

なまこ釉の研究

島村 修 浅井 邦雄 板村 忠也

Study on Namako Glaze
by
Osamu SHIMAMURA, Kunio ASAI
and Chuya ITAMURA

なまこ（海単）釉を原料面から、灰—長石—フリット系、灰—長石系、亜鉛系および鉛系の4種類に分類し、基礎釉を調整した。これらに各種金属酸化物及び顔料を添加して斑紋の析出状態と釉調を観察した。金属酸化物のうち CuO が最も斑紋析出効果が強く、次いで MnO_2 , Fe_2O_3 であった。失透剤は TiO_2 のみが斑紋の生成が良好で色調も明るさを増したが、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 及び SnO_2 は斑紋の生成を阻害した。灰—長石系なまこ釉は $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ で、その他の釉は $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ の焼成温度範囲で釉調が良好であった。色調は CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 及び TiO_2 等を単味あるいは組み合わせることにより青、紺、緑、茶、黄、紫等のカラフルな色調が得られた。

1. まえがき

なまこ釉は中国では均窯、日本では青なまこ等があり、これら分相性乳白釉はガラス成分の二相分離により、その界面が光の散乱により起こると言われている。しかし科学的定義が不明確であり、その組成も十分解明されていない。

本報告は、分相性の斑紋模様が析出する釉組成を対象に検討した。釉組成はガラス—ガラスの分相組成をリンで失透させた、灰—長石—フリット系及び灰—長石系なまこ釉2種と、ガラスマトリックス中に細かい結晶が分散した亜鉛系なまこ釉1種及び鉛系なまこ釉1種とし、これに各種着色剤を添加して斑紋の生成状態を観察した。

2.1 使用原料

基礎釉に用いた原料は、福島長石、合成わら灰、合成土灰、単石灰、焼タルク、亜鉛華、炭酸バリウム、鉛白、カオリン、福島珪石及び硼酸含有フリットである。

このほか着色剤として CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 など6種類、失透剤として、 TiO_2 , SnO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ など3種類、顔料として、 Cr-Fe-Co 系、 Zr-Si-V 系、 Sn-V 系など6種類を用いた。

2.2 基礎釉

4種類の基礎釉のモル表を表1に、原料の配合割合を表2に示す。No. 1は灰—長石—フリット系、No. 2は亜鉛系、No. 3は灰—長石系、No. 4は鉛系なまこ釉である。

2. 実験方法

表1 基礎釉のモル数

No	Na_2O	K_2O	BaO	CaO	ZnO	MgO	PbO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5
1	0.15	0.12	0.12	0.38	0.21	0.01	—	0.26	3.47	0.10	0.01
2	0.18	0.12	—	0.29	0.41	—	—	0.24	2.64	0.14	—
3	0.08	0.17	—	0.57	—	0.17	—	0.29	2.92	—	0.02
4	0.08	0.17	—	0.33	0.13	0.03	0.25	0.30	3.03	—	—

表2 基礎釉の配合割合 (%)

原 料	No.1	No.2	No.3	No.4
福 島 長 石	32	44	60	55
合 成 わ ら 灰	14	—	30	—
合 成 土 灰	—	—	10	—
単 石 灰	9	8	—	10
焼 タ ル ク	—	—	—	1
亜 鉛 華	5	12	—	3
炭 酸 バ リ ウ ム	7	—	—	—
鉛 白	—	—	—	19
カ オ リ ン	6	6	—	2
福 島 珪 石	18	15	—	10
フ リ ッ ト	9	15	—	—

2.3 試験体及び焼成条件

試験体は炉器質坏土を使用し、寸法は50×50×5 mmとした。焼成は電気炉により1100、1150、1200及び1250℃で1時間保持とした。

2.4 釉の性状試験

2.4.1 灰—長石—フリット系なまこ釉

基礎釉に対して、6種類の金属酸化物と3種類の失透剤を0.1~10%、5種類の顔料を4%添加し着色ならびに斑紋の生成状態を観察した。この中から釉性状が良好であるCuO、MnO₂、Fe₂O₃について三角座標により21種類の着色試験を実施した。添加量は金属酸化物の合計が5%と10%である。このほか、金属酸化物の合計の添加量が3%にTiO₂を2%添加した時の着色試験も合わせて実施した。

2.4.2 亜鉛系なまこ釉

各種金属酸化物が0.1~5%とTiO₂を0.5~2%を単味あるいは組合わせて、添加した時の着色と斑紋の生成状態を観察した。

2.4.3 灰—長石系なまこ釉

CuOを3%、Co₃O₄を2%添加した時の釉性状を観察した。このほか、灰原料の種類がピンホールの発生に及ぼす影響についても検討した。

2.4.4 鉛系なまこ釉

黄系顔料を5%添加した時の釉性状を観察した。

3. 結果及び考察

3.1 灰—長石—フリット系なまこ釉

この釉は、フリットのB₂O₃成分、単石灰のCaO成分、長石及びフリットのアルカリ成分等で分相釉とし、これに合成わら灰中のリンで失透性の斑紋を生成させたものである。1100~1200℃の温度範囲で使用可能であり、光沢も良好である。

3.1.1 金属酸化物の添加効果

斑紋の生成は、CuOが最も良好で次いでMnO₂、Fe₂O₃、NiOであった。ZrO₂・SiO₂、Cr₂O₃、SnO₂は失透作用のみが強まり斑紋の生成は極めて困難であった。なおCo₃O₄は0.1%程度の添加量でCuO、MnO₂、Fe₂O₃等との併用により着色効果は強まるが、単味では斑紋の生成は困難であった。この結果を表3に示す。

表3 金属酸化物が斑紋の生成に及ぼす影響

金属酸化物	斑紋	色	備 考
CuO	良好	青	2%以上で良好
MnO ₂	〃	紫	4%以上で良好
Fe ₂ O ₃	〃	茶	4~6%で良好
NiO	〃	灰色	2%で良好
Co ₃ O ₄	悪い	濃紺	少量の添加量
Cr ₂ O ₃	阻害	灰緑	発泡する
TiO ₂	普通	白	2%で良好

3.1.2 顔料の添加効果

いずれの顔料も斑紋の生成には効果が認められず、なまこ釉にはならなかった。各顔料のCr、Zr、Sn等が斑紋の生成を阻害しているものと思われる。この効果を表4に示す。

表4 顔料が斑紋の生成に及ぼす影響

種類	成 分	斑紋	色
A	Cr—Fe—Co	阻害	黒
B	Zr—Si—V	〃	青
C	Sn—V	〃	濃黄
D	Mn—Al	〃	透明無色
E	Sn—Cr	〃	ピンク

3.1.3 斑紋の生成試験

(1) 金属酸化物が5%の場合

CuO が1~4%, Fe_2O_3 が1~3% 及び MnO_2 が0~2% 配合された領域で斑紋の生成が良好である。また光沢もよく、ピンホールの発生もなかった。色調はCuOが多い範囲では青、 MnO_2 は紫、 Fe_2O_3 は茶色になった。この結果を図1に示す。

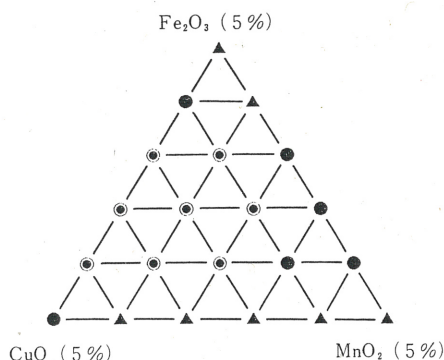


図1 CuO, MnO_2 , Fe_2O_3 による斑紋生成
● 良好 ● 普通 ▲ 悪い

(2) 金属酸化物が10%の場合

CuO が0~4%, Fe_2O_3 が4~6% 及び MnO_2 が0~6% 配合された領域での斑紋の生成が良好であった。5%の時の添加量と比べて色調は全体に濃くなり、特にCuOは青から緑になった。またCuOと MnO_2 の多い領域で結晶が析出した。結果を図2に示す。

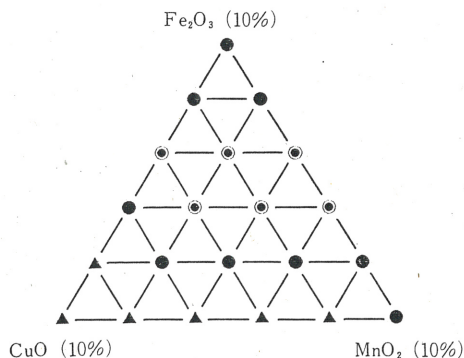


図2 CuO, MnO_2 , Fe_2O_3 による斑紋生成
● 良好 ● 普通 ▲ 悪い

3.2 亜鉛系なまこ釉

この釉は1100~1200℃焼成用として開発したもので、ZnOの失透性を利用して、なまこ釉としたものである。ZnOの配合量は12%が適量で、これ以上配合されると、ウイレマイトの結晶が析出し斑紋模様は消失する。斑紋の大きさは、灰—長石—フリット系なまこ釉に比べて小さい。

3.2.1 CuOによる着色試験

0.5~1%の添加量で透明性の強いなまこ釉になる。色調は明るい青になり、また釉の流動性は大きい。CuO 1%と TiO_2 1%を添加すると、色調は明るい失透性の青となる。 TiO_2 が2%以上添加されると失透釉となり、斑紋は消失する。

3.2.2 MnO_2 による着色試験

1%添加で紫色のなまこ釉となる。これに TiO_2 を1%以上添加すると、紫色は退色し白の斑紋模様のみとなる。

3.2.3 Fe_2O_3 による着色試験

Fe_2O_3 5%と TiO_2 を0.5%に添加すると、黒褐色のなまこ釉となる。 TiO_2 が1%以上添加されると斑紋の生成は困難となる。

3.3 灰—長石系なまこ釉

釉調は、1200~1250℃の焼成温度範囲で光沢良好となり、色調は濃紺色を呈した。

灰原料は、天然土灰、天然わら灰を使用してもなまこ釉になるが、ピンホールが発生しやすいため、合成土灰及び合成わら灰の使用が望ましい。

3.4 鉛系なまこ釉

この釉は、1150~1200℃焼成用で、前記の基礎釉では出せなかった黄色の着色を可能にしたなまこ釉である。黄の着色剤として、V—黄(V—Zr)のみが斑紋模様を呈した。

4. まとめ

- (1) なまこ用基礎釉として、灰—長石—フリット系、灰—長石系、亜鉛系及び鉛系の4種類が利用可能である。
- (2) 4種類のなまこ用基礎釉のうち、灰—長石系が1200~1250℃で、その他の釉は、

1100~1200℃の焼成温度範囲で釉調が良好であった。

- (3) 着色剤は CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 等を単味あるいは組合わせることにより、青、

緑、茶、紫等の色調が得られた。

- (4) 着色剤のうち、 Cr_2O_3 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, SnO_2 やこれらを含む顔料は斑紋の生成を阻害した。