

高品質磁器素地の開発

— 磁器素地の微粉碎化による品質向上 —

荒木次夫 倉地辰幸 田中正洋

Technical Method for Porcelain of High Strength and High Quality
—Improvement on Mechanical Property of Porcelain Body by Jet-Mill Grinding—

Tsugio ARAKI, Tatsuyuki KURACHI and Masahiro TANAKA

磁器素地の高強度化をはじめとする機械的特性の改善は、高品質磁器を製造するうえでも重要なことである。平成6年度は素地の微粉碎化によって強度向上を図ったが、本年度は市販素地を用いて実証試験を行うとともに、微粉碎化に伴う鑄込み特性とその焼成性状について検討した。

- (1) 市販磁器坯土7種を、ジェットミル粉碎によって20 μ m以上の粒度のものをなくし、10 μ m以下を8割以上に微粉碎化することによって、焼成温度1250 $^{\circ}$ Cで曲げ強さを14~36%向上させることができた。
- (2) 微粉碎化によって乾燥強度が20~30%低下するが、硬化剤を0.3%添加することにより、微粉碎前と同等以上の強度向上を示した。
- (3) 微粉碎することにより珪酸分の影響でpH値が下がる傾向を示した。
- (4) 成形困難な坯土を水ガラスと有機分散剤(ポリカルボン酸アンモニウム)を併用することによって、成形性、乾燥収縮、乾燥強度の向上が図れた。
- (5) 微粉碎化によって薄状泥漿でも鑄込み成形が可能なため、製品の軽量化、複雑な形状の製品化、焼成時の変形防止等、磁器製品の多様化が可能になった。

1. 緒言

磁器素地の高強度化や鑄込み成形方法の改善による変形防止や製品の軽量化は高品質磁器を製造するうえで重要なことである。当センターでは、平成6年度は、素地を微粉碎することにより高強度化を図ったが、本研究では、この結果を基に各種の市販磁器坯土を微粉碎化することによって素地の機械的強度を改善すると同時に、微粉碎にともなう鑄込み特性、脱型性、焼成性状等について調べた。

2. 実験方法

2.1 市販磁器坯土の微粉碎操作

市販磁器坯土を製土メーカー6社より、7種類収集し、乾燥後、造粒機(昭和技研製、パワーミル)にて約1mm以内に造粒粉碎し、ジェットミル粉碎機(セイシン企業製、STJ-100型)で乾式粉碎した(J系列)。また比較のため市販磁器坯土そのままの状態の試料(O系列)について各種の試験に供した。

2.2 坯土の物性試験

2.2.1 化学分析

磁器坯土の原料組成を調べるため、蛍光X線分析法で試料を定量した。

2.2.2 粒度試験

磁器坯土および微粉碎した粉体の粒度分布をX線透過式粒度分析計(島津製作所製、セディグラフ5000-01型)で測定した。

2.3 泥漿の物性試験

2.3.1 鑄込み特性

坯土の鑄込み特性を調べるため、水分を38%と一定にし、分散剤として水ガラス0.3%を用いたもの(O及びJ系列)と有機分散剤(SN ディスパーサント5468)0.05%を併用したもの(JD系列)について泥漿調整を行い、PH、粘度(芝浦システム製、単一円筒型回転粘度計ビスメトロン)、乾燥収縮率及び着肉量(鑄込み時間3分、5分、10分)の測定を行い、泥漿間の相違について、その影響を調べた。

2.3.1 脱型性

坯土の粉碎効果が鑄込み泥漿に与える影響を調べるため、高さ60mm、上底35mm、下底50mmの台形コップ状の鑄込み型に泥漿を10分間満たし、排泥後、20分間での脱型性を調べた。また、脱型困難なものについては脱型できるまでの時間を測定して、脱型性の違いを調べた。

表1 磁器坯土の化学分析 (wt%)

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
坯土A	66.00	21.50	0.52	0.21	1.00	0.14	1.23	3.05	5.77
坯土B	67.50	21.50	0.47	0.26	0.31	0.59	0.72	2.81	5.33
坯土C	70.30	18.50	0.43	0.17	0.44	0.28	1.06	3.81	4.58
坯土D	69.60	18.70	0.41	0.15	0.70	0.09	1.72	3.72	4.43
坯土D*	71.70	17.40	0.15	0.06	0.40	0.12	1.30	3.70	4.63
坯土E	69.30	19.40	0.48	0.24	0.39	0.14	1.02	2.93	5.61
坯土F	33.00	57.00	0.37	0.18	0.18	0.08	0.84	2.95	4.49

表2 磁器坯土の粒度分析 累積百分率 (%)

試料名	20 μm以下	10 μm以下	5 μm以下	2 μm以下	1 μm以下
坯土A (O)	95	78	62	44	35
坯土A (J)	100	97	76	48	36
坯土B (O)	88	70	58	45	38
坯土B (J)	99	85	62	43	35
坯土C (O)	85	66	54	43	42
坯土C (J)	99	85	62	44	41
坯土D (O)	89	67	53	42	35
坯土D (J)	100	96	78	47	36
坯土D* (O)	82	62	52	39	30
坯土D* (J)	97	82	61	42	32
坯土E (O)	91	73	59	45	36
坯土E (J)	98	86	65	46	36
坯土F (O)	100	95	78	53	41
坯土F (J)	100	99	90	58	43

2.4 焼成性状試験

坯土の曲げ強さを測定するため、長さ約120mm、直径約10mmの棒状の鋳込み試験体を成形し、焼成温度1250、1275、1300及び1325℃で焼成したものを供試体として、スパン50mm、クロスヘッド速度0.5mm/minの条件で曲げ強さを測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 坯土の化学分析

磁器坯土の化学分析値を表1に示す。坯土D*は、蛙目粘土を減らし、ニュージーランドカオリンを使用して、白磁として市販されているため、鉄、チタンが少ない。坯土Fは、強化磁器用のため、アルミナ含有量が多い。

3.2 坯土の粒度分析

市販素地及びその粉碎物の粒度分析結果を表2に示す。全体として粉碎効果が良好なものは、粒径が10μmから5μm位までのものであった。

特に、坯土Dは10μm以下で43%、5μm以下で47%と粉碎効果が上がっている。これは、分析値からみて他の坯土に比べて原料中にNa₂Oが多く含まれており、砂礫立て坯土のためと思われる。2μm以下ではほとんど効果はなかった。

3.3 泥漿の物性試験

3.3.1 鋳込み特性

坯土の鋳込み特性を測定した結果を表3に示す。PH値が全て粉碎前に比べて、粉碎後の方が小さくなった。これは、珪石の微粉碎による珪酸分の溶出が影響していると考えられる。

また、乾燥強度は微粉碎することによって20~30%の強度減が生じた。これは、粒度分布が粉碎前に比べて細粒側に偏り、最密充填になっていないと考えられる。これを補うために、硬化剤(ヤマカ陶料製C-3)添加による強度アップを図った結果を図1に示す。無添加なものに比べて、硬化剤の添加量が増えるにしたがって強度が増大した。0.3%の添加で40%以上の強度向上が図れた。

次に、水分38%、分散剤0.3%の条件では鋳込み成形が困難な坯土について、泥漿を調整することによって、鋳込み特性の向上を図った結果を表4に示す。坯土A、D*は非常に粘度が高く、表3の実験条件では鋳込みが困難であった。これを改善するため、水ガラスに有機分散剤(SNディスプレイサント5468)を0.05~0.1%添加(OO、JJ系)することにより、坯土Aは1分値の測定で49~60%、坯土D*は73~74%も粘度が減少した。着肉厚さも鋳込み時間3分値で、坯土Aは10~37%、坯土D*は29~49%も減少した。また、乾燥収縮率も坯土Aは17~24%、坯土D*は24~42%減少した。乾燥強度は、坯土Aで8~15%、坯土D*で12~50%の強度向上が図れた。

表3 磁器坯土の鋳込み特性

試料名	測定項目	pH	温度 (°C)	粘土 (CPS)			着肉厚さ (mm)			乾燥収縮 (%)	乾燥強度 (MPa)	水分量 (%)	分散剤 (%)	
				1分	3分	5分	3分	5分	10分				水ガラス	ディスパーサント
坯土A (O)		9.2	27	1160	1010	960	2.1	2.4	3.3	3.3	2.79	38	0.3	
坯土A (J)		7.5	27	550	590	590	3.5	3.9	5.7	3.5	1.94	45	0.3	
坯土A (JD)		7.6	27	2150	1680	1580	3.4	4.2	6.0	3.7	1.87	39	0.3	0.05
坯土B (O)		9.0	30	440	440	440	1.5	1.7	2.3	2.9	3.57	38	0.3	
坯土B (J)		7.9	30	280	290	310	1.7	2.0	2.9	3.1	2.44	38	0.3	
坯土B (JD)		7.9	30	250	2360	260	1.9	2.0	2.8	2.9	2.63	38	0.3	0.05
坯土C (O)		8.9	23	700	611	600	1.4	1.5	2.0	2.8	3.71	38	0.3	
坯土C (J)		7.9	23	510	510	510	2.1	2.4	3.2	3.0	2.87	38	0.3	
坯土C (JD)		7.8	23	360	360	360	1.7	1.9	2.5	3.0	2.76	38	0.3	0.05
坯土D (O)		8.9	30	220	220	210	1.4	1.6	2.0	2.0	3.01	38	0.3	
坯土D (J)		7.4	30	180	200	200	1.9	2.1	2.8	2.1	2.38	38	0.3	
坯土D (JD)		7.3	30	180	200	220	1.8	2.0	2.8	2.1	2.38	38	0.3	0.05
坯土D* (O)		8.9	29	1530	1420	1380	4.1	5.0	7.0	3.7	1.81	52	0.3	
坯土D* (J)		8.0	29	1410	1500	1550	4.7	5.9	8.4	4.6	1.28	54	0.3	
坯土D* (JD)		7.9	29	610	620	650	3.7	4.5	6.4	3.7	1.43	44	0.3	0.05
坯土E (O)		8.7	28	610	560	510	1.8	2.1	2.7	2.7	2.98	38	0.3	
坯土E (J)		7.6	28	700	660	660	2.1	2.5	3.2	3.1	2.34	38	0.3	
坯土E (JD)		7.6	28	310	310	310	1.9	2.3	2.9	2.9	2.64	38	0.3	0.05
坯土F (O)		9.2	28	210	220	230	1.3	1.5	2.0	3.3	3.89	38	0.3	
坯土F (J)		7.8	28	200	230	220	1.5	1.7	2.4	3.3	2.69	38	0.3	
坯土F (JD)		7.7	28	200	200	210	1.5	1.8	2.4	3.2	2.87	38	0.3	0.05

表4 分散剤添加による鋳込み泥漿の改善

試料名	測定項目	pH	温度 (°C)	粘土 (CPS)			着肉厚さ (mm)			水分 (%)	分散剤 (%)		乾燥収縮 (%)	乾燥強度 (MPa)
				1分	3分	5分	3分	5分	10分		水ガラス	ディスパーサント		
坯土A (O)		9.2	27	1160	1010	960	2.1	2.4	3.3	38	0.3		3.3	2.79
坯土A (J)		7.5	27	550	590	590	3.5	3.9	5.7	45	0.3		3.5	1.94
坯土A (OO)		9.3	28	590	510	480	1.9	2.1	2.7	38	0.3	0.05	2.5	3.02
坯土A (JJ)		8.0	28	220	370	300	2.2	2.6	3.5	39	0.3	0.1	2.9	2.23
坯土D* (O)		8.9	29	1530	1420	1380	4.1	5.0	7.0	52	0.3		3.7	1.81
坯土D* (J)		8.0	29	1410	1500	1550	4.7	5.9	8.4	54	0.3		4.6	1.28
坯土D* (OO)		9.0	25	400	410	410	2.9	3.4	4.5	38	0.3	0.1	2.8	2.02
坯土D* (JJ)		8.2	25	370	280	290	2.4	2.9	3.9	38	0.3	0.1	2.8	1.92

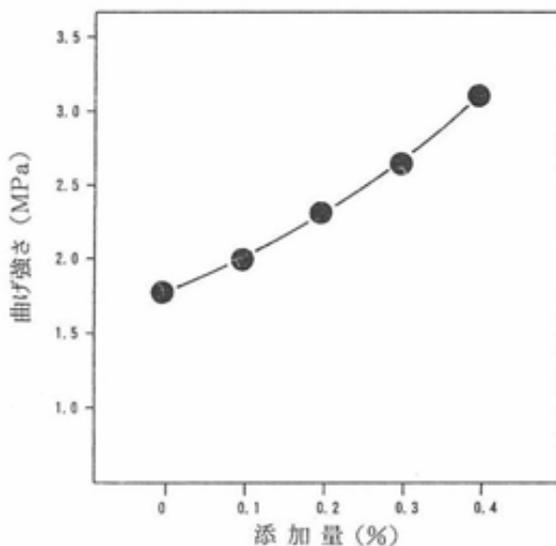


図1 硬化剤添加による乾燥強度の変化

3.3.2 脱型試験

坯土の粉碎前と粉碎後の鋳込み泥漿の脱型性を調べるため、コップ状の石膏型に泥漿を流し込み、排泥後の脱型性

を調べた結果を表5に示す。脱型性は鋳込み回数が増えるほど、また、鋳込み時間も少ないほど良かった。

粘度の小さい泥漿では、粉碎前より粉碎後の方が圧倒的に脱型性が向上した。これは、PH値の減少によって泥漿が凝集し、泥漿中の粒子が分離、沈澱しにくくなったためと、微粉碎することにより粗粒子の分離を防ぐためと思われる。特に、坯土Dで未粉碎の泥漿は粘度が小さく脱型性も困難であったが、微粉碎した泥漿では、格段に脱型性が向上した。この方法を利用すれば、従来、困難とされた細部への鋳込成形が可能となり、人形の指、鳥の羽根等、複雑な薄物の成形ができる。また、コーヒーカップの取っ手のように厚みが薄いものも中空に成形でき、焼成時の加重による変形を防ぐことができる。

表6に水分量と分散剤が脱型性に与える影響を調べた結果を示す。一般的に粘性を小さくすると、泥漿中の粒子の分離、沈澱などが生ずるため、脱型性を来してくる。結果的には、水分量より分散剤の添加量を減少させてPH値を下げ、泥漿を凝集状態に移行させた方が脱型には効果的であることがわかった。

表5 鋳込み泥漿による脱型試験

上段 脱型時間(分)
下段 着肉量(mm)

試料名	鋳込回数							pH	粘土(CPS)	水分量(%)	分散剤(%) 水ガラス	温度(°C)
	1	2	3	4	5	6	7					
坏土B(O)	40	60	140	—	—	—	—	9.0	390	38	0.3	20
	2.0	1.9	1.9	—	—	—	—					
坏土B(J)	20	20	20	20	30	30	40	7.9	260	38	0.3	20
	2.5	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4					
坏土C(O)	20	20	30	30	30	40	40	8.9	910	38	0.3	19
	2.5	2.4	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4					
坏土C(J)	20	20	20	20	20	20	30	7.9	590	38	0.3	19
	3.0	3.0	2.9	3.0	3.0	3.0	2.9					
坏土D(O)	40	100	—	—	—	—	—	8.9	210	38	0.3	30
	2.0	1.9	—	—	—	—	—					
坏土D(J)	20	20	20	20	20	20	20	7.4	200	38	0.3	30
	3.0	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.7					
坏土E(O)	20	30	40	40	40	40	40	8.7	510	38	0.3	28
	2.6	2.6	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4					
坏土E(J)	20	20	20	20	20	20	20	7.6	660	38	0.3	28
	3.5	3.6	3.3	3.3	3.2	3.1	3.2					

*粘度は5分後測定値
*鋳込み時間10分

表6 鋳込み性状改善による脱型試験

上段 脱型時間(分)
下段 着肉量(mm)

試料名	鋳込回数							pH	粘土(CPS)	水分量(%)	分散剤(%) 水ガラス
	1	2	3	4	5	6	7				
坏土D(01)	20	30	60	70	80	—	—	9.0	340	34	0.3
	2.4	2.2	2.1	2.2	2.3	—	—				
坏土D(02)	20	30	40	40	50	60	—	8.8	310	38	0.24
	2.6	2.5	2.4	2.4	2.4	2.2	—				

*粘度は5分後測定値

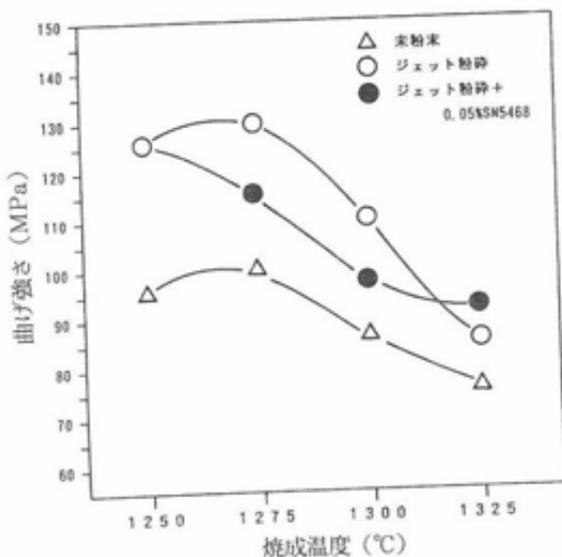


図2 坏土Aの曲げ強さの変化

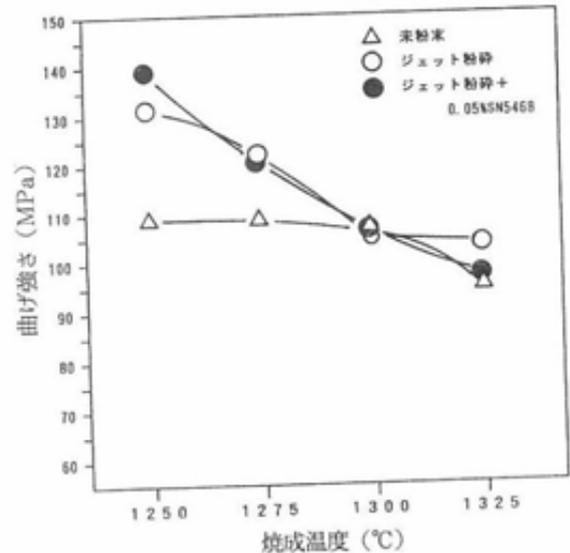


図3 坏土Bの曲げ強さの変化

3.4 強度試験

粉砕効果が強度にどのように影響するかを測定した結果を図2～8に示す。坏土Fの強化磁器を除いて、各坏土の曲げ強さは、焼成温度が1250～1300°Cにおいては、いずれも坏土を微粉砕することにより強度向上がみられた。最も強度向上が図れたのは、焼成温度が1250°Cで、14～36%向

上した。また、通常の焼成温度1300°Cでは、曲げ強さが86.3～115.7MPaであったが、1275°C焼成に下げることによって108.6～129.4MPaと強度が向上した。これは坏土を微粉砕することによって素地の粒子配合が均一に分散される結果、焼結性を高めたためと考えられる。

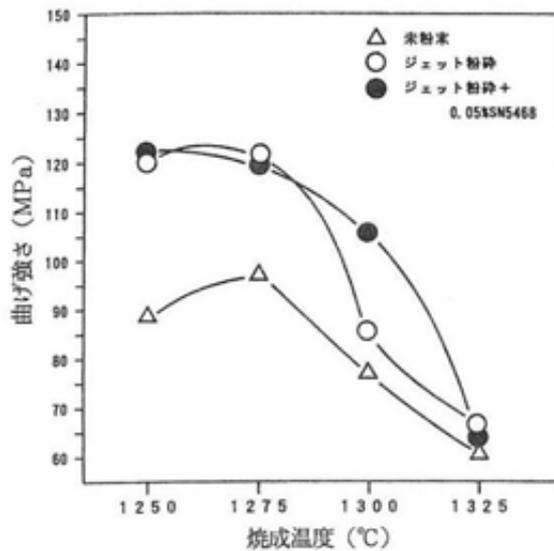


図4 坏土Cの曲げ強さの変化

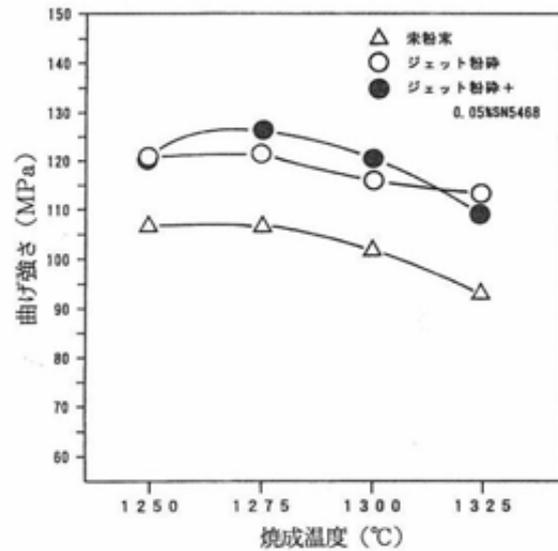


図7 坏土Eの曲げ強さの変化

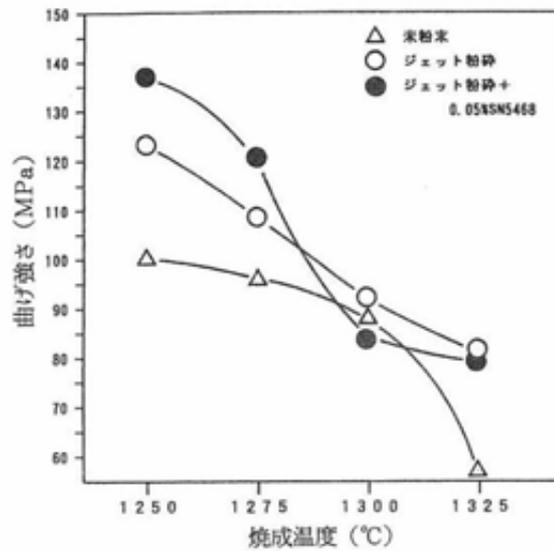


図5 坏土Dの曲げ強さの変化

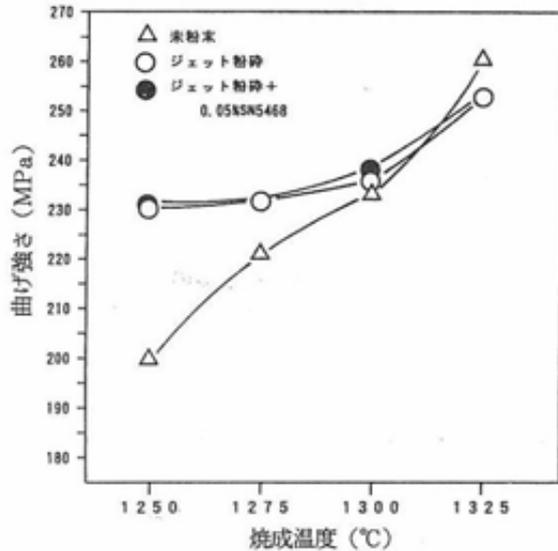


図8 坏土Fの曲げ強さの変化

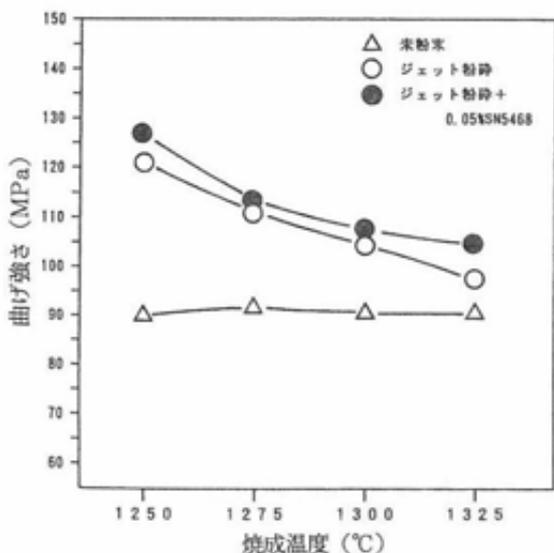


図6 坏土D'の曲げ強さの変化

4. 結論

各種市販磁器坏土を微粉砕化し、機械的強度及び鑄込み特性を試験した結果、次のことがわかった。

(1) 市販磁器坏土7種を、ジェットミル粉砕によって20 μm 以上の粒度のものをなくし、10 μm 以下を8割以上となるよう微粉砕化することによって、焼成温度1250°Cで曲げ強さを14~36%向上させることができた。

(2) 微粉砕化によって乾燥強度が20~30%低下するが、硬化剤を0.3%添加することにより、乾燥強度を微粉砕前と同等以上に増加させることができた。

(3) 微粉砕することにより珪酸分の影響でpH値が下がる傾向を示した。

(4) 成形困難な坏土を水ガラスと有機解膠剤(ポリカルボン酸)を併用することによって、成形性、乾燥収縮、乾燥強度の向上が図れた。

(5) 微粉砕化によって薄状泥漿でも鑄込み成形が可能のため、製品の軽量化、複雑な形状の製品化、焼成時の変形防止等、磁器製品の多様化が可能になった。