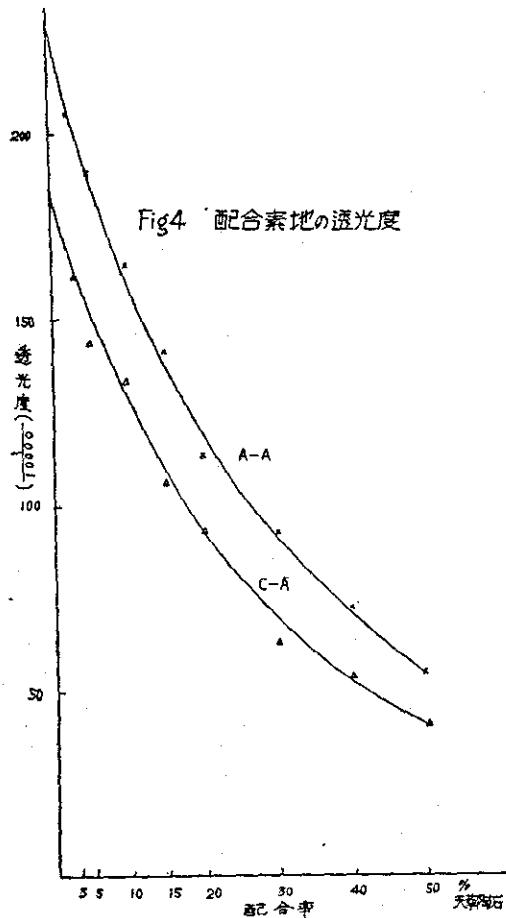


の低下がゆるやかで顯著な屈曲点を持たず、また比較的大きな透光度を示している。このことは垂水陶石一天草陶石配合素地は透光性が良く且つ安定していることを示すものである。この事実は石英一長石一セリサイト系についてその透光性と微構造との関係を明らかにする必要があることを示すものと考えるが、本報では実用上の問題についてのみ述べる。尚得られた磁化素地の色調については別に報告する予定である。



V 結び

垂水陶石A及びC原土と天草陶石との配合素地につき、熱膨脹収縮、焼成収縮率、焼成物の真比重、真比重及び透光度を測定し、次のような結果を得た。

(1) 垂水陶石Aと天草陶石配合素地は優れた透光性を示し且つ安定した磁器素地をあたえる。

(2) 垂水陶石Cと天草陶石配合素地は前者にはやや劣るが実用上は透光性磁器素地として充分な性質をもつてゐる。

文 献

- ① 著者、窯協55(744) 320~324 (1957)
- ② 同上、鹿児島県工業試験場業務報告書M2~15
(昭和31)
- ③ 同上、同上 15~18 (昭31)

3.2.3. [題目] さづま焼釉薬に関する研究

(第1報釉ガラスの基礎的性質)

野元堅一郎

園田徳幸

I 前がき

さづま焼の貫入の機構を把握して、その纖維なヒビを安定化し、品質を改良するための研究を続行しているが本報ではヒビの原因となる種々の条件についてふれず基礎となる現用の釉ガラスの性質について得た二三の知見を報告する。

II 試 料

釉ガラスの試料は、これを実験室的に得た場合と、実際に器物にほどこして焼き上げられた場合とでは、熟成の度合、釉中への素地の溶け込みの度合、釉成分の揮発の度合、冷却速度の度合等種々の原因によつて相異が出ることは避けられない。しかしさづま焼の場合は良好なヒビを得るために釉の過度の熟成を避け、冷却速度も比較的早やめ、且つ素地は既報①の素地の改良についての報告に示したように耐火性が強いものであり、以下に述べるようにして得られた釉ガラスは実際に器物にほどこされているものと重大な相異は無いと考える。

調製は現用の生釉を少量のデキストリン溶液で径10mm長さ100mm程度の円棒とし乾燥後にこれを800~900°Cで素焼きする、冷却後少量の水でうるをし、これにさづま焼素地の微粉末を薄くまぶした後磁石20%アルミナ80%よりなる混水生土を外皮として出来るだけ薄く覆う外筒は一端は封じ一端は開放とする、このようにして得た筒状のものを乾燥後器物の窯内に外筒の封じられた端を下として立て、火前の火通りよい場所に火線と平行に数本づつならべ器物と同一条件のSK10強、酸化焰で焼成した。窯出し後外筒を削り落し釉棒面をすり上げて径5mm長さ40mm程度の釉ガラス試料を得た。釉には無色透明釉(以下白釉とする)と淡黄色透明釉(以下黄釉とする)の二種があるが、いずれも光沢よく小気泡を無数に包藏している。

III 化学分析

熱膨脹測定に供する四本の釉棒の一端をかき粉砕して得た粉末を平均試料とした。分界法は一般のガラス分析

法に準じて行つた。結果を示すと次のようである。

第1表 さつま焼釉の化学分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
白釉	63.05	21.07	0.47	—	8.85	0.73	4.63	2.42
黄釉	61.30	20.90	1.02	0.38	9.81	0.83	4.16	2.32

これを釉式で示すと大略次のようになつてゐる。

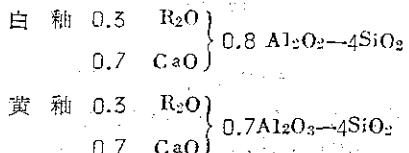
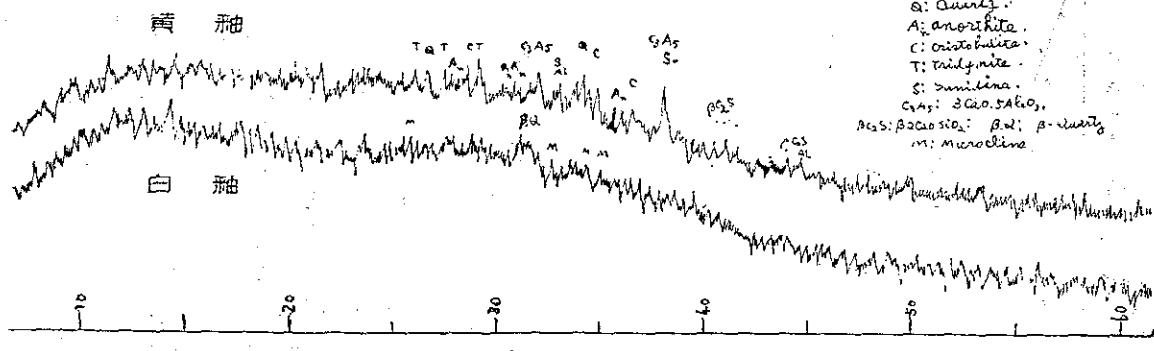


図1 図 X線回折図表



装置、条件は垂水陶石の基礎的性質に関する報告③のものと同一で、試料はⅢと同一である。廻折図表はガラス質のそれを示して当然結晶質の判定は無理であるが一応廻折ピークと思われるものをひろい上げ又はハローの形より判定すれば次のようになる。

黄釉： $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ とハロー強度の関係は Warren④らのシリカ硝子の散乱曲線と類似している。その中の結晶質と思われるものは、 α 及び β -石英⑤、 α -クリストバライト⑥、 α -トリヂマイト⑦、ヘリ長石⑧、 β -Ca_{0.5}Al₂O₃⑨、 β -2CaO·SiO₂⑩、灰長石⑪、鋼玉⑫等が認められる。且つ結晶も白釉に比してやや発達していると考えられる。

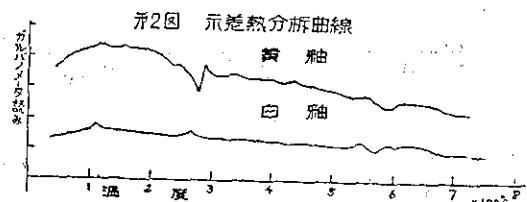
白釉： $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ とハロー強度の関係は黄釉に比して無定形珪酸の存在がやや多いことを示し、結晶質と思われるものは、 α 及び β -石英⑤、 α 及び β -クリストバライト⑥⑦、 α -トリヂマイト⑦、微斜長石⑪等が認められる。

釉中には高温型珪酸鉱物、ヘリ長石、 β -2CaO·SiO₂ら

この組成はAl₂O₃に対するSiO₂のモル比少なく Scottwell¹¹の古典的な研究に对照しても SK10 の釉としては両釉とも比較的不安定で、更に BLoor ら②の推す P, R グラフとの関係をも参考とすると、白釉は P=6.4, R=2.2 黄釉は P=6.0, R=2.2 となり、白釉は黄釉に比してやや熟成温度を高める必要があり、得られる釉ガラスの骨格も黄釉に比してやや粗弱で、光沢不充分となりやすい傾向をもつと判断される。

VI X線試験

しきものが認められることは、釉ガラスが比較的急冷をう受けていることを示すものと考えられ、白釉に無定珪酸が多く、又認められる結晶質が少いことは黄釉に比して熟成火度を高める必要があると共に珪酸失透をおこしやすいガラスであることを示すものであろう。



V 示差熱分析

装置及び方法は文献③と同じく、試料Ⅲと同一である。

曲線より判断すれば次のようになる。

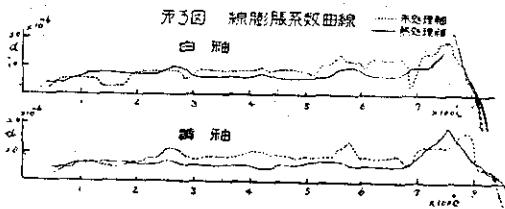
黄釉：115°, 160°, 440°C に弱い発熱があるのは β -トリヂマイト⑦、230°C の弱い発熱と 270°C の顕著な吸

$$* P = \frac{\text{Sum of O}}{\text{Sum of Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn}} \text{ In glaze}$$

$$R = \frac{\text{Sum of O}}{\text{Sum of (Si+Al)}} \text{ In glaze}$$

熱及びそれに引つづく弱い発熱は比較的発達した α -及び β -クリストバライドの混在、560°Cの弱い発熱と570°Cから始まり600°Cを頂点とする弱い吸熱は α -及び β -石英の混在、をそれぞれ示していると考える。曲線から推定される転移温度は690°Cである。

白釉：115°Cの発熱は B -トリヂマイト、260°Cの発熱は β -クリストバライド、540°Cの発熱及び560°Cの吸熱は α -及び β -石英の混在を示すものと考えられる。トリヂマイト、クリストバライドの結晶は黄釉のものに比してその生長が不十分である。転移温度は575°Cを示している。



Ⅶ 線膨脹係数曲線

装置、方法は文献④と同じで、試料は両釉について各々四本の窯出したままの釉（以下未処理釉とする）とこの測定をすませたものを690°Cに90分間保持した後徐々に冷却した釉（以下熟処理釉とする）を用いた。

係数は 10°C 每に $\alpha = \frac{\delta l}{l_0 \cdot \delta t}$ を求め温度軸上にプロットした。附図に示すグラフは四本の測定曲線の平均を示したものであるが各曲線ともその転移点及び軟化点で極めてよく一致している。曲線を検討すれば次のようになる。

黄釉：未処理釉—130～170°Cに B -トリヂマイトの α -転移によるとと思われる係数の低下、270°Cを中心とする α -クリストバライドの α -転移によるとと思われる係数の上昇、580°Cを中心とする α -石英の B 転移と思われる係数の上昇が認められ、釉ガラスの転移点直前の680～690°Cで係数が低下し直ちに引つづいて700°Cからの上昇と弾性域での比較的ゆるやかな上昇があり、軟化温度は840°を示している。線膨脹係数は 8.38×10^{-6} となつていて。

熟処理釉—トリヂマイトの存在は認められず、クリストバライドと石英の膨脹は未処理釉に比してなめらかとなつていて、又転移点前で係数低は見られず転移温度は690°Cで、弾性域での係数上昇は未処理釉に比して急激となつており、軟化温度は845°Cを示している。

線膨脹は 6.29×10^{-6} となつていて。

白釉：未処理釉—140～180°Cに β -トリヂマイト 280～300°Cに β -クリストバライドによるとと思われる

係数の低下、560°Cを中心とする α -石英による係数の上昇、680～695°Cの転移点前での係数の低下、転移温度590°Cよりの係数の上昇が認められ、軟化温度は810°Cを示している。

線膨脹係数は 8.40×10^{-6} である。

熟処理釉—175°Cに α -トリヂマイト 220～280°Cに α -クリストバライド、550～600°Cに α -石英によるとと思われる係数の上昇が認められ、石英のそれは黄釉の熟処理釉に比して顕著である。転移温度は575°C、軟化温度は815°Cを示し、転移点附近及び弾性域での挙措は黄釉の場合と同様である。

線膨脹係数は 6.74×10^{-6} である。

これらの結果から両釉とも未処理のものは、転移直前の膨脹係数の低下と、弾性域での比較的ゆるやかな上昇があり、熟処理をうければわづかではあるが、転移温度の低下と軟化温度の上昇が認められることは、急冷ガラス的な熱膨脹形態を示し、一方熟処理をうけたものは徐冷ガラス的な熱膨脹形態を示すと言える。両釉を比較すれば熟処理釉では、白釉は黄釉に比して弾性域が狭い。尚石英、クリストバライド、トリヂマイトの膨脹が強くあらわれているが、X線解析、示差熱分析では、これらの結晶はむしろ黄釉中のものが発達しているように思われたことと矛盾するようであるが、この事実は結晶が極めて微細であることと、化学組成、X線解析で推論したように釉ガラス骨格の網目構造が白釉は黄釉より粗弱であることを示すものと考える。

VII 結 論

以上の結果を総合すれば、さつま焼釉は実用上次のような傾向をもつものと推論する。

1. 黄釉は比較的容易にガラス化し、光沢のよいものが得られるが、熟成が過ぎたり、冷却速度がおくれたりすれば、ヒビは粗大になりやすい。

2. 白釉は黄釉と同一の窯操作であれば珪酸失透類似の現象をおこし易く、光沢不良となりやすいが、ヒビは黄釉に比しこまかいものが得易い。

3. 両種の釉とも釉ガラスは窯出したままのものでは急冷ガラス的な骨格で当然可塑性の微細な網目構造をもち、この骨格がさつま焼独特の繊細な貫入の基礎となつていて、またこの骨格構造は上絵付けに際し上絵窯中で所謂なましを受けて、粗剛な骨格に變るものであろう。

付 記

この研究を行うにあたり、X線回折図表は新日本窒肥料KK水俣工場上妻博宣氏の御厚意により、釉原料の提供と登り窯の使用については薩摩陶器KKの御協力を得たので厚く謝意を表します。

文献

- ① 著者 鹿児島県工業試験場報告 10~13、昭30、
- ② E.C.Bloor, Trans. Brit. Ceram. Soc. 55 [10] 631~60 (1956)
- ③ 著者 烟協 65 [744] 320~324 (1957)
- ④ B.E.Warren, H.Kbutter, O.Monitor, J.Am. Cer. Soc., 19 202~206 (1936)
- ⑤ 久保輝一郎・加藤誠輝 「X線回折による化学分析」(日刊工業新聞社)
- ⑥ 山口悟郎・宮部久子・天野勝江・小松進 烟協 65 [737] 99~104 (1957)
- ⑦ 大河原晋・大牟礼勝・森谷太郎 烟協 65 [741] 225~239 (1957)
- ⑧ 岩井津一 「最近の珪酸鉱物に関する知識」 烟協 66 [5] C165 (1958)

3.2.4 [題目] 溫泉熱利用製塗法によるかん水中の石膏溶存量

黒川 達爾雄
松林繁利(九大応化学生)

[要旨] 指宿塩業組合では、六千余にわたる、かん水のパイプ輸送を計画しているが、スケール障害のおこる可能性があるので、その研究を依頼された。そこで基礎試験の一として、かん水中の石膏($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaSO}_4$ に換算)と Mg^{2+} の溶存量を調べてみた。その結果石膏は、明らかに過剰な状態で溶存しており、前述の可能性が多分にあることを認めた。防止法については未着手。

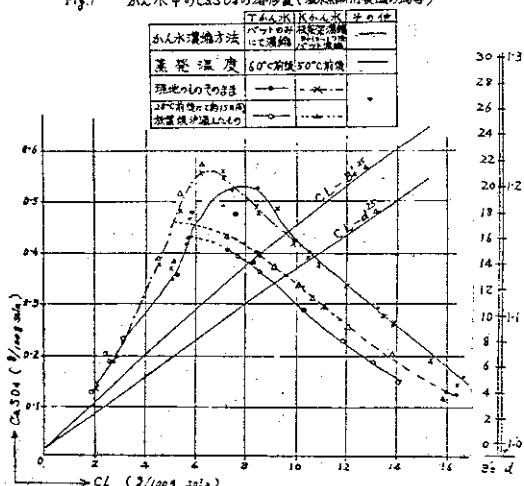
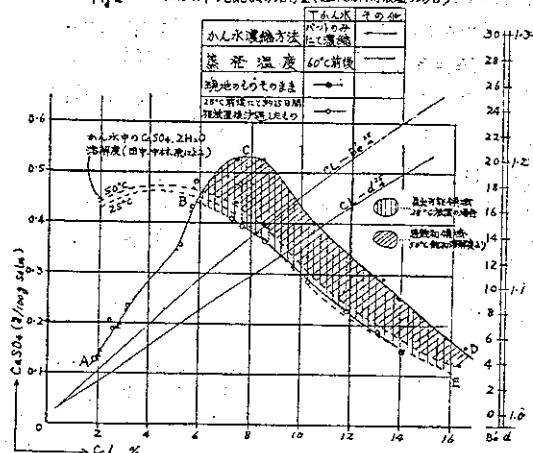
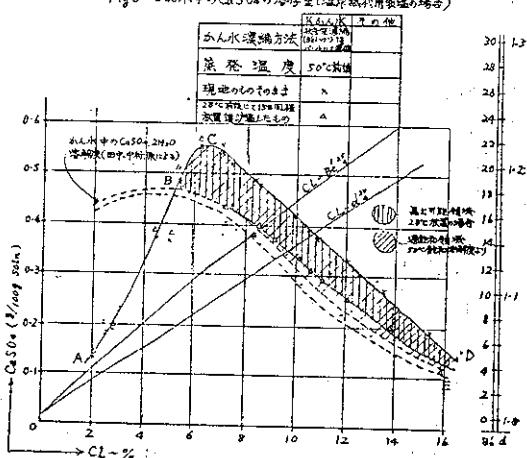
Fig.1 かん水中の CaSO_4 の溶存量(温泉熱利用製塗の場合)Fig.2 かん水中の CaSO_4 の溶存量(温泉熱利用製塗の場合)Fig.3 かん水中の CaSO_4 の溶存量(温泉熱利用製塗の場合)

Fig.4 かん水中のMgの溶存量(温泉熱利用製塗の場合)

