

低火度磁器に適した基礎釉薬の開発

林 茂雄*, 川原田 金吾*, 伊藤 隆**, 新島 聖治**

Development of Basic Glazes Suitable for Low-Temperature Sintering Porcelain

Shigeo HAYASHI, Kingo KAWARADA, Takashi ITO and Seiji NIJIMA

1. はじめに

窯業研究室ではこれまでに、一般の磁器より 200℃程度低い 1100℃で磁器化する素地（以後、低火度磁器素地と称す）を開発した¹⁾²⁾。この素材を実用化できれば、燃料費の低減及び二酸化炭素排出量を抑制し、環境に優しい陶磁器製品が得られることが期待できる。

現在の四日市萬古焼の主要生産品である半磁器製品は、中火度焼成（1200℃前後）であり、その熱膨張係数（ $7\sim 8 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ ）に適合する透明釉薬の一般的な組成は表 1 に示した石灰亜鉛系と石灰バリウム系の 2 種類である。一方、低火度磁器素地は 1100℃で焼成するため、これら半磁器用の釉薬は使用できない。

本研究では、1100℃で焼成する低火度磁器に適合した釉薬の開発を目的とした。開発する釉薬は従来の半磁器より 100℃程度低い温度で熔融する組成に設計する必要がある。さらに、低火度磁器素地の熱膨張係数は半磁器より低い（約 $6 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ ）ことから釉薬の熱膨張を小さくして、貫入（釉薬層のひび割れ）が発生しないようにすることが不可欠である。加えて、環境負荷や人の健康に配慮して、重金属類（バリウムなど）を極力低減化することも検討すべきであり、半磁器食器用にはすでに表 1 に示す低環境負荷型中火度透明釉薬が

開発されている³⁾。今回は、低環境負荷型中火度釉薬を基本として、低火度磁器用の透明釉薬とマト釉薬を開発したので報告する。

表 1 半磁器用透明釉薬の組成（ゼーゲル式）

ゼーゲル式	中火度透明釉薬		低環境負荷型中火度透明釉薬	
	石灰亜鉛系	石灰バリウム系	L2系	L4系
KNaO	0.20	0.20	0.21	0.19
Li ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.04
CaO	0.55	0.50	0.50	0.50
BaO	0.00	0.25	0.05	0.05
SrO	0.00	0.00	0.05	0.05
ZnO	0.25	0.05	0.09	0.09
MgO	0.00	0.00	0.09	0.09
Al ₂ O ₃	0.25	0.25	0.33	0.33
SiO ₂	2.50	2.50	3.25	3.25
フリット外割	5~10(%)	5~10(%)	3(%)	3(%)

2. 実験方法

2. 1 透明釉薬

原料には釜戸長石（特級）、亜鉛華、鼠石灰石、福島珪石、土岐口蛙目粘土、ペタライト、炭酸ストロンチウム、水酸化アルミニウム、CY5401、12-3669 等を用いた。

半磁器用の低環境負荷型中火度透明釉薬を出発組成とし、1100℃で熔融するためにフリットを外割で 0~30%添加し、劇物である重金属類の炭酸バリウムを無害な炭酸ストロンチウムに全量置換して、適切な組成を求めた。まず、アルカリ金属 KNaO、Li₂O における、アルカリ土類金属 CaO、ZnO、SrO の影響を調べるために表 2 に示す調合

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

No.T1 から T16 までについてテストピース試験 (10g 調合) を行った。

次に、テストピース試験で透明性が良く無貫入となった調合について、ポットミル試験 (1~2kg 調合) を行った。釉薬の水分量は原料に対して 50%とし、16 時間粉碎することで釉薬を調製した。調製した釉薬は、60 目篩 (50 メッシュ, 279 μ m) を通して、小皿に施釉し酸化雰囲気にて 1100 $^{\circ}$ C・1 時間保持の条件で焼成を行った。

表 2 低火度磁器用透明釉薬の試験調合 (ゼーゲル式)

調合No.	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
KNaO	0.18	0.18	0.15	0.15	0.13	0.11	0.09	0.07
Li ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
CaO	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
ZnO	0.25	0.30	0.25	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
SrO	0.15	0.10	0.18	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Al ₂ O ₃	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
SiO ₂	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
フリットCY5401	25%・30%	25%・30%	25%・30%	25%・30%	0~25%	0~25%	0~25%	0~25%

調合No.	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16
KNaO	0.11	0.11	0.11	0.11	0.13	0.13	0.13	0.13
Li ₂ O	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04
CaO	0.40	0.35	0.40	0.30	0.40	0.35	0.40	0.30
ZnO	0.25	0.30	0.20	0.30	0.25	0.30	0.20	0.30
SrO	0.18	0.18	0.23	0.23	0.18	0.18	0.23	0.23
Al ₂ O ₃	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
SiO ₂	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
フリットCY5401	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%

2. 2 マット釉薬

2. 1 で無貫入透明釉となった T6, T14 を選択し、マット釉の試験を行った。

低火度磁器素地に適合した透明釉薬 (調合 No.T14) の中性成分 (Al₂O₃) と酸性成分 (SiO₂) をそれぞれ 0.350 から 0.425 と 1.75 から 2.75 の範囲 (図 1 の M1 から M20) で組成を変化させて、マット釉薬になる領域を見出すためにテストピース試験を行った。なお、フリット CY5401 を 15% 外割で添加した。

次に、透明釉薬 (調合 No.T6) のフリットを表 3 に示す 6 種類のフリットで置換して添加量を外割で 5, 10, 15, 20% と変化させ、ゼーゲル式における中性成分 (Al₂O₃) と酸性成分 (SiO₂) をそれぞれ 0.325 から 0.375 と 2.75 から 3.00 の範囲で (組成を) 変化させてテストピース試験を行

い、低火度磁器に適合するマット釉薬の調合を求めた。

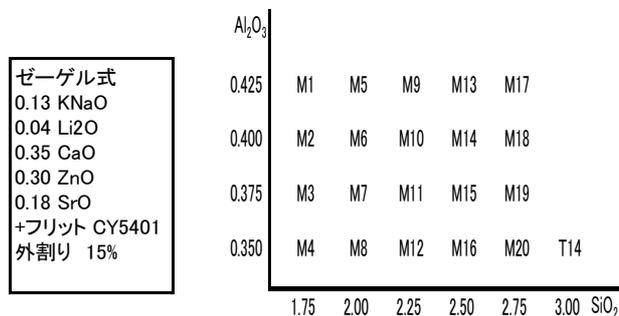


図 1 マット釉薬試験のゼーゲル式範囲

表 3 マット釉薬試験に用いたフリット

フリット	製造企業
CK0133	N社
CK5401	
12-3669	T社
12-3725	
12-3737	
12-3979	

その次に、テストピース試験でマット釉薬となり無貫入であった調合について、透明釉薬の場合と同様にポットミル試験 (1kg 調合) を行い、小皿に施釉して 1100 $^{\circ}$ C で焼成した。

3. 結果と考察

3. 1 透明釉薬

テストピース試験 T1~T16 の焼成結果を表 4 に示す。

表 4 透明釉薬の焼成結果

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
釉性状	T	T	T	T	T	T	M	M
貫入	有	有	有	有	無	無	無	無
透明性	×	×	×	×	○	◎	△	△

	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16
釉性状	T	T	T	T	T	T	T	T
貫入	有	有	有	有	無	無	無	無
透明性	○	○	○	○	○	◎	◎	○

釉性状 T:透明 M:マット 貫入 有:あり 無:なし
透明性 ◎:良い ○:やや良い △:やや悪い ×:悪い

アルカリ金属は KNaO 分と Li₂O 分の合計がゼ

ーゲル式で 0.17 モルになるように調合したところ Li₂O 分は 0.04 モル程度が適切であった。イオン半径の小さな Li を増加させると釉薬の熱膨張が小さくなり、貫入が発生しないことが期待される。しかし、Li₂O 分を 0.08 モル以上にすると透明性が劣った。また、アルカリ土類金属は CaO 分を 0.3 から 0.4 モルに、SrO 分を 0.1 から 0.23 モルの範囲で調合したところ CaO 分は 0.35 モル程度が、SrO 分は 0.18 モル程度が貫入の発生しない透明釉薬となった。イオン半径が大きい SrO 分を増加させると釉薬の熱膨張が大きくなり、貫入の発生原因となりうるので、0.2 モル程度が適していると考えられる。

テストピース試験の結果では、調合 No.T14 が透明釉薬として最適であった。次に、ポットミルによる試験において、調合 T14 では釉薬層内部と表面に細かな泡が発生したことからフリット CY5401 の添加量を 10%に減量した。さらに、焼成条件として 900℃で 1 時間保持した後に、最終焼成温度である 1100℃で 1 時間保持することで表面の細かな泡をほとんど消失することができた。調合 No.T14 の原料調合割合を表 5 に示す(図 4)。

半磁器用の低環境負荷型中火度透明釉薬を出発組成として、低火度磁器に適合する組成の探索を行ったが、完全な透明釉薬となる組成の幅が狭いので、焼成条件の違いに対応するのが困難と考えられる。今後、実用化に向けてより焼成幅の大きな組成を検討する。

3. 2 マット釉薬

透明釉薬の調合 No.T14 の中性成分 (Al₂O₃) と酸性成分 (SiO₂) を変化させたところ図 1 の調合 No.M5 と M9 が硬い雰囲気のマット釉薬となった。

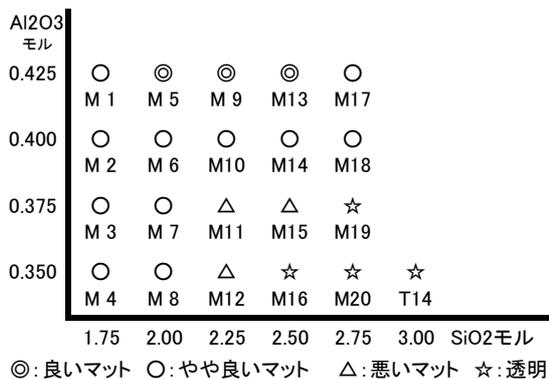


図 2 マット釉薬の焼成結果

そして、ポットミルによる試験においても貫入のないマット釉薬となり、調合 No.M9 の方が表面の状態が優れていた(図 5)。

次に、透明釉薬の焼成結果で透明性が良い調合 No.T6 (ゼーゲル式) の SiO₂ 分を 2.75~3.25 モル範囲で変化し、フリットを 12-3669 に置換し 5~20%添加した結果、柔らかい雰囲気の色白色のマット釉薬となり、ポットミルによる試験においても釉薬表面がなめらかなマット釉薬となった。これを MT6 と表記する(図 3)(図 6)。

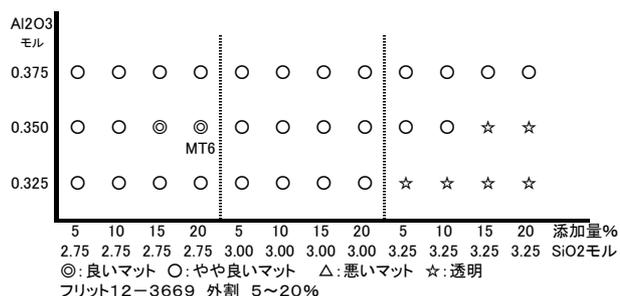


図 3 マット釉薬の焼成結果

最後に、透明釉薬の調合 No.T14 のフリットを 12-3669 に置換し 15%添加した結果、調合 No.MT6 よりもやや硬いマット釉薬となり、調合 No.M6 と MT6 の中間的なマット釉薬となった。このようにマット釉薬の雰囲気は、製品に求められる条件により可変できる。

以上のように低火度磁器に適合するマット釉薬として、硬い雰囲気のマット M9 と柔らかい雰囲気のマット MT6 の 2 種類を開発した。これらのマット釉薬の原料調合割合を表 5 に示す。

表 5 低火度磁器に適合する透明釉薬とマット釉薬の原料調合割合(単位:wt%)

	透明釉薬		
	T14	M9	MT6
釜戸長石(特級)	33.42	37.28	28.59
土岐口蛙目粘土	16.09	20.01	17.53
水酸化アルミニウム	0.00	3.02	0.00
亜鉛華	7.56	8.44	8.00
鼠石灰	10.69	11.93	13.05
炭酸ストロンチウム	8.24	9.19	6.30
ペタライト	9.09	10.14	14.43
福島珪石	14.93	0.00	12.10
CY5401	10.00	15.00	0.00
12-3669	0.00	0.00	15~20

※フリット (CY5401 と 12-3669) は外割で調合



図 4 透明釉(調合 No.T14)



図 5 硬い雰囲気のマット釉薬
(調合 No.M9)



図 6 柔らかい雰囲気のマット
釉薬(調合 No.MT6)

4. まとめ

新しい陶磁器素材である 1100℃で焼結する低火度磁器に適合した釉薬として、透明釉薬とマット釉薬を開発した。これら釉薬の開発により、低火度磁器素地の製品化が可能となる。今後は透明釉薬の焼成幅の拡大と釉薬のバリエーションを増やすために乳濁釉薬の開発を行い、低火度磁器製品の開発を促進する。

参考文献

- 1) 伊藤隆ほか：“低温焼成磁器用組成物および低温焼成磁器の製造方法”。特願 2008-061443
- 2) 伊藤隆ほか, 「低温焼結性陶磁器素地の開発」, 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, Vol.32(2008)
- 3) 山本佳嗣ほか, 「萬古焼に適した新規低環境負荷型陶磁器釉薬の開発」, 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, Vol.30 (2006).

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)