

陶磁器釉薬の最近

(地独)京都市産業技術研究所 窯業系チーム

高石 大吾

Recent study and development of glaze for pottery

Taigo Takaishi

Pottery and Fine Ceramics Lab., Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Culture

1. はじめに

陶器のような白い肌，という美肌の誉め言葉がある。これは白く滑らかな肌を表現したものであるが，最近ではメイク後のきめ細かいマットな状態を陶器肌とも言うらしい。いずれにせよ綺麗な肌質を表す言葉が，陶磁器の表面をコーティングする釉薬から連想されたことは興味深い。釉とはしかし，単純なガラスによるコーティングではない。ガラスによく似ているが，原料調合や焼成条件等により，完全に融けたのか未熔融成分や気泡が残存しているか，結晶が析出しているか等々，色も質感も千変万化する。そこに価値を見出されることもあり，完璧に管理

された品質を要求されるニューガラスとの違いがある。

釉薬の種類は，温度による分類と使用原料による分類がある [1, 2]。焼成温度による分類では，750～900℃で融ける釉薬を低火度釉といい，京都の楽焼の釉などが代表的である。1000～1150℃位を中火度釉，1200℃以上で融ける釉薬を高火度釉といい，多くの陶器・磁器がこの範疇である。使用原料による分類には，生釉（水に溶けない原料；長石や石灰石，珪石等をそのまま配合）とフリット釉（水に混ぜると溶ける原料；炭酸ソーダ，硼砂等を一度熔融しガラス化し粉碎），灰釉と土石釉といった分け方がある。主な原料として，天然の草木を燃やした灰，天然鉱石，工業薬品等が使用される。長石が最も多く使用されており，実用ガラスの使用原料と共通する部分もあるが，灰や粘土質鉱物などは陶磁器釉薬特有料といえる。釉薬の成分を塩基性成分 (Na_2O , K_2O , CaO 等)，中性成分 (Al_2O_3

〒 615-0053

京都府京都市下京区中堂寺粟田町 91

TEL 075-326-6100

FAX 075-326-6200

E-mail: takaishi@tc-kyoto.or.jp

等)、酸性成分 (SiO_2 , B_2O_3 等) の3成分で表記したものをゼーゲル式と言う。 $n\text{R}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{RO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ のように塩基性成分1モルに対し、酸性成分、中性成分をそれぞれ比率で示し、釉薬の調合計算に用いる実用的な式である。酸化鉛や酸化亜鉛はここでは塩基とされるが、古くから酸化鉛が極めて重要なガラス成分であった理由は、中性成分的なPbの配位構造の変化と電子状態から理解できる [3]。

釉の役割や特徴として、陶磁器の素地(ボディ)をガラス質でコーティングすることで表面を滑らかにし、装飾的に美観を増す、汚れの付着を防ぎまた洗浄により容易に汚れを落とすことができる、吸水性の抑制、化学的耐久性の向上、機械的強度の向上等が挙げられる。近年では科学的な知見に基づきこれら機能性の向上を図るとともに、新たな機能性付与の取組みもなされている。本稿では、陶磁器用の無鉛釉薬の開発と製品化研究及び多用途展開の取組みについて紹介する。

2. 釉の無鉛化と製品開発事例

環境の観点から、有鉛ガラスフリットの代替開発は、琺瑯やガラスの分野では多くの研究がなされている。それらフリットはしかし、陶磁器分野においては熱膨張係数や焼成温度が異なることもあり、透明性・発色性及び耐酸性を要求される食器用楽薬製品などの低火度釉薬には、適用できない。

2.1 無鉛楽焼用釉薬の開発

飲食用陶磁器製品からの鉛及びカドミウムの溶出については、平成21年から適用された食品衛生法で厳しく規制されている。食器から溶出する鉛・カドミニウムの溶出試験方法は、一般的な食酢の濃度を想定した酢酸4%溶液に製品を24時間浸漬し(常温, 暗所)、溶出した鉛及びカドミウムを原子吸光やICPプラズマ発光分析で測定する。この課題に対応するため当所では、鉛成分を全く含有せずBi等の重金属も用

いない高機能(透明性・発色性・耐酸性)無鉛フリットを開発し京無鉛台薬として上市した。またこれに酸化金属を添加することで、従来の陶磁器用上絵具と同等の色合いと透明性・発色性を有する無鉛上絵具も開発し、「京無鉛和絵具」として商品化した [4, 5]。

上記の無鉛上絵具の調整技術は、耐酸性を有する組成について、熱膨張係数を $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}/\text{K}$ の範囲で自由に設計できる。この技術を用いて、楽焼用釉薬として使用できる条件(焼成時間 20min~9hr, 800~900℃で再溶融, 熱膨張係数 7×10^{-6}) でかつ白濁化や耐酸性の低下といったホウ酸異常による性能低下を起こさない基礎フリット(透明釉)の組成をバッチ計算した。このフリットをベースに炭酸リチウムとカオリンを添加して釉薬テストピースを作製し、釉性状と耐酸性を調べた。さらに実際に楽茶碗を作製・検討し、最適組成を決定した [6]。また色剤添加試験として、楽焼でよく用いられる、透明感のある緑色系と鉛色系の2色の楽焼用色釉薬を作製した。基礎フリットに酸化金属を添加し、楽焼素地に施釉後 800~900℃で再焼成する「後入れ添加法」と最初からバッチ組成に酸化金属を添加し 1300℃で溶融して着色フリットを作製し、その色フリットを楽焼素地に施釉後同様に再焼成する「焼き込み法」の2種類を試験した。伝統的な有鉛フリットを用いた楽焼色釉薬の試験体の色データ ($L^*a^*b^*$) を基準とし、後入れ添加法と焼き込み法で調製した、無鉛楽焼色釉薬試験体の色差を測定し、有鉛の楽焼色釉薬に近い色を持つ新規無鉛楽焼色釉薬を見出した。

さらに、本来の黒楽・赤楽を生み出す新含鉄原料を探し出すため、地元の楽焼窯元等の協力を得て、その元素組成比や釉性状を検討した。地質データベース(産業技術総合研究所地質調査総合センター)や京都庭石・土壁業者の協力を得て、新たな含鉄原料を見出すとともに、当研究所でこれまでに開発した透明性・発色性・耐酸性の良好な「京無鉛楽フリット技術」を活

用することで、新たな独自発色技術を開発した(図1)。赤楽と黒楽に用いる新規含鉄原料について、壁土として用いられている京都市東山の黄土と、建材として用いられている舞鶴で産出する輝緑凝灰岩を用いることで図2に示した無鉛赤楽茶碗と無鉛黒楽茶碗を製品化することができた。[7]

2.2 食洗機対応高級色絵磁器の開発

近年の食器洗浄機の急激な普及により、和食器についても、特に業務用食洗機に用いられるアルカリ性の洗剤に対して耐アルカリ性が要求されるようになってきている。京焼・清水焼や九谷焼などの高級陶磁器の特徴に、色鮮やかな上絵付の技法がある。耐酸性に優れた前述の無鉛釉薬は一方で耐アルカリ性には劣ることが明らかとなった。そこで、耐蝕性に優れた釉薬を見出し、高火度で焼付可能で、素地及び釉薬との反応性が少ない新規無鉛絵具による、食洗器対応高級色絵磁器の開発を行った[8]。図3に食洗器洗浄試験の結果を示す。耐蝕性釉薬と比較用無鉛上絵具に対し1000回連続洗浄試験を実施

し、光沢度計で反射率を測定した。比較用上絵具は洗浄回数の増加に伴い著しく反射率が低下したが、耐蝕性釉薬は1000回試験後もほとんど光沢度は変化せず、耐アルカリ性に優れることが分かった。試作品についても同様の実験を行い、色絵に全く劣化がないことが確認された。

3. 無鉛釉薬・フリットの展開と応用

辰砂釉と呼ばれる銅を発色剤として還元焼成することで得られる血紅色の釉薬がある。この釉薬は、焼成時の還元濃度に影響を受け易いため、不安定な釉薬として知られている。また、焼成中に一酸化炭素を使用するため危険性も伴う。合成した銅ナノ粒子を発色剤に用い、助剤として金属珪素を併用することにより酸化焼成でも赤色に発色する低環境負荷型釉薬を開発することが可能となった[9]。

蓄光無機顔料のタイルや避難指示版などへの利用を目的として、比較的低温で軟化する陶磁器用無鉛釉薬が活用された。図4に開発した試作品を示す。蓄光タイルの釉薬には、透明性、化学的耐久性、環境安全性、低融点(蓄光顔料が失活しない温度で焼付けられること)、顔料無機粒子と反応しないこと等が求められる。

釉薬の無鉛化と同様、顔料にも環境親和性が求められる。陶磁器で使われる赤色には、鮮やかな真っ赤、暖かみのあるオレンジ系や渋い赤など

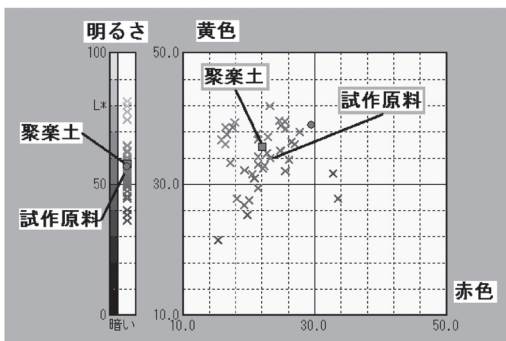


図1 無鉛赤楽釉薬の色値比較



図2 新規含鉄原料を用いた無鉛赤楽茶碗と無鉛黒楽茶碗

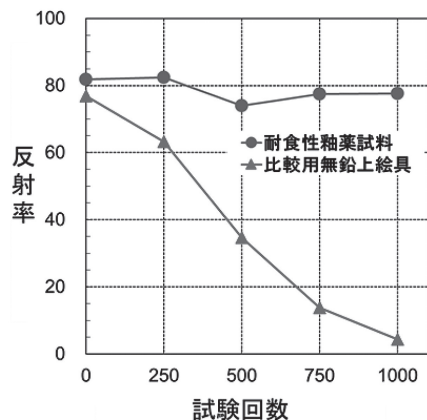


図3 繰り返し食洗機洗浄試験回数と光沢度変化

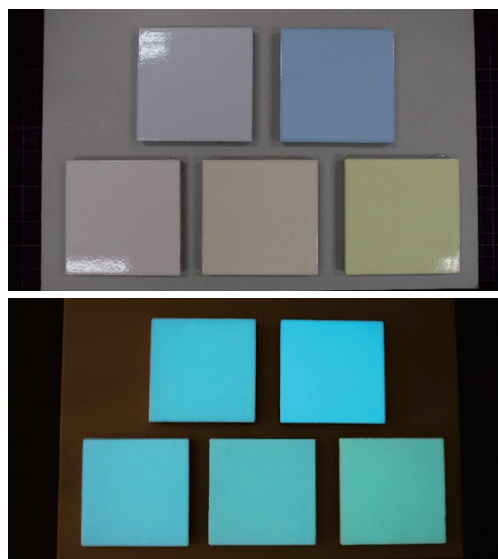


図4 釉薬技術を活用した蓄光タイル
(下図：暗所での発光)

様々な色味の表現がある。一般に最も鮮やかな赤色顔料はカドミウムレッド (Cd-Se 系) とされる。現在ではジルコンに包埋されたインクルージョンピグメントとして安全とされているが、やはり、有害物質である Cd を含まない顔料による着色が望まれている。ベンガラと呼ばれる酸化鉄 (ヘマタイト) による赤色は古くから用いられているが、近年、科学的な分析手法を駆使して、さらに鮮やかな赤色が得られることが明らかにされている [10]。無機顔料粒子の粒径とガラス中での分散の重要性が示唆されているが、無機顔料粒子とマトリックスであるガラスとの反応性の制御も課題となる。図5に釉薬層と赤絵層でのイオン拡散について示す [11]。釉薬層から赤絵の上絵層に Ca が拡散していることが明らかとなった。この結果を基により安定な釉薬が開発された。釉薬及びガラス中に機能性粒子を添加する場合、機能の効果的な発現のためには、ガラス組成からのアプローチ、化学的な安定性、軟化温度や粘性等の基礎的な知見が重要であることを示唆している。

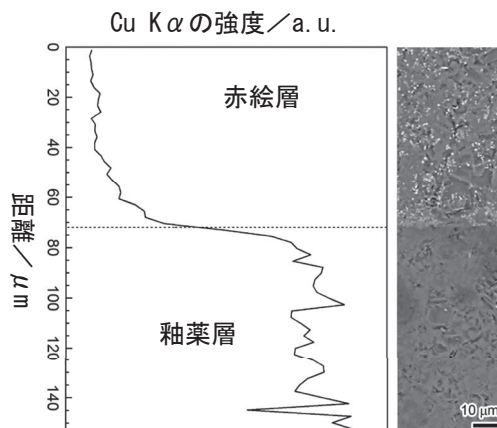


図5 釉薬テストピース断面のSEM画像とCa成分の線分析

4. おわりに

陶磁器は長い歴史を有するが、近年化学的な分析手法を用いることで、勘と経験で調合・焼成されてきた釉薬に秘められた、興味深い化学的な振舞いやナノレベルで制御された構造等が明らかになってきた。我々の身の回りにも、衛生陶器や建材タイルなどに抗菌・光触媒などの機能性付与に陶磁器釉薬技術が有効に活用されている事例は多い。しかしながら、国宝である曜変天目の謎が未だ完全には解明されていないように、陶磁器の釉薬に典型的な極めて複雑な非晶質系材料に関する理解はまだまだ十分とは言えない。それは一方で、複雑／不均質なガラス系材料が未知の大いなる可能性を秘めているともいえ、ガラス科学により新たな光があてられることを期待したい。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、平成18年度JSTシーズ発掘試験研究、平成20年度JST第2期研究成果最適展開支援事業(地域ニーズ即応型)研究、平成19年度JST地域資源活用型研究開発事業、大倉和親財団の支援を受けて実施されたものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] 大西政太郎, 土谷徹, 陶芸を学ぶ,
- [2] 素木洋一, 陶芸のための科学,
- [3] T. Takaishi, M. Takahashi, J. Jin, T. Uchino, T. Yoko, vol. 88, 6 (2005)
- [4] 今井寛治, 田口肇, 横山直範:京都市工業試験場研究報告, No.22, p38(1994)
- [5] 横山直範, 今井寛治:京都市工業試験場研究報告, No.25, p57(1997)
- [6] 横山直範, 京都市産業技術研究所工業技術センター研究報告, No.35, p49(2007)
- [7] 横山直範, 田口肇, 檜垣良太, 吉村楽入:京都市産業技術研究所研究報告, No.1, p72(2011)
- [8] 高石大吾, 稲田博文, 田口肇, 化学と工業, Vol.69, 12 (2016)
- [9] S. Shiomi, E. Matsubara, H. Taguchi, S. Hashida, T. Yokoyama, J. Colloid and Interface Sci. (Vol. 460, Issue 15)
- [10] H. Hashimoto, H. Inada, Y. Okazaki, T. Takaishi, T. Fujii, J. Takada, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 10918-10928 (2016)
- [11] H. Inada, Y. Okazaki, T. Yokoyama, T. Takaishi, T. Fujii, J. Takada, H. Asoh, H. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc., 101, 4538-4548 (2018)