

「産技研釉薬技術移転・実用開発事業」 流動性のある釉薬と下絵，上絵による加飾技法について

窯業系チーム 田口 肇，鈴木 芳直，岡崎 友紀，天野智恵美，橋田 章三

要 旨

平成16年から京都陶磁器研究会と共同で，京焼・清水焼業界の活性化を目的とし，窯業系チームが保有する釉薬・素地・焼成のノウハウを業界に技術移転することにより，今後の製品開発に役立てるための技術移転・実用開発事業として「産技研釉薬事業」を実施している。

平成29年度は，これまで要望が多かった流動性のある釉薬と下絵，上絵による加飾技法をテーマに実験を行い，得られた成果を業界へ公開し，技術移転を行った（年間5回開催，36社参加）。

1. はじめに

京焼・清水焼の技術は多岐に渡り，その多様性が一つの特徴と言われている。釉薬による加飾技法もその一つであり，今回以前より要望のあった流動性のある釉薬と下絵，上絵による加飾技法をテーマに実験を行い，その成果を普及した。

加飾と性能の両面から製品開発に役立つ内容とするため，下絵と流動性のある釉薬の組み合わせでは，下絵の流れる様子を，上絵と流動性のある釉薬では，上絵の剝離等の検討をそれぞれ中心に行った。

また，近年，原料の枯渇化や供給企業の操業停止に伴い原料の安定した入手が困難な状況にある。そのことから今回の実験では，昨年入手不可となった釉薬の基礎原料に対する代替原料の検討も併せて実施した。

これらの成果を基に，近年の多様化する消費者ニーズに対応した新たな商品開発に向けた技術普及を行った。

2. 実験方法

2.1 流動性のある釉薬（実験1）

使用した坯土，釉薬原料そして下絵具を表1に示す。流動性のある釉薬を得るため，三角座標とゼーゲル式による2種類の手法により調合を行った。実験を行った4系統の各調合範囲を図1～4に示す。なお，A～C系統については，外割りで炭酸バリウムを10%添加した実験も行った。

流動性のある釉薬を作る際に有効な長石原料として，平津長石が考えられるが，この原料が供給停止となったことから，その代替原料として期待できる中国製の洋広長石を今回使用した。また炭酸バリウムについても日本

製の原料が生産中止となったことから，中国製の原料を使用し，実験を行った。

表1 使用原料

	品名	製造・販売代理店
坯土	上石	日本陶料株式会社
	SP-4蛙目入り	丸石窯業原料株式会社
	上信楽	株式会社長谷川陶料
	7:3赤合わせ	株式会社長谷川陶料
釉薬原料	洋広長石	株式会社京都イワサキ
	河東カオリン	
	珪石	
	石灰石	
	北鮮マグネサイト	
	仮焼亜鉛華	
	炭酸バリウム	
	天草皿山陶石	
	合成土灰	
	合成柞灰	
天然堇灰		
下絵具	D呉須	株式会社京都イワサキ
	釉裏紅	※ 調合1)

※ 調合1)
天草皿山陶石(30)，石灰石(20)，炭酸バリウム(50)
河東カオリン(10)，酸化銅(外割3%)，酸化錫(外割り4%)

下絵具は，各素地を800℃で素焼きしたものに施した。なお，長谷川陶料赤合わせ土は，天草皿山陶石と河東カオリンを1:1で配合した化粧土を800℃で素焼きした素地の上に施し，再度800℃で素焼きしたものに下絵具を施した。

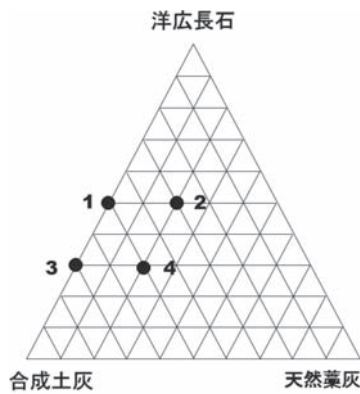


図1 長石原料による三角座標の調合範囲 (A系)

ゼーゲル式における塩基性成分の値				
系統	KNaO	CaO	BaO	ZnO
D-1	0.2	0.6	0.2	
D-2	0.2	0.6		0.2
D-3	0.2	0.6	0.1	0.1
D-4	0.2	0.5	0.3	
D-5	0.2	0.5		0.3
D-6	0.2	0.5	0.15	0.15

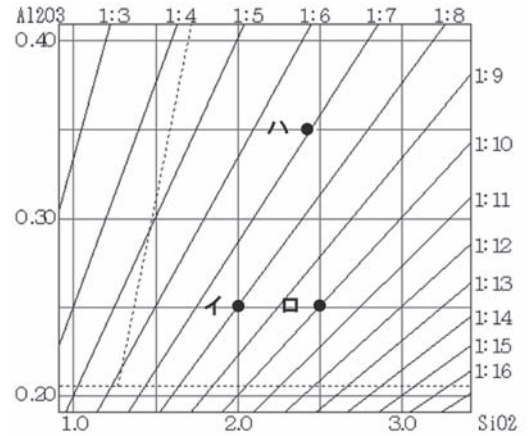


図4 ゼーゲル式による調合範囲 (D系)

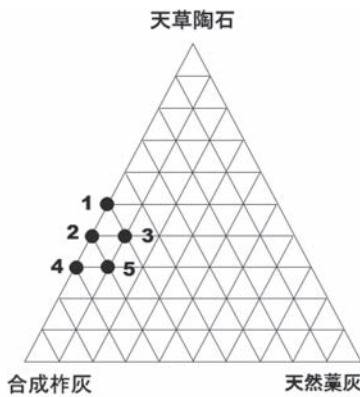


図2 陶石原料による三角座標の調合範囲 (B系)

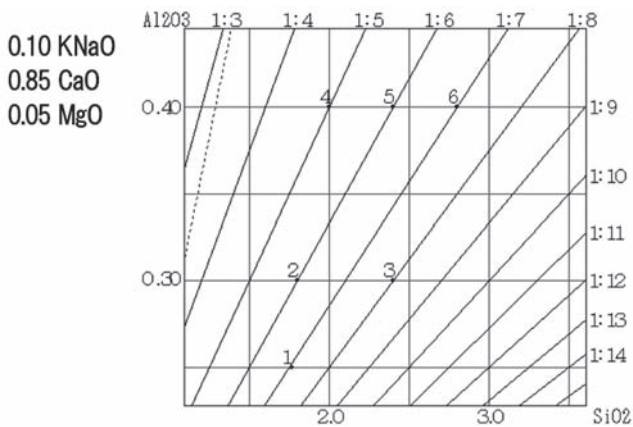


図3 ゼーゲル式による調合範囲 (C系)

テストピースの形状は、流動性の状態を観察できる形とした。その形状を図5に示す。また、下絵具の様子も併せて図に示す。

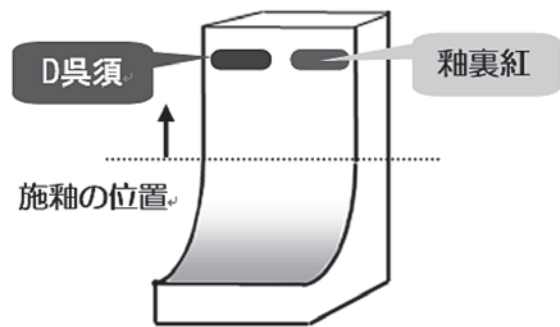


図5 テストピース形状

焼成については、電気炉による酸化雰囲気焼成と還元雰囲気焼成の2種類を行った。焼成パターンを図6に示す。

還元雰囲気は、950℃から1050℃の間を弱還元、1050℃から1150℃を強還元、1150℃から1200℃を弱還元で行った。

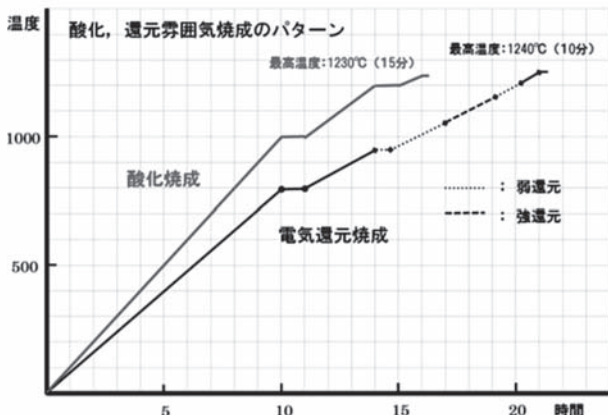


図6 焼成パターン

2.2 流動性のある色釉薬 (実験2)

実験1の結果から製品化を目的に参加者にアンケートを実施し、人気の高かった10調査を選定した。その釉薬に色材として酸化鉄(弁柄)、酸化銅、酸化コバルトをそれぞれ、1%、2%、0.4%添加した色釉薬を作製した。選定した10ポイントの釉薬を表2に示す。

表2 選定した釉薬

	系統	ポイント	炭酸バリウムの有無
1	A	1	無
2		2	有
3	B	1	無
4			有
5	C	3	無
6		5	無
7			有
8		6	無
9			有
10	D	□	—

なお、今回の実験には、下絵具として実験1とは異なり、鬼板と調製した乳濁釉を施した。乳濁釉は福島長石、合成柞灰、合成薬灰をそれぞれ、1:1:3の割合で作製した。

2.3 流動性のある色釉薬と上絵具の適合性について(実験3)

実験2の釉薬に上絵を施し、剥離等の検討を行った。

上絵具は、2種類調製した。一つは、京都市産業技術研究所が開発、上市した京無鉛楽フリットにニュージランドカオリンを10%添加したものにプラセオジム黄を3%添加した黄色上絵具と、もう一つは、同じ京無鉛楽フリットに上市予定の寺田薬泉工業製弁柄を外割で20%添加した赤絵具である。

上絵具の焼成は、室温から780℃まで5時間升温し、その後、780℃で10分間保持した。

3. 結果

3.1 流動性のある釉薬 (実験1)

実験1の結果の一部として、A系における各素地別の結果を写真1に示す。

アンケートの結果、製品化を希望したA系の釉薬は、ポイント1の炭酸バリウム添加無し及びポイント2の添加有りであった。

ポイント1, 3, 4においては、炭酸バリウムの添加に関係なく、流動性のある釉薬が得られたが、ポイント2においては、炭酸バリウムを10%添加することにより、流動性のある釉薬が得られる結果となった。

下絵具の発色として、D具須(左側)の発色は、酸化と還元雰囲気焼成とも予想通り原料中のコバルトイオンによる藍色を示した。一方釉裏紅においては、その原料に含まれる酸化銅により、酸化雰囲気焼成では予想通り、銅の2価イオンによる緑色が得られたが、還元雰囲気焼成では、銅のコロイド発色による本来の赤色が一部で得られたものの、酸化雰囲気焼成に似た発色となった。原因の一つとして、流動性のある釉薬のため、熔け始めの温度が低く、還元雰囲気が掛かり始める950℃では、既に釉薬が熔け始め、一般的に還元ガスとの反応が起こる温度では、すでに釉薬と還元ガスとの反応が終わってしまっていることが考えられる。なお、CとD系においては、AやB系と比べ流動性が小さく、そのため還元雰囲気焼成において、釉裏紅は本来の赤色に発色していた。

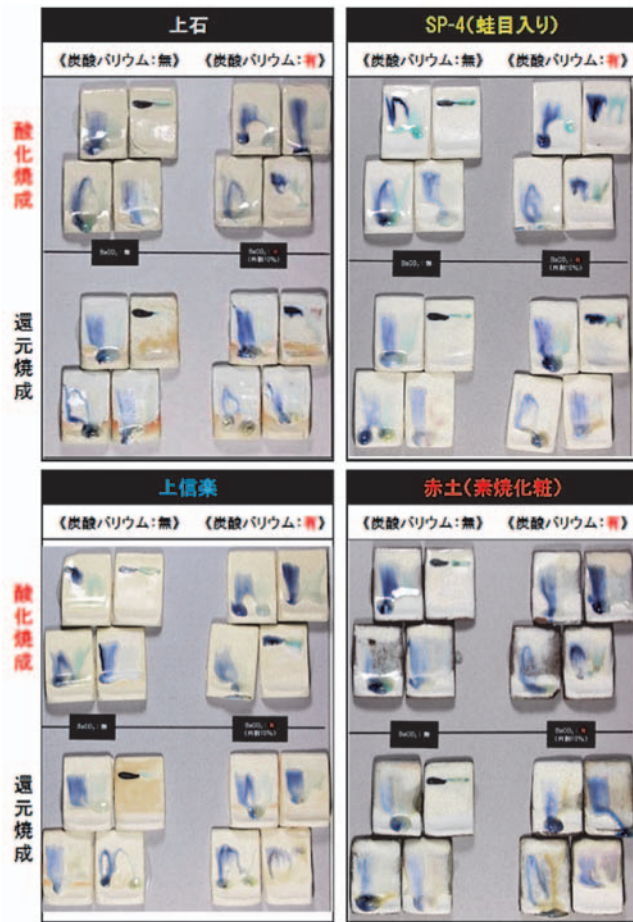


写真1 A系の結果
 左上：上石 右上：SP-4
 左下：上信楽 右下：化粧土の施した赤土

3.2 流動性のある色釉薬（実験2）

実験2の結果の一部として、A系における炭酸バリウム未添加の各素地別の結果を写真2に示す。

釉薬の発色として、酸化コバルトにおいては下絵具と同様に、予想通り酸化、還元雰囲気焼成とも藍色を示した。

酸化鉄においては、酸化雰囲気焼成で予想通り黄色が得られたが、還元雰囲気焼成では本来の水色ではなく、オリーブ色が得られた。これは、ガラス中における鉄イオンの2価と3価が共存した場合の発色に近く、今回の釉薬でも鉄イオンが同じ状況にあるものと推察される。

原因については、3.1の釉裏紅で推察したように、流動性のある釉薬のため、熔融温度が低く、還元ガスとの反応が遅れ、3価の鉄イオンが先に一部生成したことが考えられる。

酸化銅においては、酸化雰囲気焼成では予想した発色

が得られたが、還元雰囲気焼成では、3.1の釉裏紅の結果同様、本来の赤色発色は得られなかった。

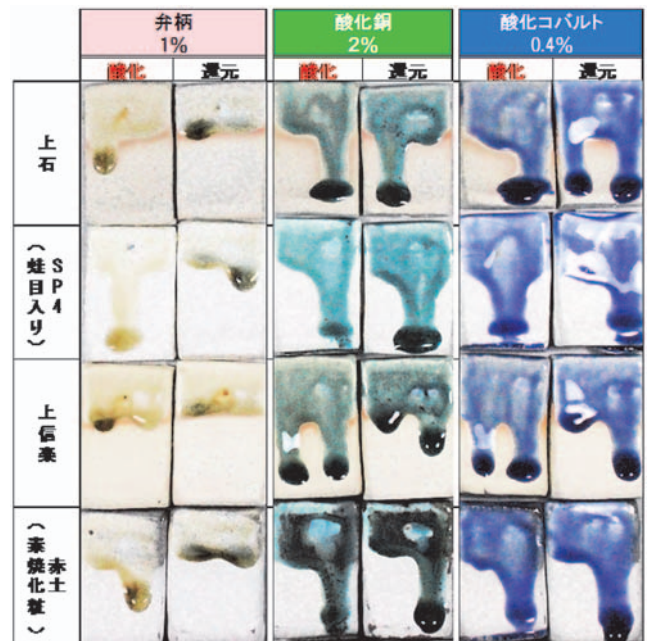


写真2 A系の結果
 素地別：上から上石、SP-4、上信楽、化粧土の施した赤土
 色材別：左から酸化鉄（弁柄）、酸化銅、酸化コバルト

3.3 流動性のある色釉薬と上絵具の適応性について（実験3）

実験3の結果の一部として、A系における炭酸バリウム未添加の各素地別の結果を写真3に示す。

A系においては、黄色上絵具と赤絵具とも剥離は認められなかった。

しかし、今回選定した10調合の釉薬の中で、C系のポイント5（以下、5）と6（以下、6）における釉薬では、剥離が多く観察された。

その結果の一部を写真4に示す。

原因として、5及び6の釉と上絵具の熱膨張における差が大きくなったことが考えられる。実際にポイント3（以下、3）では、5及び6と比較して上絵具の剥離が少ない。このポイントは、5及び6と釉薬組成で比較した場合、酸化アルミニウムと酸化ケイ素のモル比が低い。このことは、3の熱膨張係数が5及び6のその値より大きく、結果として高い熱膨張係数を有する上絵具の基礎原料である京無鉛楽フリットに近づいたことから、剥離が5及び6に比べ少なくなったと推察される。

実施に京無鉛楽フリットの熱膨張係数は約 8×10^{-6} であり、3,5,6 の各ポイントにおける見掛けの熱膨張係数をアッペン因子による計算式から求めた値は、3が 6.4×10^{-6} 、5が 6.2×10^{-6} 、6が 6.0×10^{-6} となり、京無鉛楽フリットとの値の差は、6が一番大きく、次に5、3となり、その結果は、剥離の結果と一致する。

4. まとめ

今回、新たな製品開発を目的に、流動性のある釉薬と下絵、上絵具による加飾技法について実験を行い、その結果について、提案した。その中から商品開発に使用してみたい釉薬についてアンケートを実施した結果、いくつかの釉薬を選定することができた。

その釉薬を基本に、色釉の検討と上絵具の可能性を検討した結果、上絵具を加飾として使用する場合の剥離等の課題が見つかった。

今後、これらの結果を基に、技術普及や技術指導に役立てる。

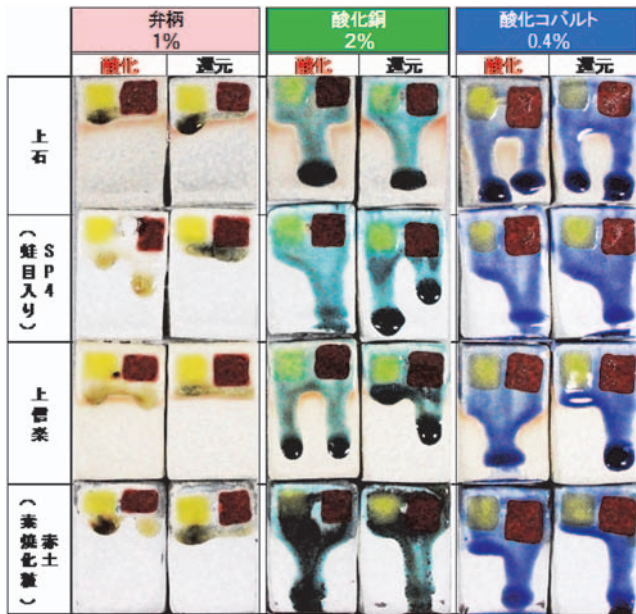


写真3 A系の結果

素地別：上から上石，SP-4，上信楽，化粧土の施した赤土

色材別：左から酸化鉄（弁柄），酸化銅，酸化コバルト



写真4 C系のポイント6の結果

坯土：上石

釉薬：色材（酸化コバルト）

炭酸バリウム添加（無し）

上絵具：黄色上絵具（左），赤絵具（右）

焼成：酸化雰囲気焼成（左），還元雰囲気焼成（右）