朱金地釉の研究

永柳 辰一　松下 福三　山本 紀一

Study on Shukinji Glaze

By
Tatsuichi NAGAYANAGI Fukuzo MATSUSHITA and Kiichi YAMAMOTO

高火度焼成の高級陶器釉として使用されている朱金地釉を中火度焼成（1160～1220℃)用釉薬として開発した。これによって、常滑産地の素地に適した中火度焼成で高級感のある朱金地釉が得られた。中火度焼成用朱金地釉のゼーゲル式は0.180KNaO・0.080ZnO・0.030BaO・0.142CaO・0.213MgO・0.355 Li_2O・0.10Al_2O_3・1.00SiO_2・0.18～0.24B_2O_3であった。着色剤は外割でFe_2O_3 8％、TiO_2 10％が適していた。更に、Sb_2O_3、Bi_2O_3等を1～3％単独あるいは複数で添加すると変化に富んだ紋様が得られた。各焼成温度別釉組成はゼーゲル式のB_2O_3の増減により調節できた。0.24B_2O_3で1160℃、0.22B_2O_3で1180℃、0.20B_2O_3で1200℃、0.18B_2O_3で1220℃の釉組成となった。所定温度で焼成した後、約200～300℃下がった温度で2時間保持すると朱金地紋様が大きくなった。

1．まえがき

常滑地区では、製品の高付加価値化への展開が望まれている。そのためには高級感のある釉薬の開発が必要となるが、常滑地区で用いられている素地は焼成温度が比較的低いものが多く、他産地で用いられている釉薬をそのままで用いることができない。本研究においては、高火度焼成の高級陶器釉である朱金地釉を常滑産地で実用化しやすい1160～1220℃の中火度焼成用釉薬として開発することを試みた。

2．実験方法

2.1　釉薬原料

基礎釉に用いた原料として福島長石、鼠石灰、亜鉛華、炭酸バリウム、タルク、炭酸リチウム、カオリン、易焼結性アルミナ、福島珪石、フリット(日陶産業製PN5401)、Ｌｉフラックス(本センター作製)である。Liフラックスのゼーゲル式および調合割合は次のとおりである。

Liフラックス（ 1000℃仮焼 ）

0.15MgO
0.85Li_2O } 0.15Al_2O_3 0.50SiO_2

（タルク15.7%、炭酸リチウム52.2%、カオリン32.1%）

また、着色に用いた金属酸化物は、酸化第二鉄（べんがら)、酸化チタン、三酸化ビスマス、三酸化アンチモン、三酸化タングステン、三酸化モリブデン等を用いた。

2.2 試験素地

使用原料に、とこなめ焼協同組合製白5号土を用いて押出成形し、試験素地とした。試験素地のサイズは、W 30×D 40×H 4 mmとし、750℃で素焼した後に、釉薬を掛けて本焼成を行った。

2.3 釉組成の割付け

朱金地釉の塩基性酸化物としてKNaO, CaO, ZnO, BaO, MgO, Li_2Oを選択した。このうちのKNaO(0.180モル)、CaO(0.350モル)、MgO(0.200モル)を固定して塩基成分のZnO-BaO-Li_2Oの3成分についてそれぞれ変化させる予備実験を行った。ただし、Al_2O_3(0.12モル)、SiO_2(1.50モル)、B_2O_3(0.22モル)は一定とした。この結果、ZnOは0～0.240モル、Li_2Oは0.071モル以上、BaOは0.080モル以下で良好な朱金地紋様が得られた。ZnOとLi_2Oは発色と光沢を改善し、BaOは多くなると発色を妨害することが分かった。この予備実験の結果より、朱金地釉のゼーゲル式を下記のように決めた。

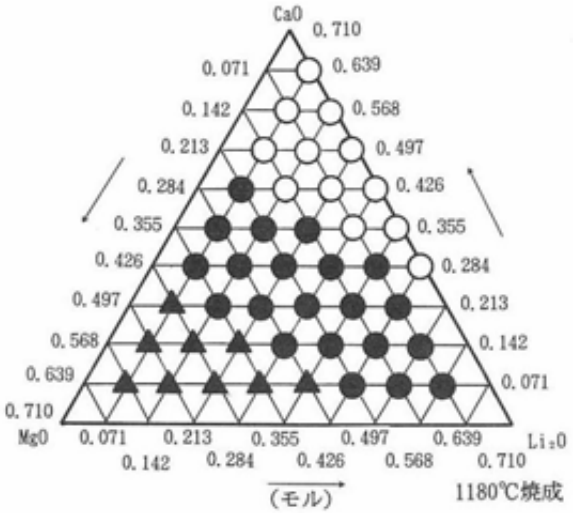
0.180KNaO
0.080ZnO
0.030BaO
0.071～0.639CaO
0～0.568MgO
0.071～0.568Li_2O } 0.12Al_2O_3 { 1.50SiO_2 / 0.22B_2O_3

Fe_2O_3 8%, TiO_2 10% （外割一定）

①式

①式の釉組成においてKNaO、ZnO、BaOを固定し、他の塩基成分を変化させた。その状態を図1の三角座標割付

図に示す。ここでCaOは0.071～0.639モル、MgOは、0～0.568モル、Li_2Oは0.071～0.568モルの範囲で変化させた。中性酸化物のAl_2O_3は0.12モル、酸性酸化物のSiO_2は1.50モル、B_2O_3は0.22モル一定とした。



●：朱金地紋様　○：紋様なし光沢　▲紋様なしマット

図1　CaO-MgO-Li_2O組成と表面性状との関係

着色剤としてFe_2O_3 8％, TiO_2 10％を外割で添加した。

次に最適な塩基組成を基にして基礎釉におけるAl_2O_3、SiO_2の影響を確認するためAl_2O_3を0.10～0.18モル、SiO_2を1.00～1.80モルの範囲で変化させ、適正な釉薬の組成について検討した。

さらに、各焼成温度別の釉薬は上記の試験で最良好の釉組成を基にしてB_2O_3量で調製した。この場合Li_2Oの一部をLiフラックスを用いて調合計算した。この事はより釉性状を安定化させるためである。また、①式の釉組成に金属酸化物の三酸化タングステン、三酸化ビスマス、三酸化モリブデン、三酸化アンチモン等を1～3%の範囲で1種類または、複数の組み合わせて添加することにより変化に富んだ朱金地釉を調製した。

2.4 粉砕及び施釉方法

遊星ミル、らいかい機及びボットミルにて粉砕し、施釉はディッピング法で行った。

2.5 焼成条件と朱金地紋様

電気炉で昇温速度を80℃/hと90℃/hの2種類の条件で所定の温度(1160～1220℃)まで昇温し、1時間保持後に自然冷却する方法を標準とした。また、昇温速度100℃/hで冷却時の保持温度と保持時間が朱金地紋様の形成に与える影響についても調べた。

2.6 試　作

試験結果で最も良好な発色を示した釉薬を用いて花器食器、置物等を試作した。釉の調製は3kg調合でボットミル24時間粉砕とし、施釉はディッピング法と吹付け法で行った。

3．結　果

3.1 基礎釉中の塩基性酸化物の添加量

2.3に示した①式を基に、KNaO、ZnO、BaOを一定にしてCaO、MgO、Li_2Oのモル数を変化させて1180℃で焼成した結果を図1に示す。良好な朱金地紋様は、CaO 0.071～0.355、MgO 0～0.355、Li_2O 0.071～0.568モルの範囲で得られた。Li_2Oのモル数が大きい程、表面性状が変化に富み良好なものとなった。三角座標の●印は、朱金地紋様が得られた組成である。

3.2 基礎釉中のアルミナ・シリカの添加量

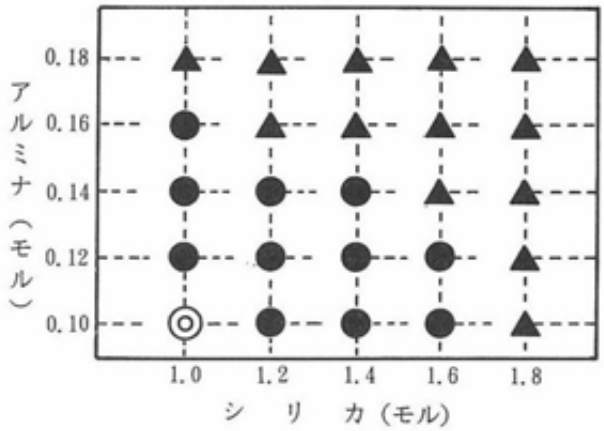
前項の結果より釉薬の主組成の一部を次の②式のように固定して、アルミナとシリカのモル数の影響を調べた。

0.180KNaO
0.080ZnO
0.030BaO
0.142CaO
0.213MgO
0.355Li_2O
} 0.10～0.18 Al_2O_3 { 1.00～1.80 SiO_2
0.22B_2O_3

Fe_2O_3 8%, TiO_2 10% （外割一定添加）

②式

1160℃～1220℃の範囲で焼成した中から1180℃焼成の結果を図2に示す。良好な朱金地紋様は、Al_2O_3 0.10～0.16モル、SiO_2 1.00～1.40モルの範囲で得られた。図中の◎印は最良好釉であり、その調合割合を表1に示す。



●印：朱金地紋様　◎印：試作釉　▲：マット

図2　アルミナーシリカの添加量と表面性状との関係

3.3 基礎釉への金属酸化物の添加

表1の調合量に更に金属酸化物の三酸化タングステン、三酸化ビスマス、三酸化モリブデン、三酸化アンチモン、酸化ニッケル等を1～3％の範囲で1種類または、複数の組合せで添加して、その影響を調べた。その一例を写真1(a)～(d)に示す。1(a)は三酸化アンチモンを1.5%添加したもので、朱金地色の針状と粒状の混ざった紋様が安定してあらわれた。その色調は全面が黄金色で、まばらに赤色の斑点が現らわれた変化のある表面性状と

なった。1(b)は三酸化ビスマス3％添加したもので、1(a)と比べ赤色の斑点は無いが結晶は、安定した。1(c)は三酸化タングステン1.5%添加したもので1(b)と似た表面性状で色調は黄金色で針状と粒状の混ざった紋様が安定して現らわれた。1(d)は酸化ニッケル2％と三酸化ビスマス2％添加したもので、その色調はやや茶色の黄金色で針状と粒状の混ざった結晶となり、変化に富んだ表面性状となった。

表1　朱金地釉の調合割合　(%)

福島長石	29.7
タルク	16.0
炭酸バリウム	3.5
PN5401フリット	26.6
鼠石灰	6.2
亜鉛華	2.0
炭酸リチウム	15.0
易焼結性アルミナ	1.0
べんがら	8.0
酸化チタン	10.0
焼成温度(℃)	1180

3.4 各焼成温度別の釉薬の調合

3.2で求めた最良好釉を基にゼーゲル式中のLi_2Oの一部をLiフラックスと市販フリット及び炭酸リチウムで調合した。また、各焼成温度に適した釉薬組成はB_2O_3で調節可能であり、0.18B_2O_3で1220℃、0.20B_2O_3で1200℃、0.22B_2O_3で1180℃、0.24B_2O_3で1160℃で使用可能となる。

以上の結果をまとめて、焼成温度別に釉薬の調合割合を示すと表2のようになる。各焼成温度別釉はすべて朱金地色の紋様が非常に安定して得られた。表2の組成は表1の調合割合よりも釉泥漿のアルカリ度が低く施釉時の素地への付着性がより安定した。また、焼成過程でも釉原料の共融作用が強くなり、結晶が容易に生成されたと考えられる。

3.5 朱金地釉のX線解析

朱金地紋様の出現した釉薬を機械的に剝離・粉砕してX線回折を行った。この結果を図3に示す。図3にみられるように回折ピークは鋭いピークを示しており結晶の発達していることが分かる。回折ピーク位置から結晶はFe_2O_3 TiO_2(シュードブルクカイト)等のチタン一鉄系の結晶が主体となっているとみられる。

表2　各焼成温度別朱金地釉の調合割合　(%)

原料＼No	1	2	3	4
Liフラックス	15.4	15.3	14.9	14.9
福島長石	9.6	11.6	15.5	13.7
氷晶石	7.1	5.8	5.8	3.3
タルク	14.5	14.4	14.1	14.0
炭酸バリウム	4.0	4.0	3.9	3.9
PN5401フリット	24.7	27.2	29.4	31.8
鼠石灰	7.5	7.3	6.9	6.7
亜鉛華	2.7	2.5	2.3	4.3
炭酸リチウム	4.7	4.6	4.4	4.3
カオリン	0.8	0.7	-	0.9
福島珪石	9.0	6.6	2.8	2.2
べんがら	8.0	8.0	8.0	8.0
酸化チタン	10.0	10.0	10.0	10.0
B_2O_3(モル)	0.18	0.20	0.22	0.24
焼成温度(℃)	1220	1200	1180	1160

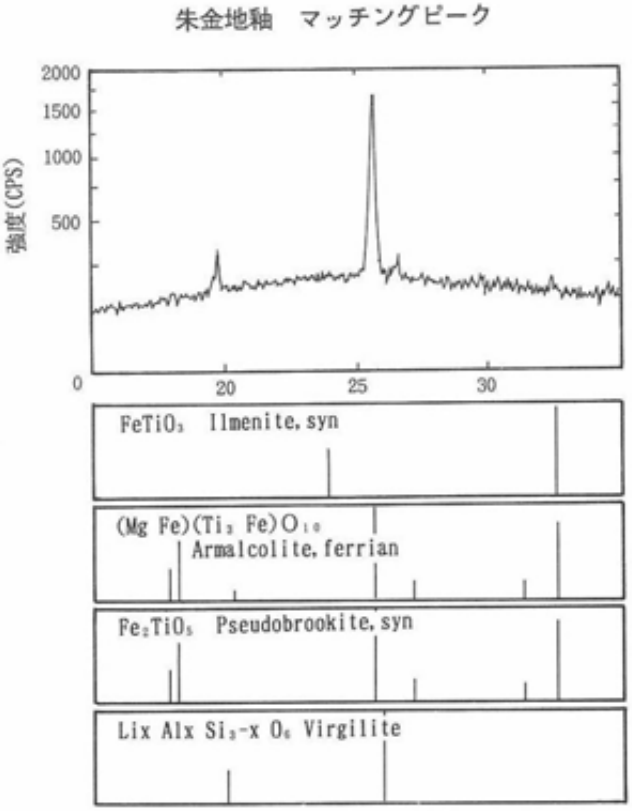
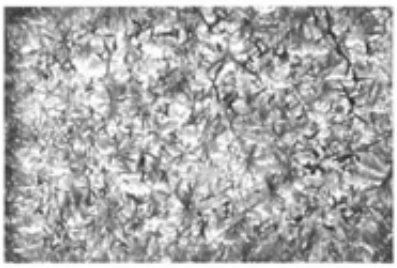
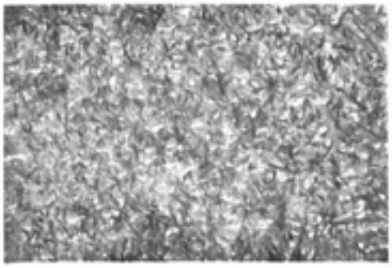


図3　朱金地釉X線回折図(1180℃焼成物)

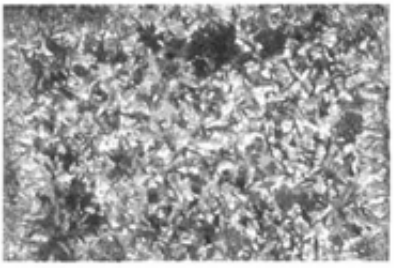
(a) Sb_2O_3 1.5%



(b) Bi_2O_3 3.0%



(c) WO_3 1.5%



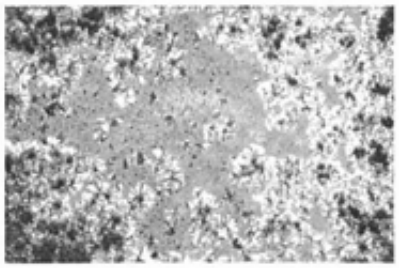
(d) NiO 2% + Bi_2O_3 2%

写真1 金属酸化物の釉紋様に及ぼす影響
基本組成：②式 焼成条件：1180℃, 80℃/h

(a) 花器、置物に適用した例

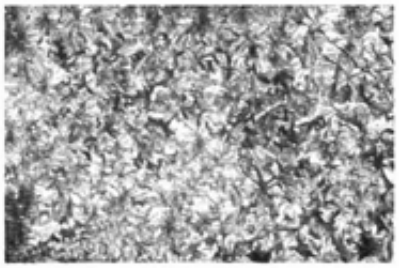
(b) 花器に適用した例

写真3 開発した釉を用いた試作品

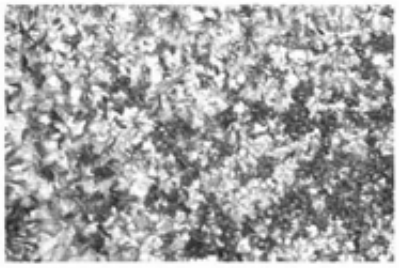


(a) 冷却時保持：無し

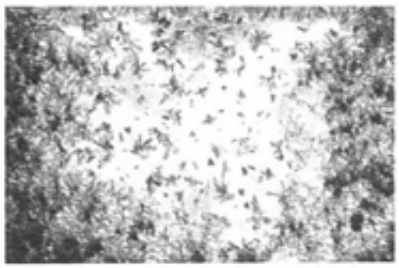
(b) 冷却時保持：1100℃, 2h



(c) 冷却時保持：1000℃, 2h



(d) 冷却時保持：900℃, 2h



(e) 冷却時保持：800℃, 2h

写真2 冷却時保持温度と
釉の表面性状

3.6 焼成条件と朱金地紋様

3.2で得られた釉薬組成を更に迅速焼成するため100℃/hの昇温速度で実験した。この釉薬で最高焼成温度及び保持時間をそれぞれ1200℃、30分として、冷却時保持温度を段階的に変化させた時の朱金地紋様の釉性状を調べた。焼成後の釉薬の表面性状を写真2に示す。2(a)は冷却時の保持無しで自然冷却したもので、その表面性状はやや細かい針状と粒状の混ざった黄金色となった。2(b)は冷却時保持温度を1100℃、2時間としたもので、全面が針状の結晶となり、色調はやや暗い黄金色となった。2(c)は冷却時保持温度を1000℃、2時間としたもので、全面が針状と粒状の結晶となり、色調はやや暗い黄金色となった。2(d)は冷却時保持温度は900℃、2時間としたもので、全面が粒状の結晶となり、その大きさも大きく安定して成長した。色調は全面が黄金色で一部茶色の斑点があり変化のある表面性状となった。2(e)は冷却時保持温度は800℃、2時間としたもので、その表面性状は写真2(d)よりやや明るい黄金色の結晶となった。

以上の結果より、焼成条件は最高焼成温度から約200～300℃下がった温度で2時間保持すると、結晶の色調は部分的に赤味が加わり変化に富んだ結晶紋様の得られることが分かった。

3.7 試　作

表1に示した最良好釉で花器、食器、置物等を試作した。焼成条件は80℃/hで1180℃1時間保持とした。そして、紋様に変化を与えるため3.6の結果を参考にして、約200℃下がった温度で2時間保持した。試作品は、結晶が全面に析出・成長し、良好な紋様が得られた。

試作品の一例を写真3に示す。写真3にみられるように、今回開発した釉薬を実際の品物に適用した場合にも、安定した朱金地紋様が得られており、釉組成及び上記の焼成条件が良好であることが分かる。

4．まとめ

高火度焼成用の高級陶器釉として使用されている朱金地釉を中火度焼成用釉薬として開発することができた。結果をまとめると次のようになる。

(1) 中火度焼成(1160～1220℃)用朱金地釉の基礎釉のゼーゲル式は0.180KNaO・0.080ZnO・0.030BaO・0.142CaO・0.213MgO・0.355Li_2O・0.10Al_2O_3・1.00SiO_2・0.18～0.24B_2O_3であった。

(2) 着色剤としてFe_2O_3を8％、TiO_2を10％の添加で朱金地釉となった。更に、金属酸化物のBi_2O_3、Sb_2O_3等を1～3％の範囲で1種類または複数の組み合わせで添加することにより変化に富んだ朱金地釉となり、紋様も安定した。

(3) 一例として1180℃焼成用釉薬の調合割合を示せば福島長石29.7％、タルク16.0％、炭酸バリウム3.5％、PN5401フリット26.6％、鼠石灰6.2％、亜鉛華2.0％、炭酸リチウム15.0％、易焼結性アルミナ1.0％となり、着色剤は外割でFe_2O_3（べんがら）を8％、TiO_2（酸化チタン）10％である。

(4) 各焼成温度別釉組成はゼーゲル式のB_2O_3の増減により調節できる。また、釉組成のうちLi_2Oの一部をLiフラックスから取り入れると釉薬原料の共融作用が強くなり、結晶が容易に生成した。

(5) 焼成条件は所定の温度で焼成した後、約200～300℃下がった温度で2時間保持すると朱金地紋様が大きくなり安定した。