

# 圧力鋳込み成形した磁器素地の不均質性

中道俊久・木村裕之・田崎和江\*

石川県九谷焼試験場, 923-0151 石川県小松市正蓮寺町は21-3  
\*金沢大学大学院自然科学研究科, 920-1164 石川県金沢市角間町

## Inhomogeneity of Porcelain Body Formed by Pressure Casting Method

Toshihisa NAKAMICHI, Hiroyuki KIMURA and Kazue TAZAKI\*

Kutani Ware Research Institute, Ha, 21-3, Shorenjimachi, Komatsu-shi, Ishikawa 923-0151

\*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-cho, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1164

Kutani ware is characterized by its overglaze decorating style using Japanese colors. In Kutani industry, it is empirically known that Japanese colors have the tendency of peeling off more often when the body is formed by pressure casting method. In this study, inhomogeneity of porcelain body is examined after measuring the body with applying a X-ray fluorescence analysis to detect the change of chemical composition in the layers from the surface to the center of the body. Converting the obtained values of chemical composition into mineral composition, it was found out that the body formed by pressure casting method becomes highly inhomogeneous; high amounts of clay minerals was observed at the surface and at 1040  $\mu\text{m}$  from the surface, a composition almost the same as the slip within a layer 300-960  $\mu\text{m}$  from the surface, and less clay minerals in the center layer. The result of this experiment also shows that it is possible to improve the homogeneity of the body by controlling the water content of the slip in order to achieve a less mobility of the clay particles.

[Received December 1, 1997; Accepted March 30, 1998]

**Key-words** : Porcelain, Pressure casting method, Inhomogeneity, Mobility of clay particles

### 1. 緒言

磁器素地用の坯土には、陶石、長石、ケイ石及びカオリナイト等の粘土鉱物が用いられている。坯土は、原料の調合工程と、湿式ミルを用いて最大粒子径を50  $\mu\text{m}$  以下にする粉砕混合工程及びフィルタープレスによる脱水工程を経て製造される。磁器の成形方法には、坯土の可塑性特性を利用したろくろ成形、たたら成形、ローラーマシン成形、プレス成形等と、坯土を泥しょうにし、セッコウ型を用いて成形する鋳込み成形法がある。鋳込み成形法に関しては既に報告がある<sup>1)~4)</sup>。最近ではニューセラミックスの成形法として鋳込み成形法が検討され、アルミナの成形<sup>5)~9)</sup>や非酸化物の成形<sup>10)~12)</sup>に関する報告がある。また、泥しょう着肉機構の解析<sup>13)~16)</sup>に関する報告がある。

九谷焼は和絵具を用いた上絵加飾に特徴がある。しかし、九谷焼発祥以来、上絵和絵具のはく落防止が生産者にとって大きな課題であった。九谷焼業界で主に用いられているろくろ成形品、ローラーマシン成形品、鋳込み成形品を比較すると、鋳込み成形品で上絵具がはく落する傾向の大きいことが経験的に知られている。上絵はく落の要因として、(1)鋳込み成形体とろくろ成形体の組織の違い、(2)鋳込み成形に使用する泥しょうに含まれるNaイオンや、セッコウ型に起因するCaイオンの影響、(3)釉の影響、(4)上絵具の影響等が考えられている。釉の上絵はく落に及ぼす影響については既に報告<sup>17)</sup>した。固形鋳込み成形体の中央部での粗粒と微粒の分離に関する報告があるが<sup>18)</sup>、圧力鋳込み成形した磁器素地の厚さ方向の組成変

化や組織等についての詳細な報告は見当たらない。

圧力鋳込み成形体の断面を研磨すると、中心部に白色の層が観察される。これまで電子顕微鏡を用いて磁器素地の断面を観察してきたが、磁器素地は石英とムライト及び非晶質の混合体のため、組成や組織の変化を明確に把握することはできなかった。本研究では、圧力鋳込み法で成形した磁器平板試料の厚さ方向の化学組成を蛍光X線分析装置を用いて分析した結果、厚さ方向で組成が異なることを明らかにした。

### 2. 実験

#### 2.1 試料作製法

実験には、九谷焼産地で市販されている透光性磁器坯土を用いた。この坯土の基本調査は、長石質原料が50 mass%、ケイ石質原料が15 mass%、カオリン質粘土が35 mass%である。表1に坯土の化学組成を示す。坯土の粒度は、マイクロシーブ(昭和電工製, ShodexPS)を用いて測定した。粘土の粒度は、光透過式粒度分析装置(セイシン企業製, SKC-2000)を用いて測定した。解こう剤は、1号ケイ酸ソーダとアクリル系多電解質水溶性重合体(日本アクリル化学製, プライマル850)を重量比で1対1に混合して用いた。泥しょうを調整する際の解こう剤の適正添加量を把握するため、坯土乾粉量に対し前記解こう剤を所定量添加した水分35.0 mass%の泥しょうの流出速度を測定した。泥しょう流出速度の測定の結果を基に、圧力鋳込み成形に用いた泥しょうの調整条件を決定した。泥しょうは20 hかくはんした。調整した泥しょうの見掛け粘度はB型

Table 1. X-ray Fluorescence Analysis Result of Chemical Compositions of Porcelain Body Powder

Composition		(mass%)							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig. loss	Total
69.02	20.25	0.25	0.08	0.51	0.14	3.31	1.25	5.15	99.96

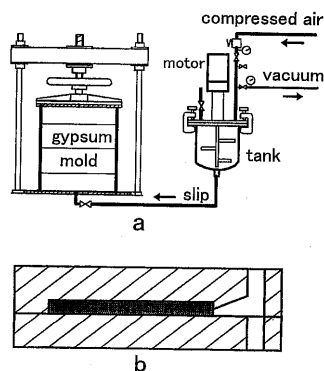


Fig. 1. Schematic illustrations of (a) pressure casting system and (b) gypsum mold.

粘度計を用いて測定した。図1に鋳込み装置の概要と使用したセッコウ型の形状を示す。成形圧力は0.22 MPa, 加圧成形時間は20 minとした。試料形状は厚さ約2.5 mmの平板である。試料成形時のセッコウ型の影響を同一にするため、調整条件の異なる泥しょうを用いるときは、新しいセッコウ型を使用して試料を成形した。成形した試料を自然乾燥した後、800°Cで素焼きし、電気炉を用いて1300°C, 酸化雰囲気中で焼成した。

## 2.2 分析法

焼成した厚さ約2.2 mmの試料を約25 mm角に切り出して分析に用いた。化学組成は、蛍光X線分析装置（理学電機製、3270E型）を用い、標準試料を用いたファンダメンタルパラメーター法（FP法）により分析した。分析条件は、マスク径を20 mm, 管電圧を50 kV, 管電流を50 mAとした。鉱物組成は、化学分析面をX線回折装置（理学電機製、RINT2000）を用いて測定した。測定条件は、管電圧を40 kV, 管電流を40 mA, ターゲットはCu K $\alpha$ とした。最初に成形面の化学組成と鉱物組成を分析した後、#1000のダイヤモンド研削砥石を用いて研削を行い、試料厚さを測定した。同一の試料について測定、研削の操作を表面から中心まで23回行った。

## 3. 結果

### 3.1 粒度分布

坯土と粘土の粒度分布を図2に示す。坯土は粒度範囲が広いので、マイクロシープを用いて粒度分析を行った。用いた最も細かいふるいの開き目は5  $\mu\text{m}$ である。坯土の最大粒子は約50  $\mu\text{m}$ で、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子は63 mass%であった。粒子の細かい粘土の粒度分布測定には光透過式測定装置を用いた。測定の結果、1  $\mu\text{m}$ 以下の粒子は約70 mass%となった。5  $\mu\text{m}$ 以上の粒子は、水ひ時に混入した石英粒子と思われる。

### 3.2 解こう剤添加量及び泥しょうの見掛け粘度

解こう剤の添加量を求める流出速度実験の結果を図3に示す。解こう剤の添加量が0.5 mass%のとき、泥しょうの流出時間は最も短い値を示した。また、解こう剤添加量が0.2 mass%と0.3 mass%の泥しょうの流出速度は、0.2 mass%添加した泥しょうの流出速度の方が早い結果を得た。実験の結果から、試料成形に用いる泥しょうの解こう剤添加量を、0.2 mass%, 0.3 mass%, 0.5 mass%とした。泥しょう調整条件を表2に示す。図4に調整した泥しょうの見掛け粘度の測定結果を示す。水分を26.5 mass%と一定にし、解こう剤を0.2, 0.3, 0.5 mass%添加した泥しょうA, B, Cの見掛け粘度はそれぞれ18.3, 19.6, 16.4 Pa·sとなり、流出速度測定結果と相関する結果が得られた。解こう剤添加量を0.3 mass%と一定にし、水分

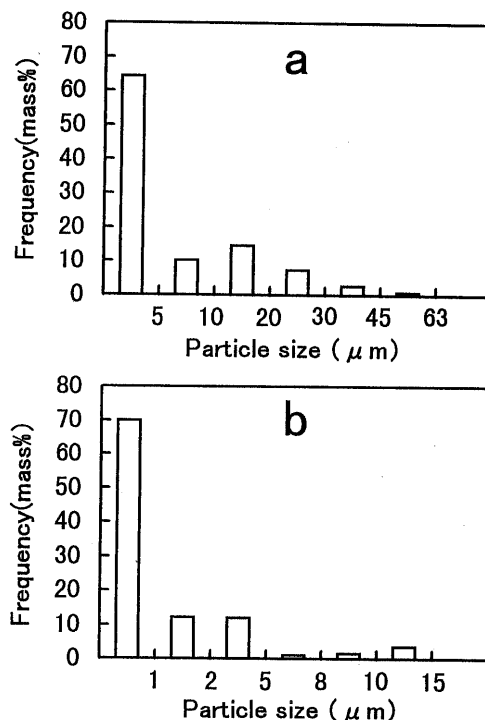


Fig. 2. Particle-size distribution for (a) porcelain body powder and (b) clay powder.

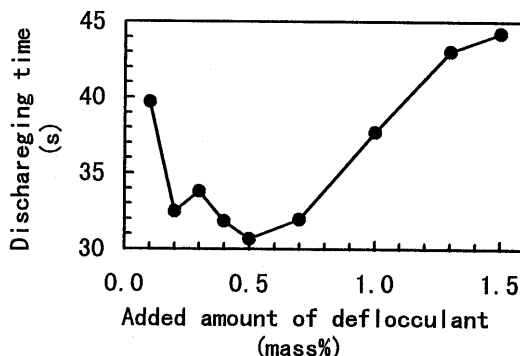


Fig. 3. Relationship between added amount of deflocculant and discharging time.  
Water content of used slip was 35 mass%.  
Water discharging time was 11.9 s at 12°C.

Table 2. Prepared Conditions of Slip Used Pressure Casting

Symbol	Water content (mass%)	Deflocculant content (mass%)	Solid content (vol%)
A	26.5	0.2	51.2
B	26.5	0.3	51.2
C	26.5	0.5	51.2
D	25.0	0.3	53.1
E	28.0	0.3	49.3

を25.0, 26.5, 28.0 mass%に調整した泥しょうD, B, Eの見掛け粘度はそれぞれ44.5, 19.6, 9.3 Pa·sを示した。

### 3.3 焼成試料の化学組成と鉱物組成

調整条件の異なる泥しょうで作製した試料を用いた、蛍光X線分析のFP法による化学分析の結果を図5に示す。5種類の試料のいずれにおいても、セッコウ型に接触していた成形体

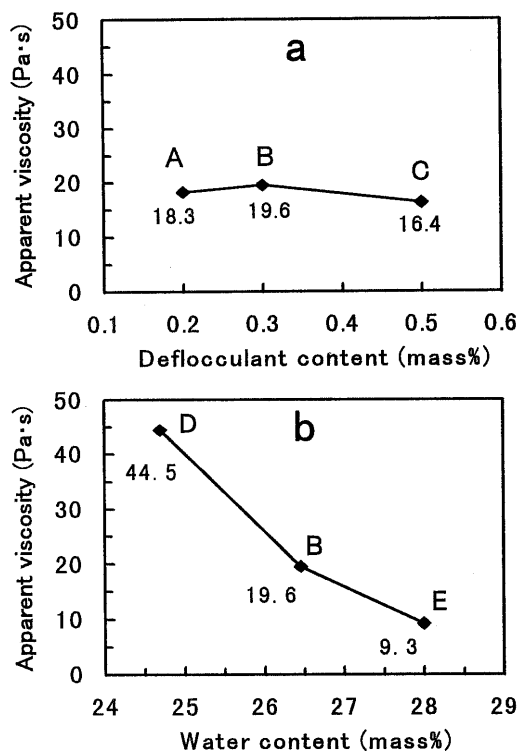


Fig. 4. Apparent viscosity of prepared slip.  
(a) apparent viscosity versus deflocculant content, (b) apparent viscosity versus water content.  
Symbols are same as Table 2.

表面は坯土の化学組成に比べ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く、25.5~25.8 mass%であった。試料表面の  $\text{SiO}_2$  は坯土の化学組成に比べ少なく、66.9~67.6 mass%であった。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が濃集している厚さは、実験の結果から10~20  $\mu\text{m}$  であった。

試料 A, B, C, E では、約100  $\mu\text{m}$  の位置に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の濃集が検出された。泥しょう水分が25.0 mass% (固体濃度: 53 vol%) と最も高濃度の泥しょうを用いた試料 D では、この位置での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の濃集は検出されなかった。300~980  $\mu\text{m}$  の位置で、実験に用いた試料のいずれも、 $\text{SiO}_2$  は73.0 mass%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は21.0 mass%を示した。この値は坯土の化学組成とほぼ同一であった。5種類の試料の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、約980  $\mu\text{m}$  の位置から増加し、1040~1060  $\mu\text{m}$  の位置で極大値を示し、試料中心で極小値を示した。 $\text{SiO}_2$  は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と対称的な値を示し、約980  $\mu\text{m}$  の位置から減少し、1040~1060  $\mu\text{m}$  の位置で極小値を示し、試料中心で極大値を示した。最も高濃度の泥しょうを用いた試料 D では、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の極大値、極小値の差が他の試料に比べ小さい結果が得られた。図6に示すように、 $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  は表面と中心部に濃集する傾向がすべての試料に観察された。試料 C では、試料表面の  $\text{Na}_2\text{O}$  の濃度が高い結果が得られた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は試料中の含有量が少ないが、試料表面で濃集し、中心部で減少する傾向が確認された。

#### 3.4 鉱物組成

試料の X 線回折の結果、検出された鉱物はムライト及び石英で、非晶質の存在を示すブロードなピークが観察された。図7に、ムライト(110)面と石英(100)面の強度比を示す。測定に用いた試料は研磨面のため、ピーク強度は粉体試料を用い

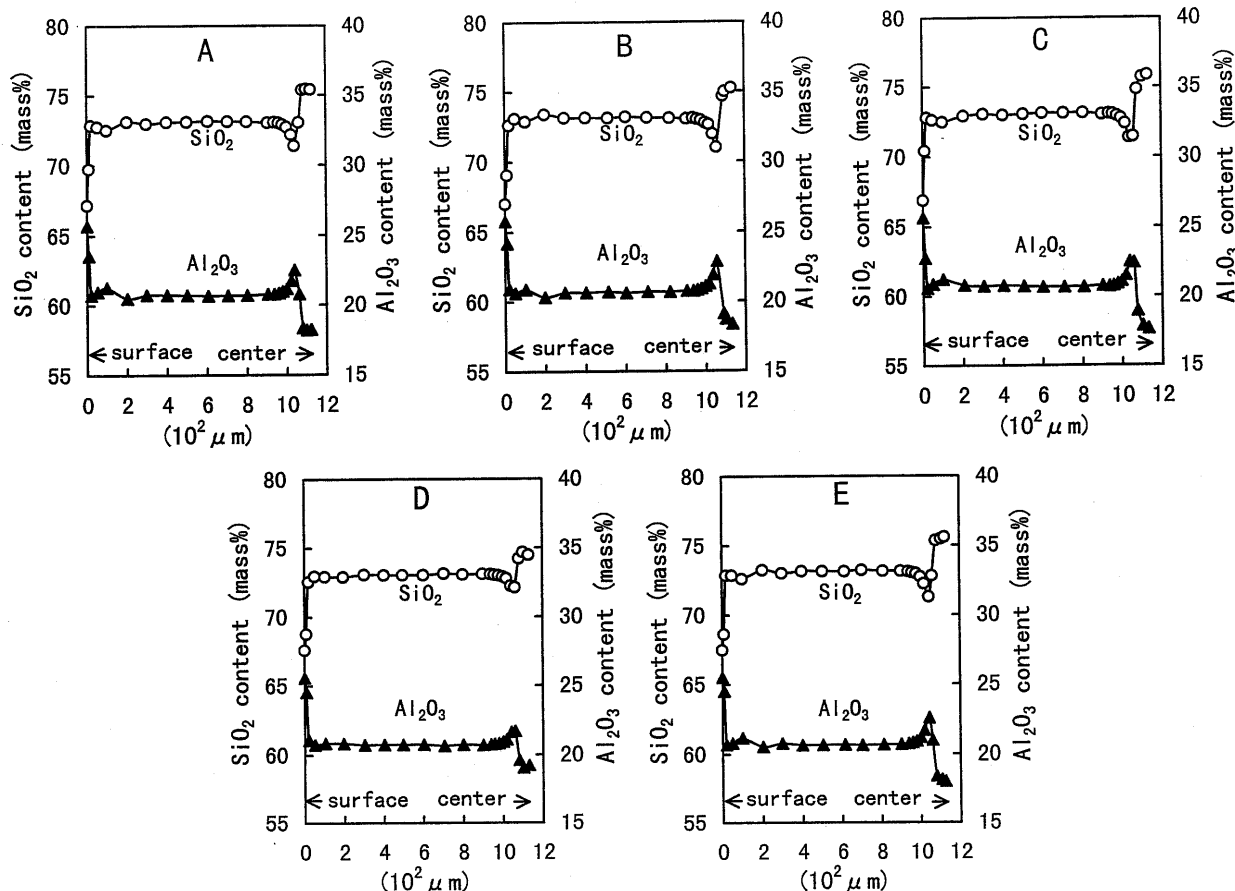


Fig. 5. Chemical composition in the layers from surface to center of fired bodies formed by pressure casting method.  
Symbols are same as Table 2.

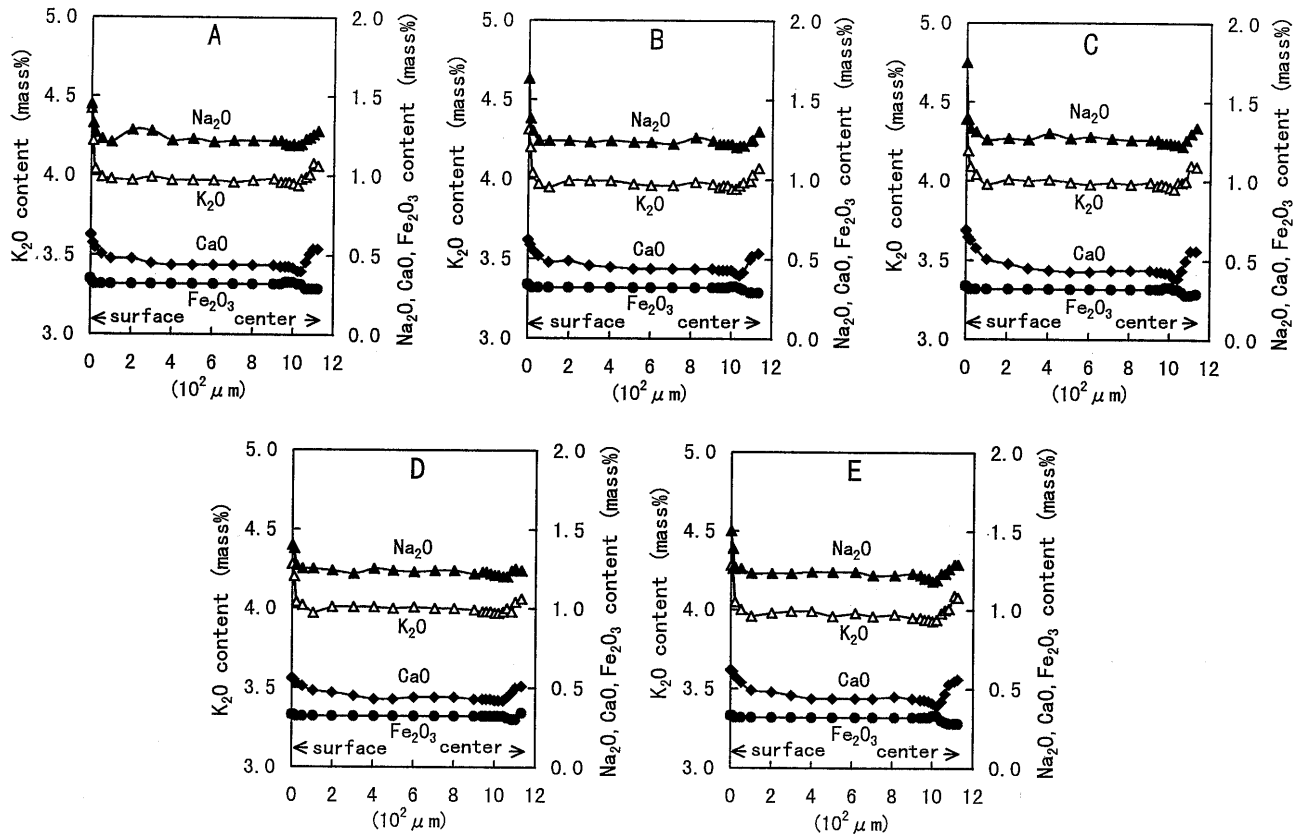


Fig. 6. Chemical composition in the layers from surface to center of fired bodies formed by pressure casting method. Symbols are same as Table 2.

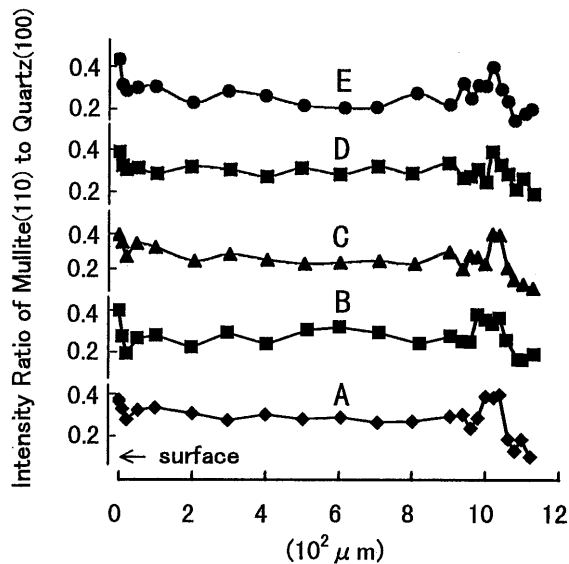


Fig. 7. Intensity ratio of mullite (110) to quartz (100) calculated from XRD pattern. Symbols are same as Table 2.

た場合に比べ精度は落ちるが、化学分析の結果とほぼ同じ傾向を示している。SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部は非晶質部分に溶け込むと考えられるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多い試料表面ではムライトのピークが強く検出され、SiO<sub>2</sub>が多い試料中心部では石英のピークが強く検出された。この傾向はいずれの試料でも同じであった。

#### 4. 考 察

得られた化学組成をもとに鉱物組成を算出し、見掛け粘度との相関について検討する。試料表面と500 μmの位置、中心付近のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が極大値を示した位置及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が極小値を示した中心部の4個所の鉱物組成を算出した結果を図8に示す。鉱物組成の算出にはNa長石、K長石、カオリナイト及び石英の理論値を用いた。

試料表面の鉱物構成は、水分が一定で解こう剤添加量を変えた泥しょうを用いた試料A, B, Cで、長石が36.4, 37.2, 38.7 mass%, ケイ石が19.1, 18.5, 17.9 mass%, 粘土が44.5, 44.3, 43.4 mass%であった。解こう剤添加量が一定で水分を変えた泥しょうを用いた試料D, B, Eでは、長石が35.2, 37.2, 36.0 mass%, ケイ石が20.1, 18.5, 19.8 mass%, 粘土が44.7, 44.3, 44.2 mass%であった。5種類の試料いずれにおいても、表面層のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多くなっていることから、使用した原料の中でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く、細かい粘土粒子が集積していることは明らかであるが、泥しょうの見掛け粘度と表面の粘土量の間に関係が見られなかったことから、泥しょうの見掛け粘度以外の要因が、表面層の形成に影響していると推定される。試料Cの分析結果は、Na<sub>2</sub>Oが1.75 mass%と多く、長石の含有量を算出した結果38.7 mass%となり、試料Aに比べ2.3 mass%多く、試料Bと比較しても1.5 mass%多くなっている。試料Cの成形に用いた泥しょうの解こう剤添加量が0.5 mass%と最も多いことから、解こう剤に含まれるNa<sub>2</sub>Oの表面への濃集が原因していると考えられる。

500 μmの位置の化学組成は、実験に用いた5種類の試料のいずれも坯土の化学組成とほぼ同一であった。500 μmの位置の鉱物組成は、長石が32.4~32.9 mass%, ケイ石が32.4~

		(mass%)		
A	Surface	36.4	19.1	44.5
	500 $\mu\text{m}$	32.4	32.7	34.9
	1040 $\mu\text{m}$	32.0	28.9	39.1
	Center	33.7	37.6	28.7
		Feldspar	Quartz	Clay
		(mass%)		
B	Surface	37.2	18.5	44.3
	514 $\mu\text{m}$	32.4	32.7	34.9
	1058 $\mu\text{m}$	32.1	28.0	39.9
	Center	33.8	37.2	29.0
		Feldspar	Quartz	Clay
		(mass%)		
C	Surface	38.7	17.9	43.4
	507 $\mu\text{m}$	32.9	32.4	34.7
	1039 $\mu\text{m}$	32.3	28.8	38.9
	Center	34.4	38.5	27.1
		Feldspar	Quartz	Clay
		(mass%)		
D	Surface	35.2	20.1	44.7
	498 $\mu\text{m}$	32.7	32.4	34.9
	1061 $\mu\text{m}$	32.2	30.5	37.3
	Center	33.2	36.1	30.7
		Feldspar	Quartz	Clay
		(mass%)		
E	Surface	36.0	19.8	44.2
	500 $\mu\text{m}$	32.5	32.7	34.8
	1044 $\mu\text{m}$	32.3	28.5	39.2
	Center	33.9	38.1	28.0
		Feldspar	Quartz	Clay

Fig. 8. Mineral composition of surface, about 500  $\mu\text{m}$ , about 1040  $\mu\text{m}$  and center layers calculated from the chemical composition of fired bodies.

Symbols are same as Table 2.

32.7 mass%, 粘土が34.7~34.9 mass%となった。この鉱物組成は、原料調合から算出される鉱物組成とほぼ同一であった。泥しよのの見掛け粘度との間には相関は全く見られなかった。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が極大値を示した1040~1060  $\mu\text{m}$ の位置では、水分が一定の泥しよを用いた試料 A, B, C では、長石が32.0, 32.1, 32.3 mass%, ケイ石が28.9, 28.0, 28.8 mass%, 粘土が39.1, 39.9, 38.9 mass%となった。解こう剤添加量が一定の泥しよを用いた試料 D, B, E では、長石が32.2, 32.1, 32.3 mass%, ケイ石が30.5, 28.0, 28.5 mass%, 粘土が37.3, 39.9, 39.2 mass%となり、泥しよの見掛け粘度と相関する結果は得られなかった。しかし、今回の実験では、中心部付近は20  $\mu\text{m}$ 単位で研削しているため、測定面が必ずしも $\text{Al}_2\text{O}_3$ が極大値を示す位置とは限らないことから、一回の研削量を少なくし、測定回数を増やすことにより、泥しよの見掛け粘度と相関する結果が得られる可能性はあると考えられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ が極小値を示した試料中心部は、試料 A, B, C で、長石が33.7, 33.8, 34.4 mass%, ケイ石が37.6, 37.2, 38.5 mass%, となった。中心部の粘土の含有量は、試料 B で29.0 mass%, 試料 A で28.7 mass%, 試料 C で27.1 mass%となり、流出速度のデータ及び見掛け粘度のデータと相関する結果が得られた。

試料 D, B, E では、長石が33.2, 33.8, 33.9 mass%, ケイ石が36.1, 37.2, 38.1 mass%となった。粘土の含有量は試料 D で30.7 mass%, 試料 B で29.0 mass%, 試料 E で28.0 mass%となり、見掛け粘度のデータと相関する結果が得られた。次に、

試料 C と E を比較する。試料 C に用いた泥しよの見掛け粘度は16.1 Pa·s, 試料 E に用いた泥しよの見掛け粘度は9.3 Pa·sであったが、試料中心部の粘土量は C が27.1 mass%, E が28.0 mass%となり、見掛け粘度のデータと逆の結果が得られた。

試料 C に用いた泥しよは、解こう剤添加量が0.5 mass%で、流出速度の実験結果から解こうの程度は最も高く、試料 E に用いた泥しよの解こう剤添加量は0.3 mass%で、解こうの程度は試料 C に用いた泥しよに比べ低いと考えられる。試料 C と E の中心部における粘土量の比較から、泥しよ水分を1.5%増やすより解こう剤添加量を0.2%増やした方が、粘度粒子の移動に与える影響が大きい結果となった。

粘土粒子の移動距離は、焼成体を基準とした場合、表面で15  $\mu\text{m}$ , 中心部で80  $\mu\text{m}$ であった。試料の全収縮は約20%であることから、成形時の粘土の移動距離は、試料表面で約20  $\mu\text{m}$ , 試料中心部で約100  $\mu\text{m}$ と算出される。

泥しよの見掛け粘度と鉱物組成の評価をもとに、圧力鑄込み成形体の形成過程を考察する。

試料の表面層は、泥しよがセッコウ型に圧入され、セッコウ型の内面に接触して最も初期に形成される層である。泥しよ水分と粘度及び解こう剤の添加量に関係なく、いずれの試料でも、坯土の鉱物組成に比べ粘土が多く、しかも試料間の粘土量に大きな差が見られなかった。磁器坯土は既に示したように、粒度分布範囲が広いため、セッコウ型の吸水能に依存した脱水過程が急激に生じた際、水の移動に伴って粒子径の小さい粘土粒子が移動し表面層に集積するパーコレーションが生じているものと推定される。

50~300  $\mu\text{m}$ の層における泥しよ水分のセッコウ型への移動速度は、既に表面層が形成されていることから、表面層での移動速度より小さいと考えられる。見掛け粘度が20.0 Pa·s以下の試料 A, B, C, E において、約100  $\mu\text{m}$ の位置で $\text{Al}_2\text{O}_3$ の多い層が検出されている。表面層が既に形成されているため、セッコウ型の吸水能の及ぼす影響は小さくなる。水分の移動によってこの付近の泥しよの水分は低下するが、粘土粒子の移動は可能で、その後の水分移動で粘土粒子が凝集したと考えられる。泥しよ水分が最も少なく見掛け粘度が44.5 Pa·sの泥しよを用いた試料 D では、約100  $\mu\text{m}$ の位置で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の多い層は検出されなかった。泥しよ水分が少ないことから、他の試料と同量の水分がセッコウ型へ移動した時点で、粘土粒子が凝集し移動できなくなったと考えられる。ほぼ300  $\mu\text{m}$ の位置で組成は安定していることから、表面から300  $\mu\text{m}$ までの層は、セッコウ型の吸水能に依存した脱水過程で形成されるものと推定される。

300~960  $\mu\text{m}$ の層は、測定したすべての試料で、泥しよ水分及び解こう剤添加量にかかわらず、坯土の組成とほぼ同一の組成を示した。既に、約300  $\mu\text{m}$ の厚さの層が形成されていることから、この層の透水性に依存した比較的緩やかな水分の移動が考えられる。960  $\mu\text{m}$ までの層が形成される間、泥しよ水分がセッコウ型へ移動し泥しよの体積が減少することによってセッコウ型内部へ泥しよが供給される。供給された泥しよは加圧状態にある。水と粘土粒子の移動及び泥しよの供給が平衡状態になり、泥しよ調整時の組成で固定化されているものと推定されるが、この層の形成過程は検討の余地があると考えられる。

960  $\mu\text{m}$ から中心までの層の形成時点では、セッコウ型内に泥しよを圧入する孔の泥しよは、既に周囲のセッコウに水分が移動し液性限界を超えて固化しているため、成形体中心部

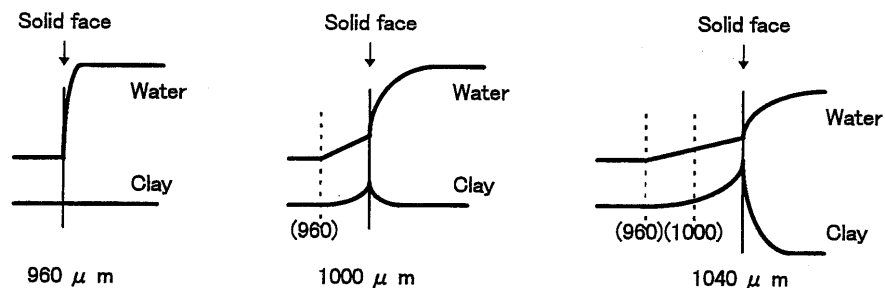


Fig. 9. Schematic cross-sectional illustrations of mobility of the clay particles and water at 960  $\mu\text{m}$ , 1000  $\mu\text{m}$  and 1040  $\mu\text{m}$  layers.

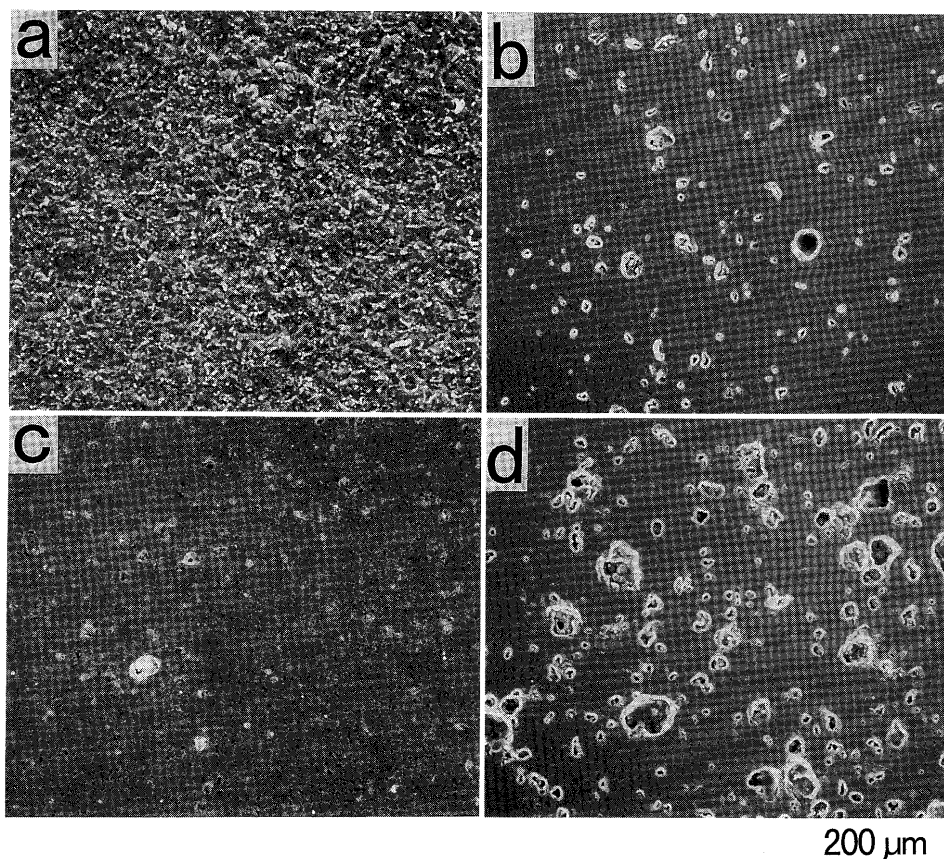


Fig. 10. SEM photographs of fired body formed by pressure casting method.

(a) surface layer, (b) 500  $\mu\text{m}$  layer from surface observed middle pores, (c) 1040  $\mu\text{m}$  layer from surface observed small pores and (d) center layer observed large pores.

への新たな泥しょうの供給はなく、この層にある泥しょうは加圧されていないと考えられる。試料中心部の泥しょうの脱水は、既に形成されている960  $\mu\text{m}$  までの層の透水性に依存する。960  $\mu\text{m}$  以降の層が形成されるとき水分と粘土粒子濃度の関係を図9に示した。鋳込み終期には、水分移動により成形体中心部からセッコウ型の表面に向かって気孔中の水分が除去される。その際、微細な粘土粒子の一部は、長石やケイ石の大きな粒子の表面に吸着されるが、一部は水とともに移動する。そのとき、粘土粒子に比べて水の移動速度の方が速いので、気孔内の水と気相の境界近傍の水の粘土粒子濃度が高くなる。気孔中の水分の除去が進行するに従って、気孔内の水と気相境界近傍の粘土粒子濃度は次第に高くなるが、ある濃度以上になると粘土粒子が凝集し、それ以上移動することができなくなる。この

ような、移動しにくくなった粘土粒子は、表面から960  $\mu\text{m}$  の位置で徐々に集積し始め、1040~1060  $\mu\text{m}$  の位置で最大に達する。中心部での粘土量の減少は、960~1050  $\mu\text{m}$  の層への粘土の移動が原因である。

図10の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真は表面、500  $\mu\text{m}$ 、1040  $\mu\text{m}$ 、中心部の位置の組織を示す。表面は微粒子で構成され、気孔は見当たらず、パーコレーション効果で、微粒子が気孔を充填していると考えられる。500  $\mu\text{m}$  の位置では最大30  $\mu\text{m}$  程度の気孔が観察された。1040  $\mu\text{m}$  の位置では、500  $\mu\text{m}$  の位置で観察された気孔より小さい数  $\mu\text{m}$  の気孔が観察された。表面と同様にパーコレーション効果で、微粒子が気孔を充填していると考えられる。中心部では50  $\mu\text{m}$  程度の気孔が数多く観察された。既に表面から960  $\mu\text{m}$  までの層が形成されて

いるため、水分や粘土粒子の移動に伴う体積収縮がないこと、又、新たな泥しょうの供給がないこと等から、水分及び粘土粒子が移動した跡は空隙として残る。

### 5. まとめ

各試料の分析の結果から、圧力鋳込み成形した磁器素地は、組成の異なる表面層、中間層、中心層からなることが明らかとなった。圧力鋳込み成形に用いる泥しょうの調整条件と成形体の特性の間には密接な相関があることから、泥しょうの水分及び解こう剤の添加量を制御することによって、50~300  $\mu\text{m}$  に現れる層の形成を防止し、かつ、中心部での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の極大値と極小値の差を小さくすることは可能である。

圧力鋳込み成形した製品は、表面にカオリナイト系粘土が集積し、焼成時にムライトに変化して、熱膨張係数や白色度及び透光性の低下の要因となる。また、中心部では、石英が多く、熱膨張係数の上昇の要因となる。素地表面と中心部の化学組成及び鉱物組成が均質でないことから、熱膨張係数や耐火度等の物性が異なるため生ずる素地表面での応力の残留が、上絵付け工程における上絵はく落要因の一つであると推定される。

(1997年9月第41回粘土科学討論会にて一部発表)

### 文 献

- 1) 渡辺信彦, 窯協, 80, 212-18 (1972).
- 2) 渡辺信彦, 窯協, 80, 233-38 (1972).
- 3) 渡辺信彦, 窯協, 80, 313-18 (1972).
- 4) 渡辺信彦, 窯協, 80, 348-53 (1972).
- 5) 前田雅喜, 小田喜一, 芝崎靖雄, 名古屋工業技術研究所報告, 45, 547-56 (1996)
- 6) 水田博之, 芝崎靖雄, 酒井清介, 片桐 誠, 藤本久和, 粉体および粉末冶金, 35, 619-24 (1988).
- 7) J. D. Hampton, S. B. Savage and A. L. Drew, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1040-45 (1988).
- 8) 高橋 実, 清水 準, 鵜沼英郎, 松林重治, 植木正憲, 鈴木久男, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 510-16 (1996).
- 9) 近藤祥人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 928-31 (1993).
- 10) 佐野三郎, 伴野 功, 前田雅喜, 小田喜一, 芝崎靖雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 984-88 (1996).
- 11) 大嶋一之, 小田喜一, 芝崎靖雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 1032-37 (1992).
- 12) 大嶋一之, 小田喜一, 佐野三郎, 芝崎靖雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 416-21 (1993).
- 13) F. M. Tiller and Chun-dar Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 882-87 (1986).
- 14) F. M. Tiller and N. B. Hsyung, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 210-18 (1991).
- 15) 清水 準, 高橋 実, 新垣 勉, 鵜沼英郎, 植木正憲, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 891-96 (1997).
- 16) 高橋 実, 清水 準, 鵜沼英郎, 松林重治, 植木正憲, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 1160-66 (1995).
- 17) 中道俊久, 粘土科学, 36, 1-9 (1997).
- 18) H. Jordan, *Tonind. Ztg.*, 94, 371-73 (1970).