

伊賀焼ビードロ釉の開発

新島聖治* , 岡本康男* , 榭谷幹雄*

Development of Vidro Glaze for Iga-ware

Seiji NIJIMA, Yasuo OKAMOTO and Mikio SAKAKIYA

Vidro glaze which is the feature of Iga-ware is originally natural glaze obtained by melting of the ashes adhering to the body in wood-fired kiln. In the present study, new artificial vidro glazes were developed based on the result of having analyzed chemical composition, especially K_2O content of the natural glaze.

Key words : Vidro glaze, Natural glaze, Indiana potassium feldspar

1. はじめに

伊賀焼の特徴的な釉薬であるビードロ釉は、本来、薪窯などで灰が付着し溶融して形成された自然釉である。それらは、主に第一鉄イオンによる緑色の透明釉であるが、灰の化学組成の多様性により、発色や釉性状には個々に微妙な違いがある。

現在、各種原料の配合による石灰 - バリウム釉などの人工的なビードロ釉が製造・販売されているが、自然釉とは発色が異なる。また、釉組成に依っては結晶の生成等の欠点の発生が多い。これまでの研究において、マグネシウム使用量の適正化、ストロンチウムの利用などにより結晶化を抑制できることがわかっている^{1, 2)}。

本研究では、自然釉に近い組成で結晶の生成しにくい安定したビードロ釉を開発するために、樹木灰及び自然釉の化学組成を明らかにし、その結果に基づき釉組成を検討した。また、鉄以外の着色成分が発色に与える影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 アカマツ灰・自然釉の成分分析

薪窯焼成において、一般的に燃料として使用されるアカマツの木片を電気炉で焼成することによ

* 窯業研究室伊賀分室

り灰を得た。焼成条件は、昇温速度 $50^\circ C/h$ 、 $500^\circ C$ で 1 時間保持とした。得られた灰を目開き 2 mm のふるいで分級し、ふるいを通過したものを分析試料とした。

アカマツ灰及び薪窯焼成（燃料としてアカマツを使用）で得られた自然釉の試料の化学組成を蛍光 X 線分析により調べた。アカマツ灰はガラスビード法による定量分析、自然釉の試料はファンダメンタルパラメーター法（FP 法）による半定量分析を行った。

2.2 釉薬試験

2.1 の成分分析結果を基に、表 1 に示す釉組成（ゼーゲル式）について釉薬試験を行った。原料には、インドカリ長石、鼠石灰石、マグネサイト、土岐口蛙目粘土、福島珪石、酸化鉄を用いた。

アルカリ成分（ $KNaO$ ）のモル比を 0.20 - 0.40 まで 5 系統とし、それぞれシリカ（ SiO_2 ）とアルミナ（ Al_2O_3 ）のモル比を変化させた釉薬を調合し、市販陶器用坯土の試験体（3 cm × 4 cm）に施釉した後、電気炉で $1250^\circ C$ 、1 時間保持の条件で還元焼成した。得られた試験体の釉性状（熔融状態、流動性、結晶の有無）を目視により評価した。また、ハンディ型の測色計（C 光源、視野角 2° ）を用い、釉薬の発色を評価した。

表 1 試験した釉組成 (ゼーゲル式)

No.	1	2	3	4	5
KNaO	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
(K ₂ O)	(0.15)	(0.19)	(0.23)	(0.27)	(0.31)
CaO	0.70	0.65	0.60	0.55	0.50
MgO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Al ₂ O ₃	0.25-0.40	0.30-0.45	0.35-0.50	0.40-0.50	0.45-0.55
SiO ₂	2.0-4.0	2.5-4.5	3.0-5.0	3.5-5.0	4.0-5.5
Fe ₂ O ₃	2%	2%	2%	2%	2%

2.3 着色成分の添加試験

鉄以外の着色成分がビードロ釉の発色に与える影響を調べた。2.1の成分分析結果から、試験を行った着色成分及び添加量(外割)は、マンガン(Mn) 0.1 - 1.0 wt%, ニッケル(Ni) 0.05 - 0.20 wt%, 銅(Cu) 0.05 - 0.20 wt%, リン(P) 0.5 - 2.0 wt%とした。原料には、二酸化マンガン(MnO₂), 酸化ニッケル(NiO), 酸化銅(CuO), 第2リン酸カルシウム(CaHPO₄)を用いた。

2.2の釉薬試験において良好な釉性状を示した釉薬に対して、着色成分を添加し釉薬を調合した。試験方法は2.2と同様である。

3. 結果と考察

3.1 アカマツ灰・自然釉の化学組成

通常、樹木等の灰を窯業原料として用いる場合、炭酸カリウムを主体とした水溶性成分(灰汁)を除去する、いわゆる“灰汁抜き”という処理を行う。従って、現在までに得られている灰の成分分析結果の多くは灰汁抜き処理後のデータである。しかし、薪窯内で灰が付着・溶融という自然釉の形成においては、灰汁抜きというプロセスは存在しない。そのため、本研究では灰汁抜き前のアカ

マツ灰について成分分析を行った。

表2に蛍光X線分析により得られたアカマツ灰及び薪窯焼成(燃料としてアカマツを使用)で得られた自然釉の試料の成分分析結果を示す。アカマツ灰には、主成分のCaOに次いでK₂Oが多く含まれ、その含有量は13.31 wt%であった。また、P₂O₅が比較的多く含まれていること、微量成分としてMn, Ni, Cu, Zn, Sr等が含まれていることがわかった。

次に、分析結果から導出した自然釉の釉組成範囲(ゼーゲル式)を以下に示す。

$$\left. \begin{array}{l} 0.17-0.28 \text{ KNaO} \\ 0.41-0.59 \text{ CaO} \\ 0.19-0.31 \text{ MgO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0.4-0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 2.2-2.5 \text{ SiO}_2 \\ +\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 3\% 程度} \end{array}$$

自然釉は石灰-マグネシア釉であり、バリウムが含まれていないことがわかる。また、Al₂O₃のモル比が若干多くなっているが、これは分析時に素地の影響を受けているためであると考えられる。本来、ビードロ釉は流動性が大きく、結晶が生成しやすい釉薬であるため、Al₂O₃のモル数は少ないことが推察される。

表 2 アカマツ灰及び自然釉の成分分析結果

(単位: wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig.Loss
アカマツ	5.65	2.25	0.34	0.04	36.21	4.47	0.17	13.31	3.60	31.85
自然釉①*	54.73	16.90	2.41	0.57	13.79	3.85	1.38	4.30	0.85	-----
自然釉②*	54.26	18.15	2.31	0.47	12.65	2.95	1.59	5.67	0.77	-----
自然釉③*	53.19	20.45	3.33	0.47	8.28	4.47	1.37	7.46	0.70	-----

その他の成分: Mn, Ni, Cu, Zn, Sr等を含む

* FP法による

次にアカマツ灰の分析結果を考慮し、アルカリ成分 (KNaO) の K の含有量について検討した。前述の自然釉のゼーゲル式において、KNaO のモル比は 0.17 - 0.28 であるが、 K_2O だけのモル比を計算すると、0.17KNaO の場合 0.11 モル、0.28KNaO の場合 0.22 モルとなった。これは全アルカリ成分に対して、約 65 ~ 80 % が K_2O であるということの意味しており、自然釉は K が非常に豊富な釉組成であることがわかった。

3. 2 釉組成による釉性状と発色

3.1 の結果から、表 1 に示す石灰 - マグネシア釉について釉薬試験を行い、KNaO (特に K_2O) の増減、 SiO_2 と Al_2O_3 の増減が釉性状と発色に及ぼす影響を調べた。なお、 MgO は結晶化抑制の観点から 0.1 モルに固定した¹⁾。

通常用いられる釜戸長石や平津長石 (K_2O 含有量：5 %程度) では K が豊富な釉組成にすることは困難である。また、カリ長石として知られる福島長石も、近年、枯渇・品質の低下が言われている。そこで、長石の中で K を最も多く含むインドカリ長石 (K_2O 含有量：11 ~ 12wt %) を用いた。それにより、 K_2O のモル比は、0.20KNaO の場合 0.15 モル、0.25KNaO の場合 0.19 モルというように、全アルカリ成分に対して、約 75 ~ 80 % が K_2O である釉組成を設計することができる。以後、表 1 の釉薬 No. を使用して議論する。

一例として、No.1 の釉薬試験結果を図 1 に示す。目視により釉性状を評価した結果、 SiO_2 が増加するにつれて乳濁釉となり、 Al_2O_3 が増加するにつれて不溶となった。また、 SiO_2 及び Al_2O_3 が増加すると流動性は低下し、結晶の発生も見られるようになった。その結果、 SiO_2 ：2.0 ~ 2.5 モル、 Al_2O_3 ：0.30 ~ 0.35 モルという SiO_2 と Al_2O_3 が比較的少ない範囲で良好なビードロ釉が得られた。No.1 ~ 3 の釉薬については、同様の傾向であった。

No.4 及び 5 については、若干異なる傾向となった。No.5 の釉薬試験結果を図 2 に示す。 SiO_2 あるいは Al_2O_3 が増加しても、乳濁や不溶は見られなかったが流動性は著しく低下し結晶の発生、気泡の残存が見られるようになった。これは、釉薬調合可能な範囲が SiO_2 と Al_2O_3 の多い範囲となったためである。長石はアルカリを含む原料であると同時に、 SiO_2 と Al_2O_3 も多く含んでいる。そのため、 K_2O が多い (インドカリ長石が多い)

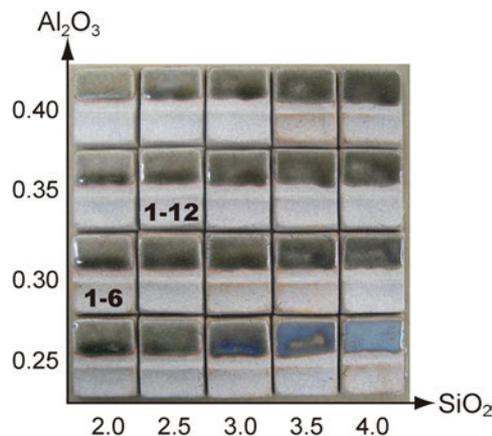


図 1 No.1 の釉薬試験結果

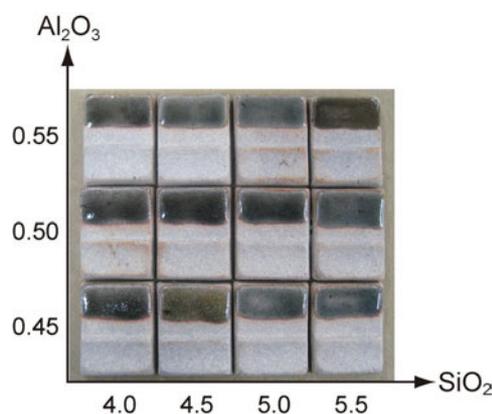


図 2 No.5 の釉薬試験結果

No.4 及び 5 では、 SiO_2 と Al_2O_3 が多い釉組成となる。結果として、No.4 及び 5 については、良好なビードロ釉は得られなかった。

以上、No.1 ~ 3 で得られた良好なビードロ釉の具体的な釉組成を表 3 に示す。これらの釉薬は、結果として自然釉と同程度の K_2O を含んでいた。

次に、No.1 ~ 3 で得られた良好なビードロ釉 (表 3) の色測定結果 (a^*b^* 表示) を図 3 に示す。明度 L^* は 43 ~ 47 の範囲で大きな差は見られなかった。この図より、 K_2O が増加するにつれて、色調は青味が増していることがわかる。また、例えば 1-6 と 1-12 のように同じ K_2O 量であっても、 SiO_2 あるいは Al_2O_3 が増加すると青味が強くなる傾向が見られた。

これらの色の变化は、配位子場理論で説明できる³⁾。ビードロ釉は、網目修飾イオンとしてカリウム (K^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) 等が入り込んだ構造をしている。これら修飾イオ

表 3 開発したビードロ釉の釉組成（ゼーゲル式）

No.	1-6	1-12	2-6	2-11	3-6	3-11
KNaO	0.20	0.20	0.25	0.25	0.30	0.30
(K ₂ O)	(0.15)	(0.15)	(0.19)	(0.19)	(0.23)	(0.23)
CaO	0.70	0.70	0.65	0.65	0.60	0.60
MgO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Al ₂ O ₃	0.30	0.35	0.35	0.40	0.40	0.45
SiO ₂	2.0	2.5	2.5	2.5	3.0	3.0
Fe ₂ O ₃	2%	2%	2%	2%	2%	2%

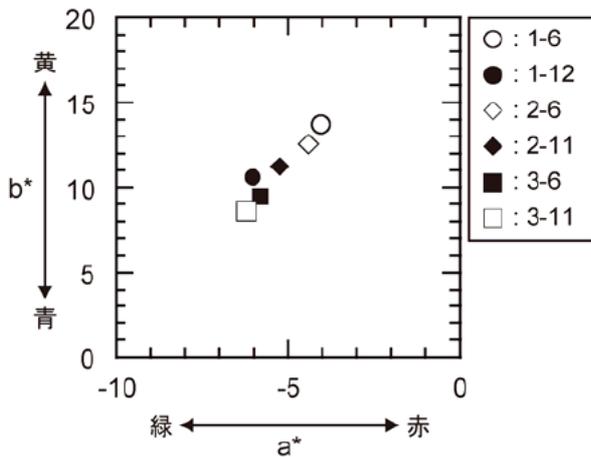


図 3 色測定結果

ンと周囲の酸化物イオン (O²⁻) との静電結合力 f は、イオンの荷電数 Z とイオン半径 r により次式で与えられる。

$$f = Z / r^2$$

この静電結合力 f は発色に影響を及ぼす。釉薬中に存在するイオンの f の大きさにより、発色イオンである第一鉄イオン (Fe²⁺) の配位環境が変化する。K⁺のように f の小さい (イオン半径の大きい) イオンが増加すると、相対的に Fe²⁺ の f が大きくなり、光の吸収帯が短波長にシフトする。そのため、青味が増したと考えられる。また、SiO₂ と Al₂O₃ が増加すると、Fe²⁺ の周りの O²⁻ の数が増加し、結果的に Fe²⁺ の f が大きくなる。それゆえ、青味が増したと考えられる。

3. 3 着色成分が発色に与える影響

表 3 に示す 6 種のビードロ釉について、鉄以外の着色成分が発色に与える影響を調べた。一例として、No.2-11 の釉薬試験結果及び色測定結果を図 4, 5 にそれぞれ示す。図 4 及び 5 からわかる

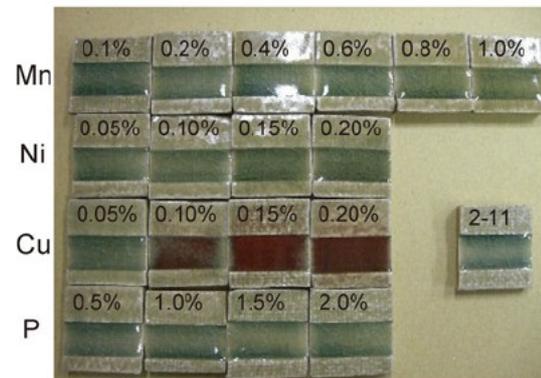


図 4 No.2-11 の釉薬試験結果
(※上部の数値は各成分の添加量)

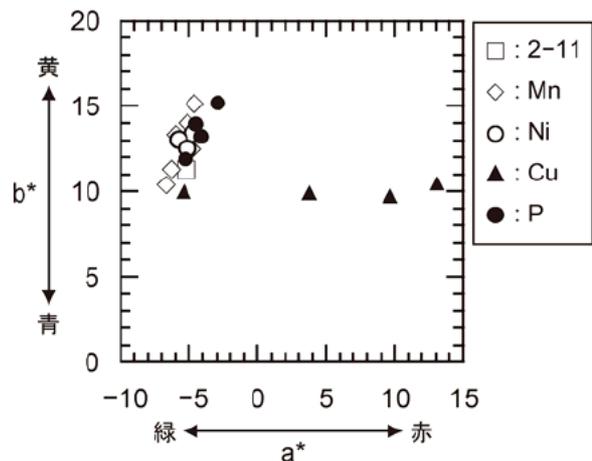


図 5 No.2-11 の色測定結果

ように、Mn, Ni, P を添加することにより、色調は黄色方向へ移動した。明度 L*は、これらの成分を添加しても 45~50 の範囲であり、大きく変わらなかった。一方、Cu の添加は赤色方向への色調の変化を引き起こした。これは、辰砂釉で見られるように、Cu コロイドの析出によるものであり、0.10 wt%以上の添加量で見られた。また、

Cu コロイドの析出は、明度 L* の大きな低下 (~ 30) を引き起こした。その他の釉薬についても、同様の傾向が見られた。しかし、P の添加は、釉組成に依っては乳濁しやすくなった。

4 . まとめ

自然釉に近い組成で結晶の生成しにくい安定したビードロ釉を開発することを目的として、樹木灰及び自然釉の成分分析、それに基づく釉組成の検討を行った結果、以下のことがわかった。

(1) 薪窯焼成で得られた自然釉は、カリウムが豊富な組成であった。

(2) 原料にインドカリ長石を用いることにより、自然釉と同程度のカリウムを含んだ釉組成にすることができ、それらの中から結晶化等の欠点が生じにくい安定なビードロ釉が得られた。

(3) 本研究のビードロ釉は、石灰 - マグネシア

釉であり、重金属であるバリウムは含まず、環境に配慮した釉薬である。

(4) マンガンやニッケルの添加により、黄色方向への色調の制御が可能であった。

参考文献

- 1) 庄山昌志ほか：“土灰釉に関する研究”。平成 5 年度三重県窯業試験場年報，Vol.28，p20-27 (1993)
- 2) 庄山昌志：“伊賀焼の特性向上に関する研究 (第 2 報)土灰釉に関する研究”。平成 8 年度三重県窯業試験場年報，Vol.31，p50-53 (1996)
- 3) 高嶋廣夫：“陶磁器釉の科学”。内田老鶴圃。P222-227(1994)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)