

— 経常研究 —

# コーディエライト質耐熱磁器の開発・試作

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正

陶磁器科 梶原秀志・小林孝幸・山口英次

戦略・デザイン科 依田慎二

## 要約

タルク ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を主原料として用いたコーディエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 質の耐熱磁器を開発し試作を行った。素地については、反応性のよいアルミナ原料の使用、及び粘土以外の原料を目的の粒度まであらかじめ微粉碎することにより、焼結体はコーディエライトの生成により吸水性のない磁器質となり、 $700^\circ\text{C}$ において $2.7 \times 10^{-6}$ の比較的低い熱膨張係数を示した。また釉薬は、これまで焼成時の冷却過程において低熱膨張の結晶を生成させていたが、釉薬原料に合成コーディエライトを添加することにより、コーディエライト結晶が焼成中も釉薬に残存するため、冷却速度に依らず、釉薬の熱膨張が素地より低くなり、普通磁器と同じ焼成条件でも貫入の発生を防止することができた。開発した素地と釉薬を用いた焼結体は耐熱衝撃温度差が $300^\circ\text{C}$ 以上あり、オープンでも安心して使用できる。さらに、釉薬が透明に近いことから下絵加飾可能な耐熱磁器製品が得られた。

キーワード：コーディエライト質、耐熱磁器、耐熱衝撃性

## 1. はじめに

国内における電子レンジの普及率は95%を越え、オープンや過熱水蒸気などの機能が付加されたものも多数販売されている。それに伴い、使用する陶磁器製の食器として、高温からの急冷に耐え、安心して使用できるものが市場において求められており、現在は主に低熱膨張性のペタライトを主原料に用いた陶器製の食器が市販されている。しかし、ペタライトを用いた耐熱陶器は吸水性があるため汚れやすく、さらに近年ペタライトの価格が高騰を続けていることも問題となっている。そこで著者らは、これまで報告されている文献<sup>1)</sup>を基に、比較的低価格な原料であるタルク ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を主原料に用いた、吸水性のない低熱膨張コーディエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 質の耐熱磁器を開発したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 素地の作製

素地原料の化学分析値と配合割合を表1と表2にそれぞれ示す。この中で、原料のアルミナは、焼成時の反応性を考慮し、日本軽金属製のA-13を使用した。またペタライトは一定割合素地に加えることで、焼成時釉薬中に低熱膨張の結晶が生成し易くなり、貫入の発生を抑制する効果があるため添加した。表2に示す原料を製土企業のボールミルを使用し150kg粉碎した。まず、焼タルク、アルミナ、ペタライト、長石と共に水を粉体量に対し60wt%加え、粉碎後 $8\mu\text{m}$ 以下が80%~85%になるよう湿式粉碎した。その後、蛙目粘土と水を加え、粘土が水を充分吸収した後、4時間粉碎・混合し、フィルタープレスにより脱水処理したものを試験坯土とした。得られた坯土を、珪酸ソーダを解膠剤として用いて泥

表1 原料の化学分析値

	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	Li <sub>2</sub> O
焼タルク	65.0	0.2	0.1	—	2.2	32.5	—	0.1	—
アルミナ(A-13)	—	99.4	—	—	—	0.2	0.4	—	—
ペタライト(#200)	78.2	16.5	—	—	0.3	0.1	0.4	0.1	4.4
益田長石(特級)	68.4	17.7	0.1	—	0.1	0.0	2.8	10.8	—
本山蛙目粘土	57.4	38.0	1.6	0.8	0.2	0.4	0.1	1.4	—
土岐口蛙目粘土	55.7	40.9	1.3	0.8	0.2	0.3	0.1	0.7	—

表2 素地の配合表

原料	配合割合(%)
焼タルク	37.0
アルミナ(A-13)	16.9
ペタライト(#200)	9.1
益田長石(特級)	9.5
土岐口蛙目粘土	11.0
本山蛙目粘土	16.5

表3 釉薬の配合表

原料	配合割合(%)	
	釉A	釉B
珪石	29.7	42.5
益田長石(特級)	6.7	9.5
アルミナ(A-13)	4.7	6.7
焼タルク	4.3	6.1
ドロマイト	3.6	5.2
ペタライト(#200)	21.0	30.0
合成コーディエライト	30.0	

漿粘度1000mPa・s以下に調整した後、石膏型に流し込み、試験体(10mmW×70mmL×4mmD)を成形し、乾燥後、電気炉で1300℃酸化焼成を行なった。得られた焼結体の吸水率を水置換法により、熱膨張特性をリガク製TMA8310により測定した。また、X線回折装置(Philips製MPD1800)を用いて、焼結体の鉱物相の同定を行った。

## 2.2 釉薬の調製

釉薬の原料と配合割合を表3に示す。従来の釉Bは、表3に示すように珪石、長石、アルミナ、焼タルク、ドロマイト、ペタライトを用いた。一方、新たに開発した釉Aは、従来の原料に加え、合成コーディエライト(山ツ窯業製 W325F)を内割30%添加した。各原料を全量20kgとなるよう秤量した後、ボールミルで平均粒径3~4μmまで湿式粉碎した。その釉薬から少量を採取し、脱水・塊状にして電気炉で1300℃酸化焼成を行った。焼成条件は、昇温時は1000℃まで4時間、1000℃から1300℃まで3時間、1300℃で2時間保持した後、自然冷却した。得られた塊状の釉薬焼結体から、素地と同様に熱膨張特性の評価と鉱物相の同定を行った。

## 2.3 焼成試験

坯土に水と珪酸ソーダを加えて泥漿とし、圧力鑄込みにより直径200mmの皿を成形した。成形体を乾燥後、900℃で素焼きを行い、既述の釉A、Bをそれぞれ施し、電気炉中1300℃で酸化焼成を行った。焼成条件は、昇温時は1000℃まで4時間、1000℃から1300℃まで3時間、1300℃で2時間保持の一定条件とした。最高温度で保持した後、釉Bを施釉した皿は1000℃から900℃までの冷却時間を0.5時間、2時間、4時間の3水準変化させ、釉Aを施釉した皿は自然冷却した。室温まで冷却後、得られた焼結体について貫入発生の有無を目視で確認した。また、釉Bを施釉した焼結体については、底面から平板を切り出し、釉薬層における鉱物相をX線回折により同定した。さらに、貫入の発生が認められなかった焼結体については、JIS S 2400:2000に準拠した熱衝撃試験を行った。

また釉Aを施した皿をシャトル窯やローラーハースキルン(企業所有)により、普通磁器と同じ条件で焼成を行った。得られた焼結体について貫入発生の有無を目視で確認した。

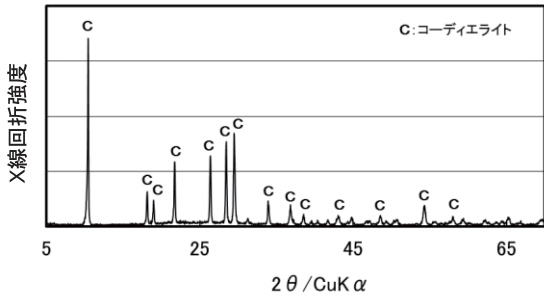


図1 素地焼結体のX線回折パターン

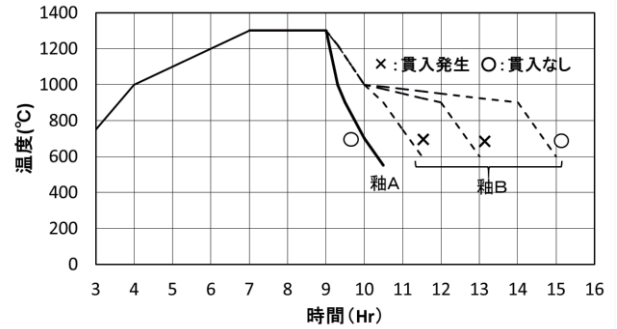


図3 降温パターンと貫入の発生状況

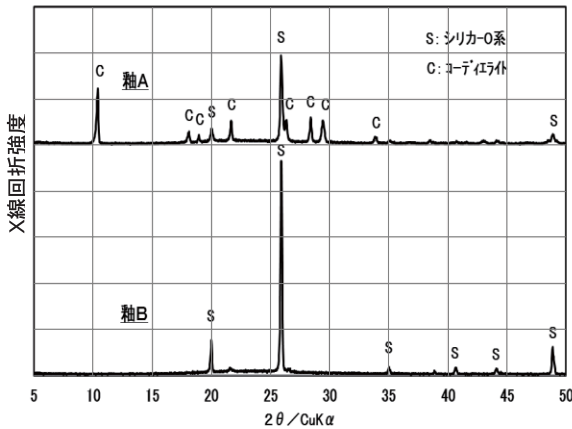


図2 焼成した釉薬の鉱物組成

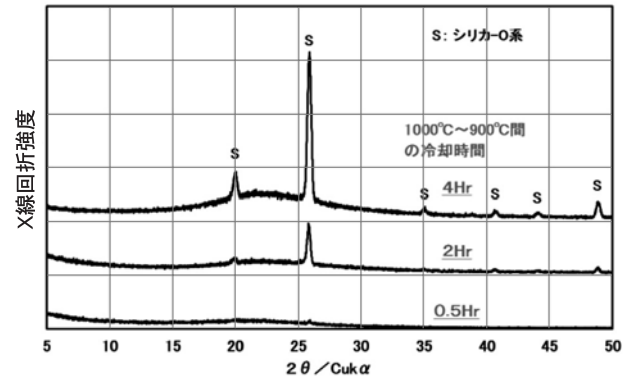


図4 釉Bの1000℃から900℃までの冷却時間と結晶相の関係

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 素地の焼結体特性

焼成した試験体（素地）の吸水率を測定した結果、0.1%以下で吸水性のない磁器質であることが分かった。また試験体の熱膨張係数は $2.7 \times 10^{-6}$ （700℃）であり、コーディエライト（高温型）単一相であることが確認できた（図1）。

#### 3.2 釉薬の特性

釉薬A, Bの熱膨張を測定した結果、700℃における熱膨張係数は、釉Aが $2.3 \times 10^{-6}$ 、釉Bが $2.5 \times 10^{-6}$ であり、いずれも素地の値より低い値を示した。また、釉薬のX線回折測定結果（図2）より、釉Bには結晶相としてシリカ-O系<sup>2)</sup>の結晶のみが認められたが、釉Aではシリカ-O系の結晶に加え、コーディエライトが確認され、添加した合成コーディエライトが残存したものと考えられた。

#### 3.3 素地と釉の適合性評価

施釉素地の焼成時の降温パターンと、貫入発生の有無を図3に示す。さらに釉Bを施釉した焼結体に

ついて、釉薬層のX線回折結果を図4に示す。

図3と図4より、降温時1000℃から900℃間の時間が長くなるほど、釉薬層におけるシリカ-O系の結晶生成量が増加しており、それに伴い貫入の発生が抑えられる結果となった。このように釉Bを施釉した場合には、1000℃から900℃まで4時間以上かけて徐冷する必要があることが分かった。一方、釉Aは冷却時に特に徐冷の必要がなく、室温まで3時間程度で冷却しても貫入の発生は認められなかった。さらに、熱衝撃試験の結果、釉Aを施した焼結体は、耐熱衝撃温度差が300℃以上であることが確認された。このように、釉薬に合成コーディエライトを添加すると、焼成過程においてコーディエライトが熔融することなく残存するために、釉薬を低熱膨張に保つことができた。これまでは、比較的冷却時間の長いシャトル窯で焼成しても、多くの貫入が発生していたが、今回開発した釉Aを施釉した試験体では、シャトル窯や焼成時間の短いローラーハースキルンにおいても貫入のない焼結体を得られた（図5）。また、コーディエライトは光の屈折率の値が1.52<sup>3)</sup>と、ガラスの値1.51に近いと、透明に近い釉薬となり、図6に示すように白磁に下絵

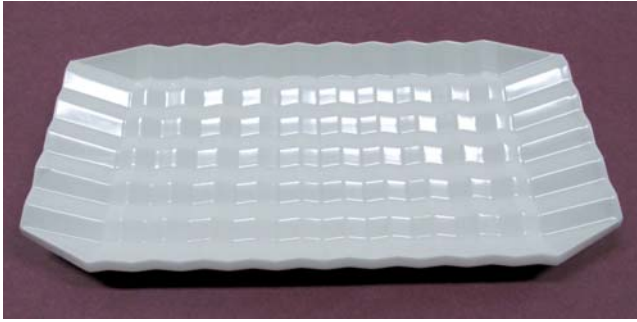


図5 耐熱磁器試作品

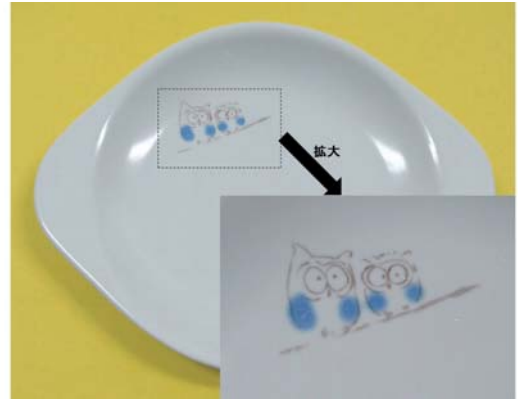


図6 下絵付加飾試作品

を施す加飾も可能である。

#### 4. まとめ

以上のように本研究により得られたコーディエライト素地と、釉薬を用いることで、徐冷を行わない普通磁器と同じ焼成条件により、下絵加飾を施した白色の耐熱磁器を得ることができた。

本研究の素材は、圧力鑄込みによって試作を行ったが、今後の量産化のためには、素地坯土の粒度分布を調整し、機械ロクロ等に対応できる可塑性を向上させるプロセスの開発が求められる。

#### 謝 辞

本研究は、長崎県窯業技術センター元客員研究員の井上元之氏のご指導により実施した。ここに深甚なる感謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) 井上元之、特許第599661号公報
- 2) 市古忠利、鈴木亨、特開2003-238238号公報
- 3) 地学辞典、(株)平凡社、p.283