

低温焼成用の釉薬技術

福原 徹*¹ 今西千恵子*¹

Glaze Technique for Low-temperature Firing

Toru FUKUHARA and Chieko IMANISHI

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC*¹

陶磁器製品の低温焼成技術を構築するため、1100 以下の低火度で焼成可能な低温焼成用釉薬を検討した。フリットの代わりに低温で溶融する原料としてミネックス、炭酸リチウム等を選定し、フリット有無での釉薬を評価した。フリット有り釉薬では、釉薬の性状・色調が光沢・透明で、表面あらさRaが0.03~0.06 μmと小さいものを得ることができた。フリット無し釉薬では、KNaO分は福島長石、Li₂O分として炭酸リチウムを用いることにより、釉薬の性状・色調が光沢・白濁で、表面あらさRaが0.03~0.06 μmと小さいものを得ることができた。KNaO分としてミネックスを用いた場合、釉薬の性状・色調がマット・白濁で、表面あらさRaが0.46~0.73 μmと大きくなった。

1. はじめに

地球温暖化への取り組みが行われている中、陶磁器製造技術においても低負荷型生産技術が求められている。このため、陶磁器製品の低温焼成技術の構築を目標として、主に低火度（1100 以下）で焼成可能な低温焼成用の釉薬技術を検討した。

これまでの研究で、ガラス屑などを利用して低温焼成素地を開発したが、現在の釉薬では低い温度で釉薬を溶融するために必要な水溶性のアルカリ酸化物やホウ酸分を一度高温で加熱してガラスにすることにより不溶化したフリットを用いて低温焼成を可能にしている場合が多い。そこで、このフリットの代わりに不溶性のアルカリ質原料を選定し、フリット有無での釉薬の評価を行い、比較検討した。

2. 実験方法

2.1 素地の作製

素地の調合は平成11年度の研究成果¹⁾であるガラス屑入り素地土を参考に、本山木節粘土50%、ガラス屑25%、陶器屑25%とした。

この調合物をポットミルで24h湿式粉碎した後、水分を調整して練土を作製し、型押しにより成形した。この成形体を乾燥

した後、600 で素焼した。

2.2 釉薬原料及び調合

今回使用した釉薬原料名と釉薬の調合計算に必要なゼーゲル式を表1に示す。

表1 使用した釉薬のゼーゲル式

原料名	KNaO	CaO	SrO	ZnO	BaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
PN5401フリット	0.52	0.20		0.20		0.08		1.52	1.16
福島長石	1.00							1.00	6.50
ミネックス	0.98	0.02						1.01	4.65
鼠石灰		1.00							
亜鉛華				1.00					
ベタライト						1.00	1.00	8.00	
炭酸リチウム						1.00			
炭酸バリウム					1.00				
炭酸ストロンチウム			1.00						
インドネシアカオリン							1.00	2.00	
福島珪石								1.00	

フリットを配合した釉薬（以下フリット有り釉薬とする）の原料には、無鉛フリットであるPN5401フリットを用いた。そしてフリットを配合しない釉薬（以下フリット無し釉薬とする）ではフリットの代わりに低温で溶融する原料としてミネックス、リチウム系原料である炭酸リチウムとベタライトを選定した。ミネックスはカナ

*1 常滑窯業技術センター応用技術室

ダにて産出される霞石閃長石で主構成相はネフェリンである。分析値より算出したゼーゲル式は $0.98\text{KNaO} \cdot 0.02\text{CaO} \cdot 1.01\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.65\text{SiO}_2$ であり、 Na_2O を多く含んでいること(Na_2O と K_2O のモル比が78:22)が特徴である。

釉薬調合の計算は平成12年度の研究で作成した釉薬調合プログラム²⁾を使用し、ゼーゲル式から調合を求めた。

釉薬泥漿は調合計算により求められた釉薬原料を、遊星ミルにて20min混合することにより作製した。

2.3 施釉及び焼成試験

2.1にて作製した素焼素地に、釉薬泥漿をディッピング法により施釉した。この施釉品は電気炉を用いて空气中で焼成した。焼成は100 /hで昇温し、所定温度で1h保持した後、放冷する条件で行った。焼成温度は1100 とした。

2.4 釉薬の評価

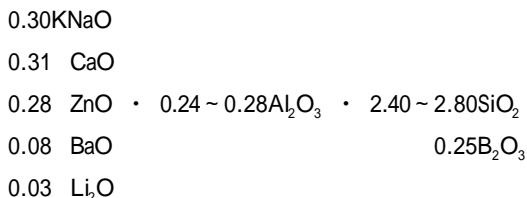
釉薬表面を肉眼にて観察し、釉薬の色調を透明と白濁に、釉薬の性状を光沢、半マット及びマットに分類した。

3次元形状計測システム(シグマ光機製EMS98-3D-50XY)により釉薬表面の高さデータを測定した。測定はレーザ光による非接触法で、条件は測定範囲 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 、測定ピッチ $1\mu\text{m}$ とし、 $101 \times 101 = 10201$ 点の高さデータを格子状に測定し、3次元形状を求めた。そして、測定した表面の高さデータより任意の線分を取り出して数値計算することにより表面あらさRaを求めた。しかし、この方法による表面あらさRaの算出は非接触式によるものであるため、JISにて規定されている接触式(触針法)とは異なるため、あくまで参考値である。

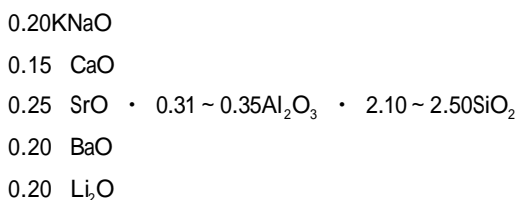
3. 実験結果及び考察

3.1 釉薬の調合

フリット有り釉薬は平成10年度の研究³⁾より、以下のゼーゲル式に示すものを用いた。 0.25 モルの B_2O_3 成分を含んでいることが特徴である。



フリット無し釉薬は、以下に示すゼーゲル式のように、 B_2O_3 成分の代わりに SrO 、 BaO 及び Li_2O 成分を多くしていることが特徴である。



上記釉薬のゼーゲル式から、釉薬調合プログラムを用いて各種調合を計算した結果、フリット有り釉薬の調合例を表2に、フリット無し釉薬の場合を表3に示す。フリット無し釉薬の KNaO 分は福島長石またはミネックス、 Li_2O 分は炭酸リチウムを用いて計算した。

表2 フリット有り釉薬の調合例
($0.26\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.60\text{SiO}_2$)

原料名	調合(%)
PN5401フリット	17.2
福島長石	37.2
鼠石灰	9.0
亜鉛華	6.5
ペタライト	2.7
炭酸バリウム	5.3
インドネシアカオリン	5.0
福島珪石	16.9

表3 フリット無し釉薬の調合例

原料名	調合(%)
福島長石	38.7 -
ミネックス	- 31.2
鼠石灰	5.0 4.9
炭酸リチウム	4.9 5.0
炭酸バリウム	13.1 13.3
炭酸ストロンチウム	12.3 12.5
インドネシアカオリン	11.1 10.8
福島珪石	14.7 22.3

3.2 釉薬の評価

3.2.1 フリット有り釉薬

フリット有り釉薬の性状は、今回試験した範囲内ではすべて光沢であった。

釉薬の色調及び表面あらさRaの結果を図1に示す。釉薬の色調は Al_2O_3 、 SiO_2 のモル数が少ない範囲では透明で、 Al_2O_3 、 SiO_2 のモル数が多いと白濁となる傾向があった。

釉薬の表面あらさRaは Al_2O_3 、 SiO_2 のモル数が少ない範囲では $0.04\mu\text{m}$ 程度と小さく、 Al_2O_3 、 SiO_2 のモル数が多いと $0.15 \sim 0.28\mu\text{m}$ と大きくなった。釉薬の色調の結果と合わせると、釉薬の色調が透明の場合は表面あらさRaが小さく、色調が白濁の場合には表面あらさRaが大きくなることがわかった。釉薬の色調が透明及び白濁である釉薬表面の3次元形状測定結果をそれぞれ図2、3に示す。

このフリット有り釉薬では、 B_2O_3 分としてPN5401フリットを用いることにより、釉薬の性状・色調が光沢・透明で表面あらさRaが $0.04\mu\text{m}$ と小さい釉薬を得ることができた。

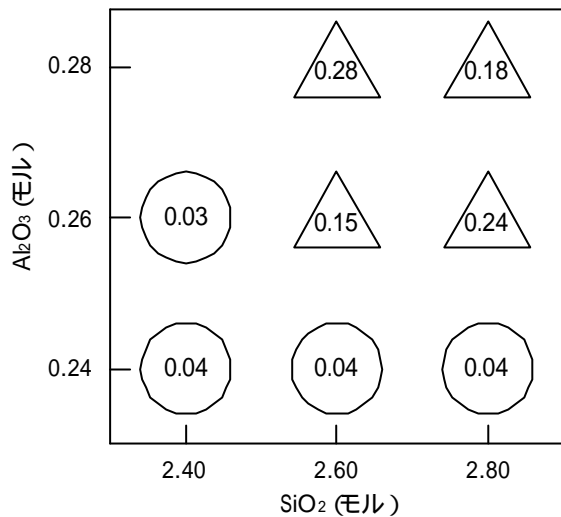


図1 フリット有り釉薬の色調と表面あらさ Ra(μm)
 ○ : 透明 △ : 白濁

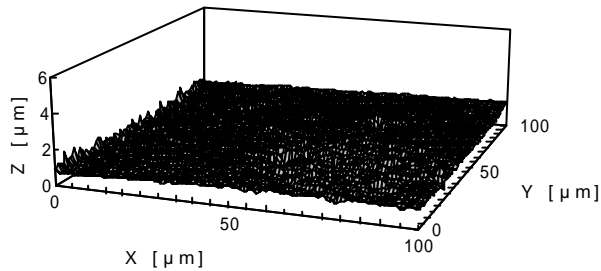


図2 フリット有り釉薬表面の3次元形状
 釉薬表面の性状：光沢 釉薬の色：透明
 表面あらさ Ra: 0.04 μm
 ゼーゲル式の係数：0.24Al₂O₃・2.40SiO₂

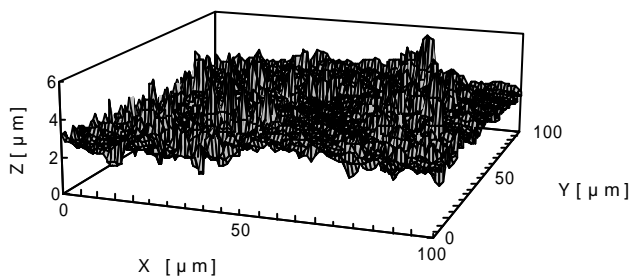


図3 フリット有り釉薬表面の3次元形状
 釉薬表面の性状：光沢 釉薬の色：白濁
 表面あらさ Ra: 0.18 μm
 ゼーゲル式の係数：0.28Al₂O₃・2.80SiO₂

3.2.2 フリット無し釉薬（福島長石を使用）

フリット無し釉薬で福島長石を用いた場合、図4に示すように釉薬の性状はAl₂O₃のモル数が0.31モルと少なく、SiO₂のモル数が多い場合には光沢となった。そしてAl₂O₃のモル数が0.33モルの場合とSiO₂のモル数が2.10と少ない場合には半マ

ット、Al₂O₃のモル数が0.35モルと多く、SiO₂のモル数が2.30モルの場合にはマットとなった。

釉薬の色調及び表面あらさRaの結果を図5に示す。釉薬の色調はAl₂O₃、SiO₂のモル数が多い範囲では透明で、Al₂O₃またはSiO₂のモル数が少ないと白濁となる傾向があった。

釉薬の表面あらさRaはAl₂O₃のモル数が少なく、SiO₂のモル数が多い範囲では0.03～0.06 μmと小さく、Al₂O₃のモル数が多くなると0.09～0.59 μmと大きくなった。釉薬の性状(図4)及び色調の結果より、光沢・白濁の場合は表面あらさRaが0.03～0.06 μmと小さかった。半マット・透明の場合は表面あらさRaが0.09～0.18 μm 半マット・白濁では0.12～0.21 μm そしてマット・白濁になると0.59 μmとかなり大きくなっていった。

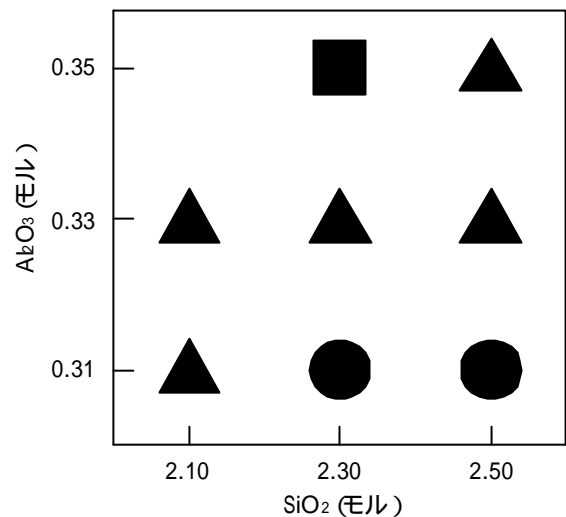


図4 フリット無し釉薬（福島長石使用）の性状
 △ : 光沢 □ : 半マット ○ : マット

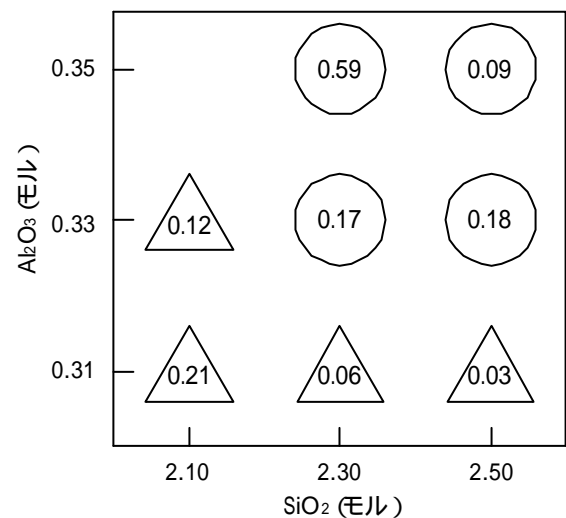


図5 フリット無し釉薬の色調と表面あらさ Ra(μm)
 (福島長石使用) ○ : 透明 △ : 白濁

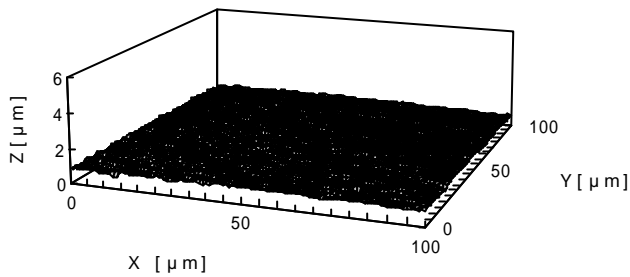


図6 フリット無し釉薬（福島長石使用）表面の3次元形状
 釉薬表面の性状：光沢 釉薬の色：白濁
 表面あらさ Ra: 0.03 μm
 ゼーゲル式の係数：0.31Al₂O₃・2.50SiO₂

釉薬の性状・色調が光沢・白濁である釉薬表面の3次元形状測定結果を図6に示す。

このフリット無し釉薬では、KNaO分は福島長石を使用し、Li₂O分として炭酸リチウムを用いることにより、釉薬の性状・色調が光沢・白濁で表面あらさRaが0.03~0.06 μm と小さい釉薬を得ることができた。しかし、フリット有り釉薬のように光沢・透明の釉薬にはならなかった。

3.2.3 フリット無し釉薬（ミネックスを使用）

フリット無し釉薬でミネックスを用いた場合、釉薬の性状はいずれもマットとなった。

釉薬の色調及び表面あらさRaの結果を図7に示す。釉薬の色調はAl₂O₃のモル数が少なく、SiO₂のモル数が多い場合は透明で、それ以外の範囲では白濁となった。

釉薬の表面あらさRaはすべての範囲で0.46~0.73 μm と大きかった。釉薬の性状・色調がマット・白濁である釉薬表面の3次元形状測定結果を図8に示す。

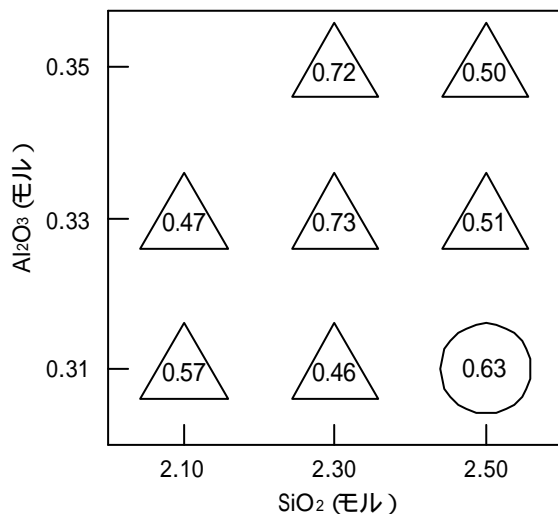


図7 フリット無し釉薬の色調と表面あらさ Ra (μm)
 (ミネックス使用) :透明 :白濁

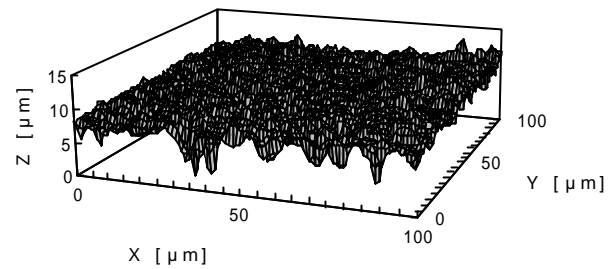


図8 フリット無し釉薬（ミネックス使用）表面の3次元形状
 釉薬表面の性状：マット 釉薬の色：白濁
 表面あらさ Ra: 0.57 μm
 ゼーゲル式の係数：0.31Al₂O₃・2.10SiO₂

このフリット無し釉薬では、KNaO分はミネックスを使用し、Li₂O分として炭酸リチウムを用いることにより、釉薬の性状・色調がマット・透明及びマット・白濁で表面あらさRaが0.46~0.73 μm と大きい釉薬となった。これはKNaO分に福島長石を使用する場合(表3)と比べて、ミネックスを用いると福島珪石の配合割合が多くなり(表4)、釉薬の溶けが悪くマットになったと考えられる。

4. 結 び

陶磁器製品の低温焼成技術を構築するため、1100 以下の低火度で焼成可能な低温焼成用釉薬を検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 低温焼成を可能とするため、フリットの代わりに不溶性のアルカリ質原料としてミネックス、ベタライト及び炭酸リチウムを選定し、フリット有無での釉薬を評価した。
- (2) フリット有り釉薬では、釉薬の性状・色調が光沢・透明で、表面あらさRaが0.04 μm 程度と小さくなった。
- (3) フリット無し釉薬では、KNaO分として福島長石、Li₂O分として炭酸リチウムを用いると、光沢・白濁で、表面あらさRaが0.03~0.06 μm と小さくなった。
- (4) KNaO分としてミネックスを用いた場合、マット・白濁で、表面あらさRaが0.46~0.73 μm と大きくなった。

文 献

- 1) 宮田昌俊, 永柳辰一, 田中正洋, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 27, 7~11(2000).
- 2) 福原 徹, 田中正洋, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 28, 45~47(2001).
- 3) 永柳辰一, 光松正人, 田中正洋, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 26, 11~17(1999).