

# 低環境負荷型植木鉢用海鼠釉の開発

林 茂雄\*, 國枝勝利\*\*, 山本佳嗣\*\*\*, 伊藤 隆\*

## Development of a Low-emission Flowing Glaze for Earthenware Flowerpots

Shigeo HAYASHI, Katsutoshi KUNIEDA, Yoshitsugu YAMAMOTO and Takashi ITO

A low-emission flowing glaze (Namako-yu in Japanese) was synthesized by replacing harmful elements, such as boron and zinc with harmless ones, such as lithium and strontium. The amount of zinc oxide reduced by half, and the amount of frit decreased to 65% in the developed glaze. The amount of boron in the effluent coming from a manufacturing process of this glaze was estimated to be 1ppm or less.

Key words: Ceramics Glaze, Low-emission, Frit, Water Pollution

### 1. はじめに

三重県四日市地域は愛知県常滑や滋賀県信楽地域と共に、日本の三大陶磁器植木鉢の産地であり、施釉（釉薬が施されたもの）と無釉（素地のみもの）の植木鉢を生産している。生産割合は施釉植木鉢が約 60%、無釉植木鉢が約 40%であり、施釉植木鉢のうち約 70%は、酸化コバルトを着色剤に使用する濃い青色の海鼠（なまこ）釉が施されたものである。この海鼠釉は、原料として重金属の酸化亜鉛（亜鉛華）を 8~10%とフリット（多量のほう素を含む）を約 15%使う。そのため、釉製造時の排水には亜鉛とほう素がかなり含まれていると予想される。四日市産地では一般的に施釉植木鉢は 1120~1150℃という低温で焼成する。上記原料は釉の熔融性が低温でも向上するための必須成分であるが、釉の塩基組成を調整すれば、これらの添加量が低減可能である。

本研究では、現業の海鼠釉の塩基組成（カルシウム、亜鉛、カリウムとナトリウム成分で構成）に他成分を加えることで、釉の熔融性を改良し、フリットの添加量を低減するという方法で、釉製造時の排水へほう素等の有害物質が溶出する量を低減化する

\* 窯業研究室応用技術グループ

\*\* (株)三重ティーエルオー

\*\*\* 窯業研究室伊賀分室

ことを目的とした。すなわち、無害であるアルカリ金属とアルカリ土類金属であるマグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びリチウム(Li)の添加による釉の熔融性と海鼠釉組織への影響について検討を行い、低環境負荷型釉薬の開発を行った。

### 2. 実験

#### 2. 1 海鼠釉へのマグネシウムとストロンチウム成分の添加効果試験

現業に使用されている海鼠釉組成を基本として、亜鉛成分(ZnO)をマグネシウム成分(MgO)で、カルシウム成分(CaO)をストロンチウム成分(SrO)で置換した場合の釉への効果を調べた。なお、フリット添加量は現業と同程度の約 10%とした。海鼠釉は釉の分相現象を利用し、2相が混じり合って流紋を作る釉である。上記 4つのアルカリ土類金属酸化物はシリカとの 2成分系でいずれも液相分相現象を示す。なお、 $MgO > ZnO > CaO > SrO$ の順で分相域が広い<sup>1,2)</sup>。釉という多成分系でもこの傾向であると仮定すれば、分相である海鼠釉には MgO の添加は有利であり、また SrO の分相域は、やや CaO より狭いが釉の熔融性を高める効果があるので、両者を添加成分に選んだ。なお、釉の熔融性を高めるために CaO をバリウム成分(BaO)で置換するために、

原料に炭酸バリウム (BaCO<sub>3</sub>) を使用することが多いが、本研究では、BaO 成分の添加効果は調べなかった。その理由は BaO-SiO<sub>2</sub> の 2 成分系では、分相が生じないため海鼠釉には不利と思われることと BaCO<sub>3</sub> の水への溶解度は極めて小さいが、このものは劇物に指定されており、環境に配慮すれば使用しない方がよいからである。

試験した釉組成を図 1 に示す。

試験した釉組成範囲

{	0.25KNaO		
	0.30~0.10ZnO		
	0.00~0.20MgO	0.23~0.25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.55~2.75SiO <sub>2</sub>
	0.50~0.35CaO	0.100B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	0.00~0.10SrO		

(外割) 酸化コバルト 1.8%, 酸化鉄 1.8%

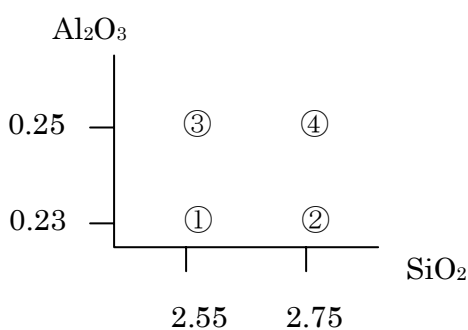
試験した釉組成 (塩基組成)

	A	B	C	D	E	F
KNaO	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ZnO	0.25	0.15	0.10	0.25	0.15	0.10
MgO	0.00	0.10	0.15	0.00	0.10	0.15
CaO	0.50	0.50	0.50	0.40	0.40	0.40
SrO	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10

	G	H	I	J	K	L
KNaO	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ZnO	0.30	0.20	0.10	0.30	0.20	0.10
MgO	0.00	0.10	0.20	0.00	0.10	0.20
CaO	0.45	0.45	0.45	0.35	0.35	0.35
SrO	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 組成



B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.100 モル一定

(外割) 12-3614 フリット 10% 添加

図 1 MgO, SrO 成分の添加効果の試験範囲

なお、本研究にて使用した原料は次のとおりである。釜戸長石 (特級), ペタライト (ビキタ産, #200 メッシュ), 亜鉛華 (仮焼), 炭酸バリウム (伏見), マグネサイト, 鼠石灰石, 炭酸ストロンチウム (堺), 蛙目粘土 (土岐口), 福島珪石, 12-3927 フリット

(トマテック (旧日本フェロー) 社製), 酸化チタン, 酸化コバルト, 及び酸化鉄 (NAT)。

また、本研究では図 1 から図 3 に示す釉組成 (塩基組成) 表の英字の系列名と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 組成図の丸囲み数字を組み合わせて釉の試験番号を表示する (例えば, A-①等)。

これらの釉を素焼した植木鉢用素地に施釉し、電気炉で昇温速度 200°C/時間, 最高温度 1120 と 1140°C の 2 種類にて、最高温度保持時間 45 分で焼成した。

## 2. 2 海鼠釉へのストロンチウム成分と亜鉛成分の添加効果試験

2.1 節における高 CaO モル領域 (CaO が 0.5 モル以上) において、SrO と ZnO の添加量比の影響を調べ、ZnO を低減することを試みた。試験した釉組成を図 2 に示す。

試験した釉組成範囲

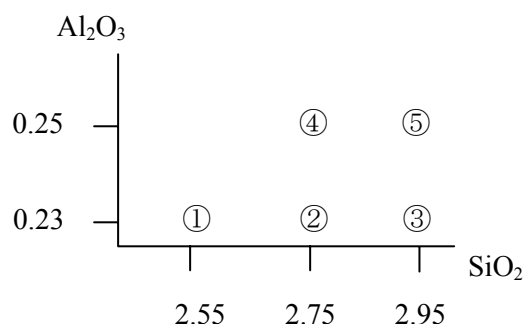
{	0.25KNaO		
	0.15~0.05ZnO	0.23~0.25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.55~2.95SiO <sub>2</sub>
	0.50~0.60CaO	0.100B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	0.00~0.20SrO		

(外割) 酸化コバルト 1.8%, 酸化鉄 1.8%

試験した釉組成 (塩基組成)

	M	N	O	P
KNaO	0.25	0.25	0.25	0.25
ZnO	0.15	0.15	0.05	0.05
CaO	0.60	0.50	0.60	0.50
SrO	0.00	0.10	0.10	0.20

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 組成



B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.100 モル一定

(外割) 酸化コバルト 1.8%, 酸化鉄 1.8%

図 2 高 CaO モルの釉薬における SrO, ZnO 成分の添加効果の試験範囲

これらの釉の素地への施釉及び焼成条件は2. 1と同条件で行った。

### 2. 3 海鼠釉へのリチウムとチタン成分の添加効果試験

2.1 節と 2.2 節の試験ではフリット添加量の低減化を考慮しなかった。ここでは、アルカリ金属にリチウム成分 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) も加えて溶融性を高めることで、フリット添加量 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) を低減する試験を行った。さらに釉の分相を促進するチタン成分 ( $\text{TiO}_2$ ) を少量添加することによる海鼠釉組成範囲の拡大も試みた。

通常  $\text{TiO}_2$  を添加すると、分相が促進されて安定した海鼠釉が得られるが、着色酸化物の発色が浅くなり、酸化コバルトの深い青色の発色等、金属酸化物が本来示す色が得られなくなる。通常  $\text{TiO}_2$  の添加量は 3%前後で、これより少量添加時の効果についてはよく知られていない。

予備試験で  $\text{Li}_2\text{O}$  含有原料であるペタライトの添加量と  $\text{TiO}_2$  添加量等の適切な範囲を調べた。その結果、ペタライトの添加量は  $\text{KNaO}/\text{Li}_2\text{O}$  モル比がおおよそ 10 の時に釉外観を変えず溶融性を大きくでき、 $\text{TiO}_2$  添加量は  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比が小さいほど、また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  モル量が小さいほど、少量の添加量で海鼠釉(分相)が得られた。また  $\text{TiO}_2$  添加量が少ない海鼠釉ほど、色調が本来の金属酸化物の発色を示すことが分かった。

この結果を基に図3の釉を試験した。図3の釉では  $\text{B}_2\text{O}_3$  モル量が決めれば、フリットの必要量が決まる。そして、フリットに含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分から最低の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  モル量が決まる。予備試験において、海鼠釉には低い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  モル量ほど有利であることがわかっている。従って、一般に工場での施釉作業上必要とされる最低量の可塑性粘土(蛙目粘土)の添加量である約5%分と他成分( $\text{KNaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$ )に必要な原料(長石、フリットとペタライト)由来の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分以外は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有原料を添加しないようにした。よって試験する釉は  $\text{B}_2\text{O}_3$  モル含有レベルごとに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  モル量が定まり、これを基に海鼠釉になりやすい  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比 1/10~1/12 から、 $\text{SiO}_2$  モルが決まることになる。

これら図3の釉を2.1節と同様に施釉及び焼成した。

試験した釉組成範囲

0.225KNaO		
0.025 $\text{Li}_2\text{O}$		
0.15~0.21ZnO	0.255~0.305 $\text{Al}_2\text{O}_3$	2.5~3.6 $\text{SiO}_2$
0.44~0.54CaO	0.025~0.075 $\text{B}_2\text{O}_3$	
0.00~0.10SrO		

(外割) 酸化コバルト 1.8%, 酸化鉄 1.8%

試験した釉組成(塩基組成と  $\text{B}_2\text{O}_3$ )

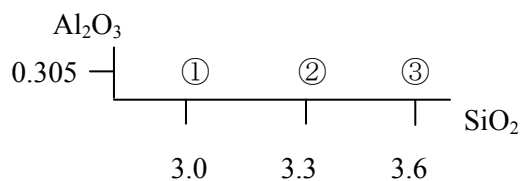
	R1	R2	R3	S1	S2	S3
KNaO	0.225	0.225	0.225	0.225	0.225	0.225
$\text{Li}_2\text{O}$	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ZnO	0.150	0.150	0.150	0.210	0.210	0.210
CaO	0.500	0.500	0.500	0.440	0.440	0.440
SrO	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.025	0.050	0.075	0.025	0.050	0.075

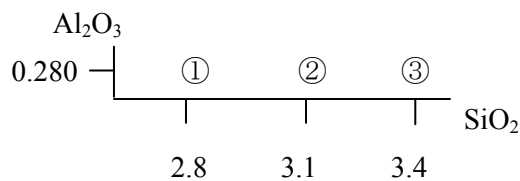
	T1	T2	T3
KNaO	0.225	0.225	0.225
$\text{Li}_2\text{O}$	0.025	0.025	0.025
ZnO	0.210	0.210	0.210
CaO	0.540	0.540	0.540
SrO	0.000	0.000	0.000
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.025	0.500	0.075

$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  組成

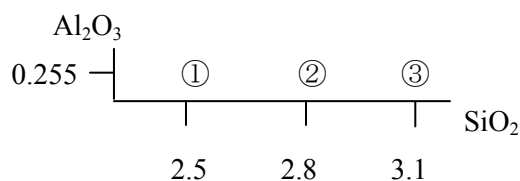
R1,S1,T1



R2,S2,T2



R3,S3,T3



(外割) 酸化コバルト 1.8%, 酸化鉄 1.8%  
酸化チタン 1.0, 1.5, 2.0%

図3  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  の添加効果の試験範囲

## 2. 4 海鼠釉製造時の排水中ほう素量の推定試験

釉薬製造工場における一般的な釉製造工程及びほう素溶出量測定法については、前報「萬古焼に適した新規低環境負荷型陶磁器釉薬の開発」にて述べた。それと同じ方法にて現業における海鼠釉と本研究のR-1②釉について、釉製造時の釉泥しょう水中のほう素溶出量を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 海鼠釉へのマグネシウムとストロンチウム成分の添加効果

海鼠釉へのマグネシウムとストロンチウム成分の添加試験の結果は、次のようであった。なお、現業の海鼠釉は図1のA-①組成に近い。

(1) 現業の海鼠釉の外観に近い状態を示す釉はA-①②とG-①②だけである。従ってこの試験範囲では亜鉛華の添加量は7~9%が必要であり添加量の低減はできない。

(2) ZnO成分をMgO成分で置換すると、海鼠釉がそば釉( $\text{diopside (MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 結晶の晶出による)となる。濃い青地に黄色の斑点が一面に出るそば釉としては良好な釉で、特にB-②とH-①②がよい。MgOモル>ZnOモルの釉ではマット釉となりよくない。海鼠釉にはMgO成分の添加は良くないといえる。

(3) CaO成分をSrO成分で置換すると、釉の溶解性は良くなるが、海鼠釉にならず均一なコバルト色釉になる。海鼠釉になる(分相する)には一定量以上(おそらく0.5モル以上)のCaOが必要であると考えられる。

### 3. 2 海鼠釉へのストロンチウム成分と亜鉛成分の添加効果

高CaOモル領域(CaOが0.5モル以上)における海鼠釉へのストロンチウムと亜鉛成分の添加試験の結果は、次のとおりであった。

(1) M、OとP系は溶融不足でM系は光沢が鈍い海鼠釉、OとP系は半マット釉となった。

(2) 海鼠釉として使用できるものはN-②③であったが、1120℃焼成ではやや溶融不足であった。しかし、現業における焼成温度の大部分は1140℃以上なので、これらの釉は現業で十分使用可能である。これらの釉でのZnO添加量は約4%であり、ZnO添加量の半減という目的は達成できた。しかし、本研究

の組成範囲では、SrOでCaOの置換をすれば溶解性は向上されるが、ZnOの置換は溶解性を悪くする。従って現業釉よりもZnOを低減すれば釉の溶解性は現業釉の水準より低くなり、溶解性の向上効果があるフリット量の低減は不可能である。

### 3. 3 海鼠釉へのリチウムとチタン成分の添加効果

海鼠釉へのリチウムとチタン成分の添加効果試験の結果は次のとおりであった。

(1) 予備試験と同様に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ モル比が同じでも、モル数が少ない釉(R3, S3とT3)は海鼠釉になりやすい。これら系の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ モル比の小さい釉では $\text{TiO}_2$ 無添加でも海鼠釉になり、着色剤の発色がよい。しかし、これらの系は $\text{B}_2\text{O}_3$ が多く(フリット添加量が多い)、 $\text{B}_2\text{O}_3$ の排水対策上好ましくない。

(2)  $\text{TiO}_2$ は分相を非常に促進させ、普通の透明釉に1~2%添加することで発色の良い海鼠釉が得られる。

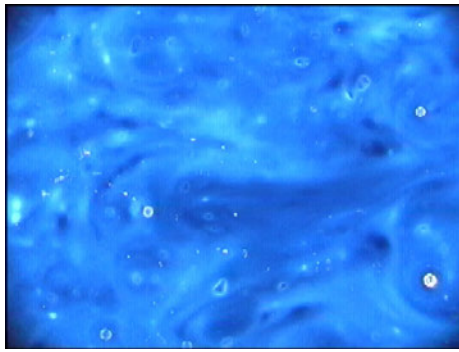
(3) フリット添加量が少ない系列(R1, S1とT1)の中で、現業の海鼠釉に比べやや流動性に劣るものの、色調、分相による紋様が似る釉はR1-②で $\text{TiO}_2$  1.5~2.0%添加、S1-①で $\text{TiO}_2$  2.0%添加、S1-②で $\text{TiO}_2$  1.5%添加、T1-①で $\text{TiO}_2$  1.5%添加、及びT1-②で $\text{TiO}_2$  1.0%添加したものであった。 $\text{TiO}_2$ 添加量が示した量より少ないと海鼠釉とならず(分相せず)、均質な色釉になり、逆に多いと色の浅過ぎる海鼠釉となる(過度の分相状態による)。

なお、現業の海鼠釉と良好な結果が得られた試験釉の分相状態をマイクロ스코プにて観察した結果の代表例を図4に、分光測色計にて測定したCIE(国際照明委員会)のLab値を表1にそれぞれ示す。

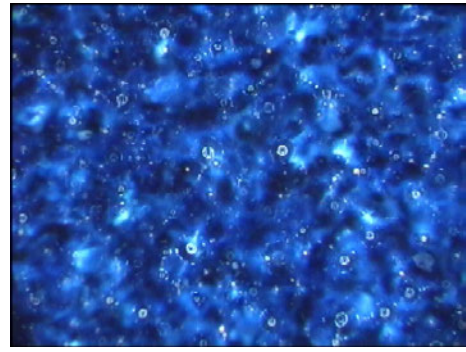
(4) 現業の海鼠釉と流動性を始めほとんど同等のものは、フリット量を約10%添加した、R3-②で $\text{TiO}_2$  1.0%添加、S3-②で $\text{TiO}_2$  1.0%、及びT3-①で $\text{TiO}_2$  1.0%添加したものである。よって釉の流れ状態を重要視する場合にはフリット添加量をあまり現業より低減できない。

(5) 塩基組成(CaO, SrOとZnO)の違いによる海鼠釉への影響は、 $\text{R} \approx \text{S} < \text{T}$ 系で海鼠釉になりやすいことから、CaOが最も釉を分相させやすく、次いでZnOである。また、SrOは分相の促進に寄与しないと考えられる。

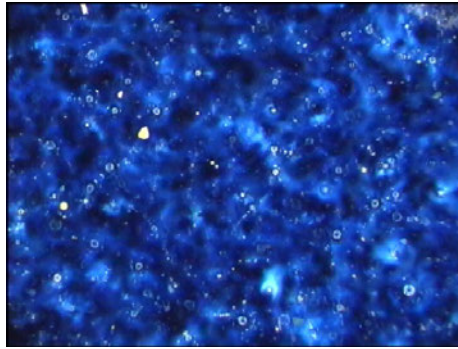
(6) 原因ははっきりしないが、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が0.05モル



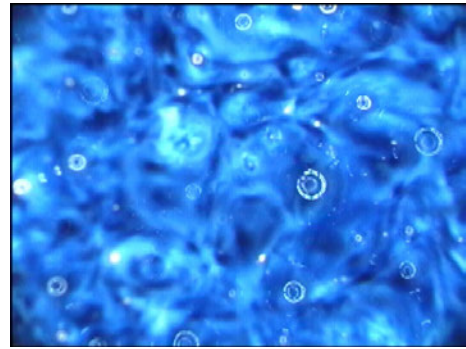
現業海鼠釉



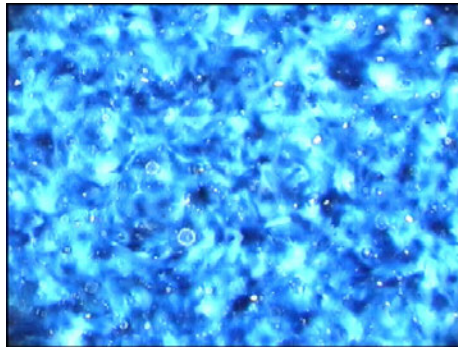
S2-②TiO<sub>2</sub> 1.5%



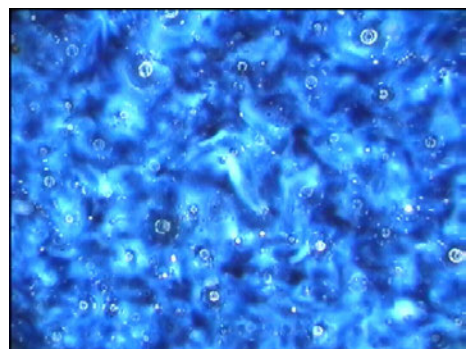
R1-②TiO<sub>2</sub> 1.5%



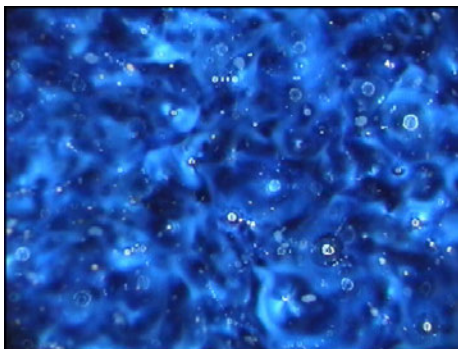
T1-①TiO<sub>2</sub> 1.5%



R1-②TiO<sub>2</sub> 2.0%



T1-②TiO<sub>2</sub> 1.0%



S1-①TiO<sub>2</sub> 2.0%

図4 マイクロスコープによる釉薬表面の観察像(1120°C焼成, 観察倍率150)

の R2, S2 と T2 の釉はいずれも大きな気泡が発生し、釉表面状態が悪い。フリットの粉碎度を調整して再試験したが、結果は同じであった。一方、 $B_2O_3$  モル数が 0.05 モルより少ないまたは多い釉では大

きな気泡はなく表面状態は良好であった。

以上の結果をまとめて、表2に良好であった海鼠釉の原料調合割合を示す。

表2から、本研究では現業海鼠釉における亜鉛華

8~10%とフリット（現業も 12-3927 フリットを専ら使用する）15%の添加量を亜鉛華 4%とフリット 3%まで低減できた。釉の流動性まで考慮すればフリ

ットは 10%必要であるが、これでも現業のフリット量を 2/3 に低減できる。

表 1 現業海鼠釉と開発した釉の Lab 値

焼成温度	CIEのLab	現業海鼠釉	R1-②TiO <sub>2</sub> 1.5%	R1-②TiO <sub>2</sub> 2.0%	S1-①TiO <sub>2</sub> 2.0%	S1-②TiO <sub>2</sub> 1.5%	T1-①TiO <sub>2</sub> 1.5%	T1-②TiO <sub>2</sub> 1.0%
1120°C	L*	19.23	21.57	25.45	17.97	18.91	21.88	21.48
	a*	2.40	2.22	4.19	2.30	2.33	4.02	4.45
	b*	-6.86	-6.10	-16.59	-6.77	-6.81	-13.41	-14.40
	ΔE*(ab)		2.47	11.69	1.27	0.33	7.25	8.13
1140°C	L*	17.37	20.54	25.23	23.07	19.61	20.63	18.98
	a*	4.61	1.79	3.80	1.97	2.07	3.29	4.61
	b*	-14.85	-4.79	-14.98	-6.26	-5.82	-10.55	-15.81
	ΔE*(ab)		10.92	7.90	10.64	9.64	5.56	1.87

表 2 良好な海鼠釉の調合 (単位:wt%)

釉名	R1-②	S1-①	S1-②	T1-①	T1-②	R3-②	S3-②	T3-①
12-3927フリット	2.8	3.0	2.9	3.1	2.9	9.5	9.5	10.3
ペタライト	5.6	5.9	5.6	6.0	5.7	6.2	6.2	6.7
釜戸長石(特級)	51.3	54.5	51.5	55.4	52.3	41.6	41.8	45.3
鼠石灰石	14.4	13.4	12.6	16.9	16.0	15.6	13.6	18.4
亜鉛華	3.7	5.5	5.2	5.6	5.3	4.1	5.8	6.3
炭酸ストロンチウム	4.4	4.7	4.5	0.0	0.0	5.0	5.0	0.0
土岐口蛙目粘土	4.9	5.2	5.0	5.2	4.9	4.9	4.9	5.2
福島珪石	12.7	7.7	12.8	7.8	13.0	13.1	13.2	7.7
NAT酸化鉄	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
酸化コバルト	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
酸化チタン	1.5~2.0	2.0	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0

### 3. 4 海鼠釉製造時の排水中ほう素量の推定

表 3 に現業海鼠釉と本研究で開発した海鼠釉製造時のほう素溶出値, 排水中のほう素推定量を示す。

表 3 釉泥しょうの水に溶出したほう素量と排水中のほう素推定値 (ppm)

	泥しょう水分中の溶出量	排水中の推定値
現業海鼠釉	127	3.9
R-1②釉	22	0.67

表 3 から現業海鼠釉製造時でも排水中に 10ppm 以上のほう素を含まないと推定されるが, R-1②釉ではさらに安全になることが分かる。現業の海鼠釉には, フリットが 12.5%添加されているのに対し, R-1②釉には 3%添加されているに過ぎない。この差が溶出量に影響していると考えられる。

## 4. 結論

本研究では、三重県四日市産地にて製造される施

釉の陶磁器製植木鉢の大部分に使用されている海鼠釉に関して、その構成成分の内、フリットと酸化亜鉛（亜鉛華）を減量し、無害なりチウム成分とストロンチウム成分を添加することで、環境負荷の小さなものに改良することを試みた。その結果、現業の海鼠釉と比較してフリットと亜鉛華の添加量を半減し、釉の発色、表面状態や流動性が同等のものが開発できた。また、開発した海鼠釉について、製造時に発生する排水中に含まれるほう素の溶出量は、1ppm 以下と推定される。

## 参考文献

- 1)E. M. Levin, et al. : "Phase Diagrams for Ceramists". Am. Ceram. Soc., Fig. 2331 (1964)
- 2)E. M. Levin, et al. : "Phase Diagrams for Ceramists". Am. Ceram. Soc., Fig. 302 (1964)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)