低火度焼成磁器の開発研究

今井寛治・磯松良純・浅見 薫

(京都市工業試験場)

磁器素地の通常の焼成は1300°Cという高温であるため大量のエネルギーを必要とする。焼成のエネルギーを節減するため磁器の特性を変えないで1100°Cという低温で焼成できる素地を開発し、その磁器化過程、素地特性を明らかにした。

この素地の組成式は $0.40 \text{ KNaO} \cdot 0.16 \text{ CaO} \cdot 0.21 \text{ MgO} \cdot 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.99 \text{ SiO}_2 \cdot 0.10 \text{ B}_2\text{O}_3$ で示される。この素地は B_2O_3 系フリット、アルカリ、アルカリ土類成分を添加しているが、安定した磁器化状態を保ち鉱物組成、素地特性等も従来の磁器と大差ない。また陶石合わせ素地のため可塑性もあり、これまでの生産工程を変更することなく製造することが可能である。

実験炉では、焼成時間が約30%、燃料が30~40%節減できることが確認された。

(1983年6月13日受付)

Development on the Porcelain Body of the Lower Firing Temperature

Kanzi IMAI, Yoshizumi ISOMATSU and Kaoru ASAMI

(Kyoto Municipal Institute of Industrial Research
1-2, Nanden-cho, Nishikujo, Minami-ku, Kyoto-shi 601)

A large amount of thermal energy is required for the firing of porcelain wares which is generally carried out at a temperature as high as 1300°C. In order to minimize energy required in the firing of porcelain, we developed a new composition which could be fired at a lower temperature of 1100°C without losing its porcelain properties, and its characteristics such as the vitrification behavior were investigated. The composition of the body was expressed as $0.40 \text{ KNaO} \cdot 0.16 \text{ CaO} \cdot 0.21 \text{ MgO} \cdot 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.99 \text{ SiO}_2 \cdot 0.10 \text{ B}_2\text{O}_3$ by the Seger formula. Although the body contained B_2O_3 -frit, alkali and alkaline earth metals as additives, a stable vitrification process of the body was maintained, and no difference could be observed in the mineral composition and physical characteristics of the porcelain prepared from the body and the typical vitrified porcelains prepared by the conventional method. This green body is based upon pottery stone (Toseki) which possesses plasticity, therefore, no modification of the conventional process is necessary in molding the body. An experiment carried out using an experimental kiln (internal volume of about 0.5 m³) showed that reductions in the firing time of about 30% and in the fuel consumption of 30~40% are obtained as compared with the firing of a body containing no additive.

[Received June 13, 1983]

Key-words : Porcelain body, Lower firing, Additives, Stable vitrification process, Physical characteristics

1. 緒 言

石油系燃料の高騰から窯業のようなエネルギー多量消費型産業ではそのための製造原価が急激に上昇し厳しい環境におかれている。このような現状から多種多様な省エネルギーに関する研究と対策が実施されている。焼成のためのエネルギー節減のためには、(1)窯の構造と操炉法の改善、例えば迅速焼成法¹⁾等、(2)素地の化学組成の改善による焼成温度の低温化等の方法がある。

低火度焼成素地の開発はタイル素地では数多く行われ、例えばパーライト、ネフェリンサイアナイトを添加した素地²⁾、抗火石-ガラス-粘土系で1050°Cで焼成できる素地³⁾、ガラス-タルク-ベントナイト系で1000°Cで焼成できる素地⁴⁾等がある。磁器素地では灰長石質原料を用いたもの⁵⁾、リン酸成分を添加したもの⁶⁾などがある。また天草陶石のこれまであまり利用されていないアルカリ陶石を用い1280°Cで焼成可能な素地⁷⁾や粘土-

Fig. 2. Effect of addition of flux, lime and magnesia components on sintering.

Table 2. Vitrification characteristic of addition of flux, lime and magnesia.

	Tv	Tw	G
J	1230	40	0.03
J1	1135	35	0.06
J2	1100	30	0.10
JC	1130	15	0.30
JM	1130	35	0.10
JCM	1130	20	0.25

り磁器化の進行も早くなる。フリット10%添加したものはアノーサイトが生成する。石灰(JC)、石灰とマグネサイト(JCM)を添加した素地は同様な傾向を示し1100°Cから急激に磁器化し、焼成幅も石灰石が多いほど狭くなり溶化傾向を示す。マグネサイト(JM)を添加したものはゆっくりと磁器化し焼成幅も広いが、焼成後の素地呈色が黄色味を帯び透光性も悪くなる傾向にあ

る。

3.2 素地調合

使用原料の化学分析値とX線回折による鉱物組成を表3、表4に示す。陶石については種々の陶石の試験⁽⁴⁾を行った結果トスグイト(アルミニウム質緑泥石-モンモリロナイト混合層粘土)を多く含み可塑性に富む上尾陶石(愛媛県砥部)とセリサイトを多く含み1250°Cで磁器化する清見陶石(岐阜県清見)を用いた。

調合は(1)式の組成範囲で行った。

$$\left. \begin{array}{l} 0.28 \sim 0.72 \text{ KNaO} \\ 0.16 \sim 0.94 \text{ CaO} \\ 0.21 \sim 0.67 \text{ MgO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.99 \sim 7.68 \\ \text{SiO}_2 \cdot 0.11 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \quad (1)$$

A~K調合の素地組成を表5に示す。素地に可塑性を増すため蛙目粘土10%、3.1節の結果より融剤としてF1フリット5%添加している。

焼成収縮率、吸水率測定の結果の一部を図3(A, G, K素地)に磁器化特性値を表6に示す。この組成範囲で磁器化温度は1075~1115°C、焼成幅は15~30°Cである。A, H, I, K素地は焼成幅 T_w が広くG値も小さく安定した磁器化状態を示す。この結果より

1) アルカリ、アルカリ土類成分を多くするほど磁器化温度は低下し焼成幅も狭くなり、素地は急激に焼きしまり溶化しやすくなる。

2) CaO/MgO比が大きい方が磁器化は急激となり溶化しやすくなる傾向を示し、CaO成分は融剤としての効果が大きい。

3) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が小さい方が磁器化温度は上昇し、焼成幅は広くなり最大かさ比重も高くなる。

4) 素地調合においてアルカリ成分を多くすると長石、ケイ石量が増加し可塑性原料(陶石、カオリン)が少なくなる。成形性を考慮する場合には可塑性原料が多い

Table 3. Chemical composition of raw materials (wt%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss
Kiomi Toseki (1 Class)	77.38	14.58	0.46	0.26	0.31	3.88	1.08	—	2.07
Uebi Toseki (1 Class)	78.88	14.77	0.22	0.12	0.22	0.68	0.16	—	4.69
Fukushima Choseki	65.07	18.78	0.18	0.15	0.34	12.30	3.15	—	0.31
Kato Kaolin	45.75	37.23	0.62	0.33	1.60	0.54	0.57	0.11	12.86
Keiseki	98.92	0.06	0.41	—	—	—	—	—	0.06
Dolomite	0.41	0.73	0.20	17.53	35.33	tr	0.03	—	45.48
Calcite	0.24	0.25	0.15	1.21	54.67	0.01	0.31	—	42.83
Magnesite	2.22	0.56	0.53	46.12	0.67	0.02	0.04	—	49.81
Shinmurakami Clay	74.10	16.76	0.44	1.12	0.19	3.27	0.71	0.11	3.56
Tokiguchi Gairome	48.52	34.05	1.92	0.16	0.90	1.75	0.17	0.84	11.89

Table 4. Mineral composition of raw materials.

Minerals			
Kiomi Toseki	Quartz	Kaolinite	Sericite
Uebi Toseki	Quartz	Kaolinite	Tosudite
Fukushima Choseki	Orthoclase	Quartz	
Kato Kaolin	Halloysite	Anorthite	
Keiseki	Quartz		
Dolomite	Dolomite	Calcite	
Calcite	Calcite	Dolomite	
Magnesite	Magnesite	Zincite	Dolomite Talc
Shinmurakami Clay	Quartz	Sericite	Kaolinite
Tokiguchi Gairome	Kaolinite	Quartz	

Table 5. Chemical composition of the bodies (mol).

	KNaO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
A	0.28	0.90	0.41	1.00	7.64	0.11
B	0.43	0.79	0.37	1.00	7.63	0.11
C	0.57	0.68	0.32	1.00	7.63	0.11
D	0.72	0.60	0.26	1.00	7.63	0.11
E	0.43	0.56	0.67	1.00	7.68	0.11
F	0.43	0.65	0.52	1.00	7.68	0.11
G	0.43	0.94	0.22	1.00	7.68	0.11
H	0.46	0.26	0.21	1.00	7.54	0.11
I	0.46	0.18	0.29	1.00	7.54	0.11
K	0.40	0.16	0.21	1.00	6.99	0.11

Table 6. Vitrification characteristics of the bodies A-K.

	Tv	Tw	G
A	1120	30	0.14
B	1095	25	0.22
C	1075	25	0.33
D	1075	15	0.31
E	1090	30	0.23
F	1090	30	0.23
G	1080	30	0.32
H	1085	35	0.13
I	1080	30	0.13
K	1115	30	0.10

Fig. 3. Vitrification process of the bodies A, G and K.

方が望ましくアルカリ，アルカリ土類成分は0.4～0.5 molが適当である。

3.3 鉱物組成と磁器化状態

石灰質磁器については灰長石質原料を用いた磁器の報告⁵⁾や川村らがCaO-Al₂O₃-SiO₂ 3成分系組成範囲で密化過程，鉱物組成，微構造の変化について詳細に検討¹⁵⁾したものがある。本実験のように石灰成分以外にアルカリ成分やフリットを添加した複雑な系についてはこれまで

Table 7. Presence of minerals in the fired bodies.

			Minerals			
			Quartz	Anorthite	Spinel	Mullite
J	1230	C	++++	-	-	+++
J1	1130	C	++++	-	-	++
J2	1100	C	++++	++	-	++
JC	1130	C	+++	++++	-	-
JM	1130	C	++++	-	++	-
A	1090	C	++++	++++	-	-
B	1090	C	++++	+++	-	-
C	1090	C	+++	+++	-	-
D	1090	C	+++	+++	-	-
E	1090	C	++++	+++	-	-
F	1090	C	++++	+++	-	-
G	1090	C	+++	++++	-	-
H	1070	C	++++	++	-	+
I	1070	C	++++	+	-	+
K	1130	C	++++	-	-	++

で報告がなく，磁器化状態と鉱物組成，結晶量の関係について検討した。

素地焼成物について，粉末X線回折により生成鉱物相の同定を行い，更に残留石英については結晶量の変化を測定した。測定は石英の $d=3.343 \text{ \AA}$ の回折ピークを用い，半価幅と高さの積により比較し，素地の磁器化後の焼成温度と相対量の関係について調べた。

素地焼成物の鉱物組成を表7に示す。市販磁器素地(J)

焼成温度の変化による固相の安定性を見るため磁器化後の残留石英の変化を調べた。結果を図4に示す。この図は各素地の磁器化温度での残留石英量を100とし、それより高い温度で焼成したとき相対量の変化を示す。市販磁器素地(J)は1230℃で磁器化し、その後残留石英の減少はゆるやかであるが、フリット、アルカリ、アルカリ土類成分を添加した素地は残留石英の減少は急激で、特にアルカリ、石灰成分の多い素地ではこの傾向が著しい。この温度範囲でアノーサイト量はそれほど減少していないことから残留石英の減少に伴い融液が多く生成し素地は急激に溶化してゆく。これはかさ比重測定の結果を見ても磁器化後かさ比重が急激に低下していることからガラス化が促進していることが分る。このように石灰成分の多い素地では残留石英は急激に減少し磁器化状態の安定性が悪いことが分る。しかしA素地のよ

アルカリ、石灰成分を少なくした H, I, K 素地はムラ
イトが生成する。ムライトは融液中で安定して共存でき
るため、安定した磁器化状態を維持しようと考えられる。

以上のことから安定な磁器化状態を保つには存在する固相量と融液中での安定性が重要であり残留石英とアノサイトとを、融液中で安定なムライトを生成させ、また温度変化によるガラス相の増加をできるかぎり少なくすることで焼成幅の広い安定した素地を得ることができる。石灰成分を 0.6% まで減らしアルミナ成分を多くした K 素地は本実験組成範囲では最も安定した磁器化状態を保つ。K 素地の調合を表 8 に示す。

低火度磁器に適合する光沢透明釉の調製を行った。市販磁器釉と同様陶石立て石灰釉、石灰苦土釉で調製した。釉薬調合組成範囲を(2)式に示す。

$$\left. \begin{array}{l} 0.28 \sim 0.39 \text{ KNaO} \\ 0.40 \sim 0.65 \text{ CaO} \\ 0.01 \sim 0.25 \text{ MgO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0.26 \sim 0.54 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.88 \sim 4.75 \\ \text{SiO}_2 \cdot 0.48 \sim 0.11 \text{ B}_2\text{O}_3 \quad (2) \end{array}$$

試験体は K 素地を用いて下絵の発色等を見るため市販 D 呉須で下絵付けを行った。その結果石灰苦土釉で最

Fig. 4. Variation of the amount of residual quartz after vitrification.

Kiomi Toseki	Uebi Toseki	Murakami Clay	Fukushima Choseki	Kato Kaolin	Keiseki	Dolomite	Magnesite
32.91	32.91	11.62	14.64	3.23	1.22	1.48	1.99
Tokiguchi Gairome 10.00 F1 Frit 5.00 out % addition							

Table 9. Mixing composition of glaze (wt%).

Kiomi Toseki	Kato Kaolin	Keiseki	R.China (K)	Choseki (Na)	Dolomite	Calcite	out % BaCO ₃	SrCO ₃	F1	Frit
39.82	9.11	18.82	5.94	13.85	9.37	3.09	3.00	3.00		20.00

適釉が得られその釉組成及び調合割合を(3)式, 表9に示す.

$$\left. \begin{array}{l} 0.27 \text{ KNaO} \quad 0.08 \text{ SrO} \\ 0.43 \text{ CaO} \quad 0.05 \text{ BaO} \\ 0.17 \text{ MgO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0.36 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.25 \\ \text{SiO}_2 \cdot 0.20 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \quad (3)$$

3.5 素地特性

低火度焼成素地 (K 素地) の特性について検討を加えた. 対照素地として市販磁器素地¹³⁾ (J) を用いて比較した.

3.5.1 粒度分布

本実験では粒度の違いによる可塑性や焼結の影響をなくするため上石坏土には近い粒度分布となるよう素地を調製した. K 素地, 上石素地の粒度分布を図5に示す.

3.5.2 乾燥特性, 可塑性試験

Bigot の方法¹⁶⁾ により坏土の乾燥収縮性を, また塑性・液性限界試験, Pfefferkorn 試験により坏土の可塑性について検討した. 塑性・液性限界試験は JIS A 1205, 1206 により, Pfefferkorn 試験は常法により測定した. 結果を図6, 図7, 表10に示す.

乾燥収縮は上石坏土に比べ K 素地の方が1.4%ほど大きい. 屈曲点である収縮限界水分も K 素地の方が高い. 表10のLL, PL は液性限界値, 塑性限界値, PI は両者の差, LL+PL/2 は Atterberg の可塑性値, W は Pfefferkorn の可塑性値である. K 素地は LL+PL/2 で1.6%, W で1.7% 高い水分値を示し同一変形量を得るのに多くの水分を必要とする. 乾燥特性や塑性限界水分も高い値を示すことから K 素地坏土は市販坏土水分

Fig. 5. Particles size distribution of K body and Joishi body.

Fig. 6. Drying shrinkage curve of green bodies.

Fig. 7. Relation between water content and deformation ratio measured by the Pfefferkorn method.

Table 10. Plastic limit (PL), fluidity limit (LL) and Pfefferkorn test (W).

	LL	PL	PI	LL+PL/2	W
K Body	33.7	21.6	12.1	27.7	27.5
JOISHI Body	32.5	19.7	12.8	26.1	25.8

より2%程度多くする必要がある.

3.5.3 曲げ強さ, 衝撃強さ, 熱膨張

曲げ強さ, 衝撃強さ測定用試料は前述したものを300 kg/cm²で加圧成形し1.4×7.5×0.7 cmの角柱状とした. 曲げ強さは3点曲げ法によりスパン40 mm, クロスヘッド速度0.5 mm/minで測定した. 衝撃強さはシャルピー衝撃試験機を用いて測定した. 結果を表11に示す. 曲げ強さは上石素地の900 kg/cm²には及ばないものの1115°C焼成で800 kg/cm²となる.

また焼成素地及び釉薬の熱膨張測定を行った. 測定は熱機械測定装置により荷重28 g/cm², 加熱速度15°C/minで行った. 試料はK素地は1130°C焼成物, 上石素地は1260°C焼成物を, 釉薬は(3)式低火度釉, 市販1号石灰釉を溶融後円柱状に切り出したものを用い

Table 11. Bending strength and Charpy impact strength of firing bodies.

	Bending Strength (kg/cm ²)	Impact Strength (kg·m/cm ²)
K Body		
1115 °C	800	0.97×10 ⁻²
1130 °C	760	1.35
1150 °C	720	1.20
JOISHI Body		
1230 °C	900	1.38
1260 °C	860	1.41

Fig. 8. Thermal expansion of firing bodies and glazes.

た。測定結果を図8に示す。

上石素地の方がK素地に比べやや膨張が大きいが、これは残留石英量の差によると思われる。素地と釉との適合性において上石素地、1号石灰釉では釉の膨張は素地より小さく貫入はなく安定している。K素地と低火度釉では釉の膨張は素地より大きく貫入が発生しやすい要因を残すが製品には貫入の発生は認められない。

3.6 還元焼成 (0.5 m³ 都市ガス実験炉)

ガス窯による還元焼成について検討した。炉内雰囲気は連続式ガス分析装置 (赤外式 CO-CO₂ 計, 磁気式 O₂ 計) を用いた。

酸化焼成域では従来と同様の焼成条件¹⁷⁾である。上石素地に比べ素地・釉薬とも焼成温度が低く、焼成幅も狭いため還元焼成の開始時間、還元濃度は注意を要する。還元雰囲気は従来より低い 830°C からかけ始め CO ガス濃度も最高 3% とした。釉薬はフリットが多く低い温度でガラス化し始め煙をまきこみやすいため 1000°C 以上ではごく薄い雰囲気にする必要がある。火止め温度は 1100°C、ゼーゲル錐 (京工試錐) SK 3a で素地釉薬

とも良好である。

この低火度磁器は上石素地の焼成温度 SK 12 から SK 3a まで下げることができ、また焼成時間も数時間短縮できることで燃料消費量は 35~40% 節減できた。

3.7 鑄込み試験

鑄込み成形の可能性について検討した。素地懸濁液の pH, 水溶性陽イオン (24 h 浸出液) を測定した。結果を表 12 に示す。

Table 12. pH and soluble cation concentration of body slip.

	pH	Soluble Cation (me/100g)			
		Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺
K Body	9.4	10.45	0.73	0.17	1.32
JOISHI	7.2	0.43	0.26	0.08	tr

K 素地はフリット、アルカリ、アルカリ土類成分を添加しているため水溶性陽イオン、特に Na⁺, Ca²⁺ イオンの溶出が著しく pH も高くなっており、従来のケイ酸ソーダでは良好な泥漿とはならない。他の解膠剤について検討した結果、ヘキサメタリン酸ソーダ 0.05% + フミン酸ソーダ 0.06% 又はヘキサメタリン酸ソーダ 0.05% + ポリカルボン酸 Na 塩 0.15% の解膠剤を用いれば鑄込みにおける作業性は良好である。

4. 総 括

現在の磁器素地の焼成温度より約 150°C 低い 1120°C 前後で磁器化する新しい低火度焼成磁器素地の開発を行いその磁器化過程、素地特性を明らかにすることができた。

1) 1100°C 程度で磁器化させるには融剤を必要とし B₂O₃ 系フリットは融剤としての効果は大きい。

2) 石灰成分が多いとアノーサイトが生成しムライトは認められない。アルカリ成分がある程度存在し、そこへ石灰成分が導入されると残留石英の減少が著しく、液相が急激に生成し安定した磁器化状態を保つことは困難となる。アルカリ、CaO 成分を少なくし、融液中で安定なムライトを生成させることで焼成幅の広い素地を得ることができる。

この組成の素地は磁器化温度 1115°C で焼成幅もある。

この素地は陶石合わせであるため可塑性もあり従来の生産工程を変更することなく製造することが可能である。

4) この素地の乾燥収縮率は市販磁器坯土に比べ 1.4% 大きい値を示す。また可塑性試験の結果坯土水分は市販坯土より約 2% ほど多い 25~26% にする必要がある。

ある。

5) 焼成物曲げ強さは 800 kg/cm^2 の値を示す。

6) 還元焼成について適切な方法を見いだすことができ、下絵付け呉須の発色も現在同様遜色ない結果を得た。焼成に要する燃料は焼成温度を SK 3 a まで下げることにより 35~40% 節減することができる。

7) 解膠剤にヘキサメタリン酸ソーダ、フミン酸ソーダ、ポリカルボン酸 Na 塩を併用することにより铸込み成形が可能である。

謝 辞 本研究を行うに当たり多大な御指導を頂いた京都工芸繊維大学 無機材料工学科・若松 盈教授及び名古屋工業技術試験所第 6 部・金岡繁人博士に感謝の意を表します。また本研究は中小企業庁昭和 56 年度技術開発研究費補助事業の援助によったものであり、ここに謝意を表します。

文 献

1) A. C. Bull, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 81, 69-74

- (1982)
- 2) M. G. Naidis, *Steklo i Keram*, 11, 14-15 (1979)
 - 3) 水田博之, 森田四郎, 第 25 回名工試研究発表予稿集, 26-28 (1978)
 - 4) 久井一也, 公開特許公報, 昭和 55-113662.
 - 5) S. Lyng and K. Gamlem, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 73, 133-37 (1974)
 - 6) D. Taylor, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78, 108 (1979).
 - 7) 大串邦男, 関 秀哉, 昭和 54 年度技術開発成果普及講習会テキスト (中小企業庁) 23.
 - 8) 小南先吾, 伊藤 誠, *ibid.*, 5.
 - 9) A. W. Norris and D. Taylor, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78, 102-08 (1979).
 - 10) L. A. Belostotskaya, *Steklo. Keram.* 10, 15-16 (1979).
 - 11) A. Ducarre, *Interceram*, 23, 64 (1974).
 - 12) H. G. Wuhler, *Interceram*, 20, 119 (1971).
 - 13) 今井寛治, 磯松良純, 京工試研究報告, 6, 79-84 (1977).
 - 14) 今井寛治, 未発表.
 - 15) 川村資三, 黒川利一, 窯協, 88, 703-12 (1980).
 - 16) H. Schimdt, *Sprechsaal*, 113, 125 (1980).
 - 17) 今井寛治, 浅見 薫, 京工試研究報告, 8, 56-62 (1977).