

1. 所内プロジェクト研究

1) 易熔化性磁器の研究開発

寺 崎 信

天草低火度陶石を利用した陶土により1160 で磁器化する低温焼成素地を開発している。この素地に適合する釉薬の開発を行った。釉の熔融状態や外観は良好で、表面硬度や洗浄抵抗性も問題のない釉薬であった。ローラーマシン、圧力鑄込成形による試作では焼き上がりも良好で、絵具の発色も普通のものと同じで変わらないものが得られた。

1. はじめに

二酸化炭素による地球温暖化が社会問題になっているが、本研究は陶磁器産業におけるガス炉焼成に伴う燃料の削減を目指す研究である。

昨年度までの研究で、ガス炉により1160 でも本焼焼成のできる素地の開発と製造プロセス技術の確立を進めた。

本年度は熱膨張などを評価し、低温でも熔融して、白釉として使える欠点のない基礎釉の開発を行った。また、ローラーマシンや圧力鑄込成形による磁器製品の試作を行い、実用化に向けた評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

昨年度までに開発した低温焼成素地を原料とし、圧力鑄込により一辺5cmの板状試料を作製した。泥漿の調製条件は回転粘度計(株)トキメックDVH-B)により求めた。素焼したものに深海商店(有)の新呉須を下絵転写し、釉試験の試料とした。また、熔融状態を観察するため、鑄込成形により釉薬を1cmの円柱状試料に作製し、ボタン試験を行った。さらに、熱膨張測定のため、1cmの棒状試料を作製し、本焼熔融後、ダイヤモンドカッターにより切り出し、5mm×20mmの円柱状試料を作製した。

釉薬原料と調合例を表1に示す。媒溶剤で分類すると、石灰系、ドロマイト系、柞灰系、炭酸バ

表1 試験した釉薬の調合割合 (%)

Sample	2	17	18	27	171	172	173	174	272	274	275	276
対州長石		60		10	70	48		10				
インドソーダ長石									30	25	25	20
益田長石	37	18	72	50	7	31	56	50	30	30	30	30
白川山土	25											
天草陶石	21	9	5				8					
珪石	5			20			17	15	15	17	17	20
炭酸バリウム				9				9	9	13	17	18
石灰石	12	7		7	15	13	11	10	10	8	8	8
ドロマイト		6			6	6	6					
タルク				3				5	5	4		
亜鉛華	1.5	2		1	2	2	2	1	1	2	2	3
合成柞灰			23									

リウム系に分けられる。市販のフリットF10-1、S-28を調査した例もあるが、化学組成が未公開なので、表1には載せていない。

本焼は、0.1m³ガス炉により1160 で還元炎焼成を行った。

2.2 物性評価

焼成体の外観観察は、目視判定であるが、ビデオマイクロスコープ（キーエンス株）も使用した。

ボタン試験は熔融した釉薬の直径を計測した。

釉の表面硬度は、ビッカース硬度計（株アカシAVK-C2）により測定した。測定条件は、荷重300g、10秒の負荷で実施した。

食器洗浄試験は、pH11のアルカリ洗剤を使用し、70 の湯洗で90秒行った。これを1000サイクル実施した。表面の変化を光沢度計（日本電色工業株VG2000）により測定した。光沢度の測定は45°で行った。

釉の熱膨張は、熱膨張計（マックサイエンス株TMA4000）により10 /minで900 まで昇温し、ガラス転移点、軟化点、熱膨張係数を測定した。

3. 結果と考察

3.1 釉の熔融状態

ガス炉により従来よりも低温で本焼焼成した試験結果を表2に示した。また、図1に顕微鏡で観察した状態を示した。石灰系釉薬は、熔融不足であった。釉中の気泡も小さく、まだ未熔の物質が確認される。また、柞灰系釉薬、フリット系釉薬は過度に熔融し、釉中に大きな気泡が認められた。外観でも釉の表面にアワが目視できた。ドロマイト系、炭酸バリウム系の釉薬は、ボタン試験でも18mm程度で光沢、透明性も良好であった。顕微鏡観察では、釉中に残留物質もなく、気泡も肥大化していない。ガラス相の熔融状態もよく、下絵具が明瞭に確認できた。

試験した釉薬のRO成分を一定としたときの組成図を図2に示した。SiO₂が3mol、Al₂O₃が0.30~0.36molの領域で良好な釉薬が存在した。一方、熔融不足の調合例もあった。図3にアルカリ及びアルカリ土類成分を1molとしたとき、各成分の割合を三角図で表示した。熔融状態の悪いものは、BaO成分のないものであることがわかった。

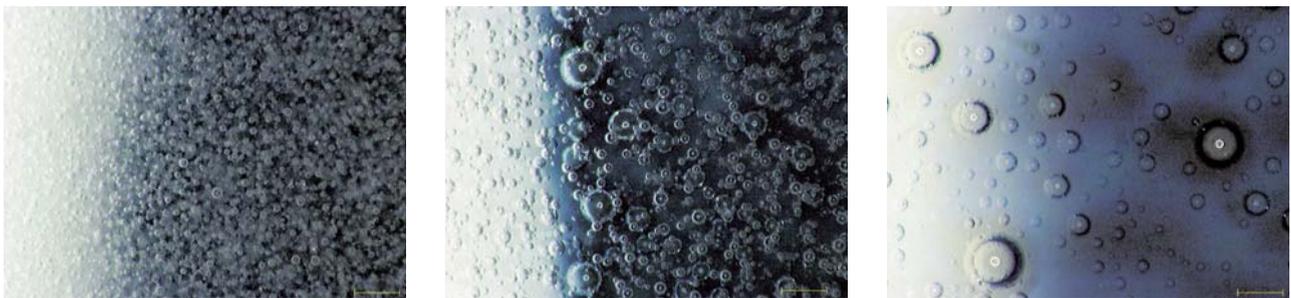


図1 顕微鏡による釉の表面観察 左…Na2（未熔） 中…Na276（良好） 右…NaS-28（過熔）

表2 ガス炉により本焼成した釉薬の外観とボタン試験の結果（mm）

Sample	2	17	18	27	171	172	173	174	272	274	275	276	F10-1	S-28
1200 R F	14.7	15.2	18.8	17.4									20.9	21.2
1180 R F					16.1	16.5	12.8	16.5						
1160 R F									18.3				18.5	
1120 R F										16.2	18.2	17.3		
外 観	未熔	光沢	過熔	光沢	未熔	未熔	未熔	光沢	光沢	未熔	光沢	光沢	過熔	過熔

3. 2 釉の焼成性状

表3に釉薬のビッカース硬度と熱膨張の測定結果を示した。良好な外観を示した 276釉は6.27 GPaと普通の釉薬と同程度の硬度を有していた。これに対し、フリット系の釉薬F10-1は5.64GPaとやや弱い結果であった。図4に 276釉のビッカース圧痕の顕微鏡写真を示す。釉層が厚い場合はクラックがないが、釉層が薄い場合はクラックが発生している。薄い場合は、素地と釉薬の熱膨張差から生じる応力が釉の表面に残留しているものと考えられる。それに対し、厚い釉層の場合は、素地との界面から離れるほど残留応力は小さくなり、

釉の表面では消失しているものと考えられる。クラックの発生がある薄い釉層のほうがビッカース硬度が低いことから、引っ張り応力が残留していることが推察される。

釉の熱膨張から、石灰釉、柞灰釉、ドロマイト釉はいずれもガラス転移点が高く、1160 程度の低温焼成には不向きであった。バリウム系の釉薬はガラス転移点が低く、特に、 276釉はガラス転移点が651 と低い値を示した。また、軟化点温度も729 と低い値であった。熱膨張係数は30 ~ 650 の平均値であるが、バリウム系釉薬は石灰釉に比べ高い熱膨張係数を示した。 276釉

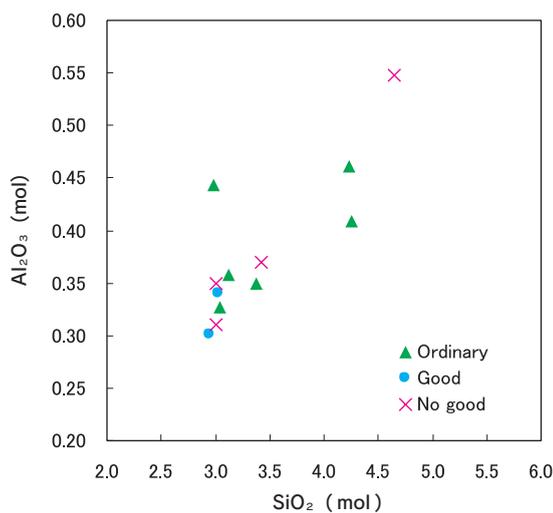


図2 RO成分を一定にした釉の化学組織

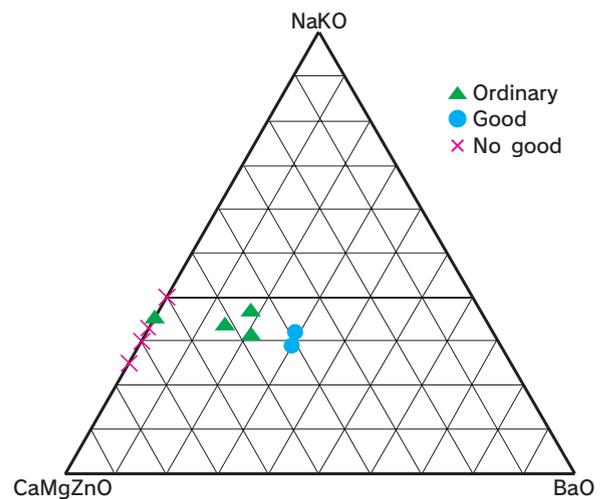


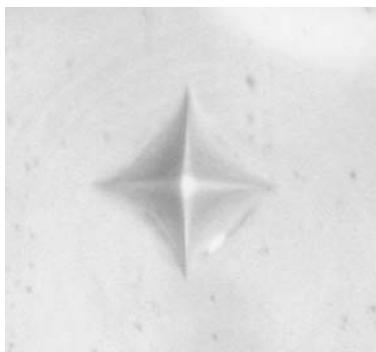
図3 RO成分を三角図で表した釉の化学組織

表3 釉薬のビッカース硬度と熱膨張

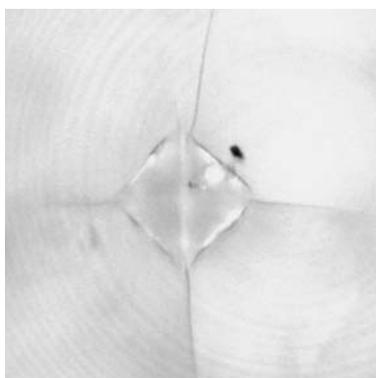
Sample	ビッカース硬度 (GPa)	熱膨張係数 (°C ⁻¹)		ガラス転移点 (°C)	軟化点 (°C)
		推定値Appen	実測値		
2	6.10	5.91	6.27	747	838
17	6.97	5.79	6.39	716	814
18	6.27	7.57	7.85	727	844
27		6.32	7.10	687	780
G - 2			6.73	685	815
F 10 - 1	5.64				
173	6.15	6.52			
174		6.78	6.30	707	864
272		7.21	7.31	670	766
274		7.23	7.23	650	759
275		7.52	7.35	645	747
276	6.27	7.38	7.13	651	729
素地			7.78		

の熱膨張係数はバリウム系の釉薬の中でもやや低い 17.13×10^{-6} であった。素地の熱膨張係数は 7.78×10^{-6} であったので、適合性は問題ないと考えられるが、ピッカース圧痕の状態から推察すると、釉の熱膨張係数はもう少し低いほうが望ましい。素地と釉の熱膨張曲線を図5に示した。

アルカリ洗剤を使用し、業務用の食器洗浄機で繰り返し洗浄試験をした結果を図6に示した。釉表面の変化を光沢度の変化により調べた。いずれの釉薬も洗浄による釉薬表面の劣化に伴う光沢度の減少は認められなかった。熔融が十分でない釉薬 171、274は光沢が低い値を示した。フリット系の釉薬F10-1、S-28も光沢が74°前後と低いが、表面にアワが多く発生しているためと考えられる。バリウム系の釉薬は光沢が良好で、特に、276釉は光沢も高く、アルカリ洗浄試験に対しても優れた耐久性を示した。



a. 釉層が厚い場合 (Hv=6.38GPa)



b. 釉層が薄い場合 (Hv=6.00GPa)

図4 ピッカース測定における圧痕の状態

3.3 試作

鑄込み泥漿の調製条件を決めるため、珪酸ソーダによる泥漿粘度の変化を調べた。図7はその結果である。泥漿の含水率が29%の場合、珪酸ソーダは0.16%で解膠できることがわかった。普通の天草陶土は、0.20%程度なので、やや少な目である。泥漿の含水率が26%の場合、珪酸ソーダは0.26%で解膠でき、普通の天草と同様な結果であるが、泥漿の粘度は小さく、圧力鑄込の場合は、含水率をもう少し下げてもよいものと考えられる。

試作では、排泥鑄込により徳利を鑄込んだ。含水率29%、珪酸ソーダ0.20%、鑄込時間15分の条件での成形は、特に問題もなく行えた。また、圧力鑄込により、和皿を鑄込んだ。成形条件は、含水率25%、珪酸ソーダ0.20%、鑄込圧2.4kgf/cm²、鑄込時間20分の条件で、良好な結果を得た。鑄込成形による試作品を図8に示した。

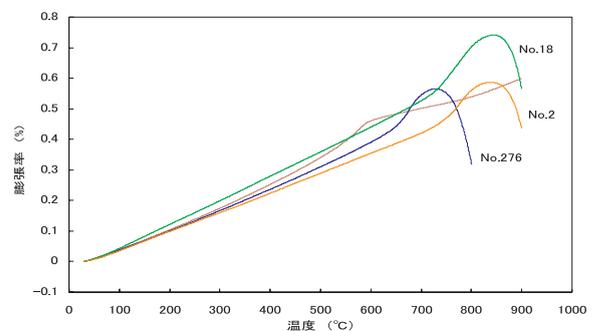


図5 素地と釉薬の熱膨張曲線

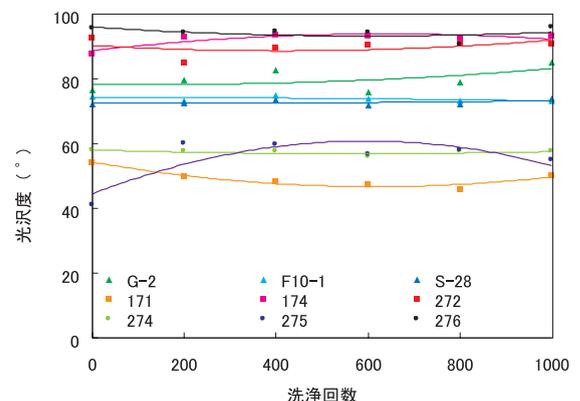


図6 洗浄試験による釉薬の光沢度変化

図9はローラーマシンにより試作した8インチの洋皿である。成形に使用した陶土の含水率は、20%、成形条件はヘッド回転245rpm、ろくる回転350rpm、ヘッド温度90℃、カムスピード6 pieces/minである。成形は良好であった。1160℃の本焼では、還元炎の場合、やや高台部の突き上げが目立つが、酸化炎の場合は問題はなかった。洋皿は改良も必要であるが、他の形状物であれば可能と考えられる。

4. まとめ

従来よりも100℃以上低温で焼成できる磁器を開発するため、釉薬の開発を行った。バリウム系の釉薬は1160℃の還元焼成でも良好な外観を示した。表面硬度やアルカリ洗浄抵抗性も問題なかった。素地との適合性は、適切な厚さの釉層を形成すれば、問題ないと考えられる。鑄込成形、ローラーマシン成形による試作も問題なく、下絵具、上絵具による加飾も良好であった。

低温焼成であるため、工場の操業上、普及が困難な面もあるが、環境に寄与できる技術であり、メーカーと共同で実用化を進めていきたい。

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) 寺崎 信、佐賀県窯業技術センター 平成13年度業務報告書、44-48 (2002)

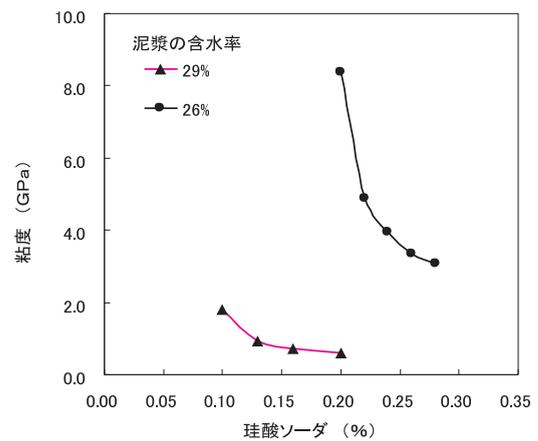


図7 解膠剤による泥漿の粘度曲線



図8 試作 左…排泥鑄込、下絵転写
右…圧力鑄込、上絵転写



図9 ローラーマシンにより試作した8インチ洋皿