建築用陶磁器素地の緻密化過程に関する研究 (第3報)

—微量添加剤が素地の緻密化に与える影響—

渡辺 修・平岡泰典・石田秀輝

(株)INAX 窯業技術研究室, 479 常滑市鯉江本町 5-1

Study on the Densification Process of Pottery Body for Building Construction (Part 3)

—Influence of Minor Additives on the Densification of Pottery Body—

Osamu WATANABE, Yasunori HIRAOKA and Hideki ISHIDA

Ceramic Research and Development Laboratory, INAX Corporation, 5-1, Koiehonmachi, Tokoname-shi, Aichi 479

[Received July 16, 1992; Accepted August 21, 1992]

The effect of additives on the vitrification temperature was investigated using the isothermal method. Lime, talc and materials containing alkaline earth metals were added to porcelain bodies in the quartz-feldspar-kaolinite system which were the representative ceramic composition for building construction. The alkaline earth metals of about 3 % lowered the vitrification temperature of the body without affecting temperature sensitivity. The decrease in the vitrification temperature depended on the molar concentration of the alkaline earth metals irrespective of their kinds. In addition, the apparent viscosity of the body was evaluated from the pressure softening displacement, and the decrease in the vitrification temperature has been ascribed to the decrease in the apparent viscosity.

Key-words: Quartz-feldspar-kaolinite system, Isothermal method, Densification, Alkaline earth metal, Viscosity, Degree of vitrification

1. 緒 言

建築用陶磁器をはじめとする陶磁器の分野においては天然原料を出発物質としているため制御因子が非常に多く、その緻密化過程は複雑である。それゆえ、その機構を速度論的に検討している研究は、浜野と李¹⁾や川村と黒川²⁾が行っているものの、その数は少ない。これらの研究には純粋な原料が用いられているが、実際の陶磁器原料の中には不純物を伴うものも多く、たとえ微量であってもその影響を無視できない場合が多い。例えば長石磁器においてはSchuller³⁾がCaO, SallamとHennicke⁴⁾, SaneとCook⁵⁾がタルクの影響を検討しており、また服部⁶⁾はアルミナ質珪素素地においてタルク、骨灰、ケイ灰石、石灰等の添加効果を検討し、これらの成分が微量の添加で素地の緻密化する温度を大きく低下させることを報告している。

最近では生産の自動化、迅速化に対応するための設備の変革、更には省エネルギーの観点から、素地の緻密化する温度を低下させる目的で各種添加物を積極的に添加することも行われるようになってきており、この添加物の効果を系統的に把握しておくことは重要であると思われる。

著者らは等温法を用いて石英-長石-カオリン系磁器素

地の緻密化過程を検討し、緻密化に必要な温度と時間の間にはArrheniusの関係が成立することを見だし⁷⁾、またこの関係を温度が変化する過程においても適用できる式を導出した⁸⁾。

本報ではこの方法を用いてアルカリ土類金属成分を含有する鉱物の石英-長石-カオリン系磁器素地への添加効果について検討し、また実際の陶磁器製造時に重要な因子である焼成途中における荷重軟化特性についても検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試料調製

出発原料としてインド産石英、インド産カリ長石、ブラジル産カオリン、鹿児島県入来産カオリン及び愛知県瀬戸市産八草木節を用いた。表1に原料の化学組成ならびに鉱物組み合わせを示す。カオリンについては水ひ物を入手したが、木節については原土のままであったため、350 meshのふるいを通し、そのふるい下を用いた。図1にカオリン及び木節の粒度分布を示す。また長石、石英については磁製ポットミルにより湿式粉碎し、用いた。その平均粒子径(D_{50})はそれぞれ10.3 μm , 12.2 μm であった。

アルカリ土類金属を含む原料としては、足立石灰、赤坂ドロマイト、中国産ケイ灰石、中国産タルク、炭酸バリウム、水酸化マグネシウムの6種を選び、あらかじめ単体で平均粒子径(D_{50})で約6 μm になるように磁製ポットミルにより湿式粉碎した。これらの化学組成及び鉱物組み合わせを表1にあわせて示す。

これらを用いて表2に示すような配合で2種類の磁器調合(No. 1, No. 2)を準備した。No. 1の基本調合は石灰の添加効果を知るために用い、これにそれぞれ2.5, 5, 10%添加し4種類の調合を調製した(以下これらを石灰の配合量によりC0, C2, C5, C10と記す)。この結果を踏まえより現実的な調合として調製した基本調合No. 2(S)に石灰(C), ドロマイト(D), ケイ灰石(W), タルク(T), 炭酸バリウム(B), 水酸化マグネシウム(M)をそれぞれ3%添加した。

これらを樹脂製ポットミルに入れ樹脂製ボールを用いて

Table 1. Chemical compositions in mass% and mineral assemblages for the starting materials.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig-loss	Total	Mineral as.
Indian Feldspar	66.0	18.2	tr.	0.1	0.3	12.9	2.4	tr.	0.1	100.0	F
Indian Quartz	99.6	0.1	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0.1	99.8	Q
Iriki Kaolin	47.2	37.6	0.7	0.1	tr.	0.2	tr.	1.0	13.2	100.0	K, Q
Brazilian Kaolin	44.9	37.6	2.0	tr.	tr.	tr.	tr.	1.1	13.9	99.5	K
Yakusa Kibushi	53.2	30.3	1.3	0.1	tr.	1.4	0.1	0.9	12.0	99.3	K, Q, F, M
Chinese Wollastonite	49.9	0.3	0.2	48.2	tr.	0.1	tr.	tr.	1.1	100.3	WO, C, F
Ashidachi Calcite	0.2	0.2	tr.	54.8	0.8	tr.	tr.	tr.	43.5	99.5	C, DO
Akasaka Dolomite	1.9	0.5	0.2	33.8	18.2	tr.	tr.	tr.	45.8	100.4	DO, C, Q
Chinese Talc	61.2	0.2	0.1	0.4	31.5	tr.	0.2	tr.	5.4	99.0	T, Q, DO, CH, MA
Magnesium Hydroxide	tr.	—	—	0.7	58.2	tr.	—	—	38.4	97.3	B, D, C
Barium Carbonate	—	—	—	(BaO 77.0)	—	(SrO 0.8)	—	—	22.1	99.9	WI

F; feldspar, Q; quartz, K; kaolinite, M; mica group, WO; wollastonite, C; calcite, DO; dolomite
T; talc, CH; chlorite, MA; magnesite, B; brucite, D; dypingite, WI; witherite

Fig. 1. Particle size distribution for Brazilian and Iriki kaolin and Yakusa Kibushi clay.

Table 2. Compositions of the body Nos. 1 and 2 in mass%.

	No. 1	No. 2
Indian Feldspar	42.7	42.7
Indian Quartz	34.9	33.6
Iriki Kaolin	22.4	—
Brazilian Kaolin	—	17.5
Yakusa Kibushi	—	6.2

湿式混合し、乾燥 (80°C) の後、含水率が 7 % になるように加水し 12 mesh のふるいを通すことにより造粒体を得た。これを金型に充填し成形体充填率が 65 % になるように成形圧力を調節し、等温実験用として 30 φ × 4 mm の成形体を、荷重軟化試験用として 30 × 100 × 7 mm の成形体を一軸加圧成形法により得た。

2.2 等温実験

実験に供する前に供試体をあらかじめ 1000°C で仮焼した。

等温実験は既報⁷⁾と同様に 2 台の電気炉を用い、1 台は仮焼温度である 1000°C に保ち、もう 1 台を実験温度に保持し、この電気炉間を試料をすばやく移し変えることにより行った。

2.3 熱膨張収縮挙動

理学電機製熱機械測定装置 (サーモフレックス TMA 高温型) を用いて熱膨張、収縮挙動を測定した。

2.4 荷重軟化挙動

既報⁹⁾に示す装置を用い、スパン 84 mm、荷重 70 g、昇温速度 10°C/min で測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 石灰添加効果

図 2 に石灰の添加量を変化させたときの素地の溶化に必要な温度と時間の関係を示す。ここで横軸は絶対温度の逆数、縦軸は時間の対数である。また溶化点は既報に示したように工業的に陶磁器製品を分類する基準に従い吸水率 1 % の点とした。この図より、いずれの素地も溶化に必要な温度と時間の間には良好な直線関係が存在することが分かる。また石灰を添加することにより、素地の溶化温度が著しく低下する (約 70°C) もの、添加量が異なっても溶化温度には大きな差がみられず、添加量が増えるに従って直線の傾きが大きくなっていくことが分かる。

この溶化温度の低下をより明確にするために、図 2 中のそれぞれの直線の傾きと切片の値を用いて (1) 式⁸⁾により、ある一定の条件で昇温 (10°C/min) したときに溶化点に達する温度、 $T_{V=10}$ (溶化温度と呼ぶ) を算出し、石灰の添加量に対してプロットした結果を図 3 に示す。

$$V = \frac{A}{\alpha} \cdot \exp(-C) \cdot \left[\frac{\exp(-x)}{x^2} \cdot F(x) \right]_{x_1}^{x_2} \quad (1)$$

$$F(x) = 1 - \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} - \dots$$

ここで $x = A/T$, α は昇温速度 (°C/min), A, C は直線の傾き及び切片の値であり、 $V=1$ になる温度として求めた。この図より石灰を添加することにより溶化温度が急激に低下するが、添加量が増えるに従って低下度合は小さくなり、5 % 以上では溶化温度はほとんど変わらないことが分かる。したがってこの溶化温度 $T_{V=10}$ も A, C の値と同様に素地の溶化特性を示す値として有用であると考えられる。

次に素地の溶化特性を示す値 (A, C) の石灰の添加量に対する変化を図 4 に示す。石灰の添加量が多くなるにしたがって A, C の絶対値ともに大きくなっており、特に添加量が 2.5 % から 5 % の範囲で急激に大きくなっていることが分かる。この A 値は素地の溶化反応における温度安定性を示すものと考えられることから、石灰の添加量が多くなるほど温度に対して敏感になる、すなわち急溶性が発現してくることが分かる。この急溶性発現の理由を石灰の反応から検討する。図 5 に各素地の熱膨張収縮曲線を示す。石灰が添加されると 1000°C から 1100°C の温度範囲で

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5. Thermal expansion and shrink curve.

膨張が見られるようになり、添加量が多いほどその値は大きく、極大値も高温側に移行し、その後収縮を伴う溶化反応が開始する。この膨張の理由として、井本¹⁰⁾は石灰石を添加した陶器質素地の熱膨張特性を検討し、960°Cから1050°Cまで一時的に膨張し、この膨張はCaOが他の成分と反応して生成したゲーレンナイトに起因するとしている。更に高温ではアノーサイトが優勢になるとも述べており、本実験に用いた素地においてもX線回折結果からアノーサイトが認められたことから同様の反応が起きているものと考えられる。したがって石英-長石-カオリン系磁器素地においては、石灰は脱炭酸の後カオリン脱水物と反応しゲーレンナイトを生成し、一時膨張を引き起こす。このゲーレンナイトは温度の上昇によりアノーサイトへ変化する。更に高温で長石の溶融が開始されると石灰はフラックスとして素地の溶化を促進し溶化温度を低下させる。このように溶化反応が進行する温度範囲を狭くさせてしまうことが急

溶性発現の原因と考えられる。

以上の結果より、素地の溶化反応における温度安定性を損なわずに効果的に溶化温度を低下させることのできる石灰の添加量は実験範囲内で2.5%前後であることが分かる。

3.2 アルカリ土類金属成分添加の影響

石灰以外のアルカリ土類金属成分を含有する鉱物の添加効果を調べるために各種添加材をそれぞれ3%添加した結果を図6に示す。ここで横軸は図2と同様に絶対温度の逆数、縦軸は時間の対数である。また図中、Sは基本調合を、Cは石灰を添加したものであることを示し、以下D、W、T、B、Mはそれぞれドロマイト、ケイ灰石、タルク、炭酸バリウム、水酸化マグネシウムを添加した素地であることを示す。図よりいずれの添加材も素地の溶化温度を低下させることが分かる。これらの直線の傾き及び切片の値を表3に示し、またこの値を用いて求めた溶化温度の値も合わせて表中に示す。3%という同一添加量では添加材の溶化温度低下効果は水酸化マグネシウム>ドロマイト>ケイ灰石>石灰>タルク>炭酸バリウムの順に大きいことが分かる。

Fig. 6. Relation between the reciprocal absolute temperature and the logarithmic holding time at vitreous point.

Table 3. A and C values and calculated vitreous temperature.

Sample	$A \times 10^{-4}$	C	Vitreous temperature ($^{\circ}\text{C}$)
S	5.86	-34.9	1338
D	5.19	-32.4	1260
C	5.48	-34.1	1268
T	6.46	-40.4	1279
W	6.37	-40.1	1267
M	6.79	-43.9	1232
B	6.96	-43.0	1300

添加材の溶化温度低下効果をより明確にするために、添加材中のアルカリ土類金属成分のモル濃度に対する変化を検討した。表4に添加材の分子量、添加材1分子当たりのアルカリ土類金属成分の数、調合1kg当たりの添加材のモル濃度及びアルカリ土類金属成分のモル濃度を示す。図7にアルカリ土類金属成分のモル濃度と素地の溶化温度の関係を示すが両者の間には良好な直線関係があることが分かる。

すなわちアルカリ土類金属成分を含有する添加材を添加した場合にはその溶化温度低下効果は、添加する鉱物の種類、アルカリ土類金属の種類に関係なくアルカリ土類金属のモル濃度に支配されていることが分かる。

Table 4. Molecular weight and number of alkaline earth (IIa) metal for the additive and concentration of the additive and alkaline earth (IIa) metal in the body.

	Molecular Weight	Number of IIa metal	Concentration (mol/kg)	
			Additive	IIa metal
Dolomite	184	2	0.16	0.32
Calcite	100	1	0.29	0.29
Talc	378	3	0.08	0.23
Wollastonite	116	1	0.25	0.25
Magnesium Hydroxide	58	1	0.50	0.50
Barium Carbonate	181	1	0.16	0.16

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 7. Relation between the vitreous temperature and the concentration of alkaline earth (IIa) metal.

Fig. 8. Change in softening displacement as a function of degree of vitrification, V .

Fig. 9. Change in softening displacement as a function of calculated holding time for S body.

陶磁器の緻密化過程においては荷重軟化特性も重要な因子である。図8にその荷重軟化試験の結果を示す。ここで横軸は各素地の A , C 値をもとに求めた溶化度であり、縦軸は軟化変形量である。この図より溶化温度の異なる素地の荷重軟化性を比較することが容易になり、磁器化点($V=1$)においては W , B , C が無添加素地に比べ軟化変形量が小さく、 M , T , D が大きいことが分かる。

またこの荷重軟化変形量の測定結果から、Hagy¹¹⁾が提案した粘度測定法 (Beam-bending 法) をもとに素地の見掛けの粘度を求めることができる。図8における横軸は等温条件下では(2)式により時間に換算することが可能である (図9)。

$$V = \exp \left\{ - \left(\frac{A}{T} + C \right) \right\} \cdot t \quad (2)$$

図9の結果よりたわみ速度 r が求められ、(3)式より見掛けの粘性係数 η を得ることができる。

$$\eta = \frac{g \cdot L^3}{2.4 \cdot I_c \cdot r} \cdot \frac{M + \rho \cdot A \cdot L}{1.6} \quad (3)$$

ここで g は重力加速度、 L はスパン、 I_c は断面二次モーメント、 M は荷重、 ρ は密度、 A は断面積である。その結果得られた無添加素地の粘性係数は 9.2×10^{10} poise (1200°C) であり、Urbain¹²⁾, Kani¹³⁾が報告しているオルソクレースの値に比べ、かなり高い値ではあるものの、ガラスの sag point ($10^{10} \sim 10^{11}$ poise) 程度の値が得られた。

このようにして得られた粘性係数と図7に示した溶化に必要な時間との関係をプロットした結果を図10に示す。 M を除いておおむね一本の直線上に乗っていることが分かる。陶磁器の代表的な組成である石英-長石-カオリン系磁器素地の緻密化においては高温域における長石熔融物の粘性流動が支配的であることが報告されている¹⁴⁾が、図10の結果はそれを支持している。

Fig. 10. Relation between the time at vitreous point and the viscosity.

4. 結 言

素地の溶化に必要な温度と時間の関係を等温法を用いて石英-長石-カオリン系磁器素地にアルカリ土類金属を含有する各種添加材の添加効果を検討し、以下の結論を得た。

(1) 温度安定性を損なうことなく溶化温度を低下させるのには最適値が存在し、本実験範囲では3%程度であった。

(2) アルカリ土類金属を含有する6種の鉱物を添加することにより、いずれも素地の溶化温度が低下する。その

低下の度合いは実験範囲において鉱物の種類、含有するアルカリ土類金属の種類によらずアルカリ土類金属のモル濃度に依存する。

(3) 荷重軟化変形量の測定により素地の粘度に相当する値が求められ、溶化温度の低下は見掛けの粘度の低下によるものと判断できる。

(1986年5月窯業協会, 1990年5月日本セラミックス協会, 年会発表)

文 献

- 1) 例えば, 浜野健也, 李 應相, 窯協, 81, 64-76 (1973).
- 2) 川村資三, 黒川利一, 窯協, 88, 703-12 (1980).
- 3) V. K. Schuller, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 41, 527-31 (1964).
- 4) E. M. Sallam and H. W. Hennicke, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 82, 102-04 (1983).
- 5) S. C. Sane and R. L. Cook, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 145-50 (1951).
- 6) 服部正明, 三重県窯業試験場年報, 19, 32-38 (1984).
- 7) 石田秀輝, 渡辺 修, セラミックス論文誌, 98, 716-20 (1990).
- 8) 石田秀輝, 渡辺 修, セラミックス論文誌, 98, 1006-10 (1990).
- 9) H. Ishida and O. Watanabe, *Seramikkusu Ronbunshi (J. Ceram. Soc. Japan)*, 98, 1356-60 (1990).
- 10) 井本米蔵, 窯協, 79, 156-63 (1971).
- 11) H. E. Hagy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 93-97 (1963).
- 12) G. Urbain, Y. Bottinga and P. Richet, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1061-72 (1982).
- 13) K. Kani, *Proc. Imp. Acad. Japan*, 11, 334-36 (1935).
- 14) S. T. Rasmussen and I. B. Cutler, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 71, 5-10 (1972).