

箱田石を使った釉薬開発

常世田 茂* 吉田 博和**

1. はじめに

既報¹⁾「伝統的笠間焼釉薬の研究」によって箱田石が「産地の品物」づくりに有用な釉薬原材料であることがわかった。隣接する産地と同じ名称の釉薬を作る場合でも色合いに違いが出る為、産地のオリジナルカラーとしての展開が期待できる。

2. 目的

本研究では箱田石を産地釉薬原料として用いる事の可能性・優位性について研究を行ったので報告する。

- 1) 箱田石を主成分として土灰・わら灰・粘土分を配合して茶～黒釉の発色の変化を研究
- 2) スタンパミル・フレットミル・ボールミルによる精製方法に粒子状態と熔け具合を比較
- 3) 1180℃～1300℃焼成時の熔融状態の観察することによる箱田石の耐火度を確認
- 4) ゼーゲル式で調合する合成箱田石との風合い比較により天然資源の優位性有無の確認
- 5) 県内未利用原料の調査・分析を行い、笠間焼等への活用を検討する。

3. 研究内容

一般的に有色釉薬を求めるには透明の配合に酸化金属などを添加する方法が一般的であるが、含鉄土石である箱田石をベースとした発色効果について検討した。試験に使用した箱田石の成分を表1に示す。

表1 実験に用いた箱田石の元素組成 (%)

LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
4.19	67.68	12.39	5.78	0.72	0.11	0.83	4.16	2.59	1.24	0.11

試料は105℃で乾燥し、タングステンカーバイト製容器を用いて粉碎器(HEIKO:TI-100N)で微粉碎してから1025℃で煅焼した。煅焼前後の重量変化から強熱減量(LOI)を算出した。煅焼試料約0.5g及び蛍光X線分析用四ホウ酸リチウム(和光純薬製)約5gを混合し、白金皿に移して高周波熔融装置(東京科学:TK-4200)で均一熔融させ、蛍光X線分析装置(島津製作所:XRF-1700)により半定量分析を行った。

3.1 箱田石を主成分とした茶～黒釉の発色の研究

箱田石はジョークラッシャーで粗粉碎処理後、フレットミル(中工精機製)で粉碎し80メッシュを通したものを配合し、自動乳鉢で3時間磨砕した。電気炉による酸化・還元焼成を1250℃(100℃/hr)1hr保持で行った。

三角点の頂点を100%とした三角座標(図1)による土灰・藁灰との配合試験を行い、図2の結果を得た。

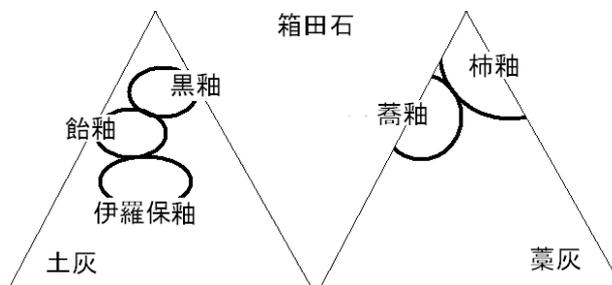


図1 箱田石を用いた配合表(左:酸化, 右:還元)

三角座標(図1)ではシリカ・アルミナ比の影響が分かりづらい為、図2に示す茶色の釉薬領域(柿釉)をベースにシリカ・アルミナ比を変えた試験を行い、アルミナリッチの領域ではマット調、シリカリッチの領域では光沢と表面状態の変化による加飾性を確認した。

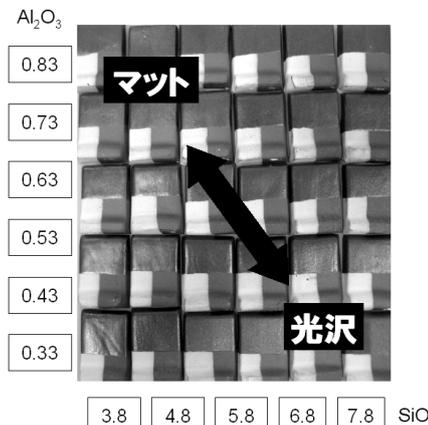


図2 シリカ・アルミナ比を変えた釉の表面状態

上が箱田石、右が藁灰、左が土灰として調合し黒～薄茶色までの多様な釉薬を得る事が出来た。また箱田石の含鉄分を利用して単味で熔化顔料として使えないかと試験したところ良好な発色を得る事が出来、顔料として使える事も分かった。(図3)



図3 顔料として使用した結果

3.2 精製方法別の比較研究

釉薬の熔融具合は原料の粉碎条件が異なると熔け具合が変わるといわれている。これを確認するため、フレットミル・スタンパミルによる乾式粉碎、ポットミルによる湿式粉碎をそれぞれ80メッシュで篩い、粒子の状態を電子顕微鏡で確認した。(図4)

図4は500倍で拡大したものであるが、予想していた

ような鱗片状や球状といった違いは無く、粉碎による粒子形状に変化は無かった。

試験体を焼成した結果、何れも表面が荒れる傾向が確認されたが、色合いの違いは確認できなかった事から、箱田石は安定した釉薬原料であるといえる。

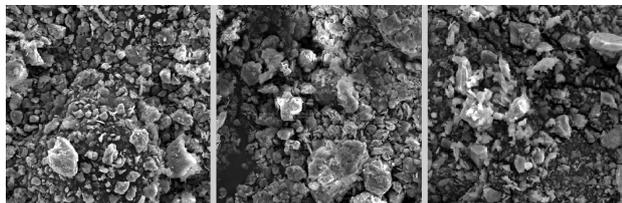


図4 フレットミル・スタンパミル・ポットミル

3.3 箱田石の熔融試験

箱田石の最適熔融温度を調べるために最高温度を1180℃より20℃刻みで変化させて焼成試験を行った。(目的温度まで100℃/hr, 1hr 保持)

表2 熔融状態の変化(酸化焼成)

焼成温度	1180℃	1200℃	1220℃	1240℃	1260℃	1280℃	1300℃
色	緑茶	緑茶	緑茶	緑茶	緑茶	緑茶	赤茶
表面状態	未熔	ザラザラ	小さいブク	ブク	大きいブク	ブクの跡	デコボコ

試験の結果

表2にまとめた様に還元焼成では表面状態は平滑であるが、酸化焼成では表面が荒れる。色は緑がかった茶色であった。

単味としては1220℃で熔ける事が分かった。

3.4 箱田石の優位性の確認

表1に示した箱田石をゼーゲル計算により、酸化金属を入れた原料の置換えを行った。ゼーゲル式および配合を表3に示す。

表3 箱田石のゼーゲル式と置換表

KNaO	0.29	福島長石	27.6
CaO	0.09	ネズミ石灰	1.4
MgO	0.62	マグネサイト	9.0
Al ₂ O ₃	0.73	蛙目粘土	22.0
SiO ₂	6.8	珪石	40.0
Fe ₂ O ₃	6.21%	弁柄	5.8
TiO ₂	0.77%	酸化チタン	0.6
MnO	0.12%	二酸化マンガン	0.1

試験3.3と同じ条件での置換釉薬(表3)を焼成したのち、箱田石と肉眼で比較した。

表4 熔融状態の変化

焼成温度	1180℃	1200℃	1220℃	1240℃	1260℃	1280℃	1300℃
色	赤茶						
表面状態	未熔	ザラザラ	小さいブク	ブク	ブクの跡	デコボコ	デコボコ

表4に示す様に試験3.3と同様に表面が荒れるが、ややおとなしい状態であった。色は赤みがかった茶色で天然のものとの違いが出た。

3.5 県内未利用原料の調査

県内の砕石場やスラグなどについて調査を行うと共に、日立市で採取したサンプルの分析を行った。

表5 未利用資源の元素組成(%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	ZnO	BaO	CuO	PbO
日立スラグ	22.94	4.64	42.06	8.71	1.49	1.21	14.10	0.69	0.80	0.75

蛍光X線(XRF)による元素組成分析結果

表5に示すとおり鉄分が非常に多く顔料としての利用を期待していたが、若干の酸化鉛が検出されたので窯業原料として使用する事は難しいと判断した。

4. 研究結果と考察

- 1) 箱田石を主成分とすることで質感や色合いが豊かな茶～黒色の釉薬が得られる事が分かった。
- 2) スタンパミル・フレットミル・ボールミルによる精製方法による粒子形状の違いは無く、熔け方にも大きな違いは無かった。この為量産を検討した場合、効率的な精製方法としてボールミルによる湿式精製が考えられる。
- 3) 1180℃～1300℃焼成時の熔融状態の確認した所1220℃で熔ける他、酸化焼成では表面状態が荒れるのが気になった。原因については今後の課題としたい。
- 4) ゼーゲル式で調合する合成箱田石との風合い比較を比較したところ、色合いに違いが見られた。(天然:緑茶 合成:赤茶)
- 5) 日立市にある未利用原料の調査・分析を行った結果、笠間焼には不向きであった。

5. 今後の課題

箱田石の有用性が確認できたが、酸化焼成時の単味で表面状態が荒れるのが気になった。何かしらのガスが発生する事が考えられるので、鉱物組成や熱分析により原因を探りたい。

参考文献

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告No37, P62～63, (2008)