

## — 経常研究 —

# 新規な耐熱素材の開発

陶磁器科 秋月俊彦・梶原秀志  
小林孝幸・山口英次  
客員研究員 井上元之

## 要 約

現在、耐熱性の陶磁器食器は、低熱膨張であるペタライトを主原料に用いたものが主流となっている。しかし、ペタライト系の耐熱陶器は吸水性があるため汚れやすいことと、近年ペタライトの価格が高騰を続けていることが問題となっている。そこで、吸水性のない磁器質で、低価格原料のタルクを主原料に用いたコーディエライト質の耐熱磁器製品を得ることを目的に素地と釉薬の開発を行った。まず、磁器質で、耐熱衝撃性に優れた低い熱膨張係数と、湾曲度の小さい焼結体を得るため、原料中の $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量の影響について検討を行った。その結果  $\text{SiO}_2:53\text{mass}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:33\text{mass}\%$ 、 $\text{MgO}:14\text{mass}\%$ の配合組成で、外割 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量が $2.2\text{mass}\%$ のときSK10還元焼成した焼結体が、吸水率 $0.1\%$ 以下の磁器質で、 $70^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $3.1 \times 10^{-6}$ となる焼結体が得られた。そこで次に、開発した素地に適合する低熱膨張の釉薬について検討を行った結果、 $700^\circ\text{C}$ での熱膨張係数が素地よりも低い、 $2.5 \times 10^{-6}$ の釉薬が得られた。さらに、開発した素地と釉薬を用いて直径 $300\text{mm}$ の白色で磁器質の試作品を作製し、熱衝撃試験を行ったところ、急冷温度差( $\Delta T$ ) $300^\circ\text{C}$ の熱衝撃に耐えることが確認された。

キーワード：コーディエライト質、白色磁器、耐熱衝撃性、低熱膨張

## 1. はじめに

現在、電子レンジの普及率は一般家庭において $90\%$ を越え、オープンレンジやスチームオープンといった新しい機能が付加されたものも多く市販されている。そのため、使用する陶磁器製の食器も、そのような新機能の家電製品に対応できるものが市場から求められている。具体的には、耐熱衝撃性はもちろんのこと、汚れを防止するため吸水性のない磁器質であることが必要である。また、一般的な耐熱陶磁器の主原料であるペタライト( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ )の価格が年々高騰していることから、ペタライトに代わる低価格原料を用いた耐熱素材であることも必要である。これらの観点から今回、これまで報告されている文献<sup>1)</sup>を基に、タルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を主原料に用いたコーディエライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )質の耐熱磁器製品の開発を目的に素地と釉薬の研究を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 素地の開発

天草磁器と同じSK10還元焼成において、磁器質で耐熱衝撃性に優れた低い熱膨張係数(目標値として $700^\circ\text{C}$ での熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}$ )と、湾曲度の小さい磁器焼結体を得るため、原料中の $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量の影響について検討を行った。

原料には、表1に化学分析値を示した焼タルク、アルミナ、ペタライト、中国セリサイト、蛙目粘土、SPカオリンを使用し、 $\text{SiO}_2:53\text{mass}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:33\text{mass}\%$ 、 $\text{MgO}:14\text{mass}\%$ の組成で、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量が外割で $2.9\text{mass}\%$ (No.1)、 $2.2\text{mass}\%$ (No.2)、 $1.5\text{mass}\%$ (No.3)、 $1.2\text{mass}\%$ (No.4)の4種類の調合点を目標に原料配合を行った。配合した原料をボールミルにより16時間湿式粉碎後、脱水処理したものを試験坯土とした。

得られた試験坯土を、水と珪酸ソーダで泥漿粘度 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下に調整を行った後、石膏型に流

し込み、試験体(10mm×70mm×4mm)を作製した。

試験体は乾燥後、900℃で素焼きを行い、図1に示すように、60°の角度で耐火煉瓦に設置し、ガス窯SK10で還元焼成を行った。比較用として、市販の天草陶土でも同様の試験体の作製と焼成を行った。得られた試験体について、60°から焼成

後の角度を引き、湾曲度を測定するとともに、吸水率と嵩比重の測定、さらに熱機械分析装置(リガク製 TMA8310)を用いて700℃における熱膨張係数の測定を行った。また、X線回折装置(Philips製 MPD 1800)を用いて、試験体の鉱物組成の同定も行った。

## 2.2 釉薬の開発

開発した素地に適合する熱膨張の低い釉薬について検討を行った。釉薬の原料には、珪石、ペタライト、長石、アルミナ、焼タルク、ドロマイトを使用し、表2に示すA、B、C3種類の配合について検討を行った。各配合について秤量の後、ボールミルで湿式粉碎を行い、その後、脱水したものを塊状にして電気炉1300℃で酸化焼成を行った。得られた塊状の釉薬焼結体から試験片(直径5mm×長さ20mm)を切り出し、熱膨張の測定を行った。

表1 使用した原料の化学分析値

	(mass%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
焼タルク	65.0	0.2	0.1	-	2.2	32.5	-	0.1	
アルミナ	-	99.5	-	-	-	0.2	0.4	-	
ペタライト	77.8	16.9	-	-	0.3	0.1	0.3	0.2	
中国セリサイト	52.3	35.9	0.4	0.8	0.2	0.3	1.6	8.6	
蛙目粘土	57.4	38.0	1.7	0.8	0.2	0.4	0.1	1.4	
SPカオリン	54.9	41.7	0.8	0.1	0.1	0.4	0.1	2.0	

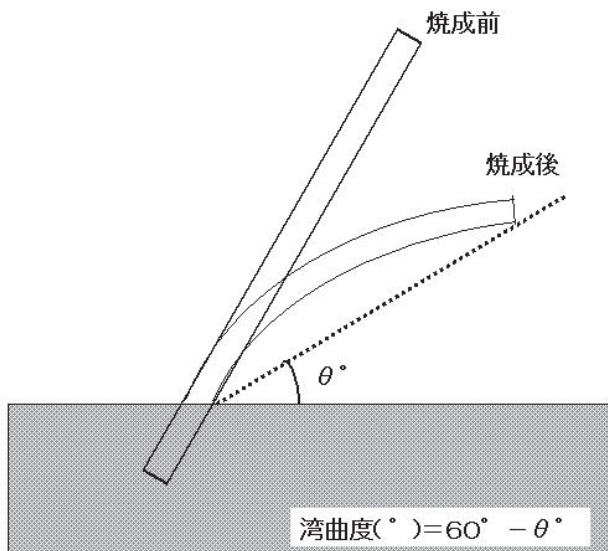


図1 湾曲度の測定方法

表2 釉薬の配合表

	(mass%)		
	A	B	C
珪石	42.5	42.5	42.5
長石	12	11	9.5
アルミナ	6.7	6.7	6.7
焼タルク	5.3	5.3	6.1
ドロマイト	3.5	4.5	5.2
ペタライト	30	30	30

## 2.3 試作品の作製

今回開発した坯土を用いて、圧力鋳込みにより、直径300mmの皿の成形を行った。成形体を乾燥の後900℃で素焼きを行い、呉須による下絵の加飾を行った。その後、開発した釉薬を施釉し、ガス窯でSK10還元焼成を行った。

## 2.4 試作品の熱衝撃試験

作製した直径300mmの皿形状の試作品を用いて、JIS-S2400に準拠し熱衝撃試験を行った。

また、オープンでの使用を想定し、オープン最高温度350℃における下記のオープン・ツー・テーブルテストとフリーザー・ツー・オープンテストも実施した。

### オープン・ツー・テーブルテスト

試作品を350℃に加熱したオープンに入れ1時間保持した後、室温のアルミ板(5mm厚)上に取り出し5分間放冷してから、ひび割れ、貫入などの有無を調べた。

### フリーザー・ツー・オープンテスト

試作品に水を2/3容量入れてフリーザー中にマイナス20℃、3時間放置する。次いで350℃に加熱したオープンに移し、5分間おいた後取り出してひび割れ、貫入の有無を調べた。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 素地の開発

今回検討した、原料配合の異なる4種類の生地について、得られた焼成後試験体の嵩比重、700℃での熱膨張係数、湾曲度と、さらに吸水率の測定結果を図2と表3に示す。

図2と表3より、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O量が低下するに従い、湾曲度は小さくなり、変形は抑えられるが、逆に、吸水率は大きくなり磁器化しにくくなることが明らかとなった。

また、700℃での熱膨張係数もNa<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O量の減少と共に、その値が小さくなる傾向が認められた。これらのことから、原料中のNa<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O量が、それら焼結体特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

そして今回、目標とする素地の特性の一つとして、吸水率が0.1%以下の磁器質であることが必要条件であり、それを満足するのはNo.1とNo.2の試験体であった。さらにその中でも、No.2の試験体が、湾曲度の値が天草磁器の値より小さいことから、天草磁器に比べ、焼成による変形が小さく、嵩比重は天草磁器とほぼ同等の素材であることが示された。また、No.2の試験体は、700℃での熱膨張係数の

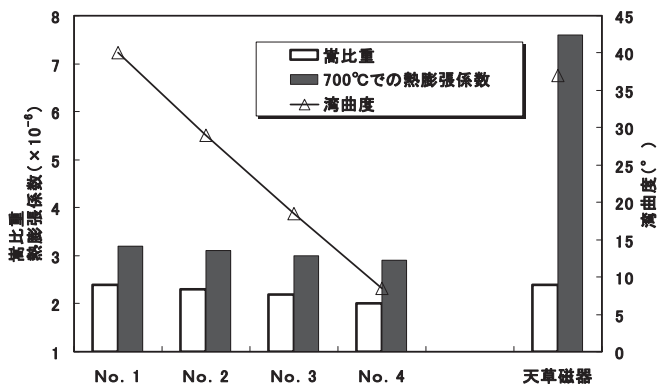


図2 ガス窯SK10還元焼成における各種試験体の特性

表3 ガス窯SK10還元焼成における各種試験体の吸水率

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	天草磁器
吸水率	<0.1%	<0.1%	0.3%	9.9%	<0.1%

値も、今回目標とした $3.0 \times 10^{-6}$ にほぼ近い $3.1 \times 10^{-6}$ の値を示し、磁器質でありながら、良好な低熱膨張素材であることが確認された。

X線回折装置により、各試験体の鉱物組成の同定を行った結果、すべての試験体がコーディエライト単相であることが確認された。その中で特に、試験体の特性が良好なNo.2試験体の測定結果を図3に示す。

#### 3.2 釉薬の開発

今回検討を行った3種類(A、B、C)の釉薬について、熱膨張率の測定結果を図4に示す。図4より、長石の添加量が少なくなるほど、熱膨張率が小さくなる傾向が認められ、3種類の中で長石の割合が最も少ないC配合の釉薬が、熱膨張率の小さな釉薬になることが示された。

開発した素地とC配合の釉薬の熱膨張曲線を重ねると図5になる。図5より、700℃における熱膨張係数の値は、素地が $3.1 \times 10^{-6}$ に対し、C配合の釉薬は $2.5 \times 10^{-6}$ と、素地より小さい値を示した。こ

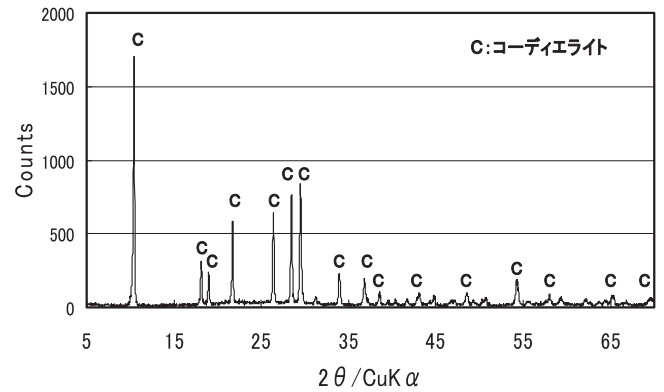


図3 No.2試験体の鉱物組成

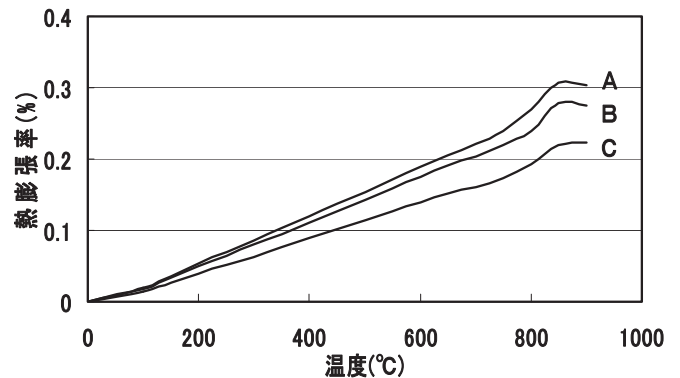


図4 各種釉薬の熱膨張曲線

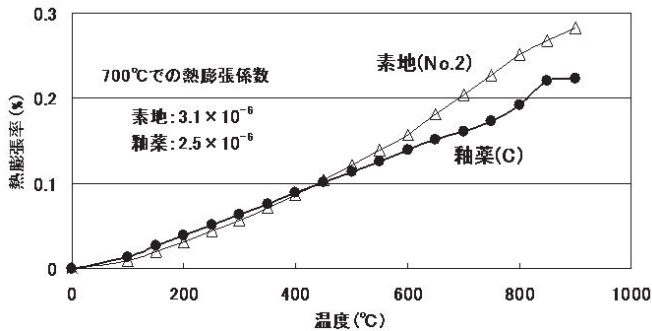


図5 素地と釉薬の熱膨張曲線



図6 耐熱磁器試作品

のことから、C配合の釉薬は素地に施釉した場合、釉薬層にわずかに圧縮の応力が発生することで、貫入の発生しない、素地に適合する釉薬であると考えられる。

### 3.3 試作品による特性評価

今回開発した素地と釉薬の適合性の確認と、その焼結体特性を評価するため、今回の素地と釉薬で皿(直径300mm)形状の試作品の作製を行った。試作した皿の外観を図6に示す。

試作品を目視により観察した結果、貫入など亀裂の発生のないことが確認できた。このことから、素地と釉薬の熱膨張差は適切であったと考えられる。また、図6より、釉薬は半マット状態ではあるが、呉須による下絵を確認することができ、染付けによる加飾が可能である。

また、耐熱衝撃性を確かめるため、作製した試作品を用いて、JIS-S2400による熱衝撃試験を行った結果、急冷温度差( $\Delta T$ ) 300°Cに耐えることが確認された。

さらに、オーブンでの使用を想定した最高温度350°Cでのオープン・ツー・テーブルテストとフリーザー・ツー・オープンテストにおいても試験後、亀裂の発生などの異常は認められなかった。

以上のことから今回の研究により、素地が吸水性のない磁器質であり、下絵が施せる白色で、しかも耐熱衝撃性のある磁器食器を得ることができた。本製品は白色の磁器食器でありながら、食品を食器ごと冷凍保存し、そのままオーブンやスチームオーブンで加熱することが可能である。

## 4. まとめ

- (1) 吸水性のない磁器質で、室温~700°Cでの熱膨張係数が $3.1 \times 10^{-6}$ のコーディエライト質焼結体が得られた。
- (2) コーディエライト質焼結体は、天草磁器に比べ、湾曲度の値が小さいことから、焼成時の変形が小さく、嵩比重はほぼ同等の素材であることが明らかになった。
- (3) コーディエライト質焼結体の吸水率、湾曲度、熱膨張係数は原料中の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 量に大きく影響することが明らかとなった。
- (4) 長石の添加量が少なくなるほど、釉薬の熱膨張率は低下する傾向を示し、今回700°Cにおける熱膨張係数が $2.5 \times 10^{-6}$ と、素地に適合するものが得られた。
- (5) 開発素地(No.2)と釉薬(C)で作製した試作品は、貫入の発生がなく、下絵による加飾も可能で、直径300mmの皿も作製できた。また、JIS-S2400(2000)による耐熱衝撃試験において温度差( $\Delta T$ ) 300°Cで亀裂は認められず、さらにオーブンを使用した耐熱衝撃試験でも充分熱衝撃に耐えることが確認された。

## 参考文献

- 1) 井上元之、特許第599661号公報。