

新商品のための釉薬開発

(3) 高光沢釉

中溝 祐志、吉田 秀治
佐賀県窯業技術センター

有田焼は創業 400 年を経て、従来のイメージを一新した商品開発が求められている。有田焼の新たな市場開拓のため、加飾表現の多様化を目指し、釉表面に映り込みがあるほどの高い光沢を示す釉薬の開発を行った。本研究では、光沢度が 97 を超える釉薬を到達目標とし、新規の釉薬を開発した。

Developments of novel glazes for new Arita porcelain products

(3) High glossy glaze

NAKAMIZO Yushi, YOSHIDA Shuji
Saga Ceramics Research Laboratory

Recently, Arita porcelain manufactures have many opportunities to developing products together with famous (foreign) designers. They often want novel glaze to innovate on traditional image of the Arita porcelain. In this study, we developed a high glossy glaze that has a clear reflection. As a result, new high glossy glaze showed glossiness (60°) more than 97 in the same glazing process.

1. はじめに

有田焼の歴史は長く 2016 年に創業 400 年の節目を迎えた。これを機に有田焼業界では、海外および外部デザイナーと共同で作品制作を行い、従来の有田焼のイメージを一新した商品開発を行った。しかし、今までに開発されてきた釉薬だけでは有田焼の加飾表現に限界があり、新規の商品開発を行うことは容易ではない。そこで、今までにない新規の釉薬開発を行い加飾表現の多様化を目指した。今回その1つとして釉表面に顔の映り込みがわかるほどの高光沢釉の研究開発を行った。

高光沢釉の食器としてボンチャイナが挙げられる。ボンチャイナは焼き締めた陶磁器の上に釉を吹きかける製造方法により、釉中に気泡が発生しにくく光沢感が良い。しかし、有田焼の製造過程では泡が抜けきられず、釉表面に気泡の抜けた後が残り光沢感を損ねてしまう。本研究では、釉表面上に顔の映り込みがわかるほどの釉調を目指し、到達目標として光沢計($Gs60^\circ$)の値が市販ボンチャイナ並みの 97 を超える釉薬を目指した。

2. 実験方法

2.1 釉薬の作製

釉薬は、有田地区で使われる天草素地に合う熱膨張係数($6.0\sim 6.5\times 10^{-6}/K$)にするため、専用の計算アプリケーションソフト¹⁾を用いて原料の調合割合を計算した。まず、釉の溶け具合を確認するための試験調合として、ポットミルに原料 100 g と水 100 g を入れ、ジルコニアボール(ϕ 10 mm) 500 g により 4 時間混合粉碎した。得られた釉薬を 4.5 cm 角の素焼きテストピースに施釉し、電気炉で酸化焼成($1300^\circ C$ 、昇温速度: $100^\circ C/hr$)及び、ガス炉による還元焼成($1300^\circ C$ 、還元濃度:2%)を行い、釉薬のテストピースとした。また、これらの中で表面状態が良好で光沢度の値が高かった調合については、今後の実用化を想定したスケールアップの調合を行った。調合は 20 kg 用のボールミルに原料 10 kg と水 10 kg を入れ、アルミナボール 30 kg により 7 時間混合粉碎した。なお、調合した釉薬は 150 mesh の篩を通し、釉掛けしたテストピースは窯元のトンネル窯(最高温度: $1297^\circ C$ 、トンネル内の移動時間:24 hr)を用いて還元焼成した。

2.2 物性評価

2.2.1 光沢度評価

光沢度は、テストピースの釉表面を光沢計(日本電飾工

業社製、Gloss Meter VG2000)を用いて測定した。なお、施釉はできるだけ同じ手順で行っているが、施釉の仕方による僅かな厚みの違いが光沢度に大きな影響を及ぼすため、今回はテストピースの釉表面において任意な 10 点を測定し、その平均値を光沢度とした。

2.2.2 熱膨張係数の測定

線熱膨張測定は、まず石膏型を用いた脱水成形により釉薬スラリーを円柱状の塊(φ10 mm)に仮成形した。次に、この塊をアルミナ粉の上でそれぞれの釉に適した熔融温度で焼成して釉塊とし、これをダイヤモンドカッターで長さ 2 cmの棒状に切り出したものを測定した。線熱膨張の測定は熱膨張測定器(NETZSCH社製、TMA4000)を用いて昇温速度 10 °C/minの条件で行い、熱膨張係数は 30 °C ~600 °Cの係数を測定値とした。

2.2.3 粒度の測定

スケールアップを行った釉薬については、レーザー回折散乱式粒度測定装置(セイシン企業社製、LMS-2000e)を用いて粒度分布及び平均粒子径を測定した。

3. 結果と考察

釉薬の性状は塩基性原料や焼成温度の影響を受けるが SiO₂と Al₂O₃の割合である程度決まっている。一般に還元焼成ではシリカ/アルミナ比が 1:~6 はマット釉、1:6~10 は透明釉、1:10~は乳濁釉になる傾向にある^{2)~4)}。図1は原料成分から SiO₂と Al₂O₃のモル数をそれぞれ計算し、ゼーゲル式になおした際の数値をプロットしている。また、

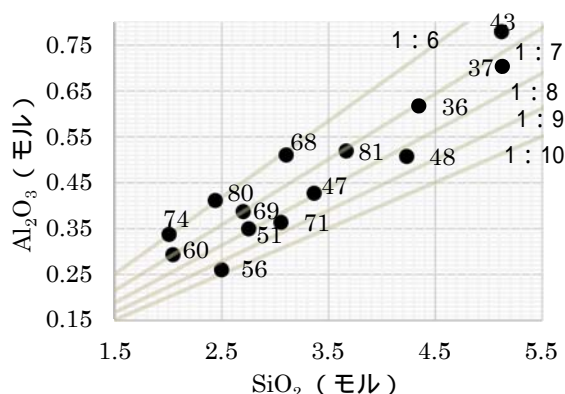


図1 シリカ/アルミナ比のプロット図 数字は調合 No.を示す。

灰色の直線は傾きが大きいものから順にシリカ/アルミナ比が 1:6、1:7、1:8、1:9、傾きが一番小さいものが 1:10 を示しており、原点に近いほど塩基性が強く、融剤を多く含んでいる調合となる。本研究では、基本原料から成るアルカリ系石灰釉と透明釉に使用される亜鉛華を添加した釉の大きく2種類に分類する。また亜鉛添加釉については、長石にインドソーダ長石を主体に用いた場合とネフェリンを主体に用いた場合に細分する。

3.1 アルカリ系石灰釉

まず、アルカリ金属を主体にした釉薬の調合を行った。アルカリ金属源としてインドソーダ長石とネフェリンをそれぞれ用いた。ここでは塩基の含有割合の異なる 4 点について結果を示す。図 2 は図 1 で示したシリカ/アルミナ比のプロットエリアにアルカリ系石灰釉だけを表示したものである。

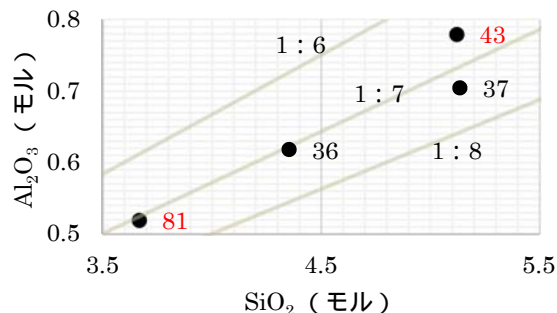


図2 アルカリ系石灰釉のシリカ/アルミナ比のプロット図 赤文字は光沢が良かったものでスケールアップを行った釉

表 1 にアルカリ系釉薬の調合割合及び 1300°Cで焼成ときの釉薬の各物性を示す。なお、No.81 は光沢度を更に高めるために 1280 °Cの 10 時間で還元焼成後、同じく

表1 アルカリ系釉薬の調合割合及び焼成後の釉物性

		No.36	No.37	No.43	No.81
調 合 割 合	仮焼カオリン	5	5		6
	マレーシアカオリン	5	5	5	6
	珪石	10	15	7	30
	珪灰石	20	15	8	
	石灰				18
	インドソーダ長石	60	60	80	
					40
物 性	表面状態	発泡	発泡	発泡	滑らか
	光沢度(酸化)	88.9	95.2	97.1	89.1
	光沢度(還元)	87.7	93.2	92.9	97.8
	熱膨張係数 (x10 ⁻⁶ /K)	6.31	5.92	6.57	6.38
	呉須の状態	良	良	良	良
	貫入の有無	無	無	無	無

1280 °Cで酸化焼成を行ったものである。この中から酸化焼成で光沢度の良かったNo.43と還元焼成で光沢度の良かったNo.81の2種類についてスケールアップ調合を行った。ただし、今回の試料はトンネル窯で焼成したあと、酸化焼成による再焼きは行っていない。

図3はこれら2種類の釉薬を用いて実際に湯呑み及びテストピースに施釉、焼成したものを示す。また、それぞれの釉物性を表2に示す。No.43及びNo.81とも光沢度

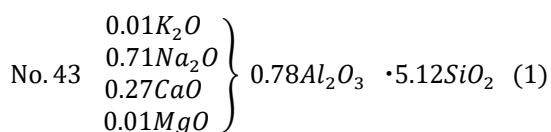


図3 トンネル窯で焼成した湯呑み及びテストピース。(左:No.43, 右No.81)

表2 トンネル窯で焼成した釉の物性

	No.43	No.81
表面状態	滑らか	発泡
光沢度(還元)	93.0	91.3
熱膨張係数 (x10 ⁻⁶ /K)	6.42	5.98
ガラス転移点(°C)	714	695
軟化点(°C)	805	770
呉須の状態	良	流れる
貫入の有無	無	無

は極端に高い値ではなかったが、釉表面は滑らかであり、釉の表面状態に問題はなかった。なおNo.81は釉中に発泡が見られたり、呉須が流れたりしたのに対し、No.43は珪灰石に含まれる鉄分による青みもあまり感じられることなく、呉須の状態も良かったことから比較的良好な釉薬であることを確認した。なおNo.43のゼーゲル式は下記(1)のとおりであり、平均粒径は5.85 μmであった。



3.2 亜鉛添加釉

透明釉によく添加される亜鉛華を石灰釉に加えて調合を行った。図4は、亜鉛添加釉のシリカ/アルミナ比のプロット図である。長石にはインドソーダ長石とネフェリンを用いた。

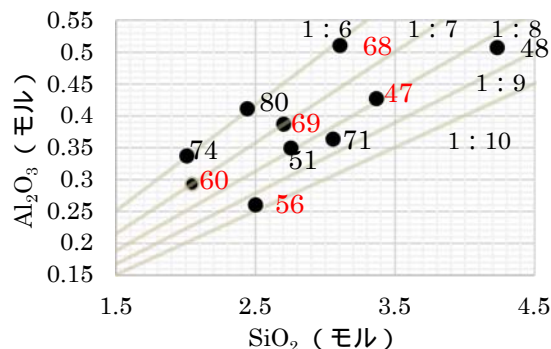


図4 亜鉛添加釉のシリカ/アルミナ比のプロット図。赤文字は光沢度がよくスケールアップをおこなったもの。

3.2.1 インドソーダ長石を用いた亜鉛華添加釉

表3は長石にインドソーダ長石を用いたときの調合割合及びそのときの物性である。この中で光沢度が比較的良好であったNo.47とNo.56についてスケールアップ調合を行った。

表3 インドソーダ長石を用いた亜鉛添加釉の調合割合及び焼成後の釉の物性

		No.47	No.48	No.51	No.56
調合割合	仮焼カオリン			8	3
	マレーシアカオリン	5	5	5	5
	珪石	10	18	25	25
	珪灰石	20	12	5	10
	石灰			12	10
	インドソーダ長石	60	60	35	35
	亜鉛華	5	5	10	12
物性	表面状態	滑らか	滑らか	滑らか	滑らか
	光沢度	97.7	92.6	93.7	94.6
	熱膨張係数 (x10 ⁻⁶ /K)	6.68	6.06	6.04	6.24
	呉須の状態	若干流れ	良	良	良
	貫入の有無	無	無	無	無

図5はアルカリ系釉薬と同様にトンネル窯で焼成したときの様子である。左側がNo.47、右側がNo.56である。図5からはNo.47の下絵の呉須が滲んでおり、若干弱い釉であることが推測された。No.56は呉須の滲みは見られなかった。表4にトンネル窯で焼成した釉の物性についてまとめる。トンネル窯で焼成したNo.47とNo.56はともに目

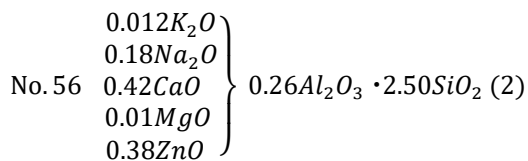


図5 トンネル窯で焼成した湯呑み及びテストピース。
(左:No.47、右:No.56)

表4 トンネル窯で焼成した釉の物性

	No.47	No.56
表面状態	微発泡	滑らか
光沢度(還元)	97.6	98.1
熱膨張係数 ($\times 10^{-6} / K$)	6.69	6.01
ガラス転移点(°C)	674	665
軟化点(°C)	766	746
呉須の状態	若干流れ	良
貫入の有無	無	無

標値とする光沢度 97 以上を超えることができた。しかし、No.47 では釉表面に発泡が見られ、呉須も若干流れていた。加えて熱膨張係数も設定範囲を超えていた。一方 No.56 は表面状態が良く、熱膨張係数も範囲内であったため有田の素地に適した釉薬といえる。なお、No.56 のゼーゲル式は下式(2)であり、平均粒子径は $6.52 \mu m$ であった。



また、図6 には No.56 の熱膨張曲線を示す。熱膨張曲

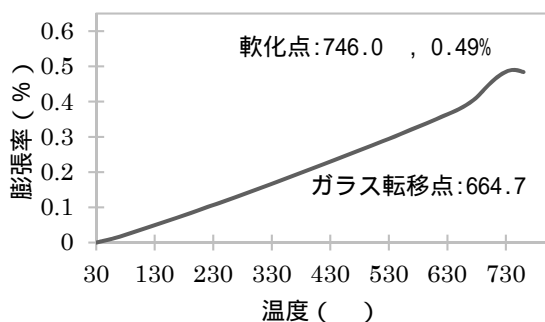


図6 スケールアップを行ったNo.56の熱膨張曲線。

線は試料温度に対し直線的に上昇しており、釉中に異常膨張を示す特異な結晶が存在していないことが考えられる。

3.2.2 ネフェリンを用いた亜鉛華添加釉

表 5 は長石にネフェリンを用いたときの調合割合及び物性である。ただし、還元焼成における光沢度が酸化焼成に比べ低くなる傾向にあったため、ガス炉で 1280 °C の 10 時間で還元焼成したのち、電気炉にて 1280 °C の 13 時間で酸化焼成を行っている。

表5 ネフェリンを用いた亜鉛添加釉の調合割合及び焼成後の釉の物性

	No.60	No.68	No.69	No.71	No.74	No.80
調 合 割 合	仮焼カオリン	5	10	10		10
	マレーシアカオリン	5	5	5	7	5
	珪石	25	25	30	29	20
	石灰	15	15	15	13	20
	骨灰					
	インドソーダ長石				23	
	ネフェリン	35	40	30	20	30
	亜鉛華	15	5	10	8	10
物 性	ジルコン				5	
	表面状態	滑らか	滑らか	滑らか	滑らか	ザラザラ
	光沢度	96.6	98.6	98.3	92.3	61.3
	熱膨張係数 ($\times 10^{-6} / K$)	6.45	6.42	6.01	6.34	6.25
	呉須の状態	良	良	良	良	良
	貫入の有無	無	無	無	無	無

光沢度と釉表面の状態および光沢度の値から、No.60、No.68、No.69 でスケールアップを行った。図 7 は試料の結果であり、左から No.60、No.68、No.69 と順に並ぶ。図 9 より、No.60 が釉の表面状態及び呉須の状態がともに良好であることが観察された。また、表 6 はトンネル窯で還元焼成した釉の物性である。表 6 の結果より、No.60 におけ



図7 トンネル窯で焼成した湯呑み及びテストピース。
(左:No.60、中央:No.68、右:No.69)

表6 トンネル窯で焼成した釉の物性

	No.60	No.68	No.69
表面状態	滑らか	脱泡跡有	滑らか
光沢度(還元)	97.3	89.2	95.4
熱膨張係数 ($\times 10^{-6} / K$)	6.66	6.52	6.7
ガラス転移点(°C)	665	696	721
軟化点(°C)	733	787	796
呉須の状態	良	良	流れる
貫入の有無	無	無	無

る熱膨張係数が $6.0 \sim 6.5 \times 10^{-6} / K$ の範囲を超えたが、目標値の光沢度 97 は越えることができた。なお、No.60 のゼーゲル式は下式(3)であり、平均粒径は $5.87 \mu m$ であった。

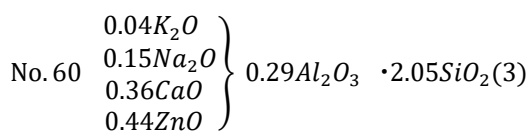


図8には、No.60の熱膨張曲線を示す。No.56と比べ試料の昇温に対し、熱膨張の変化割合が大きくなっていることがわかった。しかし、No.56 同様、試料温度に対し膨張曲線は直線的に上昇しており、釉中に異常膨張を示す特異な結晶が存在していないと考えられる。

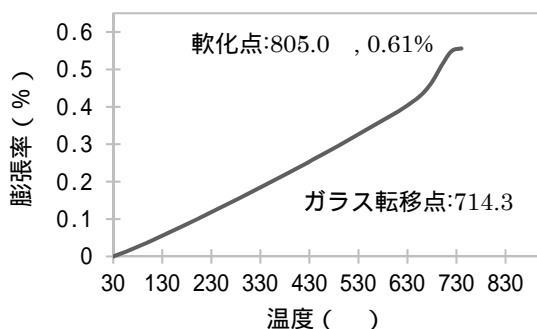


図8 スケールアップを行ったNo.60の熱膨張曲線.

4. まとめ

様々な釉薬の調合および評価を行った結果、亜鉛添加釉においてインドソーダ長石を用いた No.56 とネフェリンを用いた No.60 がともに、焼成後における呉須の発色や滲み・流れ等の状態が良く、釉表面の状態も良かった。また、目標値である 97 以上の光沢度を示した。特に No.56 は熱膨張係数が $6.0 \sim 6.5 \times 10^{-6} / K$ の設定範囲内であり、有田の産地に適した釉薬といえる。

使用する窯で釉の状態が異なることも予想されるが、産地のトンネル窯で 97 以上の光沢度を示したことから再現性もあるといえる。

謝辞

本研究を行うに当たり、試料の焼成をしていただいた久右エ門窯 有限会社久保田稔製陶所様に、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 蒲地伸明, セラミックス, 48, No.11, p.879-884 (2013).
- 2) 高嶋廣夫, “陶磁器釉の科学”, 内田老鶴圃 (1994).
- 3) 加藤悦三, “釉調合の基本”, 窯技社 (1970).
- 4) 加藤悦三, 窯業協会誌, 70, p.C161-C167 (1962).