

陶磁器の焼成欠点防止技術

竹内 繁樹 中尾 俊章 久野 徹

The Preventive Technique to Defect in the Process of Firing Ceramics
by
Shigeki TAKEUCHI, Toshiaki NAKAO and Toru KUNO

陶磁器の焼成工程で発生する冷め割れは、歩留りや製品の信頼性を低下させる。そこで、その原因の一つであるクリストバライトの生成挙動と抑制技術について検討した。純度の高いカオリン、珪石、そして、これらを混合したものを加熱処理し、クリストバライトの生成挙動について粉末X線回折法により調べた。また、カオリンと珪石の混合物に添加物を加え、クリストバライトの抑制を検討した。さらには、1000℃前後でも容易にクリストバライトが生成する廃ガラス-粘土の系についても調べた。カオリンと珪石の混合物では、カリウム成分の添加によりクリストバライト生成が抑制できた。また、カリウム成分を多く含むセリサイトやインド長石を添加したのも同様の抑制効果がみられた。廃ガラス-粘土系では、カオリナイトに酢酸カリウムをインターカレーションさせたもので、クリストバライトが抑制できた。また、セリサイトの添加も効果があった。

1. まえがき

陶磁器製品の焼成工程において、放冷中の200℃付近でのクリストバライトの $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移に伴う大きな体積変化が、冷め割れを引き起こすことはよく知られている¹⁾。従来これに対して、製造現場では種々の技術の蓄積により、冷め割れを防止してきた。しかし、近年コスト要因から低品位原料を使用したり、社会的要請から各種廃棄物をリサイクルするなど、使用経験のない原料を利用する機会が増えている。

そこで、粘土質原料でのクリストバライトの生成挙動について調べるとともに、その抑制技術を検討した。

また、1000℃前後の低い温度でクリストバライトが生成する廃ガラス-粘土系^{2,3)}についても調べた。

2. 実験方法

2.1 使用原料

原料は、粘土鉱物としてオーストラリア産カオリン（カオリナイト 94%、以下K）、珪石として福島珪石（SiO₂ 99%、以下Q）を選定した。また、粘土質原料を想定して、K：Q=85:15(%)の割合で混合したもの（以下KQ）を用いた。

廃ガラスは、回収されたガラスびんの粉碎物を、さらに乾式粉碎し、0.5mm全通したものをを使用した。

添加物として、セリサイト及びインド長石を使用した。

これら原料の化学分析値を表1に示す。

2.2 粘土質原料でのクリストバライト生成挙動及び抑制

2.2.1 生成挙動

加熱処理によるクリストバライトの生成挙動について調

表1 原料の化学分析値

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
オーストラリア産カオリン	49.0	37.0	0.83	0.72	0.05	0.08	0.10	0.25	13.0
本山木節粘土	52.9	29.6	0.95	0.71	0.18	0.13	0.32	1.04	14.0
福島珪石	99.3	0.1	—	—	—	—	—	—	0.57
岡山産セリサイト	66.1	22.7	0.27	0.10	0.04	0.24	0.24	4.82	4.69
中国産セリサイト	53.2	31.9	0.99	0.09	0.07	0.41	0.07	9.24	4.01
インド長石	66.0	18.2	0.04	0.01	0.04	0.01	2.66	12.94	0.26
廃ガラス	73.1	2.2	0.04	—	10.7	0.10	12.3	1.20	—

べるため、各調合物を金型を用いてハンドプレス機で加圧し、直径23mm、厚さ3~4mmに成形した。

これらを、電気炉により昇温速度100℃/h、1000~1500℃の所定の温度で1時間焼成後、炉内で放冷した。

加熱処理により得られた試料について、粉末X線回折測定を行った。クリストバライト、ムライト、石英の回折線強度を用いて、検量線法によりそれぞれの含有率を計算した。

検量線は、クリストバライト、ムライトの合成物及び高純度の珪石をそれぞれ10、30、60%の割合で組み合わせた試料の回折線強度から作成した。

2.2.2 添加物による抑制効果

クリストバライトの抑制効果が期待できる添加物として、ナトリウム成分、カリウム成分を添加した^{4,5)}。調合は、炭酸カリウムを、K₂Oに換算して外割1.0、5.0%となるように添加し、加熱処理を行いクリストバライトの生成について調べた。また、炭酸ナトリウムは、Na₂Oに換算して、K₂Oの添加量のモル数と同じになるように添加し、同様の加熱処理を行った。

また、カリウム成分を多く含む原料としてセリサイトとインド長石を調合したものも調べた。セリサイト、インド長石は内割調合とし、K=80%、Q=14%に対して、6%を割付けた。

2.3 廃ガラスを使用した原料でのクリストバライト生成挙動及び抑制

表2のように廃ガラス、カオリナイト、石英、中国産セリサイト及び酢酸カリウムをそれぞれ混合してプレスした後、それぞれ900、1000及び1100℃（昇温速度100℃/h）で焼成し、試験体を作製した。廃ガラスを原料の一部に使う場合その高温での粘性を考えるとアルミナ分を補うことが必要である。そこでアルミノシリケートを原料に加えつつカリウム成分を加える方法として、カオリナイトに酢酸カリウムをインターカレーションしたもの及びカリウム成分を含む雲母鉱物としてセリサイトを原料とした。鉱物同定には粉末X線回折法を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 粘土質原料でのクリストバライト生成挙動及び抑制

3.1.1 生成挙動

K、Q、KQを加熱処理した試料の粉末X線回折図を、それぞれ図1~3に示す。

K（図1）は、1000、1100℃では、明瞭な回折ピークがみられないが、1200℃以上では、ムライトの生成が認められた。1400℃以上で、クリストバライトの生成が顕著

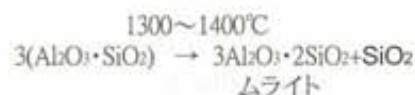
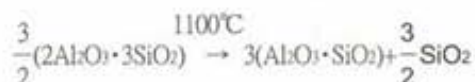
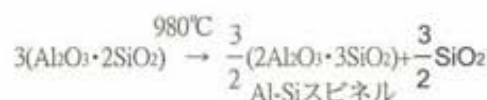
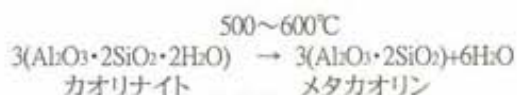
となった。

Q（図2）は、1400℃までほとんど変化がみられないが、1500℃で石英のピーク高さの減少とクリストバライトの生成が顕著となった。

KQ（図3）は、1300℃で、ムライトと石英のピークがみられるのみであったが、1400℃以上では、クリストバライトの生成が顕著であった。

Qを1500℃で加熱処理した試料にクリストバライトが存在する。これは、シリカの石英⇄トリジマイト⇄クリストバライト結晶相間の転移が極めて進行が遅いため、いったんクリストバライトが生成すると、容易に石英へ転移せず、準安定状態でクリストバライトとして存在することを示している⁶⁾。

Kを加熱処理したときに、1400℃以上でのクリストバライトの生成は、次式で説明される。カオリナイトが加熱され1300~1400℃に至ると、ムライトが生成する。このとき、ムライトが1モル生成すると、理論的には、4モルの余剰のシリカが生成し、クリストバライトとなる。



K、KQの加熱処理で生成したクリストバライトの量を図4に示す。図5に生成したムライトの量を示す。また、生成したムライトのモル数に対するクリストバライトのモル数の比（以下、Cr/Mu）を図6に示す。

Kでは、1400、1500℃でクリストバライトの生成量が20%前後となった。このときムライトの生成量は、およそ

表2 廃ガラス-陶磁器原料の調合

(%)

調合No.	廃ガラス	カオリナイト	石英	酢酸カリウム	中国産セリサイト
1	50	-	50	-	-
2	50	50	-	-	-
3	40	40	-	20	-
4	70	30	-	-	-
5	70	20	-	-	10
6	70	10	-	-	20
7	70	-	-	-	30

35~40%であり、これらの値から計算したCr/Muは3.7前後となり、理論値の4に近い値となっている。

これに対して、KQでもクリストバライト、ムライトの生成量（図4、5）がほとんど差がなかった。このときの石英の含有率は、1300℃で12%、1400℃で9%、1500℃で5%と処理温度が高くなるに従い減少していた（図7）。これらのことから、KQにおいてもクリストバライトの生成は、ムライト生成に伴う余剰のシリカのクリストバライト化が支配的で、調合した石英の寄与はわずかと考えられる。ただし、K単味とそれを85%調合したKQで、ムライトの生成量にほとんど差がない理由は明らかではない。

なお、参考として本山人節粘土を加熱処理した結果を図4~7に示した。

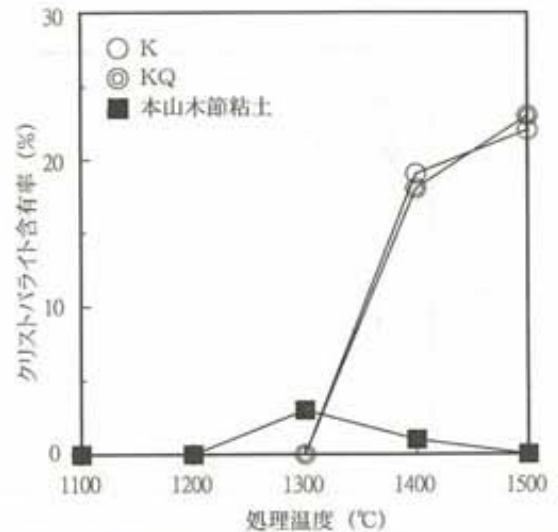


図4 加熱処理により生成したクリストバライトの量

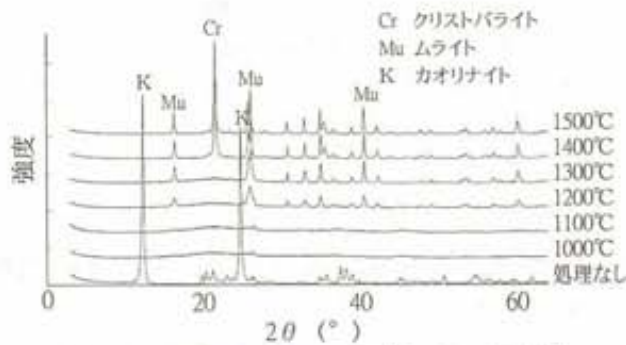


図1 カオリナイト (K) の加熱処理による変化

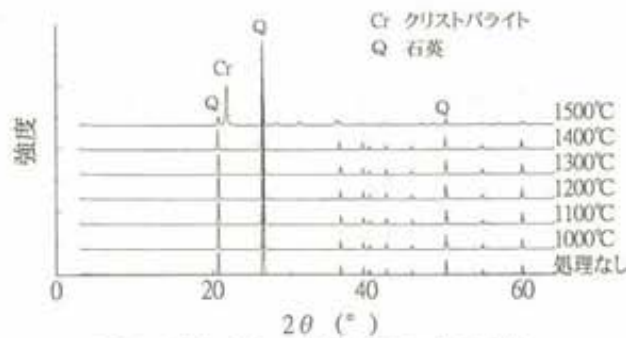


図2 石英 (Q) の加熱処理による変化

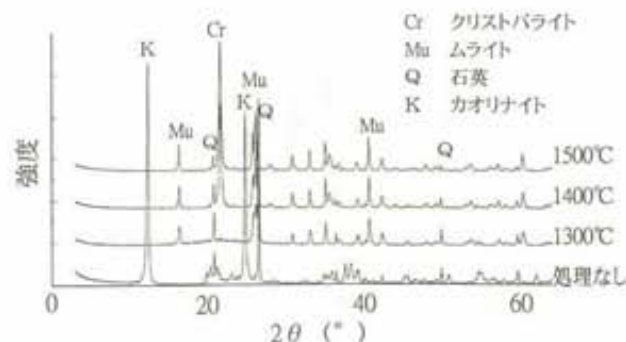


図3 カオリナイト-石英混合物 (KQ) の加熱処理による変化

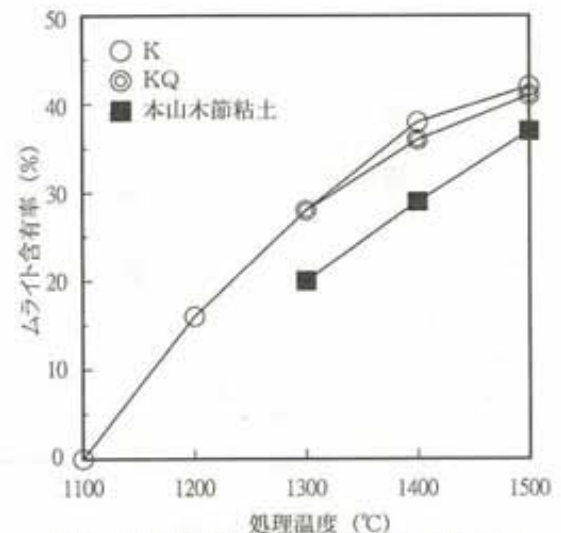


図5 加熱処理により生成したムライトの量

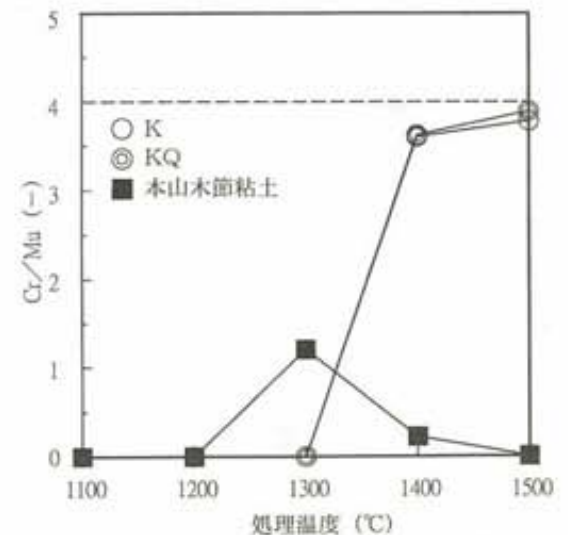


図6 生成したクリストバライトとムライトのモル比

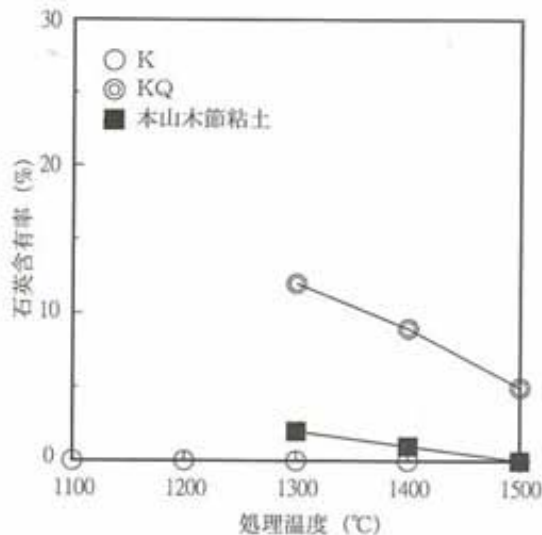


図7 加熱処理による石英の量の変化

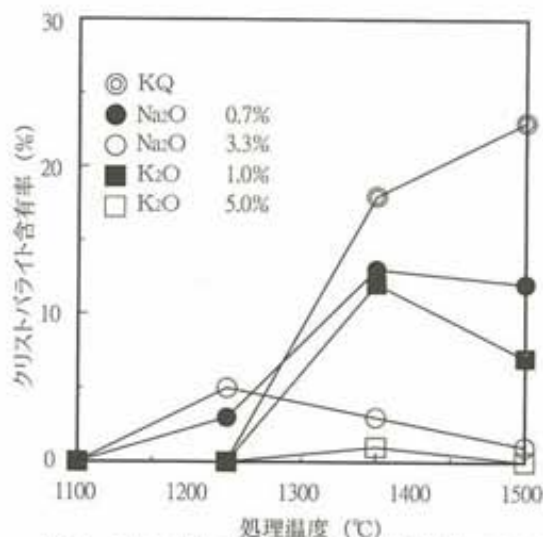


図8 ナトリウム成分、カリウム成分添加によるクリストバライト生成量の変化

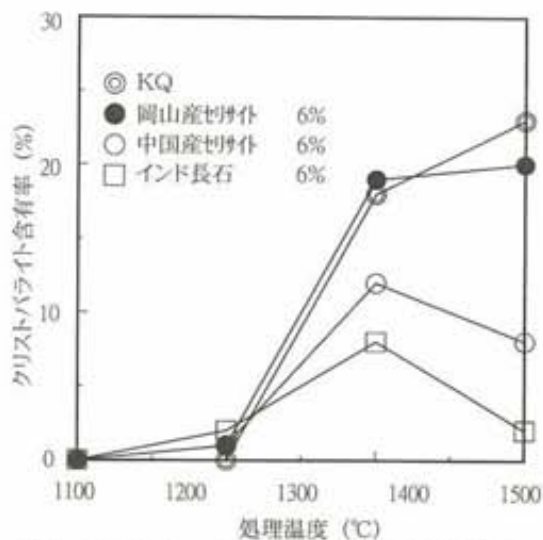


図9 セリサイト、インド長石添加によるクリストバライト生成量の変化

3.1.2 添加物による抑制効果

KQに炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムを添加したものを加熱処理した結果を図8に示す。ナトリウム成分、カリウム成分の添加により、1400°C以上でのクリストバライト生成量は、無添加に比べて減少した。また、いずれも添加量を増やすと、クリストバライト生成量はより減少した。

しかし、ナトリウム成分の添加では、1300°Cでクリストバライトが生成した。これは、無添加に比べ、より低い温度でクリストバライトの生成を容易にしていることから、抑制のための添加物としては適当でない。

カリウム成分の添加が、クリストバライト抑制に効果がみられたことから、カリウム成分を多く含む原料を調査した系について調べた(図9)。岡山産セリサイトでは抑制効果がみられなかったが、中国産セリサイト、インド長石が抑制効果を示した。これは、表1の化学分析値から、中国産セリサイト、インド長石がK₂O成分が岡山産セリサイトに比べ多いためと考えられる。この結果から、陶磁器素地の調査では、長石分としてカリ長石を多く含むインド長石を使用したり、雲母鉱物を添加することが、クリストバライト抑制に効果があると考えられる。

3.2 廃ガラスを使用した原料でのクリストバライト生成挙動及び抑制

廃ガラスと石英及びカオリナイトを混合した試験体のX線回折パターンを図10、11に示す。石英と廃ガラス混合焼成物でクリストバライト生成量は50%近くであり、1000°C以上で石英がほとんどクリストバライトに転移している。カオリナイトと廃ガラス混合焼成物では、900°Cでクリストバライトが10%程度生成し、ムライト及びウォラストナイトが生成した。廃ガラスなどのソーダ石灰ガラスは石英やカオリナイトと混合し焼成すると、その鉱化作用のため1000°Cという比較的低温でも、クリストバライト生成を促進したと考えられる。

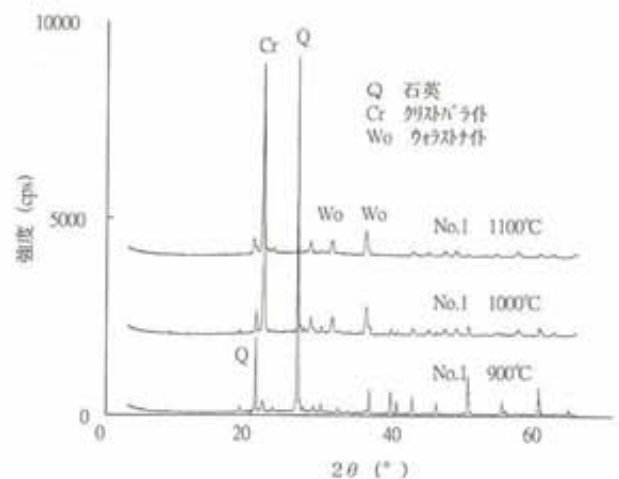


図10 石英とガラス混合物の焼成物のXRDパターン

カリウム成分がクリストバライト抑制効果があったため、廃ガラス-粘土の系に酢酸カリウムとセリサイトを添加した。酢酸カリウムをインターカレーションしたカオリナイトと廃ガラスの混合焼成物のX線回折パターンを図12に示す。1000℃で焼成したものはクリストバライトのピークは1/3程度になり、ネフェリンのピークが認められた。1100℃ではクリストバライトのピークはほとんど消滅し、ネフェリン

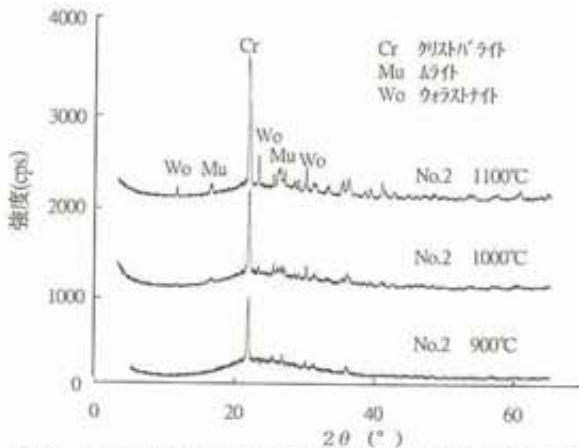


図11 カオリナイトとガラス混合物の焼成後のXRDパターン

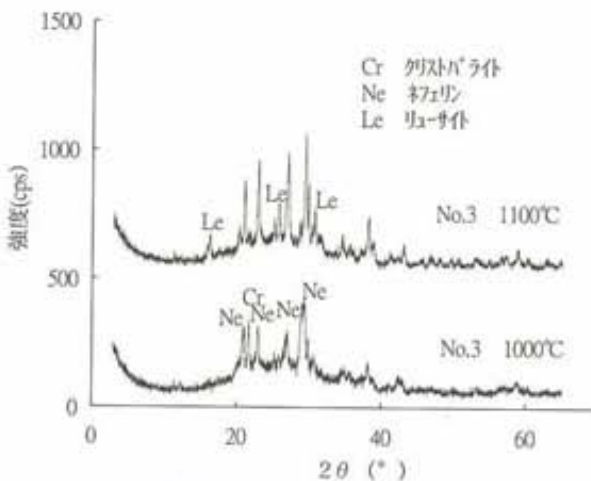


図12 酢酸カリウムを添加したカオリナイトとガラス混合物の焼成後のXRDパターン

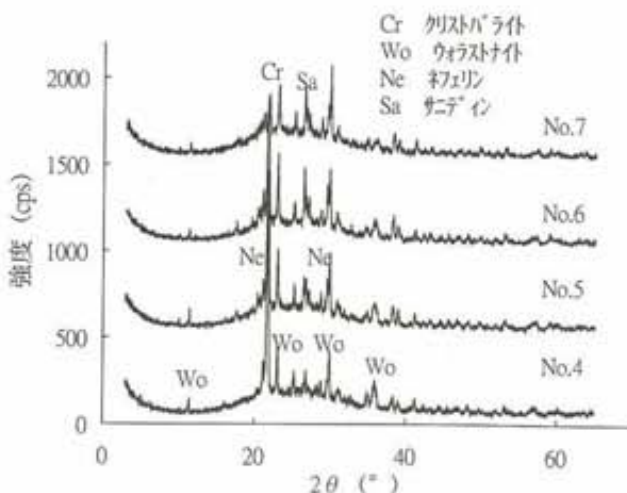


図13 カオリナイト：セリサイト系とガラス混合物の1000℃焼成後のXRDパターン

以外にリューサイトのピークが現れた。廃ガラスとセリサイト混合焼成物のX線回折ピークを図13に示す。カオリナイトと廃ガラスでは1000℃焼成で10%程度のクリストバライトとウオラストナイトが生成した。カオリナイトをセリサイトに置換していくとネフェリン、サニディンの生成が見られ、クリストバライトのピークは1/5程度に小さくなった。

酢酸カリウムをインターカレーションしたカオリナイトとセリサイトどちらもクリストバライト生成に対して抑制効果が認められた。

4. まとめ

粘土質原料でのクリストバライト生成挙動とその抑制技術について検討した。また、低い焼成温度でクリストバライトが生成する事例として、廃ガラス-粘土系でのクリストバライト生成挙動及びその抑制技術について検討した。これらの結果から、以下のことがわかった。

- (1) 粘土質原料におけるクリストバライトの生成は、ムライト生成に伴う余剰のシリカ及び加熱温度が支配的要因となる。
- (2) 粘土質原料にカリウム成分を添加すると、クリストバライト抑制効果がみられた。また、カリウム成分を多く含む原料として、中国産セリサイト、インド長石を添加したもので、同様の効果がみられた。このことから、陶磁器素地の調査では、長石分としてカリ長石を多く含むインド長石を使用したり、雲母鉱物を添加することが、クリストバライト抑制に効果があると考えられる。
- (3) 廃ガラス-粘土系では、カオリナイトに酢酸カリウムをインターカレーションしたものと、カリウム成分を含む原料としてセリサイトを調査したもので、クリストバライト抑制効果がみられた。

文献

- 1) William M. Carty and Udayan Senapati, J. Am. Ceram. Soc., **81**[1], 3-20(1998).
- 2) I. W. M. Brown and K. J. D. Mackenzie, J. Mater. Sci., **17**, 2184-2193(1982).
- 3) M. Lalithambika, S. Chandrasekhar and A. D. Damedaran, Interbrick, **4**[6], 31-35(1988).
- 4) K. J. D. Mackenzie, Trans. Brit. Ceram. Soc., **68**, 97-101 (1969).
- 5) P. Prabhakaram, Tans. Brit. Ceram. Soc., **67**, 105-125 (1968).
- 6) 貫井昭彦, セラミックス, **20**[4], 266-272(1985).