

カラーエンゴベの研究

島村 修 松下 福三 今西 千恵子
永柳 辰一 板村 忠也*

Study on Color Engobe Slip

by

Osamu SHIMAMURA, Fukuzo MATSUSHITA

Chieko IMANISHI, Tatsuichi NAGAYANAGI

and Chuya ITAMURA

常滑焼製品の色調の多様化を図るため、有色素地にも適合する化粧土の開発を行った。

化粧土は、アルカリ性原料、非可塑性原料及び可塑性原料を使用した。1100～1150℃用15種類、1150～1250℃用9種類の中より、性状が良好なもの各1種類、合計3種類の基礎化粧土を選定した。また、1100～1250℃用下化粧土3種類を得た。

色見本は、着色剤として金属酸化物7種類及び顔料17種類を選定して、各基礎化粧土に0.5～20%添加して着色試験を行い、約200種類作成した。

試作品は、クロムスズピンク、黒茶、バナジウム青、酸化チタン等の着色剤を基礎化粧土に添加し、急須、土瓶、湯飲み、置物等を作成した。

1. まえがき

常滑焼は、朱泥土や半胴土を初め鉄分の多い有色素地が主体で、伝統的な土物製品が多く、釉薬や化粧土を使用した製品は比較的少ない。

朱泥製品には、「チャラ」と称される酸化鉄の着色による赤を主体とした化粧土が従来よりあるが、これは有色素地の暗い発色を止めることができる長所があるものの、カラフルな化粧土にするには、不適である。

本研究は、1100～1250℃の焼成温度範囲で使用可能であり、白素地や有色素地にも適合するカラーエンゴベ（以下化粧土）を開発し、常滑焼製品の販路拡大と色調の多様化を図った。

なお、エンゴベは、化粧掛けを意味するが、ここではスリップ状態のものを言う。

また、化粧土よりさらに鮮やかな色調を得るために、化粧土の上に透明釉を施釉する方法についても検討した。

ここでは、この方法に用いる化粧土を下化粧土とした。

2. 実験方法

2.1 使用原料

2.1.1 化粧土用原料

化粧土に用いた原料はアルカリ性原料3種類、非可塑性原料2種類及び可塑性原料5種類とした。

中国黄土は、酸化鉄が多く赤茶から黒系統の化粧土に利用可能である。新粘土長石は、50%径が $1.1\mu\text{m}$ と細かく、焼成収縮率が大いのが特徴である。ベントナイトは吸湿率が12.4%で最も大きい。

従って新粘土長石は焼成時、ベントナイトは乾燥時の化粧土の「キレ」「チヂレ」等に注意が必要である。

また、補助原料として、鼠石灰石、炭酸バリウム、亜鉛華及びジルコンを選定した。鼠石灰石、炭酸バリウム及び亜鉛華は化粧土の光沢性と着色剤の発色をより安定にするためのものである。また、ジルコンは乳濁剤として使用した。

なお、新粘土長石と村上粘土は、等量比で配合しこれを混合原料(1)とした。同様にインドネシア

* 工業技術センター

カオリンと白絵土も等量比で配合し、これを混合原料(2)とした。原料の基礎性状のうち、表2に化学組成を、表3に鉱物組成、50%径、吸湿率及び焼成収縮率を各々これらの原料の分類を表1に示す。また、使用する。

表1 使用原料の分類と原料名

分類	原料名
アルカリ性原料	福島長石、新粘土長石、フリット [日本フリット (株)]
非可塑性原料	天草陶石、福島珪石
可塑性原料	インドネシアカオリン、白絵土、村上粘土、ベントナイト、中国黄土
補助原料	鼠石灰石、炭酸バリウム、亜鉛華、ジルコン

表2 原料の化学組成

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	(%) Ig. loss
福島長石	73.5	14.4	0.04	0.59	0.02	8.50	2.67	—	0.20
新粘土長石	69.1	17.3	0.48	0.52	0.18	5.82	3.51	—	3.08
ベントナイト	74.0	14.8	1.70	0.84	1.58	0.75	2.21	—	4.08
天草陶石	79.6	13.8	0.44	0.12	0.09	2.56	0.28	—	3.09
福島珪石	98.6	0.56	0.03	0.39	0.05	0.05	0.28	—	0.02
インドネシアカオリン	46.2	37.9	0.29	0.87	0.21	0.51	0.58	—	13.3
白絵土	50.6	33.7	0.84	0.57	0.01	0.66	0.71	—	12.8
村上粘土	62.1	27.9	0.34	0.03	1.01	2.26	0.76	—	5.57
中国黄土	49.2	17.6	20.3	0.51	1.32	2.13	0.09	—	7.57
フリット	61.4	—	—	11.5	—	—	12.7	14.2	—

表3 原料の構成鉱物、50%径、吸湿率及び焼成収縮率

原料	構成鉱物 ^{注)}	50%径 (μm)	吸湿率 (%)	焼成収縮率 (%)
福島長石	F, α-Q	13.0	0.0	0.0
新粘土長石	F, α-Q	1.1	2.5	20.7
ベントナイト	Mo, α-Q	5.9	12.4	10.6
天草陶石	α-Q, K, Mo	8.9	0.5	0.7
福島珪石	α-Q	11.6	0.0	0.0
インドネシアカオリン	K	6.6	1.7	4.0
白絵土	K, α-Q	6.5	0.8	0.3
村上粘土	Mi, α-Q	5.0	1.7	6.1
中国黄土	Mo, Mi, K, α-Q	3.0	8.9	14.5

注) F ; 長石 α-Q ; α-石英 Mi ; 雲母鉱物
Mo ; モンモリロナイト K ; カオリン鉱物

使用原料の試験方法は、次のとおりである。

①原料の化学組成；化学分析は、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、MgO、Na₂O及びK₂Oの8成分は、蛍光X線分析法により、B₂O₃は、I.C.P.発光分析法により行った。また、強熱減量(Ig. loss)

は、試料を110℃乾燥後の重量と1100℃焼成後の重量との比を算出して求めた。

②構成鉱物；鉱物の固定は、粉末試料によるX線回析法により求めた。

③50%径；レーザー回析式粒度分析法により求め

た。

④吸湿率(%) ; 試料を常温で75%(RH)に保ち、最大吸湿量まで放置後の重量と、110℃乾燥後の重量との比を算出して求めた。

⑤焼成収縮率(%) ; 試験体を110℃で乾燥後の長さとし、1100℃の焼成後の長さとの比を算出して求めた。ただし、試験体は、水分を15%とし、圧力200 kg f/cm²でプレス成形した。

2.1.2 化粧土着色用原料

着色剤は、金属酸化物として、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化銅(CuO)、酸化マンガン(MnO_2)、酸化コバルト(CoO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化クロム(Cr_2O_3)及び酸化チタン(TiO_2)の7種類と次の結晶構造別に分類した17種類の顔料[日陶産業(株)]を選定した。

なお、下線のない着色剤は非クロム系化粧土、あるものはクロム系化粧土に使用する。ただし、非クロム系化粧土、クロム系化粧土の説明は2.2.1の(1)明色系化粧土で説明する。

コランダム型(2種類) …マンガンピンク、クロムアルミナ緑

ルチル型 (2種類) …クロムチタン黄、バナジウムスズ黄

スピルネ型 (7種類) …海碧、コバルトブルー、茶、赤茶、黒茶、チョコレート、黒ガーネット型(1種類) …ビクトリア緑

スフェーン型(2種類) …クロムスズピンク、クロムスズライラック

ジルコン型 (3種類) …バナジウム青、プラセオジウム黄、ニッケルグレー

2.2 化粧土の配合試験

2.2.1 1100~1150℃用化粧土(低温度用)

(1) 明色系化粧土

天草陶石、福島長石及び混合原料(1)を三角座標に割付けL1~L8の試験をした。配合割付けを図1に示す。

この結果にもとづき、明色系基礎化粧土の選定をした。

各種着色剤を添加し、着色試験を実施した。なお着色試験は酸化クロムの有無により、着色状態が変化するため、酸化クロムと酸化クロムを含む顔料を使用しない化粧土を非クロム系化粧土、使用する化粧土をクロム系化粧土とした。

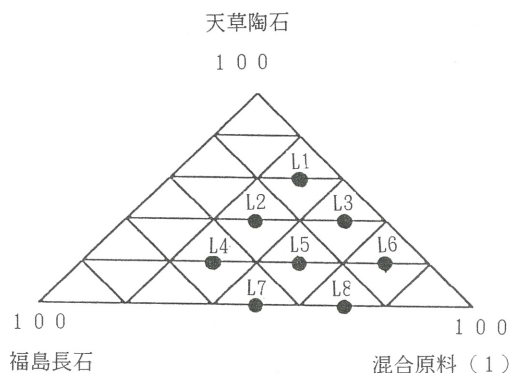


図1 明色系化粧土の配合割付け図

非クロム系化粧土は、明色系基礎化粧土をベースにし、これに福島珪石10%、鼠石灰石6%、亜鉛華4%及びジルコン10%を添加して調整した。クロム系化粧土は、明色系基礎化粧土をベースにし、これに福島珪石10%、鼠石灰石6%、炭酸バリウム4%及びフリット5%を添加して調整した。

(2) 暗色系化粧土

中国黄土、新粘土長石及び村上粘土を三角座標に割付けD1~D7の配合試験をした。配合割付けを図2に示す。

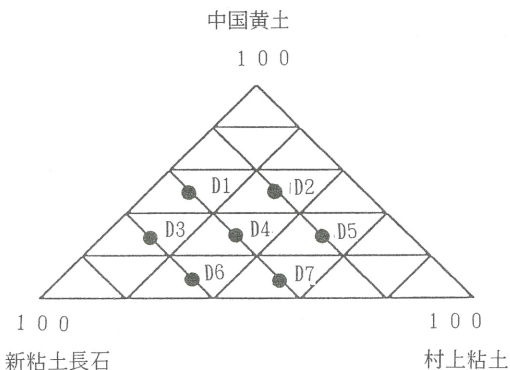


図2 暗色系化粧土の配合割付け図

この結果にもとづき基礎化粧土を選定し、各種着色剤を用い、着色試験を実施した。

2.2.2 1150~1250℃用化粧土(高温度用)

天草陶石、福島長石及び混合原料(2)を三角座標に割付けH1~H9の配合試験をした。配合割付けを図3に示す。

この結果にもとづき、基礎化粧土を選定して、各種金属酸化物及び顔料を用い、着色試験を実施した。

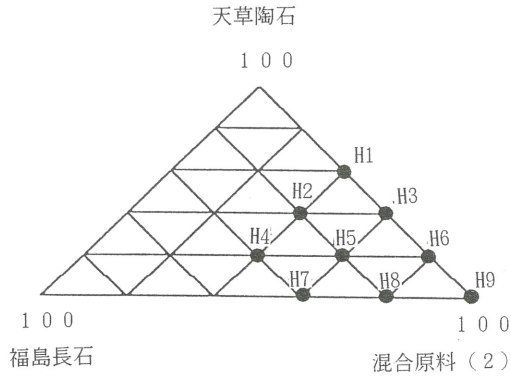


表4 上掛け透明釉の配合割合 (%)

原料名	1100℃	1150℃	1200～1250℃
釜石長石	70	70	70
鼠石灰石	12	12	12
インドネシアリソ	6	6	6
福島珪石	12	12	12
フリット	20	15	10

した。掛け方は、乾燥試験体を用いて流し掛けて行った。

2.4 試験体の調整

試験体は、1100℃焼成用として朱泥土、1150℃焼成用として半胴土、1200℃と1250℃焼成用として白5号土を選定した。なお、朱泥土と半胴土は有色素地、白5号土は白素地に相当する。

寸法は50×50×5mmである。

なお、朱泥土、半胴土及び白5号土は、とこなめ焼協同組合製を用いた。

2.5 焼成条件

焼成は電気炉により、昇温速度は200℃/hr、最高温度は、1100、1150、1200及び1250℃で、その時の保持は1時間とした。雰囲気は酸化である。

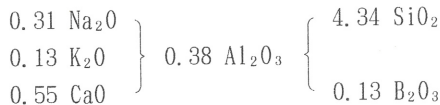
2.2.3 1100～1250℃用下化粧土

下化粧土は、化粧土中の長石と粘土の配合比率により、化粧土の性状が影響を受けるため、ここでは粘土成分の多い、高温度化粧土の中より、良好なものを検討した。

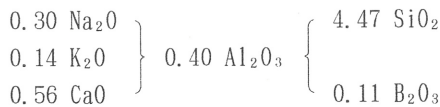
また上掛け釉は、化粧土に添加する着色剤のうち酸化クロムの発色を安定させるため、酸化亜鉛を含まない、長石－鼠石灰石－フリット系透明釉を用いた。そのゼーゲル式を次に示す。また配合割合を表4に示す。

なお、施釉は、流し掛けとした。

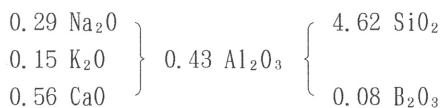
1100℃焼成用透明釉のゼーゲル式



1150℃焼成用透明釉のゼーゲル式



1200～1250℃焼成用透明釉のゼーゲル式



2.3 化粧土の調整と掛け方

化粧土の調整は、水分60%及びCMC 0.2%(外割添加)とし、ポットミルにより24時間粉碎混合

3. 実験結果及び考察

3.1 化粧土

3.1.1 1100～1150℃用化粧土（低温度用）

(1) 明色系化粧土

1100と1150℃で焼成し、その性状を検討した。天草陶石が多いほどマット、福島長石が多いほど光沢が強くなる。また、混合原料(1)が多いほど化粧土らしい表面性状を示すが、収縮が大きくなるため、「チヂレ」やすくなる。

また、泥しょうは天草陶石と福島長石等の非可塑性原料が多くなると、沈降量が多くなり作業性が悪くなる。このため、化粧土の表面性状及び作業性を考慮して、L5を明色系基礎化粧土とした。L5の配合割合は、天草陶石20%、新粘土長石25%、福島長石30%及び村上粘土25%であり、ややマットの白色である。

(ア) 非クロム系化粧土

非クロム系化粧土は、鼠石灰石6%と亜鉛華4

％の添加により、化粧土の光沢が増した。また、福島珪石を10％添加することにより「チヂレ」防止に効果が認められた。試験体は、1100℃焼成では弱い光沢を、1150℃焼成では強い光沢を示した。

着色剤のうち、酸化銅2％以上と酸化マンガン2％以上で発泡現象が認められた。

次に、1100及び1150℃焼成後の着色剤による試験体の呈色を示す。

金属酸化物

酸化鉄…2％でクリーム色、10％でこげ茶色。

酸化銅…2％でうす緑。

酸化マンガン…2％でうす褐色。

酸化コバルト…0.5％で淡青。2.5％で濃青。

酸化ニッケル…2～5％で黄褐色。

顔料

マンガニンク…5％～10％でピンク色。

バナジウムスズ黄…5％～10％で淡黄色。

海碧…5％～10％で淡青色。

コバルトブルー…1％で淡青色。2％で濃青色。

茶…5％～10％で茶色。

赤茶…5％～10％で赤茶色。

黒茶…5％～10％で濃茶色。

チョコレート…5％～10％でうす茶色。

黒…5％～10％で淡黒色。

バナジウム青…5％～10％でうす青色。

プラセオジウム黄…5％～10％で黄色。

ニッケルグレー…5％～10％でグレー色。

(イ) クロム系化粧土

クロム系化粧土は、化粧土中の着色剤の発色を安定させるため、鼠石灰石6％と炭酸バリウム4％を用いた。これは、着色剤中の酸化クロムが、亜鉛華の存在により、スピネル型の結晶構造($ZnO \cdot Cr_2O_3$)に変わり、灰緑色に変色するため、亜鉛華を炭酸バリウムに置換えたものである。

なお、鼠石灰石と炭酸バリウムは、化粧土の光沢性を増すには、やや不十分のため、フリットを5％添加した。

また、福島珪石を10％添加することにより「チヂレ」防止に効果が認められた。

なお、クロムスズピンクとクロムスズライラックについては、酸化スズを15％添加し、発色を安定させた。

試験体は、1100℃焼成で弱い光沢を、1150℃焼

成で強い光沢を示した。

次に1100と1150℃焼成後の着色剤による試験体の呈色を示す。

金属酸化物

酸化クロム…5％で緑。10％で濃グリーン。

顔料

クロムアルミナ緑…5％で緑。10％で濃グリーン。

クロムチタン黄…5％で淡黄褐色。10％で黄褐色。

ビクトリア緑…10～20％で黄緑色。

クロムスズピンク…10～20％でピンク色。

クロムスズライラック…10～20％で藤色。

(2) 暗色系化粧土

1100と1150℃で焼成し、その性状を検討した。

色調は、中国黄土が多いほど赤色が強くなる。光沢は、新粘土長石が多く、村上粘土が少ないほど強くなる。また、新粘土長石を60％配合したD3、D6では、「チヂレ」やすくなる。

なお、1100と1150℃の温度では、いずれの試験体も温度による表面性状の変化は認められなかった。

この結果より、D4を基礎化粧土とし、次の金属酸化物を添加して、1100と1150℃で焼成後の効果を評価した。

なお、D4の配合割合は、中国黄土30％、新粘土長石40％及び村上粘土30％である。

金属酸化物

酸化鉄…2～5％で赤茶色。

酸化銅…2％で赤茶色。5％以上で黒味が増すと同時に、表面に結晶が析出する。

酸化マンガン…2～5％で茶褐色。10～15％で黒褐色。

酸化コバルト…0.5～1.0％で茶褐色。2～4％で黒褐色。

酸化ニッケル…1％で赤褐色。3～7％で茶褐色。

酸化クロム…0.5～1.0％で赤褐色。2～5％で茶褐色。

酸化チタン…2％で黄褐色。5～7％で黄色。

3.1.2 1150～1250℃用化粧土(高温度用)

1150、1200及び1250℃で焼成し、その性状を検討した結果、天草陶石が多いほどマット、福島長石が多いほど光沢が強くなる。また、混合原料(2)が多いほど化粧土らしい表面性状を示すが、収縮が大きくなるため、「チヂレ」やすくなる。ま

た、泥しょうは天草陶石と福島長石等の非可塑性原料が多くなると、沈降量が多くなり作業性が悪くなる。このため、化粧土の表面性状及び作業性を考慮して、H 9 を高温用基礎化粧土とした。H 9 の配合割合は、白絵土50%、インドネシアカオリン50%である。

試験体は、1150と1200℃で焼成したものはマット、1250℃で焼成したものは半マットを示した。

次に、着色剤による1150、1200及び1250℃で焼成後の試験体の呈色を示す。

金属酸化物

酸化鉄…10%で茶色。20%でこげ茶色。

酸化コバルト…1%で青。5%で濃青。

酸化クロム…5～10%でうす緑。

酸化チタン…10%で白。20%でうすクリーム色。

顔料

黒…20%で灰黒色。40%で黒色。

海碧…20～40%で明るい青色。

赤茶…20～40%でベージュ色。

茶…20～40%でうす茶色。

クロムアルミナ緑…20～40%でうす緑色。

クロムスズピンク…20～40%でピンク色。

バナジウム青…20～40%で明るい青色。

ブラセオジウム黄…20～40%で明るい黄色。

3.1.3 1100～1250℃用化粧土

化粧土の選定基準として、化粧土に長石等のアルカリ性原料が配合されていると、これが上掛釉と反応して、化粧土中の長石等が釉中へ拡散しやすい。一方化粧土中に粘土成分の多い化粧土は上掛釉と反応しにくく、化粧土は安定性が高い。

このため、3.1.2の高温土用化粧土の内、最も粘土成分の多い、H 9 を選定した。その配合割合は、白絵土50%、インドネシアカオリン50%である。

着色剤の種類と添加量は、前記3.1.2の酸化鉄、酸化コバルト等と同様とした。

試験体の呈色は、1100、1150、1200及び1250℃焼成後、いずれも鮮やかな色調が得られた。また、上掛釉による試験体の表面は、1100、1150、1200及び1250℃焼成いずれも光沢透明性を示した。

3.2 試作品及び指導作品

試作品は、試験体の中より4種類の化粧土を選定し、急須、カップソーサー及び置物（干支、人

形）を試作した。化粧土と素地の種類、作製条件及び焼成条件は表5に示す。

表5 試作品の作製条件

試作品名	化粧土	素地	焼成温度(℃)
急須	暗色系	朱泥土	1100
カップソーサー	低温度用	朱泥土	1100
干支	低温度用	半胴土	1150
人形	高温度用	半胴土	1150

指導作品は、試験体の中より2種類の化粧土を選定し、フラワーレセプタクル（花鉢）及び照明用器具を試作指導した。化粧土と素地の種類、作製条件及び焼成条件は表6に示す。

表6 指導作品の作製条件

指導作品名	化粧土	素地の種類	焼成温度(℃)
花鉢	低温度用	せり器質素地 半胴土	1100 1150
照明器具	下化粧土	せり器質素地	1150

3.2.1 試作品

急須は、暗色系化粧土D 4を用い、これに酸化コバルト1%、酸化鉄5%、酸化マンガン1%を添加し、色調を黒褐色としたもので、やや光沢性を示す。

カップソーサーは、クロム系化粧土にクロムスズピンクを20%添加したもので光沢性のピンク色である。

干支は、高さ20cm、幅10cmの馬で、非クロム系化粧土に黒茶顔料を10%添加したもので、やや光沢性の茶色である。

人形は、高さ約10cmの雛人形で、非クロム系化粧土にバナジウム青顔料を5%添加したもので、ややマット性の青色である。

3.2.2 指導作品

(1) 花鉢

汽車形の花鉢である。機関車と貨車より構成され、機関車は高さ約60cm、長さ約1.2mである。化粧土は、非クロム系化粧土に酸化チタンを5%添加し、トンネル窯で1100℃で焼成した。色調は光沢性のクリーム色である。

貨車は、高さ約40cm、長さ約90cmで、本体は前記の化粧土と同じであるが、側面に5cm×5cm角の4個の花のマークがある。色は、ピンク、茶、緑及び黄で、化粧土は非クロム系とクロム系化粧土を用いた。

これを、写真1に示す。

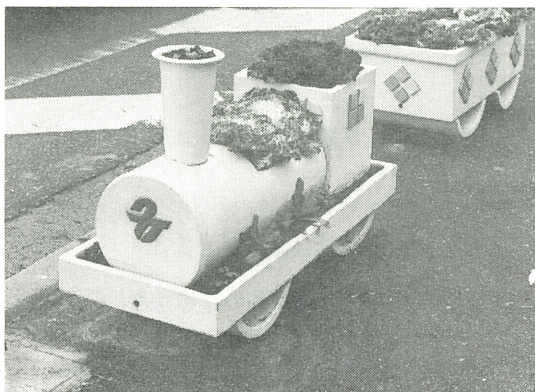


写真1 花鉢

(2) 照明器具

照明器具の上部は鋳物、下のスタンド部分は、陶管素地である。外径は、22cmで下化粧土に酸化コバルトを2%添加し、スプレー掛けした。この上に、1150℃用透明釉にグレー顔料を5%添加し、スプレーで荒吹き後、トンネル窯で1150℃で焼成した。

これを、写真2に示す。



写真2 照明器具

4. まとめ

- (1) 基礎化粧土は、1100～1150℃の焼成用の明色系1種類、暗色系1種類、1100～1250℃の焼成用の1種類、合計3種類である。また1100～1250℃用下化粧土3種類を得た。
- (2) 着色試験は、着色剤として金属酸化物7種類及び顔料17種類を用い、カラフルな色調を多数得た。
- (3) 色見本を作成すると共に、卓上・ちゅう房用品、置物等を試作した。
- (4) 指導作品は、酸化チタンで着色した花鉢と、酸化コバルトで着色した照明器具を作製した。