

高精度陶磁器の製品化技術研究

(2) 釉開発および防汚対策

山崎 加奈、蒲地 伸明
佐賀県窯業技術センター

本研究では、高精度陶磁器の製品化に必要な釉薬および多孔質素地の封孔方法を検討した。釉薬は、1300 °C焼成後も多孔質素地に吸収されにくい透明光沢釉およびマット釉を得ることができた。封孔方法は、天草陶土の水分散液をコーティングする方法により、素地表面の気孔を塞ぐことができたことがわかった。

Technological development for diversification of high precision ceramics products

(2) Glaze and sealing method

YAMASAKI Kana, KAMOCHI Nobuaki
Saga Ceramics Research Laboratory

We have developed the glaze and sealing method for using porous and high precision ceramic as tableware. Two kinds of glazes, glossy and matte glaze, were prepared. Bright and matt glazed ceramic plates were obtained without absorption of water on the surface after firing at 1300 °C. An aqueous dispersion of Amakusa clay could use to seal the surface of the porous ceramic body. These techniques are useful for productization of porous and high precision ceramic as tableware.

1. はじめに

佐賀県窯業技術センターが開発した高精度陶磁器^{1),2)}は多孔質のセラミックスであり、吸水特性を利用したディフューザー等、多くの商品が製造販売されている。一方でこの素材の焼成収縮・変形が極めて小さい特性を用いて食器を開発したいという要望も多いが、吸水特性は防汚の観点からは望ましくない。そこで素地表面を釉等で封孔する必要があるが、この素地はアルカリ土類を多量に含んでおり、焼成すると釉薬が素地と反応し、釉薬の粘度が低下、多孔質の素地に吸収され釉層が消失してしまう。これにより製品表面はツヤがなく、ざらざらとした状態で、吸水性が残り汚れやすい。したがって、通常の釉薬と同様の安定した光沢感を実現でき、同じ感覚で使用できる高精度陶磁器製品用釉薬の開発が求められている。

また、一般的に、施釉された陶磁器製品は、焼成時に棚板と接する高台部分の釉層を剥がすことで融着を防止している。高精度陶磁器の場合は素地が多孔質であるため、釉層を実現しても釉の無い高台部分から気体や液体を取り込み、製品に変色が発生する可能性がある。これを

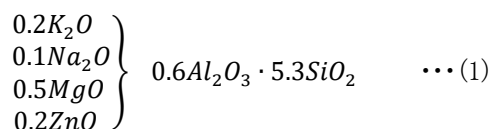
食器として使用する際は、汚れが多孔質素地に付着しやすく、製品内部まで侵入すると考えられ、融着しない素材で素地表面の気孔を塞ぐ手法の開発も必要である。本研究では、高精度陶磁器製品の外観上および実用上の課題を解決するため、素地吸収性の低い釉薬開発および防汚対策として製品表面の封気孔方法を検討した。

2. 実験方法

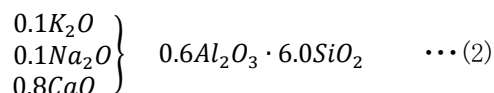
2.1 釉の調合とテストピースの作製

素地吸収性の低い釉薬は、本焼成温度での粘性が高いこと、素地と反応しにくいことが要求される。透明釉は、平成15年度に報告されたタルク釉³⁾及び平成12年度に報告された石灰釉⁴⁾の組成を基にして調合試験を行った。マット釉は、熱膨張係数が比較的小さいタルク系マット釉の調合試験を行った。各釉薬のゼーゲル式(1)～(3)を以下に示す。また、高精度陶磁器は1300 °C焼成体で熱膨張係数が $5.6 \times 10^{-6} / K$ (700 °C)と一般的な磁器に比べ低いので貫入の発生を防ぐために釉の熱膨張は $5.6 \times 10^{-6} / K$ 以下になるように調合した。

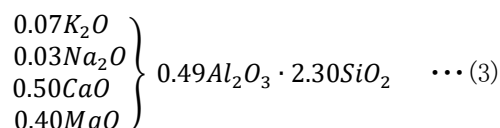
透明光沢釉(タルク系):



透明光沢釉(石灰系):



マット釉:



釉薬調合試験は、1ロット100 g、濃度は乾粉と水の重量比 1:1 で一定としポットミルで混合して調製した。素地は、圧力鑄込成形で得られた 50 mm 角陶板を使用し、900 °C で素焼、片面施釉後、電気炉により 1300 °C まで昇温 200 °C/h、保持 1 時間のパターンで焼成したものをテストピース(施釉陶板)とした。

2.3 施釉陶板の特性評価

高精度陶磁器は素地が多孔質であることから、釉薬が素地に吸収され、十分な光沢を得るために通常よりも厚く施釉することが必要である。しかし、厚く施釉することは、施釉時の作業性の低下をもたらし、乾燥時に亀裂が発生しやすくなる。さらに、素地の吸水性を利用して施釉しているため、素地が薄い(吸水量が少ない)場合は、厚く施釉することが困難である。ここでは、前項により調合した釉薬を用いて、十分な光沢感・マット感のある高精度陶磁器を得るための施釉条件を検討した。

まず、施釉した陶板を 100 °C で乾燥させた後、釉薬層のみを 5 mm 幅で削り除去した。これを 900 °C で仮焼し、デジマチックインジケータ(ミツトヨ製)を用いて釉薬層の厚みを測定した。続いて、1300 °C で焼成し、同様に釉薬厚みを測定することで、焼成前後の釉薬厚み変化を評価した。さらに、これらの施釉陶板を用いて精密万能材料試験機(島津製作所製 オートグラフ AG-X)にてスパン 45 mm、クロスヘッドスピード 5 mm min⁻¹ の条件で 3 点曲げ強度を測定した。折られた陶板の断面にフクシン液を浸み込ませ、水洗し後、乾燥させた。光学顕微鏡(オリンパス製 BX51M)を用いて施釉陶板の断面を観察し、釉と素地

の状態を確認した。また、施釉陶板は釉面上にフクシン液を筆で塗布し、吸水および傷の有無を確認した。

2.4 素地の封孔方法とその評価

本焼成後も多孔質である高精度陶磁器素地の防汚対策のため、素地表面の気孔の封孔方法を検討した。高精度陶磁器の 900 °C 素焼陶板を用いて、その表面を覆うため、コーティング液として天草陶土粉末の水分散液を調製した。コーティング液の粉末濃度は 30~50wt% とし、陶板片面上に刷毛で塗布または液に浸漬させる方法で陶板表面をコーティングした。続いて、これを 1300 °C で焼成し、フクシン液を塗布、洗浄した。陶板は 4 分割に折り、表面および断面を光学顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

3.1 各種施釉条件による素地の吸水変化

高精度陶磁器の素焼陶板を釉薬中への浸漬時間(施釉時間)を変えて施釉した時の釉薬層厚みを図 1 に示す。釉薬として、前項で調製した石灰系透明光沢釉、タルク系透明光沢釉、マット釉の 3 種類を用いた。施釉時間が 2 秒から 8 秒の間で、いずれの釉薬においても釉薬層は 0.29 mm から 0.74 mm の厚さで形成され、時間が長くなるにつれて釉薬層厚みは増加した。1300 °C 焼成後、釉層は 0.05 mm から 0.28 mm の厚さとなった。

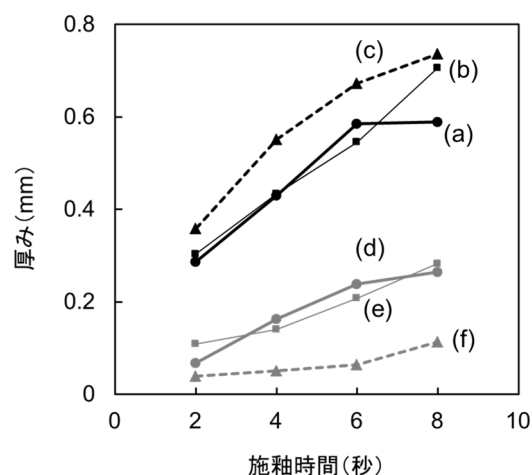


図 1 施釉時間と釉薬厚さの関係
 黒色線: 900 °C 仮焼後、灰色線: 1300 °C 焼成後
 (a), (d) タルク系透明光沢釉
 (b), (e) 石灰系透明釉
 (c), (f) マット釉

3種類の釉薬の中で、マット釉が仮焼後の釉薬層が最も厚くなったが、1300℃焼成後は最も薄くなった。このことから、1300℃焼成を経て釉が素地に吸収されていると考えられる。したがって、釉組成によって高精度陶磁器素地への吸収されやすさに差があることが示唆された。

図2にタルク系および石灰系の透明釉を異なる施釉時間(2秒〜8秒)で施釉し1300℃焼成した後の陶板表面の顕微鏡観察結果を示す。タルク系透明釉では、陶板表面がいずれの施釉時間においても滑らかであり、光沢感がみられた。一方、石灰系透明釉では、いずれの施釉時間においても施釉陶板の表面には凹凸があり、手で触るとざらざらしていた。また、図3には施釉時間が異なる石灰系透明釉の陶板断面写真を示す。なお、写真中の赤紫色部分は多孔質素地がフクシン液により染色されたものである。写真からも分かるように、いずれの施釉時間の場合でも表面に釉層が形成されていたが、今回調合した石灰系透明釉はアルカリ成分におけるCaOの割合が高かったため素地との反応により光沢釉の範囲を外れたと推察される。陶板表面にフクシン液を塗布し水洗した後も、染色が残っていたことから、今回調合した石灰系透明釉は機能性でも高精度陶磁器用釉薬としては適していないことがわかった。

図4にタルク系透明光沢釉を施釉し1300℃で焼成した後の陶板断面写真を示す。施釉時間2秒および8秒どちらの場合でも、光沢のある外側の表面部と内側の多孔

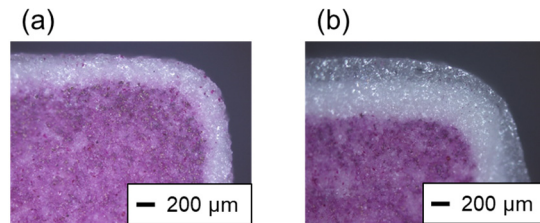


図3 石灰系透明釉を施釉時間 (a) 2秒、(b) 8秒で施釉し1300℃焼成した後の陶板断面写真

質素地の間に明確に中間層がみられた。この部分にはフクシン液が入り込んでいないことから、釉と素地が反応したことで生成したもの、または素地の気孔が溶融した釉薬を吸収したことで生成した緻密なものと推察される。これらのことは、図1で得られた焼成前後の釉薬層厚み測定結果と概ね一致し、釉が素地に吸収されるものの、0.2〜0.3mmの厚みで釉層が形成されたことがわかった。

タルク系透明光沢釉の場合では、図4(c)および(d)に示すように、特に釉層が薄くなりやすい角部分においても、光沢のある滑らかな表面が得られた。また、陶板表面および角部分にフクシン液を塗布することで、これらの部分に吸水および傷が無いことを確認した。

以上のように、タルク系透明釉は、十分な光沢感を有する高精度陶磁器用の透明光沢釉として利用できるとわかった。

図5は市販品の石灰系透明光沢釉を用いた陶板表面および断面写真を示す。施釉時間が2秒の場合、陶板表面および角部には滑らかな場所と凹凸のある部分が両方

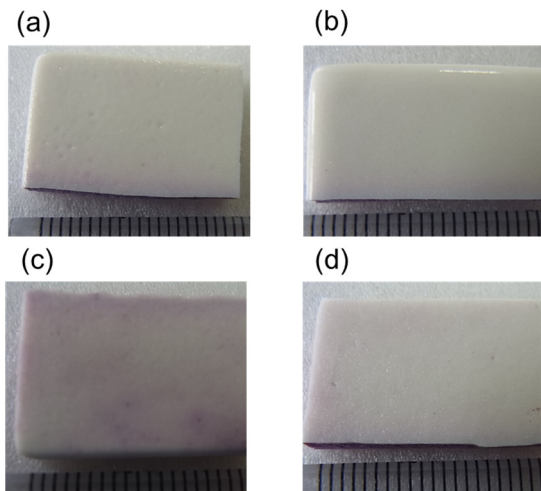


図2 1300℃焼成後の施釉陶板写真
タルク系透明釉: 施釉時間 (a) 2秒、(b) 8秒
石灰系透明釉: 施釉時間 (c) 2秒、(d) 8秒

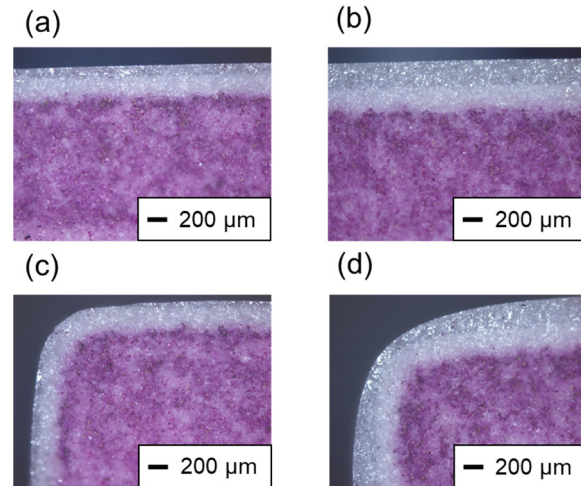


図4 タルク系透明光沢釉を施釉し1300℃焼成後の陶板断面写真
施釉時間2秒:(a) 平面部、(c) 角部
施釉時間8秒:(b) 平面部、(d) 角部

みられた。施釉時間が 4 秒の場合、平滑な表面がみられ、光沢感が得られた。したがって、石灰系の釉薬についても、施釉時間を適切に管理すれば高精度陶磁器用として利用できるといえる。

図6に市販石灰釉および今回調製した石灰釉を用いたときの釉層厚み測定結果を示す。図 1 の結果と同様に、施釉時間が長いほど釉層厚みが増加した。市販石灰釉を用いた場合の方が今回調製した石灰釉よりも、釉層厚みが薄くなっており素地に吸収されやすい傾向が確認できた。

図7にマット釉を用いて施釉し 1300 °C 焼成した後の施

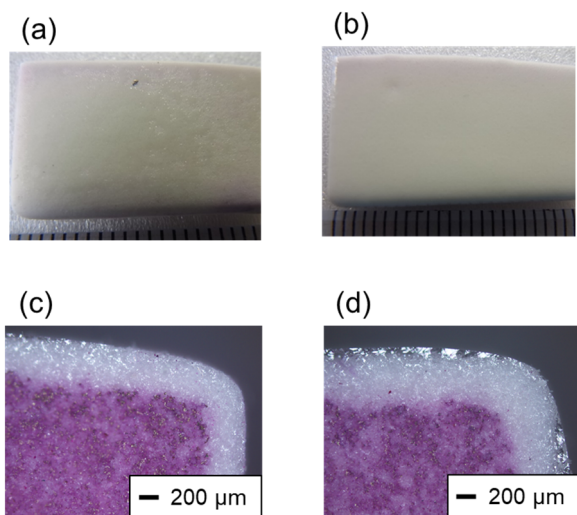


図5 1300 °C 焼成後の石灰系透明光沢釉(市販品)施釉陶板
施釉時間 2 秒:(a) 陶板表面,(c) 角部断面。

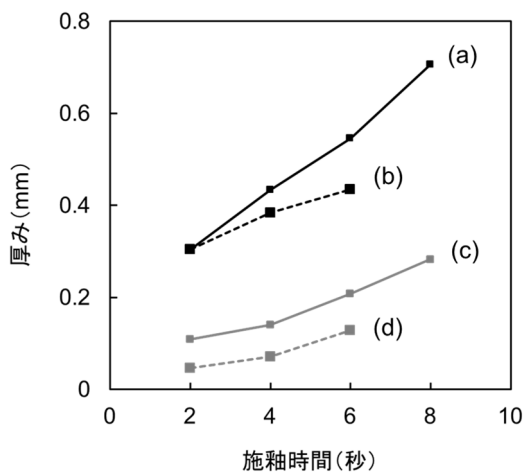


図6 石灰系透明光沢釉を用いた時の施釉時間と釉薬厚さの関係。
黒色線:900 °C 焼成後、灰色線:1300 °C 焼成後。
(a),(c) 開発品,(b),(d) 市販品。

釉陶板写真を示す。施釉時間が 8 秒の場合、陶板にフクシン液を塗布し洗浄後、染色は認められず、ヒビは見られなかった。釉表面には針状の微細な結晶が観察され、これによりツヤが無くなりマット調の外観になったと考えられる。この断面写真では、陶板外側にフクシン液の浸み込んでない緻密層がみられ、角部分も完全に被覆していた。

図 8 に各種釉薬を用いて、施釉時間 4 秒で施釉し 1300 °C 焼成した後の陶板断面写真を示す。透明光沢釉では、タルク系が石灰系よりも染色されていない層が薄く、より素地に吸収されにくい(反応しにくい)ものであると考えられる。これは 1300 °C 焼成後に十分な光沢感が得られたため、高精度陶磁器用の透明光沢釉としてより適していることがわかった。一方、石灰系の場合では、タルク系と比較して染色されていない層が厚くなっており、釉が素地に吸収されやすい(反応しやすい)ことがわかった。また(b)と(c)の比較では(c)には白い吸収(反応)層の上に透明な釉層が明確に確認できるが(b)では釉層はあるもの下の層の影響を受け透明ではない。釉組成によって吸収(反応)層の厚さが変化することを示している。また、

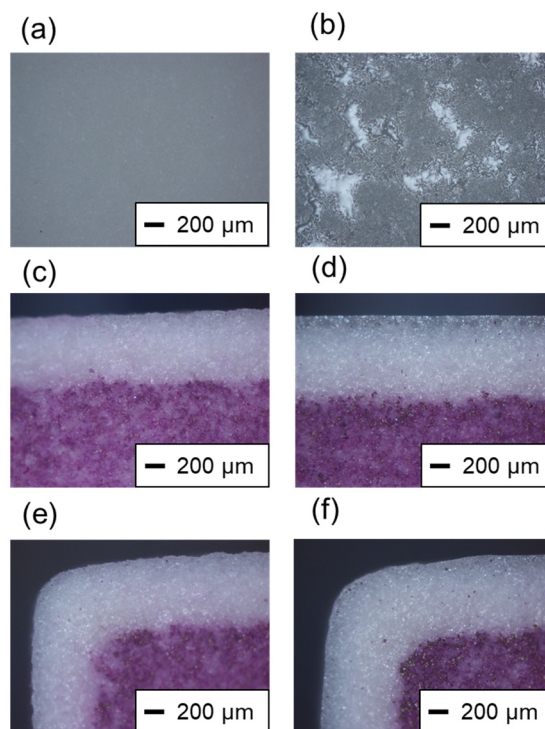


図7 マット釉を施釉し 1300 °C 焼成した後の陶板写真
施釉時間 2 秒:(a) 釉表面,(c) 平面部断面,(e) 角部断面。
施釉時間 8 秒:(b) 釉表面,(d) 平面部断面,(f) 角部断面。

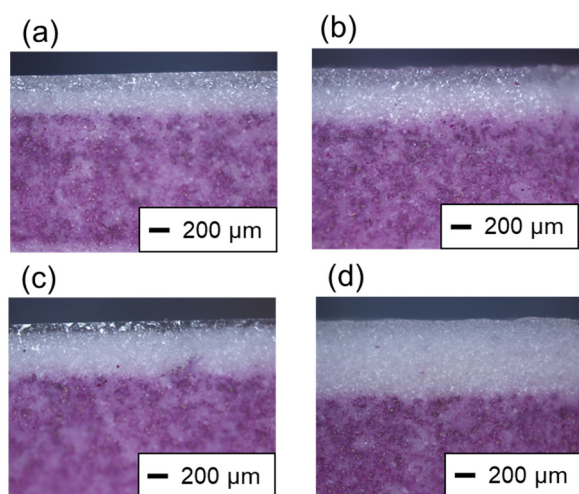


図8 施釉時間4秒で施釉し1300 °Cで焼成後の陶板断面写真
(a) タルク釉, (b) 石灰釉, (c) 石灰釉(市販品), (d) マット釉

マット釉は透明釉よりも釉層が厚かったことから、釉が素地に吸収されやすい(反応しやすい)ものであると考えられる。したがって、マット釉に関しては素地に吸収されにくい組成を更に検討する余地はあるものの、今回調製した釉薬を用いた場合でも施釉する時間を数秒長くすることにより、マット感のある施釉体が得られるとわかった。

3.2 施釉による強度向上効果

高精度陶磁器は釉と素地の吸収(反応)層が一般的に磁器に比べ厚いことが明らかになったが、釉単独の熱膨張を測定しても、吸収(反応)層の影響は反映されていないため、素地と釉の熱膨張差による釉層の真の応力状態は把握できない。そこで施釉体の曲げ強度試験により釉層の応力状態を確認することとした。図9に施釉時間を変えて施釉した時の陶板の3点曲げ強度を示す。無釉素地の場合の陶板の曲げ強度は21 MPaであった。タルク系透明光沢釉、石灰釉(市販品)及びマット釉を施釉することで、陶板の曲げ強度は28~60 MPaとなり、素地のみよりも向上した。これは釉層に圧縮応力がかかっていることを示唆しており、3種の釉に関しては貫入発生の可能性はほとんどないと考えられる。また、釉薬の種類によるが、施釉により無釉時よりも約3倍の強度を持つ製品が得られる可能性が示唆された。更なる釉組成の検討により、一般磁器と同等の強度を持つ陶磁器製品の製造も可能であることがわかった。

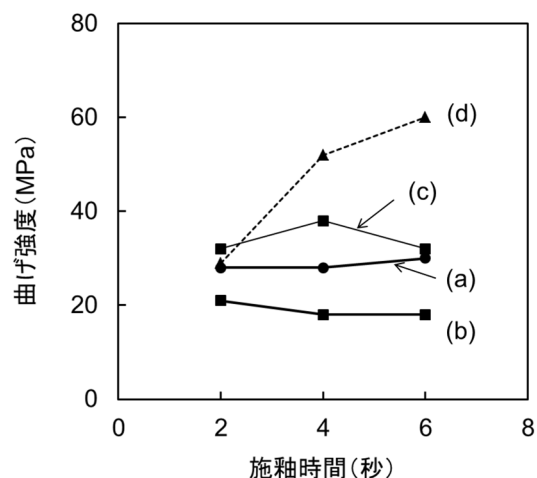


図9 施釉陶板の施釉時間と3点曲げ強度の関係
(a) タルク釉, (b) 石灰釉, (c) 石灰釉(市販品), (d) マット釉

3.3 素地表面のコーティング効果

図10に天草陶土-水分散液を塗布した時の陶板表面及び断面写真を示す。塗布操作は、分散液に陶板を浸漬する方法を用いた。浸漬時間が1秒の場合では、フクシン液の染色が点在して観察され(図10(a))、多孔質素地内も着色していることを断面写真で確認した(図10(c))。浸漬時間を2秒にした場合、表面には染色がみられたが(図10(b))、断面を見ると素地内には染色が無く、素地

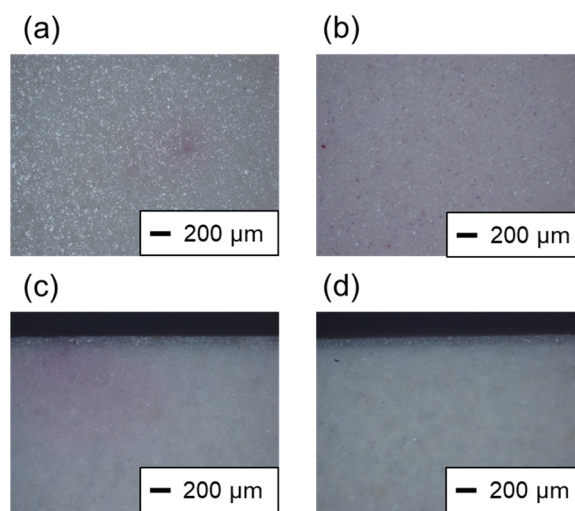


図10 天草陶土-水分散液を塗布し1300 °C焼成後の高精度陶磁器素地の表面写真 浸漬時間(a)1秒、(b)2秒及び断面写真 浸漬時間(c)1秒、(d)2秒

表面を封孔できていることがわかった(図 10 (d))。天草陶土を塗布した部分は、本焼成することで焼結、緻密化し、気孔を塞いでいると考えられる。

以上のコーティング方法を実際の陶磁器製造プロセスで使用する場合は、施釉後、高台部分の釉薬を除去する通常通りの手順の次に、素地が露出した高台部分にコーティング液を数秒浸漬させる操作が加わる。浸漬は施釉と同様の方法であり、素地を均一に覆うよう注意が必要である。濃い部分はそれだけ天草陶土が多く塗られることになり、本焼成後、生成するガラス量が多くなる、つまり棚板に接着する可能性がある。逆に薄い部分は、封孔が十分でなく、多孔質を維持するため、後酸化による製品の変色起きることが予測される。

4. まとめ

本研究では、高精度陶磁器の製品を多様化する際に必要な釉薬及び表面の封孔方法を開発した。アルカリ土類を多く含有する高精度陶磁器素地は、焼成を経ても多孔質を維持することから釉薬を吸収しやすい性質があった。これは、施釉時間(素焼の釉薬への浸漬時間)を通常より数秒長くすることで、光沢感・マット感のある外観の施釉製品が得られることがわかった。また、焼成前後の釉薬層厚み測定より、石灰系と比較してタルク系の釉薬が高精度陶磁器素地に吸収されにくい傾向があった。封孔方法については、多孔質の素焼表面に天草陶土の水分散液を塗布することで、焼成後に表面の気孔が塞がれており、この方法が有効であることがわかった。以上のように、高精度陶磁器製品を食器として製品化する際に利用可能な技術として、釉及び封孔方法を開発することができた。

参考文献

- 1) 蒲地伸明 他, 佐賀県窯業技術センター平成 29 年度研究報告書, 1-3 (2018).
- 2) 特願 2017-62227.
- 3) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成 15 年度研究報告書, 51-55 (2004).
- 4) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成 12 年度研究報告書, 29-33 (2001).