

「エジプシャンブルー」の再現と陶磁器原料への応用 —酸化銅を主成分としたコバルトブルーの下絵顔料の作製— Reproduction of "Egyptian Blue" and its Application to Ceramic Materials : Preparation of cobalt blue primer pigment based on copper oxide

太田公典・津坂和秀・兪期天・宮下陽・藤井茉弥

OHTA Kiminori, TSUSAKA Kazuhide, YOO Kichun, MIYASHITA Yoh, FUJII Maya

Ceramics decorated with an indigo pigment, mainly cobalt, and then covered with a limestone glaze (called blue and white) were originally developed in the Yuan era in China and introduced to Japan in the Edo era. The production of these ceramics began in Arita and later in Seto and many other parts of Japan.

In Egypt and the Middle East, on the other hand, blue ceramics had been produced since ancient times using alkaline glazes and metals other than cobalt. We found some ceramics featuring designs very similar to cobalt (zaffer)-based blue underglazes among the materials of the "Mikami Collection" of Aoyama Gakuin University and the "Torajiro Kojima Collection (Fouquet Collection)" of the Ohara Museum of Art, which we referred to in the process of this research. Much remains unknown about alkaline glazes because they are not suitable for stable production and alkaline glaze techniques are not commonly used today.

Based on an analysis of ceramic pieces we presumed that copper oxide was used in place of cobalt to provide low-fired underglaze decoration in the Middle East with the color of blue. Thus, we attempted to reproduce underglaze decoration using a sodium-based alkaline glaze, which was similar to that used for the world's oldest low-fired porcelain faience, and copper for developing the color of blue.

As the glaze material, we prepared an alkaline glaze using sodium glass ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3.19\text{SiO}_2$), which is less soluble in water, to investigate the properties of the glaze in detail, and also formulated a pigment using copper oxide as a metal other than cobalt to study the effect of its color development.

We started with a glass chemical formula containing indigo-colored crystals derived from a turquoise blue glaze and a pigment consisting mainly of $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$, which are assumed to be the main components of a blue pigment used in the Middle East, called Egyptian Blue.

In the research, we studied the underglaze pigment using copper oxide and the alkaline glaze, and succeeded in developing the color of cobalt blue quite close to the zaffer underglaze using cobalt, which we report in this paper. This suggests that it is possible to produce low-

fired and high-fired ceramics of cobalt blue without using cobalt.

We used copper oxide (CuO) in an experiment for developing the color of cobalt blue of zaffer containing cobalt oxide (CoO), and successfully found some underglaze pigments similar to cobalt blue.

1 緒言

コバルトを主体とした藍色の顔料に石灰釉を施した陶磁器（染付）は、中国の元時代に開発され、日本には江戸時代に伝わり有田、そして瀬戸でも生産されるようになった。

一方エジプトや中東では、古代からアルカリ釉を用いてコバルトとは違った金属を用いた青い陶磁器が作られてきている。今回参考にした青山学院大学「三上コレクション」、大原美術館「児島虎次郎コレクション（フーケコレクション）」の資料の中にはコバルト（呉須）による下絵と極めて類似したものも見られるが、水に溶ける原料を用いたアルカリ釉は安定した生産に不向きでありその技法には謎が多く現在ではあまり使われていない。

本研究では、中東の低火度下絵付けに使われた青色になる原料を酸化銅によるものではないかと考え、世界最古の低火度陶器ファイアンスと同様のナトリウムの釉と銅を青色の原料とする方法で再現を試みた。

原料は水に溶けにくいナトリウムガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.19\text{SiO}_2$) を用いてアルカリ釉を作製し、その性質を詳細に調べた。またコバルト以外の金属として酸化銅を用いた顔料を作製し、その発色の効果を検討した。

顔料は、出発点としてトルコ青釉から生まれた藍色の結晶を含んだガラスと中東の青い顔料のエジプシャンブルーの主成分とされる $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ を中心として研究を行った。

本研究により、酸化銅を用いた下絵顔料とアルカリ釉を検討した結果、コバルトを用いた呉須の下絵に極めて類似したコバルトブルーの発色が得られたので報告する。

この研究により、コバルトを用いないコバルトブルーの低火度及び高火度焼成の陶磁器の制作が可能になると考えられる。

2 原料 2.1 釉原料

図1に、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の相平衡図¹⁾を示す。9世紀前後、中東の釉は、 Na_2O を多く含むナトロン ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) やトロナ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と石英(珪石: SiO_2)を混合して焼成したガラスが主成分で1000℃前後で焼成されていたと思われる^{2), 3)}。図1から1000℃前後で溶けてガラス化する領域は、 Na_2O と SiO_2 の割合が、1:

3~4くらいである。そこで本研究では、 Na_2O と SiO_2 の割合が1:3.19の市販ガラス(関東珪曹硝子株式会社)を用いて実験を行った。市販硝子の化学成分を表1に示す。この市販ガラスを粉砕し

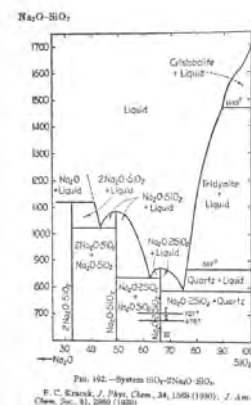


図1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系相平衡図 Fig.192¹⁾

たものを釉原料（以下 Na ガラスと表記）とした。その他の原料を表 2、3 に示す。

2.2 素地原料

中東のイスラム陶器の素地は、白色粘土、ガラス粉、石英粗粒などを混ぜて作る「複合胎土」と呼ばれるもので作られていた³⁾。複合胎土は複雑で再現が難しいため本研究では、素地土は瀬戸市販の陶器土（貫入土）を使用した。

表 1 市販ガラス（関東珪曹硝子株式会社）の化学分析値（%）

珪酸ソーダ 3 号 カレット	SiO ₂	Na ₂ O	純度
	75.05	24.28	99.33

表 2 使用原料の化学分析値等

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	L.O.I.
福島珪石	99.30	0.10	0.03					
福島長石	67.78	17.33	0.09	0.62	0.03	9.50	3.51	0.34
韓国カオリン	45.57	38.96	0.75	0.95	0.33	0.26	0.46	13.95
赤坂鼠石灰石	0.40	0.20	0.02	55.05	0.04		0.20	43.80

表 3 その他の原料

原料名	純度（%）、購入先など
酸化銅（CuO と表記）	CuO 99.8 伊勢久（株）
酸化マンガンIV（MnO ₂ と表記）	伊勢久（株）
ベンガラ	Fe ₂ O ₃ 95-98 伊勢久（株）
クロハマ	伊勢久（株）
オニイタ	伊勢久（株）
フリット	TOMATEC No.3927 伊勢久（株）
炭酸バリウム	BaCO ₃ 98.70 伊勢久（株）
炭酸リチウム	Li ₂ CO ₃ 99.10 伊勢久（株）

3 実験方法および結果、考察

3.1 トルコ青釉を下絵顔料に用いた実験

3.1.1 トルコ青釉を下絵顔料に用いた試料の発色

酸化銅を原料に用いたトルコ青釉は、釉成分の組成により透明釉領域では、水色から青緑色の発色を示す⁴⁾。しかし結晶生成領域では、コバルトの発色のような藍色に発色する。これを下絵顔料に応用できないか検討した。

トルコ青釉は表4に示すゼーゲル式を持つ結晶生成領域の釉を使用した。図2はトルコ青釉粉末を金型を用いて成型したペレット試料と、トルコ青釉粉末を水で溶き素地土の約半分に筆で描いた絵付試料を、1150℃で焼成したものである。いずれも図2に示すように藍色に発色した。右端の試料は絵付試料にNaガラスを施釉して1120℃で焼成したものである。

表4 トルコ青釉のゼーゲル式と添加剤および添加量

トルコ青釉のゼーゲル式	
0.20 Li ₂ O	} • 0.45 Al ₂ O ₃ • 2.50 SiO ₂
0.20 KNaO	
0.10 CaO	
0.50 BaO	
	添加剤：CuO
	添加量：3% (外割)

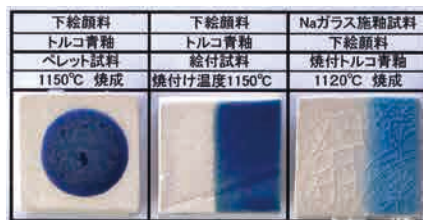


図2 トルコ青釉を下絵顔料に用いた試料の発色 (左からペレット試料、絵付試料、施釉試料)

焼成したペレットは、藍色の結晶が生成し、絵付試料も素地にしっかりと焼付き、藍色を示した。しかしNaガラスを施釉して焼成したものは、トルコ青釉のような藍色は消え、釉に溶けて淡い水色に発色した。このことからトルコ青釉の藍色結晶を用いた下絵顔料から藍色の下絵を得ることは難しいことが分かった。

またNaガラス釉は、粘性が高く釉表面には凹凸がみられ、釉として用いるには何らかの工夫が必要であることが分かった。

3.1.2 Naガラスへのフリットの添加効果とベンガラへの添加効果

施釉するNaガラスは粘性が高く縮れやすい。そこでNaガラスの熔け方を整えるためフリットを添加してその効果について調べた。また濃い色調の青色を作るため、ベンガラの添加による発色効果についても検討した。焼成温度は1150℃と1120℃の2種類とした。(図3.1、3.2)

1150℃焼成では、フリットを加えると釉の熔け方がなめらかになり扱いやすくなることが分かった。また焼成温度を低くした1120℃焼成でも1150℃焼成に比べて少し粘性が高くなったものの、同様な結果が得られた。フリットの添加がNaガラスの釉表面の凹凸の改善に役立つことが分かった。しかしいずれの試料も下絵顔料が釉に溶けて水色の釉のようになった。下絵の色を濃くするために添加したベンガラも釉に溶けて淡い黄色に発色し、下絵と重なって、どの試料も淡い青緑色に発色した。

ベンガラの添加は、どちらの焼成温度においても添加量が増えるほど、下絵の色が緑味を帯びた。

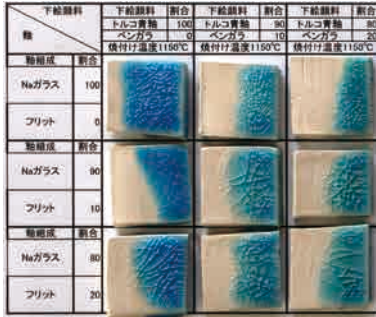


図 3.1 Na ガラスへのフリットの添加効果とベンガラの添加効果 (1150℃焼成)

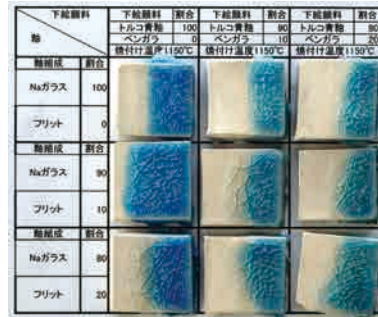


図 3.2 Na ガラスへのフリットの添加効果とベンガラの添加効果 (1120℃焼成)

3.1.3 トルコ青釉顔料にベンガラを10% (外割) 添加した下絵顔料の発色

トルコ青釉は下絵具に使うと薄い水色になることが分かったので、コバルトのような濃い発色を得るため、トルコ青釉顔料にベンガラ、クロハマ、MnO₂、CuO を添加して濃い色調の下絵顔料の作製が得られるか検討した。

図4は左からトルコ青釉顔料にベンガラを外割で10% (顔料100に対してベンガラを10混合すること) 添加したペレット試料、絵付試料を1150℃で焼成したもの、および焼付けた絵付試料にNaガラスを施釉し、1120℃で焼成した試料である。

ペレット、絵付試料は、濃い茶色を示し、施釉試料は緑色に発色した。トルコ青釉顔料組成にベンガラを多く添加すると濃い青色ではなく、濃い緑色に変化することが分かった。

図3.1、3.2の結果と同様に、溶けたベンガラが混ざるとトルコ青釉は、青緑色に変化することが分かった。

3.1.4 トルコ青釉顔料にクロハマを10% (外割) 添加した下絵顔料の発色

図5は左からトルコ青釉顔料にクロハマを10% (外割) 添加したペレット試料と絵付試料を1150℃で焼成したもの、および焼付けた絵付試料にNaガラスを施釉し、1120℃で焼成した試料である。ペレット、絵付試料は、濃い茶色味を帯びた緑色を示し、施釉試料は青色と緑色に分離して発色している。緑色部分はクロハマが釉に一部溶けたところで、その他はトルコ青釉が溶け薄い青色になった。

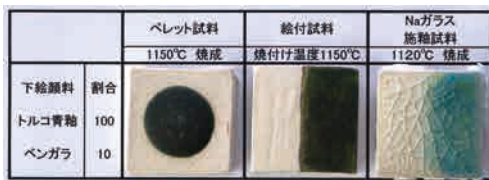


図 4 トルコ青釉顔料にベンガラを10% (外割) 添加した下絵顔料の発色 (左からペレット試料、絵付試料、施釉試料)

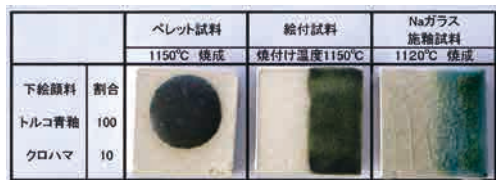


図 5 トルコ青釉顔料にクロハマを10% (外割) 添加した下絵顔料の発色 (左からペレット試料、絵付試料、施釉試料)

図6にクロハマのX線回折図を示す。クロハマは、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeTiO_3 の混合物であることが分かる。色は黒色の粉末である。いずれも融点が高く1150℃前後の温度では、単独では溶けにくい性質を持っている。そのためクロハマの主成分はNaガラスに溶けないで黒色を示し、少量含んでいる Fe_2O_3 が釉に熔け緑色になったと思われる。

クロハマは、X線分析の結果から Fe_3O_4 、 FeTiO_3 が主成分のため、Naガラスに溶けにくい安定性のある黒色を示す顔料であることが分かった。

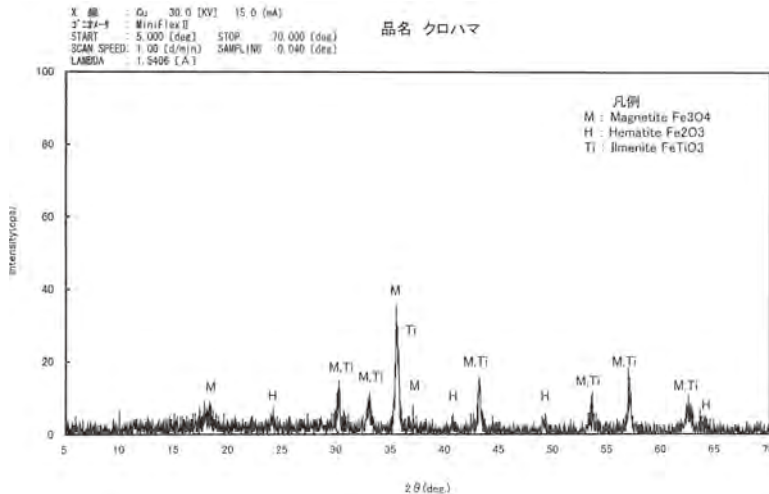


図6 クロハマX線回折図

3. 1. 5 トルコ青釉顔料に MnO_2 を 10% (外割) 添加した下絵顔料の発色

図7は左からトルコ青釉顔料に MnO_2 を10% (外割) 添加したペレット試料と絵付試料を1150℃で焼成したもの、および焼付けた絵付試料にNaガラスを施釉し、1120℃で焼成した試料である。

ペレット、焼付試料は、濃い茶色味を帯びた発砲痕を残した黒色を示し、施釉試料は、下絵の中心部分は黒色に、Naガラスに熔け出たところは紫色に発色した。

MnO_2 を多く添加した下絵顔料は、濃い色の作製に向けた酸化物であることが分かった。

3. 1. 6 トルコ青釉顔料に CuO を 30% (外割) 添加した下絵顔料の発色

図8は左からトルコ青釉顔料に CuO を30% (外割) 添加したペレット試料と絵付試料を1150℃で焼成したもの、および絵付試料を焼付けたものと、しないものの2種類についてNaガラスを施釉し、1120℃で焼成した試料である。

ペレット、絵付試料は、黒色に近い灰色を示し、施釉試料は、下絵の中心部分は筆で描いた CuO により濃い青色に発色した。このことから石灰釉では、 CuO を多く含有した下絵顔料を用いると、緑色に発色するが⁵⁾、Naガラスでは、藍色のような発色を得られることが分かった。

しかし焼き付け処理を行った施釉試料では、高温で加熱された下絵顔料の一部が拡散し、下絵のない白い素地部分を着色させた。

焼付処理をしなかった施釉試料は、素地も白く濃い青色を示したが、下絵の素地との固定が不十分なため下絵が滲んで広がった。下絵顔料の焼付は、下絵顔料の安定には役立つが、焼付の時に顔料の一部が拡散し素地が着色する欠点が発生することが分かった。

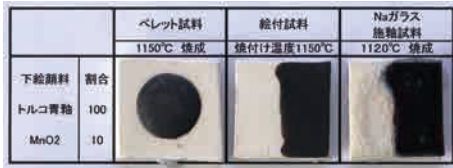


図7 トルコ青釉顔料に MnO₂ を 10% (外割) 添加した下絵顔料の発色 (左からレット試料、絵付試料、施釉試料)



図8 トルコ青釉顔料に CuO を 30% (外割) 添加した下絵顔料の発色 (左からペレット試料、絵付試料、下絵焼付け無施釉試料)

3. 1. 7 下絵顔料にカオリン、酸化銅、クロハマを用いた試料の発色

図9は下絵顔料としてカオリンに CuO を添加したものと、さらに色を濃くするためにクロハマを加えたものを 1120℃ で焼成したものである。カオリンに CuO を添加したものは、CuO の添加量が多いほど濃い青色に着色しているが、釉に溶けやや青色が広がっている。

クロハマを添加した試料は、CuO の溶けた青色と溶け残ったクロハマの黒色が下絵を濃く落ち着いた発色にする効果があることが分かった。



図9 下絵顔料にカオリン、酸化銅、クロハマを用いた試料の発色 (下絵顔料の焼き付け温度 1150℃、施釉試料 1120℃)

3. 2 エジブシャンブルーを下絵顔料に用いた実験

3. 2. 1 エジブシャンブルー組成を下絵顔料に用いた試料の発色

エジブシャンブルー組成 (CaO・CuO・4SiO₂) (EB 組成と表記) に調合した原料を混合粉碎したのち、金型を用いて 1 g のペレットを作製し、1000℃ で焼成した。

図10は、焼成前と焼成後のペレットである。焼成前は白っぽい原料の石灰石、珪石と黒色の酸化銅の混合により濃い灰色であったが、焼成後は少し青みを帯びた濃い灰色になった。EB 組成の下絵顔料に Na ガラスを施釉した試料は青色を示した。



図10 エジブシャンブルー (EB) 組成を下絵顔料に用いた試料の発色 (左から未焼成ペレット試料、1000℃焼成ペレット試料、下絵試料、施釉試料)

EB 組成試料を 1000℃焼成した試料の X 線回折図を図 11 に示す。図 11 から Cuprorivaite (エジプシャンブルー： $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$) が生成されてはいるが、 CuO 、 SiO_2 が未反応物質として、かなり存在していることが分かる。このことから、1000℃焼成ペレットの少し青みを帯びた濃い灰色は、エジプシャンブルーの色と未反応の CuO と SiO_2 の色によるものと思われる。

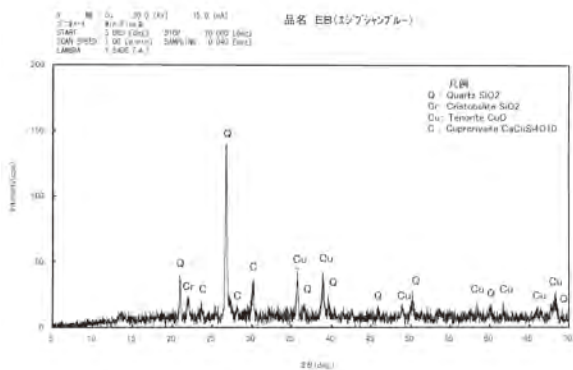


図 11 EB 組成 1000℃焼成試料の X 線回折図

		下絵顔料 EB5組成 絵付け試料 1000℃ 焼成	下絵顔料 EB11組成 絵付け試料 1000℃ 焼成
絵組成	割合		
	Naガラス	100	
	カオリン	20.0	

図 12 EB5 と EB11 組成の焼成試料の発色

3. 2. 2 EB5 と EB11 組成の焼成試料の発色

X 線結果から焼成温度が 1000℃前後では青い結晶のエジプシャンブルーはあまり生成されなことが分かったので、エジプシャンブルーの組成を参考に CuO の割合を高めた $\text{CaO} \cdot 5\text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成 (EB5 と表記) の割合と $\text{CaO} \cdot 11\text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成 (EB11 と表記) の下絵顔料の発色を調べた。 CuO の含有率は EB5 が約 50%、EB11 は約 65% である。EB5 と EB11 を絵付けしたものに Na ガラスを施釉して 1000℃で焼成した。図 12 に焼成結果を示す。いずれの試料も黒味を帯びた藍色に発色した。このことからコバルトで作られた下絵顔料の発色に近づけるには、 CuO の割合は 50%前後が必要であることが推察された。

3. 2. 3 Na ガラス釉へのカオリン添加効果と EB 組成顔料の発色と三種類の焼成温度

Na ガラス粉末は、施釉が難しい粉末原料である。一般に粘土を少し釉粉末に添加すると成形性が増し、施釉がしやすくなる。そこで Na ガラスにカオリンを添加してその効果を調べた。

また Na ガラスにカオリンを添加したとき、釉の熔け方にどのように影響を与えるかを、釉のペレットを作製してその熔け方の変化もみた。焼成温度は、1050℃、1100℃、1150℃の 3 種類について行った。

Na ガラス 100 に対してカオリンを 20.0、22.5、25.0 の 3 種類について添加して効果をみた。カオリンを添加した Na ガラスは、ペレットの溶け方を見るとやや熔けにくくなることが分かるが、施釉試料は、カオリンの添加効果により素地によく付着して欠点のない試料となっている。カオリン添加のない 1050℃焼成の試料は、不安定で釉が剥がれている。このことから釉へのカオリン添加は、効果的だと思われる。

また EB5 組成による下絵顔料の発色は、 CuO が釉に溶けて拡散し濃い青色に発色しているが、Na ガラスにカオリンを添加した釉は、下絵の拡散が抑えられ色の滲みを少なくする効果があることも

分かった。

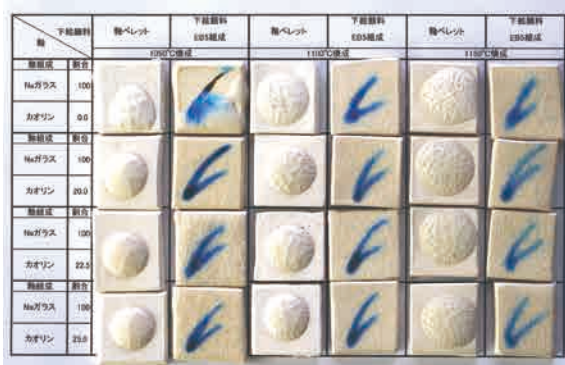


図 13 Na ガラス釉へのCaO添加効果と EB 組成顔料の発色と三種類の焼成温度

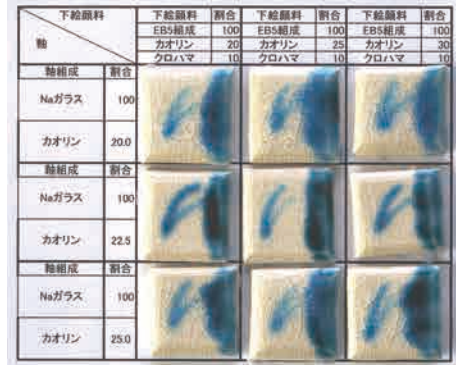


図 14 EB5 組成顔料へのCaOとクロハマの添加による発色の効果とフノリの安定性

3. 2. 4 EB5 組成顔料へのCaOとクロハマの添加による発色の効果とフノリの安定性

下絵顔料は図 8 の様に 1150℃で焼付を行うと、安定な下絵を見せるが、下絵顔料が拡散し白い素地を着色する欠点があった。そこで酸化銅の含有量の大きな EB5 組成顔料を焼き付けを行わないで、糊剤のフノリを加え筆で描き、下絵がある程度固定できるか、また白素地への顔料の拡散を抑えられるか検討した。

日本の染付では呉須の濃さ調節に水に溶く時、お茶を用いることが多い。お茶で溶いた呉須は筆で書くとき呉須がゆっくりとした速度で流れ素地に描かれる特徴がある。ここでもお茶で下絵顔料を溶いた。また下絵顔料にCaOを加えると下絵顔料を筆で描きやすくなるか試した。

EB5 組成の下絵顔料を Na ガラス中でより濃い青色に見せるため黒色を示すクロハマの添加効果についても調べた。

図 14 はフノリで下絵を固定させ 1150℃で焼成した試料である。焼成後も下絵の移動が比較的少なく、焼付試料に見られた白い素地への着色は見られなかった。このことから焼付工程を減らすだけでなく、きれいに仕上がるフノリとお茶が下絵顔料に有効であることが確かめられた。また下絵顔料にCaOを適量添加すると下絵が描きやすくなることも確かめられた。クロハマは全体に色を濃くする効果があった。

3. 2. 5 EB5 組成顔料の発色に与える MnO₂ の効果

MnO₂ はガラスに溶解すると条件によって図 7 のように紫色もしくは茶色⁶⁾の発色をする。図 15 は EB5 組成に MnO₂ を加えて下絵を描き 1100℃で焼成したものである。やや下絵が滲んでいるものの EB5 組成顔料から得られた濃い青色にマンガンから得られた紫色が重なり、落ち着いたコバルトのような発色が得られた。

3. 2. 6 EB5 組成顔料の発色に与える Cr₂O₃ の効果

図 16 は EB5 組成顔料に Cr₂O₃ を添加したものである。Cr₂O₃ は Na ガラスの釉にあまり熔けな

いので下絵を不透明にする効果を期待して添加した。Cr₂O₃を1% (外割) 添加したものは、EB5組成顔料で得られた青色にCr₂O₃が溶けて緑色が少し重なり濃い青色に発色した。しかしそれ以上にCr₂O₃を添加したものは、Cr₂O₃の緑色が強く出た発色になった。Cr₂O₃の添加は少しであればCuOが溶けた青色を濃い色にする効果があることが分かった。しかしそれ以上だと釉に溶けにくいCr₂O₃の緑色が目立つ発色になることが分かった。

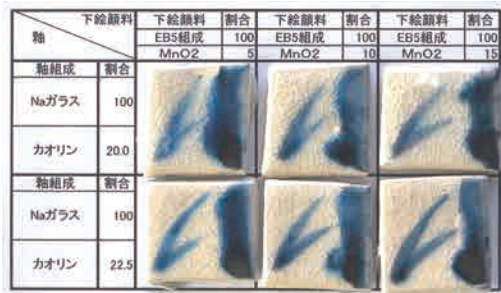


図 15 EB5 組成顔料の発色に与える MnO₂ の効果 (1100℃焼成)

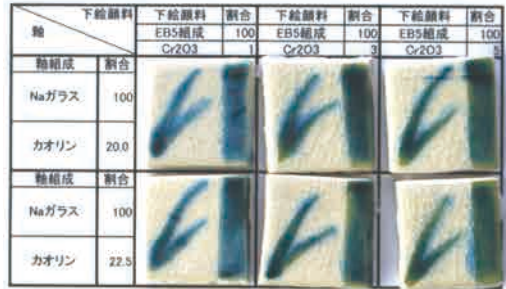


図 16 EB5 組成顔料の発色に与える Cr₂O₃ の効果 (1150℃)

3.3 コバルトブルーを求める実験

日本あるいは中国で用いられる石灰釉は呉須で絵付けをするとき綺麗なコバルトブルーに発色する。呉須の主成分は酸化コバルト (CoO) である。一方酸化銅 (CuO) は、日本でよく用いられる石灰釉に添加すると織部釉のような緑色の発色を示す⁶⁾。トルコ青釉は結晶領域では濃い藍色を示すが、透明釉領域では、青緑色を示す。そこで実験 3.1 と 3.2 で酸化銅 (CuO) を用いた下絵顔料で酸化コバルト (CoO) を含有した呉須の様な発色を試みた結果次のようなことが得られた。

(1) 下絵に適した要素について

- 下絵顔料は、お茶で溶くと下絵の濃さをコントロールして描くことができる。
- 下絵顔料にカオリンを入れると下絵が描きやすく、素地土に定着しやすくなる。
- 下絵顔料は、焼付けると素地との定着はよいが、焼付け温度が高いと素地土に顔料が拡散し白い素地が着色する欠点が見つかった。
- 糊剤のフノリを用いて下絵付けをすると顔料が定着し、焼付けが不要になり素地を着色する欠点を防ぐことができた。
- 釉として用いた Na ガラスは施釉しにくい、カオリンを添加すると釉がなめらかになり施釉しやすくなる。また施釉後の成型能がよくなる。
- Na ガラスにカオリンを添加すると釉の粘性が少し高くなり、下絵顔料中の CuO の拡散が抑えられ滲みが少なくなる。

(2) 釉中の CuO の発色について

- トルコ青釉で得られる藍色の結晶は、下絵に用いると薄い水色になる。トルコ青釉の CuO の割合は、約 3% である。
- CuO は、日本で一般的に用いられる石灰釉では、織部釉に代表されるように、緑色に発色する。

- c CuO は、Na ガラスの釉中では水色から青色に発色し、あまり緑味を帯びない。
- d エジブシャンブルーの組成 (CaO・CuO・4SiO₂) を下絵顔料に用いると淡い水色に発色し、CuO の含有量を増やした EB5 組成 (CaO・5CuO・4SiO₂) が藍色の発色には有効である。
- e Na ガラスの釉において、下絵顔料で藍色を発色させるには、CuO の含有量が 50% 前後必要である。
- f クロハマ (Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeTiO₃) は下絵顔料として、Na ガラス中で焼成温度 1150℃ 付近までほぼ安定で黒色を示す。
- g 酸化銅 (CuO) とクロハマ (Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeTiO₃) を混合した下絵顔料は、濃い青色をさらに深い落ち着きのある色にする。
- h 酸化マンガン (MnO₂) は Na ガラス中で少量では紫色に発色する。酸化銅 (CuO) と混合すると CuO による濃い青色と MnO₂ の紫色が重なってコバルトのような藍色を示す。
- i ベンガラは Na ガラス中で熔けて薄い黄色になり、酸化銅 (CuO) が熔けた青色と重なると緑味を帯びた色に発色する。
- j 酸化クロム (Cr₂O₃) は EB5 組成顔料に 1% (外割) 添加した試料は濃い色を作る。

以上の (1)、(2) の実験結果から得られたことを基にして、Na ガラス、EB5 組成顔料、カオリン、酸化マンガン (MnO₂)、クロハマ (Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeTiO₃)、フノリ、お茶などを用いて、図 17 ~ 21 に示す組み合わせの実験を行った。焼成温度は 1000℃、1050℃、1100℃、1120℃、1150℃ の 5 種類とした。

図 17 に示す 1000℃ 焼成の試料は、Na ガラスの釉が十分に溶けていないため、下絵顔料に混合したクロハマの発色が強く出た青黒い発色となっている。1000℃ 焼成は、この Na ガラスにとってはやや低い温度での焼成となって、釉の表面はなだらかな凹凸が見られる。図 18 に示す 1050℃ 焼成の試料は、下絵付けの線がはっきりとしたコバルトブルーに発色しているが、焼成温度が 1050℃ のため、CuO の釉への拡散が小さく青色味が少し弱い発色となっている。

図 19 に示す 1100℃ 焼成の試料は、下絵の線が、調製された CuO、MnO₂、クロハマによって、コバルトのような藍色にしっかり発色し、筆の線が重なった部分の濃淡の表現が感じ取れる下絵となっている。

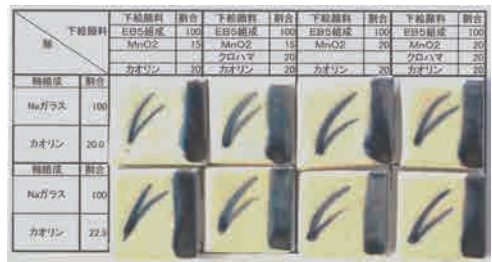


図 17 1000℃ 焼成試料

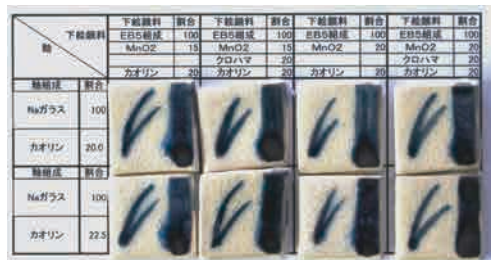


図 18 1050℃ 焼成試料

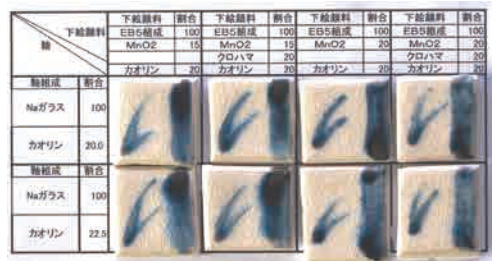


図 19 1100℃ 焼成試料

釉はなめらかに溶けており表面に凹凸は見られない。この温度での焼成条件と下絵顔料、Na ガラス、添加物の組み合わせが、酸化銅を用いた染付けの条件に合致していると思われる。

図 20 に示す 1120℃焼成の試料は、下絵で描いた線がコバルトのような藍色の発色が得られた。しかし 1150℃の試料ほどではないが、下絵顔料が釉に溶け、滲んでいる部分が多く見られる。

図 21 に示す 1150℃焼成の試料は、下絵顔料による発色はコバルトのような藍色の発色は得られているが、CuO の藍色部分が釉に溶け、滲みが大きく下絵の線がはっきりしないものも見られた。多くの試料が下絵顔料の CuO とクロハマが分離し濃淡の差がついている。釉薬の表面の凹凸もなく釉としては良質なものとなっている。

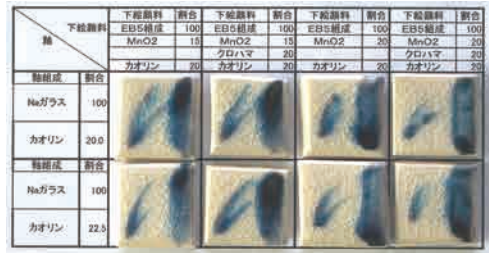


図 20 1120℃焼成試料

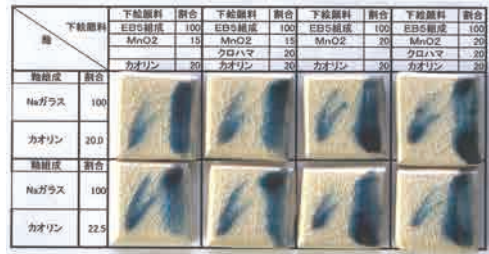


図 21 1150℃焼成試料

3.4 鉄化合物を用いた黒色下絵顔料の実験

図 22 は、下絵顔料としてカオリン 100 に対してクロハマを 20、30、40、オニイタを 20、ベンガラを 20 混合したものとクロハマ単味のを 1150℃で焼付した後で Na ガラスを施釉して 1120℃で焼成したものである。釉との適合性については、すべての試料が良好であった。クロハマ単味のものはやや淡い黄色味を帯びた黒色の下絵となった。1150℃の焼付によってクロハマ中の Fe₂O₃ の一部がカオリンと反応したと思われる。その他のものはカオリンと反応して茶系の化合物の発色が見られた。

図 23 は焼付無の下絵顔料に Na ガラスを施釉して同じく 1120℃で焼成したものである。クロハマ以外はすべて茶色の発色を示した。クロハマは黒く発色しているが、下絵が剥がれているところがあった。



図 22 クロハマ、オニイタ、ベンガラを用いた黒色下絵顔料 (焼き付け温度 1150℃、焼成温度 1120℃)



図 23 クロハマ、オニイタ、ベンガラを用いた黒色下絵顔料 (焼付け無、焼成温度 1120℃)

図 24 はクロハマ 10 に対してカオリンを 1 混合した下絵顔料を焼付をしないでフノリを使って下絵顔料を固着し、Na ガラスを施釉し 1120℃で焼成したものである。下絵顔料が剥がれることなく、釉にカオリンを添加したものは、筆の線が黒色にくっきりと表れ、きれいな黒色の下絵となった。

クロハマは酸化鉄の拡散が少なく黒色の下絵顔料として向いていることが分かった。

4 結論

酸化銅 (CuO) を用いて酸化コバルト (CoO) を主体とした呉須のコバルトブルーの発色を求めて実験を行った結果、コバルトブルーと類似したいくつかの下絵顔料を見いだした。

その中で次の (1)、(2) の調合が、酸化コバルト (CoO) を用いたコバルトブルーの発色に、最も類似している下絵顔料と思われる。またコバルトブルーの作製に最も適した釉の調合割合及び焼成条件を (3) (4) に、試料の写真を図 25、図 26 に示す。

下絵顔料		下絵顔料	割合
釉	組成	クロハマ	100
		カオリン	10
Naガラス	100		
カオリン	0.0		
Naガラス	100		
カオリン	20.0		
Naガラス	100		
カオリン	22.5		

図 24 下絵顔料 黒

(1) 落ちついた発色のコバルトブルー

下絵顔料の組成割合

CaO・5CuO・4SiO ₂ 組成顔料	100
MnO ₂	10
クロハマ	20
韓国カオリン	20

下絵の補助剤としてフノリとお茶を少量用いた。

(2) 落ちついた渋みのある発色のコバルトブルー

下絵顔料の組成割合

CaO・5CuO・4SiO ₂ 組成顔料	100
MnO ₂	15
クロハマ	20
韓国カオリン	20

下絵の補助剤としてフノリとお茶を少量用いた。

(3) 釉の原料と調合割合

Na ガラス (表 2)	100
韓国カオリン	20

(4) 焼成条件

最高温度：1050℃もしくは1100℃

焼成雰囲気：いずれの焼成も電気炉による酸化焼成

昇温速度：約70℃/hr

冷却方法：自然冷却

		1050℃ 焼成		1100℃ 焼成	
釉	下絵顔料	下絵顔料	割合	下絵顔料	割合
		EB5組成	100	EB5組成	100
		MnO ₂	10	MnO ₂	10
		クロハマ	20	クロハマ	20
	カオリン	20	カオリン	20	
釉組成	割合				
Naガラス	100				
カオリン	20.0				

図 25 (1) 落ちついた発色のコバルトブルー
(左から 1050℃、1100℃焼成)

		1050℃ 焼成		1100℃ 焼成	
釉	下絵顔料	下絵顔料	割合	下絵顔料	割合
		EB5組成	100	EB5組成	100
		MnO ₂	15	MnO ₂	15
		クロハマ	20	クロハマ	20
	カオリン	20	カオリン	20	
釉組成	割合				
Naガラス	100				
カオリン	20.0				

図 26 (2) 落ちついた渋みのある発色のコバルトブルー
(左から 1050℃、1100℃焼成)

謝辞

本研究は「公益財団法人美術工藝振興佐藤基金」「平成29年度愛知県立芸術大学学長特別 研究費」の助成により実施しました。

参考文献

- 1) 『Phase diagrams for ceramists, volume 1』, fig.192, The american ceramic society, inc 1964
- 2) 「ガラスの魅力科学する」『古代ガラスー 色彩の饗宴』MIHO MUSEUM 中井泉 2013.3 p223-2393
- 3) 岡野智彦、新免歳靖、川島由美子、二宮修治「イランの遺跡採集イスラーム陶器片の科学分析」『扶桑 田村晃一先生喜寿記念 論文集』青山考古学会田村晃一先生喜寿記念論文集刊行会 2009.7 p579
- 4) 『釉薬基礎ノート』津坂和秀 双葉社 2004.6 p88
- 5) 『釉薬応用ノート』津坂和秀 双葉社 1999.2 p79
- 6) 『釉薬基礎ノート』津坂和秀 双葉社 2004.6 p99