

ストーン釉の研究

永柳 辰一 松下 福三 山本 紀一

Study on Stoneware Glaze

by

Tatsuichi NAGAYANAGI, Fukuzo MATSUSHITA and Kiichi YAMAMOTO

常滑地区の陶磁器製品は、消費者のニーズの多様化や、嗜好の変化により釉薬を応用したことによる製品の高級化が求められている。そのため、有色素地に幅広く応用できる各種色釉の開発を行った。試験方法は、塩基組成と金属酸化物との発色関係を中心に調べた。さらに、 B_2O_3 を変化させ1140、1160及び1180°Cの焼成温度で実用可能な調合割合を見出したうえで、アルミナーシリカの変化による適正な釉組成を求めた。その結果、濃紺色釉はBaO系基礎釉にCoOを1.5%添加、茶色釉は Li_2O 系基礎釉にNiOを2.0%添加、白色釉はMgO系基礎釉に TiO_2 を5.0%添加、濃茶色釉はBaO系基礎釉に MnO_2 を6.0%添加、ヒワ色釉はMgO系基礎釉に TiO_2 5.0~7.0%とNiOを3.0%添加して良好な発色が得られた。

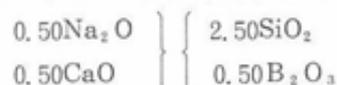
1. まえがき

消費者需要の変化に対応し、陶磁器業界においても製品の多様化が進められている。とりわけ、釉薬技法は、陶磁器製品の高級化を図る上で極めて有効な加飾技法である。しかしながら常滑地区においては伝統的に有色素地製品が多く、釉発色は、素地色の影響を受けやすく、市場で利用されている釉薬の種類は限定されている。そのため、タイル、食器、花器等の有色素地に対応できる各種発色の釉薬開発を行う必要がある。これまで筆者らは、¹⁾鉄釉、銅釉について、検討を進め、既に報告している。ここでは、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化チタン、二酸化マンガン等の金属酸化物について、良好な発色が得られる釉組成を1140~1180°Cの温度領域において検討した。

2. 実験方法

2.1 釉薬原料

基礎釉に用いた原料は、福島長石、鼠石灰、亜鉛華、炭酸バリウム、タルク、炭酸リチウム、カオリン、福島珪石、フリット（日本珪瑯釉薬製Na6305）である。なお、フリットのゼーゲル式は次のとおりである。



また、着色に用いた金属酸化物は、酸化コバルト、酸化チタン、酸化ニッケル、二酸化マンガンである。

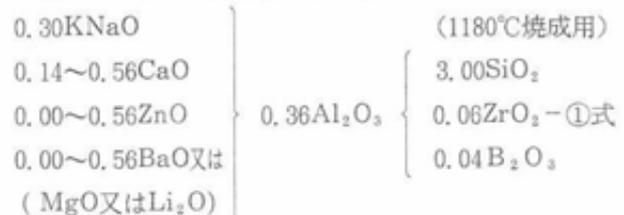
2.2 試験素地

使用原料は1140~1160°C焼成用として、とこなめ焼協

同組合製半胴土、1180~1200°C焼成用として白5号土を用いて押出成形し、試験素地とした。

2.3 釉組成の割付け

釉のゼーゲル式を下記に示す。



塩基組成の挙動については上に示すようにKNaOは0.30モルに固定し、他の塩基成分を変化させた。その状況を図1の三角座標割付図に示す。ここでCaOは0.14~0.56モル、ZnOは0~0.56モルの範囲で変化させた。さらに第三成分のBaO又はMgO又は Li_2O は0~0.56モルの範囲で変化させた。以下それぞれをBaO系、MgO系、 Li_2O 系と呼ぶ。次に各焼成温度別の釉薬は、①式において B_2O_3 量により調製した。1140°C用は B_2O_3 0.12モル、1160°C用は B_2O_3 0.08モル、1180°C用

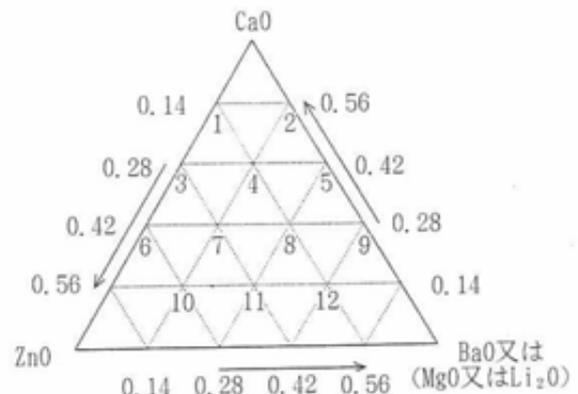


図1 三角座標の割付け (単位:モル)

は0.04モルである。さらに基礎釉におけるSiO₂、Al₂O₃量の影響を確認するためSiO₂を2.50~4.00モル、Al₂O₃を0.30~0.40モルの範囲で変化させた組成についても検討した。

2.4 釉泥漿の調製及び施釉方法

石川式らいかい機を用いて調合物100gと水60gで2時間粉碎した。施釉はディッピング法で行った。

2.5 焼成条件

電気炉で昇温速度80℃/hで所定の温度まで昇温し、保持時間は1時間を標準とした。釉組成に応じて、それぞれ1140、1160、1180℃の3段階で焼成した。

2.6 試作

各色釉の試験結果で最も良好な発色を示した釉薬を用いて花器を試作した。釉調製は3kg調合でポットミル24時間粉碎とし、施釉はディッピング法と吹付け法で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 コバルト濃紺釉

①式において、塩基組成を図1により変化させ、それぞれに酸化コバルトを1.5%一定添加したときの発色状態を図2~4の三角座標に示す。

図2は、BaO系の発色状態であるが、BaOとCaOのモル数が多いと濃紺色が鮮明になり、CaOの多い組成は特に良好な発色になった。ZnOのモル数が増せば発色は青色となり、やや淡い青色になる。試験範囲内では、すべて光沢及び発色も良好であった。

図3のMgO系では、MgOのモル数が多くなると紫味の青色となり、ZnOのモル数が多くなると藍味の青色になる。CaOのモル数が多い組成では濃紺色となる。

図4に示したLi₂O系では、Li₂Oのモル数が多くなると、青色の範囲が広くなり、ZnOが多くなると藍味の青色となる。濃紺色は、CaOとLi₂Oのモル数の多い領域で良好な発色を示すが、Li₂Oがあまり多くなると釉

に貫入の発生する恐れがある。

以上の結果から、最も良好な濃紺色を呈するのはCaOのモル数が0.42、BaOが0.28モルであり、ZnOは0.14モル以下であれば混入しても差しつかえない。

表1に、マンセル表色系測色値を示す。特に優れた濃紺色の調割合を表6に示す。

表1 マンセル表色系測色値 (CoO 1.5%添加)

No.	色相	明度	彩度
1	8.3PB	0.9	10.3
2	8.2PB	0.9	11.8
3	8.3PB	1.8	8.9
4	8.0PB	0.6	11.6
5	7.7PB	1.2	13.7
6	8.2PB	2.4	8.4
7	8.3PB	1.5	10.3
8	7.7PB	1.1	12.9
9	7.7PB	1.1	12.8
10	8.3PB	2.2	9.4
11	8.0PB	1.5	12.2
12	7.7PB	1.1	12.8

3.2 ニッケル茶色釉

①式において、塩基組成を図1により変化させ、それぞれに酸化ニッケルを2.0%一定添加したときの発色状態を図5~7の三角座標に示す。

図5は、BaO系の発色状態図であるが、BaOのモル数が多くなると暗い茶色となり、ZnOのモル数が多く、BaOが少ないと茶色の呈色となる。また、BaOとZnOのモル数が増せば発色は、淡い茶色の呈色となる。

図6のMgO系では、MgOのモル数が多くなると、淡い黄緑色となり、ZnOのモル数が多くなれば、茶色の色調を帯びる。CaOのモル数が多くなれば、呈色は薄くなる。

図7のLi₂O系では、CaOのモル数とLi₂Oのモル数が0.14モル以上になると、明るい茶色となり、ZnOが多いところは、青味の茶色の呈色を示した。明るい茶色を

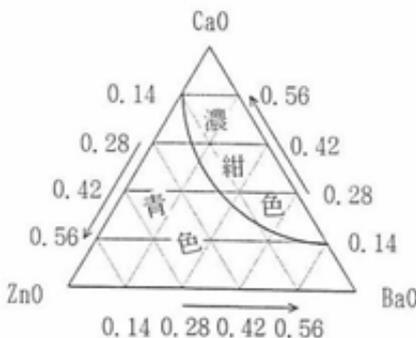


図2 BaO系 (CoO 1.5%添加)

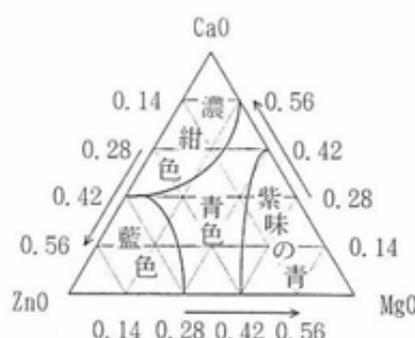


図3 MgO系 ((CoO 1.5%添加)

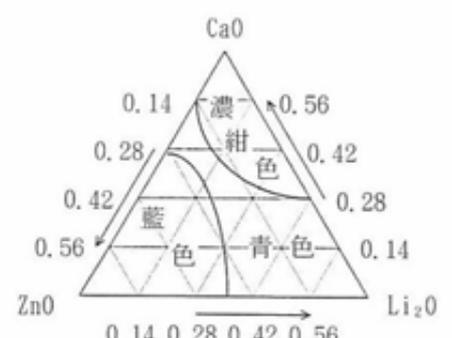


図4 Li₂O系 (CoO 1.5%添加)

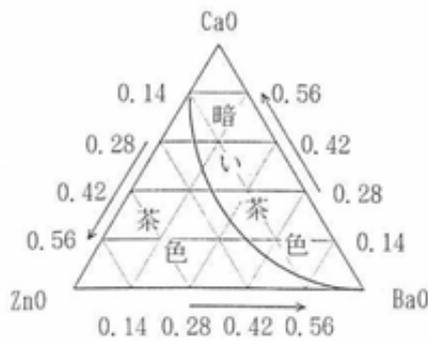


図5 BaO系 (NiO 2.0%添加)

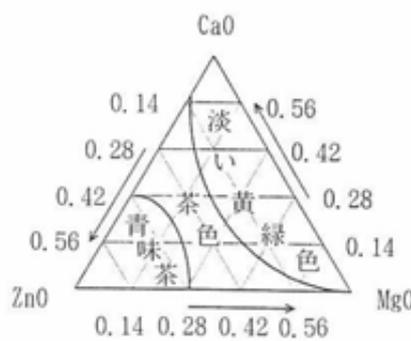


図6 MgO系 (NiO 2.0%添加)

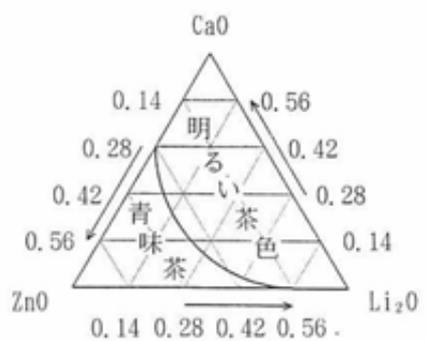


図7 Li₂O系 (NiO 2.0%添加)

得るには、ZnOのモル数は0.28以下が良い。

以上の結果から最も発色が良好となったニッケル茶色釉は、図7のLi₂O系の釉である。

表2に、マンセル表色系測色値を示す。特に優れたニッケル茶色釉の調合割合を表6に示す。

表2 マンセル表色系測色値 (NiO 2.0%添加)

No.	色相	明度	彩度
1	9.6YR	4.9	5.3
2	9.7YR	4.1	5.5
3	8.5YR	4.6	5.2
4	8.2YR	4.0	5.5
5	10.0YR	4.2	5.7
6	7.7YR	4.7	4.1
7	8.6YR	4.6	5.0
8	8.6YR	4.2	6.2
9	0.5Y	4.4	5.9
10	0.9Y	4.8	2.6
11	9.0YR	4.7	5.0
12	9.5YR	4.8	6.1

モル数が多くなると、釉調はマット性となり、発色がやや黄味の白色となった。チタン白色釉として使用可能な範囲は広く、ZnOのモル数が0.42モル以下でBaOのモル数が0.42及びCaOのモル数が0.28以上のところで光沢及び発色が良いチタン白色釉となる。

図9のMgO系では、MgOのモル数が多くなると釉調はマットになり、ZnOのモル数が多くなれば、黄味白色の色調を帯びる。CaOのモル数が多くなれば白色は濃くなる。

図10のLi₂O系では、Li₂Oのモル数が多くなると

表3 マンセル表色系測色値 (TiO₂ 5.0%添加)

No.	色相	明度	彩度
1	1.9Y	8.8	1.0
2	2.0Y	8.8	0.9
3	3.5Y	8.7	0.4
4	0.0Y	8.7	0.5
5	2.2Y	8.5	1.3
6	5.5Y	8.6	0.7
7	5.3Y	8.8	0.6
8	4.6Y	8.8	0.6
9	3.0Y	8.6	0.9
10	7.0Y	8.3	0.2
11	6.3Y	8.6	0.5
12	4.9Y	7.9	0.7

3.3 チタン白色釉

①式において塩基組成を図1により変化させ、それぞれに酸化チタンを5.0%一定添加したときの発色状態を図8~10の三角座標に示す。

図8は、BaO系の発色状態であるが、BaOとZnOの



図8 BaO系 (TiO₂ 5.0%添加)



図9 MgO系 (TiO₂ 5.0%添加)

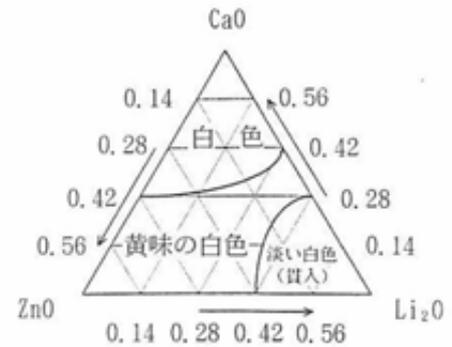


図10 Li₂O系 (TiO₂ 5.0%添加)

貫入が発生し、ZnOのモル数が増せば、やや黄味白色の呈色を示した。

以上の結果から、最も発色が良好なチタン白色釉は、図9のMgO系でCaOのモル数が0.42、ZnOのモル数が0.14、MgOのモル数が0.14モルの組成である。

表3にマンセル表色系測色値を示す。特に優れたニッケル茶色釉の調合割合を表6に示す。

3.4 マンガン濃茶色釉

①式において、塩基組成を図1により変化させ、それぞれに二酸化マンガンを6.0%一定添加したとき発色状態を図11~13の三角座標に示す。

図11は、BaO系の発色状態であるが、BaOのモル数が多くなると明るい茶色となり、ZnOのモル数が多いBaOのモル数が少ないと、茶色の呈色は薄くなる。CaOのモル数が多くなれば発色は濃くなる。

図12のMgO系ではMgOのモル数が多くなると明るい茶色となり、ややマットの釉調となった。ZnOのモル数が多くなれば茶色の発色はやや薄くなる。CaOのモル数が多くなれば呈色は濃くなる。

図13のLi₂O系ではZnOとLi₂Oのモル数が少なくな

ると明るい茶色となり、ZnOが多いところでは発色はやや薄くなり、CaOのモル数が大きくなれば発色は濃くなる。

以上の結果から、最も発色が良好な二酸化マンガン濃茶色釉は、図11のBaO系の釉である。

表4にマンセル表色系測色値を示す。特に優れたマンガン濃茶色釉の調合割合を表6に示す。

3.5 チタン・ニッケルヒワ色釉

①式において、塩基組成を図1により変化させ、それぞれに酸化チタン5.0%、酸化ニッケル3.0%一定添加したときの発色状態を図14~16の三角座標に示す。

図14は、BaO系の発色状態であるが、ZnOのモル数が多くなると良好なヒワ色となり、CaOが多くなると暗い緑色の呈色となる。BaOとCaOのモル数が0.28モルと少なく、ZnOのモル数が0.28モル以上では、ヒワ色釉として使用できる。

図15は、MgO系の発色状態であるが、ZnOのモル数が多くなると良好なヒワ色となり、CaOのモル数が多くなると薄いヒワ色となる。

図16は、Li₂O系の発色状態であるが、CaO-Li₂O

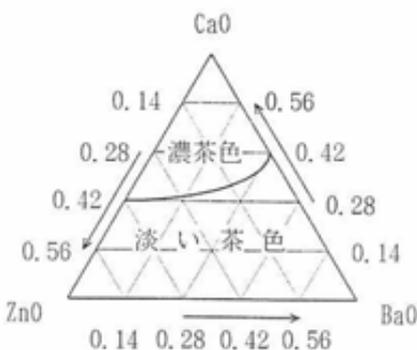


図11 BaO系 (MnO₂ 6.0%添加)



図12 MgO系 (MnO₂ 6.0%添加)

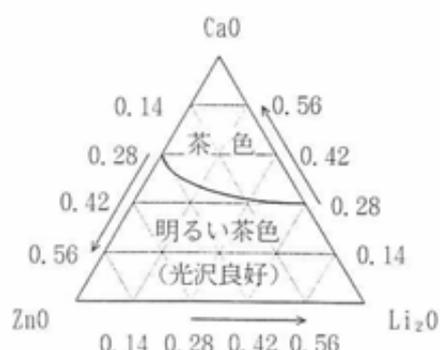


図13 Li₂O系 (MnO₂ 6.0%添加)

表4 マンセル表色系測色値
(MnO₂ 6.0%添加)

No.	色相	明度	彩度
1	4.6P	1.4	2.0
2	7.6R	0.7	1.0
3	5.9P	2.7	1.6
4	0.9YR	1.0	1.7
5	0.3YR	1.3	2.0
6	4.7RP	3.8	1.6
7	5.1YR	3.7	4.0
8	2.8YR	2.4	4.2
9	1.4YR	2.6	3.5
10	3.4YR	2.8	2.7
11	2.9YR	3.6	3.3
12	2.3YR	3.5	3.7

表5 マンセル表色系測色値
(NiO 3.0%, TiO₂ 5.0%添加)

No.	色相	明度	彩度
1	3.2Y	6.0	3.5
2	4.5Y	6.9	3.0
3	2.2GY	6.4	3.0
4	3.8Y	6.8	3.3
5	9.2Y	7.0	2.4
6	2.4GY	6.8	4.6
7	2.2GY	5.9	4.1
8	5.4Y	6.6	3.7
9	7.2Y	7.1	3.4
10	2.6GY	6.9	5.7
11	3.3GY	7.0	3.7
12	7.2Y	7.4	3.5

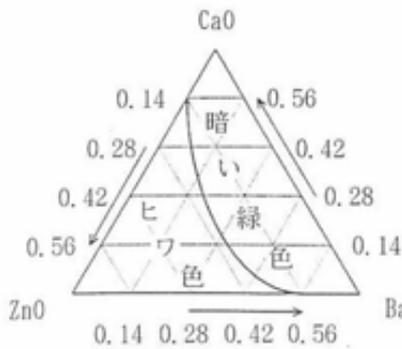


図14 BaO系 (NiO 3.0%, TiO₂ 5.0%添加)

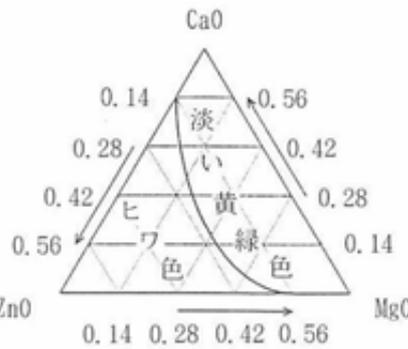


図15 MgO系 (NiO 3.0%, TiO₂ 5.0%添加)

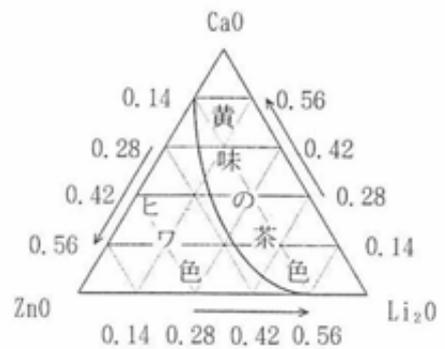


図16 Li₂O系 (NiO 3.0%, TiO₂ 5.0%添加)

のモル数が多くなると黄味の茶色となり、ヒワ色となるのは、ZnOのモル数0.28以上でLi₂Oのモル数が0.28モル以下の範囲である。

以上の結果から、最も発色が良好になる釉は、MgO系釉で、明るいヒワ色となる。

マンセル表色系測色値を表5に示す。特に優れたニッケルヒワ色釉の調合割合を表6に示す。

3.6 アルミナーシリカの変化による発色状態

酸化チタン7.0%、酸化ニッケル3.0%添加したヒワ色釉で、アルミナ、シリカのモル数を変化させた場合の発

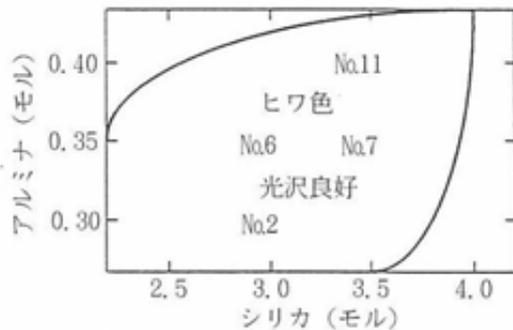


図17 チタン、ニッケルヒワ色釉の焼成状態図 (焼成温度：1160℃用)

表7 チタン・ニッケルヒワ色釉の調合割合 1160℃焼成用 (%)

原料	Na.2	Na.6	Na.7	Na.11
福島長石	44.6	43.6	39.8	39.0
鼠石灰	2.0	1.9	1.8	1.7
亜鉛華	11.5	11.0	10.0	9.8
タルク	5.8	5.7	5.2	5.1
カオリン	6.8	10.9	9.9	13.4
福島珪石	13.0	10.7	18.6	16.5
ジルコン	3.6	3.6	3.2	3.2
フリット	12.9	12.6	11.5	11.3

外割り：酸化ニッケル 3.0%、酸化チタン 7.0%一定添加

色状態を図17に示す。シリカ2.50~3.50、アルミナ0.30~0.40モルの範囲で概ね光沢及び発色は良好であった。

表7にこのヒワ色釉の調合例を示す。

3.7 焼成温度の変化による発色状態

各色釉について①式のB₂O₃を0.04、0.08、0.12モルの3段階に変化させ、それぞれ1180、1160、1140℃で焼成したところ、いずれも光沢及び発色は良好であった。

表6 各種色釉の調合割合 (1180℃焼成用)

(%)

原料	濃紺色釉薬	茶色釉	白色釉	濃茶色釉	ヒワ色釉
福島長石	45.5	50.0	50.6	47.4	51.5
鼠石灰	10.0	11.0	12.1	11.3	3.2
亜鉛華	—	3.6	3.6	3.4	11.0
炭酸バリウム	15.5	—	—	6.2	—
タルク	—	—	5.6	—	5.7
炭酸リチウム	—	3.3	—	—	—
カオリン	6.6	8.1	8.2	7.7	8.7
福島珪石	11.0	13.6	10.2	12.9	10.4
ジルコン	3.1	3.4	3.5	3.3	3.6
フリット	5.6	6.1	6.2	5.8	6.3
酸化コバルト	1.5	—	—	—	—
酸化ニッケル	—	2.0	—	—	3.0
酸化チタン	—	—	5.0	—	5.0
二酸化マンガ	—	—	—	6.0	—

このことは、各色釉の適用焼成温度範囲が広いことを示している。特に、 B_2O_3 を0.12モルに調製した色釉が1140℃焼成で良好な発色を示したことにより、各色釉が中火度焼成用釉薬として使用できることが把握できた。

3.8 色釉の応用例

3.8.1 色釉単味

表6に示した色釉で花器を試作した。試作には有色素地を使用し、各色釉を単味で用いたが、その発色は、素地の影響を受けず良好であり、色むら等の欠点もなかった。単味色釉で試作したマンガン濃茶色釉花器を写真中央に示す。

3.8.2 色釉の組合せ

色釉を組合せて試作した花器を写真に示す。左側は、チタン白色釉を下掛釉としてコバルト濃紺釉を上掛釉として利用したもので、明るい青なまこ状となり底部の白さと上部の青さがマッチし、花器として的高级感を得た。また、写真右側は、チタン白色釉を下掛釉としてニッケル茶色釉を上掛釉として利用した場合は、下掛釉の白さと上掛釉の茶色が反応し、やや緑味の薄い茶色となり、花器釉にマッチした釉調となった。

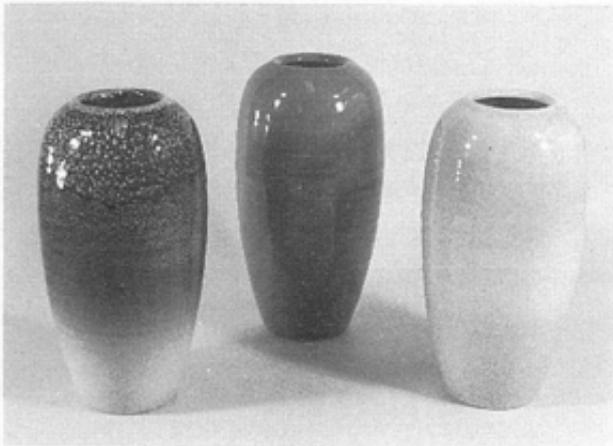


写真 試 作 品

4. まとめ

釉薬を応用することを目的として釉組成を変化させ、三角座標にとり、塩基組成の変化と金属酸化物との発色関係を中心に調べた。さらに、 B_2O_3 を変化させ1140、1160及び1180℃の焼成温度で実用可能な調合割合を見出したうえで、アルミナーシリカの変化による適正な釉組成を求めた。その結果、下記の成果を得た。

- (1) 濃紺色釉は、BaO系基礎釉にCoOを1.5%添加で良好な色調が得られた。
- (2) 茶色釉は、 Li_2O 系基礎釉にNiOを2.0%添加で良好な色調が得られた。
- (3) 白色釉はMgO系基礎釉に TiO_2 を5.0%添加で良好な色調が得られた。
- (4) 濃茶色は、BaO系基礎釉に MnO_2 を6.0%添加で良好な色調が得られた。
- (5) ヒワ色釉はMgO系基礎釉に TiO_2 5.0~7.0%とNiOを3.0%添加して良好な発色が得られた。

文 献

- 1) 島村 修, 永柳辰一, 松下福三, 野村忠生, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 18, 13-17 (1991)
- 2) 松下福三, 水野 修, 永柳辰一, 島村 修, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 19, 27-36 (1992)