

顔料による着色釉の研究

島村 修 浅井 邦雄 大野 昌彦 板村 忠也

Study on Color Glaze with Pigments

by

Osamu SHIMAMURA, Kunio ASAI

Masahiko ONO and Chuya ITAMURA

結晶構造別に分類した14種類の顔料を各基礎釉に添加して、その発色状態と釉性状を観察した。基礎釉は、シリカーアルミナのモル組成を変化させた16種類と、塩基組成を変化させた15種類である。

ルチル型顔料、蛍石型顔料、スピネル型顔料及びジルコン型顔料は、安定した発色が得られたが、コランダム型顔料、ガーネット型顔料及びスフェーン型顔料のうち酸化クロムを含むものは釉組成の違いにより変色した。

1. まえがき

常滑地区のタイル、食器、花器等に広く応用できる、カラフルな色調や変化のある釉調をもつ釉薬を開発し、製品の多様化と品質の高級化を図ることが望まれている。

一方、基礎釉中における顔料の発色機構はほとんど解明されておらず、経験により調合されている場合が多い。

本研究は、結晶構造別に7種類に分けた14種類の顔料を基礎釉に添加して、釉薬の調合試験を行い、その発色条件と釉調を観察し、釉組成ならびに色の標準化を図った。

2. 実験方法

2.1 基礎釉

2.1.1 基礎釉(1)

塩基組成を一定とし、 SiO_2 は3.00～6.00モルの範囲で1.00モルごと、 Al_2O_3 は0.30～0.60モルの範囲で0.10モルごとに変化させた基礎釉 { 以下基礎釉(1) } 16種類の SiO_2 — Al_2O_3 のモル数の組合せを表1に示す。なお、基礎釉のゼーゲル式は次のとおりである。

ゼーゲル式

$$\left. \begin{array}{l} 0.30 \text{ KNaO} \\ 0.30 \text{ CaO} \\ 0.10 \text{ BaO} \\ 0.30 \text{ ZnO} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 0.30 \\ \} \\ 0.60 \end{array} \right\} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.00 \sim 6.00 \text{ SiO}_2$$

表1 基礎釉(1)の SiO_2 — Al_2O_3 のモル数(モル)

No.	SiO_2	Al_2O_3
1-1	3.00	0.30
1-2	4.00	0.30
1-3	5.00	0.30
1-4	6.00	0.30
1-5	3.00	0.40
1-6	4.00	0.40
1-7	5.00	0.40
1-8	6.00	0.40
1-9	3.00	0.50
1-10	4.00	0.50
1-11	5.00	0.50
1-12	6.00	0.50
1-13	3.00	0.60
1-14	4.00	0.60
1-15	5.00	0.60
1-16	6.00	0.60

ただし、基礎釉のうちKNaOは0.30モル、CaOは0.30モル、BaOは0.10モル、ZnOは0.30モルで一定とする、このうち顔料添加試験に用いた基礎釉は、No.1-1, No.1-3, No.1-9及びNo.1-11の4種類である。

2.1.2 基礎釉(2)

SiO₂を3.00モル、Al₂O₃を0.30モル及びKNaOを0.30モルで一定とし、KNaOを除く塩基組成、(ZnO, BaO, MgO, PbO, CaO)を0, 0.35及び0.70モルに変化させた基礎釉 { 以下基礎釉(2) } 15種類の、塩基組成のモル数の組合せを表2に示す。なお基礎釉のゼーゲル式は次のとおりである。

ゼーゲル式

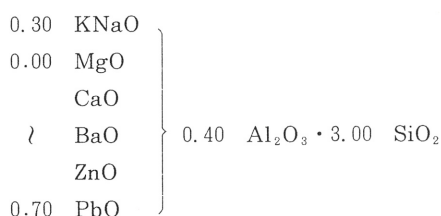


表2 基礎釉(2)の塩基組成のモル数(モル)

No.	ZnO	BaO	MgO	PbO	CaO
2-1	0.70	—	—	—	—
2-2	0.35	0.35	—	—	—
2-3	0.35	—	0.35	—	—
2-4	—	0.70	—	—	—
2-5	—	0.35	0.35	—	—
2-6	—	—	0.70	—	—
2-7	0.35	—	—	0.35	—
2-8	—	0.35	—	0.35	—
2-9	—	—	—	0.70	—
2-10	0.35	—	—	—	0.35
2-11	—	0.35	—	—	0.35
2-12	—	—	—	—	0.70
2-13	—	—	—	0.35	0.35
2-14	—	—	0.35	—	0.35
2-15	—	—	0.35	0.35	—

2.2 顔 料

14種類の顔料をX線回折により7種類の結晶構

造に分類し、各基礎釉に対して5%添加した。

2.2.1 コランダム型(2種)

マンガンアルミナピンク, クロムアルミナ緑

2.2.2 ルチル型(2種)

チタン黄, 錫黄

2.2.3 蛍石型(1種)

ジルコニアバナジウムウム黄

2.2.4 スピネル型(4種)

コバルト青, 濃グリーン, 赤茶, 黒

2.2.5 ガーネット型(1種)

ビクトリア緑

2.2.6 スフェーン型(1種)

錫ピンク

2.2.7 ジルコン型(3種)

バナジウム青, プラセオ黄, ニッケルグレー

2.3 着色補助剤

着色補助剤は、着色剤の発色をより安定にさせるため、酸化錫及びジルコンの2種類を用いた。なお、酸化錫は錫黄に、ジルコンはジルコニアバナジウム黄, バナジウム青, プラセオ黄及びニッケルグレーに各5%添加した。

2.4 試験体及び焼成条件

素地土は半胴土を用い、上径30mm×下径45mm×高さ55mmの形状で鋳込み成形した。800℃で素焼した後、施釉し本焼成は電気炉により1150℃で1時間保持とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 基礎釉の性状

3.1.1 基礎釉(1)の性状

釉性状は、No.1-1, No.1-2, No.1-5及びNo.1-6で透明光沢、それ以外でマットないし不溶であった。特にNo.1-3, No.1-4は釉と素地との膨張差のため貫入及びシバリングの発生が認められた。これを図1に示す。この結果より光沢～マット～不溶の範囲がカバーできるNo.1-1(透明光沢), No.1-3(不溶), No.1-9(マット)及びNo.1-11(光沢)を顔料添加試験用基礎釉に選定した。

3.2 基礎釉(2)の性状

基礎釉(2)の性状を表3に示す。No.2-9のPbO系基礎釉, No.2-2のZnO-BaO系基礎釉及び

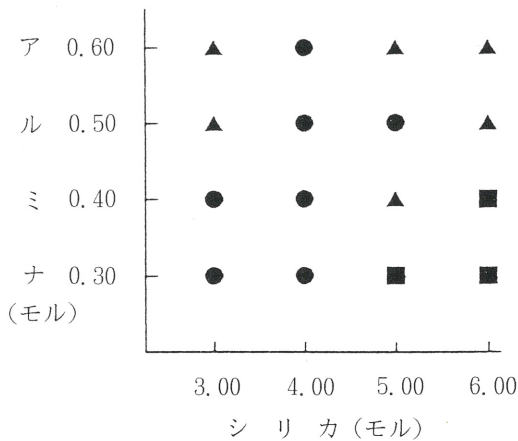


図1 基礎釉(1)の性状

● 光沢 ▲ マット ■ 不溶

No. 2—13のCaO—PbO系基礎釉が透明光沢, No. 2—4のBaO系基礎釉, No. 2—7のZnO—PbO系基礎釉ではマット, No. 2—1のZnO系基礎釉, No. 2—3のZnO—MgO系基礎釉で不溶となった。

表3 基礎釉(2)の性状

No.	釉性状	主成分となる塩基組成
2—2	透明光沢	ZnO—BaO
2—9	"	PbO
2—13	"	CaO—PbO
2—4	マット	BaO
2—7	"	ZnO—PbO
2—8	"	BaO—PbO
2—10	"	ZnO—CaO
2—11	"	BaO—CaO
2—15	"	PbO—MgO
2—1	不 溶	ZnO
2—3	"	ZnO—MgO
2—5	"	BaO—MgO
2—6	"	MgO
2—12	"	CaO
2—14	"	CaO—MgO

3.3 顔料の発色及び釉性状

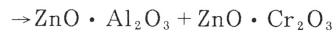
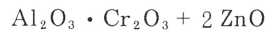
3.3.1 マンガンアルミナピンク

この顔料は一般的に陶試紅と称され, 主成分は

コランダムでこれにマンガンが固溶してピンクの発色をする。No. 2—4のBaO系基礎釉で最もピンクの発色が強く釉調も良好であったが, No. 2—9のPbO系基礎釉では脱色するとともにピンホールも発生した。

3.3.2 クロムアルミナ緑

No. 2—11のBaO—CaO系基礎釉で最も濃い緑色を呈し釉調も良好であった。なお, No. 2—1やNo. 2—10のようなZnO系基礎釉では, 変色するがこれはX線回折により鉱物組成を同定した結果, 次のように推定される。



すなわち着色剤の結晶構造がコランダム型からスピネル型に変化したため変色したのである。

なお, No. 2—10のZnO—CaO系基礎釉では, 逆にこの変化を利用すれば, 光沢良好な褐色味のピンク色が得られる。

3.3.3 チタン黄

顔料の結晶形はルチル型でこれにアンチモンが固溶して黄の発色をする。No. 1—11のアルミナの多い基礎釉で, 安定した発色をするが, No. 1—1のシリカーアルミナの少ない基礎釉では脱色しピンホールも発生した。

3.3.4 錫 黄

主成分は酸化錫でこれに少量のバナジウムが固溶して黄色の発色をする。No. 1—1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で光沢良好である。着色補助剤として, 酸化錫を5%添加することにより失透性の明るい黄色となる。

3.3.5 ジルコニアバナジウム黄

主成分は, ジルコニアとジルコンでこれにバナジウムが固溶して黄色の発色をする。錫黄と比べて深い黄味を呈する。No. 1—1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で光沢良好である。着色補助剤として, ジルコンを5%添加することにより失透性の黄色となる。

3.3.6 コバルト青

スピネル型の顔料で, その構造は $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ と $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の2成分と推定される。No. 1—1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で透明性の紺色を呈する。No. 1—11のアルミナの多い基礎釉では青のマット釉になる。

3.3.7 濃グリーン

スピネル型の顔料で、その構造は $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の2成分と推定される。No. 1-1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で失透光沢性の緑、No. 1-11のアルミナの多い基礎釉で緑のマット釉になる。

3.3.8 赤 茶

$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が主成分のスピネル型の顔料である。No. 1-1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で失透光沢性の赤茶色を呈する。

3.3.9 黒

$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の2成分からなるスピネル型の顔料である。No. 2-13の CaO-PbO 系基礎釉で最も黒の発色が強く、ついでNo. 2-12の CaO 系基礎釉が良好であった。

3.3.10 ビクトリア緑

ガーネット型のウバロバイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)の結晶構造でビクトリア緑と呼ばれている。No. 2-11の CaO-BaO 系基礎釉で最も緑の発色が良好となる。なおこの顔料は、クロムアルミナ緑と同様にNo. 2-1やNo. 2-10のような ZnO 系基礎釉では変色する。

3.3.11 錫ピンク

錫スフェーン ($\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) に少量のクロムが固溶したもので、No. 2-12の CaO 系基礎釉で最もピンクの発色が良好であった。ただし、 1150°C の焼成温度ではマットになるため、釉に光沢性を持たせるためには 1150°C 以上の焼成温度が必要である。

3.3.12 バナジウム青

代表的なジルコン型顔料で主要構成鉱物はジルコンである。これに少量のバナジウムが固溶して青の発色をする。No. 1-1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で光沢性の青となり、これにジルコンを5%添加すると失透性青となる。

3.3.13 プラセオ黄

バナジウム青と同様に、代表的なジルコン型顔料で主要構成鉱物はジルコンである。これに少量のプラセオジウムが固溶して黄の発色をする。No. 1-1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で光沢性の青となり、これにジルコンを5%添加すると失透性黄となる。

3.3.14 ニッケルグレー

ジルコンが主要成分でこれにニッケルが固溶してグレー色を呈する。No. 1-1のシリカーアルミナの少ない基礎釉で光沢性のグレーとなり、これにジルコンを5%添加すると失透性グレーとなる。

4. まとめ

- (1) 基礎釉をシリカーアルミナのモル組成を変化させた16種類と、塩基組成を変化させた15種類に大別し、その釉性状を評価した。
- (2) 14種類の顔料をコランダム型、ルチル型、螢石型、スピネル型、ガーネット型、スフェーン型及びジルコン型の7種類の結晶構造に分類した。
- (3) 基礎釉における顔料の発色は、ルチル型、螢石型、スピネル型及びジルコン型は安定した発色が得られたが、コランダム型、ガーネット型及びスフェーン型顔料は、釉組成の違いにより変色した。
- (4) 色見本を作成して、釉組成並びに色の標準化を図った。