

窯炉内雰囲気ガスが釉の発色に及ぼす影響

津坂 和秀・長坂 克巳・功刀 雅長

Effects of the Atmosphere in the Furnace on the Color of Glazes

Kazuhide TSUSAKA, Katsumi NAGASAKA and Masanaga KUNUGI

This paper is concerned with the relation between color of glaze and the atmosphere in the furnace. In order to clarify the relation, the furnace which was able to control the ratios of CO gas to N₂ gas was prepared, and the porcelain body and glaze were fired at temperatures in the range of 950~1200°C in various reducing atmospheres containing CO in the furnace and the effect of the reducing atmosphere on the color of glaze was judged by means of the color analyser.

As for reducing atmosphere the mixture gas of N₂ and CO (percent of CO=5~20%) was used and the other atmosphere only N₂ gas was used.

Experimental results are summarized as follows :

(1) In the celadon it was found that the color of glaze varied from blue to green with an increasing CO % in the atmosphere. In a reducing atmosphere containing 10% CO the color of glaze was green below 1100°C, blue at 1100°C and also turned light brown above 1100°C.

(2) The transparent glaze and porcelain body assumed most white color in a reducing atmosphere containing 10% CO at 1100°C.

(3) It was confirmed that iron contained in the glaze vaporized easily like copper under the condition of reducing atmosphere at 950~1200°C.

1 緒言

陶磁器を焼成する時に、「還元炎で焼成」「酸化炎で焼成」という言葉がよく用いられている。しかしその内容は、焼成に使用される窯の種類及び焼成条件の相違により異なっている。また文献^{1)~3)}においても様々な言い方がされているが、還元炎焼成で釉の発色に最も大切と思われる温度、時間、濃度等についてそれを定量的な扱いで詳細に述べているものは少ない。

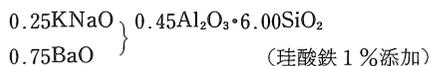
本研究では、還元炎焼成を定量的に扱えるように、還元雰囲気ガスとして一酸化炭素ガスと窒素ガスとの混合ガスを用い、焼成装置としては還元ガス濃度の調節が可能な焼成炉を作製し、それを利用することにより、窯炉内雰囲気ガスと釉の発色との関係を明らかにすることを目的として、本実験を行った。

2 実験方法

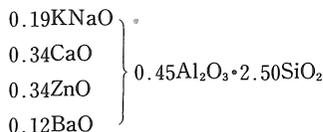
2.1 試料の調整

瀬戸市販の磁器土を素地試料とし、下記に示すゼーゲル式を持つ青磁釉及び透明釉を、釉薬試料とした。

青磁釉



透明釉



素地試料用テストピースは、鑄込み成型法によって作製し、また釉薬試料用テストピースは、調合された青磁釉、透明釉を24時間ボールミルによって湿式混合粉碎したものを、浸しがけ法により磁器素地に施釉し作製した。

2.2 釉薬ペレット熔融試験

釉薬試料の熔融と温度との効果を検討するため金型を使用して成型圧約50kg/cm²で、直径12mm高さ6mmのペレットを作製し、釉薬ペレット熔融試験を行った。焼成は炭化珪素発熱体電気炉(鳥居電気社製)で行い、900°Cから1250°Cの間で50°C毎に窯炉内よりペレットを取り出し空冷した後、ペレットの熔融状態を観察した。

また、ペレットにビューレットを用いて、水を一滴落

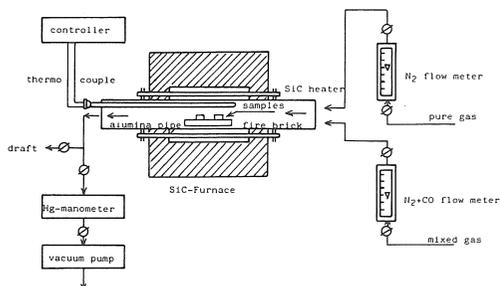


図1 還元雰囲気焼成装置の概略図

下させ、ペレット内へ吸水する時間を測定した。

2.3 還元雰囲気炉を用いた焼成実験

還元雰囲気が釉及び素地試料に及ぼす影響を調べるため下記の二つの系列について、図1に示す還元雰囲気炉を用いて、焼成実験を行った。(以下窯炉内に一酸化炭素ガスを流入したときの雰囲気を還元雰囲気と称する。なお、混合ガス中の一酸化炭素の含有量は5, 10, 15, 20%とした)

実験Ⅰ 還元雰囲気ガスの濃度と試料の発色との関係を検討する実験

実験Ⅱ 還元雰囲気を一定時間保持する温度と試料の発色との関係を検討する実験

窯炉内は真空ポンプで5 mmHgまで減圧し、さらに窒素ガスを流入して残った空気を排除したのち、表1-1, 1-2に示す焼成条件により各試料を焼成した。

各試料について、カラーメーター(東京電機社製1800U)を使用して発色の程度を測定し、Lab表色系で表示した。

表1-1 実験Ⅰ 焼成条件

試料番号			温度		
			~1000℃	1000℃~1200℃	~1250℃
C-A	T-A	P-A	Air	Air	Air
C-N	T-N	P-N	N ₂	N ₂	N ₂
C-1	T-1	P-1	N ₂	N ₂ +CO (5%)	N ₂
C-2	T-2	P-2	N ₂	N ₂ +CO (10%)	N ₂
C-3			N ₂	N ₂ +CO (15%)	N ₂
C-4			N ₂	N ₂ +CO (20%)	N ₂

(C:青磁釉 T:透明釉 P:磁器素地)

表1-2 実験Ⅱ 焼成条件

試料番号			雰囲気		
			N ₂	N ₂ +CO (10%)	N ₂
C-K1	T-K1	P-K1	~950℃	950℃ (20min)	950℃~1250℃
C-K2	T-K2	P-K2	~1000℃	1000℃ (//)	1000℃ ~ //
C-K3	T-K3	P-K3	~1050℃	1050℃ (//)	1050℃ ~ //
C-K4	T-K4	P-K4	~1100℃	1100℃ (//)	1100℃ ~ //
C-K5	T-K5	P-K5	~1150℃	1150℃ (//)	1150℃ ~ //
C-K6	T-K6	P-K6	~1200℃	1200℃ (//)	1200℃ ~ //

3 実験結果

3.1 釉薬ペレット熔融試験

青磁釉、透明釉の両釉薬ペレットについては、1050℃までは焼結が徐々に進んでいるが、吸水性が大きいため、ビューレットより落下された水滴は瞬時に吸水された。1100℃で窯炉内から取り出した両釉薬ペレットでは、ペレットの角、表面部分より熔融が始まり、吸水速度測定の結果は、約1秒であった。1150℃で窯炉内から取り出した青磁釉ペレットはペレットの形は残しているものの、かなり熔融しており、全く吸水性を示さなかった。1200℃以上で窯炉内から取り出した青磁釉ペレットと1150℃以上で窯炉内から取り出した透明釉ペレットとは、図2に示すようにペレットの角だけでなく全体が熔融しており、ペレットの最初の形状を残していなかった。以上のことより両釉薬は、1050℃から1100℃の間で熔融を開始し、1100℃から1150℃の間で、釉薬全体が熔融して、還元雰囲気ガスが釉薬の粒子内へ拡散しにくい状態となっていることを確かめた。

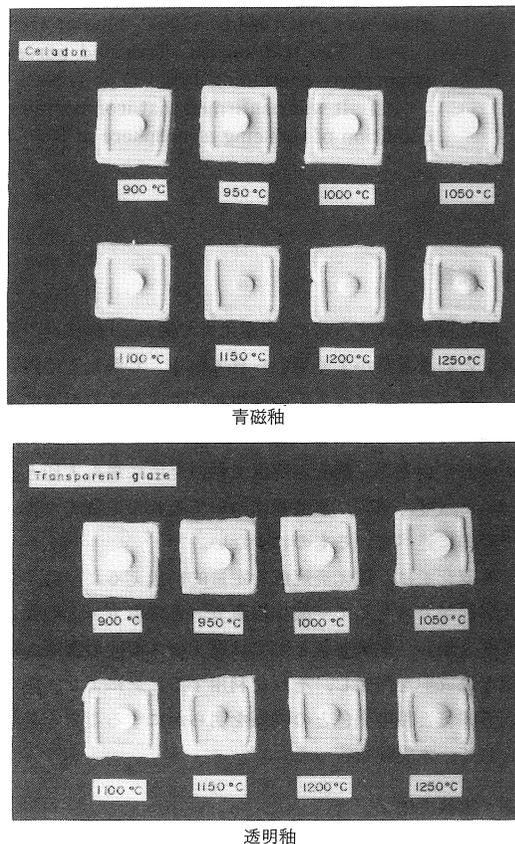


図2 釉薬ペレット熔融試験

3.2 還元雰囲気炉を用いた焼成実験

3.2.1 青磁釉について

窒素及び空気雰囲気中で焼成した試料は、僅かに発色がみられただけで、殆んど無彩色であった。従ってこのような鉄含有量では、窒素及び空気雰囲気中では、殆んど発色がなく、還元雰囲気中で焼成した試料が、濃い緑若しくは青に発色したのは、対象的であった。

実験 I では還元雰囲気ガスの濃度を変化させたが、C-1 の試料が青色に C-2, C-3, C-4 では緑色に発色し、さらに一酸化炭素ガス濃度が大きくなるにつれて、釉は濃い発色を示すことが認められた。

実験 II では、還元雰囲気保持温度を変化させたが、C-K1, C-K2, C-K3 が濃い緑色に発色し C-K4 が淡い青色に発色し、C-K5, C-K6 では淡い黄褐色に発色した。

られた。

青磁釉試料の Lab 値と白色度(W)を表2-1に、透明釉と磁器素地試料のそれを表2-2、表2-3に示す。

表2-1 青磁釉試料のLab値と白色度(W)

試料番号	L	a	b	W
C-A	72.8	- 0.2	10.4	70.9
C-N	69.7	- 2.0	7.9	68.6
C-1	65.4	- 8.8	- 0.3	64.3
C-2	50.5	- 6.9	12.3	48.5
C-3	48.8	-10.3	10.8	46.7
C-4	40.4	- 3.6	14.4	38.6
C-K1	55.4	- 6.5	14.6	52.6
C-K2	53.4	- 4.8	17.2	50.1
C-K3	57.2	- 7.0	13.9	54.5
C-K4	61.7	- 8.3	3.0	60.7
C-K5	71.6	- 3.2	6.4	70.7
C-K6	69.1	- 2.3	9.2	67.7

表2-2 透明釉試料のLab値と白色度(W)

試料番号	L	a	b	W
T-A	76.0	- 0.1	8.6	74.5
T-N	74.2	- 0.4	6.6	73.4
T-1	77.7	- 2.3	1.5	77.5
T-2	80.0	- 1.1	2.6	79.8
T-K1	75.8	- 1.2	2.9	75.6
T-K2	74.2	- 1.6	2.6	74.0
T-K3	77.5	- 2.0	2.9	77.2
T-K4	79.0	- 2.2	2.4	78.7
T-K5	77.7	- 1.1	3.3	77.4
T-K6	75.8	- 0.9	5.3	75.2

表2-3 磁器素地試料のLab値と白色度(W)

試料番号	L	a	b	W
P-A	80.0	0.3	7.3	78.7
P-N	79.7	0.2	4.4	79.2
P-1	83.0	- 0.2	2.6	82.8
P-2	82.6	- 0.2	2.4	82.4
P-K1	83.0	0.1	3.6	82.6
P-K2	83.2	- 0.1	3.4	82.9
P-K3	83.4	- 0.3	3.2	83.1
P-K4	84.2	- 0.1	3.0	83.9
P-K5	83.8	- 0.3	2.5	83.6
P-K6	82.1	- 0.6	1.6	82.0

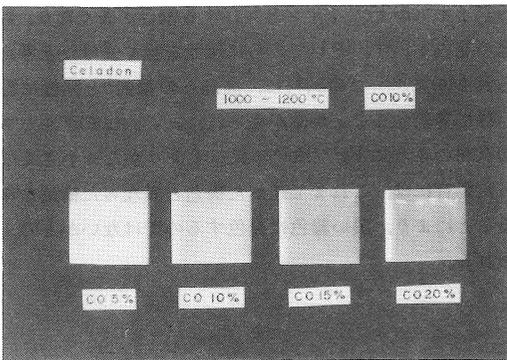


図3-1 濃度と発色との関係 (青磁釉)

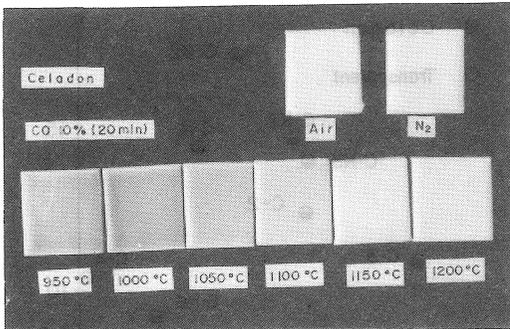


図3-2 還元温度と発色との関係 (青磁釉)

青磁試料の写真を図3-1, 3-2に示す。

3.2.2 透明釉及び磁器素地について

窒素及び空気雰囲気中で焼成した試料では、すべて Lab 値の a の値が殆んど 0 で、b の値が、還元雰囲気中で焼成したものに比べて大きく、従って非常に淡い黄褐色に発色した。

実験 I, II において、透明釉、磁器素地試料の双方とも殆んど発色がなく、透明釉においては T-4 が、磁器素地においては P-4 が、一番大きな白色度の値を示した。また T-K6 の施釉面の中心部分に淡い褐色の発色がみ

4 考察

4.1 青磁釉について

ガラス構造中、Fe³⁺イオンは網目形成イオンとして酸素が 4 個配位する FeO₄群を形成した場合褐色に発色し、また網目修飾イオンとして酸素が 6 個配位する

FeO₆群を形成した場合には、淡黄色からピンクに発色する。またFe²⁺イオンでは酸素が6個配位し網目修飾イオンとして働いた場合には無色になり、Fe²⁺イオンがFeO₄群のFe³⁺イオンと共存した場合、青色を呈することが考えられる。

また一般に釉は成分の上で、ガラスに比べてAl³⁺イオンの占める割合が多いが、構造的には類似しているとみなされている⁴⁾。

図4にLab表色系及び青磁釉試料のa, bの値を示す。図中の青磁釉試料は、下記に示すように大きく三つのグループに分けることができた。

(a) C-A, C-N, C-K5, C-K6

(b) C-1, C-K4

(c) C-2, C-3, C-4 C-K1, C-K2, C-K3

(a)グループは、a, bの値が小さく、僅かに黄褐色に帯びた発色を示し、1150℃以上で還元雰囲気保持試料のC-K5, C-K6は窒素及び空気雰囲気にて焼成されたC-N, C-Aとほぼ同じ傾向を示した。

このことから釉薬が熔融してからの一酸化炭素による還元は、青磁釉の発色にあまり影響を与えないことが考えられる。

(b)グループでは、いずれも青緑色に発色しており、釉薬ベレット熔融試験の結果から考察すると、C-K4は還元ガスの流入温度付近で釉が熔融を開始するため、一酸化炭素による還元が充分でなかったように思われる。またC-1は一酸化炭素濃度が最も小さい条件で焼成したもので、より大きな濃度で焼成されたC-2, C-3, C-4に比べて、淡い青色の発色を示した。

このことから青磁釉は、還元ガスの濃度が小さい場合若しくは、釉が熔融を開始してから一酸化炭素を流入す

る場合のように、還元が充分に行われなことが予想される場合には淡い青色に発色することが確かめられた。

(c)グループはいずれも濃い緑色の発色を示した。特にC-2, C-3, C-4の試料は、一酸化炭素濃度が大きくなるにつれて緑色が濃くなり、還元ガス濃度と緑色の発色の間に、正の相関があるように思われる。またC-K1, C-K2, C-K3はC-2, C-3, C-4に比べて、a, bの原点より遠くに位置し、緑の発色が濃いことを示しており、釉が熔融を開始する温度以前での還元ガスの効果は、非常に大きいことが確かめられた。

従って、(a)グループの試料のように、Fe²⁺イオンの発生が少ない場合は、Fe³⁺イオンの淡黄色から淡褐色の発色を示し、そして還元を受けて(a)グループの試料に比べてFe²⁺イオンの量が多くなった(b)グループの試料は、そのFe²⁺イオンがFe³⁺イオンと共存する割合が多くなり、青色の発色を示す。そしてさらに還元を強く受けたと考えられる(c)グループの試料は、高島らの報告⁵⁾と同様に濃い緑に発色することが確かめられた。これは(c)グループの試料のようにFe³⁺/Fe²⁺の比が1よりかなり小さくなった場合には、これまで述べた構造と異なった構造を作ることにより、濃い緑色に発色するのではないかと考えられる。

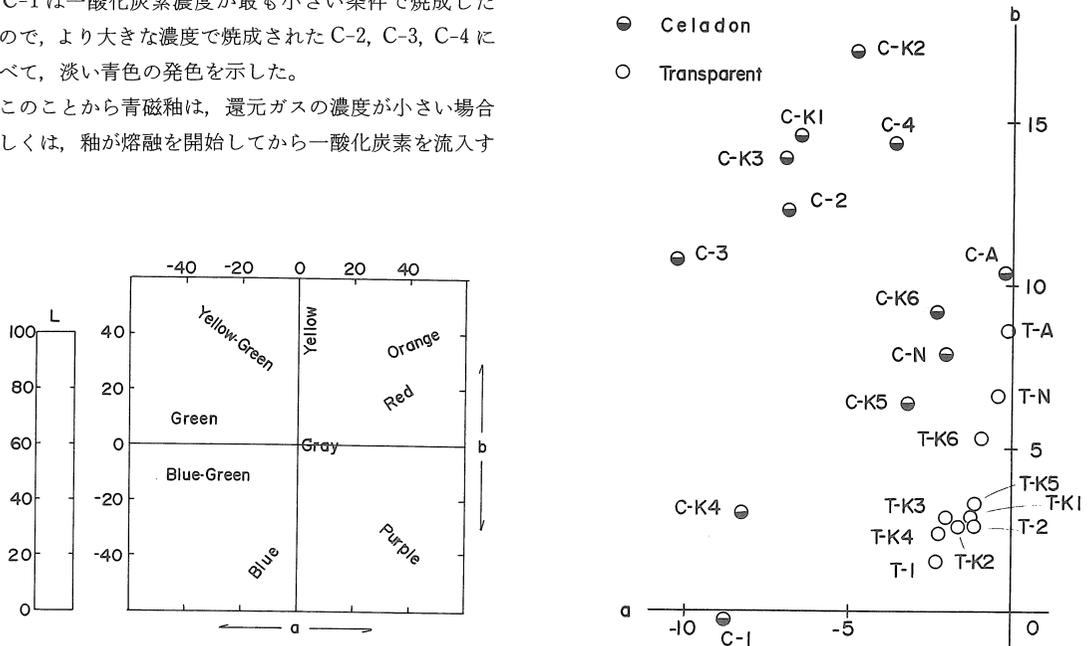


図4 Lab表色系と青磁釉、透明釉a, bの値

4.2 透明釉及び磁器素地について

磁器素地試料は表2-3に示されるように、P-A, P-Nを除いて、いずれも80以上の大きな白色度を示した。P-A, P-Nは素地中の鉄分が Fe^{2+} イオンになりやすく Fe^{3+} イオンの淡黄色から淡褐色を示したものと考えられる。磁器素地がいずれも大きな白色度を示した原因は、素地は釉薬に比べて熔融温度が高いため、焼き締まりが充分でないため、一酸化炭素が素地に充分作用できたためであると考えられる。

透明釉の発色は、施釉した素地に大きく依存しているため、磁器素地の発色傾向を示した。一酸化炭素を流入した試料は、いずれも白色度を増しており、特にT-K4, P-K4は大きな値を示している。従って磁器の白色度向上にとって、還元焼成は非常に有効であることが分かる。しかし、T-K6は熔融した釉と磁器素地が、結合された後に一酸化炭素が流入されたために、ガスの拡散が十分に進まず、このように白色度が小さくなったと考えられる。

4.3 釉薬中の鉄分の蒸発について

従来陶磁器の焼成において、釉薬中のNa, K, Cr, Cuなどは蒸発しやすいとされている。とくに揮発釉として知られている食塩釉や極真焼と呼ばれている「さや」から銅などを蒸発させて焼成品に移す、「うつし技法」は有名である。しかし鉄釉からの鉄の蒸発については、ほとんど話題にされたことがなく、鉄は安定した発色原料として広く利用されてきた。

しかし本研究で、雰囲気条件によっては、鉄も容易に蒸発することが、次のようにして確かめられた。焼成後、アルミナ製熱電対保護管に、黒く着色した部分があったため、これを酸で洗ったところ容易に溶解した。この溶液を原子吸光分析装置(日立製208)によって定性分析を行った結果、鉄イオンであることが確認された。

このことから、同一窯炉内で鉄をきらう製品を同時に焼成する場合は、充分注意しなければならないことが確認された。

5 結言

還元焼成が、釉の発色にどんな影響を与えるかを調べるため、還元雰囲気ガスに一酸化炭素と窒素ガスの混合

ガスを使用して、その濃度(CO/N_2)の調節が可能な装置により、青磁釉、透明釉、磁器素地について、焼成実験を行い次の結果が得られた。

- (1) 青磁釉において、還元雰囲気ガスの一酸化炭素ガスの濃度が、5, 10, 15, 20%と大きくなる程、青から緑へ発色に変化する。
- (2) 青磁釉は、釉の熔融開始温度付近(1100℃)で一酸化炭素を流入した場合は青に発色し、それより低い温度の場合には、濃い緑に発色し、それより高い温度の場合には、殆んど発色を示さない。
- (3) 透明釉では、釉が十分に熔融して素地と結合する前に還元雰囲気ガスを流入すると、白色度が増加する傾向がある。本実験では、1100℃の温度のとき最高値を示した。
- (4) 釉薬中の鉄分は、焼成雰囲気によっては、銅等と同様に容易に蒸発する。

参考文献

- 1) 鈴木巳代三, 小島豊之進: 窯業窯炉, p.69, 窯業協会, 東京(1971)
- 2) 宮川愛太郎: 陶磁器釉薬, p.208, 共立出版, 東京(1980)
- 3) 窯業協会: 窯業工学ハンドブック, p.1175, 技報堂, 東京(1979)
- 4) 成瀬省: ガラス工学, p.309, 312, 207, 共立出版, 東京(1971)
- 5) 高嶋廣夫, 伊藤秋男, 松原勝平, 長江肇, 西村幸雄: 鉄釉における還元焼成条件と呈色との間の関係, 名古屋工業試験所報告, 第30巻, 第10号, 259-263(1981)

謝辞

本研究は筆者の一人(津坂)が、産業教育内地留学生として愛知工業大学で行った実験である。その機会は愛知県教育委員会及び愛知県立瀬戸窯業高等学校により与えられたもので、ここに厚く謝意を表する次第である。

(受理 昭和58年1月16日)