

瀬戸産染付顔料の特性試験

倉地辰幸 荒木次夫 山田義和

Characteristic Test of Blue and White Ware Pigment in SETO

Tatsuyuki KURACHI, Tsugio ARAKI and Yoshikazu YAMADA

瀬戸の伝統的な工芸品である染付磁器について、呉須の種類と釉薬の組成を変えることで、発色がどのように変化するか試験し、その体系化を試みた。

呉須顔料の種類については、瀬戸で市販されている呉須13種類に、有田の呉須2種類と合成したリシオフォライトの計16種類を設定した。釉薬は石灰釉、タルク釉、石灰亜鉛釉の3種類である。また、焼成条件についても、1300℃キープ時の還元レベルを変動させる実験を行った。

焼成試験体の発色を比較すると、釉薬の種類による比較では、石灰亜鉛釉を施釉した試験体の発色が最も艶やかで美しく、還元レベルによる違いも見られなかった。還元レベルによる違いは、石灰釉でも見られなかったが、タルク釉においては、呉須の種類によりキープ時間に酸化焼成を行うと、表面が白濁したようになった。これについては、X線回折試験により、残留石英とエンスタタイトと推定され、釉薬のシリカ分の割合を落としたり、キープ時にも還元状態を保つことで十分なレベルまで除去できることが判明した。

また、顔料による濃淡表現力の違いを明確にするため、希釈率を変化させて発色を比較した。合成呉須の場合、コバルトを基本として他成分を添加し、種々の発色を得ようとするものであるが、希釈率が大きい場合、コバルト以外の成分の発色は非常に弱くなるため、高濃度領域における違いは、希釈すれば失われる。また、合成したリシオフォライトについては、高濃度領域において、比較的発色が淡いという結果になった。

1. 緒言

瀬戸地区の陶磁器産業の歴史は古く、5世紀末の猿投窯での須恵器にその起源を返し、中世の灰釉陶器を経て、江戸時代の磁器生産へと受け継がれ、明治以降飛躍的に発展した。しかしながら現在、これまでに継承されてきた伝統的な瀬戸焼の技法は、経済環境の変化や近隣諸国の安価な製品との競合等の外的要因、後継者の育成難等の内的要因により、急速に失われつつある。

一方、瀬戸染付焼は、平成9年に伝統的工芸品の指定を受け、これを機に地域業界では、特色ある製品の創出が求められている。

本研究においては、釉薬と呉須顔料との適合性を研究し、発色の体系化を行うことを目的として研究を行った。

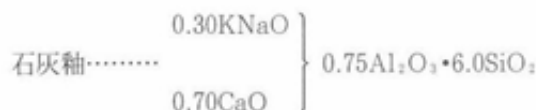
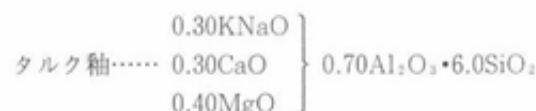
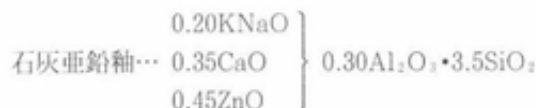
2. 実験方法

2.1 素地の設定

素地は重量比で蛙目：サラワク珪砂：インド長石=35：40：25に設定した。これは1275℃から1300℃焼成で曲げ強度が大きく、鋳込み性能も良好な素地である。

2.2 釉薬の設定

釉薬は、石灰亜鉛釉とタルク釉及び石灰釉の3種の釉薬を、各1配合ずつ設定した。ゼーゲル式を以下に示す。これは施釉試験体の曲げ強度が大きくて、貫入が入らず、艶の良好なものである。



2.3 顔料の設定

顔料は、瀬戸で市販されている呉須13種類に、有田の

表1 呉須の化学成分

(単位: wt%)

	あさぎ呉須	京呉須	黒呉須	新呉須	ルリ呉須	伊万里呉須	海碧呉須	古代呉須	焼貫呉須	瀬戸田呉須	青呉須	茶呉須	墨呉須	有田古代呉須	有田青呉須	リシオフォライト
SiO ₂	51.49	26.88	7.46	37.19	33.89	55.01	35.50	51.43	51.18	32.60	57.76	56.15	26.64	60.92	58.22	-
Al ₂ O ₃	1.73	21.28	1.46	39.14	10.15	21.97	34.93	23.20	30.56	23.95	15.89	7.73	2.37	16.25	18.61	26.71
Fe ₂ O ₃	0.22	15.37	48.73	0.19	0.40	3.62	0.37	5.44	0.52	7.83	0.15	11.16	30.90	0.74	0.55	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	0.40	-	0.45	0.08	0.13	-	0.24	-	-	-	-
CaO	1.18	2.30	0.20	0.13	18.27	0.25	1.52	0.34	2.14	0.40	0.30	0.18	0.33	2.06	2.26	-
MgO	-	0.27	0.18	-	0.37	0.31	2.75	0.50	2.27	0.12	0.11	0.31	0.28	0.14	0.14	-
Na ₂ O	0.41	0.81	0.27	0.68	0.91	0.42	0.62	0.47	0.78	0.90	2.44	0.27	0.52	0.60	0.65	-
K ₂ O	0.42	0.31	-	0.48	2.09	1.45	0.27	0.60	0.31	2.40	6.89	0.88	0.38	1.77	2.01	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	3.91
V ₂ O ₅	1.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0.07	19.32	-	-	-	-	2.22	-	-	13.99	4.93	38.24	2.96	1.05	-
MnO	-	5.87	-	-	-	1.80	0.02	3.31	-	20.06	-	14.20	-	0.05	0.03	45.55
Co ₂ O ₃	-	20.56	21.67	21.62	17.76	10.54	11.94	10.30	10.28	4.46	0.21	-	-	13.19	15.13	23.82
NiO	0.04	3.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.93	0.52	0.09	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.77	0.68	-	0.03	0.01	-
ZrO ₂	41.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.01	-
BaO	-	-	-	-	-	-	5.85	-	-	0.45	-	-	-	-	-	-
LOI	0.14	2.90	-0.22	-0.21	15.83	0.84	2.44	0.58	0.65	1.31	0.16	2.13	0.09	1.20	1.30	-

市販呉須2種類と合成したリシオフォライト^{1),2),3)}の計16種類を設定した。市販呉須の化学分析値を表1に、粒度分布を表2に、検出鉱物を表3に、それぞれ示す。

2.4 焼成

上記の施釉試験体を、還元レベルを4段階に変えて焼成した。焼成条件の詳細は以下の通り。16種類×4段階で、合計64種類を各3枚ずつ焼成した。

- ①1300℃時CO濃度3.0%・1時間keep時CO濃度2.1~3.3%
- ②1300℃時CO濃度1.6%・1時間keep時CO濃度1.1~1.2%
- ③1300℃時CO濃度1.4%・1時間keep時O₂濃度0.0~1.3%
- ④1300℃時CO濃度1.4%・1時間keep時O₂濃度3.2~2.5%

2.5 希釈顔料の発色試験

前述の16種類の顔料について、希釈率の違いによる発色の変化を比較した。具体的には、顔料と純水を重量比で1:10,1:20,1:30の3段階に秤量し、攪拌混合して、素地にスポイトで1滴滴下して自然乾燥のち石灰亜鉛釉を施釉して、焼成した。焼成条件は、CO濃度1.6%の1300℃還元焼成で、1時間キープ時のCO濃度は1.1~1.2%である。

2.6 顔料の顕微鏡写真撮影

有田の呉須については、粒子形状が丸くないところに特徴があるという記述⁴⁾があったため、瀬戸市販呉須を含めて電子顕微鏡写真撮影を行った。なお、あさぎ呉須から墨呉須までの瀬戸市販呉須13種類は全てI社製のため、伊万里呉須、古代呉須、焼貫呉須の3種を、有田産呉須2種類は製法が同じであるため古代呉須を、他に当センターで

合成したリシオフォライトと瀬戸のK社及びG社の呉須を選択した。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼成試験体の性状比較

呉須の発色は、石灰亜鉛釉を施釉した試験体が最も艶やかで美しく、還元レベルによる違いも見られなかった。還元レベルによる違いは、石灰釉でも見られなかったが、タルク釉においては、呉須の種類によりキープ時間に酸化焼成を行うと、表面が白濁したようになった。これについては、X線回折試験により、残留石英とエンスタタイトと推定され、釉薬のシリカ分の割合を落としてたり、キープ時にも還元状態を保つことで十分なレベルまで除去できることが判明した。

3.2 希釈顔料の発色

呉須顔料は、濃淡を出しやすいため、「だみ」と呼ばれる技法が非常に有効であるが、顔料による濃淡表現力の違いを明確にするため、希釈率を変化させて発色を比較した。基本的に希釈率が大きい場合、コバルト以外の成分の発色は非常に弱くなるため、発色の違いがなくなるか、あるいは低コバルト含有呉須の場合は発色しなくなることが予測されるが、そのとおりの結果となった。つまり、合成呉須の場合、コバルトを基本として他成分を添加し、種々の発色を得ようとするものであるが、その差異は、希釈すれば失われてしまうものであることが明確になった。また、合成したリシオフォライトについては、高濃度領域において、比較的発色が淡いという結果になった。

表2 呉須の粒度分布

(単位:累積百分率)

	あさぎ呉須	京呉須	黒呉須	新呉須	ルリ呉須	伊万里呉須	海碧呉須	古代呉須	焼貫呉須	番上旧呉須	青呉須	茶呉須	墨呉須	有田古代呉須	有田青呉須	リソファイト
1 μm 以下	3	-	-	16	14	24	13	25	19	7	8	20	6	28	30	70
2 μm 以下	4	-	-	27	20	46	40	50	40	12	21	32	12	52	49	72
3 μm 以下	8	-	-	35	30	62	52	66	56	17	37	41	24	67	65	75
5 μm 以下	13	-	-	52	48	78	67	85	77	24	62	55	55	86	88	80
10 μm 以下	27	-	-	83	85	93	87	97	96	42	80	70	98	95	99	86
20 μm 以下	70	-	-	99	97	99	97	98	100	84	93	89	100	98	100	98
40 μm 以下	100	-	-	100	100	100	100	100	100	99	99	100	100	100	100	100

表3 呉須の構成鉱物

	あさぎ呉須	京呉須	黒呉須	新呉須	ルリ呉須	伊万里呉須	海碧呉須	古代呉須	焼貫呉須	番上旧呉須	青呉須	茶呉須	墨呉須	有田古代呉須	有田青呉須	リソファイト
Q	Q		Q	Q α -C	Q F K	Q α -C	Q α -C	Q α -C	Q α -C	Q F	Q F	Q	Q	Q F	Q F	Co $\cdot$ Al
		K Co $\cdot$ Al		Co $\cdot$ Al	Co $\cdot$ Al	Co $\cdot$ Al	Co $\cdot$ Al	Co $\cdot$ Al	Co $\cdot$ Al Co $_2$ O $_3$					Co $_2$ O $_3$ Co $\cdot$ Cr	Co $_2$ O $_3$ Co $\cdot$ Cr	
	Zr $\cdot$ Si		Co $\cdot$ Fe													
		Fe $_2$ O $_3$	Fe $\cdot$ Cr							Fe $_2$ O $_3$						
					CaCO $_3$		BaCO $_3$	Mn $_2$ O $_3$		Mn $_2$ O $_3$	Cr $_2$ O $_3$	Fe $_2$ O $_3$				
										Fe $\cdot$ Al		MnO $_2$				
													Fe-Cr			

注:各記号が示す鉱物は以下の通り

Q: α -石英 F: 長石 Zr $\cdot$ Si: ZrO $_2$ $\cdot$ SiO $_2$ Co $\cdot$ Cr: CoO $\cdot$ Cr $_2$ O $_3$ Fe $\cdot$ Al: FeO $\cdot$ Al $_2$ O $_3$
 α -C: α -クリストバライト K: カオリン鉱物 Co $\cdot$ Al: CoO $\cdot$ Al $_2$ O $_3$ Fe $\cdot$ Cr: FeO $\cdot$ Cr $_2$ O $_3$ Fe-Cr: (Fe $_{0.8}$ $\cdot$ Cr $_{0.2}$) $_2$ O $_3$

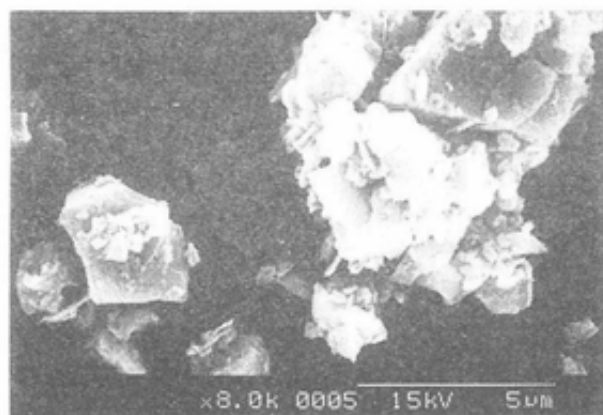


写真1 有田産古代呉須

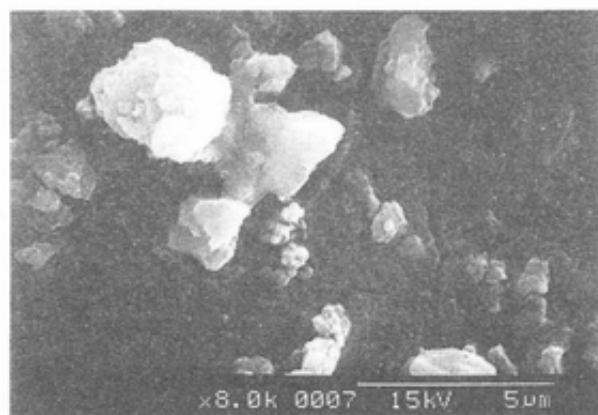


写真2 瀬戸産伊万里呉須 (I社)

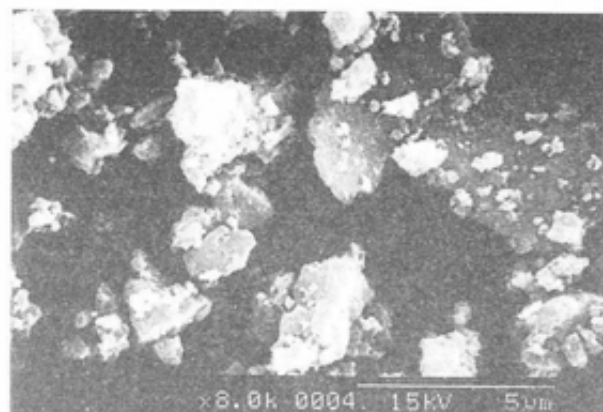


写真3 瀬戸産古代呉須 (I社)

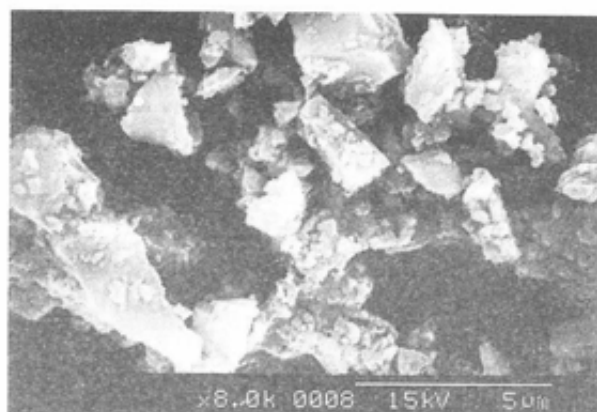


写真6 瀬戸産焼貫呉須 (K社)

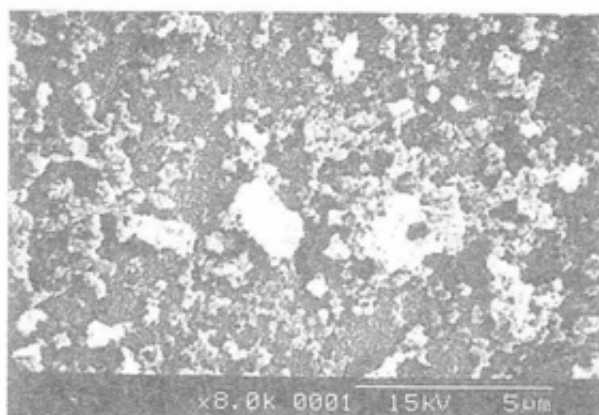


写真4 瀬戸産焼貫呉須 (I社)

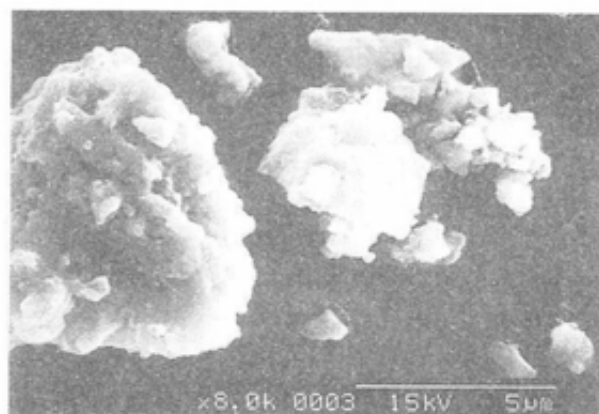


写真7 瀬戸産呉須 (G社)

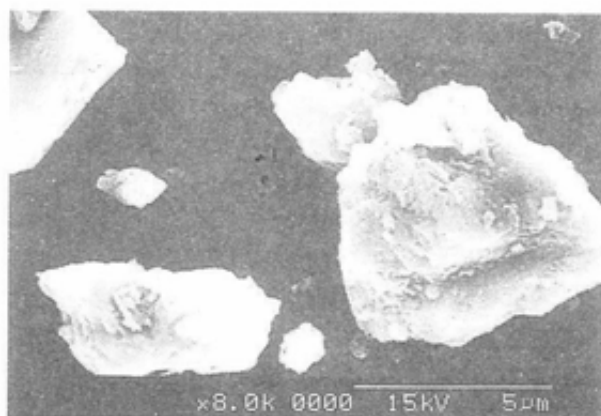


写真5 合成リシオフォライト

4. 結 論

19世紀初頭より始まった瀬戸染付は、長い間瀬戸産磁器の主力製品であり、その伝統技法は、現在に至るまで脈々と生き続け、平成9年に伝統的工芸品に指定された。染付の発色は呉須絵具を主体としており、本研究では瀬戸市販の呉須13種類に有田の呉須2種類と合成リシオフォライトを加えた16種類の呉須顔料を取り上げ、釉薬組成を変えることによって、発色がどのように変化するか試験し、釉薬の適合性を明確にした。また、焼成時の還元濃度を変化させることで、焼成雰囲気による発色の安定性についても検討し、製造工程中で最も制御しにくい焼成段階の条件について有意義な知見を得た。さらに呉須顔料は、濃淡を出しやすいため、「だみ」と呼ばれる技法が非常に有効であるが、顔料の希釈率の違いによる発色の変化を比較して、顔料による濃淡表現力の差異を明確にすることができた。

3.3 顔料の電顕写真

粒子形状については、電子顕微鏡で確認したところ、確かに当該有田呉須は丸くないが、それは瀬戸の呉須も同じであることが判明した。電顕写真を写真1から写真7に示す。

文 献

- 1) 前田雅喜、芝崎靖雄、水田博之、宮脇律郎、第47回名工試研究発表会16-17
- 2) 前田雅喜、小田喜一、芝崎靖雄、名古屋工業技術試験所報告39 (12), 498-505
- 3) 前田雅喜、小田喜一、芝崎靖雄、粉体及び粉末冶金39 (8), 608-611
- 4) 佐藤俊行、陶磁郎22号(2000) P.50