

鑄込み成形用酸化白色ハイ土の実用化研究

高橋宏* 木村裕之*

本研究は、石川県産出の河合陶石を用いた鑄込み成形用酸化白色ハイ土の実用化を目的とした。2016～2017年度に酸化焼成用の鑄込み成形に関するハイ土の開発研究を行い、河合陶石87mass%、粘土鉱物7mass%、石灰6mass%の基礎配合割合を決定した。この結果を基に実用化に向けた、原料の選択、配合割合の最適化、製造条件の重要点、泥シヨウ調製方法について検討を行った。その結果、基礎配合の粘土鉱物に蛙目粘土とKTカオリンを用いた配合と、河合陶石85mass%、蛙目粘土10mass%、石灰5mass%の配合割合を、鑄込み成形用酸化白色ハイ土実用化の候補として見出した。

キーワード: 河合陶石, 酸化焼成, 白磁ハイ土, 鑄込み成形

Practical Use Research of Oxidized White Porcelain Clay for Porcelain Injection Molding

Hiroshi TAKAHASHI and Hiroyuki KIMURA

We investigated the development for practical use of oxidation firing white porcelain clay for porcelain injection molding using Kawai pottery stone produced in Ishikawa prefecture. In 2016-2017, we carried out research and development of porcelain injection molding and determined the basic mixing ratio of Kawai pottery stone 87 mass%, clay mineral 7 mass%, and lime 6 mass%. Based on these results, we examined the selection of raw materials, optimization of the blending ratio, important points of manufacturing conditions, and the slurry adjustment method for practical use. The final components and their mixing ratio were determined to be Kawai pottery stone 85 mass%, Gairome clay 10 mass%, and lime 5 mass%.

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))は埋蔵量が豊富で、セリサイトやパイロフィライトが主成分のろう石質の鉱物¹⁾である。河合陶石は焼き締め温度が高く、粘性が低いこと、還元焼成²⁾後の呈色が九谷焼と異なることなどから、九谷焼原料としてほとんど利用されてこなかった。しかしながら、業界の九谷焼原料枯渇の懸念から、河合陶石の活用に関する要望を受け、2010年度より河合陶石を利用するための基礎研究³⁾を開始し、酸化焼成²⁾で高い白色度を示すロクロ成形用のハイ土(陶磁器用練土)を開発した。一方で、小規模生産者を中心に、操作が簡便で酸化焼成に最適な電気炉の導入が進んでいる。このため、このハイ土の実用化への要望が高く、2012～2013年度に実用化研究⁴⁾を行い、2014年度に本成果を地元製土業者へ技術移転した。

近年、このロクロ成形用ハイ土に対し、3D技術を利用した新製品開発など、石膏型での成形に最適な鑄込み成形用ハイ土の開発ニーズが高くなってきた。そこで、2016～2017年度に鑄込み成形に最適な酸化白色ハイ土の開発研究⁵⁾を実施し、河合陶石1級87mass%、粘土鉱物7mass%、石灰6mass%を基礎配合とする、白色度(L*a*b*表色系の明度L*値で100が最も白い)が85以上のハイ土を開発した。

本研究では、このハイ土の実用化に向けた、原料の選択、配合割合の最適化、製造条件の重要点、泥シヨウ化調製方法について検討を行った。

2. 実験内容

2.1 使用原料

主原料の河合陶石は、1級グレードを用いた。副原料には蛙目粘土(石川県九谷窯元工業協同組合)、KTカオリン(石川県九谷窯元工業協同組合)、ドイツカオリン(二股製土所)および石灰(石川県九谷窯元工業協同組

*九谷焼技術センター

合)を用いた。河合陶石は、フレッツミルを使用して1mmサイズ程度まで予備粉碎を行った。副原料は、すべて200mesh(目開き75 μ m)以下に分級処理されたグレードを使用した。

2.2 ハイ土の試作

前研究⁵⁾の基礎配合を基に、河合陶石を85～87mass%、粘土鉱物(蛙目粘土, KTカオリン, ドイツカオリン)を7～10mass%、石灰を5～6mass%の範囲で検討した。全体量が60kgになるように各原料を計量し、100Lトロンミルに原料および同量の水を仕込み、3～5時間の範囲で粉碎混合した後、635mesh(目開き20 μ m)の標準篩で粒度(20 μ m以上の粗い粒子の割合)を確認した。粒度を確認後、ミルから排出して100mesh振動篩に通し、磁選機で徐鉄後、フィルタープレスで脱水しハイ土のケーキ板を得た。



図1 シリンジを使用した流動性評価

2.3 鑄込み泥シヨウの調製

鑄込み成形に最適な泥シヨウ水分量と解コウ剤添加量を決定するため、泥シヨウの流動性を検討した。しかしながら、泥シヨウの流動性に関する標準的な評価方法がないため、シリンジを使用した図1に示す方法を考案した。具体的には、加水のみで流動性がわずかに見られた水分35mass%の泥シヨウを調製し、これに解コウ剤を0.05mass%毎添加して、50mlの排出時間を添加量毎に2回計測し、その平均値を流動性の値とした。これらの結果を基に、鑄込み成形用の泥シヨウ調整に必要な加水量と、解コウ剤添加量(ハイ土の乾粉当りの割合)を算出した。なお、解コウ剤は、3号水ガラス(日本化学工業(株))と、アクリル系解コウ剤であるプライマル850(日本アクリル工業(株)), A210及びT-50(東亜合成(株))を用いた。

2.4 鑄込み成形

鑄込み成形は、排泥鑄込み⁶⁾及び圧力鑄込み⁶⁾を石膏型で行った。評価用サンプルは、排泥鑄込みで70mm ϕ ×7mmhの型で作製した。圧力鑄込みは、攪拌脱気工程での水分の減少を想定し、泥シヨウの水分を31～32mass%とした。また、加圧力は1.0～1.5kgf/cm²(98～147kPa)、加圧時間は30～60分とした。

2.5 成形体の焼成及び評価

サンプルは成形、乾燥、素焼き、施釉、本焼きの順で作製した。収縮率は、焼成前後に寸法を測定し算出した。素焼きは最高温度800 $^{\circ}$ C/60分保持で約9時間、本焼きの酸化焼成は最高温度1255 $^{\circ}$ C/20分保持で約13時間、それぞれ電気炉で行った。一部サンプルは、ガス炉を用いSK8完倒(8番ゼーゲル錘、約1280 $^{\circ}$ C)、CO濃

表1 試作ハイ土の焼成結果

試作ハイ土	調合割合(mass%)					粉碎時間(h)	粒度	収縮率(%)	明度		冷め割れ
	河合陶石	蛙目粘土	KTカオリン	ドイツカオリン	石灰		20 μ m以上(mass%)		OF	RF	
SPS1	87	7			6	5	2.9	9.7	89.6	-	○
SPS2	87	7			6	5	1.4	9.2	91.4	-	×
3H	87	7			6	3	8.9	9.5	88.4	-	○
SPS3	85	10			5	5	2.0	11.3	89.6	86.4	○
SPS4	85	10			5	3	7.2	10.4	90.4	85.8	○
SPS5	87	3.5	3.5		6	5	2.3	14.7	91.3	-	○
SPS6	87	3.5		3.5	6	5	3.4	10.9	92.0	-	×
SPS7	85	5		5	5	3	8.6	10.9	92.0	-	○

度 $5\pm 2\text{vol}\%$ で還元焼成した。釉薬はKキソ改釉(石川県九谷窯元工業協同組合)を用い、焼成後のサンプル表面の白色度(明度)を測色計(コニカミノルタ(株), CM-3600d)で測定した。また、焼成後のハイ土について粉末X線回折装置((株)リガク, RINT2100)で結晶構造の分析を行った。一部サンプルは、精密万能試験機((株)島津製作所, AG-5kNXplus)で曲げ強度試験を行った。なお、曲げ強度試験は日本セラミックス協会規格JCRS203-1996(食器用強化磁器の曲げ強さ試験)に準拠した。

3. 結果および考察

3. 1 試作ハイ土の評価

表1に今回試作したハイ土の焼成結果を示す。SPS1は前研究⁵⁾の試作品である。SPS2はSPS1と同じ製造条件で試作したが、施釉品で冷め割れ⁷⁾が発生した。これは、SPS1と比べSPS2の粒度が小さい、つまりハイ土中の細かい粒子が多いことが原因であると考えられる。焼成過程において、細かい粒子が多いSPS2は、SPS1よりも融解しやすく⁸⁾、シリカ分のクリストバライトへの再結晶化⁹⁾が、より進行したためであると考えられる。クリストバライトは、冷却過程の 220°C 付近で相転移による大幅な収縮⁹⁾が起こるため、釉に圧縮応力が加わり冷め割れの原因となる。そこで、表中の3Hで示す粒度が大きく、クリストバライトが生成しにくいと予想されるサンプルで検証した結果、冷め割れは発生しなかった。図2に示すこれらハイ土の焼成後の粉末X線回折プロファイルでは、クリストバライ

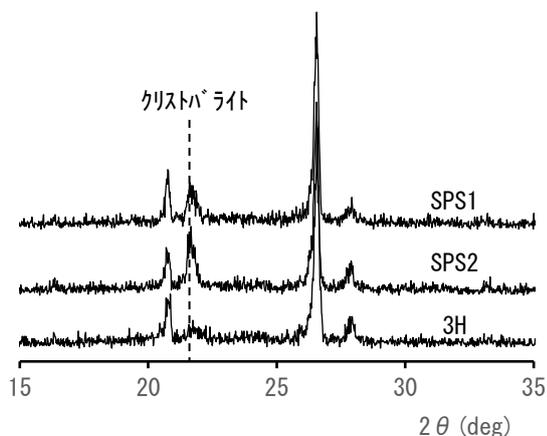


図2 焼成後のハイ土のX線回折プロファイル

トのピークに差が見られ、粒度の小さいSPS2では、クリストバライトのピーク強度が最も高く、反対に3Hはわずかに確認できるレベルであった。この結果から、粒度が冷め割れの原因となるクリストバライトの生成に影響を及ぼしていることが明らかになった。よって、ハイ土製造において粒度管理が重要項目であると考えられる。

次に、粒度管理幅が広いと品質管理がしやすいことから、管理幅の広い配合の調製検討を行った。SPS3は粉碎条件がSPS2と同じであるが、冷め割れは発生せず、SPS3配合は粒度の許容管理幅が大きいことが判明した。また、基礎配合で製造条件をSPS2と同一とし、蛙目粘土の半分量をKTカオリンに置き換えたハイ土(SPS5)は、冷め割れが発生しなかったが、ドイツカオリンに置き換えたハイ土(SPS6)では、冷め割れが発生した。一方、SPS3配合の蛙目粘土の半分量を、ドイツカオリンに置き換えたSPS7では、冷め割れが発生しなかったことから、原因は原料ではなく、配合割合と粒度の影響であると考えられた。これらの結果より、安定的なハイ土が製造できる条件は、調合割合で河合陶石1級：粘土鉱物：石灰 $= 85\text{mass}\% : 10\text{mass}\% : 5\text{mass}\%$ 、 $20\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が $2\text{mass}\%$ 以上であると結論した。

3. 2 鑄込み泥シヨウの評価

九谷焼で通常使用する水ガラスでは、今回のハイ土で十分な解コウ性は得られなかった。これは配合している石灰中のCaの影響¹⁰⁾と考えられたため、Caの分散性に効果があるアクリル系解コウ剤について検討した。図3にSPS5での測定結果を示す。水ガラスは添加量 $0.3\text{mass}\%$ 以上で排出時間の増大、すなわち、流動性の低下がみられた。いずれのアクリル系解コウ剤も添加量の増加に伴い流動性の低下がみられたが、添加量の幅は水ガラスよりも広く解コウ性に効果がみられた。特にT-50は流動性の変化が小さく、排出時間も最短であり、Caを含む系の解コウに効果がみられた。また、T-50の低分子タイプであるA210は、最短の排出時間はT-50と同等であったが、アクリル系解コウ剤の中では、最も少ない添加量で流動性の低下が見られた。

次に動性が高く添加量の幅が最も広いT-50を用いて、試作ハイ土を測定した結果を図4に示す。SPS5は、添加量 $0.65\text{mass}\%$ を超えると排出時間が大きく増加したが、その他のハイ土に増加傾向はみられなかった。一方、ドイツカオリンを使用したSPS6とSPS7は排出時

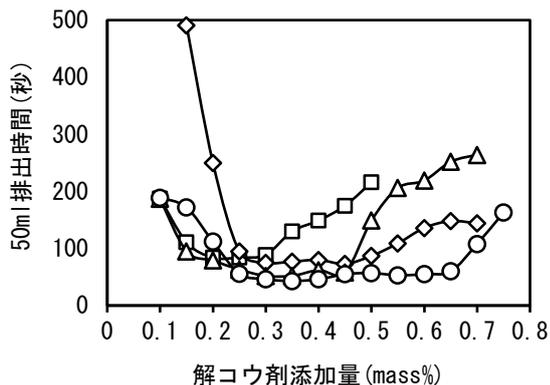


図3 添加量と排出時間の関係(解コウ剤種)
□:3号水ガラス, ◇:プライマル850, △:A210, ○:T-50

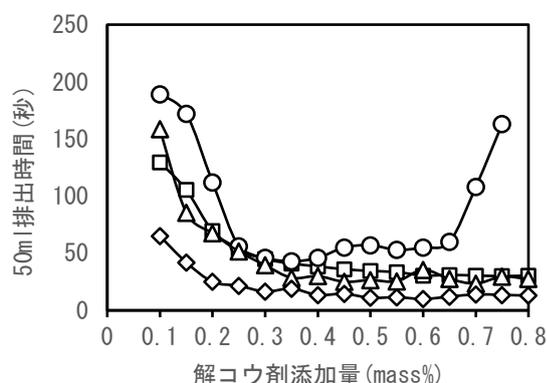


図4 添加量と排出時間の関係(試作ハイ土)
□:SPS3, ○:SPS5, △:SPS6, ◇:SPS7

間が短く、T-50が効果的であった。一般的に流動性が最も高く、粒子がよく分散した状態の場合、鑄込み時に型表面へ微粒子が先に移動し、型に貼り付いた状態になり離型性が低下する。このため解コウ剤の最適添加量は、流動性が最も高い量よりやや少なめが最適¹⁾とされている。以上の結果から、最も良好な解コウ剤はT-50であり、その最適添加量は0.2~0.4mass%の範囲と考えられる。

3.3 鑄込み成形の評価

排泥鑄込み成形で、解コウ剤に水ガラスを添加量0.3~0.5mass%の範囲で使用した場合、水分量30mass%

表2 各ハイ土の圧力鑄込み成形結果

	水分量 mass%	解コウ剤 mass%	結果
SPS3	30	0.4	成形可, しわ発生
SPS4	30	0.4	成形可
SPS5	33	0.3	成形可
SPS6	31	0.3	不可, 離型性悪い
SPS7	30	0.4	不可, 離型性悪い

では流動性が低く、混入した気泡が成形体中に残留した。水分量を35mass%まで調製することにより流動性は向上し成形は可能であったが、離型性の低下が見られた。一方、T-50を解コウ剤とした場合、水分量29~30mass%、添加量0.2~0.3mass%で良好な成形が可能となった。次に、T-50を用いた最も流動性が高い条件(表2)で、圧力147kPa、鑄込み時間60分で圧力鑄込み成形を行った結果、SPS3とSPS4およびSPS5で成形が可能となり、これらを実用化候補とした。

3.4 焼成成形体の評価

焼成後の白色度は表1に示したように、すべて目標値の85以上であった。一部ではあるが、還元焼成(表中RFで示す)でも85を超え、実用化済のロクロ用ハイ土(70前後)と比較しても高い値であった。図5に酸化焼成と還元焼成した成形品の外観を示す。還元焼成体は、通常の九谷焼素地に近い淡い灰色であるが、酸化焼成体は、従来になかった白く明るい外観を示している。今後、この特徴を活かした新製品開発を提案していきたいと考えている。



図5 鑄込み試作サンプル(SPS4ハイ土)
左;酸化焼成, 右;還元焼成

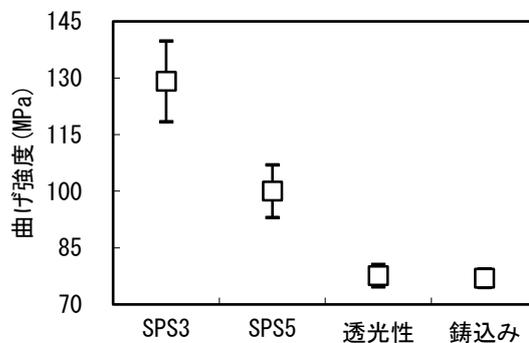


図6 ハイ土の曲げ強度の比較
試料20個の平均値, エラーバーは標準偏差を示す。

ところで技術移転予定先では、ハイ土の生産時に花坂陶石が混入する可能性があったため、花坂陶石を5mass%添加したハイ土で、酸化と還元焼成の焼成呈色を評価した。その結果、還元焼成での白色度が10程度低下したため、通常製品とのガス炉での相詰め(同時焼成)の際には十分に注意を払う必要がある。

最後に曲げ強度の結果を図6に示す。今回検討したSPS3とSPS5は、九谷焼産地で使用している従来の鑄込みハイ土や、工業試験場で開発し実用化した透光性ハイ土の磁器と比べ強度は高いが、ばらつきが大きいことが判明した。これは、成形時の影響(しわなどの発生)と考えられたため、今後の技術移転とあわせて、成形性の向上の検討を継続していきたい。

4. 結 言

鑄込み成形用酸化白色ハイ土の実用化を目的に、ハイ土配合割合、泥シヨウ調製条件、鑄込み成形性及び物性を検討し、以下の結果が得られた。

- (1) 実用化する鑄込み用酸化白色ハイ土の配合候補として、河合陶石1級：蛙目粘土：石灰＝85：10：5(mass%)及び、河合陶石1級：蛙目粘土：KTカオリン：石灰＝87：3.5：3.5：6(mass%)を見出せた。
- (2) 泥シヨウ調製条件は、水分量29～30mass%、解コウ剤T-50で、添加量0.2～0.3mass%が良好であった。
- (3) 酸化焼成の焼成呈色は、白色度(明度)の最高値100に対して目標値の85をクリアした。一部サンプルでは還元焼成においても85を超える値を示した。
- (4) 曲げ強度は従来のハイ土と比較して、強度のばらつきが大きい4～6割高い値を示した。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、原料を提供して頂きま

した河合鋳山(株)に感謝します。

参考文献

- 1) 工業技術連絡会議窯業連合部会編. 日本の窯業原料(1992). (株)ティ・アイ・シー, 1992, p. 363.
- 2) (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.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 高橋宏, 木村裕之. 鑄込み成形用酸化白色ハイ土の開発研究. 石川県工業試験場研究報告. 2018, no. 67, p. 33-36.
- 6) (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.
- 7) 高嶋廣夫. 実践陶磁器の科学. (株)内田老鶴圃, 1994, p. 133-143.
- 8) (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[基礎][資料]. 技報堂(株), 2002, p. 109.
- 9) (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. 640-641.
- 10) 素木洋一. ハイ土の調製方法と特性. (社)窯業協会編. 技報堂(株), 1969, p. 93-97.
- 11) 素木洋一. ハイ土の調製方法と特性. (社)窯業協会編. 技報堂(株), 1969, p. 98-101.