

# 陶磁器関連製造技術を活用した多孔質素材の開発 (その1)

環境・機能材料科 浦郷 寛康、高松 宏行、山口 典男、秋月 俊彦

## 要 約

陶磁器産地の既存設備で製造可能な食器以外の新しい製品開発を目的に、陶磁器への保水・透水機能の付与と耐熱用材料の最適化、素材の軽量化について検討した。原料にバインダーを添加した素材を成形後、900℃で焼成することで開気孔を有した焼成物が得られた。また、長石の配合量を低減させた配合土を1300℃で酸化焼成したところ、多孔質で焼成腰が強い焼成物が得られ、陶磁器産地の焼成条件に適した配合を見出した。また、素地及び釉薬において、低熱膨張で耐熱衝撃性に優れるコーゼライトを添加した配合土及び釉薬について、焼成後の熱膨張係数や焼成腰などを測定した結果、高い耐熱衝撃性が期待できる耐熱素地と釉薬が得られた。さらに、多孔体の新たな製造技術として、鋳込み成形用の泥漿に対して、界面活性剤の添加による高粘性化と各種方法で導入した気泡が泥漿中に残存する条件について検討した結果、一定の開気孔率を有した多孔体を得られた。

キーワード：多孔質、コーゼライト、軽量化、気泡、熱膨張

## 1. はじめに

長崎県の陶磁器産地は、他産地（佐賀、岐阜、愛知など）と比べ食器に特化した構造となっており、今後は、新分野進出に対する支援のため陶磁器製造技術を活用した食器以外の製品・商品の開発が必要である。

本研究では、やきものの製造工程にある素焼き（900℃程度の低温域）と本焼き（1300℃程度の高温域）で焼成可能な多孔質セラミックス素材を開発し、陶磁器産地の既存設備で製造可能な食器以外の新しい製品として水分制御に適した多孔質植栽鉢、アウトドア用多孔質耐熱調理器具への展開を図ることを目的に陶磁器への保水・透水機能の付与と耐熱用材料の最適化、素材の軽量化について検討した。

## 2. 研究内容

### 2.1 低温域プロセスにおける多孔質素材

植栽鉢向けの種々の物性を把握するために、低温域（900℃程度）で製作可能な多孔質素材として、無機材料の粗粒に低温で熔融するバインダーを添加した素材を作製した。

#### 2.1.1 植栽鉢向け低温焼成多孔体の作製

骨材に粒径の異なる2種類の珪砂（粒径1.2～2.4mmの珪砂3号と300～600μmに粉碎分級した珪砂）を用い、この中にバインダーとして2種類のガラス粉（フリットS、耐酸フリット）をそれぞれ骨材に対し15mass%加えた4つの系について、0.75mass%のカルボキシメチルセルロースと約20mass%の水道水を加え、袋内で混合した。混合した坯土を一軸プレス機で2tの加圧により、内径

45mm の円柱状に成形した。成形体を室温にて乾燥後、700℃、800℃、900℃、1000℃ の設定で電気炉による酸化焼成を行った。

### 2.1.2 諸物性の評価

各焼成体の開気孔率、見かけ密度はアルキメデス法により測定し、圧縮強さは試験片(外径 45mm、高さ 42mm)を 110℃ で 24h 乾燥後、万能試験機(島津製作所製 AUTOGRAPH AGX-V)を用い、ヘッドスピード 0.5mm/min にて測定した。

## 2.2 高温域プロセスにおける多孔質素材

高温域(1300℃ 程度)で製作可能な植栽鉢向けの多孔質素材として、天草陶土と比べて、耐火度を高めた配合土について比較した(2.2.1 及び 2.2.3)。

また、多孔質耐熱調理器具向けには、素地及び釉薬において、低熱膨張で耐熱衝撃性に優れるコーゼライトを添加した系について、それぞれの熱膨張係数と素地の焼成歪を比較した(2.2.2 及び 2.2.3)。

さらに、多孔体の新たな製造技術として、鑄込み成形用の泥漿に対して、界面活性剤の添加による高粘性化と各種方法で導入した気泡が泥漿中に残存する条件について検討した(2.2.4)。

### 2.2.1 植栽鉢向け高温焼成多孔体の作製

原料には、蛙目粘土、F2 珪石、インドカリ長石を用いてボールミルで 45µm アンダーに湿式粉碎した。図 1 に示すとおり、天草陶土よりもカオリンを増やす方向の 4 配合の坏土を調製した。各原料

の化学成分値からノルム計算により求めた配合割合を表 1 に示す。配合した 4 種類の坏土に珪酸ソーダ約 0.5mass% と水分量が 32mass% になるように水道水を加えて鑄込み泥漿を調製し、吸水率試験及び湾曲度試験の試験体(20mm×100mm×5mm)、3 点曲げ試験用試験体(10mm×50mm×5mm)を作製した。作製した試験体は 1300℃ で電気炉による酸化焼成を行った。

### 2.2.2 耐熱調理器具向け高温焼成多孔体の作製

直火対応となる温度差 350℃ 以上の耐熱衝撃特性を有した坏土を得るために、既報<sup>1)</sup>で得られた素地及び釉薬の基礎配合に対して、合成コーゼライトを、素地においては外割、釉薬は内割で添加した。素地の配合を表 2 に示す。素地については、ペタライトを除いた配合についても検討した。焼タルク、アルミナ、ペタライト、インドカリ長石を粒径 8µm 以下が 80~85% になるようにボールミルで湿式粉碎した後、蛙目粘土及びカオリンと合成コーゼライトを加え、3h ボールミルで湿式粉碎した。この坏土に珪酸ソーダを約 0.5mass% と水分量が 32mass% になるように水道水を加えて鑄込み泥漿を調製し、吸水率試験及び湾曲度試験用の試験体をそれぞれ作製した。試験体を 1200℃、1250℃、1300℃ の設定で電気炉による酸化焼成を行った。

釉薬の配合を表 3 に示す。各種原料を平均粒径が 4~5µm になるように遊星ボールミルで湿式粉碎した。調製した釉薬を石膏型上で脱水後、塊状

表 1 坏土の配合割合(単位 mass%)

ID\原料	長石(F)	カオリン(K)	珪石(Q)
A1	19.9	47.8	32.3
A2	18.0	60.4	21.6
A3	4.8	48.5	46.7
A4	3.7	60.4	35.9

表 2 素地の配合表(単位 mass%)

ID\原料	焼タルク	アルミナ A-13	ペタライト #200	インドカリ長石	本山蛙目粘土	原蛙目粘土	SP カオリン	合成コーゼライト
CP0	37.5	15.5	7.3	8.2	17.0	8.0	6.5	-
CP5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	5
CP10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10
C0	40.5	16.7	-	8.8	18.3	8.7	7.0	-
C5	〃	〃	-	〃	〃	〃	〃	5
C10	〃	〃	-	〃	〃	〃	〃	10

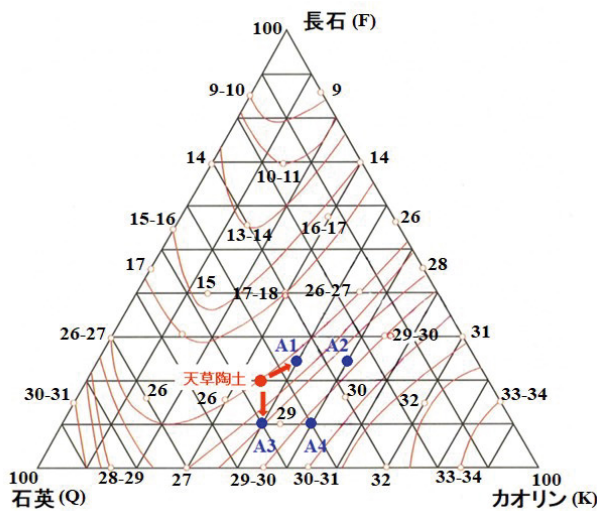


図 1 カオリナイト-長石-石英系の三成分系図による配合割合と耐火度(SK)曲線

にし、電気炉で 1200℃、1250℃、1300℃ の設定で酸化焼成を行った。

### 2.2.3 各種素材の評価

植栽鉢素材及び耐熱素地の吸水率は、アルキメデス法により測定し、植栽鉢素材の 3 点曲げ試験は、万能試験機（島津製作所製 AUTOGRAPH AGX-V）を用い、ヘッドスピード 0.5mm/min、スパン 30mm にて測定した。焼成によるへたり度合いを示す湾曲度は、図 2 のとおり求めた。耐熱素地及び釉薬の熱膨張係数は熱分析装置（リガク製、TMA 8311）により測定した。

### 2.2.4 気泡を導入した高温焼成多孔体の開発

天草陶土に珪酸ソーダ 0.5mass% と水分量が 32mass% になるように水道水を加え泥漿を調製した。この泥漿の中に気泡を導入するため、界面活性剤系の液体増粘剤と液体起泡剤をそれぞれ 2mass% 加え、ハンドミキサーで 2min 攪拌後、超音波洗

浄機内で 1min 処理した。得られた泥漿を石膏型（45mm×45mm×9mm）に流し込み、乾燥後、電気炉で 1300℃ の酸化焼成を行った。焼成体の開気孔率と嵩密度をアルキメデス法により測定し、それぞれ比較した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 植栽鉢向け低温焼成多孔体

粒径の異なる 2 種類の珪砂と 2 種類のガラス粉により得られた焼成体（2.1.1）の開気孔率と見かけ密度を図 3 及び図 4 に示す。

開気孔率は、珪砂 3 号の系では約 35% に対し、珪砂（300～600μm）の系では約 45% を示し、骨材の粒径が大きいほど低くなるのが分かった。また珪砂 3 号とフリット S の場合、焼成温度が 1000℃ のように高温になるほど開気孔率が減少傾向を示した。珪砂（300～600μm）と耐酸フリットからなる 900℃ の焼成体は強度が低く崩壊したため、測定できなかった。

見かけ密度は、ガラス粉の種類によりフリット S の群と耐酸フリットの群に分布が分かれ、フリット S が約 2.60g/cm<sup>3</sup>、耐酸フリットが約 2.75g/cm<sup>3</sup> を示した。ガラス粉の真密度が、それぞれ 2.48g/cm<sup>3</sup>、4.34g/cm<sup>3</sup> であったことから、真密度の大小が見かけ密度の大小に影響したものと考えられる。

表 3 釉薬の配合表（単位 mass%）

ID\原料	珪砂	インドカリ長石	アルミナ A-13	焼タルク	ドロマイト	ベタライト #200	合成コシエライト
J0	41.0	11.0	6.7	6.1	5.2	30.0	-
J10	36.9	9.9	6.0	5.5	4.7	27.0	10.0
J20	32.8	8.8	5.4	4.9	4.2	24.0	20.0
J30	28.7	7.7	4.7	4.3	3.6	21.0	30.0
J40	24.6	6.6	4.0	3.7	3.1	18.0	40.0

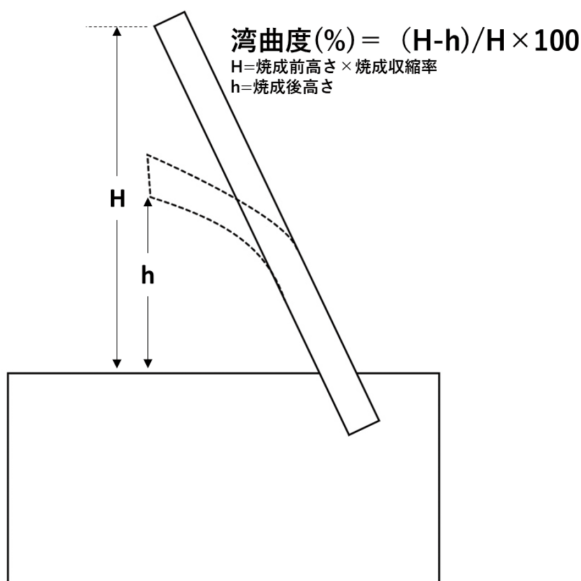


図 2 湾曲度の測定方法

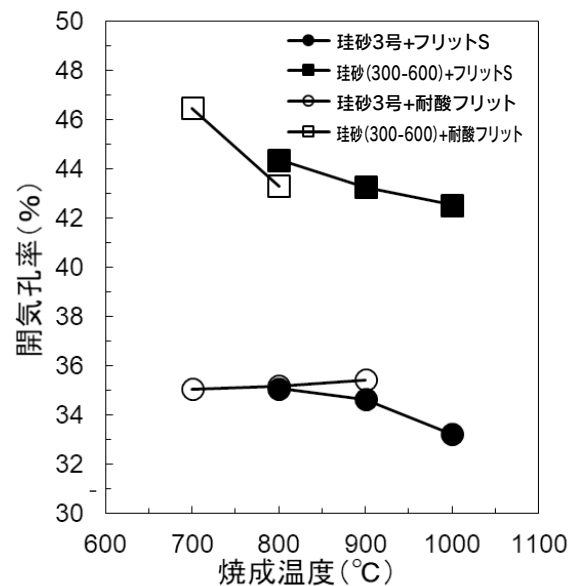


図 3 植栽鉢向け低温多孔体の開気孔率



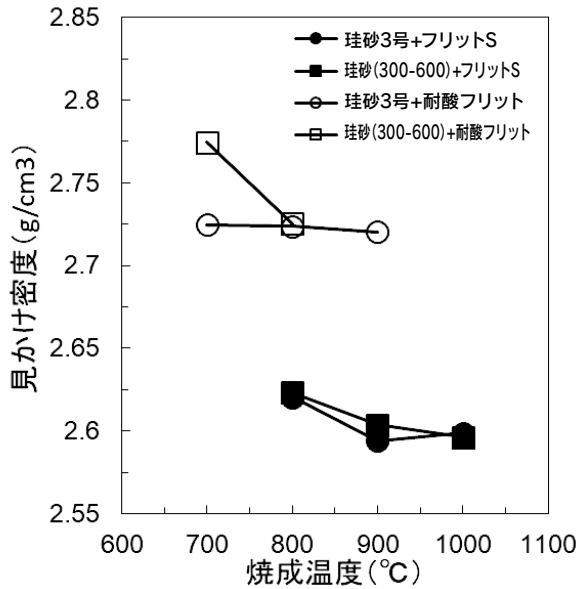


図4 植栽鉢向け低温多孔体の見かけ密度

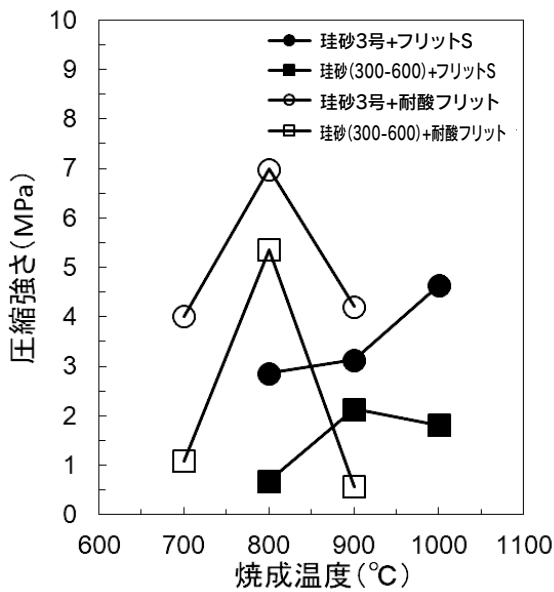


図5 植栽鉢向け低温多孔体の圧縮強さ

次に圧縮強さを図5に示す。骨材同士を比較すると、粒径が大きい珪砂3号の方が強度が高い傾向であった。これは骨材を覆うガラス粉の表面被覆率に起因するものと考えられる。また、フリットSは焼成温度が高温の方(900~1000°C)が強度が高く、耐酸フリットは焼成温度800°Cにおいて強度が最も高くなった。これは各フリットの焼成温度に対する熔融温度に起因するもので、ガラスが熔融する温度では骨材を均質にガラスが覆い高強度になったものと考えられる。一方、強度低下が見られた要因として、ガラスが熔融まで至らずバインダーとして機



図6 低温焼成多孔体

(a: 珪砂3号+フリットS, b: 珪砂(300-600μm)+フリットS, c: 珪砂3号+耐酸フリット, d: 珪砂(300-600μm)+耐酸フリット)

能しなかったことに加え、軟化点を超えガラス内に気泡が生成したことで焼結体が疎になった箇所が強度低下を引き起こしたものと推測される(図6(c, d))。

### 3.2 植栽鉢向け高温焼成多孔体

各種配合を1300°C焼成した焼成体(2.2.1)の吸水率、曲げ強度、湾曲度を図7、図8、図9にそれぞれ示す。

吸水率は、天草陶土<sup>2)</sup>と同様、A1、A2が0%であったのに対し、A3、A4は8%、6%を示した。

3点曲げ強度は、天草陶土<sup>2)</sup>に比べいづれも低い傾向を示したものの、ハンドリングは可能だった。

湾曲度はA4→A3→A2→A1の順に小さかった。以上のことから、A1、A2においては、骨材の粒

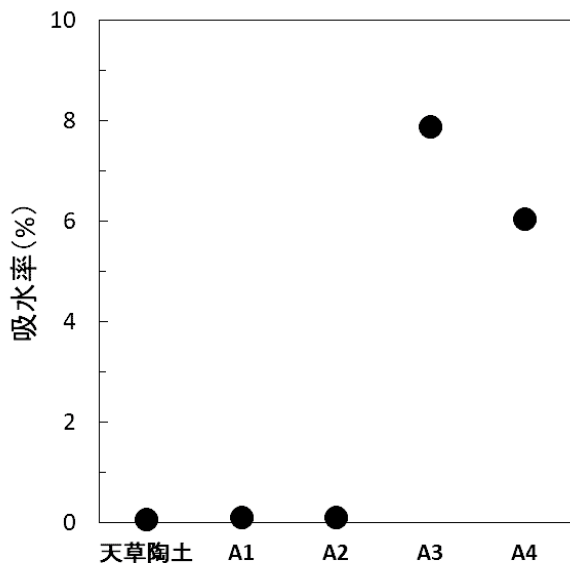


図7 植栽鉢向け高温多孔体の吸水率

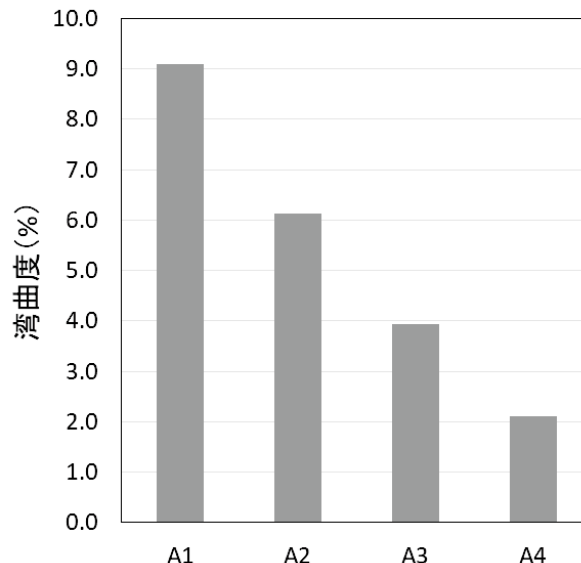


図9 植栽鉢向け高温多孔体の湾曲度

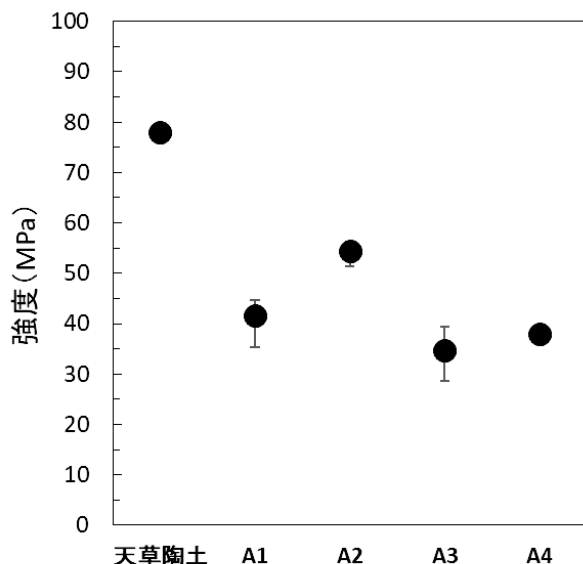


図8 植栽鉢向け高温多孔体の3点曲げ強度

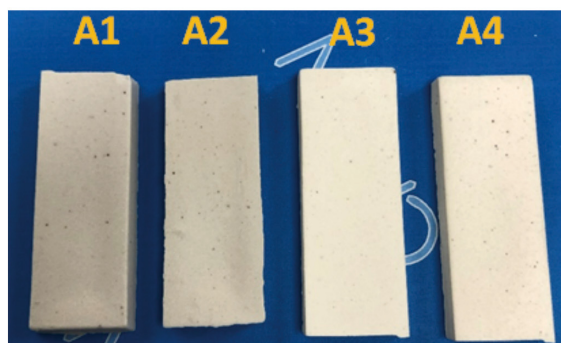


図10 高温焼成多孔体

子間を熔融した長石分(約19mass%)が塞ぎ、緻密化しているものと考えられる。一方、A3、A4においては、長石分が約4mass%と少ない。そのため長石分が不足したことで、骨材粒子間に空隙が形成され気孔を有したものと推察される。A3(F=4.8、K=48.5、Q=46.7)やA4(F=3.7、K=60.4、Q=35.9)のようにカオリン分を増やし、長石分を減らすことにより、焼成腰の強い多孔体を得ることができ、吸水性が必要な植栽鉢等への対応が期待できる。試作した高温焼成多孔体を図10に示す。

### 3.3 耐熱調理器具向け耐熱素地及び釉薬の諸物性

2.2.2で作製した耐熱素地の吸水率を図11、図12に示す。ペタライトを添加した系(以下、CP系)の吸水率は、合成コーゼライトを添加したことで、1200~1250℃までは吸水性を有し、1300℃では0%まで低下した。一方、ペタライトを添加しなかった系(以下、C系)では、1300℃で9%の吸水性を示した。素地の湾曲度と素地及び釉薬の熱膨張係数の一覧を図13、図14、表4にそれぞれ示す。

CP系の湾曲度は、高温になるほど増加し、合成コーゼライト添加品(CP5、CP10)については、1300℃でのへたりが顕著であった。一方、C系については、どの焼成温度においても湾曲度が20%以下であった。また1300℃において、いずれの素

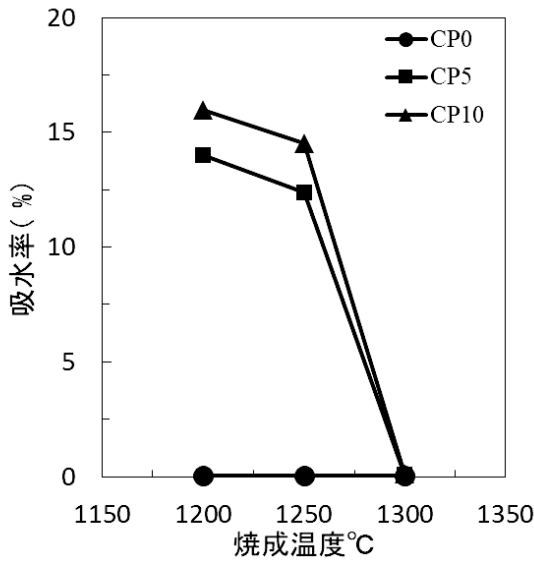


図11 CP系の吸水率

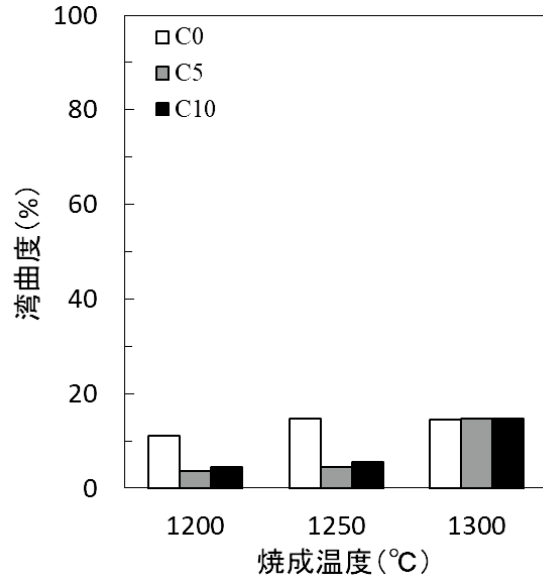


図14 C系の湾曲度

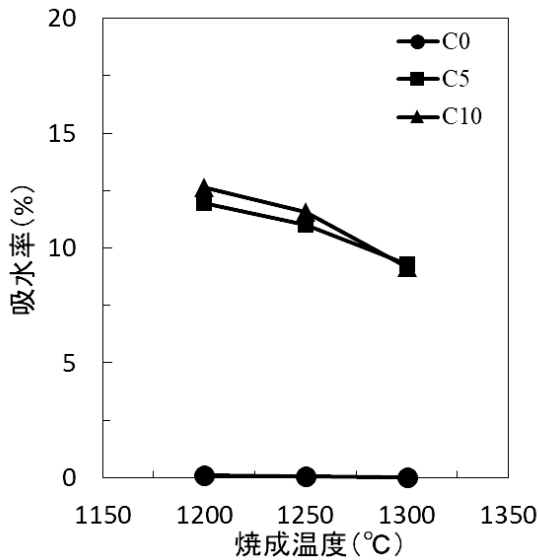


図12 C系の吸水率

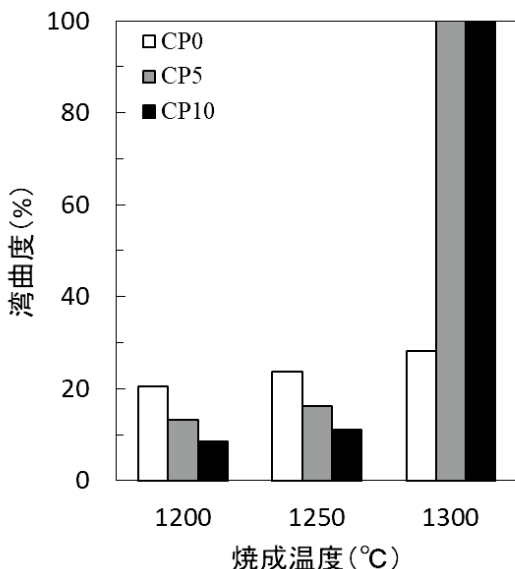


図13 CP系の湾曲度

表4 素地及び釉薬の700℃における熱膨張係数 (×10<sup>-6</sup> 1/°C)

ID\焼成温度°C	1200	1250	1300	
素地	CP0	3.15	2.75	2.36
	CP5	3.30	2.61	1.84
	CP10	3.07	2.45	1.80
釉薬	C0	3.84	3.25	2.71
	C5	4.51	3.42	2.49
	C10	3.73	3.27	2.55
	J0	4.92	4.67	4.79
	J10	3.68	4.06	3.61
	J20	3.37	3.58	3.71
	J30	2.98	3.26	3.46
	J40	2.79	2.91	3.01

地の湾曲度も CP 系より比較的小さく、焼成腰が強かった。1300℃ 焼成における CP 系の大きなへたりは、添加した合成コーゼライトとペタライトが反応し、その温度での熔融による軟化が促進されたためと推測される。

熱膨張係数は、合成コーゼライトを添加するほど、低熱膨張の傾向になることを確認した。したがって、今後は合成コーゼライトを添加したペタライトを含まない系を基礎配合として素材開発を行う。

### 3.4 気泡を導入した高温焼成多孔体

2.2.4 で作製した多孔質素材の開気孔率と嵩密度を図 15 に示す。添加剤なしと比べ、増粘剤入りは、開気孔率が 6% に増加し、嵩密度は 2.4%→1.7%

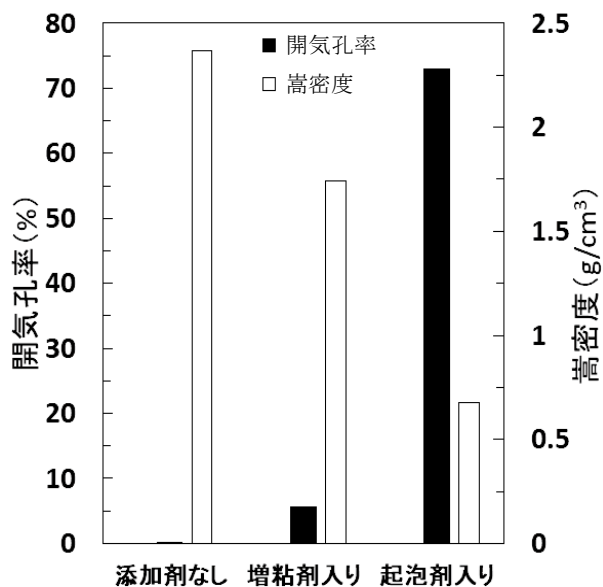


図15 気泡導入多孔体の開気孔率と嵩密度

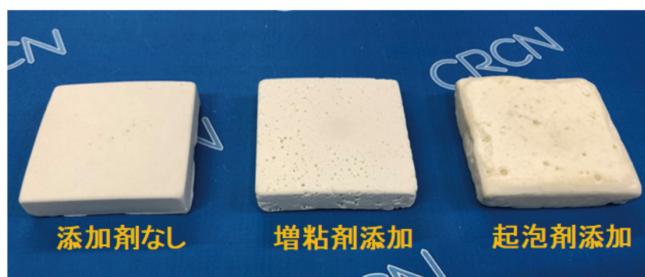


図16 気泡導入多孔体

まで低下した。また、起泡剤入りにおいては、開気孔率が73%と高い値を示し、さらに嵩密度が2.4%→0.7%まで大幅に低下した。増粘剤入りの試料は、ハンドミキサーで物理的に導入した気泡を泥漿の高粘性化により保持させているのに対し、起泡剤入りの試料はその物理的因子に加え、泥漿中の気泡発生を促進し、さらに生成した気泡を安定化させる化学的因子も含まれるため、気泡の量が増大し、嵩密度が著しく低下したものと考えられる。こうした気泡導入プロセスは、素材の軽量化に有効であることが示された。作製した気泡導入多孔体を図16に示す。

## 4. まとめ

1年目となる本研究では、陶磁器産地の製造条件に適したプロセスによる素材開発を行い、次の知見を得た。

- (1) 低温域(900℃程度)において、骨材に砂、バインダーにガラス粉を用いることで、開気孔率35~45%を有した多孔体を得ることができ、フリットSでは900~1000℃、耐酸フリットでは800℃の焼成温度において強度が高くなることが分かった。
- (2) 高温域(1300℃程度)において、3成分系ではA3(F=4.8、K=48.5、Q=46.7)、A4(F=3.7、K=60.4、Q=35.9)のようにカオリン分を増やし、長石分を減らすことで、強い焼成腰と吸水性を有した多孔体になることが明らかとなった。
- (3) 高温域(1300℃程度)における耐熱素地では、ペタライトの有無によって、湾曲度が異なり、ペタライトを添加しない方が、焼成腰が強いことが示された。また素地と釉薬に合成コーゼライトを添加することで熱膨張係数を小さく制御できることが示された。
- (4) 高温域(1300℃程度)において、泥漿中に界面活性剤系の増粘剤及び起泡剤を添加することで、一定の開気孔率を有した多孔体が得られることが確認され、軽量の素材としての活用が期待される。

## 文献

- 1) 秋月俊彦, 木須一正, 梶原秀志, 小林孝幸, 山口英次, 依田慎二, コーディエライト質耐熱磁器の開発・試作, 長崎県窯業技術センター研究報告, No.61, 27 (2013).
- 2) 浦郷寛康, 天草陶土の物性を把握するための基礎研究, 長崎県窯業技術センター研究報告, No.68, 40 (2020).