

# 粘土瓦用耐候性釉薬の研究

伊藤 征幸    松下 福三    山本 紀一    長谷川 龍三

Development of Weather Resistant

Glaze on Rooftiles

by

Tatsuyuki ITO, Fukuzo MATSUSHITA

Kiichi YAMAMOTO and Ryuzo HASEGAWA

粘土瓦用釉薬の耐候性向上を図るため、無貫入釉薬の開発を行った。釉薬組成のRO成分は主としてCaO, PbOと、RO<sub>2</sub>成分にZrO<sub>2</sub>等を加え、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を変化させた。また、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は0.21、0.03モルの2水準とした。焼成条件は1080～1120℃とし、釉薬組成及び焼成条件等と耐候性との関連性について検討した。

その結果、SiO<sub>2</sub>2.70～2.80モル、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.20～0.40モルの範囲で無貫入の釉薬が得られた。素地と釉薬の熱膨張係数はそれぞれ $5.7 \times 10^{-6}$  (20～500℃) 及び $5.6 \sim 6.8 \times 10^{-6}$  (20～500℃) である。耐候性の指標としての耐酸試験による釉成分の溶出量は約300  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>以下で、着色成分の黒色顔料の溶出も少なく変色しない。耐候性に優れている釉薬組成は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.21モル、0.03モルの2系統の釉薬ともSiO<sub>2</sub>2.75モル、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.30モルである。焼成温度はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.21モルの釉薬は1100℃、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.03モルの釉薬ではやや高温の1120℃が最適である。

## 1. まえがき

高浜、碧南両市とその周辺地域は『三州瓦』の名で知られる粘土瓦の主要産地で、全国シェア約40%の生産量がある。最近、新生屋根材や他産地との競合により、より高品質の粘土瓦の開発が求められている。粘土瓦は他の屋根材に比較して耐候性等による品質の低下は少ないが、一部の釉薬瓦（シルバー色系）では経年変化により変色することがある。

この変色のメカニズムは、釉薬の貫入から雨水等が浸入し、釉薬層断面から内部の釉薬成分を浸食・溶出させて変色することが前報<sup>1)</sup>で解明できた。

本報では粘土瓦用釉薬の耐候性向上を図るため無貫入釉薬の開発を行い、釉薬組成や焼成条件等と耐候性との関連性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 釉薬組成の検討

釉薬原料は三河地区で用いられている原料から

選定した。表1に使用原料を示す。釉薬組成は熱膨張係数を小さくする成分を考慮して次式の2系統のゼーゲル式の基礎釉でSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を変化させ、着色成分として黒色顔料を外割りで3%添加して検討した。基礎釉の調合割合を表2、3に示す。

A系統

$$\left. \begin{array}{l} 0.01 \text{ KNaO} \\ 0.65 \text{ CaO} \\ 0.34 \text{ PbO} \end{array} \right\} 0.10 \sim 0.50 \text{ Al}_2\text{O}_3 \left\{ \begin{array}{l} 2.65 \sim 2.85 \text{ SiO}_2 \\ 0.15 \text{ ZrO}_2 \\ 0.21 \text{ B}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$$

表 1    使用原料

| 原 料 名     | 化 学 式                                                                      |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------|
| 低アルカリフリット | CaO・0.7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.8SiO <sub>2</sub>                  |
| 珪酸鉛フリット   | PbO・0.65SiO <sub>2</sub>                                                   |
| ジルコニ      | ZrO <sub>2</sub> ・SiO <sub>2</sub>                                         |
| 鼠石灰       | CaCO <sub>3</sub>                                                          |
| 朝鮮カオリン    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2.14SiO <sub>2</sub> ・2.10H <sub>2</sub> O |
| 福島珪石      | SiO <sub>2</sub>                                                           |
| 三河長石      | KNaO・1.16Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・11.4SiO <sub>2</sub>              |

表2 A系統基礎釉の調合割合

| シリカ  | アルミナ<br>(モル) | 低アルカリ<br>フリット | 鼠石灰   | ジルコン | 珪酸鉛<br>フリット | 朝鮮<br>カオリン | 三河長石 | 福島珪石<br>(%) |
|------|--------------|---------------|-------|------|-------------|------------|------|-------------|
| 2.65 | 0.10         | 13.88         | 10.42 | 8.18 | 26.61       | 8.16       | 2.90 | 29.86       |
|      | 0.20         | 13.33         | 10.01 | 7.86 | 25.57       | 16.68      | 2.78 | 24.77       |
|      | 0.30         | 12.83         | 9.63  | 7.56 | 24.61       | 22.63      | 2.68 | 20.06       |
|      | 0.40         | 12.37         | 9.28  | 7.29 | 23.71       | 29.07      | 2.58 | 15.70       |
|      | 0.50         | 11.93         | 8.96  | 7.03 | 22.88       | 35.07      | 2.49 | 11.64       |
| 2.70 | 0.10         | 13.76         | 10.33 | 8.10 | 26.38       | 8.09       | 2.87 | 30.48       |
|      | 0.20         | 13.22         | 9.93  | 7.79 | 25.35       | 15.54      | 2.76 | 25.41       |
|      | 0.30         | 12.73         | 9.56  | 7.50 | 24.40       | 22.44      | 2.65 | 20.72       |
|      | 0.40         | 12.27         | 9.21  | 7.23 | 23.52       | 28.84      | 2.56 | 16.37       |
|      | 0.50         | 11.84         | 8.89  | 6.98 | 22.16       | 34.80      | 2.47 | 12.32       |
| 2.75 | 0.10         | 13.63         | 10.24 | 8.03 | 26.14       | 8.01       | 2.84 | 31.09       |
|      | 0.20         | 13.11         | 9.84  | 7.72 | 25.14       | 15.41      | 2.73 | 26.04       |
|      | 0.30         | 12.62         | 9.48  | 7.44 | 24.21       | 22.26      | 2.63 | 21.36       |
|      | 0.40         | 12.17         | 9.14  | 7.17 | 23.32       | 28.62      | 2.54 | 17.02       |
|      | 0.50         | 11.75         | 8.82  | 6.92 | 22.53       | 34.54      | 2.45 | 12.98       |
| 2.80 | 0.10         | 13.52         | 10.15 | 7.96 | 25.92       | 7.94       | 2.82 | 31.69       |
|      | 0.20         | 13.00         | 9.76  | 7.66 | 24.93       | 15.28      | 2.71 | 26.66       |
|      | 0.30         | 12.52         | 9.40  | 7.38 | 24.01       | 22.08      | 2.61 | 22.00       |
|      | 0.40         | 12.08         | 9.07  | 7.12 | 23.16       | 28.39      | 2.52 | 17.67       |
|      | 0.50         | 11.66         | 8.76  | 6.87 | 22.36       | 34.28      | 2.43 | 13.64       |
| 2.85 | 0.10         | 13.40         | 10.06 | 7.89 | 25.69       | 7.88       | 2.80 | 32.28       |
|      | 0.20         | 12.89         | 9.68  | 7.60 | 24.72       | 15.16      | 2.69 | 27.27       |
|      | 0.30         | 12.42         | 9.33  | 7.32 | 23.82       | 21.90      | 2.59 | 22.62       |
|      | 0.40         | 11.98         | 9.00  | 7.06 | 22.98       | 28.18      | 2.50 | 28.31       |
|      | 0.50         | 11.58         | 8.69  | 6.82 | 22.20       | 34.02      | 2.41 | 14.28       |

表3 B系統基礎釉の調合割合

| シリカ  | アルミナ<br>(モル) | 低アルカリ<br>フリット | 鼠石灰   | ジルコン | 珪酸鉛<br>フリット | 朝鮮<br>カオリン | 三河長石 | 福島珪石<br>(%) |
|------|--------------|---------------|-------|------|-------------|------------|------|-------------|
| 2.65 | 0.10         | 1.96          | 18.14 | 8.21 | 26.71       | 8.19       | 2.91 | 33.90       |
|      | 0.20         | 1.88          | 17.42 | 7.88 | 25.66       | 15.73      | 2.79 | 28.63       |
|      | 0.30         | 1.81          | 16.76 | 7.59 | 24.69       | 22.70      | 2.69 | 23.77       |
|      | 0.40         | 1.74          | 16.15 | 7.31 | 23.79       | 29.17      | 2.59 | 19.25       |
|      | 0.50         | 1.68          | 15.59 | 7.05 | 22.95       | 35.18      | 2.50 | 15.06       |
| 2.70 | 0.10         | 1.94          | 17.98 | 8.13 | 26.47       | 8.11       | 2.88 | 34.49       |
|      | 0.20         | 1.86          | 17.27 | 7.82 | 25.44       | 15.60      | 2.77 | 29.24       |
|      | 0.30         | 1.79          | 16.63 | 7.52 | 24.48       | 22.52      | 2.66 | 24.39       |
|      | 0.40         | 1.73          | 16.03 | 7.25 | 23.60       | 28.94      | 2.57 | 19.89       |
|      | 0.50         | 1.67          | 15.47 | 7.00 | 22.78       | 34.91      | 2.48 | 15.71       |
| 2.75 | 0.10         | 1.92          | 17.82 | 8.06 | 26.24       | 8.04       | 2.85 | 35.06       |
|      | 0.20         | 1.85          | 17.13 | 7.75 | 25.22       | 15.46      | 2.74 | 29.84       |
|      | 0.30         | 1.78          | 16.49 | 7.46 | 24.28       | 22.33      | 2.64 | 25.01       |
|      | 0.40         | 1.71          | 15.90 | 7.19 | 23.41       | 28.71      | 2.55 | 20.52       |
|      | 0.50         | 1.66          | 15.35 | 6.94 | 22.60       | 34.64      | 2.46 | 16.35       |
| 2.80 | 0.10         | 1.90          | 17.66 | 7.99 | 26.01       | 7.97       | 2.83 | 35.63       |
|      | 0.20         | 1.83          | 16.98 | 7.69 | 25.01       | 15.33      | 2.72 | 30.43       |
|      | 0.30         | 1.76          | 16.36 | 7.40 | 24.09       | 22.15      | 2.62 | 25.62       |
|      | 0.40         | 1.70          | 15.78 | 7.14 | 23.23       | 28.48      | 2.53 | 21.14       |
|      | 0.50         | 1.64          | 15.23 | 6.89 | 22.43       | 34.38      | 2.44 | 16.98       |
| 2.85 | 0.10         | 1.89          | 17.51 | 7.92 | 25.78       | 7.90       | 2.80 | 36.19       |
|      | 0.20         | 1.82          | 16.84 | 7.62 | 24.80       | 15.21      | 2.70 | 31.01       |
|      | 0.30         | 1.75          | 16.23 | 7.34 | 23.89       | 21.97      | 2.60 | 26.21       |
|      | 0.40         | 1.69          | 15.65 | 7.08 | 23.05       | 28.26      | 2.51 | 21.76       |
|      | 0.50         | 1.63          | 15.12 | 6.84 | 22.26       | 34.12      | 2.42 | 17.60       |

## B系統

|      |      |                                       |           |                        |
|------|------|---------------------------------------|-----------|------------------------|
| 0.01 | KNaO | } 0.10~0.50 $\text{Al}_2\text{O}_3$ { | 2.65~2.85 | $\text{SiO}_2$         |
| 0.65 | CaO  |                                       | 0.15      | $\text{ZrO}_2$         |
| 0.34 | PbO  |                                       | 0.03      | $\text{B}_2\text{O}_3$ |

釉薬の調整は120 g 調合とし、摩砕は石川式らいかい機（#16）で45分間とした。

施釉は押出し成形した試験体に施釉厚さが約1 mm程度となるように釉薬スリップの水分を調整して行った。焼成は電気炉を用い、昇温速度 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ で所定の温度で60分間保持とした。焼成温度は1080、1100及び1120 $^\circ\text{C}$ の3段階とした。

## 2.2 熱膨張試験

試験体の作製は離型材（朝鮮カオリン，アルミナ混合物）を塗布した耐火断熱煉瓦製鋳型に釉薬スリップを鋳込・乾燥した後，電気炉により1100 $^\circ\text{C}$ で熔融処理した。約1050 $^\circ\text{C}$ 付近で熔融発泡するため，発泡がおさるまで温度を保持した後1100 $^\circ\text{C}$ に昇温し60分間保持した。

徐冷し室温となった釉薬から $\phi 10\text{mm} \times \text{L} 50\text{mm}$ の試験体を切出し，押棒式熱膨張試験機により昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

## 2.3 耐候性試験

試験体をpH1の塩酸溶液に7日間浸漬した後，浸漬溶液についてICP-AESで釉薬成分（ゼーゲ

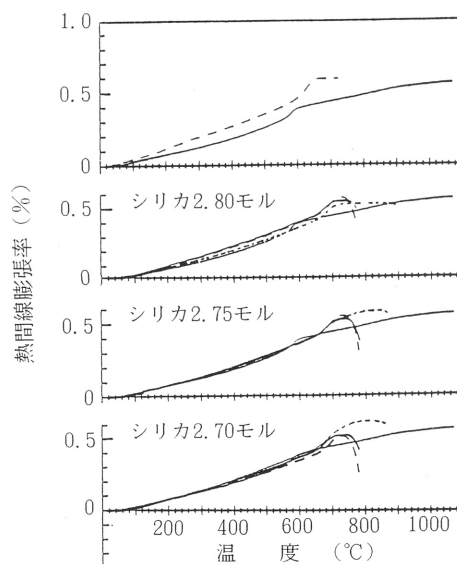


図2 釉薬・瓦素地の熱膨張曲線

—— アルミナ0.20モル    - - - - アルミナ0.30モル  
 - · - · アルミナ0.40モル    ····· 貫入発生釉薬  
 ——— 瓦素地

ル式及び黒色顔料の構成化学成分）の溶出量を測定した。また，試験体の変色度を測色色差計で測定した。

## 3. 実験結果及び考察

## 3.1 釉薬性状

三河地区の一般的な焼成温度は約1100 $^\circ\text{C}$ である。電気炉で1100 $^\circ\text{C}$ 焼成したA系統の釉薬と素地の適合性を目視により検討した結果を図1に示す。

図1から $\text{SiO}_2$ が2.65~2.80モル， $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.10モルの範囲で貫入が発生した。しかし，貫入が発生した釉薬はマット調の釉性状で一般的な目視観察では貫入の判定は困難であるため，釉薬表面に水膜をつくり吸水作用により貫入の有無を判定した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.20モル以上では貫入は発生しない。

また， $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.50モルでは十分熔融せず，良好な釉性状は $\text{SiO}_2$ が2.70~2.80モル， $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.20~0.40モルの範囲である。 $\text{B}_2\text{O}_3$ を減少させたB系統の釉薬もほぼ同様な傾向を示した。

焼成温度が釉性状に及ぼす影響はA系統の釉薬

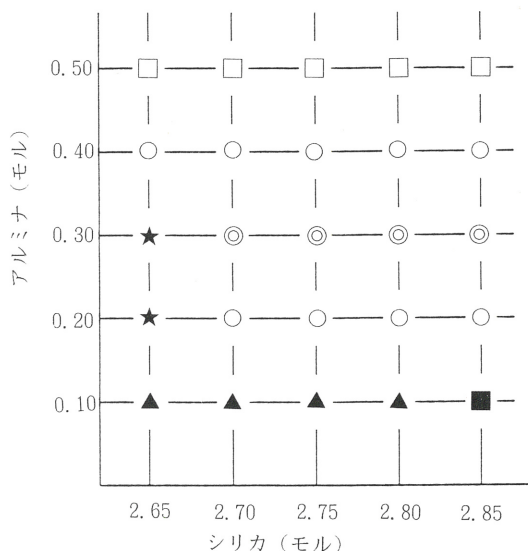


図1 A系統釉薬の釉性状

▲ 貫入    ■ 不溶    □ やや不溶  
 ★ 釉飛    ○ マット    ◎ 光沢

表 4 熱膨張係数

| シリカ<br>(モル) | アルミナ<br>(モル) | 熱膨張係数<br>(20 ~ 500°C) |
|-------------|--------------|-----------------------|
| 2.70        | 0.20         | $5.84 \times 10^{-6}$ |
|             | 0.30         | $5.55 \times 10^{-6}$ |
|             | 0.40         | $6.49 \times 10^{-6}$ |
| 2.75        | 0.20         | $5.96 \times 10^{-6}$ |
|             | 0.30         | $5.78 \times 10^{-6}$ |
|             | 0.40         | $6.31 \times 10^{-6}$ |
| 2.80        | 0.20         | $6.77 \times 10^{-6}$ |
|             | 0.30         | $6.56 \times 10^{-6}$ |
|             | 0.40         | $5.95 \times 10^{-6}$ |
| 貫入発生釉薬      |              | $7.40 \times 10^{-6}$ |
| 瓦素地         |              | $5.68 \times 10^{-6}$ |

では1080, 1100及び1120°Cともあまり変化は無いが, B系統の釉薬では1080°Cで溶融不足であった。

### 3.2 熱膨張

1100°Cで焼成した素地とB系統の釉薬の熱膨張曲線を図2に示す。また, 500°Cまでの熱膨張係数を表4に示す。以下, 熱膨張係数は20~500°Cの範囲で示す。

表4から素地の熱膨張係数は $5.68 \times 10^{-6}$ である。貫入が発生した釉薬( $\text{SiO}_2$  2.75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.10モル)は $7.40 \times 10^{-6}$ であり,  $1.7 \times 10^{-6}$ も大きく素地との適合が悪い。

$\text{SiO}_2$ が2.70, 2.75モル,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.30モルの割合で熱膨張係数は低い数値を示し,  $\text{SiO}_2$ が2.80モルでは $\text{Al}_2\text{O}_3$ が増加するに従い熱膨張係数は低くなる傾向である。貫入が発生しない釉薬の熱膨張係数は $5.55 \sim 6.77 \times 10^{-6}$ で素地との膨張差は $1.1 \times 10^{-6}$ 以下で素地と良く適合している。

### 3.3 耐候性試験

耐候性の指標としての耐酸試験(pH1の塩酸溶液7日間浸漬)による $\text{SiO}_2$ が2.75モルの各焼成温度における釉薬成分の溶出量を表5, 6に示す。

表5からA系統の釉薬は $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.20モルで $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の着色成分の黒色顔料が多く溶出しており, 併せて $\text{RO}$ 成分の $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ も溶出している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.30モル以上の溶出量は $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で, 1100°C以上では $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下となり着色成分の黒色顔料の溶出も少ない。

表6からB系統の釉薬成分の溶出量は1100°Cで

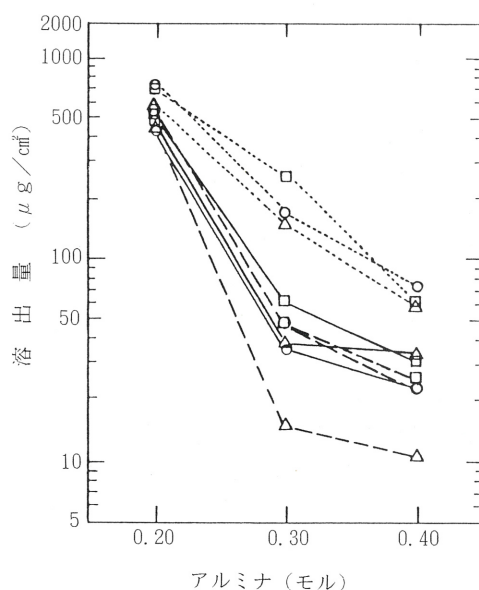


図 3 A系統釉薬成分の溶出量

○シリカ2.70モル      ..... 1080°C  
 △シリカ2.75モル      ——— 1100°C  
 □シリカ2.80モル      - - - 1120°C

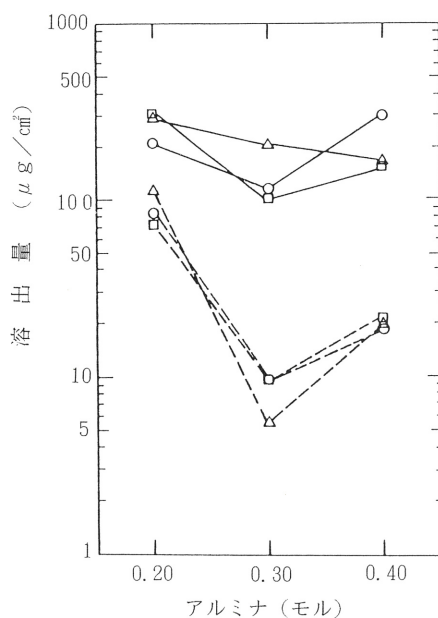


図 4 B系統釉薬成分の溶出量

記号は図3と同じ

表 5 A 系統釉薬成分の溶出量

( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

| 焼 成 温 度 (℃)                    |           |        |       |        |       |       |        |       |       |
|--------------------------------|-----------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 成 分                            | 1080      |        |       | 1100   |       |       | 1120   |       |       |
|                                | アルミナ (モル) |        |       |        |       |       |        |       |       |
|                                | 0.20      | 0.30   | 0.40  | 0.20   | 0.30  | 0.40  | 0.20   | 0.30  | 0.40  |
| Na <sub>2</sub> O              | 7.00      | 2.79   | N. D. | 3.37   | 0.94  | N. D. | 2.04   | 0.75  | N. D. |
| K <sub>2</sub> O               | 11.4      | 4.98   | 0.89  | 6.39   | 2.06  | 0.85  | 5.08   | 1.18  | 0.69  |
| CaO                            | 136.3     | 28.0   | 11.7  | 116.7  | 8.58  | 9.34  | 136.0  | 4.22  | 3.31  |
| PbO                            | 197.1     | 46.7   | 9.37  | 168.0  | 8.66  | 6.49  | 265.5  | 4.69  | 2.54  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 97.8      | 34.9   | 19.0  | 74.4   | 11.0  | 10.5  | 78.5   | 4.07  | 3.72  |
| SiO <sub>2</sub>               | 55.3      | 23.0   | 16.3  | 35.9   | 5.18  | 8.75  | 30.2   | N. D. | 0.23  |
| ZrO <sub>2</sub>               | N. D.     | N. D.  | N. D. | N. D.  | N. D. | N. D. | N. D.  | N. D. | N. D. |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 36.4      | 4.47   | 0.62  | 27.7   | 0.86  | 0.52  | 25.3   | 0.45  | 0.14  |
| CoO                            | 5.46      | 0.78   | 0.05  | 4.68   | N. D. | N. D. | 5.58   | N. D. | N. D. |
| CuO                            | 0.07      | 0.01   | N. D. | 0.07   | N. D. | N. D. | 0.07   | 0.01  | N. D. |
| MnO                            | 2.45      | 0.26   | 0.01  | 1.79   | 0.06  | 0.01  | 1.77   | 0.03  | N. D. |
| NiO                            | 4.32      | 0.37   | N. D. | 4.17   | N. D. | N. D. | 4.92   | N. D. | N. D. |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.20      | N. D.  | N. D. | N. D.  | N. D. | N. D. | N. D.  | N. D. | N. D. |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19.2      | 3.28   | 0.75  | 14.2   | 1.19  | 0.54  | 16.4   | 0.58  | 0.26  |
| 全溶出量                           | 574.00    | 149.54 | 58.69 | 457.37 | 38.53 | 37.00 | 571.36 | 15.04 | 10.89 |

表 6 B 系統釉薬成分の溶出量

( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

| 成 分                            |        | 焼成温度 (℃)  |        |        |      |       |      |
|--------------------------------|--------|-----------|--------|--------|------|-------|------|
|                                |        | 1100      |        |        | 1120 |       |      |
|                                |        | アルミナ (モル) |        |        |      |       |      |
|                                |        | 0.20      | 0.30   | 0.40   | 0.20 | 0.30  | 0.40 |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.25   | 1.87      | 1.49   | 3.31   | N.D. | 0.55  |      |
| K <sub>2</sub> O               | 7.43   | 2.26      | 1.18   | 5.92   | 0.26 | 2.15  |      |
| CaO                            | 123.0  | 39.3      | 30.7   | 47.6   | 2.76 | 4.82  |      |
| PbO                            | 39.0   | 33.6      | 25.8   | 18.4   | 2.32 | 2.69  |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 64.1   | 71.8      | 60.3   | 25.8   | 0.10 | 8.76  |      |
| SiO <sub>2</sub>               | 45.6   | 53.0      | 47.0   | 6.68   | N.D. | N.D.  |      |
| ZrO <sub>2</sub>               | N.D.   | N.D.      | N.D.   | N.D.   | N.D. | N.D.  |      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.38   | 0.10      | 0.21   | N.D.   | N.D. | N.D.  |      |
| CoO                            | 1.07   | 0.33      | 0.27   | 0.48   | 0.03 | 0.05  |      |
| CuO                            | N.D.   | N.D.      | N.D.   | N.D.   | N.D. | N.D.  |      |
| MnO                            | 1.08   | 0.08      | N.D.   | 0.42   | N.D. | N.D.  |      |
| NiO                            | 0.56   | 0.11      | 0.07   | 0.33   | N.D. | N.D.  |      |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | N.D.   | N.D.      | N.D.   | N.D.   | N.D. | N.D.  |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.79   | 1.90      | 1.58   | 2.06   | 0.25 | 0.39  |      |
| 全溶出量                           | 289.26 | 204.35    | 168.57 | 111.00 | 5.72 | 19.41 |      |

300  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下であり、着色成分の黒色顔料の溶出量は A 系統の釉薬に比較して少ない。1120 $^{\circ}\text{C}$  では溶出量は少なくなり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.30 モルにすると溶出量は 10  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下である。

釉薬成分の溶出挙動を図 3、4 に示す。図 3 から A 系統の釉薬は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0.20 モルの釉薬組成で溶

出量が 400  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上ある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0.30 モル以上に増加すると溶出量は 300  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下に減少し、焼成温度が 1100 $^{\circ}\text{C}$  以上では 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下になる。

図 4 から B 系統の釉薬の溶出量は 300  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下であり、1100 $^{\circ}\text{C}$  焼成では A 系統釉薬より Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0.30 モル以上で溶出量はやや多い。しかし、焼成温度が 1120 $^{\circ}\text{C}$  では溶出量がほぼ 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下となり、SiO<sub>2</sub> が 2.75 モルで最少値の 10  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下で極めて耐酸性に優れた釉薬が得られた。

耐酸試験による試験体の色の変化を測色色差計により測定した。試験前後の明度差 ( $\Delta L^*$ ) を表 7、8 に示す。表 7 から A 系統の釉薬で目視により変色と判断できた釉薬の  $\Delta L^*$  は 1.7 以上であり、焼成温度が高くなるに従い  $\Delta L^*$  は小さくなる傾向にある。1100 $^{\circ}\text{C}$  以上では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0.30 モル以上で変色しない。このことは釉薬成分の溶出量と良く一致しており、耐候性があると考えられる。

表 8 から B 系統の釉薬は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の多い A 系統に比較して目視により変色は認められず、 $\Delta L^*$  も 1.3 以下であり、耐候性があると考えられる。

耐候性の指標である耐酸試験の結果から、検討した釉薬組成のうち釉薬成分の溶出が少なく変色しない耐酸性に優れた釉薬は、A 系統では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表7 A系統釉薬の耐酸試験による明度差 ( $\Delta L^*$ )

| シリカ<br>(モル) | アルミナ<br>(モル) | 焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) |      |      |
|-------------|--------------|-----------------------------|------|------|
|             |              | 1080                        | 1100 | 1120 |
| 2.70        | 0.20         | 4.2                         | 2.8  | 2.9  |
|             | 0.30         | 1.9                         | -0.1 | 0.4  |
|             | 0.40         | -0.3                        | -0.1 | 0.2  |
| 2.75        | 0.20         | 2.5                         | 3.3  | 0.5  |
|             | 0.30         | 0.8                         | 0.2  | -0.3 |
|             | 0.40         | 0.5                         | -0.2 | 0.2  |
| 2.80        | 0.20         | 4.1                         | 4.9  | 1.7  |
|             | 0.30         | 1.7                         | 0.6  | 0.5  |
|             | 0.40         | 0.9                         | -0.3 | 0.4  |

が0.30モル以上、B系統では $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.20モル以上で、 $\text{SiO}_2$ が2.70~2.80モルの範囲である。最適焼成条件はA系統が1100 $^{\circ}\text{C}$ であり、B系統はやや高温の1120 $^{\circ}\text{C}$ であると思われる。

#### 4. むすび

粘土瓦用釉薬の耐候性向上をはかる目的で、釉薬組成や焼成条件等と耐候性との関連性について検討した結果、次のことが分かった。

- (1) 耐候性に優れた釉薬の組成は $\text{SiO}_2$ が2.75モル、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.30モルである。
- (2) 最適焼成温度はA系統釉薬で1100 $^{\circ}\text{C}$ 、B系統釉薬ではやや高温の1120 $^{\circ}\text{C}$ である。
- (3) 貫入の発生しない釉薬組成は $\text{SiO}_2$ 2.70~2.80モル、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.20~0.40モルの範囲である。
- (4) 貫入が発生した釉薬の熱膨張係数は $7.40 \times 10^{-6}$ で素地より $1.7 \times 10^{-6}$ 大きい。
- (5) 貫入が発生しない釉薬の熱膨張係数は $6.77 \times 10^{-6}$ 以下であり、素地との膨張差も最大で $1.1 \times 10^{-6}$ 程度で素地とよく適合している。
- (6) 耐候試験で変色しない釉薬の釉薬成分の溶出量は $300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であり、着色成分の黒色顔料の溶出が少ない。

以上、粘土瓦用釉薬の耐候性のうち主として耐水性について無貫入釉薬の開発を検討してきたが、在来の粘土瓦用釉薬は色調及び焼成温度等の制約

表8 B系統釉薬の耐酸試験による明度差 ( $\Delta L^*$ )

| シリカ<br>(モル) | アルミナ<br>(モル) | 焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) |                         |
|-------------|--------------|-----------------------------|-------------------------|
|             |              | 1100 $^{\circ}\text{C}$     | 1120 $^{\circ}\text{C}$ |
| 2.70        | 0.20         | 1.0                         | 0.5                     |
|             | 0.30         | 0.3                         | -0.1                    |
|             | 0.40         | 1.1                         | 0.4                     |
| 2.75        | 0.20         | 1.0                         | 0.6                     |
|             | 0.30         | 0.0                         | 0.0                     |
|             | 0.40         | 0.6                         | 0.3                     |
| 2.80        | 0.20         | 0.6                         | 1.1                     |
|             | 0.30         | -0.1                        | -0.5                    |
|             | 0.40         | 1.3                         | -0.9                    |

から、ホウケイ酸アリカリフリットを数種類組み合わせたフリット釉であり、必然的に素地との熱膨張係数が適合せず貫入が発生し、かつ、分相釉が多い。一方、従来からのいぶし瓦の色感が好まれるために、いぶし瓦の色調に類似したいぶし銀色釉薬も開発されており、最近では低貫入釉薬も開発された。

今後、一層の粘土瓦の品質向上を図るには、釉薬によっては釉薬成分の溶出もあり、暴露試験によっても僅かではあるが変色が認められることがある。このことから粘土瓦釉薬の耐候性を支配する因子は単一で無く、化学的耐久性<sup>2)</sup>(耐酸性、耐水性等)について、より系統的な解明を続ける必要があると考えられる。

#### 謝 辞

本研究のため、釉薬原料を提供して下さいました釉薬原料協会の会員各社に深く感謝します。

#### 参考文献

- 1) 山本ほか、愛知県常滑窯業技術センター報告 15号, 27~34, (1988)
- 2) 作花ほか、ガラスハンドブック, 朝倉書店, (1979)