

合成コーディエライト-粘土-焼結助剤系耐熱陶器素地に 適合した透明釉の開発

真弓 悠*, 新島聖治*

Development of Transparent Glaze Suitable for Heat-resistant Ceramics Bodies in Synthetic Cordierite-Clay-Sintering Additive System

Yutaka MAYUMI and Seiji NIJIMA

Key words: Transparent Glaze, Heat-resistant Ceramics, Synthetic Cordierite, Sintering Additive

1. はじめに

現在、製造・販売されている主な耐熱陶器には、ペタライト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) が使用されている。このペタライトは主にジンバブエで産出され、100%輸入しており、産出国の情勢変化により価格の高騰や輸入が困難になることが懸念されている。そのため、ペタライト使用量の低減及び代替材料の開発が必要である。ペタライトの代替材料の候補の1つとして、低熱膨張材料であるコーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) がある。しかし、コーディエライトは、通常1300℃以上の高温で合成されることが多いため、県内陶磁器業界の一般的な焼成温度域 1150~1200℃程度での製造は困難である¹⁾。

昨年度、市販の合成コーディエライトを用いた耐熱陶器素地について検討した結果、1150~1200℃の焼成温度において、熱膨張係数が約 $4.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、吸水率が10%以下のコーディエライト質耐熱陶器素地が得られた²⁾。そこで、本研究では昨年度開発したコーディエライト質耐熱陶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た。開発する釉薬は、地球環境負荷の低減や人の健康に配慮する観点等から、フリット及び有害な重金属をできる限り含まないものとした。

2. 実験方法

2. 1 釉薬試験用テストピースの作製

昨年度開発した市販の合成コーディエライトを用いた耐熱陶器素地の組成は、合成コーディエライト 30 wt.%、土岐口蛙目粘土 40 wt.%、ネフェリンサイアナイト 30 wt.%である²⁾。所定量秤量した各原料をポットミルで湿式混合し、フィルタープレスにより脱水した後、混練し坏土とした。この坏土を石膏型で押し型成形し、乾燥させた後、750℃で30分間保持することで釉薬試験用テストピースを得た。

2. 2 釉薬試験

2. 2. 1 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 比の決定

これまでに当研究室で開発された 1150~1200℃焼成用石灰透明釉をベースとして、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 比が釉性状（透明感、光沢の有無、結晶の有無、貫入の状態）に与える影響を調査し、最も透明感の高い $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 比を決定した。試験した釉薬の調合（ゼーゲル式）を表1に示す。原料には、釜戸長石（特級）、福島珪石、マグネサイト、土岐口蛙目粘土、鼠石灰石を用いた。所定量秤量した原料に蒸留水を加え、らいかい機で湿式混合・粉碎し、釉薬スラリーを得た。得られた釉薬スラリーをディッピング（3秒間）によりテストピースに施釉し、室温での乾燥後、大気中1180℃で酸化焼成した。焼成プログラムは、

* 窯業研究室

表 1 1150～1200 °C 焼成用石灰透明釉をベースとした釉薬のゼーゲル式 (mol)

塩基性成分			中性成分	酸性成分
KNaO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0.20	0.10	0.70	0.30～0.50	3.0～5.0

表 2 実験 2.2.2 で作製した各釉薬におけるゼーゲル式内の塩基性成分のモル数 (mol) (ただし Al₂O₃=0.45, SiO₂=4.0 (mol))

実験の種類 (添加元素 - 対応する図表番号)	塩基性成分				
	Li ₂ O	KNaO	MgO	CaO	ZnO
Li - 表 3	0～	0～	0.10	0.70	-
	0.20	0.20			
Li - なし	0～	0.20	0.10	0.50～	-
	0.20			0.70	
Li - 図 2	0.05～	0.05	0.05～	0.55～	-
	0.25		0.25	0.80	
Li, Zn - 表 5	0.20	0.05	0.05	0.05～	0～
				0.70	0.65

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 時間保持した後, 炉内放冷した. 得られたテストピースの釉性状を目視により評価した.

2. 2. 2 塩基性成分の影響 (Li₂O, ZnO の導入)

釉薬の貫入は, 素地と釉薬の熱膨張係数の違いから生じる. 素地に対して釉薬の熱膨張係数が大きい場合は細かい貫入となり, 素地より熱膨張係数が若干大きな釉薬では粗い貫入となり, 素地と比較して釉薬の熱膨張係数が同等以下であれば無貫入となる³⁾. 本研究で使用しているコーディエライト質耐熱陶器素地の熱膨張係数は約 $4.0 \times 10^{-6} / K$ と比較的小さく, 無貫入な透明釉を得るためには, 釉薬の熱膨張係数を素地よりも小さくする必要があり. 一般的に, イオン半径の小さい元素が多く含まれる釉薬は, 熱膨張係数が小さくなる傾向がある^{4,5)}. ここではイオン半径の小さな元素の導入について検討した.

2.2.1 項で決定された釉組成をベースに, イオン半径が小さい Li⁺や Zn²⁺の導入が釉性状に与える影響を調査した. 試験した釉薬の調合を表 2 に示す. 原料には, 釜戸長石 (特級), 福島珪石, マグネサイト, 土岐口蛙目粘土, 鼠石灰石, ペタラ

イト (#200), 亜鉛華を用いた. 試験方法は 2.2.1 項と同様である.

3. 実験結果と考察

3. 1 Al₂O₃ : SiO₂ 比の影響

表 1 に示す釉薬調合の試験結果を図 1 に示す. Al₂O₃ が多く SiO₂ が少ない領域ではセミマット釉 (弱い艶消しの釉薬) となり, Al₂O₃ が少ない領域では不溶, または乳濁釉となった. 透明釉は, $0.40 \leq Al_2O_3 \leq 0.50$ かつ $3.5 \leq SiO_2 \leq 5.0$ (mol) の

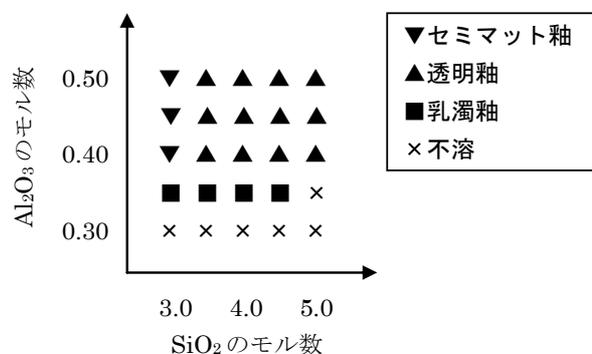


図 1 1150～1200°C 焼成用石灰透明釉をベースとした釉薬における Al₂O₃ : SiO₂ 比を変化させた場合の釉性状の変化

表 3 Li₂O で KNaO を置換した場合の釉性状の変化
(ただし, MgO=0.10, CaO=0.70, Al₂O₃=0.45, SiO₂=4.0 (mol))

置換した塩基性成分		透明感	光沢	結晶の有無	貫入の状態
Li ₂ O	KNaO				
0	0.20	やや低い	有	無	細かい
0.05	0.15	やや低い	有	無	細かい
0.10	0.10	やや高い	有	無	やや細かい
0.15	0.05	高い	有	無	やや粗い
0.20	0	高い	有	無	やや粗い

表 4 Ahrens による六配位位置における各イオンのイオン半径及び網目修飾イオンとその周囲の酸素イオンとの静電結合力の表^{8,9)}

イオンの種類 (Z)	イオン半径 (r)	静電結合力 (f)	静電結合力の逆数 (1 / f)
Li ⁺	0.68	2.16	0.46
Na ⁺	0.97	1.06	0.94
Mg ²⁺	0.66	4.59	0.22
K ⁺	1.33	0.57	1.77
Ca ²⁺	0.99	2.04	0.49
Zn ²⁺	0.74	3.65	0.27

ただし, $f = Z / r^2$ である.

範囲で得られ, その中でも Al₂O₃=0.45, SiO₂=4.0 (mol) である釉薬が最も透明感の高い釉薬であった. しかし, この釉薬には細かい貫入があった. 前述した素地の熱膨張係数と釉薬の熱膨張係数との関係から, Al₂O₃=0.45, SiO₂=4.0 (mol) である釉薬は素地よりも大きい熱膨張係数であったと考えられる.

3. 2 塩基性成分の影響 (Li₂O の導入)

Li₂O で KNaO を置換した場合の結果を表 3 に示す. 置換量が増加するにつれて, 釉薬の透明感が高くなった. これは, Li₂O の導入により混合アルカリ効果⁶⁾が高まり, 釉薬の熔融性が向上したためであると考えられる. また置換量が増加するにつれて, 釉薬の貫入は粗くなった. これは Li₂O で KNaO を置換することで, K⁺, Na⁺よりもイオン半径の小さい Li⁺を多く含む釉薬となり, 釉薬の熱膨張係数が小さくなったためであると考えられる. これらのことから, 置換量を可能な限り増加させること, つまり KNaO の含有量をできるだ

け少なくし, Li₂O の含有量を増加させることが, 透明感が高く貫入のない釉薬の開発に必要であると考えられた. これ以降さらに Li₂O を導入する場合, MgO や CaO との置換が必要となる. しかし, 価数が異なるイオン間で比較をする場合, イオン半径の大小だけでは, 釉薬の熱膨張係数の大小を予測できない.

そこで重要となるのが, 網目修飾イオンとその周囲の O²⁻との静電結合力という考え方である⁸⁾. 網目修飾イオンとは, 透明釉薬のガラス構造における, Al₂O₃ や SiO₂ が形成する網目構造の中に入り込んでいる Na⁺等のイオンを指す. 透明釉薬のガラスの性質を決定する大きな要素の 1 つとして, この静電結合力があり, 網目修飾イオンの価数 (Z) とイオン半径 (r) を用いて, 次の式で表すことができる.

$$\text{静電結合力 } f = Z / r^2$$

表 4 に示すように, 価数が 1 価である K⁺, Na⁺等は静電結合力 f が比較的小さく, 1 / f は比較的

大きい。これに対して、価数が2価である Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等は静電結合力 f が比較的大きく、 $1/f$ は比較的小さい。これは、価数の大きい元素ほどその周囲に存在する O^{2-} と結合するクーロン力が強いためであり、一般的に価数の大きい元素が多く含まれる釉薬の熱膨張係数は小さくなる傾向がある。よって、 $1/f$ が小さい網目修飾イオンを多く含む釉薬の熱膨張係数は小さくなると予想される。

そこで、表4より Li^+ と Ca^{2+} を比較すると Li^+ の方が若干 $1/f$ が小さいため、 Li_2O で CaO を置換することにより釉薬の熱膨張係数が小さくなるのではないかと考えられたが、実験結果として、釉性状の変化はあまり見られなかった。他方、 Li_2O で MgO を置換することについては、 Li^+ と Mg^{2+} を比較すると Mg^{2+} の方が $1/f$ が小さいことに加え、ベースとした釉薬のゼーゲル式における塩基性成分の内、 MgO の占める割合が比較的小さいため置換の影響は少ないと考えられたため、本研究では実験を行わなかった。実際、 Li_2O 、 $KNaO$ 、 MgO 、 CaO の各比率を変化させた実験を行ったところ、図2に示すように、 $0.05 \leq MgO \leq 0.10$ (mol) の範囲内において、他の塩基性成分の変化量が 0.05 (mol) 以内の場合、 $Li_2O=0.05$ (mol) 以外の試料については釉性状の変化があまり見ら

れなかった。

さて、前述したように $KNaO$ の含有量をできるだけ少なくすることが、透明感が高く貫入の粗い釉薬の開発に必要であると考えられる。しかし一方で、釉薬の透明感が高くなる要因の1つとして混合アルカリ効果による釉薬の溶解性の向上が考えられる。このため、 $KNaO=0$ (mol) とした場合、混合アルカリ効果が弱まり、釉薬中に結晶が析出することが懸念されたため $KNaO=0$ (mol) とはせず、以後 $KNaO=0.05$ (mol) と固定して実験した。

前述の結果を踏まえて $KNaO=0.05$ (mol) と固定し、 Li_2O 、 MgO 、 CaO の各モル数を変化させた結果を図2に示す。最も透明感が高く、さらに貫入の粗い(無貫入に近い)釉薬のゼーゲル式における塩基性成分の組成は $Li_2O=0.20$ 、 $KNaO=0.05$ 、 $MgO=0.05$ 、 $CaO=0.70$ (mol) であることがわかった(図2における◎印)。また、 $MgO \geq 0.20$ (mol) の範囲では褐色の釉薬または結晶を含む釉薬になることがわかった。このことは、当研究室の過去の研究において $MgO \geq 0.20$ (mol) で結晶釉となるという結果と矛盾しない。釉薬の熱膨張係数を低下させるためには、イオン半径だけを考慮すると MgO の置換量を増やすことが良いと考えられるが、前述したように有

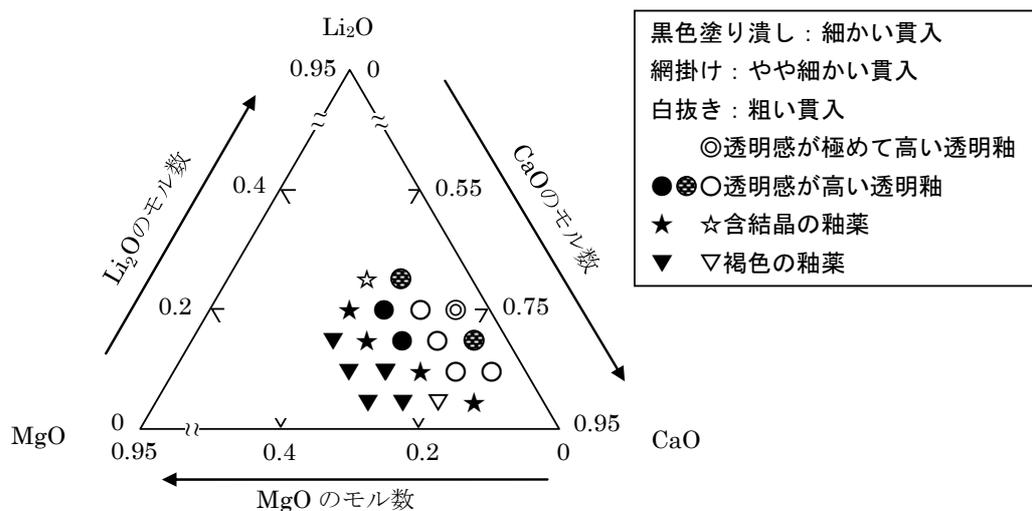


図2 Li_2O 、 MgO 、 CaO の各モル数を変化させた場合の釉性状の変化
(ただし、 $KNaO=0.05$ 、 $Li_2O+MgO+CaO=0.95$ 、 $Al_2O_3=0.45$ 、 $SiO_2=4.0$ (mol))

色または結晶の釉薬となり目的の透明釉が得られないため、MgO の置換量を増加させることは困難であった。

3. 3 塩基性成分の影響 (ZnO の導入)

3.2 節までの結果により、透明感が高く貫入の粗い釉薬を得られたが、無貫入の透明釉を得られなかった。このため、Li⁺に加えて、イオン半径が小さく価数が2価であり1/fが小さいZn²⁺を導入するため、ZnO でCaOを置換することにより、無貫入透明釉の開発を目指した。この結果を表5に示す。置換量がZnO ≤ 0.40 (mol) の範囲において、ZnO でCaOを置換した釉薬は無置換の釉薬よりも透明感がさらに高く、より粗い貫入の釉薬が得られた。しかし、ZnO ≥ 0.45 (mol) の範囲では、次第に釉薬は褐色となり、さらに置換量が多くなるとセミマット状・マット状の釉性状となった。なお、石灰釉に亜鉛華を多量添加し、ゼーゲル式における塩基性成分の半分以上をZnOが占める釉薬を亜鉛釉と呼ぶが、この亜鉛釉はマット釉、結晶釉、乳濁釉となりやすいことが知られており¹⁰⁾、本研究の結果はこれと同様の結果となった。

このことから、0.30 ≤ ZnO ≤ 0.40 (mol) が最

良の置換量であると考えられた。本研究における調査では無貫入透明釉は得られなかったが、無貫入釉薬に徐々に近づいていると考えられる。

4. まとめ

・1150~1200℃焼成用石灰透明釉の組成をベースとしてAl₂O₃:SiO₂比を変化させた場合、釉性状は変化し、透明釉の範囲ではAl₂O₃=0.45、SiO₂=4.0 (mol) である釉薬が最も透明感の高い釉薬となった。

・前述の釉薬をベースにしてLi₂OでKNaOを置換した場合、KNaOに対するLi₂Oの置換量が増加するにつれて、釉薬の透明感が高くなり、釉薬の貫入は粗くなった。また、Li₂OでCaOを置換した場合、CaOに対するLi₂Oの置換量を徐々に増加させても、釉性状にあまり変化は見られなかった。

・KNaO=0.05、Al₂O₃=0.45、SiO₂=4.0 (mol) と固定してLi₂O、MgO、CaOの各モル数を変化させた場合、0.10 ≤ Li₂O ≤ 0.20 (mol) の範囲では釉薬内に結晶が析出しにくくなり、MgO ≥ 0.15 (mol) の範囲では褐色の釉薬となりやすく、CaO ≤ 0.55 (mol) の範囲では熔けにくくなった。

表5 ZnO でCaOを置換した場合の釉性状の変化
(ただし、Li₂O=0.20, KNaO=0.05, MgO=0.05, Al₂O₃=0.45, SiO₂=4.0 (mol))

置換した塩基性成分		透明感	光沢	結晶の有無	貫入の状態
ZnO	CaO				
0	0.70	高い	有	無	やや粗い
0.05	0.65	高い	有	無	やや粗い
0.10	0.60	高い	有	無	やや粗い
0.15	0.55	高い	有	無	やや粗い
0.20	0.50	高い	有	無	粗い
0.25	0.45	高い	有	無	粗い
0.30	0.40	極めて高い	有	無	極めて粗い
0.35	0.35	極めて高い	有	無	極めて粗い
0.40	0.30	極めて高い	有	無	極めて粗い
0.45	0.25	やや低い	有	有	粗い
0.50	0.20	極めて低い	有	有	やや粗い
0.55	0.15	無	少し有 (セミマット状)	有	やや粗い*
0.60	0.10	無	無	有	無*
0.65	0.05	無	無	有	無*

* 印) セミマット釉、マット釉のため透明釉との比較評価はできない。

・Li₂Oを導入し、さらにZnOでCaOを置換した場合、より透明感が高く、貫入も粗い釉薬を得た。この場合の置換量は $0.30 \leq \text{ZnO} \leq 0.40$ (mol)が最良であると考えられた。

・本研究で最も透明感が高く、貫入が粗い釉薬のモル数は、Li₂O=0.20, KNaO=0.05, MgO=0.05, CaO=0.40~0.30, ZnO=0.30~0.40, Al₂O₃=0.45, SiO₂=4.0 (mol)であった。

参考文献

- 1) 小松和臧ほか：“セラミックス材料科学入門”。株式会社内田老鶴圃。p297-300 (1981)
- 2) 新島聖治：“合成コーディエライト-粘土-焼結助剤系耐熱素地の熱膨張特性”。三重県工業研究所研究報告, 38, p106-110 (2014)
- 3) 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)
- 4) 林茂雄ほか：“低火度磁器に適した基礎釉薬の開発”。三重県工業研究所研究報告, 33, p84-87 (2009)
- 5) 川原田金吾ほか：“低火度磁器に適した基礎釉薬の開発(第2報)”。三重県工業研究所研究報告, 34, p165-168 (2010)
- 6) 作花済夫：“ガラスの百科事典”。株式会社朝倉書店。p507-508 (2007)
- 7) 庄山昌志ほか：“土灰釉に関する研究”。三重県窯業試験場年報, 28, p20-27 (1993)
- 8) 高嶋廣夫：“陶磁器釉の科学”。株式会社内田老鶴圃。p134-138 (1994)
- 9) 岡本洋一ほか：“セラミックスの化学 - 現象から原理へ - ”。社団法人 窯業協会。P75 (1982)
- 10) 加藤悦三：“釉調合の基本”。陶工房鳴海。p81-82 (2007)