

耐熱陶器に対応した無貫入光沢釉の開発

岡本康男*

Study of Non-crazing Glassy Glaze for Heat Resisting Pottery

Yasuo OKAMOTO

Key words: Non-crazing Glassy Glaze, Heat Resisting Pottery, Thermal Expansion, β -spodumene, Fritted Glass

1. はじめに

陶器の釉薬は、固くて傷のつきにくいこと、耐酸・耐アルカリ性に優れていること、汚れにくいことなどの特徴がある¹⁾。特に土鍋等の耐熱陶器ではこびり付きや汚れ対策だけでなく、水の浸み込みを抑えたいため、光沢があり無貫入の釉薬が望まれている。

釉薬を無貫入にする場合は釉薬の熱膨張を素地よりも小さくする必要がある。耐熱陶器は熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/K$ ($600^\circ C$) 以下と非常に小さいため、釉薬の熱膨張もこれよりも小さくする必要がある。

従来の耐熱陶器の釉薬はペタライトを使用しており、焼成時に β -スポジューメン等に結晶化させることで低熱膨張化しているため、釉表面には、結晶が析出し、マット状態になっている²⁾。これに対して、調理器のトッププレート等に使用されているゼロ膨張結晶化ガラスは、 TiO_2 、 ZrO_2 等の核形成剤を用いた体積核形成によって結晶化すること³⁾で、低熱膨張化するとともに透明光沢の状態を保つことができている。

そこで、ペタライト等の原料を直接使用するのではなく、一旦原料を熔融し、フリット化してから耐熱陶器に塗布・焼成したところ、無貫入で光沢のある釉薬を確認できたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 施釉用耐熱素地試験体の作製

3種類の耐熱素地(市販土2種類(A, B)および平成25年度に試作した耐熱土1種類(C))を押し型成形により $4.5cm \times 6.0cm$ の試験体を作製した。これを乾燥後、 $1180^\circ C$ で焼成した。この時の熱膨張係数および吸水率は表1のとおり⁴⁾である。

表1 各素地の熱膨張係数および吸水率

	熱膨張係数 ($/K@600^\circ C$)	吸水率 (%)
素地A	2.58×10^{-6}	9.99
素地B	2.16×10^{-6}	10.36
素地C	0.87×10^{-6}	5.75

2. 2 フリットの作成

フリットの成分は、 β -スポジューメン($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)に対して Al_2O_3 を B_2O_3 に置換する際、 $Li_2O \cdot (1-n) Al_2O_3 \cdot n B_2O_3 \cdot 4SiO_2$ として $n=0 \sim 0.5$ の範囲とした。この時の調合は、表2の通りである。なお、結晶化を促進するために、各調合には外割で ZrO_2 を3%、 TiO_2 を2%添加した。

調合された試料は、石川式らいかい機で100gを乾式混合した後、アルミナるつぼに投入し、これを $1400^\circ C$ 、1時間焼成後、炉内にて室温まで放冷した。アルミナるつぼをハンマーで割り、フリットのみを取り出した。これをスタンプミルで

* 窯業研究室

250 μ m 以下まで粉碎した後、石川らいかい機で乾式粉碎を行った。

表 2 各フリットの調合比

n	0	0.2	0.3	0.4	0.5
炭酸リチウム	9.3	10.1	10.2	10.2	11.0
ペタライト	73.1	74.6	74.1	74.8	69.0
水酸化アルミニウム	17.6	9.6	6.6	2.8	5.2
ホウ酸	0.0	6.0	8.8	11.8	15.1

(wt%)

2. 3 耐熱素地へのフリット塗布および焼成

フリット 20g を石川式らいかい機で 1%PVA 溶液にて湿式粉碎した後、150 $^{\circ}$ C に設定したホットプレート上であらかじめ温めた試験体にスプレーガンにて塗布した。これらを 1000, 1100 $^{\circ}$ C で焼成し、目視による表面状態の確認および浸透液による貫入の有無を確認した。

また、フリットのみでは施釉が困難なため、n=0.4 で調合したフリットに蛙目粘土を外割で 10~20% 添加した後、同様に湿式粉碎、塗布し、1000~1150 $^{\circ}$ C で焼成し目視による表面状態の確認および浸透液による貫入の有無を確認した。

3. 結果および考察

n=0 の条件では 1400 $^{\circ}$ C で熔融せず、フリットに

n	素地 A	素地 B	素地 C
0.3	マット状 無貫入	マット状	マット状
0.4	光沢 粗い貫入	光沢 粗い貫入	光沢 貫入
0.5	半光沢 粗い貫入	半光沢 貫入	半光沢 細かい貫入

図 1 1000 $^{\circ}$ C で焼成したときの釉表面状態

ならず、塗布・焼成試験には供せなかった。n=0.2~0.5 では 1400 $^{\circ}$ C で熔融し透明なフリットになったため、試験体に塗布して 1,000 および 1,100 $^{\circ}$ C で焼成し、表面状態を観察した。

n=0.2 のフリットは、1000 および 1100 $^{\circ}$ C で焼成しても不溶であった。

n=0.3, 0.4, 0.5 のフリットは 1000 $^{\circ}$ C で焼成した時の釉表面状態が図 1 のとおり、1100 $^{\circ}$ C で焼成した時の釉表面状態が図 2 のとおりであった。

これらの中で、耐熱陶器としては比較的熱膨張係数の大きい素地 A, n=0.3, 1100 $^{\circ}$ C 焼成の条件において無貫入光沢釉を確認することができた。

フリットに蛙目粘土を添加した場合、外割で 20% の添加では溶け不足になったが、10% の添加では耐熱陶器としては比較的熱膨張係数の小さい B の素地に対して無貫入光沢釉を確認することができた。n=0.4 のフリットに蛙目粘土を 10% 添加して焼成した時の釉表面状態は図 3 のとおりであった。図 3 から無貫入光沢釉を得られる条件は n=0.3, 1100 $^{\circ}$ C 焼成であった。

4. まとめ

耐熱陶器の無貫入光沢釉を目的として、 β -スポジュメン組成をベースにし、Al₂O₃ を B₂O₃ で置換したフリットで釉薬試験を行ったところ、市販

n	素地 A	素地 B	素地 C
0.3	光沢 無貫入	光沢 粗い貫入	光沢 貫入
0.4	光沢 粗い貫入	光沢 貫入	光沢 細かい貫入
0.5	半光沢 貫入	半光沢 細かい貫入	半光沢 細かい貫入

図 2 1100 $^{\circ}$ C で焼成したときの釉表面状態

焼成温度 (°C)	素地 B	素地 C
1,000	マット状 粗い貫入	マット状 粗い貫入
1,050	半光沢 無貫入	半光沢 貫入
1,100	光沢 無貫入	光沢 細かい貫入
1,150	光沢 粗い貫入	光沢 細かい貫入

図3 n=0.4 フリット+蛙目粘土 10%を焼成した時の釉表面状態

耐熱土に対しては無貫入光沢釉を得ることができた。しかしながら、平成 25 年度に開発し、更に熱膨張の小さい耐熱土に対して無貫入光沢釉を得ることはできなかった。

今後は実際の土鍋等に施釉する時の条件を検討していきたい。

参考文献

- 1) 加藤悦三：釉調合の基本 陶工房鳴海, p11, 12 (2007)
- 2) 国枝勝利：“萬古・土鍋の製法”. セラミックス, 29, No.7, p571, 572 (1994)
- 3) 二宮正幸ほか：“結晶化によるガラス物性の革新(I)”, NEW GLASS, Vol.10, No.4, p45-51 (1995)
- 4) 西川孝ほか：“耐熱衝撃試験を経た陶磁器の曲げ強度について” 三重県工業研究所研究報告 No.37, p96-99 (2013)