

瓦用釉薬の貫入防止及び耐水性の改善

永柳 辰一 榊原 満 今西千恵子 森川 泰年

Prevention of Craze and Improvement of
Water Resisting Qualities on Rooftile Glazes
by

Tatsuichi NAGAYANAGI, Mitsuru SAKAKIBARA,
Chieko IMANISHI and Hirotohi MORIKAWA

素地と釉薬の熱膨張係数の差の小さい釉薬の開発を行った。その結果、開発した化粧釉は、 $5.21 \sim 5.80 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($20 \sim 580^\circ\text{C}$) で、素地の熱膨張係数に極めて近い値を示し、貫入も減少した。

また、耐水性については、 90°C の10%硫酸中に5時間浸漬した後の重量減少率と硫酸を用いてpH 2, 4及び6に調整した溶液に8日間浸漬した時の表面性状の変化を比較したが、化粧釉は0.12~0.22%と極めて小さく耐水性は良好であった。また、化粧釉に各種の顔料を添加することにより良好な発色が得られた。

1. ま え が き

陶器瓦釉薬は、フリットを多く使用するため、貫入が多く、耐水性に問題がある。そこで貫入が少なく、耐水性の良好な釉薬として、化粧釉を開発し瓦の高級化を図ることを目的として研究を実施した。なお、化粧釉の定義としては、極めて粘土分の多い釉薬で、組成的には、化粧土と釉薬の中間のものということとする。

2. 試 験 方 法

2.1 使用原料

使用した原料は、福島長石、天草陶石、村上粘土、朝鮮カオリン、福島珪石、赤坂鼠石灰、アルミナ、中国タルク、炭酸バリウム、亜鉛華、ジルコン、フリットである。主な原料の化学分析値を表1に示す。また、表2に使用原料のゼーゲル式を示す。

2.2 化粧釉の調合割合

基礎化粧釉として、透明性化粧釉とジルコン添加の白色化粧釉の2種類を調合し、塩基性酸化物を一定にし、 Al_2O_3 と SiO_2 の割合を変化させた。

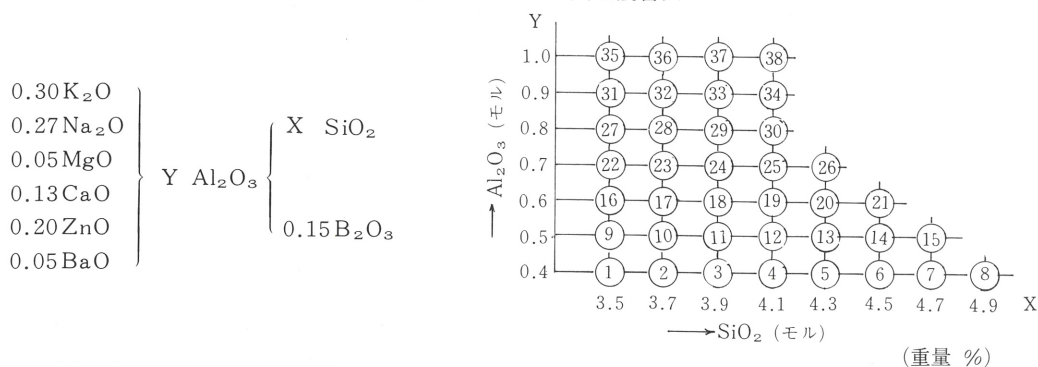
表1 使用原料の化学分析値 (重量%)

化学成分	福島長石	天草陶石	村上粘土	朝鮮カオリン	福島珪石	赤坂鼠石灰
SiO_2	66.74	75.14	63.48	48.00	99.00	0.18
TiO_2	—	0.06	0.12	0.80	—	—
Al_2O_3	18.57	16.12	25.87	34.90	0.40	0.18
Fe_2O_3	0.18	0.22	0.34	0.09	0.03	0.05
CaO	0.24	0.18	—	0.64	—	55.16
MgO	—	0.10	1.01	0.58	—	0.50
K_2O	10.42	2.68	2.26	—	—	—
Na_2O	3.48	0.62	0.76	—	—	—
Ig. loss	0.37	4.88	5.57	14.19	0.22	43.90

表2 主要原料のゼーゲル式

原 料 名	ゼ ー ゲ ル 式
天 草 陶 石	$0.28 \text{ K}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 7.9 SiO}_2 \text{ 1.7 H}_2\text{O}$
村 上 粘 土	$0.24 \text{ K}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 4.1 SiO}_2 \text{ 1.2 H}_2\text{O}$
朝鮮カオリン	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 2.0 SiO}_2 \text{ 2.0 H}_2\text{O}$
福島長石	$0.328 \text{ Na}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 1.067 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 0.649 \text{ K}_2\text{O} \\ 0.023 \text{ CaO} \end{array} \right. \text{ 6.509 SiO}_2 \text{ 0.120 H}_2\text{O}$
フリット	$0.9 \text{ Na}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 0.1 \text{ K}_2\text{O} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 3.2 \text{ SiO}_2 \\ 0.5 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

表3 透明性化粧釉のゼーゲル式と調合表

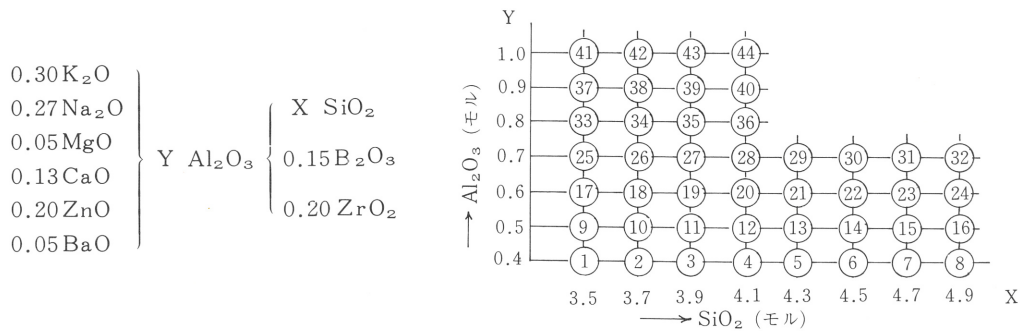


番号	フリット	福島長石	天草陶石	村上粘土	タルク	鼠石灰	亜鉛華	炭酸バリウム	カオリン	アルミナ	珪石
1	26.0	38.2	13.8	5.7	1.8	3.7	4.7	2.8	—	—	3.3
2	25.2	36.9	13.4	5.5	1.7	3.6	4.5	2.7	—	—	6.5
3	24.4	35.7	12.9	5.3	1.7	3.5	4.3	2.7	—	—	9.5
4	23.6	34.7	12.5	5.1	1.6	3.4	4.2	2.6	—	—	12.3
5	22.9	33.6	12.0	5.0	1.6	3.3	4.1	2.5	—	—	15.0
6	22.2	32.6	11.8	4.8	1.5	3.2	4.0	2.4	—	—	17.5
7	21.6	31.7	11.4	4.7	1.5	3.1	3.8	2.4	—	—	19.8
8	21.0	30.8	11.1	4.6	1.5	3.0	3.7	2.3	—	—	22.0
9	25.0	36.7	13.3	5.4	1.7	3.6	4.5	2.7	7.1	—	—
10	24.2	35.6	12.9	5.3	1.7	3.5	4.3	2.6	6.9	—	3.0
11	23.5	34.5	12.5	5.1	1.6	3.4	4.2	2.6	6.6	—	6.0
12	22.8	33.4	12.1	5.0	1.6	3.2	4.1	2.5	6.4	—	8.9
13	22.2	32.5	11.7	4.8	1.5	3.2	3.9	2.4	6.3	—	11.5
14	21.6	31.5	11.4	4.7	1.5	3.1	3.8	2.3	6.1	—	14.0
15	20.9	30.7	11.1	4.6	1.4	3.0	3.7	2.3	5.9	—	16.4
16	24.3	35.7	12.9	5.3	1.7	3.5	4.3	2.7	6.9	2.7	—
17	23.3	34.3	12.4	5.1	1.6	3.3	4.2	2.5	13.3	—	—
18	22.7	33.3	12.0	4.9	1.6	3.3	4.0	2.5	12.9	—	2.8
19	22.0	32.3	11.7	4.8	1.5	3.2	3.9	2.4	12.5	—	5.7
20	21.5	31.4	11.3	4.7	1.5	3.1	3.8	2.3	12.1	—	8.3
21	20.9	30.5	11.0	4.5	1.4	3.0	3.7	2.3	11.8	—	10.9
22	23.7	34.7	12.6	5.2	1.6	3.4	4.2	2.6	6.7	5.3	—
23	22.8	33.4	12.1	4.9	1.6	3.3	4.0	2.5	12.8	2.6	—
24	22.0	32.1	11.6	4.8	1.5	3.1	3.9	2.4	18.6	—	—
25	21.3	31.3	11.3	4.6	1.5	3.1	3.8	2.3	18.1	—	2.7
26	20.9	30.7	11.1	4.6	1.4	3.0	3.7	2.3	11.9	2.3	8.1
27	23.1	33.8	12.2	5.0	1.6	3.3	4.1	2.5	6.5	7.8	—
28	22.2	32.6	11.8	4.8	1.5	3.2	4.0	2.4	12.5	5.0	—
29	21.4	31.4	11.3	4.7	1.5	3.1	3.8	2.3	18.1	2.4	—
30	20.6	30.3	10.9	4.5	1.4	3.0	3.7	2.2	23.4	—	—
31	22.5	33.0	11.9	4.9	1.6	3.2	4.0	2.4	6.4	10.1	—
32	21.6	31.8	11.5	4.7	1.5	3.1	3.9	2.4	12.3	7.2	—
33	20.9	30.6	11.1	4.5	1.4	3.0	3.7	2.3	17.8	4.2	—
34	20.1	29.6	10.7	4.4	1.4	2.9	3.6	2.2	22.8	2.3	—
35	21.9	32.2	10.6	4.8	1.5	3.2	3.9	2.4	6.2	12.3	—
36	21.1	31.0	11.2	4.6	1.5	3.0	3.8	2.3	12.0	9.5	—
37	20.4	29.9	10.8	4.5	1.4	2.9	3.6	2.2	17.4	6.9	—
38	19.7	28.9	10.5	4.3	1.4	2.8	3.5	2.1	22.4	4.4	—

表3に透明性化粧釉のゼーゲル式と調合割合を、
 表4に白色化粧釉のゼーゲル式と調合割合を示す。
 また、白色化粧釉のうち焼成性状が良好であったNo.21を基礎釉として、黒、グレー、ライラック、トルコ青、ピーコック、黄色、赤茶、オレンジ、マロン、海碧等の顔料を外割で6, 9, 12%添加して着色化粧釉を調合した。

また、白色化粧釉のうち焼成性状が良好であったNo.21を基礎釉として、黒、グレー、ライラック

表4 白色化粧釉のゼーゲル式と調合表



番号	フリット	福島長石	天草陶石	村上粘土	タルク	鼠石灰	亜鉛華	炭酸バリウム	カオリン	アルミナ	珪石	ジルコン
1	24.3	35.6	12.9	5.3	1.7	3.5	4.3	2.6	—	—	—	9.8
2	23.6	34.6	12.5	5.1	1.6	3.4	4.2	2.6	—	—	2.9	9.5
3	22.9	33.5	12.1	5.0	1.6	3.2	4.1	2.5	—	—	5.9	9.2
4	22.2	32.6	11.8	4.8	1.5	3.2	4.0	2.4	—	—	8.6	8.9
5	21.6	31.6	11.4	4.7	1.5	3.1	3.8	2.3	—	—	11.2	8.7
6	21.0	30.7	11.1	4.6	1.5	3.0	3.7	2.3	—	—	13.7	8.4
7	20.4	29.9	10.8	4.5	1.4	2.9	3.6	2.2	—	—	16.0	8.2
8	19.9	29.1	10.5	4.3	1.4	2.8	3.5	2.2	—	—	18.2	8.0
9	23.6	34.7	12.5	5.2	1.6	3.4	4.2	2.6	—	2.7	—	9.5
10	22.7	33.4	12.0	5.0	1.6	3.2	4.0	2.5	6.4	—	—	9.2
11	22.1	32.4	11.7	4.8	1.5	3.2	3.9	2.4	6.3	—	2.8	8.9
12	21.5	31.5	11.4	4.7	1.5	3.1	3.8	2.3	6.1	—	5.5	8.6
13	20.9	30.6	11.1	4.5	1.4	3.0	3.7	2.3	5.9	—	8.1	8.4
14	20.3	29.8	10.8	4.4	1.4	2.9	3.6	2.2	5.8	—	10.6	8.2
15	19.8	29.0	10.5	4.3	1.4	2.8	3.5	2.2	5.6	—	12.9	8.0
16	19.3	28.3	10.2	4.2	1.3	2.8	3.4	2.1	5.5	—	15.1	7.8
17	23.0	33.8	12.2	5.0	1.6	3.3	4.1	2.5	—	5.2	—	9.3
18	22.4	32.8	11.9	4.9	1.6	3.2	4.0	2.4	—	5.0	2.8	9.0
19	21.3	31.3	11.3	4.7	1.5	3.1	3.8	2.3	12.1	—	—	8.6
20	20.8	30.5	11.0	4.5	1.4	3.0	3.7	2.3	11.8	—	2.6	8.4
21	20.2	29.7	10.7	4.4	1.4	2.9	3.6	2.2	11.5	—	5.2	8.1
22	19.7	28.9	10.4	4.3	1.4	2.8	3.5	2.1	11.2	—	7.7	7.9
23	19.2	28.1	10.2	4.2	1.3	2.7	3.4	2.1	10.9	—	10.0	7.7
24	18.7	27.5	9.9	4.1	1.3	2.7	3.3	2.0	10.6	—	12.0	7.6
25	22.4	32.9	11.9	5.0	1.6	3.2	4.0	2.4	—	7.6	—	9.0
26	21.6	31.7	11.5	4.7	1.5	3.1	3.9	2.4	6.0	4.8	—	8.7
27	20.8	30.6	11.1	4.6	1.4	3.0	3.7	2.3	11.8	2.3	—	8.4
28	20.1	29.5	10.7	4.4	1.4	2.9	3.6	2.2	17.1	—	—	8.1
29	19.8	29.0	10.5	4.3	1.4	2.8	3.5	2.2	11.2	2.2	5.1	8.0
30	19.3	28.3	10.2	4.2	1.3	2.8	3.4	2.1	10.9	2.2	7.5	7.8
31	18.8	27.6	10.0	4.1	1.3	2.7	3.3	2.0	10.7	2.1	9.8	7.6
32	18.3	26.9	9.7	4.0	1.3	2.6	3.3	2.0	10.4	2.1	12.0	7.4
33	22.0	32.1	11.6	4.8	1.5	3.1	3.9	2.4	—	9.8	—	8.8
34	21.1	31.0	11.2	4.6	1.5	3.0	3.7	2.3	6.0	7.1	—	8.5
35	20.4	29.9	10.8	4.4	1.4	2.9	3.6	2.2	11.6	4.6	—	8.2
36	19.7	28.9	10.4	4.3	1.4	2.8	3.5	2.1	16.8	2.2	—	7.9
37	21.4	31.4	11.3	4.6	1.5	3.1	3.8	2.3	—	12.0	—	8.6
38	20.6	30.3	10.9	4.5	1.4	2.9	3.7	2.2	5.9	9.3	—	8.3
39	19.9	29.2	10.6	4.3	1.4	2.9	3.5	2.2	11.3	6.7	—	8.0
40	19.3	28.2	10.2	4.2	1.3	2.8	3.4	2.1	16.4	4.3	—	7.8
41	20.9	30.6	11.0	4.5	1.4	3.0	3.7	2.3	—	14.1	—	8.4
42	20.1	29.6	10.7	4.4	1.4	2.9	3.6	2.2	5.7	11.3	—	8.1
43	19.5	28.6	10.3	4.3	1.3	2.8	3.5	2.1	11.1	8.7	—	7.8
44	18.8	27.7	10.0	4.1	1.3	2.7	3.4	2.1	16.0	6.3	—	7.6

2.3 粉碎方法

試験体用化粧釉は、らいかい機を用いて200g調合で4時間粉碎した。

2.4 試験体の作製

試験体は、瓦用配合粘土を用いて石膏型手起しで成形した角型および瓦型素地に、2.2で述べた調合の釉薬を施釉し、角型のものは電気炉で、瓦型のものは実操業のトンネル窯により焼成した。

2.5 物性試験

2.5.1 熱膨張試験

瓦用配合粘土を用いて石膏型手起しで成形した素地をSK2aで焼成した後8mmφ×50mmに切り出して熱膨張用試験体とした。また、市販のハイシルバー及び黄金色の釉薬と、2.2で述べた白色化粧釉のうち、成績良好なものについて電気炉にて溶融し、素地の場合と同様な大きさの試験体を切り出し熱膨張用に供した。

2.5.2 粒度分析

上記試験結果が良好であった白色化粧釉No.11、21及び31の粒度構成を調べるために、標準篩及びアンドレアゼン・ピペット法により粒度分析を実施した。

2.5.3 インキ試験

2.4で述べた試験体及び市販のハイシルバー、青緑、黄金、青銅釉について青インキを用いてインキ試験を行い、貫入の状態を観察した。

2.5.4 耐水性試験

市販の5種類の釉薬及び2.2で述べた化粧釉をSK2aで溶融したものを粉碎し、250~500μmに粒度調整したものを90℃の10%硫酸に5時間浸漬させた後の重量減少率を測定した。また、2.2で述べた化粧釉に着色剤を添加して作った試験体について、硫酸を用いてpH2、4及び6に調整した溶液に8日間浸漬し、釉表面の退色等の変化を観察した。

3. 試験結果および考察

3.1 熱膨張試験

結果を図1~5に示す。20~580℃における熱膨張係数は、表5のとおりである。市販のハイシルバー色釉が $8.36 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ 、黄金色釉が $8.04 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ と瓦素地の $5.80 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ に比較してかなり高いのに対し、化粧釉は、白色化粧釉No.11が

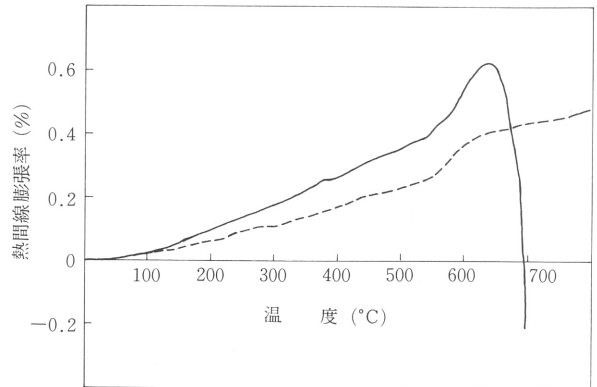


図1 代表的市販釉薬の熱膨張曲線図

----- 素地 (1120°C 焼成物)
—— ハイシルバー色釉薬

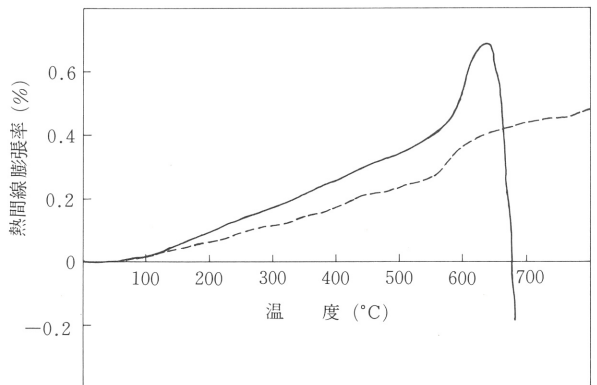


図2 代表的市販釉薬の熱膨張曲線図

----- 素地 (1120°C 焼成物)
—— 黄金色釉薬

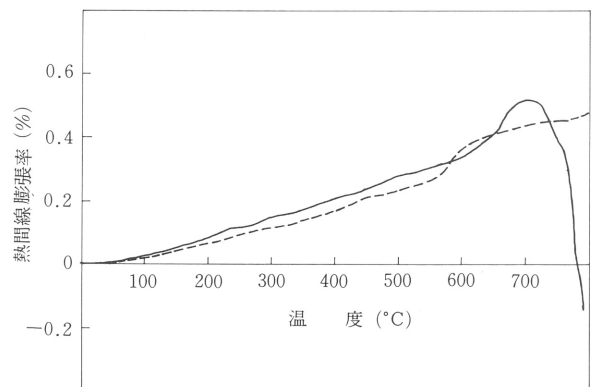


図3 白色化粧釉の熱膨張曲線図

----- 素地 (1120°C 焼成物)
—— No.11化粧釉

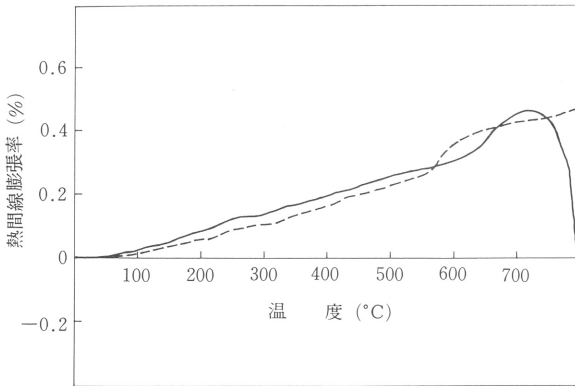


図4 白色化粧釉の熱膨張曲線図

----- 素地(1120°C焼成物)
—— No.21化粧釉

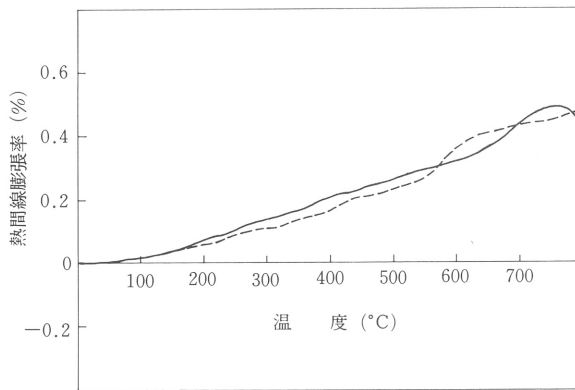


図5 白色化粧釉の熱膨張曲線図

----- 素地(1120°C焼成物)
—— No.31化粧釉

表5 素地及び釉薬の熱膨張係数

素地及び釉薬	熱膨張係数 $\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20~580°C)
素地(1120°C焼成物)	5.80
ハイシルバー色釉	8.36
黄金色釉	8.04
化粧釉 No.11	5.80
化粧釉 No.21	5.21
化粧釉 No.31	5.54

$5.80 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$, No.21が $5.21 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$, No.31が $5.54 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ となり、素地の熱膨張係数に極めて近い結果が得られた。したがって、市販の釉薬に比べて化粧釉は、貫入が少なくなった。

3.2 粒度分析

表6に化粧釉の粒度分布を示した。どの釉も44

表6 化粧釉の粒度分布 (重量%)

粒径(μm)	5 >	5~10	10~20	20~30	30~44	44<
化粧釉No.11	29.0	17.5	28.5	17.0	8.0	0.0
化粧釉No.21	30.5	18.0	26.0	14.0	11.5	5.0
化粧釉No.31	33.5	20.0	29.0	14.5	3.0	5.0

μm 以下がほとんどで非常に細かい粒度組成となっている。このためうすく施釉した場合にややちぢれやすい傾向にあり、また、極端に厚く施釉した場合も欠点が現われるため適度の粒度と施釉厚みを守る必要がある。

3.3 焼成性状

透明性化粧釉の表面性状を図6に示す。図より

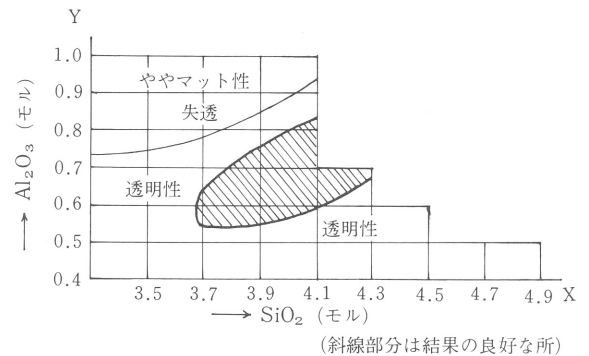


図6 透明性化粧釉の性状

Al_2O_3 が0.4~0.7モルで SiO_2 が3.5~4.9モルの範囲では、光沢の良い透明性化粧釉が得られた。

一方、 Al_2O_3 が0.8~1.0モルで SiO_2 が3.5~4.1モルの範囲では、やや溶け前となり、つや消しの釉調となった。斜線部は光沢、貫入の両方の結果の良かったものである。

白色化粧釉の表面性状を図7に示す。図から、 Al_2O_3 が0.4~0.7モルで SiO_2 が3.5~4.9モルの範囲では、光沢の良い化粧釉が得られた。 Al_2O_3 が0.8~1.0モルで SiO_2 が3.7~4.1モルの範囲では、やや溶け前で、つや消しの釉調となった。斜線部は光沢、貫入の両方の結果の良好なものである。また、焼成性状の良好なものの中から白色化粧釉No.21を選んで市販の各種顔料を外割で6、9及び12%添加して、着色化粧釉の呈色試験を行った結果、良好な呈色を示した。

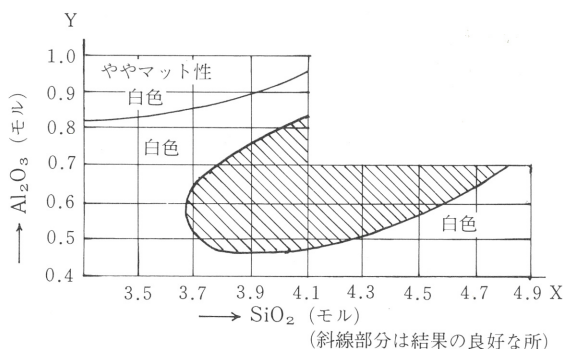


図7 白色化粧釉の性状

3.4 インキ試験

青インキを用いてインキ試験を行った結果、市販釉薬を施釉した試験体は、貫入も多かった。

一方、透明性化粧釉は、 Al_2O_3 が0.4～0.5モルで SiO_2 が3.5～4.3の範囲で貫入が観察された。また、白色化粧釉は、 Al_2O_3 が0.4～0.5モルで SiO_2 が3.5～3.7モルの範囲に貫入が観察された。総合的にみるといずれも、 Al_2O_3 と SiO_2 のモル比が多くなる方向に貫入が少なくなり、化粧釉No.21が最も安定していた。

3.5 耐水性

2.5.4の方法により測定した結果を表7に示す。

表7 釉薬の重量減少率

釉薬の種類	重量減少率 (%)
ハイシルバー色釉	2.23
青緑色釉	2.01
黄金色釉	4.77
青銅色釉	5.91
いぶし銀色釉	6.11
化粧釉 No. 11	0.14
化粧釉 No. 21	0.22
化粧釉 No. 31	0.12

市販の釉薬の重量減少率は、ハイシルバー色釉が2.23%、黄金色釉が4.77%、青緑色釉が2.01%、青銅色釉が5.91%、いぶし銀色釉が6.11%とかな

り大きかったが、白色化粧釉No.11は0.14%、No.21は0.22%、No.31は0.12%で極めて小さく良好な結果が得られた。また、No.11と21の白色化粧釉に着色剤を添加してSK2aで焼成した着色試験体を硫酸を用いてpH 2、4及び6に調整した溶液に8日間浸漬したものについて、その表面性状の変化を実体顕微鏡で観察した結果、市販釉薬は、侵され易く、化粧釉は極めて侵されにくいことがわかった。市販の釉薬では、ハイシルバー、いぶし銀色釉が侵され易く、青緑、青銅、黄金色釉は比較的侵されていない。実体顕微鏡で80倍の拡大写真から観察した場合、市販の釉薬は網目状の貫入であり、一方、開発した化粧釉は、わずかに毛状の貫入が観察されたが、肉眼的には見えない程度であった。

4. ま と め

現在使用されている市販陶器瓦釉は、低温用フリットを多く使用しているため、貫入、耐水性に問題があるため、エンゴベ加飾を取り入れたいわゆる粘土分の多い化粧釉の開発を行った結果、次のことが判った。

1. 貫入、耐水性に対し優れた釉の調合割合はフリット20.2%、福島長石29.7%、天草陶石10.7%、村上粘土4.4%、タルク1.4%、鼠石灰2.9%、亜鉛華3.6%、炭酸バリウム2.2%、カオリン11.5%、珪石5.2%、ジルコン8.1%である。
2. 上記の調合物に各種顔料を6～12%添加した場合、発色も優れている。
3. 市販の釉薬に比べ、化粧釉は、熱膨張率は小さく、素地の熱膨張係数は $5.80 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20～580 $^\circ\text{C}$)に対し、化粧釉は $5.21 \sim 5.80 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20～580 $^\circ\text{C}$)で、素地と釉に適合した値を示した。
4. 重量減少率は、市販の釉薬が2.01～6.11%に対し、化粧釉が0.12～0.22%の値となり、耐水性に優れていることを示した。