

ゼーゲル式を用いた赤色釉薬の研究

愛媛県立松山南高等学校 梅ちゃんズ

熊谷響輝 吉田匡希 渡部華夏 指導教諭 石丸靖夫 目見田拓

1. はじめに

本校では、一昨年より愛媛県の特産品である砥部焼の発展に関わる研究を行っている。当初は本校のシンボルツリーであるイチョウを用いてスクールカラーの紫色の釉薬を開発する研究であった。そこで、私たちは砥部焼の里である砥部町の特産の「七折梅」を用いて、私たちが七折梅からイメージした透明感のある赤色に発色する釉薬を目指して研究を行うようにした。

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。焼き物を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がある。

2. 仮説

先行研究^{2、4)}より釉薬に CuO を加えると赤系統の発色が見られた。そこで、梅の灰に CuO を加えると透明度の高い赤色に発色する。

3. 梅の灰を用いた実験の方法

梅の枝を乾燥させたのち燃やして灰にした。その灰の水籤を行い、乾燥させてふるいにかける。そして、福島長石との混合比を変えたものに Li₂O 10%、CuO 1%を加え、テストピースをつくる。そのテストピースを 1250℃で還元焼成を行う。

4. 梅の灰を用いた実験の結果

赤色の発色が見られなかった(図1)。梅の枝の灰には多くの発色に関わる化学物質が含まれており、発色の原因が分かりにくかった。また、発色剤・媒溶剤・補助剤の相互の働きや、釉薬の状態が明確でなかった。そこで、加える化学物質限定するためにゼーゲル式を用いて、次の実験を行った。

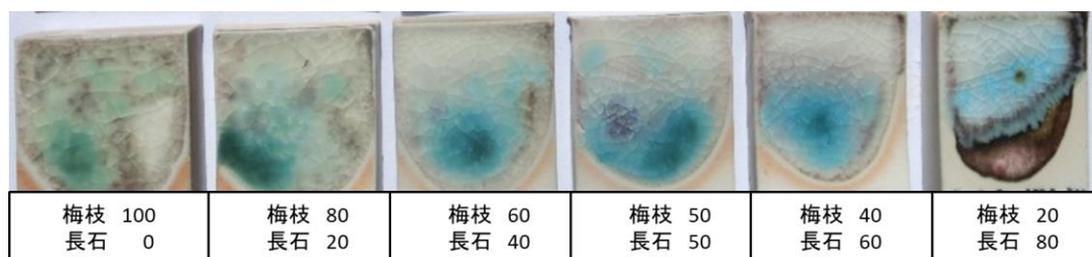


図1 梅の灰を用いた実験の結果

5. ゼーゲル式について

(1) ゼーゲル式について

ゼーゲル式では、釉薬の性質を事前に考察することや、化学的に釉薬を操作することができる。

釉薬の調合をモル量は表記されている。一酸化物(アルカリ要素:媒溶剤)、二酸化物(酸性要素:釉薬の本体 SiO₂)、三酸化物(中性要素:両方の働きをする物質 Al₂O₃) これらの3つのグループの量で表記されており、ドイツの化学者ゼーゲルの名をとってゼーゲル式と呼ばれている。

(2) グラフについて

横軸は $\text{SiO}_2(\text{mol})/\text{媒熔剤}(\text{mol})$ 、縦軸は $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol})/\text{媒熔剤}(\text{mol})$ である。グラフ④は砥部焼釉薬の平均値である $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ が $4.0\text{mol}:0.45\text{mol}^{1)}$ である。I～Vは横軸の値が1～5のときの釉薬を表す。

グラフ中のI～Vで実験を行ったところI・II・III・IVは釉が熔け、Vでは釉が熔けなかった。

また、I・IIの釉は流れやすかった。この結果からゼーゲル式のIIIのところで行うことに決めた。

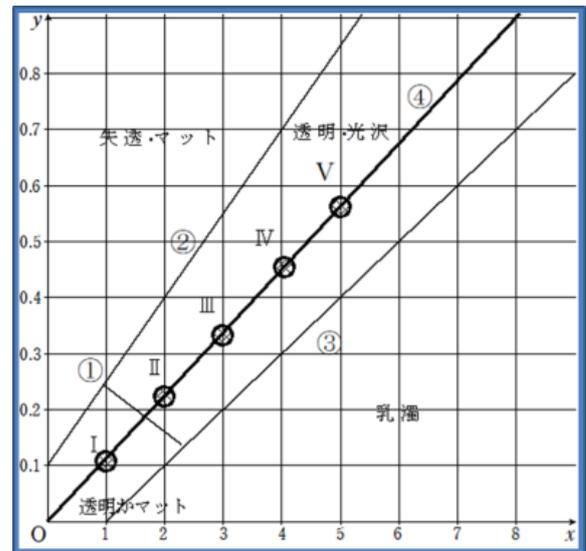


図2 ゼーゲル式を用いたグラフ

6. ゼーゲル式を用いた実験の方法

SiO_2 と Al_2O_3 を砥部焼釉薬の平均値である $4.0\text{mol}:0.45\text{mol}$ とし、ゼーゲル式の値を考慮して媒熔剤を加え釉薬(以下基礎釉とする)とした。そこに発色剤として CuO を加え、 1250°C での還元焼成を行った。

7. ゼーゲル式を用いた実験の結果・考察

- まず基礎釉に CuO 1%を加え、発色を確かめた。その結果、厚く塗った部分で青色の発色が見られた(図3)。これは、表面の Cu_2O が酸化されたことで青色の発色となったと考えられる。
- 次に基礎釉に CuO 1%を加えたものを還元焼成の時間を長くし、実験を行った。その結果、 880°C まで還元焼成を行うと、赤色の発色が見られた(図4)。釉薬が固まるまで還元を行うと、表面の酸化を防ぐことができた。しかし、砥部焼は 1250°C で還元を止めるため、これは釉薬として使うことができない。そのため、媒熔剤を組み合わせることで青色の発色を抑えることにした。
- まず青色の発色を抑えるために SnO_2 を用いた³⁾。基礎釉3に CuO 1%、 SnO_2 の加える割合を変えて実験を行った。その結果、青色の発色が抑えられ、全体的に赤色の発色が見られた。また、 SnO_2 の割合が増えると青色の発色が見られなくなった(図5)。これは、 SnO_2 が還元剤として働いたため、青色の発色が抑えられたと考えられる。
- 媒熔剤として BaO を用いた。基礎釉3に CuO 1%、 BaO の加える割合を変えて行った³⁾。その結果、 BaO の加える割合を増やすと釉薬が流れていた。また、 BaO の割合が増えると赤色の発色が強まった(図6)。 BaO の媒熔剤としての働きと発色を強める働きが見られた。
- 赤色の発色を透明度の高いものにするため、 SnO_2 、 BaO を用いた。基礎釉3に CuO 1%、 SnO_2 5%、 BaO の加える割合を変えて行った。その結果、全体が深みのある赤色の発色となった(図7)。これは SnO_2 が還元剤として働き、 BaO が媒熔剤として働いたため赤色の発色となったと考えられる。

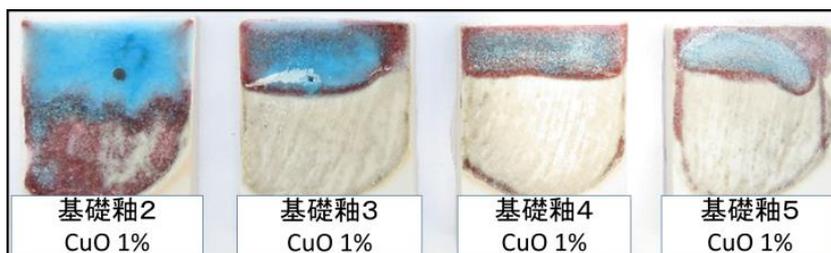


図3 基礎釉に CuO 1%を加えた

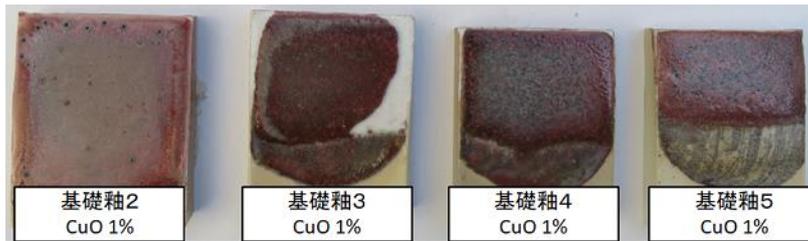


図 4 基礎釉に CuO 1%加え、還元時間を変化させた

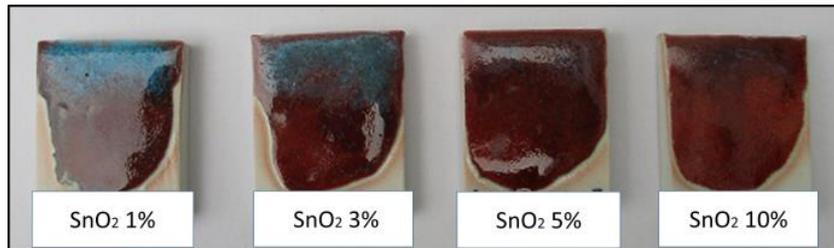


図 5 基礎釉 3 に CuO 1%, SnO₂ の加える割合を変えて加えた

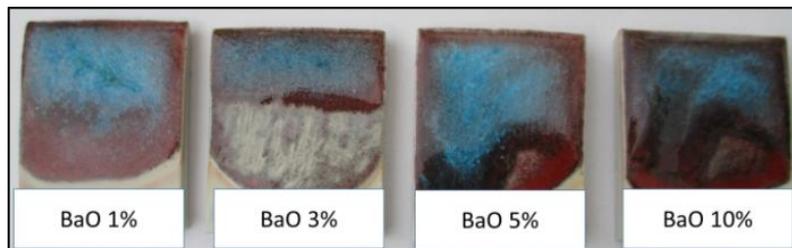


図 6 基礎釉 3 に CuO 1%, BaO の加える割合を変えて加えた

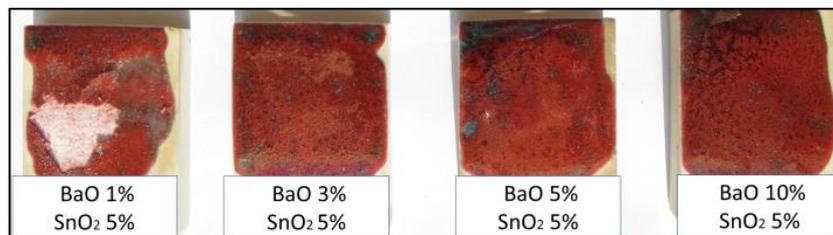


図 7 基礎釉 3 に CuO 1%, SnO₂ 5%, BaO の割合を変えて加えた

8. コーティング剤を用いた実験・考察

これまでの研究は、釉薬の成分、つまり媒溶剤を変えることで表面の酸化を防ぐものであった。しかし、それとは別に、釉薬表面を赤色釉薬よりも熔けやすい透明釉薬でコーティングすることで、表面が酸化されないようにする研究を行った。

用いたコーティング剤は、基礎釉 3 より熔けやすいゼーゲル式の値が 1 になるように設定し、基礎釉に加える SnO₂、BaO の割合を変化させながら実験を行った。その結果、釉薬、コーティング剤の両方に SnO₂ を用いているものでは、表面が酸化されて青くなることなく赤色の発色が見られた。また、コーティング剤を用いていないときと比べて、表面が滑らかになっており、光沢が増していた (図 8)。

赤色釉薬を、熔けやすい無色釉薬でコーティングすることで、釉薬が酸化されにくくなっただけでなく、透明感が増した赤色に発色したと考えられる。

| 釉薬 コーティング剤 | 基礎釉3 CuO 1% | 基礎釉3 CuO 1% BaO 1% | 基礎釉3 CuO 1%, SnO ₂ 5% | 基礎釉3, CuO 1% BaO 1%, SnO ₂ 5% |
|--------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------------|---|
| 基礎釉1 SnO ₂ | | | | |
| 基礎釉1 SnO ₂ , BaO | | | | |

図8 コーティング剤を用いた発色

9. まとめ

今回の研究では、2つの方法で釉薬表面の酸化を防ぎ、赤色に発色する釉薬を作ることができた。まず、媒溶剤を組み合わせることで表面のCu₂Oが酸化されるのを防ぐことができ、赤色に発色する釉薬をつくることができた。

次に、赤色釉薬を、熔けやすい透明釉薬でコーティングすることで、釉薬表面の酸化されるのを防ぎ、赤色に発色する釉薬を作ることができた。さらに、コーティング剤を用いた場合には、赤色の発色が鮮やかになり、表面の光沢を強めることができた。

10. 今後の課題

今後は、表面をコーティングする方法で研究を進めることにし、当初の目標である七折梅の灰を用いた透明感のある赤色に発色する釉薬を開発するために、コーティング剤の成分などの条件を確立したい。

11. 参考文献

- 1) 愛媛県産業技術研究所報告 No. 55 『砥部焼釉薬の安定化に関する研究』(2017)
- 2) 樋口わかな 誠文堂新光社『焼き物実践ガイド：陶器作りますます上達』(2007)
- 3) 野田耕一 誠文堂新光社『釉薬手作り帖』(2012)
- 4) 愛媛県立松山南高等学校 SS 化学イチョウ班『イチョウの灰を使った釉薬の研究』(2019)