

油滴天目釉の研究

永柳 辰一 松下 福三 山本 紀一

Study on Yutekitemoku Glaze

by

Tatsuichi NAGAYANAGI, Fukuzo MATSUSHITA and Kiichi YAMAMOTO

中火度焼成用(1160~1220°C)油滴天目釉を得るため釉組成、焼成条件を検討した。この結果、油滴紋様は釉組成のうち塩基性酸化物が大きく影響し、MgO-CaO-ZnO-Li₂O系で容易に得られたが、その範囲はやや狭く、1220°C用の油滴天目釉のゼーゲル式は0.40KNaO・0.20MgO・0.16CaO・0.16ZnO・0.08Li₂O・0.46Al₂O₃・5.10SiO₂・0.02B₂O₃の組成で安定した紋様を得られた。各焼成温度別釉組成はB₂O₃の添加により調整でき、0.06B₂O₃で1200°C、0.10B₂O₃で1180°C、0.14B₂O₃で1160°C用の釉組成を得た。着色剤は外割でFe₂O₃が5.4%とMnCO₃が2.0%で良かった。焼成条件のうち、冷却時の保持温度、時間を変化させ、自然冷却の油滴紋様と比較したが影響はなかった。施釉厚さが油滴紋様に大きく影響し、良好な施釉厚さは約0.4mmであった。薄いとやや茶色で油滴紋様は小さくなり、厚いと油滴紋様は大きくなるが、気泡の跡が残る場合もあった。

1. まえがき

常滑焼製品の高付加価値化への展開が望まれている。そこで、食器、花器等への商品開発に利用できる中火度焼成用油滴天目釉(1160~1220°C)の研究を行った。

含鉄系釉である天目釉は曜変(ようへん)、油滴、禾目(のぎめ)、玳皮蓋(たいひさん)、建蓋(けんさん)等色々なものがあるがいずれも鉄系の結晶釉で、従来から焼成温度も高く(1250~1300°C)釉組成も石灰、マグネシア釉で作られている。現在の常滑焼の焼成温度に合わせた中火度焼成用油滴天目釉を開発するため釉組成及び焼成条件等を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

2.1.1 素地

使用素地はとこなめ焼協同組合白5号土を用いた。

2.1.2 釉薬原料

(1) 一般原料

福島長石、福島珪石、鼠石灰、タルク、亜鉛華、炭酸リチウム、インドネシアカオリン(以下カオリン)。

(2) 合成原料

KOフリット(日本珪瑯製)

ホウ酸亜鉛(白水製)。

合成ウイレマイト(1150°Cで焼成、常滑窯業技術センター製、以下ウイレマイト)。



その調合割合は下記のとおり。

福島長石	19.0%	亜鉛華	35.9%
福島珪石	24.5%	無水硼砂	6.9%
炭酸リチウム	10.1%	炭酸ナトリウム	3.6%

(3) 着色剤：酸化第二鉄(Fe₂O₃)、炭酸マンガ(MnCO₃)。

2.2 釉組成の割付け

2.2.1 三角座標による塩基組成の変化

(1) MgO-ZnO-Li₂Oの変化(B₂O₃無添加)

塩基性酸化物のモル数は0.35KNaO・0.15CaOを一定として、MgO-ZnO-Li₂Oの各モル数を0.00~0.50の範囲で変化させた。中性酸化物であるAl₂O₃のモル数は0.40とし、酸性酸化物のSiO₂のモル数は4.60とした。

着色剤は外割でFe₂O₃を5.4%、MnCO₃を2.0%添加した。以下の釉組成でも着色剤は同じとした。

(2) CaO-ZnO-Li₂Oの変化(B₂O₃添加物)

塩基性酸化物のモル数を0.40KNaO・0.20MgOを一定として、CaO-ZnO-Li₂Oの各モル数を0.00~0.40の範囲で変化させた。Al₂O₃は0.42、SiO₂は4.70とした。B₂O₃を0.02モルを一定に添加した。

2.2.2 Al₂O₃-SiO₂の変化 (0.02B₂O₃添加物)

0.35KNaO・0.15CaO・0.20MgO・0.20ZnO・0.10Li₂Oを一定として中性酸化物であるAl₂O₃のモル数を0.35~0.47とし、酸性酸化物のSiO₂のモル数を3.80~5.30の範囲とした。

2.2.3 Al₂O₃-SiO₂の変化 (0.02B₂O₃添加物)

0.40KNaO・0.15CaO・0.20MgO・0.13ZnO・0.12Li₂Oを一定として、中性酸化物であるAl₂O₃のモル数を0.41~0.49とし、酸性酸化物のSiO₂のモル数を4.10~4.90の範囲とした。

2.2.4 Al₂O₃-SiO₂の変化 (0.02B₂O₃添加物)

0.40KNaO・0.16CaO・0.20MgO・0.16ZnO・0.08Li₂Oを一定として中性酸化物であるAl₂O₃のモル数を0.42~0.52とし、酸性酸化物のSiO₂のモル数を4.70~5.50の範囲とした。

2.3 釉泥漿の調整

遊星ミルを用いて調合物100gと水70gを標準として30分粉碎した。

2.4 焼成条件

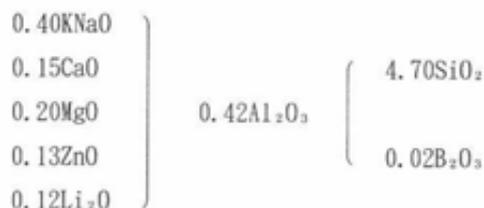
電気炉にて各種焼成温度別釉(1160, 1180, 1200, 1220℃)を昇温速度90℃/hで昇温、1時間保持したのち自然冷却した。

2.5 冷却条件による油滴紋様の検討

2.2.3と2.2.4で得られた良好な釉組成をそれぞれA釉、B釉とし、電気炉で昇温速度90℃/hで1220℃まで昇温し、1時間保持したのち冷却条件を下記のように変化させた試験をした。

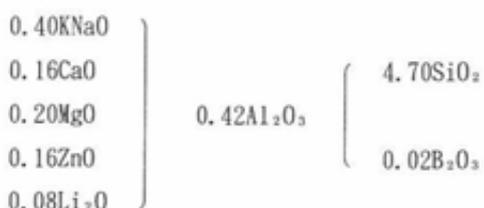
①1220℃から自然冷却、②1170℃、③1120℃、④1070℃、⑤1020℃で3時間保持したのち自然冷却。

A 釉



着色剤(外割添加) : 酸化第二鉄 5.4%、炭酸マンガ
ン 2.0%

B 釉



着色剤(外割添加) : 酸化第二鉄 5.4%、炭酸マンガ

ン 2.0%

2.6 B₂O₃添加による各焼成温度別釉

1220℃焼成用油滴天目釉(B釉)を基にして、B₂O₃を添加してさらに低温の釉組成を検討した。

2.7 試作

製品での油滴紋様の状態を確認するため、上記の試験結果で得た釉葉を用いて花器、食器等を試作した。釉調製は8kg調合でポットミルで24時間粉碎し、施釉はディッピング法で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 三角座標による塩基組成の変化

(1) MgO-ZnO-Li₂Oの変化 (B₂O₃無添加)

2.2.1.(1)の釉組成において塩基性酸化物のMgO-ZnO-Li₂O系が油滴紋様に影響する効果を調べた。1220℃で焼成した状態を図1に示す。図から、油滴紋様が析出する範囲はMgOのモル数が0.10~0.40、ZnOが0.10~0.30、Li₂Oが0.0~0.30の範囲である。

この三角座標の変化では、MgOのモル数をきめる因子とした。得られた値は0.20モルのMgOが油滴紋様に効果があった。

中でも油滴天目釉として良好な釉のゼーゲル式は0.35KNaO・0.15CaO・0.20MgO・0.20ZnO・0.10Li₂O・0.40Al₂O₃・4.60SiO₂であり、その調合割合は福島長石54.7%、亜鉛華4.1%、鼠石灰3.8%、炭酸リチウム1.9%、タルク6.4%、福島珪石25.8%、カオリン3.3%、酸化第二鉄5.4%、炭酸マンガ2.0%である。

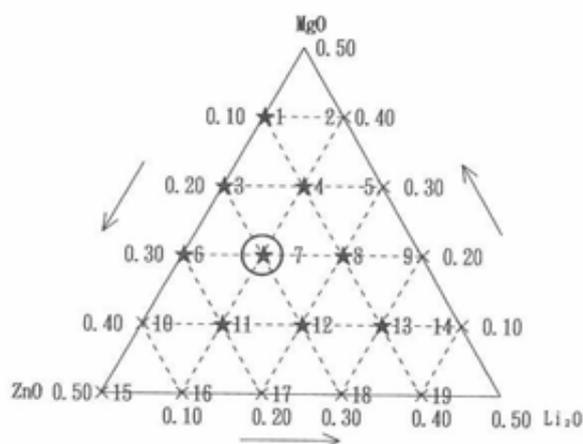


図1 MgO-ZnO-Li₂O(モル)の関係

★印: 油滴紋様 ○印: 試作釉 ×印: 紋様不良

(2) CaO-ZnO-Li₂Oの変化 (0.02B₂O₃添加物)

2.2.1.(2)の釉組成において塩基性酸化物のCaO-ZnO-Li₂O系が油滴紋様に影響する効果を調べた。1220℃で焼成した状態を図2に示す。図から、油滴紋様が析出する

範囲はCaOのモル数が0.08~0.32、ZnOが0.08~0.24、Li₂Oが0.0~0.24の範囲である。

この試験ではCaOは0.16モルの位置が紋様に効果があった。

油滴天目釉として良好な釉のゼーゲル式は0.40KNaO・0.16CaO・0.20MgO・0.16ZnO・0.08Li₂O・0.42Al₂O₃・4.70SiO₂・0.02B₂O₃であり、その調合割合は福島長石56.0%、カオリン2.7%、タルク6.1%、福島珪石23.6%、鼠石灰4.1%、炭酸リチウム0.7%、ウイレマイト6.8%、酸化第二鉄5.4%、炭酸マンガンを2.0%である。さらにAl₂O₃とSiO₂の変化で焼成温度中の広い釉組成を検討した。

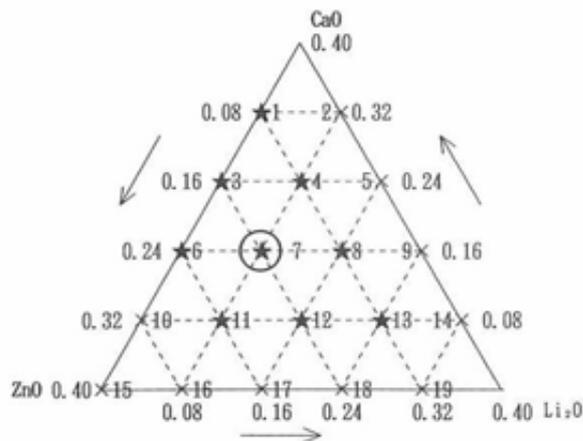


図2 CaO-ZnO-Li₂O(モル)の関係

★印：油滴紋様 ○印：試作釉 ×印：紋様不良

3.2 Al₂O₃-SiO₂の変化 (B₂O₃無添加)

2.2.2に示した釉組成で1220℃焼成した状態を図3に示す。この図から油滴紋様の析出範囲は広くAl₂O₃のモル数が0.35~0.47とSiO₂が3.80~5.00の範囲であった。

中でも油滴天目釉として使用可能な釉のゼーゲル式は0.35KNaO・0.15CaO・0.20MgO・0.20ZnO・0.10Li₂O・0.41Al₂O₃・4.40SiO₂である。この釉組成はB₂O₃を無添加としているためZnOとLi₂Oのモル数をやや多めに調整し、熔融温度を調節した。この事は3.1.(2)の結果においてZnOとLi₂Oのモル数をやや多くしても油滴紋様には影

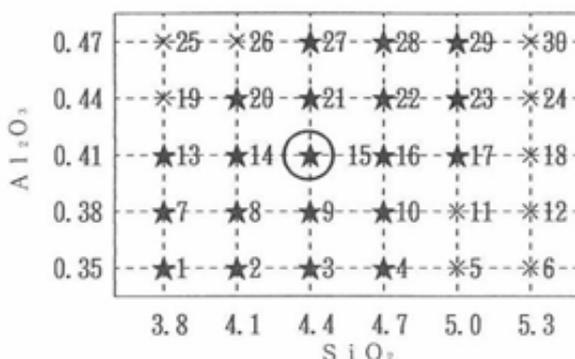


図3 SiO₂-Al₂O₃(モル)の変化

★印：油滴紋様 ○印：試作釉 ×印：紋様不良

響はなかったため上記のゼーゲル式を基にAl₂O₃-SiO₂を変化させ使用可能な釉調合を得た。調合割合は福島長石55.3%、カオリン4.0%、鼠石灰3.9%、福島珪石24.2%、タルク6.5%、亜鉛華4.2%、炭酸リチウム1.9%、酸化第二鉄5.4%、炭酸マンガンを2.0%である。

3.3 Al₂O₃-SiO₂の変化 (0.02B₂O₃添加)

2.2.3に示した塩基組成を基にAl₂O₃-SiO₂を変化(B₂O₃添加)させた1220℃焼成状態を図4に示す。この図から、試験範囲すべてが油滴天目釉として使用できる外観を呈した。この釉組成は、中火度焼成用の油滴紋様を得るためにB₂O₃を0.02モル添加し、さらに、ZnOとLi₂Oのモル数を多くして、熔融温度を調節した。特にAl₂O₃のモル数が0.45~0.49でSiO₂のモル数が4.1~4.9の範囲は油滴紋様が大きく析出した。Al₂O₃のモル数が0.41~0.45でSiO₂のモル数が4.1~4.9の範囲は油滴紋様がやや小さくなる傾向があるが、油滴紋様は安定していた。中でも油滴天目釉として使用可能な釉調合例はAl₂O₃のモル数が0.45でSiO₂のモル数が4.5の位置にあり、福島長石57.3%、鼠石灰2.6%、螢石1.0%、タルク6.5%、炭酸リチウム1.5%、ウイレマイト6.4%、カオリン4.6%、福島珪石20.0%であり、着色剤として外割で酸化第二鉄5.4%、炭酸マンガンを2.0%である。1220℃焼成で良好な油滴天目釉となった。

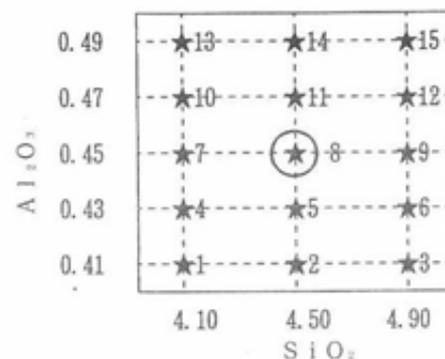


図4 SiO₂-Al₂O₃(モル)の変化(B₂O₃添加)

★印：油滴紋様 ○印：試作釉

3.4 Al₂O₃-SiO₂の変化 (0.02B₂O₃添加)

2.2.4に示した塩基組成を基にAl₂O₃-SiO₂を変化(0.02B₂O₃添加)させた1220℃焼成状態を図5に示す。油滴紋様は図から明らかなように試験範囲全体が良好であった。この中で一番安定した油滴紋様はAl₂O₃のモル数が0.46でSiO₂のモル数が5.1モルであった。

調合割合は、福島長石52.1%、鼠石灰3.7%、タルク5.8%、亜鉛華0.6%、ウイレマイト6.3%、炭酸リチウム0.7%、カオリン4.6%、福島珪石26.2%であり、着色剤として外割で酸化第二鉄5.4%、炭酸マンガンを2.0%である。

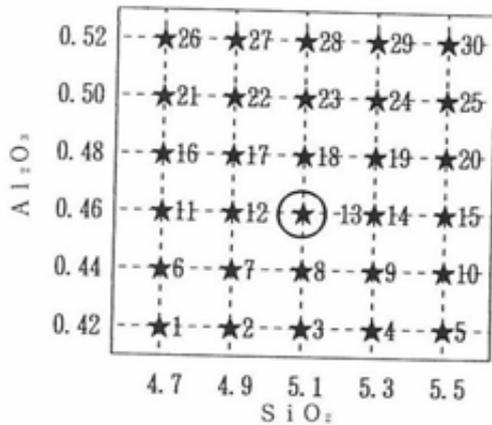
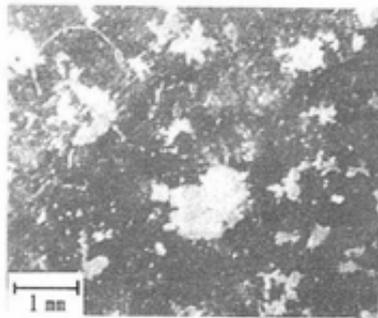


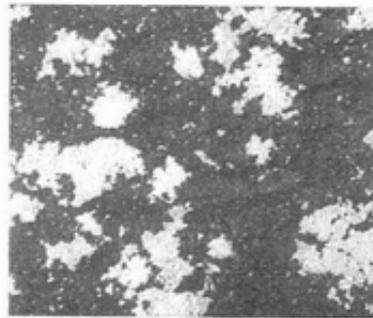
図5 SiO₂-Al₂O₃ (モル)の変化(B₂O₃添加)
★印: 油滴紋様 ○印: 試作釉

3.5 冷却条件による油滴紋様の検討

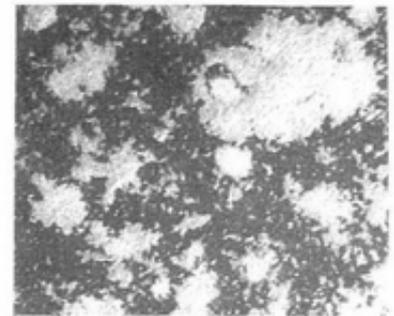
2.5に示した冷却条件で釉A、Bの紋様状態を検討したが、冷却条件で顕著な変化はなかった。この油滴紋様をX線回折により検討したが、その主成分はマグネタイトの結晶であった。したがって、油滴天目釉の紋様生成は釉組成のうちCaO-MgO-ZnO-Li₂O系でFe₂O₃が熱分解をしてマグネタイトの結晶となり、黒色を呈し油滴紋様を作ると考えられる。釉A、Bの冷却条件と紋様状態を実体顕微鏡写真1に示す。また、油滴天目釉の紋様生成は釉組成はもとより施釉厚さが大きく影響し適正な厚み約0.4mmが良好な表面性状を示した。



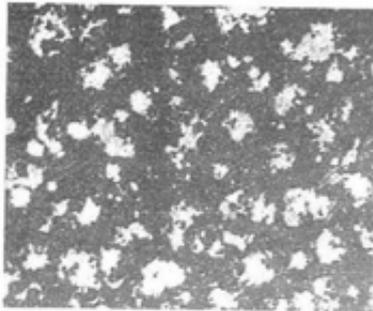
A釉 ① 1220℃ 1時間保持した後
に自然冷却した。



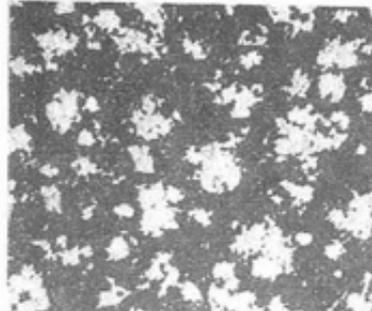
③ ①後、更に1120℃で3時間保
持し、自然冷却した。



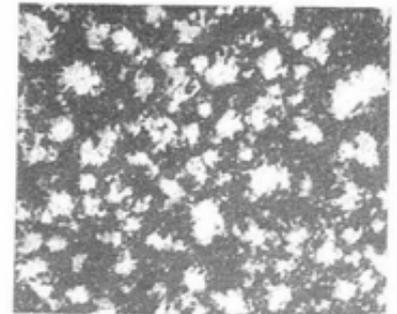
⑤ ①後、更に1020℃で3時間保
持し、自然冷却した。



B釉 ① 1220℃ 1時間保持した後
に自然冷却した。



③ ①後、更に1120℃で3時間保
持し、自然冷却した。



⑤ ①後、更に1020℃で3時間保
持し、自然冷却した。

写真1 実体顕微鏡による冷却条件と油滴紋様

3.6 B₂O₃添加による各焼成温度別釉

さらに低温の油滴天目釉を得るために2.2.4で得られた釉組成(B釉)を基にB₂O₃を添加して1160~1220℃用に適応できる良好な結果を得た。ゼーゲル式と調合割合を表に記す。

0.40KNaO	}	0.46Al ₂ O ₃	}	5.10SiO ₂	
0.16CaO				}	0.02~0.14B ₂ O ₃
0.20MgO					
0.16ZnO					
0.08Li ₂ O					
外割: Fe ₂ O ₃ 5.4%、MnCO ₃ 2.0%添加					

表 各焼成温度別油滴天目釉の調合割合 (%)

焼成温度 (°C) B ₂ O ₃ (wt%)	1220	1200	1180	1160
福島長石	52.1	48.8	45.7	42.7
亜鉛華	0.6	0.9	0.6	0.5
カオリン	4.6	5.8	7.0	8.1
鼠石灰	3.7	3.4	3.2	3.0
ウイレマイト	6.3	6.2	6.2	6.1
福島珪石	26.2	26.7	27.4	27.9
タルク	5.8	5.7	5.7	5.7
炭酸リチウム	0.7	0.7	0.7	0.7
KOフリット	—	1.8	3.5	5.3
酸化第二鉄	5.4	5.4	5.4	5.4
炭酸マンガン	2.0	2.0	2.0	2.0

3.7 試作

表に示した1220°C油滴天目釉で花器、食器を試作した。試作品は油滴紋様が均一に析出し、良好な結果を得た。その例を写真2～3に示す。



写真2 B釉による試作品



写真3 A釉による試作品

4. まとめ

中火度焼成用(1160～1220°C)の油滴天目釉を開発するため釉組成及び焼成条件を検討した。この結果は下記のとおりである。

- (1) 中火度焼成用油滴天目釉(1220°C)の紋様は釉組成のうち塩基性酸化物が大きく影響し、MgO-CaO-ZnO-Li₂O系で容易に得られるが、その範囲はやや狭く、そのゼーゲル式は0.40KNaO・0.20MgO・0.16CaO・0.16ZnO・0.08Li₂O・0.46Al₂O₃・5.10SiO₂・0.02B₂O₃の組成で着色剤は、外割でFe₂O₃が5.4%とMnCO₃が2.0%で安定した紋様を得られた。
- (2) 各焼成温度別釉組成はB₂O₃の添加により調整できた。ゼーゲル式は0.40KNaO・0.20MgO・0.16CaO・0.16ZnO・0.08Li₂O・0.46Al₂O₃・5.10SiO₂であり、0.06B₂O₃で1200°C、0.10B₂O₃で1180°C、0.14B₂O₃で1160°C用の釉組成を得た。着色剤の割合は、外割でFe₂O₃が5.4%とMnCO₃が2.0%で安定した紋様を得られた。
- (3) 焼成条件のうち、冷却条件を変化させ、自然冷却の油滴紋様と比較したが影響はなかった。また、施釉厚さが油滴紋様に大きく影響し、良好な施釉厚さは約0.4mmである。薄いとやや茶色で油滴紋様は小さくなり、厚いと油滴紋様は大きくなるが、気泡の跡が残る場合がある。
- (4) 食器、花器等へ施釉し良好な油滴天目紋様を得た。