

ノート

陶磁器用白色調製顔料の鑑定

平 松 鋤 一

1. 結 言

陶磁器には、素地の表面を被覆し液体、ガスに対する不透透性、光沢、強度を与える釉や、彩色のための顔料が使用される。

当関においては、陶磁器の主産地をひかえ多数の陶磁器用調製顔料が輸入されている。調製顔料には、素地に施される釉下顔料と、釉を施した後使用される釉上顔料があり、釉下顔料は900 くらいから1300 近くで焼成されるため彩色に制限があるが、釉上顔料は焼成温度が低く色彩が自由にえられるので種類も多い。

調製顔料は一般に金属酸化物の着色剤により着色した微粉末であるが、このうち白色のものについては、乳白顔料としてのみでなく、着色剤の稀釈或いは融点降下のため使用されると考えられるものがある。

輸入税表では、単一成分或いはそれに近い顔料（リトボン、チタン白等）調製顔料、ガラスフリット、ほうろう及び釉は夫々、分類が異なり、税率もことなってくる。

調製顔料は融剤に着色剤が加えられているので組成の確認により調製か否かの判定は容易であるが、白色顔料については、乳白剤として使用されるか、融剤その他の原材料とされるものか組成確認のみでは認定困難なものもあり、輸入税表分類上着色顔料と同一視出来ない点もあるので、鑑定上の資料として、主として白色顔料を中心に検討を行なった。

2 実 験

2. 1 試 料

釉上顔料は陶磁器又はほうろうのガラス化した表面に施され600 ～900 （一般に700 ～850 ）で焼付けられるため融剤(Flux)と色基質(Stain)よりなり、融剤は一般に珪硼酸鉛質でアルカリ、硼酸、鉛の溶出をふせぐためフリットにしてある。釉下顔料は焼成温度が高く融剤も少ない。

乳白顔料は融剤に乳濁剤を加え、溶融により乳白を与えるもので一般に釉上顔料と同じく多量の融剤を含有している。ゆえに溶融温度、溶融物の着色状態が調製か否かの判定の一助となるものと考えられる。溶融は白色磁器の破片上に試料をのせ、電気炉で加熱した。なお、ほうろう釉は、着色剤を融剤と一緒にフリット化するか、フリットに添加し陶磁器用顔料と成分的に大差はないため、対称試料として国産のほうろう釉及び乳白顔料を使用した。

融点は試料が固化し表面がガラス化した温度である。

試料 No.14-18 はほうろう釉であるが No.16 は高温用タイル乳白剤として作られたものである。No.19 は陶磁器用うわぐすりである。

輸入試料 No.1 ～4 比較的溶融しやすく、透明になるため、乳濁剤は添加されていないので融剤(フリット)と考えられる。No.5 ～8 の溶融物は白色光沢があり調製乳白剤と考えられるが、No.6 は融点が高く、下釉白色顔料として用いられるものと思われる。No.9、10 は溶融し難く、融剤の含有がないと思われるので調製顔料とは考え難い。

陶磁器用白色調製顔料の鑑定

Table 1.

| Sample No. | Origin | Color | M.P.(C) | Melted State | Use |
|------------|--------|------------|-----------|--------------|---------------------------|
| 1 | U.K. | White | 550 | Clear | Ceramic color |
| 2 | U.K. | White | 450 | Clear | Ceramic color |
| 3 | U.K. | White | 450 | Clear | Ceramic color |
| 4 | U.K. | White | 500 | Clear | Ceramic color |
| 5 | U.K. | White | 550 | White | Ceramic color |
| 6 | U.K. | White | 950 | White | Ceramic color |
| 7 | U.K. | White | 600 | White | Ceramic color |
| 8 | W.G. | White | 600 | White | Ceramic color |
| 9 | U.K. | White | 1000 over | - | Ceramic color |
| 10 | U.S.A. | White | 1000 over | - | Ceramic color |
| 11 | Japan | White | 520 | Clear | Flux for Ceramic color |
| 12 | Japan | White | 600 | White | Ceramic color |
| 13 | Japan | White | 600 | White | Ceramic color |
| 14 | Japan | White | 600 | White | Vitrifiable enamel |
| 15 | Japan | Pale brown | 600 | Cream Yellow | Vitrifiable enamel |
| 16 | Japan | White | 750 | White | Glaze for Tile |
| 17 | Japan | White | 600 | White | Vitrifiable enamel |
| 18 | Japan | Blue | 550 | Blue | Vitrifiable enamel |
| 19 | Japan | White | 1000 over | - | Glaze |

陶磁器顔料の融剤は含鉛ガラス質で、酸性成分として珪酸、硼酸、塩基性分としてソーダ、カリ、カルシウム、マグネシウム、両性酸化物としてアルミが使用され、普通硼酸、硼砂、鉛丹、けい石、アルミナ、石灰等を溶融してフリットとする。一般に融点を上げないためアルミナの使用量は少い。他に、カドニウム、亜鉛を加えたり、鉛に代つてリチウムを加えるものである。

ほうろう釉は、硼珪酸アルカリを主成分とし、炭酸ソーダ、けい石、硼砂、長石、螢石、氷晶石等に着色剤、乳濁剤を加へフリットとする。(1、2)

一般に陶磁器用調製顔料の融剤では工業薬品を配合してフリット化するため高価なカリは少く、鉛の含有量が多い、ほうろう用釉では長石からくるカリが多く、鉛を使用する事は極めて少い。

Table 2 において、試料輸入品 No9、10 を除き鉛硼珪配質をベースとするものである。

2. 3 試料の X 線回折

調製顔料の着色材は融剤に混合する他、一緒に溶融しフリットになったものもある。白色乳白剤は、フリットのガラス部分とその中に散在する乳濁剤結晶との境界面

における光の反射、屈折散乱により白色となり、結晶粒子が小さいほど、互に分散しているほど、又結晶粒子とガラスの屈折率の差が大きいほど強いと云われる。

この目的によく用いられるものは、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、亜砒酸があり、その他ほうろう釉用に、酸化アンチモン、間接乳白剤として弗化物が用いられる。陶磁器用として酸化錫が一般的であるが、釉の弾性をまし、亀裂の傾向を減少させ、色の安定をますため、調製顔料中に混入することが多い。

酸化チタンは黄色色を与える傾向があるため陶磁器用乳白剤として単独ではあまり用いられないが、ほうろう釉によく用いられている。

これら乳白剤は鉛硼珪酸ガラスの融剤に 15% ないし 30% 程度混合されているが、低温で焼付ける陶磁器釉やほうろう釉では乳濁剤はフリット中に溶け込まず、微粒子が分散されていると考えられる。(3)

融剤はガラス質無定形で X 線回折像はえられないが、その中に分散している乳白剤は X 線回折により検出される。試料の X 線回折像を Figure 1 に示す。

X 線回折装置は東芝 ADG102 型、Cu 管球 30KV15mA、で測定した。

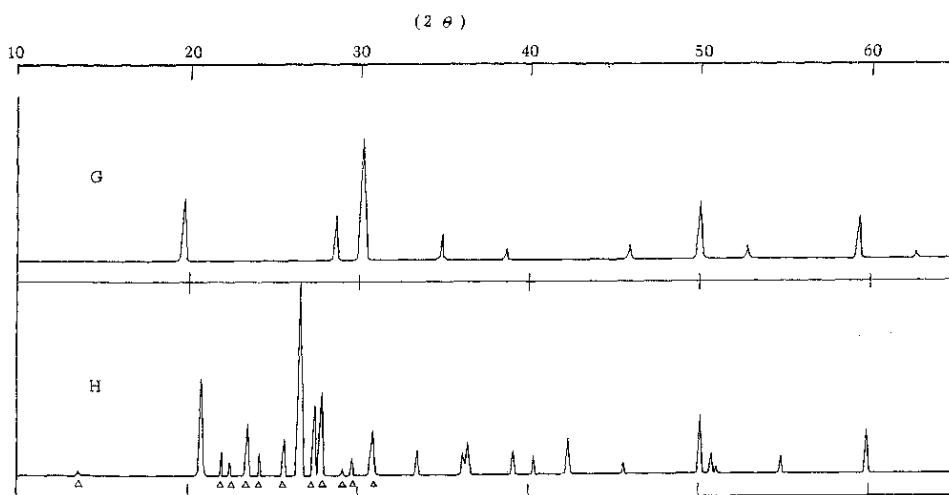


Fig.1. X-Ray Refraction Spectrum.

Cu-K Ni filter, 30 KV, 15mA.

Fig 1-3

平 松

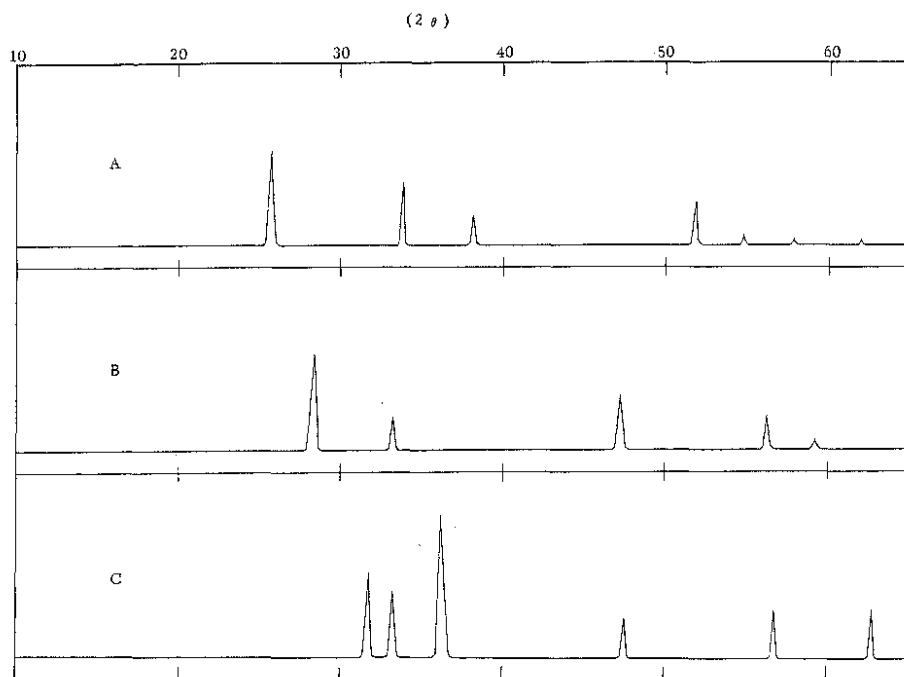


Fig.1-1.

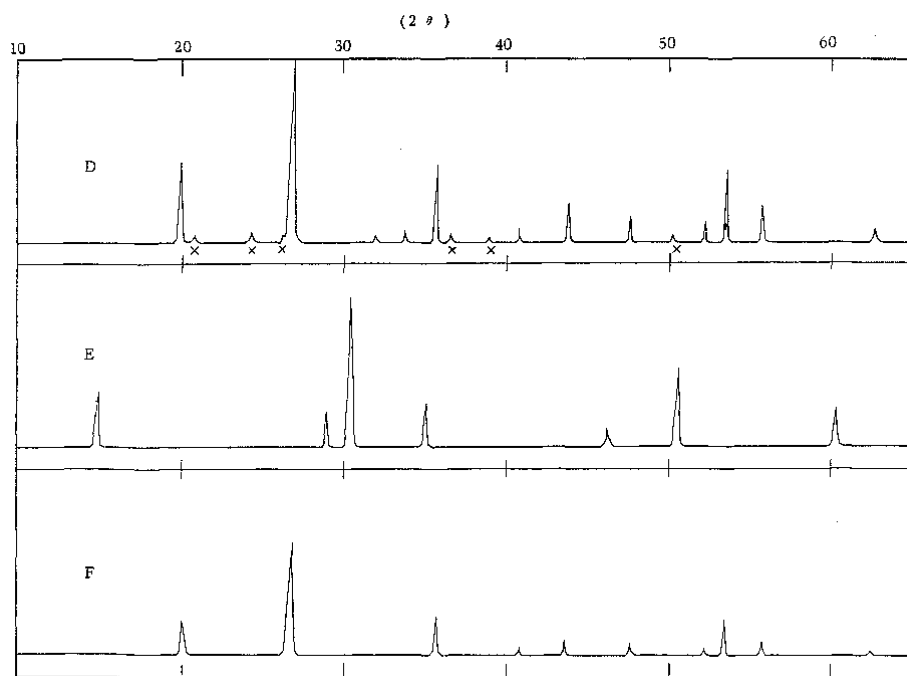


Fig.1-2.

陶磁器用白色調製顔料の鑑定

試料 No.1 ~4、11、14、15、18 は、 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ にやゝベースラインの上ったガラス質特有のブロードな回折像で、ピークが全然あらわれないので図示しない。

回折図と試料との関連を Table 3 に表示する。

Table 3.

| Sample No. | X-ray spectrum | Composition |
|------------|----------------|--------------------------------------|
| 1 | - | Glass Type |
| 2 | - | Glass Type |
| 3 | - | Glass Type |
| 4 | - | Glass Type |
| 5 | A | O - Sn O ₂ |
| 6 | C | Zn O |
| 7 | B | Ce O ₂ |
| 8 | B | Ce O ₂ |
| 9 | D | ZrSiO ₄ + α -Quarz |
| 10 | E | Titanium Romeite |
| 11 | - | Glass Type |
| 12 | A | O - Sn O ₂ |
| 13 | B | Ce O ₂ |
| 14 | - | Glass Type |
| 15 | - | Glass Type |
| 16 | F | ZrSiO ₄ |
| 17 | G | Sb ₂ O ₅ |
| 18 | - | Glass Type |
| 19 | H | Quarz + Feldspar |

即ち、試料 No.5、12 は酸化錫 (A.S.T.M.Crad5-0467) No.6 は酸化亜鉛 (A.S.T.M.C.5-0664)、No.7.8.13.は酸化セリウム (A.S.T.M.C.4-0593)、No.16 は珪酸ジルコニウム (A.S.T.M.C.6-0266)、No.17 は酸化アンチモン (A.S.T.M.C.11-690) の回折像で、これらが、ガラス中に分散して白色を与えられと考えられる。

No.9 は珪酸ジルコニウムに微量の石英を混在する事を示す (X 印)。No.10 の回折像は Titanium Romeite (A.S.T.M.C.7-66) に一致し、いずれも融剤を含有しないため、調製顔料ではなく乳白剤として調製用原料となるものと考えられる。珪酸ジルコニウム

は、釉の生地をかくして白くするためによく用いられている。Romeite は $[(Ca, Fe, Mn, Na)_2(Sb, Ti)_2O_6(O, OH, F)]$ の構造をもつ鉱物で、Titanium Romeite のチタン、アンチモンの比は 1 : 2.9 とされている。

又、 $Ca(NO_3)_2$ 、 H_3SbO_4 等から合成されるもので、本品が天然物が合成物かは判定し難い⁽⁴⁾

No.14、15、は、ほうろう用チタン釉で乳白性、耐酸性耐熱性にすぐれ、アンチモン釉 (No.17) のごとく下釉の必要がないため急速に発展したもので、酸化チタンと融剤を溶解し水中で急冷したフリットは透明ガラス状で、焼成時にフリットに溶解していた酸化チタンが微細な結晶粒として折出し白色を呈する。酸化チタンは 8% までほうろう中に溶けているが、10% 以上のものが折出し白色効果を出すといわれる。X 線回折はガラス質で、酸化チタンは検出出来ない。

No.16 はジルコン釉でタイル白色顔料として作られたもので鉛を含有せず融点がやゝ高い。その乳濁性を与える結晶相は使用した原料の種類や焼成温度とは無関係にジルコン ($ZrSiO_4$) であることが明らかにされ、従つて ZiO_2 を添加しても焼成中の釉中の SiO_2 と結合してジルコンが生成し乳濁する。⁽⁵⁾

No.19 のうわぐすりには一般に長石、石英、カリオン等を混合したものを使用する。回折像は長石 印と石英の混合を示している。

3. まとめ

調製白色顔料として輸入されるものの中に、融剤中に乳白剤を混合した調整乳白剤の他に、顔料調製用のフリット及び乳濁剤と考えられるものがあり、輸入税表分類上同時輸入される着色顔料と同一に取扱う事ができないものがある。

その鑑定に当つては、熔融状態、発光スペクトルによる融剤の組成の確認及び X 線回折による乳濁剤の解析により、調製乳白剤か、単なる融剤或は原材料かの判定がほゞできる事がわかつた。

平 松

しかし、チタン釉のごとく、焼付温度においが結晶が析出し白色となるものは、X 線回折像は明らかにフリットに他ならないものもあり、総合的な鑑定が必要になるものと考えられる。さらに、ほうろう釉と陶磁器用顔料との鑑定については、鉛、カリ成分の差がみられたが、化学成分のみの判定では不十分な面があるので、この点についてさらに検討をつづけたい。

最後に、X 線回折の御指導いただいた通産省地質調査所下坂技官に感謝致します。

(文 献)

1. 色彩科学ハンドブック、陶磁器の色：本庄 栄
2. 窯業工学ハント・ブック、
3. ガラス工学：成瀬 省
4. Dana's The system of mineralogy：7.Ed Vol
5. 鉱物工学：吉本文平

Determination of White Prepared Pigments for Ceramic

Juniti Hiramatu

Nagoya Customs Laboratory 5-Kaigandori Minato-ku Nagoya-City

(Recieved 29,Jun.1968)