

銅釉の研究

松下 福三 水野 修 永柳 辰一 島村 修

Study on Copper Glaze

by

Fukuzo MATSUSHITA, Osamu MIZUNO,
Tatsuichi NAGAYANAGI and Osamu SHIMAMURA

常滑焼製品の釉薬による多様化を目的として、銅釉について発色基礎試験及び応用試験を実施し、釉組成と色調の標準化を図った。銅釉発色基礎試験において、塩基組成と酸化銅の発色との関係を把握した。塩基成分が銅釉の発色に与える影響は、各塩基成分によって異なり、マンセル色相環上のGY（黄緑）-G（緑）-BG（青緑）範囲内で、その色相の青味を強くする作用は、 Li_2O が最も大きく、 $\text{BaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{MgO}$ の順で小さくなり、 ZnO が最も小さい。銅釉発色基礎試験の結果に基づき応用試験を行い、織部釉、結晶性織部釉、トルコ青釉及びトルコ青マット釉等、各種銅釉について良好な結果を得た。シリカ及びアルミナが銅釉の発色に与える影響は、アルミナにおいて顕著であり、その増加とともに銅釉の発色を黄味を帯びたものへと変化させる。

1. まえがき

陶磁器製品に対するニーズは多様化しており、食卓用品・花器・タイル等の多くが無釉である常滑地区では、それに対応できる多様な釉薬製品の開発が要求されている。

常滑焼製品の釉薬による多様化を目的として、銅釉について基礎発色試験及び応用試験を実施し、釉組成と色調の標準化を図った。

2. 実験方法

2.1 使用原料

使用した主な釉薬原料は、福島長石、土岐口蛙目粘土、福島珪石、鼠石灰石、亜鉛華、炭酸バリ

ウム、焼タルク、炭酸ストロンチウム、炭酸リチウム及び酸化銅である。これらの原料のうち主要なものについて表1に化学組成を示す。

2.2 焼成条件及び施釉素地

焼成条件は、電気炉で $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温させ、1150、1200及び 1250°C で1時間保持した。施釉素地は、 1150°C 焼成用として半胴土（とこなめ焼協同組合製）、 1200°C 焼成用として半胴土と白5号土（同）の等量混合土、 1250°C 焼成用として白5号土を選定した。半胴土は有色素地、白5号土は白素地に相当する。半胴土と白5号土の化学組成（焼成後）を表2に示す。

2.3 発色基礎試験及び応用試験

基礎釉を表3のとおりとし、塩基組成の変化が銅の発色に与える影響について試験した。各塩基

表1 釉薬原料の化学組成

(%)

原料名	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ti_2O	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ig. loss
福島長石	72.9	15.4	0.14	0.01	0.71	0.00	2.98	7.69	0.19
福島珪石	99.7	0.09	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.11
土岐口蛙目粘土	49.6	33.8	1.40	0.88	0.08	0.30	0.18	1.02	12.8

表2 素地の化学組成

		(%)								
素	地 名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ti ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
半	胴 土	70.4	21.6	2.03	0.89	0.55	0.86	0.68	2.58	
白	5 号 土	68.6	26.9	0.83	0.59	0.12	0.28	0.44	2.00	

成分は, KNaOを0.30モル一定とし, CaO, ZnO, BaO, MgO, SrO及びLi₂Oは, 各0.23, 0.46, 0.70モルと変化させた。酸化銅の添加量(外割)は1, 3, 5%の3段階とした。応用試験は, 発色基礎試験の結果に基づき塩基組成及び酸化銅の添加量を選定し, その塩基組成を一定条件としてSiO₂-Al₂O₃変化試験を行った。

表3 基礎釉のゼーゲル式

0.30	KNaO	0.40 Al ₂ O ₃ + 3.90 SiO ₂
0 ~ 0.70	CaO	
0 ~ 0.70	ZnO	
0 ~ 0.70	BaO	
0 ~ 0.70	MgO	
0 ~ 0.70	SrO	
0 ~ 0.70	Li ₂ O	

2.4 釉面の測色

測色計を使用し, L*a*b*, マンセル色相等を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 銅釉発色基礎試験

各試験体釉面の釉性状の肉眼観察結果を表4に示す。試験焼成温度範囲において, 釉性状が不熔やマットであったり, 発泡の痕跡や剝離を伴うひび割れが認められたものは表記から除外した。不熔, マット及び発泡の痕跡の原因成分はZnOとMgOであり, 剝離を伴うひび割れの原因成分は, Li₂Oであった。また, 各試験体釉面の測色結果の一部を表5に示す。

3.1.1 銅釉の発色

銅釉の色は, 酸化銅添加量1, 3%における光

沢釉に限定すれば, その色相(マンセル色相)は, 塩基組成の違いによって, GY(黄緑)-G(緑)-BG(青緑)の範囲で変化する。また, 銅釉を発色, 光沢性及び透明性という条件で, 肉眼観察によって分類してみると, 大別して織部釉とトルコ青釉に分類できる。肉眼による分類結果と全測色結果との対比によって求めた, それぞれの色彩範囲を表6に示す。織部釉は「銅による深い緑のうわぐすり」「銅の緑釉」と定義され, トルコ青釉は「緑味青の大へん鮮明な透明色釉」と定義されている¹⁾。

3.1.2 塩基成分, 焼成温度及び銅添加量と銅釉の発色

図1に, 表5に示した0.70SrO系と, 0.70SrO系の0.23モルをCaO, ZnO, MgO, BaO及びLi₂Oで置換した各塩基組成系における, CuO:3%, 焼成温度1150, 1200, 1250℃の測色データのプロットを示す。図2に, 同塩基組成系における, 焼成温度1200℃, CuO:1, 3, 5%の測色データのプロットを示す。なお, 彩度C*は, $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ である。

(1) 塩基成分と銅釉の発色

図1の焼成温度1200, 1250℃における, 各塩基成分の色相角は, ZnO(7.7GY)>MgO(9.7GY)>CaO(0.6G)>SrO(2.2G)>BaO(2.9G)>Li₂O(7.0G)の関係にある。このことから, 銅釉の発色(色相)に与える影響は, 各塩基組成によって異なり, マンセル色相環上のGY(黄緑)-G(緑)-BG(青緑)範囲内で, その色相の青味を強くする作用は, Li₂Oが最も大きく, BaO→SrO→CaO→MgOの順で小さくなり, ZnOが最も小さい。逆の表現をすれば, 黄味を強くする作用は, ZnOが最も大きく, MgO→CaO→SrO→BaOの順で小さくなり, Li₂Oが最も小さい。座標軸の中心からの距離である彩度については, Li₂O>BaO>SrOであり, CaO, MgO及びZnOの彩度は,

表4 塩基組成と釉性状

塩基組成	焼成度	CuO			塩基組成	焼成度	CuO			塩基組成	焼成度	CuO		
		1%	3%	5%			1%	3%	5%			1%	3%	5%
0.70Ca	1150℃	◆	◆	◆	0.47Zn 0.23Sr	1150℃	◆	◆	◆	0.23Ca 0.23Mg 0.24Li	1150℃	◆	◆	◆
	1200℃	◆	◆	◆		1200℃	○	○	☆		1200℃	○	☆	☆
	1250℃	◆	◆	☆		1250℃	○	○	☆		1250℃	○	☆	☆
0.70Ba	1150℃	○	○	○	0.23Zn 0.47Sr	1150℃	◆	◆	◆	0.23Zn 0.24Mg 0.23Ba	1150℃	◆	◆	◆
	1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	○	◆	◆
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○		1250℃	○	☆	☆
0.70Sr	1150℃	◆	○	○	0.47Ba 0.23Mg	1150℃	◆	◆	◆	0.23Zn 0.23Mg 0.24Sr	1150℃	◆	◆	◆
	1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	◆		1200℃	○	○	◆
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	◆		1250℃	○	○	☆
0.70Li	1150℃	○	○	○	0.23Mg 0.47Sr	1150℃	◆	◆	◆	0.23Zn 0.23Mg 0.24Li	1150℃	◆	◆	◆
	1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	◆	◆	◆
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○		1250℃	☆	☆	◆
0.47Ca 0.23Zn	1150℃	○	○	○	0.47Ba 0.23Sr	1150℃	○	○	○	0.23Ca 0.23Ba 0.24Sr	1150℃	○	○	○
	1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.23Ca 0.47Zn	1150℃	◆	◆	◆	0.23Ba 0.47Sr	1150℃	○	○	○	0.23Zn 0.23Ba 0.24Sr	1150℃	○	◆	◆
	1200℃	○	○	☆		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	○	☆		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.46Ca 0.24Mg	1150℃	◆	◆	◆	0.46Ba 0.24Li	1150℃	○	○	○	0.23Mg 0.23Ba 0.24Sr	1150℃	○	○	☆
	1200℃	◆	◆	◆		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	☆
	1250℃	◆	☆	○		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.47Ca 0.23Ba	1150℃	◆	◆	◆	0.23Ba 0.47Li	1150℃	○	○	○	0.23Ca 0.23Ba 0.24Li	1150℃	○	○	○
	1200℃	◆	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.23Ca 0.47Ba	1150℃	○	○	○	0.46Sr 0.24Li	1150℃	○	○	○	0.23Zn 0.23Ba 0.24Li	1150℃	○	○	○
	1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.46Ca 0.24Sr	1150℃	◆	◆	◆	0.23Sr 0.47Li	1150℃	○	○	○	0.23Mg 0.23Ba 0.24Li	1150℃	○	○	○
	1200℃	◆	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	☆
0.23Ca 0.47Sr	1150℃	◆	○	○	0.23Ca 0.23Zn 0.24Mg	1150℃	◆	◆	◆	0.23Ca 0.23Sr 0.24Li	1150℃	○	○	○
	1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.46Ca 0.24Li	1150℃	○	○	☆	0.23Ca 0.23Zn 0.24Ba	1150℃	○	○	○	0.23Zn 0.23Sr 0.24Li	1150℃	○	○	○
	1200℃	☆	☆	☆		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	☆	☆		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.23Ca 0.47Li	1150℃	○	○	○	0.23Ca 0.23Zn 0.24Sr	1150℃	○	○	○	0.23Mg 0.23Sr 0.24Li	1150℃	○	○	○
	1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	○	○	☆		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	☆
0.46Zn 0.24Mg	1150℃	◆	◆	◆	0.23Ca 0.23Zn 0.24Li	1150℃	○	○	○	0.23Ba 0.23Sr 0.24Li	1150℃	○	○	○
	1200℃	◆	◆	◆		1200℃	○	○	○		1200℃	○	○	○
	1250℃	◆	☆	☆		1250℃	○	○	○		1250℃	○	○	○
0.47Zn 0.23Ba	1150℃	◆	◆	◆	0.23Ca 0.24Mg 0.23Ba	1150℃	◆	◆	◆					
	1200℃	○	○	◆		1200℃	◆	○	○					
	1250℃	○	○	☆		1250℃	○	○	○					
0.23Zn 0.47Ba	1150℃	◆	◆	◆	0.23Ca 0.23Mg 0.24Sr	1150℃	◆	◆	◆					
	1200℃	○	○	◆		1200℃	○	○	○					
	1250℃	○	○	◆		1250℃	○	○	○					

注) Ca : CaO, Zn : ZnO, Ba : BaO, Mg : MgO, Sr : SrO, Li : Li₂O
○ : 光沢, ☆ : 光沢域と結晶の混在, ◆ : マット

表5 銅釉発色基礎試験釉薬の測色結果

塩基 組成	焼成 温度 ℃	マンセル色相H			明度指数L*			クロマティクネス指数					
								a*			b*		
		CuO			CuO			CuO			CuO		
		1%	3%	5%	1%	3%	5%	1%	3%	5%	1%	3%	5%
0.70Sr	1150	8.3G	1.7G	5.4G	50.7	19.1	10.6	-11.8	-9.6	-2.9	-0.2	3.0	0.3
	1200	2.6G	2.2G	8.6GY	49.3	18.7	12.5	-14.8	-18.8	-4.9	4.6	4.5	3.4
	1250	0.9BG	3.4G	1.8G	55.2	31.5	24.0	-21.0	-18.6	-10.0	-2.9	3.8	3.5
0.23Ca 0.47Sr	1150	2.8G	4.3G	0.0B	47.5	16.7	12.2	-9.2	-10.5	-4.7	2.7	1.3	-3.4
	1200	0.3G	0.6G	3.2BG	49.7	20.2	12.4	-12.1	-15.7	-6.6	7.7	7.1	-1.9
	1250	9.4G	1.9G	0.5G	54.1	29.8	19.2	-20.7	-18.1	-10.5	-1.5	6.1	5.0
0.23Zn 0.47Sr	1150	8.0G	9.4GY	9.9GY	44.6	21.5	19.6	-13.4	-9.6	-6.8	-0.1	6.0	3.6
	1200	1.9G	7.7GY	2.1BG	50.7	22.4	14.3	-15.9	-12.9	-6.2	6.3	12.1	-1.6
	1250	4.4G	8.9GY	9.5G	56.6	26.5	17.1	-17.8	-15.0	-5.3	3.2	11.3	-0.3
0.23Mg 0.47Sr	1150	6.1GY	8.8GY	5.3BG	43.9	19.8	14.9	-5.2	-7.6	-6.0	7.8	5.2	-2.7
	1200	0.0G	9.7GY	6.5BG	54.9	18.6	11.2	-12.5	-15.2	-6.8	8.7	8.4	-3.3
	1250	4.9G	0.5G	9.8GY	59.3	29.0	17.4	-16.7	-16.9	-6.8	2.5	8.7	3.7
0.23Ba 0.47Sr	1150	9.5GY	2.6G	6.8G	40.1	19.1	14.6	-9.1	-12.1	-3.3	6.5	2.8	-0.0
	1200	5.3G	2.9G	1.4G	48.8	22.8	16.5	-16.9	-19.7	-5.3	2.0	4.0	2.0
	1250	1.9BG	4.5G	2.0G	58.8	35.2	25.2	-20.4	-20.7	-13.5	-3.4	2.7	4.3
0.23Li 0.47Sr	1150	8.9GY	2.1G	3.1G	34.7	24.4	19.2	-10.0	-13.8	-8.7	7.4	4.0	1.9
	1200	5.8GY	7.0G	4.7G	51.0	35.2	24.4	-16.6	-22.6	-17.1	1.6	0.1	1.9
	1250	3.6BG	9.2G	5.3G	62.4	43.1	32.8	-20.3	-23.8	-19.9	-4.9	-2.1	1.7
0.23Ca 0.23Zn 0.24Ba	1150	9.7G	3.4G	1.2BG	36.9	17.9	14.0	-16.6	-9.2	-7.2	-1.6	1.7	-1.6
	1200	8.9GY	8.9GY	7.5BG	51.5	11.6	12.0	-11.1	-11.3	-7.4	10.0	6.7	-4.3
	1250	4.8G	8.7GY	3.9G	51.3	26.9	18.3	-19.9	-15.7	-7.8	2.8	12.4	1.4
0.23Ca 0.23Zn 0.24Sr	1150	0.2G	4.4G	2.9B	39.7	15.0	9.3	-10.0	-8.2	-5.3	6.2	1.2	-5.0
	1200	9.4GY	9.2GY	7.3BG	48.4	18.2	9.5	-12.9	-12.8	-5.8	10.2	7.8	-3.3
	1250	3.2G	8.4GY	1.0G	54.1	28.0	17.8	-18.0	-14.9	-7.1	5.0	12.6	2.7
0.23Ca 0.23Zn 0.24Li	1150	2.3GY	8.9GY	6.5G	36.8	19.6	15.7	-4.0	-9.7	-6.5	14.2	6.6	0.0
	1200	8.4GY	9.3GY	2.4G	51.8	28.5	18.0	-12.1	-17.3	-9.1	12.1	12.1	2.2
	1250	2.1G	8.8GY	9.8GY	58.6	35.1	21.6	-16.7	-17.8	-10.2	6.6	14.9	5.9
0.23Ca 0.23Ba 0.24Sr	1150	0.8GY	2.2G	3.4G	41.5	13.9	12.0	-2.3	-9.8	-4.1	13.5	2.4	0.8
	1200	9.9GY	0.7G	8.2GY	55.2	25.5	13.6	-11.4	-15.2	-5.1	8.2	7.1	4.0
	1250	9.1G	2.1G	0.7G	58.1	33.4	23.4	-19.2	-18.5	-8.9	-1.0	5.9	4.3
0.23Ca 0.23Ba 0.24Li	1150	0.6G	3.0G	6.3G	32.4	22.1	18.9	-10.4	-13.3	-6.4	5.3	2.8	0.3
	1200	6.0G	6.9G	4.8G	49.6	35.4	23.8	-16.3	-22.9	-14.6	1.4	0.2	1.6
	1250	3.6BG	8.8G	3.6G	62.8	42.4	30.2	-20.6	-24.8	-17.3	-5.0	-1.8	3.4
0.23Ca 0.23Sr 0.24Li	1150	7.6GY	2.2G	4.2BG	34.4	21.1	16.7	-8.6	-11.6	-7.8	8.2	3.3	-2.9
	1200	5.6G	4.5G	8.4G	50.3	32.4	22.2	-17.0	-20.2	-13.9	1.9	2.6	-0.8
	1250	1.9BG	6.4G	2.6G	61.6	38.7	28.4	-19.9	-21.7	-15.7	-3.2	0.9	4.2
0.23Zn 0.23Ba 0.24Mg	1150	7.4G	8.5GY	2.5GY	49.8	33.2	30.9	-14.4	-4.6	-1.4	0.3	4.0	5.0
	1200	0.8G	9.5GY	2.2G	47.1	22.5	26.0	-15.4	-4.8	-0.7	8.5	3.0	0.2
	1250	2.2G	8.0GY	0.5G	53.4	23.4	20.4	-17.4	-12.8	-3.5	6.4	11.5	1.7
0.23Ba 0.23Sr 0.24Li	1150	9.0GY	3.5G	6.2G	35.6	25.1	18.9	-9.4	-15.1	-9.6	7.2	2.8	0.3
	1200	7.6G	0.3BG	7.0G	52.4	38.5	25.5	-17.0	-26.5	-19.9	0.4	-3.7	-0.3
	1250	4.3BG	1.5BG	6.6G	63.9	45.9	33.7	-20.5	-26.1	-21.4	-5.7	-4.8	0.4

注) Ca : CaO, Zn : ZnO, Ba : BaO, Mg : MgO, Sr : SrO, Li : Li₂O

表6 銅釉の色

釉 名	明度指数 L *	クロマティクス 指数	
		a *	b *
織 部 釉	10~40	-20~-5	1~15
トルコ青釉	40~65	-30~-20	-15~ 1

ほぼ等しく, SrOより低い。明度は, $\text{Li}_2\text{O} > \text{BaO} > \text{SrO}$ であり, CaO, MgO及びZnOの明度は, ほぼ等しく, SrOより低い。彩度の場合と同じ傾向である。

焼成温度1150℃では, 色相角は $\text{MgO} = \text{ZnO} > \text{Li}_2\text{O} = \text{BaO} = \text{SrO} > \text{CaO}$ の関係にあり, CaOを除けば, 焼成温度1200, 1250℃における関係とほぼ同様である。彩度は, $\text{Li}_2\text{O} > \text{BaO}$ であり, SrO, CaO, MgO及びZnOの彩度は, ほぼ等しく, BaOより低い。焼成温度1200, 1250℃における関係とほぼ同様である。明度は, $\text{Li}_2\text{O} > \text{BaO} = \text{ZnO} > \text{SrO} = \text{CaO} = \text{MgO}$ の関係にある。ZnOを除けば, 焼成温度1200, 1250℃における関係とほぼ同様である。

(2) 焼成温度と銅釉の発色

図1において, 焼成温度1150~1200℃では, 焼成温度とともに色相角が大きくなる(黄味を帯びる)ものと小さくなる(青味を帯びる)ものに分けられる。大きくなる塩基成分はCaOとZnOであり, 小さくなる塩基成分は Li_2O , BaO, SrO及びMgOである。それぞれの度合いは $\text{CaO} > \text{ZnO}$ であり, $\text{Li}_2\text{O} > \text{SrO} = \text{MgO} > \text{BaO}$ である。彩度は, 焼成温度とともに高くなる。その度合いは, $\text{SrO} > \text{MgO} = \text{Li}_2\text{O} = \text{BaO} > \text{CaO} = \text{ZnO}$ の関係にある。明度は, 焼成温度とともに, 変化しないものと高くなるものに分けられる。変化しない塩基成分は, SrOとMgOであり, 高くなる塩基成分は, CaO, ZnO, BaO及び Li_2O である。明度が高くなる度合いは, $\text{Li}_2\text{O} > \text{CaO} = \text{BaO} > \text{ZnO}$ の関係にある。焼成温度1200~1250℃において, 焼成温度が発色に与える影響は, 各塩基成分ともに同じ傾向であり, 焼成温度とともに色相角は小さくなり, 青味を帯びる。MgO及びSrOの青味を帯びる度合いはほぼ等しく, Li_2O より小さい。ZnO, CaO及びBaOの青味を帯びる度合いは Li_2O とほぼ等しい。彩度は, 焼成温度とともに高くなるが, SrOはほとんど変化しない。その度合いは, SrO以外

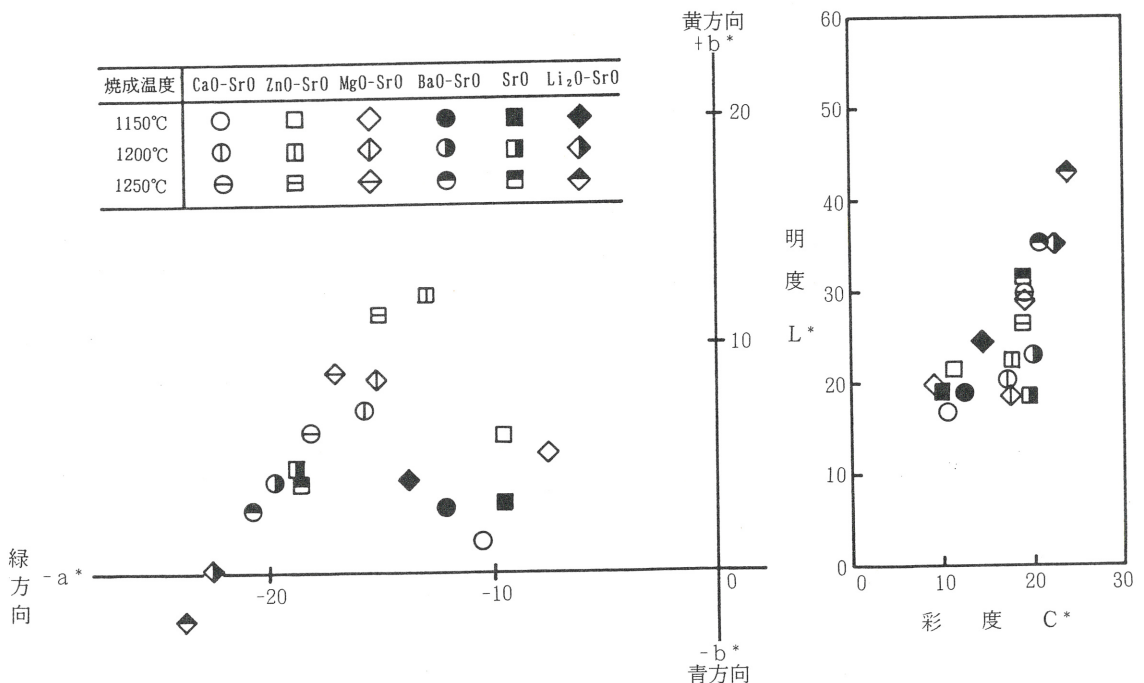


図1 塩基組成と銅釉の発色

の各塩基成分ともにほぼ等しい。明度は、焼成温度とともに高くなる。その度合いは、ZnOが最も小さく、ZnO以外の各塩基成分は、ほぼ等しい。

(3) 酸化銅添加量と銅釉の発色

図2のCuO 1～3 %における、CuO添加量変化に対する発色については、CuO添加量とともに色相角が大きくなる（黄味を帯びる）ものと小さくなる（青味を帯びる）ものに分けられる。大きくなる塩基成分はZnOとBaOであり、小さくなる塩基成分はCaO、MgO、SrO及びLi₂Oである。それぞれの度合いは、ZnO>BaOであり、CaO>MgO=Li₂O>SrOである。CuO 1 %における各塩基成分の色相角は、MgO>CaO>ZnO>SrO>BaO=Li₂Oである。CuO 1～5 %における彩度及び明度について、彩度はすべてCuO 3 %で最高となり、明度はすべてCuO 1 %で最高となる。それぞれの変化の傾向は、彩度はCuO 1～3 %ではCuO添加とともに高くなり、CuO 3～5 %では逆に大きく低下するが、Li₂Oを含む塩基組成系のみ、高くなる度合いと低下の度合いがほぼ等しい。明度は、CuO添加とともに低下し、その度合いはCuO 3 %を境に鈍化する。ここでも、L

i₂Oを含む塩基組成系のみ、それぞれの低下の度合いがほぼ等しい。

3.2 銅釉応用試験

3.2.1 織部釉

(1) 塩基組成系と酸化銅添加量の選択

実用的であること、焼成温度幅が広いことを条件として、織部釉の塩基組成系を選択してみる。実用的な条件としては、CaOを含むこと、より多成分で、より融剤の少ないことが考えられる。以上の条件を満たす塩基組成系として、CaO-ZnO-SrO、BaO、Li₂Oの3種類の塩基組成系を選択することとするが、CaO-ZnO系は、プリストル釉と呼ばれ、焼成温度幅の広い²⁾、最も一般的な塩基組成系である。CaO-ZnO系の焼成温度幅の広さは、表4において、CaO-MgO系の釉性状と比較してみても、CaO-MgO系の光沢を示す焼成温度が1250℃であるのに対し、CaO-ZnO系のそれは、焼成温度1150～1250℃であることからわかる。

酸化銅添加量は、発色基礎試験結果から、彩度が最高となり、肉眼観察からも織部釉が得られることがわかる3 %とする。また、鉄分が織部釉を

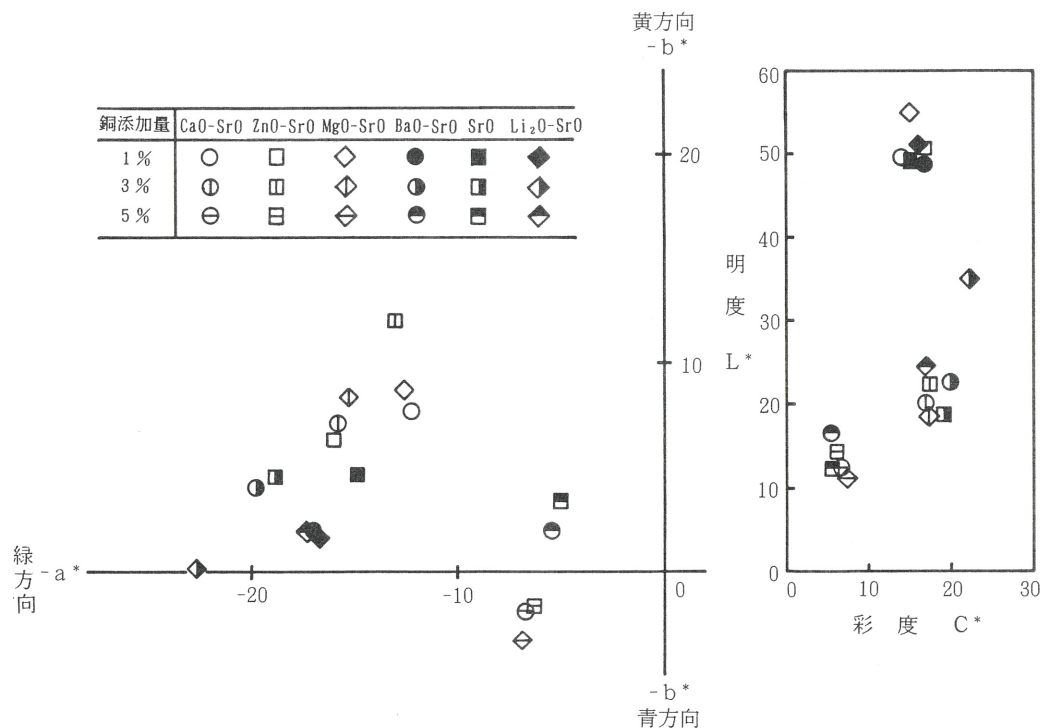


図2 銅添加量と銅釉の発色

少し黒味を帯びた色合いとする³⁾ことから、弁柄の添加試験を行う。

(2) シリカ-アルミナ変化試験

SiO_2 - Al_2O_3 割付け図を図3に示す。0.30KNaO-0.23CaO-0.23ZnO-0.24 Li_2O 系のCuO 3%添加、焼成温度1150℃以上におけるNo.1, No.2及びNo.5の釉組成で明るい織部釉が得られる。また、CuO 3%+弁柄1%添加では、黒味を帯びた、光沢が強く、暖かみのある鮮やかな黄緑色の織部釉が、同じく焼成温度1150℃以上のNo.1, No.2及びNo.5の釉組成で得られる。表7に、CuO 3%添加及びCuO 3%+弁柄1%添加の、焼成温度1200℃におけるNo.1, No.2及びNo.5の測色結果を示す。CuO 3

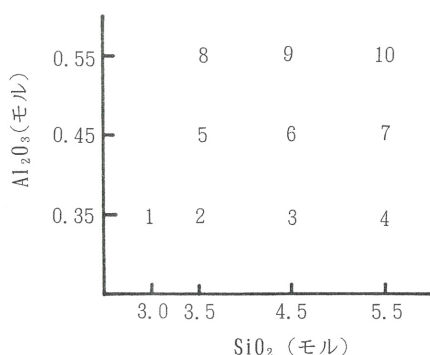


図3 織部釉の SiO_2 - Al_2O_3 割付け

%添加の場合、 Al_2O_3 のモル数の多いNo.5は、No.1及びNo.2と比較して、黄味を帯びた色調となる。No.1とNo.2は、 SiO_2 のモル数のみ異なるが、両者に色調の明確な差は認められない。CuO 3%+弁柄1%添加の場合も、 Al_2O_3 のモル数が減少するとともに、緑色を帯びた織部釉となることがわかる。No.1とNo.2は、両者に色調の明確な差は認められない。弁柄の添加効果を、No.1及びNo.2でみると、弁柄添加は黒味、黄味を帯びた色調に変化させることがわかる。CaO-ZnO- Li_2O 系は明るい緑を基調とした織部釉が得られることから、弁柄添加によって、さらに良好な織部釉へと変化した、当然ながら、もともと黄味の帯びた織部釉に添加する場合は、その効果はないことが予測できる。また、この塩基組成系で得られる織部釉には、貫入が認められるが、 Al_2O_3 モル数の増加とともに減少する。なお、0.30KNaO-0.23BaO-0.47SrO系のCuO 3%+ TiO_2 4%添加、焼成温度1150℃以上におけるNo.6の釉組成で、貫入のない0.30KNaO-0.23CaO-0.23ZnO-0.24 Li_2O 系の織部釉と似た色調の織部釉が得られる。

CaO-ZnO-BaO, SrO系の2種類の系についても、同じ条件の SiO_2 - Al_2O_3 変化試験を行った。両系ともに、CuO 3%添加で織部釉が得られる。両系織部釉の SiO_2 - Al_2O_3 組成範囲を、図4及び図5に示す。それぞれの図から、焼成温度とともに

表7 CaO-ZnO- Li_2O 系織部釉の測色結果

発色剤	割付No.	SiO_2 (mol)	Al_2O_3 (mol)	マンセル 色相H	明度指数 L*	クロマティックネス指数	
						a*	b*
CuO 3%	No. 1	3.0	0.35	2.7G	35.4	- 16.8	4.6
	No. 2	3.5	0.35	1.2G	31.2	- 16.5	7.2
	No. 5	3.5	0.45	6.6GY	28.7	- 11.7	15.4
CuO 3%+弁柄 1%	No. 1	3.0	0.35	8.3GY	33.9	- 12.2	11.2
	No. 2	3.5	0.35	7.5GY	28.9	- 11.4	11.5
	No. 5	3.5	0.45	3.0GY	21.8	- 4.7	11.5

に織部釉の範囲が広がることになる。表8に、両塩基組成系で得られる織部釉の焼成温度1200℃における測色結果をCuO 3%添加及びCuO 3%+弁柄1%添加について示す。両系ともに、得られる織部釉は、CaO-ZnO-Li₂O系と比較して、青味を帯びた色調となる。弁柄の添加効果は、Si

O₂のモル数の小さい組成において認められる。なお、貫入は両系ともに認められない。

3.2.2 結晶性織部釉

(1) 塩基組成系と酸化銅添加量の選択

MgOやZnOは結晶釉を作りやすい⁴⁾ことと、発色基礎試験における肉眼観察結果から、0.23

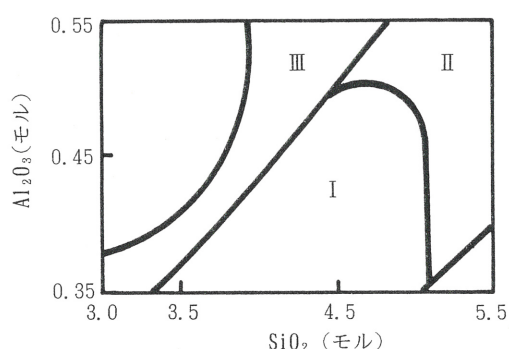


図4 CaO-ZnO-BaO系織部釉の組成範囲
I : 1150℃～, II : 1200℃～, III : 1250℃

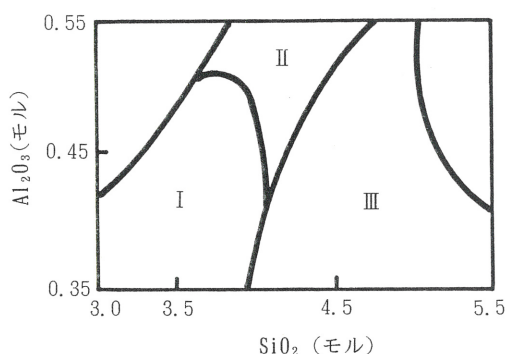


図5 CaO-ZnO-SrO系織部釉の組成範囲
I : 1150℃～, II : 1200℃～, III : 1250℃

表8 CaO-ZnO-BaO, SrO系織部釉の測色結果

塩基組成系	発色剤	割付No.	SiO ₂ (mol)	Al ₂ O ₃ (mol)	マンセル 色相H	明度指数 L*	クロマティクス指数	
							a*	b*
CaO-ZnO-BaO	CuO 3%	No. 2	3.5	0.35	9.4GY	29.0	-15.0	10.3
		No. 3	4.5	0.35	9.7GY	19.5	-12.6	7.2
		No. 6	4.5	0.45	4.5GY	27.6	-7.8	17.1
	CuO 3% + 弁柄1%	No. 2	3.5	0.35	4.4GY	24.6	-8.3	18.0
		No. 3	4.5	0.35	1.5GY	29.6	-4.2	22.0
		No. 6	4.5	0.45	8.2Y	25.2	0.1	27.4
CaO-ZnO-SrO	CuO 3%	No. 1	3.0	0.35	8.2GY	30.2	-13.1	11.8
		No. 2	3.5	0.35	7.1GY	32.9	-10.6	12.3
		No. 5	3.5	0.45	3.6GY	33.4	-6.8	19.8
	CuO 3% + 弁柄1%	No. 1	3.0	0.35	2.4GY	25.8	-5.2	18.5
		No. 2	3.5	0.35	1.1GY	31.9	-3.7	23.1
		No. 5	3.5	0.45	3.1Y	27.3	2.3	7.4

MgO-0.23ZnO-0.24BaO系, CuO添加量5%を選択することとする。ここでいう結晶性織部釉とは、釉表面に比較的大きな結晶が認められ、光沢域と結晶がバランス良く混在し、光沢域の色が織部調の釉薬である。

(2) シリカ-アルミナ変化試験

SiO₂-Al₂O₃割付け図を図6に示す。焼成温度

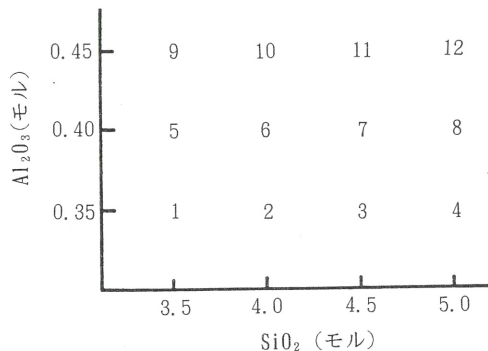


図6 結晶性織部釉のSiO₂-Al₂O₃割付け

1250℃におけるSiO₂-Al₂O₃全範囲で、釉表面にスピネル結晶が生成し、No.1, No.2, No.3, No.4, No.6, No.7及びNo.10の釉組成で、結晶性織部釉が得られる。結晶性織部釉の表面写真を写真に示す。

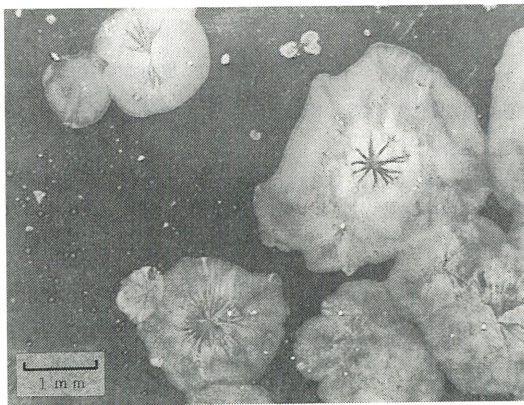


写真 結晶性織部釉

3.2.3 トルコ青釉

(1) 塩基組成系と酸化銅添加量の選択

塩基成分として、Li₂Oが銅釉を最も青くすること、釉のひび割れをできるだけ減少させること、

より塩基組成を多成分系とすること等の条件から、0.23BaO-0.23SrO-0.24Li₂O系を選択することとする。添加剤はCuO 2%+4516フリット10%とする。CuO添加量は、発色基礎試験体の肉眼観察から、CuO添加1%では、トルコ青が得られるものの、鮮やかさが不足すること、CuO添加3%では、彩度が最高となるものの、緑がかったトルコ青となることから、2%を選択し、4516フリット(Na₂O-CaO系フリット)添加は、トルコ青をさらに青味を帯びたものとするを目的とする。

(2) シリカ-アルミナ変化試験

SiO₂-Al₂O₃割付け図を図7に示す。焼成温度

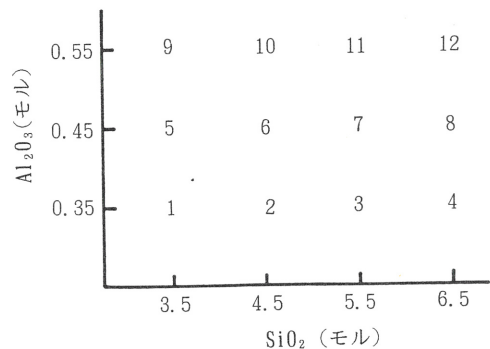


図7 トルコ青釉のSiO₂-Al₂O₃割付け

1150℃以上におけるNo.1, No.2, No.3, No.5, No.6, No.7, No.10及びNo.11の釉組成で、トルコ青釉が得られる。表9に焼成温度1200℃におけるNo.1, No.2, No.3, No.6, No.10の測色結果を示す。表9から、A

表9 トルコ青釉の測色結果

割付 No.	SiO ₂ (mol)	Al ₂ O ₃ (mol)	マ ン セル 色相H	明度 指数 L*	クロマティネス指数	
					a*	b*
No.1	3.5	0.35	0.6BG	49.6	-19.6	-2.4
No.2	4.5	0.35	2.2BG	45.1	-22.6	-4.5
No.3	5.5	0.35	4.2BG	41.9	-27.6	-8.8
No.6	4.5	0.45	0.6BG	43.0	-24.0	-3.3
No.10	4.5	0.55	5.9G	40.8	-20.7	1.4

I_2O_3 のモル数の減少とともに青味を帯び、明度も高くなることがわかる。 SiO_2 に対しては、 SiO_2 のモル数の増加とともに、青味を帯び、彩度も高くなる傾向が認められるが、明度は逆に低下傾向である。貫入が認められるが、 Al_2O_3 モル数の増加とともに減少する。

3.2.4 トルコ青マット釉

(1) 塩基組成系と酸化銅添加量の選択

トルコ青釉の場合と同様の理由により、塩基組成は、 $0.23\text{BaO}-0.23\text{SrO}-0.24\text{Li}_2\text{O}$ 系を選択する。添加剤は、 $\text{CuO} 2\% + 4516\text{フリット} 10\% + \text{SnO}_2 5\%$ とする。 SnO_2 添加は、釉性状を安定化させることを目的とする。

(2) シリカ-アルミナ変化試験

$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 割付け図を図8に示す。焼成温度

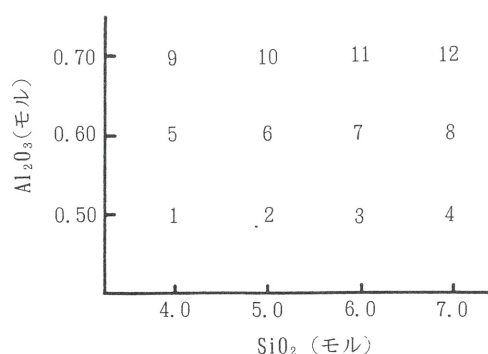


図8 トルコ青マット釉の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 割付け

表10 トルコ青マット釉の測色結果

割付 No.	焼成 温度 ℃	マ ン セ ル 色 相 H	明度 指数 L^*	クロマティクス指数	
				a^*	b^*
No.9	1150	9.1BG	49.7	-24.5	-14.1
	1200	8.4BG	51.2	-24.6	-13.2

1150～1200℃におけるNo.9の釉組成で、良好なトルコ青マット釉が得られる。表10に、焼成温度11

50, 1200℃におけるNo.9の測色結果を示す。表10から、その色調は焼成温度が変化してもほとんど変わらないことがわかる。

4. まとめ

(1) 銅釉発色基礎試験を行い、塩基組成と酸化銅の発色との関係を把握した。塩基成分が銅釉の発色に与える影響は、各塩基成分によって異なり、マンセル色相環上のGY(黄緑)→G(緑)→BG(青緑)範囲内で、その色相の青味を強くする作用は、 Li_2O が最も大きく、 $\text{BaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{MgO}$ の順で小さくなり、 ZnO が最も小さい。

(2) 銅釉発色基礎試験の結果に基づき応用試験を行い、織部釉、結晶性織部釉、トルコ青釉及びトルコ青マット釉等、各種銅釉について良好な結果を得た。シリカ及びアルミナが銅釉の発色に与える影響は、アルミナにおいて顕著であり、その増加とともに銅釉の発色を黄味を帯びたものへと変化させる。

(3) 多数の色見本を作成し、色調と釉性状を焼成温度別に標準化した。

参考文献

- 1) 窯業協会編, セラミックス辞典, 丸善, 51, 327 (1986)
- 2) 加藤悦三, 釉調合の基本, 窯技社, 196 (1974)
- 3) 大西政太郎, 陶芸の釉薬, 理工学社, 4-59 (1988)
- 4) 加藤悦三, 釉調合の基本, 窯技社, 78, 80 (1974)