

県産原料による釉薬の開発 (5)

— 真鍮屑と珪灰による青磁もとの調製法 —

窯業室 照屋 善義
花城 可英
田里 博

1. 緒言

古陶磁の彩色に見られるように釉薬の色は、往昔から鉄や銅の着色材が多用されている。鉄の着色材は天然の含鉄鉱物の利用が可能であるが、銅の着色材は種々な工夫^{1) 2)}を施して利用していた。青磁もとは、銅織部釉やオーグスヤー（銅青磁釉）の着色材として伝統的に使用されているものであり、その調製法は極めて特徴的である。青磁もとは、真鍮屑と珪灰を混ぜ合わせ団子状にして仮焼し得るものであるが、産地壺屋では「青磁のムートゥ」³⁾と呼称している。

青磁もとの伝統的調合は真鍮屑100匁（375g）と珪灰盛り舂4升の配合が一般的であるが事業所によって真鍮屑と珪灰の配合比や仮焼方法（温度）を異にしている。

本研究では、真鍮屑と珪灰の配合比や仮焼温度の違いによって得られた青磁もとの特性について検討したのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2. 1 真鍮屑と珪灰の処理法

珪灰は伊是名島産出の珪殻を用い、混ぜ返しながらか時間をかけて灰化した。珪灰中には、未灰化の珪殻が見られるが篩や水篩で処理することなくそのまま使用した。真鍮屑は、2mm目開きの篩を通し荒い屑は取り除いて用いた。

2. 2 真鍮屑と珪灰の配合法

伝統的な青磁もとの配合比は、真鍮屑100匁（375g）と珪灰4升（盛舂）と言われている。本研究では真鍮屑100匁に対して珪灰を3升、4升、5升、6升と変化させ4種類の配合比とした。なお、珪灰の量は珪灰の盛舂1升の重量が218gであったので、配合比に応じた容量を重量に換算して配合した。

配合方法は、真鍮屑と珪灰を適当に混ぜ合わせた後、水分調整（真鍮屑1：珪灰6の場合水分53%）し直径5cmの団子状に握り固めた。

2. 3 仮焼方法

仮焼温度は予め800℃、1,000℃、1,100℃、1,200℃で予備実験を行ったが1,100℃、1,200℃では青磁もとの真鍮屑が熔融するため800℃と1,000℃において仮焼することとした。配合比ごとの青磁もとは、直径15cm、高さ6cmの耐熱衝撃性容器で仮焼した。表-1に真鍮屑と珪灰の配合比と実験割付を示す。

表-1 真鍮屑と珪灰の配合比と実験割付

温度 \ 真鍮屑 珪灰	100匁(375g) 1	100匁(375g) 1	100匁(375g) 1	100匁(375g) 1
	3升(654g)1.74	4升(872g)2.33	5升(1090g)2.91	6升(1308g)3.49
800℃	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
1,000℃	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂

2. 4 青磁もとの仮焼後の処理

団子状の仮焼物は8時間ポットミル粉碎後、0.25mm目開きの篩を通し残留物の量や形状を観察した。

2. 5 化学組成

真鍮屑および青磁もとのについて、島津ICPS-1000Ⅲにより元素分析を行った。

2. 6 X線回折

真鍮屑および青磁もとの組成鉱物を島津X線回折装置XD-D1により測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 出発原料の化学組成

真鍮屑と珪灰の化学組成を表-2に示す。

表-2 真鍮屑と珪灰の化学組成 (%)

成分	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	Cu	Zn
真鍮屑	1.33	0.21	0.11	0.01	0.00	0.00	0.08	0.25	60.3	37.7
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
珪灰	95.3	1.26	0.19	—	1.56	0.08	1.45	0.20		

使用した真鍮屑は、銅 (Cu 60%) と亜鉛 (Zn 38%) の合金である。この組成はα黄銅¹⁾と呼ばれている合金であるが、さらに珪素 (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe) を少量含むことから高力黄銅3種²⁾に分類されているものである。高力黄銅3種は、船舶用プロペラ軸、ポンプ軸、工作機械部品に利用されている金属であり、真鍮屑はこれら金属の切削屑と考えられる。

珪灰は珪酸分 (SiO₂) を主成分とする珪酸アッシュである。

3. 2 出発原料のX線回折

図-1に真鍮屑のX線回折の結果を示す。

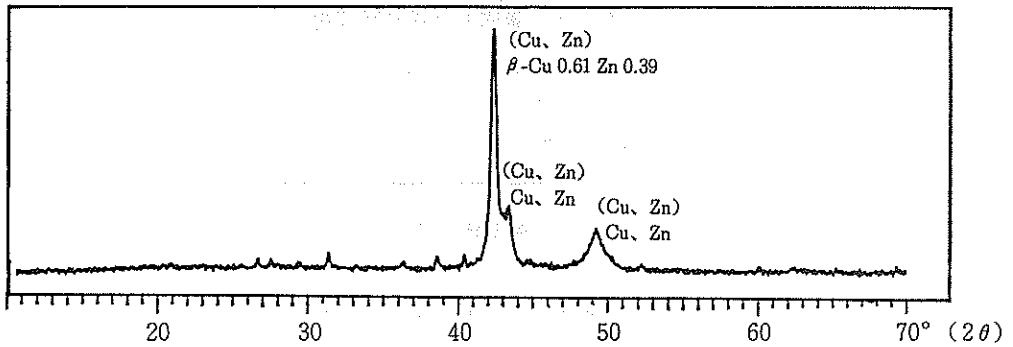


図-1 真鍮屑のX線回折図

真鍮屑の金属組織は、CuZn、(Cu, Zn)、 β -Cu 0.61 Zn 0.39 及び Zn の合金であることを示している。図-2は、銅に亜鉛を固溶した時のCu-Zn系の状態図⁵⁾であるが化学組成で示したようにこの真鍮屑は38%以下のZn合金であるため $(\alpha + \beta)$ 相の黄銅であることを示している。

粉灰のX線回折図は示していないが、全体的に非晶質であるが若干のクリストバライトと石英が確認されている。

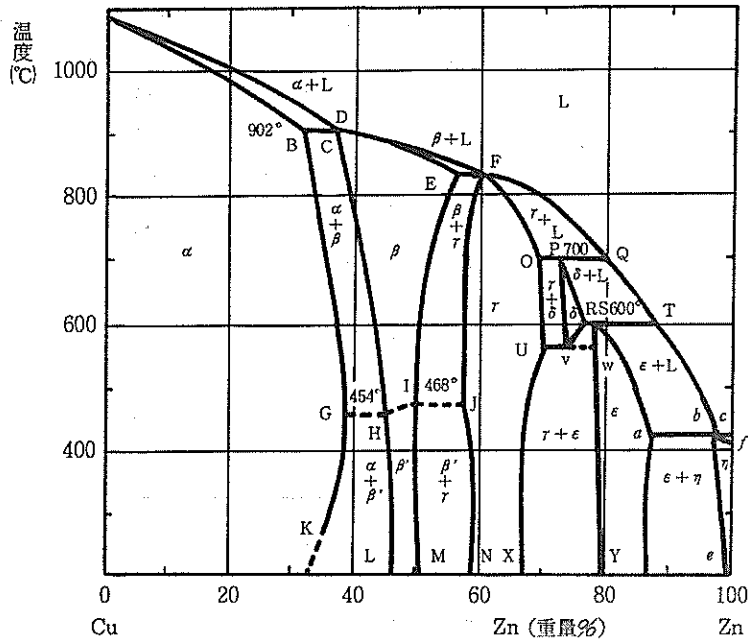


図-2 銅-亜鉛系状態図

3. 3 粉碎残留物

表-3は団子状青磁もとを8時間ポットミル粉碎した後、0.25mm目開きの篩による残留物の結果である。

表-3 青磁もと粉碎残留物

試料名	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂
※残留物(%)	12.5	0.8	9.0	1.0	3.9	0.3	3.6	0.8

$$\text{※残留物の割合(\%)} = (\text{残留物の重量} / \text{粉碎前の重量}) \times 100$$

800℃仮焼の青磁もと残留物中には真鍮屑がそのまま認められるのに対し、1,000℃仮焼の青磁もと残留物は黒灰色の球状となっている。

残留物は、1,000℃より800℃仮焼物が多いなど仮焼温度の影響が強く、また真鍮屑と珪灰の配合の違いにおいては珪灰の配合比が高くなるに従って残留物が少なくなる傾向を示した。1,000℃仮焼物は真鍮屑と珪灰のいずれの配合比でも1%以下であり粉碎しやすい青磁もとであることを示している。

3. 4 青磁もとの化学組成

表-4は表-1の実験割付で得た各種青磁もとの化学組成である。

表-4 青磁もとの化学組成(%)

試料名	仮焼温度	CuO	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
A ₁	800℃	22.2	16.9	57.2	1.20	0.24	0.01	0.71	0.34	0.13	1.17	0.00
A ₂	1,000℃	25.6	16.1	54.4	1.00	0.16	0.11	0.67	0.25	0.11	1.02	0.87
B ₁	800℃	17.8	15.3	63.7	0.60	0.12	0.17	0.74	0.46	0.15	0.77	0.16
B ₂	1,000℃	26.1	16.4	54.2	1.00	0.17	0.02	0.68	0.26	0.12	0.98	0.09
C ₁	800℃	16.1	12.4	67.7	0.80	0.15	0.02	0.85	0.49	0.14	1.03	0.36
C ₂	1,000℃	19.6	12.7	64.0	0.89	0.16	0.02	0.72	0.41	0.14	1.09	0.23
D ₁	800℃	13.3	11.0	71.4	0.90	0.18	0.02	0.95	0.52	0.14	0.86	0.73
D ₂	1,000℃	17.3	11.3	67.3	0.96	0.16	0.02	0.81	0.46	0.14	1.15	0.57

青磁もとの主成分は、銅分(CuO)13.3%~26.1%、亜鉛分(ZnO)11.0%~16.9%、珪酸分(SiO₂)71.4%~54.2%である。

真鍮屑(375g)に対して珪灰を一定量増加していくと当然のことながら主成分は変化する傾向を示す。また、仮焼温度の違いによって主成分が変化し、800℃と1,000℃の仮焼温度では、銅分と珪酸分に大きな違いがみられる。

これらの化学組成の変化は粉碎残留物の結果とも一致しており仮焼温度の影響が強いことを示唆している。

真鍮屑の分解元素である銅分と亜鉛分の多い青磁もとは、B₂試料すなわち真鍮屑375gと珪灰4升配合（重量比→真鍮屑1：珪灰2.33）の1,000℃仮焼処理物が最もよい結果を与えた。

3. 5 青磁もとの鉱物組成

図-3と図-4に真鍮屑と珪灰の配合比の違う青磁もとを仮焼中に生成される鉱物種とX線強度との関係を示す。

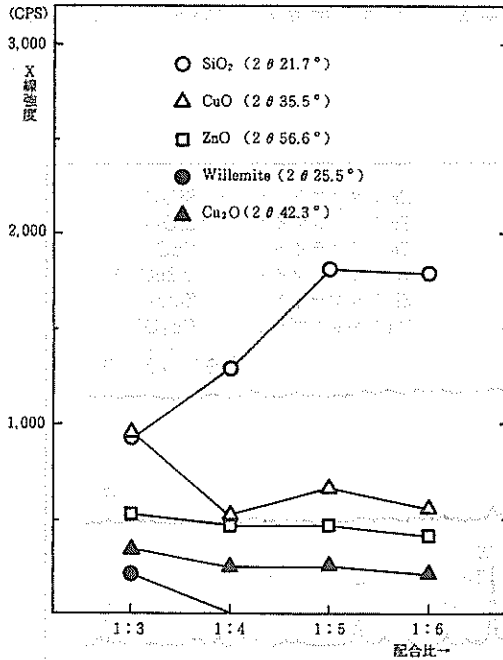


図-3 800℃仮焼物の鉱物種とX線強度

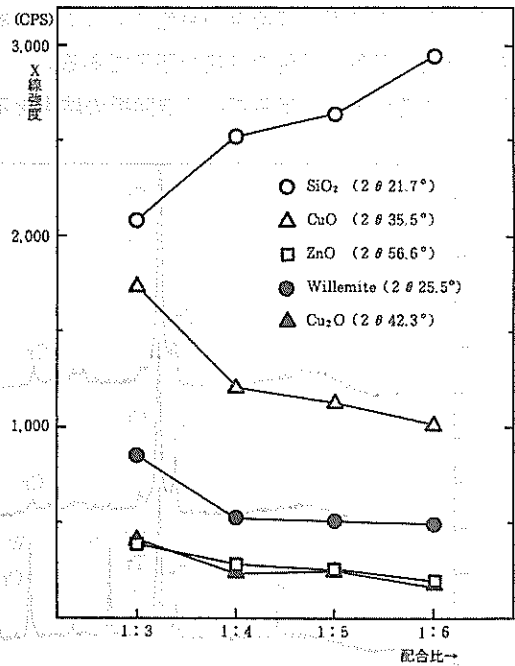


図-4 1000℃仮焼物の鉱物種とX線強度

800℃仮焼物の青磁もと及び1,000℃仮焼物の青磁もと中に生成される主な鉱物は、クリストバライト (SiO₂)、トリジマイト (SiO₂)、テノライト (CuO)、ジンサイト (ZnO)、ウィレマイト (2ZnO・SiO₂) である。

これらの生成鉱物は仮焼温度の違いにより生成量に差があり、ジンサイト (ZnO) を除けば1,000℃仮焼物が800℃仮焼物より多く認められる。

800℃仮焼物のX線強度は CuO > ZnO > Cu₂O の順に高くなり 2ZnO・SiO₂ は試料A₁ 以外は殆ど確認できない。これに対し1,000℃仮焼物のX線強度は、CuO > 2ZnO・SiO₂ > ZnO > Cu₂O の順に高くなり 2ZnO・SiO₂ をより多く生成しているのが特徴的である。この傾向は800℃で生成された ZnO が1000℃において珪酸 (SiO₂) と反応してウィレマイト (2ZnO・SiO₂) に移行することを示している。

珪灰の配合比が増すとクリストバライト (SiO₂) やトリジマイト (SiO₂) が多くなるが、テノライト (CuO) とジンサイト (ZnO) は減少する傾向にある。ウィレマイト (2ZnO・SiO₂) は800℃

においては殆ど生成されないが、1,000℃仮焼によって生成され粉灰の配合が少ないほど多い。珪酸銅 ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$) の生成も考えられるがX線的に確認できなかった。キュウプライト (Cu_2O) はテノライト (CuO) を加熱することによって生成されるものである。

以上の結果から真鍮屑と粉灰を団子にして仮焼する意味は、銅と亜鉛の合金である真鍮を各々の酸化物に変化させることでありその促進作用を粉灰が珪酸亜鉛の合成反応によって助長しているものと考えられる。

この場合の反応温度は800℃では低く、1,000℃程度の温度が必要であることを示唆している。

3. 6 青磁もとの色

青磁もとの良否は仮焼後の呈色によって経験的に判断されている。仮焼後の青磁もとの色は、白色、緑色、青色、黒色の斑状の団子である。

図-5にそれぞれの呈色部のX線回折の結果を示す。

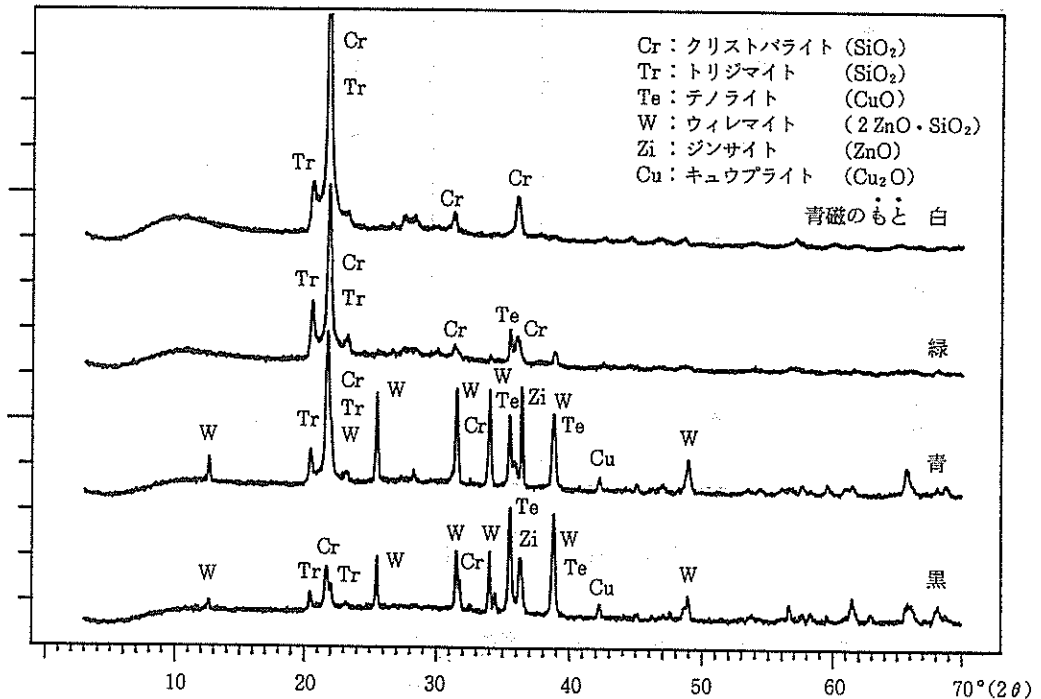


図-5 青磁もと呈色部のX線回折図

白色部は、殆どクリストバライト (SiO_2) やトリジマイト (SiO_2) であることを示している。緑色部はクリストバライト (SiO_2) とトリジマイト (SiO_2) の他、僅かのテノライト (CuO) が確認できることから、緑色を呈するのは粉灰中に銅が固溶した結果によるものと考えられる。

青色部の特徴はクリストバライト (SiO_2) とトリジマイト (SiO_2) に加えて、ウィレマイト ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) とジンサイト (ZnO) が強く認められる他、テノライト (CuO) とキュウプライト (Cu_2O) も確認できる。青色を呈するのは緑色部と同様銅固溶体の形成によるものと考えられる。

黒色部は、クリストバライト (SiO_2) とトリジマイト (SiO_2) が少なくテノライト (CuO) が強く

認められることから黒色酸化銅(CuO)の多い部分である。

以上の結果は、経験的に青色部の多い青磁もとが良好な青磁もととして評価していることを裏付けており、よい青磁もとは青色部を多くする方法すなわち金属真鍮を分解して黒色酸化銅(CuO)をはじめウィレマイト(2ZnO·SiO₂)やジンサイト(ZnO)を如何に多く生成するかである。

3. 7 実際規模の青磁もとの調製

以上の基礎実験を基に表-5に示す実際規模の青磁もとの調製を試みた。青磁もとの団子を詰めるサヤの形態と窯詰め位置を図-6に示した。

表-5 実際規模の仕込仕様

原料名	配合比(量)	仮焼温度	サヤの形状
真鍮屑	1 (668g)	1,000℃	φ19cm×16cm
粉 灰	2.33 (1,556g)		

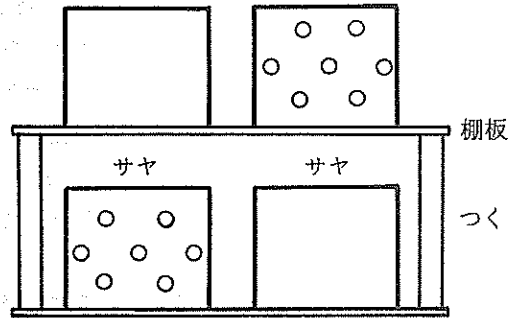


図-6 青磁もとの仮焼方法

表-5の仕込によって得られた青磁もとは、ポットミル粉碎し風乾した。得られた青磁もとは2300gであった。

窯の上段と下段とでは、上段のサヤに青色または緑色の団子が多く見られ、また孔の開いたサヤよりは孔のないサヤがより青色の青磁もとが多く生成された。写真-1に仮焼した青磁もとを示す。

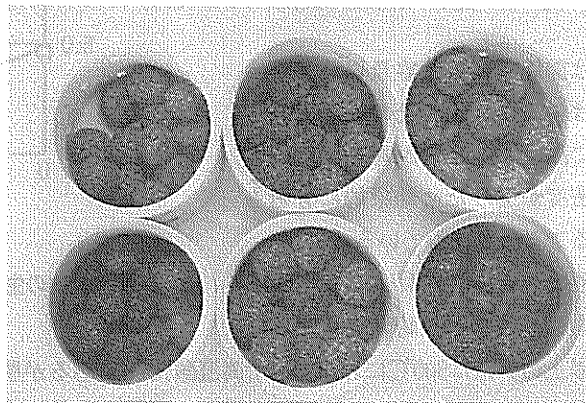


写真-1 仮焼した青磁もと

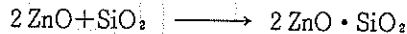
4. 総括

4. 1 真鍮屑と珪灰を団子状にして焼く意味

往昔の銅着色材の名称として緑青、奈良緑青、タンパン、ちゅう泥等がある。緑青及び奈良緑青¹⁾²⁾は、金属銅を塩水で錆させ水洗して錦絵(上絵)の緑色材に使用した。タンパン¹⁾は、硫酸銅のことでありがやはり上絵顔料に使用した。ちゅう泥²⁾は、真鍮泥のこととして記されていて、真鍮の泥漿を指すのか明らかではないが、本焼上薬の着色材に使用した。

金属銅を空气中で酸化すると1,000℃以下では酸化第二銅(CuO)それ以上の温度では酸化第一銅(Cu₂O)が生成する⁶⁾とされているが、銅と亜鉛の合金である真鍮は亜鉛の含有量の違いによって生成酸化物量が異なり35%以上のZn合金ではかなり優れた耐高温酸化性を示す⁷⁾とされている。

また、真鍮は高温になるに従ってその表面から亜鉛が蒸発し図-2に示した38%亜鉛の(α+β)相真鍮は次第にα相に移行して行くものと考えられる。蒸発亜鉛は直ちに酸化されZnOとなるがそれと珪灰の珪酸分が反応して珪酸亜鉛(2ZnO・SiO₂)を合成するものと考えられる。



一方真鍮の銅分は、亜鉛の珪酸亜鉛化反応にもなって酸化銅(CuO)へ変化するものと考えられる。以上の結果から真鍮と珪灰を団子状にして焼く意味は、真鍮の亜鉛と珪灰の珪酸との反応によって珪酸亜鉛の合成反応を促進し、同時に銅の酸化物を生成することであり、団子状とすることは通気性と反応速度を大きくして真鍮の分解反応を促進しているものと考えられる。

4. 2 青磁もとの上手な調製法

青磁もとの品質に影響を与える因子として真鍮屑の粒度、珪灰の処理、仮焼温度等が考えられる。青磁もとに使用される真鍮屑は、鉄工所に於て切削加工されるため切削屑が螺旋状や長い線状の物まで種々な形状をしているため予めフルイにかけ粒度を整える必要がある、また鉄屑を含むことがあり磁石により除去する必要がある。

青磁もとは、真鍮屑は重量、珪灰は容量により配合されるがこの場合珪灰は珪殻の灰化物そのものであって水箒物ではないことに注目する必要がある。珪灰とその水箒物とではかさ密度が違うため結果的に青磁もとの配合比が違ってくることを意味している。

仮焼温度は、真鍮の亜鉛含有量と関係している。図-7は高温における酸化物の生成量と亜鉛含有量との関係⁷⁾であるが、Zn38%以上の真鍮は900℃においても耐高温酸化性であるが脱亜鉛蒸気によって熱分解を起こすため前記のように酸化生成物反応が起こっているものと考えられる。本実験では800℃と1,000℃において仮焼したが、真鍮の高温特性等から判断して青磁もとの仮焼温度は900℃~1,000℃がよい結果を与えるものと考えられる。

4. 3 青磁もとの品質

図-8はCu-Zn合金の沸点とZn%との関係⁷⁾である。図が示すように銅と亜鉛の沸点はそれぞれ

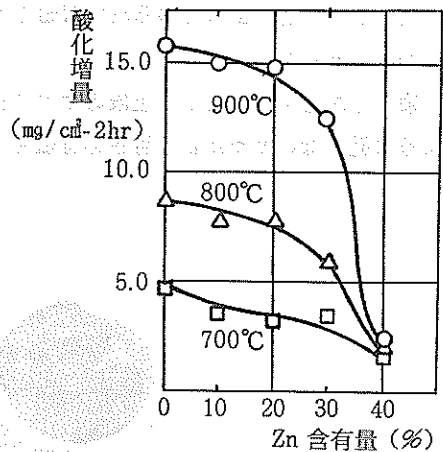


図-7 酸化物の生成量と亜鉛含有量との関係

れ2,595℃と906℃である。銅に亜鉛を合金化していくと沸点は漸近線的に低下し60/40真鍮の沸点は1,100℃まで低下する。予備実験で経験したように仮焼温度が1,100℃以上になると真鍮は溶融し粉灰との反応性も悪く、逆に800℃程度の温度では金属真鍮のまま残留するなど青磁もとの欠陥となる。

従って、よい青磁もとの評価は残留物が少なく真鍮の銅分がすべて黑色酸化銅(CuO)に変化していることである。その評価の目安は、青・緑・黒の斑状の団子がより強く青色を呈しているものほどよい青磁もとのである。

青磁もとの品質は、銅分の他に珪酸分の役割に注目する必要がある。この珪酸分は釉性状⁹⁾に影響を与えるため真鍮と粉灰の配合比は重要な意味を持つ。

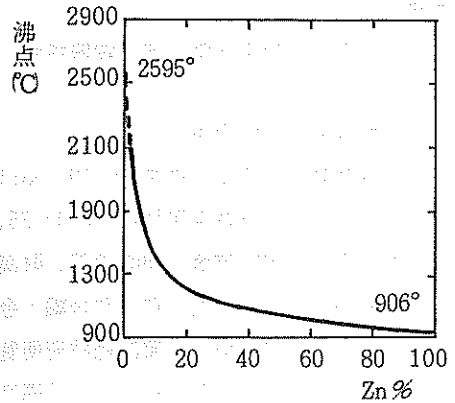


図-8 Cu-Zn合金の沸点

まとめ

沖縄の伝統釉の原料である青磁もとの調製法について検討し化学分析、X線分析等を行いその特性を明らかにした。その結果は以下のとおりである。

- 1) 真鍮と粉灰を配合し団子状にして仮焼する意味は、真鍮の銅と亜鉛をそれぞれの酸化物または珪酸塩に分解することである。
- 2) 青磁もとは、真鍮と粉灰の配合比や仮焼温度の違いによって生成鉱物や化学組成に違いが見られる。
- 3) 青磁もとの組成鉱物は、SiO₂ (クリストパライト)、CuO (テノライト)、2 ZnO · SiO₂ (ウィレマイト)、ZnO (ジンサイト)、Cu₂O (キュープライト) 等が確認できる。
- 4) 青磁もとの主成分は、銅分 (CuO 13.3%~26.1%)、亜鉛分 (ZnO 11.0%~16.9%)、珪酸分 (SiO₂ 71.4%~54.2%) である。
- 5) 青磁もと仮焼後の呈色は、青・緑・黒・白の斑状であり、より青色の多い団子が良好な青磁もとのである。
- 6) 良好な青磁もとのを得るためには、真鍮の粒度調整と粉灰の扱い方が重要である。良好な青磁もとは、真鍮100匁 (375 g) に対し粉灰4升 (872 g) を団子状とし900℃~1,000℃で仮焼することによって得られる。この結果は伝統的技術技法の手法とよく一致している。

おわりに

「青磁もと」は「白釉もと」とともに沖縄の釉薬原料として欠かすことのできない合成原料である。伝統的技術は、その処方箋において煩わしく安定な品質を得るのに苦心する場合がある。その理由は伝統的技術の内容とその意味を充分理解していないためであり、「青磁もと」の調製は配合、仮焼、処理の仕方によって安定した良好な「青磁もと」が得られるものと確信する。

本研究が「青磁もと」を調製する現場において参考となれば幸いである。

参考文献

- 1) 金田真一：欽古堂亀祐著「陶器指南」解説（四）、陶説 Vol.322 Na.1 p58～63（1980）
" " " "（九）、" " Vol.328 Na.7 p33～37（1980）
- 2) 尾形乾山：乾山深省
- 3) 照屋善義：セラミックスVol.19、No.9 p33～36（1984）
- 4) 楢山正孝著：非鉄金属材料、p14～25、コロナ社（1981）
- 5) 森永卓一、室町繁雄、嵯峨敏郎、財満鎮雄共著：金属材料学、p198～203、朝倉書店（1976）
- 6) 田部浩三・清山哲朗・苗木和雄編：金属酸化物と複合酸化物、p1～11、講談社（1980）
- 7) 日本学術振興会編：金属防蝕技術便覧、p392、日刊工業新聞社（1972）
- 8) 照屋善義、与座範弘、田里博：沖縄県工業試験場研究報告、第19号、p111～119（1991）

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。