

SDGs に対応した陶磁器の製品化技術の開発

中溝 祐志、白石 敦則
佐賀県窯業技術センター

産地に流通している低温焼成磁器について各温度における焼曲、吸水率及び嵩密度試験を行い適正な焼成温度を検証した。得られた結果から低温素地の焼成幅を決定し、その温度帯における素地の熱膨張係数から低温焼成磁器用の透明釉の開発を行った。開発した釉薬は 1200℃で十分に熔融され、素地から圧縮応力のかかる熱膨張率を示した。また、開発した透明釉を基に結晶性マット釉の開発を行った。開発した釉薬による下絵の発色について検証し、1200℃で焼成したものは従来の磁器よりも高彩度の加飾が可能であることがわかった。

キーワード:SDGs、温室効果ガス、釉薬開発、高彩度

Development of production technologies for porcelain aligned with the Sustainable Development Goals

NAKAMIZO Yushi, SHIRAIISHI Atsunori
Saga Ceramics Research Laboratory

The water absorption, bulk density and firing deformation were evaluated at various temperatures for low-temperature sintering porcelain currently distributed in production regions, to determine the optimal firing temperature. Based on the results obtained, the firing range was established. Furthermore, a transparent glaze suitable for low-temperature sintering porcelain was developed by considering thermal expansion within this temperature range. The developed glaze exhibited sufficient melting at 1200℃ and was suitable for low-temperature sintering porcelain, where compressive stress from the body. In addition, a crystalline matte glaze was developed based on the transparent glaze. To promote the use of low-temperature sintering porcelain, test pieces for underglaze color development were prepared using the developed transparent glaze, and the enhancement of color saturation was investigated. As a result, it was demonstrated that the use of low-temperature sintering porcelain enables higher color saturation in decoration compared to standard porcelain.

Key Words: :SDGs, carbon dioxide, glaze development, higher color saturation

1. はじめに

地球温暖化や気候変動といったグローバルな課題に直面する現代社会では、持続可能な発展目標 (SDGs: Sustainable Development Goals) が国際的な取り組みの指針として広く認知されている。特に、目標 13「気候変動に具体的な対策を」と目標 7「エネルギーをみんなにそしてクリーンに」は、二酸化炭素 (CO₂) の排出削減を通じて持続可能な未来を実現する上で重要な柱となっている。

以前から地球温暖化の問題が危惧されており、当センターでは 1200℃程度の低温で焼成可能な陶土を開発した¹⁾。この低温焼成陶土は、未利用資源であった天草低火度陶石を配合することで、従来の 1300℃で焼き締まる磁器に対して温度を 100℃下げた 1200℃で素地が磁器

化する。これにより、CO₂ を最も排出する高温時の焼成時間を短縮することができ、焼成に用いる燃料ガスの節約や CO₂ 排出量の大幅な削減が可能となる。

本研究では、産地にこの技術を普及することを目的とし、この低温焼成陶土に適合した釉薬開発及び下絵具(以下、呉須とする)の発色試験を行った。また、1200℃焼成による呉須の発色域の拡大や高彩度化による新たな加飾表現についても併せて検討した。

2. 実験方法

各種試験における陶土は市販品(有限会社瀏野陶磁器原料)の低温焼成陶土を用いた。焼曲試験用のテストピースは陶土に水と分散剤を加え含水率 30%の泥しょうとし、

鑄込み成形によって 120×20×7 mmの角棒を成形した。乾燥後、電気炉を用い 1100℃から 1350℃の範囲で 50℃ずつ設定温度を変えて焼成を行った。焼成は 100℃/hの昇温速度でそれぞれの設定温度まで昇温した後、所定の温度で 1 時間保持し自然冷却するパターンで行った。なお焼成温度の確認は共通熱履歴センサー(JFCC 製)を用いて行った。以下、焼曲、吸水率及び嵩密度試験の結果において焼成温度は設定温度ではなく共通熱履歴センサーの指示値を用いた。

吸水率、嵩密度の測定は焼曲試験用の素地を切り出し、ASTM C373-88 によって測定した。X 線回折試験は試料を粉碎後 X 線回折測定((株)リガク製、Smart Lab)にて結晶相を確認した。また、熱膨張係数はダイヤモンドカッターで約 5 mm×20 mmの角棒に切り出した試料を、熱分析装置(SHIMAZU 製、TMA-60)で測定した。

釉薬の熱膨張測定用試料は石膏型を用いて脱水成形後、アルミナ粉の上に載せ、1200℃の酸素濃度-2.0%で還元焼成を行った。得られた釉塊は素地同様、ダイヤモンドカッターを用いて切り出し測定を行った。なお、開発したマット釉の質感評価は板状テストピース(45mm 角)に施釉を行い、光沢度計(日本電色製、VG8000)を用いて測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 低温焼成陶土の焼結特性

3.1.1 焼曲試験

図 1 に各温度で焼成したときの素地の焼曲試験の結果を示す。低温側の 1150℃、1175℃では焼成変形量は最小の 4 mmを示し、それ以降の温度では温度上昇に伴い、軟化変形が進行し焼成変形量は大きくなった。特に

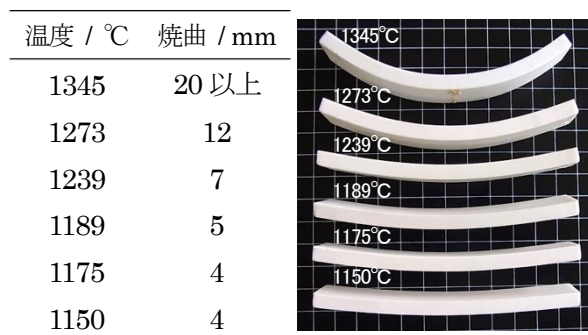


図 1 各焼成温度における焼成変形量

1345℃では試験架台の底に試料が到達しており、変形量は 20 mm以上あったことが推測される。比較として 1300℃焼成の天草磁器の焼成変形量は 8 mmであったため、焼曲試験の結果から低温焼成陶土の焼成範囲は 1240℃までが妥当であることが示唆された。

3.1.2 吸水率及び嵩密度試験

図 2 に低温焼成陶土を各温度で焼成したときの吸水率と嵩密度の関係を示す。まず吸水率は、1103℃で 4.55%を示し、温度上昇に伴い 1175℃で 0.10%と吸水率がほぼなくなり素地は磁器化していることが確認された。その後、1273℃まで吸水率を 0.1%以下に保った後、1345℃で急激に吸水率が増加し 5.12%を示した。嵩密度は 1103℃で 2.21g/cm³を示し、温度上昇に伴い素地の緻密化が進み 1189℃で 2.40g/cm³、1239℃で最も高い 2.41g/cm³を示し、1345℃で 2.00g/cm³と低下した。1345℃における急激な吸水率の増加と嵩密度の低下は、過熱により素地中のガラス相で気泡が膨化する“ブローティング”という現象が起きたと推察される²⁾。以上の結果から、低温焼成陶土の適正な焼成温度幅は、素地が磁器化し吸水率がなくなる 1170℃以上、ブローティングが発生しない 1240℃以下であることが示唆された。

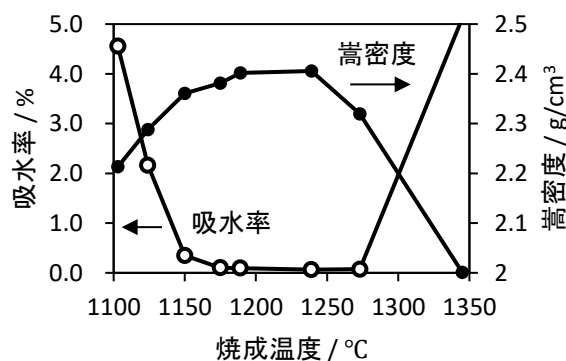


図 2 焼成温度における吸水率と嵩密度の関係

3.1.3 熱膨張率試験

1200℃で焼成した低温焼成磁器と 1300℃で焼成した従来の天草磁器の熱膨張曲線を図 3 に示す。熱膨張曲線から、どちらの素地も 200℃以下で異常膨張を示すクリストバライトの体積変化は観察されず、573℃付近に石英による $\alpha - \beta$ 転移を示す急激な体積変化が起きている。

低温焼成磁器の 30℃～650℃間における熱膨張係数は $7.82 \times 10^{-6} / \text{K}$ であり、天草磁器の $7.45 \times 10^{-6} / \text{K}$ と比べ高い熱膨張係数を示した。

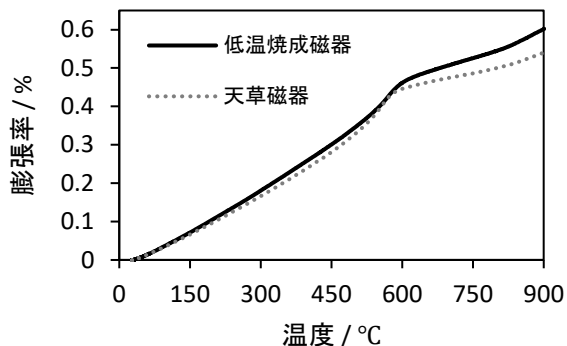


図3 1200℃焼成の低温焼成磁器と1300℃焼成の天草磁器の熱膨張曲線

3.2 低温焼成磁器用の釉薬開発

一般に天草磁器における石灰釉の線膨張係数は $6.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 付近であるが、これは素地から釉に圧縮応力をかけて磁器を強化することを目的としたものであり、素地に対する熱膨張係数を意図的にやや小さくした値である。そこで、今回の低温焼成磁器用の釉薬においても、素地の $7.82 \times 10^{-6} / \text{K}$ に対して少し小さい $6.5 \sim 7.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ を適正な範囲として 1200℃で十分に熔融する釉薬の開発を行った。

3.2.1 釉の低融点化

低融点化に寄与するとされる SrCO_3 、 ZnO ³⁾及び BaCO_3 の添加剤による低融点化の効果について検証した。前述した添加剤の全く入っていない釉薬を基礎釉とし、釉薬にそれぞれ添加剤を外割で重量比 3wt%ずつ加えた場合の釉のガラス転移点(Tg: Glass transition temperature)、軟化点を表1に示す。表1から添加剤によって Tg 及び軟化点がそれぞれ低くなり、釉が低融点化していることがわ

表1 各添加剤によるガラス転移点と軟化点の変化

	ガラス転移点 (Tg) / °C		軟化点 / °C	
基礎釉	757	ΔT	899	ΔT
SrCO ₃	737	-20	869	-30
BaCO ₃	747	-10	889	-10
ZnO	711	-46	805	-94

かった。特に、ZnO を添加した釉は基礎釉に対して Tg で -46℃、軟化点で-94℃と最大の効果を示した。

3.2.2 ゼーゲル式による釉薬調合

前項の結果から ZnO を用いることが効果的であったため、ZnO を用いた石灰亜鉛釉の調合を行った。調合割合は文献のゼーゲル式⁴⁾を参考に、釉調合アプリケーションソフト^{5,6)}を用いて算出した。

表2に今回調合した透明釉(A, B, C)の調合割合及びその物性を示す。なお、原料に用いた長石は Na₂O を多く含むネフェリン(釉薬 A)と K₂O を多く含む益田長石(釉薬 B)でそれぞれ調合し、熱膨張係数と光沢度を比較した。

表2から、釉薬 A は熱膨張係数が $6.84 \times 10^{-6} / \text{K}$ であり、3.2で示した $6.5 \sim 7.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ の範囲内であった。また光沢度も釉薬 B より高い値であり良好な結果であった。しかし釉薬 A の調合には、粘土質原料が含まれておらず、施釉後の釉の密着性や乾燥強度から現場での作業性が悪くなると推察された。そこで、生原料を入れた上で Al₂O₃ の含有量がネフェリンに比べて少ない益田長石を併用することで、熱膨張係数が範囲内になるように調合割合を微調整した釉薬 C を調合した。

表2 透明釉(A,B,C)の調合割合及び物性値

		釉薬 A	釉薬 B	釉薬 C
原料	益田長石	-	69.5	16
	ネフェリン	54	-	35
	メラリアカリン	-	2	4
	珪石	28	10	26
	石灰石	10	10.5	11
	亜鉛華	8	8	8
物性	熱膨張係数 (計算値) $\times 10^{-6} / \text{K}$	6.84	7.11	6.60
	光沢度(Gs60)	84.4	77.1	82.2

図4に釉薬 C 及び従来の 1300℃石灰釉の熱膨張曲線を、また熱膨張曲線から得られた熱分析の結果を表3に示す。釉薬 C の Tg 及び軟化点は一般の石灰釉と比較して約 60℃低くなっており、石灰釉より低い温度で釉が熔融することが確認できた。また、熱膨張係数(30℃～

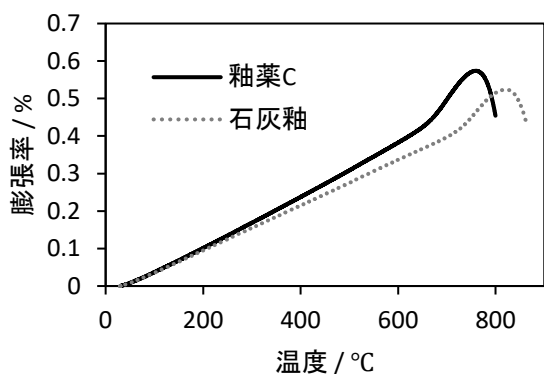
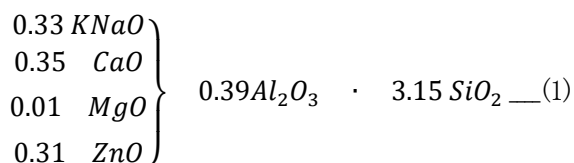


図4 釉薬Cと一般的な石灰釉の熱膨張曲線の比較

表3 釉薬Cと石灰釉の物性比較

	釉薬C	石灰釉
ガラス転移点 (Tg) / °C	663	726
軟化点 / °C	760	822
熱膨張係数 (実測値) × 10 ⁻⁶ / K	6.83	5.90

650°C)は 6.83×10^{-6} / Kであり、素地から圧縮応力が適度にかかる良好な数値であった。このことから、釉薬Cを本研究における低温焼成磁器用の透明釉とした。なお、調合におけるゼーゲル式は(1)のとおりである。



3.2.3 結晶性マット釉の開発

今回開発した透明釉を基に結晶性マット釉の開発を行った。マット釉は釉中に何らかの結晶が析出することで得られるもので、釉の熱膨張は析出する結晶析出状態に左

右されると推測される。そこで、高熱膨張を示すCelsian結晶を析出させることを目標とした釉調合を検証した^{7,8)}。

まず、開発した透明釉に対して BaCO₃を外割で添加(2.5%、5.0%、10%、15%、20%)し、釉中における結晶の析出具合を光沢度及び目視で評価した。

表4に釉の光沢度及び釉の表面状態をそれぞれ示す。BaCO₃を2.5%、5.0%添加したものは釉の熔けが良く、高い光沢度であったが、10%、15%では光沢度が急に低くなった。これは釉中に細かい気泡が見られたことが原因と考えられる。20%添加では呉須が滲み、釉中に結晶の析出が確認できた。

次に BaCO₃を20%添加した釉薬から、ゼーゲル式で Al₂O₃(0.30、0.33、0.36)と SiO₂(1.8、2.0、2.2)のモル比を変化させ、調合(M01~M09)を行った(表5)。

各サンプルにおける熱膨張係数と光沢度の結果を表6に示す。表6から、M07以外の釉では光沢度は一桁台を示し、マットの質感を示した。ただし、光沢度が低いもの

表5 Al₂O₃とSiO₂のモル比とサンプル名の関係

Al ₂ O ₃	0.36	M07	M08	M09
	0.33	M04	M05	M06
	0.30	M01	M02	M03
		1.8	2.0	2.2
		SiO ₂		

表4 BaCO₃添加による釉の光沢度及び表面状態




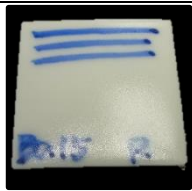
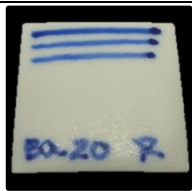
BaCO ₃ 添加割合 / %	2.5	5.0	10	15	20
光沢度(Gs60)	77.1	86.2	34.9	34.2	8.8
釉の表面状態	 平滑	 平滑	 気泡 多	 気泡 多	 結晶析出

表6 サンプルごとの熱膨張係数と光沢度の結果

サンプル名	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /K	6.47	6.26	6.63	7.01	5.96	6.21	5.96	6.50	6.12
光沢度 (Gs60)	8.5	6.4	5.3	6.2	7.5	6.6	39.6	2.8	2.9

は釉中に気泡の跡が見え、表面が荒れていたため、本研究では試験した中でも光沢度の少しあるM01を低温焼成用マット釉とした。

また、マットの質感が目的とした結晶の析出によるものか確認するため、マット釉のX線回折測定を行った。測定結果を図5に示す。図5から釉中に析出していた結晶は、Celsian結晶の回折ピークと一致していることが確認できた。ゼーゲル式は(2)のとおりである。

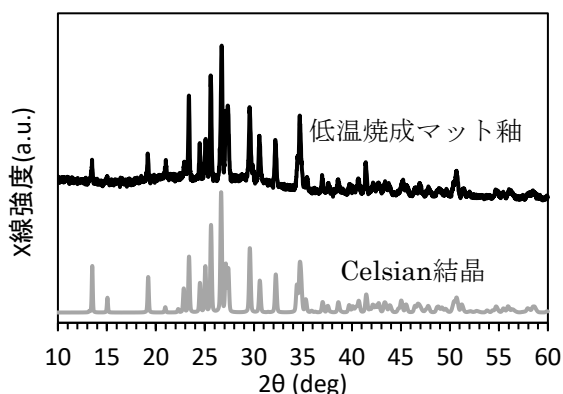
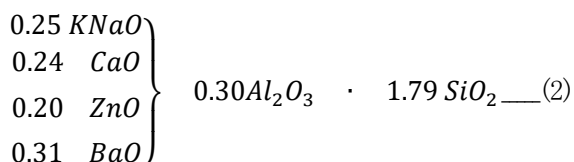


図5 低温焼成マット釉とCelsian結晶のX線回折パターン。



3.3 下絵加飾サンプルの作製

低温焼成磁器用の透明釉において、呉須の濃度違いによる発色を確認するために下絵具の転写紙を用いたテストピースを作製した。転写紙は呉須に対してオイルの混合比率を変え、呉須の薄い濃度から250%、150%、80%の3濃度とした。目止め処理を行ったテストピースに下絵転写を行い、電気炉で昇温速度100°C/hの900°C焼成で糊剤を焼き飛ばした。施釉は開発した透明釉(釉薬C)を用い、1200°Cで還元焼成(酸素濃度-2%)した。テストピースは呉須の発色が確認できるサンプルとして、合計77色分を作製し、木箱に収納した(図6)。



図6 作製した下絵加飾サンプル及び収納箱

3.3 新規発色

1200°C焼成されているイングレーズ用の絵具を下絵加飾に利用することによる、高彩度化を検討した。イングレーズは一度焼成したものに上絵加飾を行い、再度1200°C焼成することで絵柄が釉中に沈みこむ手法である。イングレーズ用の絵具は今回の1200°C本焼成にも耐える可能性があり、下絵付け用絵具としての検証を行った。市販のイングレーズ用の絵具を水で溶くだけでは素焼きのテストピース上で筆が引っかかってしまい、うまく描くことができなかった。

そこで、水で溶いた絵具に液体のアラビアゴムを少量加えることで、筆の滑りがよくなり、従来よりも彩度の高い加飾を得ることができた(図7)。しかし、アラビアゴムによって絵具が釉を少し弾いてしまい、絵柄の部分に釉薬が付かず、均一に施釉することができなかった。また、絵具に含まれるフリット(ガラス成分)によって絵具と素地の密着性が悪く、有田焼の特徴であるダミ加飾も困難であった。

次に、発色剤である顔料とアラビアゴムの代替に蛙目粘土を乳鉢で混ぜて絵具を試作した。このとき、顔料と粘土を重量比で4:1になるように混合した。試作した絵具は、粘土が入ったことで絵具に可塑性が生まれ、アラビアゴムを混ぜた絵具と遜色なく描くことができた。図8に下絵加



図7 イングレーズ用の絵具を用いた下絵加飾

飾のサンプルを示す。サンプルはそれぞれ 1200℃、1300℃で焼成したものと市販品を比較したものである。市販品の下絵具では焼成温度の違いで彩度に違いがあり、1200℃焼成が明るく発色していた。また、試作絵具は市販品よりも彩度が高く、従来と比べて彩度の高い下絵加飾が可能であることがわかった。

4. まとめ

- 産地で流通されている低温焼成陶土の焼結特性を確認し、焼曲及び吸水率、嵩密度の結果から焼成範囲は 1170～1240℃であることを確認した。
- 1200℃焼成における低温焼成陶土の熱膨張は $7.82 \times 10^{-6} / K$ であり、開発釉の熱膨張を $6.5 \sim 7.0 \times 10^{-6} / K$ の範囲内が好ましいことがわかった。
- 低融点化には ZnO が効果的であり、ゼーゲル式を基に石灰亜鉛釉の開発を行った。開発した透明釉は $6.84 \times 10^{-6} / K$ と目標の範囲内であり、1200℃でも十分な熔け具合であった。
- 透明釉を基に BaCO₃を用いた低温焼成用の結晶性マト釉を開発し、熱膨張係数は $6.47 \times 10^{-6} / K$ であった。
- 開発した釉薬を用いて呉須の発色を確認し、色見本を作製した。
- 彩度の高い下絵具についてイングレーズ用の絵具を用いて試験を行い、顔料と粘土を混ぜた絵具で試作した

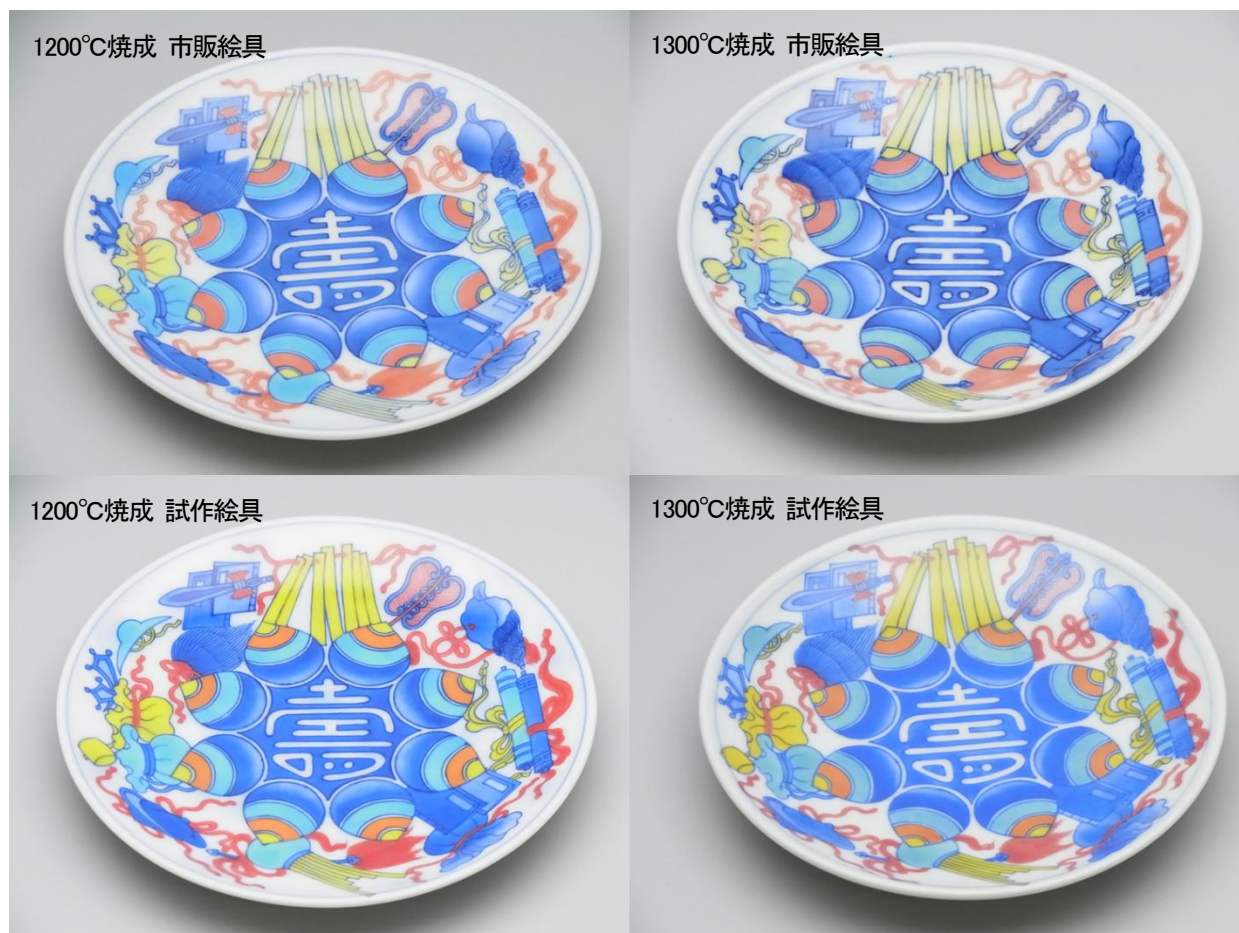


図8 市販絵具及び試作絵具の焼成温度による発色の違い

結果、問題なく手描きすることができ、発色の良い下絵加飾が可能であった。

参考文献

- 1) 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成12年度業務報告書, 47-51(2001).
- 2) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成25年度研究報告書, 1-8(2014).
- 3) 高橋宏, 若林数夫, 石川県工業試験場平成18年度研究報告 No.56, 79-82(2007).
- 4) 加藤悦三, 釉調合の基本, 窯技社, 73-78(1970).
- 5) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成23年度研究報告書, 11-15(2012).
- 6) 蒲地伸明, セラミックス, 48[11], 879-884(2013).
- 7) 小林雄一, Journal of Ceramic Society of Japan. 107[7], 657-661(1999).
- 8) 宮川直通 他, Journal of Ceramic Society of Japan 107 [6], 555-560(1999).