

高機能素地の開発（第1報）

常世田 茂* 小島 均**

1. 緒言

笠間素地（笠間市前川産）には、下記に述べる問題がある。

- ・強度不足で欠損しやすい。
- ・産地で行われてる焼成温度（1230～1280℃）では、焼きしまりが足りず汚れやすいなど食器として使用に問題がでる。
- ・素地の乾燥や焼成段階での収縮が大きく、高い製造技術が必要である。
- ・乾燥収縮率が大きく、切れや化粧土の剥離などの乾燥段階でのトラブルが起こりやすい。

これら問題点を解決するため他産地素地との比較を行い、改善目標を数値化し改善手法を検討するとともに量産向け素地開発を目的とし研究を実施した。

2. 試験項目

2.1 比較試験

笠間の組合で販売されている素地と地元生産者でよく使われる他産地素地の乾燥・全収縮率、煮沸吸水率及び曲げ強度を比較した。

この結果から開発目標値を決定した。

2.2 湿式粉碎試験

素地中の大きな長石・珪石粒子（30～50μm）は強度低下の原因となることが知られている。¹⁾²⁾

笠間素地の粒度分布を検討した結果、これらの粒度が多いため、湿式粉碎により粒度調節を行い乾燥・全収縮率、煮沸吸水率、曲げ強度、粒度分布、元素組成及び焼成素地の鉱物変化について検討した。

2.3 配合試験

一般的な素地の改良手法として、珪石やアルミナ等の強度改善原料²⁾³⁾や良質粘土を配合して欠点を補う手法がある。

本研究では、収縮や曲げ強度の改善のため福島長石（紅）#100、福島珪石#200、住友化学アルミナ AES-11S、半磁器土乾粉、地元産材である花崗岩廃粉の5種類を改良材として選択し、それぞれ乾粉合せで20(wt%)内割りで配合した素地を調整した。

調整素地の乾燥、全収縮率、煮沸吸水率及び曲げ強度、粒度分布について検討した。

3. 試験方法

3.1 試験体焼成

試験体の焼成は、電気炉による酸化焼成で目的温度まで100℃/hrで昇温し、目的温度で1時間保持した後、自然冷却した。

3.2 湿式粉碎条件

10リットル用の磁器製ボットミルに約4kgの乾燥粘

土を入れ、4kgの磁器製玉石と必要量の水を入れ、60rpmで粉碎した。粉碎時間は0、1、5、10、20、30、50、70時間とした。

3.3 乾燥収縮率

乾燥、全収縮率及び煮沸吸水率測定用に湿式粉碎後乾燥した粘土に水を加え、含水率25(wt%)の練り土を調整した。この練り土から石膏型を用い125mm×25mm×10mmの板状の試験体を作り、ノギスで10cmの間隔で印を付け、室温乾燥後の印間の距離を乾燥長として下記の式により乾燥収縮率を求めた。

$$\text{乾燥収縮率}(\%) = 100 \times (10 - \text{乾燥後長さ}) \div 10$$

3.4 全収縮率

乾燥収縮率と同様に焼成後の長さを焼成長とし下記の式により全収縮率を求めた。

$$\text{全収縮率}(\%) = 100 \times (10 - \text{焼成後長さ}) \div 10$$

3.5 煮沸吸水率

試験体の焼成後重量を計測し乾燥重量とした。この後試験体を3時間煮沸し自然冷却後、表面の水分を拭き重量を測定し吸水重量とした。乾燥重量と吸水重量から下記の式により煮沸吸水率を求めた。

$$\text{煮沸吸水率}(\%) = 100 \times (\text{吸水重量} - \text{乾燥重量}) \div \text{乾燥重量}$$

3.6 3点曲げ強度

試験体は、3.3で調整した練り土を80mm×30mm×12mmに加工後、80mm×30mmの金型に入れ20(kgf/cm²)で約1分間加圧成型し乾燥後、3.1に示した条件で焼成した。

曲げ強度は3点曲げ試験とし、支点間距離45mm、加重口・ル径10mmφとし、偏加重を避けるため試験体と口・ル間にゴム板をはさみ込み込んだ。加重速度は、2mm/minとし、下記の式により曲げ強度とした。

$$\text{曲げ強度}(\text{MPa}) = \frac{3 \times \text{破壊加重} \times 45}{2 \times \text{試験体幅} \times \text{試験体厚}^2}$$

3.7 粒度分布

粒度分布の測定は、レ・ザ・回折式粒度分布測定装置（堀場製LA-920S）を使用し下記に述べる方法で1～150μmの範囲で測定を行った。

解膠剤（ピロリン酸ナトリウム溶液（0.2wt/vol%））を循環させたフロ・セルに所定濃度になるように、粉碎した乾燥試料を加え粒度分布を測定した。

3.8 元素組成分析

元素組成は、粒度分布と同様に乾燥後の試料を縮分後、下記に述べる方法により測定用試料を調整し、蛍光X線分析装置（島津製作所製）により分析した。

試料は、縮分後105 で24時間乾燥した試料を800 で仮焼し、仮焼前後の重量から灼熱減量（lg. loss）を算出した。仮焼試料約0.5 g 及び融剤として蛍光X線分析用四硼酸リチウム（和光純薬製）約5.0 g を混合し、白金製ピド皿上で1080 に加熱し均一に溶融した後、平板状のように冷却して蛍光X線分析試料とした。

3.9 鉱物組成

焼成試料の鉱物組成は、焼成後の試料をタングステンカーバイド製振動ミルで粉碎し、X線回折測定用試料皿に充填して測定用試料とし、X線回折装置（リガク製）を用い測定を行った。測定データは、装置付属の解析ソフトを用いて解析し、主要鉱物について同定とピーク強度の測定を行った。

4 結果

4.1 比較試験結果と目標値の決定

各比較試験の結果を表1～表4に示す。笠間素地は乾燥収縮率が約9%もあり、乾燥切れなどの問題を改善する為、乾燥収縮率を小さくする必要がある。また全収縮も他産地より大きく、小さくする必要がある。

表1 比較試験・乾燥収縮率試験結果 単位(%)

	笠間	信楽K土	信楽T土	信楽A土	半磁器
乾燥収縮率	8.9	7.0	6.0	5.9	4.6

表2 比較試験・全収縮率試験結果 単位(%)

	笠間	信楽K土	信楽T土	信楽A土	半磁器
1160	13.7	10.3	9.4	9.7	10.2
1180	13.7	11.2	10.2	10.0	11.3
1200	13.9	11.2	10.6	10.5	11.3
1220	14.0	11.9	11.1	11.0	11.7
1240	14.2	12.5	11.9	11.3	11.7
1260	14.3	13.2	12.5	12.2	12.5
1280	13.9	12.9	12.2	11.6	12.7
1300	13.9	13.5	12.1	12.7	12.3

笠間素地の煮沸吸水率は、当産地での焼成温度範囲である1230 ～1280 で3.7%～1.9%であった。食器用としては、2%未満が適当と考えらるので、焼成素地の煮沸吸水率を低下させる必要がある。

表3 比較試験・煮沸吸水率試験結果 単位(%)

	笠間	信楽K土	信楽T土	信楽A土	半磁器
1160	6.5	8.8	9.0	7.3	6.2
1180	6.2	7.9	7.4	6.8	4.3
1200	5.0	6.3	6.2	5.3	3.2
1220	4.5	6.0	5.0	4.7	2.6
1240	3.7	5.7	4.8	3.3	1.3
1260	2.6	3.9	2.5	1.9	0.3
1280	1.9	3.5	1.7	1.4	0.1
1300	2.3	2.9	1.1	1.0	0.1

笠間素地の曲げ強度は焼成温度1240 ～1280 で25MPaで、他産地の素地土の約50～70%であった。他産地素地並の曲げ強度にするには現状の2倍以上の強度が必要である。また、信楽k、T、A土が1260～1280 で最大強度を出すのに対し、半磁器では1200～1260 の広い範囲で安定した強い強度を出すことが分かった。

表4 比較試験・曲げ強度結果 単位(MPa)

	笠間	信楽K土	信楽T土	信楽A土	半磁器
1160	23.1	22.9	30.0	25.6	50.5
1180	24.1	25.5	30.0	27.3	61.2
1200	24.5	27.5	31.6	27.7	71.5
1220	24.9	28.9	35.4	30.8	71.3
1240	25.7	31.9	35.9	32.2	71.3
1260	25.8	35.0	41.4	35.5	70.8
1280	23.3	36.0	39.0	38.4	66.8
1300	21.3	35.7	38.8	36.8	53.8

以上の試験結果から下記に示す目標値を決定した。

焼成温度 1230 ～1280 (SK7～9)

乾燥収縮率 8%以下

全収縮率 13%以下

曲げ強度 50MPa以上

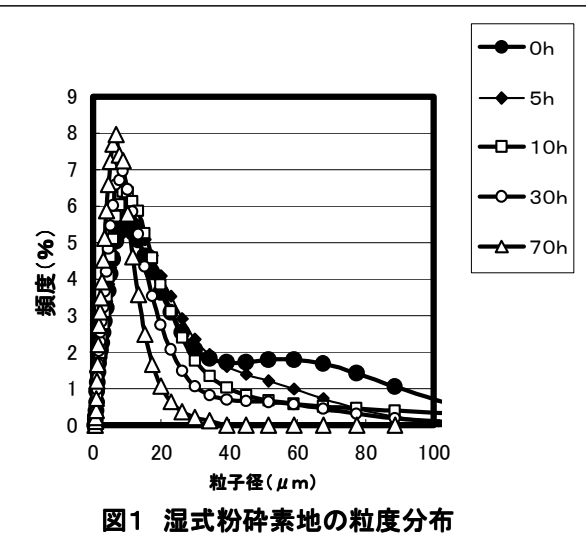
煮沸吸水率 2%未満

4.2 湿式粉碎による試験結果

4.2.1 粒度、乾燥・全収縮率、煮沸吸水率、曲げ強度

湿式粉碎による粒度分布変化を図1に、乾燥収縮率、全収縮率及び煮沸吸水率試験の結果を表5～表7示す。

粉碎素地の粒度分布は、粉碎時間の増加とともに細くなる様子がわかった。特に曲げ強度低下の原因と考えられる60μmをピークとする40μm～100μm以上の粗い粒子群が笠間素地に存在することが判り、また5時間程度でこの粒子群は粉碎出来ることが分かった。



乾燥収縮率は未粉碎(0時間)で9%、粉碎時間の増加とともに大きくなり70時間で約12%になった。

表5 湿式粉碎素地・乾燥収縮率試験結果 単位(%)

	1hr	5hr	10hr	20hr	30hr	50hr	70hr
乾燥収縮率	9.5	10.1	10.9	11.2	11.4	11.5	11.7

表 6 湿式粉碎素地・全収縮率試験結果 単位(%)

	1hr	5hr	10hr	20hr	30hr	50hr	70hr
1160	14.1	14.5	15.7	16.3	16.9	17.2	18.8
1180	14.5	14.9	15.8	16.8	17.3	18.0	18.4
1200	15.0	15.6	16.5	17.2	17.5	17.6	17.7
1220	15.1	15.8	16.5	17.3	17.2	17.3	17.1
1240	15.2	15.9	16.9	16.7	17.0	17.1	16.9
1260	15.5	15.8	16.7	16.5	16.7	16.8	16.5
1280	15.3	15.5	15.9	16.3	16.6	17.0	16.5

表 7 湿式粉碎素地・煮沸吸水率試験結果 単位(%)

	1hr	5hr	10hr	20hr	30hr	50hr	70hr
1160	4.8	4.0	3.4	2.4	1.6	1.4	1.2
1180	4.6	3.6	3.2	1.9	1.4	1.1	0.7
1200	4.0	2.9	2.2	1.9	0.9	1.1	1.8
1220	3.0	2.0	1.6	1.4	0.7	1.7	2.6
1240	2.0	1.6	1.4	1.2	1.5	2.0	3.0
1260	1.8	1.3	1.3	1.5	2.1	2.4	3.8
1280	1.8	2.2	2.8	5.0	3.6	3.3	4.6

全収縮率は、未粉碎(0時間)が14%強に対し1時間で15.5%、70時間で19%近くになった。

また、最大収縮になる焼成温度は粉碎時間の増加と共に低下し、70時間では100 以上も低下した。

煮沸吸水率は2%未満になる焼成温度範囲が粉碎時間の増加とともに低下した。

表 8 湿式粉碎素地・曲げ強度結果 単位(MPa)

	1hr	5hr	10hr	20hr	30hr	50hr	70hr
1160	32.0	47.5	51.2	70.1	82.8	87.7	96.4
1180	35.5	50.6	57.0	74.7	83.3	93.9	92.6
1200	37.0	51.1	64.8	79.1	74.5	84.4	76.8
1220	40.4	55.7	68.0	54.4	52.2	61.9	66.1
1240	46.8	65.4	42.4	49.4	43.2	54.4	61.5
1260	43.0	35.7	35.4	39.8	39.1	53.0	58.9
1280	35.5	32.2	35.1	31.3	37.5	46.9	49.9

曲げ強度は粉碎時間の長さに伴い向上し、また最大曲げ強度を示す焼成温度が低くなった。未粉碎では最大曲げ強度25MPaであったが、1時間の粉碎でほぼ目標値に達し、70時間では目標値の倍近くの96MPaに達した。

4.2.2 湿式粉碎による元素組成

湿式粉碎素地の元素組成分析結果を表9に示す。粉碎試料の元素組成に変化は見られず、粉碎に使用した磁製ポットや磁製玉石からの汚染は無いと考えられる。

表 9 湿式粉碎素地・元素組成分析結果 単位(%)

	0 hrr	5 hrr	10	20 hr	30 hrr	50 hrr	70 hrr
SiO ₂	66.2	65.9	65.9	65.9	65.8	66.0	65.6
Al ₂ O ₃	19.4	19.9	19.8	19.8	19.9	19.9	20.0
Fe ₂ O ₃	3.2	3.3	3.2	3.2	3.2	3.1	3.1
K ₂ O	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8
Na ₂ O	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TiO ₂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CaO	0.5	0.6	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6
MgO	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4
Ig loss	6.5	6.3	6.4	6.4	6.4	6.3	6.3

4.2.3 焼成素地の鉱物組成

焼成素地のX線回折測定の結果、各粉碎試料とも焼成温度1200 で、長石類のピークは認められず、石英、ム

ライト、クリストバライト及びヘマタイトを同定した。

焼成素地のX線回折測定結果から得た素地強度に關係すると考えられる石英($2\theta = 26.6^\circ$)、ムライト($2\theta = 26.2^\circ$)、クリストバライト($2\theta = 21.7^\circ$)のピーク強度及び曲げ強度の変化を図2-1~図2-6に示す。

各図から粉碎時間にかかわらずムライト及びクリストバライトのピーク強度は変化せず、両者の生成は湿式粉碎の影響を受けないと考えられる。

石英のピーク強度は、焼成温度が高くなるに従い減少し、この傾向は粉碎時間が長いほど顕著であった。

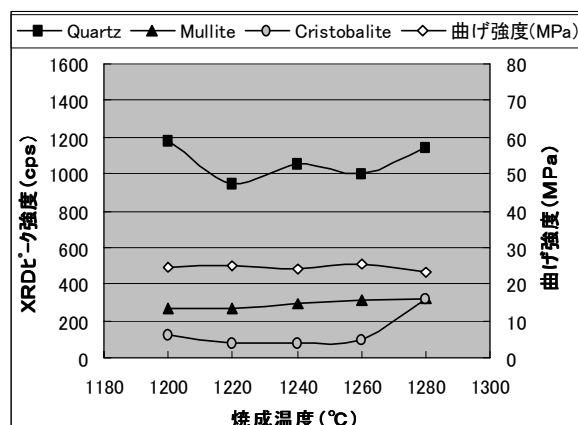


図2-1 焼成素地の鉱物組成変化と曲げ強度
: 粉碎時間=0hr

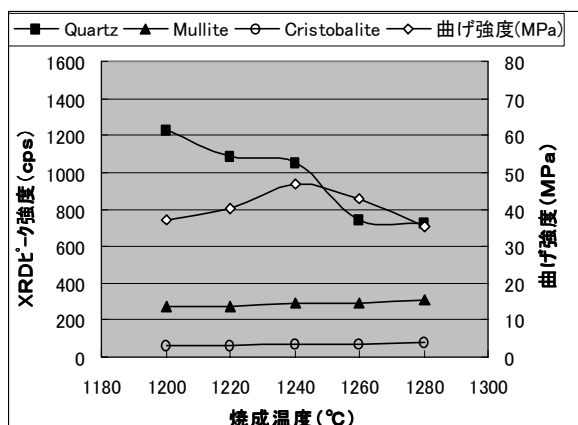


図2-2 焼成素地の鉱物組成変化と曲げ強度
: 粉碎時間=1hr

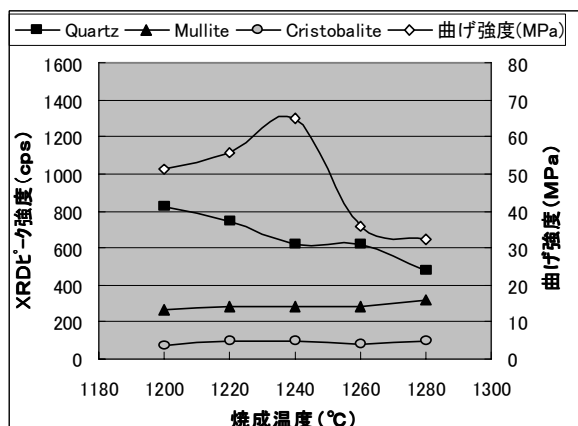
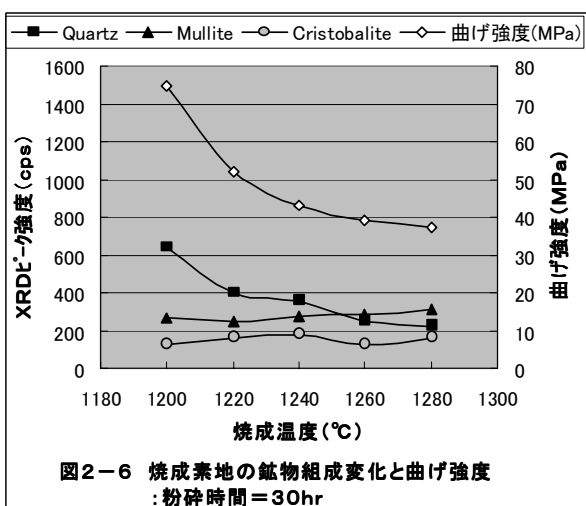
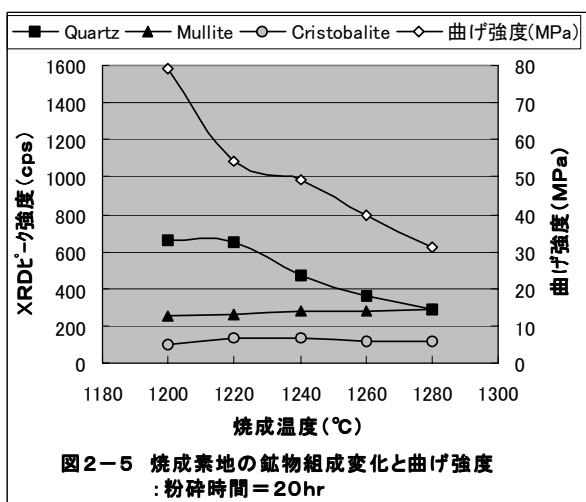
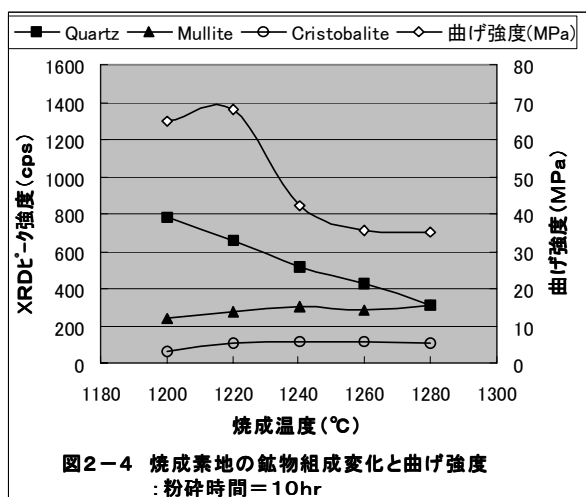


図2-3 焼成素地の鉱物組成変化と曲げ強度
: 粉碎時間=5hr



焼成素地の鉱物組成のうちムライト及びクリストバライトは、曲げ強度の変化には見られなかった。石英と曲げ強度は、短時間の粉砕(1～5hr)では明確な関係は見られないが、10hrを越える粉砕では焼成温度の上昇とともに石英の減少及び曲げ強度の低下が見られた。

以上の結果から湿式粉砕の効果をまとめて記す。

- ・曲げ強度は、1時間の粉砕でほぼ目標値に達し、70時間では目標値の倍近くの96MPaに達した。

- ・粉砕時間の増加により乾燥及び全収縮率は増大し、焼結温度が低下し長時間の粉砕では目標焼成温度1240～1260より低くなった。
- ・煮沸吸水率は目標の2%未満になる焼成温度範囲が、粉砕時間の増加とともに低下し、温度範囲は広がった。
- ・湿式粉砕は、焼成により生成するムライト及びクリストバライトに影響しないが、石英の減少を促進した。

4.3 配合試験結果

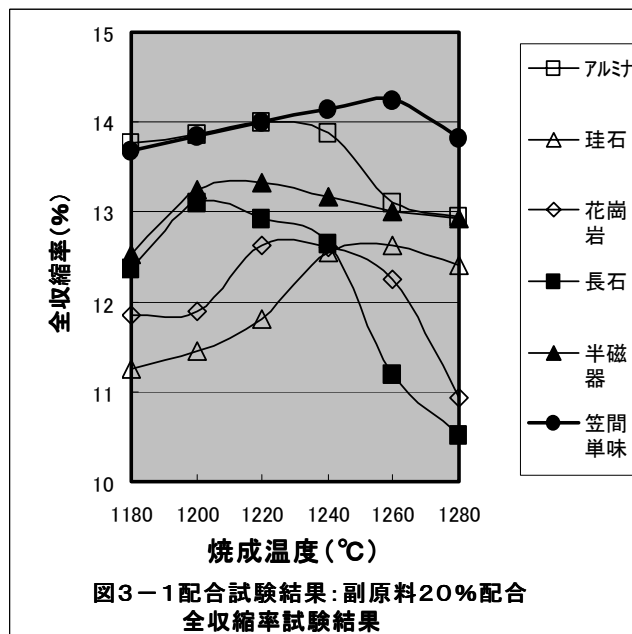
乾燥収縮率試験結果を表10に、全収縮率試験結果を図3-1に示す。

配合素地の乾燥収縮率は各原料ともに改善し、笠間素地が9%に対し6～7%台前半となった。

全収縮率は、アルミナ配合素地を除き目標値の13%前後になった。

表10 混合素地・乾燥収縮率試験結果 単位(%)

	珪石	長石	花崗岩廃粉	アルミナ	半磁器
乾燥収縮率	6.0	7.4	7.4	6.9	6.7



煮沸吸水率試験結果を図3-2に示す。笠間素地の煮沸吸水率は、1180 から1280 間で直線的に減少し、当産地の焼成温度である1220～1280 間では4.5%～1.9%と大きな差異が見られた。

アルミナ配合素地は、図に示す温度帯で2.0%～1%と広い範囲で2%を以下となり広い焼成幅を持っていた。珪石配合素地は笠間素地とほぼ同様に変化し、1260 以上でやや煮沸吸水率が増大した。

花崗岩廃粉配合素地は、笠間素地と比較し1180～1240 で5%→1%と低下し、1220～1260 間で2%以下になり焼成幅が広がったが、1260 以上では膨化した。

長石配合素地は、1180～1240 で2.89%→1.2%と低下し、1200～1240 間で2%以下になり低い焼成温度で焼結が進行したが、1240 以上では急激に増大し膨化した。

半磁器土配合素地は、花崗岩廃粉配合素地と同様の結

果であった。

いずれの配合素地でも煮沸吸水率の低下及び焼成幅の拡大は見られたが、アルミナ配合素地を除き1240～1260以上で膨化が起こり、焼成温度可能な範囲が低下した。

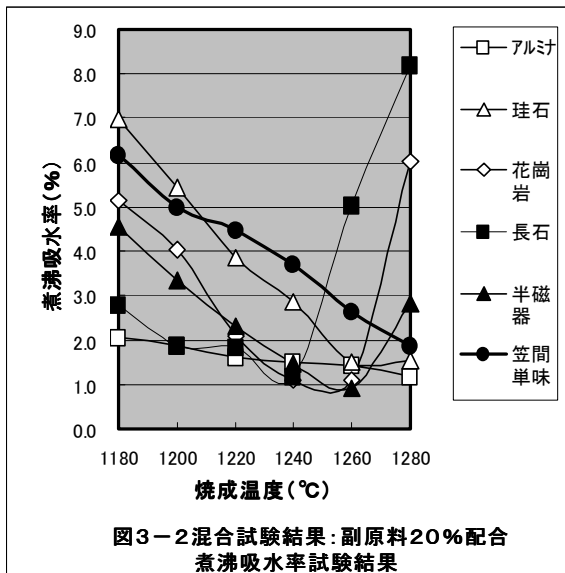


図3-2 混合試験結果：副原料20%配合 煮沸吸水率試験結果

曲げ強度試験の結果を図3-3に示す。いずれの配合素地とも目標曲げ強度には達しなかった。また、前述した膨化が起こる焼成温度以上では、強度が低下した。

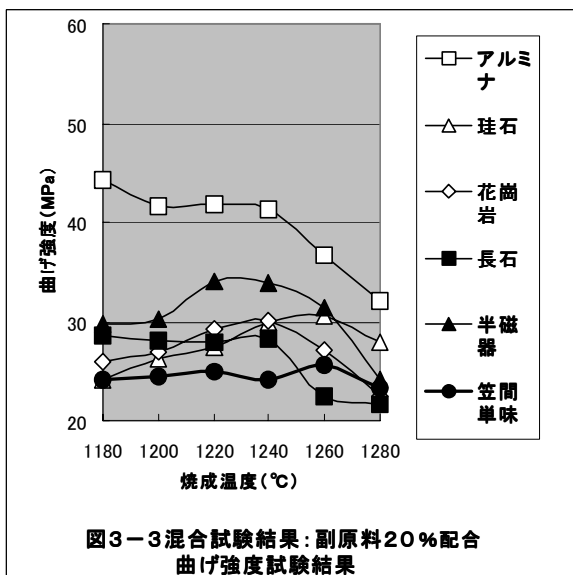


図3-3 混合試験結果：副原料20%配合 曲げ強度試験結果

以上の結果から副原料の配合では乾燥及び全収縮率は改善し焼成幅も広がるが、焼結温度の低下や曲げ強度の不足など課題が残った。

5. まとめ

笠間素地は他産地の素地と比較して乾燥及び全収縮率が大きく、曲げ強度も約1/2と低い素地である。

湿式粉碎により煮沸吸水率及び曲げ強度は目標水準以上となったが、乾燥及び全収縮率が悪化した。

湿式粉碎では、素地強度に関するムライトの生成が変化しないことが解り、強度向上の為にはムライト生成を増化させる手法を講じる必要がある。

粉碎により曲げ強度が向上した原因は、強度低下の原因となる60μmをピークとする40μm～100μmの粗い粒子の減少に加え、この粗い粒子は概ね石英粒と考えられ、粉碎による微粒化のためガラス相への変化が容易になったと推測される。

これらの結果から湿式粉碎は、笠間素地の強度向上に有効な処理方法であることがわかった。また、粉碎時間は1～5時間が適当と考えられた。

副原料を配合することにより乾燥及び焼成収縮を改善し目標をクリアできた。しかし、曲げ強度はあまり向上せず、焼結温度が目標値より低くなった。

6. 今後の方向

笠間素地の改良目標値にする為、1～5時間の湿式粉碎で乾燥及び全収縮率を目標値とするため配合材料と配合割合による下記の効果について検討を行い、実用に供する改良素地を開発する。

- 1) 乾燥収縮及び全収縮率の低減
- 2) 曲げ強度の向上
- 3) 焼成幅の拡大(1230～1280)

謝辞

本研究の実施にあたり工業技術院名古屋工業技術研究所セラミック応用部 渡村信治博士にご指導いただきました。この場をかりて感謝いたします。

参考文献

- 1) 愛知県瀬戸窯業センター報告 第22号(1993)
- 2) 日本セラミックス誌論文誌Vol.102-1(1994)
- 3) 日本セラミックス誌論文誌Vol.104-12(1996)