

鉄釉の高温発色に関する研究

荒木次夫*¹、山田義和*²、不二門義仁*¹

The Research About Color Emission in Iron Glaze at High Temperature

Tsugio ARAKI, Yoshikazu YAMADA and Yoshihito FUJITO

Seto Ceramic Research Center, AITEC*¹ Tokoname Ceramic Research Center, AITEC*²

鉄釉は高温発色が不安定なため、比較的低温の陶器用釉薬に主として用いられている。しかし、消費者ニーズの多様化により、高温焼成を必要とする磁器にも使用できる鉄釉の開発が求められてきた。

本研究では、一般磁器製品にも応用できる黒色釉を開発するため、還元焼成で黒色に発色する鉄釉を取り上げ、基礎釉薬の調合や発色添加物及び焼成雰囲気と黒色発色の関係を明らかにした。また、弁柄に付着している SO_4 イオンや Ca イオンを $1100^{\circ}C$ で仮焼し、含有イオンの低減を図ることにより、施釉ムラや施釉後の貫入発生が防止できることを明らかにした。

1. はじめに

陶磁器産業が抱える課題の一つとして、釉薬の発色を安定的に再現させる技術の開発がある。しかし、釉薬の発色は、素地・釉調合・焼成（温度・雰囲気）という3つの要素に影響を受け様々な変化を見せる。

近年、消費者ニーズの多様化により様々な色調の磁器製品が求められるようになってきた。特に、磁器に黒色を発色させた製品の開発が求められているが、陶器で用いられる鉄釉では、高温での発色が不安定になる。本研究では、高温焼成を必要とする磁器に使用できる安定した黒色鉄釉の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 含有イオン量の測定

鉄釉の着色主原料である弁柄には、原料からの由来と思われる SO_4 イオンや Ca イオンが微量に残存しており、これが泥漿の粘性に悪影響を及ぼし、釉薬や鑄込泥漿をゲル化させると言われている。そこで、仮焼前の弁柄と $1000\sim 1100^{\circ}C$ で仮焼した弁柄を、イオンクロマトグラフを用い含有イオン量を測定した。また、含有イオン量が施釉におよぼす影響を調べた。測定方法は、純水と試料を1:1の割合で1時間攪拌した時に溶出した液を用いて測定した。

2.2 基礎釉薬の調合と焼成条件

基礎釉薬の違いによる発色変化を調べるため、4種類の代表的な基礎釉薬を選び調合した。その調合を表1に示す。温度（ $1250, 1275, 1300^{\circ}C$ ）、雰囲気（還元、酸化）の条件により焼成し、その発色状態を調べた。

2.3 鉄釉の調合

表1に示した基礎釉薬を100%とし、これに対して弁柄を1,3,5,7,9,11,13及び15%添加した鉄釉を調合し、その発色変化を調べた。

表1 基礎釉薬の調合 (wt%)

原料名	釉 薬 名			
	石灰釉	石灰亜鉛釉	タルク釉	バリウム釉
インド長石	38.4	36.6	39.0	37.6
サラワク珪砂	28.0	35.3	31.7	33.1
石灰石	14.8	10.6	6.5	6.2
NZカオリン	18.8	6.6	13.1	6.8
亜鉛華	—	10.9	—	—
タルク	—	—	9.7	—
バリウム	—	—	—	16.3

2.4 黒色鉄釉の調合

表1に示した基礎釉薬に弁柄を添加した鉄釉に対し、さらに黒色効果を高める補助着色剤として、酸化コバルト、二酸化マンガンを、黒浜を添加した黒色鉄釉を調合した。その調合を表2に示す。

2.5 黒色鉄釉艶消釉の調合

一般に、釉薬には光沢釉と艶消釉（マット釉）がある。艶消釉はシリカ量を減少させ、アルミナ量を増加することにより微細な結晶が析出しマット状になる。しかし、本実験では、基礎釉薬の調合を変えずに、酸化クロムを微量添加することにより艶消効果が得られるか試みた。その調合を表3に示す。

3. 実験結果及び考察

3.1 弁柄の含有イオン

弁柄に付着している含有イオンを測定した結果、仮焼

前の SO_4 イオンが 17ppm であったのに対し、1000℃仮焼では 3ppm、1100℃では 1ppm 以下に減少していた。また、Ca イオンも仮焼前が 4ppm であったのに対して、1000℃及び 1100℃で仮焼したものは 1ppm まで減少していた。これは、仮焼未処理の弁柄が 9%入った釉薬では、施釉後の乾燥時に貫入の発生が見られたのに対して、1100℃で仮焼した弁柄は 15%添加においても貫入が見られなかった結果と一致した。このことから、含有イオン量と貫入の発生には相関があることが分かった。電子顕微鏡により粒子径を測定した結果、仮焼（1100℃）することにより、微細粒子の凝集がおこり、粒子は 10 倍以上の塊になった。この凝集は、釉薬中の水分量を減少させられる効果があり、施釉を容易にすることも分かった。したがって、実験には 1100℃で仮焼した弁柄を用いた。

3.2 鉄釉の発色変化

表 1 の基礎釉に弁柄を添加した鉄釉の発色変化を調べた結果は次のとおりであった。

酸化雰囲気焼成では、石灰釉に弁柄を 11%以上添加し、1250℃で焼成した場合は黒色に発色するが、1275℃以上の焼成では褐色を呈した。バリウム釉は、弁柄 15%添加でいずれの温度においても黒色に発色した。タルク釉は、弁柄 5%添加で、焼成温度が高くなるに従い黒色度が高くなった。

一方、還元雰囲気焼成では、石灰釉に弁柄を 7%添加した場合は、いずれの温度においても黒色を呈した。また、石灰亜鉛釉は同量の弁柄 7%添加で石灰釉に比べより黒色度が高くなった。バリウム釉は、弁柄 11%以上の添加で焼成温度変化による発色ムラが一番少なく、安定した発色を示した。タルク釉は、全ての焼成温度範囲内で黒色は見られなかった。なお、石灰亜鉛釉に弁柄を 7%添加したものとバリウム釉に弁柄を 15%添加したものは、酸化、還元焼成とも黒色を呈した。

焼成雰囲気による発色変化を調べるために、還元雰囲気焼成したもの、1275℃まで還元焼成後、ならし時間を 30 分間還元で保持し、その後の 30 分間を酸化で保持したものの発色変化を調べたが、殆ど変化は見られなかった。このことから還元雰囲気焼成で一定時間保持を行えば最後まで還元雰囲気にする必要はなく、弱酸化焼成にすることで省エネルギー焼成を行うことができることも分かった。

3.3 黒色鉄釉の発色変化

表 2 の調合表に示した、石灰釉の 1～5 の調合で光沢のある黒色が得られた。しかし、1～5 の調合に弁柄を 9%まで添加すると釉面に微量の結晶が発生した。石灰亜鉛釉は、いずれも黒色ではあるが不安定な発色を示した。

バリウム釉は、I、II 釉ともすべての調合で黒色が得られたが、弁柄を 15%に増加させると釉面に貫入の発生や発色ムラを生じた。また、二酸化マンガンの添加量を全て黒浜に置き換えても良好な黒色が得られた。

3.4 黒色鉄釉艶消釉

黒色鉄釉艶消釉を検討するために、表 3 に示す調合により焼成を行った。その結果、石灰釉は全ての調合で艶消釉が得られた。石灰亜鉛釉では、調合物ごとに変化のある艶消釉が得られた。また、バリウム釉も全ての調合で発色状態は異なるが艶消釉が得られた。

艶消釉は、基礎釉の調合、焼成温度や冷却速度などの組合せによっては艶消にならない場合があり、非常に不安定である。しかし、今回の実験結果から、基礎釉に微量の酸化クロムを添加することにより安定した艶消釉が得られることが分かった。

3.5 その他の発色添加物の影響

鉄釉の応用範囲を広げるため、表 1 に示した基礎釉に各種の発色添加物とその量を変え、添加し発色変化を詳細に調べた結果は次のとおりである。

表2 黒色鉄釉の調合 (wt%)																
原料名	釉薬名															
	石灰釉						石灰亜鉛釉						バリウム釉 I			
弁柄	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
コバルト	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0
マンガン	—	—	2.0	3.0	2.0	3.0	—	—	2.0	3.0	2.0	3.0	—	—	1.0	2.0
黒浜	—						—						—			

表3 黒色鉄釉艶消釉の調合 (wt%)																
原料名	釉薬名															
	石灰釉						石灰亜鉛釉						バリウム釉			
弁柄	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
コバルト	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0
マンガン	—	—	1.0	2.0	1.0	2.0	—	—	1.0	2.0	1.0	2.0	—	—	1.0	2.0
クロム	0.5						0.5						0.5			

3.5.1 石灰釉の発色変化

石灰釉に、弁柄、酸化コバルト、二酸化マンガ、骨灰、酸化チタン、酸化クロムなどを添加して発色変化を調べた。その調合を表4に示す。

1～9 は骨灰の媒溶効果により艶のある黒色を得られた。10～18 は酸化チタンの影響によりチタン結晶が表面に析出し装飾的な模様が得られた。19～36 は微量のクロムの影響で全ての調合が黒色マット状になった。

3.5.2 石灰亜鉛釉の発色変化

石灰亜鉛釉に、弁柄、酸化コバルト、二酸化マンガ、骨灰、酸化チタン、亜鉛華、酸化クロムを添加して発色変化を調べた。その調合を表5に示す。

1～3 は黒釉の中に鉄赤を帯びた小石状の斑紋が表れた。4～7 はそれぞれ異なったチタン結晶が析出した。8～16 は亜鉛華の影響により、色合いの違った黒色を示した。17～20 は油滴状の結晶が析出した。

3.5.3 バリウム釉の発色変化

バリウム釉に、弁柄、酸化コバルト、二酸化マンガ、骨灰、酸化チタン、亜鉛華、酸化クロムを添加して発色変化を調べた。その調合を表6に示す。

1～5 は骨灰の媒溶効果により艶のある黒色を得られた。6～8 は酸化チタンの影響により結晶が析出し装飾的な模様が得られた。9～12 は亜鉛華の影響により骨灰とは異なる艶黒が得られた。24～29 は酸化クロムと酸化チタンの反応によりいずれもマット状の斑紋が析出した。

3.5.4 タルク釉の発色変化

タルク釉に、弁柄、骨灰、酸化チタンを添加し発色変化を調べた。その調合を表7に示す。

全体に鉄赤を基調とした明るい色調のものが多く、弁柄と骨灰の組合せにより結晶の析出や斑紋のあるものが多く見受けられた。

表4 石灰釉の調合 (wt%)

原料名	番号																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
弁柄	7.0																	
コバルト	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
マンガ	—						2.0	2.0	2.0	—						2.0	2.0	2.0
骨灰	6.0	8.0	10	6.0	8.0	10	6.0	8.0	10	—						6.0	8.0	
チタン	—									6.0	8.0	10	6.0	8.0	10	6.0	8.0	10
クロム	—																	

原料名	番号																	
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
弁柄	9.0																	
コバルト	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
マンガ	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0
骨灰	6.0	8.0	10	6.0	8.0	10	—										6.0	8.0
チタン	—									6.0	8.0	10	6.0	8.0	10	6.0	8.0	10
クロム	0.5																	

表5 石灰亜鉛釉の調合 (wt%)

原 料 名	番										号												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21		
弁 柄	11			7	11		15	7											9				
コバルト	—			2	—			1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2		
マンガ	—													2	2	2	2	1	2	2	2		
骨 灰	6	8	10	—													6	8	6	8	—		
チ タ ン	—			6	8	10	8	—													6		
亜 鉛 華	—							5	10	15	5	10	15	5	10	15	—						
ク ロ ム	—																0.5						

表6 バリウム釉の調合

(wt%)

原料名	番 号																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29		
弁 柄	9.0																														
コバルト	1	1	2	1	1	1	2	1	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
マンガン	—			1	1	—	—	1	—	—	1	1	1	—						1	1	2	2	—	—	1	1	2	2		
骨 灰	6	8	10	6	8	—								6	8	10	6	8	10	6	8	8	10	—							
チ タ ン	—					10			—																6	8	6	8	6	8	
亜 鉛 華	—									5	10	5	10	15	—										—						
ク ロ ム	—																							0.5							

表7 タルク釉の調合 (wt%)

原料名	番号													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
弁柄	9			11			13			15			11	11
骨灰	6	8	10	6	8	10	6	8	10	6	8	10	—	—
チタン	—												6	8

4. 結び

鉄釉の高温発色の安定性を把握するため、基礎釉や添加物、焼成雰囲気等を変化させ発色状態を調べた結果、以下のことが判明した。

- (1) 石灰釉、石灰亜鉛釉、バリウム釉、タルク釉に弁柄を添加すると、石灰釉は7%添加でいずれの温度においても黒色を呈した。石灰亜鉛釉は7%添加で石灰釉より優れた黒色を示した。バリウム釉は11%以上の添加により発色ムラが最も少ない黒色を得られた。また、タルク釉は全ての調合及び焼成条件で黒色は見られなかった。
- (2) 焼成雰囲気による発色変化はほとんど見られず、還元焼成で一定時間の保持を行えば、弱酸化焼成も可能であり、省エネルギー焼成を行うことができる。
- (3) 石灰釉に、弁柄7%、酸化コバルト1～2%、二酸化マンガンを2～3%を添加することにより安定した黒色釉が得られる。
- (4) バリウム釉に、弁柄9%、酸化コバルト1～2%、二酸化マンガンを1～2%を添加することにより安定した黒色釉が得られる。

- (5) 黒色鉄釉に、0.5%の酸化クロムを添加することにより光沢釉を艶消釉にすることができる。
- (6) 石灰釉、バリウム釉系統の鉄釉に、酸化チタンを6～10%添加すると、チタン結晶が表面に析出し装飾的な模様が得られる。
- (7) 黒色鉄釉のバリウム釉に、酸化チタンを6～8%、酸化クロムを0.5%添加するとマット状の斑紋が析出する。
- (8) 石灰亜鉛釉に、弁柄9%、酸化コバルト1～2%、二酸化マンガンを1～2%、骨灰6%、酸化クロム0.5%を添加すると油滴状の結晶が析出する。
- (9) タルク釉に、弁柄9～15%、骨灰6～10%を添加すると鉄赤を基調とした明るい色調に、結晶や斑紋のある模様が得られる。

文献

- 1) 倉知辰幸，荒木次夫，山田義和：愛知県産業技術研究所研究報告，1，92-94, (2002)