

## 2. 6 シラスによる釉薬について

### まえがき

シラスは低融点火山ガラスを主とし斜長石などが混在しているので長石の代替として使用した釉薬を開発するため、43年度技術開発研究（共同研究）補助事業（乾試磁力選鉱によるシラスの脱鉄精製に関する研究）に引つづき、シラス—珪石—石灰系およびシラス—フリット系釉薬について検討し、実用価値を認めたので報告する。

### Ⅱ シラス—珪石—石灰系釉薬

#### Ⅱ-1 原料の性状

(1) (イ) シラス—武岡産粗シラス

(2.2.2の表1参照)

(ロ) 精製シラス

(2.2.2の表2の1参照)

(2) 珪石、石灰：釉薬用市販並品

(3) 施用素地：白素地、白さつま胎土

( $4.9 \times 10^{-7}$ )

粗シラス、精製シラスの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量は各々3.21、1.65%、粒度は1190~149 $\mu$ 域のものを磨砕し供試料とした。

#### Ⅱ-2 焼成試験

電熱窯、1250℃、OF、10hrによる焼成結果を配合比と釉調の関係につき三角図標で示すと、粗シラスによるもの図1、精製シラスによるもの図2となる。

この結果は一般の石灰釉における $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ 系と一致するが、貫入については施釉素地が熱膨張係数の小さな白サつま胎を用いたため一般の胎土に施釉すれば貫入範囲は更に狭くなる。シラスは磁選すれば $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が減少し $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$ 比が増大するため精製シラスによる釉は光沢釉の範囲が粗シラスによるものより若干狭くなるが、いずれの場合も $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ 系の光沢釉としては共融点組成、 $\text{SiO}_2$  62.2%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.7%、 $\text{CaO}$  23.3%、(1170℃)と $\text{SiO}_2$  70.4%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  19.8%、 $\text{CaO}$  9.8% (1345℃)を結ぶ線を中心とする組成が良好で、代表例としてシラス80%、珪石10%、石灰10%

蘭田 徳幸、 肥後 盛英  
中重 朗、 野元堅一郎

がある。

光沢釉の色調は粗シラスによる場合は磁鉄鉱、輝石等による黒色斑点がシラスの配合比が高い程顕著に見られ、梨地状で重厚味がありクラフト製品の釉薬としての利用が考えられる。精製シラスの場合は完全に溶融し淡黄〜黄色を呈し、貫入域のものは白さつまの黄釉として利用可能である。特に精製シラス65%、珪石15%、石灰20%組成のものは一般の透明釉に近い釉調である。

図1 粗シラス—珪石—石灰系釉

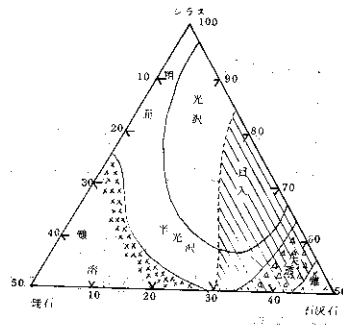
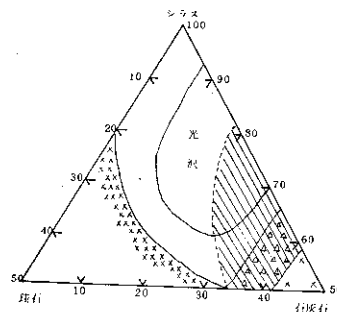


図2 精製シラス—珪石—石灰系釉



粗シラス、精製シラス

粗シラス80%、珪石10%、石灰10%組成のものを釉式で示すと次のようである。

(粗シラス)

|                        |                                                                |  |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|--|
| 0.131K <sub>2</sub> O  | } 1.006Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }, 7.338SiO <sub>2</sub> |  |
| 0.375Na <sub>2</sub> O |                                                                |  |
| 0.356CaO               |                                                                |  |
| 0.138MgO               |                                                                |  |
|                        | 0.131Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            |  |

(精製シラス)

|                        |                                                                |  |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|--|
| 0.142K <sub>2</sub> O  | } 1.058Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }, 7.735SiO <sub>2</sub> |  |
| 0.374Na <sub>2</sub> O |                                                                |  |
| 0.368CaO               |                                                                |  |
| 0.116MgO               |                                                                |  |
|                        | 0.071Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            |  |

### A釉

(粗シラス 80%—珪石 10%—石灰 10%)

|                        |                                                                |  |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|--|
| 0.072K <sub>2</sub> O  | } 0.576Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }, 4.903SiO <sub>2</sub> |  |
| 0.211Na <sub>2</sub> O |                                                                |  |
| 0.636CaO               |                                                                |  |
| 0.081MgO               |                                                                |  |
|                        | 0.072Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            |  |

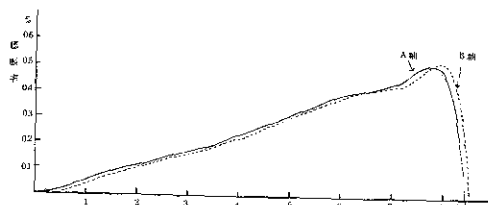
## III シラス釉の熱的性質

### III-1 熱膨脹測定

粗シラス、精製シラス各々 80%、珪石 10%、石灰石 10% の配合として焼成した釉ガラスをそれぞれ A 釉、B 釉とする。

試料：φ 3mm × 5.0mm、昇温速度 10℃ / 3min  
直統式熱膨脹計で測定した結果を図 3 に示す。

図 3 熱膨脹曲線



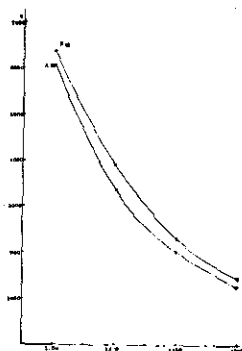
図からも明らかなように A 釉、B 釉とも熱膨脹率は大差ないが、B 釉は A 釉に比し精製による Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 減少に伴い、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が増大することによりそれぞれ転位点、軟化点が 30℃ 程高くなっている。

### III-2 高温粘度測定

使用装置は白金球引上式天秤型高温粘度測定装

置によった。高温粘性曲線を図 4 に示す。

図 4 A 釉、B 釉高温粘性曲線



A 釉、B 釉とも 1500℃ 温度域で 1100 ポアズ 1350℃ では 6000 ポアズをこえ粘性がかなり高い。

次いで粘性低下と流動性をもたす目的でアルカリ土類を媒溶剤として用い A、B 基礎釉に対し、炭酸バリウム、マグネサイト、亜鉛華をそれぞれ 3、5、7% 添加し、1250℃ で焼成試験を行った。A 基礎釉に対し、BaCO<sub>3</sub> 3% (A-1)、MgCO<sub>3</sub> 3% (A-2)、ZnO 5% (A-3) を添加した三種の釉について熱的性質を検討した結果を図 5、図 6 に示す。

図 5 熱膨脹曲線

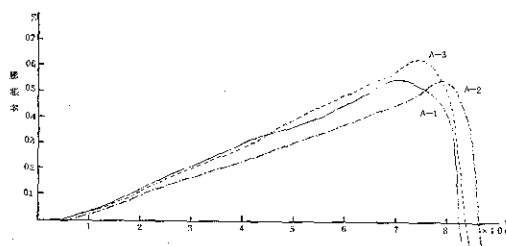
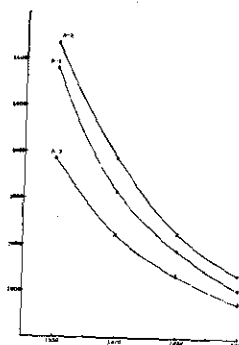


図 6 高温粘性曲線



# 酸化物添加釉の組成

1.  $\text{BaCO}_3$  3% (A-1)
 

|                             |   |                               |
|-----------------------------|---|-------------------------------|
| 0.070 $\text{K}_2\text{O}$  | } | 0.5                           |
| 0.202 $\text{Na}_2\text{O}$ |   | 0.543 $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 0.605 $\text{CaO}$          |   | 0.071 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| 0.074 $\text{MgO}$          |   |                               |
| 0.049 $\text{BaO}$          |   |                               |

 4642 $\text{SiO}_2$
2.  $\text{MgCO}_3$  3% (A-2)
 

|                             |   |                               |
|-----------------------------|---|-------------------------------|
| 0.063 $\text{K}_2\text{O}$  | } | 0.494 $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 0.185 $\text{Na}_2\text{O}$ |   | 4.203 $\text{SiO}_2$          |
| 0.546 $\text{CaO}$          |   | 0.063 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| 0.206 $\text{MgO}$          |   |                               |
|                             |   |                               |
3.  $\text{ZnO}$  5% (A-3)
 

|                             |   |                               |
|-----------------------------|---|-------------------------------|
| 0.056 $\text{K}_2\text{O}$  | } | 0.448 $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 0.167 $\text{Na}_2\text{O}$ |   | 3.806 $\text{SiO}_2$          |
| 0.493 $\text{CaO}$          |   | 0.059 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| 0.063 $\text{MgO}$          |   |                               |
| 0.221 $\text{ZnO}$          |   |                               |
|                             |   |                               |

図5の熱膨脹曲線からA基礎釉に対する酸化物の影響を見ると、軟化点はA-3>A-1と低くなるが、A-2では逆に10℃程高くなる。膨脹率はA-3>A-1>A基礎釉>A-2の順となり実測による平均線膨脹係数は(室温～転移点)  
 $\text{ZnO}$  (A-3)  $8.3 \times 10^{-6}$ ,  $\text{BaO}$  (A-1)  $8.1 \times 10^{-6}$ , A基礎釉,  $7.5 \times 10^{-6}$ ,  $\text{MgO}$  (A-2)  $7.3 \times 10^{-6}$  で各釉の化学組成より、線膨脹係数をHallの因子を用いて計算するとそれぞれ、(A-3)  $6.77 \times 10^{-6}$ , (A-1)  $6.71 \times 10^{-6}$ , (A基礎釉)  $6.58 \times 10^{-6}$ , (A-2)  $6.51 \times 10^{-6}$  となり、A-3>A-1>A基礎釉>A-2の順となる。

特に $\text{MgO}$ の場合は少量添加でも膨脹係数を低下させる傾向が窺われる。

図6の高温粘性曲線によるとアルカリ土類添加による効果は、A-3、A-1に現われA-2ではむしろ粘性増を示す。A-3は1500℃で500ポアズと粘性低下が顕著であった。テストピースによる1250℃焼成試験結果は釉に光沢を与え、流動性が増し良好であった。

$\text{ZnO}$ は一般に添加量が多くなると難溶性となり粘度を増加させ結晶化を示すが0.2モル程度で

は媒溶剤として効果が充分見られる。

$\text{BaO}$ も粘性低下の効果があるが $\text{ZnO}$ 程ではない。 $\text{MgO}$ は高温度では著しく釉の流動性を増加させ、釉の膨脹係数を低下させる作用をなすがその限界は0.1モル以下と言われ、それ以上になると難溶性となる傾向を示している。

B釉の場合、A釉に比し熔融温度が20～30℃高くなるが1280℃で媒溶剤添加の影響が現れA釉の場合と同様な傾向を示した。

## N シラスーフリット系釉薬

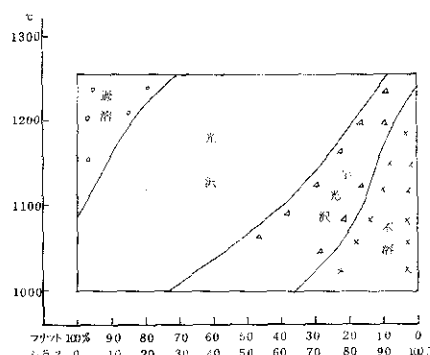
### N-1 試料

- (1) 精製シラス：表2の $\text{No. 1}$ ,  $\text{No. 2}$
- (2) 精製軽石：表2の $\text{No. 4}$
- (3) フリット 日本フェロー  $\text{kk \# 3905}$   
(軟化点 532℃, 900～1100℃用)
- (4) 施釉素地 白さつま胎土

### N-2 配合比と焼成温度

図に精製シラス $\text{No. 1}$ 組成とフリットによる配合比、焼成温度による釉調の変化を図7に示す。

図7. シラスーフリット系釉

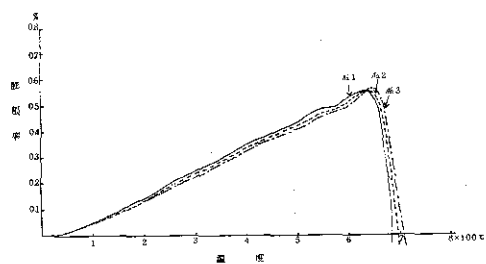


この結果から光沢釉範囲は1250℃焼成でシラス90%, 1200℃で80%, 1100℃で60%とフリット添加用として巾広く使用できることを示している。精製度の高い $\text{No. 2}$ ,  $\text{No. 3}$ では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が減少し $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比の増大に伴い火度若干高まるため $\text{No. 2}$ で約5%,  $\text{No. 3}$ で10%シラス添加量を減少させる必要がある反面透明度は高いものが得られる。

### N-3 シラスーフリット系釉の熱的性質

図8、図9にシラスーフリット配合比50:50組成釉の熱膨脹曲線、高温粘性曲線を代表例として示す。

図 8 熱膨脹曲線



三種とも膨脹率は大差なく、軟化点 No. 1, No. 2 が 640℃, No. 3 が 650℃ と 10℃ 高くなるが、フリットの影響で差は認められない。

高温粘性曲線においても同様である。

#### N-4 シラスーフリット系釉の明度と色度

上記の精製シラス No. 1, No. 2, 精製軽石 No. 3 について図 7 の焼成試験を行った。試験片を測色色差計により、Y, y, x を測定したが、比較のためその一部を表 1 に示す。

色調は鉄分による発色のため淡黄緑色を呈するが、精製軽石ではほとんど無色に近く、精製シラスも実用上は充分使用に耐えうることを示している。

図 9 高温粘性曲線

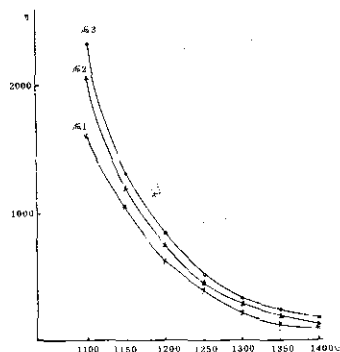


表 1. シラスーフリット系釉の焼成呈色

|          | シラス :<br>フリット | 1150℃ |       |       | 1200℃ |       |       | 1250℃ |       |       |
|----------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          |               | Y     | y     | x     | Y     | y     | x     | Y     | y     | x     |
| No. 1    | 40 : 60       | 43.6  | 0.381 | 0.353 | 47.5  | 0.379 | 0.354 | 51.7  | 0.376 | 0.356 |
|          | 60 : 40       | 30.1  | 0.391 | 0.359 | 29.1  | 0.380 | 0.354 | 48.6  | 0.379 | 0.358 |
|          | 80 : 20       | —     | —     | —     | 10.4  | 0.385 | 0.361 | 9.7   | 0.378 | 0.354 |
| No. 2    | 40 : 60       | 59.5  | 0.368 | 0.351 | 57.9  | 0.365 | 0.346 | 58.1  | 0.370 | 0.350 |
|          | 60 : 40       | 55.3  | 0.373 | 0.357 | 56.9  | 0.371 | 0.352 | 54.2  | 0.375 | 0.351 |
|          | 80 : 20       | 45.4  | 0.378 | 0.360 | 49.5  | 0.372 | 0.350 | 52.9  | 0.382 | 0.358 |
| No. 3    | 40 : 60       | 65.6  | 0.362 | 0.351 | 64.8  | 0.365 | 0.349 | 64.7  | 0.364 | 0.345 |
|          | 60 : 40       | 58.4  | 0.367 | 0.356 | 57.4  | 0.367 | 0.351 | 56.8  | 0.357 | 0.344 |
|          | 80 : 20       | 56.8  | 0.370 | 0.354 | 55.3  | 0.358 | 0.345 | 53.7  | 0.379 | 0.350 |
| フリット 100 |               | 66.9  | 0.355 | 0.346 | 68.0  | 0.357 | 0.343 | 64.8  | 0.361 | 0.342 |

## V 結 び

粗シラス、精製シラス、精製軽石について、シラスのもつ特性を活かし長石の代替として釉薬に利用する諸試験を行った結果次の知見を得た。

### 1) シラス-珪石-石灰系釉薬

粗シラス、精製シラスともシラス高配合（80～85%）でも1230℃～1280℃の焼成温度域で光沢釉を得る。若干粘性が高いが媒溶剤の添加により、粘性低下、流動性の増加が可能である。一部貫入の発生が見られるが、釉薬、施釉胎の調整で改善される。

釉薬の色調は粗シラスの場合、含有する磁鉄鉱、輝石等による発色で梨地様を呈し、渋味があり、クラフト製品の釉薬として利用が考えられる。精製シラスでは発色が薄れるので金属酸化物の添加により、釉色の多様化が可能である。

### 2) シラス-フリット系釉薬

精製シラス、精製軽石とフリット配合による釉薬では1000℃～1250℃の焼成温度域でシラス、軽石が巾広く使用でき、特に軽石の精製物で含鉄、0.6%のものは透明度が高い。

火山ガラス、斜長石を主成分として $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2～5%を含む低品位窯業原料は全国各地に点在するが特に「シラス」は南九州に膨大な埋蔵量をもち、採掘や粉碎等の処理が容易で化学組成は地域的にほとんど均質であるなどの利点をもっている。その特性を活かし陶磁器建材の釉薬としての利用を検討した結果、粗シラス、精製シラス、精製軽石とも用途に応じ長石質原料として充分利用し得る見通しを得た。