

中火度用銅釉の開発

新島聖治*, 水野加奈子*, 服部正明*

Development of Copper Glaze for Intermediate Temperature Firing

Seiji NIJIMA, Kanako MIZUNO and Masaaki HATTORI

1. はじめに

銅釉には、日本の伝統釉である織部をはじめとして、トルコ青、辰砂などがあり、それぞれ緑、青、赤の色合いを見せる。これは、銅イオンの価数の違いによるものであり、基礎釉組成や焼成雰囲気等でその発色は大きく変化する。また、銅釉は一般的に高火度（1230～1280 °C）で焼成されることが多く、四日市萬古焼の主力のひとつである半磁器製品の焼成温度、いわゆる中火度（1150～1200 °C）で焼成可能な釉調合は極めて少ない。

そこで、本研究では中火度で焼成可能な銅釉の開発、その中でも安定して深みのある緑に発色する織部の開発を主たる目的とし、銅の添加量や基礎釉組成、添加剤（金属酸化物）、焼成雰囲気の違いによる銅の発色を調べた。また、還元剤を添加することにより、酸化焼成で辰砂の様に赤く発色する銅釉の可能性を調べた。

2. 実験方法

2. 1 銅の添加量の検討及び素地・釉薬の成分分析

これまでに当研究室で開発された中火度用石灰透明釉（以下、透明釉）に酸化銅（CuO）を外割で0.5から15%添加し、釉薬を調合した。得られた釉薬を半磁器土に施釉し、電気炉で酸化焼成した。昇温時間は約9時間、最高温度1180 °Cで30分間保持した。用いた透明釉のゼーゲル式を以下

に示す。

0.279 KNaO
 0.465 CaO
 0.003 MgO 0.359 Al₂O₃ 3.185SiO₂
 0.098 BaO
 0.155 ZnO +フリット(#12-3614) 10 %

原料には釜戸長石（特級）、亜鉛華、鼠石灰石、福島珪石、土岐口蛙目粘土、炭酸バリウム、12-3614フリットを用いた。

次に、透明釉、半磁器土及び織部に適しているとされている五斗蒔白土を蛍光 X 線分析装置（XRF）により成分分析した。

2. 2 金属酸化物の添加効果試験

上述の XRF による成分分析結果を基に、添加剤を選定した。用いた添加剤は、酸化鉄（Fe₂O₃）、酸化チタン（TiO₂）、酸化スズ（SnO₂）、酸化コバルト（CoO）、酸化ニッケル（NiO）、二酸化マンガ（MnO₂）である。2. 1 節で用いた透明釉にCuOを外割で5%、添加剤を0.5から5%添加し、釉薬を調合した。得られた釉薬を半磁器土に施釉し、電気炉で酸化焼成した。昇温時間は約9時間、最高温度1180 °Cで30分間保持した。

2. 3 基礎釉組成及び焼成雰囲気の違いによる試験

使用した基礎釉のゼーゲル式を表1に示す。原料には、釜戸長石（特級）、亜鉛華、鼠石灰石、福島珪石、土岐口蛙目粘土、炭酸リチウム、ペタライト（ジンバブエ産、#200）、マグネサイト、炭

* 窯業研究室

表 1 基礎釉のゼーゲル式

	1	2	3*	4**	5**	6**	7	8	9*	10**	11**	12**
KNaO	0.200	0.200	0.259	0.170	0.170	0.170	0.200	0.200	0.259	0.170	0.170	0.170
Li ₂ O	—	0.150	—	0.060	0.060	0.060	—	0.150	—	0.060	0.060	0.060
CaO	0.600	0.150	0.468	0.500	0.500	0.500	0.600	0.150	0.468	0.500	0.500	0.500
MgO	0.100	—	—	—	0.085	0.170	0.100	—	—	—	0.085	0.170
BaO	0.100	0.500	0.105	0.100	0.100	0.100	—	—	—	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	0.100	0.500	0.105	0.100	0.100	0.100
ZnO	—	—	0.168	0.170	0.085	—	—	—	0.168	0.170	0.085	—
Al ₂ O ₃	0.400	0.350	0.350	0.325	0.325	0.325	0.400	0.350	0.350	0.325	0.325	0.325
SiO ₂	4.000	4.000	3.300	3.500	3.500	3.500	4.000	4.000	3.300	3.500	3.500	3.500

* 外割でフリット (#12-3614) 6% 添加

** 外割でフリット (#12-3614) 10% 添加

酸バリウム，炭酸ストロンチウム，12-3614 フリットを用いた．基礎釉 No. 1 から 6 は Ba 系であり，No. 7 から 12 は重金属である Ba を Sr で置換した低環境負荷型釉薬¹⁾である．

各基礎釉に外割で CuO 2%，CuO 5%，CuO 5% + Fe₂O₃ 1%，CuO 5% + TiO₂ 3%，CuO 5% + SnO₂ 5% 添加し，1つの基礎釉に対して5種類の銅釉を調合した．得られた釉薬を半磁器土及び並こし土に施釉し，図1に示す6通りの方法で焼成した．

して炭化ケイ素 (SiC, #1000) を 0.5 から 5% 添加し，釉薬を調合した．得られた釉薬を半磁器土及び並こし土に施釉し，電気炉で酸化焼成した．昇温時間は約 9 時間，最高温度 1180 °C で 30 分間保持した．

3. 結果と考察

3. 1 銅の添加量の検討及び金属酸化物添加の効果

CuO の添加量を変化させて酸化焼成した試験体の外観を図2に示す．添加量が 2% までは青色 (トルコ青)，3 から 10% で緑色 (織部) となるが，添加量が増加するにつれて釉薬表面に溶けきれなかった銅の析出が見られた．また 10% より多くなると釉薬表面は黒く結晶化した．一般的にも，高火度で焼成される織部には銅が 3 から 5% 添加されている．これらのことから，本研究では基本となる CuO の添加量を 5% とした．

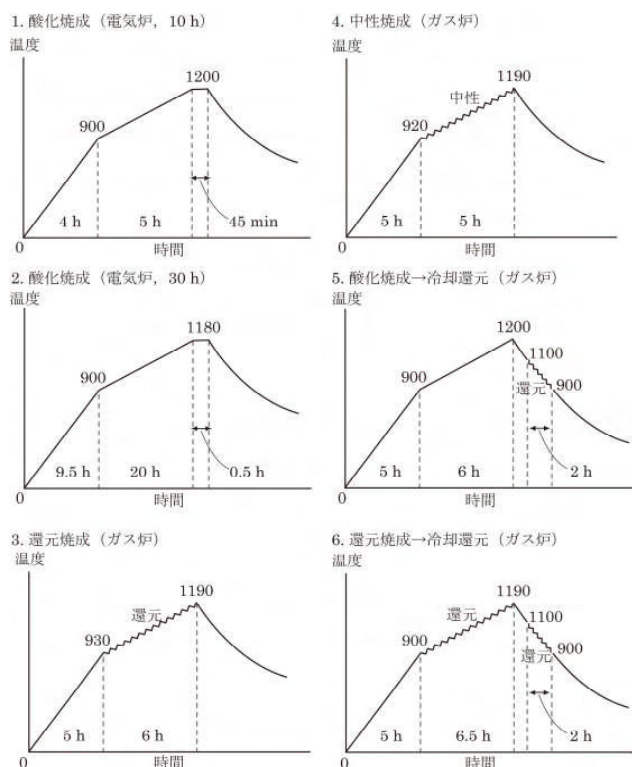


図 1 焼成方法

2. 4 還元剤の添加効果試験

表 1 の基礎釉に外割で CuO を 0.5%，還元剤と

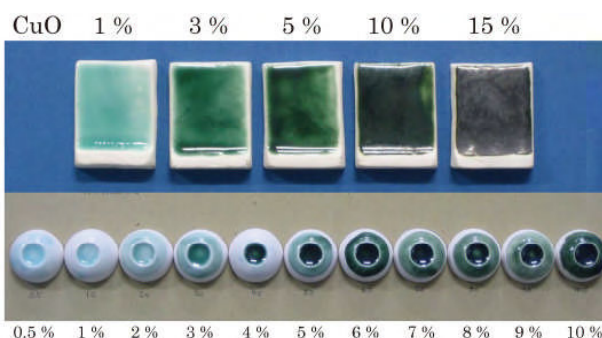


図 2 銅の添加量による変化

次に XRF による透明釉，半磁器土及び五斗蒔白土の成分分析結果を表 2 に示す．半磁器土と五斗蒔白土を比較すると，Fe₂O₃ 及び TiO₂ の含有量に差が見られる．また，当然ながら用いた透明釉

表 2 釉薬及び素地の成分分析結果 (wt %)

	中火度用 石灰透明釉	半磁器土	五斗蒔白土
SiO ₂	58.96	68.96	76.71
Al ₂ O ₃	11.96	20.90	14.81
Fe ₂ O ₃	0.14	0.51	0.82
TiO ₂	0.07	0.36	0.65
MnO	0.01	0.01	0.02
CaO	6.01	0.16	0.08
MgO	0.17	0.09	0.15
Na ₂ O	2.92	0.37	—
K ₂ O	3.13	1.81	0.85
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.02
Ig. Loss	6.04	6.67	5.58
Total	89.39*	99.88	99.70

* その他, B₂O₃, BaO, ZnO等を含む

に Fe₂O₃ 及び TiO₂ はほとんど含まれていない。このことから、これらの成分を釉薬に添加することにより、銅の発色が変化することが考えられる。

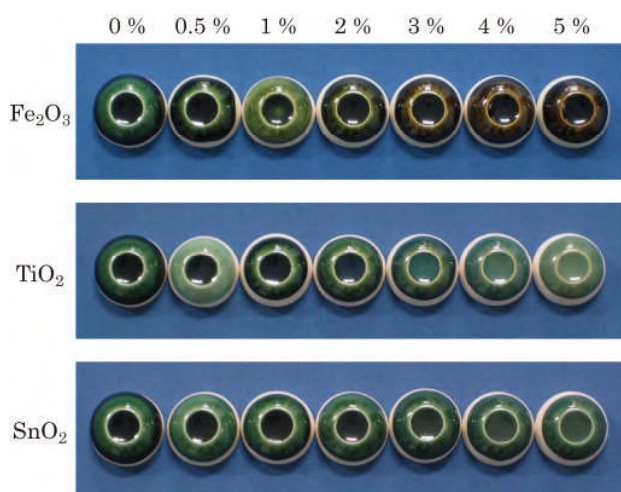


図 3 添加剤の効果 (Fe₂O₃, TiO₂, SnO₂)

図 3 に Fe₂O₃, TiO₂, SnO₂ を添加し、酸化焼成した試験体の外観を示す。Fe₂O₃ を添加すると、1%までは深みのある緑色となったが、2%以上では鉄の発色が強くなり、茶色がかった釉薬となった。TiO₂ を添加した場合、添加量が増加すると表面に青白い結晶が見られるようになり、4%以上で釉薬全体が青白く乳濁した。また SnO₂ を添加すると、2%までは大きな変化はないが、3%以上で白く乳濁した。これらは、高火度で焼成された織部でよく見られる釉薬がたまった部分が青白く(白く)なる現象と類似している。その他の添加剤については、CoO は少量でも影響が大きく、0.5%で青色となり、1%以上では濃紺となった。

NiO は 3%以上添加するとメタリック調の渋い緑のマット釉となった。MnO₂ については、添加による変化は少なく、4%以上で暗い緑となった。これらのことから、適当な添加剤及びその量を考慮することで、銅の発色を制御することができる。

3. 2 基礎釉組成及び焼成雰囲気の違いによる銅の発色

表 1 に示す基礎釉のうち、No. 2 のみ貫入が見られ、それらの一部は時間の経過と共に釉薬の剥離が発生した。また、Ba を Sr で置換しても、貫入の有無、銅の発色について殆ど差違はなかったので、置換が可能であると考えられる。

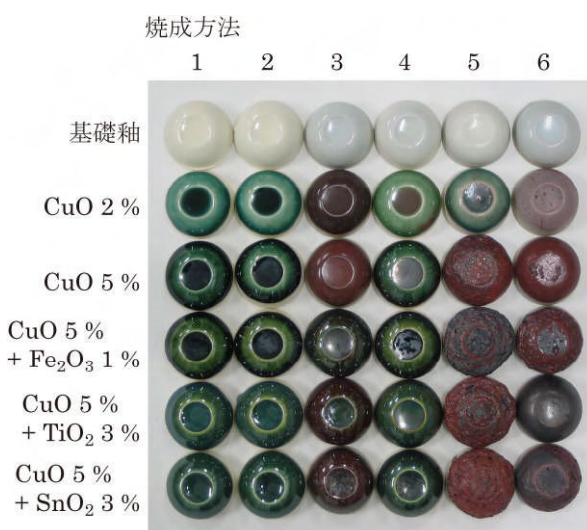


図 4 焼成方法による変化 (基礎釉 No. 3, 半磁器土)

一例として、No. 3 の結果を図 4 に示す。酸化焼成 (焼成方法 1, 2) では、焼成時間による発色の違いを 10 及び 30 時間の比較で試みたが、明確な違いは見られなかった。還元焼成 (焼成方法 3) では、赤く発色しているが、通常、辰砂と言われる釉薬では銅の添加量は 1%未満とされており、今回は 2 ないし 5%添加しているため、鈍い赤の発色となった。中性焼成 (焼成方法 4) では、基礎釉組成によって、緑か赤の発色、或いは緑と赤が混在した発色を示した。冷却還元 (焼成方法 5, 6) では、図 4 に示すように釉薬表面が荒れてしまい、陶磁器製品には適していないと思われる。

次に、今回試験したテストピースの中から、いくつかの特徴的な銅釉を図 5 に示す。(a)に見られるように、CuO 5%に TiO₂ を 3%添加して酸化焼成した場合、釉が厚い層は青白く乳濁する。これ

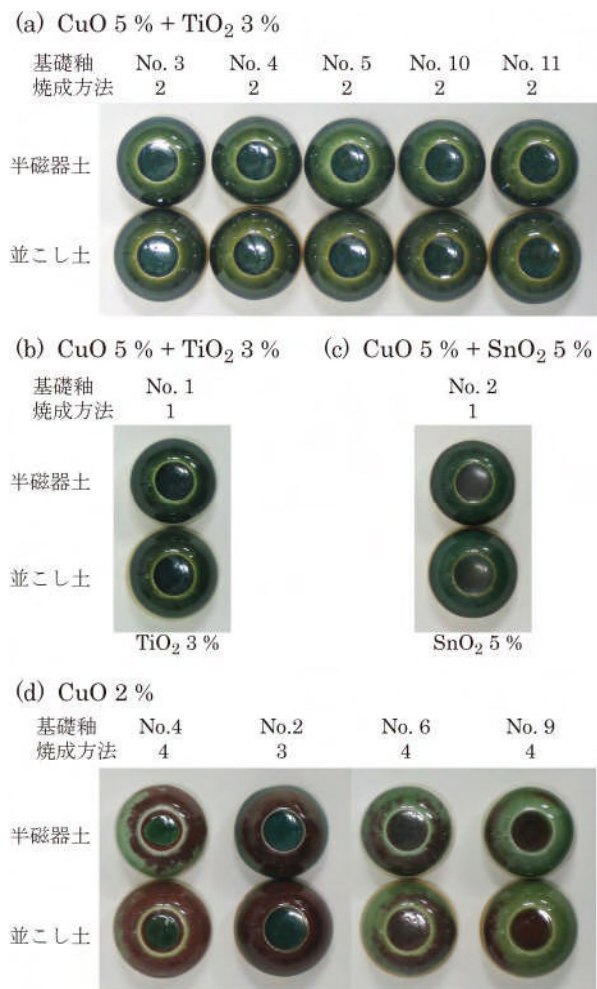


図 5 様々な銅釉 (a), (b) CuO 5 % + TiO₂ 3 %, (c) CuO 5 % + SnO₂ 5 %, (d) CuO 2 %

は、10 時間より 30 時間焼成した方が明確に見られた。また(b)では、全体的な乳濁はせずに青白い結晶が析出した深みのある緑の発色が得られた。(a)と同様に TiO₂ を 3 % 添加しているが、基礎釉組成によっては異なる発色をした。次に、No. 2 に SnO₂ を 5 % 添加して酸化焼成した(c)の場合、マット状の青みがかかった緑になった。更に(d)に示すように、CuO 2 % で中性焼成(一部、還元焼成)した場合、緑と赤が混在する、不安定ながらも興味深い発色になった。これらは、基礎釉組成によって緑が主の場合と赤が主の場合があった。

3. 3 還元剤添加の効果

還元剤を添加することにより、酸化焼成で辰砂の様に赤く発色する銅釉の可能性を調べた。従来から、銅釉に対する還元剤としては SiC がよく用いられているが、SiC には釉薬が発泡する、黒く変色する等の欠点がある。本研究でも、ほとんど

の釉薬に発泡が見られたが、No. 10 のみ発泡がない釉薬であった。その試験体の外観を図 6 に示す。SiC の添加量が 1 % までは発泡もなく、銅が還元されて赤色の釉薬となった。それ以上添加すると還元はされるが、発泡が見られ、黒ずんだ部分があった。また、半磁器土よりも並こし土の方が鮮やかな赤色であった。これは素地の成分、つまり Fe₂O₃ 及び TiO₂ の差によるものと考えられる。

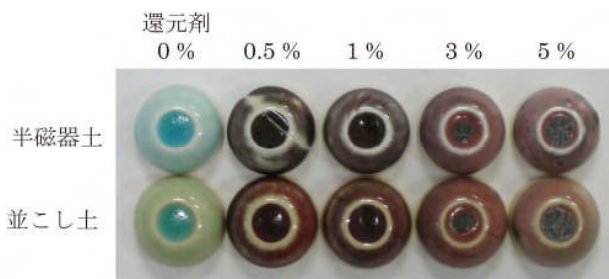


図 6 還元剤 SiC による変化 (基礎釉 No. 10)

No. 10 が発泡のない釉薬であったのは、釉薬の組成によるものと考えられる。発泡の程度が小さかった幾つかの基礎釉も考慮に入れると、Al と Si の比が 1 対 11 であること、フリットが含まれているという 2 つのことが推測されるが、今後更に試験をする必要がある。

4. まとめ

中火度で焼成可能な銅釉の開発を目的として研究を行い、以下の結果が得られた。

- ・ 適当な添加剤及びその量を考慮することで、銅の発色を制御することができた。
- ・ バリウムをストロンチウムで置換しても貫入及び銅の発色に差はなく、置換が可能であった。
- ・ 基礎釉及び焼成方法を変えることで、様々な発色の銅釉が得られた。
- ・ 還元剤 SiC を添加しても発泡せず、酸化焼成で赤く発色する銅釉の調合が得られた。

参考文献

- 1) 山本佳嗣ほか：“萬古焼に適した新規低環境負荷型陶磁器釉薬の開発”。平成 17 年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, No. 30, p47-52 (2006)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)