

釉薬調合プログラム

福原 徹 田中 正洋

Program for Glaze Mixing

by

Toru FUKUHARA and Masahiro TANAKA

釉薬技術の相談に対応するため、平成 11 年度から釉薬のデータベース化に取り組んでいる。このデータベースをより使いやすくするには、釉薬のゼーゲル式から調合を求めること、使用原料や焼成条件等により釉薬の調合を微調整することが必要であるため、釉薬調合プログラムを作成した。常滑地区でよく使用している釉薬原料や焼成条件等に対応できるプログラムとした。釉薬原料として、長石類、灰類、粘土類、溶融剤、着色剤及び着色補助剤として 50 種類を選定した。プログラムの構成は、釉薬の調合からゼーゲル式を求める部分、釉薬のゼーゲル式から調合を求める部分とした。また、釉薬の熱膨張係数を計算するプログラムも作成した。

1. まえがき

昭和 62 年度から陶磁器製品の高品質化・高付加価値化に向け、各種釉薬の研究を行ってきた。最近では個性化、差別化、高級化を指向した釉薬技術の相談が急増しており、それらに迅速かつ的確に対応するために、平成 11 年度から釉薬のデータベース化に取り組んでいる¹⁾。

このデータベースをより使いやすくするには、釉薬サンプルに記載されているゼーゲル式から調合を求めること、使用原料や焼成条件等によって釉薬の調合を微調整すること、現在の調合のゼーゲル式を求めることなどが必要であるため、釉薬調合プログラムを作成した。このような釉薬調合プログラムは、北海道²⁾、三重県^{3,4)}、徳島県⁵⁾、あるいは京都市⁶⁾でも作成されているが、それぞれ地場の原料、焼成条件や製品群等に対応したものになっている。

そこで、常滑地区の粘土分の多い素地土、中火度での焼成及びせつ器質主体の製品群や化粧土を含む加飾技法等に対応できる釉薬調合プログラムとした。

2. 釉薬原料の選定

表に今回釉薬調合プログラムに用いた釉薬原料名、式量及びゼーゲル式の係数を示す。式量とゼーゲル式の係数は原料の化学分析値より算出して主要成分のみ最適化して求めた。釉薬用原料のうち天然原料は化学分析値が変動するため、今回用いた数値は代表的な値であるが、調合計算に用いるには十分である。

表 釉薬調合プログラムに使用した釉薬原料

原料名	式量	K ₂ O	CaO	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	BaO	Li ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	TiO ₂	PbO	ZrO ₂	SnO ₂
		78	56	104	223	40	81	153	30	80	160	102	60	70	80	142	123	151
黒鉛(10%)	117.2	0.20							0.1	0.7								0.2
黒鉛(10%)	92.4	0.10							0.1	0.10	0.7							0.1
炭酸銅	124.0									1.0								
酸化銅	80.0									1.0								
KO7分	296.0	0.68	0.32										1.48	1.38				
PK540(10%)	226.0	0.52	0.20			0.20		0.08					1.52	1.18				
Uフラックス	271.0	0.33	0.67											1.67				
T20(9分)	303.0	1.00									0.10	2.50	0.50					
天然イス灰	126.0	0.03	0.83			0.15					0.04	0.58					0.03	
合成イス灰	144.0	0.03	0.82			0.06					0.04	0.65					0.01	
合成ウラ灰	1282.0	0.39	0.52			0.09					0.09	10.70						
合成土灰	128.0	0.04	0.80			0.16					0.05	0.30					0.03	
天然土灰	228.0	0.00	0.77			0.23					0.03	4.10					0.01	
三石燐石	342.0	0.22									1.00	4.00						
天然燐石	602.0	0.22									1.00	7.90						
林上粘土	396.0	0.23									1.00	4.10						
福島長石	594.0	1.00									1.00	6.50						
徳島長石	856.0	1.00									1.00	11.00						
平津長石	556.0	1.00									1.00	6.00						
群馬長石	551.0	0.98	0.04								1.02	6.14						
岡山長石	607.4	0.92	0.08								1.03	10.37						
小笠長石	789.0	0.92	0.08								1.06	9.94						
インド長石	553.0	1.00									0.99	6.06						
新島土長石	771.8	0.90	0.07								1.20	8.12						
ミネックス	454.0	0.98	0.02								1.01	4.65						
2分40分	265.5	0.64	0.36								0.17	3.10						
水晶石	70.0	1.00									0.33							
黄鉄	210.0	1.00																1.00
不燃珪石	318.0										1.00							1.00
雲石	78.0	1.00																
黒石灰	100.0	1.00																
白雲石	104.0	1.00		1.00														
ソドナ	292.0					1.00					1.00	2.50						
炭酸ナトリウム	84.0					1.00												
炭酸カルシウム	128.0					1.00							1.33					
炭酸銅	81.0					1.00												
ナトリウム	292.0								1.00		1.00	2.00						
ベタライト	612.0								1.00		1.00	8.00						
炭酸リチウム	74.0								1.00									
炭酸バリウム	187.0								1.0									
酸化鉄	160.0										1.0							
水酸化銅	167.0										1.0							
中質黄土	322.0									0.4	0.58	2.73						
ジルコニウム	183.0												1.00					1.00
酸化チタン	70.0																	1.0
炭酸バリウム	187.0					1.0												
珪酸鉛	282.6						1.0						0.66					
鉛白	259.0						1.0											
酸化銀	151.0																	1.0
アルミニウム	82.0										1.00							
カオリン	258.0										1.00	2.00						
ケイ石	80.0												1.00					

釉薬用原料として、まず主原料である長石類(福島長石、釜戸長石、平津長石、インド長石、ミネックスなど 9 種類)、灰類(天然土灰、天然いす灰、合成土灰など 5 種類)、粘土類(カオリン、天草陶石など 4 種類)を選定した。

溶融剤には、CaO 分として鼠石灰など、MgO 分としてタルクなど、SrO 分として炭酸ストロンチウム、BaO 分として炭酸バリウム、Li₂O 分としてペタライトと炭酸リチウム、ZnO 分として亜鉛華、B₂O₃ 分として常滑地区でよく使われているフリットを選定した。また、最近ではほとんど使用しない PbO 分として珪酸鉛と鉛白も選定した。

着色剤はよく用いられる鉄系(Fe₂O₃分)と銅系(CuO分)についてのみ選定した。着色補助剤には TiO₂分として酸化チタン、ZrO₂分としてジルコン、SnO₂分として酸化錫、P₂O₅分として骨灰を選定した。

今回、50 種類の釉薬原料を選定して釉薬調合プログラムに入力したが、その他に必要な原料は追加して入力できるようにした。

3. プログラムの作成

釉薬の組成を表すためには、一般にゼーゲル式を用い、化

学組成から求められる各酸化物を塩基性酸化物(R₂O+RO)、中性酸化物(R₂O₃)及び酸性酸化物(RO₂)に分けて、

$$(R_2O+RO) \cdot xR_2O_3 \cdot yRO_2$$

の形で表記する。ここで(R₂O+RO)の係数が 1 となるように R₂O₃と RO₂の係数 x,y(モル)を算出する。

釉薬調合プログラムは表計算ソフト Microsoft Excel2000 にて作成した。このプログラムは、釉薬の調合からゼーゲル式を算出する部分、釉薬のゼーゲル式から調合を算出する部分により構成した。

3.1 調合からゼーゲル式を算出

釉薬原料の調合量を重量%にて入力すると、ゼーゲル式が算出できるようにした。なお、調合の合計量が 100%とならない場合も自動的に計算できるようにした。

3.2 ゼーゲル式から調合を算出

磁器用釉薬では、釉薬調合に使用する原料が比較的少ないことが多く、常滑地区で用いられる釉薬は粘土分の多い素地土や焼成温度が低いことなどから、調合に用いる釉薬原料の種類が多く複雑となる場合がある。そのため、ゼーゲル式中の各成分のモル量をそれぞれ入力し、釉薬原料を選択・配分することにより、配合量を算出できるようにした(図 1)。希望する釉薬原料のモル数を指定して計算するが、原料の指

	KNaO	CaO	SrO	PbO	MgO	ZnO	BaO	Li ₂ O	CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	TiO ₂	F ₂ O ₃	ZrO ₂	SnO ₂	モル数	分子数
1																			
2	0.250	0.400	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	2.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
3	0.000																		
4		0.000					0.000		0.000								0.000	0.000	0.00
5		0.400					0.000		0.000								0.000	0.000	0.00
6		0.000					0.000	0.000	0.000								0.000	0.000	0.00
7		0.400					0.000	0.000	0.000								0.000	0.000	0.00
8																		0.000	0.00
9																		0.000	0.00
10																		0.000	0.00
11																		0.000	0.00
12	0.000	0.000										0.000	0.000					0.000	0.00
13	0.250	0.400										2.500	0.000					0.000	0.00
14	0.000	0.000				0.000		0.000			0.000	0.000	0.000					0.000	0.00
15	0.250	0.400				0.000		0.000			0.500	2.500	0.000					0.000	0.00
16	0.000	0.000											0.000					0.000	0.00
17	0.250	0.400											0.000					0.000	0.00
18	0.000												0.000					0.000	0.00
19	0.250										0.000	0.000	0.000					0.000	0.00
20	0.000	0.000			0.000					0.000	0.000	0.000			0.000			0.000	0.00
21	0.250	0.400			0.000					0.000	0.500	2.500			0.000			0.000	0.00
22	0.000	0.000			0.000					0.000	0.000	0.000			0.000			0.000	0.00
23	0.250	0.400			0.000					0.000	0.500	2.500			0.000			0.000	0.00
24	0.000	0.000			0.000					0.000	0.000	0.000			0.000			0.000	0.00
25	0.250	0.400			0.000					0.000	0.500	2.500			0.000			0.000	0.00
26	0.000	0.000			0.000					0.000	0.000	0.000			0.000			0.000	0.00
27	0.250	0.400			0.000					0.000	0.500	2.500			0.000			0.000	0.00
28	0.000	0.000			0.000					0.000	0.000	0.000			0.000			0.000	0.00
29	0.250	0.400			0.000					0.000	0.500	2.500			0.000			0.000	0.00
30	0.000										0.000	0.000						0.000	0.00
31	0.250										0.500	2.500						0.000	0.00
32	0.000										0.000	0.000						0.000	0.00
33	0.250										0.500	2.500						0.000	0.00
34	0.000										0.000	0.000						0.000	0.00
35	0.250										0.500	2.500						0.000	0.00
36	0.250										0.250	1.625						0.250	0.25
37	0.000										0.250	0.875						0.000	0.00
38	0.000										0.000	0.000						0.000	0.00
39	0.000										0.250	0.875						0.000	0.00
40	0.000										0.000	0.000						0.000	0.00

図 1 釉薬調合プログラム(ゼーゲル式から調合)の画面

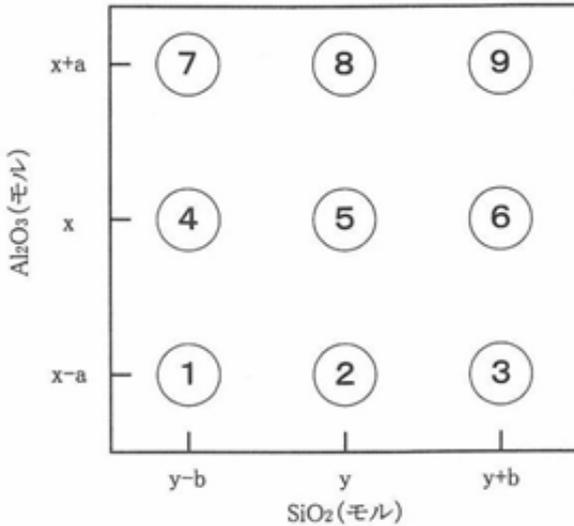


図2 Al₂O₃-SiO₂の割合図(9条件)

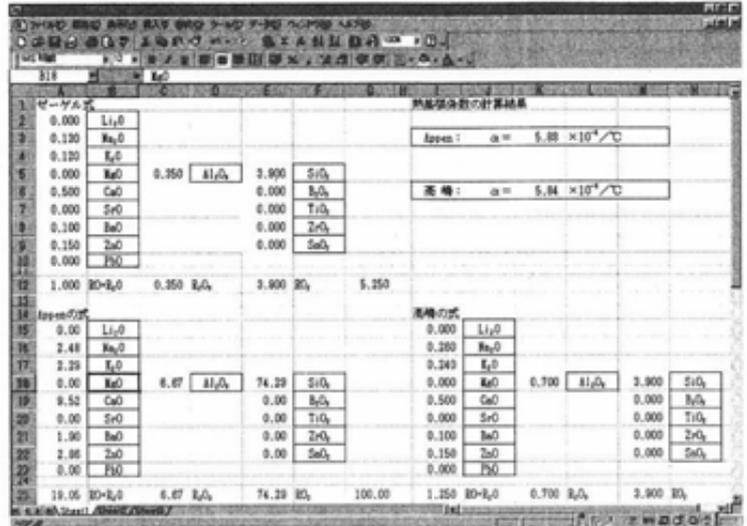


図3 釉薬の熱膨張係数計算プログラムの画面

定をしない場合には、KNaO分は長石からとり、その長石には福島長石を使用すること、CaO分は鼠石灰、MgO分はタルク、Li₂O分はペタライト、残ったAl₂O₃分はカオリン、さらに残ったSiO₂分は珪石からとることにした。

また、釉薬の焼成条件など検討する場合、Al₂O₃とSiO₂を(x-a, x, x+aの3条件)×(y-b, y, y+bの3条件)=9条件に変化させて試験することが比較的多いため(図2)、(RO+R₂O)は固定しAl₂O₃とSiO₂を変化させて計算できるプログラムも作成した。

4. 釉薬の熱膨張係数計算プログラム

算出した釉薬が素地と適合するかどうか予測するために、釉薬の熱膨張係数の算出を検討した。釉薬の熱膨張はガラスの場合と異なり、熔融不十分、結晶析出、素地との反応があること等により、熱膨張の値は変動することが考えられるため、あくまで参考値である。

國枝らの報告⁷⁾にあるAppenの係数及び高嶋の提唱⁸⁾する係数を計算できるようにした(図3)。ゼーゲル式ではKNaOの数値が記入してあるが、使用原料などからK₂O、Na₂Oの量を割り出して計算に用いた。

5. まとめ

(1) 釉薬のデータベースをより使いやすくするため、釉薬のゼーゲル式から調合を求めること、使用原料や焼成条件によって釉薬の調合を微調整することなどが可能な釉薬調

合プログラムを作成した。

- (2) 釉薬原料として、長石類、灰類、粘土類、溶融剤、着色剤及び着色補助剤等50種類を選定した。
- (3) プログラムの構成は、釉薬調合からゼーゲル式を求める部分、ゼーゲル式から調合を求める部分である。
- (4) 釉薬調合を算出する場合、常滑地区でよく使用している釉薬原料、中火度での焼成等に対応するため、希望する原料の選択とモル数の指定ができるようにした。
- (5) 釉薬が素地と適合するかどうか予測するために釉薬の熱膨張係数を計算するプログラムも作成した。

文献

- 1) 福原 徹, 永柳辰一, 田中正洋, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 27, 26~29(2000).
- 2) 皿井博美, 第34回窯業技術者担当者会議予稿集(1999)p.35.
- 3) 林 茂雄, 國枝勝利, 庄山昌志, 島地昭寿, 濱口純一, 増田峰知, 三重県窯業試験場年報, 29, 29~34(1994).
- 4) 林 茂雄, 國枝勝利, 熊谷 哉, 服部正明, 庄山昌志, 濱口純一, 田畑康晴, 藤原基芳, 三重県窯業試験場年報, 30, 25~31(1995).
- 5) 群 寿也, 伊豫義之, 徳島県立工業技術センター研究報告, 5, 15~18(1996).
- 6) 横山直範, 陶磁器部会講演会予稿集(1999),p.10.
- 7) 國枝勝利, 熊谷 哉, 三重県窯業試験場年報, 21, 11~25(1986).
- 8) 高嶋廣夫, 陶磁器釉の科学, 内田老鶴圃(1994)pp.132~146.