

瓦用釉薬の品質向上研究

永柳 辰一 福永 均 田中 愛造 伊藤 征幸

Study on Quality Improvement of Roof Tile Glaze
by

Tatsuichi NAGAYANAGI, Hitoshi FUKUNAGA
Aizo TANAKA and Tatsuyuki ITO

陶器瓦は、SK1a～3aで焼成されるが、釉の表面に貫入、白華現象などの欠点が生ずることがある。陶器瓦釉薬には、フリットが用いられているのでその組成と耐水性を調べた。その結果フリットの耐水性は、最大で1.37%の減量値を示した。溶出量では、 Na_2O で1177ppm、 K_2O で572ppm、 CaO で587ppmの値を示した。またフリット釉薬の調合試験を行った結果、現在使用中の素地土と改良試験素地平均熱膨脹係数は、 $4.1\sim 5.6\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($20\sim 500^{\circ}\text{C}$)の値を示した。一方現在使用中の釉薬平均熱膨脹係数は、 $6.1\sim 7.4\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($20\sim 500^{\circ}\text{C}$)であり、試作した改良釉薬は、 $5.4\sim 6.8\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($20\sim 500^{\circ}\text{C}$)となり貫入の少ない釉薬を得た。

1. ま え が き

三州粘土瓦業界で生産される釉薬瓦は、月産約5000万枚に達している。瓦用釉薬として消費される量もスリップ換算で月約5000トンである。この釉薬の色別内訳によれば、ハイシルバー色釉薬とシルバー色釉薬が主流で全体の70%を占めている。その他青緑色釉薬、いぶし銀色釉薬および黄金色

釉薬など30%と推定される。これらの釉薬における外観上の欠点は製品の価値を著しく低下させる場合がある。本研究において、釉薬瓦の表面性状にかかる貫入、白華現象、色むら等の欠点防止に関連する諸物性を追求し、釉薬瓦の表面性状向上と新規の需要拡大を計る一助とした。

表1 フリット、長石および蛙目粘土の化学分析値

(重量%)

化学成分	透明性フリット			失透性フリット		白フリット	有鉛フリット	釜戸長石	三河長石	蛙目粘土
	1	2	3	4	5					
SiO_2	44.1	39.0	47.9	29.5	37.7	38.3	15.8	77.6	76.1	55.9
B_2O_3	23.1	27.2	20.7	32.9	31.3	30.7	Trace	—	—	—
Al_2O_3	4.69	5.96	5.37	2.34	2.94	3.38	0.41	12.5	13.9	28.3
Fe_2O_3	0.13	0.24	0.34	0.24	0.24	0.13	0.03	0.12	0.28	1.27
TiO_2	N・D	N・D	N・D	0.19	N・D	N・D	N・D	—	—	—
ZrO_2	0.11	0.27	0.27	0.38	N・D	0.62	0.07	—	—	—
CaO	3.32	7.21	3.37	25.3	14.4	12.9	0.14	0.34	0.74	0.27
MgO	0.18	0.13	0.83	0.12	1.36	2.08	0.14	0.02	0.05	0.44
PbO	N・D	0.01	0.01	0.52	N・D	0.26	81.4	—	—	—
Na_2O	21.5	15.7	18.6	6.42	2.82	3.59	0.06	4.01	1.98	0.46
K_2O	2.24	3.05	2.82	1.84	8.35	7.19	Trace	4.23	6.43	1.84
Li_2O	N・D	N・D	N・D	0.02	0.06	Trace	N・D	—	—	—
Ig-loss	0.27	0.87	0.34	0.18	0.36	0.38	1.04	0.35	0.37	10.8

2. 市販フリットの化学成分と耐水性ならびに 重金属溶出試験

表面性状にかかる貫入、白華現象および色むらは、フリットの影響が大きいため、フリットについての化学成分と耐水性を調べた。表1にフリット、長石および蛙目粘土の化学成分を示した。主原料となるフリットの使用量は、月約1000トンで無鉛フリットと有鉛フリットである。無鉛フリットは透明性の強いもの、失透性のもの、および白色フリットに大別される。これらのフリットを1種または、数種類を用い、長石、石灰石、蛙目粘土および着色剤等を混合し瓦用釉薬を調製している。長石は、現在三河長石を主に使用しているが、一部特殊な釉薬においては、釜戸長石も使用されている。表2に代表的フリットの耐水性と溶出試験結果を示した。試験方法は、フリットを250～500 μ mの標準篩でふるい分け、これを水洗して表面に付着した微粉末を除去した後、95%エチルア

表2 フリットの耐水性と金属類の溶出量

品名	耐水性 減量(%)	溶出量 (ppm)				
		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO
透明性フリット①	0.51	1177	180	—	—	—
失透性フリット⑤	0.71	401	572	587	40	—
白フリット	1.37	623	539	434	59	—
有鉛フリット	0.66	19	—	—	—	70

ルコールで洗浄して約105℃の空気浴中で1時間乾燥したものを試料とした。この試料を使い耐水性および溶出試験を行った。耐水性については、試料5gを秤量し温水(約50℃)100mlと共に250mlの二重ふた付ポリエチ容器に入れ、20分ごとに振とうさせ、5時間行いNo.6のろ紙でこし、その減量を測定した。また、溶出量は、ろ過した溶液にてNa₂O、K₂O、CaO、MgOおよびPbO等を測定した。この結果耐水性は、白フリットで1.37%の減量となり、失透性フリットと透明フリットは、0.71%、0.51%の減量となった。また、有鉛フリットは、0.66%の減量になった。

3 市販釉薬の性状

3.1 基礎釉薬のゼーゲル式

現在、使用中の代表的瓦用釉薬のゼーゲル式を表3に示した。これらの釉薬は、焼成温度1100～1140℃で焼成すれば美しい色調を呈する。種類別にみると、ハイシルバー色釉薬は、ZrO₂をほとんど含まず、失透性のある無鉛フリットを用い、CaO、B₂O₃を多く含む基礎釉で、Co、Mn、Fe、Ni系の黒色顔料を2～3%添加することにより1種の分相現象となり海鼠調のまだらの色調となるものである。シルバー色釉薬は、ハイシルバー色釉薬よりCaO、B₂O₃は、やや少なくZnOとZrO₂を含む基礎釉に、黒色顔料を2～3%加えて作られている。黄金色釉薬は、ZnOを含んだ基礎釉にFe、Cr系の赤茶顔料を添加し赤味のある明るい黄金色を出している。いぶし銀色釉薬は、PbOを多く含む珪酸鉛釉を基礎釉とし、Mn、Fe、Ti、Cu、Zr系の黒色顔料をやや多く加えた調合で美しい、いぶし銀光沢を作っている。釉薬は、基礎釉によ

表3 瓦用釉薬のゼーゲル式

(モル)

釉薬の種類	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
ハイシルバー色	0.207	0.194	0.587	0.012	—	—	0.289	3.593	0.528	0.003
ハイシルバー色	0.303	0.107	0.489	0.101	—	—	0.261	3.035	0.779	—
ハイシルバー色	0.198	0.213	0.494	0.095	—	—	0.258	2.972	0.582	0.003
シルバー色	0.174	0.331	0.314	0.005	0.176	—	0.234	2.611	0.381	0.004
青緑色	0.267	0.374	0.349	0.010	—	—	0.345	4.184	0.594	0.004
青緑色	0.211	0.335	0.367	0.087	—	—	0.278	3.118	0.520	0.003
新青緑色	0.238	0.142	0.286	0.214	0.120	—	0.335	3.395	0.163	0.001
青銅色	0.323	0.445	0.228	0.004	—	—	0.416	4.163	0.687	0.004
黄金色	0.142	0.107	0.509	0.045	0.097	0.100	0.241	1.928	0.029	0.003
いぶし銀色	0.170	0.015	0.197	0.006	—	0.612	0.163	2.192	0.037	0.002

って加える酸化金属および顔料の量も異なり、また、焼成雰囲気等による変化も大きく左右されるため各々のもつ釉薬の特性を十分に知りつくす必要がある。

3.2 熱膨脹曲線図と熱膨脹係数

図1に代表的市販釉薬の熱膨脹曲線図と熱膨脹係数を示した。測定方法は、耐火断熱レンガのさやに釉薬を入れ、1140℃で溶融した後、自然冷却し、8mmφ×50mmℓの大きさに切断・研磨したものを熱膨脹試験用試料とした。この結果、熱膨脹係数(20～500℃以下すべて同温度)は、青銅色釉薬で $7.4 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$ 、青緑色釉薬は、 $6.1 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$ 、シルバー色釉薬は、 $6.3 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$ 、および黄金色釉薬は、 $6.8 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$ となった。なお参考のため素地の熱膨脹曲線図を図2に示した。

3.3 市販釉薬瓦の溶出試験

表4に各種釉薬瓦のpH6における74時間後の浸漬溶液の重金属類の溶出量について示した。表より、Naで見ればハイシルバー色釉薬瓦は、2.3ppm、青銅色釉薬瓦で2.0ppm黄金色釉薬瓦は1.1ppmとなっていた。Kで見ればハイシルバー色釉薬瓦は1.3ppmであり、その他は0.5ppm以下となった。Caでは、ハイシルバー色釉薬瓦が一番多く1.2ppmで他の釉薬瓦は0ppmとなり溶出は無かった。またFeで見れば、青緑色釉薬瓦が1.0ppmであり他は0.7ppm以下であった。この事から溶出量においては問題はなかった。なお試験体は、50×50mmの大きさのものを200mlの溶液に浸漬したときの値である。

表4 pH6における74時間後の重金属の溶出量(ppm)

溶出金属	ハイシルバー	シルバー	青緑	青銅	黄金	いぶし銀	新青緑
Fe	0	0.6	1.0	0.7	0.6	0	0.5
Cu	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.4	0.1
Ca	0	1.2	0	0	0	0	0
Na	2.3	1.1	0.9	2.0	1.1	1.9	1.1
K	1.3	0.4	0.3	0.5	0.2	0.4	0.5

4 釉薬調査試験

4. 基礎釉の性状

透明性基礎釉、失透性基礎釉および白色基礎釉をもとに、各々の Al_2O_3 と SiO_2 を変化させ、実用窯(SK3a)で焼成した時の焼成後の性状を図3～5に示した。

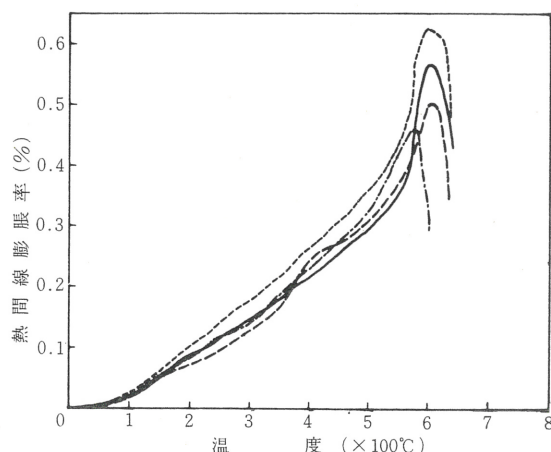


図1 市販釉薬の熱膨脹曲線図

熱膨脹係数(20～500℃)

--- 青銅	$7.4 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$
— 青緑	$6.1 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$
... シルバー	$6.3 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$
-・- 黄金	$6.8 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$

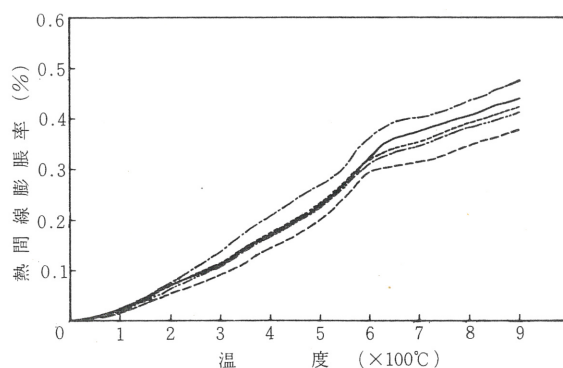


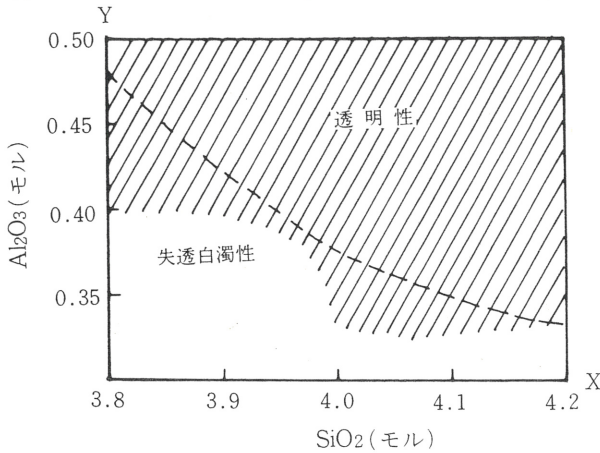
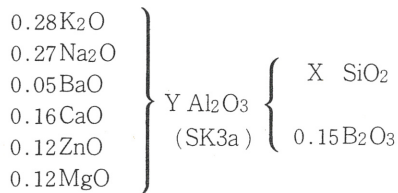
図2 素地土の熱膨脹曲線図(焼成)

熱膨脹係数(20～500℃)

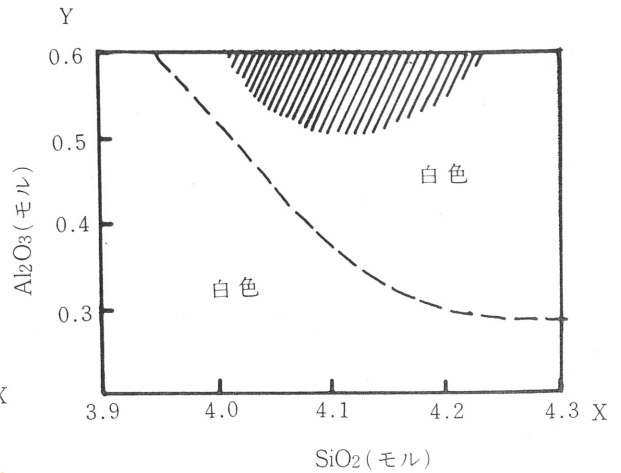
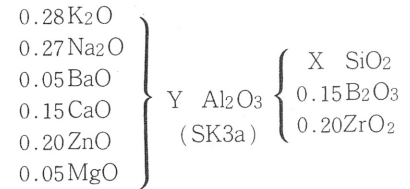
--- *	
--- 11 (1180℃)	$5.63 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$
— 0 (1100℃)	$4.68 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$
... 1 (1100℃)	$4.69 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$
--- 10 (1180℃)	$4.56 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$
--- 0 (1180℃)	$4.06 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$

* 本報告書70頁の表3の調査番号である。

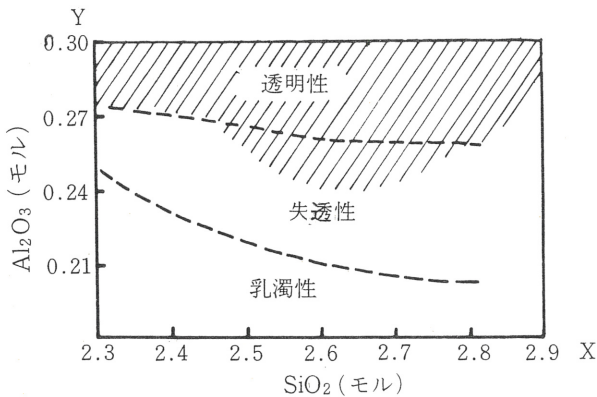
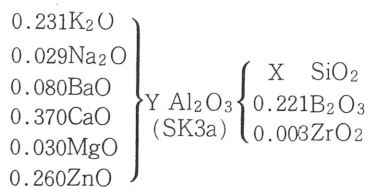
図より、 Al_2O_3 と SiO_2 が少なくなる方向に失透性又は白濁の色調となり、分相現象が起きた。 Al_2O_3 と SiO_2 を多くした方向では、透明性は良くなり貫入が発生しやすくなった。また失透性基礎釉のCaO、MgO、ZnOを変化させた場合の性状を図6に示したが、図よりCaO、MgO、ZnOの割合により乳濁、失透、不溶と溶融状態が大きく変化することがわかった。また貫入の発生もなかった。

図3 透明性基礎釉の Al_2O_3 — SiO_2 変化性状図

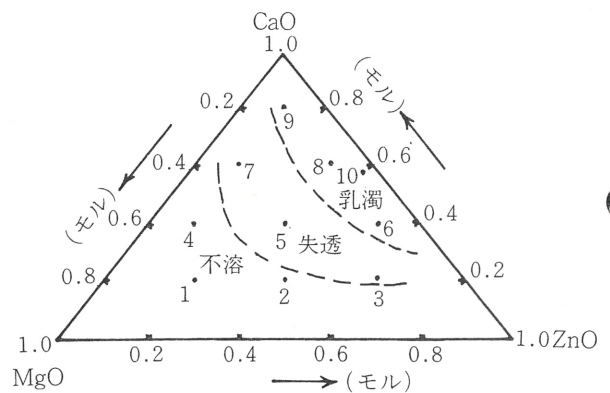
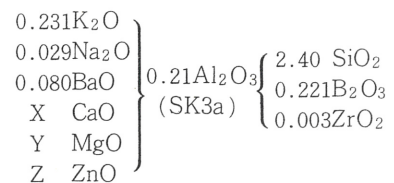
(斜線部分は貫入発生の多いところ)

図5 白色基礎釉の Al_2O_3 — SiO_2 の変化性状図

(斜線部分は貫入発生の多いところ)

図4 失透性基礎釉の Al_2O_3 — SiO_2 変化性状図

(斜線部分は貫入発生の多いところ)

図6 失透性基礎釉の CaO — MgO — ZnO の変化性状図

5 試作瓦用釉薬のゼーゲル式

試作瓦に施釉した釉薬のゼーゲル式を表5に示し、併せて図7にその熱膨脹曲線図を示した。熱膨脹係数で現わせば、ハイシルバー色釉薬では、 $5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20~500 $^\circ\text{C}$ 以下同温度)、シルバー色釉薬は、 $6.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、いぶし銀色釉薬は、 $6.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ およびトルコ青色釉薬は、 $5.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ となり、市販釉薬よりも小さい熱膨脹係数の釉薬を得た。

表5 試作釉薬のゼーゲル式 (SK3a)

成分	シルバー色	ハイシルバー色	いぶし銀色	トルコ青色
K_2O	0.280	0.207	0.172	0.280
Na_2O	0.270	0.194	0.042	0.270
CaO	0.150	0.587	0.118	0.150
MgO	0.050	0.012	0.009	0.050
ZnO	0.200	—	—	0.200
CaO	0.050	—	—	0.050
PbO	—	—	0.658	—
Al_2O_3	0.500	0.289	0.250	0.400
SiO_2	4.000	3.593	2.800	3.900
B_2O_3	0.150	0.528	0.113	0.150
ZrO_2	0.200	0.003	0.002	0.200

着色剤	黑色顔料 2.0%	黑色顔料 2.0%	MnO_2 10.0%	トルコ青顔料
			TiO_2 8.0%	5.0%
			CuO 2.0%	バナジウム黄
			ZrSiO_4 2.0%	顔料 1.0%
			Fe_2O_3 3.0%	

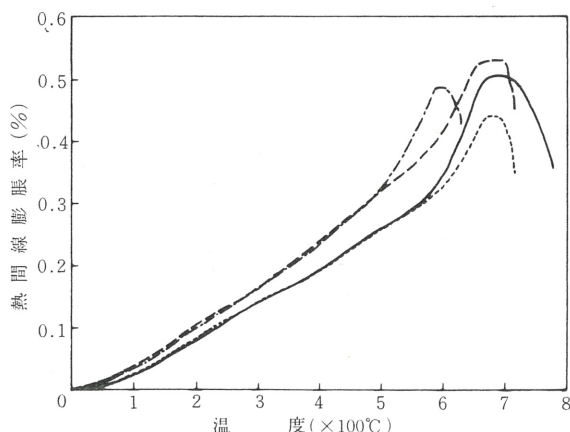


図7 試作釉の熱膨脹曲線図

熱膨脹係数 (20~500 $^\circ\text{C}$)

— いぶし銀	$6.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- - - ハイシルバー	$5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
..... シルバー	$6.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- · - · - トルコ青	$5.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

6 瓦用釉薬の調合割合

現在市販釉薬は、主原料となる長石は、三河長石を主体に使用されているが、釜戸長石におきかえた場合の良結果となった調合割合を表6~15に示す。表6~13までは、SK3aで実用化を可能とするものであるが、表14および15は、やや溶融範囲が広くSK3a~4aで実用化を可能とする調合割合である。以下10種類の釉薬について説明を加える。

表6釉は、市販ハイシルバー釉薬と同程度の外観を示し安定性のある海鼠調の紋様釉である。表7釉は、シルバー色釉薬で市販釉とくらべ非常に安定した色調を帯びる釉薬である。表8は、青緑色釉薬で焼成雰囲気において強い酸化炎は、非常に呈色が明るくなり美しい青緑色を帯びる。表9は、黄金色釉薬で強い酸化炎では黄味の強い黄金色となり非常に安定した釉薬である。表10は、いぶし銀色釉薬で非常に鉛分も多くややマット性の銀光沢のある釉薬で市販釉薬と比較しても大差なく実用化が可能である。表11は、青銅色釉薬で焼成雰囲気も酸化炎が理想であり呈色も明るくなり安定

表6 ハイシルバー色釉薬 (重量%)

失透性無鉛フリット	36.4	黑色顔料	1.8
釜戸長石	42.7	セラミックバインダー	1.0
鼠石灰石	7.3		
カオリン	4.5		
珪石	9.1		

表7 シルバー色釉薬 (重量%)

透明性無鉛フリット	40.0	黑色顔料	2.0
釜戸長石	45.0	セラミックバインダー	1.0
亜鉛華	5.0		
鼠石灰石	5.0		
カオリン	5.0		

表8 青緑色釉薬 (重量%)

透明性無鉛フリット	22.0	青緑色顔料	4.0
失透性無鉛フリット	22.0	(CuO-CoO系)	
釜戸長石	48.0	酸化銅	2.0
鼠石灰石	2.0		
カオリン	3.0	セラミックバインダー	1.0
珪石	3.0		

した青銅色釉薬である。表12は、新青緑色釉薬で、表8釉薬にくらべやや青味のある青緑色で酸化炎焼成がより発色をよくする釉薬である。表13は、いぶし銀色釉薬であり、この釉薬も安定した色調を示し、銀光沢のあるやや黒味のいぶし銀色釉薬である。表14は、トルコ青色釉薬であり、焼成温度もやや高くSK3a~4a焼成では貫入も少なく安定した色調となり、工業化を可能とする釉薬である。表15は、シルバー色釉薬でSK3a~4a焼成にて安定したシルバー色となり貫入も少なく寒冷地向けの陶器瓦釉薬として工業化が可能である。

表9 黄金色釉薬 (重量%)

透明無鉛フリット	45.0	酸化クローム	0.2
釜戸長石	33.0	弁柄	2.0
亜鉛華	6.0		
鼠石灰石	2.0	セラミックバインダー	1.0
カオリン	4.0		
珪石	5.0		
アルミナ	5.0		

表10 いぶし銀色釉薬 (重量%)

有鉛フリット	54.0	二酸化マンガ	10.0
透明性無鉛フリット	3.0	酸化第2鉄	3.0
釜戸長石	43.0	酸化チタン	8.0
		炭酸銅	2.0
		ジルコニット	2.0
		セラミックバインダー	1.0

表11 青銅色釉薬 (重量%)

透明性無鉛フリット	42.0	酸化コバルト	0.8
釜戸長石	55.0	酸化クローム	1.0
カオリン	3.0	セラミックバインダー	1.0

表12 新青緑色釉薬 (重量%)

透明性無鉛フリット	40.0	酸化コバルト	0.02
釜戸長石	45.0	青緑色顔料	3.0
ドロマイ	8.0		
亜鉛華	2.0	セラミックバインダー	1.0
カオリン	5.0		

表13 いぶし銀色釉薬 (重量%)

有鉛フリット	47.3	二酸化マンガ	10.0
無鉛フリット	7.5	酸化チタン	8.0
釜戸長石	38.0	酸化銅	2.0
カオリン	4.6	ジルコニット	2.0
珪石	2.6	弁柄	3.0
		セラミックバインダー	1.0

表14 トルコ青色釉薬 (重量%)

釜戸長石	35.9	トルコ青色顔料	5.0
鼠石灰石	4.1	バナジウム黄顔料	1.0
亜鉛華	4.4	セラミックバインダー	1.0
炭酸バリウム	2.7		
タルク	1.7		
村上粘土	5.4		
カオリン	5.7		
珪石	5.5		
透明性無鉛フリット	24.7		
ジルコニット	9.9		

表15 シルバー色釉薬 (重量%)

釜戸長石	31.6	黒色顔料	2.0
鼠石灰石	3.6	セラミックバインダー	1.0
亜鉛華	3.8		
炭酸バリウム	2.4		
タルク	1.5		
村上粘土	4.8		
カオリン	11.1		
珪石	10.9		
透明性無鉛フリット	21.6		
ジルコニット	8.7		

7 ま と め

釉薬における貫入、白華現象など表面性状の欠点防止策として、フリットの組成、耐水性および釉薬調合等を行い、その諸物性を調べた結果、現在使用中の釉薬平均熱膨脹係数は、 $6.1 \sim 7.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20~500 $^\circ\text{C}$) であり、試作した改良釉薬は、 $5.4 \sim 6.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20~500 $^\circ\text{C}$) となり、貫入の少ない釉薬を得た。また、分相現象が起きるハイシルバー色釉薬は、素地土および焼成条件等の影

響により色むらも起りやすく十分考慮に入れ操作する必要がある。また、現在の市販陶器瓦は重金属等の溶出量も何ら問題はなかった。なお、釉薬は、焼成条件等が表面性状に大きく左右されるた

め各々のもつ釉薬の特性値を十分知りつくし実用化へ結びつけるのが最大の得策であると考えられる。