

## 研究支援事例紹介

## 貝殻の釉薬原料としての可能性試験

江木 俊雄\*・高橋 青磁\*・竹元 亜佐美\*\*・長岡 由紀\*\*・阿部 志朗\*\*

## 1. 目的

農林水産省が公開している平成23年漁業養殖業生産統計<sup>1)</sup>によると、島根県におけるしじみの収穫量は2,358トンで、青森県の3,672トンに次いで全国2位となっている。また牡蠣の収穫量は殻付が150トンと多くはないが、隣県の広島県では107,383トンで全国1位となっている。しじみや牡蠣は共に二枚貝であり、食用のむき身を取り除くと貝殻が生じ、それらは産業廃棄物として扱われ、牡蠣の生産量が多い広島県や岡山県では処分が課題となっている。

ところで、島根県教育委員会高校教育課は「明日のしまねを担う高校生キャリア教育推進事業」に取り組み、島根県内の普通高等学校理数科では、前記事業に基づく産学官連携による理数科課題研究推進事業が平成24年度より実施されている。具体的にはパートナー企業等と、学校あるいは生徒が設定した研究課題に対して調査・実験・観察を協働して行い、その成果については、地域に周知する目的で成果発表を実施している。

島根県立浜田高等学校の理数科では、島根県西部地域の伝統陶器である「石見焼」の釉薬原料として、島根県内で廃棄物となっている貝殻を活用することを課題研究テーマとして挙げ、島根県産業技術センター浜田技術センターに貝殻の分析、釉薬の試作、釉薬を施釉した器の焼成実験等の指導・協力の依頼があった。他方、域内で瓦食器を製造・販売している瓦製造会社から、既存商品との差別化・ブランド化を目的として、広島県の牡蠣の貝殻を活用した釉薬開発の相談を受けていた。島根県立浜田高等学校の課題研究を協働で進めることにより、瓦製造会社からの相談にも応えることが出来ることから、課題研究テーマを支援することとした。

本報では、県内の岩牡蠣と宍道湖産のしじみの貝殻を用いて試作した施釉および無施釉の石見焼の製造方法について報告する。

## 2. 方法

## 2.1 岩牡蠣としじみの貝殻を使用した釉薬原料の調製

島根県内産の岩牡蠣およびしじみの貝殻をジョークラッシャー（丸菱科学機械製作所CR-200B）を使用して荒粉砕

\*無機材料・資源科、\*\*島根県立浜田高等学校

した後、直径が3mm程度以下の粒子を播潰機で30min程度粉砕した。この粉末の内、150 $\mu$ m以下の粉末を各種分析および釉薬試験の試料とした。

## 2.2 岩牡蠣としじみの貝殻の分析

岩牡蠣としじみの貝殻粉末について、大気中1050℃で3hの熱処理を行った後に、波長分散型蛍光X線装置（株Rigaku製 ZSX PrimusII）を使用し、FP法により構成元素の酸化形態での半定量値を求めた。また熱処理を行っていない粉末試料についてX線回折装置（SHIMADZU製 XRD-6000）を用いて貝殻を構成する化合物相の同定を行った。さらに熱重量測定装置（SHIMADZU製 TGA-50）を使用して、貝殻に含まれる炭酸塩が分解する温度を調べた。測定は10℃/minの昇温速度で室温から1300℃まで行った。

## 2.3 施釉での評価試験

岩牡蠣の貝殻を原料とした釉薬の評価試験とし、以下に示す2種類の釉薬を準備した。なお、釉薬原料の一部として使用した珪石と長石は、共に西日本鋳業株式会社製を用いた。

- ①岩牡蠣の貝殻の粉砕物：珪石：長石が重量比で15：21：64となるように配合し、水道水で分散させた釉薬
- ②岩牡蠣の貝殻の粉末だけを水道水で分散させた釉薬

これら2種類の釉薬を、石見地方で産出した粘土を使用して作製した試験体（ぐい呑み）に施釉し、電気炉（シリコニット高熱工業株BSH-2040）を用いて酸化雰囲気あるいは還元雰囲気で焼成を行った。焼成条件は両雰囲気とも、最高温度1280℃で30min保持とした。得られた試験体の釉薬色については目視で評価した。

## 2.4 無施釉での評価試験

2.3では岩牡蠣の貝殻を粉砕して釉薬原料の一部あるいは全部として使用した。ここでは岩牡蠣あるいはしじみの貝殻を粉砕したもの、または未粉砕の貝殻そのものを使用した。貝殻粉末あるいは貝殻を施釉するのではなく、試験体（ぐい呑みの乾燥素地）と共にセラミック製の容器に入れ、試験体と貝殻粉末あるいは貝殻が近傍に位置するが非接触な状態で、酸化雰囲気あるいは還元雰囲気で焼成を行った。焼成は両雰囲気とも、1280℃で30minとした。得られた試験体の表面層の化合物については、電子顕微鏡（HITACHI製S-3500N）に付属するエネルギー分散型X線分析装置（HORIBA製EMAX-7000）を用いて定性分析を行った。

### 3. 結 果

#### 3.1 岩牡蠣、しじみの貝殻の分析結果

岩牡蠣としじみの貝殻に含まれる酸化物としての含有量の分析結果を半定量値として表1に示す。この表から熱処理を施した両貝殻の主成分はCaOであり、二種類の貝殻を構成する元素はほぼ等しいことが分かった。また未熱処理の両貝殻のX線回折測定から、岩牡蠣としじみの貝殻の主成分は、それぞれカルサイトとアラゴナイトと異なる結晶形を持つCaCO<sub>3</sub>であることが同定された。さらに熱処理後の両貝殻のX線回折測定から、熱処理後の両貝殻の主成分はCaOと同定された。これらの結果から、1050℃で3hの熱処理の間にCaCO<sub>3</sub>→CaO + CO<sub>2</sub>の反応が生じたと考えられる。岩牡蠣としじみの貝殻の相違点はMgOの含有量で、岩牡蠣の方が50倍強含有量が多いことが判明した。

表2に岩牡蠣としじみの貝殻の熱重量測定装置による結果を示す。なお、表には重量変化率が40%以上の反応が生じた温度域だけを示した。この結果から、岩牡蠣の貝殻よりもしじみの貝殻の方が炭酸塩の分解による重量減少の開始温度が9℃高く、反応が完了する温度は19℃高いことが分かった。この温度域の主反応は、CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>と考えられ、反応開始および終了温度の差異は、CaCO<sub>3</sub>の相転移もしくは他化合物の影響と思われるが詳細は不明である。

#### 3.2 施釉の評価試験結果

図1(a),(b)に2.3の①の釉薬を試験体に施釉し、酸化雰囲気下あるいは還元雰囲気下において1280℃で30min焼成した試験体

表1 牡蠣およびしじみの貝殻の蛍光X線分析による成分分析結果 (mass%)

成分	牡蠣	しじみ
Na <sub>2</sub> O	1.71	0.45
MgO	1.53	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.03
SiO <sub>2</sub>	0.86	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.02
SO <sub>3</sub>	0.97	0.17
Cl	0.18	-
K <sub>2</sub> O	0.02	-
CaO	94.20	99.00
MnO	-	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.01
SrO	0.07	0.13

表2 牡蠣およびしじみの貝殻に含まれる炭酸塩の分解の開始と終了の温度 (℃)

	牡蠣	しじみ
分解開始温度	621	630
分解終了温度	800	819

成した試験体の外観写真を示す。図1(a)の酸化雰囲気下で焼成した試験体の釉薬は、釉薬層が厚い部分は白色を示し、薄い部分は透明色となり素地の色を呈した。白色は配合した岩牡蠣の貝殻の主成分であるCaOに因るものと考えられる。他方、図1(b)の還元雰囲気下で焼成した試験体の釉薬層は全体的に僅かに青みがかった灰色を呈しており、これはFeイオンの含有によると考えられる。図1(a),(b)の試験体の釉薬層が呈した色は、石見焼には通常用いられない色であり、新規釉薬として地元の窯元による製品化が見込まれている。

図2に2.3の②の釉薬を試験体に施釉し、酸化雰囲気下において1280℃で30min焼成した試験体の外観写真を示す。試験体の表面は釉薬の白い厚膜で覆われているものの、試験体外表面の厚膜は試験体から剥離していた。他方、内表面の厚膜は試験体と密着していた。この釉薬厚膜の形態の違いは、焼成による試験体の収縮によるものと考えられ、試験体の外表面での剥離は、釉薬厚膜の収縮よりも試験体の収縮の方が大きいため生じ、他方、内表面では試験体の収縮により釉薬厚膜と密着したと思われる。



図1(a) 釉薬①を施釉し、酸化雰囲気下で1280℃-30min焼成した試験体



図1(b) 釉薬①を施釉し、還元雰囲気下で1280℃-30min焼成した試験体



図2 釉薬②を施釉し、酸化雰囲気下で1280℃-30min焼成した試験体



図3 図2の試験体を覆う白い厚膜を除去した試験体

図3に図2の試験体から白い厚膜を剥ぎ取り除去した試験体の外観写真を示す。なお、試験体内表面の厚膜は試験体と密着していたために除去出来なかった。白い厚膜が容易に除去できた試験体の外表面は赤茶色を呈しており、登り窯で造られる備前焼に似た色を示していた。備前焼の茶色がかった発色について草野ら<sup>2)</sup>は、赤松の灰に含まれるMgが素地表面に付着することにより、Feを含むスピネル(Mg(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)が形成されるためと報告している。表1より岩牡蠣の貝殻にはMgOが1.5%程度含まれている。また図3では白い厚膜が焼成過程で剥離した部分が赤茶色になっている。これらの結果から、岩牡蠣の貝殻と試験体が接触することなく接近した状態で、高温で熱処理すると岩牡蠣の貝殻に含まれるMgが昇華し、素地に付着してFeを含むスピネルが形成されることにより、赤茶色に呈色したと推察される。

### 3.3 無施釉での評価試験結果

図4(a),(b)に2.4の方法<sup>3)</sup>に従い、岩牡蠣としじみの貝殻をそれぞれ使用してセラミックス容器によりある程度密



図4(a) 岩牡蠣の貝殻と共に酸化雰囲気下で1280℃-30min焼成した試験体



図4(b) しじみの貝殻と共に酸化雰囲気下で1280℃-30min焼成した試験体



図5 岩牡蠣の貝殻と共に還元雰囲気下で1280℃-30min焼成した試験体

閉された状態で、酸化雰囲気下で焼成した試験体の外観写真を示す。図4(a)の岩牡蠣の貝殻と共に焼成した試験体の表面は、図3の白い厚膜を剥がした部分に近い色を呈し

表3 試験体の素地と赤茶色表面の定性分析結果

成分	原子数濃度(%)	
	素地	赤茶色の部分
Mg	-	6.51
Al	12.76	14.36
Si	21.35	14.49
K	1.37	2.05
Fe	0.79	1.81
O	63.72	60.78

た、同様に図4(b)のしじみの貝殻と共に焼成した試験体の表面も図3に示した試験体に近い色を呈した。ただし、両試験体は図3の試験体よりも表面の光沢が強いという違いがあった。

表3に岩牡蠣の貝殻を用い図4(a)と同様の手法で作製した試験体の赤茶色の部分と、試験体の素地を切断した断面をエネルギー分散型X線分析装置により分析した結果を示す。表3から試験体の素地は主にSiとAlから成り、少量のKとFeが含まれる化合物から形成されていた。他方、赤茶色の部分では素地には検出されなかったMgが検出され、Siの濃度が低く、Al, K, Feの濃度が高いことが分かる。

対照実験として、貝殻をCaCO<sub>3</sub>の試薬に置き換えて2.4の方法で試験体を酸化雰囲気下で焼成したところ、赤茶色を呈さなかった。このことから、貝殻の主成分であるCaCO<sub>3</sub>は発色に寄与しないことが判明した。また素地の部分ではMgが検出されないことから、赤茶色の部分の比較的高濃度のMgは岩牡蠣の貝殻が由来元と考えられる。

図5に2.4の方法に従い、岩牡蠣の貝殻を使用して還元雰囲気下において1280℃で30min焼成した試験体の外観写真を示す。図4(a)の酸化雰囲気下中で焼成した試験体とは異なり、全体的に赤みが強く、部分的に金属色に近い光沢が生じていた。色の違いは表面に形成されている化合物が異なるためと考えられ、今後詳細に調査する予定としている。なお、図4, 5に示した色調の製品についても地元の窯元が石見焼として、瓦製造会社が瓦食器やタイルとして共に製品化を進めている。

### 3.4 まとめ

島根県内で生じている岩牡蠣やしじみの貝殻が、石見焼

や瓦食器の釉薬として利用できるかを検討した。以下に得られた結果を示す。

1) 岩牡蠣の貝殻を粉碎し、珪石および長石とともに配合した釉薬は、酸化雰囲気での焼成では白色を、還元雰囲気での焼成ではやや青みがかった灰色を呈色した。この釉薬の製法および呈色は従来の石見焼には無く、地元の窯元が製品化を進めている。

2) 岩牡蠣やしじみの貝殻と粘土で形成した試験体を接触させることなく酸化雰囲気、あるいは還元雰囲気下において1280℃で焼成すると、備前焼に類する赤褐色の色彩が試験体の表面に生じることが明らかになった。

3) 酸化雰囲気にて非接触の状態でも岩牡蠣の貝殻と共に1280℃で焼成した試験体の赤褐色の着色部では、素地には含まれていないMgが検出され、かつ、岩牡蠣の貝殻にはMgが多く含まれることから、着色の要因物質は貝殻に由来すると考えられる。

4) 岩牡蠣やしじみの貝殻を用いることにより、電気炉を用いて短時間の焼成で、備前焼と同様の色彩を持つ陶器を製造できることが明らかとなった。

### 謝 辞

本報告で使用しました岩牡蠣の貝殻をご提供下さいました島根県立浜田水産高等学校の海洋技術科ならびに島根県立隠岐水産高等学校の海洋生産科の先生方に深く感謝致します。

### 文 献

- 1) 海面漁業生産統計。平成23年漁業・養殖業生産統計。農林水産省HP。http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/naisui\_gyosei/index.html
- 2) Y. Kusano; T. Danno; K. Tokunaga; N. Kamochi; H. Hashimoto; M. Nakanishi; T. Fujii; M. Fukuhara; J. Takada. Microstructure and formation condition of the reddish hi-iro marking on traditional Japanese ceramics. Journal of the Ceramic Society of Japan. 2011, vol. 119, no. 12, p. 942-946.
- 3) 島根県。貝殻を用いた無施釉の陶磁器の製造方法。特願第2013-050855号。2013-03-04.