

「産技研釉薬技術移転・実用開発事業」 釉裏紅の調製と発色について

窯業系チーム 岡崎 友紀, 橋田 章三, 田口 肇

要 旨

平成16年から京都陶磁器研究会^{注)}と共同で、京焼・清水焼業界の活性化を目的として、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・実用開発事業を実施している。平成26年度に開催した事業テーマである「コバルトを発色剤とした藍色の下絵具(呉須)」に続き、平成27年度は銅を発色剤とした釉裏紅の調製と発色をテーマとして、それらに関するテストピースの作製を行い、さらに得られた結果を業界へ公開することによって技術移転を行った(年間6回開催, 32社参加)。

1. はじめに

釉裏紅とは、陶磁器の加飾技法の一つで、釉下に銅を発色剤とした下絵具で絵付けを施し、還元焰によって紅色の呈色を示した焼き物を指す。中国の元代、景德鎮窯が始まりとされ、この銅による赤い呈色を生かした技法は他にも「辰砂」や「牛血紅」、「桃花紅」などがある。

銅による呈色は釉薬組成や焼成雰囲気による影響が大きく、また、釉裏紅においては絵具の濃さによっても発色が変化し、安定した呈色が得られにくいため製品化が難しい技法の一つである。

本事業では、釉裏紅の紅色の鮮やかな発色に最適な絵具や釉薬の調合、及び焼成方法について検討を行った。実験結果については、商品開発に役立てることを目的として、陶磁器業界へ公開した。

2. 実験方法

2. 1 実験1 (釉裏紅の発色に及ぼす素地及び上掛釉の影響)

釉裏紅絵具に関する文献や産技研が保有する資料を参考に、表1に示す4種類の釉裏紅絵具を調合し、素地や上掛釉の違いによる釉裏紅の発色へ及ぼす影響について検討した。

水を適量混合した絵具を自動乳鉢で15分程度粉碎後、さらに筆塗りに適した水分量を調整し、テストピース上に絵付けした。他の下絵具との組合せを観察するため鬼板と呉須についても併せて絵付けした。

使用した素地を表2に示す。記号I及びIIは京都で使用されている磁器坏土であり、記号III及びIVはより

白みの強い坏土である。

使用した釉薬を表3に、焼成条件を表4にそれぞれ示す。

表1 釉裏紅絵具の調合

系統	釉裏紅絵具 (調合比率)
A 景德鎮	酸化銅(14), 種赤素焼粉(21), 石灰石(65) 加藤悦三著 比較陶器談話室, VOL 4 ¹⁾ より
B 黄土立て	種赤素焼粉(25), カオリン(25), 亜鉛(10), 酸化銅(50), 酸化錫(10) 大西政太郎著「陶芸の伝統技法」 ²⁾ より
C 色剤のみ	酸化銅(50), 酸化錫(50) 大西政太郎著「陶芸の伝統技法」 ³⁾ より
D 京工試 開発	天草陶石(30), カオリン(10), 石灰石(20), 炭酸バリウム(50) 酸化銅: 外割3% 酸化錫: 外割4%

表2 各素地の条件

記号	素地
I	上石(日本陶料(株)製, 京都府)
II	上石+天草(京都日吉製陶協同組合原料調製工場製, 京都府)
III	S P-4(蛙目入)(丸石窯業原料製, 愛知県)
IV	ニューボーン(丸石窯業原料製, 愛知県)

表3 各釉薬の条件

記号	釉薬
ア	一号石灰釉
イ	一号石灰釉 (100) + 炭酸バリウム (10)
ウ	一号石灰釉 (100) + 亜鉛華 (10)
エ	一号石灰釉 (100) + 北鮮マグネサイト (10)

表4 還元焼成の条件

焼成	焼成パターン	CO濃度
電気還元焼成	1250℃, 15~18時間焼成	約4%

2.2 実験2 (色剤添加量の影響)

実験1の結果から、表1に示す釉裏紅絵具の中で、比較的発色の安定していた京工試(京都市産業技術研究所)開発釉裏紅絵具(以下、釉裏紅D)について、色剤の添加量変化による影響について検討を行った。

酸化銅の添加量は3%から8, 13, 18%と増加させた。表2の4種類の素地にそれぞれ絵付けし、さらに表3の4種類の釉薬を施釉した後、還元焼成した。

2.3 実験3 (各種添加剤の効果)

釉裏紅Dへの各種添加剤の効果について検討を行った。

各種添加剤と添加量を表5に示す。表2の素地にそれぞれに絵付けし、表3の釉薬を施釉した後、還元焼成した。

表5 添加剤の種類

記号	添加剤	添加量 (外割%)		
		5	10	—
1	京無鉛フリット	5	10	—
2	FM-3フリット	5	10	—
3	亜鉛華	5	10	—
4	炭酸バリウム	5	10	—
5	酸化鉄	1	4	7
6	酸化コバルト	0.5	1	1.5
7	酸化マンガン	1	4	7
8	正円子	1	4	7
9	酸化チタン	1	4	7
10	骨灰	1	4	7

2.4 実験4 (アルミナ及びシリカ値の影響)

釉裏紅Dの組成をゼーゲル式に換算し、アルミナ及びシリカ値を変化させた6種類の絵具を調合し、表2の素地にそれぞれ絵付けし、表3の釉薬を施釉した後、還元焼成した。

0.03 KNaO	} 0.10~1.20 Al ₂ O ₃ 1:6 ~1:12 SiO ₂
0.48 BaO	
0.49 CaO	

2.5 実験5 (焼成条件の影響)

釉裏紅は焼成条件の影響によって発色が変わりやすいため、釉裏紅Dを用い、焼成条件を種々変化した場合の発色について検討した。各種焼成条件を表6に示す。

表6 各種焼成条件

種類	焼成パターン
電気還元	1240℃, 15~18時間焼成 950℃ → 950℃ (30分保持) → 1200℃ (5時間35分)
徐冷焼成	通常の還元焼成に徐冷パターンを組み込む 1240℃ → 900℃ (4時間) → 900℃ (2時間保持) → 自然放冷
再加熱処理	800℃, 900℃, 1000℃, 1100℃ 所定の温度まで7時間昇温 → 所定温度で1時間保持 → 自然放冷 (電気還元焼成結果のみ)

また、釉薬については、新たに石灰バリウム釉と石灰亜鉛釉による光沢透明領域からマット領域の10ポイントを調合し施釉した。素地は表2の記号I及びII、新たに半磁器(日本陶料(株)製)についても用いた。

石灰バリウム釉

0.20 KNaO	} 0.30~0.50 Al ₂ O ₃ 1:6 ~1:12 SiO ₂
0.60CaO	
0.20BaO	

石灰亜鉛釉

0.20 KNaO	} 0.25~0.45 Al ₂ O ₃ 1:5 ~1:12 SiO ₂
0.50CaO	
0.30BaO	

2. 6 実験6（還元焼成における一酸化炭素濃度と温度帯の影響）

実験5では、徐冷や再加熱による効果を検討したが、実験6では、還元焼成における一酸化炭素濃度と温度帯による発色への影響について検討した。

絵具として釉裏紅Dを用い、素地は表2の記号Iを用いた。釉薬は実験5と同様の釉薬を使用した。焼成条件を表7に示す。

表7 還元雰囲気と還元を掛ける温度域

a)	950	→	1050	→	1150	→	1200
			弱還元		強還元		弱還元
b)	950	→	1000	→	1050	→	1200
			弱還元		強還元		弱還元
c)	950	→	1150	→	1200		
			弱還元		強還元		
d)	950	→	1200				
			弱還元				

a)通常還元：1050℃～1150℃強還元

b)1000℃～1050℃強還元

c)1150℃～1200℃強還元

d)常に弱還元

2. 7 実験7（還元焼成における電気還元及びガス還元の差異の影響）

陶磁器業界において、電気還元またはガス還元を用いる場合、釉裏紅の発色に差異が生じることが知られている。そこで、両者による違いについて検討した。電気還元及びガス還元の焼成パターンを図1に示す。

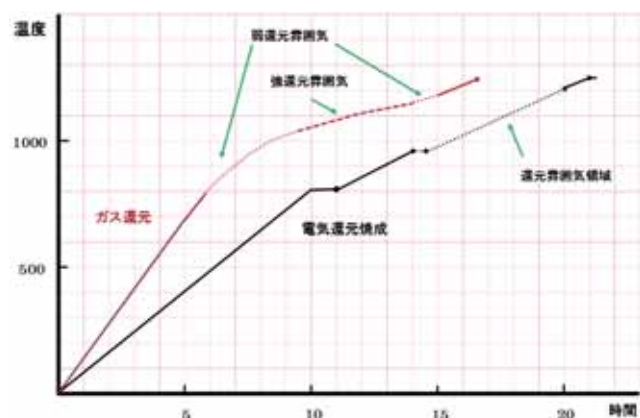


図1 電気還元及びガス還元の焼成グラフ

絵具は、釉裏紅Dを用い、素地は表2の記号I, II

及び半磁器を用いた。釉薬は実験5と同様の釉薬を使用した。

3. 結果

3. 1 実験1（釉裏紅の発色に及ぼす素地及び上掛釉の影響）

実験1の結果を写真1（p.87）に示す。

釉裏紅Dとバリウムを添加した釉薬Iの組み合わせにおいて良好な発色が得られた。素地IとIIにおいて、発色の大きな差異は認められなかったが、IVの素地では釉のめくれが多数発生した。これは焼成により素地のガラス化が進み上掛けの釉薬がスリップしたことが原因と考えられる。さらに、今回の焼成では炉内の還元雰囲気安定しておらず、一部が酸化焼成になり、釉裏紅の発色が緑になっている部分が確認できる。

3. 2 実験2（色剤添加量の影響）

実験2の結果を写真2（p.87）に示す。

酸化銅の添加量が多いほど、より赤みが増すという結果は得られなかった。むしろ、酸化銅の添加量が多い場合、還元しきれない銅イオンによって釉裏紅絵具が緑の発色を呈してしまう。これは濃く絵付けした場合にも同様なことが生じると考えられ、絵具が二重になっている部分で緑色が確認できる。釉裏紅Dの調査では、銅の添加量は3%前後が適量であり、さらに適度な厚みで絵付けすることにより良好な発色が得られることが分かった。

3. 3 実験3（各種添加剤の効果）

実験3の結果を写真3（p.87）に示す。

添加剤1～4を用いた場合、大きな変化は確認できなかったが、5～8を用いた場合では釉裏紅の発色にも影響が生じ、また、絵の具の薄い個所では添加剤の発色が勝り、結果として変化のある色調（所謂表情、景色）が得られた。9及び10を用いた場合、赤の発色を濁らせる結果となり、釉裏紅Dにおいては、いずれの添加剤を用いた場合も発色を劇的に鮮やかにすることはできなかった。

3. 4 実験4（アルミナ及びシリカ値の影響）

I及びウの釉薬において、釉裏紅のアルミナ及びシリカの値が低い調合で良好な発色が得られた。アルミナ値が高い調合では、釉裏紅の発色が暗くなる傾向が

あることが分かった。

3. 5 実験5 (焼成条件の影響)

実験5の結果を写真4 (p.87) に示す。

徐冷及び再加熱処理の温度による顕著な効果は認められなかったが、温度の上昇に伴い、釉裏紅の発色は黒みを帯びる傾向にあることが分かった。

これは釉裏紅の赤色発色の原因である釉中に生成した金属銅粒子(銅コロイド)もしくは酸化第一銅(Cu_2O)の結晶が熱処理を施すことにより酸化第二銅(CuO)の結晶に変化したこと、あるいは、釉中に存在する1価の銅イオン(Cu^+ :無色)が酸化され、2価の銅イオン(Cu^{2+} :緑, 青)に変化することで元々の赤色に緑色が被さり黒く見えようになったことが原因として考えられる。

今回の結果から、800~900°Cの範囲で釉裏紅の赤色発色が多少鮮やかになる傾向にあることが分かった。

3. 6 実験6 (還元焼成における一酸化炭素濃度と温度帯の影響)

石灰バリウム系釉薬及び石灰亜鉛系釉薬において、共に焼成雰囲気c)及びd)で良好な発色が得られた。b)においてはどちらも赤の発色が飛んでしまっている部分が多数観察されたことから、早い段階での強還元は釉裏紅の絵具に適さないと推測される。しかし、絵の具の濃さ等の条件も一定でないことから断定は出来ない。

この結果から、一般的な焼成方法である1050°C~1150°Cの温度帯で還元雰囲気を強くする焼き方でなくても、950°C~1200°Cの温度帯を弱還元雰囲気のままで焼成しても良いことが分かった。

3. 7 実験7 (還元焼成における電気還元及びガス還元の違いの影響)

石灰バリウム系釉薬及び石灰亜鉛系釉薬について、共に電気及びガスによる顕著な発色の差異は認められなかったが、比較的電気還元の方が鮮やかに発色した。これは電気還元焼成の方が焼成時間も長く、さらに炉内の気密性が高い構造のため徐冷となりやすく、その結果、銅コロイドの成長が促進されたことが推測される。

4. まとめ

今回の実験から、京工試開発の陶石立ての釉裏紅絵具に石灰バリウム系の釉薬を施釉することで良好な赤の呈色が得られることが分かった。焼成条件については、弱還元雰囲気と、銅コロイドの成長を促すため徐冷が適していることが明らかとなった。また、再加熱することで赤の発色をさらに鮮やかにすることができた。赤色は主張が強いため、器へのデザインを考案する際、図柄、配置、及び他の下絵具等の組み合わせを考える必要があるが、効果的な使い方によって商品開発の幅を広げることも可能である。今回の結果がその新商品開発に対する有効な手段であることが示唆できた。

注) 京都陶磁器研究会は、京都における陶磁器産業の発展を期し、会員相互の協力により技術の研究を行い、会員の事業の発展を図る事を目的に、昭和27年に設立された。

参考文献

- 1) 加藤悦三：“「比較陶器談話室」第4号(秋号)”，p.9, 中京短期大学比較陶器研究所(1990)
- 2) 大西政太郎：“陶芸の伝統技法”，p.4-31, 理工学社(1978)
- 3) 同上, p.4-32

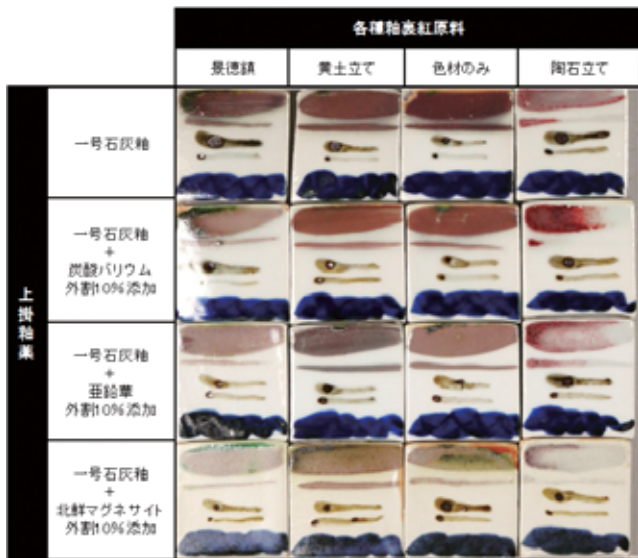


写真1 実験1結果(一部)素地:記号I

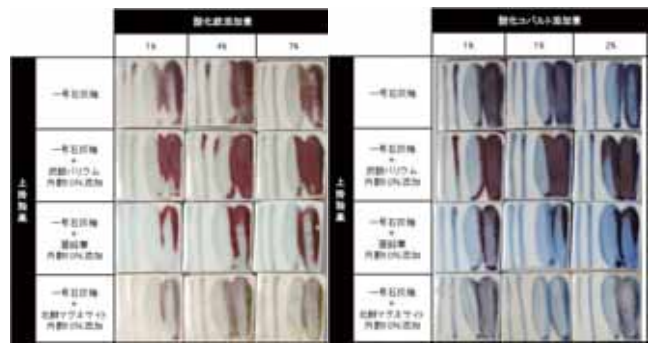


写真3 各種添加剤(一部)素地:記号I
添加剤:(左)酸化鉄(右)酸化コバルト

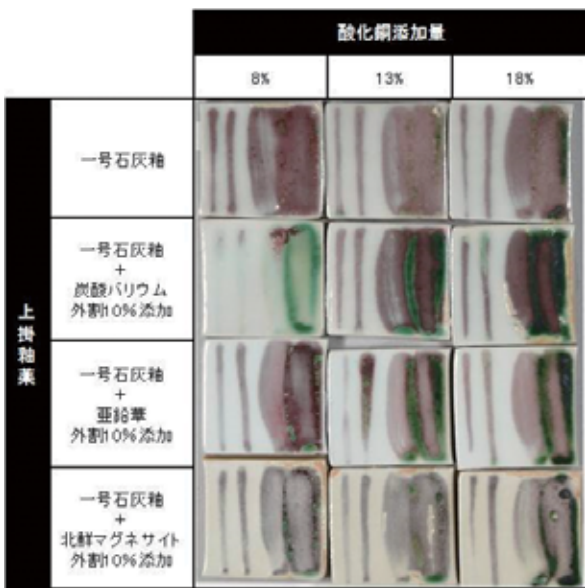


写真2 酸化銅添加量変化(一部)素地:記号I



写真4 第三実験結果(一部)素地:記号I
釉薬:石灰バリウム釉
左:再加熱処理無し 右:1100°C再加熱処理