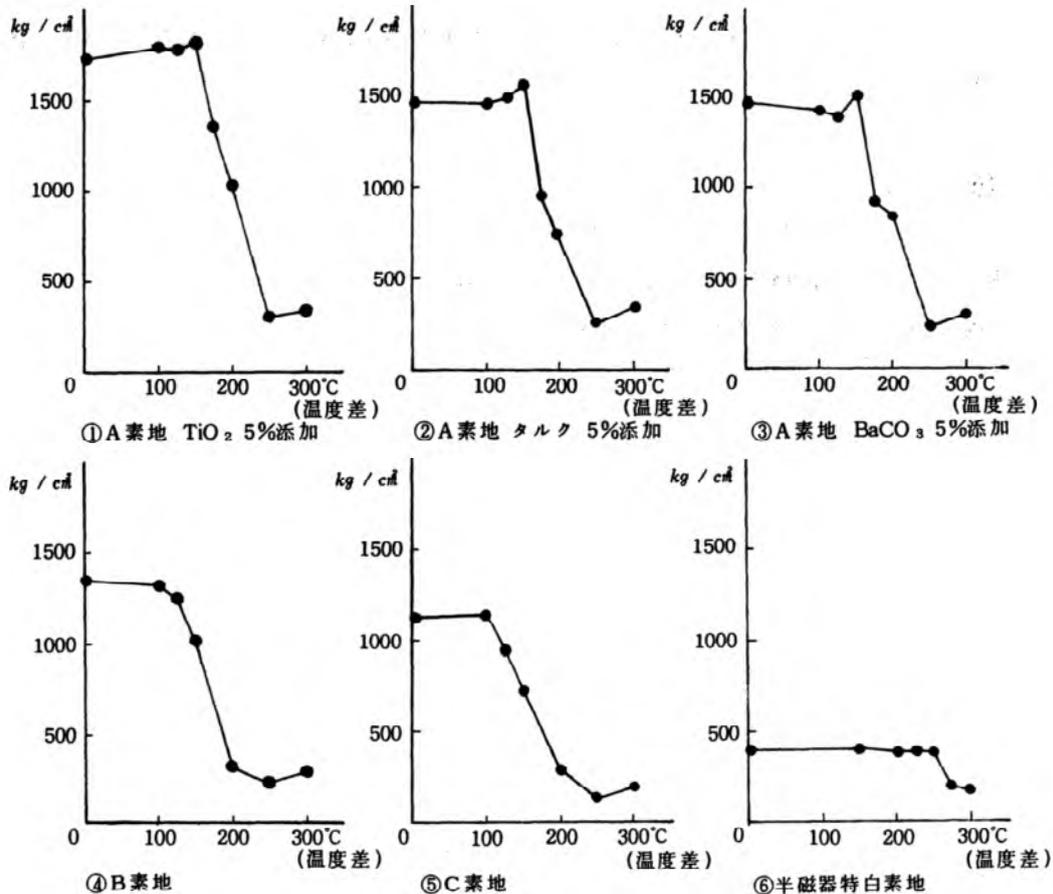


図-4 水中急冷試験後の曲げ強度変化

A素地の中では TiO_2 が最も強度が大きい、これはかさ密度が最大であることと関連づけられる。またA素地ではいずれも温度差 150°C で強度が最大となるが、これは熱応力によって素地が強化されるためと推察される。

A、B、C3種とも温度差 250°C のとき強度が最も低く、温度差 300°C では 250°C のときよりかえって強度が大きい。これは温度差 300°C の試験体は水中に急冷したとき、素地表面に水蒸気の層ができることによって、急冷の度合が緩和されるためではないかと考えられる。

4. まとめ

アルミナを40%含む坩器素地に各種添加物を1~5%を加え、 1250°C で焼成し添加物の焼結促進効果、耐熱性等を調べた。

- (1) TiO_2 、タルク、 MgCO_3 、 ZnO 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 等が焼結促進効果があり、このうちかさ密度を高くするのは TiO_2 、 ZnO 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 である。
- (2) MnO_2 、 CuO は 1100°C 以上で揮散するため、素地の発泡現象をおこす。
- (3) 曲げ強度は TiO_2 5%添加した素地で $1720\text{kg}/\text{cm}^2$ の値を得た。
- (4) 焼曲りの変化量は骨灰と CaCO_3 添加素地が大きかった。
- (5) 耐熱性は水中急冷試験後の曲げ強度を測定して調べたが、素地の強度を高めることは耐熱性の向上にはそれほど寄与しない。焼結した素地で耐熱性を高めるには、低熱膨張性が最も大きな因子と考えられる。

文 献

- 1) 佐 波, 服 部, 三重県窯業試験場年報, vol17, 8~15 (1983)
- 2) 佐 波, 服 部, 三窯試昭和58年度研究発表報告会テキスト (1984)
- 3) 若 尾, 日比野, 名古屋工業技術試験所報告, vol11 [9] (1962)

顔料の釉薬への溶解と発色

研究室 国枝 勝利

1. まえがき

陶磁器顔料の釉中での発色安定性は、焼成過程で顔料が釉溶融体に分解又は溶解されにくいことが必須条件とされている。そのため陶磁器顔料は高温まで釉溶融体中で安定な化合物を母体とし、それに発色元素を固溶させたものから成っている。しかしその安定性は釉組成に影響を受けることは経験的に知られており、それについては大塚¹⁾が詳しく論じている。この研究はジルコン系、ジルコニア系及びびすず系顔料について、発色性と釉への溶解、分解の関連を半定量的に求めたものである。

2. 実験及び結果

2.1 使用した釉組成と調合

陶磁器釉薬は数多くの型に分類されているが、本実験では1200°C前後の焼成温度に使用される石灰亜鉛釉と石灰バリウム釉を選んだ。釉式と原料調合を表1に示す。なお表中釉A～Dは1200°C焼

表1. 使用した釉組成とその原料調合

釉組成						
釉名	KNaO	CaO	ZnO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
A	0.25	0.45	0.30		0.30	2.5
B	0.25	0.45	0.30		0.45	4.5
C	0.25	0.45		0.30	0.30	2.5
D	0.25	0.45		0.30	0.45	4.5
E	0.25	0.45	0.30		0.35	3.0
F	0.25	0.45		0.30	0.35	3.0

釉調合						
釉名	釜戸長石(特)	単石灰石	亜鉛華	炭酸バリウム	河東カオリン	けい石
A	69.4	16.8	8.9	0	4.9	0
B	45.6	11.0	5.8	0	14.2	23.2
C	61.7	14.9	0	19.0	4.4	0
D	42.2	10.2	0	13.0	13.2	21.5
E	61.1	14.8	7.8	0	9.3	7.0
F	55.1	13.3	0	16.9	8.4	6.3

成用釉薬としてはやや不適當(A, Cはやや過焼, B, Dはやや溶融不足)で, E, Fが適している。

これらの釉に顔料を一定量(外割で10%)添加し, 湿式で混合後乾燥した。この乾燥物を陶器製容器に入れ1200°C 1時間保持後, 水中で急冷したもの(以後急冷物という)と炉内放冷したもの(以後放冷物という)を作製した。またこれとは別に上記顔料入り釉薬を半磁器素地素焼き試験片に漬しがけし, 同温度で焼成し炉内放冷したものを作製し, 肉眼による発色性の判定と分光反射率測定用試料(以後測色試料という)とした。また表1の6種類の釉をあらかじめ1200°C 1時間保持

で焼成し、ガラス熔融物を作り、これに釉原料の灼熱減量分を考慮し、急冷及び放冷物中の顔料添加量と同量の顔料を加えて混合したもの（以後標準物という）を作製した。

2.2 ジルコン系顔料の安定性

ジルコン系顔料の母体であるジルコンは釉の乳濁剤として広く使われ、その乳濁機構については詳細に研究されている。ミル添加のジルコン乳濁釉において、Jacobs²⁾ はジルコンが加熱中の釉への溶解及び冷却中の再結晶をほとんど起さず、従って乳濁性は不溶解ジルコン結晶によるものであるとした。一方 Booth³⁾ 及び Kerstan⁴⁾ は、ある一定量のジルコン添加量まで、釉が乳濁性を示さないことから、ジルコンが部分的には釉に溶解し、その溶解量は釉組成に影響されること、またその溶解したジルコンが冷却中に再結晶し得ることを示した。以上のようにミル添加のジルコンによる釉の乳濁性は、ジルコンの未溶解によるものと、少量の冷却中の再結晶によるものであるとされている。釉冷却中のジルコン再結晶については Karsch⁵⁾ が研究を行い、不適当な（表面の光沢が悪い、乳濁状態が不均質）釉では、冷却中に過飽和となったジルコンが、かなり大きい結晶として釉面に平行に（100）面が並んで晶出し、良好な乳濁釉では溶解したジルコンが冷却中部分的に再結晶すると思われるが、配向性は見られないと報告している。

ジルコン系顔料は一般的に、中火度釉ではあらゆる型の釉で安定な発色をすると言われているが、上述のジルコンと同様、ジルコン系顔料についても、釉の組成による溶解の差があることが推測され、それが発色に影響することが考えられる。

ここではトルコ青（バナジウムジルコン青）ジルコンを表1のA～D釉に外割で10%添加し、急冷物と放冷物を作製し、また釉溶融体にこれらを加え標準物を作った。なお標準物作製の際ジルコンは1250°Cで仮焼したものを使った（後述のSnO₂、ZrO₂も同様に処理した）。

これらのX線回折によるジルコンのピーク強度比を標準物を100として示したものが図1である。

図1から次のことがわかる。①ジルコンとトルコ青の溶解性は石灰バリウム釉で大きく、同一塩基組成ではAl₂O₃-SiO₂成分の少ない釉で大きい。この結果は Booth³⁾ がジルコン乳濁釉において、乳白性が石灰亜鉛釉で大きくまたAl₂O₃-SiO₂成分の大きいほど強いことを示したものと同一である。②急冷物中より放冷物中のジルコン含有量がやや多い傾向にあるのは、冷却中にジルコンが再結晶することを示している。しかしその量は未溶解の量に比較するとはるかに少ない。③ジルコンよりもトルコ青顔料のジルコンの方が釉に溶解しやすい。④乳濁性と発色状態は肉

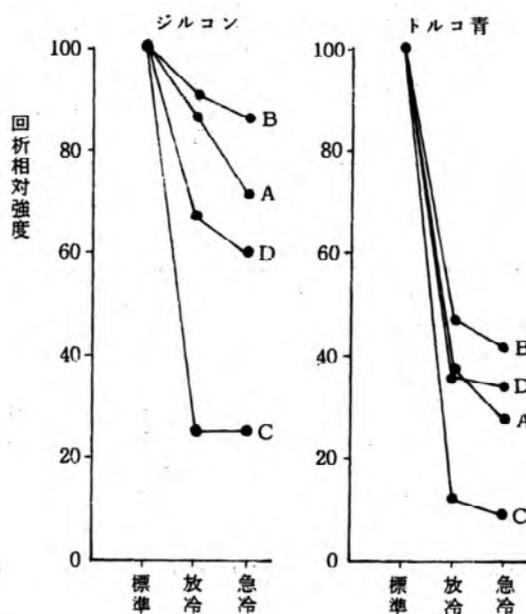


図1 ジルコン、ジルコン顔料の釉加熱処理後のX線回折強度

眼的に測色試料で観察したのみであるが、ジルコン結晶の存在量と一致している。特に釉Cではジルコンによる乳濁性は非常に悪く、またトルコ青顔料の発色は悪い（青みがうすい）。

これらの結果からジルコン及びジルコン顔料に使用する釉の選択は、ある程度の注意を要することがわかる。しかし、特にジルコン乳濁釉については、白さのみを追及すると釉組織の悪化を生ずることは、多くの研究により明らかにされている。^{3), 6), 7)}

2.3 ジルコニア系顔料の安定性

ジルコニアの釉中挙動は、ジルコン乳濁釉の研究の際にかなり詳しく行なわれた^{2), 8)}。それを基にすると、本研究に使用した釉では、添加されたジルコニアは、焼成中に珪酸と反応してジルコンになると予想される。一方黄色顔料にはバナジウム—ジルコニア黄（V-Zr黄）がよく使われ、しかもどの型の釉でも安定で良好な発色をするとされている。従ってジルコニアとV-Zr黄のジルコニア固溶体の釉中での挙動は異なるはずである。もしV-Zr黄のジルコニア固溶体がジルコニアと同様ジルコンになれば、褪色又は変色するはず

であるからである。そこで、ここではジルコニアとV-Zr黄顔料について釉中の挙動を調べた。まずこれらを外割で10%釉A～Dに添加し、急冷物、放冷物及び標準物を作成し、X線回折によるピークの高さを基に、標準物を100として強度比を測定した。その結果を図2に示す。なお図中ジルコンの強度はピーク高さのまま示した。

図2から次のことがわかる。①ジルコニア添加の石灰亜鉛釉ではジルコニアは焼成加熱中に、けい酸と化合し、ほとんどがジルコンになる。一方石灰バリウム釉ではジルコニアは相当量残っており、ジルコンはほとんど生成しない。図1に示したように石灰バリウム釉ではジルコンがかなり釉に溶解しやすいため、いったんジルコンが生成したとしても、直ちに釉に溶解してしまうのであろう。

Jacobs²⁾は焼成後に残っているジルコニアは、焼成時間が短く十分にジルコンに変化する時間がないためであるとしていて、今実験と矛盾する様であるが、その研究の釉組成は石灰亜鉛釉を中心としたものであるので、今回の石灰バリウム釉組成ではそれとは異なった挙動を示すものと解される。②V-Zr黄顔料のジルコニア固溶体は、石灰亜鉛釉でジルコンの生成がかなり見られるが、ジルコニアもかなり残っている。釉によりジルコニア残留量に差はあるものの、測色試料による肉眼観察では発色の差はほとんどなかった。

この様にジルコニアとV-Zr黄のジルコニア固溶体の挙動の差は、本質的な差によるものの可

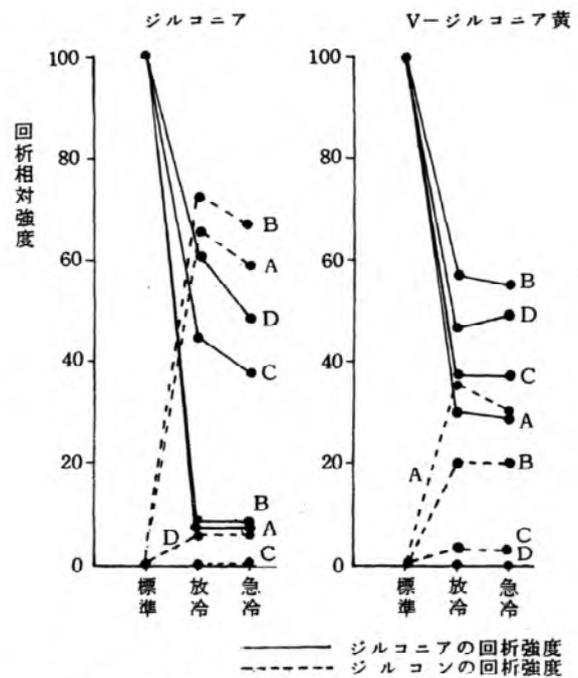


図2 ジルコニア、ジルコニア系顔料の釉加熱処理後のX線回折強度

能性があるが、主な原因はそれらの粒度の差によると考えられたので、V-Zr黄顔料を湿式で24時間細磨したものとの比較検討を行なった。図3にジルコニア、V-Zr黄顔料（未細磨）及び細磨したV-Zr黄顔料の粒度分布曲線を示した。未細磨と細磨のV-Zr黄顔料を釉E、Fに5%添加し、急冷物、放冷物及び標準物を作成しX線回折試験を行なった。その結果細磨したものでは石灰亜鉛釉ではジルコニアは痕跡程度のみで、ジルコンが多量に検出され、また石灰バリウム釉ではジルコニア、ジルコンとも検出されなかった（放冷物、急冷物とも同じ）。発色もこれを反映し、うすい灰味黄を示した。一方未細磨のものでは釉A~Dで得た結果と同様で、発色も良好であった。これらの分光反射率曲線を図4に示す。

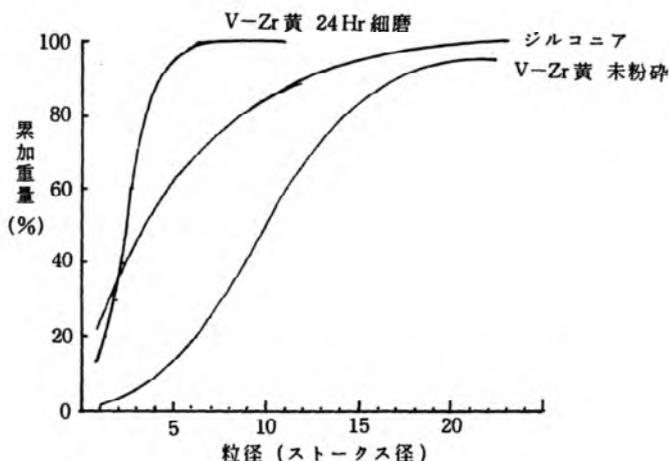


図3 ジルコニア、ジルコニア系顔料の粒度分布

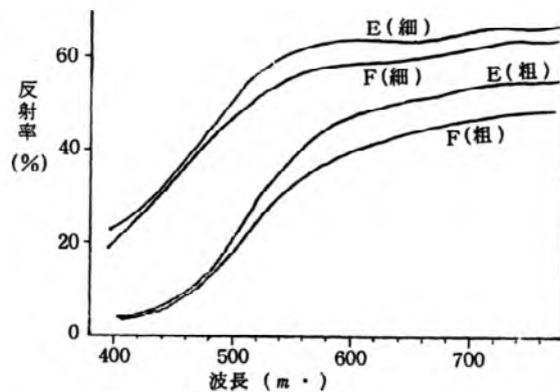


図4 V-Zr黄の釉E、F中での分光反射率曲線

以上の結果からV-Zr黄顔料は、その粒度の粗いことにより、釉溶解物との反応を押えて発色を保たせているものと考えられる。

2.4 すず系顔料の安定性

すず系顔料にはバナジウムすず黄（V-Sn黄）、クロムすず紫（Cr-Sn紫）、アンチモンすずグレー等があり、一般的にどの型の釉薬でも安定した発色をされると言われている。しかし例外的にCr-Sn紫のみは石灰亜鉛釉や石灰マグネシア釉では褪色し、石灰釉や石灰バリウム釉で良好な発色を得ることが経験的に知られている。なぜCr-Sn紫だけが他とは異なるかを知るため、ここでは、すず、V-Sn黄及びCr-Sn紫について試験した。まず釉A~Dに、これらを外割10%加えた急冷物、放冷物及び標準物を作成しX線回折によるSnO₂の回折強度比を測定した。その結果を図5に示す。

図5から次のことがわかる。①すずの溶解性は石灰バリウム釉で大きい。また釉Cではすずスフェーンが合成される。すずスフェーンの晶出については加藤ら⁹⁾が石灰釉にすずを添加した場合にSnO₂とすずスフェーンの共存することがあることを報告している。従って石灰釉や石灰バリウム釉のある組成域内ではすずスフェーンが合成されるのであろう。測色試料による乳濁性の肉眼測定ではA=B》C=Dで、すずの残存量に一致した。②Cr-Sn紫及びV-Sn黄の溶解性はすず

の場合と異なり、石灰バリウム釉中の溶解性はかなり少なくなる。しかし釉Cへはかなり溶解する。これら顔料とすずとの溶解性の差は、おそらく粒度の影響もあると思われるが、特にCrの固溶した顔料は、母結晶のみの場合よりも釉中での溶解性が小さくなることも考えられる。H.Takashima¹⁰⁾はZnO成分のかなり多いブリストル釉の高アルミナ領域でCr₂O₃を10wt%近くまで添加した際、冷却中に晶出するガーネット中に、添加されたほとんどの量のCr₂O₃が固溶体として取り込まれることを示し、加藤¹¹⁾は石灰又は石灰バリウム釉にCr₂O₃又はCr₂O₃とSnO₂を加え、前者ではクロムガーネットが後者ではCr₂O₃を固溶したすずスフェーンが晶出することを示した。発色の状態から推測すると、添加されたCr₂O₃はほとんど晶出した結晶に取り込まれていると考えられる。このようにCr₂O₃は中火度釉には非常に溶解しにくく、またいったん溶解しても冷却中に、ほとんどが何らかの化合物の形で晶出すると言える。このCr₂O₃の挙動がCrを固溶した顔料にも影響を与え、その母結晶よりもCrが固溶したものの方が釉中でより安定になると推測される。

③測色試料による顔料の発色状態の肉眼観察では、V-Sn黄ではどの釉でも差はないが、Cr-Sn紫は石灰バリウム釉で発色良好で、石灰亜鉛釉ではかなり褪色した。このCr-Sn紫の発色の結果は図5に示したCr-Snの残留量の結果と矛盾する。つまり、釉中残留量からは、どの釉でも発色は同等に近いが、あるいは石灰バリウム釉のCがやや悪いと予想されるのに、実際の発色は逆である。この点についてさらに詳しく追求するため、釉E、FにCr-Sn黄を2及び5%添加したものについて試験した。そのX線回折結果を図6に、測色試料による分光反射率曲線を図7に示す。

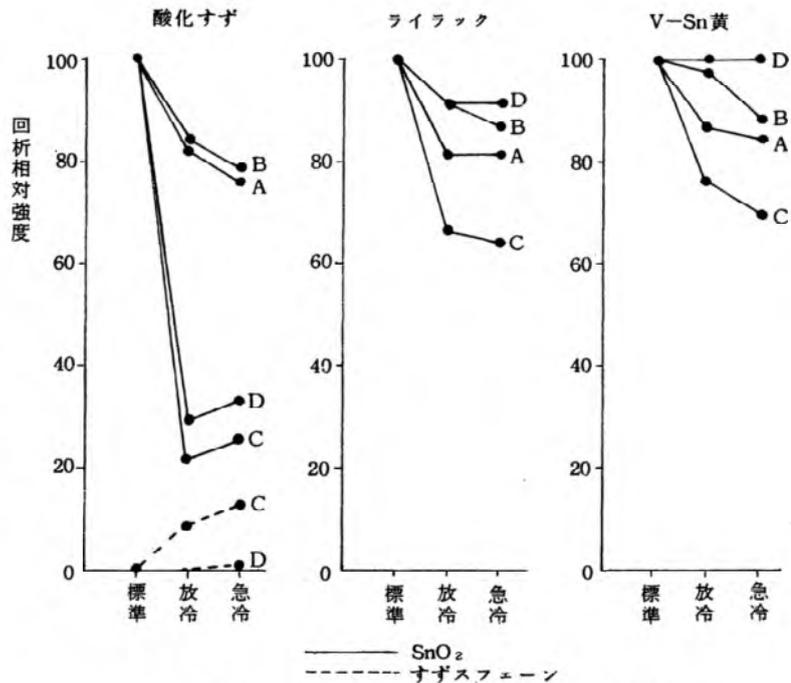


図5 酸化すず，すず系顔料の釉加熱処理後のX線回折強度

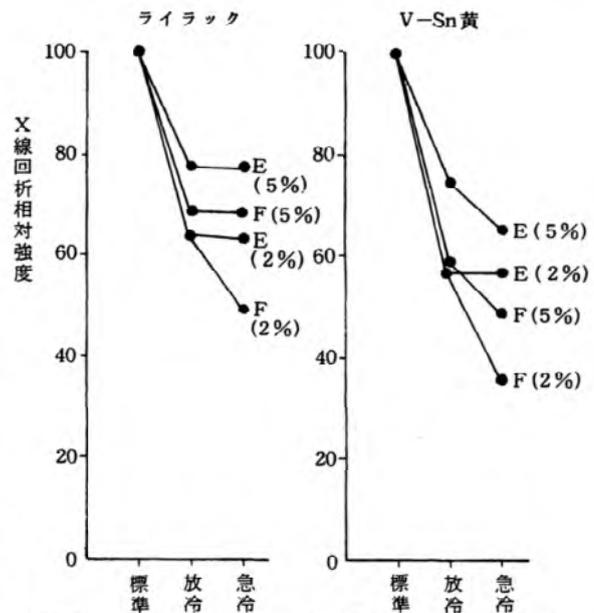


図6 釉E、F中でのすず顔料系の溶解性

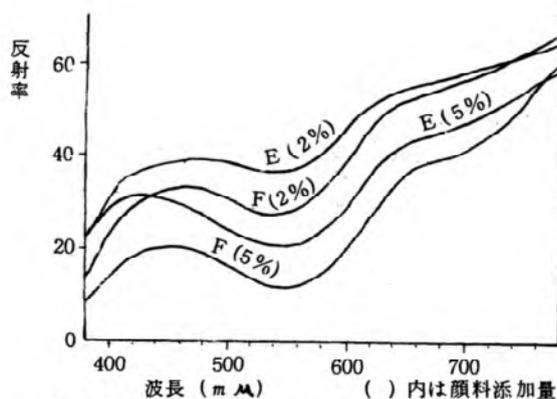


図7A Cr-Sn ライラックの釉 E,F 中での分光反射率曲線

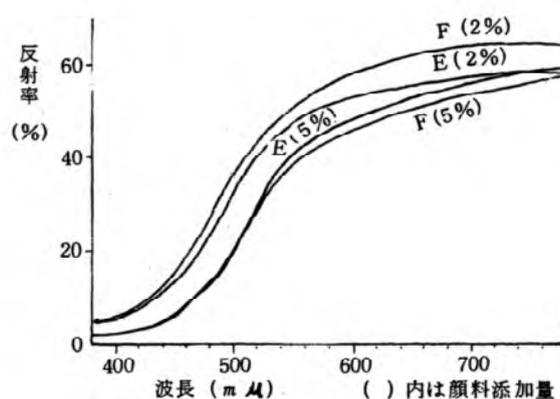


図7B V-Sn 黄の釉 E,F 中での分光反射率曲線

この結果は図5で示した結果と同傾向を示し、両顔料とも石灰亜鉛釉での溶解が石灰バリウム釉に較べやや少ない。しかし、分光反射率曲線では、V-Sn黄についてはほぼ同じ曲線を示すが、Cr-Sn紫については明らかに石灰バリウム釉での発色が良好なことを示す。これらの結果は釉A~D、顔料添加量10%の場合と同一である

このCr-Sn紫の異常な挙動は、現実験のみでは原因は不明である。釉溶融体と顔料の屈折率の関係、またCrイオンの SnO_2 への固溶形態が通常の顔料とは異なる等、色々の原因が考えられ、さらに研究を必要とする。

3. まとめ

ジルコン系、ジルコニア系及びすず系顔料の釉中への溶解を半定量的に測定し、次の結果を得た

- ①トルコ青、V-Zr黄は釉中での顔料残存量と発色の関係は比例的である。
- ②V-Zr黄はその粒子の粗いことでジルコンへの変化をおさえ、発色を保たせている。
- ③すず系顔料のうちCr-Sn紫は釉中での顔料残存量と発色状態が矛盾するが、原因は分からない。

付 記

今実験で使用した顔料は次のとおりである。

トルコ青：日陶産業製M-5000、バナジウムジルコニア黄：同 Z-300、

バナジウムすず黄：同 M-600、クロムすず紫：0.8wt% Cr_2O_3 添加1400°C焼成物。

謝 辞

本研究を行うにあたり、分光反射率曲線の測定、Cr-Sn紫の提供及び研究の結果を検討していただいた、横浜国立大学工学部応用化学科大塚淳教授に深謝します。

文 献

- 1) 大塚淳, セラミックス, vol.18, 377~384 (1983)

- 2) C.W.F.Jacobs, J.Am.Ceram.Soc.,vol.37, 216~220 (1954)
- 3) F.T.Booth他, Trans.Brit.Ceram.Soc.,vol.58,532~563 (1959)
- 4) W.Kerstan他, Ber.deut.keram.Ges.,vol.53, 244~247 (1976)
- 5) K.H.Karsch, ibid.,vol.44, 440~444 (1967)
- 6) C.W.F.Jacobs, Ceram.Ind.,vol.76, 46~50 (1961)
- 7) R.R.Danielson, J.Am.Ceram.Soc.,vol.29, 282~287 (1946)
- 8) J.Löffler, Ber.deut.keram.Ges.,vol.19, 228~235 (1938)
- 9) 加藤悦三他, 名工試報, vol.8, 584~590 (昭34)
- 10) H.Takashima, Ceramic Intern.,vol.8,72~76 (1982)
- 11) 加藤悦三他, 第6回名工試研究発表会予稿集, 81~86 (昭43)

試 作 研 究

研究室 三宅清路

1. まえがき

本年度は58年度より継続のアルミナ質炆器、ベタライト系耐熱陶器、半磁器に加え、万古焼急須素地の応用による耐熱炆器などの試作研究を行なった。

近年、消費者の選択基準の変化、ニーズの多様化、また消費者構造の変化等の現象が著しい。たとえば前者にあつてはモノよりも情報、感覚であり、後者にあつては知性派、感覚派、脱工業化派、自然回帰派の台頭などである。これらは大量生産、大量消費の時代が完全に終わったことを示しており、工業化社会＝モダンデザイン、情報化社会＝ポストモダン、という図式のなかで捉えても大きな誤りはないであろう。

このような諸現象に対応、あるいはこれらの延長線上のある点を読み取り、先取りすることがデザイン開発により重要な要素となっている。

しかしながら、モノあるいは記号作りにおける材質の意味はモダンデザインを超えるものではあり得ないし、商品開発以前に材質の模索も重要な課題であろう。

このような意味で、前年度より継続した材質の感覚的あるいは機能的な展開の可能性を求め、製品開発の基礎的試作を行なった。以下にそのおもな試作の内容をしるす。

2. 内 容

2.1 テーマ 半磁器によるカジュアルウェア（写真1）

2.1.1 目 的 半磁器（工組並土）による新趣製品の開発試験

2.1.2 経 過 前年度より継続のテーマであるが、半磁器の感覚面における表現法を試みたものである。半磁器は素材のやわらかさ、あたたかみなどの感覚的特徴をそなえるが、白さを追求する現在の他素材にくらべ低級品のそしりをまぬがれ難い。そこで白さを離れ、焼成法などの装飾技法的展開により、商品としての可能性を求めようとするのがこのテーマの趣旨である。

今回は呉須下絵に石灰釉を施釉し、還元焼成するだけで全く異った質感を生むということの提案を試みた。



写真1

この技法を用いての対象品種として単身者用の日常食器を選択した。材質のイメージがそうさせたからでもあり、消費者構造の変化のなかで、とくに単身生活者の増大傾向が顕著にみられるからでもある。単身者の内容、生活形態は多様であ

ろうが、ここでは日常必要と考えられる品種に限定し、反工業製品的、自然派的製品の試作を行った。

素地 半磁器（工組並土）
成形 ろくろ成形
装飾法 呉須下絵手描き、石灰釉
焼成 1230°C，RF，ガス炉

2.1.3 構成 カップソーサー，マグ，ティーポット，蓋物，ボウル，18.5cm皿，25.5cm皿

2.2 テーマ 着色ペタライト系耐熱陶器（写真2～5）

2.2.1 目的 ペタライト系耐熱陶器の改良とデザイン的应用

2.2.2 経過 1200°C前後で焼成する現在のペタライト系耐熱陶器は材質的にはほぼ完成されており、熱膨張率の関係から、素地、釉とも最良の姿に近いものと考えられる。しかしながら、消費者の立場からは使用上の欠点が二点ほど指摘されており、直火用耐熱陶器として完全な製品はないのが現状である。指摘される欠点の一つは調理による器の汚れであり、もう一点は吸水急冷急熱時における釉はじけ現象である。これが冷凍から直火へという使用を妨げる原因になっている。

これらは熱膨張率、焼成条件等から改良は困難であるが、材質的同条件の下でデザイン的な解決を求めようとしたのが今回のテーマである。

まず、炎とか調理による汚れであるが、これは避け難い。そこで汚れが調理食器としての清潔感を失しなわない程度に素地、釉を着色することである。

次ぎに釉はじけ現象であるが、素地の吸水率が0でない限り起り得る。これを防ぐ最も安易な方法は無釉にすることである。

以上のことから無釉で汚れの付きにくい器という方向を見出した。

さいわい、万古焼きは急須に代表されるようにイメージカラーは褐色系である。そこで従来のペタライト系素地に顔料を添加することにより、褐色系の素地を得て、以下の方法で試作した。

- (1) 器の外表面を無釉にし、研磨するもの
(写真2～3)
- (2) 器の外表面を部分的に施釉し、無釉面から



写真2



写真3

水分の放出をはかるもの（写真4～5）
これらの器は耐熱性にも優れ、汚れ、釉はじけ現象の改良に対しても良好な結果を得た。

工場の現場において材質を変換すること、とくに着色素地の使用はリスクを伴うことではあるが、個性化、多様化の時代に対応するためには一つの方向であると考えられる。

素地 ペタライト系耐熱陶器
成形 ろくろ成形
装飾法 色素地，研磨，片身替り
焼成 1200℃，OF，電気炉

2.2.3 構成 キャセロール，土鍋，
シチューポット

2.3 テーマ アルミナ質坯器によるオープンウェアの試作（写真6～7）

2.3.1 目的 材質の機械的強度を耐熱性に利用したオープンウェアの試作（年報Vol.18参照）

2.3.2 経過 昨年度は同目的で白色系の器から出発し、各種の装飾技法的試験を行った。

今回は同材質（年報Vol.17参照）に酸化第二鉄を添加することにより着色素地とし、地場産業として産地の特色を出す方向で試作を行った。これはテーマ2と同様である。形態的にはシンプルで、多用途の器を目的とし、オープン等調理器具との対応性から四角形を基本にした。これによりオープンディッシュ、プレートなどを試作した。

耐熱性においては機械的強度から推測したほどの値は得られず、直火用としては使用できないという結果が出た。しかし、一般食器においても耐熱性が重要視される現在、テーマ2と同様、商品選択基準の変化に対応する素材としては可能性を有するものといえるだろう。

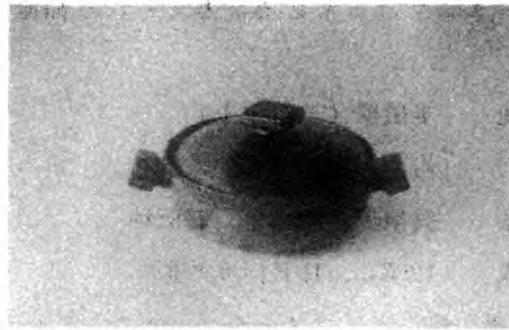


写真4



写真5

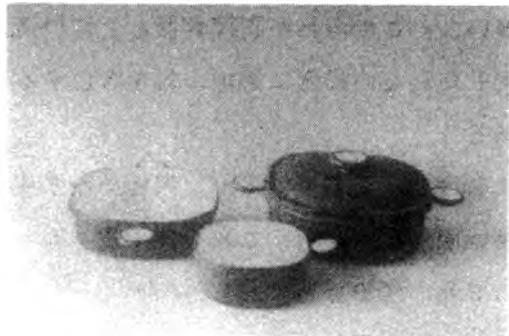


写真6

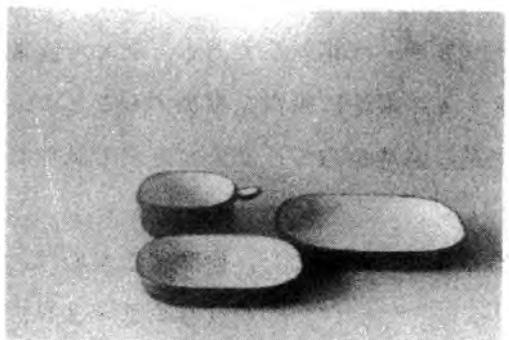


写真7

素地 アルミナ質炱器

成形 圧力鋳込成形

装飾法 乳白釉掛け分け

焼成 1250°C, OF, ガス炉

2.3.3 構成 キャセロール, オープンディッシュ,
オープンプレート

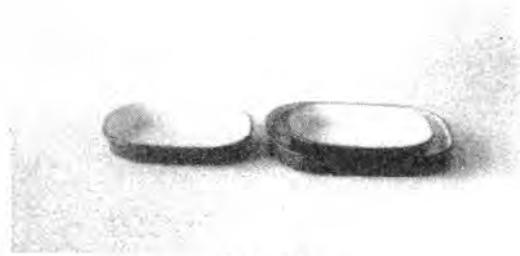


写真8

2.4 テーマ 万古焼急須素地の応用による耐熱炱器による試作 (写真9~10)

2.4.1 目的 万古焼急須素地の耐熱試験および耐熱食器としての可能性を求める試作

2.4.2 経過 紫泥と通称される茶褐色の急須は万古焼の代表的産品である。この炱器の肌を万古焼のもう一つの代表的産品である土鍋などの耐熱食器に応用したい。そうすれば産地の特色ある商品展開の可能性が見出せる。このような地場の要求から生まれたテーマである。

材質は基本的には急須用の炱器にペタライトを添加したものである。

急須の色調、質感をそこなわない範囲で耐熱性をもとめた素地を得、それにより以下の技法で数種の試作を行なった。

- (1) 器の内外とも無釉のもの
 - (2) 素地面を部分的に露出し、材質の特徴を生かすもの
 - (3) (2)と同様であるが、釉上彩画したもの
- いずれも少量多品種的展開を前提に、手作り感覚を優先した。

素地 耐熱炱器

成形 ろくろ成形

装飾法 前記のとおり

焼成 1160°C, RF, ガス炉

2.4.3 構成 土鍋, オープンボウル



写真9



写真10

3. あとがき

以上が本年度の試作研究の概要である。いずれのテーマも材質試験、装飾技法に重点をおいているが、商品化への可能性を前提に試作したものである。

これらの試作品は、昭和60年3月19日、当試において展示発表した。なおこれらのうちの一部は第22回陶磁器試験研究機関作品展にも出品した。

伊賀産出原料を利用した焼成素地の実用化試験

伊賀分 佐波平三郎・北川 幸治

実用化試験

その1. 食器素地の実用化試験

1. まえがき

前報にて伊賀焼陶磁器工業協同組合坏土—東邦窯業未利用B粘土—阿山アプライトの調合による焼成素地の試験結果を報告した。そこで今回は食器素地への実用化に向けて技術移転の検討を行なった。次にその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 素地土の調合

原料は工業組合坏土が70%、東邦窯業B粘土が10%、阿山アプライトが20%の割合で原土100kgを秤量した。次にトロンメルにて20時間湿式粉碎を行なった。この素地土には焼成した時に斑点となる鉄分が含まれている。次に脱鉄機を用いて脱鉄試験を行ない、同時に脱鉄素地土と無脱鉄素地土の焼成による焼成素地の呈色比較試験を行なった。

2.2 脱鉄試験

脱鉄試験の方法は電磁脱鉄と永久磁石による方法で実験した。電磁脱鉄機は春田電機(株)製の湿式鉄粉ろ過器PF-1000型を使用した。ろ過器の性能は磁化電力1000W、電圧75V、電流13Aである。脱鉄するための泥漿が積層金網のフィルタープレートを通過する時に泥漿中の鉄粉がフィルタープレートに吸着して脱鉄する。また、永久磁石による脱鉄はカネツ工業(株)製のマググリーンMS-1B型式を使用した。この方法は回転する永久磁石の表面に泥漿が接触することによって鉄粉を吸着し脱鉄する。

2.3 脱鉄試験の結果

電磁脱鉄は泥漿を2度、脱鉄フィルターを通過させた。素地土の乾粉重量40kgから約21gの鉄粉がフィルターに付着した。しかし、付着した鉄粉を水洗いしている時にフィルタープレートに吸着していた油状の薄い皮膜が水面に浮上し、かなり流失した。また、永久磁石による方法では磁石に付着した鉄粉を綿布等で拭き取る必要があり、付着した鉄粉の重量を測定することは出来なかった。

3. 試験体の焼成結果

試験体寸法(110mm×26mm×7mm)の試験体を作成し、1230°C O.F, R.Fと1250°C R.Fの各温度で1時間保持の12時間焼成を行なった。焼成試験体の収縮率、吸水率、曲げ強さの測定結果を表-1に示す。また、現在使われている食器用素地土の特コシ、並コシ土についても焼成試験を行なった。焼成した電磁脱鉄素地と無脱鉄素地の呈色の差は肉眼により明らかに判定するこ

とができた。しかし、永久磁石による脱鉄素地は無脱鉄素地とほとんど差がない結果であった。

表-1 焼成結果

試 験	素地土名	電磁脱鉄	無脱鉄	永久磁石	特コン	並コン
1250°C RF焼成	焼成収縮率%	13.4	13.4		13.4	9.4
	吸水率%	4.7	3.8		0.7	9.2
	曲げ強さ kg/cm^2	353	354		319	137
1230°C RF焼成	焼成収縮率%	13.8	13.8	13.4	13.0	9.6
	吸水率%	4.6	4.1	4.2	2.5	9.9
	曲げ強さ kg/cm^2	380	361	331	331	142
1230°C OF焼成	焼成収縮率%	13.0	12.6		13.0	9.6
	吸水率%	4.9	4.1		2.5	9.6
	曲げ強さ kg/cm^2	346	340		297	131

4. 試作成形の焼成結果

電磁脱鉄した素地土を用いて、直径230 mm、高さ80 mmのボールを機械ロクロにて成形した。この素地土の成形性は良好であった。次に、表-2に示す釉薬2種類を施し、1250°Cで1時間保持し、12時間焼成を行なった。焼成したボールの試験体は鉄粉の斑点もほとんどなく実用の素地上として十分使用できることが判明した。

表-2 釉薬の調合割合

原料	釉符号	イ	原料	釉符号	ロ
太平長石		28.0 (%)	釜戸長石		40.0 (%)
鳥屋根ケイ石		33.4	鳥屋根ケイ石		24.0
鼠石灰		11.2	鼠石灰		11.5
蛙目粘土		6.0	蛙目粘土		10.0
タルク		11.8	亜鉛華		3.7
水酸化アルミ		9.6	炭酸バリウム		7.0

5. まとめ

- イ. 伊賀産出原料を利用した炻器素地土には鉄分が含まれており、焼成した素地の表面に鉄分の斑点が現われる。
- ロ. 素地土の泥漿を電磁脱鉄機を用いて脱鉄を行なえば焼成した素地の表面に鉄分の斑点が生じないことが判明した。
- ハ. 釉については2種類、タルクを添加したものとバリウムを添加したものを使用し、焼成を行なった。その結果釉の表面に非常に小さな貫入が発生した釉面となることが判明した。

その2. 高強度アルミナ質炻器素地上の調合試験

1. まえがき

伊賀産出原料に酸化アルミニウムを配合し、焼成素地の機械的曲げ強さを増加させるための試

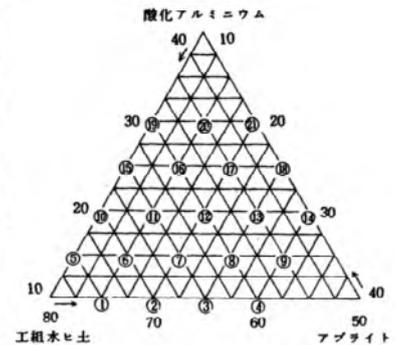
験を行なった。これは耐熱性と耐衝撃性の高い素地を開発するためである。次にその結果を報告する。

2. 素地土の調合

原料は工業組合坏土を180寸目のフルイで水篩した粘土、阿山アブライト、#60、酸化アルミニウムA-34（微粒）を使用した。素地土の調合割合は表-1に示すとおりである。各試験体は3 kg づつ秤量し、ポットミルで湿式により調整した。試験体の作成は鑄込の方法により成形した。その寸法は110mm×26mm×7mmである。

表-1 試験体の調合割合

原 料		試験体番号		1	2	3	4	5	6	7	8	
工業組合坏土の水ヒ土		75	70	65	60	75	70	65	60	60	60	
阿山アブライト		15	20	25	30	10	15	20	25	20	25	
酸化アルミニウムA-34		10	10	10	10	15	15	15	15	15	15	
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
55	70	65	60	55	50	65	60	55	50	60	55	50
30	10	15	20	25	30	10	15	20	25	10	15	20
15	20	20	20	20	20	25	25	25	25	30	30	30



3. 試験体の焼成結果

焼成はガス窯で還元炎により、1230°C、1250°C、1280°Cの各温度で1時間保持の12時間で焼成した。次に試験体の焼成収縮率、吸水率及び曲げ強さを測定した。その結果を表-2に示す。

表-2 焼成結果

試 験		試験体番号		1	2	3	4	5	6	7	8	
1230°C. R F 焼成		収縮率%		8.2	8.4	8.0	8.0	8.3	8.2	8.5	8.6	
		吸水率%		1.3	0.7	1.7	3.0	3.6	3.2	1.8	0.3	
		曲げ強さ kg/cm ²		762	776	679	622	742	636	727	811	
1250°C. R F 焼成		収縮率%		8.8	9.0	8.7	9.0	8.9	9.0	9.4	9.5	
		吸水率%		0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.2	0.0	0.0	
		曲げ強さ kg/cm ²		995	999	864	845	894	696	942	1016	
1280°C. R F 焼成		収縮率%		9.0	9.2	9.2	9.4	9.2	9.3	9.3	9.4	
		吸水率%		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
		曲げ強さ kg/cm ²		961	947	900	883	992	955	1006	1023	
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
8.6	8.7	8.0	8.3	8.9	8.6	7.7	7.5	7.7	8.2	7.0	7.0	7.6
0.0	3.9	3.3	0.9	0.1	0.0	5.0	4.1	3.0	1.3	5.8	5.0	3.9
947	614	758	826	848	1097	743	910	968	947	882	949	956
9.4	9.3	8.9	9.2	9.6	9.3	8.5	8.6	8.7	9.1	7.8	8.0	8.9
0.1	2.5	0.6	0.0	0.0	0.0	3.6	2.6	0.5	0.0	4.4	3.5	2.0
1080	565	810	1032	1003	1191	855	913	1118	1212	990	993	983
9.7	9.9	9.0	9.5	10.1	9.5	8.9	8.9	8.9	9.4	8.0	8.3	9.2
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.1	0.0	0.0	3.3	1.7	0.1
1038	699	1085	1049	1003	1180	769	1047	1256	1266	1020	956	1259

以上の結果から焼成素地の機械的曲げ強さは素地番号17と18が良好であった。

4. 実用化試験と結果

実用化試験を行うために素地番号17と18を各40kg調合し業者に依頼して、機械ロクロにより成形試験を行なった。その結果、成形性については素地番号17の方が良好であることが判明した。次に素地番号17の素地土を100kg調合して、当分場の機械ロクロを用いて直径230mm、高さ60mmのボールを作成した。また釉については前述の食器素地に用いた釉符号イ、ロの二種類を施釉し、1250℃のR.Fで1時間保持し、12時間で焼成した。

その結果、釉の熔融状態は釉符号イのタルクを添加したものが良好であることが判明した。

5. まとめ

- イ. 工業組合坏土の水簸粘土50, 55(%)、阿山アプライト20, 25(%)、酸化アルミニウムA-34, 25(%)、の調合の素地土による焼成試験体の曲げ強さで最高値を示した。
- ロ. 素地土の成形性について業者の機械ロクロを使用して成形したところ、素地番号17が成形可能であることが判明した。
- ハ. 使用した釉は釉符号イのタルクを添加したものが良好であった。
- ニ. 以上の結果から伊賀産出の粘土と阿山アプライトに酸化アルミニウムA-34(微粒)を添加し還元炎にて1250℃以上の温度で焼成した結果曲げ強さの数値の高い素地土を開発することができた。

試 作 研 究

伊賀分場 北 川 幸 治

1. まえがき

作れば売れる時代は去り、現代は売れるものを生み出す時代である。耐熱厨房食器の産地である伊賀焼業界もこのところの低成長経済の中で生産額が横這いといった状況が続いている。当分場ではこのような状況を打破するためにデザイン開発や厨房食器の新しい分野の開拓に特に力を注いでいる。

本年度は「現代生活に対応した厨房食器のデザイン開発と指導」をテーマとし、現代の感性を強調したデザインと、伊賀焼の伝統的技法をとり入れた試作品を制作した。又近年普及しつつある家庭用電磁調理器に対応できる陶製品のデザイン開発と指導も行なった。そして「伊賀産出原料を利用した炆器素地の研究」で得られた素地土による試作及び実用化試験も行なった。以下にそのおもな試作の内容をしるす。

2. 内 容

2.1 テーマ 両手鍋の試作（写真No.1～No.8）

No.8)

2.1.1 目 的

一般の家庭で使用されている鍋のほとんどがアルミニウム、ホーロー製品であり、破損しやすい陶製鍋は敬遠されがちである。しかし陶製鍋はゆっくりと時間をかけて調理するものに適しており、容器としての雰囲気も温かさがあり、洋風、和風、の煮る料理には最適である。現代のキッチンスペース、コーディネートを意識した両手鍋の試作である。

2.1.2 経 過

両手鍋は円形を基本とし、装飾はポストモダニズム調で統一し、色彩を多く使い、若年層を意識したデザインである。伊賀の伝統的技法である「流し掛け」は土鍋などの食器にもちいられているが、そのほとんどが土灰釉を流している。^{ヒンヤフ}柄による流し掛けを今日的な感性で表現し、現代の食卓環境に対応した厨房食器の試作。



写真 1



写真 2



写真 3

材 質 ペタライト系耐熱陶器（3種の素地土を使用した）。

原 料 伊賀蛙目土，土岐口蛙目，黒崎木節粘土，本山水ヒ粘土，ペタライト，FeO

成 形 手ロクロ

装 飾 ペタライト色釉（5種類），^{ヒシヤク}洗水剤によるドローイング，ペインティング上絵シール

焼 成 SK7，OF.



写真 4



写真 5



写真 6



写真 7



写真 8

2.2 テーマ 電磁調理器用スチーマーセット [蒸籠セット] (写真9)

2.2.1 目的

近年ヘルシー食品として蒸料理が話題になっている。陶製の鍋、蒸籠^{セイロ}、受け皿を組み合わせ、卓用電磁調理器にも使用できるスチーマーセットの試作。好みのメニューを卓上で蒸しながらする食事は遊びどころ満載である。



写真 9

2.2.2 経 過

当試験場研究室において電磁調理器に対応する耐熱厨房食器の研究を行なった結果、金属アルミニウムを溶射、被着形成することを考案し、実用新案登録出願の手続きを完了するに至った。当分場ではこの研究を応用した新製品開発研究としてスチーマーセットを試作した。

材質、原料、焼成、は2-2と同じ。

成 形 機械ロクロ

装 飾 ペタライト色釉（2種類）毛糸、コンプレッサー使用。

他材質 竹スノコ

2.3 テーマ 電磁調理器用キャセロール（写真No.10）

2.3.1 目 的

調理器の感覚にあったキャセロールのデザインを試みる。

2.3.2 経 過

市販されている調理器はどれも形状がシンプルで、色彩はきわめて鮮明である。キャセロールの色彩を豊かにすることによって調理器との色彩のバランスをとる。4種類の色釉を使用し、スポイド、柄による流し掛け技法をもちいて大胆なデザインをする。

材質、原料、成形、装飾法、焼成は2-1と同じ。



写真 10

2.4 テーマ 火色文様を生かした番茶器セット

2.4.1 目 的

伊賀産出原料を利用した炆器素地の研究（佐波主査報告）で得られた食器素地を使った試作。火色釉による装飾技法。

2.4.2 経 過

手ロクロによる成形を行ない、可塑性、成形性の試験をする。結果、成形性は良好。装飾法は火色釉（信楽で市販されているもの）を全面施釉し、次に石灰釉を施釉する。拵き落しによる文様をつける。SK8、R.Fで焼成。火色釉を生かした拵き落し技法で番茶器のセットを試



写真 11

作した。(写真No.11)

2.5 テーマ 大皿の試作

2.5.1 目的

高強度アルミナ質炆器素地土(佐波主査報告その2)の機械ロクロによる実用化試験。

2.5.2 経過

石膏型の試作(30cmφ)。機械ロクロによる成形。素焼。石灰釉施釉。SK8強、RFで焼成。結果、素地土の成形性は良好であることが判った。大皿の装飾法は2-4と同じ。(写真No.12)



写真 12

3. あとがき

以上が本年度の試作研究の概要である。これらの試作品は丸柱公民館において昭和60年3月末日に展示発表を行なった。なおこれらのうちの一部は第22回陶磁器試験研究機関作品展にも出品した。

3. 依頼試験・設備利用

項 目	件 数	項 目	件 数
X線分析	307	焼成試験	147
化学分析	916	加工試験等	67
物理試験	197	水質試験	34
耐火度試験	89	試料調整	102
熱膨張等試験	153	設備利用	68
耐寒試験	10	計	2,090

4. 技 術 指 導

1) 技術相談指導

項目		件 数
原 料	窯業原材料（陶石、長石、粘土、金属酸化物、顔料等）の選定、適正利用法、処理法	25
釉薬および素地	釉、素地の調整法、配合比の調整	392
製造技術	成形、乾燥、窯、炉材、熱量、焼成	80
デザイン	デザイン（パターン、形状、着彩法）および装飾技法	103
その他	ニューセラ、その他	28
計		628

2) 巡回技術相談指導

対 象	巡回企業数	指 導 内 容
万古焼、伊賀焼陶磁器製造業及び県下瓦製造業	300	原材料、素地、釉、デザイン、焼成技術、瓦等の指導

3) 技術アドバイザー指導事業

対 象	地 区 名	指導企業数	指 導 日 数		指 導 事 項
			アドバイザー	職 員	
陶磁器製造業	北 勢	6	42	11	技術開発 製品開発 デザイン
	伊 賀	6	28	14	
計		12	70	25	

4) 技術指導施設費補助事業による指導

テ ー マ 名	項 目	件 数	備 考
外国産原料等による陶磁器 素材の品質管理技術の指導	技術相談	73	
	巡回指導	50	
	講習・研修会	2	
	展示会	2	
	技術者の養成	47	

5. 講習会・講演会等

1) 講習会・講演会の開催

名 称	年月	場 所	人員	内 容
陶磁器実技講習会	60.1	阿山町丸柱公民館	18	下絵付技法
”	60.3	当 試	10	”
中小企業新技術 技術者研修	60.2 7 3	”	30	ファインセラミックス、マイコン及び 自動化技術 18時間
昭和59年度 陶磁器技術講習会	60.3	”	47	研究成果の発表
”	”	阿山町丸柱公民館	21	”
デザイン講習会	”	当 試	47	陶磁器業界の現況と展望
”	”	阿山町丸柱公民館	17	都市小売店の商品ゾーニングにおける 新しい兆候

2) 展示会の開催

名 称	年月	場 所	内 容
陶磁器デザイン展	59.6	万古工業会館	暮しとやきもの123種
試作品展示発表会	60.3	当試(四日市地区) 阿山町丸柱公民館(伊賀地区)	試作品の発表と指導

6. 研修生の指導

名 称	期 間	人員	内 容	担 当 者
講 習 生	59.4-59.9	1	耐熱素地について 素地及び釉薬について	水 谷 了 介
海外窯業技術研修生	59.9-59.12	2	X線回析及び熱膨張について	国 枝 勝 利

7. 新設試験研究設備(昭和59年度設置)

(1) 開放試験研究設備

設 備 名	メーカー・型式	性 能	備考
原画試作用撮影装置	(株) アグファゲバルト リプロマスター	撮影サイズA Z (51×61cm) 倍率1/4-4倍	
フィルム自動現像器	(株) アグファゲバルト GP-18N	最大処理幅45.7cm 現像、定着 各34ℓ	
コンタクトスクリーン	(株) ミ シ マ	ポリエステルフィルム 422パターン	
スクリーン用真空焼付機	(株) ミ シ マ 真 空 焼 付	1100×1400mm	
曲面用スクリーン印刷機	東京新栄(株) S K - 350	被印刷物径90mm	
平面用スクリーン印刷機	(株) ミ シ マ ミ ノ マ ッ ト 600	最大印刷面積 450×600mm	
カンタルスーパー 超高速昇温電気炉	光洋リンドバーグ(株) 型式51524	炉内寸法200×160×230mm 最高温度1700℃	
材料の真比重測定装置	(株) セ イ シ ン 企 業 F I T - 300	半自動測定範囲 0~200g	
小型アルミナ質 ポットミル及び架台	(有) 石 崎 鉄 工 所 : 架 台 日本化学陶業(株) : ミル	ミル6台用架台 無段階変速モーター400W	
表面応力計	東芝硝子(株) F S M - 50	測定精度±2kg/mm ²	
多光源分光測色計	スガ試験機M S C - I 型	光源A、C、D65、F6、F8 F10 平面回折格子400~700mm	
たたら成形機	セラローラ C R - 500	50cm幅たたら板毎分1m	

(2) 先端技術化指導設備

設備名	メーカー・型式	性能	備考
走査型電子顕微鏡	日本電子(株)JSM-T300	分解能6nm(30kV.WD8mm) 倍率15x~2000000x	国補 " " " " " " " "
万能表面形状測定器	(株)東京精密 サーフコム304B	粗さ測定範囲0.005~100μ 測定長さ最長100mm	
マイクロコンピューター	NEC PC-9801F2 PC-KD551 PC-PR201 PS-98-121-H4W PC-9871 PS-98-121UM WORD STAR	本体、ディスプレイ、プリンタ、オペレーターティングソフトウェア、マウスセット マニュアル、プログラム記述ソフトウェア	
自動成形機	(株)高木製作所 ニューセラモルダ-MTN-04	押し込み圧力3~7kg/cm ² 攪拌タンク容積4ℓ	
熱処理炉	ニイミ産業(株) ニイミ式ガス高温炉	炉内有効容積0.1m ³ 最高温度1750℃	
精密自動切断研削盤機	笠井商工(株) RC-222型 APO-128EV型	試料送り方式 前後150mm、上下50mm 研磨ディスク盤回転研磨方式	
蛍光X線分析装置	理学電機工業(株) System3080Ez	本体、冷却送水装置、 ビードサンプラー	
標準熱電対	(株)イヌイ製作所B-熱電対	素線径及び長さ0.5mmφ、 1050mm、測定温度200~1700℃	
高温恒温器	鵬製作所SHKS-I型	温度制御域40~500度、 デジタルプログラムコントロール式	
粘度計	東京計器B8L型	B型少量サンプルアダプタHM型 恒温槽付	

(3) 技術指導設備

設備名	メーカー・型式	性能	備考
真空土練機	丸二陶料(株)L型	能力200~250kg/h	伊賀分場
播漬機	(株)石川工場 三連式	#16三連式	"