

— 経常研究 —

新陶土による軽量食器の開発

陶磁器科 河野将明
環境・機能材料科 山口典男
研究企画課 武内浩一

要 約

トリジマイト軽量食器を開発するために、トリジマイトの合成技術とそれを用いた陶土の製造および食器の製造について量産化技術の検討を行なった。アモルファスシリカに炭酸カリウムを鉱化剤として添加して作製した造粒体を県内企業が保有しているロータリーキルンを用いて1400℃で焼成することにより、トリジマイトを30トン合成することができた。合成したトリジマイトを粉碎後、約50μm以下に水び分級した天草陶石のスタンパー粉碎品の懸濁水と混合することにより、可塑性が備わった陶土を製造することができた。製造した陶土を用いてローラマシンと圧力鋳込みの成形法で4アイテム(小鉢、フリーカップ、茶付け、楕円皿)の生地を作製した後、陶磁器製造メーカー保有のシャトル窯を用いて、還元雰囲気により1260℃で焼成を行った結果、全てのアイテムを歩留まり100%で焼成することができた。そのアイテムの一つである楕円皿は、市販の天草撰上陶土で製作した楕円皿より約10%軽量化することができた。

キーワード: トリジマイト、ロータリーキルン、トリジマイト配合天草陶土、軽量化

1. はじめに

食器の「軽量仕上げ」は、現在求められている機能のひとつであり、高齢社会を反映して消費者ニーズの高い商品である。これまでの軽量食器は、食器製造時に生地を肉薄にしたり、有機物を陶土に添加して焼成することで、素地を多孔質にすることで軽量化されている。しかしながら、そのような軽量食器は、軽量と引き替えに強度が損なわれる可能性があり、軽さと強さは二律背反である。この両者を満足することが出来れば、食器市場に大きなインパクトを与えることができる。その食器の市場は、かるがる茶碗のような付加価値の高いものが売れ筋であるという報告¹⁾から非常にニーズの高い商品であることがわかる。また、軽量食器は日用食器にとどまらず業務用食器や航空食器の分野などにも展開が見込まれる。

過去の研究において、シリカの多形の一つであるトリジマイトを天草陶土に配合して軽量でかつ強度も兼ね備えた素材が長崎県セラミックス研究会により開発されている²⁾。しかしながら、安定した品質のトリジマイトを量産化できる技術を開発すること

ができなかったこと、さらにはトリジマイトと配合する陶土の粒度調整技術が難しいため、トリジマイト配合陶土を量産製造するまでには至らなかった。

前述のように軽量食器は、売れ筋商品であり、消費者に望まれている商品であることから、軽量食器を量産化するためのトリジマイトの合成技術の確立や陶土の開発をすすめる必要がある。

本研究では、トリジマイトの商業的合成とそのトリジマイトを用いたトリジマイト配合陶土の安定的な製造を検討し、トリジマイト軽量食器の量産製造試験を行った。

2. 実験方法

2.1 トリジマイトの大量合成

トリジマイト粉末の製造フローを図1に示す。シリカ源として、ケイ酸質るつぼの廃棄物であるアモルファスシリカを用い、鉱化剤として炭酸カリウム(K_2CO_3)を用いた。アモルファスシリカ30トンに K_2CO_3 2.25トンをボールミルで4h混合した。なお、1回あたりの混合量は全量で約500kgとした。次に、混合した原料を大型のパン型造粒機で造粒し、

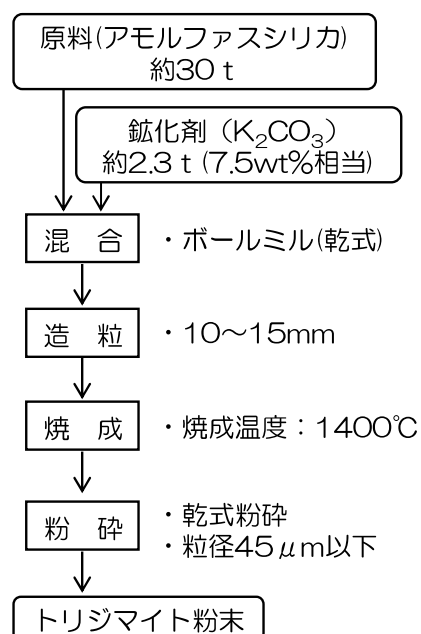


図1 トリジマイト粉末の製造フロー

約10～15mmに成形した。作製した造粒体を約3日間かけて、ロータリーキルンにて焼成した。焼成

温度は、昨年度の研究³⁾より1400℃で行なった。また、焼成したクリンカーを1時間毎にサンプリングし、クリンカーの結晶相の解析には粉末X線回折装置(XRD; Philips製MPD1800)を用い定性的に確認した。

焼成で得られたクリンカーは、乾式粉碎により約45 μm以下の粒径まで粉碎して陶土の作製に用いた。

2.2 クリンカーの分析

得られたクリンカーの特徴を明らかにするため、1時間毎にサンプリングした試料のうち、7つを任意に選択し、(a)結晶相、(b)化学組成、(c)組織観察、(d)かさ密度等を解析および分析した。結晶相の解析にはXRDを用い、化学組成分析には蛍光X線分析装置(XRF; Philips製MagiXPro)を用い、クリンカーの組織観察には走査型電子顕微鏡(SEM; JEOL製JM-6300F)を用いた。

2.3 トリジマイト配合天草陶土の作製

トリジマイト配合陶土の作製は陶土メーカー保有の製造設備を利用して行った。その工程を表1に示す。

表1 トリジマイト配合陶土の製造工程

製造工程	作業内容
(1) 粗粉砕	天草陶石をジョークラッシャーで粗粉砕。
(2) 配合	天草2等石を所定の撰上陶土グレードに応じて配合。
(3) 微粉砕	粗粉砕した陶石を、スタンパーで微粉砕。 
(4) 水簸	陶石の微粉砕粉と水を攪拌槽に入れて懸濁液を水簸槽に流し、約50 μm以上の粒子を沈殿させて除去。 
(5) 自然沈降	懸濁水に含まれる約50 μm以下の粒子を沈殿タンクに投入。投入後、1～2日放置して、タンク底に粒子を沈殿分離。 
(6) トリジマイトの混合	ボールミルで粒度調整した沈殿分離した粒子とトリジマイト粉体を混合。

(7) ふ る い	懸濁液中の異物を振動篩いで除去。
(8) 除 鉄	原料中およびこれまでの工程で混入した鉄分を除鉄機で除去。
(9) フィルタープレス	除鉄した懸濁液をフィルタープレス機で脱水。 (ケーキ状の陶土を製造)

2.4 トリジマイト配合天草陶土を用いたアイテムの試作

波佐見町内の生地製造および陶磁器製造メーカーにてローラーマシン成形、圧力鋳込み成形の2種類の成形方法で生地成形を実施した。その成形したアイテムは、圧力鋳込み成形では、小鉢、茶付け、フリーカップを、圧力鋳込み成形では、楕円皿を作製した。各アイテムは45個～60個を試作した。

2.5 量産製造における歩留まりの検討

2.4で成形したアイテムの焼成は、陶磁器メーカーのシャトル窯(0.2m³)を利用し、焼成温度は1260℃の還元雰囲気で行った。焼成後各アイテムを目視により変形や鉄粉、亀裂などの欠点の有無を調べた。また、焼成後のアイテムは、模様が印刷された上絵転写紙を貼り、焼成温度860℃の電気炉で焼き付けた。焼成後のアイテムは、焼き付けた転写紙の剥離や縮れなどの問題がないか目視で検査した。焼成歩留まりは1260℃焼成と上絵焼成をあわせて評価した。

3. 結 果

3.1 トリジマイトの大量合成

ロータリーキルンにおけるトリジマイトの製造時の焼成管理をXRD測定で結晶相のピーク強度を把

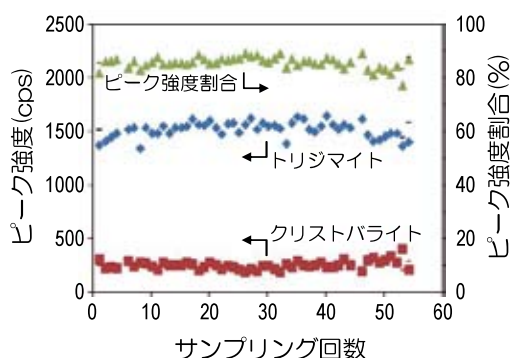


図2 トリジマイトクリンカー製造時の品質確認

握することで行なった。結晶相として検出したトリジマイトとクリストバライトのメインピーク強度についてサンプリング毎の変動を図2に示す。また、右軸にトリジマイトのピーク強度をトリジマイトとクリストバライトのピーク強度の和で割った値をピーク強度割合としてプロットした。各プロットは多少変動しているものの大きな変動はみられず、トリジマイトの生成は安定しており、現場での焼成が良好に行なわれたことが推察された。

3.2 クリンカーのキャラクタリゼーション

ロータリーキルンで焼成し得られたクリンカーの外観の一例を図3に示す。どのサンプリング段階においても、図3のような白色で表面がやや融けたような状態となっていた。以下、1時間ごとにサンプリングした試料から任意に選択した7つのサンプルに関して分析した結果を説明する。

(a) 結晶相

XRDにより結晶相の分析を行なった結果を図4に示す。トリジマイト(T)のピークが確認できる。また、クリストバライト(C)のメインピーク(21.9°)がトリジマイトのピークとともに小さいなショルダーピークとして確認された。そこで、20.5°のトリジマイトのピーク強度と21.9°のクリストバライトのピーク強度からトリジマイトの生成割合を算出し



図3 トリジマイトクリンカーの外観

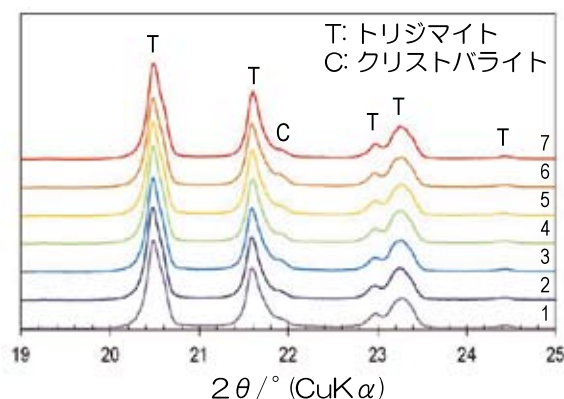


図4 トリジマイトクリンカーの粉末X線回折パターン

た結果を表2に示す。どのサンプルにおいてもトリジマイトが92mass%以上の生成割合となった。7回の平均は94.5mass%となった。ロータリーキルンでの焼成条件を決めるための事前に行なった電気炉による短時間焼成試験の結果³⁾と比較して、非常に高い生成率で得られたことがわかった。以上より、ロータリーキルンを用いて30トンもの造粒体を焼成しても安定的にトリジマイトを合成できることが明らかとなり量産製造が可能なことを確認した。

(b)化学組成

焼成前後における化学組成の変動や不純物の混入を確認するために、XRF(ピード法)により化学組成を分析した。クリンカーの分析値とあわせて焼成前の造粒体の分析値を表3に示す。主要成分である K_2O は焼成後にわずかに減少しており、若干揮発したものと推測されるが、著しい配合のずれは焼成前後で確認されない。また、微量成分である Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO は焼成前後でほぼ同じ値を示しており、焼成にともなう不純物の混入は確認されなかった。これらのことから、トリジマイトがロータリーキルンにより量産できることを確認できた。

(c)組織観察

クリンカーをエポキシ樹脂に埋入し、切断面をダイヤモンド砥粒($1\mu m$)で研磨した試料をSEM観察した結果の一例を図5に示す。熔けて密になっている組織と多孔質状になっている組織から構成されていることが確認された。この状態はどの試料においても同様な組織が観察された。熔けた部分を高倍率で観察した結果の一例を図6に示す。SEM像から2相で構成されていることが確認された。この組織において元素マッピング分析を行なった結果を図6にあわせて示す。SEM像で色調の薄い部分にはカリウ

ム(K)が濃集していることが明らかとなった。一方、色調の濃い部分では、角状粒子が確認できることから、トリジマイトの結晶であると推測される。XRDの結果と併せて考えるとKが多い相はアモルファス相であると推測される。

そこで、アモルファス相を定量するために、ロータリーキルンにて大量合成して $45\mu m$ 以下に乾式粉碎した試料を $150^\circ C$ 、12h水熱処理した。また、このとき容器内の粉末と水の比は1:0.1とした。水熱処理物を遠心分離後、洗浄し重量測定を行なった。水熱処理は4回繰り返した。水熱処理による重量変化を図7に示す。4回水熱処理を繰り返すことで重量変化は小さくなり、重量減少量は約10%であることが分かった。この結果とXRDの定量結果を考慮すると、今回作製したクリンカー中にトリジ

表2 XRDより算出したトリジマイトの生成割合 (mass%)

1	2	3	4	5	6	7
95.0	94.7	93.5	94.8	95.1	92.1	96.0

表3 焼成前後の化学組成

	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
焼成前	94.3	4.45	0.58	0.094	0.016
1	94.7	4.49	0.63	0.091	0.021
2	95.0	4.20	0.59	0.111	0.019
3	95.2	4.08	0.59	0.091	0.013
4	95.2	3.99	0.61	0.083	0.024
5	95.2	4.01	0.61	0.073	0.029
6	95.1	4.12	0.56	0.102	0.013
7	95.1	4.10	0.58	0.095	0.018
平均	95.1	4.14	0.60	0.092	0.020

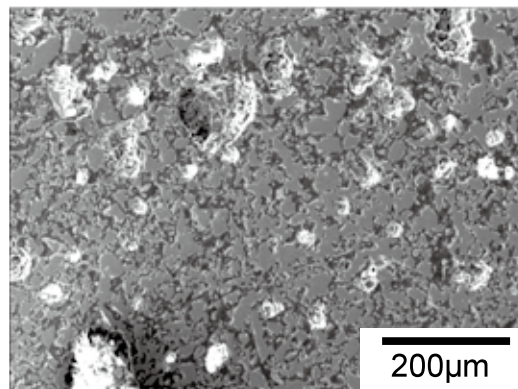


図5 トリジマイトクリンカーの断面組織

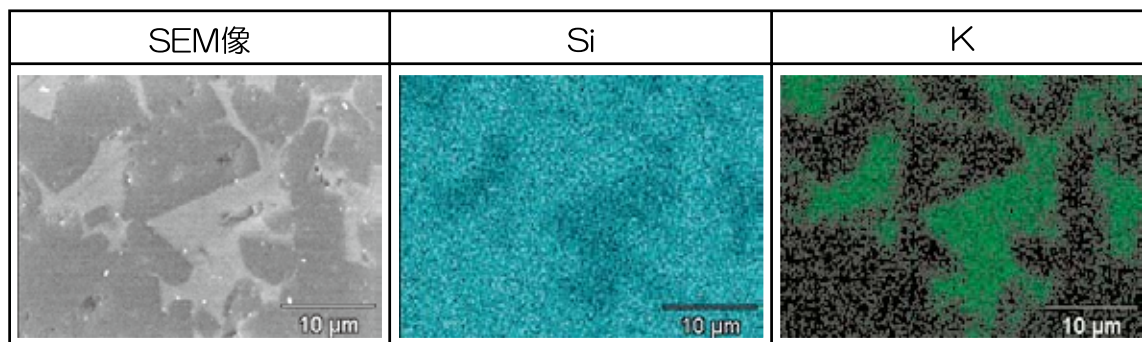


図6 トリジマイトクリンカーの断面組織と元素マッピング

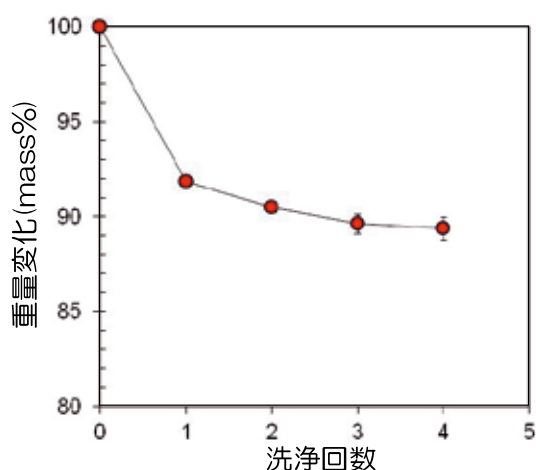


図7 トリジマイト粉末の水熱洗浄による重量変化

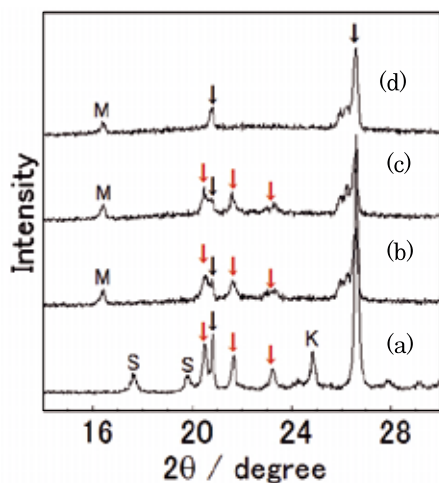


図8 トリジマイト配合素地の加熱による鉱物相の変化

(a)トリジマイト配合陶土、(b)1250℃焼成、(c)1280℃焼成、(d)1300℃焼成したトリジマイト配合素地
(S:セリサイト、↓:トリジマイト、↓:石英、M:ムライト
K:カオリン)

マイトは約85mass%、クリストバライトは約5mass%、アモルファス相は約10mass%存在することが分かった。

3.3 トリジマイト配合陶土の作製

トリジマイトを配合する天草陶土の粒度調整は、表1に示す(5)の工程で行った。この陶土の鉱物組成は、XRDよりセリサイト、長石、石英、カオリンとトリジマイトが検出された(図8(a))。

製造した陶土は、焼成温度1250℃、1280℃、1300℃、還元雰囲気下で焼成を行った。1250℃、1280℃のそれぞれの焼成温度における配合素地の結晶相は、ムライト、石英とともに配合したトリジマイトが検出された。さらに焼成温度を上げた1300℃ではムライトと石英の鉱物相しか検出されず、この配合素地の焼成温度の上限は1280℃であることがわかった。また、3つの焼成温度の素地の吸水率はいずれも0.1%であったことから、焼成温度1250℃でも磁器化することがわかった。焼成温度1250℃、1280℃、1300℃で焼成したトリジマイト配合素地の曲げ強度は、いずれも平均80～85MPaであり、天草素地のそれとほとんど変わらなかった。トリジマイト配合素地の強度は天草素地に比べ強度は高い²⁾と報告されているが、本研究で作製した配合素地の曲げ強度は天草素地と同等であった。強度発現について、現在、詳細に検討中である。

XRDの結果と磁器化温度を考慮すると、この配合陶土の焼成温度域は1250℃から1280℃であった。

3.4 トリジマイト配合素地による量産試作の検討

表4に成形方法、アイテム、歩留まりと聞きとりした現場での評価をまとめた。

ローラーマシン成形法において、トリジマイト配合陶土は従来の天草撰中陶土と比較した場合、使用

表4 各成形方法によるアイテム、成形歩留まり、現場での評価

成形法	アイテム	成形歩留まり/%	現場での評価
ローラーマシン	茶付け	100	・天草陶土より粘りがよい ・切削加工が容易 ・陶土の必要が天草陶土より少なくて良い
	フリーカップ	100	
	小鉢	100	
圧力鋳込み	楕円皿	100	・泥しよう水分を高めに調整 ・成形(着肉)時間が天草陶土と同等



図9 4種のアイテムを棚積みした様子(点線囲み部分)

する陶土量が約20%少なくてよい、陶土の伸びが良い、切削加工が容易であるなど、現場の評価は好評であった。

楕円皿の圧力鋳込み成形では、泥しよう水分が通常の天草撰中陶土より少し高めに調製をする必要はあったが、着肉時間も型離れも良好であったことから、成形における問題はとくに無いことが確認できた。

3.5 量産製造における歩留まりの検討

歩留まりを評価するために、陶磁器製造メーカーの0.2m³シャトル窯で焼成温度1260℃、還元雰

囲気下で焼成試験を行った。図9に棚積みの様子、図10に焼成後のアイテムの外観写真を示す。

試作したどのアイテムとも焼成による変形、亀裂のような欠点は見当たらず焼成歩留まりは100%であった。天草素地の楕円皿とトリジマイト配合素地のそれと重量を比較すると10%の軽量であった。焼成歩留まりはいずれのアイテムも100%であり、シャトル窯で量産製造が出来ることを確認した。

また、図10の各アイテムに上絵転写紙をはり、電気炉で焼成を行ったところ、焼成後の欠点が無いことを確認した(図11)。

ローラーマシン成形			圧力鋳込み成形
小鉢	茶付け	フリーカップ	楕円皿

図10 各アイテムの焼成後の外観写真

小鉢	茶付け	フリーカップ	楕円皿

図11 上絵転写したアイテムの外観写真

4. まとめ

軽量食器を製造するために、トリジマイト配合陶土の作製とその陶土を用いた軽量食器を開発し、次の知見を得た。

- (1)県内より排出されるアモルファスシリカと鉱化剤からロータリーキルンで焼成温度1400℃、操業時間72hで約30トンのトリジマイトを合成することが出来た。
- (2)合成したトリジマイトの生成量は水熱処理法から処理前後の重量変化で検討したとき、トリジマイトは85mass%、クリストバライトは約5mass%、アモルファス相は約10mass%存在すると見積もられた。
- (3)トリジマイトを配合した陶土による生地の変産試験において、生地製造業者から「使いやすい陶土」との評価を得た。

- (4)ローラーマシンおよび圧力鋳込み成形法により成形した4種のアイテムは焼成温度1260℃還元雰囲気下で本焼成したところ、焼成歩留まりは100%であった。楕円皿において天草素地のそれと比較すると10%軽量化することが出来た。また、これらのアイテムの素焼き、本焼成、上絵焼成までの焼成歩留まりは100%であった。

参考文献

- 1) 日本陶磁器産業協会ニュースレター, No.108(2008)
- 2) 軽量強化磁器の製造法、特開2002-362963
- 3) 山口典男、武内浩一、河野将明、長崎県窯業技術センター研究報告、58、pp.37-39(2011)