

3) 釉薬原料の枯渇に対する代替手段および釉調合システムの開発

蒲地伸明

釉調合の初心者でも簡便にゼーゲル式を用いた正確な調合計算ができる釉調合アプリケーションを開発した。アプリケーションで利用した APPEN の式による線熱膨張係数の実測値との適合性について検討し、肥前地区で用いられる一般的な透明釉の範囲であれば精度良く計算できることを確認した。また稲田の方法により¹⁾、肥前地区の一般的な高火度釉の釉中応力の測定を試み、試料厚さ 0.5mm 程度であれば測定可能であることを確認した。

1. はじめに

釉薬原料の変化に対応し、釉の性質を安定させるためにはゼーゲル式を利用した釉調合の管理が有効である。しかしながらゼーゲル式を利用した釉調合の管理はゼーゲル式の計算が非常に煩雑なことや、ゼーゲル式の設定値と原料を 1 対 1 で対応させた単純なゼーゲル式から調合割合への計算では釉性状の調整が困難で実用性に乏しいこと等からゼーゲル式を利用した釉薬の管理がほとんど行われていない。パソコンを利用し、ゼーゲル式に関係した計算を自動化し、さらに釉性状の調整に必要な計算機能を具備し、これらの問題を解決することで効率的な釉薬の管理、開発が可能となると期待できる。

本研究では Microsoft Excel の VBA を利用したゼーゲル式計算アプリケーションの開発を行い昨年度までに基本的な計算部分を完成した。本年度は操作性の向上を図ると共に、開発したアプリケーションを用いて計算した釉薬調合試験を行い釉見本を作製した。また、試作した釉の熱膨張や施釉体における釉中応力の測定を実施した。

2. 実験方法

アプリケーション開発は昨年度と同様に Microsoft Office Excel 2007 及び 2010 の VBA を使用して行った。

調合試験に用いた原料の化学組成を表 1 に示す。

釉の線熱膨張係数の測定は TMA4000 (マックサイエンス社製)を用いて昇温速度 10°C/min の条件で行い、値として 30~700°C の係数を用いた。線熱膨張測定用の試料となる釉塊は所定のゼーゲル式になるように調合した釉薬スラリーを石膏型を用いて φ10mm の円柱状に脱水成形した後、アルミナ粉の上に乗せ、ガス炉を用いて還元焼成することで得た。なお、焼成温度のリファサーモによる指示温度は 1287~1293°C であった。釉塊より φ5×20mm の熱膨張測定用試料をダイヤモンドカッターを用いて切り出した。

また、素地と釉の熱膨張差により釉中に発生する応力を、偏光顕微鏡 BHA-751P (オリンパス社製)を用いて、石英楔の色縞のずれを利用する稲田の方法¹⁾により測定した。試料は天草撰上素地に施釉したテストピースをドクターカッターにて 0.3~1mm 厚に切り出し作成した。

表 1 原料の化学分析値 (mass%)

原料名	L.OI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
対州長石	0.51	79.71	12.18	0.12	0.1	0.59	0.05	5.99	0.39	-
合成イス灰	33.92	16.47	2.74	0.14	0.06	36.8	6.67	0.07	0.29	2.95
合成土灰	33.95	16.47	2.48	0.14	0.05	37.13	6.53	0.08	0.27	2.81
珪灰石	9.98	53.75	0.53	0.30	0.02	33.17	0.53	1.07	0.34	-
ドロマイト	46.67	0.29	0.06	0.05	Tr.	34.42	18.63	0.02	0.03	-
C カオリン	0.18	53.23	45.13	0.28	0.57	0.13	0.07	0.03	0.16	-
骨灰	0.2	0.82	0.13	0.08	0.01	44.26	0.07	0.01	0.03	54.23

3. 結果と考察

3.1 開発アプリケーション

図1に開発したアプリケーションの基本画面を示す。Aで示した領域は原料の選択と、調合割合を表示する部分で、原料の選択や調合割合の入力、あるいはゼーゲル式から求めた調合割合の出力が行われる。なお、各原料の化学分析値は原料名のセル上にマウスマウスカーソルを移動することでセルのコメントとして表示され確認することができる。Bの領域は調合割合あるいは化学分析値から計算されたゼーゲル式と、APPENの式による線熱膨張係数が出力される。Cの領域はゼーゲル式の設定値を入力する部分で、他に調合割合計算における計算方法の設定が行える。Dの領域は化学組成が表示され、目標とする釉の化学分析値の入力や調合計算結果の出力に用いる。

以下本アプリケーションの特徴的な部分を抜粋して紹介する。図1Eの領域は領域Aで選択した原料で調合可能なゼーゲル式の範囲を示しており、 R_2O と RO の割合が(2:8)、(3:7)、(4:6)となった時の3種を例示している。この範囲表示を参考に計算可能なゼーゲル式を設定することで、ゼーゲル式から調合割合の計算において調合割合がマイナスになり実際には調合できないという事例は激減する。「益田長石-珪石-石灰-天草陶土」系、「益田長石-天草陶土-石灰-Cカオリン」系を選択したときの2つの調合可能範囲表示例を図2に示す。

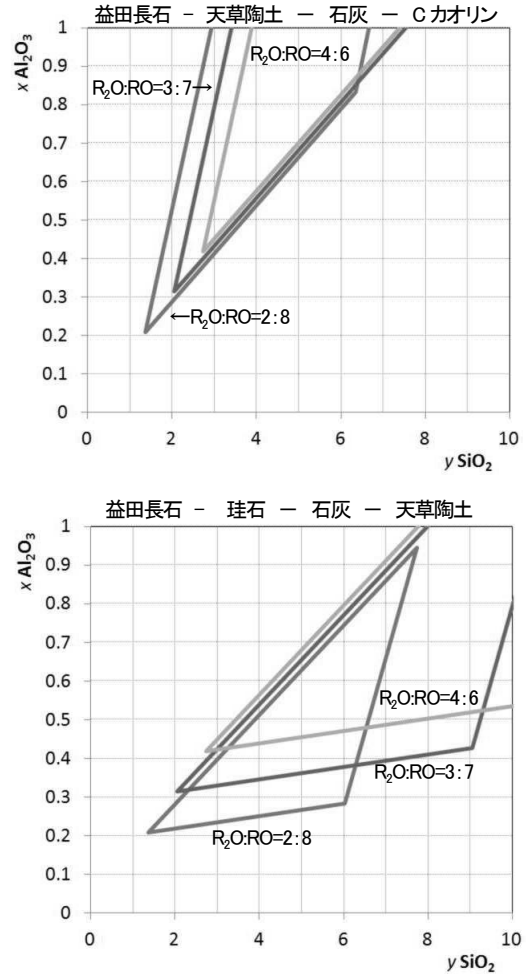


図2 調合可能範囲表示例。

種類	原料名	調合割合	量指定
1	K2O 益田長石	57.859	
2	SiO2 石灰	11.809	
3	CaO 垂鉛華	1.965	
4	SiO2 Cカオリン	2.661	
5	MgO 珪石	23.706	
6	その他 マレーンカオリン	2.000	
7	CaO		
8	Na2O		
9	Al2O3		
10	全原料		
11	全原料		
12	全原料		
13	全原料		
14	全原料		
15	SiO2		

R2O+RO	R2O8	RO2	調合名	石灰釉6
K2O 0.262	Al2O3 0.500	SiO2 4.500	成分	熱膨張実測 6.0
Na2O 0.138		P2O5 0.000	LOI	5.77 焼成後
CaO 0.486		E2O3 0.000	SiO2	65.10 69.14
MgO 0.014		ZrO2 0.000	Al2O3	12.28 13.04
ZnO 0.100			Fe2O3	0.09 0.10
Li2O 0.000			TiO	0.02 0.03
BaO 0.000			CaO	6.57 6.97
SrO 0.000			MgO	0.13 0.14
			Na2O	2.06 2.09
			K2O	5.95 6.27
			ZnO	1.96 2.08
			BaO	0.00 0.00
			SrO	0.00 0.00
			Li2O	0.00 0.00
			P2O5	0.00 0.00
			E2O3	0.00 0.00
			ZrO2	0.00 0.00
			total	99.92 100.00

R2O	Al2O3	SiO2	RO2
K2O 0.262	0.500	4.500	SiO2 4.500
Na2O 0.138			P2O5 0.00
CaO 0.486			E2O3 0.00
MgO 0.014			ZrO2 0.00
ZnO 0.100			
Li2O 0.000			
BaO 0.000			
SrO 0.000			

計 100.000

R₂O 益田長石
RO 石灰
SiO₂ 珪石
Al₂O₃ Cカオリン
R₂O:RO
— 0.2:0.8
— 0.3:0.7
— 0.4:0.6
範囲チェック

図1 開発したアプリケーションの基本画面。

図3にゼーゲル式初心者のためのゼーゲル式入力支援フォームを示す。ゼーゲル式から調合割合を計算する場合、計算に不慣れであるとゼーゲル式の各値に対応する原料を選択する部分で混乱することが多い。そこで、ゼーゲル式の設定値の横にゼーゲルの原料を選択するリストを設けたユーザーフォームを作成した。例えばR₂Oのリストにはアルカリ金属酸化物が5mass%以上含まれる原料のみが表示される。ゼーゲル式の設定値を入力しながら原料を選択していくことで、初心者でも適切な原料を選択することができる。また、操作ガイド欄を設け、例えばアルカリ設定値総量が1以外の場合には[ゼーゲル→調合計算]ボタンを押す前に注意を表示する等、ゼーゲル式の設定ミスを事前に防止できるようにした。計算に習熟していれば、この入力支援フォームを用いずに直接ワークシートに入力を行うことで迅速な処理も可能である。

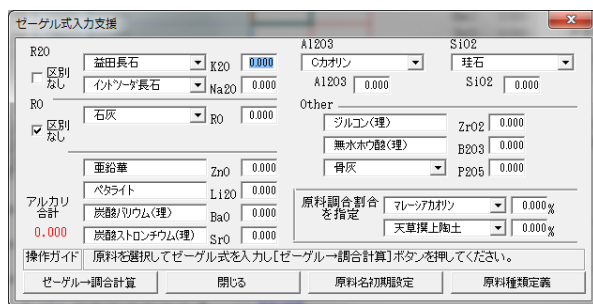


図3 ゼーゲル式入力支援フォーム画面。

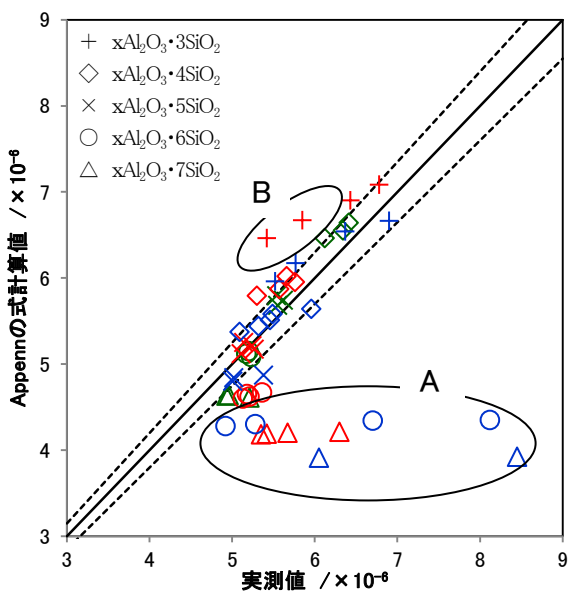


図4 線熱膨張係数の実測値とAPPENの式による計算値の関係。

3.2 線熱膨張係数の実測値とAPPENの式による計算値

肥前地区で一般的な石灰釉、イス灰釉の線熱膨張係数に関してAPPENの式による計算値と700℃における実測値の関係を確認した。石灰釉に関しては

$$\left. \begin{matrix} 0.2 R_2O \\ 0.8 RO \end{matrix} \right\} 0.3 \sim 0.7 Al_2O_3 \cdot 3 \sim 7 SiO_2 \quad (1)$$

の範囲を、イス灰釉に関してはR₂O:RO比を変えた2種

$$\left. \begin{matrix} 0.3 R_2O \\ 0.7 RO \end{matrix} \right\} 0.4 \sim 0.7 Al_2O_3 \cdot 3 \sim 7 SiO_2 \quad (2)$$

$$\left. \begin{matrix} 0.4 R_2O \\ 0.6 RO \end{matrix} \right\} 0.5 \sim 0.7 Al_2O_3 \cdot 4 \sim 7 SiO_2 \quad (3)$$

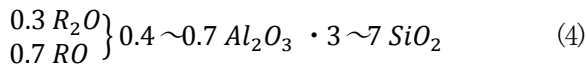
の範囲で釉を調合した。石灰、合成イス灰以外の原料としてはR₂O原料として益田長石、Al₂O₃原料としてCカオリンとマレーシアカオリン、SiO₂原料として珪石を使用した。なお(1)~(3)式でAl₂O₃及びSiO₂の係数の範囲が異なるのはR₂O:RO比により調合可能範囲が異なるためである。

図4に示したグラフはAPPENの式による線熱膨張係数の計算値と切り出し試験片による実測値の関係を示す。横軸が実測値、縦軸が計算値であり、図中の実線は実測値と計算値が一致する部分を示している。実線の上の破線は実測値が計算値より-5%、下の破線は+5%となる場所である。図中のマーカーの色は青、赤、緑それぞれがゼーゲル式(1)、(2)、(3)の試料グループを示している。また”+、◇、×、○、△”のマーカーはゼーゲル式におけるSiO₂の係数を示しており、それぞれ3,4,5,6,7である。

計算値より実測値が5%以上大きくなっているAで示す領域の釉は、釉中に石英やトリジマイトの存在が確認された。また計算値より実測値が5%以上小さくなっているBの領域の試料にはアノサイトの析出が確認された。一般的な1250~1300℃焼成の磁器用の透明釉として利用される領域、すなわちゼーゲル式における(Al₂O₃:SiO₂)モル比が1:7~10かつSiO₂の係数が4~5の領域では、線熱膨張係数の実測値とAPPENの式による計算値は良く一致した。R₂O:RO比で比較するとR₂Oの含有量多い(3)のゼーゲル式組成(マーカー色:緑)が計算値と実測値のずれが小さい傾向が観察され、RO比が高くなるにしたがい、釉中に石英やトリジマイトが存在しやすくなる傾向が確認された。特に、釉の熱膨張を小さくしたい時に設定することの多い領域であり注意が必要である。

3.3 釉中応力の測定

釉と素地の熱膨張差により釉中に生じる応力は適度な圧縮応力の場合は製品の強化に寄与するが、過剰な圧縮応力はシバリングによる冷め割れの原因になり、引張応力の場合には貫入の発生原因となる。稲田は偏光顕微鏡における直交ニコル観察において石英楔によるリタレーション(位相差)による色縞が釉中応力により移動することを利用することで釉中応力が簡便に測定できることを示している。同時に、高火度磁器用の釉は気泡や不溶解物の存在により観察しにくい場合があることも指摘している。肥前地区で用いられている釉は気泡を多く含む高火度釉であることから、



のゼーゲル式で示される釉見本を用いて釉中応力が測定可能な釉組成範囲を確認した。

図5に釉中応力測定時の写真を示す。稲田は試料厚さ

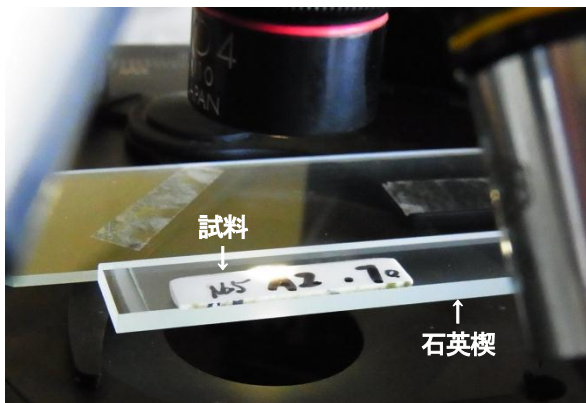


図5 釉中応力測定の様子。

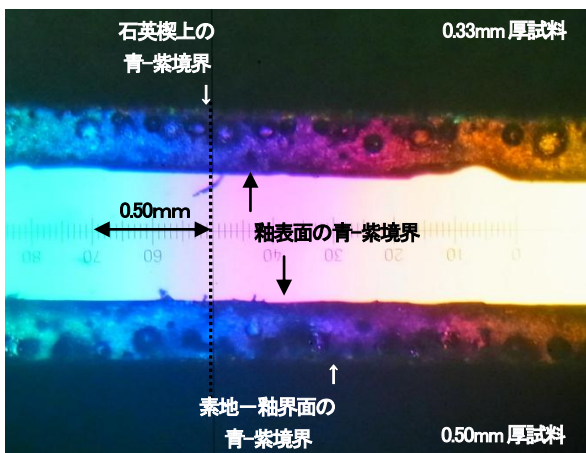
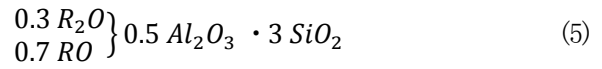
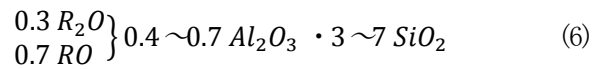


図6 試料厚さの違いによる色縞移動の様子。

を1.0mm以下にすると切り出しにより釉中応力が開放され応力測定値が見掛け上小さくなることを指摘している。しかし、本研究で作成した釉では試料厚さを1.0mmとしたとき釉層を透過する光はわずかとなり釉層における色縞移動の観察は困難となった。



(5)のゼーゲル式で調整した釉を施釉した試料から切り出した厚さ0.33mm、0.50mmの試料の観察結果を図6に示す。写真中の破線が石英楔における色縞の青-紫の境目を示しており、圧縮応力のかかった釉層においては青-紫の境界が圧縮応力の存在を示す右方向へ移動していることが判る。釉の厚さ方向に着目すると、釉層において素地に近い部分の圧縮応力が大きく釉表面へ向けて応力が緩和されている。また、0.50mm厚の試料に比べ0.33mm厚の試料では青-紫の境目の移動距離が短くなっており切断により釉中応力が開放されていることが示唆された。今回は試料厚さが0.5mmとなるように切り出しを行い青-紫境界の移動量は釉表面で測定した。



(6)のゼーゲル式で示される釉について釉中応力及び線熱膨張係数を測定した結果を表2に示す。なお、素地の700度における線熱膨張係数は $6.9 \times 10^{-6}/K$ であった。

表2におけるで薄赤で示した部分は釉中にアノーサイトが存在し、0.5mm厚の試料では釉中応力の測定に十分な

表2 釉中応力と線熱膨張係数。

(上段: 釉中応力 MPa, 下段: 線熱膨張係数 30-700°C $10^{-6}/K$)

ゼーゲル式 Al_2O_3 係数		ゼーゲル式 SiO_2 係数				
		3	4	5	6	7
0.7	0.7	-	-	52.0	57.7	-
	0.6	5.42	5.30	5.11	5.13	5.35
	0.5	18.1	48.4	68.6	68.5	-
	0.4	18.4	44.0	59.5	29.0	-
0.6	0.7	-	-	60.9	60.7	-
	0.6	5.85	5.57	5.27	5.21	5.42
	0.5	6.43	5.76	5.24	5.18	5.67
	0.4	6.75	5.66	5.14	5.36	6.30

透過光を得ることができなかった。同様に薄緑で示したゼーゲル式の SiO_2 係数が 7 の領域の釉中には石英やトリジマイトが存在し、色縞の確認が困難となった。具体的には、図 6 において青→紫→赤→黄色と変化している色縞が、この領域では赤い光が先に失われることで青→黄の変化となり境界が不明瞭となった。測定可能であった 13 試料の試料厚さの平均は 0.50mm で最大値、最小値はそれぞれ 0.61mm、0.41mm であった。一般的に透明釉として用いられる釉組成の範囲においては約 0.5mm の切断で高火度釉においても釉中応力が測定できることが確認された。ただし図 6 で示したように、試料厚さが見掛け上の応力測定値に影響を与える範囲であり、釉中央応力の比較を行うためには試料厚さの調整には十分に注意する必要がある。

測定が可能であった試料の釉中応力はすべて圧縮応力であった。また、線熱膨張係数が小さくなると釉中の圧縮応力が大きくなる傾向は確認されたが、線熱膨張係数が $5.0 \sim 5.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ の領域においては、ほぼ同じ線熱膨張係数で釉中応力が $530 \sim 700 \text{kg}/\text{cm}^2$ までばらついており相関性が薄い結果となった。 $0.4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ の試料においては線熱膨張係数が $5.36 \times 10^{-6}/\text{K}$ に対して釉中応力が $295 \text{kg}/\text{cm}^2$ と、他の同程度の熱膨張を示す試料の半分程度になっている。この試料においては釉中に石英が存在しており、その影響と考えられる。

4. まとめ

釉調合の初心者でも簡便にゼーゲル式を用いた正確な調合計算ができる釉調合アプリケーションを開発した。その中で利用した APPEN の式による線熱膨張係数の実測値との適合性について検討し、肥前地区で用いられる一般的な透明釉の範囲であれば精度良く計算できることを確認した。今後、技術相談等を通して普及を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 稲田博, 窯業協会誌, Vol.85, No.10, 487-496 (1977).