

耐熱衝撃性素地の開発に関する研究

窯業室 宜野座俊夫・与座範弘・花城可英・照屋善義

1. 緒 言

近年、電子レンジやオーブン等の家庭用電磁調理器の普及と相まって、グラタン皿、土鍋、焼肉用陶板、薬用土瓶などの製品が市場に出まわるようになった。

これらの製品は直火または天火で使用されるものである。県内においては戦前まで、サークと呼ばれる土鍋があつて、直火で粥や雑炊を炊くのに使用されていた。

現在では土鍋のような耐熱衝撃性製品はほとんど製造されていない状況である。

当試験場では、昭和62年度「県内未利用資源の活用による陶磁器製品の高級化に関する研究」を実施した。

この研究のなかで、県内未利用粘土とペタライトの配合により、耐熱衝撃性素地の開発を試みた結果、一部に良好な結果が得られた反面、急熱急冷試験において素地の亀裂や釉薬の貫入などの問題点も発生した。

本研究ではこれらの問題点の解決を図るために原料処理方法や配合比、焼成温度の範囲を変えて試験したので報告する。

2. 実験方法

2.1. 原料の前処理

県内原料の幸喜粘土及び大湿帶粘土は多量の石英粒を含んでいるため、予め、水簸を行ない60メッシュ篩を通して石英粒を除去し、脱水、乾燥して以下の実験に供した。

1) 原料配合

低膨張の耐熱衝撃性素地は一般にペタライト及びコーディエライトに粘土を配合し坯土としている産地が多い。そこで本実験では未利用粘土の幸喜粘土と大湿帶粘土に対してペタライトを配合する方法について検討した。

幸喜陶土は可塑性に乏しいため、成形性を考慮し木節粘土を20%添加し、大湿帶陶土には15%添加して配合を行った。表1に試料の配合割合を示す。

表1 試料の配合割合

| | 幸喜粘土-ペタライト配合系 | | | | | | 大湿帶粘土-ペタライト配合系 | | | | |
|-------|---------------|----|----|----|----|-------|----------------|----|----|----|----|
| 幸喜粘土 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 大湿帶粘土 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
| ペタライト | 50 | 45 | 40 | 35 | 30 | ペタライト | 50 | 45 | 40 | 35 | 30 |
| 木節粘土 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 木節粘土 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |

配合はボットミルで8時間粉碎、混合し、脱水、乾燥を経て坯土とし、1週間ねかしたのち、試験片を製作した。

2) 試験法

化学組成：蛍光X線装置を用いて蛍光X線定量法により測定した。

鉱物組成：X線回折装置によりCu管球、20mA-30KVの条件で測定した。

粒度組成：粒度分布測定装置（島津SA-CP3L型）を用いて光透過法により測定した。

焼成：50mm×50mm×5mmの試験片を石膏型を用いて型おこし成形し、15kw電気炉を用いて1,180°C、1,200°C、1,230°Cの所定温度で30分保持し、自然放冷した。

収縮率：試験体に基準線を印し、その間隔の変化を求めた。

吸水率：試験体は3時間煮沸しJIS R-2205に準じて測定した。

曲げ強度：10mm×10mm×120mmの試験体を石膏型で型おこし成形し、オートグラフ(DSS-2000型)を用いて、スパンを80mmとし、三点曲げ法により測定した。

熱膨張：長さ20mmの試験片を切り出し、理学電気サーモフレックスTMA装置により石英ガラスを標準とし昇温速度5°C/minで測定した。

釉調合：ペタライト、炭酸バリウム、亜鉛華、珪目粘土を用いて調合し焼成した。

熱衝撃試験：表1の配合素地を用いて直径125mm×高さ40mm×厚さ5mmの楕型の試験体を機械ロクロで成形し、素地及び施釉物を1,200°Cで電気炉焼成した。試験体はJIS S2400「陶磁器製耐熱食器」の試験法に基づいて熱衝撃試験を行い素地と釉薬の貫入について観察した。

3. 結果と考察

3.1 原料の性状

表2と表3に試料の粒度組成と化学組成を示す。また、図1は県産原料とペタライトのX線回折の結果である。

表2 原料の粒度組成

| 原 料 名 | 直 径 (μm) | | | | | | | 平均粒径 (μm) |
|--------|-----------------|------|------|------|------|------|------|---------------------|
| | <30 | 20 | 15 | 10 | 5 | 2> | | |
| 幸喜陶土 | 3.3 | 6.6 | 6.5 | 12.2 | 17.4 | 27.3 | 26.5 | 4.51 |
| 大湿帶陶土 | 2.1 | 4.3 | 4.2 | 7.9 | 23.1 | 26.7 | 31.7 | 3.84 |
| ペタライト | 18.5 | 19.0 | 11.6 | 13.3 | 17.7 | 13.8 | 6.0 | 14.7 |
| 本山木節粘土 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | 0.8 | 4.5 | 28.9 | 64.6 | 1.17 |

県産原料の粒度組成を比較すると、幸喜陶土は10 μm 以上の含有量が多く、平均粒径も大きい値を示しているのに対して大湿帶陶土は2 μ 以下の含有量が多く、より粒度の細かい原料といえる。このことは両者の可塑性の違いとも対応しており、大湿帶陶土の方が幸喜陶土よりも可塑性がある。

化学組成は幸喜陶土の方がSiO₂分とFe₂O₃分が多いのに対して大湿帶陶土はAl₂O₃分が多くなっている。

表3 原料の化学組成

| 試料名 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Li ₂ O | Ig.Loss |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|-------------------|---------|
| 幸喜陶土 | 64.4 | 19.1 | 3.70 | 0.70 | - | 0.77 | 2.28 | 1.61 | - | 7.49 |
| 大湿帶陶土 | 60.0 | 22.9 | 2.96 | 0.99 | - | 0.86 | 3.56 | 1.82 | - | 6.90 |
| ブラジルペタライト | 77.7 | 16.4 | 0.04 | - | - | - | 0.17 | 0.72 | 4.00 | - |
| 本山木節粘土 | 47.4 | 34.0 | 1.32 | 1.04 | 0.14 | 0.06 | 0.60 | 0.80 | - | 14.3 |

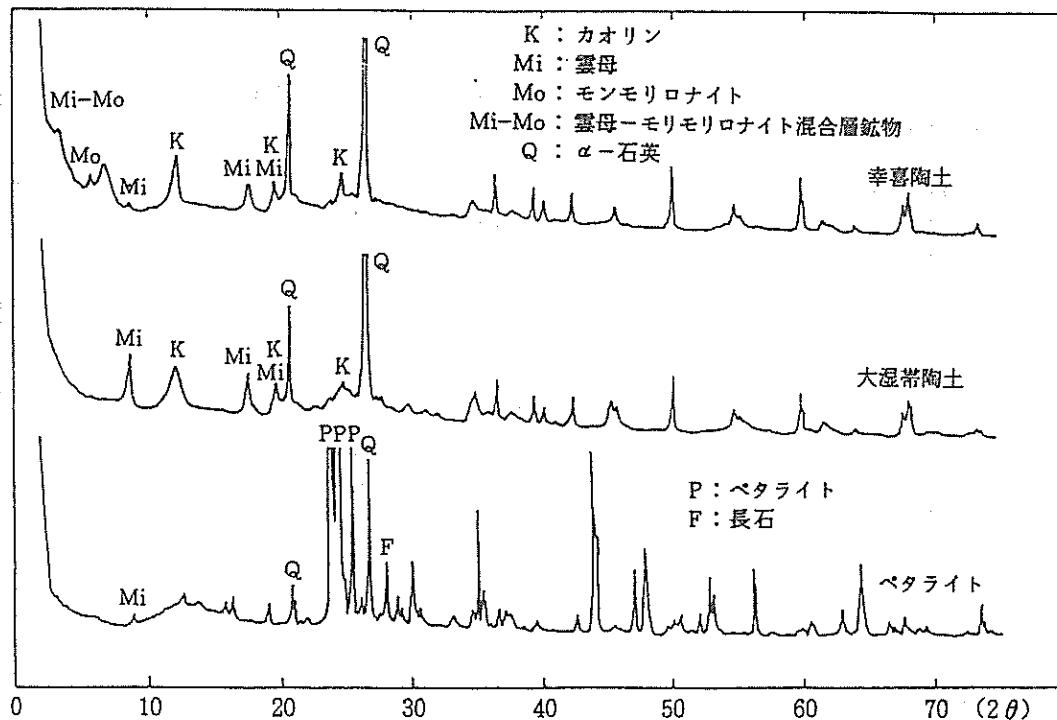


図1 試料のX線回折図

幸喜陶土にはカオリン、雲母、モンモリロナイト、それに雲母-モンモリロナイト混合層鉱物が認められるほか、石英やゲータイトを含んでいる。また、大湿帶陶土にはカオリン、雲母粘土鉱物のほか、石英やゲータイトを含んでいる。

表4 素地の粒度組成

| 配合名 | | 粒径 (μm) | | | | | | | 平均粒度 (μm) |
|--------|---------------------------------|----------------------|-----|-----|------|------|------|------|------------------------|
| | | <30 | 20 | 15 | 10 | 5 | 2> | | |
| 幸喜配合系 | 幸喜陶土 30 ペタライト 50 木節粘土 20 | 4.3 | 8.7 | 8.5 | 16.2 | 15.9 | 23.3 | 23.0 | 5.78 |
| | 幸喜陶土 35 ペタライト 45 木節粘土 20 | 4.1 | 8.3 | 7.9 | 15.4 | 18.5 | 23.4 | 22.6 | 5.82 |
| | 幸喜陶土 40 ペタライト 40 木節粘土 20 | 3.7 | 8.3 | 8.0 | 15.3 | 17.7 | 23.4 | 23.7 | 5.69 |
| | 幸喜陶土 45 ペタライト 35 木節粘土 20 | 3.8 | 7.6 | 7.1 | 13.9 | 18.5 | 24.1 | 25.0 | 5.16 |
| | 幸喜陶土 50 ペタライト 30 木節粘土 20 | 2.9 | 6.1 | 5.8 | 11.2 | 22.1 | 23.9 | 28.0 | 4.68 |
| 大湿帶配合系 | 大湿帶陶土 35 ペタライト 50 木節粘土 15 | 3.7 | 7.4 | 7.1 | 13.9 | 17.2 | 25.0 | 25.6 | 4.92 |
| | 大湿帶陶土 40 ペタライト 45 木節粘土 15 | 3.2 | 7.1 | 6.9 | 13.1 | 18.0 | 24.2 | 27.6 | 4.74 |
| | 大湿帶陶土 45 ペタライト 40 木節粘土 15 | 2.4 | 5.3 | 5.1 | 9.8 | 19.6 | 27.1 | 30.7 | 3.96 |
| | 大湿帶陶土 50 ペタライト 35 木節粘土 15 | 3.3 | 6.3 | 6.2 | 11.9 | 18.3 | 25.1 | 28.9 | 4.40 |
| | 大湿帶陶土 55 ペタライト 30 木節粘土 15 | 3.1 | 5.7 | 5.7 | 10.9 | 17.8 | 23.7 | 33.1 | 3.89 |

3.1.1 素地の粒度組成

表4に各配合素地の粒度組成を示す。両配合系とも県内陶土の配合割合が増すにつれて $2\mu\text{m}$ 以下の含有量が増え、平均粒径も小さくなり細かくなる傾向にある。また、幸喜配合系よりも大湿帶配合系が粒度の細かい素地である。

3.2 素地の焼成性状

3.2.1 収縮率

図2と図3に焼成温度と収縮率の関係を示す。幸喜配合系はいずれの焼成温度でもペタライトの配合が少ない方向、即ち、幸喜陶土の多い配合ほど収縮率が大きく、また、各配合は焼成温度が高くなるほど収縮率が大きくなる傾向を示している。

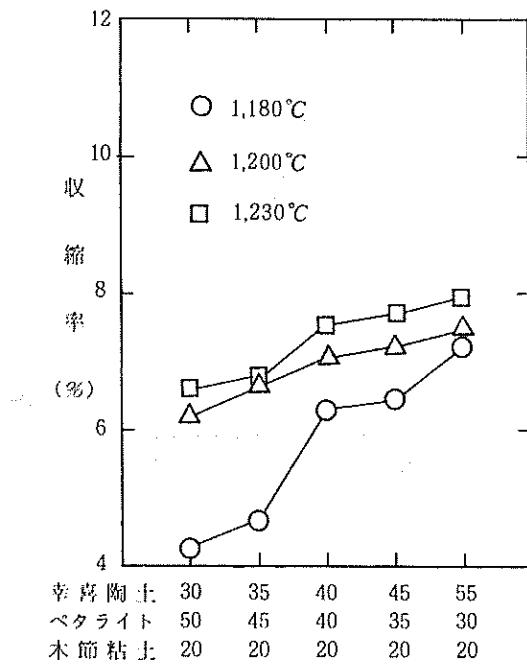


図2 幸喜配合系の焼成温度と収縮率の関係

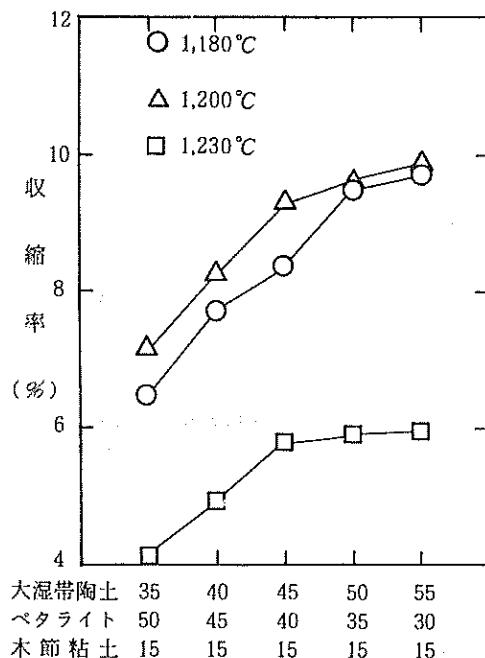


図3 大湿帯配合系の焼成温度と収縮率の関係

一方、大湿帯配合系は大湿帯陶土の多い配合ほど収縮率が大きくなる傾向にある。また、焼成温度の違いによる収縮率の変化は各配合とも1,200°C焼成で収縮率が最も大きくなっているのに対し、1,230°C焼成では逆に収縮率が小さくなっている。このことは、1,230°C焼成においては素地の溶化による発泡の傾向があることを示している。

3.2.2 吸水率

幸喜配合系と大湿帯配合系の焼成温度と吸水率の関係を図4と図5に示す。

幸喜配合系では幸喜陶土の配合比が多くなるにしたがって吸水率も低くなっている。特に1,230°C焼成で各配合比とも吸水率が0%と低く焼結化の傾向にある。また、大湿帯配合系では1,180°Cと1,200°C焼成において、大湿帯陶土の配合比が増加するにしたがって吸水率は低くなる傾向を示す。1,180°Cでは大湿帯陶土50%配合、1,200°Cでは40%配合の素地が吸水率も0%に近く焼結の傾向にあるが、1,230°C焼成素地では逆に吸水率が高くなっている。大湿帯配合系の1,230°Cでの吸水率の挙動は、収縮率の変化と対応している。

3.2.3 曲げ強度

幸喜配合系と大湿帯配合系の焼成温度と曲げ強度の関係を図6と図7に示す。

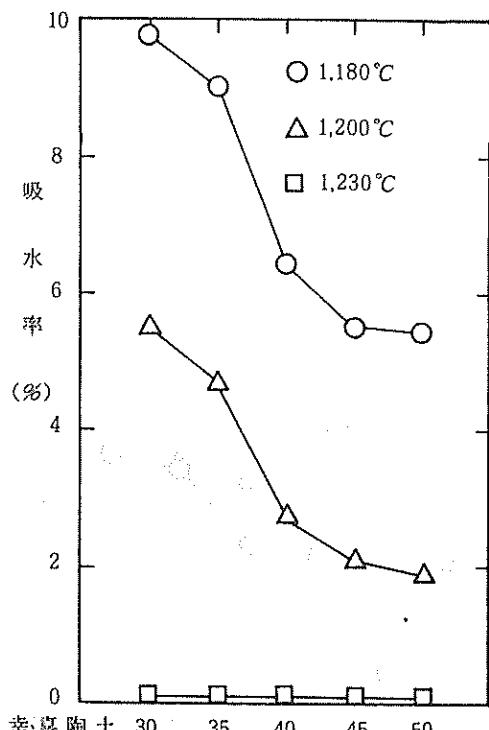


図4 幸喜配合系の焼成温度と吸水率の関係
幸喜陶土 30 35 40 45 50
ペタライト 50 45 40 35 30
木節粘土 20 20 20 20 20

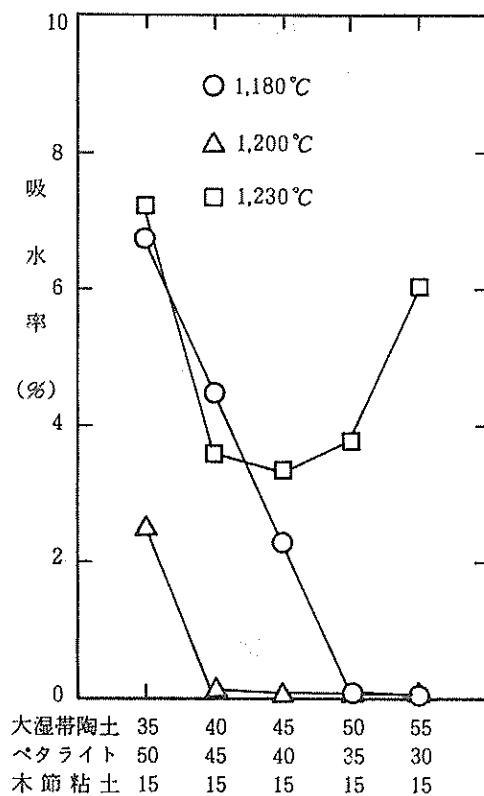


図5 大湿帯配合系の焼成温度と吸水率の関係
大湿帯陶土 35 40 45 50 55
ペタライト 50 45 40 35 30
木節粘土 15 15 15 15 15

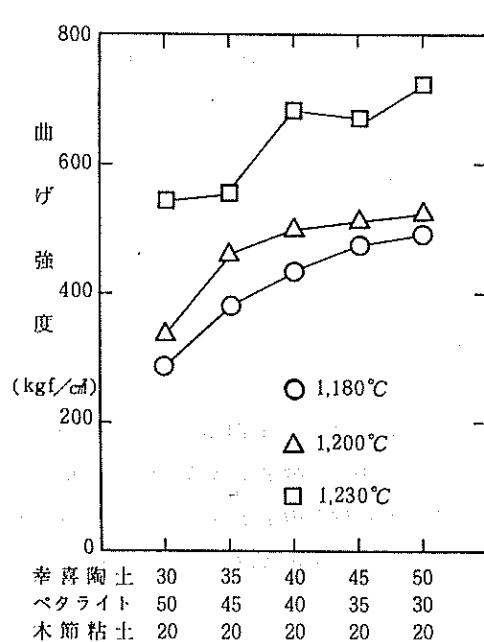


図6 幸喜配合系の焼成温度と曲げ強度の関係
幸喜陶土 30 35 40 45 50
ペタライト 50 45 40 35 30
木節粘土 20 20 20 20 20

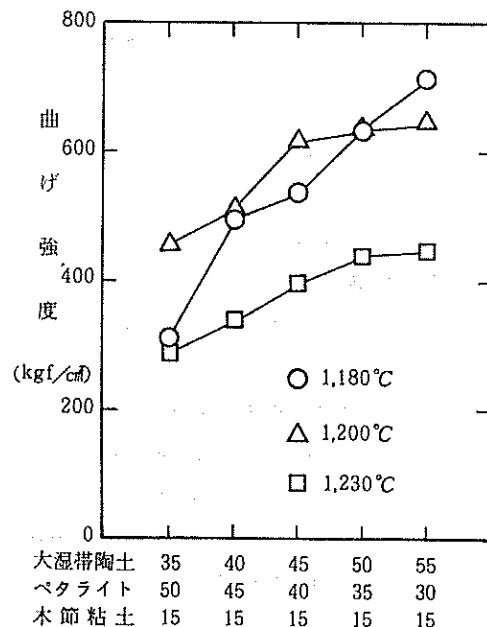


図7 大湿帯配合系の焼成温度と曲げ強度の関係
大湿帯陶土 35 40 45 50 55
ペタライト 50 45 40 35 30
木節粘土 15 15 15 15 15

幸喜配合系と大湿帶配合系の曲げ強度の変化は吸水率に対応して変化しているものと考えられる。

幸喜配合系では焼成温度が高く、幸喜陶土の配合比が多くなるほど強度も高くなっているのにに対し、大湿帶配合系では1,180°Cと1,200°C焼成において大湿帶陶土が多く、焼成温度が高くなるほど強度も高くなる傾向にあるが、逆に1,230°C焼成では各配合素地とも強度が低下し、発泡現象が強度に影響を与えているものと考えられる。

以上の収縮率、吸水率及び曲げ強度の結果から、幸喜配合系では幸喜陶土50%、ペタライト30%、木節粘土20%の配合比で1,230°C焼成の素地、大湿帶配合系では大湿帶陶土55%、ペタライト30%、木節粘土15%の配合比で1,200°C焼成の素地が良好な焼成性状を与えた。

3.2.4 焼成素地のX線回折

幸喜配合系と大湿帶配合系の1,180°C、1,200°C、1,230°Cにおける焼成素地のX線回折の結果を図8～図13に示す。

それぞれのX線回折図にはムライト、 α -石英、スピジュメンの回折ピークが認められるが、以下では組成鉱物の主ピークが重なるため、CuK α の 2θ : 19.9°(β -石英)、 2θ : 22.9°(β -スピジュメン)、 2θ : 21.8°(クリストバライド)、 2θ : 20.8°(α -石英)の回折線について晶出鉱物を検討することとする。

表5 焼成温度とX線強度との関係

| X線強度 配合 | 焼成 温度 | β - 石英 | スピジュ メン | α - 石英 | X線強度 配合 | 焼成 温度 | β - 石英 | スピジュ メン | α - 石英 |
|------------|----------|-----------------|------------|------------------|------------|----------|-----------------|------------|------------------|
| 幸 喜 30 | 1180°C | 5.1 | — | 3.2 | 大 湿 帯 35 | 1180°C | 4.9 | 0.7 | 2.6 |
| ペタライト 50 | 1200°C | 4.6 | 1.2 | 2.9 | ペタライト 50 | 1200°C | 0.9 | 4.8 | 1.9 |
| 木 節 20 | 1230°C | 1.4 | 5.6 | 1.4 | 木 節 15 | 1230°C | — | 3.6 | 0.9 |
| 幸 喜 35 | 1180°C | 3.6 | — | 2.9 | 大 湿 帯 40 | 1180°C | 3.1 | — | 2.7 |
| ペタライト 45 | 1200°C | 4.0 | 0.7 | 3.1 | ペタライト 45 | 1200°C | 1.1 | 3.2 | 2.2 |
| 木 節 20 | 1230°C | 1.8 | 3.5 | 1.4 | 木 節 15 | 1230°C | 1.3 | 1.4 | 0.6 |
| 幸 喜 40 | 1180°C | 3.7 | — | 4.0 | 大 湿 帯 45 | 1180°C | 2.8 | — | 2.3 |
| ペタライト 40 | 1200°C | 3.7 | 0.4 | 2.9 | ペタライト 40 | 1200°C | 1.3 | 1.5 | 2.0 |
| 木 節 20 | 1230°C | 2.9 | 2.0 | 1.7 | 木 節 15 | 1230°C | 2.4 | — | 1.0 |
| 幸 喜 45 | 1180°C | 3.4 | — | 4.1 | 大 湿 帯 50 | 1180°C | 2.5 | — | 2.6 |
| ペタライト 35 | 1200°C | 2.7 | — | 2.8 | ペタライト 35 | 1200°C | 1.6 | 1.0 | 1.9 |
| 木 節 20 | 1230°C | 4.6 | 0.6 | 2.1 | 木 節 15 | 1230°C | 2.6 | — | 1.2 |
| 幸 喜 50 | 1180°C | 2.7 | — | 4.6 | 大 湿 帯 55 | 1180°C | 1.3 | — | 2.5 |
| ペタライト 30 | 1200°C | 2.7 | — | 3.5 | ペタライト 30 | 1200°C | 1.3 | 0.6 | 2.1 |
| 木 節 20 | 1230°C | 3.4 | — | 2.1 | 木 節 15 | 1230°C | 2.1 | — | 1.3 |

但し、X線回折ピーク位置 CuK α β -石英 19.9°、 β -スピジュメン 22.9°、 α -石英 20.8°

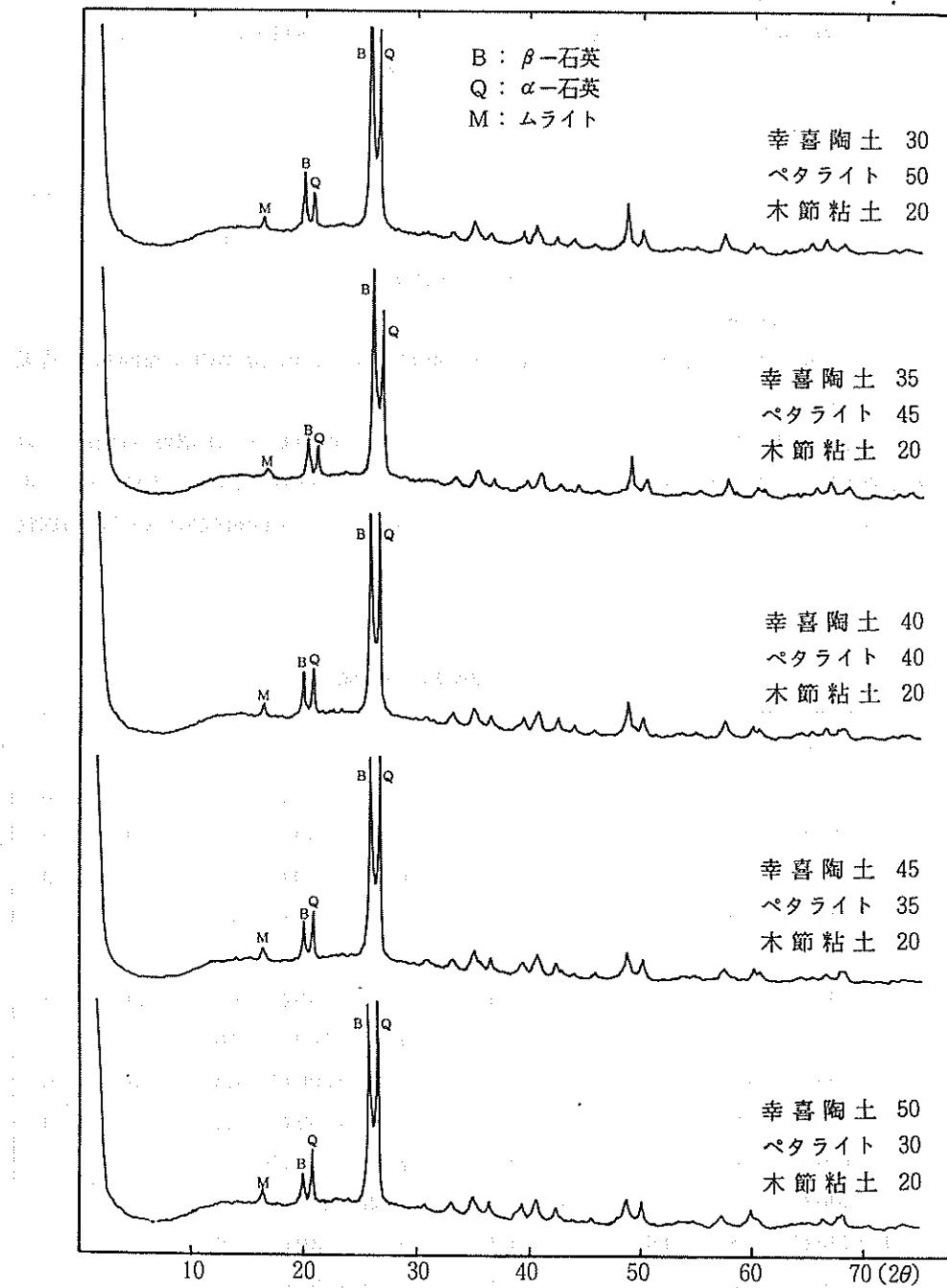


図8 幸喜配合系 1,180°C 烧成素地の回折X線図

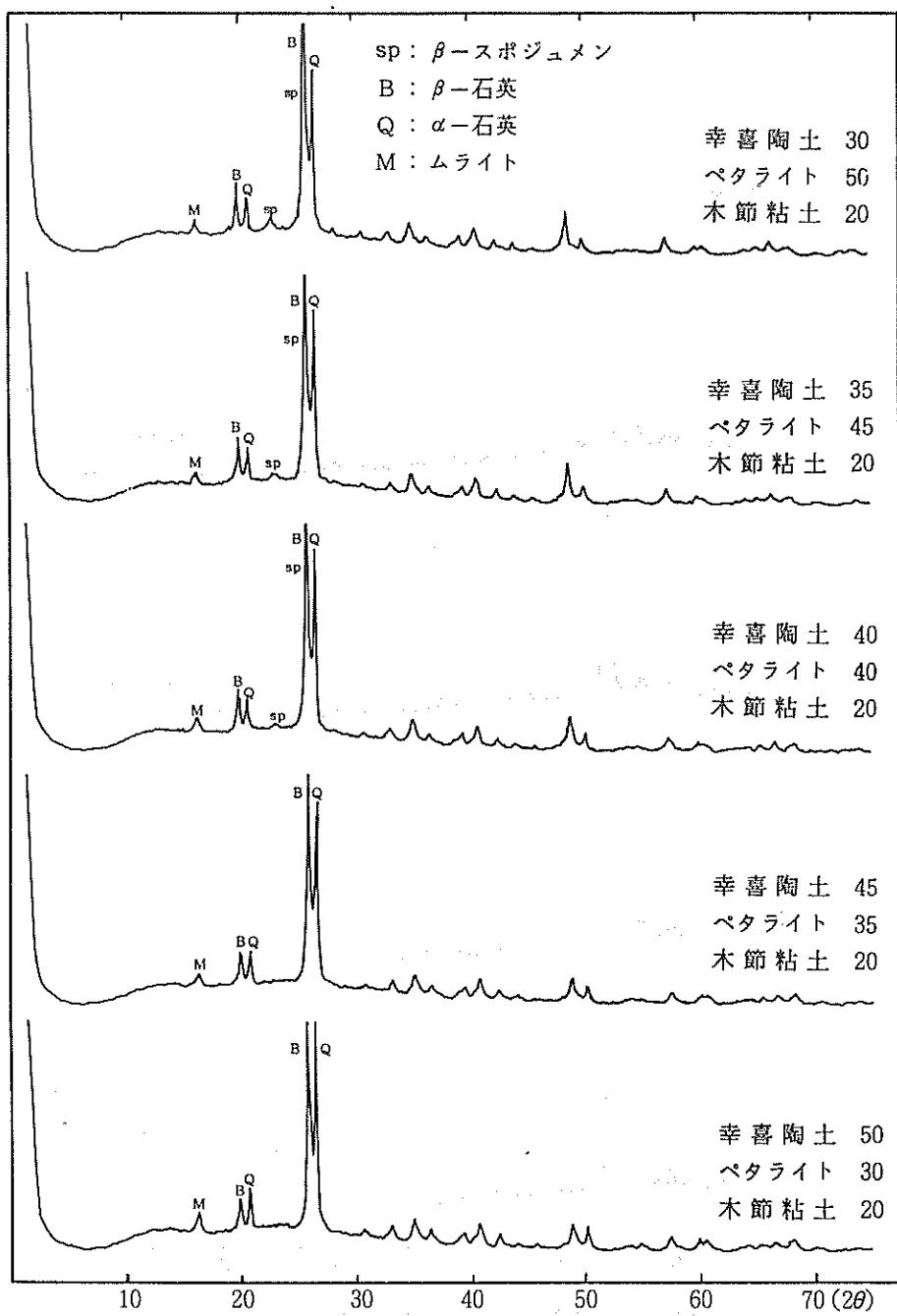


図9 幸喜配合系 1,200°C焼成素地の回折X線図

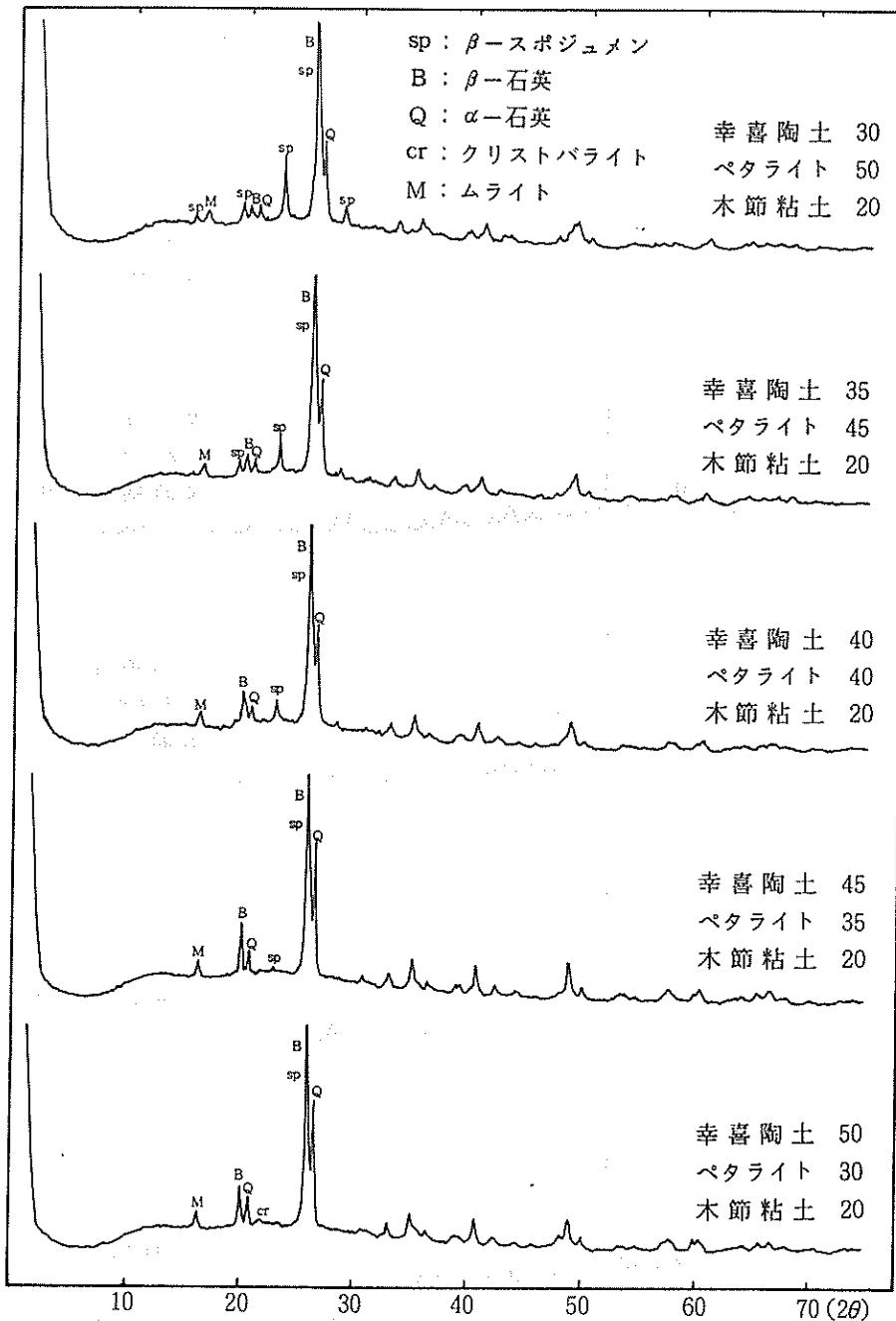


図10 幸喜配合系 1,230°C 焼成素地の回折X線図

幸喜配合において、1,180°C 焼成素地にはムライトのほか β -石英、 α -石英が確認できる。1,200°C 焼成素地のうち、ペタライト40%以上の配合ではムライト、 α -石英、 β -石英のほか β -スボジュメンが認められる。1,230°C 焼成素地ではペタライト30%配合を除きムライト、 α -石英、 β -石英、 β -スボジュメンが認められるが、ペタライト30%配合には β -スボジュメンは認められず、若干のクリストバライトが認められる。

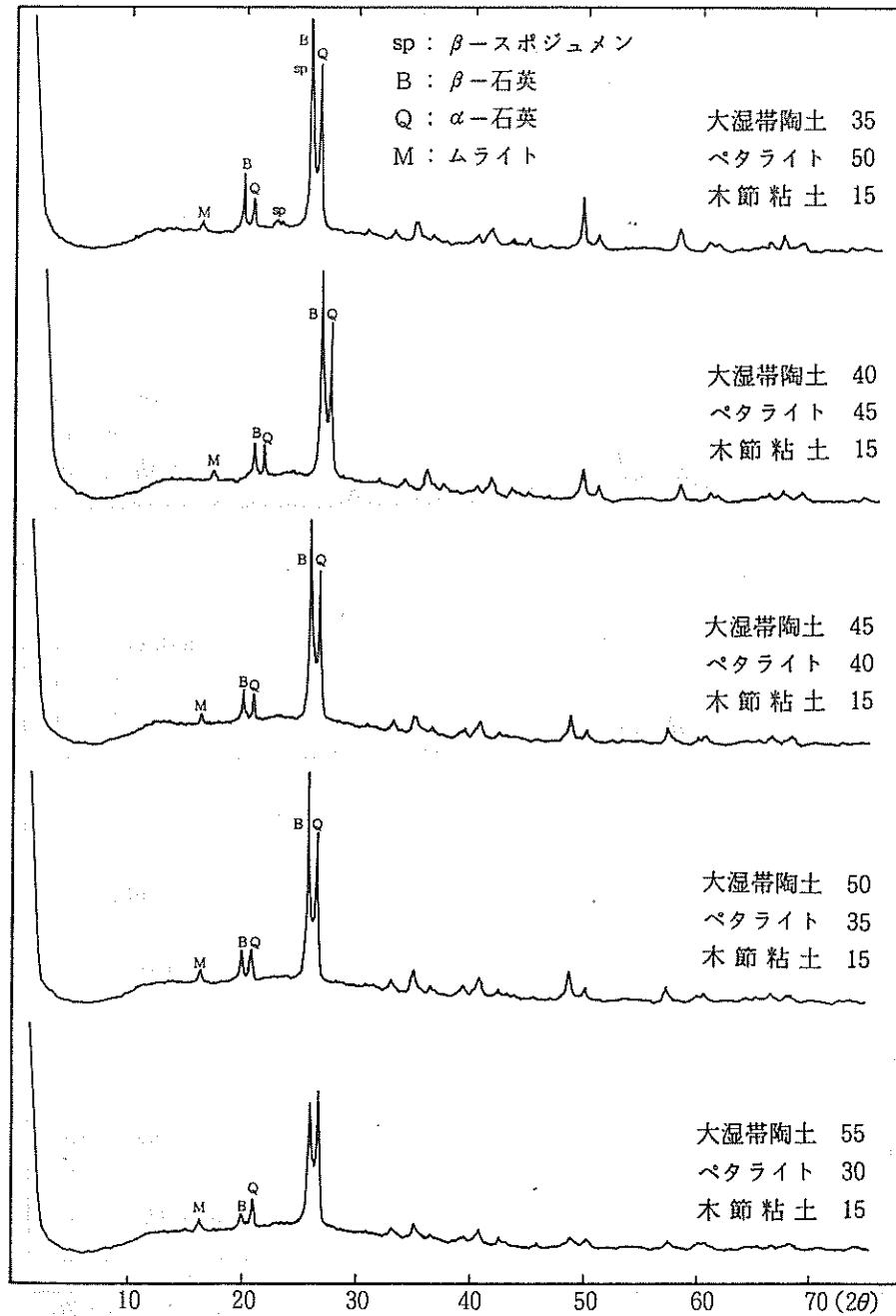


図11 大湿帶配合系 1,180°C 焼成素地の回折X線図

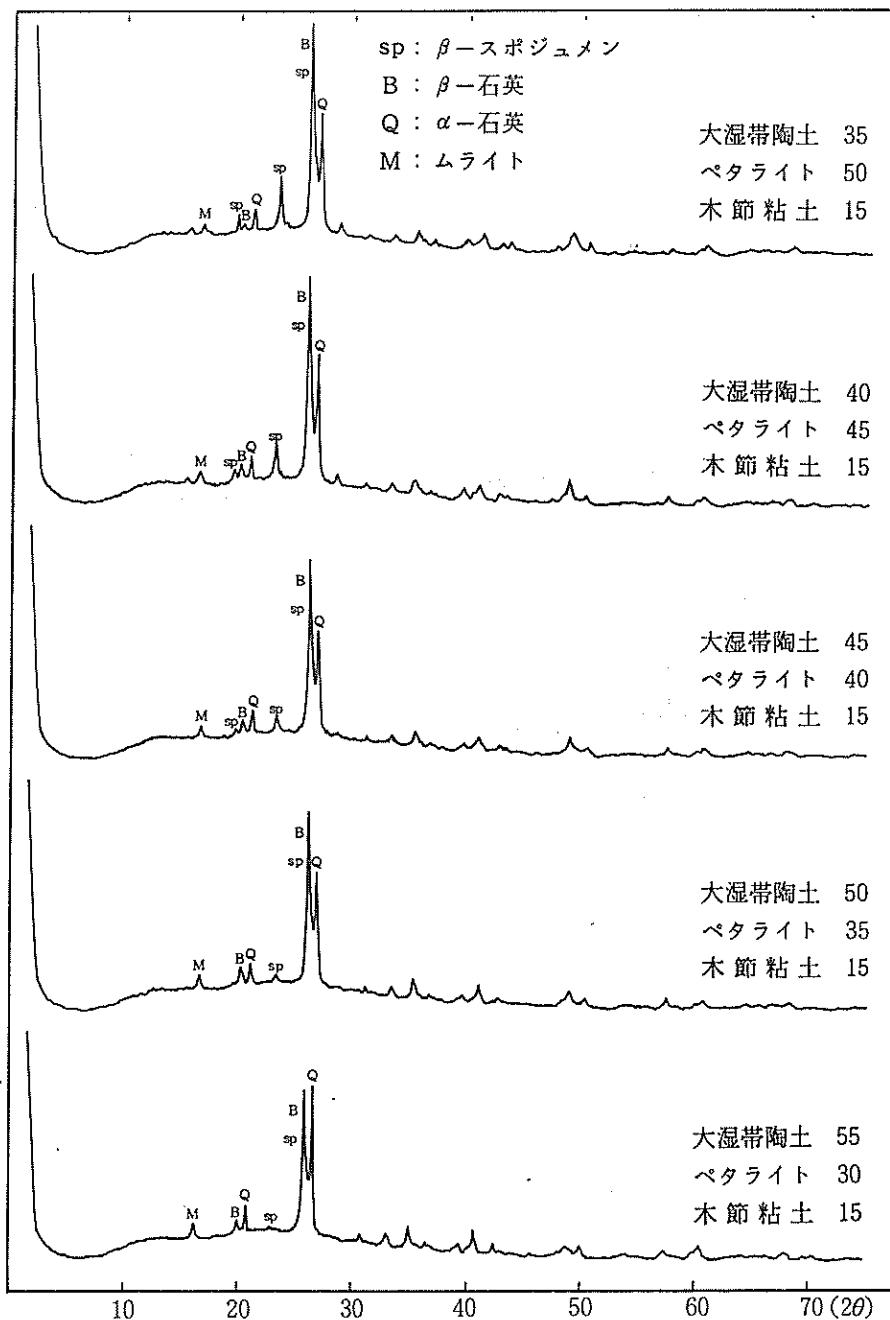


図12 大湿帶配合系 1,200°C 焼成素地の回折 X 線図

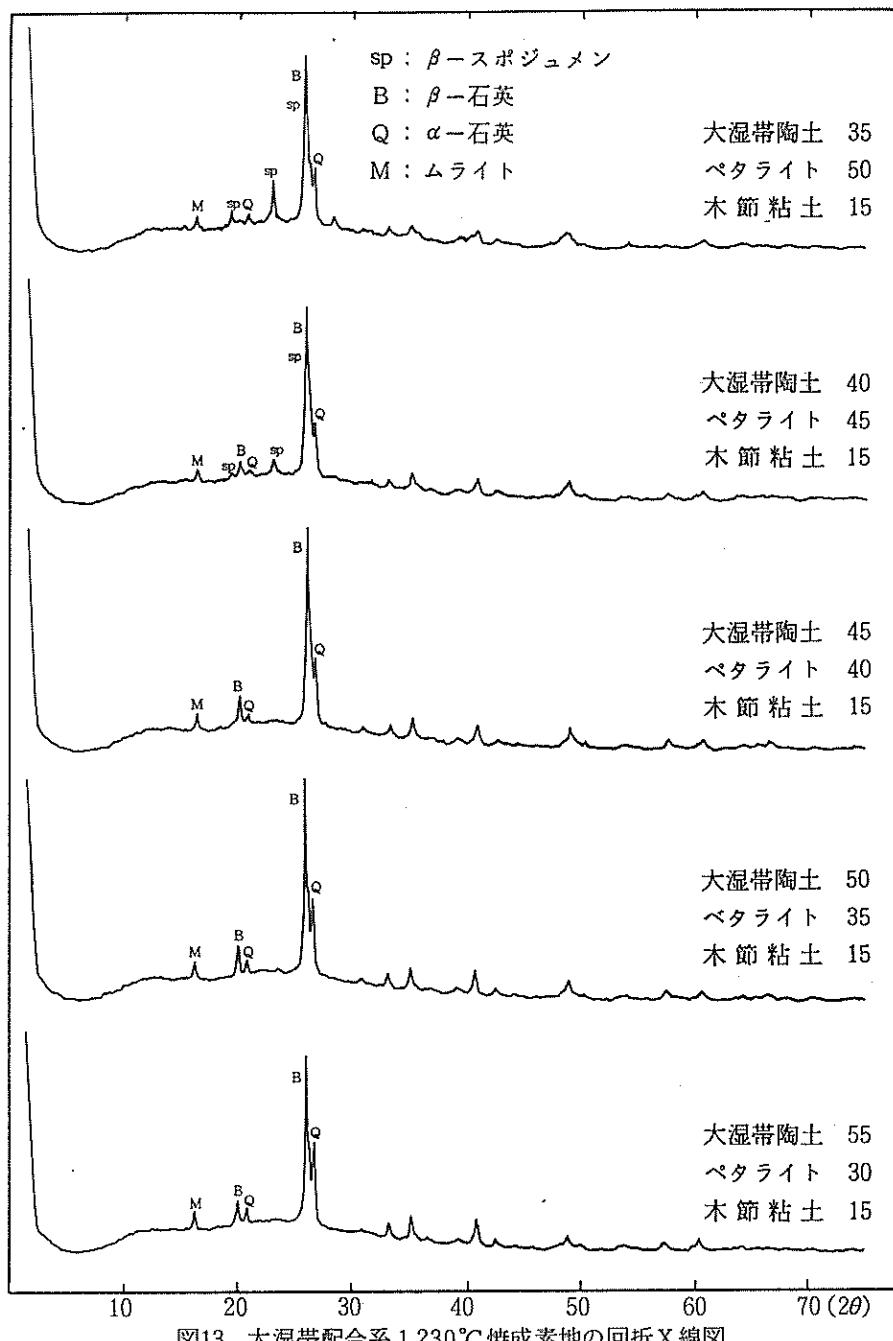


図13 大湿帶配合系 1,230°C 烧成素地の回折X線図

大湿帶配合系において、1,180°C 烧成素地にはムライト、 α -石英、 β -石英が認められ、ペタライト50%配合には β -ースポジュメンも認められる。1,200°C焼成素地にはすべての配合にムライト、 α -石英、 β -石英、 β -ースポジュメンが認められる。1,230°Cの焼成素地にはペタライトが45%の配合においてムライト、 α -石英、 β -石英、 β -ースポジュメンが認められる。ペタライト50%配合には β -石英は認められず、ペタライトが40%以下の配合には β -ースポジュメンは認められない。

表5(113ページ)に幸喜配合系と大湿帶配合系の焼成温度と構成鉱物のX線強度比の関係を示し、図14と図15に両配合系の焼成温度と構成鉱物のX線強度の関係を示す。

幸喜配合系において1,180°C、1,200°Cの焼成素地では β -石英はペタライト配合比が多いほど多くなっている。これに対し1,230°C焼成素地では逆の傾向を示している。

一方、 β -スピジュメンは1,180°C焼成素地では認められず、1,200°C、1,230°C焼成素地ではペタライト配合比が多い素地により多く、また、焼成温度の上昇とともに増加している。これはペタライト40%以上の配合、1,230°C焼成素地の β -石英が減少していることを考えあわせると β -石英から β -スピジュメン固溶体への転移を示唆しているものと考えられる。

α -石英はペタライト配合比が少ないほど増加し、焼成温度の上昇とともに減少している。

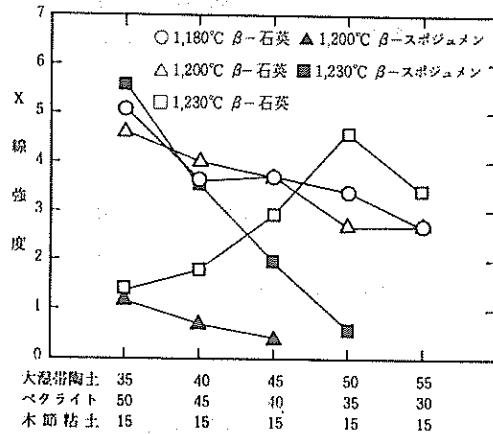


図14 幸喜配合系の焼成温度と構成鉱物のX線強度との関係

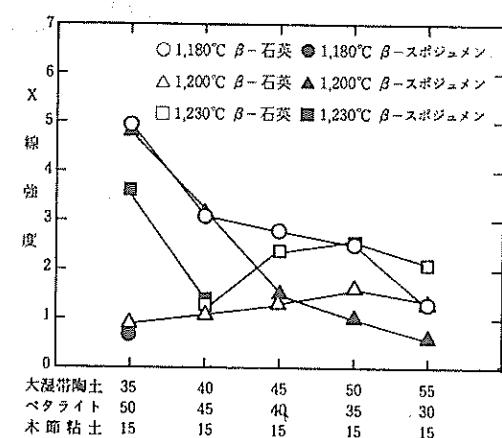


図15 大湿帶配合系の焼成温度と構成鉱物のX線強度との関係

大湿帶配合系の1,180°C焼成素地ではペタライト配合量が多い素地ほど β -石英は多くなっているが、1,200°C、1,230°C焼成素地ではペタライト35%の配合が最も多くなっている。

また、焼成温度の変化で比較すると1,200°C焼成素地が最も β -石英が少なくなっている。

β -スピジュメンは1,180°C焼成素地でペタライト50%の配合にしか認められない。これに対し1,200°C焼成素地ではすべての配合比に β -スピジュメンが認められ、ペタライト配合量が多いほど晶出量も多い。1,230°C焼成素地は1,200°C焼成素地より、 β -スピジュメンが減り、ペタライトが40%以下の配合では認められない。これは、1,230°C焼成で溶化現象が起り、ガラス化とともに β -スピジュメンが β -石英へ再転移したものと考えられる。

α -石英は各配合比とも大差はなく焼成温度の上昇とともに減少している。

3.2.5 焼成素地の熱膨張

耐熱素地の熱膨張係数を表6に、図16と図17に幸喜配合系及び大湿帶配合系の焼成温度と熱膨張係数の関係を示す。

幸喜配合系及び大湿帶配合系ともほぼ同様な傾向を示している。即ち、ペタライトの配合比が増加するほど熱膨張係数は小さくなり、陶土が増加すると熱膨張係数が大きくなる傾向を示している。

表6 耐熱素地の熱膨張係数

| 試 料 | 1,180°C | 1,200°C | 1,230°C | 試 料 | 1,180°C | 1,200°C | 1,230°C |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|
| 幸 喜 30 ペタライト 50 木 節 20 | 1.26×10^{-6} | 1.25×10^{-6} | 1.67×10^{-6} | 大 濡 帯 35 ペタライト 50 木 節 15 | | | |
| 幸 喜 35 ペタライト 45 木 節 20 | 1.44×10^{-6} | 1.44×10^{-6} | 1.85×10^{-6} | 大 濡 帯 40 ペタライト 45 木 節 15 | | | |
| 幸 喜 40 ペタライト 40 木 節 20 | 1.89×10^{-6} | 1.84×10^{-6} | 2.11×10^{-6} | 大 濡 帯 45 ペタライト 40 木 節 15 | | | |
| 幸 喜 45 ペタライト 35 木 節 20 | 1.91×10^{-6} | 2.12×10^{-6} | 2.30×10^{-6} | 大 濡 帯 50 ペタライト 35 木 節 15 | | | |
| 幸 喜 50 ペタライト 30 木 節 20 | 2.23×10^{-6} | 2.31×10^{-6} | 2.53×10^{-6} | 大 濡 帯 55 ペタライト 30 木 節 15 | | | |

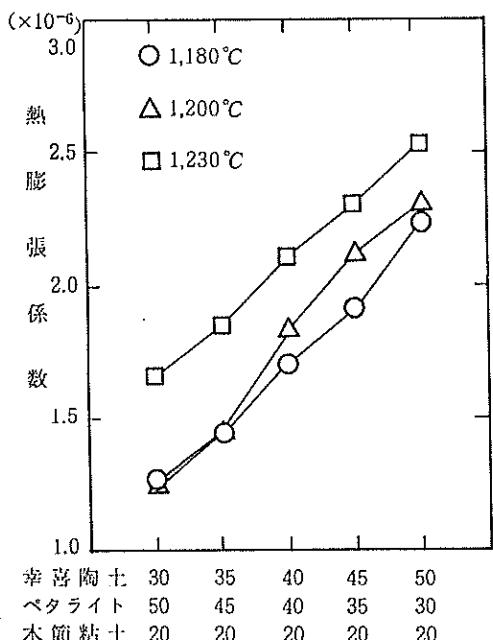
 $\alpha = \text{室温} \sim 700^\circ\text{C}$ 

図16 幸喜配合系の焼成温度と熱膨張係数との変化

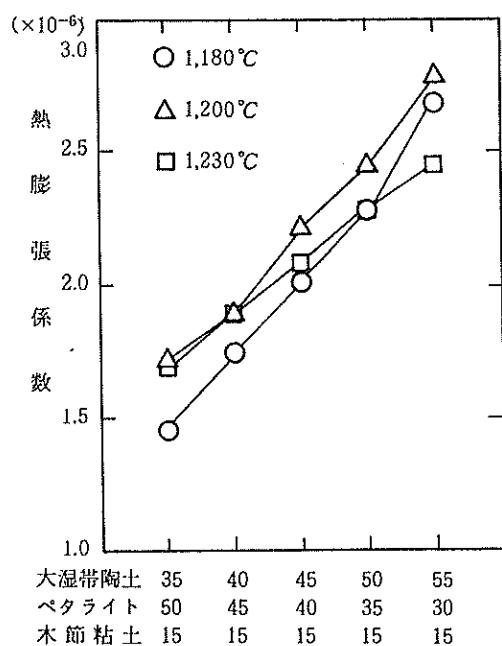


図17 大湿帯配合系の焼成温度と熱膨張係数との変化

幸喜配合系は $1,180^{\circ}\text{C}$ 、 $1,200^{\circ}\text{C}$ 、 $1,230^{\circ}\text{C}$ と焼成温度の上昇につれて熱膨張係数も大きくなっている。

一方、大混帶配合系では $1,200^{\circ}\text{C}$ 焼成素地の方が、 $1,230^{\circ}\text{C}$ 焼成素地よりも若干、熱膨張係数が大きくなっているが、この現象は素地の膨化によるものと考えられる。

3.3 紬の特性

3.3.1 紬の配合割合

前報の耐熱衝撃性素地に施釉した釉配合はペタライト75%、蛙目粘土5%、炭酸バリウム10%、炭酸カルシウム5%、焼タルク5%について報告した。

本研究での釉配合はペタライト75%、蛙目粘土5%を一定量にし炭酸バリウム0~20%と亜鉛華0~20%の融剤を用いて11配合について検討した。実験した釉薬の配合割合は表7のとおりである。

表7 釉薬の配合割合

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ZnO | 20 | 18 | 16 | 14 | 12 | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| BaCO ₃ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 |
| ペタライト | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| 蛙目粘土 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

3.3.2 焼成

実験は $35\text{mm} \times 45\text{mm} \times 8\text{mm}$ の試験片を石膏型を用いて型おこし成形し、素焼したのち、施釉し電気炉で $1,180^{\circ}\text{C}$ 、 $1,200^{\circ}\text{C}$ 、 $1,230^{\circ}\text{C}$ の所定の温度で焼成した。保持時間は30分とし自然放冷した。

表8に釉調の例として幸喜配合に施釉した焼成温度の違いによる釉調の変化を示す。

表8 焼成温度による釉調の変化

| 釉 No. | 釉調 | 1180 °C | 1200 °C | 1230 °C |
|----------|------|---------|---------|---------|
| | | 釉性状 | 釉性状 | 釉性状 |
| 1 | 不溶 | 半溶 | 半溶 | 半溶 |
| 2 | 半溶 | 半マット | 半マット | 半マット |
| 3 | 半溶 | マット | 半マット | 半マット |
| 4 | 半マット | マット | 半マット | 半マット |
| 5 | 半マット | マット | マット | マット |
| 6 | マット | マット | マット | マット |
| 7 | マット | 半マット | 半マット | 半マット |
| 8 | 半マット | 半マット | 透明 | 透明 |
| 9 | 半マット | 半透明 | 半透明 | 半透明 |
| 10 | 半マット | 半透明 | 半透明 | 半透明 |
| 11 | 半透明 | 半透明 | 半透明 | 半透明 |

釉薬試験の結果、幸喜配合素地では亜鉛華添加量が多く、炭酸バリウム添加量の少ないほど乳濁マット釉の傾向を示し、逆に炭酸バリウム添加量が多く、亜鉛華添加量の少ないほど光沢のある半透明及び透明に近い釉性状を示している。また、その傾向は温度が上昇するにしたがって明確になっている。

素地の違いによる釉調の変化を比較すると大湿帯配合素地は幸喜配合素地と同じ釉調の変化を示し、1,230°Cの焼成では亜鉛華添加量の多い釉薬はブクやピンホール現象が見られた。

以上の結果からNo.10、No.11の一部を除くいづれの釉配合にも貢入は認められなかった。

また、No.1の釉配合では素地に関係なく釉が不溶になり剥離現象が認められた。

3.3.3 釉薬の熱膨張

表9に釉薬の焼成温度と熱膨張係数の関係を示す。

各釉薬の熱膨張係数を比較すると、いずれの焼成温度でもNo.11の釉薬が最も大きい値を示し、

1,230°Cの焼成ではNo.1の釉が負の値を示しており最も小さい。全体的にバラツキもあるが、亜鉛華の添加量が減るほど、即ち、炭酸バリウムの添加量が増えるほど、熱膨張係数が大きくなる傾向が認められる。また、焼成温度の違いによる変化を比較すると、No.1～No.4およびNo.7の釉薬は1,200°Cの焼成よりも1,230°Cの焼成の方が熱膨張係数が小さくNo.5～No.6、No.8～No.11の釉薬は1,200°C焼成よりも1,230°C焼成の方がより大きい熱膨張係数を示している。

以上の釉性状の結果から、釉配合はNo.7のペタライト75%、蛙目粘土5%、炭酸バリウム12%、亜鉛華8%の釉が良好と考えられる。

熱衝撃試験体には上記のNo.7の配合釉を施釉し、幸喜配合素地は1,230°C、大湿帯配合素地では1,200°Cで焼成を行なった。

3.4 热衝撃試験

焼成試験体はJIS S2400「陶磁器製耐熱食器」の試験法に基づいて行なった結果、幸喜配合系の1,230°C焼成素地、大湿帯配合系1,200°Cの焼成素地には異状は認められなかった。また、素地上の釉薬に貢入も認められず耐熱衝撃性は良好であった。

4. 試作研究

以上の実験結果に基づいて耐熱衝撃性陶器(土鍋、グラタン皿)を試作した。

表9 釉薬の熱膨張係数

| 試料No. | 1,200°C | 1,230°C |
|-------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | 0.81×10^{-6} | (-0.02×10^{-6}) |
| 2 | (0.42×10^{-6}) | $(+0.24 \times 10^{-6})$ |
| 3 | (0.48×10^{-6}) | (0.14×10^{-6}) |
| 4 | (0.32×10^{-6}) | (0.16×10^{-6}) |
| 5 | (0.43×10^{-6}) | 0.81×10^{-6} |
| 6 | (0.74×10^{-6}) | 0.85×10^{-6} |
| 7 | (0.84×10^{-6}) | 0.55×10^{-6} |
| 8 | (0.28×10^{-6}) | 0.80×10^{-6} |
| 9 | (0.40×10^{-6}) | 0.58×10^{-6} |
| 10 | 1.11×10^{-6} | 1.40×10^{-6} |
| 11 | 1.60×10^{-6} | 1.60×10^{-6} |

4.1 土鍋の試作

成形法： 機械ロクロ

形状、寸法： 直径 187 mm、高さ 4 mm

使用素地： 大温帶陶土55%、ペタライト30%、木節粘土15%

釉薬： ペタライト75%、蛙目粘土5%、炭酸バリウム12%、亜鉛華8%

焼成： 電気炉(15kw)、焼成温度1,200°C、保持時間30分、自然放冷

4.2 グラタン皿の試作

成形法： 圧力鋳込、水分35%、水ガラス添加量0.5%

形状、寸法： 長さ26mm×幅160mm×高さ40mm

使用素地： 幸喜陶土50%、ペタライト30%、木節粘土20%

釉薬： 同上

焼成： 電気炉(15kw)、焼成温度1,230°C、保持時間30分、自然放冷

写真1と写真2に試作品の結果を示す。

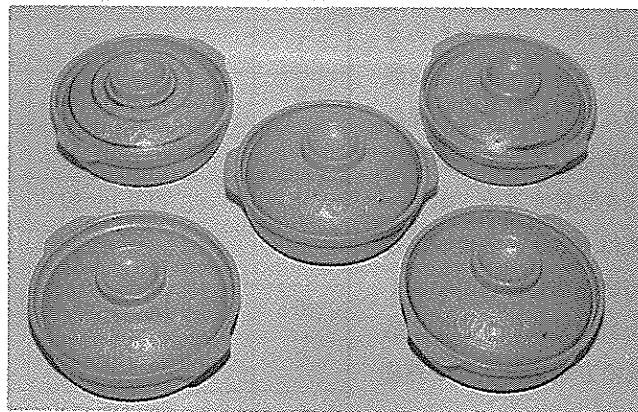


写真1：土鍋の試作品

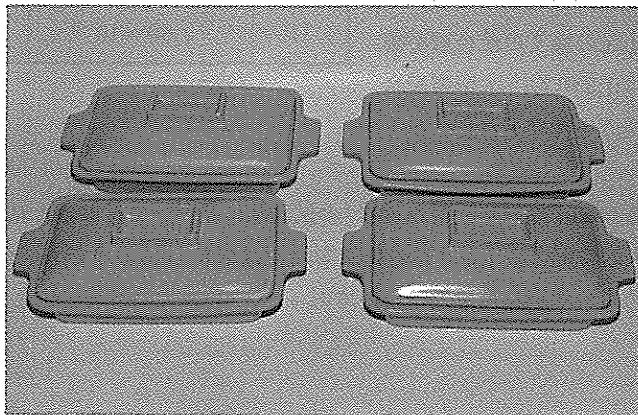


写真2 グラタン皿の試作品

まとめ

耐熱衝撃性素地は幸喜陶土と大湿帶陶土に対してペタライトと木節粘土を配合する方法で検討し次の結果を得た。

- 1) 幸喜配合系で焼成性状の良い配合比は幸喜陶土50%、ペタライト30%、木節粘土20%で焼成温度は1,230°Cである。大湿帶配合系では大湿帶陶土55%、ペタライト30%、木節粘土15%の配合比で焼成温度1,200°Cが良好な素地である。
- 2) 幸喜配合系の素地中には β -石英、 β -ースボジュメン、 α -石英、ムライト、僅かにクリストバライトが確認できた。 β -石英は焼成温度が低く、ペタライトの配合比が多いほど晶出しやすいが焼成温度が上昇すると逆の傾向を示した。 β -ースボジュメンは焼成温度の上昇とペタライトの配合比が多いほど晶出しやすくなる。
- 3) 大湿帶配合系焼成素地中には β -石英、 β -ースボジュメン、 α -石英、ムライトが確認できた。 β -石英は焼成温度により各配合比間に差が見られ、1,200°C焼成で晶出の度合が低くなっている。 β -ースボジュメンは β -石英とは逆に1,200°C、焼成で晶出しやすく、また、ペタライトの配合比が多いほど晶出の度合も高くなっている。
- 4) 熱膨張係数は両配合系ともペタライトが多いほど小さい。また、各陶土の量が多くなるほど膨張係数が大きくなる。またその傾向は焼成温度が上昇すると大きくなる傾向を示している。
- 5) 稍性状の結果から、幸喜配合系と大湿帶配合系に適する良好な釉調合はペタライト75%、蛙目粘土5%、炭酸バリウム12%、亜鉛華8%の配合である。
- 6) 熱衝撃試験の結果、幸喜配合系及び大湿帶配合系の素地に異状はなく、釉薬にも貢入等の欠点は認められなかった。

あとがき

県内未利用資源の活用により、耐熱衝撃性素地の開発が可能になった。この成果が、今後業界の新製品の開発の一助になれば幸いである。

参考文献

1. 与座範弘、花城可英、宜野座俊夫、照屋善義、：県内未利用資源の活用による陶磁器製品の高級化に関する研究、工業試験場業務報告、VOL15、1987
2. 照屋善義、蛍光X線定量法による粘土の定量分析、工業試験場業務報告、VOL 7、1979
3. 平賀豊、焼成ペタライト—粘土系素地について、三重県窯業試験場年報、VOL 9、1974
4. 国枝勝利、吉田正康、：ペタライト—粘土混合物焼成体における β -石英固溶体の晶出、三重県窯業試験場年報、VOL 21、1986
5. 国枝勝利、セラミックス12、VOL 6、1977
6. 国枝勝利、低膨張色釉の研究（2報）三重県窯業試験場年報、VOL 13、1978

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098) 929-0111

F A X (098) 929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに
ご連絡ください。