

いぶし調瓦用釉薬の品質向上

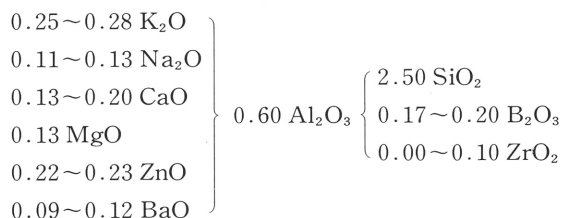
今西千恵子 松下 福三 榊原 満

Quality Improvement of IBUSHI Color Roofingtile Glaze

by

Chieko IMANISHI, Fukuzo MATSUSHITA
and Mitsuru SAKAKIBARA

無鉛フリットを使用して、いぶし調瓦用釉薬の品質向上を検討した。その結果、釉組成がアルミナ分の多いカオリンマット釉で、いぶし瓦に似たにぶい光沢のある銀色釉を得た。焼成温度1100~1140℃で良好な基礎釉の範囲はゼーゲル式、



であった。この基礎釉に MnO_2 10%, Fe_2O_3 2%, CuO 2~4%, TiO_2 6~9% に SnO_2 2% または $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 2% の着色剤を添加すると銀色のいぶし調となった。また、開発した釉薬について諸物性を試験した結果、貫入は減少し耐久性、耐水性、耐寒性について良好な結果を得た。

1. ま え が き

現在、三州陶器瓦業界でもおもに使用されているいぶし調の銀黒釉は、釉表面に細かい針状結晶を析出した一種の結晶釉である。釉組成は結晶を析出しやすくするためアルミナ、シリカ共に少なく、このため貫入、耐水性等に問題がある。本研究では無鉛フリットを使用して、結晶による銀色でなく、いぶし銀のようなにぶい光沢を目的としてアルミナ分の多いカオリンマット釉を検討することにより、いぶし調釉薬の品質向上を図るものである。

2. 試 験 方 法

2.1 使用原料

使用原料は無鉛フリット、福島長石、タルク、単石灰石、亜鉛華、炭酸バリウム、朝鮮カオリン、村上粘土、アルミナ、福島珪石、ジルコンを基礎釉に使用し、着色剤および呈色補助剤として二酸

化マンガン、酸化第2鉄、酸化銅、酸化チタン、酸化スズ、リン酸カルシウム、酸化クロム、バナジン酸アンモンを使用した。おもな原料の化学分析値を表1に示す。

2.2 釉薬の調合試験

表2に基礎釉のゼーゲル式と調合割合を示す。

試験体は5×5×1cmの大きさの石膏型で手起し成形した瓦素地を使用し、1100℃、1140℃、1180℃の3段階に分けて焼成した。焼成は電気炉を使用し、最高温度保持時間は30分で、その後は放冷とした。なお、釉薬の粉碎にはらいかい機を用い、100g調合で4時間細磨した。

また、上記基礎釉に着色剤を添加し、色釉を作成した。焼成条件は基礎釉と同様である。

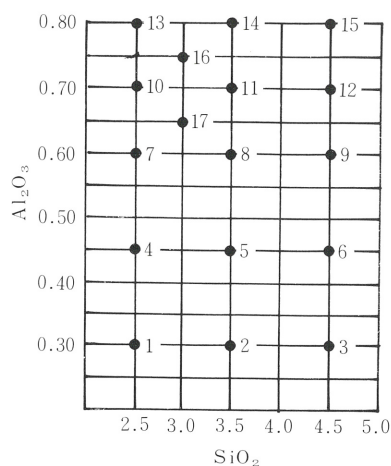
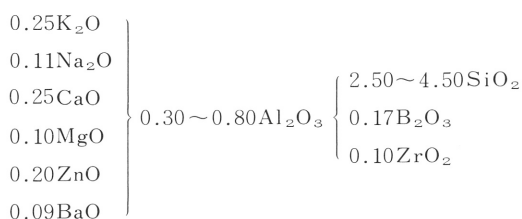
表3につや消剤とその添加量を示す。表4に呈色補助剤とその添加量を示す。焼成温度は1100℃、1140℃の2段階とした。

表1 原料の化学分析値

(重量%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss
福島長石	66.74	18.57	0.18	—	0.24	—	3.48	10.42	0.37
単石灰石	0.18	0.18	0.05	—	55.16	0.50	—	—	43.90
朝鮮カオリン	48.00	34.90	0.09	0.80	0.64	0.58	—	—	13.70
村上粘土	75.07	15.03	0.41	0.12	0.19	0.85	0.43	1.33	5.10
福島珪石	99.00	0.40	0.03	—	—	—	—	—	0.22
無鉛フリット	53.57	7.34	0.63	—	9.53	0.16	8.95	3.96	—

表2 基礎釉のゼーゲル式と調合割合 (1)



(重量%)

調合番号	無鉛フリット	福島長石	タルク	単石灰	亜鉛華	炭酸バリウム	カオリン	村上粘土	アルミナ	珪石	ジルコン
1	25.4	41.3	4.2	4.2	5.5	6.0	2.4	—	—	4.8	6.2
2	21.1	34.2	3.4	3.5	4.6	5.0	2.0	—	—	21.0	5.2
3	18.0	29.3	3.0	3.0	3.9	4.3	1.7	—	—	32.4	4.4
4	24.2	39.3	4.0	4.0	5.3	5.8	—	—	5.8	5.7	5.9
5	19.9	32.4	3.3	3.3	4.3	4.7	12.2	—	—	15.0	4.9
6	17.1	28.0	2.8	2.8	3.7	4.1	10.6	—	—	26.7	4.2
7	22.7	36.9	3.7	3.7	4.9	5.4	11.5	—	5.6	—	5.6
8	18.8	30.7	3.1	3.1	4.1	4.5	21.4	—	—	9.7	4.6
9	16.4	26.6	2.7	2.7	3.5	3.9	18.6	—	—	21.6	4.0
10	22.0	35.7	3.6	3.6	4.8	5.2	11.2	—	8.5	—	5.4
11	18.2	29.6	3.0	3.0	4.0	4.3	27.0	—	—	6.4	4.5
12	15.9	25.8	2.6	2.6	3.5	3.8	23.5	—	—	18.4	3.9
13	21.3	34.7	3.5	3.5	4.6	5.1	10.9	—	11.1	—	5.3
14	17.6	28.7	2.9	2.9	3.8	4.2	32.2	—	—	3.4	4.3
15	15.4	25.1	2.5	2.5	3.4	3.7	28.2	—	—	15.4	3.8
16	19.4	31.7	3.2	3.2	4.2	4.6	26.7	—	2.2	—	4.8
17	20.0	32.6	3.3	3.3	4.4	4.8	26.1	—	—	0.6	4.9

(重量%)											
基础釉	着	色	剂	等	呈	色	补	助	剂	等	
7-1	{	MnO ₂	10	Fe ₂ O ₃	2	}	CuO 2	SnO ₂ 2	Ca ₃ (PO ₄) ₂ 2	Cr ₂ O ₃ 2	NH ₄ VO ₃ 3
7-2		CuO	2	TiO ₂	9						
7-3	{	MnO ₂	10	Fe ₂ O ₃	2						
		CuO	2	TiO ₂	6						

3.2 着色試験

色釉の焼成結果を図2に示す。着色剤として二酸化マンガン10%、酸化第2鉄2%、そして予備試験でいぶし調をだす効果が大きいとわかった酸化銅を2%外割で添加して色釉を作成した。図1の基礎釉の釉性状にくらべて色釉は着色剤添加のため、全体に溶けやすくなっている。なかでも二酸化マンガン、酸化鉄が焼成温度を下げる融剤となり、基礎釉の時にできていた釉トビ、メクレ、不溶等がなくなった。呈色については着色剤一定にもかかわらず、アルミナ、シリカの割合で色調が異なり、また焼成温度が高くなるほど黒色から茶色へと変わり、茶色の範囲が広まる。

また、釉表面がきめ細かなマット状となるよう

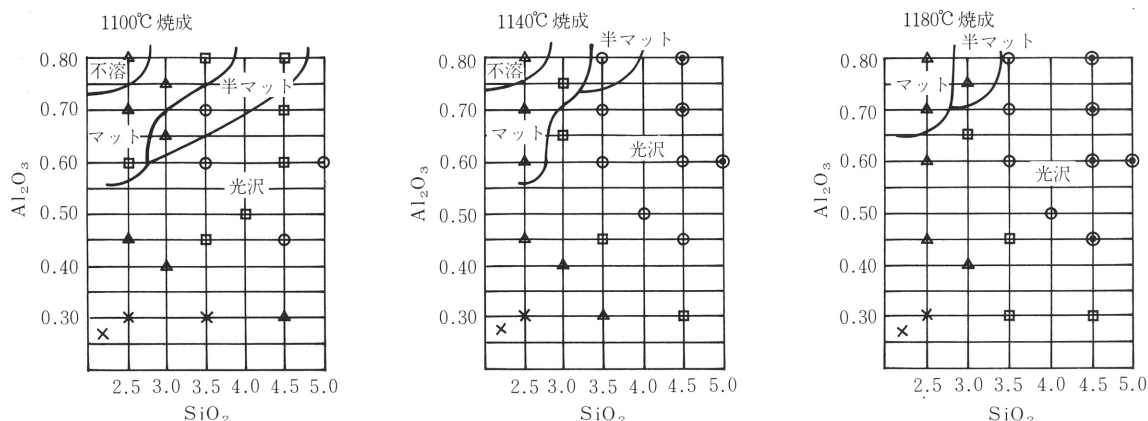


図1 基礎釉の貫入の有無と釉性状

×：細かい網目状の貫入 △：やや粗い網目状の貫入
□：粗い網目状の貫入 ○：1～2本の貫入 ◎：無貫入

表5 基礎釉のゼーゲル式と調合割合 (2)

7-1	$\left\{ \begin{array}{l} 0.28K_2O \\ 0.11Na_2O \\ 0.13CaO \\ 0.13MgO \\ 0.23ZnO \\ 0.12BaO \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.50SiO_2 \\ 0.17B_2O_3 \\ 0.10ZrO_2 \end{array} \right\}$	7-2	$\left\{ \begin{array}{l} 0.25K_2O \\ 0.11Na_2O \\ 0.20CaO \\ 0.13MgO \\ 0.22ZnO \\ 0.09BaO \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.50SiO_2 \\ 0.17B_2O_3 \\ 0.10ZrO_2 \end{array} \right\}$	7-3	$\left\{ \begin{array}{l} 0.26K_2O \\ 0.13Na_2O \\ 0.15CaO \\ 0.13MgO \\ 0.23ZnO \\ 0.10BaO \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.50SiO_2 \\ 0.20B_2O_3 \\ \text{ジルコン外割} \end{array} \right\}$
								(重量%)

調合番号	無鉛フリット	福島長石	タルク	単石灰	亜鉛華	炭酸バリウム	カオリン	村上粘土	アルミナ	珪石	ジルコン
7-1	22.9	42.3	4.9	—	5.7	7.3	2.9	—	8.2	—	5.6
7-2	23.0	37.4	4.9	2.3	5.5	5.5	—	7.3	8.4	—	5.7
7-3	28.1	39.2	5.1	—	5.9	6.3	8.5	—	6.9	—	(6.0)

に、つや消剤としてジルコンと酸化チタンを選びこれを基礎釉No7-1に添加して、釉表面の状態と呈色を観察した結果、つや消剤としては、チタン一定としてジルコンの添加量を多くしていくより、ジルコンを一定としてチタンの添加を多くした方により結果が得られた。しかしチタン12%添加はチタンの添加量が多すぎて釉面が荒れ、ジルコンを12%添加したものは1100℃焼成で発泡した。以上の点から、つや消剤の添加量として適当であるのは、ジルコン、チタン同量かまたはチタンがやや多いNa2,3の割合がよく、呈色も良好であった。基礎釉No7-1を使ったこの調合は1140℃焼成が良好に熔融する。

次に、つや消剤を添加して釉表面を整える一方、黒マットの黒の発色を押さえ、いぶし調の白芽えをだすため、酸化スズ、リン酸カルシウム、ジルコン等の失透剤、酸化クロム（きめ細かなマットになる）、バナジン酸アンモン（微細な結晶ができる）の呈色補助剤等²⁾をNo7-1～3の釉に添加した結果、酸化クロムを除いてすべて良好な釉が得られた。1100℃焼成ではNo7-3に酸化スズ、リン酸カルシウムを添加したものが黒の発色を押さえて白く、にぶい光沢を放ち、いぶし瓦に似た銀色となった。バナジン酸アンモンは釉面がメタリック調となり、光沢釉となる。1140℃焼成にはNo7-1～2が適し、No7-3は1100℃で良好に熔融する。

3.3 熱膨張試験

熱膨張曲線図を図3、4に示す。20～580℃にお

ける瓦素地の熱膨張係数は $6.02 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、市販釉は $7.07 \sim 13.63 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、試験釉は $6.53 \sim 7.38 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ となり、試験釉は瓦素地の熱膨張係数に近い結果が得られ、貫入が少なくなった。

これは市販釉がアルカリ釉に対して、試験釉は Na_2O が少なく、またマット釉のためタルク、ジルコン、酸化チタン等、貫入に対して大きな抵抗性をもつ原料が入っているため、熱膨張係数が市販釉にくらべて小さくなり、瓦素地により近くなったと考えられる。

3.4 溶出試験

2.3.2により測定した結果を表6に、また図5、6にpH 2における溶出量を示す。pH 2における溶出量をみると、試験釉はZn, Cuの溶出量が多く、次いでMn, Na, Mgが多く溶出した。市販釉ではZn, Cuが多く、次にPb, Na, Kの順に多く溶出した。試験釉と市販釉との明らかな相違点はPbとBの溶出量にある。

市販釉ではPbが多く検出され、Bは少ない。試験釉は無鉛フリット使用のためPbは検出されず、市販釉にくらべるとBが多い。また試験釉7-3リンの溶出量の総量が多いことは、リン酸カルシウム2%添加のため見かけより溶けがあまり、釉の組織が安定していないためと考えられる。また、本研究で試験した市販釉（銀黒系）は昨年試験した結果とくらべてみると全体的に品質が向上していることがわかった。

pH 4, pH 6に浸漬後の試験体表面に変色、退

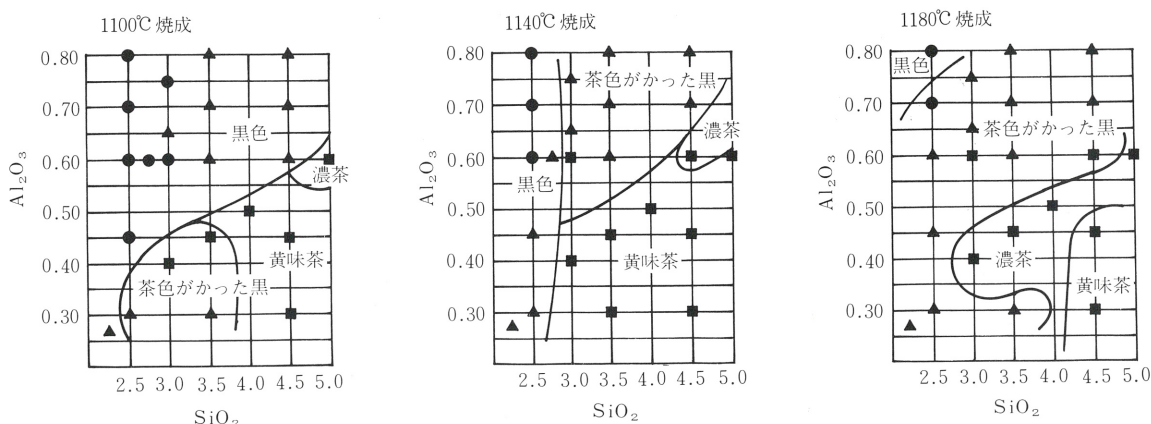


図2 色釉の釉性状と呈色

●：マット釉 ▲：半マット釉

■：光沢釉

色は見られず、貫入も目立たなかったが、pH 2では6種類共に銀色がとれて全体に黒っぽく変色した。そのなかでも市販の1種類は黒色から青くまだらになった。この試験体の青くまだらになった部分と酸処理前の銀色の部分について、蛍光X線分析して比較した結果、青い部分にはCaが少なく、Pb, Fe, Tiが多く検出され、逆に銀色の部分に

はCaが多く、Pb, Fe, Tiが少なかった。Cuについては青い部分も銀色も検出量に差は認められなかった。

また pH 2 浸漬の表面は貫入の幅も拡大して、貫入が目立つようになった。

3.5 凍害試験

結果を図7に示す。繰返し回数14回で市販釉

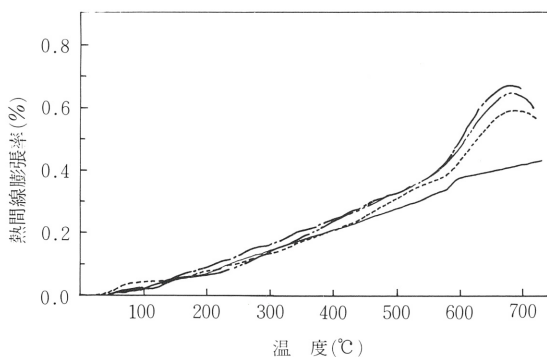


図3 試験釉の熱膨張曲線図

—— 陶器瓦素地 - - - - 7-3リン - · - · 7-3銅 · · · · 7-3スズ
(1120°C 焼成)

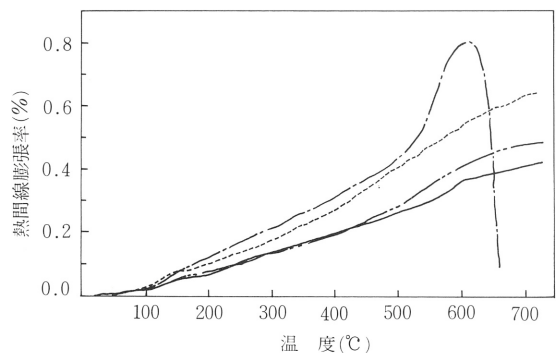


図4 市販釉の熱膨張曲線図

—— 陶器瓦素地 - - - - A社 - · - · B社 · · · · C社
(1120°C 焼成)

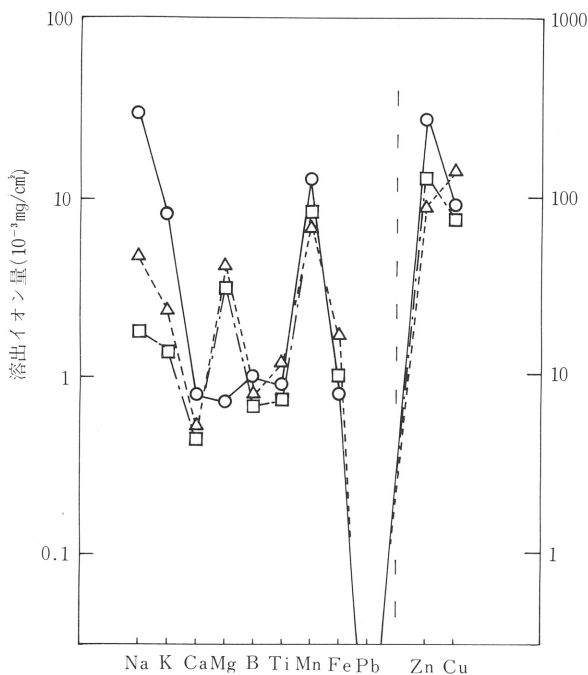


図5 試験釉の溶出イオン量 (pH2)

○: 7-3リン △: 7-3銅 □: 7-3スズ

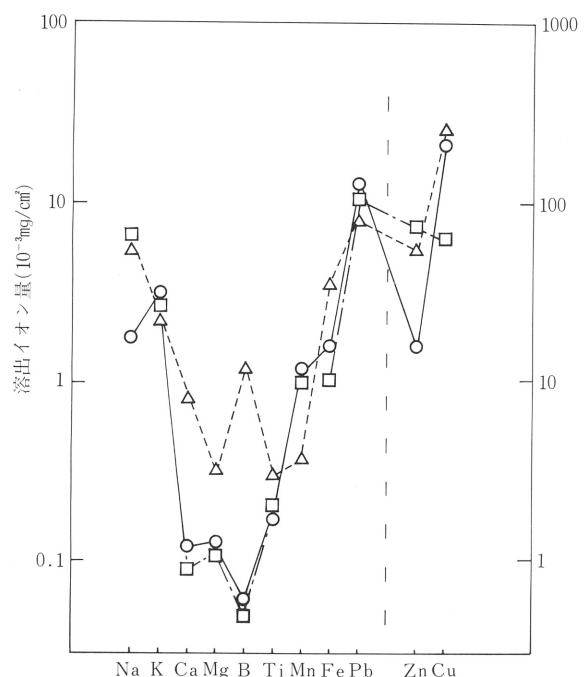


図6 市販釉の溶出イオン量 (pH2)

○: A社 △: B社 □: C社

(1100℃焼成)の1個に小さなはく離が発生した。繰返し回数25回では市販釉(1100℃焼成)の12試験体のうち3個に、試験釉(1100℃焼成)の26試験体のうち2個にはく離が発生したが、1140℃、

1180℃焼成の試験体は市販釉、試験釉共、ひび割れ及びはく離等の欠点は認められなかった。

マット釉と凍害の関連についてはマット釉の領域、透明釉の領域にかかわらず、欠点が認められ

表6 溶出イオン量

(10⁻³ mg/cm²)

試料	pH	Na	K	Ca	Mg	Ti	Mn	Zn	Fe	Cu	Pb	Cr	B
7-3・リン	6	0.23	0.04	0.03	0.01	0.01	0.18	0.19	—	—	—	—	0.05
	4	0.28	0.10	0.25	0.07	0.04	2.58	2.80	—	3.92	—	—	0.27
	2	30.84	8.27	0.77	0.72	0.87	12.15	280.40	0.78	91.34	—	—	0.98
7-3・銅	6	0.22	0.04	0.02	—	—	—	0.11	—	—	—	—	0.04
	4	0.32	0.11	0.14	0.05	0.04	1.93	1.61	—	3.49	—	—	0.25
	2	5.87	2.38	0.52	4.23	1.21	7.91	91.90	1.73	143.30	—	—	0.81
7-3・スズ	6	0.18	0.04	0.03	—	0.05	—	0.22	—	—	—	—	0.04
	4	0.26	0.12	0.13	0.05	0.07	1.97	1.67	—	3.93	—	—	0.23
	2	1.82	1.42	0.44	3.17	0.73	8.24	131.30	1.00	76.99	—	—	0.69
A 社	6	0.18	0.07	0.04	—	0.03	—	—	—	—	—	—	0.01
	4	0.25	0.08	0.07	0.01	0.04	0.09	0.14	—	3.83	6.84	—	0.02
	2	1.80	2.91	0.12	0.12	0.18	1.08	16.20	1.57	215.70	12.94	—	0.06
B 社	6	0.25	0.06	0.03	—	0.02	—	—	—	—	—	—	0.04
	4	0.41	0.10	0.37	0.06	0.03	0.20	0.15	—	5.23	5.03	—	0.10
	2	5.81	2.52	0.81	0.32	0.30	0.37	54.80	3.59	126.20	8.01	—	1.23
C 社	6	0.19	0.04	0.01	—	0.03	—	—	—	—	—	—	0.03
	4	0.26	0.10	0.06	0.02	0.03	0.09	0.21	—	3.10	2.34	—	0.03
	2	6.67	2.75	0.09	0.11	0.20	1.04	73.10	1.04	63.39	10.50	—	0.05

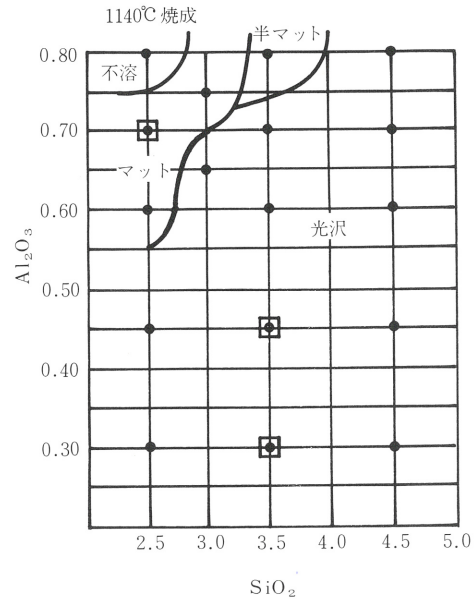
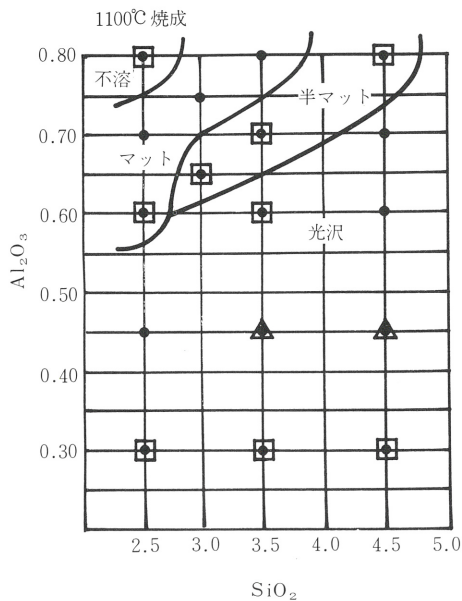


図7 凍害試験

△：繰返し回数25回ではく離発生
□：繰返し回数50回ではく離発生

たため、マット釉が耐寒性に弱いとは判定できなかった。また発生したはく離の最大は10 mm ϕ の円形に釉と素地が付着したままはがれた。このためはく離の原因が素地によるものか、釉の欠点によるものかの区別ができず、マット釉と凍害の関連づけができなかった。

水和膨張については観察の結果、貫入はほぼ1週間で発生し、それ以後は貫入の幅が少し拡大しただけで、ひび割れ、はく離までには至らなかった。貫入の発生数は水和膨張によって発生する数と凍害試験による数とほぼ同数であったが、凍害試験の繰返しにより、貫入は貫入幅の拡大からひび割れ、はく離へと進行していくことが観察された。

3.6 耐候試験

試験釉、市販釉はいずれも230時間経過後で変色、退色は認められず、外観わずかに光沢が減少した程度である。しかし貫入は時間が経過するにつれて目立つようになった。なかでもシリカ分が少なく、アルミナ分の多い(0.7モル以上)のマット釉には貫入の幅も拡がり目立つが、これは釉表面にほこりやよごれ等が付着しやすいためであると考えられる。その他については劣化は見られなかった。

4. ま と め

無鉛フリットを使用して、いぶし調瓦用釉薬を検討した。その結果、1. 釉組成がアルミナ分の多いカオリンマット釉で、いぶし瓦に似たにぶい光沢のある銀色釉を得た。2. 焼成温度1100~1140℃で良好に熔融する基礎釉のゼーゲル式の範囲は、

$$\left. \begin{array}{l} 0.25 \sim 0.28 \text{K}_2\text{O} \\ 0.11 \sim 0.13 \text{Na}_2\text{O} \\ 0.13 \sim 0.20 \text{CaO} \\ 0.13 \text{MgO} \\ 0.22 \sim 0.23 \text{ZnO} \\ 0.09 \sim 0.12 \text{BaO} \end{array} \right\} 0.60 \text{Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 2.50 \text{SiO}_2 \\ 0.17 \sim 0.20 \text{B}_2\text{O}_3 \\ 0.00 \sim 0.10 \text{ZrO}_2 \end{array} \right.$$

である。3. 上記調合物に MnO_2 10%, Fe_2O_3 2%, CuO 2~4%, TiO_2 6~9%に SnO_2 2%, または $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 2%の各種着色剤を添加すると銀色のいぶし調となる。4. 開発した釉薬について諸物性を試験した結果、貫入は減少し、耐久性、耐水性、耐寒性について良好な結果を得た。

5. 参 考 文 献

- 1) 田中 稔 粘土瓦ハンドブック, 技報堂 (1980)
- 2) 加藤 悦三 釉調合の基本, 窯技社 (1972)