

均窯釉及び辰砂釉の研究

永柳 辰一 光松 正人 松下 福三 小谷 勇

Study on the Chün Yao Glaze and Copper Red Glaze
by

Tatsuichi NAGAYANAGI, Masato MITSUMATSU, Fukuzo MATSUSHITA and Isamu KOTANI

常滑焼製品の高付加価値化のため、高火度還元焼成の高級陶器釉である均窯釉及び辰砂釉を常滑産地で実用化しやすい中火度焼成用釉薬として開発した。天然いす灰、長石、鼠石灰及び珪石を主成分とし、発色剤には銅フラックスを調製して用いた。融剤に用いた炭酸バリウムと炭酸ストロンチウムは銅の赤色の発色に良好な結果を与えた。また、各焼成温度別釉は釉薬中の B_2O_3 のモル数をフリットの添加量で変化させることにより調製した。焼成条件は、所定の温度で40～60分保持し、還元焼成における還元ガスにはLPガスを用い、 CO 2.5～4.0%、 CO_2 5.0～8.1%が適正濃度であった。釉表面の色調は安定した均窯釉の赤紫色又は辰砂釉の赤色を示した。両釉は同時に還元焼成ができるため製品への掛分けが容易である。

1. まえがき

常滑焼製品の高付加価値化への展開が望まれている。このために、高級感のある還元釉の代表である均窯・辰砂釉を常滑地区で用いられている比較的低い焼成温度(1160～1230℃)の素地に適した釉薬の開発を試みた。

本研究においては、釉組成、金属酸化物の添加量及び焼成条件と釉の発色との関係について検討した。

2. 実験方法及び結果

2.1 釉薬原料

釉の原料には、福島長石、天草陶石、天然いす灰、鼠石灰、骨灰、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、タルク、日本珪瑯製K0フリット、インドネシアカオリン、福島珪石等を選定した。

着色剤、助剤には、銅フラックス2種類、日陶産業製黒浜、水酸化第二鉄、酸化コバルト、酸化錫、金属鉄A(福田金属製金属鉄粉)、金属鉄B(キシダ化学製還元鉄特級)等を使用した。

作製した銅フラックス2種類のゼーゲル式と調合割合を表1に示す。焼成温度は1170℃で30分保持とし、放冷後、振動ミルで平均粒子径20 μm に粉碎して用いた。

2.2 試験素地

使用原料にとこなめ焼協同組合製白5号土を用いて押

表1 銅フラックスのゼーゲル式と調合割合

品 名	ゼーゲル式 (モル)	調合割合 (%)
銅フラックス No.1	0.7CuO	酸化銅 46.1
	0.1BaO	炭酸バリウム 16.2
	0.2CaO	蛍石 12.8
	0.2SnO ₂	酸化錫 24.9
		(1170℃焼成)
銅フラックス No.2	0.7CuO	酸化銅 52.8
	0.1BaO	炭酸バリウム 18.6
	0.1Li ₂ O	蛍石 7.4
	0.1CaO	酸化錫 14.2
	(1170℃焼成)	炭酸バリウム 7.0

出成形し、W30×D40×H4mmの試験素地とした。750℃で素焼きした後、釉薬を掛けて本焼を行った。

2.3 粉碎及び施釉方法

遊星ミル、らいかい機及びボットミルにて粉碎混合し、施釉はディッピング法で行った。

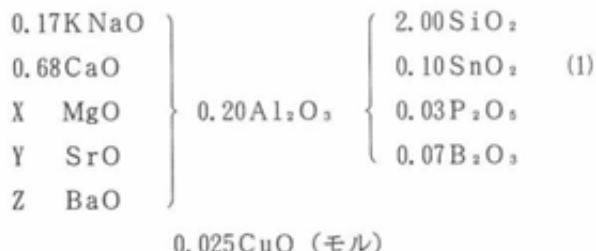
2.4 焼成条件と均窯・辰砂釉の発色

電気炉で昇温速度を80℃/hとし、所定の温度で40～60分保持を標準とした。また、還元雰囲気調節はLPガスで行った。

2.5 釉組成の割付け

均窯釉、辰砂釉のゼーゲル式中の塩基性酸化物としてKNaO、CaO、MgO、SrO、Li₂O、BaOを選択した。このうち、KNaOと他の塩基性酸化物の何れか

1種類を一定として他の3種類を三角座標に割付けて銅の発色について調べた。ただし、 CuO 、 Al_2O_3 と SiO_2 、 SnO_2 、 P_2O_5 、 B_2O_3 のモル数は一定とした。この結果、中火度焼成では、 Li_2O 以外はすべて銅の赤色発色に効果があったのでこの予備実験の結果より、均窯釉、辰砂釉のゼーゲル式を下記のように決定した。よって今後は Li_2O を用いない銅フラックスNo.1のみを用いた。



三角座標による割付けを図1に示す。

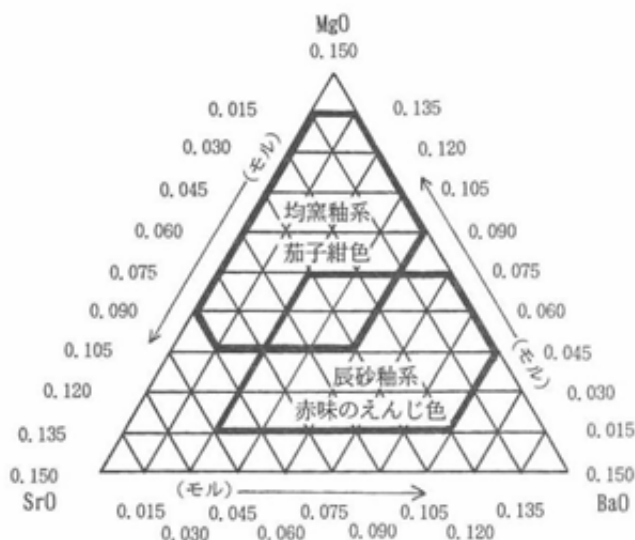


図1 MgO-SrO-BaO系 焼成性状
(1230℃焼成還元60分)

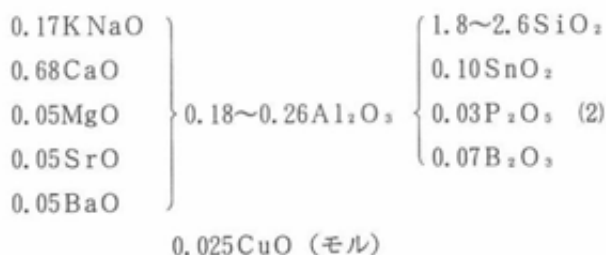
2.6 基礎釉中の塩基性酸化物の添加量と発色

2.5に示した(1)式を基にKNaO、CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 P_2O_5 及び B_2O_3 を一定にしてMgO、SrO及びBaOのモル数を変化させて1230℃で還元焼成した結果を図1に併せて示す。赤紫色系均窯釉は、MgO 0.045~0.135モル、SrO 0~0.09モル、BaO 0~0.06モルの範囲で得られた。赤色系辰砂釉はMgO 0.015~0.075モル、SrO 0~0.105モル、BaO 0.03~0.105モルの範囲で得られた。焼成温度を1170、1210及び1230℃の3段階で焼成したところ、発色の傾向は、MgOのモル数が多くSrOとBaOのモル数が少ない組成で均窯系の釉となった。辰砂系の釉はMgOとSrOのモル数が少なく、BaOのモル数が多い組成でやや濃い赤色となった。この結果から明るい辰砂釉を得るためにはCuOの

モル数を少なくする必要がある。試験した範囲内で両釉のMgO、SrO及びBaOのモル数を検討した結果、三角座標中における塩基性酸化物のモル数は均窯釉、辰砂釉の両釉に適する値として、MgO 0.05、SrO 0.05、BaO 0.05とした。

2.7 基礎釉中のアルミナとシリカの添加量と発色

塩基性酸化物を一定として、中性酸化物と酸性酸化物の変化による均窯釉、辰砂釉の発色試験をした。ゼーゲル式を下記のように決めた。



(2)式のゼーゲル式で、 Al_2O_3 と SiO_2 のモル数の影響を調べた。1180~1230℃の範囲で焼成した中から1230℃焼成の結果を写真1に示す。この結果から良好な赤紫色系均窯釉となる範囲は Al_2O_3 のモル数が0.18~0.24と SiO_2 のモル数が1.8~2.6であった。すなわち、均窯釉は Al_2O_3 のモル数が少なく SiO_2 のモル数が多い組成が良い。

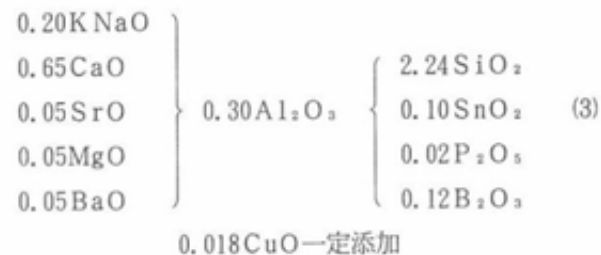
しかし、還元ガス濃度が高い場合は辰砂釉の赤色の呈色となる。還元ガス濃度範囲を広くするためには、他の金属酸化物で調整する必要がある。たとえばCoOの添加が考えられる。

一方、赤色系辰砂釉となる範囲は Al_2O_3 のモル数が0.20~0.26で SiO_2 のモル数が1.8~2.6であった。

均窯釉に比べて辰砂釉は Al_2O_3 のモル数が多く SiO_2 のモル数が少ない組成で好結果を得る。しかし、赤色系辰砂釉としては、やや赤色は暗く、明るい赤色にするにはCuOのモル数を少なくする必要がある。

2.8 辰砂釉における鉄化合物添加と釉の発色

赤色系辰砂釉を安定させるため各種の鉄化合物を添加してその発色を調べた。釉のゼーゲル式は(3)式のとおり。



赤色系辰砂釉を安定させるため各種の鉄化合物を添加してその発色状態を調べた。添加した鉄化合物とその添加量を、表2に示す。鉄化合物を添加した釉の発色及びその釉面の状態を写真2に示す。

表2 鉄化合物の添加量と釉の発色

化学式	分子量	原料名	添加量	呈色
Fe_2O_3	232	黒浜	0.8%	濃い銅赤
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	107	水酸化第二鉄	0.8%	濃い銅赤
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	271	塩化第二鉄	0.8%	明い銅赤
Fe	56	金属鉄A	0.8%	濃い銅赤
Fe	56	金属鉄B	0.8%	明い銅赤

この釉の組成は(3)式のゼーゲル式に黒浜、水酸化第二鉄、塩化第二鉄、金属鉄A、金属鉄Bを0.8%添加してその発色を検討した結果、すべてが鉄を添加しない組成より赤色系の発色は安定した。

2.9 1160～1170℃用均窯釉の Al_2O_3 と SiO_2 の変化と発色

さらに、各焼成温度別の釉薬は上記(2)、(3)式の試験で得た釉組成を基にして Al_2O_3 、 SiO_2 及び B_2O_3 のモル数を変化させて調べた。この場合CuOのモル数は銅フラックスNo.1から全部取り入れた。1160～1170℃焼成用均窯釉の割付けを次に示す。

$$\left. \begin{array}{l} 0.17\text{KNaO} \\ 0.68\text{CaO} \\ 0.05\text{MgO} \\ 0.05\text{SrO} \\ 0.05\text{BaO} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 0.18 \sim 0.24 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 2.0 \sim 2.6\text{SiO}_2 \\ 0.10\text{SnO}_2 \\ 0.03\text{P}_2\text{O}_5 \\ 0.08\text{B}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \quad (4)$$

0.025CuO (モル) 一定
CoO 0.2%

表3 1160～1170℃用均窯釉の調合割合

(%)

	Na ₂ Flux	KOFrit	天然けい灰	天草陶石	福島長石	骨灰	鼠石灰	BaCO ₃	黒浜	SrCO ₃	酸化錫	カリン	福島珪石
1	1.6	5.9	16.0	4.5	25.7	2.3	11.8	3.4	0.9	2.8	5.3	2.9	16.9
2	1.5	5.6	15.3	4.3	24.6	2.2	11.3	3.3	0.8	2.7	5.0	2.7	20.2
3	1.4	5.4	14.7	4.2	23.6	2.1	10.8	3.2	0.8	2.6	4.8	2.6	23.8
4	1.4	5.2	14.1	4.0	22.6	2.0	10.4	3.0	0.8	2.5	4.6	2.5	26.9
5	1.6	5.8	15.9	4.5	25.4	2.3	11.7	3.4	0.9	2.8	5.2	4.7	15.8
6	1.5	5.6	15.2	4.3	24.3	2.2	11.2	3.3	0.8	2.6	5.0	4.5	19.5
7	1.4	5.3	14.6	4.1	23.3	2.1	10.7	3.1	0.8	2.5	4.8	4.4	22.9
8	1.4	5.1	14.0	4.0	22.4	2.0	10.3	3.0	0.8	2.4	4.6	4.2	25.8
9	1.5	5.8	15.7	4.4	25.2	2.3	11.6	3.4	0.9	2.7	5.2	6.6	14.7
10	1.5	5.5	15.0	4.2	24.1	2.2	11.1	3.2	0.8	2.6	4.9	6.3	18.6
11	1.4	5.3	14.4	4.1	23.1	2.1	10.6	3.1	0.8	2.5	4.7	6.1	21.8
12	1.4	5.1	13.9	3.9	22.2	2.0	10.2	3.0	0.8	2.4	4.6	5.8	24.7
13	1.5	5.7	15.5	4.4	24.9	2.3	11.5	3.3	0.8	2.7	5.1	8.4	13.9
14	1.5	5.5	14.9	4.2	23.9	2.2	11.0	3.2	0.8	2.6	4.9	8.1	17.2
15	1.4	5.2	14.3	4.0	22.9	2.1	10.5	3.1	0.8	2.5	4.7	7.7	20.8
16	1.3	5.0	13.7	3.9	22.0	2.0	10.1	2.9	0.7	2.4	4.5	7.4	24.1

酸化コバルト 0.2%、CMC 0.2%、水分 75% 一定添加

(4)式の調合割合を表3に示す。

(4)式のゼーゲル式の範囲では、すべての釉が赤紫色系均窯釉の発色となった。この釉組成は酸化コバルトを0.2%添加しているため青味の赤紫色が安定して得られた。その状況を写真3に示す。写真3から Al_2O_3 のモル数が多く SiO_2 のモル数が少ない組成で青紫色となり、 Al_2O_3 のモル数が少なく SiO_2 のモル数が多い組成で赤紫色となった。

2.10 1160～1170℃用辰砂釉の Al_2O_3 と SiO_2 の変化と発色

1160～1170℃焼成用辰砂釉の割付けを以下に示す。

$$\left. \begin{array}{l} 0.20\text{KNaO} \\ 0.65\text{CaO} \\ 0.05\text{MgO} \\ 0.05\text{SrO} \\ 0.05\text{BaO} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 0.24 \sim 0.30 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 2.0 \sim 2.6\text{SiO}_2 \\ 0.10\text{SnO}_2 \\ 0.02\text{P}_2\text{O}_5 \\ 0.12\text{B}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \quad (5)$$

0.018CuO (モル) 一定

(5)式の調合割合を表4に示す。

(5)式のゼーゲル式の範囲では、すべての釉が赤色の辰砂釉の発色となった。その状況を写真4に示す。

Al_2O_3 のモル数が多く SiO_2 のモル数が少ない組成で赤色となり、 Al_2O_3 のモル数が少なく SiO_2 のモル数が多い組成で桃色がかかった赤紫色となった。

表4 1160～1170℃用辰砂釉の調合割合

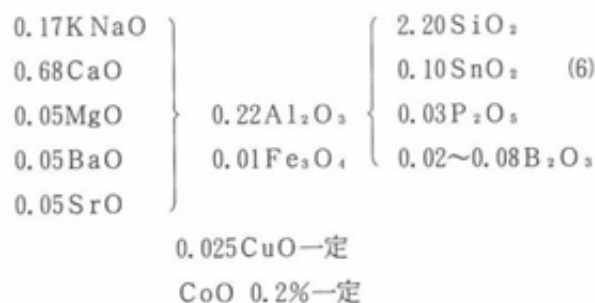
(%)

No.	Flux	KOFrit	天然けい灰	天草陶石	福島長石	骨灰	鼠石灰	BaCO ₃	黒浜	SrCO ₃	酸化錫	カリシ	福島珪石	珪砂
1	1.1	8.5	14.4	4.4	27.0	1.2	11.8	3.4	0.8	2.7	5.2	7.5	11.8	0.2
2	1.0	8.2	13.8	4.2	25.9	1.1	11.3	3.3	0.8	2.6	5.0	7.2	15.4	0.2
3	1.0	7.8	13.2	4.0	24.9	1.1	10.8	3.1	0.8	2.5	4.8	6.9	18.9	0.2
4	1.0	7.5	12.7	3.9	23.9	1.1	10.4	3.0	0.7	2.4	4.6	6.6	22.0	0.2
5	1.1	8.4	14.2	4.3	26.8	1.2	11.7	3.4	0.8	2.7	5.1	9.2	10.9	0.2
6	1.0	8.1	13.6	4.1	25.7	1.1	11.2	3.2	0.8	2.5	4.9	8.9	14.7	0.2
7	1.0	7.8	13.1	4.0	24.6	1.1	10.7	3.1	0.8	2.4	4.7	8.5	18.0	0.2
8	1.0	7.5	12.6	3.8	23.7	1.0	10.3	3.0	0.7	2.4	4.6	8.2	21.0	0.2
9	1.1	8.4	14.1	4.3	26.5	1.2	11.6	3.3	0.8	2.6	5.1	11.0	9.8	0.2
10	1.0	8.0	13.5	4.1	25.4	1.1	11.1	3.2	0.8	2.5	4.9	10.5	13.7	0.2
11	1.0	7.7	13.0	3.9	24.4	1.1	10.7	3.1	0.8	2.4	4.7	10.1	16.9	0.2
12	1.0	7.4	12.5	3.8	23.5	1.0	10.2	2.9	0.7	2.3	4.5	9.7	20.3	0.2
13	1.1	8.3	13.9	4.2	26.2	1.2	11.4	3.3	0.8	2.6	5.0	12.7	9.1	0.2
14	1.0	7.9	13.4	4.1	25.2	1.1	11.0	3.2	0.8	2.5	4.8	12.2	12.6	0.2
15	1.0	7.6	12.9	3.9	24.2	1.1	10.6	3.0	0.8	2.4	4.7	11.7	15.9	0.2
16	0.9	7.3	12.4	3.8	23.3	1.0	10.2	2.9	0.7	2.3	4.5	11.3	19.2	0.2

CMC 0.2%、水分 75% 一定添加

2.11 B₂O₃添加による各焼成温度別釉

(4)式、(5)式で得られた釉組成を基にB₂O₃を変化させて1160～1220℃用に適応できる組成を得た。各温度別の均窯釉のゼーゲル式を(6)式に、調合割合を表5にそれぞれ示す。

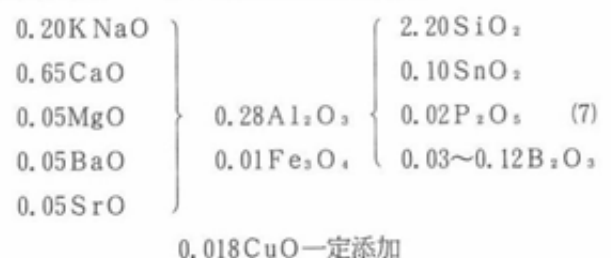


B₂O₃のモル数を0.02～0.08の範囲で試験した結果、表5に示した焼成温度で良好な赤紫色の均窯釉となった。焼成条件はLPガスでCO 3.0%、CO₂ 7.0%で所定の温度で45分保持したものが良好な釉性状を示した。

各温度別の辰砂釉のゼーゲル式を(7)式に、調合割合を表6にそれぞれ示す。

辰砂釉はB₂O₃のモル数を0.03～0.12の範囲で試験した結果、表6に示した焼成温度で良好な赤色の辰砂釉と

なった。焼成条件はLPガスでCO 3.0%、CO₂ 7.0%で所定の温度で45分保持したものが良好な釉性状を示した。次にゼーゲル式と調合量を示す。



2.12 焼成条件

中火度焼成用均窯釉、辰砂釉の焼成条件として、還元ガス濃度とその保持時間が発色に大きく影響するが、更に、還元焼成の開始温度も影響する。今回の実験において各焼成温度別釉の所定の焼成温度より50℃低い温度から還元焼成を開始した。

この時の還元ガス濃度はCO 2.5～4.0%及びCO₂ 5.0～8.1%が適正であった。定性的には、CO濃度を薄くして還元時間を長くするか、ガス濃度を濃くして還元時間を短くすると明るい赤色の釉面が得られる。

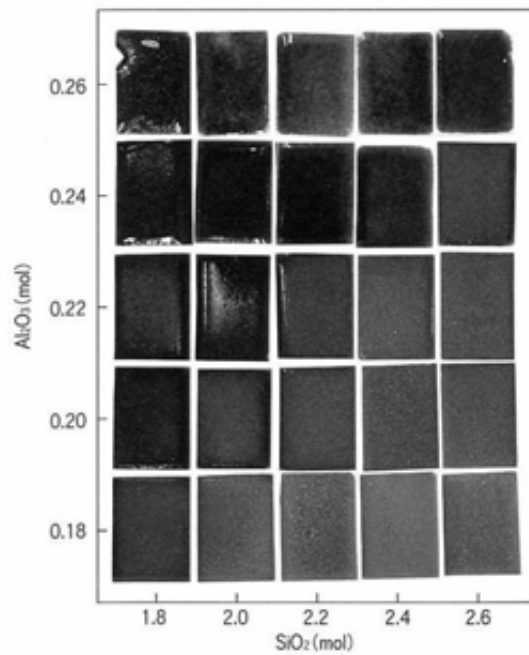


写真1 基礎釉中のアルミナ・シリカの変化と発色
(1230℃焼成)

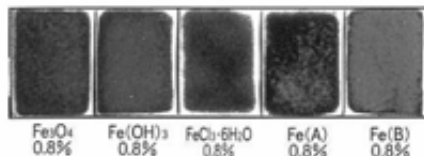


写真2 各種鉄化合物の添加量と発色

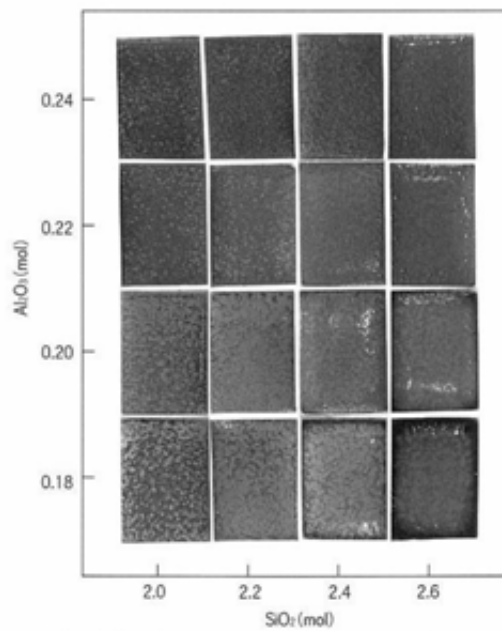


写真3 均窯釉のアルミナ・シリカの変化と発色
(1170℃焼成)



写真5 均窯釉(食器)

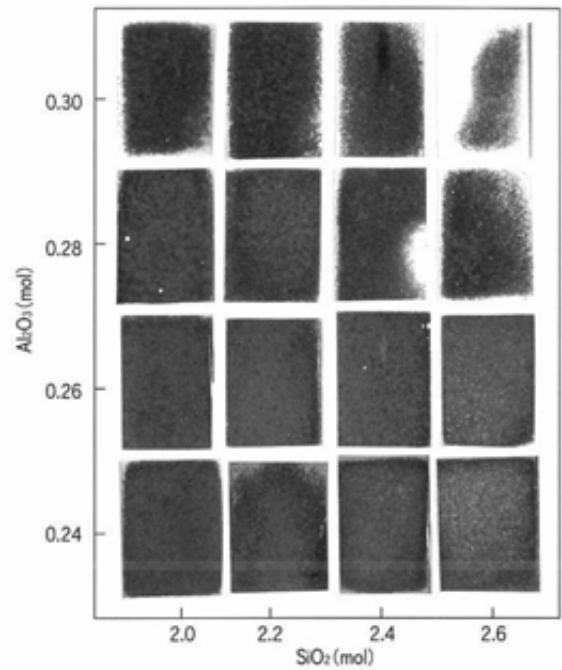


写真4 辰砂釉のアルミナ・シリカの変化と発色
(1170℃焼成)



写真6 辰砂釉(食器)



写真7 辰砂釉(置物、花器、茶器)



写真8 均窯釉、辰砂釉(掛分け皿)

表5 焼成温度別均窯釉の調合割合 (%)

B ₂ O ₃ (モル)	0.08	0.06	0.04	0.02
焼成温度 (°C)	1160	1180	1200	1220
福島長石	24.1	26.3	28.5	30.8
福島珪石	18.4	17.9	17.5	17.1
天然いす灰	15.0	15.1	15.2	15.3
鼠石灰	11.1	11.3	11.6	11.8
インドネシアオリソ	6.3	5.4	4.5	3.6
天草陶石	4.2	4.3	4.3	4.3
酸化錫	4.9	5.0	5.0	5.0
KOフリット	5.5	4.2	2.8	1.4
炭酸バリウム	3.2	3.2	3.3	3.3
炭酸ストロンチウム	2.6	2.6	2.6	2.7
骨灰	2.2	2.2	2.2	2.2
銅フラックス No.1	1.5	1.5	1.5	1.5
黒浜	0.8	0.8	0.8	0.8
酸化コバルト	0.2	0.2	0.2	0.2

表6 焼成温度別辰砂釉の調合割合 (%)

B ₂ O ₃ (モル)	0.12	0.09	0.06	0.03
焼成温度 (°C)	1160	1180	1200	1220
福島長石	25.4	28.6	31.9	35.3
福島珪石	13.7	13.2	12.4	11.7
天然いす灰	13.5	13.6	13.7	13.8
鼠石灰	11.1	11.4	11.8	12.1
インドネシアオリソ	10.5	9.3	8.0	6.7
天草陶石	4.1	4.1	4.2	4.2
酸化錫	4.9	4.9	5.0	5.0
KOフリット	8.0	6.1	4.1	2.1
炭酸バリウム	3.2	3.2	3.2	3.3
炭酸ストロンチウム	2.5	2.5	2.6	2.6
銅フラックス No.1	1.0	1.0	1.0	1.1
骨灰	1.1	1.1	1.1	1.1
タルク	0.2	0.2	0.2	0.2
黒浜	0.8	0.8	0.8	0.8

3. 試 作

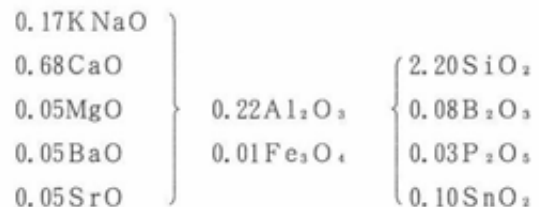
試験結果で最も良好な発色を示した釉薬を用いて花器、食器、置物等を試作した。釉の調製は7kg調合でポットミル8時間粉碎とし、施釉はディッピング法と噴霧法で行った。

1170°C焼成用赤紫色系均窯釉として、表3に示したNo.10の調合割合を採用し、食器へ応用した。写真5に一例を示す。写真5に示したように安定した釉が得られた。この時の焼成条件は、CO 2.7%及びCO₂ 7.5%で45分保持した。一方、辰砂釉は表4に示したNo.10の調合割合を採用し、同様に食器、茶器、花器及び置物へ応用した。写真6、7に示したように赤色の鮮やかな辰砂釉を得た。写真8は均窯釉と辰砂釉を掛分けし同時に焼成したものである。

4. ま と め

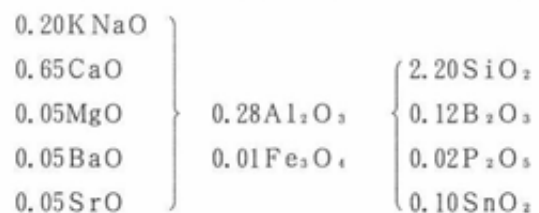
常滑焼製品の高付加価値化のため、高火度還元焼成の高級陶器釉である均窯釉及び辰砂釉を常滑産地で実用化しやすい中火度焼成(1160~1230°C)用釉薬として開発した。この結果は、下記のとおりにまとめられる。

(1) 例えば1160~1170°C用均窯釉のゼーゲル式は、



となり、着色剤は0.025CuO、CoOを0.2%外割で添加して得られる。

(2) 例えば1160~1170°C用辰砂釉のゼーゲル式は、



着色剤は0.018CuOとなる。

(3) 各焼成温度別釉はB₂O₃の添加により調製できた。

(4) 焼成条件は、所定の温度で40~60分保持し、還元焼成における還元ガスにはLPガスを用い、還元雰囲気としてCO 2.5~4.0%、CO₂ 5.0~8.1%が適正であった。釉表面の色調は、安定した均窯釉の赤紫色又は辰砂釉の赤色となった。

(5) 均窯釉及び辰砂釉は、同時に焼成できるため製品への掛分けが容易にできる。