

研究論文

透光性白色強化磁器の開発

林 直宏^{*1}、伊藤賢次^{*1}

Development of Translucent and White Strengthened Porcelain

Naohiro HAYASHI^{*1} and Kenji ITO^{*1}Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

透光性白色強化磁器素地はビスク曲げ強度 179MPa と高強度であり、白色度 73.3、透光性 1.9 と高い値を示し強化磁器の大半であるアルミナ強化磁器と比べて装飾性に優れていた。しかし、成形体生強度 1.8MPa、素焼き強度 5.6MPa は一般磁器と比較して低い値を示し、鑄込み成形性に課題があった。成形助剤として蛙目粘土を添加した結果、添加量が増す程、成形体生強度、素焼き強度は高くなり鑄込み成形性は大きく向上した。蛙目粘土を 30% 添加した素地では、成形体生強度 3.9MPa、素焼き強度 15.8MPa と十分な強度が得られた。また、焼結助剤としてインド長石を 10% 添加した素地は、最適焼成温度 1240°C で、ビスク曲げ強度 159MPa と高強度であり、装飾性においても白色度 79.0、透光性 1.2 とアルミナ強化磁器より高い値を得た。

1. はじめに

病院や介護施設、外食産業において使用されている強化磁器として代表的なアルミナ強化磁器は機械的強度に優れているもののアルミナ添加量と共に透光性が低下するため、磁器の装飾性を損なうことになる。

陶磁器素地の白色度や透光性の向上を試みる研究¹⁾は実施されているが、高強度磁器素地の装飾性の向上に関するものは報告されていない。

本研究では、ステアタイト 60 含有磁器素地²⁾を基に他成分添加による鑄込み成形性や白色度・透光性の向上を検討し、装飾性に優れた強化磁器の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 市販品と鑄込み試験体の白色度と透光性試験

現在商品化されている市販品の磁器 (1 点)、アルミナ強化磁器 (2 点)、ボンチャイナ (2 点) の白色度や透光性について市場調査を行った。各々プレートやボウル製品から試験片 (大きさ約 3×3cm 以上) を切り出し、上下の釉薬面を平面研削盤を用いて削り、平板試験片 (厚み 0.5, 1, 2, 3mm) を作製した。

また、並磁器、アルミナ強化磁器、ステアタイト 60 含有磁器を鑄込み成形後、電気炉による酸化焼成を実施し、市販品と同様に平板試験片 (厚み 0.5, 1, 2, 3mm) を作製した。なお、並磁器は 1275°C、アルミナ強化磁器は 1300°C、ステアタイト 60 含有磁器は 1310°C にて各々 1hr 本焼成した後、自然冷却した。白色度については、平板試験片を三

次元分光式変角色彩計 (日本電色製 GC-Σ90)、透光性については、透光度計 (日本電色工業製 MDT-1D) によりそれぞれ測定した。そして、市場で商品化されている製品の白色度や透光性の値を把握した。なお、白色度、透光性について注釈がない限り、白色度は厚さ 4mm、透光性は厚さ 2mm における透過率を示すものとする。

2.2 使用原料と泥しよう調整条件

透光性白色強化磁器用坯土としては焼きタルク 60% にカオリン系鉱物 40% 配合したものを基本組成素地とし (以下、ステアタイト 60 素地 (S60 素地) という)、他鉱物を各種の割合で添加した素地について試験を行った。

泥しよう調整は、各種助剤添加素地 100g に対して水分 56.25g (内割 36%)、解こう剤総量 0.35% の割合で添加し、ポットミルで 1.5 時間湿式混合したものを鑄込み成形用泥しようとした。解こう剤としては、水ガラス (JIS 2 号) 0.05%、リン酸 Na 系解こう剤 (以下、リン酸 Na という) 0.30% を併用したものをを用いた。

2.3 ステアタイト 60 素地の焼結物性、白色度、透光性試験

ステアタイト 60 素地について 2.2 の条件で調整した泥しようを石膏型に鑄込み、10φ×80mm、10φ×120mm の円柱状試験体と 6×30×120mm の平板試験体を作製した。これらを電気炉にて、素焼き (800°C) を行い、無釉のものについて 1280~1320°C の温度範囲で本焼成 (キープ時間 1hr、1000°C までの冷却速度 100°C/hr) を行い、焼成温度が、見掛気孔率、曲げ強度、白色度、透光性に与

*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

える影響を評価した。見掛気孔率については、アルキメデス法（媒液：蒸留水、真空法）により測定した。曲げ強度については万能試験機により、クロスヘッド速度 0.5mm/min、スパン 50mm の 3 点曲げ試験により測定した。

2.4 ステアタイト 60 素地への蛙目粘土添加試験

ステアタイト 60 素地に蛙目粘土を所定の割合（内割 10, 20, 30%）で添加した（以下、S60G10 素地、S60G20 素地、S60G30 素地という）。2.2 の条件で調整した泥しょうの粘度を B 型回転粘度計（ローター No.4、回転数 60rpm）により測定し泥しょう性状を評価した。また、各々調整した泥しょうを石膏型に鑄込み、10φ×80mm の円柱状の生成形試験体、それを電気炉にて素焼き（800℃）を行ったものを素焼き試験体とした。各試験体の生強度、素焼き強度を測定し、鑄込み成形性に与える蛙目粘土添加の影響を評価した。

素焼き後、本焼成（1310℃）した試験体について、ビスク曲げ強度（以下、曲げ強度という）、吸水率、かさ密度、見掛気孔率、焼成収縮率、湾曲度を測定し、焼結物性に与える蛙目粘土添加の影響を評価した。吸水率、かさ密度については、2.3 同様にアルキメデス法にて測定した。焼成収縮率については、円柱状試料の縦方向の収縮率を求めた。

同様に 6×30×120mm の鑄込み平板試験体について、焼成試験体から試験片（約 3×3cm 以上）を切り出し、平面研削盤を用いて削り、白色度・透光性試験片（厚み 2, 4mm）を作製した。熱的特性については、平均線膨張率を熱膨張計（リガク製）により、昇温速度 10℃/min で測定し、800℃までの平均線膨張率を求めた。熱伝導率については、熱伝導率測定装置（真空理工製）を用いてレーザーフラッシュ法により測定した。鉱物組成については、本焼成した粉砕物について粉末 X 線回折測定による評価を行った。

2.5 ステアタイト 60 素地へのインド長石添加試験

ステアタイト 60 素地にインド長石を所定の割合（内割 5, 10, 15%）で添加し（以下、S60F5 素地、S60F10 素地、S60F15 素地という）、1100～1320℃の温度範囲で本焼成を行い、焼結物性や白色度、透光性に与えるインド長石添加の影響を評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 市販品と鑄込み試験体の白色度と透光性

図 1、2 に市販品、鑄込み試験体の厚さに対する透光性を示す。装飾的魅力から人気の高いボンチャイナは、白色度 85 以上、透光性 3.1 以上と共に高い値を示した。アルミナ強化磁器の白色度は約 75 であり一般磁器より高いものの透光性においては 0.2 以下と一般磁器より低い値を

示し、アルミナの添加により透光性が著しく低下していることがわかった。

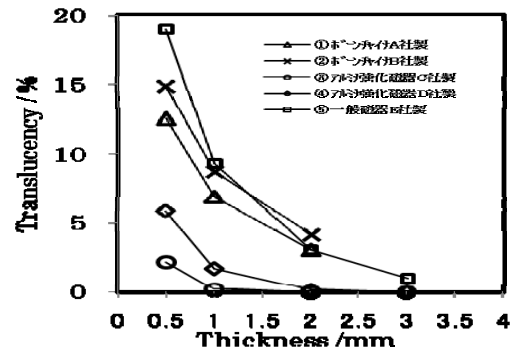


図 1 市販品の厚みに対する透光性

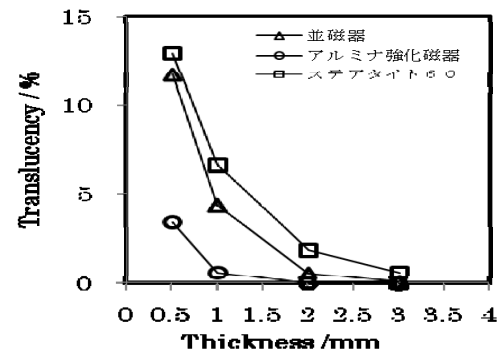


図 2 鑄込み試験体の厚みに対する透光性

表 1 鑄込み試験体の白色度と透光性

項目\素地	並磁器	アルミナ強化磁器	ステアタイト 60
白色度	57.0	74.5	74.2
透過率 (%)	0.6	0.0	1.9

表 1 に鑄込み試験体の白色度と透光性を示す。電気炉による酸化焼成を行った鑄込み試験体を比較すると、瀬戸の並磁器は 57 と白色度が低く、アルミナ強化磁器については、透光性が全くない。それに対してステアタイト 60 は、白色度、透光性ともに高く、装飾性において優れた強化磁器の開発が期待できることを確認した。

3.2 ステアタイト 60 素地の焼結物性、白色度、透光性

図 3、4 に各焼成温度に対するステアタイト 60 素地の見掛気孔率と曲げ強度、白色度と透光性を示す。

焼成温度 1290℃から 1310℃にかけて急激に見掛気孔率が低下し磁器化する。気孔率の低下にともない光の散乱が減少するため、白色度が低下する。また、気孔の閉塞、粒界の減少が進み、融液の生成量が増えるとともに透光性は増加し、緻密化により曲げ強度も増加する。しかし、焼成温度 1315℃では、曲げ強度は大きく低下し過焼である。また、1320℃焼成では、試験体が完全に軟化溶解して変形

してしまい、融液の生成量が急激に増えたことにより透光性は増加傾向を示す。

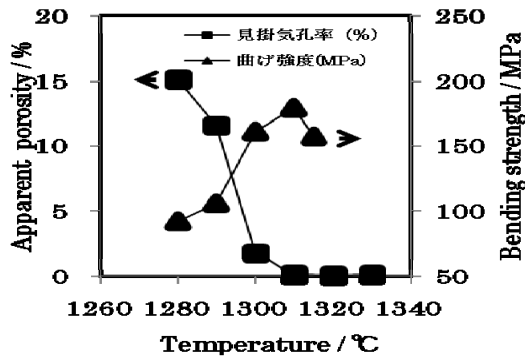


図3 S60素地の見掛気孔率と曲げ強度

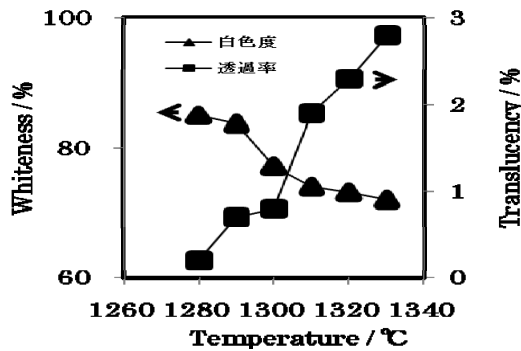


図4 S60素地の白色度と透光性

3.3 蛙目粘土添加試験

3.3.1 鋳込み成形性の評価

表2にステアタイト60素地に対して蛙目粘土を添加したときの泥しょう粘度(水分内割36%)や成形体生強度、素焼き強度を示す。蛙目粘土の添加率が增加すると粘度は

表2 泥しょう性状や鋳込み試験体強度

試料名	粘度(cp)	生強度(MPa)	素焼き強度(MPa)
S60	730	1.8	5.6
S60G10	940	2.3	7.8
S60G20	1200	2.2	8.1
S60G30	1610	3.9	15.8

増加傾向にあるが、泥しょうのえい糸性や脱型性は良好になった。なお、生強度、素焼き強度も増加傾向を示し、脱型性、保形性も向上した。蛙目粘土を添加することで、ステアタイト60の鋳込み成形性が向上していることが確認された。なお、蛙目粘土を30%添加した素地では、成形体生強度3.9MPa、素焼き強度15.8MPaと瀬戸地区で一般的な磁器素地に相当する十分な成形体強度が得られた。

3.3.2 粉末X線回折測定

ステアタイト60素地に蛙目粘土の添加率を変化させ、1310°Cにて本焼成した場合の粉末X線回折の結果を図5に示す。

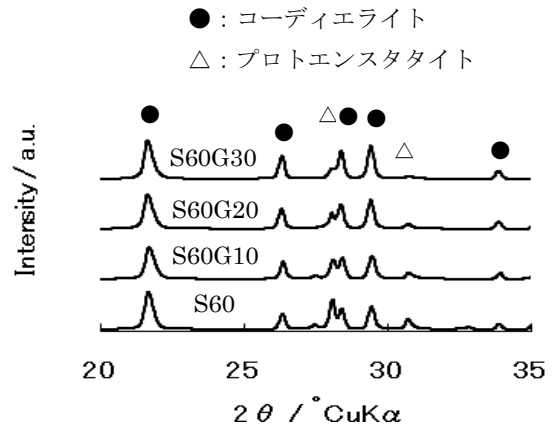


図5 1310°C焼成粉碎物のX線回折図

蛙目粘土添加率が増す程、コーディエライトの生成量が増し、プロトエンスタタイトの生成量が減少していることが確認された。これは、蛙目粘土のAl₂O₃含有量が多いと、ステアタイトよりコーディエライト結晶相の方が晶出しやすいことに起因している。

3.3.3 焼結物性の評価

表3にS60素地、S60G10素地、S60G20素地、S60G30素地について最適焼成温度1310°Cにて本焼成を行ったときの焼結物性値を示す。

表3 焼結物性に及ぼす蛙目粘土添加率の影響

項目\素地	S60	S60G10	S60G20	S60G30
焼成温度幅(°C)	5	5	5	<5
曲げ強度(MPa)	179	137	140	114
吸水率(%)	0.27	0.40	0.75	1.78
かさ密度(g/cm ³)	2.52	2.49	2.39	2.26
見掛気孔率(%)	0.67	0.98	1.79	4.02
焼成収縮率(%)	16.0	15.2	15.0	13.5
熱伝導率(W/m·K)	2.7	2.9	2.7	2.7
平均線膨張率(×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	6.1	5.7	5.0	4.2
白色度(厚さ4mm)	73.3	67.7	61.4	44.8
透過率(厚さ2mm)	1.9	1.2	0.6	0.1

吸水率や焼成収縮率の値より蛙目粘土添加率が増す程、磁器化温度が若干高温側にシフトしていることがわかる。また、かさ密度と曲げ強度は低下傾向を示し、S60G30素地では、曲げ強度が114MPaと大幅に低下した。S60G30素地を1315°Cで焼成した試験体の曲げ強度は、106MPaとさらに低い値を示し、蛙目粘土添加量が増す程焼成温度

幅が極端に狭くなっていく傾向が確認された。平均線膨張率についても、蛙目粘土添加量が増す程、大きく低下傾向を示した。これらの原因としては、焼成温度幅や曲げ強度が低く、低熱膨張であるコーディエライトの生成量が増すことに起因すると考えられる。

また、本研究で使用した蛙目粘土は、高品位のものであるが、 Fe_2O_3 含有量は1.18%、 TiO_2 含有量は0.52%と高く、蛙目粘土添加量の増加に伴い、白色度、透光性が大きく減少した。

このように、瀬戸で産出される蛙目粘土は、鑄込み成形性の向上には有効であるものの、装飾性、特に白色度においては、ニュージーランドカオリンの方が優れている。瀬戸地区で産出される蛙目粘土は、不純物(Fe_2O_3 、 TiO_2)の影響によって低い値となる。

3.4 インド長石添加試験

図5、6にステアタイト60素地のインド長石添加率に対する白色度、透光性を示す。

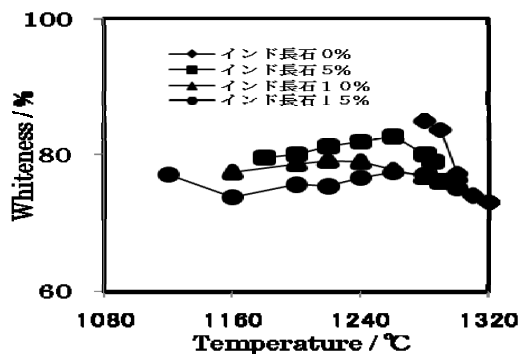


図5 インド長石添加率に対する白色度

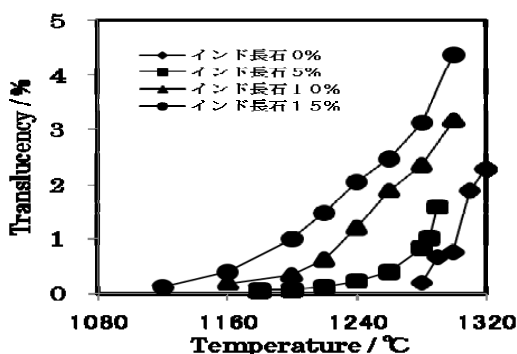


図6 インド長石添加率に対する透光性

インド長石添加率が増す程、白色度の低下を示す温度は低温側にシフトしている。この温度は、磁器化する温度が低温側にシフトし見掛気孔率が低下する温度とよく一致している。すなわち、見掛気孔率の低下にとともに、光の

散乱が減少するためである。また、透光性についても、インド長石添加率が増す程、ガラス相がより低温で生成し始めるため、低温側で上昇を示し、より高温域では融液量が増すため透光性は大きくなる。

表4にステアタイト60素地に対するインド長石添加率の曲げ強度と白色度、透光性の値を示す。インド長石添加率が増す程、強度は若干低下するが、S60F10素地の最適焼成温度1240°Cにおける強度は159MPaと高く、学校給食用強化磁器のガイドライン(施釉曲げ強度150MPa以上)を十分満足する強度が得られた。また、白色度79は瀬戸の一般磁器が約60に比べて極めて高いといえる。透光性についてもアルミナ強化磁器が0であるのに対して1.2と高い値を得た。S60F10素地は、アルミナ強化磁器には無い透光性をもち、白色度も高く装飾性に優れた強化磁器であることを確認した。

表4 最適焼成温度における焼結物性値

項目\素地	S60F5	S60F10	S60F15
最適焼成温度(°C)	1280	1240	1220
曲げ強度(MPa)	163	159	141
白色度	77.9	79.0	75.4
透過率(%)	1.6	1.2	1.5

4. 結び

- (1) ステアタイト60素地の焼結物性は、機械的強度においてはビスク曲げ強度179MPaと高強度であり、白色度73.3、透光性1.9と強化磁器の大半であるアルミナ強化磁器と同程度の強度をもち、装飾性に優れていた。
- (2) 蛙目粘土添加量が大きくなる程、泥しよりのえい糸性や脱型性が大幅に向上するとともに、成形体生強度、素焼き強度は高くなり、鑄込み成形性は大きく向上した。蛙目粘土を30%添加した素地の成形体生強度は3.9MPa、素焼き強度は15.8MPaと十分な鑄込み成形性が得られた。
- (3) インド長石を10%添加した素地は、最適焼成温度1240°Cでビスク曲げ強度は159MPaと高く、白色度79、透過率1.2と高い値を示し、アルミナ強化磁器より装飾性に優れた強化磁器を開発できた。

文献

- 1) 大野昌彦, 深谷英世: 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 9, 7(1980)
- 2) 林直宏, 伊藤賢次: 愛知県産業技術研究所研究報告, 7, 72(2008)