

## 研究論文

## 有色せつ器素地用釉薬の開発

山田 圭\*<sup>1</sup>、水野 潤\*<sup>2</sup>

## Development of Glaze for Colored Stoneware

Kei YAMADA\*<sup>1</sup> and Jun MIZUNO\*<sup>2</sup>Tokoname Ceramic Research Center, AITEC\*<sup>1</sup> Seto Ceramic Research Center, AITEC\*<sup>2</sup>

1120℃で焼き締まるとされている常滑産地独特の有色せつ器素地に使用するための釉薬の開発を行った。基礎釉の中でも低温で熔融する石灰亜鉛釉を用い、これに呈色剤として市販顔料及び金属酸化物を添加し、鉛化合物もしくは硼酸化合物を一切使用しないこと、1150℃で熔融すること、垂直面で流れることなく絵柄を表現できること、有色せつ器にふさわしい質感を有すること等を目標に開発を進めた。

この結果、市販顔料を用いたものについては上記の目標を達成する釉薬が開発できたが、金属酸化物を用いたものについては、市販顔料を用いたものと同様の基礎釉に添加したにもかかわらず、熔融に至らなかった。

## 1. はじめに

陶器とともに釉薬が発展してきた日本においては、陶器の焼成温度は一般的に1250℃～1280℃であるため、釉薬もこの温度帯で熔融するよう調整されたものが多い。また、純白の素地を持ち、高強度の特徴を持つことから、食器全般に多用される磁器は、1300℃以上というさらに高い温度で焼成される。

一方、常滑市及びその周辺は有色せつ器素地による茶器、食器、花器等の一大産地である。常滑産地独特の有色せつ器は1120℃で焼き締まるため、これに使用する釉薬も1120℃～1150℃という釉薬としてはやや低い温度で熔融させなくてはならない。

長石・珪石などの鉱物原料、草木灰、金属酸化物などから成る釉薬は、高温で焼成すれば熔融させることは容易である。しかし、1150℃或いはそれ以下の温度で熔融させるのは容易ではない。常滑地区では、釉薬の熔融温度を下げるため、過去には、他の陶磁器産地で使用されている釉薬に鉛や硼酸化合物を添加したものを使用することもあった。しかし、平成20年に食品衛生法の改正に伴って陶磁器製の食器の鉛・カドミウムの溶出基準が厳しくなり、これを受けて産地としては「無鉛化宣言」を行い、市場や消費者へアピールしたいと考えている。このため釉薬の組成を見直し、安全な組成で常滑焼独特の有色せつ器にふさわしい焼成温度と質感を両立する釉薬の開発が必要となる。

## 2. 実験方法

開発を試みる釉薬の目標として、①鉛化合物もしくは硼酸化合物を一切使用しない、②1150℃で熔融する（できるときは1120℃に近づける）、③垂直面で流れることなく絵柄を表現できる、④有色せつ器にふさわしい質感を有する、等を条件に開発を進めた。

## 2.1 基礎釉

基礎釉は様々な釉薬のベースとなるもので、代表的なものとして石灰マグネシア釉（熔融温度1250～1300℃）、石灰透明釉（熔融温度1250～1280℃）、石灰バリウム釉（熔融温度1230～1250℃）、石灰亜鉛釉（熔融温度1200～1230℃）が挙げられる。（表1参照）。

常滑産地で使用される朱泥を中心としたせつ器質素地は1120℃で焼き締まるとされている（とこなめ焼協同組合）。これらの素地は焼成温度を上げ過ぎると朱色から茶色に変化してしまうため、産地の業者は1120℃を大きく超える温度で焼成することを好まない。このため釉薬の熔融温度としても1120℃から1150℃程度に抑えることが望ましい。従って、開発する有色せつ器素地用釉薬の基礎釉として最も適しているのは石灰亜鉛釉であると考えられる。

この石灰亜鉛釉を基礎釉とし、①基礎釉（石灰亜鉛釉）＋顔料、②基礎釉（石灰亜鉛釉）＋金属化合物の2つの方向で有色せつ器素地用釉薬を検討した。

\*<sup>1</sup> 常滑窯業技術センター 応用技術室 \*<sup>2</sup> 現瀬戸窯業技術センター 応用技術室

表 1 基礎釉の性質

基礎釉	溶融温度	特 徴
石灰マグネシア釉 (MgO 釉)	1250~1300℃ (SK8~SK10)	・徐冷すると結晶析出による乳濁釉になりやすい性質を持つ。 ・石灰釉よりも白い釉調が得られる。
石灰透明釉 (CAO 釉)	1250~1280℃ (SK8~SK9)	・最も簡単で典型的な釉。
石灰バリウム釉 (BAO 釉)	1230~1250℃ (SK7~SK8)	・石灰釉より溶けやすくより透明感がある。 ・艶消し釉として使用される。 ・熱膨張が大きい。
石灰亜鉛釉 (ZnO 釉)	1200~1230℃ (SK6A~SK7)	・徐冷すると結晶析出による乳濁釉になりやすい。 ・溶融温度が低い中火度釉。

## 2.2 基礎釉+顔料

基礎釉に顔料を添加した釉薬の検討では、基礎釉である石灰亜鉛釉の割合を変えながら焼成試験を行った。表 2 に基礎釉の組成を示す。

表 2 基礎釉の組成 (外割り%)

基礎釉 A	
福島長石	50%
鼠石灰	10%
亜鉛華	20%
NZ カオリン	10%
珪石	30%

基礎釉 B	
福島長石	50%
鼠石灰	50%
亜鉛華	25%
NZ カオリン	10%
珪石	30%

基礎釉 C	
福島長石	50%
鼠石灰	10%
亜鉛華	20%
酸化錫	20%
NZ カオリン	10%
珪石	30%

基礎釉 A を 100% として、これに亜鉛華 20% を添加したもの、基礎釉 B は基礎釉 A の亜鉛華を 25% としたもの、基礎釉 C は基礎釉 A に酸化錫 20% を添加したものである。

基礎釉 A は一般的な石灰亜鉛釉と比較して亜鉛華が多めであるが、これは標準的な石灰亜鉛釉の溶融温度 (1200~1230℃) より低い融点を狙ったためである。

基礎釉 B は基礎釉 A と比較して亜鉛華の量を増やし、さらに低融点化を狙ったものである。

基礎釉 C は、釉薬の融点を下げるために過去に使用されていた鉛に変わる金属として酸化錫を採用し、融点を下げる効果を期待したものである。

これらの基礎釉に、日陶産業㈱製の顔料 (M-11 ライラック、M-9 マロン、M-143 グリーン、M-315 セビア) を 30% 添加したものと無添加のものを調整した。

なお、これらの釉薬は伊藤製作所製遊星ミル (LA-PO4) を使い、200rpm で 30 分間微粉碎したものを使用した。

## 2.3 基礎釉+金属酸化物

基礎釉に、呈色剤として代表的な金属酸化物であるコバルト、酸化銅、ベンガラを添加した釉薬の検討を行った。コバルトは青~紺、酸化銅は緑~青緑、ベンガラは赤茶~濃茶の色彩を狙ったものである。

この基礎釉+金属酸化物は、基礎釉 B を使い、それに金属酸化物をそれぞれ 2%、4%、6%、8%、10% 添加したものに、とこなめ焼協同組合製 A-1 朱泥土 (極細) を水洗によりベンガラを除去したものを 50% 添加したものである。ベンガラ除去朱泥土を添加した理由としては、①一般的に金属酸化物を用いた釉薬は透明~半透明のガラス質となって流れやすくなるため、これを防止する、②ガラス質の外観がせつ器素地の素材感に対しアンバランスになるのを防ぐ、等が挙げられる。

これらの釉薬も基礎釉+顔料の釉薬と同様、遊星ミルにより 200rpm で 30 分間微粉碎したものを使用した。

### 3. 実験結果及び考察

2.2 及び 2.3 により調合した釉薬を、とこなめ焼協同組合製 A-1 朱泥土（極細）を用いて作成した素焼テストピースに施釉し、焼成試験を行った。施釉はテストピースを釉薬にドブ漬けする形で行った。

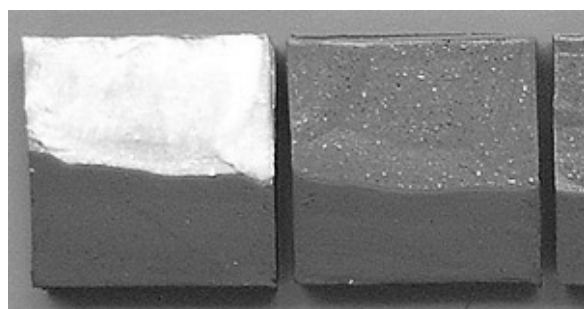
焼成には電気炉（中央理科器製作所 KD-10）を、焼成温度測定には俵リードハンマー社製メジャーリングを用いた。

#### 3.1 基礎釉+顔料

##### ①基礎釉 A+顔料

基礎釉 A に顔料を 30% 添加したものを素焼きテストピースに施釉し、1150℃設定の電気炉で焼成した。その結果を写真 1 に示す。なお、メジャーリングによる実測値は 1138℃であった。

各テストピースとも釉薬は剥がれないが表面はザラついており、実際の使用には耐えない。



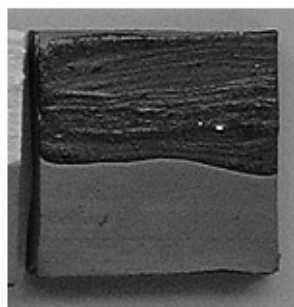
顔料無添加

M-11ライラック



M-9マロン

M-143グリーン



M-315セピア

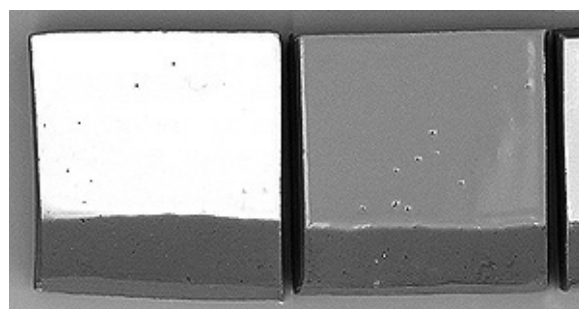
写真 1 焼成結果(基礎釉 A+顔料:実測値 1138℃)

##### ②基礎釉 B+顔料

基礎釉 A の結果を踏まえ、亜鉛華を 20% から 25% に増やし、基礎釉 B とした。これに顔料を 30% 添加したものを素焼きテストピースに施釉し、1150℃設定の電気炉で焼成した。その結果を写真 2 に示す。メジャーリングによる実測値は 1163℃であった。

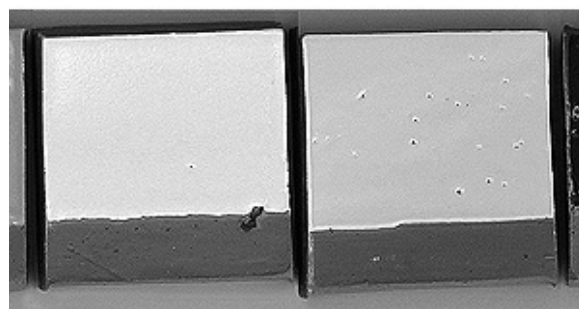
各テストピースともザラつきは無くなめらかな外観であり、かなり溶融していると考えられるが、ガラス状の透明感はない。

各色に見られる釉薬の穴及び M-315 セピアに見られるひび割れ状のものは、施釉後の気泡及び乾燥の際にひび割れたものであり、どちらも焼成中に発生したものではない。つまり、乾燥によるひび割れが無くなるほどの流動性が出るまでは溶融していないことがわかる。このことにより、この釉薬を垂直面で使用しても絵柄が流れてしまうことは無いと考えられる。



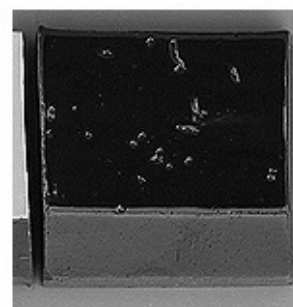
顔料無添加

M-11ライラック



M-9マロン

M-143グリーン



M-315セピア

写真 2 焼成結果(基礎釉 B+顔料:実測値 1163℃)

### ①基礎釉 C+顔料

より低融点化を狙い、酸化錫を添加した基礎釉 C に顔料を 30% 添加したものを素焼きテストピースに施釉し、1150℃ 設定の電気炉で焼成した。その結果を写真 3 に示す。メジャーリングによる実測値は 1149℃ であった。

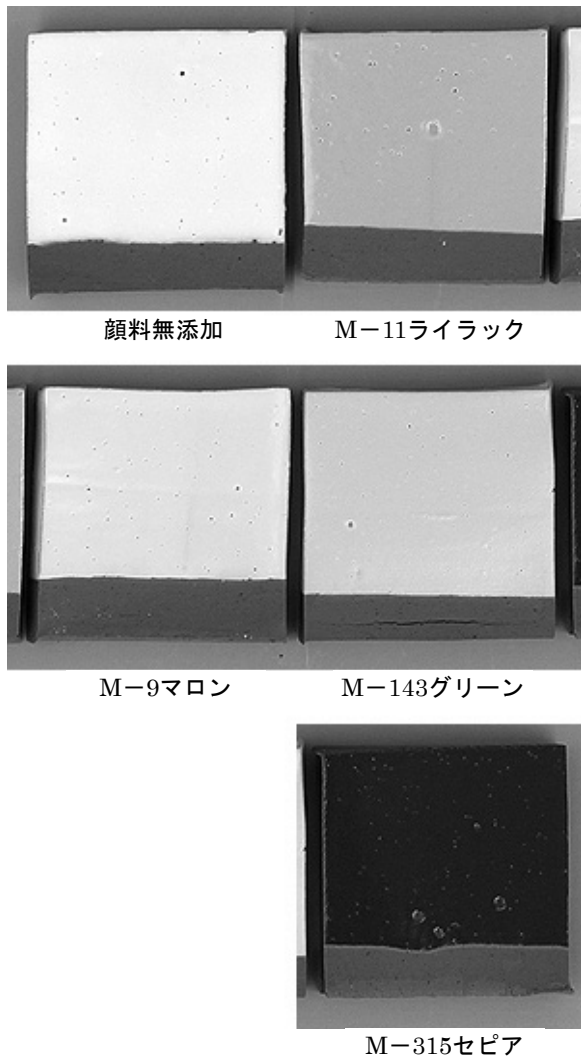


写真 3 焼成結果 (基礎釉 C+顔料: 実測値 1149℃)

この焼成結果から、酸化錫を添加した基礎釉 C は特によく溶けているとは観察されなかった。このことから、酸化錫に鉛の代替性能を求めることはできないことがわかった。

また、全体的に色彩が薄くなる傾向が見られるが、これは失透釉にも用いられる酸化錫の性質が現れたためと考えられる。

### 3.2 基礎釉+金属酸化物

金属酸化物により色彩を得る釉薬は、焼成条件、釉の厚み、素地成分との化学反応等により様々に表情を変える。これは顔料を用いた釉薬では得られないものであり、より

やきものらしい雰囲気を醸し出すため、顔料を用いた釉薬を施したものより好まれる。このため本研究においても呈色剤として金属酸化物を用いた釉薬の開発を試みた。

用いた金属酸化物はコバルト、酸化銅、ベンガラ の 3 種である。これらを基礎釉+顔料で好結果を得た基礎釉 B に 2%、4%、6%、8%、10% 添加し、焼成試験を行った。その結果を写真 4 に示す。メジャーリングによる実測値は 1153℃ であった。

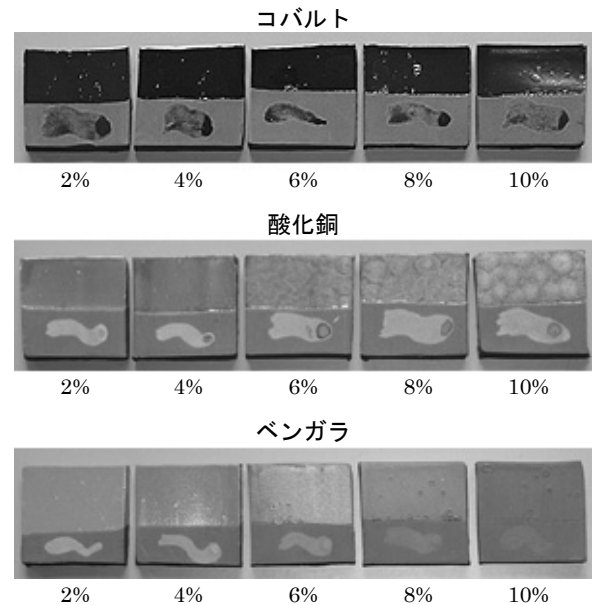


写真 4 焼成結果  
(基礎釉 B+金属酸化物: 実測値 1153℃)

コバルトを添加したものは全体的に溶けてきてはいるが、酸化銅とベンガラを添加したものについては呈色剤の添加量が 2% のものについてのみ溶けかけており、特に酸化銅を添加したものはその特長である緑色がやや出ている。しかし 2% のものも含め、実際の使用に耐えるものではない。念のため、同様の釉薬を用いて実測値 1200℃ で焼成試験を行ったが、結果はほぼ同様であった。

## 4. 結び

石灰亜鉛釉を基礎釉とした有色せつ器素地用釉薬の開発を試みた。

基礎釉 B に顔料を用いたものは溶けすぎることなく良好な結果を得ることができたが、金属酸化物を用いたものは、顔料の場合と同様に基礎釉 B を用いたにもかかわらず 1200℃ でも十分な溶融には至らなかった。しかしコバルトを用いたものについてはかなり溶け始めていることから、添加する金属酸化物の種類によって溶融温度に差があることが考えられる。今後の課題としたい。