

# 鑄込み成形用酸化白色ハイ土の開発研究

高橋宏\* 木村裕之\*

石川県産出の河合陶石は酸化焼成において高い白色度を有していることから、これを利用した酸化焼成用の新規の白磁ハイ土の開発を行い、平成26年には、ロクロ成形など手作り用のハイ土を開発し実用化した。今回は鑄込み成形に最適な酸化白色ハイ土の開発を目的として、既に実用化した白磁ハイ土の調合を基に検討を行った。河合陶石87mass%、粘土鉱物7mass%、石灰6mass%の配合割合のハイ土が、鑄込み成形において良好な結果が得られた。

キーワード：河合陶石，酸化焼成，白磁ハイ土，鑄込み成形

## Research and Development of Oxidized White Porcelain Clay for Porcelain Injection Molding

Hiroshi TAKAHASHI, Hiroyuki KIMURA

Kawai pottery stone, produced in Ishikawa Prefecture, shows high whiteness in oxidation firing. For this reason, it was used as a raw material in the development of a new white porcelain clay for oxidation firing. Porcelain clay was developed for potter's wheels (jiggering) and used practically in 2014. In this study, it was examined for the purpose of developing an oxidized white porcelain clay most suitable for porcelain injection molding, based on the compounding of white porcelain clay already in practical use. Porcelain clay with a compounding ratio of Kawai pottery stone 87mass%, clay mineral 7mass%, and lime 6mass% gave a good result for porcelain injection molding.

Keywords : Kawai pottery stone, oxidation firing, white porcelain clay, porcelain injection molding

### 1. 緒 言

石川県白山市で産出する河合陶石(河合鉱山(株)製)は、主に硬質陶器や衛生陶器の原料として出荷されており、豊富な埋蔵量と安定した化学組成の陶石である。九谷焼原料である花坂陶石がカオリナイト等の粘土鉱物を含んだ長石質の鉱物であるのに対し、河合陶石はセリサイトやパイロフィライトを含んだ耐火性の高いろう石質の鉱物であることなど、根本的な鉱物構成が異なっている<sup>1)</sup>。このため、焼き締りの最適温度が高いこと、ロクロ成形などに対する粘りや伸びが乏しいこと、また焼成後の呈色が九谷焼素地と異なることから、これまで原料としては積極的に利用されてこなかった。この状況に対し、九谷焼技術センターでは平成22～23年度にかけて、河合陶石を九谷焼に応用するための基礎研究<sup>1)</sup>を実施し、河合陶石と花坂陶石の差を明確化し、河合陶石独自の利用策を検討した。この研究では、河合陶石の1級グレードが酸化焼成で非常に

高い白色度(明度)を有する特性を活用し、ロクロなど手作り成形向けの新規の酸化焼成用の白磁ハイ土(陶磁器用練土)を開発した。平成24～25年度には、このハイ土の実用化研究<sup>2)</sup>を行い(図1)、平成26年に地元製土業者へ技術移転し実用化した。

一方、九谷焼産地では、若手の個人や作家等の小規模生産者を中心に電気炉の導入が進んでいる。電熱線のみで行う酸化焼成<sup>3)</sup>は、安全かつ操作が簡便であるため、酸化焼成で白く焼きあがるハイ土の潜在的なニーズは非常に高く、業界からは開発した酸化白色ハイ

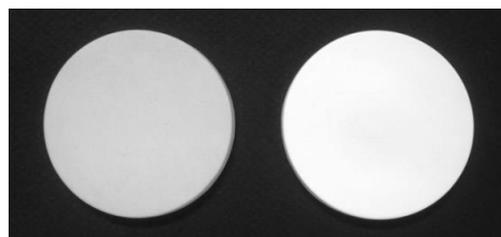


図1 酸化焼成時における呈色の違い  
左：従来のハイ土，右：酸化白色ハイ土

\*九谷焼技術センター

土を鋳込み成形に利用したいという声が多く寄せられた。また、最近普及が進む3D技術で造型した新しく複雑なデザインの形状や、規格品のような均一性を求められる製品の生産には、石膏型による鋳込み成形が向いている。鋳込み成形では、ハイ土に水等を加え流動性のあるスラリー(泥シヨウ)状態にする必要がある。平成26年に実用化した酸化白色ハイ土を泥シヨウ化するには、水分割合を多くする必要があり、このため離型性の低下や泥シヨウの分離が発生しやすいなど生産性に欠ける課題があった。そこで本研究では、これらの課題解消を目的として鋳込み成形専用の酸化白色ハイ土の開発研究を行った。

## 2. 実験内容

### 2. 1 試験ハイ土の調合検討

試験ハイ土は河合陶石1級を主原料に用いて、調合割合や使用する副原料を検討した。河合陶石は、通常小指大(径約10~20mm)のサイズで出荷しており、本研究ではフレットミルで、最大径0.5~1mm程度に粉碎して用いた。副原料には、カオリン等の粘土鉱物、長石や珪石、石灰やドロマイト等を用いた。試験ハイ土は全体量が500gになるように各原料を量り取り600mLの水を加え、ポットミルで所定の時間粉碎混合した。粉碎後100mesh篩に通し磁石で鉄粉を取り除いた後、アスピレーターによる吸引濾過で脱水し、水分量が20mass%程度になるまで自然乾燥させて試作ハイ土ケーキを作製した。試作したハイ土は蛍光X線分析(RIGAKU製sys.3270E)で成分分析、粒度分布測定装置(HORIBA製LA700,屈折率1.5)で粒度分布測定し調合確認をした。

### 2. 2 成形性の評価

鋳込みの成形性評価をするために試作ハイ土を泥シヨウ化した。泥シヨウの調整は、作製したハイ土ケーキ板の水分量を測定後、加水量と解コウ剤添加量を計算して行った。目標水分割合は26~30mass%とし、解コウ剤添加量は泥シヨウ中の固形分換算量に対し0.3~0.4mass%とした。最終的な泥シヨウの水分割合は、26mass%時点での状態を見て更に加水するかどうかを判断し決定した。解コウ剤は、従来から一般的に使用されている水ガラス(1号ケイ酸ナトリウム)を用いた。鋳込み成形は、泥シヨウを石膏型に満たし所定時間静置し着肉させた後、余分な泥シヨウを排出させる排泥

鋳込み成形<sup>4)</sup>で行った。試験サンプルは、70mmφ×7mmhの石膏型に鋳込んで作製し各種評価用とした。また、ハイ土のスケールアップ試作では、石膏型に一定の圧力で泥シヨウを押し込む圧力鋳込み成形<sup>4)</sup>も行った。圧力鋳込み成形では、攪拌脱気工程での減圧による水分割合の減少を想定し、泥シヨウの水分割合を30mass%とした。加圧力は1.0~1.5kgf/cm<sup>2</sup>(98~147KPa)とし、加圧時間は30~60分とした。

### 2. 3 スケールアップ試作

試作した試験ハイ土のうち、明度(白色度)や施釉時の不具合(釉はじき,ワレ)がなく良好であった調合割合について、数十kgサイズの試作を行った。スケールアップ試作は、100Lトロンミル(投入量:粉体50~60kg,水60~80L),あるいは50Lトロンミル(投入量:粉体20~30kg,水30~40L)を用いた。トロンミルで所定時間粉碎混合後、100mesh振動篩を通し磁選後、フィルタープレスで脱水し試作ハイ土ケーキ板(図2)を作製した。



図2 試作ハイ土ケーキ板

### 2. 4 成形体の焼成

成形体は成形、乾燥、素焼き、施釉、本焼きの順で作製した。乾燥及び焼成工程前後に寸法を測定し収縮率を算出した。素焼きは最高温度800℃/30分保持の設定で約9時間かけて行い、本焼きは、電気炉で最高温度1260℃/20分保持の設定で約13時間かけて行った。本焼きでは一部サンプルについて、ガス炉での還元焼成も行いSK8完倒(ゼーゲル錘番号8番,約1280℃),CO(一酸化炭素)濃度5±2vol%の条件で行った。釉薬は市販の1号釉及び3号釉(共に日本陶料(株)製)を主に用いた。焼成後の釉のハガレ、ヒビやサンプルのワレ欠けなどが発生していないかを確認し、白色度は測色計(MINOLTA製,CM-3600d)を用いて、締焼き部分と施釉部分の表面の明度(白色度:数値が大きいと白く最大値100)を測定し評価した。

表1 主な試作ハイ土の調合割合と明度

| サンプル名  | 河合陶石1級<br>(mass%) | 粘土鉱物<br>(mass%) | 石灰<br>(mass%) | 明度   |
|--------|-------------------|-----------------|---------------|------|
| 4F90C5 | 90                | 5               | 5             | 91.7 |
| 4F88C5 | 88                | 7               | 5             | 90.6 |
| 4F85C5 | 85                | 10              | 5             | 90.6 |
| 4F87C6 | 87                | 7               | 6             | 90.3 |

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 ハイ土の調合

100種類以上の調合割合の組み合わせを検討した結果、河合陶石の割合の増加は明度向上に寄与するが、素焼きや本焼きが不十分になるなど焼成性に影響した。蛙目粘土、カオリンなど粘土鉱物の添加は成形性の向上や、素焼きの改善に有効であるが、添加割合によっては明度の低下に影響した。石灰、ドロマイト、長石の添加は本焼きでの焼き締りに対して融材としての効果があり、特に石灰は施釉品において、釉のチッピングやヒビなどの不具合の改善に効果的であった。

上記の結果を踏まえ、ハイ土の調合割合は、河合陶石:85~90mass%、粘土鉱物:5~10mass%、融材:5~7mass%の割合の範囲が、泥シヨウ調整性、鑄込み成形性、焼成性、明度に対して良好であった。しかしながら、河合陶石90mass%の調合では、焼き締りが不十分な場合や、本焼き後に釉のチッピングが発生する場合があるなど再現性、安定性に問題があった。これは、河合陶石の成分や粒度のバラツキが原因であると推測している。陶石は天然鉱物であり、ミクロンオーダーの非常に細かな粘土質と、粗めの石状の物質(珪石質等)がランダムに混合した物質であり、粒径や成分に偏りが発生しやすい。このため、少量調合で陶石の割合が高い場合に、秤量採取時において粒度や成分のバラツキの影響がしやすいのではないかと考えているが、今後更に詳細に検討していく。

表1に、本研究において最終的に得られた主な調合割合を示す。河合陶石割合88mass%及び85mass%の調合はどちらも焼き締りや釉薬との相性など良好であった。河合陶石を可能な限り多く利用するという観点から、スケールアップ試作も表1に4F88C5で示す河合陶石割合88mass%で検討を進めた。試作は仕込み量30kgで行い、泥シヨウ化条件と成形性の評価を行った。

#### 3. 2 泥シヨウ化と成形性評価

鑄込み成形用の泥シヨウ<sup>5)</sup>は水分割合を可能な限り

少なく且つなめらかな状態が望ましいが、水分が少なすぎると、粘性が高く型への鑄込みが困難となる。反対に水分が多いと、粘性が低く水と固形分との分離が早くなる。石膏型へスムーズに鑄込める流動性を持つように調整した結果、水分割合は概ね26~30mass%が良好な範囲となった。解コウ剤については、泥シヨウ固形分換算量に対し0.4mass%としたが、成形体において気泡やしわ(図3)の発生が見られた。水分量と解コウ剤添加量については更なる最適化が必要であると考えている。

成形性は排泥鑄込み成形で、小物の置物や3寸(約90mm)サイズの小鉢を作製し鑄込み成形が可能であったが、4F88C5の30kg試作ハイ土で作製した一部の施釉サンプルで釉の亀裂及び割れが発生した。これは、試作する粉碎設備の違いによる、河合陶石の粉碎分布の差によるものと推測している。そこで調合割合と粉碎混合後の粒度分布(図4)を試作管理ポイントとして調整したところ、30kg試作ハイ土で作製したサンプルの収縮率が小さくなる傾向であった。最終的に表1の4F87C6で示す調合に微調整を行った。やや明度が低下する傾向ではあるが試作規模による振れも小さく、良好な結果を得ることができた。

図5に、4F87C6ハイ土で作製した製品サンプルを示す。圧力鑄込み成形では、8寸(約240mm)径の従来の石膏型を用いた大きめの鉢の成形も可能であることを確認した。

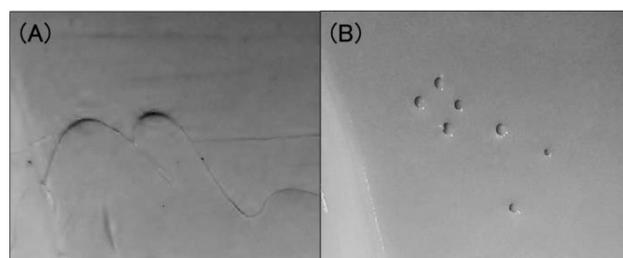


図3 成形体表面に発生した欠点  
(A)しわ, (B)気泡

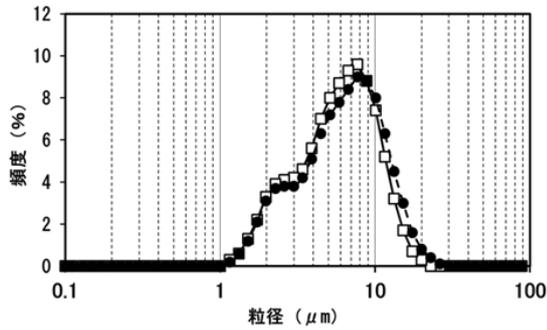


図4 試験ハイ土の粒度分布

□ : 500g試験ハイ土, ● : 30kg試作ハイ土



図5 鋳込み成形による試作品

上 : 排泥鋳込み(小鉢で対角約90mm)

下 : 圧力鋳込み(上段:径約150mm, 下段:径約240mm)

#### 4. 結 言

河合陶石1級の高い白色度を活かした、鋳込み成形専用の酸化焼成用白色ハイ土の開発研究を実施し、次の結論を得た。

(1)鋳込み成形専用のハイ土の調合割合として、河合陶石1級:87mass%、粘土鉱物:7mass%、石灰:6mass%が基礎調合として最適な結果であった。

(2)鋳込み泥シヨウの調整条件として、水分割合:26~30mass%、解コウ剤添加量(泥シヨウ固形分に対し):0.4mass%が良好な結果を得た。ただし、成形品において気泡やしわの発生も見られるため、泥シヨウ化条件の更なる最適化が必要である。

(3)河合陶石は、ハイ土の特性に大きく影響するため、実用化に向けて粒度調整など製造条件を最適化する必要がある。

(4)鋳込み成形においては、従来の石膏型による成形が可能であることを確認した。

平成30年度より開始する実用化研究では、ハイ土の量産化を目指し、4F87C6(河合陶石1級:87mass%、粘土鉱物:7mass%、石灰:6mass%)をベースにハイ土の製造条件や泥シヨウ調整条件を明確にして、地元製土事業者への技術移転につなげていきたい。

#### 謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ご協力を頂いた河合鉦山(株)、二股製土所、谷口製土所、(有)ミランティージャパン、佐合道子氏、西由香氏に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 高橋宏, 木村裕之. 九谷焼原料としての河合陶石の可能性に関する研究. 石川県工業試験場研究報告. 2012, No.61, p. 53-56.
- 2) 高橋宏, 木村裕之. 河合陶石を用いた酸化白色ハイ土の実用化研究. 石川県工業試験場研究報告. 2014, No.63, p. 47-50.
- 3) (公社)日本セラミックス協会編. セラミックス工学ハンドブック[応用]. 技報堂(株), 2002, p. 642.
- 4) (公社)日本セラミックス協会編. セラミックス工学ハンドブック[応用]. 技報堂(株), 2002, p. 681-682.
- 5) 素木洋一, 坏土の調整方法と特性. (社)窯業協会編. 技報堂(株), 1969, p. 92-121.