

京焼・清水焼業界支援における研究開発と実用化事例

Research and Practical Application for Supporting the Kyo-yaki and Kiyomizu-yaki
Key-words : Traditional ceramics, Glaze, Clay, Overglaze, CNF

鈴木 芳直・稲田 博文・
荒川 裕也・高石 大吾・
岡崎 友紀

Yoshinao SUZUKI, Hirofumi INADA, Yuya Arakawa, Taigo TAKAISHI and Yuki OKAZAKI
(Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Culture)

1. はじめに

(地独)京都市産業技術研究所(以下、弊所)は、明治29年(1896年)に、当時国内唯一の公設試験研究機関として設立された京都市陶磁器試験場をルーツとする公設試である¹⁾。その中で、弊所のセラミックス関係の職員は、陶磁器分野を含めた、京都のセラミックス業界の技術的な下支えを主な役割としている。

京都の陶磁器業界の歴史的な特徴の一つとして、原料を他地域から移入することによる原料コストや、大都市に立地することによる賃金コスト等から、付加価値の高い茶・華道用品や和飲食器、玩具置物などに特化している²⁾ことが挙げられる。

そのため、技術的にも、素地・釉薬・加飾技法のそれぞれに関して、窯元ごとに特徴的な技術があり、個性豊かな製品が多い。

業界で使用される釉薬原料や素地も多岐に渡るため、幅広い原料を調査し、知見を蓄えることは、弊所の重要な役割の一つである。特に近年は、鉱山の閉山等による原料の枯渇化・低品質化、原料価格高騰などが大きな問題となっており、その重要性は増してきている。

以上の事から、京都の陶磁器業界に対する技術的支援にあたっては、新技術の開発や、新原料の活用といった研究に加えて、既存原料の分析データの蓄積を活かした研究開発を行い、業界へ還元することで、実用化につなげることが重要である。

また、弊所には、通年の人材育成研修制度があり、科学的な知識も指導することにより、分析等の重要性

を理解できる人材を輩出し、より円滑な実用化に繋がっていることも特徴的である。

本稿では、弊所の研究開発とその実用化事例として、素地・釉薬の不安定化という課題の解決に向けた研究、セルロースナノファイバーを活用した新たな作風の京焼・清水焼の開発事例、代表的な加飾技法である上絵付で使用される赤絵具の発色とフリットの粉碎の関係性、レーザー加工機による加飾技術について述べる。

2. 廃業した坏土・釉薬供給業者の商品の再現研究

2019年、京都陶磁器業界において坏土(焼成前の素地)や釉薬を供給していた4社の内、2社が相次いで廃業した。供給されていた坏土や釉薬のレシピが開示されないことから、これらの廃業に伴う、新坏土・釉薬への変更に対する緩衝措置的な対応として、廃業した業者の主な商品の再現に関する研究が急務となった。

本項では、その中で、京都陶磁器業界にて広く使われていた、上信楽坏土(陶器坏土)と一号石灰釉の再現に関する検討^{3),4)}について述べる。

歴史的に、京焼・清水焼では、釉薬に貫入(釉薬のひび割れ)の入った陶器が作製されてきたが、上記企業の廃業直前の陶器素地である上信楽坏土には、貫入が入りにくくなっていたことが問題となっていた。そこで、本検討に当たり、貫入が入りやすかったとされる1991年(過去品)の坏土の再現を目指した。

過去品の上信楽坏土の蛍光X線分析結果を参考にした試作坏土の調合例を表1、試作坏土のテストピースに市販の各種石灰釉を施釉し、1230℃の酸化焼成をした結果を図1に示す。

いずれの試作坏土についても、釉薬に貫入は見られなかったが、釉薬の剥離等の欠陥は見られず、市販釉を大きな問題なく使用できる坏土が作製できたと言える。いずれの試作坏土も、弊所の人材育成制度の成形担当講師に、ロクロ成形性において、市販品に近い感覚で成形できるとの評価をいただいた。

これらを踏まえ、全収縮率(乾燥前の坏土の状態から、焼成後の状態を比較した際の収縮率)が最も過去品に近いBの坏土を、現時点での上信楽坏土の代替

表1 試作坏土の調合

	一級原蛙目	福島長石	珪石
A	49	10	41
B	59	8	32
C	68	8	25

	三号石灰釉	三号石灰釉 マグネサイト 15%添加	土灰釉	土灰釉 マグネサイト15%添加
試作坏土 A				
試作坏土 B				
試作坏土 C				

図1 各種釉薬を施釉した際の焼成結果

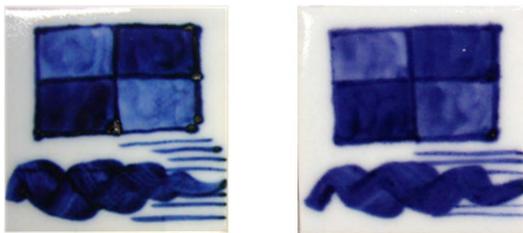


図2 一号石灰釉の現行品と試作品の比較（左：廃業直前のもの、右：試作品）



図3 CNF を活用した高透光性陶磁器製品（(株)陶葦 提供）

候補として採用している。

使用している原料のコスト面等から、現在のところ、市場へ流通するには至っていない。しかしながら、市販の坏土は、多数の天然原料が混合されているため、原料と物性の関係性を把握し難い一方で、試作坏土は3種類の原料からなる調合のため、各原料や成分が物性に与える影響の評価において、陶器素地のモデルとして活用できるものだと考えている。

次に、市販石灰釉の再現について述べる。廃業した企業が販売していた一号石灰釉を波長分散型蛍光X線装置にて測定し、その結果を基に作製した試作釉薬と、現行品の1250℃の還元焼成後の比較を図2に示す。

呉須の色味を調整する必要性はあるが、表面の光沢感や透明感に関して、廃業直前のものに近い見た目の釉薬が得られた。この試作釉薬は当面入手可能な原料を使用して作製されており、継続的に作製可能な代替釉薬として、業界でも活用されている。

3. 先端バイオマス素材（CNF）を活用した高透光性陶磁器製品の開発

近年、SDGsの取り組みが広がる中、カーボンニュー

トラルの点からバイオマス素材の利用が注目されている。セルロースナノファイバー（CNF）は、植物に含まれるセルロースを、直径がナノサイズのファイバー形状に微細化した新素材であり、軽量かつ引張強度等に優れることから、主に繊維強化プラスチック用途等への利用が期待されている⁵⁾。CNFの中には、従来のセルロース素材とは異なる特殊な性質を示す素材もある。例えば、TEMPO酸化CNF（TOCN）は、繊維径がシングルナノサイズまで微細化されたことにより、増粘効果や特殊な流動特性（チクソ性）を示すことから、ボールペン用インキ用途などで利用が広がっている⁶⁾。このTOCNを、伝統的陶磁器分野に応用したのが、本項で紹介するCNFを活用した高透光性陶磁器製品（製品名「ゆうはり」、(株)陶葦、図3）である。

陶磁器分野においては、天然原料である粘土鉱物（カオリナイトやセリサイト等）が成形時の可塑・保形成分（バインダー）の役割を果たしている⁷⁾。一方、本開発品は従来にない透光性と質感を実現するために、粘土成分を大きく低減しているが、その副作用として、成形時の破損等により歩留まりが極めて低く、量産化

の段階が難航していた。これを改善するために、先行研究でファインセラミック用有機バインダーとして検討されていた TOCN（製品名「レオクリスタ」、第一工業製薬(株)⁸⁾を素地に添加したところ、素地の保形性が向上した他、粘土と同様の乾燥収縮効果を示し、石膏型からの離型性が向上することも判明した。上述の効果により製品歩留まりが劇的に改善され、課題であった生産性問題を解決することができた⁹⁾。今回使用した TOCN は、焼成時に発煙・異臭等が生じない微量の添加で高い歩留まり改善効果が得られるため、脱脂工程は不要である点も優位性があると言える。

また、予期せぬ反響であったが、「伝統的陶磁器である京焼・清水焼と最先端バイオマス素材の融合」という意外性のあるコラボレーションは、報道関係者の関心も引き、発表後、多くの新聞社や雑誌社より取材を受けた^{10)~12)}。一般消費者からの評価も良好で、現在に至るまで継続的に販売されている。CNF 素材の陶磁器分野への応用は他の地方公設試でも検討されており^{13),14)}、さまざまな面で伝統的陶磁器分野と相性が良いことから、今後の発展が期待される。

4. 赤絵具の発色とフリットの粉碎の関係性に関する研究

赤絵は、ベンガラと呼ばれる酸化鉄 (Fe_2O_3)、ヘマタイト粒子がガラス層中に均一に分散されることで光沢のある赤色を示し、現在でも陶磁器への主要な加飾技法として、世界中で用いられている。さらに、ヘマタイトは食用にも用いられるほどの高い安全性を有しており、優れた着色特性を有する赤絵用ヘマタイトの開発とこれを顔料に用いた加飾手法の展開が期待される。弊所では、岡山大学と京都市内の企業である寺田薬泉工業(株)との共同研究により、江戸時代から愛用されてきた吹屋ベンガラをモデルとした新規ヘマタイトの開発を行い、水溶液プロセスで作製した Al 固溶ヘマタイトの量産化に成功している。

以前のセラミックス誌の特集号¹⁾で、新開発した Al 固溶ヘマタイトを用いて鮮やかなオレンジ系の色調の赤絵磁器が作製可能であることを報告した。しかし、全国の陶磁器製造会社にサンプル提供したところ、その評価は二分した。一般に好ましいとされる赤黄色（オレンジ系）の赤絵が得られる事例もあれば、褐色もしくは黄土色を示し赤絵用ヘマタイトとして不適切とされる事例もあった。この結果は、市販の赤絵用ベンガラが焼成により製造される一方、Al 固溶ヘマタイトは焼成工程を経ない水溶液プロセスで合成されるため、粒子径分布や分散性が従来材料と異なることが

原因と考えられた。

ヘマタイト粉体の粒子物性と色調の関係に関する研究は、1950年代に始まり¹⁵⁾、その後もさまざまな研究が行われていたが、赤絵の色調制御技術に関してはノウハウや口伝が多く、科学的な知見が少ない状況だった。そこで我々は、岡山大学、工学院大学と共同で、赤絵の加飾技術に関する基盤的な研究を行った^{16)~21)}。得られた研究成果から、オレンジ系の色調を有する赤絵を得るために重要な要素の一つである、フリット粒子径が赤絵の色調に与える影響について解説する。

京焼・清水焼用に開発した無鉛フリットを原料として用い、粒子径分布の異なる4種類のフリットを作製した。通常用いられるフリットよりも大きな粒子径分布を有するものに加え、陶磁器の赤絵具作製には通常使用されないビーズミルでサブミクロンサイズまで粉碎したフリットを用いた。作製した各種フリットと Al 固溶ヘマタイトから赤絵具を調製し、転写法によりテストピースを作製した。結果を図4に示す¹⁷⁾。

図中の数字は、フリットのメディアン径を示し、frit-03は、 $0.3\ \mu\text{m}$ のメディアン径を有するフリットであることを意味する。図4(a)の写真は左から frit-90, frit-15, frit-5 および frit-03 で作製した赤絵試片である。フリットの粒子径が小さくなるに従い、赤絵はオレンジ系の鮮やかな色調を示した。図4下部(b)に、赤絵試片の L^* , a^* , b^* 値を示す。同様に、フリット

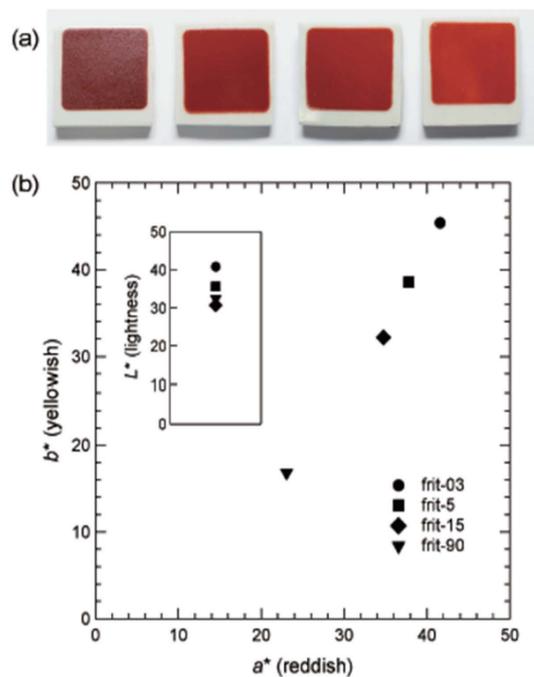


図4 (a)左から frit-90, frit-15, frit-5, frit-03 で作製した赤絵試片 (b)赤絵試片の L^* , a^* , b^* 値 文献17より転載



図5 酸化銅釉（左）、酸化銀釉（右）のレーザー加工後の釉薬

の粒子径が小さくなるに従い L^* 、 a^* 、 b^* 値が高くなった。顕微鏡観察の結果、鮮やかな赤絵試片ほど、つまりフリット粒子が小さいほど、赤絵層中のヘマタイト粒子がフリット中で凝集することなく高分散していることが確認された。

陶磁器業界では色鮮やかな赤絵を得るために「赤絵具をよく挿る」ことが口伝として継承されてきた。これは従来、ベンガラ（ヘマタイト粒子）を微粉碎するためであると解釈されていた。しかし本研究により、ヘマタイト粒子の粒子径制御よりも、用いるフリットの粒子径制御によるヘマタイト粒子の高分散状態の実現が重要であることが明らかになった。先進的分析技術により、新たな加飾技術の指針が示されたと言える。

5. CO₂ レーザー加工機による釉薬の発色変化に関する研究

CO₂ レーザー加工機は低価格化が進んでおり、工芸分野でのさまざまな活用が検討されている。弊所では、焼成後の釉薬へのCO₂ レーザー加工による発色の変化について検討している。本項では、釉薬組成と発色の関係と、研究の現状について紹介する^{22), 23)}。

陶磁器業界において広く使用される石灰釉である三号石灰釉に、北鮮マグネサイトを外割で20%添加したのに対して、CuOを3%、または、Ag₂Oを3%添加した釉薬（以下、それぞれ酸化銅釉、酸化銀釉）を1230℃で酸化焼成した後、レーザー加工を行った結果を図5に示す。

発色原理については十分に調査できていないが、CuO、Ag₂Oを添加した釉薬について、発色の変化が観察されており、酸化銅釉については、XRD測定の結果、金属銅による赤色発色であることが分かっている。特定の金属酸化物を添加する必要があるが、さまざまな釉薬で発色が見られることが確認されている。

また、照射後の800℃焼成によって、少量の金属酸化物であっても発色することが分かっている。図6のように、金属酸化物と共に顔料を添加することによ

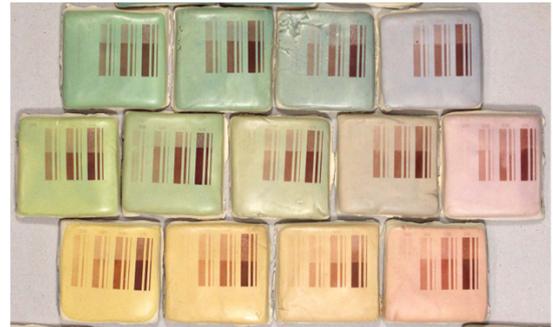


図6 レーザー照射後800℃焼成した釉薬（CuO 0.5%添加）

り、非照射部についてはさまざまな表現が可能になっている。

6. おわりに

本稿では、業界への課題対応に即した研究や、新材料・技術の活用に関する研究、既存の技法について調査し、絵具の発色改善に繋げた報告について紹介した。

弊所における陶磁器関係の取組は、現実的には、喫緊の課題への対応に目を向けてしまいがちであるが、業界の継続的な発展のためには、新しい技術の開発や新規原料の導入を検討することも重要である。

そのためのアプローチとして、新技術の情報収集に加えて、既存の陶磁器の技術・技法を科学的な側面から調べなおすことも有意義である。ノウハウとして蓄積されてきた技法等について、陶磁器業界の方々と情報交換をしながら、その理由を改めて調査・観察すると、客観性のある事柄に気づき、今回紹介したような、新たな研究開発に繋がることもある。

技術の実用化にあたっては言うまでもないことだが、研究開発を行うに際しても、陶磁器業界との関わりは非常に重要である。諸先輩方が築き上げてきた、業界との信頼関係を大切にしながら、引き続き役割を果たしていく所存である。

文 献

- 1) 稲田博文ら、セラミックス, 49, 789-793 (2014).
- 2) 柿野欽吾, 社会科学, 32, 59-124 (1983).
- 3) 田口 肇ら, 京都市産業技術研究所研究報告, 11, 41-44 (2021).
- 4) 田口 肇ら, 京都市産業技術研究所研究報告, 10, 36-39 (2020).
- 5) 矢野浩之, 成形加工, 34[10], 376-379. (2022).
- 6) 後居洋介, 粉碎, 62, 39-43 (2019).
- 7) 高嶋廣夫, “実践陶磁器の科学：焼き物の未来のために”, 内田老鶴園 (1996), p. 6.
- 8) 特許 第6847413号.
- 9) 京都市産業技術研究所, 新素材-CNF ナショナル・プラットフォーム事業 令和2年度 成果事例集, (2020).
- 10) 日本経済新聞, 日経クロステック, 2019.04.01.
- 11) 加工技術協会, コンバーテック, 2019年8月号.

- 12) 日本経済新聞, 日経クロストレンド, 2021.12.27.
- 13) 橋本典嗣, 松田英樹, 新島聖治, 谷口弘明, 三重県工業研究所研究報告, **44**, 92-96 (2019).
- 14) 依田慎二, 秋月俊彦, 長崎県窯業技術センター令和2年度研究報告, 19-23 (2020).
- 15) T. Takada, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy.*, **4**, 120-138 (1958).
- 16) H. Hashimoto et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**[17], 10918-10928 (2016).
- 17) H. Inada et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125** (Supplement) S1-S7. (2017).
- 18) H. Inada et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**[10], 4538-4548 (2018).
- 19) H. Inada et al., *J. EUR. CERAM. SOC.*, **39**[15], 5096-5101 (2019).
- 20) H. Inada et al., *Journal of the European Ceramic Society*, **40**[15], 5790-5796 (2020).
- 21) M. Ogawa et al., *Journal of the European Ceramic Society*, **43**[15], 7205-7214 (2023).
- 22) 木戸雅史, 鈴木芳直, 京都市産業技術研究所研究報告, **8**, 41-44 (2018).
- 23) 鈴木芳直ら, 京都市産業技術研究所研究報告, **12**, 27-29 (2022).

筆者紹介

鈴木 芳直 (すずき よしなお)

平成28年京都大学大学院理学研究科博士前期課程修了。同年(地独)京都市産業技術研究所勤務, 現在 同 材料・素材技術グループ所属。
[連絡先] 〒600-8815 京都府京都市下京区中堂寺栗田町91 (地独)京都市産業技術研究所 材料・素材技術グループ
E-mail : y.suzuki@tc-kyoto.or.jp

稲田 博文 (いなだ ひろふみ)

平成15年奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科博士前期課程修了。同年 京都市産業技術研究所工業技術センター勤務, 現在(地独)京都市産業技術研究所 知恵産業推進グループ所属。

荒川 裕也 (あらかわ ゆうや)

平成26年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得退学。同年(地独)京都市産業技術研究所勤務, 現在 同 材料・素材技術グループ所属。

高石 大吾 (たかいし たいご)

平成13年京都大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得修了(工博)。同年 京都市工業試験場勤務, 現在(地独)京都市産業技術研究所 材料・素材技術グループ ユニットリーダー。

岡崎 友紀 (おかざき ゆき)

平成15年京都教育大学教育学部中学校教員養成課程美術専攻卒業。平成25年京都市産業技術研究所勤務, 現在(地独)京都市産業技術研究所 製品化・人材育成支援グループ所属。