

亜鉛結晶釉の開発

後藤喜良^{*1}、藤原梨斉^{*2}

Development of Willemite-Crystalline Glaze for the Recycled Body

Kiyoshi GOTO^{*1} and Rise FUJIWARA^{*2}Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1*2}

現在、瀬戸地域において普及が図られているリサイクル磁器（Re瀬戸）用の亜鉛結晶釉の開発を目的として、調合面では硼酸鋳物を用いることにより焼成温度の低温化を図り、焼成方法においては空気中大气圧下における電気炉による焼成条件を検討した。その結果、最高温度 1200～1230 で 1 時間保持した後、結晶温度の 1100 前後まで降温して数時間保持する焼成方法により、結晶温度が結晶の形を左右し、保持時間の長短により結晶の大きさを制御できることが判った。

1. はじめに

不用になった陶磁器を分別・粉碎して素地中のセルペンとして再利用した焼き物「Re瀬戸」の普及が図られている。このリサイクル磁器を種々の製品へ展開するには、再生素地に適した各種の釉薬が不可欠である。しかし、再生素地はリサイクル粉を重量比で 50%も含むため釉薬部分の混入により焼成温度が普通磁器に比べ約 100 低く、素地部分のムライト質の混入により熱膨張率が同じく 1 割以上も小さい。このため、従来釉薬の改良では対応が難しく、新しい釉薬の開発が必要である。

本研究では、リサイクル磁器に高級感を付与する加飾手法として結晶釉に着目し、中でも花卉を連想させる大きな結晶が特徴である亜鉛結晶釉について、空気中大气圧下における電気炉による最高温度、結晶温度などの焼成温度条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 釉薬原料

釉薬の長石系原料は瀬戸地域で多く産出し、安価な砂婆を採用し、以下石灰石、亜鉛華、木節粘土、珪石及び硼酸鋳物(U-flux)を用いた。また、結晶核材としてウイレマイト結晶合成物を使用した。

2.2 実験用素地

実験用の素地は平成 17 年 6 月に調製された再生素地 No.4 を用いた。その原料配合割合を表 1 に示す。この中の磁器セルペンが廃陶磁器のリサイクル粉にあたる。カオリンは白色度向上のために後に添加されたもので、これを除くと磁器セルペンの重量混合比が 50%となる。表 2 に同じく再生素地 No.4 の焼成性状を示す。

表 1 再生素地 No.4 の原料配合表

原料名	割合(wt.%)
磁器セルペン	48.6
蛙目粘土	30.8
珪砂	14.9
ソーダ長石	2.8
カオリン	2.9
計	100.0

表 2 再生素地 No.4 の焼成性状

焼成温度()	1150	1180	1220
焼成収縮率(%)	7.2	7.7	9.6
吸水率(%)	5.4	3.8	0.3
かさ比重	2.12	2.17	2.26
曲げ強さ(MPa)	75.5	79.0	92.2
白色度	71.6	68.0	60.8
熱膨張率($\times 10^{-6}/$) (25～800)	4.89	4.83	4.85

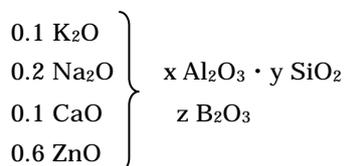
この素地は焼成温度 1220 で焼締り、吸水率がほぼ 0%になるが、白色度は焼成温度が高くなると低下する。したがって、吸水性のない磁器とするために焼成温度は 1200 以上を想定し、高級感のある磁器を目指すことから素地の白色度低下を補う意味で釉薬の釉調は乳白系を目指す。再生素地と比較するために市販の低火度磁器素地 AN-3 も実験に供した。この 2 種の素地を鑄込成形により面積約 20 cm²、厚さ 5mm 前後の板を作製し、これを 700 で素焼してテストピースとした。また、この両方の

^{*1} 瀬戸窯業技術センター 開発技術室（現瀬戸窯業技術センター 応用技術室） ^{*2} 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

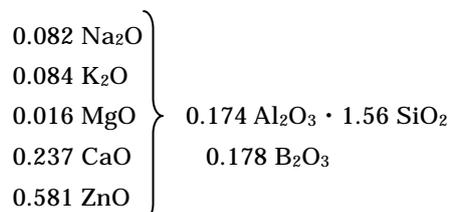
素地で実際の商品における加飾の効果を見るためと溶融時の釉薬の流下状況を把握するため直径9cmの小皿と小碗の素焼物も準備した。

2.3 釉薬組成の検討

まず、釉薬を設計するに際し、研究計画段階で考えた次のゼーゲル式において、x,y 値は 1300 焼成における



x=0.17,y=1.5の値¹⁾を参考にした。焼成温度を1200前後とするにはz値をどの程度にするかについては、標準ゼーゲル錐の溶倒温度1200におけるゼーゲル式を参考にし、愛知県技術アドバイザー(窯業関係)の工学博士高嶋廣夫氏の指導と助言を受け、z=0.17前後を採用した。また、再生素地の熱膨張率が低いことから、釉薬のアルカリ分を減らしてカルシヤ、マグネシヤに置き換えることとし、最終的な亜鉛結晶釉のゼーゲル式を次式とし、具体的な原料調合を行った。



使用原料の選択にあたっては、瀬戸地域でよく使用されていて、入手が容易であることに留意した。砂婆、硼酸鋇物を使用した調合を表3に示す。

表3 砂婆 硼酸鋇物系調合

原料名	割合(wt.%)
木瀬砂婆	53.20
本山木節粘土	3.36
硼酸鋇物(U-flux)	15.74
石灰石	4.75
亜鉛華	22.03
珪石	0.92
計	100.00

2.4 釉泥しょうの調製及び施釉方法

釉泥しょうは所定の秤量をした原料調合物を水と共にアルミナ製ポットミルにより24時間混合し作製した。

また、施釉方法は浸し掛けを採用し、釉層の厚さは釉泥しょうの濃度を一定(泥しょう比重:1.54)に保ち、泥しょうに浸す時間を変化させ調節した。

2.5 焼成方法の検討

2.5.1 焼成雰囲気、電気炉の選択

焼成雰囲気は通常得られる空気中大気圧下とした。磁器焼成で行われる還元雰囲気焼成は再生素地の色がねずみ色になり高級感を阻害すると考え、今回は除外した。

焼成炉は榊羽根田商会製高温電気炉B-3型(二珪化モリブデンヒータ、炉内寸法300W×200H×350Dmm)を使用した。

2.5.2 焼成条件の検討

焼成方法は結晶釉の焼成条件を探る際によく行われる最高温度から結晶温度に短時間で降温し、結晶温度をしばらく保持する方法を採用した。細かな焼成条件は下記を基本とし、最高温度、結晶温度及び結晶温度保持時間を変化させて、結晶の析出状況を評価した。

- ・室温～900 5時間(3 /min)
 - ・900～1100 1時間40分(2 /min)
 - ・1100～最高温度 a時間(1 /min)
- (a:最高温度の設定により変わる)
- ・最高温度保持 1時間
 - ・最高温度～結晶温度 30分
 - ・結晶温度保持 2,4,6時間
 - ・以下自然放冷

3. 実験結果及び考察

3.1 最高温度変化による結晶析出状況

最高温度を1170から1250の間を10ごとに変化させ、結晶温度を1090とし、結晶温度保持時間を4時間として焼成した。小皿(リサイクル素地、浸漬時間7秒)の析出状況を表4に示す。

表4 最高温度による結晶析出状況

最高温度()	結晶析出状況
1170	非析出、マット調、核跡あり
1190	全面析出、核付け位置と無関係
1200	核付け位置3ヶ所に析出、他少
1210	核付け位置3ヶ所のみに析出
1230	核付け位置3ヶ所のみに析出
1250	結晶なし、ナマコ調、核跡なし

最高温度1170では結晶の析出はなく、核付けの跡も残っている。1180から析出を始め、位置は核付け位置に関係なく、全面に出ている。1200からは核付けした

位置にのみ析出し、1250℃では結晶が消えていた。このことから、核を打つことによって析出位置を確定でき、析出確立が高い最高温度範囲は1200～1240℃位の幅を持っていることが判った。逆に核を打たない場合は1180～1190℃の間にしか析出温度範囲がなく、今まで結晶釉の焼成が難しいと言われた原因がこの狭い温度範囲にあったことが判る。なお、核の設置方法は水に懸濁させた核材を筆で釉の表面にゴマ粒大に残置させた。図1に最高温度1190,1200℃焼成の小皿の写真を示す。

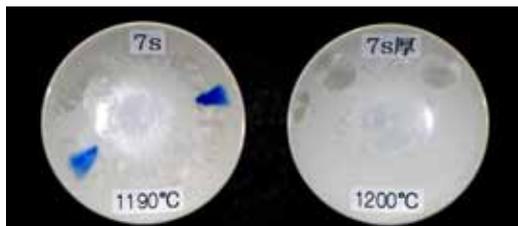


図1 最高温度1190,1200℃焼成物

3.2 結晶温度変化による結晶析出状況

最高温度を1210℃とし、結晶温度を1090から1115℃までを5℃ごとに変化させ、結晶温度保持時間を4時間として焼成した。小皿(リサイクル素地、浸漬時間7秒)の結晶形状を表5に示す。

表5 結晶温度による結晶形状の変化

結晶温度(℃)	結晶の形・直径(mm)
1090	円形 ・ 25
1095	円形 ・ 25
1100	円形 ・ 23
1105	扇形 ・ 24
1110	菊花 ・ 23
1115	針状 ・ 25

結晶温度1100℃までは円周がつながった円形をしているが、結晶温度が上がるにしたがって円周部分が分かれ、扇型から花弁状をへて針状になる。しかし、径の大きさは結晶温度の違いにはよらず、約24mmと一定であった。図2に結晶温度1100,1115℃の小皿の写真を示す。



図2 結晶温度1100,1115℃焼成物

3.3 結晶温度保持時間による結晶析出状況

最高温度を1210℃、結晶温度を1100℃として、結晶温度保持時間を2,4,6時間と変化させて焼成した。小皿(リサイクル素地、浸漬時間5秒)の結晶径を表6に示す。

表6 結晶温度保持時間による結晶径の変化

結晶温度保持時間	直径(mm)
2時間	14
4時間	21
6時間	33

結晶径は結晶温度保持時間に比例するわけではないが、保持時間を調節することにより、確実に結晶の大きさを制御できることが判った。図3に結晶温度保持時間の2時間と6時間の小皿の写真を示す。

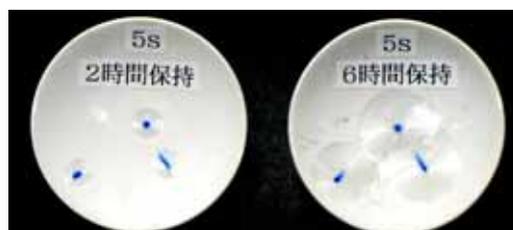


図3 結晶温度保持時間2時間,6時間焼成物

3.4 釉層の厚さの変化による結晶析出状況

これまでの実験で結晶の見え方において、くっきりと光沢のあるものと乳白部分に沈んでぼやけたように見えるものがあった。この傾向は平板のテストピースよりも小皿や小碗のような中央が窪んだ形状のものに多く見られた。このことから、釉が流動して中央に集まり釉層が厚くなったためと考え、釉層の厚さによる結晶の出具合を実験することとした。

釉層の厚さの相違を釉泥のように浸漬する時間の長短に置き換え実験した。最高温度1210℃、結晶温度1100℃及び結晶温度保持時間4時間として焼成した。小皿(リサイクル素地)の結晶析出状況を表7に示す。

表7 釉層の厚さによる析出状況

浸漬時間	結晶の鮮明さ(・×)・直径(mm)
1(秒)	・ 13
3	・ 18
5	・ 21
7	× ・ 24
10	× ・ 26
13	× ・ 27

このように、釉層の薄い方が結晶がくっきり見え、厚くなるとぼやけた見え方をすることが確認できた。結晶釉は厚く施釉した方が結晶が出やすいと言われており、ともすると厚く掛けがちであるが、核付けをする限りこの結果から無理に厚く掛ける必要はないことになる。釉層が薄くてよいということは、比較的高価な亜鉛結晶釉の節約にもなり、流動性が高いため器物と棚板との融着回避にもつながる。図4に浸漬時間1秒と13秒の小皿の写真を示す。

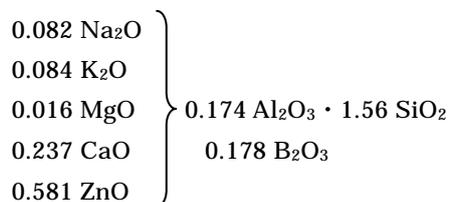


図4 浸漬時間1秒,13秒焼成物

4. 結び

リサイクル磁器用の中火度亜鉛結晶釉の開発を目的に釉薬調合、電気炉焼成実験を行い、以下の結果を得た。

(1) 亜鉛結晶釉のゼーゲル式、調合表は次で表される。



原料名	割合(wt.%)
木瀬砂婆	53.20
本山木節粘土	3.36
硼酸鋇物(U-flux)	15.74
石灰石	4.75
亜鉛華	22.03
珪石	0.92
計	100.00

- (2) 焼成条件は最高温度 1210、1時間保持、結晶温度 1100、4時間保持の条件が適当である。
- (3) 結晶析出には最高温度の寄与が大きく、高すぎると溶融の傾向が強くなり析出しにくい、低いと一面に析出し核付けによる場所の特定ができない。
- (4) 結晶温度は最高温度から約 100 低く、結晶の形に影響がある。低いと円形になり、高いと菊花模様や針が放射状に伸びたような形になる。
- (5) 結晶の大きさは結晶温度の保持時間の長短による。
- (6) 釉層の厚さは結晶の明瞭さに影響があり、厚いと周りの乳白部分とのコントラストが悪い。

文献

1) 高嶋廣夫：趣向の陶磁器その技法，P62 (2000)，人間と歴史社