

青磁釉の研究

松下 福三 永柳 辰一 小谷 勇

Study on Celadon Glaze

by

Fukuzo MATSUSHITA, Tatsuichi NAGAYANAGI and Isamu KOTANI

還元焼成により、含有する鉄分が青緑色を呈する青磁釉は、高火度還元焼成によって得られてきたが、その焼成温度を中火度まで低下させるため、青磁釉における釉薬組成及び鉄分添加量と呈色との関係、呈色助剤の効果等について試験し、常滑焼産地で使用できる青磁釉の開発を図った。その結果、 $0.30 \text{ KNaO} \cdot 0.30 \text{ CaO} \cdot 0.40 \text{ RO} \cdot 0.40 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.50 \text{ SiO}_2$ のゼーゲル式中、RO成分がBaOとSrOの各単一成分における弁柄1.5%添加の組成において、1200℃で焼成可能な青磁釉を得た。なお、同式中のRO成分がSrOの青磁釉は還元開始温度の変化に対して安定であった。RO成分がMgOとZnOの各単一成分における組成では青磁釉とならなかったが、一部をBaOまたはSrOと置き換えた釉薬組成にすることにより青磁釉が得られた。また、呈色助剤としての酸化クロム(Ⅲ)、酸化チタン及び二酸化マンガンの添加は、青磁釉に緑味を与える効果があり、ジルコンは透明青磁釉への失透効果があった。

1. まえがき

常滑焼製品の高付加価値化に向けて、青磁釉を取上げ研究を行った。

還元焼成により、含有する鉄分が青緑色を呈する青磁釉は、本来、CaOを主体とするKNaO-CaO-MgO系塩基組成の高火度釉¹⁾であり、その焼成温度は1250℃以上である。

高火度釉である青磁釉の焼成温度を中火度まで低下させることを目標に、釉薬組成及び鉄分添加量と呈色との関係、呈色助剤の効果等について検討し、常滑焼産地で使用できる中火度還元焼成の青磁釉の開発を図った。

2. 実験方法

2.1 釉薬原料及び素地

基礎釉の原料は、平津長石、鼠石灰、焼タルク、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、亜鉛華、インドネシアカオリン、福島珪石等を選定した。呈色剤は弁柄(共栄舎製横綱印)を基本として選定した。素地土は、とこなめ焼協同組合製の白5号土使用を基本としたが、有色素地として同製半胴土も使用した。

2.2 粉碎及び施釉方法

遊星回転ボットミルで湿式粉碎混合し、ディッピング法で施釉した。

2.3 基本焼成条件

焼成炉:還元用10kW電気炉/幅300、奥行300、高さ350mm

昇温:60℃/h(1000℃~)

最高温度:1200℃、1h保持

還元焼成条件は、1000℃から、LPG燃焼ガスを炉の底部から入れ、天井孔2箇所及び上部側孔4箇所から抜く操作を開始し、最高温度の保持時間終了まで継続した。炉内の還元雰囲気は、所定のCO濃度となるよう、LPG流量や天井孔の開度を操作した。LPG流量は約6ℓ/min(LPG圧力:0.10kgf/cm²)とし、炉圧はプラス(約0.30mm水柱)となるように天井孔の開度を操作した。

CO濃度については、CO濃度約4%と約7%で予備実験を行い、その結果からCO濃度約7%とした。CO濃度4%では、青磁釉の呈色は得られず、青味が弱く、黒ずんだ青緑色となった。

3. 実験結果及び考察

3.1 塩基組成及び鉄分添加量と呈色

ゼーゲル式を(1)式に示すとおり設定し、塩基組成及び鉄分添加量と呈色との関係を試験した。0.40RO成分を

温度を1100℃に上げて試験を行い、還元開始温度と釉性状の関係を試験した。弁柄は各1.5%添加とした。還元開始温度1100℃における各組成の釉性状を写真2に示す。

0.40 RO成分がSrOの組成は青味の弱い光沢・透明の青磁釉となったが、BaOの組成では、釉面に気泡痕も認められ、全く青磁釉とはならなかった。ZnOの組成は、釉面に大きな気泡痕が認められ、BaOの組成と同様に全く青磁釉とはならなかった。

0.40 RO成分が各単一成分BaO、SrO及びZnOの組成において、BaOとZnOのみ、還元開始温度1100℃で釉面に気泡痕が残り、還元開始温度1000℃に対して、釉性状が大きく変化したが、その原因として各釉薬の熔融開始温度に違いがあると考え、円柱形（直径23mm高さ8mm）の試験体をプレス成形により作製し、最高温度1000、1050及び1100℃で焼成し、各試験体の熔融状態を観察するとともに、各試験体の直径を測定した。その結果を図1に示す。

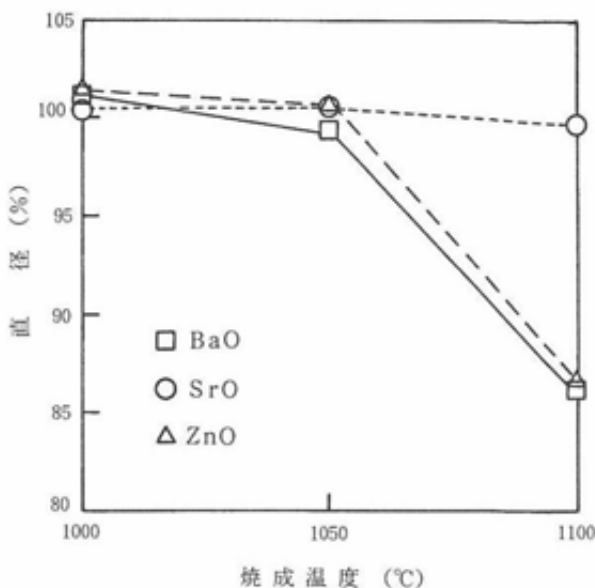


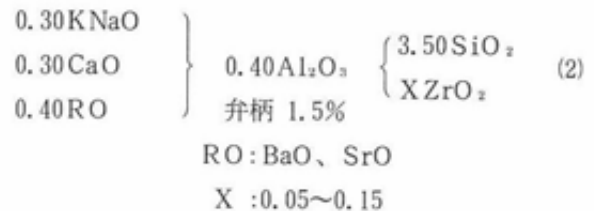
図1 釉薬の溶解性

還元開始温度1100℃において青磁釉とならなかった0.40 RO成分がBaOまたはZnOの釉薬は、1100℃において既に熔融が開始しており、試験体表面に光沢が認められ、その直径（焼成前を基準とした%表示）も、1050℃から1100℃にかけて大きく減少した。それに対し、SrOは、1100℃では未熔融であり、試験体表面に光沢もなく、1050℃から1100℃にかけての直径の減少も小さかった。

これらの結果から、良好な青磁釉を得るためには、釉薬の熔融開始温度より低い温度から還元焼成を始める必要がある。また、0.40 RO成分がSrOの釉薬は、熔融開始温度が高く、還元開始温度の変化に対して安定といえる。

3.3 ジルコンの失透効果

透明青磁釉の呈色は、素地色と青磁釉そのものの色が重なり、素地色が白の場合は青磁釉の呈色となるが、有色素地の場合は、結果として青磁釉の呈色は得られない。そこで、ゼーゲル式を(2)式に示すとおり設定し、透明青磁釉に対して、一般的な失透剤であるジルコン ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) の失透効果について試験した。その結果を写真4に示す。



0.40 RO成分がBaOの組成は0.15 ZrO_2 で、SrOの組成では、0.10 ZrO_2 で失透効果が認められた。両組成ともに失透により、白味が増した青磁釉の呈色となった。なお、弁柄の添加量を増加させることにより白味は軽減したが、限界は2.0%添加までであり、3.0%添加では、青味の弱い暗い青緑色の呈色となった。

(2)式を基にした試験から、ジルコン配合による光沢・失透のごくうすい青味の青磁釉を得た。それらのゼーゲル式及び調合を表に示し、各呈色は写真6に示す。

3.4 呈色助剤と発色

緑味の青磁釉を得るため、酸化クロム(Ⅲ) (Cr_2O_3)、酸化チタン (TiO_2) 及び二酸化マンガ (MnO_2) を選定し、その呈色助剤としての効果を、表に示す光沢・透明の青磁釉及び半マット・失透の青磁釉について試験した。

すべての金属酸化物に青磁釉を緑味を帯びた呈色とする効果が認められた。また、塩基組成の違いによる緑味への効果の強弱は認められなかった。適正な添加量は、 Cr_2O_3 0.03% (弁柄添加量の1/50)、 TiO_2 0.15% (弁柄添加量の1/10)、 MnO_2 2.0%であった。ゼーゲル式(1)式の0.40 RO成分がSrOの組成について、各呈色助剤の適正な添加量における呈色を写真5に示す。写真5において、 TiO_2 添加の呈色には、 Cr_2O_3 と MnO_2 の呈色にはない特徴があり、黄味を帯びた呈色となる。

ジルコン配合による光沢・失透性の青磁釉 (弁柄2.0%) へ呈色助剤として TiO_2 を添加したときの呈色を写真6に示す。 TiO_2 0.40%添加で黄味を帯びた光沢・失透性の青磁釉を得た。

3.5 アルミナ及びシリカの変化と釉性状

塩基組成のゼーゲル式、0.30 KNaO・0.30 CaO・0.20 BaO・0.20 SrO (以下 BaO - SrO系)と0.30

ゼーゲル式
 0.30KNaO }
 0.30CaO } 0.35~0.45 Al₂O₃ · 3.0~4.5 SiO₂
 0.20BaO }
 0.20SrO } 弁柄 1.5%

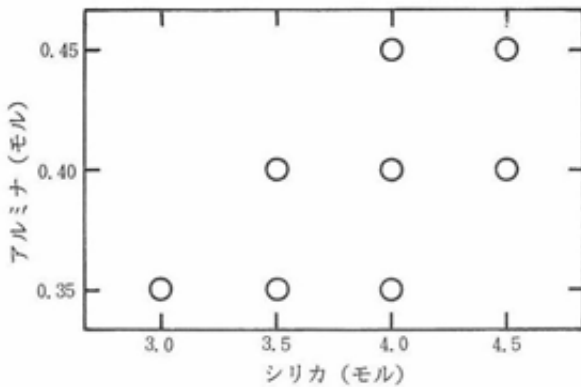


図2 アルミナ・シリカの変化と釉性状
 (KNaO-CaO-BaO-SrO系)
 ○光沢良好(青磁釉)

ゼーゲル式
 0.30KNaO }
 0.30CaO } 0.35~0.45 Al₂O₃ · 3.0~4.5 SiO₂
 0.20ZnO }
 0.20SrO } 弁柄 1.5%

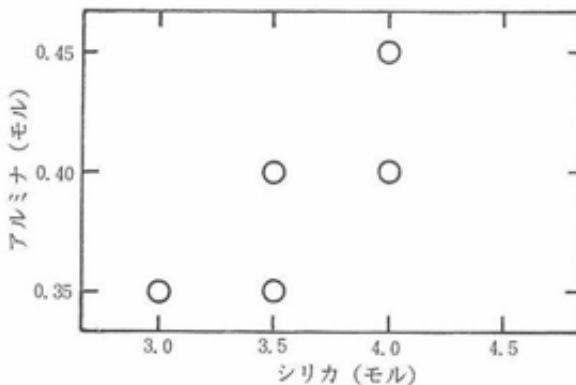


図3 アルミナ・シリカの変化と釉性状
 (KNaO-CaO-ZnO-SrO系)
 ○光沢良好(青磁釉)

KNaO · 0.30CaO · 0.20ZnO · 0.20SrO (以下ZnO-SrO系) について、Al₂O₃及びSiO₂の変化試験を行った。その結果を図2及び図3に示す。

BaO-SrO系は、光沢良好な青磁釉の範囲がZnO-SrO系に比較して広く、Al₂O₃及びSiO₂の変化に対して安定であった。また、光沢良好な青磁釉の範囲内における各呈色に明確な違いはなく、安定であった。

4. ま と め

- (1) 塩基組成としてKNaO及びCaOに加え、BaO、SrO、ZnO等を選択することにより、1200℃焼成の青味の青磁釉を得た。鉄分の最適な添加量は、弁柄で1.5%であった。また、塩基組成KNaO-CaO-SrO系は、還元開始温度の変化に対して安定であった。
- (2) ジルコンは透明青磁釉への失透効果があった。
- (3) 失透青磁釉は有色素地に適する。
- (4) 呈色助剤としての酸化クロム(Ⅲ)、酸化チタン及び二酸化マンガンは、緑味の青磁釉への添加効果があり、各適正添加量は、弁柄1.5%添加において、酸化クロム(Ⅲ)0.03%、酸化チタン0.15%、二酸化マンガ2.0%であった。

文 献

- 1) 高嶋廣夫, 陶磁器釉の科学, 内田老鶴圃(1994)
p. 330.

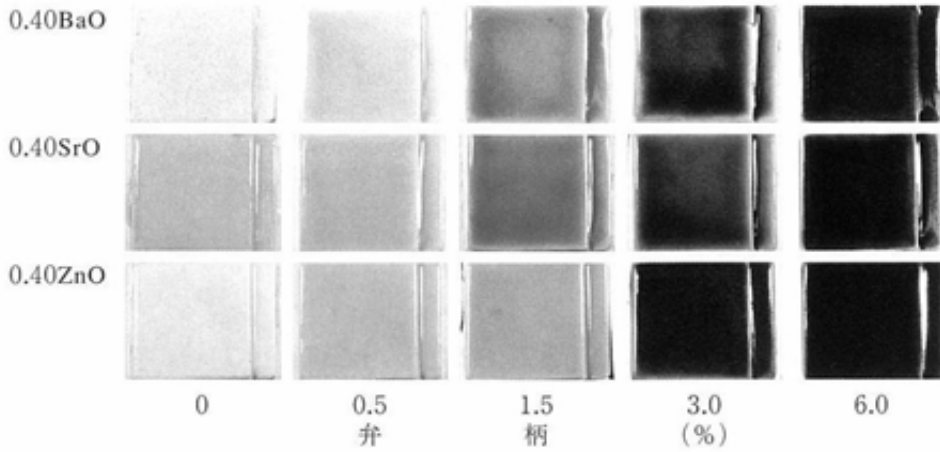


写真1 弁柄添加量と呈色 (還元開始温度1000℃)

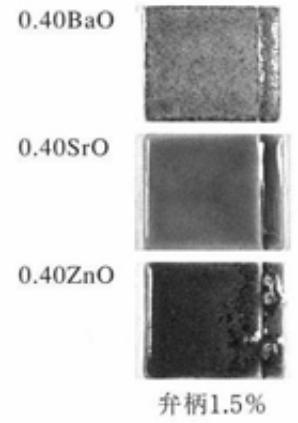


写真2 還元開始温度1100℃の釉性状

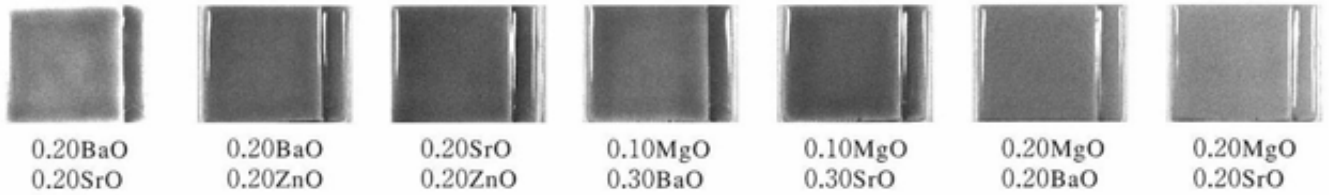


写真3 青磁釉の呈色 (塩基組成別)

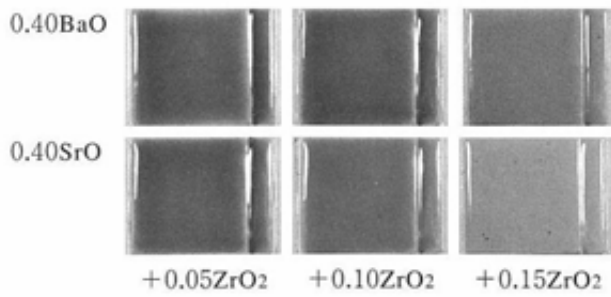


写真4 ZrO₂変化と釉性状

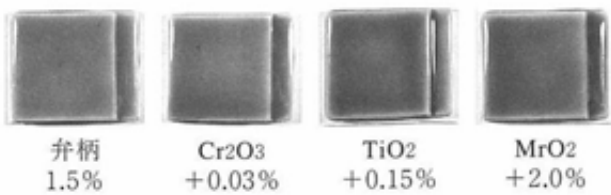


写真5 呈色助剤と呈色 (0.40SrO)

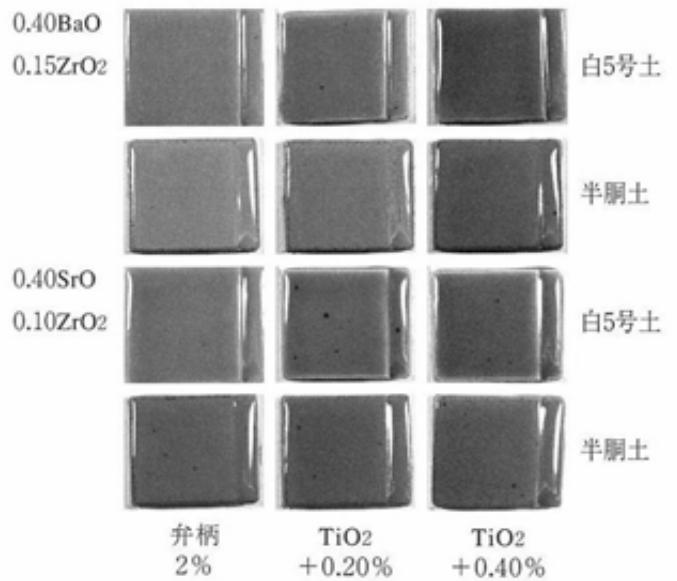


写真6 呈色助剤TiO₂添加量と呈色