

# 新とこなめ焼耐熱性素地用釉薬の開発

福原 徹<sup>\*1</sup>、松下福三<sup>\*2</sup>、今西千恵子<sup>\*3</sup>

## Development of Glaze for Thermal Resistant Body of Tokonameyaki Pottery

Toru FUKUHARA, Fukuzo MATSUSHITA and Chieko IMANISHI

Technical Consulting Division, AITEC<sup>\*1</sup> Tokonane Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*2</sup>  
Seto Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*3</sup>

常滑地区で使用されているとこなめ焼協同組合製の耐熱性素地の特性を評価した結果、吸水率が 8～13%で熱膨張係数が  $2.5\sim 3.3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。この耐熱性素地に適合する釉薬の開発を行い、低熱膨張のマット釉の調合中のペタライト 70%を福島長石 20%とペタライト 50%に置換し、塩基性成分である  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  を調整することにより、釉薬の性状・色調が光沢・半透明となった。この釉薬のゼーゲル式は  $0.12\text{KNaO}\cdot 0.37\text{CaO}\cdot 0.06\text{MgO}\cdot 0.06\text{SrO}\cdot 0.09\text{BaO}\cdot 0.30\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.54\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3.80\text{SiO}_2$  である。

### 1. はじめに

常滑地区では、とこなめ焼の新分野として耐熱性製品市場への進出が試みられており、土鍋、陶板などの新製品が開発されている。

本センターでは平成 10 年度～12 年度に新とこなめ焼素地の開発を行い、その中で常滑向きの土味のある耐熱性の素地<sup>1)</sup>とその加飾用の化粧土<sup>2)</sup>を開発した。この新とこなめ焼耐熱性素地は、とこなめ焼協同組合で実用化され、ナベ土(白)と(赤)が生産された。

本研究では、新とこなめ焼耐熱性素地に適合する釉薬を開発するため、耐熱性素地の特性を評価し、釉薬原料中のバリウム、ストロンチウムなど塩基性成分の調整について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 新とこなめ焼耐熱性素地

平成 11 年度に開発した新とこなめ焼耐熱性素地<sup>1)</sup>は、本山木節粘土 50%、富貴土(赤)10%、ペタライト 30%及びコーディエライト 10%の調合である。その後、とこなめ焼協同組合で素地の改良が行われ、現在の素地調合はコーディエライト 10%をペタライトに置換し、ペタライト 40%である。この耐熱性素地の特性は吸水率が 5～10%、熱膨張係数が約  $3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、極端に焼き締まらないことが特徴である。

本研究の耐熱性素地には、とこなめ焼協同組合製のナベ土(白)とナベ土(赤)を使用した。これらの素地は新とこなめ焼耐熱性素地の生産品で、ペタライト 40%、その他が粘土類 60%である。

釉薬試験用の試験体は、ナベ土(白)と(赤)の練土を用い、石こう型で型押成形し、乾燥後、700℃で素焼した。

また、この素地の特性を調べるため、成形品を乾燥後に 1140, 1180 及び 1230℃で酸化焼成した。

#### 2.2 釉薬原料及び調合

耐熱性素地の低熱膨張性に適合する釉薬を作製するため、釉薬原料としてリチウム系原料(炭酸リチウム、ペタライト)、福島長石、鼠石灰、仮焼タルク、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、インドネシアカオリン、福島珪石などを選定した。

釉薬調合の計算は平成 12 年度の研究で作成した釉薬調合プログラム<sup>3)</sup>を使い、ゼーゲル式から調合を求めた。

釉薬泥漿は調合計算により求められた釉薬原料を、遊星ミルにて 20min 湿式混合することにより作製した。

#### 2.3 施釉及び焼成試験

素焼した耐熱性素地に、釉薬泥漿をディッピング法で施釉した後、電気炉を用いて空気中で焼成した。焼成は 100℃/h で昇温し、所定温度で 1 h 保持した後、放冷する条件で行った。焼成温度は 1180℃及び 1230℃とした。

#### 2.4 耐熱性素地の評価

耐熱性素地の物性試験として、吸水率と熱膨張の測定を行った。吸水率は JIS R 2205 により、熱膨張は測定試料を 4℃/min で昇温して 700℃まで測定し、30℃から 500℃の熱膨張係数  $\alpha$  を求めた。

#### 2.5 耐熱性釉薬の評価

釉薬表面を肉眼にて観察し、色調を透明、半透明及び白濁に、性状を光沢、半マット及びマットに分類した。

<sup>\*1</sup> 技術支援部 材料技術室 <sup>\*2</sup> 常滑窯業技術センター 応用技術室 <sup>\*3</sup> 瀬戸窯業技術センター 応用技術室

**表1** 耐熱性素地の吸水率と熱膨張係数

|        | 煮沸吸水率(%)                |                         |                         | 熱膨張係数( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ : 30~500 $^{\circ}\text{C}$ ) |                         |                         |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|        | 1140 $^{\circ}\text{C}$ | 1180 $^{\circ}\text{C}$ | 1230 $^{\circ}\text{C}$ | 1140 $^{\circ}\text{C}$                                                | 1180 $^{\circ}\text{C}$ | 1230 $^{\circ}\text{C}$ |
| ナベ土(白) | 10.3                    | 8.2                     | 3.9                     | 3.33                                                                   | 3.34                    | 4.42                    |
| ナベ土(赤) | 13.2                    | 11.4                    | 8.5                     | 2.73                                                                   | 2.58                    | 2.79                    |

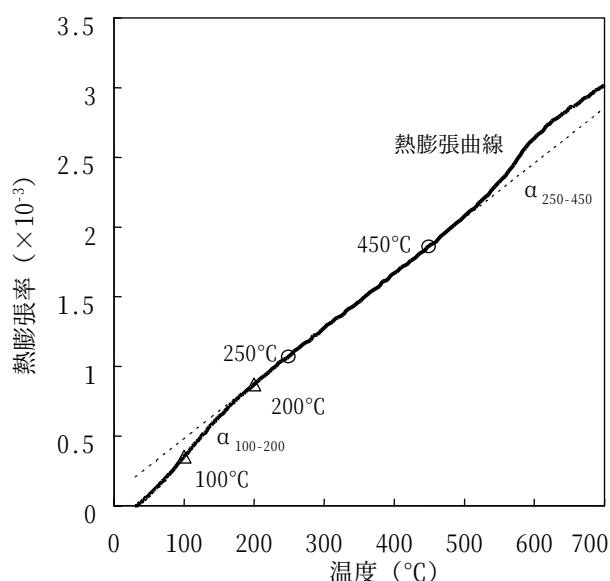
### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 耐熱性素地の特性

ナベ土(白)とナベ土(赤)の 1140, 1180 及び 1230 $^{\circ}\text{C}$ 酸化焼成品の吸水率と熱膨張係数の結果を**表1**に示す。

その結果、ナベ土(白)の 1230 $^{\circ}\text{C}$ 焼成品以外では、吸水率が 8~13%で熱膨張係数が  $2.5\sim 3.3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、新とこなめ焼耐熱性素地の特性を満足していた。ナベ土(白)の 1230 $^{\circ}\text{C}$ 焼成品では吸水率が小さく、熱膨張が大きいことから、ナベ土(白)は焼成温度を高くしすぎないことが必要である。

耐熱性素地は熱膨張係数が小さいことが求められるが、それ以外にクリストバライト生成による異常膨張が問題となる。ナベ土(白)の 1230 $^{\circ}\text{C}$ 焼成品の熱膨張曲線を**図1**に示す。



**図1** ナベ土(白)1230 $^{\circ}\text{C}$ 焼成品の熱膨張曲線

100~200 $^{\circ}\text{C}$ 付近にクリストバライトの相転移に起因する異常膨張、573 $^{\circ}\text{C}$ 付近に石英の相転移に起因する異常膨張が認められ、250~400 $^{\circ}\text{C}$ は直線部となる。今回、**表2**に示している熱膨張係数 $\alpha$ は 30~500 $^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数として算出しているが、この熱膨張係数 $\alpha$ は 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 付近にクリストバライトの相転移に起因する異常膨張を含んだものとなっている。そこで、100~200 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数 $\alpha_{100-200}$ と 250~450 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数 $\alpha_{250-450}$ からクリストバライトの相転移に起因する無次元係数と

して $\beta$ を以下のように定義する。

$$\beta = \alpha_{100-200} / \alpha_{250-450}$$

この無次元係数 $\beta$ が 1 に近い場合はクリストバライトによる相転移は小さく、1 よりも大きいほどクリストバライトの相転移が大きいことになる。この結果を**表2, 3**に示す。

**表2** ナベ土(白)の熱膨張係数( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )

| 焼成温度                                           | 1140 $^{\circ}\text{C}$ | 1180 $^{\circ}\text{C}$ | 1230 $^{\circ}\text{C}$ |
|------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 熱膨張係数 $\alpha$<br>(30~500 $^{\circ}\text{C}$ ) | 3.33                    | 3.34                    | 4.42                    |
| 熱膨張係数 $\alpha_{100-200}$                       | 3.27                    | 3.42                    | 5.19                    |
| 熱膨張係数 $\alpha_{250-450}$                       | 3.37                    | 3.13                    | 3.94                    |
| 無次元係数 $\beta$                                  | 0.97                    | 1.09                    | 1.32                    |

**表3** ナベ土(赤)の熱膨張係数( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )

| 焼成温度                                           | 1140 $^{\circ}\text{C}$ | 1180 $^{\circ}\text{C}$ | 1230 $^{\circ}\text{C}$ |
|------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 熱膨張係数 $\alpha$<br>(30~500 $^{\circ}\text{C}$ ) | 2.73                    | 2.58                    | 2.79                    |
| 熱膨張係数 $\alpha_{100-200}$                       | 2.64                    | 2.59                    | 3.03                    |
| 熱膨張係数 $\alpha_{250-450}$                       | 2.74                    | 2.45                    | 2.57                    |
| 無次元係数 $\beta$                                  | 0.96                    | 1.06                    | 1.18                    |

今回試験した耐熱性素地では、ナベ土(赤)は 1140~1230 $^{\circ}\text{C}$ の焼成温度ではクリストバライト起因の異常膨張がなく( $\beta = 1$ )、 $2.5\sim 2.8\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数であった。一方、ナベ土(白)は 1230 $^{\circ}\text{C}$ 焼成ではクリストバライト起因の異常膨張が若干有ること( $\beta = 1.32$ )により熱膨張係数が  $4.4\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と大きくなっていた。従って、ナベ土(白)では焼成温度が高すぎるとクリストバライトが生成して異常膨張が問題となる可能性がある。

#### 3.2 耐熱性釉薬

従来からある耐熱性素地は熱膨張係数が  $1.0\sim 2.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と非常に小さく、この素地に適合する釉薬は低熱膨張性の結晶( $\beta$ -スポジューメン等)を多く析出する白濁のマット釉薬であり、光沢の釉薬は難しいといわれている。

新とこなめ焼耐熱性素地の熱膨張係数は  $2.5\sim 3.3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と若干大きいため、この素地に適合する釉薬としてマットから光沢の範囲の釉薬を検討した。従来から

ある耐熱性マット釉薬の調合例を表4に示す。

表4 耐熱性マット釉薬の調合例

| 原料名        | 調合 (%) |
|------------|--------|
| ペタライト      | 70.0   |
| 鼠石灰        | 10.0   |
| 仮焼タルク      | 2.0    |
| 炭酸バリウム     | 3.0    |
| ジルコン       | 5.0    |
| インドネシアカオリン | 10.0   |

このマット釉薬のゼーゲル式を以下に示す。

$0.41\text{CaO}$   
 $0.06\text{MgO} \cdot 0.62\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.20\text{SiO}_2$   
 $0.06\text{BaO} \quad 0.11\text{ZrO}_2$   
 $0.47\text{Li}_2\text{O}$

そこで、従来からある耐熱性マット釉薬の調合で低熱膨張に大きく影響を与えるペタライトを福島長石に一部置換し、ジルコンをケイ石に全量置換した試験を行った。その結果(表5)、ペタライト 70%をペタライト 50%と福島長石 20%に置換すると、釉薬の色調が白濁から半透明となり、性状がマットから半光沢になった。

表5 耐熱性釉薬の色調と表面性状(1230℃焼成品)

|         |     |     |     |     |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| ペタライト   | 70% | 60% | 50% | 40% |
| 福島長石    | なし  | 10% | 20% | 30% |
| 釉薬の色調   | 白濁  | 白濁  | 半透明 | 半透明 |
| 釉薬の表面性状 | マット | 半光沢 | 半光沢 | 半光沢 |

また、これら釉薬の熱膨張係数の測定結果(表6)から、ペタライト50%、福島長石20%の釉薬は、耐熱性素地の熱膨張係数に近く、釉薬の表面性状も良好であった。

表6 耐熱性釉薬の熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )

|       |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|
| ペタライト | 70%  | 60%  | 50%  | 40%  |
| 福島長石  | なし   | 10%  | 20%  | 30%  |
| 熱膨張係数 | 2.03 | 2.74 | 3.31 | 4.87 |

ペタライト50%、福島長石20%の釉薬のゼーゲル式は、

$0.14\text{KNaO}$   
 $0.41 \text{CaO}$   
 $0.06 \text{MgO} \cdot 0.63\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.28\text{SiO}_2$   
 $0.06 \text{BaO}$   
 $0.33 \text{Li}_2\text{O}$

である。さらに表面性状を改善するためSrOを添加することし、MgOとBaO以外の成分であるKNaO, CaO,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ の係数の値をそれぞれ10%減らし、

MgO, BaO, SrO成分の係数を増加させることにした。そして、塩基性成分のKNaO, CaO,  $\text{Li}_2\text{O}$ 成分は固定し、MgO, SrO, BaO成分を変えて試験した。釉薬のゼーゲル式は以下のとおりである。

$0.12\text{KNaO}$   
 $0.37 \text{CaO}$   
 $x \text{MgO} \cdot 0.54\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.80\text{SiO}_2$   
 $y \text{SrO}$   
 $z \text{BaO}$   
 $0.30 \text{Li}_2\text{O}$  (ただし、 $x+y+z=0.21$ )

1180℃焼成品の釉薬表面性状結果を図2に示す。BaOが0.03~0.06モルでは表面性状が半マットで、0.09モル以上では半光沢になることがわかった。

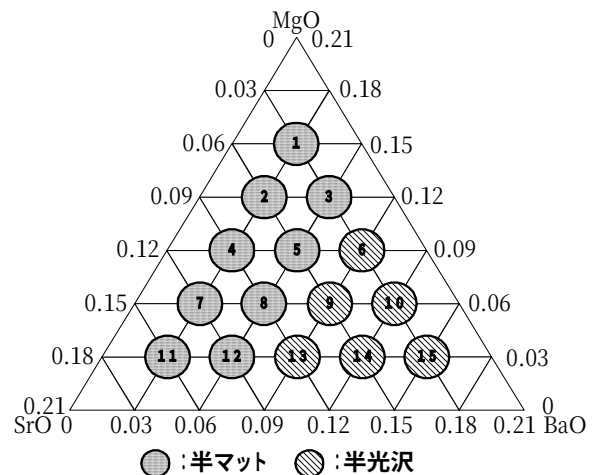


図2 耐熱性釉薬の表面性状(1180℃焼成品)

次に 1230℃焼成品の釉薬表面性状結果を図3に示す。BaOが0.03モルでMgOが多いところでは半光沢となり、BaOが多いところでは光沢となるが貫入が発生し、その中間のところでは光沢があり貫入の無い釉薬となった。

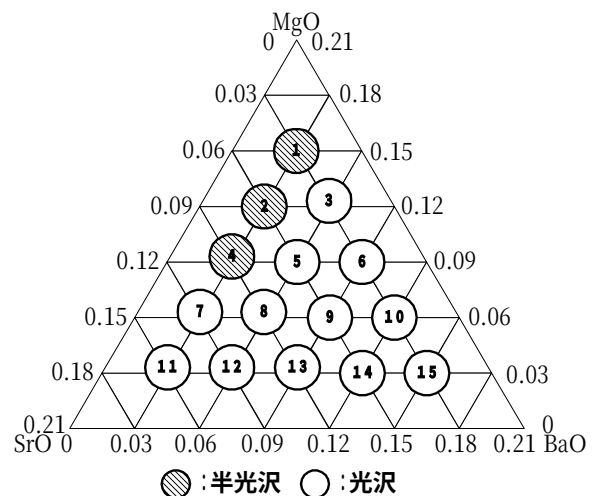


図3 耐熱性釉薬の表面性状(1230℃焼成品)

ただし、いずれの場合も釉薬の色調は半透明であった。  
 図中で代表的な No.9 釉薬のゼーゲル式を以下に示す。

0.12KNaO  
 0.37 CaO  
 0.06 MgO ・ 0.54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ・ 3.80SiO<sub>2</sub>  
 0.06 SrO  
 0.09 BaO  
 0.30 Li<sub>2</sub>O

この釉薬の調合を表7に示す。

表7 耐熱性光沢釉薬の調合例(No.9)

| 原料名        | 調合 (%) |
|------------|--------|
| ペタライト      | 49.1   |
| 福島長石       | 18.8   |
| 鼠石灰        | 9.9    |
| 仮焼タルク      | 2.0    |
| 炭酸ストロンチウム  | 2.4    |
| 炭酸バリウム     | 4.7    |
| インドネシアカオリン | 8.3    |
| ケイ石        | 4.8    |

この釉薬の熱膨張係数を測定した結果、 $3.42 \times 10^{-6}$  /℃であり、耐熱性素地の熱膨張係数( $2.5 \sim 3.3 \times 10^{-6}$  /℃)に近い値であった。次に、この釉薬の安定性を評価するため、No.9の釉薬を基準としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>成分の量比を変えて試験した。1180℃焼成品の釉薬表面性状の結果を図4に示す。No.9と比べてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の少ないAではNo.9と同様には表面性状が半光沢となったが、No.9と比べてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の多いBとSiO<sub>2</sub>成分の多いCでは表面性状が半マットになった。

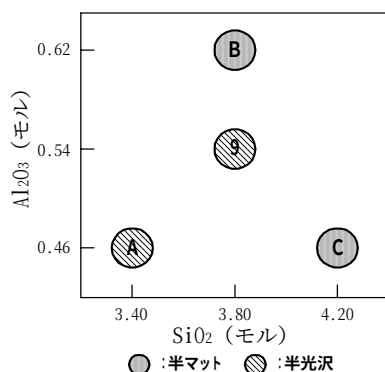


図4 耐熱性釉薬の表面性状  
 (1180℃焼成品:No.9)

また、1230℃焼成品の釉薬表面性状の結果(図5)より、No.9と比べてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>成分の少ないAではNo.9と同様に表面性状が光沢となったが、No.9と比べてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の多いBとSiO<sub>2</sub>成分の多いCでは表面性状が半光沢になった。ただし、色調はともに半透明であった。

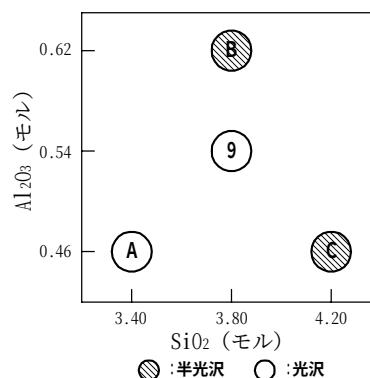


図5 耐熱性釉薬の表面性状  
 (1230℃焼成品:No.9)

## 4. 結び

常滑地区で使用されているとこなめ焼協同組合製の耐熱性素地であるナベ土(白)と(赤)の特性を評価した。さらに、この耐熱性素地に適合する釉薬を検討した結果、以下のことがわかった。

- (1)耐熱性素地の特性は、吸水率が8～13%で熱膨張係数が $2.5 \sim 3.3 \times 10^{-6}$  /℃であった。
- (2)耐熱性素地に適合する釉薬の開発を行い、従来からある低熱膨張のマット釉薬の調合中のペタライト70%を福島長石20%とペタライト50%に置換し、ジルコンをケイ石に置き換えると釉薬の性状・色調が半光沢・半透明となった。
- (3)釉薬の表面性状を改良するため、塩基性成分にSrOを新たに加え、MgO,BaO,SrO成分の係数を10%増やすことにより、釉薬の性状・色調が光沢・半透明となった。
- (4)釉薬のゼーゲル式は  $0.12\text{KNaO} \cdot 0.37\text{CaO} \cdot 0.06\text{MgO} \cdot 0.06\text{SrO} \cdot 0.09\text{BaO} \cdot 0.30\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.54\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.80\text{SiO}_2$  であり、釉薬調合は、ペタライト49.1%、福島長石18.8%、鼠石灰9.9%、仮焼タルク2.0%、炭酸ストロンチウム2.4%、炭酸バリウム4.7%、カオリン8.3%、ケイ石4.8%である。

## 文献

- 1) 松下福三, 生浦京子, 福原 徹, 田中正洋, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 27, 1～6(2000).
- 2) 松下福三, 山口知宏, 田中正洋, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 28, 21～27(2001).
- 3) 福原 徹, 田中正洋, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 28, 45～47(2001).
- 4) 福原 徹, 今西千恵子, 愛知県産業技術研究所報告, 1, 70～73(2002).