

耐 熱 釉 の 研 究

浅井 邦雄 島村 修 大野 昌彦 板村 忠也

Study on Heat Resistant Glaze

by

Kunio ASAI, Osamu SHIMAMURA Masahiko ONO and Chuya ITAMURA

ペタライト系の耐熱素地を用い、ペタライト含有量 67～85%の範囲で耐熱基礎釉の調合試験を行った。これらの基礎釉に 4 種類の金属酸化物と、15 種類の顔料を添加して調合試験ならびに焼成試験を行い、素地と釉の適合性ならびに釉調を検討した。ペタライト含有量 75%と 67%のものが 1150～1200℃で前者が天火用マット釉、後者が半マット釉である。ペタライト含有量 85%のものが 1200～1250℃の直火用のマット釉として利用可能であった。

着色剤は金属酸化物、顔料とも添加量 1～11%の範囲で釉性状、色調とも良好であった。

1. ま え が き

常滑地区で生産されている耐熱製品は、釉調がマットで、色調は酸化鉄を主体とした、暗くおちついた茶～黒褐色のものが多く、明るく鮮やかなものは少ない。また、素地についても、直火で使用できるものは限られている。

本研究は、耐熱製品の高品質化と、新色調の釉薬開発を図るため、各種耐熱素地に適合する釉薬の調合試験を行い、種類別、焼成温度別に整理して釉組成の標準化を図った。

2. 実験方法

2.1 使用原料

素地用原料、釉薬、失透剤及び着色剤に使用した原料を表 1 に示す。

2.2 素地組成及び基礎釉薬

耐熱素地の配合割合を表 2 に示す。耐熱基礎釉は、表 3 に配合割合を、表 4 にモル数を示す。

耐熱素地は、No. 1 が、天火用素地、No. 2, 3 は、直火用素地である。基礎釉は、No. 1 がマット釉で、基礎釉に外割りでジルコンを 5%添加した。No. 2

表 1 原 料

分 類	原 料 名
素 地	ペタライト, スポジューメン 蛙目粘土
釉 薬	ペタライト, 福島長石, 単石灰石 炭酸バリウム, 亜鉛華, 焼タルク, 蛙目 粘土
釉薬失透剤	ジルコン, 酸化錫, 酸化チタン, 骨灰
釉薬着色剤 (金属酸化物)	酸化鉄, 酸化銅, 酸化コバルト, 酸化ニッ ケル, 酸化チタン
釉薬着色剤 (顔 料)	サーモンピンク, トルコ青, 黒, 濃黄, グレー, 赤茶, レッド, 陶試紅, マロン, グリーン, 濃肌, 濃グリーン, 桃, 濃ピンク, ピンク

基礎釉は半マット釉である。No. 1 及び No. 2 基礎釉とも、素地は、No. 1 素地を使用する。また、No. 3 基礎釉は、マット釉であり、No. 2, 3 素地を使用する。

表2 耐熱素地の配合割合 (%)

原 料	No. 1	No. 2	No. 3
ベタライト	40	60	40
蛙目粘土	60	40	40
スポジューメン	0	0	20

表3 耐熱釉の配合割合 (%)

原 料	No. 1	No. 2	No. 3
ベタライト	75	67	85
福島長石	0	13	0
嵐石灰石	5	5	5
炭酸バリウム	5	4	0
亜鉛華	5	3	5
焼タルク	5	3	0
蛙目粘土	5	5	5

表4 耐熱釉のモル数 (モル)

No.	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	CaO	ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	0.41	0.00	0.00	0.08	0.17	0.21	0.13	0.46	3.59
2	0.43	0.02	0.05	0.08	0.19	0.14	0.09	0.56	4.29
3	0.56	0.00	0.00	0.00	0.20	0.24	0.00	0.62	4.59

2.3 釉の性状試験

No. 1 及び No. 2 基礎釉に対して、5種類の金属酸化物と、15種類の顔料を1, 3, 5, 7, 9, 11%添加し、着色状態ならびに釉性状を観察した。なお金属酸化物のうち酸化コバルトは添加量が、0.1~1.1%である。このほかNo. 1 基礎釉については3種類の失透剤を5~10%添加して白色度と釉性状を観察した。No. 3 基礎釉は酸化鉄と顔料5種類を1~11%添加して着色状態ならびに釉性状を観察した。

2.4 試験体及び焼成条件

釉薬用試験体の寸法は、50×50×5 mmの形状で、鋳込み成形した。焼成は電気炉により、昇温速度は、250℃/hrとしNo. 1 及びNo. 2 基礎釉は、1150 及び1200℃で、No. 3 基礎釉は1200 及び1250℃で1時間保持とした。

また、素地物性測定用試験体は、125×25×15

mmの形状で鋳込み成形し、焼成は、電気炉により昇温速度は、250℃/hrとしてNo. 1 素地は1150 及び1200℃で、No. 2, No. 3 素地は1200 及び1250℃で1時間保持した。

2.5 試作鍋

鍋5種類を鋳込成形により試作した。天日用はNo. 1 素地を用い、釉薬はNo. 1 に酸化ニッケル1%, サーモンピンク顔料1%及びグレー顔料2%を添加し、1150℃で焼成した。直火用は素地がNo. 2, 釉薬はNo. 1 釉薬に酸化ニッケル1%及びNo. 2 釉薬に酸化コバルトを0.2%添加し、1200℃で焼成した。鍋の寸法及び容量は小形のものは、直径17 cm, 深さ4.5 cmで容量は約0.4 lである。大形のものは直径29 cm, 深さ6 cmで容量は約2 lの二種類を成形した。

2.6 耐衝撃試験

試作した鍋5種類について、陶磁器製耐熱食器「JIS S 2400」の耐衝撃試験に準じて試験した。

2.7 透水試験

試作鍋5種類について、器の内部に水を入れ24時間後に鍋の表面の透水の有無を肉眼で観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 素地の物性

No. 1 素地は、一般に市販されている耐熱素地に近い組成で、1150℃焼成品で、吸水率は5.2%, 1200℃焼成で、4.9%, 熱膨張係数(20~700℃)は、1150℃で、 $2.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。

No. 2, 3 素地は、1200℃焼成で熱膨張係数(20~700℃)は2.0 及び $1.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。吸水率は、1150℃焼成で、15.2%, 1200℃焼成で10.1%である。構成鉱物は、No. 1, 2, 3 素地とも焼成後は、 β -スポジューメン固溶体、ムライト、 α

一石英が検出された。

3.2 釉薬の性状

3.2.1 釉薬の熱膨張係数

Na.1, Na.2 基礎釉を 1150℃ で焼成し Na.3 基礎釉は 1250℃ で焼成した試料の、熱膨張係数を表 5 に示す。

表 5 熱膨張係数

基礎釉Na	熱膨張係数 (20~500℃)
1	$2.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
2	$2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
3	$0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

基礎釉Na.3 がもっとも小さく、ついでNa.1 基礎釉, Na.2 が基礎釉である。これは釉のペタライト配合量が最も多いもの程、熱膨張係数は小さくなっている。

図 1 にNa.1, Na.2 及びNa.3 基礎釉の、熱膨張収縮曲線を示す。

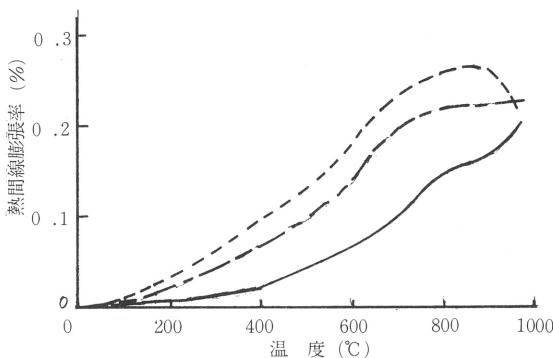


図 1 基礎釉の熱膨張曲線図

--- Na.1
 Na.2
 ——— Na.3

3.2.2 失透剤による釉性状

基礎釉の白色度は 57.2 である。

ジルコンは基礎釉に対して 10% 添加した結果、白色度は、61.6 で基礎釉に比べて約 8 % 向上し、釉調は堅い感じのものとなった。

酸化錫は基礎釉に対して 5 % 添加した。

白色度は 68.9 でジルコンに比べてさらに向上したが「つめたさ」が強調される感じがみられた。

骨灰も基礎釉に対して 5 % 添加した結果、白色

度は 71.0 となりジルコン、酸化錫に比べてさらに向上した。また釉調は、「やわらかみ」のある白さが得られた。

なお酸化チタンは 5 % 添加でうす黄、10% 添加で黄色を示し白色にはならなかった。

3.2.3 金属酸化物による釉性状

Na.1 基礎釉に添加したものは、マットで明るくなるのに対して、Na.2 基礎釉に添加したものは、半マットでやや明るさが減少した。

呈色はNa.1 及びNa.2 基礎釉ともいずれの金属酸化物に対してもほぼ同じで、1150 および 1200℃ 焼成品とも次のようになった。

酸化鉄は 1~3% の添加でベージュ色、5~11% の添加で茶~茶褐色を呈する。5 % 以上添加すると発泡した、特に厚掛けでその傾向が強くなるため、施釉はうすくすることが必要である。

酸化銅は、1% 添加で水色、3~11% で緑色~濃緑となる。酸化鉄と同様に 5 % 以上添加すると発泡するため、施釉はうす掛けすることが必要である。

酸化マンガンは、添加量に応じてうす紫~濃紫に呈色するが、酸化鉄、酸化銅と同様に施釉方法により、発泡するためうす掛けすることが必要である。

酸化ニッケルは 1% でうす茶、3~11% 黄緑色を呈する。施釉は厚掛けうす掛けともに、発泡はなく釉性状は良好である。また「ぬげ」の感じが良好で角は茶褐色となるため、製品化の場合「彫り」等により加飾するとさらに付加価値が向上する。

酸化コバルトは、添加量に応じて淡いコバルトブルー調を呈し、特にうす掛けにおいて釉調が良好であった。

Na.3 基礎釉は酸化鉄を 3~5 % 添加したものは茶褐色、7~11% 添加したものは濃褐色となった。

3.2.4 顔料による釉性状

Na.1 及びNa.2 基礎釉とも、1~11% の添加でカラフルな色調のものが得られた。添加量は 1~3 % で淡く呈色し、添加量が増えるに従い色調は濃くなるが 5~11% の添加では、添加量が増えても色調の変化はあまり認められなかった。

各種顔料のうち、特に釉性状が良好なものは濃

表6 熱 衝 撃 試 験

素地	釉薬	着色剤	200℃	300℃	400℃	500℃
No.1	No.1	酸化ニッケル	〇〇〇	〇〇〇	×	
〃	〃	サーモンピンク	〇〇〇	〇〇〇	×	
〃	〃	グレー	〇〇〇	〇〇〇	×	
No.2	No.1	酸化ニッケル	〇〇〇	〇〇〇	〇〇	〇〇
〃	No.2	酸化コバルト	〇〇〇	〇〇〇	〇〇	〇〇

注) 〇…合格 ×…不合格

ビーチ、グレーなどで添加量は1～3%が適量である。

施釉による釉調への影響は、うす掛け、厚掛けとも変化が認められなかった。焼成条件による影響は、1150℃で釉調、色調とも安定するが1200℃では一部の釉(チョコレート、ヒワ等)については、ピンホールや発泡が認められた。No.3基礎釉は、顔料を1～11%で添加したものは釉性状、色調とも良好であった。

このうちコバルト顔料を5%添加したものは、アベンチュリン調となった。

3.2.5 試作品

酸化ニッケルを添加したものは、うす茶色、サーモンピンクはうすピンク、グレーはうすグレー色を呈し、いずれも良好な釉調、色調を示した。これら着色剤は、施釉時に釉の厚さが変化しても釉調、色調に変化が少なく、施釉条件に左右されないのが特徴である。

一方酸化コバルトを添加したものは、施釉条件により色調に濃淡が発生するのが欠点である。

熱衝撃試験は、表6に示すように天火用では300℃で3回、直火用は、500℃で2回合格し良好

な結果が得られた。

透水試験は、天火用はほとんど透水は認められなかったが、直火用はわずかに鍋の裏面に透水が認められた。

4. まとめ

- (1) 耐熱基礎釉は、天火用2種類、直火用1種類が得られた。
- (2) No.1素地を用いNo.1基礎釉に骨灰5%添加し、1150℃で焼成したものが白色度が高く、「やわらかみ」のある釉調となった。
- (3) 着色剤として、金属酸化物のうち、酸化鉄、酸化ニッケル等は、釉性状、色調とも良好であった。
顔料は、1～11%添加で一部の顔料を除き発色は、良好でカラフルな色調が得られた。
- (4) 釉薬見本約200種類を作成し、種類別、焼成温度別に整理した。
- (5) グレー、サーモンピンク顔料及び酸化ニッケルを1～2%添加して、明るくカラフルな耐熱鍋5種類を試作した。