

耐熱性陶磁器の安全性向上

竹内繁樹^{*1}、名和正博^{*2}、山田義和^{*1}

Improvement of Safety on Heat-resistant Pottery

Shigeki TAKEUCHI, Masahiro NAWA and Yoshikazu YAMADA

Tokoname Ceramic Research Center,AITEC^{*1} Seto Ceramic Research Center,AITEC^{*2}

近年、耐熱食器等の冷め割れや製品の耐熱性の低下などの技術的課題が生じてきた。その多くが製土の経時変化に起因すると考えられるため、常滑地区で流通しているペタライト系原料を3種類収集し、製造時からの経過月数と焼成体の熱膨張係数や吸水率等との関係について調べた。また、焼成体の溶存鉱物について粉末X線回折測定を行なった。その結果、熱膨張係数や吸水率及び溶存鉱物は4～6か月で経時変化を示し、耐熱性低下などの危険性を増す傾向を示した。これらの結果から、耐熱性陶磁器の安全性向上を図るための対策を検討した。

1. はじめに

最近、耐熱食器等の焼成工程で生じる冷め割れや製品の耐熱性の低下などについての技術相談が多くなっている。これらの問題は、その多くが原料や製土管理、例えば製土の経時変化などに起因すると考えられる。

そこで、常滑地区で流通しているペタライト系原料を収集し、製造時からの経過月数と焼成体の熱膨張係数や吸水率等との関係について調べ、製品の安全性向上を図るための対策を検討した。

2. 実験方法

2.1 原料及び試料調製

原料として、とこなめ焼協同組合が製造するペタライト系原料3種類(表1)を収集した。これらは、ペタライト40%、本山木節粘土20～35%を主体とする調合である。

原料は、製造直後に採集し、練り土の状態でビニール袋内に密封し保管した。この練り土から経過月数毎に必要量を取り出し、型起こしにより丸棒状に成形した。そして、風乾後、電気炉で5段階の温度(1160～1300、1時間保持)で焼成した。

2.2 焼成体の物性試験

各焼成体を約50mmの長さに切断し、熱膨張試験を行った。また、それぞれの焼成体について粉末X線回折法により構成鉱物について調べた。吸水率は、熱膨張試験後の試験体を24時間静水中で吸水させて測定した。

表1 収集したペタライト系原料

原料	
A	現行の白色系素地(Cから改良)
B	赤色系素地
C	製造中止となった白色系素地

3. 実験結果及び考察

製造直後の原料について、各焼成温度で得られた焼成体の吸水率及び熱膨張係数を図1、2に示す。焼成温度が高くなるに従い、焼結によるち密化が進み、吸水率はほぼ直線的に減少するのに対して、熱膨張係数は、1200を超えるとその変化が大きくなった。

焼成体の熱膨張係数の経時変化(表2)は、原料Aは6

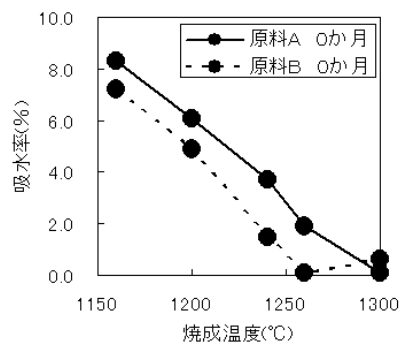


図1 焼成温度と吸水率

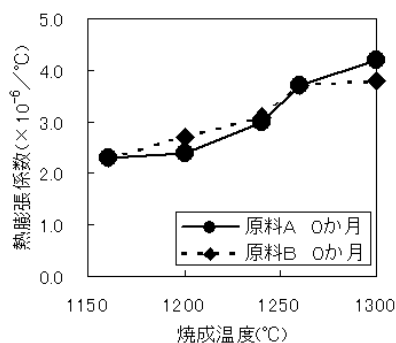


図2 焼成温度と熱膨張係数

*1 常滑窯業技術センター 開発技術室 *2 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

表2 熱膨張係数の経時変化

($\times 10^{-6} /$)

月	0	0.5	1	2	3	4	5	6	10	12
A	2.4	2.4	2.6	2.5	2.6	2.4	2.4	2.5	-	-
B	2.7	2.7	2.5	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	3.1	3.2
C	3.4 *	-	-	-	-	4.1	-	-	4.3	4.3

1200 焼成、30～700 の平均熱膨張係数

* 1180 焼成体の熱膨張係数(参考値)

か月までは変化がほとんどみられなかった。原料Bは熱膨張係数が徐々に大きくなる傾向を示した。原料Cは、4か月以降で明らかに大きくなるのがわかった。

吸水率の経時変化(図3)は、原料Aは4か月まではわずかな増加傾向を示すが、それ以降は減少する傾向を示した。原料Bは、徐々に減少する傾向を示した。原料Cは製造直後からの吸水率の減少は大きいと見込まれるが、4か月以降の変化は少ない。

粉末X線回折測定の結果から、いずれの原料の焼成体でもβ-スポジューメン固溶体(以下、BSS)、α-石英(以下、Q)、ムライトが検出された。BSS、Qはそれぞれ、ベタライトが加熱処理により相転移した鉱物¹⁾と粘土質原料に含まれていたものの溶存物と考えられる。BSSとQの回折線強度(図4)は、3種類の原料に共通して時間とともに減少する傾向を示した。このことは、主に製造工程で加えられた水分に対して、ベタライトからのリチウムの溶出²⁾が時間とともに進行し、焼成時の液相の生成量が増したためと考えられる。ただし、原料Bの10、12か月では溶存量が多くなった原因については、X線回折測定からは明らかにできなかった。

原料CはBSSの回折線強度は他の原料にくらべ低く、その溶存量が少ないことを示している。これは、吸水率が原料A、Bに比べ小さいことから、焼結に伴い生成する液相量が多く、BSSが溶解する程度が大きいためと考えられる。このことから、原料Cでは原料A、Bに対して、ベタライトから溶出したリチウムが液相生成量を増やす効果をもち、熱膨張係数の経時変化を大きくしたと推定される。

なお、いずれの原料でも1200 以上でわずかにクリストバライトの生成がみられたが、その回折線強度に経時変化はみられなかった。このことから、収集したベタライト系原料では、クリストバライトの生成による冷め割れの危険性は低いと考えられる。

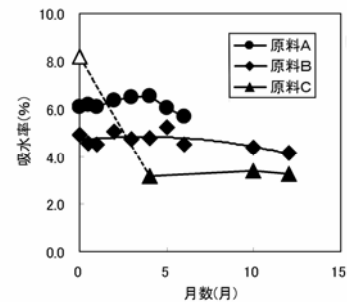


図3 吸水率の経時変化(1200 焼成)
: 1180 焼成体、煮沸法(参考値)

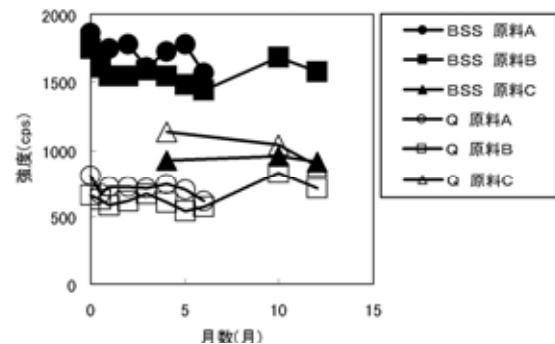


図4 溶存鉱物の変化
4 . 結び

実験結果から、耐熱性陶磁器製品の安全性向上対策を検討すると、以下ようになる。

- (1) 焼成体の物性等の経時変化(表2、図3)から、ベタライト系原料は長期保存を避け、製造時から長くても4～6か月以内に使用することが望ましい。
- (2) ベタライト系原料は焼成温度幅が狭く、わずかな焼成温度の上昇で素地のち密化がおき、熱膨張係数も大きくなる(図1、2)ことから、メジャーリング等による焼成温度の管理を精度良く行う必要がある。

文献

- 1) J. H. Fishwick, R. R. Vanderbeck, R.W.Talley :
Am. Ceram. Soc. Bull., **43**(11),832-835(1964)
- 2) 素木洋一, 大津賀望 : 窯業協会誌, **82**(6), 325-332(1974)