

## 高強度な軽量陶磁器素地に適合する透明釉の開発

新島聖治\*

### Development of Transparent Glaze for Lightweight Pottery Body with High Mechanical Strength

Seiji NIIJIMA

Pottery body composed of 15 wt% lime, 42 wt% feldspar and 43 wt% gairome clay has been lightweight and high-strength in comparison with semi-porcelain pottery body. In this study, the transparent glaze without clacks on its surface for this pottery body was developed by adjusting the thermal expansion of the body and the contents of divalent cations such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in the glaze.

Key words: Lightweight Pottery, Transparent Glaze, Thermal Expansion

#### 1. はじめに

陶磁器素地の軽量化を目的として、気孔形成材の添加による素地の多孔質化に関する研究が行われてきた。気孔形成材には、デンプン<sup>1)</sup>等の加熱分解する有機物をはじめ、シラスバルーン<sup>2)</sup>等の無機中空粒子、高温加熱時に酸素放出特性を有する酸化セリウム<sup>3)</sup>、加熱分解時に炭酸ガスを放出する石灰石やドロマイト（白雲石）等、非常に多くのものが検討されてきた。特に、石灰石を用いた石灰質陶器や石灰長石質陶器<sup>4)</sup>、ドロマイトを用いた白雲陶器は、素地の白色度の高さ、色釉の豊富さ、安価な製造費等多くの理由により、戦後のノベルティ製品の輸出に大きく貢献した。しかし、陶磁器素地への気孔の導入による軽量化は、機械的強度の低下を招くため、軽量化と高強度化を両立させる必要がある。

既報では、三重県工業研究所で開発された低温焼成磁器素地<sup>6,7)</sup>への石灰石添加による高強度・軽量陶磁器素地の開発について報告した<sup>5)</sup>。焼成温度1140～1200℃において、得られた陶磁器素地のかさ密度及び3点曲げ強度は、それぞれ2.0 g/cm<sup>3</sup>以下、40 MPa以上であり、現在の四日市萬古焼の主力製品である半磁器素地（かさ密度：～2.1 g/cm<sup>3</sup>、

3点曲げ強度：30～35 MPa）よりも軽量で高強度な陶磁器素地であった。また、600℃における熱膨張係数（以後、熱膨張係数と称す）は、半磁器素地の7～8×10<sup>-6</sup>/Kよりも低い5.0×10<sup>-6</sup>/K程度であった。本研究では、高強度・軽量陶磁器素地に適合する無貫入透明釉を開発することを目的として、素地の熱膨張係数の調整を行うとともに、釉薬に含まれる2価の陽イオンを対象にイオン半径の小さな元素の導入が釉性状に与える影響について検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 素地作製及び評価

石灰石15 wt%—長石42 wt%—蛙目粘土43 wt%の高強度・軽量陶磁器素地について検討した。既報では、長石としてペタライト、インドカリ長石及びネフェリンサイアナイトの等量混合物を用いていたが<sup>5)</sup>、本研究では、素地の熱膨張係数を増加させるために、低熱膨張に寄与すると考えられるペタライト含有量が熱膨張特性に与える影響を調査した。検討した長石の調合は、ペタライト0～14 wt%—インドカリ長石14～21 wt%—ネフェリンサイアナイト14～21 wt%である。

\* 窯業研究室

所定量秤量した原料をボールミルにより 8 時間湿式粉碎・混合し、フィルタープレスによる脱水を経て、坏土（練土）を得た。熱膨張測定及び焼結性（吸水率、かさ密度）の評価には、坏土を乾燥・粉碎して得られた粉末をプレス圧力約 30 MPa で棒状（5×5×60 mm）または円板状（φ25×5 mm）に一軸加圧成形したものをを用いた。また 3 点曲げ強度測定には、坏土を板状（30×10×100 mm）に押出成形したものをを用いた。得られた成形体を電気炉にて 1080～1200 °C で焼成した。焼成プログラムは、800 °C まで 200 °C/h、1000 °C まで 100 °C/h、所定温度まで 60 °C/h で昇温させ、所定温度で 1 時間保持し、炉内放冷とした。

得られた焼成体のかさ密度及び吸水率は、蒸留水を媒体としたアルキメデス法により測定した。熱膨張係数は、押し棒式示差型熱膨張計（アドバンス理工製 DLY-9600）により、大気中、室温から 800 °C まで 7 °C/min の昇温速度で測定した。また、室温における 3 点曲げ強度は、強度試験機（ミネベア製 AL-100KNB）により測定した。支点間距離は 50 mm とし、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。5 本の試験体の測定値から 3 点曲げ強度の平均値を算出した。

## 2. 2 釉薬試験

熱膨張係数を増加させた坏土を 2.1 と同様の手順で作製した。得られた坏土を押出成形により板状（30×30×10 mm）に成形し、乾燥させた後、750 °C で 1 時間保持することで釉薬試験用試料を得た。釉薬試験用素地の原料組成を表 1 に示す。

これまでに当室で開発されたフリットを含まない 1150～1200 °C 焼成用透明釉<sup>9)</sup>をベースとして、

表 1 釉薬試験用素地（P0）の原料組成

原料名	wt%
石灰石	15
インド長石	21
ネフェリンサイアナイト	21
蛙目粘土	43
合計	100

表 2 試験した釉組成（ゼーゲル式）

釉薬名	KNaO	CaO	MgO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
M 系	0.20	0.55-0.70	0.10-0.25	-----	0.50	4.00
MZ 系	0.20	0.30-0.55	0.20	0.05-0.30	0.50	4.00

表 2 に示す釉組成（ゼーゲル式）について釉薬試験を行った。原料には、釜戸長石（特級）、鼠石灰石、マグネサイト、亜鉛華、福島珪石、土岐口蛙目粘土及びカオリンを用いた。所定量秤量した原料をらいかい機で湿式粉碎・混合することにより釉薬を得た。得られた釉薬を釉薬試験用試料に施釉した後、電気炉にて 1180 °C で酸化焼成した。焼成プログラムは、800 °C まで 200 °C/h、1000 °C まで 100 °C/h、1180 °C まで 60 °C/h で昇温させ、1180 °C で 1 時間保持し、炉内放冷とした。得られた試験体の釉性状を目視により評価した。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 素地の特性

釉薬の貫入は、素地と釉薬の熱膨張の差により生じ、素地に対して釉薬の熱膨張が同等あるいは小さくなると無貫入な釉薬が得られる<sup>9)</sup>。前述したように、昨年度開発した高強度・軽量陶磁器素地の熱膨張係数は、 $5.0 \times 10^{-6}/K$  程度である。また、ベースとした釉薬の熱膨張係数は  $6.5 \times 10^{-6}/K$  程度であり、両者の差は比較的大きい。そこで本研究では、素地の熱膨張係数を増加させることと釉薬の熱膨張係数を減少させるという 2 つの手法により無貫入透明釉を得ることを試みた。

図 1 にペタライト含有量の異なる素地の熱膨張曲線を示す。ペタライト含有量の減少に伴い、熱膨

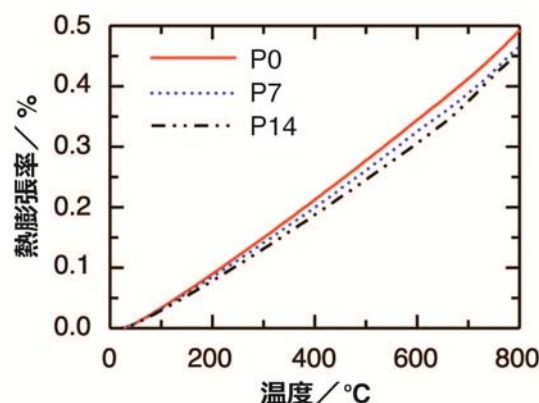


図 1 ペタライト含有量の異なる素地の熱膨張曲線

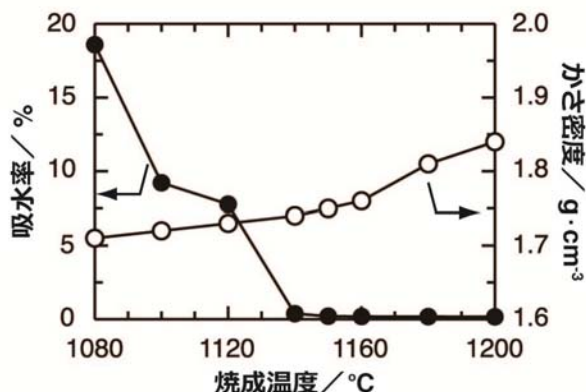


図 2 P0 素地の焼成温度と吸水率及びかさ密度の関係  
(● : 吸水率, ○ : かさ密度)

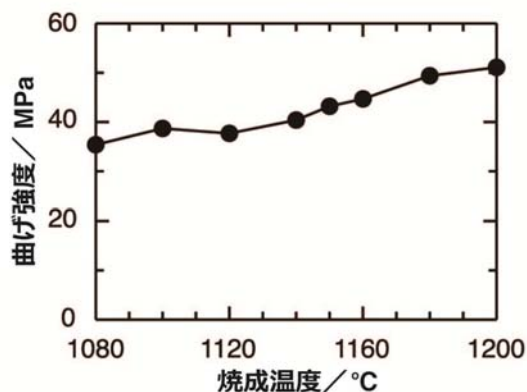


図 3 P0 素地の焼成温度と曲げ強度の関係

表 3 P0 素地の物性

素地名	吸水率 / %	かさ密度 / g · cm <sup>3</sup>	曲げ強度 / MPa	熱膨張係数 @600°C / ×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
P0 素地	0.42	1.81	50.2	5.81
半磁器素地	7.30	2.07	35.6	7.55

張が増加していることがわかる. ペタライトを含まない素地 (P0 素地) の熱膨張係数は,  $5.81 \times 10^{-6} / K$  であった. P0 素地の焼成温度と吸水率及びかさ密度の関係を図 2 に, 焼成温度と 3 点曲げ強度の関係を図 3 にそれぞれ示す. 1140 °C 以上で吸水率はほぼ 0% となり, その焼成温度範囲において, かさ密度は 1.74~1.84 g/cm<sup>3</sup>, 3 点曲げ強度は 40.2~51.3 MPa であった. また, 1180 °C 焼成体の諸物性を半磁器素地のものとともに表 3 にまとめる.

### 3. 2 釉性状

素地と釉薬の熱膨張差により生じる貫入の程度は, 素地に対して釉薬の熱膨張が大きい場合は, 細かい貫入となり, その熱膨張差が小さくなるにつれて貫入は粗くなる. 最終的に, 素地に対して釉薬の熱膨張が同等あるいは小さくなると無貫入な釉薬が得られる<sup>9)</sup>. 表 3 に示すように, 本研究で使用した素地 P0 の熱膨張係数は  $5.81 \times 10^{-6} / K$  であり,

ベースとした釉薬の熱膨張係数 ( $6.5 \times 10^{-6} / K$  程度) よりも小さい. そのため, 釉薬の熱膨張係数を小さくする必要がある. 一般的に, イオン半径の小さい元素を多く含む釉薬は熱膨張係数が小さくなる傾向がある. そこで本研究では, 表 2 に示すように Ca<sup>2+</sup>イオン (0.99 Å) をイオン半径の小さな Mg<sup>2+</sup>イオン (0.66 Å) や Zn<sup>2+</sup>イオン (0.74 Å) で置換することにより, 釉性状がどのように変化するかを調べた.

図 4(a)に MgO のモル比を増加させた M 系釉薬試験体の外観を示す. MgO のモル比が増加するにつれて, 貫入は細かなものから粗いものへと変化した. このことから, Mg<sup>2+</sup>イオンの導入により釉薬の熱膨張係数が小さくなり, 素地の熱膨張係数に近づいたことが推察される. しかし, 試験した範囲では無貫入釉薬は得られず, また MgO が 0.25 モルになると表面結晶化が見られた. このことは,

(a) M 系釉薬



(b) MZ 系釉薬



図 4 釉薬試験体の外観 (a) M 系釉薬, (b) MZ 系釉薬

MgO のモル比の増加が釉薬の結晶化傾向を増加させるという当室の過去の研究<sup>10)</sup>に矛盾しない。以上のことから、以後の試験は MgO を 0.20 モルと固定した。

次に MgO を 0.20 モルと固定し、Ca<sup>2+</sup>イオンを Zn<sup>2+</sup>イオンで置換した MZ 系釉薬について検討した。その釉薬試験体の外観を図 4(b)に示す。ZnO のモル比が 0.20 モル以上で無貫入となった。このことから、Zn<sup>2+</sup>イオンの導入により釉薬の熱膨張係数が素地の熱膨張係数と同等あるいは小さくなったことが推察される。

#### 4. まとめ

本研究では、高強度・軽量陶磁器素地に適合する無貫入透明釉を開発することを目的として、素地の熱膨張係数の調整を行うとともに、釉薬に含まれる 2 価の陽イオンを対象にイオン半径の小さな元素の導入が釉性状に与える影響について検討した。その結果、ペタライトを含有しない素地組成に変更し、素地の熱膨張を増加させることと、釉薬中の Ca<sup>2+</sup>イオンをイオン半径の小さな Mg<sup>2+</sup>イオンや Zn<sup>2+</sup>イオンで置換することにより、無貫入透明釉が得られた。得られた無貫入透明釉の組成は、KNaO : 0.20, CaO : 0.30~0.40, MgO : 0.20, ZnO : 0.20~0.30, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.50, SiO<sub>2</sub> : 4.00 (モル) であった。

#### 参考文献

- 1) Y. Kobayashi et al.: "Lightening of alumina-strengthened porcelain by controlling porosity". J. Ceram. Soc. Japan, 106, p938-941 (1998)
- 2) K. Sodeyama et al.: "Preparation and properties of lightweight pottery using shirasuballoon". J. Ceram. Soc. Japan, 106, p333-338 (1998)
- 3) 小林雄一ほか: "独立気孔の導入による強化磁器の軽量化". 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 9, p83-88 (2007)
- 4) 國枝勝利: "石灰長石質陶器の基礎研究". 昭和 58 年度三重県窯業試験場年報, 18, p5-20 (1983)
- 5) 新島聖治ほか: "高強度な軽量陶磁器素地の開発". 平成 26 年度三重県工業研究所研究報告, 39, p77-80 (2015)
- 6) 伊藤隆ほか: "低温焼成磁器用組成物および低温焼成磁器の製造方法". 特許第 5083971 号
- 7) 新島聖治ほか: "低火度磁器素地の品質向上に関する研究". 平成 23 年度三重県工業研究所研究報告, 36, p107-111 (2012)
- 8) 新島聖治ほか: "中火度用銅釉の開発". 平成 19 年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 32, p85-88 (2008)
- 9) 高嶋廣夫: "実践陶磁器の科学—焼き物の未来のために—". 株式会社内田老鶴圃. P134-139 (1996)
- 10) 庄山昌志ほか: "土灰釉に関する研究". 平成 5 年度三重県窯業試験場年報, 28, p20-27 (1993)