

研究論文

セリサイト添加によるステアタイト含有磁器の改質

林 直宏^{*1}、犬飼直樹^{*2}、加藤千由希^{*3}

Improvement on Property to Porcelain Containing Steatite with Addition of Sericite

Naohiro HAYASHI^{*1}, Naoki INUKAI^{*2} and Chiyuki KATO^{*3}Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1*2}, Maruto Co.,Ltd^{*3}

ステアタイト含有磁器素地に焼結助剤として、仮焼セリサイトを 20%添加した S60 素地の熱的特性は、熱伝導率 1.9 W/(m・K) と断熱性においてはアルミナ強化磁器 (3~5 W/(m・K)) より優れ、平均線熱膨張率 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) は 6.4 と高いため、汎用的に用いられる釉薬をそのまま適用することが可能となった。最適焼成温度はアルミナ強化磁器 (1300~1350°C) と比べて 1160°Cまで低くなり燃料コストの削減・省エネ化が期待でき、焼成温度幅も 90°C (1160~1250°C) に広がった。最適焼成温度における焼結物性は、嵩密度 2.42 g/cm³、ビスク曲げ強度 175MPa と高い値を示しアルミナ強化磁器 (2.6~3.0g/cm³) より軽く強化磁器の品質基準を十分満足するステアタイト含有磁器素地を開発できた。

1. はじめに

ステアタイト含有磁器は一般的に焼成温度幅が狭く (約 20°C)、品質の安定化には、精密な焼成温度管理が要求される¹⁾。また、素地にアルカリ土類金属である Mg を多く含有しているため、泥しょう性状や鑄込み成形性が悪いという問題点もある。

ステアタイトを 60%含有させた磁器素地 (以下、S60 素地という) の焼結物性は、高強度ではあるが、最適焼成温度は 1310°Cと高く、焼成温度幅が 5°Cと狭いため現在の焼成炉 (焼成温度幅約 50°C) による品質の安定化には限界があった²⁾。

焼結助剤としてインド長石を添加することにより低温焼結化と焼成温度幅を拡大することができたが、熱膨張率は約 5.0 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) と一般磁器 (6~6.5) と比較して小さい。開発素地に適合する低温で熔融し熱膨張率の低い (5 以下) 釉薬の開発は困難である³⁾。

今回、これらの課題を解決するために、焼結助剤であるインド長石の代替に焼成温度幅の拡大、低温焼結化、ならびに熱膨張の高い素地への改質を目標にセリサイトの添加を試みた。

セリサイトは、カリウム成分を含有する粘土鉱物であるので、低温においてガラス化し焼結を促進させる作用がある。また、粘土鉱物の特徴である可塑性を有しているため、鑄込み成形性の向上にも寄与するものと考えた。これらの観点から、添加鉱物としてセリサイトを選択し、

ステアタイト含有素地に対する最適な配合率を検討した。

2. 実験方法

2.1 セリサイト添加による鑄込み成形性試験

泥しょう調整は、セリサイト添加素地 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ょうとした。解こう剤としては、水ガラス (JIS 2 号) 0.05%、リン酸 Na 水解こう剤 0.30%を併用したものを用いた。

S60 素地に生セリサイトを所定の割合 (内割 10,15,20%) (以下、S60S10 (生) 素地、S60S15 (生) 素地、S60S20 (生) 素地という)、800°Cにて仮焼したセリサイト (以下、セリサイトという) を所定の割合で添加した (内割 10,15,20%) (以下、S60S10 素地、S60S15 素地、S60S20 素地という)。各々添加素地の泥しょう性状、鑄込み成形体の乾燥強度、素焼き強度を評価した。

調整した泥しょうの粘度は、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 の円柱状の成形体を作製し、それを電気炉にて素焼き (800°C) を行ったものを素焼き試験体とした。各試験体の乾燥強度、素焼き強度を測定し、鑄込み成形性に与えるセリサイト添加の影響を評価した。

2.2 セリサイト添加による焼結物性の評価試験

*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室 (現工業技術部)

*2 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

*3 株式会社マルト

S60 素地にセリサイトを 2.1 と同様の割合に添加し（内割 10,15,20%）、これらを電気炉にて、素焼き（800℃）を行い、無釉のものについて 1100~1320℃の温度範囲で本焼成（キープ時間 1hr、1000℃までの冷却速度 100℃/hr）を行った。焼成試験体のビスク曲げ強度（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、白色度、透光率を測定し焼結物性にセリサイトの添加率が与える影響を評価した。

2.2.1 熱的特性の評価

S60 素地に、2.1 と同様に調整した泥しょうを用いて鑄込み成形により 6×30×120mm の平板試験体を作製し焼成試験体を得た。なお、S60 素地は 1310℃、S60S10 素地は 1300℃、S60S15 素地は 1290℃、S60S20 素地は 1160℃にて本焼成（キープ時間 1hr、1000℃までの冷却速度 100℃/hr）したものを測定用試験体とした。各々焼成体について熱的特性（断熱性や熱膨張）の評価を行った。なお、熱膨張については、JIS R 1618 に基づき、リガク製熱膨張計により、昇温速度 10℃/min で測定し、800℃までの平均線膨張率を求めた。また、断熱性については熱伝導率を JIS R 1611 に基づき、真空理工製熱伝導率測定装置を用いてレーザーフラッシュ法により測定した。

2.2.2 粉末 X 線回折測定

S60S20 素地焼成体の鉱物組成は、各温度（1120~1280℃）にて焼成した粉碎物について粉末 X 線回折測定による評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 セリサイト添加が及ぼす鑄込み成形性への影響

表 1 に S60 素地に対してセリサイトまたは生セリサイトを所定の割合で添加したときの泥しょう水分量や粘度、成形体生強度、素焼き強度を示す。

表 1 泥しょう性状や鑄込み試験体強度

試料名	水分量 (%)	粘度 (cp)	生強度 (MPa)	素焼き強度 (MPa)
S60	36	1660	1.8	5.6
S60S10(生)	40	1420	1.8	4.5
S60S15(生)	42	2500	1.6	4.2
S60S20(生)	42	3030	1.4	3.9
S60S10	36	540	1.9	5.6
S60S15	36	520	2.2	5.4
S60S20	36	480	1.7	4.8

生セリサイトの添加率が増加すると、泥しょうを作製するのに要する水分量や粘性が高くなり、生強度、素焼き強度が低下するため泥しょう性状や鑄込み成形性が悪

化することが確認された。それに対してセリサイトを添加したものは、若干粘度が減少し、泥しょう性状は向上したものの、鑄込み成形性は若干ではあるが低下する結果となった。

鑄込み成形をするのに適した泥しょうの水分量は一般的に 36%以下であるので、生セリサイト添加による S60 素地の鑄込み試験は適さないことがわかった。生セリサイトは粘土鉱物であるため結晶水を含有している。それが、鑄込み性状に悪影響を与えていると推測された。

3.2 セリサイト添加が及ぼす焼結物性への影響

3.2.1 焼結物性の評価

図 1~8 にセリサイト添加率に対する S60 素地の曲げ強度、吸水率、かさ密度、見掛気孔率、焼成収縮率、湾曲度、白色度、透光率の結果を示す。

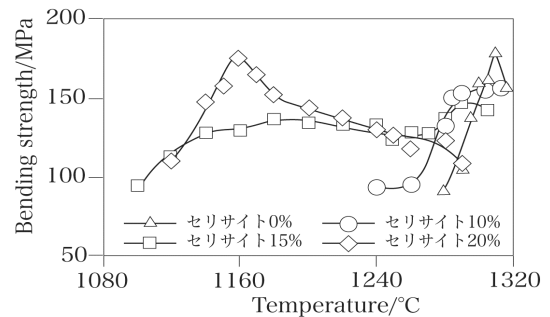


図 1 セリサイト添加率に対する曲げ強度

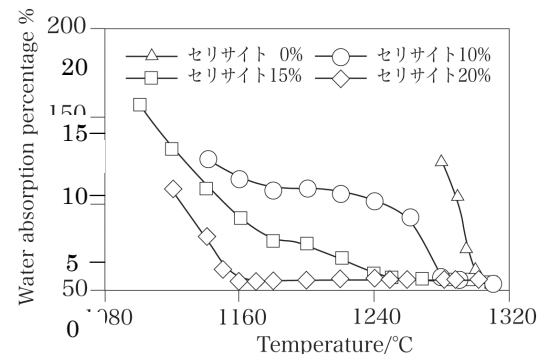


図 2 セリサイト添加率に対する吸水率

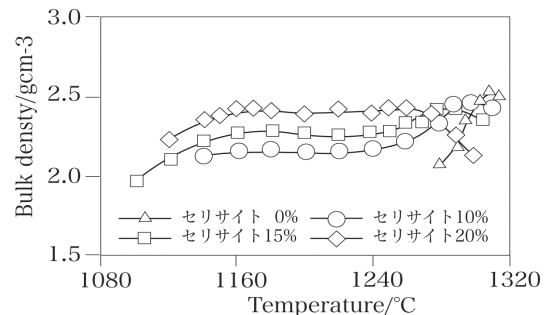


図 3 セリサイト添加率に対するかさ密度

セリサイト添加率 10%、15%では、最大曲げ強度は低下するが、20%では最大曲げ強度が大きな値を示す。セリサイト添加率が増える程、最大曲げ強度を与える焼成

温度は低温側にシフトし、15%添加では曲げ強度の変化も緩やかになる。しかしながら、20%添加では最大曲げ強度を与える焼成温度が1160℃と大きく低温側にシフ

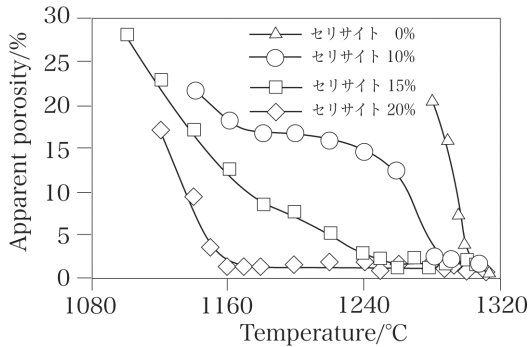


図4 セリサイト添加率に対する見掛気孔率

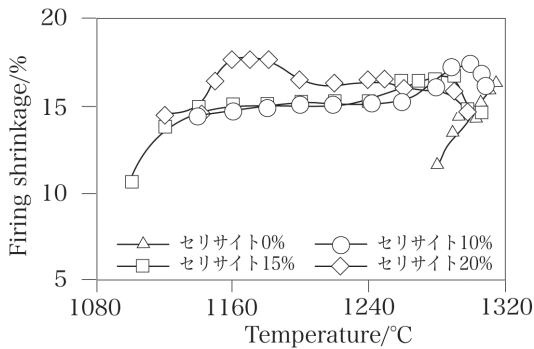


図5 セリサイト添加率に対する焼成収縮率

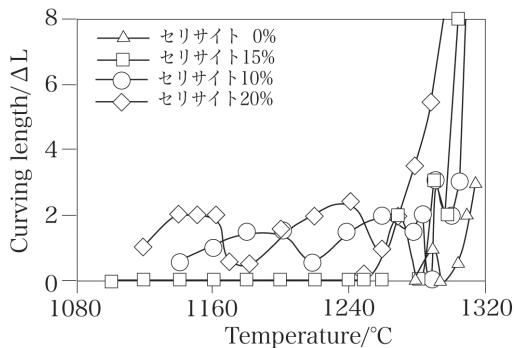


図6 セリサイト添加率に対する湾曲度

トし、曲げ強度の変化もシャープになることが確認された。また、S60素地では、1305℃にならないと吸水率が1%以下にならず磁器化しなかった。それに対して、セリサイト添加率10%では焼成温度1285℃、15%添加では1260℃、20%添加では1160℃で吸水率が1%以下となり磁器化温度が低温側にシフトし、20%添加では大幅にシフトすることが確認された。かさ密度、見掛気孔率、焼成収縮率についてもセリサイト添加率が増加する程、物性値変動のピークが低温側にシフトする傾向がある。軟化変形の度合いを示す湾曲度については、セリサイト添加率が増す程、急激に焼き下がり量が大きくなる温度が低温側に若干シフトしていることが確認された。S60素

地では、1315℃になると湾曲度が3以上となり大きな軟化変形を示し1320℃では完全に軟化溶解してしまった。それに対して、セリサイト添加率10%、15%では焼成温度1305℃、20%添加では焼成温度1280℃で湾曲度が3以上となる。セリサイト添加率が増す程、磁器化温度が低温側に大きくシフトするのに対して、湾曲度は小さくしかシフトしない。これらの観点から、S60素地にセリサイトを添加することで、焼成温度幅が大きく広がることが確認された。

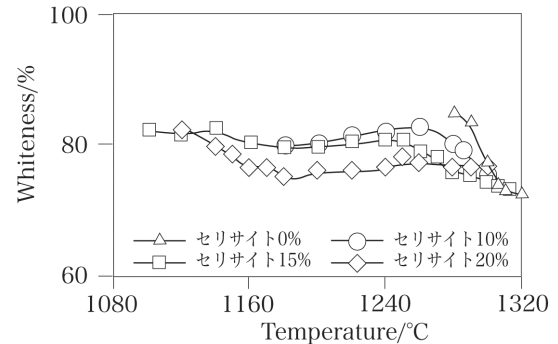


図7 セリサイト添加率に対する白色度

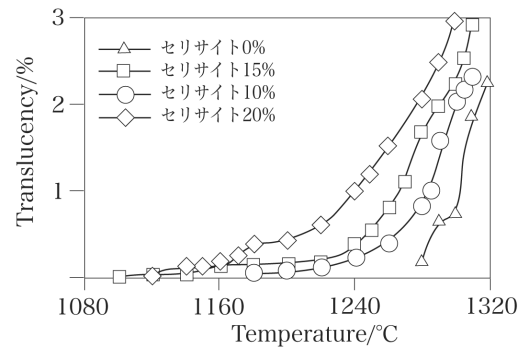


図8 セリサイト添加率に対する透過率

装飾性については、セリサイト添加率が増す程、最適焼成温度における白色度は、無添加で73.3、添加率10、15、20%ではそれぞれ75.1、75.2、76.5と若干高くなる。また、セリサイト添加率が増す程、白色度の低下を招く温度は低温側にシフトしている。これ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と、光の散乱による反射率が減ることに起因している。また、高温になる程白色度が低下するのは、ガラス相に有色物質である鉄・チタン成分が溶け込むためと推定される。

透光率についても、セリサイト添加率が増す程、ガラス相がより低温で生成しガラスの生成量が増すため、低温側で上昇を示し高温域において高い値を示す。

S60素地に対してセリサイトを添加したときの最適焼成温度における焼成体の物性値を表2に示す。

熱的特性においては、セリサイト添加率が増す程、熱伝導率が低くなり熱が伝わりにくくなる。S60S20素地

は、熱伝導率 $1.9\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と断熱性においてはアルミナ強化磁器 ($3\sim 5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) の約半分程度まで低い値を示し優れた断熱性をもつことが確認された。

表2 焼結物性に及ぼすセリサイト添加率の影響

添加率 (%)	0	10	15	20
最適焼成温度(°C)	1310	1285	1260	1160
焼成温度幅(°C)	5	15	40	90
曲げ強度(MPa)	179	157	148	175
吸水率(%)	0.27	0.50	0.80	0.60
かさ密度(g/cm^3)	2.52	2.46	2.41	2.42
見掛気孔率(%)	0.67	1.2	1.8	1.3
焼成収縮率(%)	16.0	17.4	16.6	17.6
熱伝導率($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	2.7	2.7	2.5	1.9
平均線膨張率	6.1	5.5	5.2	6.4
白色度(厚さ4mm)	73.3	75.1	75.2	76.5
透過率(厚さ2mm)	1.9	2.0	2.0	0.2

平均線熱膨張 ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) はセリサイト添加率が5、10%においては5.5、5.2と低い値を示した。これは、最適焼成温度が高いため低熱膨張のコーディエライトの結晶相が多く生成していることに起因している。それに対して、20%添加素地では、6.4と高い値を示した。これは、1160°Cと低温焼成であるためコーディエライト結晶があまり析出していないことや残留石英があるため熱膨張率が大きな値を示すものと推定される。

釉薬との適合性を考慮すると、焼結助剤としてインド長石を10%添加した素地は、平均線熱膨張率 ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) は5.3と一般磁器素地やS60素地と比べて低い。そのため釉薬による引張応力が作用することになり機械的強度が下がることは明らかである³⁾。それに対してセリサイト20%添加素地は、平均線熱膨張率 ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) は6.4と高いため、汎用的に用いられる釉薬 ($5.5\sim 6.0(\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$) をそのまま適用することが可能であり、圧縮応力による機械的強度の向上が期待できる。

3.2.2 粉末X線回折測定

S60素地にセリサイト20%添加素地を各温度にて本焼成した場合の粉末X線回折の結果を図9に示す。

焼成温度1120°Cにおいては、極微量のムライト、 α -石英結晶が残留していることが確認できる。1160°Cにおいてはムライト、1200°Cにおいては α -石英が完全に消失した。1240°Cまでは焼成温度が高くなる程、コーディエライト結晶相の生成量が増し、1280°Cでは若干ピークが減少していることが確認された。プロトエンスタイト(高温安定型)については、焼成温度が高くなる程、生成量が増し、ピークもシャープになっていることが確認できる。このことから、高温域においては、相対的にコーディエライトに対してプロトエンスタイトがより

安定な結晶相として析出している傾向にある。機械的強度については、焼成温度1160°Cにおいて最も曲げ強度が

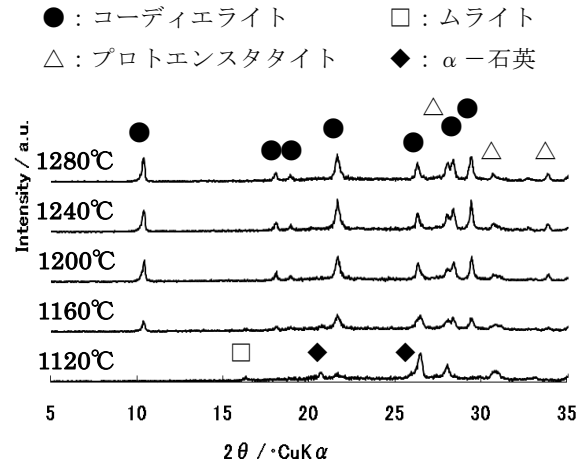


図9 各焼成温度試験体粉末物のX線回折図

高い値を示し、高温になる程弱くなることが図1から確認できる。焼成温度が高くなる程、機械的強度が低いコーディエライト結晶の析出量が増すことやプロトエンスタイトの結晶成長による粗大結晶が破壊源となりうるため曲げ強度が低下していくのではないかと推測される。

4. 結び

- (1) セリサイトの添加率が大きくなる程、磁器化温度は低くなり、焼成温度幅も広がる傾向にある。セリサイトを20%添加した素地の最適焼成温度は、1160°Cまで低くなり、焼成温度幅も90°C(1160~1250°C)に広がった。
- (2) セリサイト20%添加素地は、最適焼成温度1160°Cで、かさ密度 $2.42\text{g}/\text{cm}^3$ 、ビスク曲げ強度 175MPa と高い値を示しアルミナ強化磁器 ($2.6\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$) より軽く強化磁器の品質基準を十分満足した。熱的特性においても、熱伝導率 $1.9\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と断熱性においてはアルミナ強化磁器より優れ、平均線熱膨張率 ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) は6.4と高く釉薬適合性がよいことが判った。装飾性においては、白色度は76.5と高く、透光率はアルミナ強化磁器よりは高い値を示し装飾的にも優れた強化磁器が開発できた。

文献

- 1) 素木洋一: わかりやすい工業用陶磁器, P314 (1969), 技報堂
- 2) 林直宏, 伊藤賢次, 加藤千由希: 愛知県産業技術研究所研究報告, 7, 72 (2008)
- 3) 林直宏, 伊藤賢次: 愛知県産業技術研究所研究報告, 8, 84 (2009)