

## 県産原料による釉薬の開発(2)

### — 1 粃殻と消石灰による白釉もとの調製法 —

窯業室 照屋善義  
花城可英  
富山進(研修生)  
川原小夜( )

沖縄の伝統釉の原料である白釉もとの調製法について、化学組成、鉍物組成、熱分析などを行いその特性を明らかにした。その結果は次のとおりである。

①粃殻と消石灰を混焼する目的は、消石灰を炭酸石灰に変化させることである。すなわち加熱炭酸化である。②得られた炭酸石灰は、軽質炭酸カルシウムである。これは微粒で反応性のよいカルサイトである。③粃殻と消石灰の混焼においては、混焼時間、炭酸ガスの発生量、混ぜ返し回数は重要な因子である。混焼法の最もよい方法は、より微細な消石灰を用いて炭酸ガスとゆっくり反応させることである。④白釉もとの品質は、残留消石灰のあるか否かで決まり、消石灰の残留する白釉は、ドブツク原因となる。⑤粃殻と消石灰の混焼は、消石灰に対して粃殻を等分割し、2回以上に分けて混焼する必要がある。⑥粃殻と消石灰の配合比は、粃殻8：消石灰1が最も良好なもとの性状を与える。⑦粃殻8：消石灰1の白釉もとを使用した透明釉の性状から良好な無貫入釉が得られた。

### 1. 緒言

琉球陶器の伝統釉薬は、具志頭白土—喜瀬粘土—白釉もと(以下もとという)の三原料を配合し調製される。

三種類の原料のうち具志頭白土と喜瀬粘土は、天然原料を前処理して使用するが、もとは人工的に合成する原料である。

もとは粃殻と消石灰を混焼して焼き、その混焼物を処理して得るものであるが、この方法は日本の陶芸産地を見回しても経験することのない極めて特徴的な技術技法の一つである。

琉球陶芸の技術に関する文献が少なく、これまで殆ど口伝や伝承技術に依拠しているように考えられる。比嘉<sup>1)</sup>、山里<sup>2)</sup>、外間・宮城<sup>3)</sup>らは琉球陶器の技術技法は、南方諸国、朝鮮、中国、日本(薩摩)の影響を受け継ぎながら発達していくが、特に釉薬や上絵等の技術は朝鮮や中国の技術技法を受け入れていることが多いと論じている。

一方、中国の釉薬調製法の内容がいくつかの成書<sup>4), 5), 6)</sup>の中に記されているが、特に具体的な内容が加藤<sup>7)</sup>によって翻訳され発表された。

同書によると中国(景德鎮)では、狼箕(羊歯)と消石灰を交互に積み重ね羊歯を焼いて釉灰をつくり、その釉灰と釉果(白粘土)を配合して釉薬を調製する。この場合の釉灰の製造工程の原理をこと細かく考察し良好な釉灰の調製法について解説を加えている。

同書によると狼箕（羊歯）の替わりに初殻も適用できるとされており、沖縄の初殻と消石灰を混焼する技術すなわち「白釉も」とはまさに中国の「釉灰」と見なすことができる。

もとは融剤成分であることからその良否は釉掛けの作業性のほか、釉組成や釉性状に大きな影響を与えるなど釉体系を決定づける重要な因子である。

筆者らは壺屋焼き伝統釉に関する研究の中でもとのX線の検討を行ったが考察に不十分な点があった。そこで、白釉もと呼称されている釉原料についてその調製法ともとの特性についていくつかの知見を得たのでその結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 初殻と消石灰の配合

沖縄島の水稲作は恩納村、金武町などのごく限られた地域に植え付けられているぐらいで初殻の入手も困難な状況にある。本研究で使用した初殻は伊是名島産出の初殻である。消石灰は工業用特号を使用した。なお消石灰は配合する前に48メッシュ（0.295 μm）篩を通して用いた。表1に初殻と消石灰の配合比と配合番号を示す。

表1 初殻と消石灰の配合比と配合番号

原料	1	2	3	4	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	7	8	9	10	11	12	13-1	13-2
初 殻	1 (116g)	2 (232g)	3 (348g)	4 (464g)	5 (580g)	5 (580g)	5 (580g)	6 (696g)	6 (696g)	7 (812g)	8 (928g)	9 (1044g)	10 (1160g)	15 (1740g)	20 (2320g)	5 (580g)	5 (580g)
消石灰	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	1 (410g)	0	0

※初殻は定容器（本実験では小型の土鍋を使用した）盛樹一杯、消石灰は同容器切樹一杯を配合単位とした。なお初殻盛樹一杯の重量116g、消石灰切樹一杯の重量は410gであったので、それぞれの配合は配合比に応じた容量を重量に換算して配合することにした。

※※（ ）内は配合重量

### 2. 2 初殻と消石灰の混焼法

所定の初殻と消石灰をポリバケツの中で混合し写真1に示す実験装置の上に盛り付け、着火に備えた。

着火は電気ハンドごてを三方から挿入して行った。装置の概要を図1に示す。なお着火後途中3～4回の混ぜ返しを行い昇温灰化曲線を調べた。図2は初殻のみを混ぜ返す方法で処理したときの昇温曲線である。

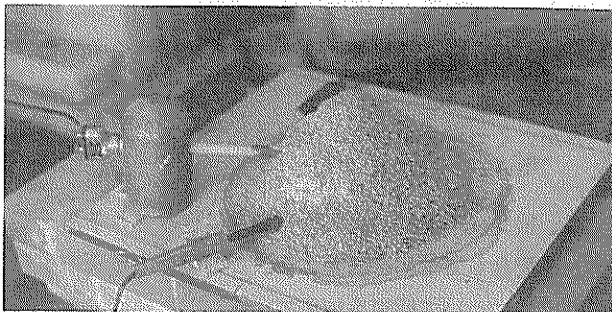


写真1 灰化実験装置

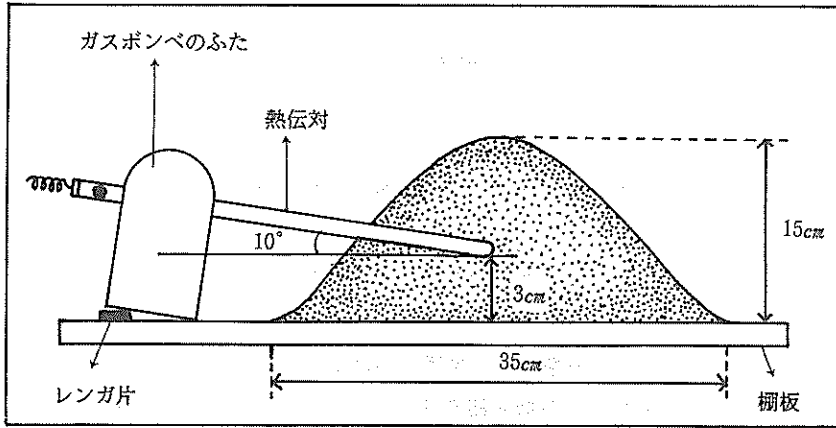


図1 灰化実験装置の概要

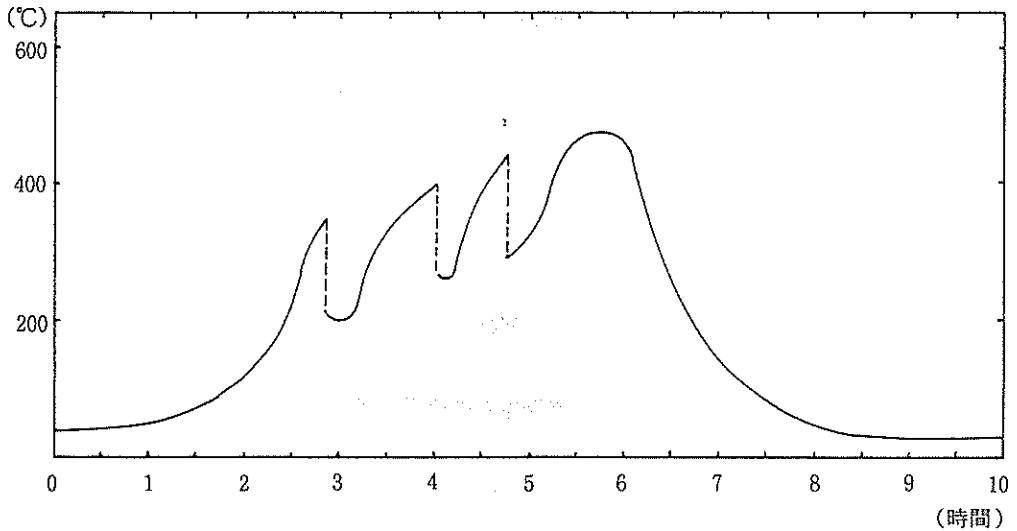


図2 粉殻の昇温曲線

### 2. 3 混焼物の処理

2. 2で得られた物を混焼物、その混焼物をあく抜き後ポットミル粉碎した物を白釉のもととして区別した。

混焼物は48メッシュ (0.297  $\mu\text{m}$ ) 篩を通した後篩下を水道水を用いてpH=8付近まであく抜きをくり返し、その後4時間ポットミル粉碎した。粉碎物は風乾して分析または釉薬配合試験に供した。

### 2. 4 浸漬液のpH

混焼物 5gを100ml比色管に取り蒸留水で標線まで満たし振湯する。24時間後の上澄液について堀場pHメーターF8DPにより測定した。

### 2. 5 浸漬液の可溶性イオン

2. 4 浸漬液の可溶性イオンについて偏光ゼーマン原子吸光度計日立Z8100形により測定した。

2. 6 化学組成

もとおよび消石灰はJIS-M8850「石灰石の分析法」、矽殻はJIS-M8852「珪石の分析法」に準拠して測定した。

2. 7 熱分析

矽殻、消石灰、混焼物およびもについて真空理工示差熱天秤TGD-7000形により測定した。

2. 8 X線回折

矽殻、消石灰、混焼物およびもについて島津X線回折装置XD-D1形により測定した。

2. 9 粒度分布

代表的試料について島津SA-CP3L形を用いて光透過法により測定した。なお試料の分散は0.2%ピロリン酸ナトリウム溶液による化学的分散と超音波洗浄機やマグネチックスターラーによる物理的分散により行った。

2. 10 顕微鏡観察

供試料について明石走査型電子顕微鏡ALPHA-9により電顕観察を行った。

2. 11 実際規模のものと調製

代表的配合について消石灰20Kg規模と矽殻との混焼を行いもとを調製した。

3. 結果及び考察

3. 1 出発原料の特性

3. 1. 1 化学組成

使用した消石灰と矽殻及び矽殻灰の化学組成を表2に示す。

表2 出発原料の化学組成

成分 原料	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO%	MgO%	K <sub>2</sub> O%	Na <sub>2</sub> O%	Ig. Loss%
消石灰	0.06	0.04	0.02	71.2	0.20	--	0.02	25.6
矽 殻	( ←———— total 15.1% —————→ )							84.9
矽殻灰	32.1	1.09	0.16	1.34	0.07	1.25	0.17	14.8

消石灰 [Ca(OH)<sub>2</sub>] の理論値は、石灰分CaO74%、水分H<sub>2</sub>O26%であるが市販消石灰は空気中の炭酸ガスと水分により再炭酸化されるため、分析値と理論値間に若干の違いが見られる。

矽殻はイネ科植物のなかで珪酸体の形態を示し特に矽殻表皮に珪酸分が多い。従って自然通風下では炎を出して燃えることはない。矽殻は可燃質85%と灰分15%からなっている。その灰分の矽殻灰は82%が珪酸分、Ig.Lossが15%となっており、矽殻灰には可燃性の炭素を含むことを示している。

3. 1. 2 熱分析

図3と図4に珪殻と消石灰の熱分析の結果を示す。

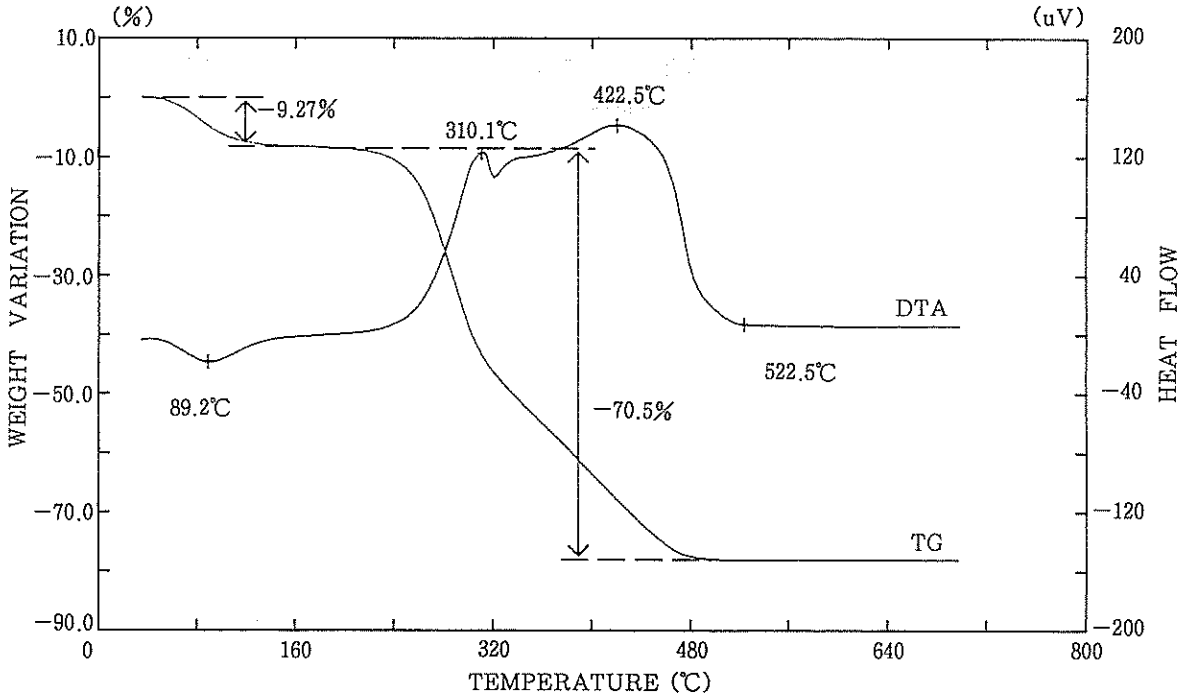


図3 珪殻の示差熱 (DTA) 及び熱重量曲線 (TG)

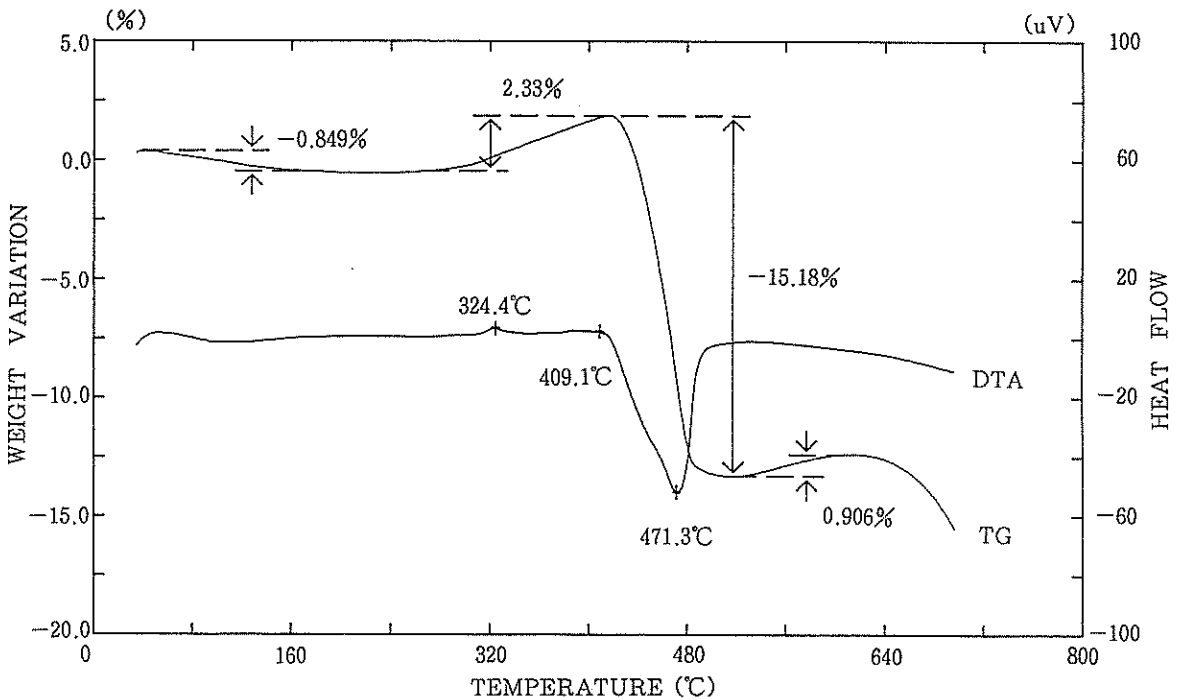


図4 消石灰の示差熱及び熱重量曲線

粉殻は90℃に表面吸着水によるものと考えられる吸熱反応がみられる。240℃付近から粉殻の燃焼による発熱反応が始まり、310℃付近と422℃に大きなピークを伴いながら522℃付近まで発熱反応がみられる。

熱重量曲線は、示差熱曲線と対応して変化し90℃で9.3%、522℃までに70.5%とそれぞれ重量が減少し合計79.8%の重量減がみられる。この重量減（約80%）とIg. Loss（約85%）値の差は測定法の違いによるものである。

### 3. 1. 3 粉灰と消石灰のX線回折

粉灰と消石灰のX線回折の結果を図5と図6に示す。

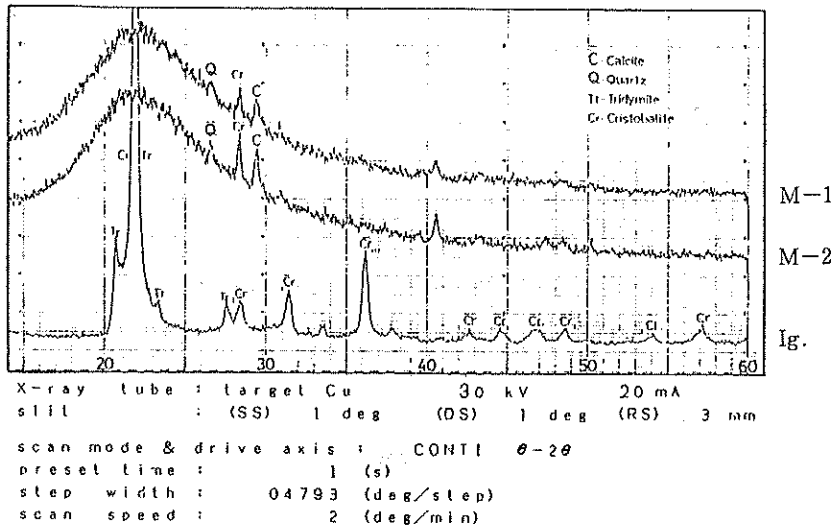


図5 粉灰のX線回折

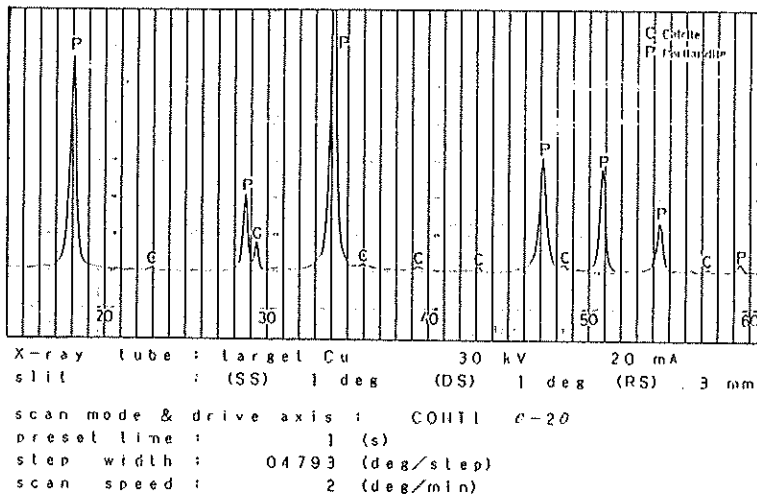


図6 消石灰のX線回折

粉灰M-1は粉殻を3回混ぜ返して焼いた灰、M-2は混ぜ返さないで焼いた灰である。Ig.灰は化学分析において1000°C1時間保持して得たIg. Loss灰である。Ig. Loss灰はトリジマイトとクリストパライトの存在が明瞭に認められる。

M-1およびM-2の粉殻灰はバックグラウンドが高く全体的に非晶質のものであることを示唆している。若干のクリストパライトと石英それにカルサイトの存在を示すピークが認められる。

また、 $2\theta=21^\circ \sim 22^\circ$  付近のブロードなピークは非晶質珪酸がクリストパライトまたはトリジマイト化への移行を示しているものと考えられる。

図6から消石灰の主X線ピークは $2\theta=18^\circ$ 、 $2\theta=34^\circ$ 、 $2\theta=50.8^\circ$ である。

### 3. 2. 混焼物の特性

#### 3. 2. 1 粉殻と消石灰の混焼

沖縄の伝統的手法で粉殻と消石灰を混焼する場合一般的に粉殻と消石灰の容量比は、粉殻5：消石灰1である。粉殻5：消石灰1の昇温曲線を図7と図8に示す。

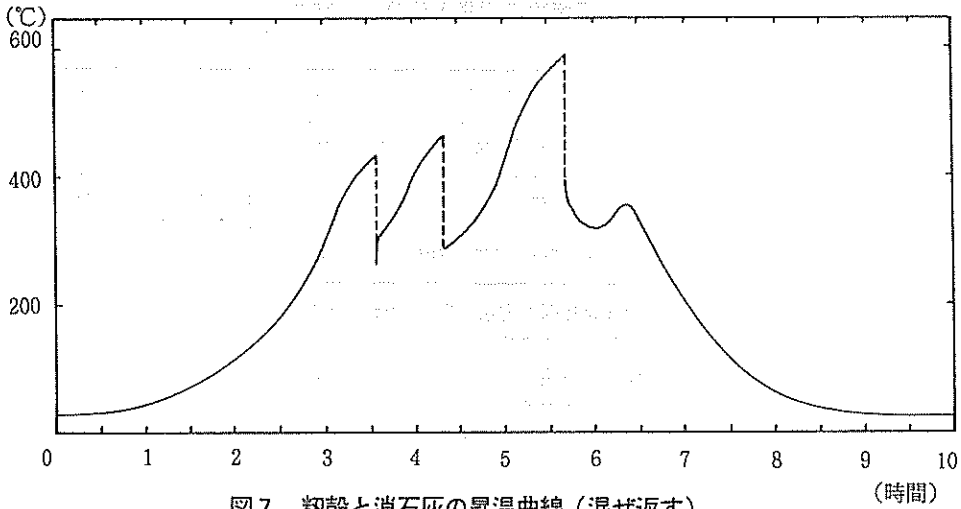


図7 粉殻と消石灰の昇温曲線（混ぜ返す）

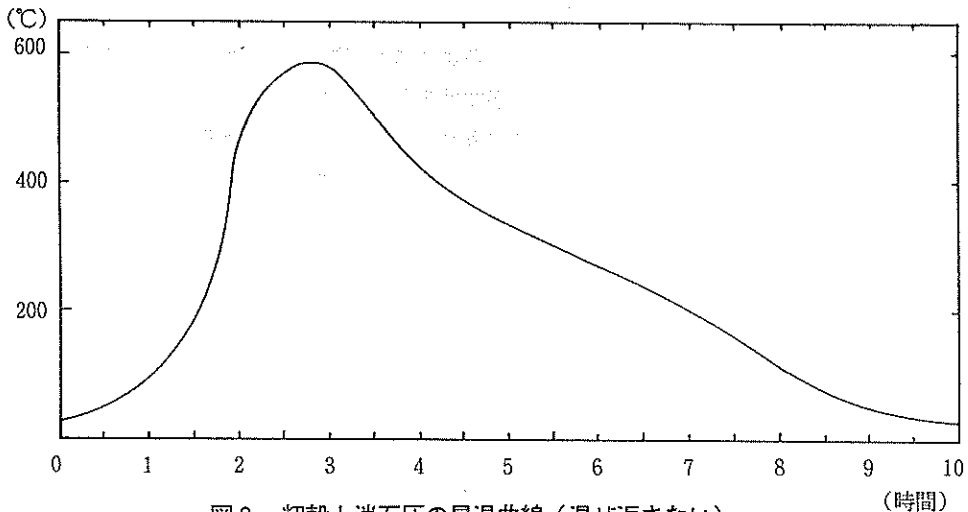


図8 粉殻と消石灰の昇温曲線（混ぜ返さない）

図7は三方から着火した籾殻が延焼して山全体が黒化したときの温度が430℃であることを示している。その温度に到達するにはおよそ3時間要し、その時点で1回目の混ぜ返しを行っている。混ぜ返しによって300℃まで急激な温度降下を示し、430℃に回復するまでに1時間要している。その時点で2回目の混ぜ返しを行うが、再び300℃まで温度は降下しその後600℃付近まで急激な温度上昇が観察された。600℃で3回目の混ぜ返しを行い自然放冷した。

結局着火から3回混ぜ返しによる処理時間はおよそ10時間要したことになる。

図8は1回も混ぜ返さないで処理したときの昇温曲線であるが、3時間で最高温度600℃に達しその後は緩やかに下降する。

以上の結果は、籾殻の燃焼による発熱反応と消石灰の炭酸化反応との関係を示唆しているものと考えられる。

表3は混焼物の収量と篩分析の結果である。

表3 混焼物の収量と篩分析の結果

原料 \ No	1	2	3	4	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	7	8	9	10	11	12	13-1	13-2
混焼物量	506	556	584	616	723	633	630	660	662	671	703	714	730	807	920	155	119
フルイ上量	46	28	39	34	147	34	37	35	58	33	53	44	40	54	104	65	30
フルイ下量	461	529	546	584	576	599	593	625	604	638	650	670	690	753	816	90	89

※ No5-1は混ぜ返さない方法、No5-2は混ぜ返す方法、No5-3は籾殻を吸湿させた方法

※※ No6-1は混ぜ返す方法、No6-2は籾殻を2等分して2度焼きする方法

No10は籾殻を2等分して2度焼きする方法

※※※ No11は籾殻を3等分して3度焼きする方法

※※※※ No13-1は混ぜ返さない方法、No13-2は混ぜ返す方法

表3は当然のことながら籾殻の配合比が高くなるほど混焼物の収量も増すが、篩上げ量（籾殻の未燃分）も同時に増える傾向を示している。

No5-1とNo5-2またはNo13-1とNo13-2のように混焼物を混ぜ返すか否かによって篩上げ量に差があり、混焼においては混ぜ返すことの必要性を示している。

またNo6-1、No6-2、No11のように二度焼きまたは三度焼きする効果については後述するが、生成物に大きな違いのあることがわかる。篩下の灰分の色は、籾殻の割合が少ないものほど白色、逆に多いものほど黒色を帯びている。



3. 2. 2 混焼物の水系における特性

混焼物（篩下）を蒸溜水で浸漬したときの諸特性を写真2と表4に示す。

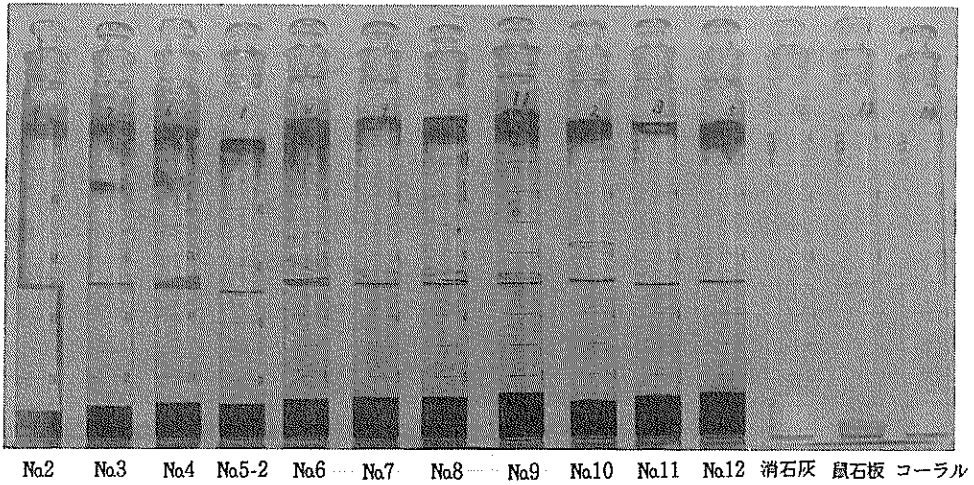


写真2 水系における混焼物の状態

表4 混焼物の水系における特性

項目 \ No	1	2	3	4	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	7	8	9	10	11	12	13-1	13-2	消石灰	鼠石板	コーラル
乾物質の高 (mm)	--	17	18	19	--	20	--	22	19	22	24	22	23	23	26	--	45	20	13	21
懸濁質の高 (mm)	--	21	22	24	--	23	--	25	20	27	27	29	25	29	32	--	48	27	23	29
浸漬液のpH	--	12.3	12.1	12.1	--	11.7	--	11.9	10.9	11.9	11.8	11.7	10.9	10.8	11.3	--	9.6	12.3	9.6	12.3
浸漬液表面	--	◎	◎	◎	--	○	--	○	×	○	○	○	△	△	△	--	×	◎	×	◎
沈降の程度	--				--		--		遅い					遅い	遅い	遅い	--	早い	早い	早い

※ 浸漬液表面の状態とは、24時間後上澄液50mlをビーカーに取りその液面に析出する結晶の状態を、◎非常に多い、○多い、△少ない、×ないで表示した。

浸漬液表面の状態とは、24時間後の上澄み液50mlをビーカーに取りその液面に析出する結晶の状態を◎非常におおい、○多い、△少ない、×ないに区分して示した。

さらに図9には表4のなかから初殻を5杯ずつ増したときの配合比について懸濁物の高さやpHの変化について示した。

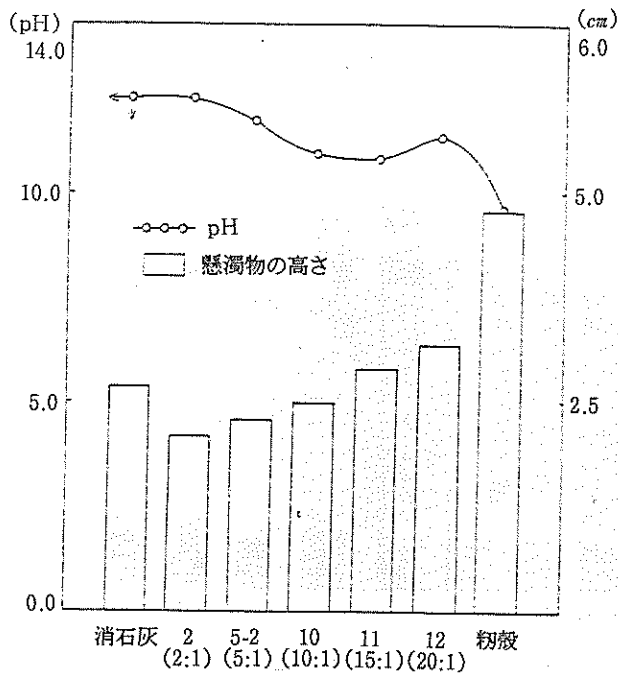


図9 籾殻と消石灰の配合比の違いによる懸濁物の高さやpHの変化

懸濁物の高さは、籾殻の配合が多くなるに従ってかさ高が高くなっておりふわふわした状態を維持している。このことは籾殻の未燃炭と非晶質珪酸分の浮遊作用によるものと考えられる。

上澄液のpHは籾殻が9.6、強アルカリ性の消石灰はpH=12.6と高い値を示すが、籾殻が増すに従ってpHが低下する傾向にある。これらの結果は、強アルカリ性の消石灰が籾殻の燃焼による炭酸ガスの供給によって炭酸石灰に変化していることの証査であり、炭酸化反応が籾殻の量や燃やし方によって懸濁物の高さやpHに影響を与えているものと考えられる。

### 3. 2. 3 浸漬液の可溶性イオン

表5に混焼物浸漬液の可溶性イオン、図10は籾殻と消石灰の配合比の違いによる浸漬液中の可溶性イオンの変化である。

表5 混焼物の可溶性イオン濃度

(単位mg/100ml)

項目 \ No	1	2	3	4	5-1	5-2	5-3	6-1	6-2	7	8	9	10	11	12	13-1	13-2	消石灰	風石灰	コーラル
カルシウムイオンCa <sup>++</sup>	--	78	66	57	--	29	--	36	2.3	30	22	22	4.4	3.4	6.4	--	--	80	0.3	78
ナトリウムイオンNa <sup>+</sup>	--	0.19	0.24	0.33	--	0.45	--	0.44	0.41	0.53	0.59	0.62	0.90	0.90	1.3	--	3.4	--	--	--
カリウムイオンK <sup>+</sup>	--	3.9	5.5	6.5	--	7.8	--	8.1	9.8	10.9	12.3	13.1	18.0	18.0	25.2	--	62.8	--	--	--

消石灰の溶解度（10℃の飽和溶液 1.330gCaO/ℓ）と炭酸石灰の溶解度（20℃の飽和溶液0.056gCaCO<sub>3</sub>/ℓ）とは大きな差があり、炭酸石灰は不溶性に近い。浸漬液中のカルシウムイオン濃度は、混焼物に残留する未炭酸化消石灰からの供給であってもその良否を決定する指標の一つである。

表5において消石灰のカルシウムイオン濃度（80mg/100ml）とNo.2初殻2：消石灰1混焼物のカルシウムイオン濃度（78mg/100ml）に差がないのは、消石灰に対して初殻の量が少ないために消石灰の炭酸化が十分でないことを示している。

初殻比5から初殻比9までの混焼物中のカルシウムイオン濃度は、28mg/100ml～22mg/100mlあり炭酸化が不十分である。しかしながらNo.6-2とNo.10のように二度焼きによって炭酸化が進行し可溶性カルシウムイオン濃度も2.3mg/100ml～4.4mg/100mlと低くなり、二度焼きの効果が現れている。

一方カリウムイオンやナトリウムイオンは初殻（No.13）浸漬液中にそれぞれ62.8mg/100ml～3.4mg/100ml溶存していて、初殻の配合比が高くなるに従ってこれらのイオン濃度も増加の傾向をしめす。なお、No.1、No.5-1、No.5-3、No.13-1の測定は省略した。

### 3. 2. 4 浸漬液表面の状態

写真3は浸漬液表面の状態であるが、液面に白い結晶が析出している。この析出物は初殻の配合が多くなるにしたがって少なくなる傾向を示している。この析出物をかき集め乾燥後X線回折及び熱分析を行った。その結果を図11と図12に示す。

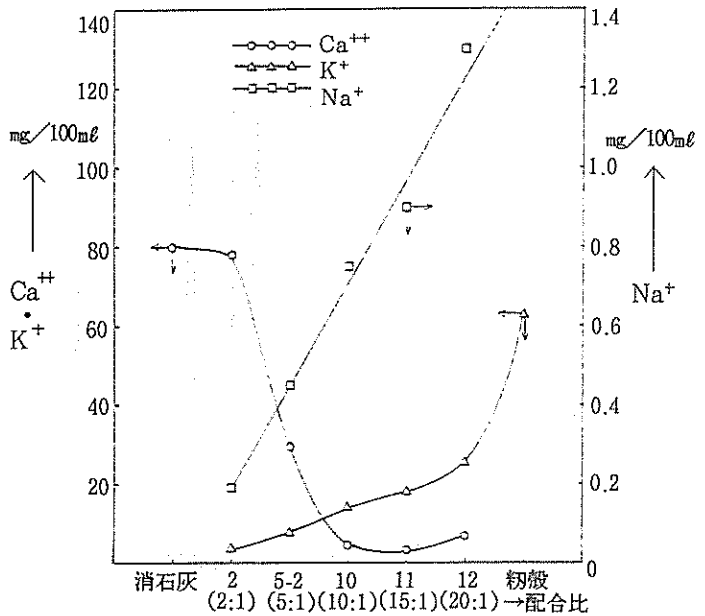


図10 初殻と消石灰の配合比の違いによる浸漬液中の可溶性イオン

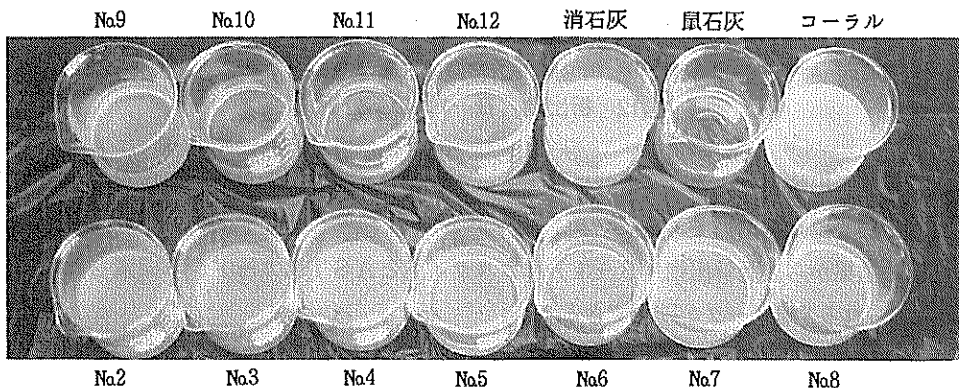


写真3 浸漬液表面の状態

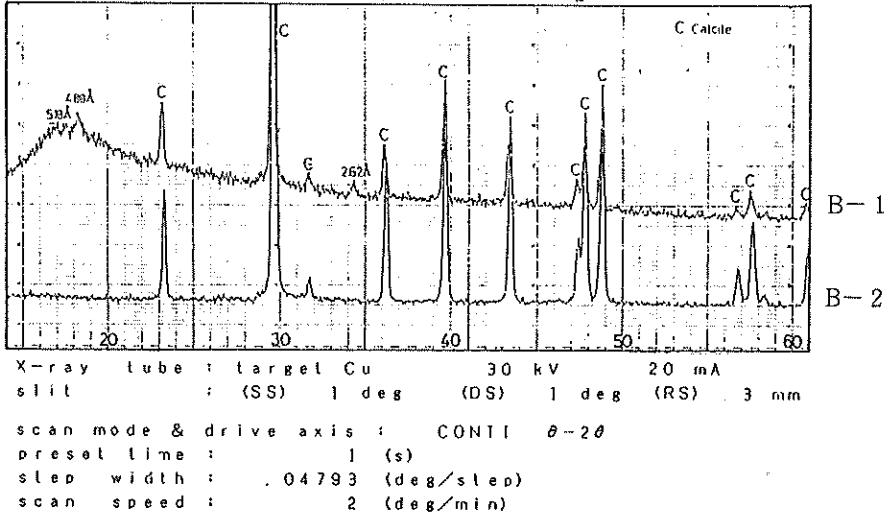


図11 析出物のX線回折

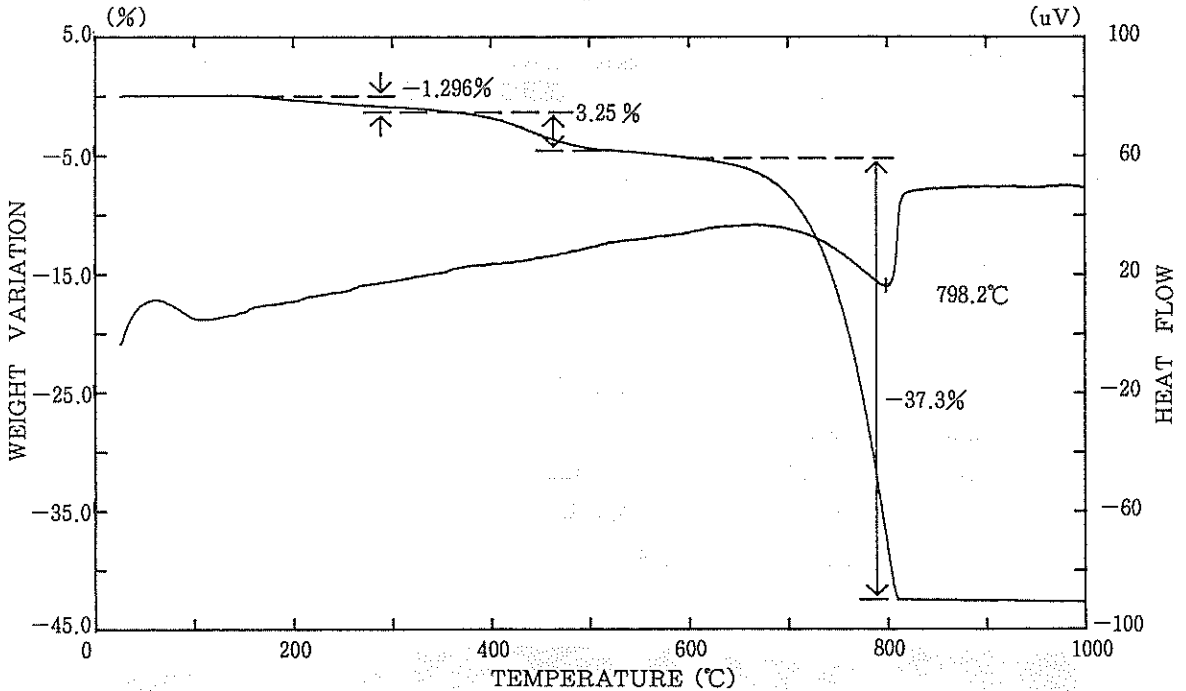


図12 析出物 (B-1) の熱分析

B-1 は表面析出物、B-2 は浸漬液にフェノールフタレインを指示薬とし赤色が無色となるまで息を吹き込んで得た析出物である。

X線回折の結果から表面析出物 (B-1) はカルサイトと ASTMカードから探索した  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と考えられるX線ピークが確認できる。

熱分析の結果は典型的なカルサイト (C) のパターンを示しているが、400°C付近の熱重量変化は  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の結晶水の離脱に関与している可能性が強い。

### 3. 2. 5 混焼物のX線回折

図13は混焼物のX線回折の結果である。

図6に示したように $2\theta=18^\circ$   $2\theta=34^\circ$   $2\theta=50.8^\circ$  付近の回折ピークは消石灰の(P)のピークであるが、No.10初殻10:消石灰1およびNo.11初殻15:消石灰1の混焼物には消石灰のピークは確認できない。両配合以外の混焼物には消石灰のピークが明瞭に現れており未炭酸化的消石灰が残留していることを示している。

残留消石灰については、カルシウムイオンの項でも述べたが、消石灰を再炭酸化するためには二度または三度焼きする方がより炭酸化反応が促進されることを裏付けている。

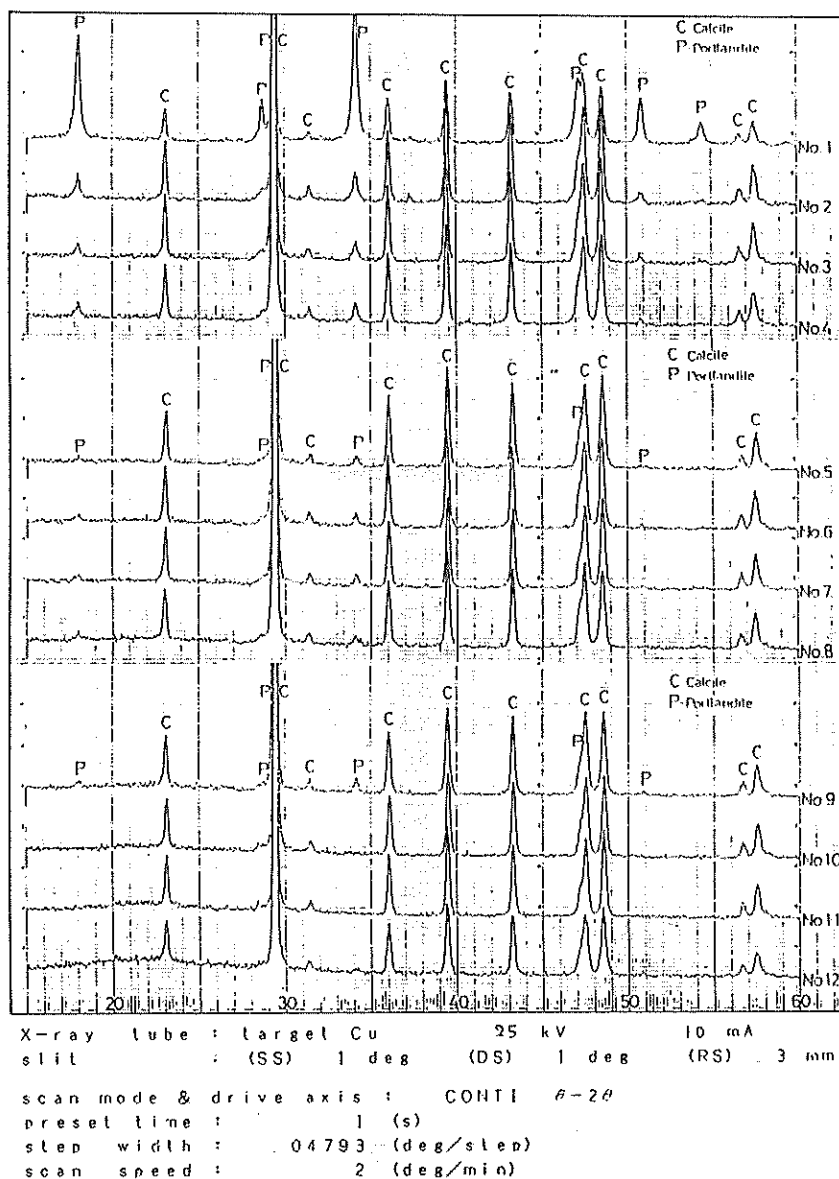


図13 混焼物のX線回折の結果

3. 2. 6 図14と図15に混焼物の熱分析の結果を示す。

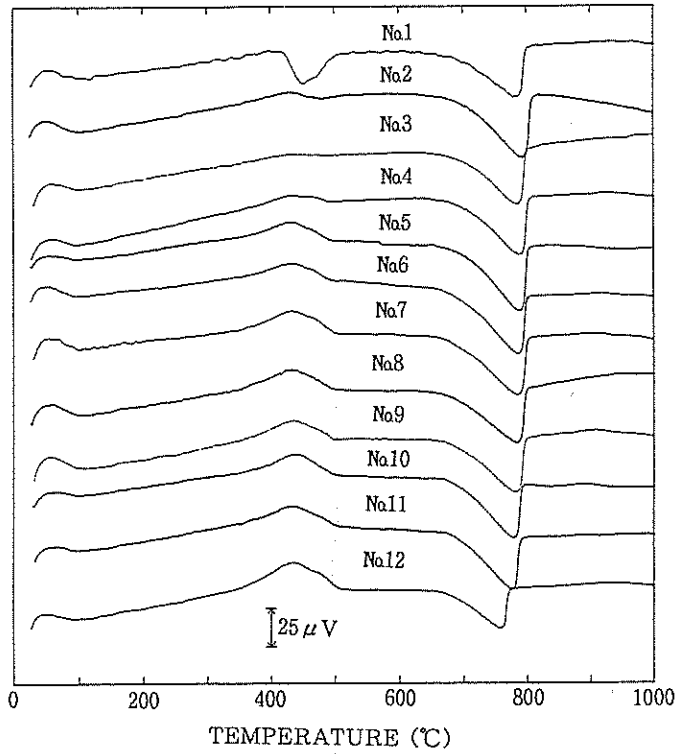


図14 混焼物の示差熱曲線

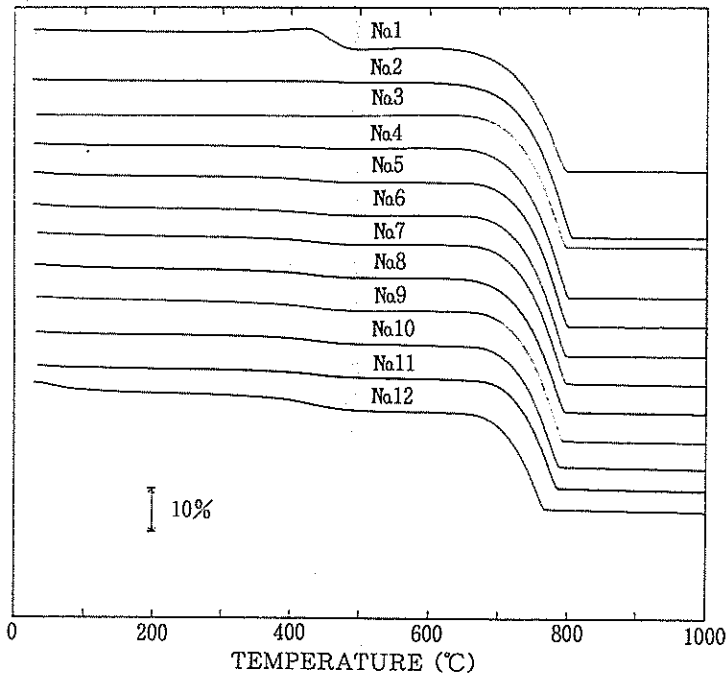


図15 混焼物の熱重量曲線

示差線曲線の435°C付近の発熱ピークは籾殻の残留炭素の分解によるものと考えられ、籾殻の配合量が多くなるに従って発熱ピークが高くなる。この傾向は図15の熱重量曲線ともよく一致している。

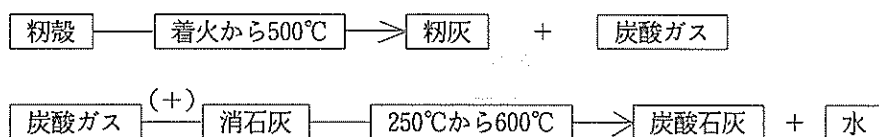
吸熱反応の主ピークは760°C~780°C間に強い吸熱ピークを示すが、籾殻の少ない配合、逆に言えば籾殻に対して消石灰の多い配合ほど高温側へシフトすること、そして図15の熱重量曲線において籾殻の少ない配合ほど熱重量減少が大きいことなどから、この吸熱ピークは炭酸石灰 (CaCO<sub>3</sub>) の分解に伴う吸熱ピークと見なされる。

### 3. 2. 7 混焼による炭酸化反応

可溶性カルシウムイオン、X線回折および熱分析の結果から混焼物中には炭酸石灰 (CaCO<sub>3</sub>) 消石灰 {Ca(OH)<sub>2</sub>}、非晶質珪酸 (SiO<sub>2</sub>) が確認できた。珪酸石灰 (CaO・SiO<sub>2</sub>) の存在はX線的には確認できないが、珪酸石灰には非晶質の物もあり今後の検討課題である。

山田<sup>10)</sup>は種々な炭酸ガス濃度における水酸化カルシウム {Ca(OH)<sub>2</sub>} の加熱炭酸化について検討し、250°Cから600°C付近までの炭酸化は水酸化カルシウムと炭酸ガスとの直接反応であることを指摘した。

籾殻と消石灰を混ぜてくすぶらせながら焼くことは、現象的には下記のように捉えることができる。



すなわち、図2に示したように籾殻は着火し始めてからゆっくり炭化が進み、炭酸ガスを放出しながら500°C付近まで温度が上昇する。この過程で消石灰の炭酸化反応が進行するが、安江<sup>11)</sup>らは加熱炭酸化のための温度、CO<sub>2</sub>圧、時間などの条件が水酸化カルシウムの炭酸化率に及ぼす影響について検討し、一定のCO<sub>2</sub>圧力下で200°Cでは10%、350°Cでは40%、400°Cでは80%、450°Cでは100%の炭酸化率を示すことを報告している。

従ってこれまでの結果から、籾殻と消石灰を混ぜて焼くことは、消石灰の炭酸化反応を促進することを意味しており温度依存性が大きいことを示唆している。

### 3. 3 もとの特性

もとは、籾殻と消石灰混焼物の篩下についてあく抜きし、ポットミル粉碎後釉原料として使用できる状態に処理した物である。

3. 3. 1 化学組成

表6にもとの化学組成を示す。

表6 もとの化学組成

成分 No	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO%	MgO%	K <sub>2</sub> O%	Na <sub>2</sub> O%	Ig. Loss %	CaCO <sub>3</sub> %
3	9.98	0.07	0.03	50.0	0.17	0.11	0.03	40.8 (39.3) (1.5)	89.3
4	12.2	0.10	0.03	48.2	0.17	0.15	0.04	40.1 (37.9) (0.2)	86.1
5-2	12.7	0.15	0.04	46.9	0.16	0.18	0.04	39.4 (36.9) (3.5)	83.8
6-1	14.9	0.13	0.04	45.8	0.16	0.22	0.04	38.6 (36.0) (2.6)	81.8
7	19.0	0.18	0.04	44.1	0.15	0.43	0.05	37.4 (34.7) (2.8)	78.8
8	19.7	0.18	0.06	43.2	0.16	0.44	0.06	37.0 (33.9) (3.1)	77.1
9	22.7	0.15	0.06	41.5	0.16	0.48	0.06	36.1 (32.6) (3.5)	74.1
10	22.6	0.21	0.06	41.3	0.17	0.49	0.06	35.1 (32.5) (2.6)	73.8
11	33.2	0.34	0.06	35.2	0.16	0.77	0.08	30.4 (27.7) (2.7)	62.9
12	37.8	0.32	0.07	31.2	0.18	0.61	0.09	29.8 (24.5) (5.3)	55.7

※ CaCO<sub>3</sub>値はCaO値からの換算値

※※ Ig. Lossの上( )はCaO値からのCO<sub>2</sub>換算値、下( )はIg. LossとCO<sub>2</sub>との差を炭素(C)分として示した。

SiO<sub>2</sub>は珪殻の主成分、CaOは消石灰の主成分であるためもとの化学組成も珪殻と消石灰の配合比によってそれぞれ増減がある。

SiO<sub>2</sub>分とCaO分がほぼ同じ値を示す配合比は、珪殻15：消石灰1である。伝統的配合の珪殻5：消石灰1のもと、石灰石(CaCO<sub>3</sub>)84%と珪石(SiO<sub>2</sub>)13%含む原料とみなすことができる。Ig. Lossの値は、炭酸カルシウムの脱炭酸による炭酸ガスと未燃炭素の含量と考えられるが、未燃炭素は1.5%~5.3%含有し珪殻が多くなると増える傾向にある。



3. 3. 2 X線回折

図16にもとのX線回折の結果を示す。

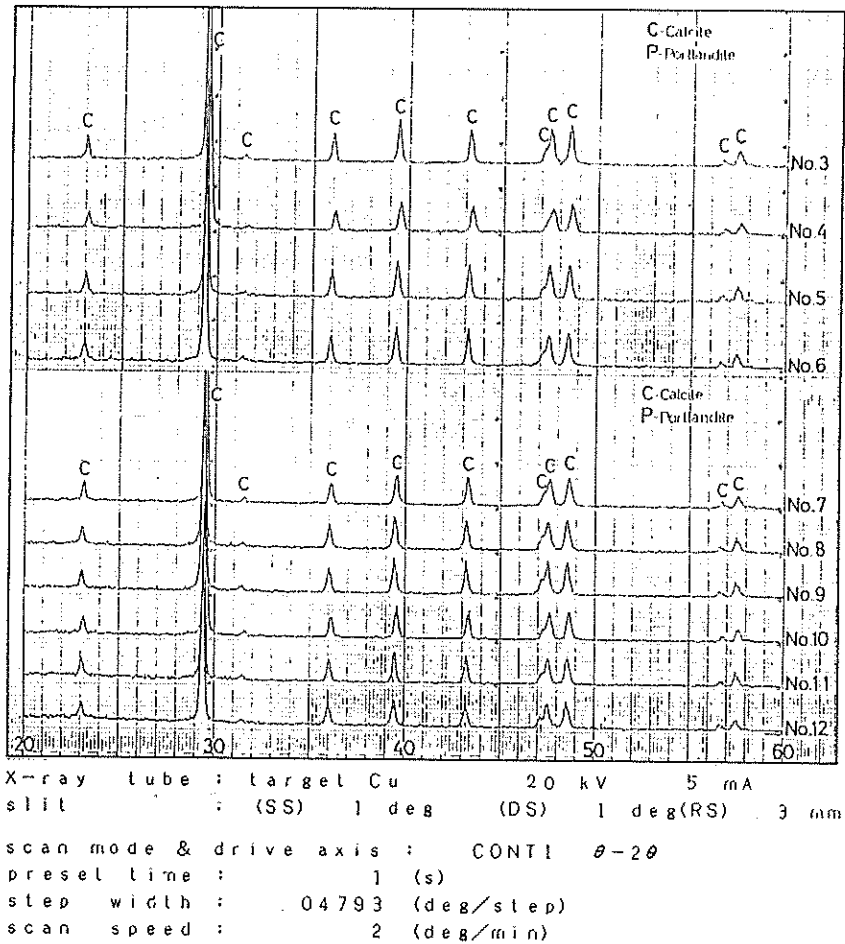


図16 もとのX線回折

初殻と消石灰のいずれの配合比もカルサイトの同一回折線を示しているが、初殻の量が多くなるに従ってピークの高さが小さくなっており、化学組成から換算した炭酸カルシウムの算出値の傾向ともよく一致している。混焼物のX線回折には明らかに消石灰(P)の回折線が認められたが、水簸されたもとは消石灰(P)の回折線が認められずアク抜きする過程で残留消石灰は完全にカルサイト化したものと考えられる。

3. 3. 3 熱分析

もとの熱分析の結果を図17と図18に示す。

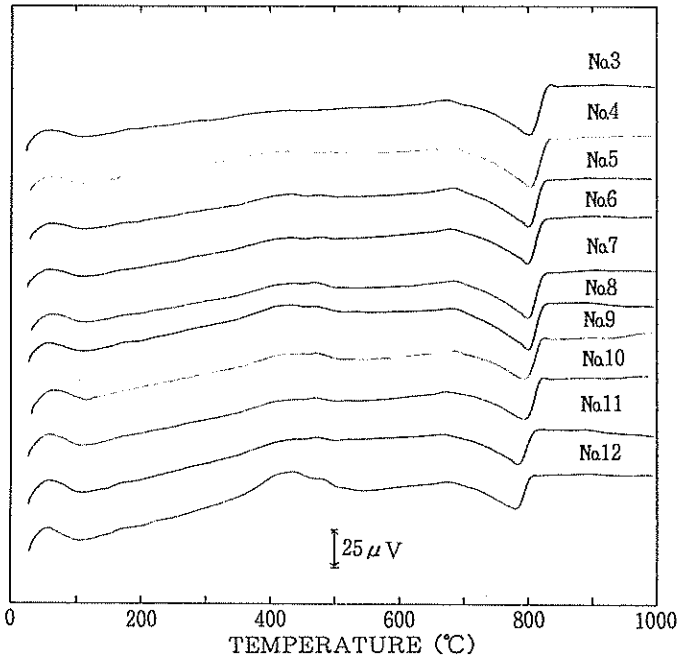


図17 もとの示差熱曲線

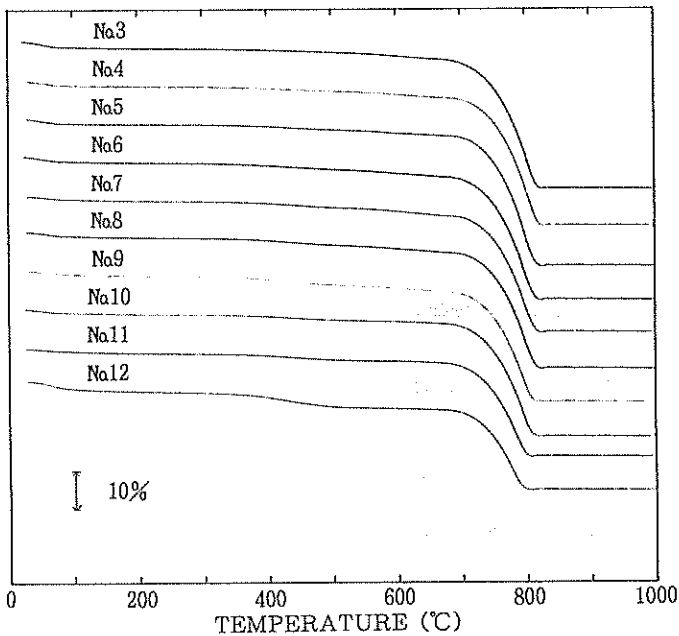


図18 もとの熱重量曲線

もとの主吸熱反応は消石灰の割合が多く珪殻が少ない配合ほどより高温側へシフトしている。この結果は消石灰の多い配合ほど炭酸石灰が多く生成できることを示している。熱重量曲線も同様な対応変化を示すが、これらのもとの変化は3. 2混焼物の熱分析の結果とほぼ同じ傾向を示している。

3. 3. 4 粒度組成

図19にもと等の粒度組成、表7にはもと等の比重および平均粒径を示す。

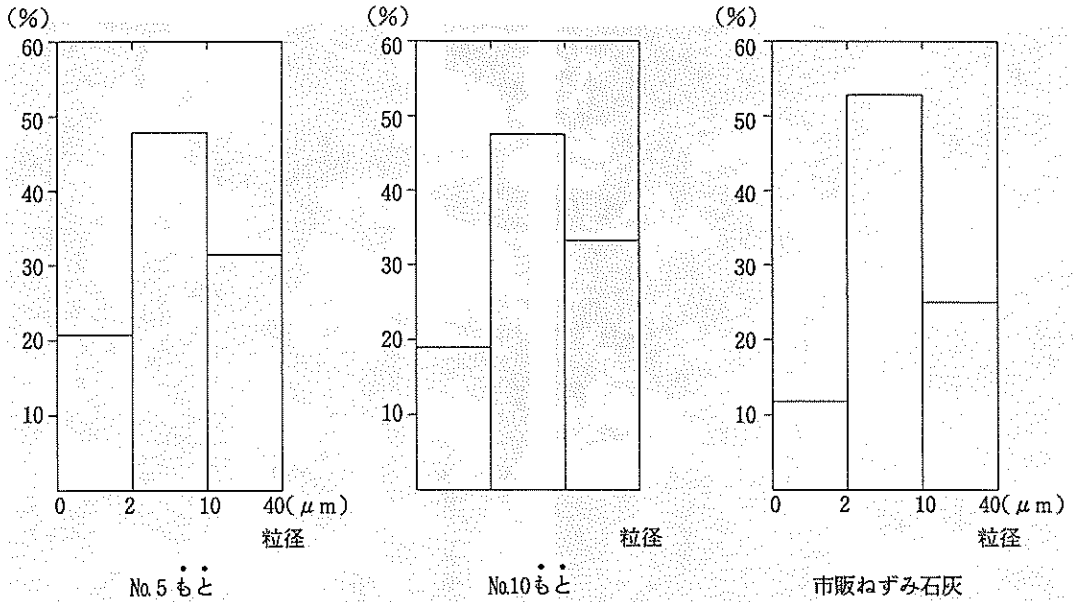


図19 もとの粒度組成

表7 もとの比重および平均粒径

試料 \ 項目	S. P. G. r.	平均粒径
No.5	2.66	5.5 μm
No.10	2.57	6.2 μm
市販鼠石灰	2.70	6.5 μm
軽質炭酸カルシウム※	2.59	1.4 μm
重質炭酸カルシウム※	2.70	3~5 μm

※石膏石灰ハンドブックp283、石膏石灰学会編 1972

粒度組成は配合No.5 およびNo.10、参考試料として市販鼠石灰について示した。もとは2 μm以下の粒子が20%と多く、市販鼠石灰より多く含有しておりより細かいことがわかる。表7には軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの文献値を示してあるが、これらの値と比較してもとの比重は小さく軽質炭酸カルシウムであることを示している。

### 3. 3. 5 電子顕微鏡観察

写真4と写真5は配合No.5と配合No.10の電子顕微鏡観察の結果である。

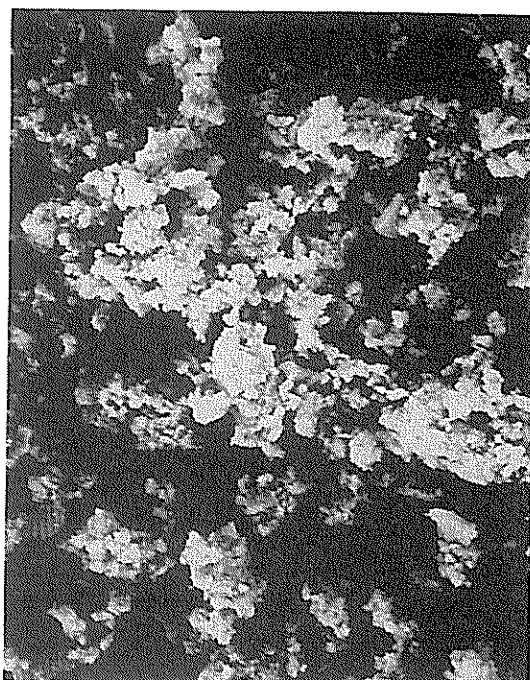


写真4 No.5もとの電子顕微鏡像

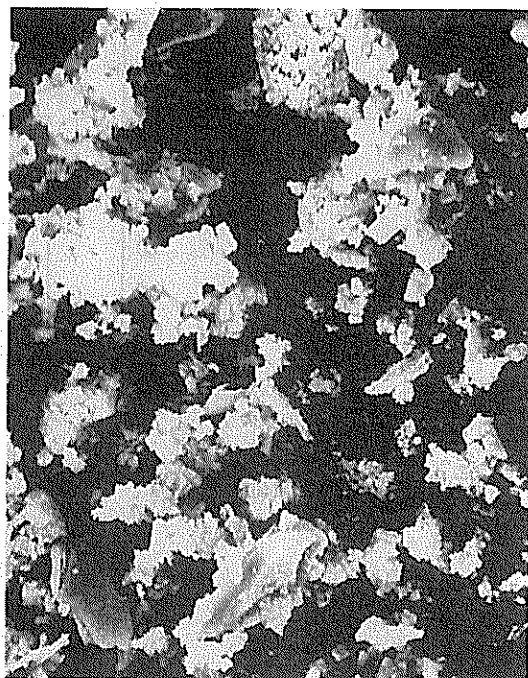


写真5 No.10もとの電子顕微鏡像

両写真に小さい粒子が $10\mu\text{m}$ 以下の団子状になっているものが観察されるが、これはおそらく軽質炭酸カルシウムの団粒化したものと考えられる。写真5の明瞭な無定形で大きな粒子は非晶質珪酸とみられる。

## 4. 実際規模のもとの調製法

### 4. 1 粉殻と消石灰の混焼

以上の実験結果を基に実際規模のもとの調製を試みた。仕込等の仕様は表8のとおりである。なお消石灰は予め篩を通して使用した。

表8 実際規模の仕様

項目 配合No等	一度焼仕込			二度焼仕込			計	
	粉殻	消石灰	山の形状	粉殻	消石灰	山の形状	粉殻	消石灰
No.8 (粉殻8 : 消石灰1)	22.65kg	20kg	幅 高 130cm×50cm	22.65kg	一度焼 残量	幅 高 130cm×50cm	45.3kg	20kg
No.11 (粉殻15 : 消石灰1)	42.45kg	20kg	幅 高 150cm×65cm	42.45kg	一度焼 残量	幅 高 170cm×65cm	84.9kg	20kg

土間にブリキ板を数枚敷きその上で珪殻と消石灰を混合し着火した。測温は表面から15cmの部所と中央部の2箇所に熱電対を挿入して行った。混焼の状況を写真6から写真9に示す。

写真6〈着火〉：三方から着火した。実際規模では六方から着火する方が合理的であるかも知れない。



写真6 着火

写真7〈混ぜ返し〉：実際仕込では1回目の混ぜ返しにおいて内部に珪殻が見える。このことは内部温度が表面温度よりかなり低いことを示している。この現象は表面酸化、内部酸欠の状態を物語っている。



写真7 混ぜ返し

写真8 <二度焼き> : 一度焼き仕込みの混焼物に二度焼仕込の籾殻を混合して着火したところ



写真8 二度焼着火

写真9 <混ぜ返し> : 二度焼き三回目の混ぜ返し、この時点で殆どの籾殻が燃え尽きた混焼物

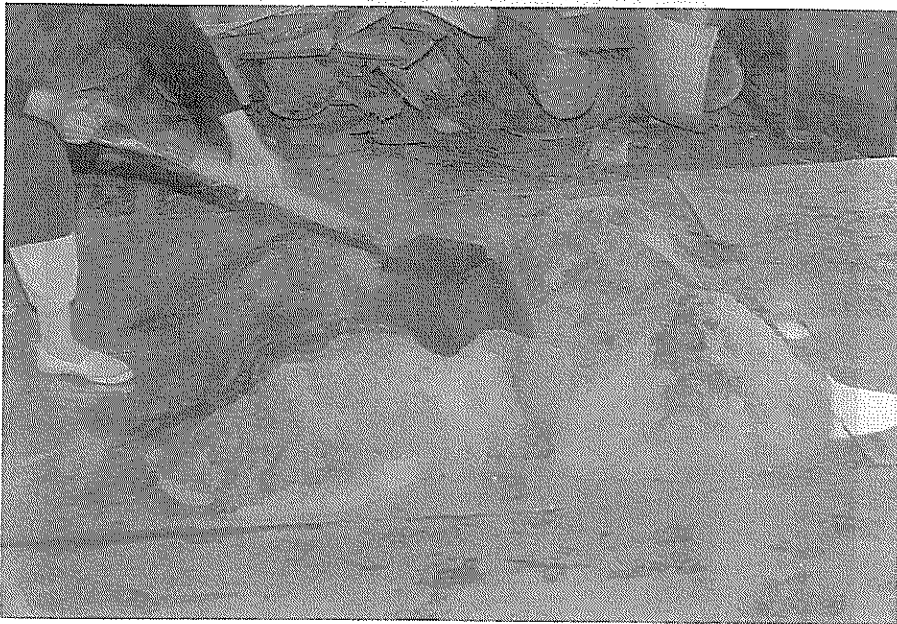


写真9 最終混ぜ返し

図20にはNo. 8 配合の二度焼時の表面温度と内部温度の昇温曲線を示した。

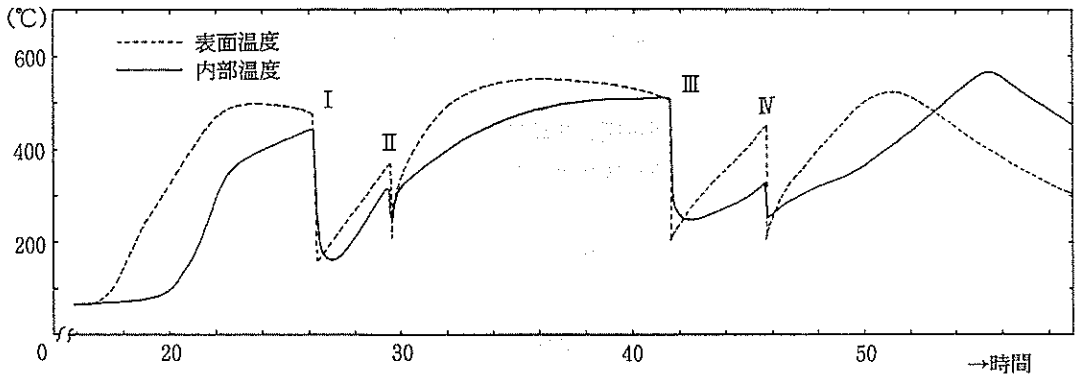


図20 No. 8 配合の表面温度と内部温度の昇温曲線

図20から混ぜ返すときの混焼物結果は次のとおりである。

#### 1 回目の混ぜ返し I

1 回目の混ぜ返し時間は、着火後26時間後行った。その時の表面温度と内部温度はそれぞれ500℃と450℃である。

#### 2 回目の混ぜ返し II

4 時間後 2 回目の混ぜ返しを行っているが、表面370℃、内部320℃と 1 回目と比較してかなりの温度降下が見られるものの温度差は50℃と前回と同程度ある。

#### 3 回目の混ぜ返し III

表面温度と内部温度が同一温度となる点である。12時間後510℃の同一温度を示す。

#### 4 回目の混ぜ返し IV

3 回目の混ぜ返し後の温度は低く、4 時間後の表面温度が450℃、内部温度330℃と 2 回目の特性に似ている。

最後の混ぜ返しから 5 時間後表面温度は550℃に達するが、内部温度はなお緩慢に上昇し10時間後570℃に達する。表面温度550℃と内部温度との逆転現象は靱殻が燃えつくしてしまったことと生成炭酸石灰の蓄熱作用による結果と考えられる。

結局、消石灰20kg仕込規模では、着火から放冷まで110時間要したことになる。

以上のように実際規模の靱殻と消石灰の混焼においては、実験規模の状況とかなり異なったことが観察された。

### 4. 2 もとの品質

配合No. 8 とNo.11の混焼物をX線分析した結果、消石灰(P)ピークは確認されず完全に炭酸石灰であることを示している。また、分散させその上澄みの状況を観察したが、バリバリの結晶も析出せず良好なもとの合成が行われたことを裏付けている。なお得られた混焼物の収量は、No. 8が30.3kg、No.11は33kgであった。

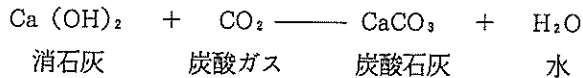
## 5 総括

### 5. 1 粉殻と消石灰の混焼の意味

粉殻と消石灰を1:1から1:20まで配合し、それぞれの混焼物とも<sup>1)</sup>について化学的特性と鉱物的特性を明らかにした。

その結果、混焼物中には炭酸石灰、消石灰、非晶質珪酸などの鉱物の存在が確認できた。またも<sup>2)</sup>中には炭酸石灰と非晶質珪酸の2成分が確認された。これらの結果は、混焼物とも<sup>1)</sup>の大きな違いである。

粉殻と消石灰を混焼することは消石灰の炭酸化反応を促進していくことであり、下記の反応式で示される。



炭酸ガスは粉殻の加熱分解によって供給され、消石灰との直接炭酸化反応が起こる、同時に消石灰の脱水と粉殻の分解に伴う水分が発生する。この水分は消石灰の直接炭酸化反応を継続していく上で必要かつ充分でなければならない。

松田<sup>12)</sup>らは相対湿度24%から100%の炭酸ガス雰囲気中では初期に急激な反応が起こり、高温度ほど炭酸化速度が早いことを報告している。

粉殻中の炭素と珪酸との比C/SiO<sub>2</sub>=1.33である。この式から消石灰1杯(410g)を炭酸化するための粉殻の必要量は403gとなり、換算容量比は粉殻3.5=消石灰1となる。粉殻を空気中の開放系で加熱分解する場合かなりの炭酸ガスが逸散する。

いま反応に与る炭酸ガスと逸散する炭酸ガスがそれぞれ50%と仮定すると消石灰1容に対し粉殻7容必要となり、配合No.7がそれに相当する。

同様に消石灰と粉殻の混焼過程で珪酸カルシウムの合成反応を仮定すると、消石灰1容に対して粉殻23容必要となりNo.12がほぼそれに対応していることになる。

この二つの仮説は粉殻と消石灰の混焼の意味が、消石灰の炭酸化反応であるかあるいは珪酸化反応であるかの違いを明らかにするのに重要なことである。

No.7とNo.12のX線回折の結果から珪酸石灰の合成反応の可能性はないものと考えられる。

以上のように粉殻と消石灰を混焼する意味は、消石灰の炭酸化を如何にして完全に行うかであって、時として扇風機を使って粉殻を燃やそうとする意味では決してない。

### 5. 2 も<sup>1)</sup>の上手な調製法

#### ①. 消石灰をふるう

市販工業用消石灰の品質はJISR9001に規定されている。その品質は特号、1号、2号の3種類に格付けされている。それぞれに酸化カルシウム(CaO)、不純物、無水炭酸、粉末度などが定められている。本研究では20kg紙袋詰め工業用消石灰特号を使用した。消石灰は空気中の水分や炭酸ガスを吸収し、経時的に硬くなることがある。この現象で団粒化した消石灰は表面が炭酸化され、内部は消石灰のままである。表面炭酸化が起こると消石灰表面が薄い炭酸カルシウム膜でシールされ、炭酸ガスの内部への通気性が阻害され残留消石灰の要因となる。だから粉殻と消石灰を混合するその前に一定の篩を通すか、団粒化した消石灰は摺潰してなるべく粉末度をあ



げる必要がある。

②. 着火する

籾殻は $C/SiO_2=1.33$ であるため着火しにくい。着火の方法は、新聞紙による籾殻への点火がよく見かける方法である。この方法ではなかなか着火しにくい、汗と涙と咳とフウフウの体で着火できればいい方である。

本研究では新聞紙、木炭、半田ゴテの三つの方法を試みたが、半田ゴテによる着火が合理的でよい方法であった。

③. 混ぜ返す

消石灰は細かく、籾殻は粗い。この両者を混合しても消石灰は籾殻表面に付着する程度である。混合をくり返すと底部に消石灰がたまって均一混合とはならない。底部にたまった消石灰は炭酸ガスとの接触がないため炭酸化反応がおこりにくいことになる。つまり、未炭酸化の消石灰を残す結果となり、混ぜ返す意味の重要性が指摘される。

図21と図22は籾殻を微粉碎し容量比で籾殻5：消石灰1の配合比についての示差熱分析の結果である。

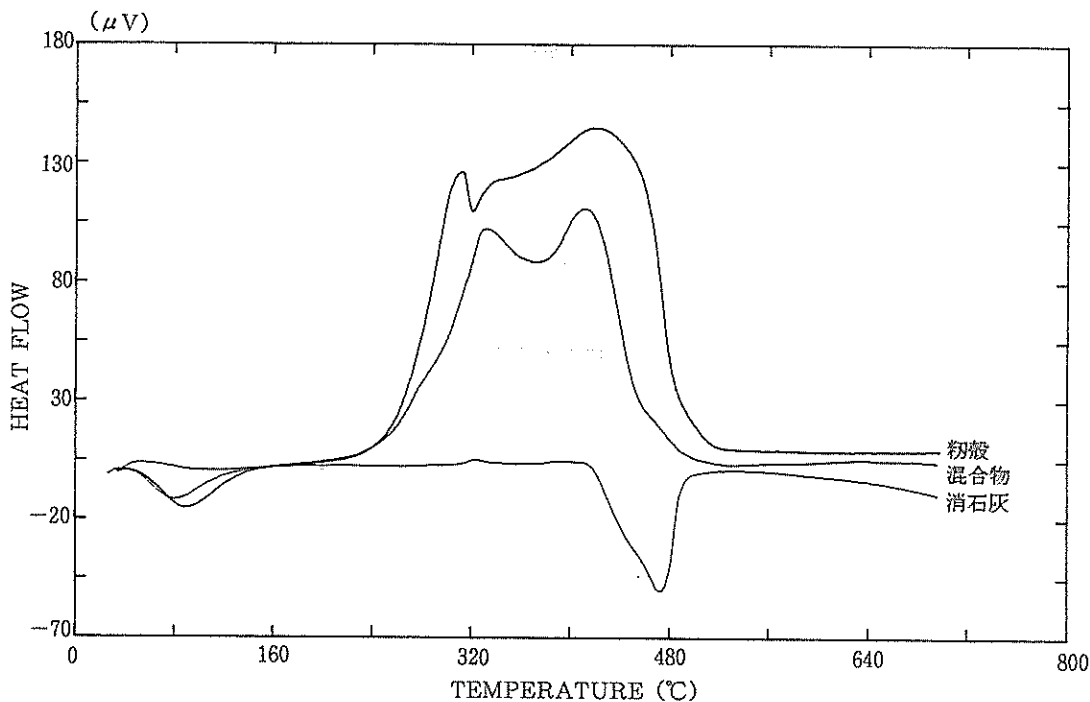


図21 籾殻・消石灰・両配合物の示差熱曲線

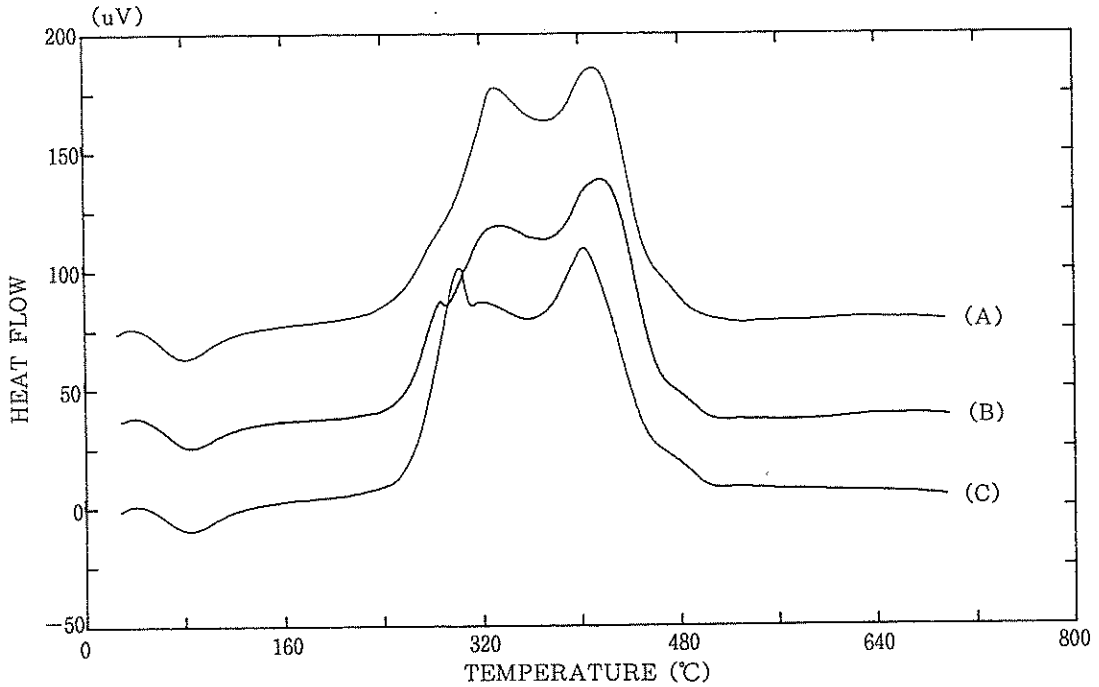


図22 粉殻・消石灰の位置の違いによる示差熱曲線

図21は粉殻、消石灰及び両配合物のそれぞれの特性を示している。これに対し図22は、混ぜ合わせたもの (A)、消石灰を粉殻の上にのせたもの (B)、逆に消石灰の上に粉殻を乗せてもの (C) 結果である。

熱重量曲線は図示してないが、示差熱分析の特性値とともに表9に示した。

表9 粉殻等熱分析の特性値

項目	D T A		T G		
	吸熱ピーク	発熱ピーク	第一ピーク	第二ピーク	合計
粉 殻	△ 90.9°C	◎ 310.7°C ◎ 421.8°C	(-) 8.34%	(-) 69.8%	(-) 78.1%
消 石 灰	◎ 471°C	△ 324°C	(-) 0.8%	(+) 2.3% (-) 15.2% (+) 0.9%	(-) 12.8%
混 合 物	△ 77.8°C	◎ 333°C ◎ 412°C	(-) 6.6%	(-) 33.8% (+) 2.9%	(-) 37.5%
消石灰(上)	△ 84.0°C	◎ 335.1°C ◎ 416.8°C	(-) 5.9%	(-) 34.6% (+) 2.9%	(-) 37.6%
消石灰(下)	△ 84.5°C	◎ 302.8°C ◎ 403.7°C	(-) 5.8%	(-) 38.2% (+) 2.8%	(-) 41.2%

◎ピーク大、△ピーク小

(-) 重量減、(+) 重量増

混ぜ合わせたもの(A)と消石灰を粉殻の上にのせたもの(B)の示差熱分析の結果はよく一致しているが、消石灰の上に粉殻を乗せたもの(C)は明かに両者とは異なっている。この事実は、粉殻による消石灰の炭酸化反応においては少なくとも消石灰は粉殻の上になければならないことを示している。言い換えれば底部の消石灰は炭酸化されにくいことを意味しており、粉殻と消石灰との混ぜ返す必要性を示唆している。

### 5. 3 良好なものと不良なものと

① 消石灰の品質：細かくより白い消石灰からよいものとができる。

「景德鎮で釉灰を釉の配合に用い始めた年代は遅くとも南宋(大体13世紀)である」とされている。この技術が沖縄に導入された時代は定かでない。粉殻と関連して言えば稲の伝播が10世紀以前であり、15世紀後半には沖縄全域で栽培<sup>10</sup>されていたので粉殻の確保は可能である。一方消石灰(砂糖灰)が製糖技術と関連しているとすれば、1453年には砂糖の製造技術の記録<sup>10</sup>があることから15世紀の中ごろから石灰を焼いていたことになる。

また消石灰(漆喰)が建築と関連しているとすれば瓦との関連が深い。瓦奉行所が16世紀後半設置されることから稲藁とともに瓦用漆喰に使用された可能性がある。

沖縄の石灰焼成窯は中国福建省の石灰・瓦窯に類似するといわれ、その原料(灰石)はさんごであった。またこの灰石は荒焼焼成時のシチナとして使われた。このシチナの灰石は品質がよく、壺屋では即白釉もと用消石灰に使用されていた。灰石の原料として使用された浜珊瑚やキクメイシはポーラスで塩分を含んでいるため、石灰が軟焼となり非常に細かく反応性の強い石灰が得られた。だから今日の工業用消石灰とは違った品質の高い消石灰を使用していたことが窺える。

② もとのあく抜き：あくの多いもとは不良である。

粉殻と消石灰とを熱処理したいわゆる混焼物はそのままでは使用できない。未燃炭の粉殻、可溶性イオン(アク)を除去しなければならない。

表5に示したようにあくはCa<sup>++</sup>イオン、Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオンが主成分である。このうちCa<sup>++</sup>イオンは消石灰、Na<sup>+</sup>イオンとK<sup>+</sup>イオンは粉殻からの可溶性分である。特にCa<sup>++</sup>イオンが多いと水面上にパリパリの結晶(図11)が析出してくる。これを除去することはもとのCa成分を減少させていることになり、釉薬が溶け難くなる可能性がある。従って水簸工程でこのパリパリが析出しないのが良いもとのことである。このパリパリが砕けて釉泥漿に混ざりそのまま施釉すると、釉禿現象が起こり釉の欠陥要因ともなる。

③ ドブツク：不良もとはドブツク要因となる。

中国では「ドブツク」ことを「作濃」と呼んでいる。泥漿がドブツクのは残留消石灰に起因するとされていて、施釉時の泥漿切れが悪くなる。この現象も消石灰の未炭酸化反応の結果であり、粉殻と消石灰がうまく処理されたかの評価につながる。

ドブツクもと泥漿はあく抜き時のパリパリの析出具合で判断できる。ドブツクの防止策は、炭酸ガスボンベから炭酸ガスを泥漿中に吹き込んで強制的に炭酸化を促進し処理する方法がある。

炭酸ガスボンベがない場合は、根気強く息を吹き込んで処理することもできる。

④ もとの品質：よいもとは凝固しにくい。

前述のように残留消石灰はもと泥漿の諸特性に大きな影響を与えることがわかる。もとは炭酸石

灰、非晶質珪酸、わずかの未燃炭から構成されているがこれらの成分をどのように評価するかである。

もとの炭酸石灰は軽質炭酸カルシウムであるため化学反応性が高く、フワフワして硬化し難く釉泥漿に良い性質を与える。

初殻灰の珪酸の性質は大変細かく反応性に富むとされ、釉泥漿が凝集しにくいことまたは焼成温度での他原料との共融反応など効果的に作用しているものと考えられる。

#### 5. 4 よいもとの評価

以上の評価と実際規模の調製法および釉焼成試験の結果から最も良好なもとは

配合No.8 初殻8 : 消石灰1

混焼法 初殻4の二度焼き

である。

### あ と が き

「景德鎮伝統釉灰の製法とその工芸原理<sup>7)</sup>」によれば「この隈焼工程において、狼箕は燃料として水分を蒸発させる熱源となるだけでなく、充分な炭酸ガスの量とできる限り大きな反応接触面積を提供しなければならない。消石灰の炭酸塩化過程の物理的・化学的または物理化学的分析によれば、隈焼操作は多量の水分を蒸発させねばならない。また適当な水分を保持し、水分の蒸発速度が炭酸塩化速度に対応しなければならない。従って狼箕の隈焼は250℃～300℃の温度範囲を保持し、燃焼を終息せしめず、また原料の乾燥が進みすぎて炭酸化反応が失しないようにする」と記されている。

中国の伝統釉灰と沖縄の白釉もとの調製に於て原料の違いなどについて比較してみた。中国の消石灰は鼠石灰石を原料とした消石灰を使用している。沖縄の鼠石灰石は本部石灰岩に相当するが、もつ用消石灰は珊瑚石灰石の消石灰を使用した。

狼箕のことを沖縄ではビーグまたは裏白(シダ)ともいう。その茎は1.5mぐらいいも成長し編み籠の素材に利用されるなど狼箕と同種類のものと思われる。

福建省では沖縄と同様初殻を利用しているようである。沖縄でビーグと消石灰によるもつ製造に関する報告はなく今後の興味ある課題として残る。

消石灰の炭酸化反応で炭酸石灰を得る方法を加藤<sup>7)</sup>は化学的粉碎と称した。往昔、粉碎機がなかったために釉灰の製造技術が生まれたとされているが、現在では鼠石灰のほか、コーラル、粟石、海珊瑚、海砂など沖縄には多種多様な石灰資源がある。

いずれにせよ中国の古典的技術が沖縄の伝統技術の中で活かされている意義は大きく、全国に誇れる貴重な技術技法の一つとなっている。中国と沖縄の深い関わりの中で白釉もつというより具体的な技術技法の内容について検討した。検討を重ねている内にいろいろな課題が派生してきた、中国古典技術の奥行き<sup>18)</sup>の深さに改めて認識を新たにした次第である。本研究がもつを製造する現場においてなんらかの一助となれば幸いである。

## 謝 辞

本研究のきっかけとなったのは中京短大比較陶磁器研究所の加藤悦三博士および金岡繁人博士からの文献の送付であった。両先生には日頃から中国の陶磁器技術について御指導を賜っている。この機会に両先生に深甚なる謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 比嘉景常：「琉球の陶器」昭和書房
- 2) 山里永吉：「琉球の陶器」昭和書房
- 3) 外間正幸、宮城篤正著「日本のやきもの・沖縄」淡交社（1973）
- 4) 浦濱南原著、鄭延桂補集「景德鎮陶録」永竹威・片山一訳、五月書房（1975）
- 5) 小林太郎著作集「中国陶磁見聞録」淡交社（1974）
- 6) 全訳「景德鎮磁器の研究」周仁著、山田清一翻訳、加藤悦三監修、日本学術出版社（1975）
- 7) 「景德鎮伝統釉灰の製法とその工芸原理」鄭てい、許垂旭著作一、加藤悦三訳註、景德鎮陶磁学院学報、第7巻第一期、1986年10月、35～46頁
- 8) 宜野座俊夫・与座範弘・照屋善義：沖縄県工業試験場研究報告、10号91（1982）
- 9) 「石膏石灰ハンドブック」石膏石灰学会編、143、技報堂（1972）
- 10) 山田英夫、原尚道：石膏と石灰、No.194、3～11（1985）
- 11) 安江任、土田良明、田中健一、荒井康夫、：石膏と石灰、No.196、121～129（1985）
- 12) 松田応作、山田英夫：石膏と石灰、No.97、245～252（1968）
- 13) 小松将博：化学工業33、ニューセラミックス306～307
- 14) 沖縄大百科辞典：沖縄タイムス社（1983）
- 15) 照屋善義：セラミックスVol.119、No.10
- 16) J. James, M. SubbaRao：初級中の珪酸の性質、Am. Ceram. Soc. Bull 65（8）1177～1180（1986）
- 17) 照屋善義、与座範弘・富山進・川原小夜：沖縄県工業試験場研究報告18号、（1990）
- 18) 照屋善義、宜野座俊夫、与座範弘、花城可英：「地域鉱物資源の利用技術と開発研究」（1989）

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。