

耐熱炔器素地と釉薬の開発

山本紀一

永柳辰一*

Development of Heat Resisting Stoneware and Glaze

by

Kiichi YAMAMOTO and Tatsuichi NAGAYANAGI

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三成分系状態図における β -ユークリプタイトを主成分とし、 $\alpha-\text{LiAlO}_2$ 、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ を副成分とする負の熱膨脹係数 ($-0.21 \times 10^{-6} \cdot \text{mm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $20 \sim 1000^\circ\text{C}$) を示す素地用シェルベンを作り、これを粘土-ペタライト-素地用シェルベンの三角座標上にわりつけ、熱膨脹係数 ($2.45 \times 10^{-6} \cdot \text{mm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $20 \sim 1000^\circ\text{C}$) の小さい鑄込成形用素地の調合割合を見出した。上記素地に調和する2種類の釉薬についても試験し、その調合割合も見出した。これらの結果をもとに、食器(直径15cm, 深さ8cm)を 1200°C 焼成で試作した。これを、 $200^\circ\text{C} \leftrightarrow$ 水中の条件で急熱急冷試験したが10回以上合格した。

1. ま え が き

一般家庭でのガスオーブン等の普及や食生活の変化にとともに、耐熱性食器類の需要の増大が予想される。常滑地方の特産である有色素地の持味をいかした炔器質で耐熱性のある素地と釉薬を研究することにした。成形方向は鑄込法で行ない $200^\circ\text{C} \leftrightarrow$ 水中の急熱急冷試験に合格する耐熱食器を試作し、かつ業界の技術指導の基礎資料を得ることを目的とした。

2. 実 験 方 法

2.1 素地用シェルベンの調整

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三成分系状態図における、ユークリプタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 附近の調合を図1に示す範囲で試験した。表1に使用した原材料を、表2にその調合割合を示す。

表1 素地用シェルベンの原材料

品 名	組 成
大 崎 陶 石	600℃焼物 $\left(\begin{array}{l} \text{SiO}_2 \quad 79\% \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \quad 21\% \end{array} \right)$
アルミナ	Al_2O_3 99.4%以上。
炭酸リチウム	Li_2CO_3 99%以上。

各調合物をポットミルで24時間、湿式粉碎し乾燥する。適度の水分を添加し、プレス成形(成形圧 100 kg/cm²)により、50mmφ×8mmの試料を作り、1050、

*三河分場(前開発課)

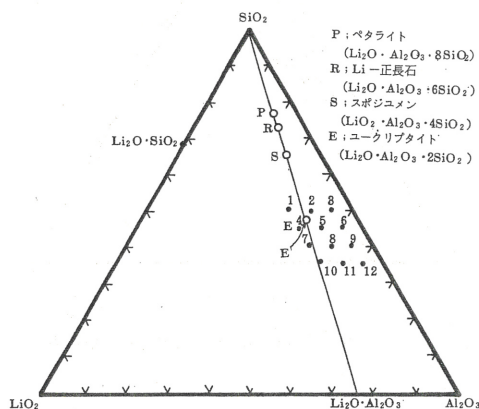


図1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系平衡状態図における調合(R.Roy & E.F.Osbornによる)

1100°C , 1150°C の3段階に、電気炉焼成(所定の温度まで24時間で昇温し、1時間保持後自然放冷)した。吸水試験(粉碎の容易さの目安とする)とX線分析を行ない、その結果から素地用シェルベンを選定することにした。選定した素地用シェルベンの全収縮率、吸水率、および熱膨脹係数を測定した。

2.2 鑄込成形用素地

粘土-素地用シェルベン-ペタライトの三角座標上で適当と考えられる附近の調合を図2に示す範囲で試験した。

表3に使用した原材料、表4にその調合割合を示す。

表2 素地用シェルベンの調割合合(%)

No	組 成			調 合 物		
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	炭酸リチウム	アルミナ	大 崎 石
1	15	35	50	30	18	52
2	10	40	50	22	23	55
3	5	45	50	12	29	59
4	15	40	45	30	23	47
5	10	45	45	22	28	50
6	5	50	45	12	35	53
7	15	45	40	30	28	42
8	10	50	40	22	34	44
9	5	55	40	12	41	47
10	15	50	35	30	34	36
11	10	55	35	22	40	38
12	5	60	35	12	47	41

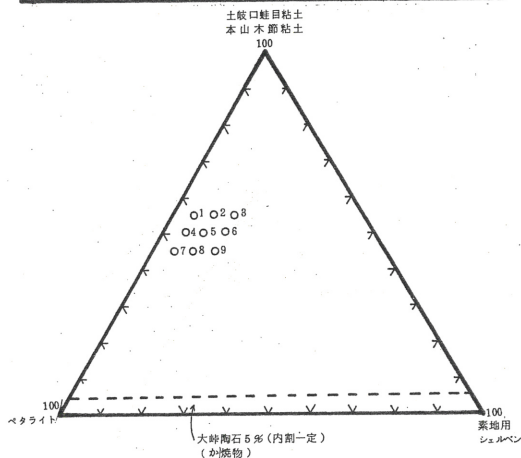


図2 鑄込成形用素地の三角座標

表3 鑄込成用素地の原材料

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Loss	Total
土岐口蛙目粘土	47.5	86.6	1.24	0.25	0.24	0.60	0.04	—	13.5	99.98
本山人節粘土	54.1	80.8	0.96	0.80	0.81	1.05	0.45	—	12.0	99.97
ペタライト	75.8	18.2	0.23	0.22	0.25	0.48	0.16	4.50	0.15	99.99
大崎陶石	72.9	19.1	0.34	0.05	0.07	0.17	0.80	—	6.76	99.68
〃	表1と同じ									
素地用シェルベン	表2のNo 10の調合物を1100℃焼成。									
弁 柄	NSK-500									
水ガラス	1号									
ラベリン	第1工業製薬製									

表4 鑄込成形用素地の調割合合(%)

No	土岐口蛙目粘土	本山人節粘土	ペタライト	素地用シェルベン	大 崎 石	そ の 他
1	25.0	25.0	40.0	5	5	外割一定
2	25.0	25.0	35.0	10	5	弁 柄
3	25.0	25.0	30.0	15	5	5.0%
4	22.5	22.5	45.0	5	5	水ガラス
5	22.5	22.5	40.0	10	5	0.3%
6	22.5	22.5	35.0	15	5	ラベリン
7	20.0	20.0	50.0	5	5	0.1%
8	20.0	20.0	45.0	10	5	
9	20.0	20.0	40.0	15	5	

各調合物をポットミルで24時間(粘土類は4時間)湿式粉碎し、篩(JIS210μ)をとおして調製した泥漿で10mmφ×100mmの試験体を鑄込成形した。生性状を測定した後、1150、1180℃の2段階に、電気炉焼成(所定の温度まで24時間で昇温し、1時間保持後自然放冷)し、各性状を測定した。結果の良好な調合物については、吸水率、全収縮率、熱膨脹係数を測定した。

2.3 耐熱珪器釉

2.2の結果の良好な調割合合の素地に用いる釉薬を、素焼施釉用と生施釉用の2種類の釉薬を試験することにした。表5に使用した原材料を示す。

表5 耐熱珪器釉の原材料

品 名	組 成
釜戸長石	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・11SiO ₂
村上粘土(生)	0.28K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・4.1SiO ₂ ・1.4H ₂ O
〃(か焼)	0.28K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・4.1SiO ₂ (600℃でか焼)
高山長石	K ₂ O・0.95Al ₂ O ₃ ・5.39SiO ₂
朝鮮カオリン	Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ ・2H ₂ O
釉 薬 用 シェ ル ベ ン	0.57Li ₂ O } 0.43K ₂ O } 1.87Al ₂ O ₃ ・7.7SiO ₂ 村上粘土80%, 炭酸リチウム20%
無鉛フリット	0.9Na ₂ O } 0.1K ₂ O } 0.1Al ₂ O ₃ { 3.2SiO ₂ (1150℃) 0.5B ₂ O ₃ 釜戸長石 23.0% 炭酸ソーダ18.0% 珪 砂 26.0% 珪 石 33.0%
酸化チタン	TiO ₂ 98 %以上。
弁 柄	Fe ₂ O ₃ 99 %以上。
二酸化マンガン	MnO ₂ 90 %以上。
酸化クロム	Cr ₂ O ₃ 99.3 %以上。
酸化銅	Cu ₂ O 99.9 %以上。
酸化コバルト (グレー)	Co ₂ O ₃ ・Co ₂ O 76 %以上。
炭酸バリウム	BaCO ₃ 99 %以上。
アラビアゴム	

2.3.1 素焼施釉用釉薬

釜戸長石—釉薬用シェルベン—無鉛フリットの三角座標上で適当と考えられる附近の調査を図3に示す範囲で試験した。表6にその調査割合を示す。

各調合物をポットミルで24時間、湿式粉碎し、篩（JIS149 μ ）をよおし調製した。3.3×3.3×7mmの大きさの素地を700℃に素焼した試験体に浸し掛けした。1200℃で電気炉焼成（所定の温度まで24時間で昇温し、1時間保持後自然冷却）した。

2.3.2 生施釉用釉薬

式1の示性式を図4に示す範囲で試験した。

$$\left. \begin{array}{l} 0.68 \text{ KNaO} \\ 0.11 \text{ Li}_2\text{O} \\ 0.26 \text{ BaO} \end{array} \right\} 0.99 \sim 1.09 \text{ Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 4.95 \sim 5.05 \text{ SiO}_2 \\ 0.04 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \right. \text{式1}$$

表7にその調査割合を示す。

素焼した試験体でなく、乾燥前の試験体に浸し掛けした以外は2.3.2と同じである。

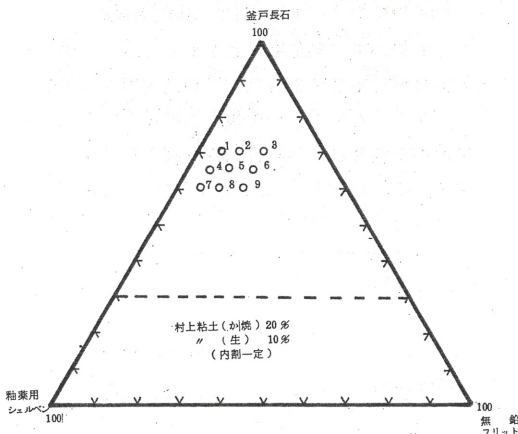


図3 素焼施釉用釉薬の三角座標

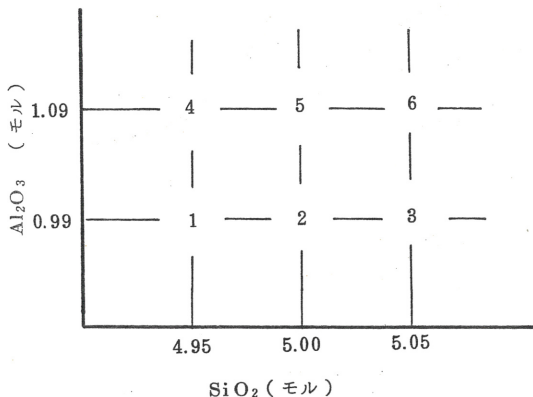


図4 生施釉用釉薬の調査

表6 素焼施釉用釉薬の調査割合(%)

No	釜戸長石	釉薬用シェルベン	無鉛フリット	村上粘土か焼物	村上粘土生	その他
1	40	25	5	20	10	外割一定
2	40	20	10	20	10	酸化チタン
3	40	15	15	20	10	10.0
4	35	30	5	20	10	アラビアゴム
5	35	25	10	20	10	0.5
6	35	20	15	20	10	
7	30	35	5	20	10	
8	30	30	10	20	10	
9	30	30	10	20	10	

表7 生施釉用釉薬の調査割合(%)

No	釉薬用シェルベン	高山長石	炭酸バリウム	村上粘土(生)	朝鮮カオリン	無鉛フリット	珪石
1	24.8	41.5	10.0	15.6	2.3	4.8	0.9
2	24.7	41.3	9.9	15.5	2.3	4.8	1.5
3	24.5	41.1	9.9	15.4	2.3	4.8	2.0
4	24.4	40.9	9.9	15.4	4.6	4.8	—
5	24.3	40.8	9.8	15.3	4.5	4.7	0.6
6	24.2	40.5	9.9	15.2	4.5	4.7	1.1

外割一定

弁柄 2.0% 酸化銅 0.5%
 二酸化マンガ 10.0% 酸化コバルト 0.5%
 酸化クロム 0.5% アラビアゴム 0.5%

3. 実験結果と考察

3.1 素地用シェルベン

吸水試験とX線分析した結果を表8に示す。

この結果から、 β -ユークリタイトの鉱物が認められる調合物は、各温度ともNa1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11, であり、その中でLi-Siの鉱物が認められないものは、Na5と7の1150℃、Na8の1050℃と1150℃、Na10と11の各温度である。またLi-Alの鉱物が認められるのは、その中のNa5, 7, 8の1050℃、Na10の各温度とNa11の1050℃のみである。ここでLi-SiとLi-Alの鉱物を問題にするのは、素地用シェルベンを素地に添加した場合、Li-SiよりLi-Alの方が素地を調合するときに、粘土、陶石等から入るSiO₂分がLi-Alとより多く反応し、遊離の石英が少なくなり、かつ、 β -Eが多く出来ると考えるからである。各温度に β -Eと α -LiAlO₂の鉱物があるのはNa10である。吸水率も全部の試料中で最も大きく、粉碎が容易であった。これらのことから、Na10の調合物を素地用シェルベンとした。Na10の各温度の熱膨張係数を図5に示す。

表8 素地用シェルベンの吸水率と組成鉱物

焼成温度	1050℃		1100℃		1150℃	
	吸水率(%)	組成鉱物	吸水率(%)	組成鉱物	吸水率(%)	組成鉱物
1	0.5	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.2	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	0.8	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
2	26.9	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	33.9	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30.8	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
3	32.1	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	33.1	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	35.6	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
4	1.5	β -E Li_2SiO_3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10.3	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.7	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
5	32.5	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	37.2	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	32.8	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
6	31.4	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	33.9	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	34.2	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
7	23.9	β -F, Li_2SiO_3 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	37.6	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-LiAlO}_2$	18.3	β -E $\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
8	34.4	β -E $\alpha\text{-LiAlO}_2$	36.5	β -E $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-LiAlO}_2$	37.3	β -E
9	29.7	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	32.0	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	37.7	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
10	46.6	β -E $\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, β -S	56.6	β -E $\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	44.9	β -E $\alpha\text{-LiAlO}_2$
11	34.4	β -F $\alpha\text{-LiAlO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	39.8	β -E $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	36.6	β -E
12	31.2	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	35.9	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	35.5	β -S $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

β -E: β -ユークリプタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
 β -S: β -スボジメン ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

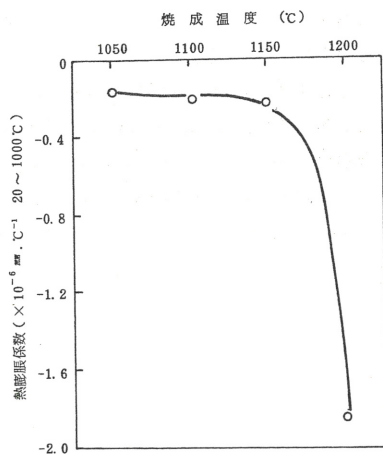


図5 素地用シェルベン(Na10)の焼成温度と熱膨脹係数との関係

この結果、1050, 1100, 1150℃の焼成温度では熱膨脹係数にあまり差はないが、1200℃になると負に大きくなる。しかし、粉碎が著しく困難になるので、Na10の調合物を1100℃で焼成後粉碎して素地用シェルベンとした。

3.2 鑄込成形用素地

鑄込成形素地各性状の試験結果を表9に示す。

表9 鑄込成形用素地の各性状

Na	1	2	3	4	5	6	7	8	9
泥漿のpH	8.3	8.4	8.4	8.4	8.4	8.5	8.3	8.5	8.5
乾燥収縮率(%)	3.8	4.2	4.4	3.6	4.0	4.2	2.6	3.1	3.6
全収縮 1150℃	6.8	6.2	6.6	5.2	5.8	5.7	3.7	3.0	4.6
率(%) 1180℃	7.0	7.9	9.0	5.7	7.6	8.2	3.8	4.4	7.0
吸水率 1150℃	15.3	21.7	22.0	14.4	21.9	22.2	16.8	18.9	22.4
(%) 1180℃	9.2	14.6	11.1	8.6	10.7	12.1	9.6	9.9	10.1
熱膨脹係数※	2.81	2.80	2.80	2.73	2.68	2.57	2.50	2.49	2.48

※ $\times 10^{-6} \text{ mm. } ^\circ\text{C}^{-1}$, 20~1000℃ 1180℃焼成品

この結果から、熱膨脹係数が最も小さく、焼結性も比較的良好なNa9の調合割合で鑄込泥漿を作ることとした。また、この調合物の焼成温度に対する全収縮率と吸水率を図6に、熱膨脹係数を図7に示す。

図6, 7の結果から1200℃焼成により試作品を作ることとした。

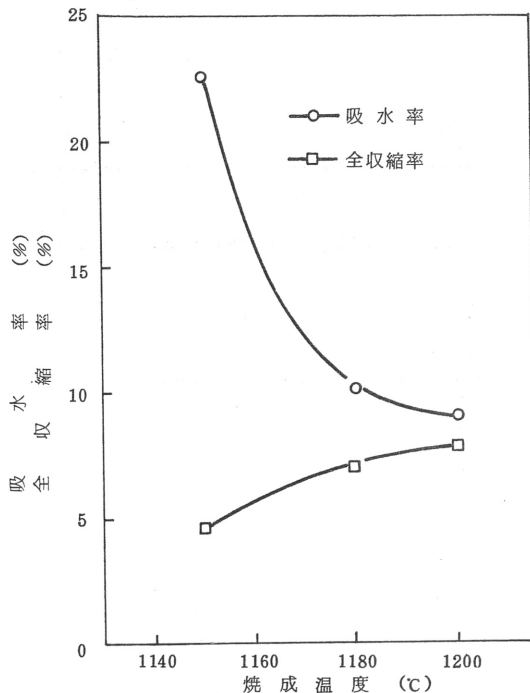


図6 焼成温度と全収縮率・吸水率との関係

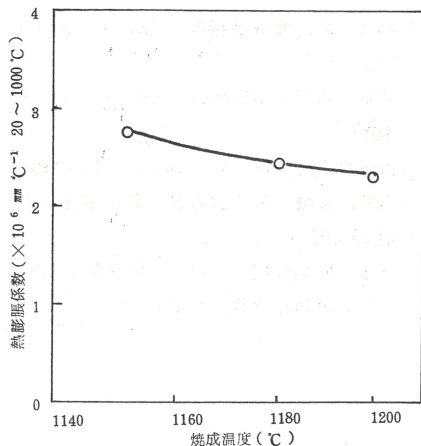


図7 素地 (No. 9) の熱膨張係数

3.3 耐熱珪器釉

3.3.1 素焼施釉用釉薬 (黄味)

試験した9種類の範囲では、内眼的に顕著な差異は認められず、使用可能であるが、素地の調合割合と熱膨張係数からみて、No. 8の釉薬が最適と思われる。

一般的に、この三角座標において、釉薬用シェルベンの増加は釉薬の熱膨張係数を小さくするが1200℃焼成ではつや消し釉となる。無鉛フリットの増加は釉薬の溶融点が低くなり、ガラスの増大により貫入の危険性が多くなる。釜戸長石の増加は1200℃焼成において光沢が少なくなり、貫入が入りやすくなる。

なお、色調については着色剤により自由に変化できる。

3.3.2 生施釉用釉薬 (黒色)

試験した Al_2O_3 と SiO_2 のモル数の範囲では、どの釉薬も肉眼的に顕著な差異は認められず、使用可能であるが、素地の調合割合と熱膨張係数からみて、No. 1の釉薬が最適と思われる。1200℃より高温焼成するときは、 Al_2O_3 と SiO_2 のモル数の大きい調合割合にすれば良好な釉薬が得られる。なお色調については着色剤により自由に変化できる。生施釉用として試験したのであるが、素焼施釉しても良好な結果が得られた。

4. 試作品の作製

これまでの試験結果から、最良と思われる調合割合で直径15cm、深さ8cmと直径10cm、深さ5cmの2種類の食器を鑄込成形した。700℃で素焼後、2種類の釉薬をかけ、1200℃で電気炉焼成(所定の温度まで24時間で昇温し、1時間保持後自然放冷)した。以下にそれぞれの調合割合と急熱急冷試験の結果を示す。

1) 素地用シェルベン

炭酸リチウム 30%

アルミナ 34% 焼成温度
大峠陶石 36% 1100℃

2) 鑄込成形用素地

土岐口蛙目粘土 20%	大峠陶石	
本山木節粘土 20%	か焼物	5%
ペタライト 40%	素地用	15%
外割一定	シェルベン	
弁柄 5.0%	ラベリン	0.1%
水ガラス 0.3%		

3) 耐熱珪器釉

a 素焼施釉用釉薬

釜戸長石 30%	村上粘土	
無鉛フリット 10%	か焼物	20%
釉薬用シェルベン 30%	生	10%
外割一定		

酸化チタン 10%	アラビアゴム	0.5%
-----------	--------	------

b 生施釉用釉薬 (黒色)

釉薬用シェルベン 24.8%	村上粘土(生)	15.6%
高山長石 41.5%	珪石	0.9%
無鉛フリット 4.8%	炭酸バリウム	10.0%
朝鮮カオリン 2.3%		
外割一定		

弁柄 2.0%	酸化コバルト	0.5%
二酸化マンガン 10.0%	酸化銅	0.5%
酸化クロム 0.5%	アラビアゴム	0.5%

4) 急熱急冷試験

試作品をガスコンロにかけ、底部が所定の温度になったら、流水中に手早く入れる操作を繰り返す急熱急冷試験を行ない、次の結果を得た。

200℃ ↔ 流水中 10回以上合格。

250℃ ↔ 流水中 5回以上合格。

300℃ ↔ 流水中 2回以上合格。

5. まとめ

200℃ ↔ 流水中の急熱急冷試験において、10回以上合格する試作品を作ることができた。3.1でも述べたことであるが1100℃と1200℃の熱膨張係数の比は約 $\frac{1}{9}$ にもなっている。我々は作品の焼成温度を、はじめ1200℃とすることとしたことや、粉碎機の手持がなく、1200℃焼成すると粉碎が著しく困難になる等の理由で素地用シェルベンの焼成温度を1100℃としたのであるが、その後粉碎機も新しく設置されたので、素地用シェルベンの焼成温度を1200℃程度にして、より高性能の製品化をめざして追試を行なう予定である。勿論、その場合は、製品化する焼成温度は素地用シェルベンの焼成温度より、50℃程度上げる必要がある。

なお、釉薬用シェルベンのX線分析において、 α -

LiAlO_2 が認められるが、これと粘土から入る SiO_2 分とが反応して β -ユークリプタイトとなるような調合割合を見出すことにより、一方釉薬についても、これらの素地に合った調合割合を求めることにより、より一層の性能向上が期待できよう。最後に、この研究を行なうあたり、積極的な御協力をいただきました業界はじめ、関係各位に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 井本, 織田, 吉川 名工大陶研報告 Vol 2
1~20(1960)

- 2) 井本 名工大陶研報告 Vol 3 25~43
(1961)
- 3) 井本 名工大陶研報告 Vol 3 44~61
(1961)
- 4) 吉本文平 鋳物工学 606, 616, (1959)
- 5) 内藤, 加藤 名工試報告 第3報第10号
(昭29.10)
- 6) 井本 耐熱陶器について 愛知県窯業技術セン
ー三河分場運営協議会(昭45.11)

本研究は昭和50年2月19日陶磁器製造技術講習会にて発表
(昭和48年度研究)