

# 萬古焼に適した新規低環境負荷型陶磁器釉薬の開発

山本 佳嗣\*, 國枝 勝利\*\*\*, 林 茂雄\*\*, 伊藤 隆\*\*

Development of the Novel Eco-friendly Ceramics Glazes Suitable for Banko-ware

Yoshitsugu YAMAMOTO, Katsutoshi KUNIEDA, Shigeo HAYASHI and Takashi ITO

By replacing harmful elements with harmless ones, the novel ceramics glazes which have low content of those were developed. These glazes have enough performance in comparison with current ones, and they are expected as the eco-friendly useful substitute.

Key words: Ceramics Glaze, Frit, Water Pollution, Eco-friendly

## 1. 緒言

四日市地場陶磁器製品である萬古焼には、大正時代に基本的な調合が研究された、半磁器と呼ばれる陶磁器素地がある。その一般的な製造工程は、成形 → 素焼 (750~800°C) → 下絵装飾 → 施釉 → 本焼成 (酸化焼成 1160~1180°C) となっており、装飾 (絵付け) の方法が下絵装飾 (素焼した素地に絵付けを行い、その上から透明釉薬をかけて本焼成を行う方法) であることから、使用する釉薬には、良好な外観 (透明性) や素地との熱膨張適合性だけでなく、陶磁器顔料の発色が良好であることが求められる。

現業半磁器釉の平均的調合は、上記条件を考慮し、釜戸長石 60%, 石灰石 14%, 炭酸バリウム 6%, 亜鉛華 (酸化亜鉛) 4%, 蛙目粘土 6%, 珪石 10% に、熔融性を高める目的でフリット (ホウ素を多く含んだガラス成分原料) を外割で 10% 添加したものとされている。このように、現業半磁器釉には、その品質要求から、重金属であるバリウムや亜鉛、及び、水質汚濁の原因となりうるホウ素が使用されているが、環境対策のためには、これら

重金属化合物や、ホウ素を多量に含有するフリットの添加量をできる限り低減させていくことが望ましい。

本研究では、重金属であるバリウムと亜鉛を、それぞれ人体に無害とされるストロンチウム、マグネシウムに置換してそれらの添加量を抑え、さらにアルカリ成分であるカリウム、ナトリウムの一部をリチウムで置換し、多成分化して熔融性を高めることで、フリットの添加量を低減させた低環境負荷型釉薬を開発することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 ストロンチウム・マグネシウムによる置換

現業半磁器釉の組成を基準とし、バリウムと亜鉛をそれぞれストロンチウムとマグネシウムで、以下のゼーゲル式 (化学組成式) に示すような釉組成範囲で置換し、釉薬を調合した。フリット添加量は現業と同じ 10% に固定した。

0.23	KNaO		
0.50	CaO		
0.10~0.00	BaO	0.325~0.375	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.25~3.50
0.00~0.10	SrO		SiO <sub>2</sub>
0.17~0.00	ZnO	(外割)	12-3614 フリット 10%
0.00~0.17	MgO		

\* 窯業研究室伊賀分室

\*\* 窯業研究室応用技術グループ

\*\*\* (株)三重ティーエルオー

表 1 Sr, Mg 置換試料の塩基組成と試料名

	BZ	BZM	BM	BSZ	BSZM	BSM	SZ	SZM	SM
KNaO	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230
CaO	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
BaO	0.100	0.100	0.100	0.050	0.050	0.050	0.000	0.000	0.000
SrO	0.000	0.000	0.000	0.050	0.050	0.050	0.100	0.100	0.100
ZnO	0.170	0.085	0.000	0.170	0.085	0.000	0.170	0.085	0.000
MgO	0.000	0.085	0.170	0.000	0.085	0.170	0.000	0.085	0.170

塩基成分の含有組成をもとに試料名を定め、これを表 1 にまとめる。なお、アルミナについては 0.325, 0.350, 0.375, シリカについては 3.25, 3.50 と組成を変化させることで、計 6 種（アルミナ 3 種×シリカ 2 種）の組合せをつくり、これを表 1 中の各塩基組成と組み合わせることにより、最終的な釉組成とした。

原料には、釜戸長石（特級）、ペタライト（ビキタ産、#200 メッシュ）、亜鉛華（仮焼）、炭酸バリウム、マグネサイト、鼠石灰石、炭酸ストロンチウム、土岐口蛙目粘土、福島珪石、トマテック社製 12-3614 フリットを用いた。

## 2. 2 リチウムによる置換

カリウム、ナトリウムの一部をリチウムで、以下のゼーゲル式に示すような釉組成範囲で置換し、釉薬を調合した。この際、フリットの添加量を 3.0, 6.5, 10% と変化させた。

{	0.23~0.17	KNaO			
	0.00~0.06	Li <sub>2</sub> O			
	0.50	CaO			
	0.05~0.00	BaO	0.35	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.50 SiO <sub>2</sub>
	0.05~0.10	SrO			
	0.17~0.00	ZnO			(外割) 12-3614 フリット
	0.00~0.17	MgO			3.0, 6.5, 10%

2.1 節と同様、塩基成分の含有組成をもとに試料名を定め、これを表 2 にまとめる。なお、アルミナ、シリカ組成についてはそれぞれ、0.35 及び 3.50 に固定した。

## 2. 3 テストピースの作製

釉組成の顔料発色への影響を調べるため、素焼きした半磁器（特白）素地に、「クロムアルミナピンク（亜鉛-クロム-アルミニウムスピネル）」、「クロムすずピンク（すずスフェーンにクロムを固溶させたもの）」、「ひわ（クロムガーネット）」の 3 種類の顔料を下絵の形で彩画し、これに 2.1, 2.2

節で調合した釉薬を施釉して電気炉に入れ、1160 及び 1180℃まで 200℃/h の速度で昇温し、45 分間保持することで酸化焼成してテストピースを作製した。

なお、顔料発色への影響については、焼成したテストピースの目視観察により行った。また、選択した顔料のうち、「ひわ」顔料は釉の塩基組成に亜鉛、マグネシウムが含まれるとき、「クロムアルミナピンク」顔料は亜鉛が含まれるとき、それぞれ変色しやすいことがすでに知られている。

## 2. 4 釉の溶融性試験

釉の溶融性（融け流れ易さ）について、ある程度定量的な比較を行うため、以下に示す手順で溶融性を数値化することを試みた。

まず、乾燥した釉原料粉末 3.00 g を直径 12 mm の円柱形にプレス成形し（成形圧約 100 MPa）、これをアルミナ平板上に置き、2.3 節と同条件で、1120~1180℃で焼成した。これにより、釉成形体はアルミナ板上を円形に融け広がることになり、この釉溶融体の直径（mm）を、溶融性を示す指標とした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 ストロンチウム・マグネシウムによる置換の影響

#### 3. 1. 1 釉の外観に及ぼす影響

焼成したテストピースの目視観察の結果、バリウムのちょうど半分をストロンチウムで置換した釉（BSZ, BSZM, BSM）が、最も透明性の高い釉となった。しかしながら、バリウムのみ（置換なし；BZ, BZM, BM）、及びストロンチウムのみ（バリウムをストロンチウムで全置換；SZ, SZM, SM）の釉と比較してもその差は小さく（図 1）、外観の点では実用上どのような置換割合であっても差し支えない。環境への配慮といった観点から

表 2 Li 置換試料の塩基組成と試料名

	L2BSZ	L2BSZM	L2BSM	L2SZ	L2SZM	L2SM	L4BSZ	L4BSZM	L4BSM
KNaO	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.210	0.190	0.190	0.190
Li <sub>2</sub> O	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.040	0.040	0.040
CaO	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
BaO	0.050	0.050	0.050	0.000	0.000	0.000	0.050	0.050	0.050
SrO	0.050	0.050	0.050	0.100	0.100	0.100	0.050	0.050	0.050
ZnO	0.170	0.085	0.000	0.170	0.085	0.000	0.170	0.085	0.000
MgO	0.000	0.085	0.170	0.000	0.085	0.170	0.000	0.085	0.170

	L4SZ	L4SZM	L4SM	L6BSZ	L6BSZM	L6BSM	L6SZ	L6SZM	L6SM
KNaO	0.190	0.190	0.190	0.170	0.170	0.170	0.170	0.170	0.170
Li <sub>2</sub> O	0.040	0.040	0.040	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
CaO	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
BaO	0.000	0.000	0.000	0.050	0.050	0.050	0.000	0.000	0.000
SrO	0.100	0.100	0.100	0.050	0.050	0.050	0.100	0.100	0.100
ZnO	0.170	0.085	0.000	0.170	0.085	0.000	0.170	0.085	0.000
MgO	0.000	0.085	0.170	0.000	0.085	0.170	0.000	0.085	0.170

は、バリウムをストロンチウムで全置換した釉を用いることが望ましいが、炭酸ストロンチウムの原料価格は炭酸バリウムの3倍程度であり、コストは高くなる。

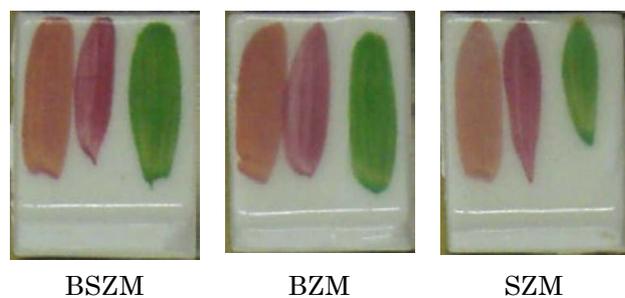


図 1 高透明性が得られた釉の例



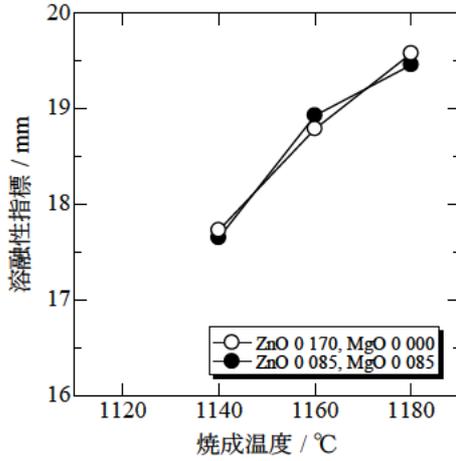
図 2 乳濁した釉の例

亜鉛とマグネシウムについても同様に、ちょうど半分を置換した釉 (BZM, BSZM, SZM) が最も透明性の高いものとなった。亜鉛のみの場合 (BZ, BSZ, SZ) はそれと同程度溶解するが、亜鉛のすべてをマグネシウムで置換した場合 (BM, BSM, SM)、半光沢乳濁釉またはマット釉となった (図 2)。

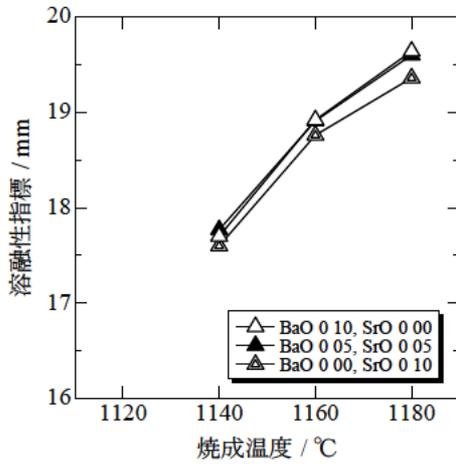
アルミナ、シリカ組成の影響については、高アルミナ組成 ( $Al_2O_3 = 0.375$ ) では光沢が鈍くなり、低アルミナかつ高シリカ組成 ( $Al_2O_3 = 0.325$ ,  $SiO_2 = 3.50$ ) のものではやや透明性が低くなったが、他は概ね良好であり、特に、 $Al_2O_3 = 0.350$ ,  $SiO_2 = 3.25$  のものは優良であった。例外として、亜鉛のすべてをマグネシウムで置換した釉 (BM, BSM, SM) では、高アルミナ組成のほうが比較的溶解しやすく透明性は高いが、全アルミナ・シリカ組成において溶解不足であり、良好な透明釉にはならなかった。

### 3. 1. 2 釉の溶解性に及ぼす影響

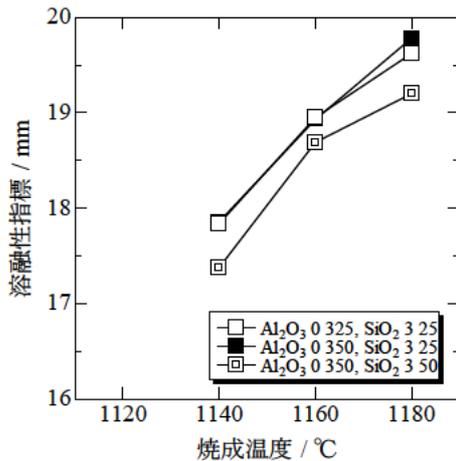
3.1.1 項の結果から、亜鉛のすべてをマグネシウムで置換した釉 (BM, BSM, SM)、並びに、高アルミナ組成 ( $Al_2O_3 = 0.375$ ) 及び低アルミナかつ高シリカ組成 ( $Al_2O_3 = 0.325$ ,  $SiO_2 = 3.50$ ) の釉は、外観の点で使用に耐えないことが確認されたため、これらを除いた釉 (塩基組成 6 種×A



(a) Mg による Zn 置換の影響



(b) Sr による Ba 置換の影響



(c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub> 組成の影響

図 3 釉の溶融性指標に対する釉組成の影響

ルミナ・シリカ組成 3 種) に対し, 2.4 節の手順に従い溶融性指標を比較した. その結果を図 3 にまとめる. なお, 塩基組成の置換の影響 (図 3(a)及び(b)) については, 3 種の各アルミナ・シリカ組成の釉を用いて指標を求め, その平均値により比較した. 一方, アルミナ・シリカ組成の影響 (図 3(c)) については, バリウム, 亜鉛とも置換なしの釉 (BZ) を用いて指標を求めた.

図 3 より, マグネシウムによる亜鉛の置換は, 釉の溶融性に影響を与えないこと (図 3(a)), ストロンチウムによるバリウムの置換についても同様に, 釉の溶融性にほとんど影響を与えないが, ストロンチウムのみを使用 (バリウムをストロンチウムで全置換) した場合には, やや溶融性が低下することが確認された (図 3(b)). また, アルミナ組成の変化は釉の溶融性にあまり影響を与えず, 他方, シリカの増加が溶融性低下に影響することが確認された (図 3(c)).

### 3. 1. 3 顔料の発色に及ぼす影響

亜鉛の置換を行わない釉 (BZ, BSZ, SZ) では, 「クロムすずピンク」と「ひわ」において変色が生じ, 顔料の発色の点で実用に耐えるものではなかったが, 亜鉛をマグネシウムで置換 (BZM, BM, BSZM, BSM, SZM, SM) することでこれら顔料の発色は改善された (図 4). 一方, バリウムをストロンチウムで置換しても発色には影響しないことがわかった. 「クロムアルミナピンク」については, 置換の有無にかかわらず, どの釉においても発色は良好であった.

また, アルミナ及びシリカの組成が高くなるほど, 「クロムすずピンク」と「ひわ」の発色が悪くなる傾向が見られた.

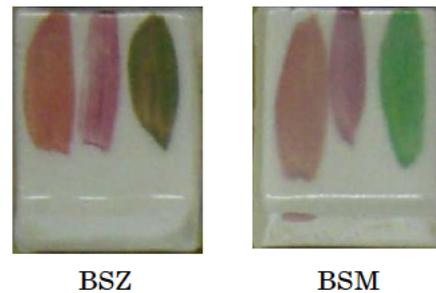


図 4 顔料の変色例 (BSZ) と発色改善例 (BSM) (特に「ひわ」顔料 (右端) において, 色の違いが見られる.)

### 3. 2 リチウムによる置換の影響

#### 3. 2. 1 釉の外観に及ぼす影響

焼成したテストピースの目視観察の結果から、アルカリ成分をリチウムで置換していくと、釉の透明性は向上していき、フリット添加量を 3%にまで減らしても、良好な透明釉となることを見出された。しかしながら、リチウム組成を 0.06 まで増加させると乳濁が生じ、不透明な釉となった。

なお、3.1.1 項でマット釉となった、亜鉛のすべてをマグネシウムで置換した釉葉 (BM, BSM, SM) についても、リチウムでの置換により透明性はいくらか向上したが、完全な透明釉となるには至らなかった。

#### 3. 2. 2 釉の溶融性に及ぼす影響

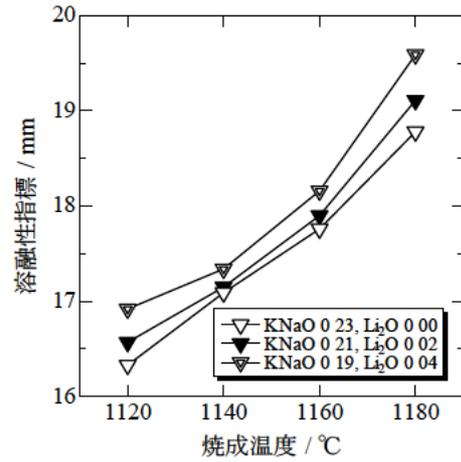
3.1.2 項と同様、外観の点で使用に耐えない、亜鉛のすべてをマグネシウムで置換した釉並びにリチウム組成を 0.06 とした釉を除き、リチウム組成及びフリット添加量の影響について、2.4 節の溶融性指標 (の平均値) を用いて比較した。その結果を図 5 にまとめる。

図 5(a)より、リチウムによる置換は、少量 ( $\text{Li}_2\text{O} = 0.02$ ) であっても溶融性の向上に大きく影響することがわかった。また図 5(a)及び(b)より、リチウム組成を 0.02 増加させることは、フリットを 3.0~3.5% 増加することとほぼ同程度の効果をもたらすことがわかる。このことから、アルカリの一部をリチウムで置換することにより、釉の溶融性を保ったまま、フリット添加量を抑制できることが確認された。

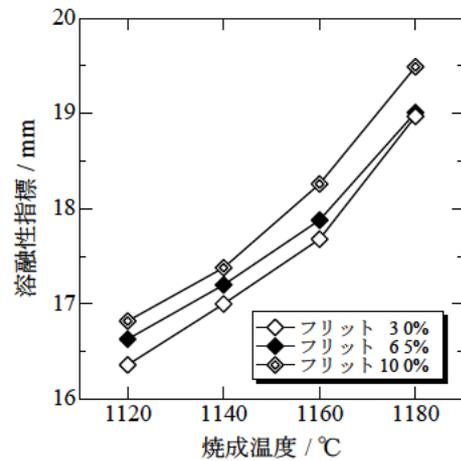
#### 3. 2. 3 顔料の発色に及ぼす影響

リチウム組成を 0.06 とした釉では、顔料の発色が悪くなるようであるが、これは、リチウムが顔料の発色に直接影響し、顔料の変色を引き起こすというよりは、釉が乳濁することにより顔料の良好な発色が妨げられることによると考えられる。リチウムの組成を 0.02, 0.04 とした釉においては、顔料の発色に対する明確な影響は見られず、現業釉と比較して遜色のないものであった。

以上の結果から、重金属類及びフリットの使用量を低減させた上で、現業釉を代替しうる釉として、L2BSZM, L4BSZM, L2BSZ, L4BSZ ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.35$ ,  $\text{SiO}_2 = 3.5$ , フリット添加量 3%) の 4 種の釉が挙げられる (図 6)。これらの釉は、現業釉と比較して、バリウム及び亜鉛の使用量を半減



(a) Li による KNa 置換の影響



(b) フリット添加量の影響

図 5 釉の溶融性指標に対する釉組成の影響

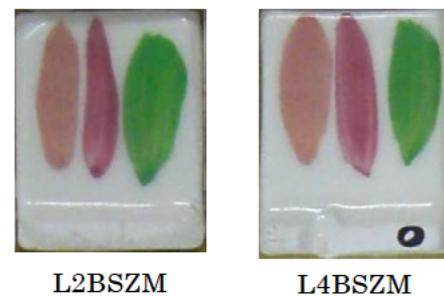


図 6 開発した低環境負荷型釉の例

(L2BSZ, L4BSZ はバリウムのみ) し、フリットの使用量を3分の1以下(10%から3%)に低減することができる。

### 3. 3 釉の熱膨張係数の推定

素地と釉の熱膨張を適合させることは、釉の欠点(貫入や剥離)の発生防止のために重要となる。本研究で開発した釉の使用が想定される半磁器素地は、熱膨張係数がおおよそ  $7.5\sim 8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (r.t.~650 $^{\circ}\text{C}$ ) であり、貫入を防ぐためには、釉の熱膨張係数がこれより  $1.0\sim 1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  程度小さい必要がある。現業半磁器釉の熱膨張係数は  $6.37 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  であり、この条件を満たしている。そこで、本研究で開発した釉について、Appen の計算式<sup>1)</sup>を用い、釉組成から熱膨張係数を推定した。その結果、これらの釉の熱膨張係数は  $6.0\sim 6.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  と、現業釉とほぼ同じかやや低い値になると推定され、半磁器素地との熱膨張適合性は良好であると考えられる。

### 3. 4 釉薬製造工程で排出される排水中のホウ素量の推定

釉薬製造工場における実際の釉薬製造工程では、秤量した各原料に水を加え、トロンメル(回転式粉碎機)を用いて湿式粉碎を行う。一つのトロンメルで複数の釉を製造することは少なく、釉の種類により使用するトロンメルを決めている場合が多いため、一回の製造ごとにトロンメルを洗浄することはほとんどないが、ここでは一回の粉碎ごとにトロンメルを洗浄すると仮定し、どの程度の水溶性ホウ素が排水中に流出するかを推定することとした。

通常の釉製造工程では、原料 100 kg に水 50 kg を加え、トロンメルで 8~24 h 粉碎して釉泥漿を取り出す。この際、釉泥漿の約 3% がトロンメル内に残り、これを約 50 kg の水で洗い流すことになる。この泥漿残量と洗浄水量から、溶出するホウ素は排水時におよそ 33 倍に薄められる計算になる。このことを考慮し、まず、現業の半磁器釉と今回開発した L2BSZM のフリット 3% 添加釉、並びに L4BSZM のフリット 3% 添加釉を通常の製造工程に従って実際に作製し、これらの釉泥漿を遠心分離処理して、上澄み溶液を得た。次に、

この上澄み液中のホウ素を ICP 発光分析により定量した上で、この値を 33 で除した値を、実際に排水として流出するホウ素量として算出した。その結果を表 3 にまとめる。

表 3 排水中に流出するホウ素量推定値(ppm)

	泥漿上澄み中の ホウ素量	排水中のホウ素量 推定値
現業釉	279	8.5
L2BSZM	66	2.0
L4BSZM	42	1.3

表 3 の結果から、本研究で開発した釉は、排水中に流出するホウ素量が現業釉と比較して4分の1以下の 2 ppm 以下になると推定され、実際の製造工程におけるホウ素の溶出に関し、十分に安全性が確保されていると言える。

## 4. 結言

本研究では、四日市地場陶磁器製品である半磁器製品に用いられる釉薬について、その性状を変えることなく、環境への負荷が懸念されるホウ素や重金属類(バリウム・亜鉛等)の使用量を低減した新規低環境負荷型釉薬を開発することを試みた。その結果、現業釉に比べ、バリウム・亜鉛の使用量を半減し、更にホウ素を多量に含有するフリットの使用量を半分以下に低減した、新たな半磁器用釉薬を開発することに成功した。

得られた新規釉薬は、釉性状の点でも現業釉に比べ遜色がなく、環境負荷を低減させた優れた釉薬として、現業釉を代替しうると期待される。

## 参考文献

- 1) A.A. Appen: "Die Berechnung der Ausdehnung von silikatischen Glasern, Glasuren und Emails". Silikattechnik, 5(3), 113-134(1954)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)