

結晶釉の研究

永柳 辰一 松下 福三 山本 紀一

Study on Crystal Glaze
by

Tatsuichi NAGAYANAGI, Fukuzo MATSUSHITA and Kiichi YAMAMOTO

中火度焼成用(1160～1220℃)亜鉛結晶釉を得るため釉組成、焼成条件を把握した。この結果、ウィレマイト、ホウ酸亜鉛等の結晶核をあらかじめ合成した釉薬原料を用いることにより釉薬の結晶生成が促進され安定した結晶釉が得られる。また、冷却温度と保持時間でも結晶の生成は大きく影響する。所定最高温度で40分保持した後、約150℃下った温度で2～3時間保持すると大きな紋様の結晶が得られる。1200～1220℃用結晶釉のゼーゲル式は、 $0.20\text{KNaO} \cdot 0.10\text{CaO} \cdot 0.60\text{ZnO} \cdot 0.02\text{BaO} \cdot 0.08\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.40\text{SiO}_2 \cdot 0.14\text{TiO}_2 \cdot 0.04\text{B}_2\text{O}_3$ で酸化銅を1.2%、酸化コバルトを0.3%で青色の結晶釉となる。また、二酸化マンガンを5.0%の添加で1200℃焼成用の茶色結晶釉となる。1160℃用のゼーゲル式は $0.15\text{KNaO} \cdot 0.05\text{MgO} \cdot 0.48\text{ZnO} \cdot 0.32\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.80\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{TiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3$ で、酸化コバルトを0.3～0.7%の添加により青色結晶釉となる。

1. まえがき

結晶釉については従来から^{1) 2)}、高温焼成で使われるデータは多いが、中火度焼成用の結晶釉の研究例は少ない。本研究は常滑焼に適した中火度焼成用(1160～1220℃)の安定した結晶釉を得るため、重要な因子となる釉の調製方法、焼成条件と結晶の成長との関係などを検討した。

2. 実験方法

2.1 結晶核を含む合成原料の調製

低火度釉を得るためにはホウ酸がよく利用されるが、ホウ酸の配合量が多くなると釉面に発泡を生じたり未反応の部分が残ることもある。そのため、本研究では低温で溶け、しかも亜鉛結晶釉の析出を容易にする目的から、ホウ酸と酸化亜鉛とを組み合わせあらかじめ仮焼し、ホウ酸亜鉛($\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)を合成し釉原料とした。

また、結晶成長を促進し、安定した結晶釉を得るためにはあらかじめ結晶核を合成したものを釉原料として用いる方法がある。そのため、ここでも亜鉛結晶釉を得る目的から、ウィレマイト($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$)の結晶核を含む合成原料を2種類調製した。

それぞれの調合割合および仮焼温度を表1に示す。

なお、合成物の組成式は下記のとおりである。

ウィレマイト、ホウ酸亜鉛の理論式と異なるのは仮焼後、粉砕し釉原料として用いるときの作業性が容易なこと、また、あらかじめ結晶釉の組成に近づけておくためである。

表1 合成原料の調合割合及び仮焼温度 (%)

原 料	合成原料Ⅰ	合成原料Ⅱ	合成原料Ⅲ
福島長石	—	19.0	—
福島珪石	—	24.6	36.4
炭酸リチウム	—	10.1	—
酸化亜鉛	46.6	35.9	28.7
無水硼砂	—	6.9	—
炭酸ナトリウム	—	3.6	—
無水ホウ酸	53.4	—	16.8
炭酸カリウム	—	—	10.5
鼠石灰	—	—	7.6
仮焼温度(℃)	750	1100	1050

1) 合成原料Ⅰ($\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の化合物を含むもの。) 1160～1200℃用



2) 合成原料Ⅱ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶を含むもの。) 1180～1220℃用



3) 合成原料Ⅲ (2 ZnO・SiO₂の結晶を含むもの。)

1160~1200℃用



2.2 使用原料

2.2.1 素地

使用素地は1160~1200℃焼成用として、とこなめ焼協同組合白5号土、1180~1220℃焼成用として陶器質タイル素地、一般陶器素地を用いた。

2.2.2 釉薬原料

(1) 一般原料

福島珪石、福島長石、釜戸長石、酸化亜鉛、炭酸リチウム、鼠石灰、氷晶石、インドネシアカオリン等。

(2) フリット

PN5401フリット、KOフリット、BOフリット (以上日陶産業製)。

(3) 合成原料

2.1に示した合成原料Ⅰ、合成原料Ⅱ、合成原料Ⅲ。

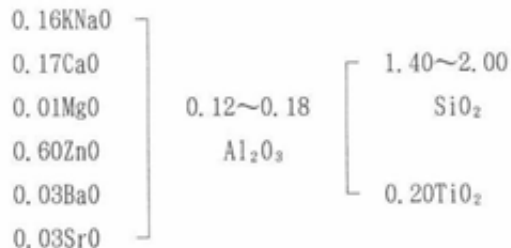
(4) 着色剤

酸化コバルト、酸化銅、酸化ニッケル、酸化チタン、二酸化マンガンを。

2.3 釉組成の割付け

(1) 合成原料を使わない釉組成

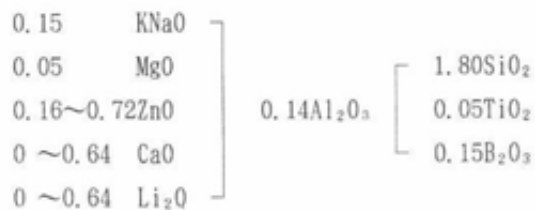
チタン白味黄釉 (1180~1200℃焼成用)



釉式において、SiO₂、Al₂O₃量の影響と釉性状の関係を調べるためSiO₂を1.40~2.00モル、Al₂O₃を0.12~0.18モルの範囲で変化させた組成について検討した。

(2) 合成原料Ⅰを使用した釉組成

コバルト青釉 (1160~1180℃用)



(CoO 0.7% 添加)

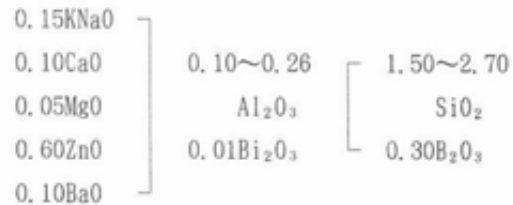
上記の塩基組成を変化させた試験結果をもとに、さらにSiO₂、Al₂O₃量と釉性状の関係を調べるためSiO₂を1.40~2.40モル、Al₂O₃を0.12~0.20モルの範囲で変化

させた組成について調べた。

(3) 合成原料を使用した釉組成

①コバルト青釉 (1180~1200℃用)

ゼーゲル式は下記のとおり。

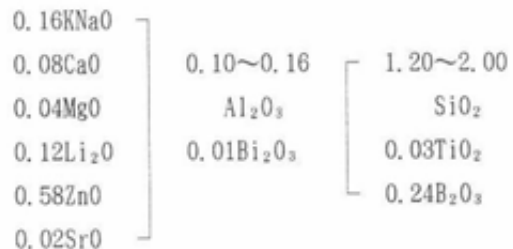


(CoO 0.3% 添加)

なお、釉式のうちB₂O₃は合成原料Ⅰから0.10モル、合成原料Ⅱから0.10モル、KOフリットから0.10モルを取り入れた。

②ニッケル青釉 (1180~1200℃用)

ゼーゲル式は下記のとおり。

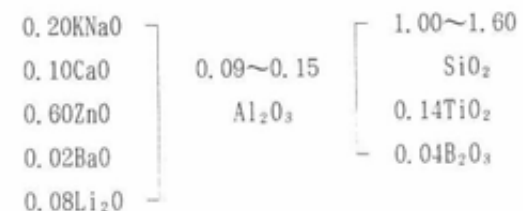


(NiO 1.0% 添加)

なお、釉式のうちB₂O₃は合成原料Ⅰから0.04モル、合成原料Ⅱから0.08モル、合成原料Ⅲから0.04モル、BOフリットとPN5401からそれぞれ0.04モルを取り入れた。

③マンガン茶色釉 (1200~1220℃用)

ゼーゲル式は下記のとおり。



(MnO₂ 5.0% 添加)

なお、釉式のうちB₂O₃は合成原料Ⅱから0.04モルを取り入れた。

また、上記のゼーゲル式で酸化銅を1.2%、酸化コバルトを0.3%を添加した色釉についても検討した。

2.4 釉泥漿の調製及び施釉方法

遊星ミルを用いて調合物100gと水60gを標準として30分粉碎した。施釉はディッピング法で行った。

2.5 焼成条件

電気炉で昇温速度90℃/hで所定の温度まで昇温、40分間保持したのち自然冷却した。そして約150℃下がった温度で2時間保持し、その後は自然冷却とした。

2.6 結晶成長試験

釉中に結晶析出させ、さらに結晶を成長させるには釉を熔融させた後、冷却し、少し低温で一定時間保持する必要がある。そこで、釉の最適な結晶成長温度について調べた。試験方法は釉を充分熔融した後、それぞれ50℃間隔で下げ、各条件で3時間保持したものについて結晶状態を観察した。

2.7 試作

実製品での結晶生成の状態を確認するため、上記の試験結果で得た釉薬を用いて花器、食器、タイルを試作した。釉調製は3kg調合でポットミルで24時間粉碎とし、施釉はディッピング法、吹付け法で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 合成原料を使わない釉組成

チタン白味黄釉 (1180~1200℃焼成用)

2.3.(1)の釉組成において SiO_2 と Al_2O_3 の影響と釉性状の関係を調べた焼成状態を図1に示す。図から、 SiO_2 のモル数が1.80で Al_2O_3 のモル数が0.16の位置が良好な白味の黄釉となった。また、 SiO_2 のモル数が1.40で Al_2O_3 のモル数が0.14以上ではマットの表面となる。 SiO_2 と Al_2O_3 のモル数が少ない領域では、生成状態を観察すると発泡、ぶくの発生など、不安定の部分もある。このことは結晶核を持った合成原料を使用しないで、ウィレマイト結晶を焼成過程で作るため、焼成温度や釉薬の粒度等の影響を顕著に受けたためで、結晶生成領域も狭い。

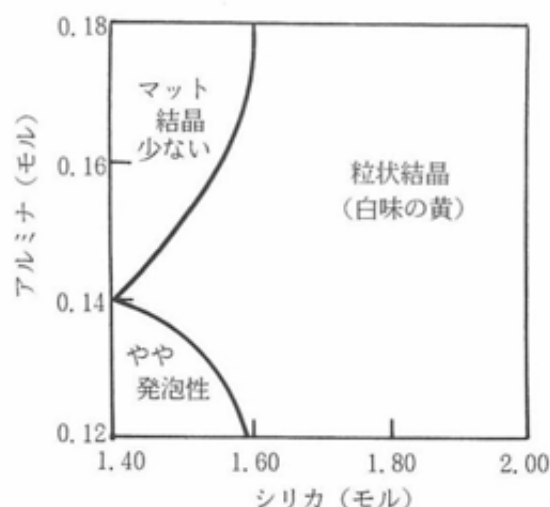


図1 チタン白味黄釉
(1180℃焼成状態)

3.2 合成原料Ⅰを使用した結晶釉

2.3.(2)の釉組成において塩基組成を変化させ、それに酸化コバルトを0.7%一定添加したときの結晶と発色状

態を図2に示す。

結晶の形成は ZnO や CaO の多い領域ではマットになりやすく Li_2O が多いと釉面に貫入が発生する。

最も良好な結晶が発色を示した釉組成は、 ZnO が0.48モルで Li_2O が0.32モルである。

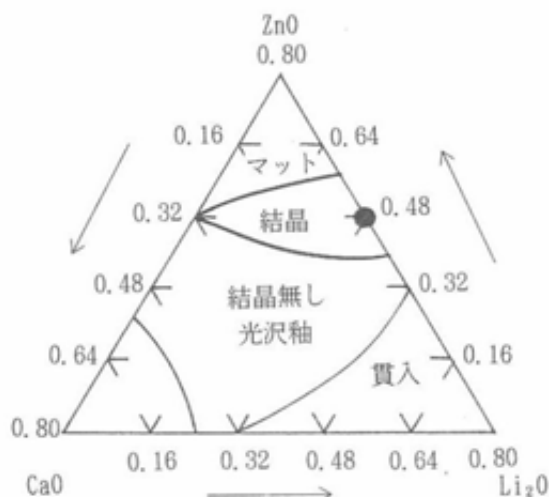


図2 1160℃焼成状態
(単位モル) ●印は良好

この塩基組成をもとに SiO_2 と Al_2O_3 の影響と釉性状の関係を調べたコバルト青釉の焼成状態を図3に示す。

図からアルミナが0.16モル以上でシリカが1.80モル以下の範囲はセミマットの釉となるが他の範囲はすべて光沢が良く、結晶も全面に析出した。また、アルミナが0.14モル以下でシリカのモル数が1.60以下は釉面に貫入が起こる。

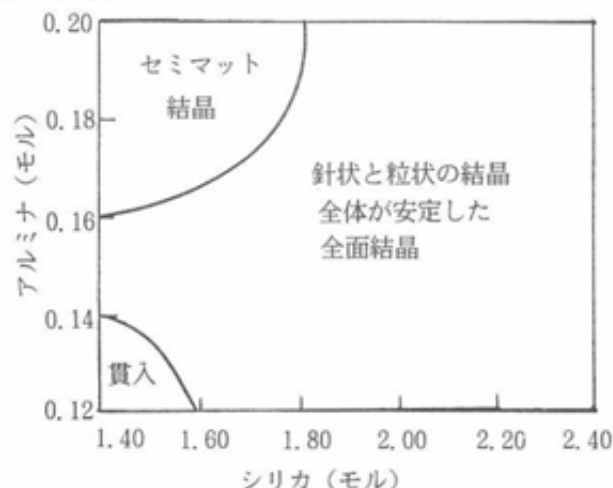


図3 コバルト青釉
(1180℃焼成状態)

3.3 合成原料を使用した釉組成

①コバルト青釉 (1180~1200℃用)

2.3.(3).①の釉組成において SiO_2 と Al_2O_3 の影響と釉性状の関係を調べたコバルト青釉の焼成状態を図4に示す。図から光沢釉で結晶の良好な範囲は、アルミナのモル数が0.10~0.26モルとシリカのモル数が2.30モル以下

の幅広い範囲である。中でもアルミナが0.22モルでシリカが1.50モルの所で安定した結晶を得た。

また、シリカとアルミナのモル数が多い範囲は結晶は少なくなる。

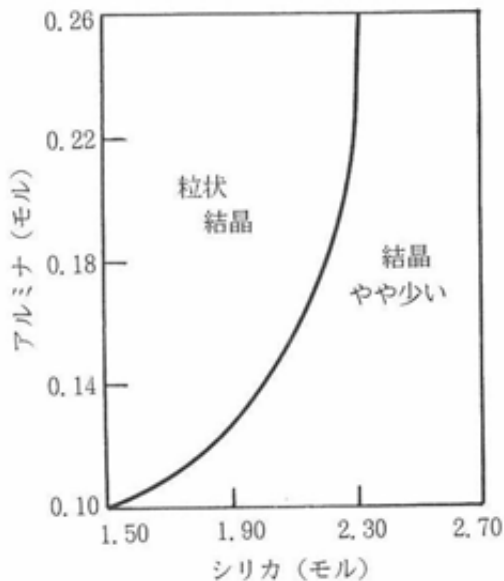


図4 コバルト青釉
(1180℃焼成状態)

②ニッケル青釉 (1180～1200℃用)

2.3.(2).②の釉組成において SiO_2 と Al_2O_3 の影響と釉性状の関係を調べた青釉の焼成状態を図5に示す。

図から、 SiO_2 のモル数が1.40で Al_2O_3 のモル数が0.14の位置が良好なニッケル青色の結晶釉となった。全体で見ればシリカのモル数が1.40～2.00モル、アルミナのモル数が0.10～0.16モルの広い範囲で結晶が安定していた。

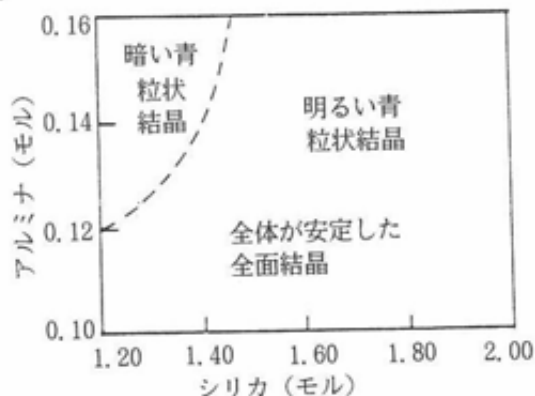


図5 ニッケル青釉
(1180℃焼成状態)

③マンガン茶色釉 (1200～1220℃用)

2.3.(2).③の釉組成において SiO_2 と Al_2O_3 の影響と釉性状の関係を調べた焼成状態を図6に示す。

図から、 SiO_2 のモル数が1.40で Al_2O_3 のモル数が0.13モルの位置が良好な茶色釉となった。全体で見ればシリカのモル数が1.20～1.60モル、アルミナのモル数が

0.11～0.15モルの広い範囲で結晶が安定していた。酸化銅や酸化コバルトを添加したいずれの色釉においても、すべて良好な結晶を得た。

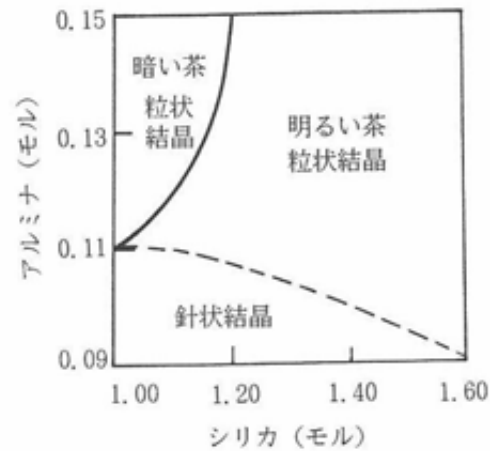


図6 マンガン茶色釉
(1200℃焼成状態)

3.4 結晶成長条件の観察

これまでの試験結果から、次の釉組成で結晶生成条件を調べた。

0.16KNaO	0.16Al ₂ O ₃	1.40SiO ₂
0.08CaO		
0.04MgO		0.02B ₂ O ₃
0.12Li ₂ O		
0.58ZnO		
0.02SrO		

結晶生成には素地、釉組成、焼成条件のいずれも重要な因子であるが、特に、焼成過程、最高温度での釉の溶解具合と冷却過程での保持時間が結晶成長に大きく影響する。

そこで、冷却過程での保持時間の影響を調べるため、最高温度1170℃で40分間保持し、釉を充分溶解した後、自然放冷でそれぞれ所定の温度まで冷却、その温度でさらに3時間保持し、その後は自然冷却した。結晶成長状態を写真1～8に示す。

3.5 試作

花器、食器、タイル等への応用に当たっては、製品が大形化することもあり、また、釉面が垂直になり、釉が流れることもある。そこで、前述の釉組成の焼成状態で良好と判定したものよりややアルミナのモル数が多い組成で試作した。その調合割合及び焼成温度を表2に示す。また試作品の一例を写真9～12に示す。



写真1 冷却保持時間なし
結晶はわずか。

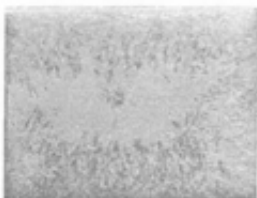


写真2 冷却保持温度1120℃
細かい針状結晶。



写真3 冷却保持温度1070℃
針状結晶やや太い。

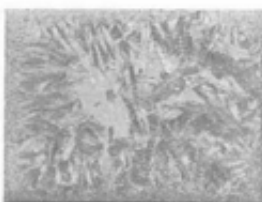


写真4 冷却保持温度1020℃
針状がさらに太くなる。



写真5 冷却保持温度970℃
針状多く、粒状結晶の
まざり。



写真6 冷却保持温度920℃
粒状結晶多い。



写真7 冷却保持温度870℃
粒状まばら。

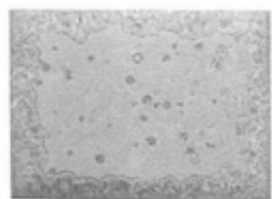


写真8 冷却保持温度820℃
結晶わずか。



写真9



写真10



写真11

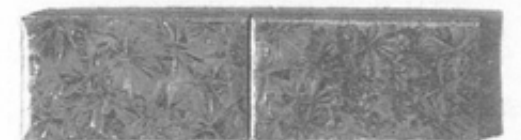


写真12

表2 試作釉の調合割合及び焼成温度

(%)

原 料	チタン白 味黄釉	コバルト 青釉	コバルト 青釉	ニッケル 青釉	マンガン 茶色釉	コバルト・銅 青釉
合成原料Ⅰ	—	12.5	7.6	7.5	—	—
合成原料Ⅱ	—	—	—	28.6	28.7	28.7
合成原料Ⅲ	—	—	28.3	14.0	—	—
福島長石	—	20.0	10.4	12.2	25.8	25.8
釜戸長石	32.2	—	—	—	—	—
氷晶石	1.0	2.6	—	—	2.2	2.2
ベタライト	—	—	—	9.8	—	—
タルク	0.6	2.9	2.7	2.6	—	—
蛍石	2.6	—	—	—	1.2	1.2
鼠石灰	3.6	—	0.7	2.1	3.7	3.7
炭酸ストロンチウム	2.1	—	—	1.6	—	—
酸化ビスマス	—	—	2.0	2.4	—	—
炭酸リチウム	—	11.1	—	—	—	2.4
炭酸バリウム	2.8	—	8.4	—	2.1	2.1
酸化亜鉛	22.8	10.6	6.4	4.0	14.5	14.5
福島珪石	7.3	32.4	5.2	2.7	14.5	14.5
インドネシアカオリン	8.5	5.4	19.8	6.9	1.4	1.4
PN5401フリット	—	—	—	4.3	—	—
BOフリット	—	—	—	3.8	—	—
KOフリット	9.2	—	8.3	—	—	—
酸化チタン	7.5	1.9	—	1.2	5.9	5.9
二酸化マンガン	—	—	—	—	5.0	—
酸化銅	—	—	—	—	—	1.2
酸化ニッケル	—	—	—	1.0	—	—
酸化コバルト	—	0.7	0.3	—	—	0.3
焼成温度 (°C)	1180~ 1200	1160	1180~ 1200	1180~ 1200	1200	1220

4. まとめ

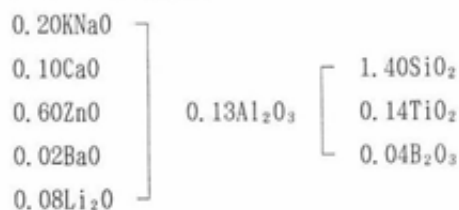
中火度焼成用 (1160~1220°C) 亜鉛結晶釉を得るための釉組成、焼成条件を把握した。

ウィレマイト、ホウ酸亜鉛等の結晶核をあらかじめ合成した釉薬原料を用いることにより釉薬の結晶生成が促進され安定した結晶釉が得られる。

また、冷却温度と保持時間でも結晶の生成は大きく影響する。所定の最高温度で40分保持した後、約150°C下げた温度で2~3時間保持すると大きな紋様の結晶が得られる。

良好な結晶釉のゼーゲル式は次のとおりである。

○ 1200~1220°C用結晶釉



酸化銅を1.2%、酸化コバルトを0.3%で1220°C焼成で青色の結晶釉となる。また、二酸化マンガンを5.0%添加すると1200°C焼成で茶色の結晶釉となる。

○ 1160°C用結晶釉



酸化コバルトを0.3~0.7%の添加により青色の結晶釉となる。

文 献

- 1) Cullen W. Parmelee, Ceramic Glazes, Industrial Publications, Inc. (1951), pp.23~194.
- 2) 素木洋一, 釉とその顔料, 技報堂 (1968), pp.188~212.