

リサイクル素地用の亜鉛結晶釉の開発

後藤喜良^{*1}、藤原梨斉^{*1}

Development of Willemite-Crystalline Glaze for the Recycled Body

Kiyosi GOTO and Rise FUJIWARA

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

現在、瀬戸市において普及が図られているリサイクル磁器（Re 瀬戸）用の亜鉛結晶釉の開発を目的として、硼酸フリットを用いることにより焼成温度の低温化を図り、主に空気中大気圧下焼成による電気炉の焼成条件を検討した。その結果、焼成最高温度 1160～1180 で 30 分から 1 時間保持した後、1000 まで降温して 2 時間保持する焼成方法により、空気中、酸素ガス下及び真空中のいずれにおいても亜鉛結晶釉が得られることがわかった。

1. はじめに

不用になった陶磁器を分別・粉砕して素地中のセルベンとして再利用した焼き物「Re 瀬戸」の普及が図られている。このリサイクル磁器を種々の製品へ展開するには、再生素地に適した各種の釉薬が不可欠である。しかし、再生素地はリサイクル粉を重量比で 50%も含むため釉薬部分の混入により焼成温度が普通磁器に比べ 100 以上も低く、素地部分のムライト質の混入により熱膨張率が同じく 1 割以上も小さい。このため、従来釉薬の改良では対応が難しく、新しい釉薬の開発が必要である。

本研究では、リサイクル磁器に高級感を付与する加飾手法として結晶釉に着目し、中でも花卉を連想させる大きな結晶が特徴である亜鉛結晶釉について、主に空気中大気圧下を中心に焼成最高温度、結晶成長温度などの焼成温度条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 釉薬原料

釉薬の原料はインド長石、石灰石、亜鉛華、本山木節粘土、珪石及び硼酸フリット(M-204)を用いた。また、結晶核材としてウイレマイト結晶合成物、アルミナ繊維を用いた。

2.2 実験用素地

実験用の素地は表 1 に示す原料配合の再生素地№4 を用いた。この中の磁器セルベンが廃陶磁器のリサイクル粉にあたる。カオリンは初期の調合では使用されておらず、白色度向上のために添加されたもので、これを除くと磁器セルベンの重量混合比が 50%となる。

表 2 に同じく再生素地№4 の焼成性状を示す。

表 1 再生素地№4 の原料配合表

原料名	配合割合(wt.%)
磁器セルベン	48.6
蛙目粘土	30.8
珪砂	14.9
ソーダ長石	2.8
カオリン	2.9
計	100.0

表 2 再生素地№4 の焼成性状

焼成温度()	1150	1180	1220
焼成収縮率(%)	7.2	7.7	9.6
吸水率(%)	5.4	3.8	0.3
かさ比重	2.12	2.17	2.26
曲げ強さ(MPa)	75.5	79.0	92.2
白色度	71.6	68.0	60.8
熱膨張率($\times 10^{-6}/$) (25～800)	4.89	4.83	4.85

この素地は焼成温度 1220 で吸水率がほぼ 0 になり焼き締まるが、白色度は逆に焼成温度が高くなると低くなる。このことから、高級感を目的とした釉薬を目指す意味から焼成温度は 1200 以下に設定した。他に比較のために、市販の低火度磁器素地 AN-3、瀬戸の安価な炝器質素地である貫入土及び一般的な磁器素地の 3 種も実験に供した。計 4 種の素地を鋳込成形により面積約 20 cm²、厚さ 5mm 前後の板を作製し、これを 700 で素焼してテ

*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

ストピースとした。また、再生素地と低火度磁器素地については、実際の商品における釉薬の効果を見るためと溶融時の流下状況を把握するため直径 9 cmの小皿と小碗の素焼物も準備した。

2.3 釉薬組成の検討

まず、釉薬を設計するに際し、研究計画段階で設計した次のゼーゲル式において、 x, y 値は 1300 焼成における

$$\left. \begin{array}{l} 0.1 \text{ K}_2\text{O} \\ 0.2 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0.1 \text{ CaO} \\ 0.6 \text{ ZnO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{ SiO}_2 \\ z \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$$

$x=0.17, y=1.5$ の値を参考にし¹⁾、 z 値は 1300 の焼成温度を 1200 以下にするには z 値をどの程度にするかを標準ゼーゲル錐の溶倒温度 1140 では $z=0.119$ であることを参考にした。釉薬の設計については、愛知県技術アドバイザー（窯業関係）の工学博士高嶋廣夫氏の指導と助言を受け、 $z=0.16$ 前後を採用した。また、再生素地の熱膨張率が低いことから、アルカリ分を減らしてカルシヤ、マグネシヤに置き換えることとし、最終的な亜鉛結晶釉のゼーゲル式を次式とし、具体的な原料調合を行った。

$$\left. \begin{array}{l} 0.106 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0.062 \text{ K}_2\text{O} \\ 0.001 \text{ MgO} \\ 0.243 \text{ CaO} \\ 0.588 \text{ ZnO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0.115 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.08 \text{ SiO}_2 \\ 0.156 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array}$$

使用原料の選択にあたっては、瀬戸地域でよく使用されていて、入手が容易であることに留意した。

長石、硼酸フリットを使用した調合を表 3 に示す。

表 3 長石—硼酸フリット系調合

原料名	割合 (wt.%)
インド長石	19.6
本山木節粘土	5.3
硼酸フリット(M-204)	23.0
石灰石	13.7
亜鉛華	28.9
珪石	9.5

2.4 釉薬泥しょうの調製及び施釉

テストピース用の釉薬泥しょうは所定量秤量した原料配合物に水を加え、自動乳鉢により 30 分間混合した。小

皿、小碗用にはウレタンポットミルを用い、45 分間運転して作製した。また、施釉方法はテストピースについては浸し掛けを、小皿、小碗は流し掛けを行い、釉層の厚さが 1mm 前後になるように釉泥しょうの濃さ、浸し掛けの時間を調節した。

2.5 焼成方法の検討

2.5.1 雰囲気設定及び焼成炉

焼成雰囲気は最も一般的な空気中大気圧下を中心にした。他は空気密閉下(ゲージ圧 0.5 kg f/cm²)、酸素ガス密閉下(同 3.5 kg f/cm²)の 2 水準を設定した。磁器焼成においてよく行われる還元焼成は再生素地の色がねずみ色になり、高級感を阻害すると考え、今回は行わないこととした。焼成炉はネムス(株)製酸素雰囲気炉 SCO-1700 改造型(二珪化リチウムヒータ、炉内寸法 200W×200H×350Dmm)を使用した。

2.5.2 焼成条件の検討

焼成スケジュールは次を基本とし、最高温度と結晶温

- ・室温～900 3時間30分
- ・900～1100 1時間30分
- ・1100～最高温度 1時間
- ・最高温度保持 1時間
- ・最高温度～結晶温度 1時間
- ・結晶温度保持 2時間
- ・以下自然冷却

度を変化させて、結晶の析出状況を評価した。この最高温度から結晶温度に短時間で降温し、結晶温度でしばらく保持する方法は結晶釉の焼成条件を探る際によく用いられる手法で、ここでは保持析出法と呼ぶ。この保持析出法は温度制御が容易な電気炉では可能であるが、ガス炉やトンネル窯では容易ではない。そこで、ガス炉やトンネル窯での可能性を探るため、最高温度から一定の降温速度で冷却する焼成方法も試験した。この方法を傾斜析出法と呼ぶ。この試験には空気中大気圧焼成のみ行うので試験の効率を上げるため、酸素雰囲気炉と同じヒータと炉内構造を持ち、炉内寸法(300W×200H×400Dmm)の異なる電気炉を使用した。これを B 炉と呼ぶ。

3 . 実験結果及び考察

3.1 空気中大気圧焼成

- ・酸素雰囲気炉による保持析出

焼成最高温度を 1170, 1160, 1150 とし、結晶温度を 1050, 1000 として焼成した結果を写真 1 に示す。以下、結晶の析出状態はリサイクル素地について主に言及する。1170 焼成のものは中央に核付けをしたが、結晶が出たものと出なかったものがあつた。核付け個所に大きく菊の花弁状に析出したものは、最高温度 1160、結晶温度

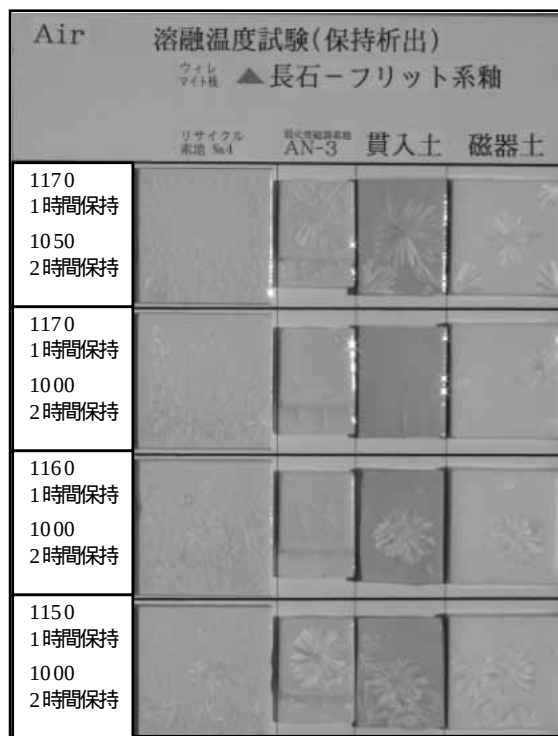


写真1 保持析出による析出状況

1000 のものであった。1160,1150 焼成のものは核付け個所以外のところにも花卉の断片状の結晶が残った。このことから 1170 では釉薬の溶融が進み過ぎるため核が残りにくく、最高温度が低いと釉薬の未溶の部分が結晶の核になり易いと考えられる。ちなみに、核付けは全てのテストピースの中央に、全ての小皿、小碗の内側中央に行った。核材は全てウィレマイト結晶合成物を使用した。この実験に先立って行った高火度(1260)亜鉛結晶釉の核材効果焼成において、酸化チタンは効果がなく、アルミナ繊維はウィレマイト結晶合成物と同程度の高い結晶析出確率を示したが、結晶成長能が低かったので核材としてウィレマイト結晶合成物を選択した。核の設置方法は釉上に径 1.5mm 程度の穴を空け、そこに水に懸濁させた核材を筆で接触させ充填した。

・B 炉による傾斜析出

焼成温度を 1180 とし、それぞれ 1088,1000,910 ままで 3 時間で降温した。各降温速度は 0.5,1.0,1.5 /min になる。その結果、降温速度が遅い(結晶温度が高い)と菊花の花弁が鋭い針状になり、降温速度が早い(結晶温度が低い)と花弁に巾ができる。これは前述の保持析出でも同じ傾向がみられた。更に焼成温度を 1160 まで下げ、降温速度と到達時間を組み合わせてみた。その結果を写真 2 に示す。やはり、保持析出と同様に最高温度が低いと結晶は出やすいが、意図した場所にのみ析出させるのが困難である。また、降温速度を更に早く(1.7 /min)すると、結晶成長に適した温度帯が短いため花弁が非常に

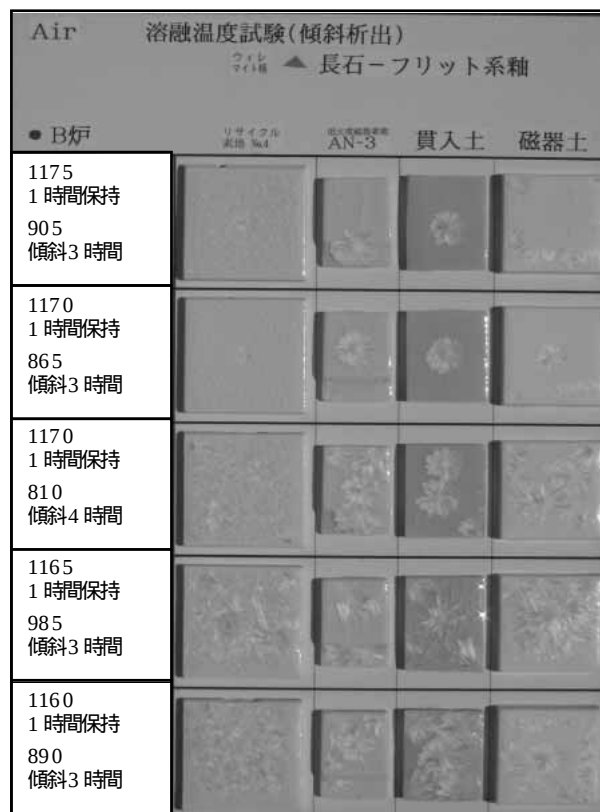


写真2 傾斜析出による析出状況

小さい。逆に、時間を掛けて降温しても結晶が顕著に大きくなりえないのも保持析出と同じ傾向である

したがって、この傾斜析出においては、1170~1180 の最高温度で降温速度 1.5 /min 位で 3 時間掛けて冷却すれば高い確率で析出させることができる。ここで B 炉と雰囲気炉では最高温度において 10~20 の違いが生じており、炉の内容積あるいはヒータからの距離によって最高温度に相違があることが分かる。また、この傾斜析出による焼成方法でも結晶析出が確認され、ガス炉やトンネル窯による焼成も可能性がある。

3.2 酸素雰囲気焼成

大気圧下で炉を密閉し、温度上昇に伴う膨張圧(ゲージ圧 0.5 kgf/cm²)を掛けた場合と、純酸素ガスを導入しゲージ圧 3.5kgf/cm²に設定した場合の焼成実験を行った。比較のために真空雰囲気と空気中大気圧下焼成のものも併せた析出状況を写真 3 に示す。焼成温度条件は空気中大気圧焼成の保持析出において良好であった焼成温度 1160、結晶温度 1000、保持時間 2 時間で行った。釉の溶けすぎを避けるため、最高温度の保持時間を 1 時間から 30 分に短縮して比較した。結晶は炉内圧力が大気圧下、空気密閉下、酸素密閉下と高くなるにしたがって、核付け個所以外の所にも出やすくなっている。これは空気中大気圧焼成における最高温度が低くなるにしたがって起こる析出状況に似ている。密閉した 2 種のものは大気

圧下のものより、花卉が若干大きい。酸素密閉下では素地の色がより酸化されて赤味が増している。素地中に鉄分の多い貫入土にそれがよく出ている。一方、真空中のものは花卉が針状ではなく、少し広がりを持っている。しかし、釉面に凸凹があり、他のテストピースでは未溶の部分がある。真空のため熱伝導が放射によるしかなく、最高温

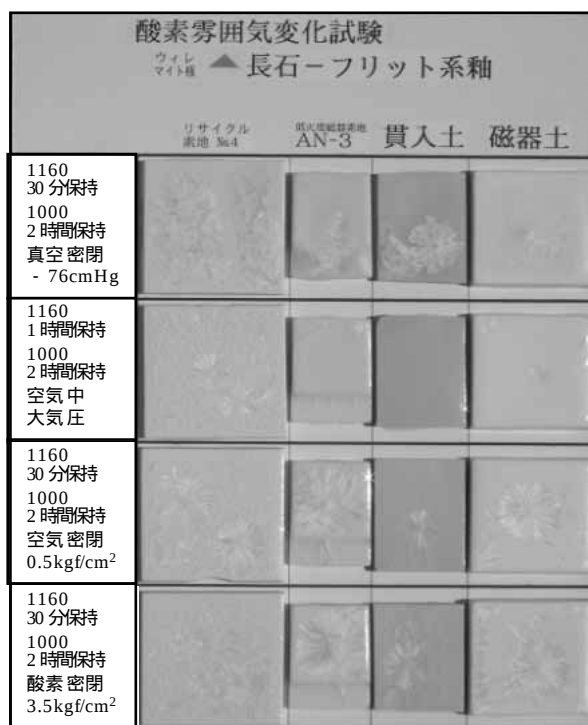


写真3 酸素存在下、真空中における析出状況

度が低めの析出効果になったと考えられる。素地の色は酸素がないため鉄分が酸化されず、酸素のある黄色みがかったものと比べて、白く見える。ガス炉で還元焼成した時に鉄分が還元されて青味がかかるのに似ている。

写真4に空気中大気圧下と焼成条件が同じ小皿と小碗の析出状況を示す。この釉薬は溶融時の粘性が低いため、



写真4 小皿と小碗による釉の流下状況

青の顔料が小皿の中央、碗の底に流れやすい。

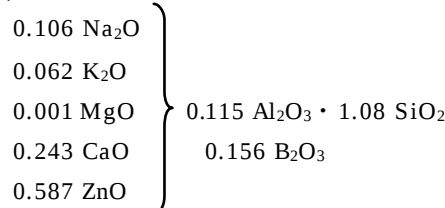
小皿では流れて薄くなった所に小さな無数の結晶が析出し、小碗の底では流れ溜まって厚くなった核付け個所以外のところに短冊状の結晶が見られる。この現象は結晶が析出する場合のほとんどの小皿と小碗にみられる。

したがって、核付けした場所に確実に菊花状の結晶を析出させるには釉層の厚さも重要であり、しかも釉が流動するため水平面が望ましい。

4. 結び

リサイクル磁器用の亜鉛結晶釉の開発を目的に釉薬調合、酸素存在下での焼成実験を行い、以下の結果を得た。

(1) 亜鉛結晶釉のゼーゲル式、調合表は次で表される。



原料名	割合 (wt.%)
インド長石	19.60
本山木節粘土	5.33
硼酸フリット(M-204)	23.01
石灰石	13.67
亜鉛華	28.92
珪石	9.47

- (2) その焼成条件は最高温度 1160 1時間保持、結晶温度 1000 2時間保持の条件が適当である。
- (3) 結晶析出には最高温度の寄与が大きく、高すぎると析出せず、低いと核付けによる場所の特定ができない。
- (4) 結晶の析出確度が低い時は最高温度の保持時間を短くする。
- (5) 最高温度から一定の降温速度で冷却しても結晶析出が可能である。
- (6) 核材はウィレマイト結晶合成物が適している。
- (7) 釉薬の流動性が高いので、釉層の厚さを一定にできる水平面を持った器物がよい。
- (8) 真空雰囲気でも結晶析出は可能であるが、素地の色は還元焼成と同じように少し青味を帯びる。

文献

- 1) 高嶋廣夫：趣向の陶磁器その技法, P62(2000), 人間と歴史社