マンガン-ジルコン紫顔料を用いた釉薬の赤色発色

加藤昌宏・山下茂樹・高橋 実

名古屋工業大学セラミックス研究施設, 507-0071 多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Red Coloring of Glaze by Manganese-Zircon Purple Pigment

Masahiro KATO, Shigeki YAMASHITA and Minoru TAKAHASHI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi, Gifu 507-0071

Red coloring of glaze by mixing three kinds of zircon-based pigments was studied. The zircon-based pigments used in the glaze have chemical and thermal stabilities in comparison with other ceramic pigments. Generally, the mixture of two kinds of zircon-based pigments produces an intermediate color. From a spectroscopic point of view, it seems to be able to obtain red color by mixing purple and yellow. Therefore, we attempted to synthesize a new type of Mn-zircon purple pigment using ZrO_2 , SiO_2 and $MnCO_3$. The influence of ZrO_2 to SiO_2 ratio and the type of glaze on the color was analyzed spectroscopically. The color of the pigment (ZSM-50) prepared at the ratio of $ZrO_2 : SiO_2 = 1 : 1$ was fairly purple. It was verified by X-ray diffraction (XRD) that the main phase of the ZSM-50 was zircon. However, the mixture of the ZSM-50 and the yellow Pr-zircon did not yield a fine red color. Hence, salmon pink Fe-zircon pigment was added as third pigment and the ratio of the three kinds of pigments on the color was examined. The reddish brown glaze, which was the most reddish color at present, could be obtained at the ratio of Mn-zircon : Pr-zircon : Fe-zircon = 8 : 1 : 1.

[Received October 28, 1999; Accepted May 24, 2000]

Key-words : Red coloring, Pigment, Glaze, Manganese-zircon, Mixing, Absorbance

1. 緒 言

ジルコン ($ZrSiO_4$) を母結晶とした顔料は比較的新しく作られた顔料で、プラセオジウムを着色元素とした Pr-ジルコン顔料 (黄色)¹⁾、バナジウムを着色元素とした V-ジルコン顔料 (水色)²⁾ 及び鉄を着色元素とした Fe-ジルコン顔料 (サーモンピンク色)³⁾ などがある。これらの顔料は、陶磁器用釉薬に使用した場合、他の顔料に比べて安定した発色が得られる。また異なる発色のジルコン顔料を混合して釉薬に使用した場合には中間色発色する。例えば、Pr-ジルコン顔料と V-ジルコン顔料を混ぜ合わせた場合、薄黄緑色の発色が得られる。

ジルコン系顔料で赤色顔料を合成することを目的として着色元素に Mn, Cr, Ni 及び Fe を用いて予備実験を行ったが、単一の着色元素では赤色の発色は困難であることが分かった。そこでジルコン系顔料の混色使用が可能な点に着目し、混色による釉薬の赤色発色を試みた。混色による赤色発色は、黄色顔料及びサーモンピンク色顔料と紫色顔料を組み合わせることにより可能であることが分光反射率測定の結果から予想された。ところが黄色顔料として Pr-ジルコン顔料、サーモンピンク色顔料として Fe-ジルコン顔料が存在するが、紫色顔料は知られていない。そこで、混合して釉薬に使用した場合、釉薬を赤色に発色する、着色元素に Mn を使用しジルコン系紫色顔料合成を試みた。また、これらの顔料の組み合わせで、釉薬の赤色発色を検討した。

2. 実 験

2.1 試料調製

2.1.1 顔料合成

原料はすべて特級試薬を用いて、母結晶原料に ZrO_2 , SiO_2 , 着色元素として $MnCO_3$, 鉱化剤として NaF を使用した。予備実験の結果 $MnCO_3$ の添加量は 5 mol% が濃厚な紫色を発色した。添加量が 5 mol% より少ないと発色は淡色になり、5 mol% より多いと褐色から黒色になった。また、鉱化剤の添加量は NaF 2.5 mol% 以上の添加の場合が濃厚な紫色発色を示した。

過剰に NaF を加えると、顔料は合成時に一部がガラス化し凝集固化してしまい顔料粉末に粉碎することが困難となった。そこで鉱化剤の添加量を NaF 2.5 mol% とした。表 1 に母結晶の Zr-Si 比を変化させた Mn-ジルコン紫色顔料の調合比を示す。

原料粉末をジルコニア製遊星ボールミルにて 30 min 湿式混合し、110°C で 24 h 乾燥炉にて乾燥後、アルミナなつぽを用い大気中 1000°C で加熱、2 h 保持して顔料を調製した。焼成顔料を乳鉢で微粉砕したものを分光反射率測定及び X 線回折の試料とした。

2.1.2 釉薬調製

釉薬は石灰マグネシア釉、石灰釉、石灰ストロンチウム釉、石灰バリウム釉及び石灰亜鉛釉の 5 種類のアルカリ釉を調製した⁴⁾。表 2 に調製した釉薬の釉式 (ゼーゲル式) を示す。

釉薬調製には、工業用特級原料の福島長石、福島ケイ石及びニュージーランドカオリンと特級試薬の $MgCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$ 及び ZnO を用いた。顔料は釉薬に対し 10 mass% 添加し、水分量が 40 mass% となるよう水を加え、自動乳鉢にて混合し、磁器タイルに施釉して 1250°C 酸化で焼成した。

2.2 測定方法

2.2.1 分光反射率測定

試料粉末の分光反射率は既報⁵⁾と同様に、また釉薬は釉面を直接分光光度計 (東京電色製, Color Analyzer TC-1800) にて測定した。測定には D-65 光源を用い、10° 視野の条件で 400~780 nm の範囲で測色した。

2.2.2 X 線回折

粉末 X 線回折 (XRD) により生成した結晶を同定した。測定には理学電機製 Rint-2000 を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 Mn-ジルコン顔料

顔料母結晶中の ZrO_2 と SiO_2 の比を変化させて、紫色に発色する組成を検討し、組成変化と結晶相変化の関係を評価し

Table 1. Starting Composition of the Mn-Zircon Pigments

Sample No.	Components (molar ratio)			
	ZrO ₂	SiO ₂	MnCO ₃	NaF
ZSM-00	0	100	5	2.5
ZSM-40	40	60	5	2.5
ZSM-45	45	55	5	2.5
ZSM-50	50	50	5	2.5
ZSM-55	55	45	5	2.5
ZSM-60	60	40	5	2.5
ZSM-100	100	0	5	2.5

Table 2. Seger Formula of the Glazes

Glaze	Seger formula	
Lime-Mg Glaze	0.35 KNaO	} 0.5Al ₂ O ₃ 4.5SiO ₂
	0.35 CaO	
	0.30 MgO	
Lime Glaze	0.35 KNaO	} 0.5Al ₂ O ₃ 4.5SiO ₂
	0.65 CaO	
Lime-Sr Glaze	0.35 KNaO	} 0.5Al ₂ O ₃ 4.5SiO ₂
	0.35 CaO	
	0.30 SrO	
Lime-Ba Glaze	0.35 KNaO	} 0.5Al ₂ O ₃ 4.5SiO ₂
	0.35 CaO	
	0.30 BaO	
Lime-Zn Glaze	0.35 KNaO	} 0.5Al ₂ O ₃ 4.5SiO ₂
	0.35 CaO	
	0.30 ZnO	

た．合成した顔料の吸収スペクトルを次式 $f(R)$ で評価した(図1)⁶⁾．

$$f(R) = (1-R)^2 / 2R \quad R: \text{分光反射率} \quad (1)$$

表3に顔料のCIELAB $L^*a^*b^*$ を示す．顔料母結晶のZrO₂とSiO₂の比を変化させたところ，ZrO₂を含まないZSM-00及びジルコンの理論比よりもSiO₂が過剰に含まれるZSM-40，ZSM-45は黒褐色に発色した．ジルコンの理論組成であるZSM-50は紫色に発色した．ZSM-55，ZSM-60は濃灰色に発色した．SiO₂を含まないZSM-100は灰色を発色した．

図2に顔料のXRDパターンを示す．ジルコンの理論比よりもSiO₂が過剰に含まれるZSM-40では未反応の石英が検出された．ZrO₂（単斜）が過剰に含まれるZSM-60では未反応のZrO₂（単斜）が確認できた．ジルコンの理論組成であるZSM-50の場合はジルコンが大量に生成されたが，わずかに単斜晶系ジルコニアが残留した．

3.2 釉薬の発色

次に釉薬の種類による発色の違いを検討した．図3にZSM-50を10 mass%添加した5種類の釉薬の分光反射率曲線を示す．また表4に釉薬のCIELAB $L^*a^*b^*$ を示す．石灰バリウム釉，石灰ストロンチウム釉及び石灰亜鉛釉では濃紫色に発色し石灰釉及び石灰マグネシア釉では薄紫色に発色した．図4に石灰バリウム釉にZSM-40，ZSM-45，ZSM-50，ZSM-55，ZSM-60を10 mass%添加した場合の分光反射率曲線を示す．また表5にCIELAB $L^*a^*b^*$ を示す．ZSM-40，ZSM-45を添加した釉薬は褐色に発色した．ZSM-50を添加した釉薬は濃紫色に発色し，ZSM-55，ZSM-60を添加した釉薬は濃灰色に発色した．紫色の発色の度合いは，釉薬中の塩基成分のイオン半径が大きくなるにつれてより濃く紫色に発色した．2価陽イオンのイオン半径はMg²⁺ (66 pm) < Zn²⁺ (74 pm) < Ca²⁺ (99 pm) < Sr²⁺ (112 pm) < Ba²⁺ (134 pm)⁷⁾であり，これら塩基成

Fig. 1. Remission function $f(R)$ of Mn-zircon pigments.

Fig. 3. Reflectance spectra of the glazes added with ZSM-50 (10 mass%).

Fig. 2. XRD patterns of the Mn-zircon pigments.

Fig. 4. Reflectance spectra of the Lime-Ba glaze added with ZSM-40, ZSM-45, ZSM-50, ZSM-55 and ZSM-60.

分が釉薬ガラス相の網目修飾イオンとなることにより釉薬のガラス構造は、この順に密から疎となる⁸⁾。釉薬のガラス構造が疎であるほど顔料は釉薬中で安定に存在すると考えられる。その結果、釉薬中の塩基成分のイオン半径が大きくなるにつれ、

顔料は釉薬中で安定し、より濃く紫色に発色したと考えられる。石灰亜鉛釉ではイオン半径のみを考慮すると石灰マグネシウム釉と石灰釉の間の発色が予想されるが、実際には石灰釉と石灰ストロンチウム釉の間の発色をした。

Table 3. CIELAB $L^*a^*b^*$ of the Mn-Zircon Pigments

Pigment	CIELAB			Color
	L*	a*	b*	
ZSM-00	56.07	2.59	2.68	Dark brown
ZSM-40	48.35	-0.94	-1.23	Black
ZSM-45	50.06	-0.61	-0.77	Dark purple
ZSM-50	53.56	4.99	-2.83	Dark purple
ZSM-55	52.06	-0.78	0.69	Dark gray
ZSM-60	56.58	-1.03	1.28	Dark gray
ZSM-100	78.89	3.10	5.67	Gray

Table 4. CIELAB $L^*a^*b^*$ of the Glazes Added Mn-Zircon Pigment (ZSM-50)

Glaze added 10mass% of ZSM-50	CIELAB			Color
	L^*	a^*	b^*	
Lime-Mg Glaze	76.67	1.78	-0.22	Light purple
Lime Glaze	75.26	2.62	-1.36	Light purple
Lime-Sr Glaze	61.77	3.20	-1.33	Dark purple
Lime-Ba Glaze	57.58	4.44	-1.95	Dark purple
Lime-Zn Glaze	69.52	3.06	-1.26	Dark purple

Table 5. CIELAB $L^*a^*b^*$ of the Lime-Ba Glaze Added Mn-Zircon Pigments

Glaze	Pigment	CIELAB			Color
		L^*	a^*	b^*	
Lime-Ba glaze	ZSM-40	62.24	-0.68	-1.00	Dark brown
	ZSM-45	60.18	-0.57	-0.79	Dark brown
	ZSM-50	57.58	4.44	-1.95	Dark purple
	ZSM-55	63.11	-0.63	0.55	Dark gray
	ZSM-60	66.57	-1.56	1.36	Dark gray

Fig. 5. Reflectance spectra of the glazes added with Mn-zircon pigment and Pr-zircon pigments.

Fig. 6. Reflectance spectra of the glazes added with Mn-zircon pigments and Fe-zircon pigments.

3.3 顔料の混色による釉薬の発色

3.3.1 Pr-ジルコン顔料との混色

Mn-ジルコン顔料 (ZSM-50) の他のジルコン顔料との混色について検討した。図 5 に ZSM-50 と市販の Pr-ジルコン顔料を混合し、石灰バリウム釉を使用した場合の分光反射率曲線を示す。なお釉薬には、混合顔料を 10 mass% 添加した。Mn-ジルコン顔料に対し Pr-ジルコン顔料の比率を Mn : Pr = 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3, 1 : 4 と変化させて測定したところ Pr の割合が多くなるにつれて発色は紫色、茶色、橙色、黄色と変化した。

3.3.2 Fe-ジルコン顔料との混色

図 6 に ZSM-50 と市販の Fe-ジルコン顔料を混合して釉薬に使用した場合の分光反射率曲線を示す。Pr-ジルコン顔料との混合の場合と同様に Mn-ジルコン顔料に対し Fe-ジルコン顔料の比率を Mn : Fe = 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3, 1 : 4 と変化させて測定したところ、Fe の割合が多くなるにつれて発色は紫色、茶

色、橙色、サーモンピンク色と変化した。

以上により合成した Mn-ジルコン紫色顔料が他のジルコン系顔料と混色が可能なことが確認できた。

3.4 Mn-, Pr-及び Fe-ジルコン顔料の組み合わせによる赤色発色

つぎに ZSM-50 と市販の Pr-ジルコン顔料及び Fe-ジルコン顔料とを組み合わせることで釉薬の赤色発色を試みた。一般的に分光学的に考えれば紫色と黄色の組み合わせにより赤色が発色が予測される。しかし 3.3.1 項の結果により Mn-ジルコン顔料と Pr-ジルコン顔料との組み合わせでは最も赤色に近い発色でも茶色であり、いわゆる赤色とは異なった発色を示した。そこで更にサーモンピンクに発色する Fe-ジルコン顔料を併用することで赤色により近い発色が得られるかを試みた。使用した釉薬は石灰バリウム釉で、混合顔料が釉薬に対して 10 mass% となるよう調製した。図 7 に 3 種類の顔料を釉薬に混合使用した場合

Table 6. CIELAB $L^*a^*b^*$ of the Glazes Added Mn-Zircon Pigment, Pr-Zircon Pigment and Fe-Zircon Pigment

No	Pigments (mass%)			CIELAB			Color
	Mn-Zircon	Pr-Zircon	Fe-Zircon	L^*	a^*	b^*	
1	100	0	0	40.28	15.77	18.63	DP
2	90	10	0	51.66	18.56	16.96	DB
3	90	0	10	34.84	17.36	14.07	DB
4	80	20	0	55.86	16.19	9.00	DB
5	80	10	10	41.85	20.29	11.18	RB
6	80	0	20	46.03	21.96	21.21	RB
7	70	30	0	61.55	19.01	15.81	DY
8	70	20	10	58.69	18.65	19.12	DY
9	70	10	20	57.05	13.08	18.36	B
10	70	0	30	54.69	15.29	15.45	B

DP: Dark purple DB: Dark brown RB: Red brown DY: Dark yellow
B: Brown

Fig. 7. Reflectance spectra of the glazes added with Mn-zircon, Pr-zircon and Fe-zircon pigments.

の分光反射率曲線を示す。また表 6 に CIELAB $L^*a^*b^*$ を示す。Mn-ジルコン顔料と Pr-ジルコン顔料の組み合わせ及び Mn-ジルコン顔料と Fe-ジルコン顔料の組み合わせでは得られなかった赤に近い赤茶色の発色が、Mn-ジルコン顔料：Pr-ジルコン顔料：Fe-ジルコン顔料=8：1：1 の場合に得られた。

4. ま と め

Mn-ジルコン顔料を $MnCO_3$, ZrO_2 及び SiO_2 を用いて合成した結果、 $ZrSiO_4$ の理論組成で合成した場合に紫色発色することが分かった。また数種の釉薬について検討した結果、紫発色のためには石灰バリウム釉が最適と分かった。合成した Mn-ジルコン紫色顔料は、陶磁器用釉薬用として他のジルコン系顔料と混色が可能であった。石灰バリウム釉に Mn-ジルコン顔料：Pr-ジルコン顔料：Fe-ジルコン顔料=8：1：1 の割合で3種混合することにより、目的とする赤に近い赤茶色の発色が得られた。

文 献

1) E. Kato, H. Takashima, *Report of the National Industrial Research Institute of Nagoya*, 5, 147-50 (1956) [in Japanese].
2) T. Demiray, D. K. Nath and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 1-4 (1970).
3) R. A. Eppler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 47-49 (1979).
4) E. Kato, "Yu Chogo no Kihon," *Yogisha* (1970) pp. 72-87 [in Japanese].
加藤悦三, "釉調合の基本", 窯技社 (1970) pp. 72-87.
5) M. Kato, M. Takahashi, H. Unuma and S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 181-83 (1999).
6) S. Ishida, M. Hayashi, Y. Fujimura and K. Fujiyoshi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 3351-55 (1990).
7) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 155-59 (1952).
8) H. Takashima, "Tojiki-Yu no Kagaku," *Uchida Rokakuho* (1994) pp. 101-16.
高嶋廣夫, "陶磁器釉の科学", 内田老鶴圃 (1994) pp. 101-16.