

還元焼成が可能な亜鉛結晶釉の作製

窯業系チーム 鈴木 芳直, 田口 肇, 岡崎 友紀, 橋田 章三, 天野智恵美,
高石 大吾, 稲田 博文, 荒川 裕也

要 旨

一般に亜鉛結晶釉は、還元雰囲気焼成（以下、還元焼成）では、原料中の亜鉛成分が揮発するため、作製できない。本研究では、より多彩な釉薬表現を可能にすることを目的として、還元焼成した場合でも亜鉛結晶を有する釉薬の作製を目指した検討を行った。

種々の焼成を行った亜鉛結晶釉に関して、焼成時の亜鉛成分の揮発現象について考察した。その結果、昇温時に酸化雰囲気である場合、亜鉛成分が揮発し難いことが分かった。考察に基づき、熔けの良い釉薬の組成へと変化させ、酸化銅及び酸化スズを添加し、還元焼成を行ったところ、亜鉛成分を含んだ辰砂釉が得られた。結果として、還元焼成時にウイレマイト結晶をもつ釉薬が作製される可能性が示唆された。

1. 緒 言

京焼・清水焼は作家・窯元ごとに様々な土、釉薬及び技法を駆使していることから、作品の個性が豊かであるという特徴がある。そのような技術において、釉薬は、使用原料や焼成条件などの複雑かつ多様な条件により外観が変化するため、所望する釉薬を作るためには高度な知識・技術が必要であるとともに、作品の多様性を生み出すために重要な役割を果たしている。

広く使用されている釉薬の一つに亜鉛結晶釉がある。亜鉛結晶釉は花形に成長したウイレマイト (Zn_2SiO_4) 結晶をもつ釉薬であり、様々な色材を加えることで、結晶がより色鮮やかに見える¹⁾。しかし、この結晶は、還元焼成では作製されていない。

この原因は、還元焼成時に釉薬中の亜鉛成分が揮発し、焼成後に亜鉛成分が釉中に残存しないためである。亜鉛成分の揮発については、林ら²⁾により、酸化鉄を添加することで、亜鉛成分と酸化鉄が化合物を作り、揮発の抑制につながる可能性があるという報告がなされている。しかし、降温時にCOガスを流す冷却還元時における釉薬中の亜鉛成分の有無など、COガスを流すタイミングと亜鉛成分の残存との関係についての報告はされていない。

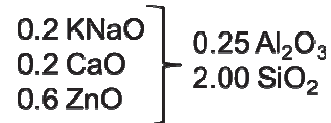
そこで、本研究では、亜鉛結晶が得られる釉薬を選定し、酸化雰囲気焼成（以下、酸化焼成）、還元焼成、冷却時に還元雰囲気焼成する冷却還元焼成、昇温から冷却に至るまで還元雰囲気で焼成する還元還元焼成の四つの焼成を行い、亜鉛成分が釉中に残存する焼成条件に関

する考察を行った。また、考察を基に、これまで作製されていない辰砂釉と亜鉛結晶釉の両方を釉性状にもつ新たな釉薬の作製を検討した。

2. 実験方法

図1のようなゼーゲル式をもつ釉薬を作製し、日本陶料（株）製の素焼き素地上にディップ法にて塗布した。組成1の試料は福島長石、石灰石、河東カオリン、珪石、亜鉛華、組成2の試料は平津長石、石灰石、河東カオリン、珪石、亜鉛華をそれぞれ用いて作製した。

組成1



組成2

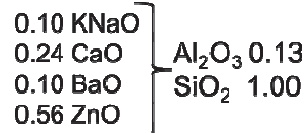


図1 ゼーゲル式

塗布後の試料を図2から5に示す条件で焼成した。

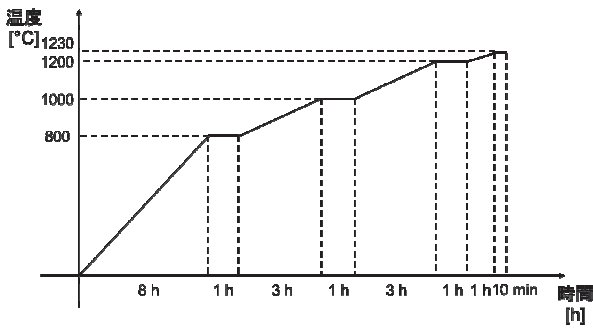


図2 酸化焼成条件

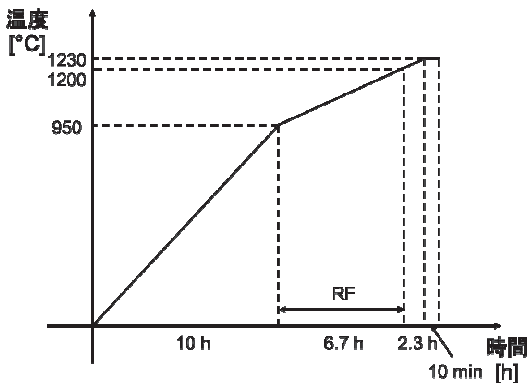


図3 還元焼成条件

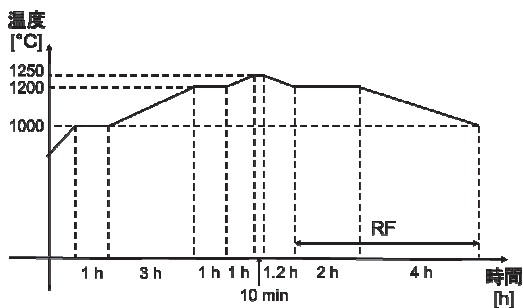


図4 冷却還元焼成条件

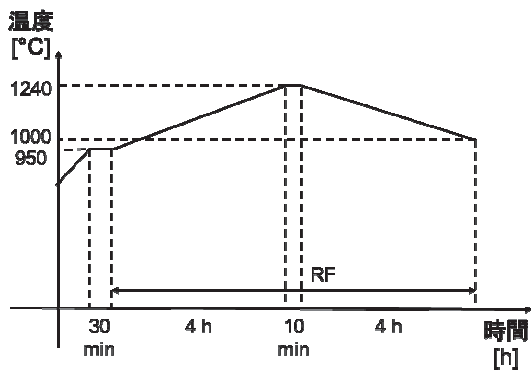


図5 還元還元焼成条件

冷却還元、還元還元焼成に関して、950 °C までの焼成条件は酸化焼成と同様である。図2から5において、RFと記載された温度領域で約2～4%のCOガスを窯中に生成させながら焼成を行った。いずれの焼成も電気窯にて行った。

焼成後の試料に対し、X線回折((株)リガク SmartLab, 以下XRD)及びSEM-EDS((株)日立ハイテクノロジーズ Miniscope TM3030Plus)装置により、亜鉛成分の揮発状態を調べた。

3. 実験結果及び考察

図6に、組成1の試料の焼成後のXRD測定結果を示す。

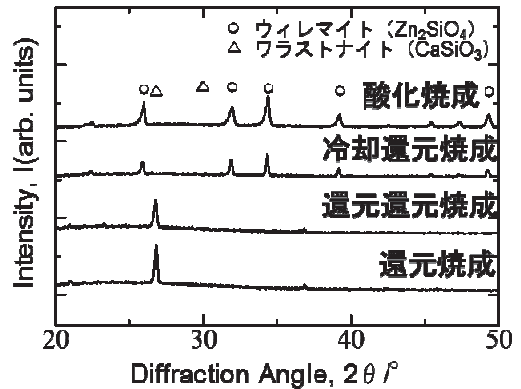


図6 各焼成条件でのXRD測定結果

還元焼成、還元還元焼成の場合にはウイレマイト結晶によるピークが観察されず、また、EDS分析の結果(掲載なし)でも亜鉛成分は見られなかったため、亜鉛成分が揮発したことが分かった。一方で、酸化焼成、冷却還元焼成の場合、ウイレマイト結晶が見られ、亜鉛成分が残存したと推測される。

図2から5より分かるように、亜鉛成分が残存した酸化焼成、冷却還元焼成は昇温時に酸化雰囲気での焼成であるのに対し、亜鉛成分が揮発した還元焼成、還元還元焼成は昇温時に還元雰囲気である。すなわち、昇温時に還元雰囲気の場合に亜鉛成分が揮発したことが分かった。

これらの結果から、還元焼成時に亜鉛成分が揮発する原因は、釉薬原料として使用される酸化亜鉛(亜鉛華)が還元焼成時にCOガスによって還元され、揮発しやすい金属亜鉛になるためではないかと考えられる。しかし、昇温時に酸化雰囲気、降温時に還元雰囲気である冷却還元焼成時に亜鉛成分が残存していたことから、ガラス中に溶解した亜鉛成分は還元雰囲気であっても揮発し難い

のではないかと考えられる。

そこで、組成2に示すような、より熔けの良い亜鉛釉で還元焼成を行い、XRD測定およびEDS分析を行った。その結果を図7に示す。

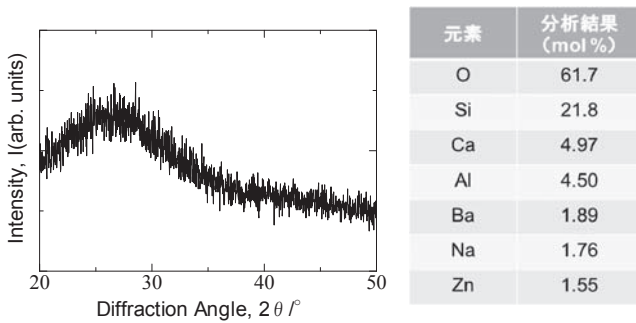


図7 還元焼成後の組成2のXRD及びEDS分析結果 (EDSについて、Znより値の小さい元素は省略した)

XRD測定結果において、亜鉛結晶のピークは見られなかったものの、EDS分析結果から、亜鉛成分が残存していることが分かった。

還元焼成にて色が大きく変化する色材の一つに酸化銅がある。これは、還元焼成により赤色となる色材で、熱的還元剤である酸化スズと共に釉中に添加され、辰砂釉とも呼ばれる。そこで、組成2の釉薬に外割で酸化銅0.5%、酸化スズ2%を添加し、還元焼成を行った。その試料の写真及びEDS分析結果を図8に示す。

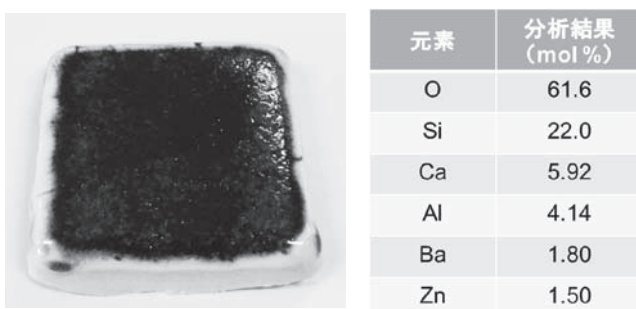


図8 還元焼成を行った試料及びEDS分析結果 (EDSについて、Znより値の小さい元素は省略した)

図8より、亜鉛成分を含んだ釉中で酸化銅の赤色を作製できたことが分かった。ウィレマイト結晶は見られなかったが、使用する亜鉛原料の変化や、釉薬組成を変化させることにより、還元焼成時に得られる発色の釉中にウィレマイト結晶を析出させることができる可能性が示

唆された。

4. 結 言

焼成条件や組成を変化させた亜鉛結晶釉の分析を行ったところ、以下のような知見を得た。

- ・昇温時に還元雰囲気である焼成を行った場合に、亜鉛成分の揮発が見られた。
- ・釉薬組成を熔けの良いものにするここと、還元焼成時に亜鉛成分を残存させることができた。
- ・熔けの良い釉薬組成に対して、酸化銅および酸化スズを添加することにより、亜鉛成分を含んだ辰砂釉を作製することができた。

昇温時に酸化亜鉛が還元されることが亜鉛成分の揮発原因であると考えられるため、使用する亜鉛原料や釉薬組成の変化により、還元焼成時にウィレマイト結晶が見られる釉薬の作製される可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 高嶋 廣夫, 内田老鶴圃, 『陶磁器釉の科学』 p.304-309
- 2) 林 大貴, 伊藤 隆 三重県工業研究所 研究報告 No.37 p.105-109 (2013)