

媒熔剤が鉄（Ⅱ）イオンの青色発色に及ぼす影響の研究

愛媛県立松山南高等学校 砥部焼ぎんなんズ

大西黎 角川陽大 増田希美 松浦瑠音 山田佳明 指導教諭 石丸靖夫

1. はじめに

本校では、イチョウの葉や梅の枝などの廃棄物を用いた釉薬の開発研究を行ってきた。今年度は、イチョウの実の灰（以下ギンナン）に着目し、その灰を愛媛県窯業技術センターで成分分析をした結果、約6%の Fe_2O_3 が含まれていることが分かった。先行研究で、 Fe_2O_3 は還元焼成で FeO となり、青緑色の発色が見られることが分かっている¹⁾。そこで私たちは、釉薬を溶かしやすくするアルカリ酸化物などの媒熔剤を用いて、砥部焼独特のコバルト顔料による濃い青ではなく、鉄（Ⅱ）イオンによる透明感のある青色の発色を目指して本研究を始めた。高校生の視点から、愛媛県の伝統工芸品である砥部焼に用いる磁器用釉薬を開発し、砥部焼の魅力を幅広い世代の人に広め、地域の活性化に貢献したいと考えている。

釉薬とは、陶器や磁器の表面をコーティングするガラス層のことであり、うわぐすりともいわれている。装飾するだけでなく、強度を上げたり、汚れにくくしたりする働きもある¹⁾。

2. 実験方法

(1) ギンナンの作製手順

- ① イチョウの実を集めて乾燥させた。
- ② 燃やして灰にした。
- ③ 灰を水ですすぎ、アルカリ分を抜く作業（水簸）を行った。
- ④ ふるいにかけて、炭を取り除いた（順に $600\ \mu\text{m}$ 、 $150\ \mu\text{m}$ 、 $75\ \mu\text{m}$ ）。
- ⑤ 乾燥させた。
- ⑥ ④と同じ手順でふるいにかけて、粒子の大きさを均一にした。

(2) テストピースの作製手順

- ① ギンナン：フリット（ガラス粉）（2:8）10g に、金属塩を適量取り取り、混合した。
- ② ①と同程度の質量の水と市販の沈殿防止剤のりがり（ $MgCl_2$ ）を4滴加え、釉薬を作成した。
- ③ ②の厚さが同じになるよう、素焼き板（あらかじめ 900°C で焼成を行ったもの）の塗る面に、30秒間かけ、10秒垂直に傾けて余分な釉薬を落とした。
- ④ 1250°C の還元焼成を行った。

(3) 発色の確認

- ① 10000 lm の LED ライトをテストピースに当て、カメラを表面から 5 cm の距離で統一した条件下で写真を撮影し、RGB変換ソフト『ペイント 3D』（c）2015 - 2018 Microsoft Corporation）を使用して数値化した（図 1-1）。
- ② RGB の値をレーダーチャートを用いてグラフ化した（図 1-2）。

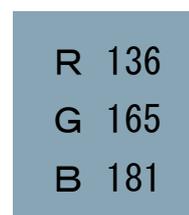


図 1-1 目標色の値

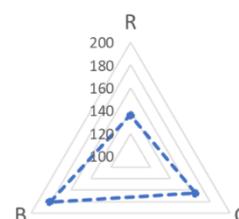


図 1-2 目標色のレーダーチャート

(4) 媒熔剤ごとの釉薬へ及ぼす影響の確認

- ① 先行研究およびゼーゲル式から釉薬の状態を決定し²⁾、ギンナン：フリット（ガラス粉）（2:8）＋ Al_2O_3 1.5g＋ SiO_2 3.0g、 Fe_2O_3 0.5%（以下基本釉）に媒熔剤（ Li_2O 、 MgO 、 BaO 、 SnO_2 など）を加え、 $1250^{\circ}C$ で還元焼成した。
- ② 実験1のテストピースの発色を10000lmのLEDライトをテストピースに当て、カメラを表面から5cmの距離で統一し条件下で写真を撮影し、RGB変換ソフトを使用して数値化した。そして、その値をレーダーチャートを用いてグラフ化し、目標色の値（以下目標値）（図1-1、図1-2）と比較した。

3. 結果・考察

(1) MgO を加えた場合

Li_2O の割合が多いと透明な青色に発色する傾向が見られた（図2）。 MgO の割合が多いとき、比較的表面に光沢がない不透明な釉薬の状態（マット調）で、結晶が多く見られ、結晶釉になっていた。よって、 MgO は結晶を作る作用があり¹⁾、割合を多くしたことで、結晶釉を作る作用が働いて結晶が多く見られたと考えられる。また、 MgO でマット調が多く見られるのは、釉薬全体に対する MgO の量が増えたことで釉薬の熔ける温度が上がって、光沢のない釉薬の状態になったと考えられる。 Li_2O と MgO の割合がともに多い時に貫入があまり見られなかったのは、 Li_2O 、 MgO には、釉薬を熔けやすくする作用があるからと考えられる。 MgO のレーダーチャート（図3、図4）では、Bの値が目標値と近かった。また、目標値と比べてRの値が大きくなっていった。

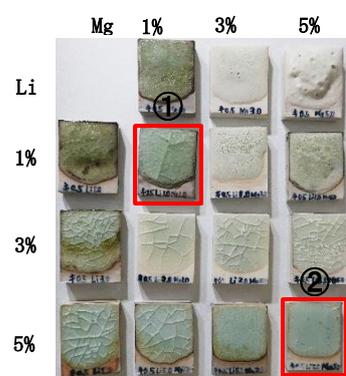


図2 基本釉+ Li_2O + MgO

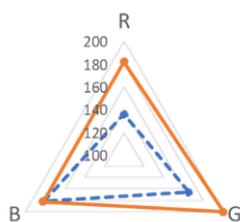


図3 ①のレーダーチャート

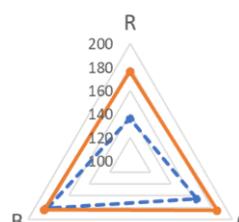


図4 ②のレーダーチャート

(2) BaO を加えた場合

Li_2O の割合が多いと透明な青色に発色する傾向が見られた。図5の場合、緑色のような発色が多く見られ細かい貫入（陶磁器の素地と釉薬の膨張・収縮率が異なるため生じる釉薬の表面にできたひび）が多く見られた。よって、 BaO は釉薬の透明感を出す作用があるため、 BaO を加えたテストピースは透明釉が多く見られたと考えられる。 BaO のレーダーチャート（図6、図7）では、Gの値が目標値と近かった。また、目標値と比べてRの値が大きくなっていった。

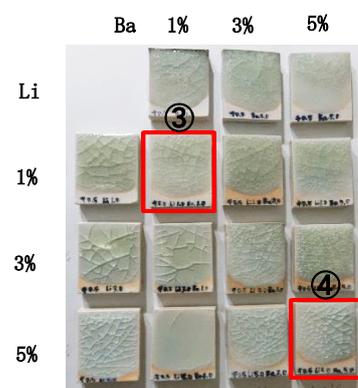


図5 基本釉+ Li_2O + BaO

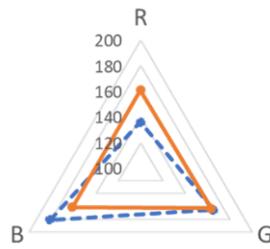


図6 ③のレーダーチャート

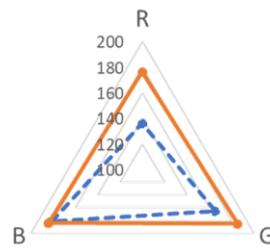


図7 ④のレーダーチャート

(3) SnO₂を加えた場合

図8の場合、SnO₂の割合が多くなると、青白い発色が多く見られ、表面は滑らかだが、濁ったようになっていた(失透釉)。また、貫入が少なかった。よって、SnO₂の割合が多い時に、青白い発色が見られたのは、SnO₂が失透剤として働いたため、透明釉に比べて少し濁ったような発色になったのだと考えられる。また、SnO₂は釉の粘度を上げ、熔ける温度を高くし、釉に弾力を与えるので、貫入に対する抵抗性が増したため、貫入が少なかったと考えられる。SnO₂のレーダーチャート(図9)では、R、G、Bすべての値が目標値を上回っていた。

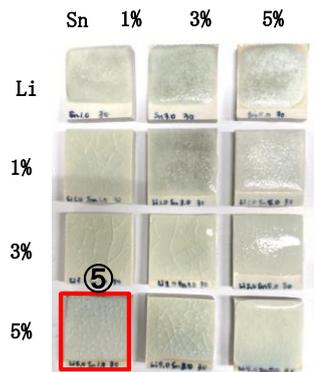


図8 基本釉+Li₂O+SnO₂

(4) MgOを用いた釉薬による還元焼成

(1)~(3)の結果をうけて、3つの媒熔剤の中で一番Bの値が近かった図2の②基本釉+Li₂O 5%+MgO 5%の釉薬を豆皿に塗って還元焼成を行ったところ、テストピースのような発色は見られないうえ、多くの結晶が生じており釉薬として使える状態に適していなかった。釉薬として使用するには、改良が必要であることが分かった。

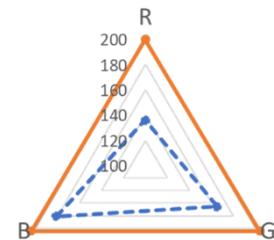


図9 ⑤のレーダーチャート

(5) Li₂Oの割合を増やした場合

(1)の結果より、青色の発色にはLi₂Oの割合が関係していると仮定し、基本釉+Li₂O 5%、7%、10%+媒熔剤(BaO、SnO₂) 1%、3%のテストピースを作成した。

図11、図12ともに、Li₂Oの割合を多くしても、大きな発色の変化は見られなかったが、透明感、光沢感が増していた。そして、Li₂Oの割合を多くしたことで釉薬が流れやすくなっていた。よって、Li₂Oの割合を増やすことで、釉薬の粘度が小さくなって、光沢が増したと考えられる。釉薬が流れやすくなっていたのは、Li₂Oには、釉の表面張力を小さくする作用があるため、流れやすくなったと考えられる。



図10 MgOを用いた釉薬の豆皿

図13、図14ともにG、Bの値が目標色に近かった。Li₂Oを増やす前(図5、図8)と比べると、Bの値が大きく変化し、Rの値はLi₂Oの割合を増やす前とあまり変化しなかった。

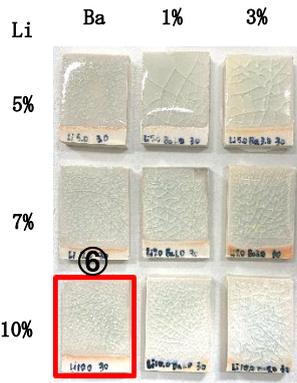


図 11 基本釉+Li₂O+BaO

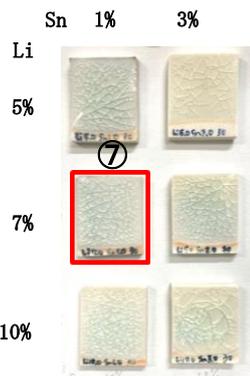


図 12 基本釉+Li₂O+SnO₂

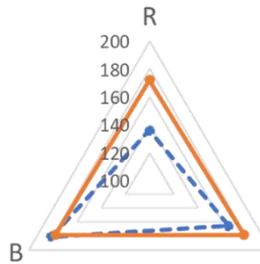


図 13 ⑥のレーダーチャート

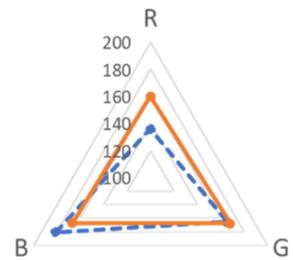


図 14 ⑦のレーダーチャート

(6) BaO:SnO₂の割合を変化させた場合

(5)の結果より、Li₂O 10%にBaOとSnO₂の割合を変化させて加えることで目標色に近づくことと仮定した。図 15 より、BaOの割合が多い時は透明釉で、青が際立っていた。SnO₂の割合が多い時は青く発色していたが乳濁していた(乳濁釉)。よって、BaOの割合が多い時に青色の発色が強く見られたのは、BaOの鉄による青磁釉の青っぽさを促進する作用が働いたためだと考えられる。SnO₂の割合が多い時に青く発色していたが乳濁していたのは、SnO₂が還元剤として働き青く発色して、また乳濁剤として働いて、乳白色の釉調になったと考えられる。基本釉+Li₂O 10%+BaO:SnO₂(6:4) 5%(図 15 の⑧)のときが最も目標値に近かった。また、BaOとSnO₂はそれだけではRの値を小さくすることはできなかったが、この2つを混合させることでRの値が小さくなり、全体を通して目標値のレーダーチャートに近い形になった(図 16)。

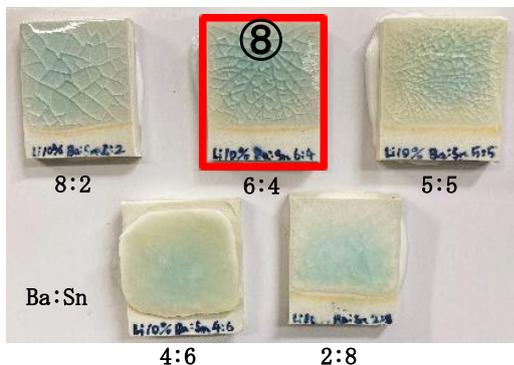


図 15 基本釉+Li₂O 10%+BaO:SnO₂ 5%

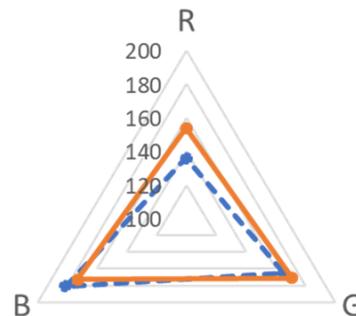


図 16 ⑧Ba:Sn(6:4)のレーダーチャート

5. まとめ

今回は、ギンナンを用いて、還元焼成での鉄(II)イオンの発色をRGBで数値化し、目標色に近くなるように釉薬の状態を確認しながら研究を進めてきた。そして、Li₂O 10%にBaOとSnO₂の混合物を加えると極めて目標値のレーダーチャートの形に近くなることが分かった。今後は、基本釉にLi₂Oと、どの組み合わせの媒溶剤が目標色に近づくのかを確かめたい。そして、今回の結果をもとに、ギンナンの灰での釉薬の開発を引き続き行いながら、実用できる釉薬の開発も行っていこうと思う。

6. 参考文献

- 1) 樋口わか (2007) 『焼き物実践ガイド：陶器作りますます上達』 誠文堂新光社
- 2) 熊谷響輝・吉田匡希・渡部華夏 (2020) 『ゼーゲル式を用いた赤色釉薬の開発』 愛媛県立松山南高等学校