

瀬戸染付焼に関する研究

伊藤賢次 丹羽智子* 山田義和

Study on Blue and White Ware in SETO

Kenji ITO, Tomoko NIWA and Yoshikazu YAMADA

初期瀬戸染付焼の特徴は、当地域で産出する含コバルト鉱物を藍色顔料として使用したことである。本研究では瀬戸産呉須の特性及びその構成鉱物であるコバルト含有リシオフォライトの合成、発色特性について調べた。瀬戸産呉須の一種である岩呉須の採取をおこなった結果、採取試料の酸化マンガン/酸化コバルト重量比は約12であり、これまでの文献値よりかなりコバルト量が多く、瀬戸産呉須は産出地による酸化マンガン/酸化コバルト重量比のばらつきが大きい。また、瀬戸産呉須の構成鉱物であるコバルト含有リシオフォライトは、水酸化リチウム・一水合物、水酸化アルミニウム、酸化マンガン、水酸化コバルトのモル調合比が1:2:2:1で合成可能であり、酸化マンガンをペルオキソ二硫酸アンモニウム及び硫酸マンガン水合物から合成した場合に不純物のないコバルト含有リシオフォライトが合成可能であった。さらに、呉須の発色はコバルト含有リシオフォライトを使用せずにリシア系原料であるベタライト、スボジューメンを使用した場合においても、同様の発色が得られ、原料の構成鉱物の違いによる発色の相違は見られなかった。

1. 緒言

瀬戸地域の初期染付磁器の特徴は、当地域で産出する含コバルト鉱物を藍色顔料として使用したことである。含コバルト鉱物は、その産出形態により岩呉須、または砂絵葉と呼ばれているが、現在ではその希少性、代替人造顔料の開発等により工業的には利用されていない。瀬戸産呉須に関しては、名古屋工業技術試験所（現名古屋工業技術研究所）においてその鉱物種（リシオフォライト： $(Li,Al)MnO_2(OH)_2$ ）の同定、合成等が研究されており^{1)~3)}、瀬戸地区特有の呉須土の特徴を理解する上で貴重な文献、資料である。瀬戸産呉須は人工呉須と比較して絵付け作業に適合しており、優れた発色特性を持つ⁴⁾ことから現在も需要が絶えない。

本研究では瀬戸市内において採取した岩呉須の特性、及びその構成鉱物であるコバルト含有リシオフォライトの合成ならびに発色特性について考察した。

2. 実験方法

2.1 呉須土の採取

現地調査及び聴き取り調査により確認された岩呉須の分布を図1に示す。瀬戸市中心部に分布が見られる。岩呉須を瀬戸市小金町地内より採取し、供試試料とした。図2に岩呉須採取層を示す。岩呉須は含鉄鉱物である鬼板層付近で、岩石に黒色タール状に固着した鉱物として見られる。

岩石に付着した岩呉須を削り取り、乳鉢で粉碎後に超音波分散させ、水漚分級により比重の大きい鉱物を選鉱した。

2.2 鉱物特性

岩呉須を粉碎後、強熱減量を測定し、試料：フラックス($Li_2B_2O_7$) = 1:10 の重量比でガラスビードを作成し、蛍光X線分析装置（理学電機製、RIX-3001）により主要成分($SiO_2, Al_2O_3, MnO_2, CoO, Fe_2O_3$ 等)の定量を行った。併せてフッ化水素及び過塩素酸で試料を溶解し、原子吸光分析装置（日立製作所製、FP-300）によりCaO、MgOの定量を、炎光分析により Li_2O, K_2O, Na_2O の定量を行った。

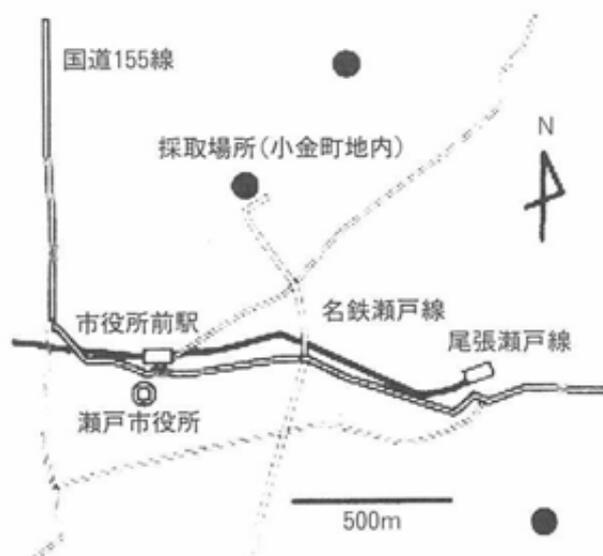


図1 岩呉須の分布 (図中●地点)

* 現 環境調査センター

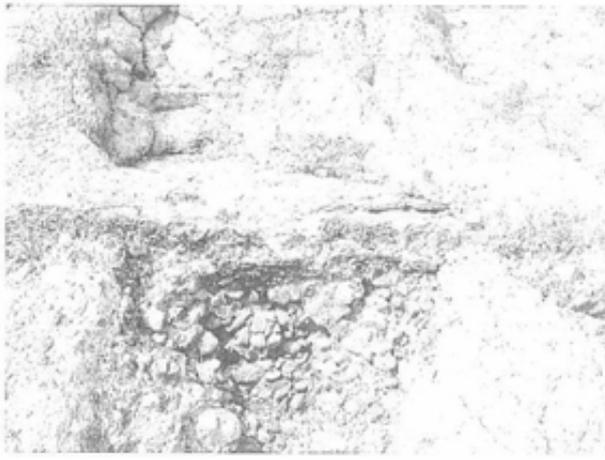


図2 岩呉須採取層

また、岩呉須試料の構成鉱物及び加熱変化をX線回折及び熱重量、示差熱分析により調べた。

2.3 コバルト含有リシオフォライトの合成

名古屋工業技術試験所で実施された研究結果¹⁾をもとに、水酸化リチウム・一水和物、水酸化アルミニウム、酸化マンガン、水酸化コバルトのモル割合を1:2:2:1で混合し、内容積20mlの酸分解容器に調合物4g、蒸留水16mlを加えて水熱合成を行った。水熱合成は、240℃、88hの条件で行い、所定時間保持後、直ちに容器を加熱から取り出して冷水に浸漬し、約1時間放置し、沈殿物を50℃で乾燥し、X線回折及び熱重量、示差熱分析用試料とした。

2.4 発色試験

発色試験を行う磁器胎としては、白磁はいしを使用した。白磁はいし100重量部に対して水ガラス2号を固形分換算で0.4重量部、水39重量部を加えて泥しょうを調製し、鋳込成形により素地を調製した。素地は乾燥後、800℃で素焼を行い、転写用試料とした。なお、実験に使用した釉薬は石灰釉とした。素地及び釉薬の化学組成を表1に示す。

市販呉須10gに水10mlを加えて、絵具はらい機で3時間粉砕した。粉砕後、乾燥させた絵具50重量部に対して、共土となる白磁素地の素焼土10重量部、白及20重量部、シロップ16重量部、蜜黒5重量部、黒砂糖水10重量部を加えてペースト調製を行った。

発色試験用に濃度の異なる3種のパターンを作成し、スクリーン(≒120)に感光性樹脂を塗布、感光、洗浄により、転写スクリーンを作成した。素地にペースト調製した絵具を直接スクリーン印刷、または和紙上に印刷し素地に転写する方法で呉須の転写を行った。

転写を施した試料を、ベンチュリー式ガス炉を使用して、1260℃還元焼成を行い、色見本を作成した。還元時のCO濃度は1~3vol%とした。分光光度計により色見本の可視光領域における分光反射率を測定した。

2.5 ベタライト、スポジューメン添加による呉須の発色

リシオフォライト合成時のリチウム、コバルト、マンガンの各元素の比が等しくなるよう、ベタライト、水酸化アルミニウム、酸化マンガン、水酸化コバルトを調合し、振動ミルを使用して粉砕混合後、素焼素地に転写した。同様にスポジューメン、水酸化アルミニウム、酸化マンガン、水酸化コバルトで調合してリシオフォライト使用時との発色の相違の有無を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 岩呉須の性状

岩呉須の化学成分を表2に示す。リシオフォライトの構成成分である Al_2O_3 、 MnO_2 、 Li_2O 成分が検出された。酸化コバルトの含有量は1mass%以下と少ないものの採取試料の酸化マンガン/酸化コバルト重量比は約12であり、文献値¹⁾57よりもかなりコバルト量が多いことがわかった。このことから、瀬戸産岩呉須の酸化マンガン/酸化コバルト比は鉱床、産出地によりかなり幅広い成分比を持つことが分かった。

図3に岩呉須試料のX線回折パターンを示す。瀬戸産岩呉須の構成鉱物はカオリン鉱物、 α -石英及びリシオフォライトからなる。コバルトを主成分とする鉱物は検出されず、コバルトはリシオフォライト中のマンガンと置換固溶していると考えられる¹⁾。

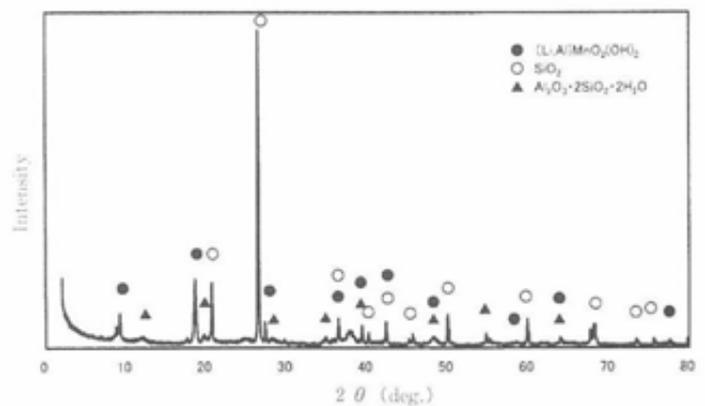


図3 岩呉須試料のX線回折パターン

表1 素地及び釉薬の化学組成

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Total
素地	73.3	17.6	0.20	0.04	0.35	0.14	0.50	3.30	4.25	99.7
釉薬	70.6	12.2	0.25	0.04	9.61	0.15	0.78	3.10	3.08	99.9

表2 岩呉須の化学組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO ₂	CoO ₂	BaO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	LOI	Total
58.4	14.4	3.45	0.24	0.07	10.8	0.87	0.34	0.07	0.25	0.63	1.53	0.26	8.39	99.7

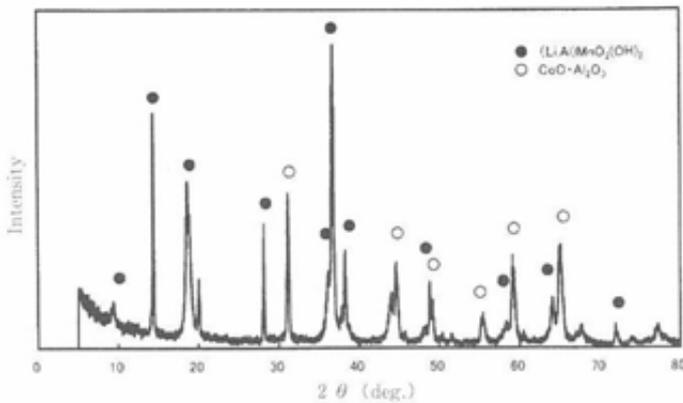


図4 Co含有リシオフィライトのX線回折パターン

3.2 コバルト含有リシオフィライトの合成

合成物のX線回折パターンを図4に示す。主要鉱物はリシオフィライト及びコバルト・アルミニウムスピネルであり、よりリシオフィライトの生成量を増すため、GIOVANOLI⁹⁾らの手法を用いてペルオキソ二硫酸アンモニウム及び硫酸マンガン水和物より酸化マンガンの合成を行った。ペルオキソ二硫酸アンモニウム及び硫酸マンガン水和物を97℃の水に溶解し、反応沈殿物をろ過後、60℃で210時間乾燥して得られた合成酸化マンガン及び試薬酸化マンガンのX線回折パターンを図5に、合成酸化マンガンを使用して合成したリシオフィライトのX線回折パターンを図6に示す。

この結果、リシオフィライト単一相のパターンを示し、不純物が生成していないことを確認した。

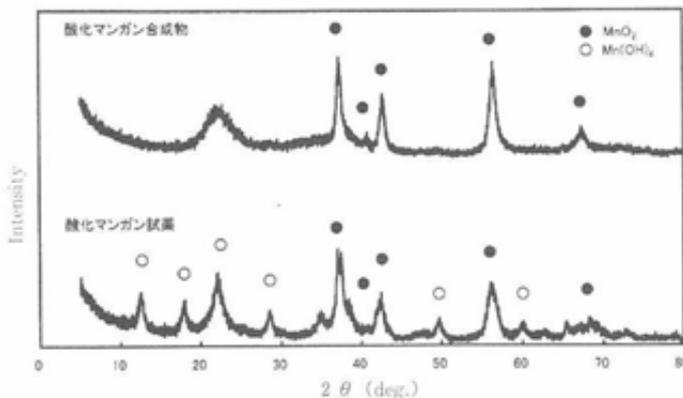


図5 試薬及び合成酸化マンガンのX線回折パターン

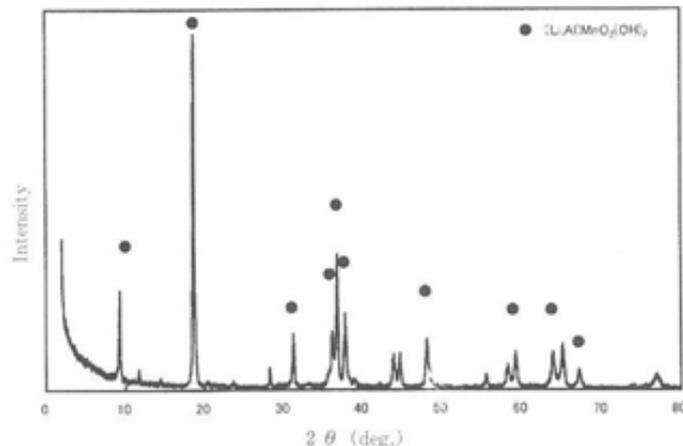


図6 Co含有リシオフィライトのX線回折パターン

3.3 合成コバルト含有リシオフィライトの発色

合成コバルト含有リシオフィライトの分光反射率曲線を図7に示す。試薬酸化マンガンを用いて合成したコバルト・アルミニウムスピネルを含んだリシオフィライト、合成酸化マンガンを使用して合成したリシオフィライト共に発色に大きな相違は見られない。これは、加熱過程でリシオフィライトが分解し、コバルト・アルミニウムスピネルを含んだリシオフィライトの加熱変化と同様の生成物が生じるためと考えられる。

3.4 ベタライト、スポジューメン添加による呉須の発色

ベタライト調合のTG-DTAによる加熱変化を図8に示す。260℃、548℃に重量減を伴う吸熱ピークが観察された。水酸化アルミニウム、水酸化コバルトの脱水分解反応と考えられる。ベタライト、及びスポジューメンを使用した際の分光反射率曲線を図9に示す。発色には顕著な相違は認められず、この系においても呉須の発色はコバルト、マンガン、アルミナの量に支配され、原料の構成鉱物の違いによる発色の相違は見られなかった。

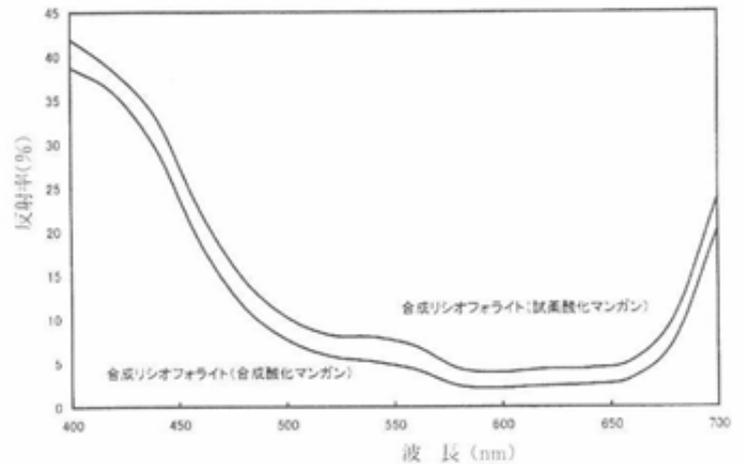


図7 合成Co含有リシオフィライトの分光反射率曲線

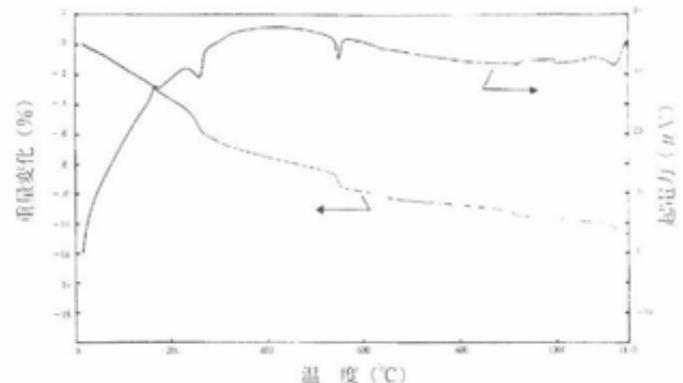


図8 ベタライト調合のTG-DTAによる加熱変化

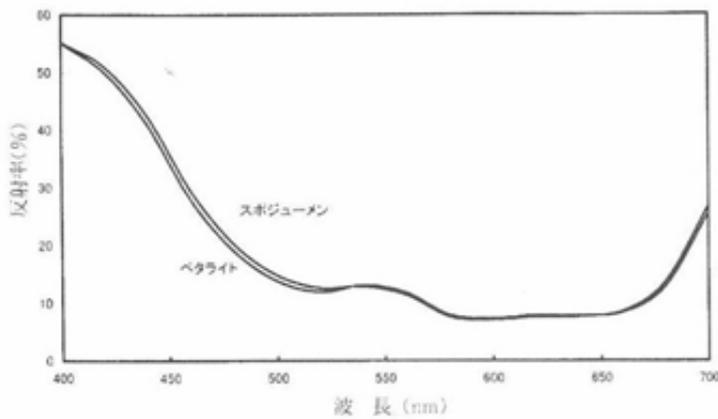


図9 リシア系調合時の分光反射率曲線

4. 結 論

(1) 瀬戸地域における初期染付磁器の特徴は、当地域で産出する含コバルト鉱物を藍色顔料として使用したことである。含コバルト鉱物である瀬戸産岩呉須の採取をおこなった結果、採取試料の酸化マンガン/酸化コバルト重量比は約12であり、文献値よりかなりコバルト量が多く、瀬戸産呉須は鉱床、産出地による酸化マンガン/酸化コバルト比のばらつきが大きい。

(2) コバルト含有リシオフォライトは、水酸化リチウム・一水和物、水酸化アルミニウム、酸化マンガン、水酸化コバルトのモル調合比が1:2:2:1で合成可能であり、酸化マンガンをペルオキソ二硫酸アンモニウム及び硫酸マンガノ水和物から合成した場合に不純物のないコバルト含有リシオフォライトが合成可能であった。

(3) コバルト含有リシオフォライトを使用せずにリシア系原料であるベタライト、スピジューメンを使用した場合においても、同様の発色が得られ、この系では呉須の発色は原料の構成鉱物の違いによる発色の相違は見られない。

文 献

- 1) 芝崎靖雄, 金岡繁人, 堀尾正和, 渡村信治, 延谷宏和, 金丸文一, 窯業協会誌, 92[4], 49-54 (1984) .
- 2) 加藤悦三, 化学と工業, 31, 992-94 (1978) .
- 3) 芝崎靖雄, 堀尾正和, 前田武久, 延谷宏治, 金丸文一, 名古屋工業技術試験所報告, 33[7], 241-45 (1984) .
- 4) 前田政喜, 小田喜一, 芝崎靖雄, 粉体および粉末冶金, 39[8], 608-11 (1992) .
- 5) R. giovanoli, H. Buhler, K. Sokolowska, J. Microscopie, 18, 271(1973).