

青色酸化被膜を除去する研究 ～美しい赤色釉薬の開発～

愛媛県立松山南高等学校 3年

砥部焼梅ちゃんズ

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

(1) 砥部焼について

私たちの住む愛媛県の特産物の中に、約240年の歴史を誇る砥部焼がある。砥部焼は、やや厚手の白磁に薄い藍色の唐草模様が特徴であり、食器や花器に使われており、世界で評価されている磁器の一つである(図1)。



図1 砥部焼

しかし、「東京に住む人に向けた愛媛県の認知度に関する調査(2013)」によると、砥部焼の認知度は、各年代の平均でわずか8.7%となっている(表1)。特に、若年層は高齢者と比べると、4分の1にも満たない。

全体平均	20代	30代	40代	50代	60代	70代～
8.7%	3.3%	3.6%	7.5%	3.7%	16.4%	14.3%

表1 「東京に住む人に向けた愛媛県の認知度に関する調査」における砥部焼の認知度

(2) 釉薬について

釉薬は、陶器・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」とも呼ばれる。役割として、単に焼き物を装飾するだけでなく、強度を上げたり、汚れにくくしたりもする。

釉薬の本体は SiO_2 である。それに媒溶剤としてアルカリ酸化物(含アルカリ土類酸化物などの金属一酸化物)を加えて 1250°C に加熱すると、 SiO_2 の結晶状態が崩れて液体状態になりアモルファスとなる。そのとき、素焼きの焼き物と一体化するために Al_2O_3 が必要となる。

釉薬の発色には2種類あり、遷移元素の酸化物が発色に影響するが、それらが SiO_2 の網目構造にかかわらないのが「顔料呈色」、 SiO_2 の網目構造に入り込むのが「イオン呈色」である。

「顔料呈色」をする物質は、焼成時に結晶状態が変化しないため絵の具のように色を混ぜることができるが、「イオン呈色」する物質は混ぜることができない。

図2のAのように、透明なガラス層とは別に発色しているようなものが「顔料呈色」である。焼き物の一般的な釉薬である。

Bのように釉薬そのものが発色する「イオン呈色」の釉薬が、今回、私たちが梅の枝の灰を用いて開発しようとした釉薬である。

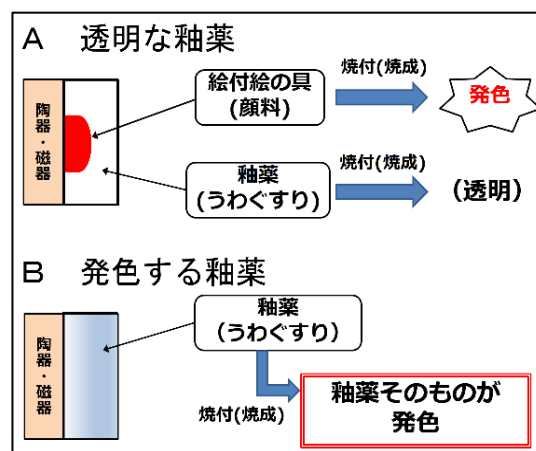


図2 釉薬の発色のイメージ

表2が愛媛県窯業技術センターで分析していただいた梅の枝の灰のX線分析の結果である。この結果から、灰の中には、媒熔材になる物質が多いが色を発色する成分が乏しいことが分かる。そのため、発色は安定しないが、この灰に化学成分を加えることで、自分たちの考える釉薬を作ることにした。

成分	分析値
MgO	9.1 %
Al ₂ O ₃	1.9 %
SiO ₂	5.5 %
P ₂ O ₅	16.6 %
K ₂ O	4.2 %
CaO	60.5 %

表2 梅の枝の灰の主な成分と含有量

(3) 本校における釉薬の研究

本校にSSHに指定されている理数科があり、砥部分校にデザイン科があり砥部焼の作品を研究しているコースもある。このことから、3年前から「高校生が考える新しい発想の砥部焼の研究」を共同で行ってきた。

最初のテーマは、秋に本校でゴミ問題になるイチョウの葉で、スクールカラーの紫色を作るものであった。

そこで今回は、砥部焼の里にある七折地区の特産品である梅に注目した。七折地区は、梅の実を収穫した後に、剪定した枝のゴミの処分が毎年問題になっている。そこで、この梅の枝を用いて釉薬の研究を行うことにした。そして、前述の砥部焼の問題点を受けて、お皿全体を温かみのある透明な赤色釉薬で覆うことで砥部焼のイメージを刷新し、若者への認知度を向上させようと考えた。

釉薬は、図3のAのように、一般的には、主原料、媒熔材、補助剤の三つからなり、主原料に長石、媒熔材に植物灰、補助剤に藁灰を使用する。補助剤は主原料、媒熔材だけでは釉薬として機能しない場合に使用されるが、先行研究⁴⁾より梅の枝を用いた場合、補助剤が特に必要ないと考えられたので、Bのように、本研究では主原料に福島長石、媒熔材と補助剤に梅の枝の灰を使用することとした。

また、釉薬は基本的に透明で、着色剤(顔料)によって色をつけるが、本研究では金属成分の化学変化によって釉薬自身を発色させることを目的に行った。

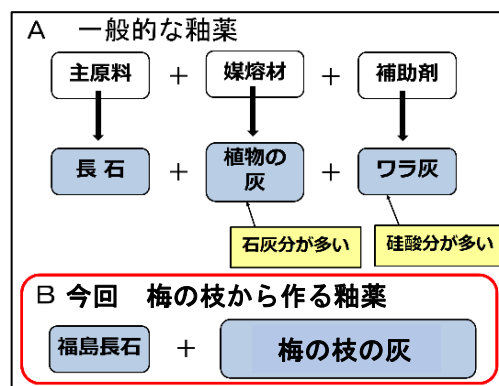


図3 梅の枝の灰からつくる釉薬

(4) 七折梅の灰の作製手順

- ① 剪定した七折梅の枝を集めて乾燥させた(図4、5)。



図4 七折梅の枝を集める様子



図5 七折梅の枝を集める様子

- ② 燃やして灰にし、アルカリ成分や不純物を取り除く水簸を行った(図6、7)。



図6 七折梅を燃やす様子



図7 水簸を行う様子

水簸すいひによる灰汁抜きをする理由

枝を燃やした灰を水簸という作業で灰汁抜きを行う。これは、灰の中にある、水溶性のアルカリ成分やゴミを除く作業である。アルカリ成分を含んだ灰でも釉薬として使えるが、泡が発生したり釉薬の発色や質感の再現性が困難になるからである³⁾。この水簸における水替え作業を1日1回約3週間行った結果、pHの値を14の強アルカリ性から8の中性付近まで下げることができた。

- ③ 600 μ m、150 μ m、75 μ mの順にふるい
 ④ 灰を乾燥させた。
 ⑤ ③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。



図8 使用したふるい

(5) テストピースの作製

- ① 灰と福島長石(以下長石という)を適量取り、混合した。
 ② ①と同量程度の水を加えた
 ③ ②を筆に含ませ、素焼き板(予め900℃で焼成を行ったもの、表3)に塗り(図9)、1250℃で還元焼成を行った(図10、11、表4)。

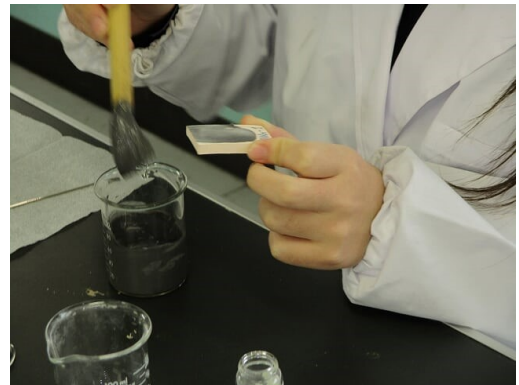


図9 素焼き板に釉薬を塗る



図10 松山南高校砥部分校の窯



図11 本校の電気窯

焼き物の焼成方法には、酸化焼成と還元焼成の二種類がある。酸化焼成は完全燃焼するのに十分な酸素が存在する状態で行う焼成で、還元焼成は酸素が足りない状態で行う焼成である。本研究では、都市ガスをバーナーでCOが数パーセント生じるように燃やす還元焼成のみで実験を行った。なお、本校の電気炉は、ガスバーナーで還元焼成ができ、還元の強さの調整は、排気口から出てくる煤の量の目視で行った。

温度変化	時間
～500℃	6時間
500～900℃	4時間
900℃	3時間
室温まで徐冷	約30時間

表3 素焼きの焼成方法（酸化焼成）

温度変化	時間
～500℃	4時間
500～950℃	4時間
950～1250℃	5時間
1250℃	1.5時間
室温まで徐冷	約45時間

920℃ 還元焼成開始

1250℃ 1時間経過後還元焼成終了

表4 本焼きの焼成方法（還元焼成）

2 課題設定の理由

(1) 予想もしない結果

先行研究⁴⁾より、イチヨウの灰にCuOを加えた釉薬は、赤系統の発色が見られることが分かっている(図12)。

そこで、当初の計画通り、暖かい透명한赤色を出すために、七折梅の枝の灰にCuOを加えると赤色の発色がみられると考え実験を行った。

すると、予想もしない青色の発色が見られた(図13)。

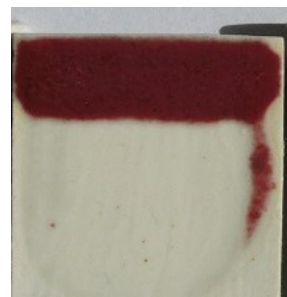


図12 イチヨウ葉の釉薬の赤系統の発色



図13 梅の枝の釉薬の青系統の発色

(2) 釉薬の発色が青色になった検証実験

梅の枝の灰:長石の混合比を変えLi₂O 10%, CuO 1%を添加した。先行研究⁴⁾より、釉薬にCuOを添加し、還元焼成を行うと赤系統の発色が見られたため、同じようにしても青色の発色があるか確認した。

その結果、前回と同様に緑色や青色の発色が見られた(図14)。伝統工芸上、銅での青系統の発色はCuOを酸化焼成することによって得られる発色²⁾であり、赤系統の発色はCuOが還元されたCu₂O発色である。

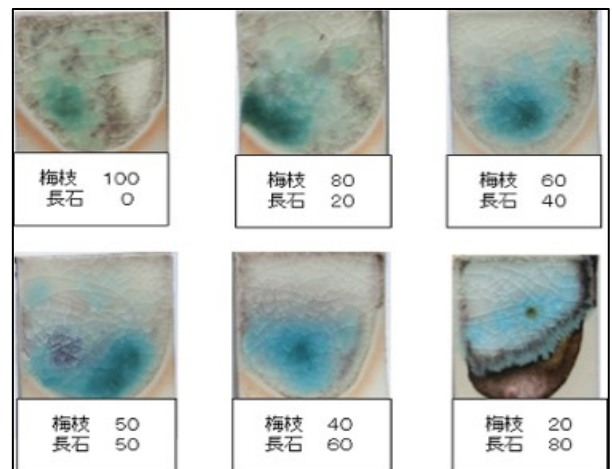


図14 梅の枝と長石にCuOを添加

この理由を解明するためには、梅枝の灰や長石のような天然物にはいろいろな成分

が含まれている⁴⁾ため、発色に原因が突き止めにくい。そのため、シリカとアルミナに考えられる媒熔材を添加して実験を行うことにした。そして、釉薬の状態を一定にするために、ゼーゲル式を用いて実験を行った。

(3) ゼーゲル式を用いた実験

(ア) ゼーゲル式について

ゼーゲル式の値を用いると、釉薬の状態を事前に考察することや、釉薬を化学的に操作することができる²⁾。

ゼーゲル式では、焼きものの3つの成分である、釉薬の主成分である酸性酸化物(SiO_2)、釉薬の融点を下げる塩基性酸化物(媒熔剤)、釉薬を安定化させる働きをもつ中性酸化物(Al_2O_3)の物質量で表し比較する。

このグラフ(図15)は、横軸が $\frac{\text{SiO}_2(\text{mol})}{\text{媒熔剤}(\text{mol})}$ 、縦軸が $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol})}{\text{媒熔剤}(\text{mol})}$

となっており、原点に近づくにつれて媒熔剤の量が多くなり熔けやすい釉薬となる。

グラフ④は砥部焼に使われている釉薬の平均値が $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4.0:0.45$ となっている¹⁾。I~Vは横軸の値が1~5のときの釉薬を表す。

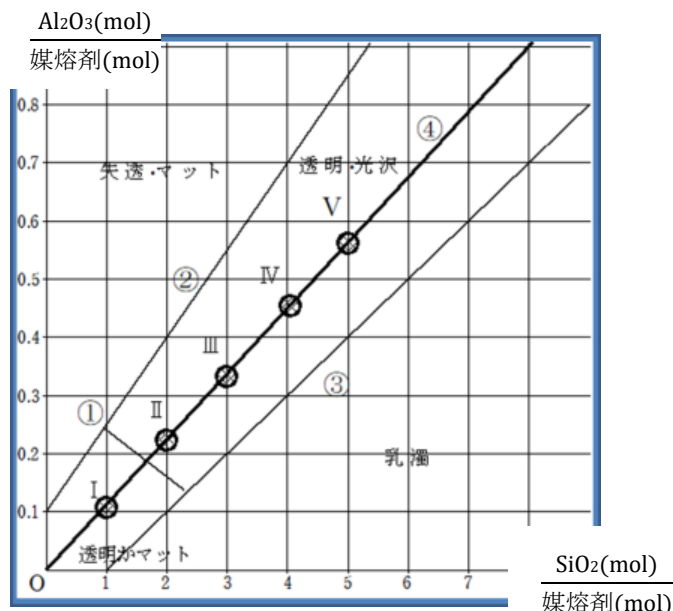


図15 ゼーゲル式を用いたグラフ

(イ) ゼーゲル式を用いた実験方法

- (1) $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ を $4.0\text{mol}:0.45\text{mol}$ で混ぜた(以下基礎釉とする)。
- (2) ゼーゲル式の値を考慮して媒熔剤を加えた。
- (3) CuO を乳鉢ですりつぶして加え、テストピースをつくった。
- (4) 1250°C で還元焼成を行った。

(ウ) ゼーゲル式を用いた実験の結果・考察

ア 基礎釉に CuO を1%添加

基礎釉にゼーゲル式の値が1~5となるように媒熔剤 Li_2O を添加し、 CuO を用いて、基礎釉の発色を確認した(図16)。

その結果、基礎釉の厚く塗った部分では青色の発色が見られ、薄く塗った部分では赤色の発色が見られた。

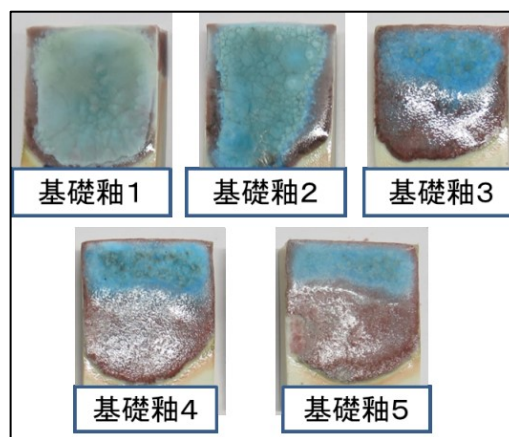


図16 基礎釉に CuO を添加

そこで、テストピースを切断し、発色の違いを確認した。すると、表面が青くなった部分は、表層が青色で下層が赤色の2層になっていることが分かった。(図17)。

このころから、表層の青色の発色は釉薬表面がCuOに酸化されたことによる発色ではないかと考えた。そして、この表層の青色の物質を取り除くことができれば、釉薬の色は、下層の赤色になるのではないかと考えた。

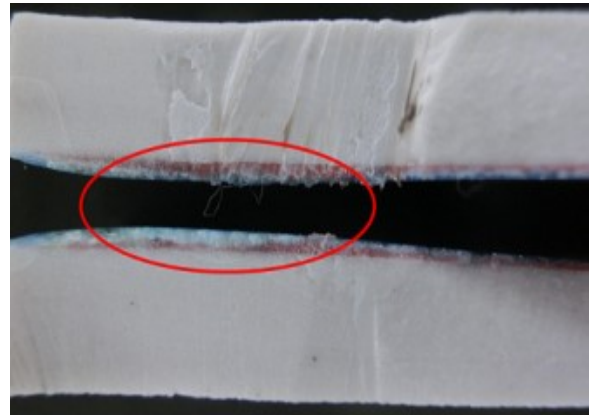


図17 テストピースの断面

イ 還元焼成の時間を変えた実験

実験アの青色の発色が、釉薬表面がCuOに酸化されたためかを確かめるため、還元焼成の時間を釉薬が固まる時間までに変えて実験を行った。

一般に、釉薬は1250℃では溶けており、温度が下がるにつれて固まってくる。私たちが扱っている釉薬が、高温(1150度付近)で熔けるものであるため、ある程度高温で固まると考え、1100℃から少しずつ低温になるまで還元を続ける実験を行った。

その結果、880℃まで還元焼成を行った場合、基礎釉2～5すべての状態で、青色酸化被膜ができずに、全体的に赤色の発色となった(図18)。

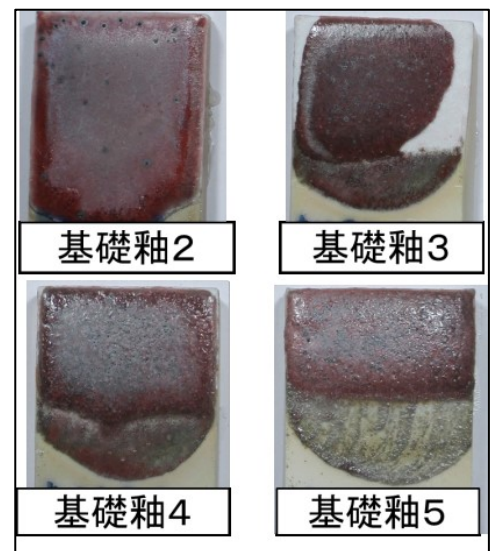


図18 880℃まで還元した実験

ウ 課題設定

このことから、釉薬表面が青色になっていたのは、1250℃という釉薬表面が液体状態の時点で還元を止めるため、釉薬表面が外気と触れ、還元されていたCu₂OがCuOに酸化されて青色の発色が見られたことが分かった。そして、釉薬表面が固まる880℃まで還元を続けると、青色の酸化被膜ができないことが分かった。

しかし、私たちが行っている砥部焼は1250℃で還元を止めるために、880℃まで還元を続けることはできない。

そこで、今回の研究は、釉薬表面に生じる青色酸化被膜除去の方法の開発することとした。

3 実験・考察1 媒溶剤の働きで青色酸化被膜を除去する方法の開発

まず、媒溶剤の働きで除去する方法の開発を目指した。なお、これまでに実験で、基礎釉3の焼成結果が、最も透明感があったため、今後の実験は、基礎釉3（ゼーゲル式の横軸の値が3の釉薬を用いた。

(1) 基礎釉3, CuO 1%に BaO を添加

基礎釉3の条件に媒溶剤としての働きのあるBaOを加える実験を行った(図19)。

その結果、BaOの割合が増えると、釉薬が流れやすくなっていた。また、BaOの割合が5、10%のときには赤色の発色が強くなっていた。BaOの媒溶剤としての働きと、深みのある赤の発色を強める働きが見られたと考えられる。

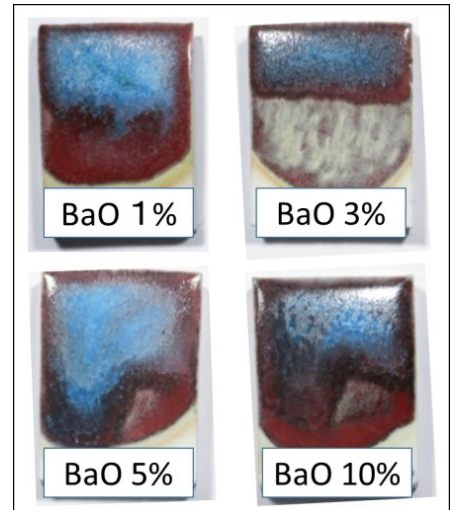


図19 基礎釉にBaOの割合を変えて添加

(2) 基礎釉3, CuO 1%に SnO₂ を添加

基礎釉3の条件に、Cu₂Oの酸化を防ぐためSnO₂を加える実験を行った(図20)。

その結果、SnO₂の割合が5、10%と大きくなるにつれて、厚く塗った部分の青色の発色が抑えられた。SnO₂の割合が10%のときでは、全体で赤色の発色が見られた。これはSnO₂が、還元焼成の影響でSnOまで還元され、1250℃で還元焼成をやめたとき、Cu₂Oより先に空気中の酸素と還元剤として働いたため、Cu₂Oの酸化を抑えることができたと考えられる。

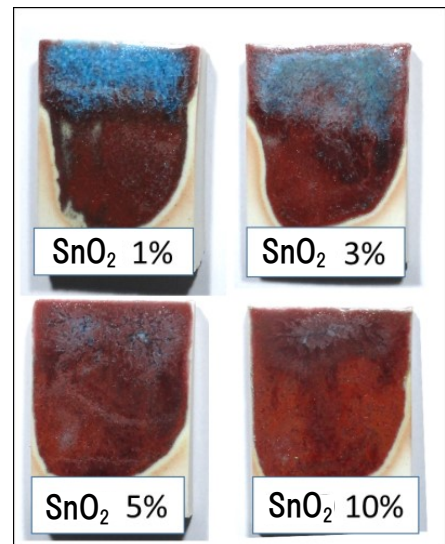


図20 基礎釉にSnO₂の割合を変えて添加

(3) 基礎釉3, CuO 1%, SnO₂ 5%に、BaO を添加

実験(2)のSnO₂ 5%のものにBaOを加える実験を行った(図21)。

実験(2)結果から、SnO₂の影響が最もよく出ているのは10%の添加だったが、BaOが媒溶剤として働くため釉薬が流れやすくなってしまふことが予想されたため、5%添加のものを用いた。

その結果、釉薬には流動性が生じたが、SnO₂が還元剤として働いたため青色酸化被膜ができず、BaOの割合が大きくなると、赤色に深みのある発色が強くなっていった。

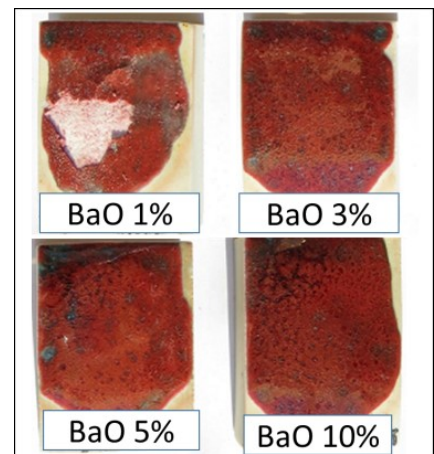


図21 基礎釉+SnO₂にBaOの割合を変えて添加

この結果から、釉薬表面の青色酸化被膜除去の方法として、媒熔剤の働きで除去する方法が開発できた。そして、釉薬として用いる割合は、明るい赤色を考え、基礎釉3に対し、CuO 1%、SnO₂ 5%、BaO 1%とした。

4 実験・考察2 コーティング剤で青色酸化被膜を作らせない方法の開発

今回の課題は、釉薬表面が熔けているときに酸化されていることが問題だった。つまり、赤色釉薬に含まれるCu₂Oが空気によって酸化されなければ青くならないのではないかと考えた。つまり、3の実験で得られた赤色釉薬のよりも熔けやすい透明釉薬を上から塗って還元焼成すれば、赤色釉薬に含まれるCu₂Oが酸化されずに赤色のままで焼成されるのではないかと考え実験を行った。

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た。釉薬にはCuO、SnO₂、BaOを加える割合を変化させた。コーティング剤にはSnO₂、BaOを加えて実験を行った(図22)。

釉薬の種類

- 1 基礎釉3 + CuO 1%
- 2 基礎釉3 + CuO 1% + BaO 1%
- 3 基礎釉3 + CuO 1% + SnO₂ 5%
- 4 基礎釉3 + CuO 1% + BaO 1% + SnO₂ 5%

コーティング剤の種類

- 1 基礎釉3 + SnO₂ 5%
- 2 基礎釉3 + BaO 1% + SnO₂ 5%









釉薬 コーティング剤	基礎釉3 CuO 1%	基礎釉3 BaO 1%, CuO 1%	基礎釉3 SnO ₂ 5%, CuO 1%	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22 コーティング剤を用いた発色

その結果、釉薬、コーティング剤の両方にSnO₂を用いたものでは、表面が酸化されず、きれいな赤色の発色が見られた。これは、CuOの還元物質であるCOが、固体の赤色釉薬の粒子間に入った状態で透明釉薬が熔けたため、外気に触れずに還元が進み、冷却時も酸化されることなくCu₂Oの赤色発色が見られたのだと考えられる。

つまり、釉薬表面に生じる青色酸化被膜除去の方法として、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方法を確立できた。

5 豆皿の作製

今回の研究成果であるゼーゲル式を用いて作った2種の酸化被膜除去の方法で、梅の枝の灰を用いた豆皿の作成を行った。用いたのは、ゼーゲル式の値がほぼ3になる梅枝の灰20%：長石80%を用いた。豆皿のデザインは、松山南高校砥部分校デザイン科の生徒である。

その結果、当初に目標としていた暖かみのある赤色に発色した豆皿を作製することができた(図23、24)。作製した豆皿は、砥部分校の文化祭で販売を行い好評であった(図25、26)。また、ななおれ梅まつりや砥部焼祭りでも成果を発表する予定だったが、新型コロナウイルス関係で中止となったことが非常に残念に思われる。



図23 媒溶剤の成分を変化させた豆皿



図24 コーティング剤を用いた豆皿



図25 文化祭での販売の様子



図26 文化祭での販売の様子

6 まとめ

今回の研究のきっかけは、砥部焼のイメージを刷新し、若者への認知度を向上させることであった。そのため、お皿全体を、温かみのある透明な赤色にするために、赤色釉薬を開発始めた。しかし、梅の枝の灰にCuOを加えて還元焼成すると、先行研究とは異なる青色の発色になった。そして、その原因が、1250℃で還元焼成をやめて冷却しているときに生じた酸化被膜だったことから、それを除去する今回の研究が始まった。

結果的に、2つの方法で青色の酸化被膜を防ぐことができ、赤色に発色する釉薬を作ることができた。

まず、基礎釉に、媒熔材として BaO を加えることで赤色の発色を調整できることがわかり、SnO₂を加えることで Cu₂O の酸化を防ぐことができることが分かった。その結果、BaO 1%、SnO₂ 5%で明るい赤色の釉薬ができた。

次に、ゼーゲル式の値が3の赤色釉薬の上から、ゼーゲル式の値が1の熔けやすい透明釉薬をぬり、赤色釉薬をコーティングする方法を開発した。これは、透明湯役が、還元物質である CO を赤色釉薬の内部に残した状態で熔けるため、赤色釉薬が外気と接触することなく、赤色のままで発色させることができたと考えられる。この効果は、赤色釉薬とコーティングする透明釉薬両方に SO₂を含んでいると顕著であった。

これらの方法は、基礎釉だけでなく、梅の枝の灰にも利用することができた。梅枝の灰 20%：長石 80%というゼーゲル式の値がほぼ3である基礎釉を用いて、2つの方法で皿を焼いた（図 24, 25）。その結果、多少の色の違いはあるが、きれいな赤色に発色した。ただ、両者を比較すると、コーティング剤を用いた方が、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。

この方法を用いると、複数の酸化数をとる酸化物の場合、還元状態での発色が調整しやすくなると考えられる。つまり、今までは、釉薬の色が複数の酸化数の色が混ざっていた可能性があるが、釉薬とコーティングする透明釉薬両方に SnO₂を添加することで、還元された状態の発色が今までよりも鮮やかになると思われる。また、還元の強さを、今までの経験による調整に加えて、SnO₂の添加量でも調節できるようにはならないだろうか。それにより、微妙な色の発色も可能になるのではないかと考えた。

最後に、今回、全体が温かい赤色の発色という新しいイメージの砥部焼を作成したことで、若い年齢層の人にも砥部焼の魅力を発信できると思う。

イチヨウの落ち葉や、梅の剪定した枝などを使うことで、釉薬の媒熔材と補助剤のほとんどを賄うことができた。今後は、それに、高校生らしい発想と適切な発色剤（遷移元素の酸化物）と媒熔材を加えることで、新しいイメージの釉薬ができると思う。

今後も、私たちが作った釉薬を用いて、若い年齢層の人たちに砥部焼の魅力を発信していきたいと思う。

7 参考文献

- 1) 首藤喬一 中村健治 愛媛県産業技術研究所研究報告, 55, 34 (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 化学イチヨウ班『イチヨウの灰を使った釉薬の研究』(2019)

8 謝辞

本研究を行うにあたり七折梅の実、枝、葉を提供していただきましたななおれ梅組合長 東洋二様、御指導・御協力をいただきました愛媛県窯業技術センター職員の皆様、愛媛県立松山南高等学校砥部分校烏谷ひかる先生に厚く感謝申し上げます。