

昨年度、硬質磁器用として提案した低熱膨張の石灰釉性状の改良を試みた。施釉対象となる陶土の 700 における平均線熱膨張係数が $6.5 \sim 5.5 (\times 10^{-6}/K)$ であることから平均線熱膨張係数が $5 (\times 10^{-6}/K)$ 前後の釉薬を中心に組成や粒度を変化させて種々の検討を加えた。結果、釉組成の違いによる粒度と熱膨張の関係の変化や、釉組成が焼成体の色に及ぼす影響、さらに原料による施釉時の作業性、静置時の安定性等の改善について知見を得ることができたので報告する。

1. はじめに

釉薬は陶磁器の表面にあって製品の持つ雰囲気大きく左右する。しかしながら釉薬の選択にあたっては雰囲気だけではなく素地との相性を考慮に入れる必要がある。肥前地区において一般に販売される釉薬は天草陶石を主原料とする陶土の熱膨張すなわち 700 における平均線熱膨張係数が $7 (\times 10^{-6}/K)$ 前後に適した熱膨張を持つように調整されており媒溶剤として石灰を用いたものが多い。しかし強化磁器等、天草磁器より熱膨張の低い磁器の生産が行われるようになり専用釉薬としてタルクを媒溶剤として用いた釉薬も利用されるようになった。しかしながらタルクを用いた釉薬がその性質上もつ白さは、有田焼の伝統的な青みがさした白さとは異なるため肥前地区では好まれない傾向がある。

そこで昨年度、石灰釉の低熱膨張化を試み $4.03 (\times 10^{-6}/K)$ の熱膨張係数をもつ釉薬を開発した。本年度は比較的釉組成に自由度がありかつムライト質硬質磁器用陶土により適すると考えられる $5 (\times 10^{-6}/K)$ 付近の平均線熱膨張係数を持つ釉薬を中心に粒度と熱膨張の関係や、磁器の色に与える影響、また施釉時の作業性等について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用原料および試料作成

原料には前報と同様、益田長石、インドソーダ長石、石灰、珪石、マレーシアカオリン、垂鉛華を用いた。これらの原料を所定のゼーゲル式になるように計量後、同重量の水と共に 20kg ボールミルに投入し粉碎混合を行った。粉碎時間は 2, 4, 6, 8, 10 時間と変化させ粉碎終了後に 200 目の篩を通し試験釉とした。

2.2 焼成パターン

焼成は 0.2m^3 ガス窯を用いて行った。室温から 900 まで酸化雰囲気中で 6 時間昇温、900 から 1300 まで還元雰囲気中で 6 時間昇温の 12 時間焼成パターンを用いた。焼成終了の確認はゼーゲル錐 SK10 完倒の目視判断によって行った。

2.3 熱膨張測定

2.1 により調整した釉薬から鋳込成形により熱膨張測定用の試料を成形した。サヤに敷いたアルミナ粉上に成形体を置き 2.2 の条件で焼成することにより $10 \times 80(\text{mm})$ の釉塊を得た。釉塊よりダイヤモンドカッターを用いて $60 \times 20\text{mm}$ の試験片を切り出し熱膨張測定用試料とした。測定は熱分析装置(株)マックサイエンス製 TMA4000) を用い昇温速度 $10 /\text{min}$ の条件で 900 まで行った。

2.3 粒度測定

粒度分析は分散剤としてピロリン酸ソーダを用い、レーザー回折式粒度分析装置（島津製作所製 SALD-3000）で行った。

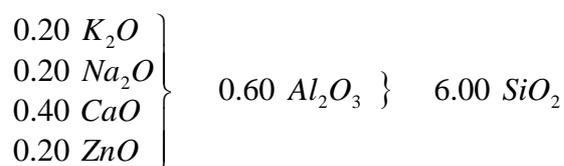
3. 結果と考察

3.1 粒度分布と熱膨張

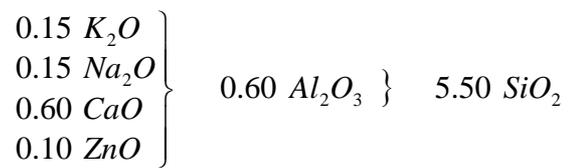
釉薬の熱膨張が釉の粒度分布に左右されることは広く知られており、昨年度の業務報告書でも示した。このことは性状の安定した釉薬の生産において重要な課題となる。なぜなら、釉調合時の出発原料や使用するボールミル等の条件は常に変化するものであり同じ粉碎条件でも同様の粒度分布を釉薬に与えることは困難だからである。

釉薬の熱膨張に大きな影響を与えるのは釉中に融け残った残留石英であることから、粒度分布により熱膨張が変化する原因は主として原料珪石の粉碎の違いによるものと推測される。そこで粒度分布の影響の少ない釉薬の試作を行った。ゼーゲル式における SiO_2 の割合を変化させた3種の釉薬について調合した。これらの釉薬は SiO_2 以外の成分を調整し、アップンの式において熱膨張係数が $4.9 (\times 10^{-6}/K)$ 前後になるようにした。以下これらの釉薬をゼーゲル式における SiO_2 成分の値を参考にそれぞれ S60 釉, S55 釉, S50 釉と表記する。3種の釉薬のゼーゲル式およびアップンの加性成因子により計算した熱膨張係数を以下に示す。

S60 釉 ($4.88 \times 10^{-6}/K$)



S55 釉 ($4.83 \times 10^{-6}/K$)



S50 釉 ($4.89 \times 10^{-6}/K$)

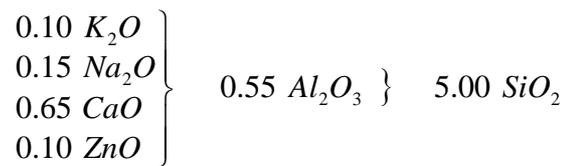


図1にそれぞれの釉薬における2時間粉碎と10時間粉碎における粒度分布を示す。図から明らかなようこれらの釉薬は2時間粉碎10時間粉碎ともにほとんど同じ粒度分布を示した。他の4時間、6時間、8時間粉碎に関しても各釉薬の粒度は同様の傾向を示しほとんど同じ分布であった。今回の試験では原料の投入量に対してボールミルの容量に余裕があったこと、出発原料が同じであったことがこのように安定した粉碎のできた要因と考えられる。

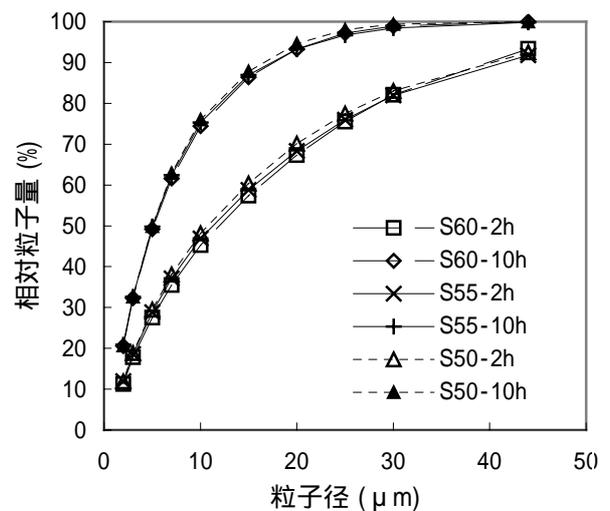


図1 各釉薬の粒度分布

図2に20 μm以下粒子量と平均線熱膨張係数の関係を示す。ここで横軸に平均粒径ではなく20 μm以上粒子量を用いたのは熱膨張に影響を与えるのは融け残り易い粗粒子と考えたからである。図から明らかなように近似線の傾きは3種の釉薬で違いが認められた。この近似線は粒度が熱膨張に与えるの影響の大小を示している。S60釉は粒度すなわち粉碎時間の影響を大きく受けた。700における平均線熱膨張係で比較した場合2時間粉碎物で6.26(×10⁻⁶/K)であり、粉碎が進んだ10時間粉碎物は5.08(×10⁻⁶/K)であった。熱膨張曲線において石英の転移に伴う異常膨張が粉碎時間の短い試料ほどははっきり表れていたことから、同一組成釉薬の熱膨張変化は釉中に融け残った残留石英の影響と考えられる。S55釉、S50釉とゼーゲル式におけるSiO₂の割合が下がるに従い粒度の熱膨張に与える影響は小さくなりS50釉では6時間粉碎以降は粉碎時間による平均線熱膨張係数の違いがほとんど見られなくなり粒度の影響を受けにくい組成であることが確認できた。ただし珪石の配合割合はS60釉、

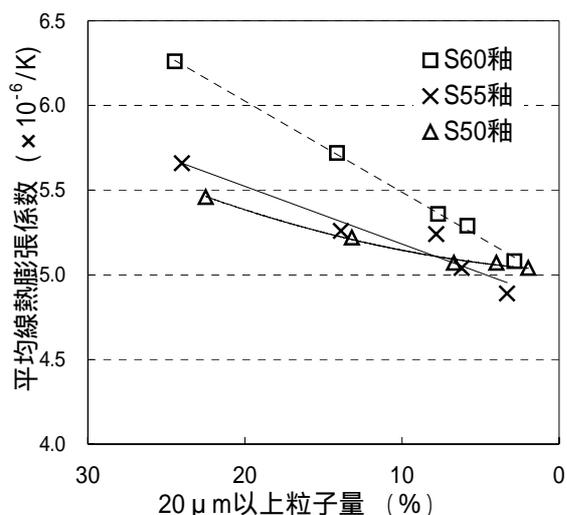


図2 20 μm以上粒子量と熱膨張の関係

S55釉、S50釉それぞれで33.4wt%、35.4wt%、36.6wt%となっており熱膨張の粒度による影響の受け易さと逆になっている。このことから釉中の残留石英の多少は絶対的な珪石量ではなくゼーゲル式組成が影響することがわかる。

これら釉薬の10時間粉碎物の700における平均線熱膨張係数を表1に示す。表から明らかなように熱膨張の実測値とAppenの加性成因子による計算値はよく一致しておりもっとも差の大きかったS60釉でも実測値より4%程度低いだけであった。

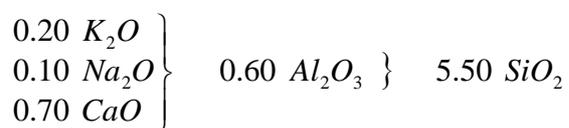
3種の釉薬を天草撰中陶土素焼に施釉した後、2.2の条件で本焼成を行い表面色を観察した。結果S60釉がもっとも白く、S55釉、S50釉と順に青味が増した。粉碎時間にかかわらずこのような傾向があったこと、釉自身に含まれる鉄分の量がほとんど同じことから、この釉薬の青味は素地と釉薬の反応により素地から釉中へ融け出した鉄分の影響と考えられる。すなわちS50釉がもっとも素地による影響を受け易い釉薬であり、S60釉が素地と反応し難いと推測された。このことを利用し、白さが求められる洋食器にはS60釉、青味が求められる和食器にはS50釉と、使い分けることにより違った雰囲気の製品作りができることが期待できる。

表1 釉の熱膨張の実測値と計算値

試料名	平均線熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /K)		Appen 実測値
	実測値 (700)	Appenの式	
S60釉	5.08	4.88	0.96
S55釉	4.89	4.83	0.99
S50釉	5.04	4.89	0.97

3.2 釉の縮れと作業性

釉薬は粒度が小さくなるに従い施釉時のひび割れや焼成後の縮れが発生し易くなる。今回試作した釉薬においても同様の傾向があり S55 釉及び S50 釉の 10 時間粉碎物において釉の縮れが発生した。しかしほぼ同じ粒度分布を示した S60 釉では縮れが発生することは無かった。この S60 釉と他 2 つの釉の原料組成で大きく異なるのがカオリンの配合量であった。S60 釉が 10wt% 程度のカオリン量に対し S55 釉、S50 釉はそれぞれ 16wt%、17wt% とカオリンの配合量が増えている。今回使用したカオリンは仮焼していないことから生カオリンの配合量の増加が施釉後の脱水時に大きな収縮を引き起こし釉の縮れの原因となっていると考えられた。そこで生カオリンが縮れに与える影響について検討した。試験に用いた釉薬のゼーゲル式を次に示す



この釉薬の原料調合時に用いる Al_2O_3 源である生カオリンと仮焼カオリン (900) の比率を 10 : 0 ~ 0 : 10 まで変化させて釉調合を行い施釉性、縮れについて検討した。

図 3 に施釉体本焼成後の写真を示す。図から明らかなように生カオリンだけで調合した試料は釉薬がひどく縮れている。一方仮焼カオリンだけを用いたものにはまったく縮れが観察されなかった。縮れは生カオリン : 仮焼カオリン比が 8 : 2 の試料まで観察され、6 : 4 および 4 : 6 の試料では図中に矢印で示したような施釉時の釉亀裂が原因のピンホールが認められた。2 : 8 および 0 : 10 の釉薬では縮れやピンホールが発生せすることは無かった。このことから

Al_2O_3 源として生カオリンを多く用いて釉薬を調合することは釉薬の粒度によっては縮れやピンホールが発生させ易くすることが確認された。

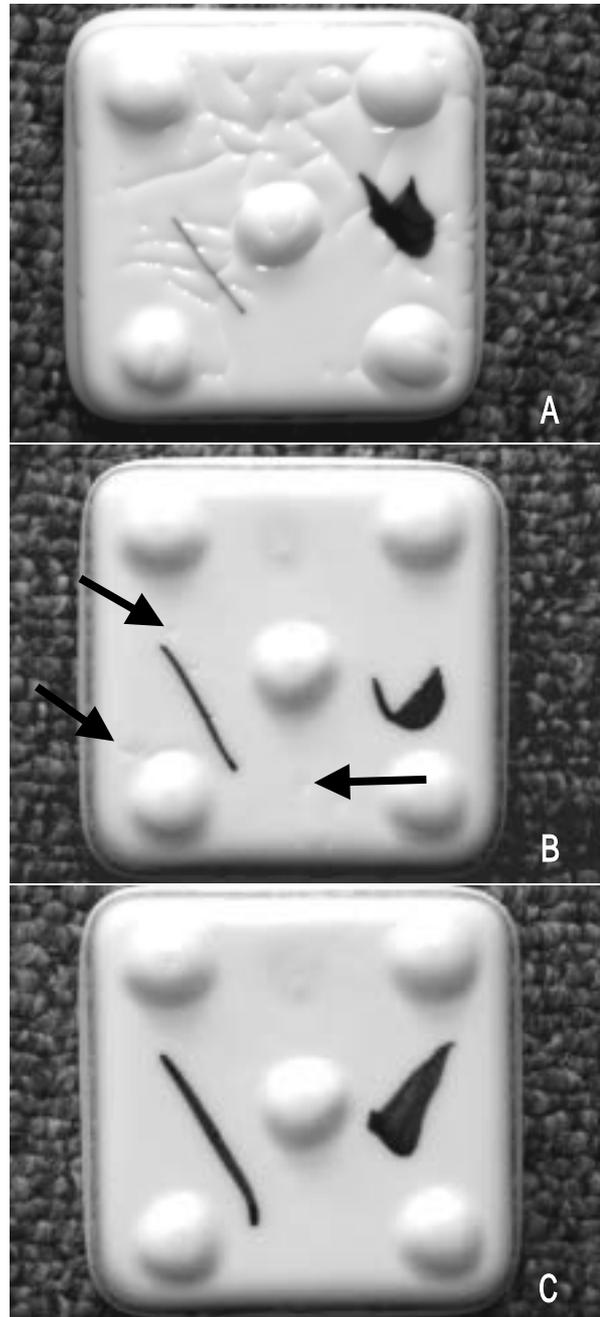


図 3 焼成品表面状態

- A - 生カオリン : 仮焼カオリン = 10 : 0
- B - 生カオリン : 仮焼カオリン = 6 : 4
- C - 生カオリン : 仮焼カオリン = 0 : 10

作業性に関しては釉配合中の生カオリンの比率が高くなるほど釉の粘調性は大きく、また施釉体表面からの水引は悪くなり効率の悪いものとなった。一方生カオリンをまったく使用しなかった釉薬は粘調性や水引は良好であったものの粒子の沈殿が速く頻繁に攪拌する必要があった。これらのことから今回の試験釉では生カオリンと仮焼カオリンの比が2:8の試験釉がもっとも作業性が良好であった。この釉薬中の生カオリン配合量は2.8%であり、中心粒径が5 μ m程度の釉薬における沈殿防止にはこれくらいの生カオリン配合量で十分であると推測された。

今回このようにはっきりした結果が表れた原因として原料としてマレーシアカオリンを用いたことが挙げられる。マレーシアカオリンは比較的凝集作用が強いため仮焼せずに多量に配合した場合、釉の粘調性を大きくし縮れを引き起こし易い、反面少量でも沈殿防止には効果的であるといえる。一般に、釉薬の沈殿防止には塩化アンモンなどを添加するが、今回試作した釉薬のうち生のマレーシアカオリンが配合されたものは特に添加剤を用いなくても、3ヶ月程度の静置では硬い沈殿が生じることは無かった。

4. まとめ

釉薬の組成や粉碎条件などが熱膨張に及ぼす影響について検討した。計算上同程度の熱膨張の釉薬であっても粒度が釉の熱膨張に与える影響は異なることが確認された。この粒度による熱膨張の変化は釉中に融け残った石英の影響であるが、石英質原料である珪石の配合量ではなく釉組成の影響を強く受けることがわかった。なおガラス転移温度や軟化温度への粒

度の影響は今回観察されなかった。

施釉時の作業性についてはAl₂O₃原料として仮焼カオリンを多く用いたほうがよくなるが、若干の生カオリンの配合は沈殿防止に効果的であることがわかった。