

陶磁器関連製造技術を活用した多孔質素材の開発 (その2)

環境・機能材料科 浦郷 寛康、高松 宏行

要 約

無機材料である珪砂の粗粒に低温（900℃程度）で溶解するガラスフリットと可塑性を付与するカルボキシメチルセルロース（以下、CMC）を配合する方法において、成形条件を最適化し、低温焼成による植栽鉢を試作した。この素材は高い透水性を有したことから、通気性が必要な植物への適用が期待できる。また、高温（1300℃程度）焼成で適用可能な、簡便かつ低コストで高機能な多孔質陶磁器を製造する方法を確立した。

キーワード：可塑性、透水性、多孔質陶磁器、仮焼、粉碎、分級、本焼成

1. はじめに

陶磁器製品（和飲食器）の出荷額は生活様式の多様化や人口減少などにより、ピーク時の1/5程度となっており、出荷額は今後も厳しいものと考えられる。特に本県は、食器に特化した産業構造となっているため、陶磁器産地の売上拡大を図るためには、食器以外の新分野への進出が必要とされる。そこで、当センターでは食器以外の機能性を活かした製品開発を行うため多孔体に注目した。多孔体は、無機の原料粒子間で形成する気孔をもつ陶磁器素材で、その気孔によって種々の機能を発現できる。この機能性を有する多孔体を産地の長年培ってきた陶磁器製造技術を活用することで、スムーズに新分野進出を行うことができると考えられる。

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た。低温焼成においては、透水性を有する植栽鉢素材の最適化を図り、高温焼成においては、新たな多孔質陶磁器製造方法を発明³⁾し、特許出願したので報告する。

2. 研究内容

2.1 低温焼成における多孔質植栽鉢の試作

第一報では、低温域（900～1000℃程度）で製作可能な多孔質素材として、珪砂に低温で溶解するガラスフリットを添加することで開気孔率35%を有する素材が得られたり。また、この素材の焼成体（外径45mm、高さ20mm）に水をかけると透水性を示したことから、連通孔を有していることが明らかとなった。本稿ではこの素材の透水性を評価し、植栽鉢を試作した。

2.1.1 低温焼成による多孔質素材の作製

透水性評価の前準備として、表1に示すような試験体の作製条件を検討して混合・成形方法を最適化した。具体的には、坏土調合として、珪砂3号（粒径1.2～2.4mm）に対して10mass%のガラスフリットを加え、袋内で混合した。可塑

表1 試験体の作製条件

	A	B	C	D
原料	珪砂+ガラスフリット	珪砂+ガラスフリット	珪砂+ガラスフリット	珪砂+ガラスフリット
水分量(%) [原料に対して外割]	0	0	12.7	12.7
可塑剤の添加 有無と混合方法	無	無	CMC混合後、 水添加	CMC水溶液 を添加
成形加圧	無	有	有	有

剤の添加による試験体の保形性を確認するため、0.5 mass% の CMC を添加したものと無添加のものを調製した。CMC水溶液を混合する方法で比較した。これらの坯土を、内径が約 10mm の紙製の円筒型に1/2 程度の高さまで入れ、円筒型の内径より小さな直径のステンレス製円柱型押し具を用いて、手で加圧し、充填を行うことで成形した（試験体B,C,D）。また試験体Aは、この方法で成形せず、坯土を型に流し込んだ状態で成形した。内容物は型のまま、電気炉で昇温速度 333°C/h で1000°C まで昇温し、1000°C で1h保持による酸化焼成を行った。

2.1.2 多孔質素材の透水性試験

2.1.1 の試験体 C を得た作製条件にて 100×200×60mm のブロック形状に成形し、電気炉で昇温速度 100°C/h で 900°C まで昇温し、900°C で 1 h 保持による酸化焼成を行った。得られた試験体の透水係数は、次式より計算した（JIS A5371）。

$$k = t/\Delta h \times Q/A \times 30 \times 1/100$$

- k : 透水係数 (m/s)
- t : 供試体の厚さ (cm)
- Q : 排水された水量 (cm³)
- Δh : 水頭差 (cm)
- A : 供試体の面積 (cm²)

本試験は、インターロッキングブロック透水試験器（KC-344，(株)関西機器製作所製）を用いて、図 1 に示すように、鋼製枠内に試験体を装着し、水槽の中に設置した。鋼製枠の上部から注水して水槽を満たし、鋼製枠の越流口と水槽の排水口から定常的に排水されるよう注水を調整した。

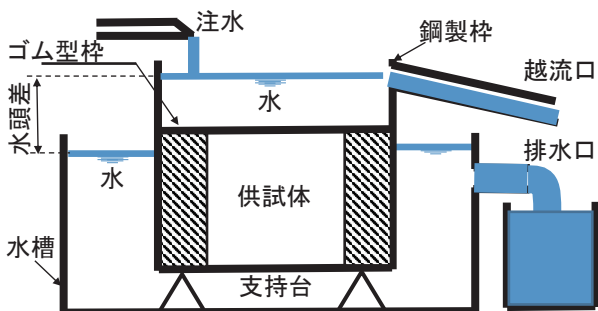


図 1 透水性試験装置の概略図

このときの鋼製枠および水槽の水面の高さの差（水頭差）およびビーカー等を用いて 30s 間に排水口から排出された水量 Q を測定した。

2.2 高温焼成における多孔質陶磁器の製造方法

従来の高温焼成での多孔質陶磁器の製造方法では、添加剤や工程及びコスト等の課題があり、本稿ではこれら課題を解決する製造方法を発明した。

2.2.1 多孔質陶磁器の作製

多孔質陶磁器の原料として、市販されている天草陶土及び耐熱陶土（ペタライト系）を選定した。真空土練機で調製された円柱状の原料を、円盤状に輪切りにし、電気炉で昇温速度 100°C/h で 900°C まで昇温し、900°C で 1 h 保持した後、自然冷却することで原料の仮焼原料とした。この得られた仮焼原料を、ジョークラッシャーで粗粉碎し、さらにこれをロールクラッシャーで細粉した。この 2 段階の粉碎により得られる原料粒子群（粉末）を、金網を用いて、500μm～2.36 mm、500μm 未満及び 600μm 未満の 3 種類の粒度に篩い分けした。

種々の多孔質陶磁器の作製条件を表 2 に示す。試験体 No. 1 は、分級した原料粒子を、アルミナ製のるつぼの内容積の 1/4 程度の嵩となるように入れ、るつぼを机上で数回タップして原料粒子の重力のみで充填を行い成形した。原料粒子が入ったるつぼを電気炉で昇温速度 100°C/h で 1250°C まで昇温し、1250°C で 1 h 保持で酸化焼成した。試験 No. 2～No. 7 は、各粒径に分級した原料粒子に CMC を、粒子の重量に対して外割で 5 mass% 添加し、水を適量加え、手で混合・混練したものを、ステンレス製の円筒型の 1/3 程度の嵩となるように入れ、円筒型の内径より、僅かに小さな直径のステンレス製円柱型押し具を

表 2 試験体の作製条件

No.	1	2	3	4	5	6	7
原料	耐熱陶土	耐熱陶土	耐熱陶土	天草陶土	天草陶土	天草陶土	天草陶土
粒径	<500 μm	<600 μm	<600 μm	500 μm-2.36mm	500 μm-2.36mm	<500 μm	<500 μm
有機バインダー	無	有	有	有	有	有	有
焼成雰囲気	酸化	酸化	還元	酸化	還元	酸化	還元

用いて、内容物を手で圧縮し、充填を行うことで成形した。成形した内容物を取り出し、アルミナ製容器に移した。成形体を各条件に応じて、電気炉及びガス窯により、昇温速度 100°C/h で 1280°C で 1h 保持における酸化及び還元焼成を行い、自然冷却により試験体を得た。

2.2.2 多孔質陶磁器の評価

2.2.1 で得られた試験体 No.7 から、ダイヤモンドカッターで切り出した試験片を、5% NaOH 水溶液 20 ml を入れたポリビーカーに入れ、これを 90°C に設定したオイルバス中で加熱しながら 24 h 静置させた後、試験片の状態を目視で確認した。さらに、比較用の試験片として、300~500µm に粒度調整した陶磁器くず（セルベン）粒子に、ガラスフリットを外割で 10mass% 添加し、水を適量加え、2.2.1 の試験体 No. 2~6 と同様の手順で混練・成形したものを電気炉で昇温速度 100°C/h で 1280°C まで昇温し、1280°C で 1h 保持する酸化焼成の後、自然冷却により得た試験体を上記同様、試験片に切断後、耐アルカリ試験に供した（ガラス利用法）。

また、2.2.1 で得られた試験体 No. 2~7 について、開気孔率をアルキメデス法で、全気孔率を乾式自動密度計による真密度の測定とアルキメデス法によるかさ密度の測定データより算出した。比較用の試験体として、天草陶土に水を加えて水分率 30% の泥漿を調製し、これに気孔形成剤として、泥漿中の天草陶土の乾燥重量に対して外割で 5mass% の小麦粉を添加し、水を適量加え、泥漿を鋳込み成形した。これを電気炉で昇温速度 100°C/h で 1250°C まで昇温し、1250°C で 1h 保持する酸化焼成によって、試験体を得た（気孔形成剤利用法）。この試験体を、切り出し、気孔率測定に供した。

さらに、天草陶土に有機バインダーを添加したものと、無添加のもの、2 種類の成形体を作製し、水銀圧入法により、細孔分布及び気孔率を測定することで、有機バインダーが、多孔質陶磁器における気孔形成に及ぼす影響について確認した。試験片として、天草陶土に水を加え水分率 30% の泥漿を調製した。これに有機バインダーとして、泥漿中の天草陶土の乾燥重量に対して外割で 2.5mass% の CMC を添加し、水を

適量加えて、鋳込みに適した泥漿、CMC 無添加の泥漿 2 種を、それぞれ鋳込み成形した。これを電気炉で昇温速度 100°C/h で 1250°C まで昇温し、1250°C で 1h 保持する酸化焼成によって、試験体を得た。得られた試験体を乳鉢で粗粉碎し、気孔率測定に用いた。

3. 結果と考察

3.1.1 低温焼成における多孔質素材の作製条件の最適化

本試験結果を表 3 に示す。焼成後の多孔質素材は、試験体 A と B に崩壊が認められた。一方、試験体 C と D は成形体の形状を保っていた。試験体 A および B と試験体 C および D で比較されるように、焼成強度を有するには、CMC の添加が必要であった。さらに、試験体 A と B の比較では、圧縮の有無にかかわらず崩壊していることから、ガラスフリットのみで焼成強度を得ることはできなかった。これらのことから、ガラスフリットが溶解する前の昇温過程において、紙の型が消失したため、成形物が形を保持できなくなり、崩壊したものと考えられた。また試験体 C と D の比較では、どちらも形状を保つことができていることから、CMC の添加方法による有意差は認められなかった。以上のことから、珪砂 3 号のような粗い粒径を固める方法として

表 3 試験結果の一覧

試験体	A	B	C	D
CMCの有無	無	無	有 (粉体)	有 (水溶液)
成形加圧	無	有	有	有
外観性状	× 崩壊	× 崩壊	○ 保持	○ 保持
外観写真				
				

は、無機の結合剤であるガラスフリットが溶解する前の段階で、CMCのような可塑性を付与する添加剤が必要であることが示された。

3.1.2 多孔質素材の透水性試験

多孔体の透水性試験により計算した透水係数は、 5.93×10^{-3} (m/s)であった。この値は、既知のデータとされる粒度と土質分類における透水係数の推定値²⁾において、砂の粒度が1.0~2.0mmの範囲であった。試験体の骨材である珪砂3号の粒度が1.2~2.4mmとされることから、既存のデータと概ね一致していることが示唆された。このことは、珪砂粒子間で形成する孔が土質環境下でつくる砂の孔と同程度の大きさになっているものと考えられる。以上より、珪砂粒子による孔形成は、ガラスの溶解によって孔を塞ぐことなく、ガラスが珪砂粒子表面を適した量で均質に被覆したことに起因していることが推察された。さらに、本結果により透水性試験の評価精度を得ることができた。



図2 試作品(外径130mm, 内径70mm, 高さ85mm)

3.1.3 低温焼成による植栽鉢の試作

3.1.2の結果を踏まえ、高い透水性を示す多孔質素材であることを確認できたため、この素材による低温(900℃)で焼成可能な植栽鉢を試作した(図2)。この試作品は、鉢上部から水をかけると、すぐさま底部から水が流れ落ちるほどの透水性があるため、種々の植物のなかでも多肉植物などの水はけの良い環境が好まれる植物に適しているものと考えられた。

3.2.1 高温焼成にて作製した試験体の構造について

高温焼成の試験で得られた試験体を図3に示す。目視では、クッキー状の多孔質組織が認められた(図3(a))。また図3(b)に示すように、デジタルマイクロスコープによる組織表面の拡大画像では、原料粒子同士が接触した箇所が、焼結によって結合し、粒子同士の隙間からなる多数の孔を形成していることが確認された。図4に作製した試験体No.2~No.7の外観を示す。図3(a)と同様、多孔質組織が確認された。以上より、陶磁器原料が、耐熱陶土であっても、天草陶土であっても、焼成の設備(電気炉、ガス窯)及び雰囲気の違いによらず、多孔質陶磁器を製造できることが示された。

3.2.2 耐アルカリ性比較試験

開発した多孔質陶磁器試験体No.7と従来技術の陶磁器くず(300~500μm)にガラスフリットを10mass%添加した試料の耐アルカリ性試験の比較結果を図5に示す。開発品では、耐アルカリ性試験前後で変化は認められなかったが、比較品では、図中の矢印で示すとおり、耐アルカリ性試験後に、一部崩壊が認められた。開発品では、天草陶土を原料とした仮焼工程後に粉碎し

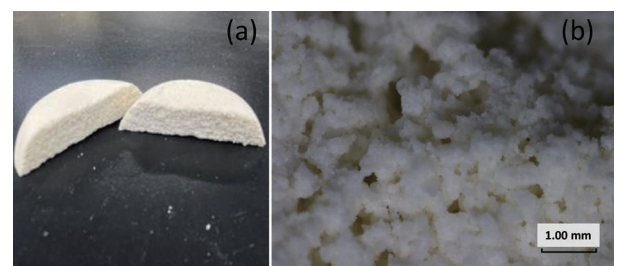


図3 試験体1の外観組織(a)とデジタルマイクロスコープ拡大画像(b)

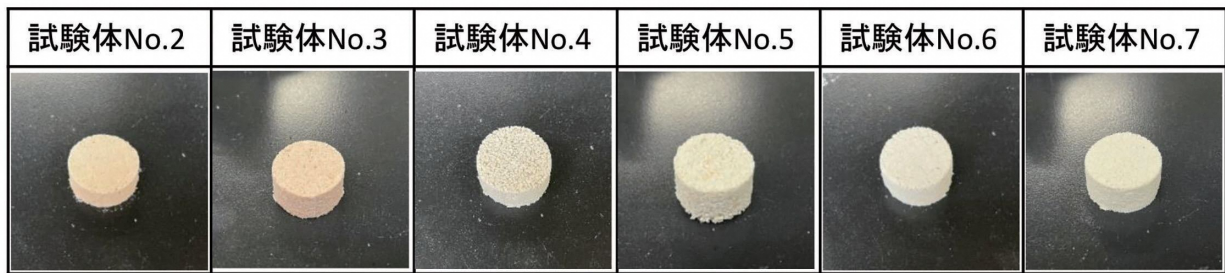


図4 試験体の外観

た原料粒子同士が、その接点で焼結により結合するため、天草陶土以外の原料成分を含まない。また天草陶土を原料とする磁器は、耐薬品性に優れることから、開発品が耐アルカリ性を示したものと考えられる。一方、ガラス利用法で形成した多孔質陶磁器では、陶磁器くずにガラスを配合し、焼成の段階でガラスが溶解することで陶磁器くず同士を結合している。すなわち、ガラスが接着剤の働きをして陶磁器くずをつなぎとめている組織となっており、ガラスは耐アルカリ性が、磁器と比較して低いことから、接着剤としてのガラスが溶解し、陶磁器くずをつなぎとめることができなくなり、部分的な崩壊が生じたと考えられた。

3.2.3 気孔率比較試験

2.2.1で得た試験体 No.2~No.7 及び 2.2.2 で比較例として得られた試験体（気孔形成剤利用法）に由来する各試験片の気孔率測定結果を表4に示す。開気孔率、全気孔率共に、試験体 No.2~No.7 において、気孔形成剤利用法による試験片よりも数値が大きく、かつ、高い数値を示すこ

表4 各試験体の開気孔率及び全気孔率の比較

試験片	開気孔率 (%)	全気孔率 (%)
試験体2 (耐熱陶土 600μm未満 酸化焼成)	33.5	35.7
試験体3 (耐熱陶土 600μm未満 還元焼成)	23.2	26.1
試験体4 (天草陶土 500μm~2.36mm 酸化焼成)	30.0	32.5
試験体5 (天草陶土 500μm~2.36mm 還元焼成)	27.2	29.6
試験体6 (天草陶土 500μm未満 酸化焼成)	35.6	36.6
試験体6 (天草陶土 500μm未満 還元焼成)	30.1	31.4
比較例(天草陶土 泥漿錆込み 5mass%小麦粉添加 酸化焼成)	20.0	23.3

とが確認された。このことは、新規に適用した多孔質陶磁器の製造方法では、高価で分散等、取り扱いが難しい気孔形成剤を利用することなく、同等以上の高い気孔率を有した多孔質陶磁器が製造できることが示唆された。また、試験体 No.2 と試験体 No.3 の比較、試験体 No.4 と試験体 No.5 の比較、または試験体 No.6 と試験体 No.7 の比較では、酸化焼成の方が、還元焼成に比べて、より気孔率が高い傾向が確認された。

3.2.4 有機バインダー添加が気孔形成に及ぼす影響の確認試験

天草陶土により調製した泥漿による鋳込み成形体について、有機バインダー無添加のもの（天草陶土（標準））と、添加したもの（天草陶土+CMC 2.5 mass%）の水銀圧入法による気孔径分布測定結果を図6に示す。図6の左側に示すように、中央細孔直径は、標準が 0.83μm、CMC 添加が 0.49μm を示した。また、右側に示すように分布は標準に比べ、CMC 添加の方が、小さい孔径を有していたが、大きな有意差は認められなかった。また、得られた測定データより算出した気孔率は、標準が 10.6%、CMC 添加が 9.6% となり、有意差は認められなかった。以上のことから、成形時に有機バインダーを添加しても、有機バインダーが気孔形成剤として働くことはなく、新規に開発した製造方法は、仮

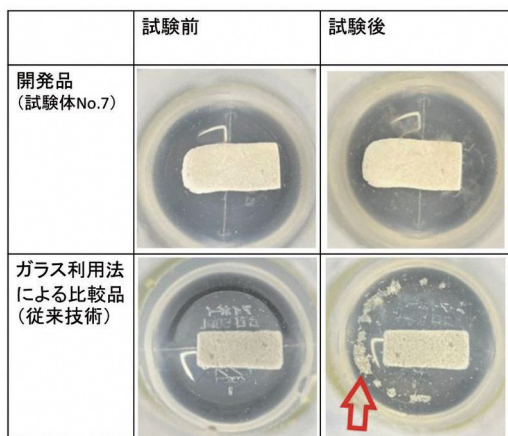


図5 耐アルカリ性試験前後の比較

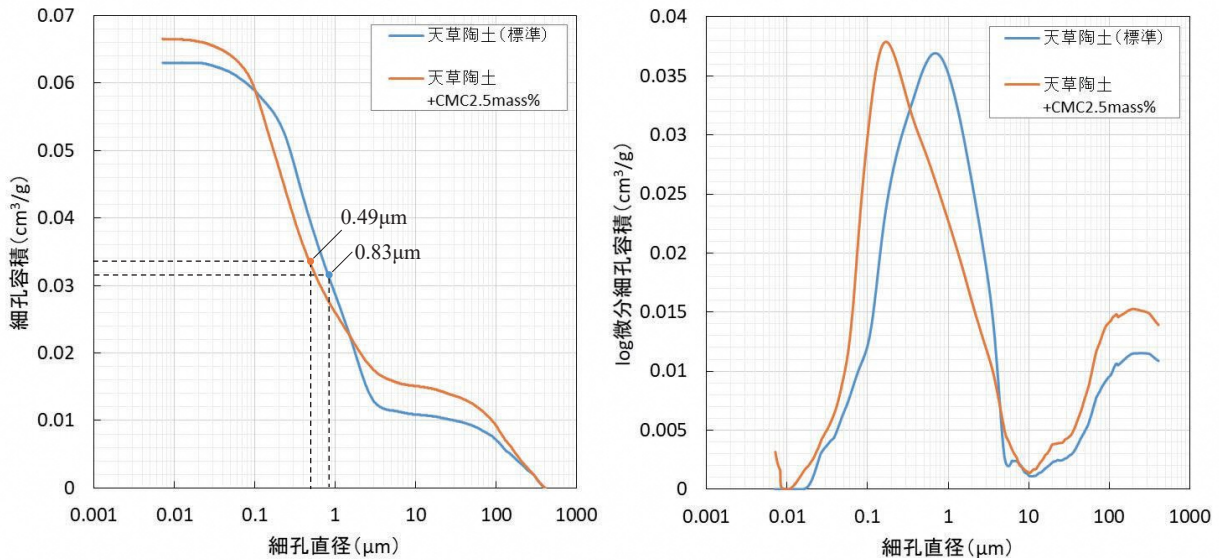


図6 天草陶土に対する有機バインダーの添加有無における気孔径分布の比較

焼工程後に粉砕した原料粒子同士が、その接点で焼結により結合することで、多孔質陶磁器が作製されることが裏付けられた。

以上の結果について特許出願を行った。

4. まとめ

2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、次の知見が得られた。

- (1) 低温域（900℃程度）においては、珪砂3号（粒径1.2～2.4mm）にガラスフリットを混合し、CMCと水を配合することで植栽鉢が製作可能で、この素材の透水係数は 5.93×10^{-3} (m/s)になることが明らかとなった。
- (2) 高温域（1300℃程度）においては、陶磁器原料を仮焼し、得られた仮焼物を粉砕・分級することで得られた原料を成形後、この成形体を仮焼温度よりも高い温度で加熱して焼結させる方法によって、従来技術（気孔形成剤やガラスを添加する方法）よりも簡便かつ低コストで高機能な多孔体の製造方法を見出した。

文献

- 1) 浦郷寛康、高松宏行、山口典男、秋月俊彦、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）、長崎県窯業技術センター研究報告、No.69 pp.22（2021）。
- 2) 透水係数の推定、
<https://haiana1989.com/archives/3274>
- 3) 特願 2023-051944