

白薩摩焼素地の改良研究

—茶じみの防止について—

窯業部 寺尾剛, 神野好孝, 川原キクエ, 藺田徳幸

An Improvement of Porcelain Body of White Satsuma Pottery

—Prevention of Green Tea Stain—

Tsuyoshi TERAO, Yoshitaka KAMINO, Kikue KAWAHARA and Tokuyuki SONODA

白薩摩焼の茶じみを防止するために、各種の市販粘土の性状を把握し、これと釉薬との関連について焼成温度、熱履歴、熱膨張等について検討した。市販粘土に県内産の incoming カオリンを25~30% 配合することにより茶じみと水漏れのない良好な素地坯土を得ることが出来た。この要因は、カオリンの添加により釉薬と素地との熱膨張差が適当な範囲に調整できたものと推察できた。

1. はじめに

吸水性のある精陶器質の素地に貫入の発生する透明釉を施釉する白薩摩焼は、ある程度の茶じみは当然発生することは必然である。しかし近年その茶じみによる汚染の少ないものが消費者の要望として多くなってきており、また県外への販路拡大の隘路となっている。そこでこれまでにこれらの問題に対処するため現在市販されている坯土について基礎的性質と、焼成パターンによる貫入の発生状態、茶じみ、水漏れについて調べたり。

本研究では、市販の坯土をベースとして種々の調査を行い、貫入の発生と茶じみの起こる原因を調べた。その結果、素地の熱膨張と貫入の発生状況及び茶じみの関係について良好な結果を得たので報告する。

2. 実験

2.1 坯土及び釉薬の調整

過去に行った素地研究の結果からカオリン質の坯土が茶じみ、水漏れの防止に良好であったので、

本研究では市販の2種類(A, B)と鹿児島県入来町産のカオリン(硫化帯カオリン, 硫化帯仮焼カオリン, 酸化帯カオリン)の組合せで配合した。釉薬は釜戸長石60%合成土灰35%蛙目粘土5%の組成で配合したものを、湿式ポットミルで3時間摩砕し、素焼素地に施釉した。原料の化学組成及び鉱物組成を表1に、坯土の調査及び鉱物組成を表2に示す。

2.2 成形及び焼成

器物はロクロ成形、機械ロクロ成形で湯呑を、常圧鑄込み成形で小花瓶を成形した。焼成はガス窯(0.3m³)を用いて、酸化炎雰囲気中でSK7及びSK8まで9時間焼成をおこなった。

2.3 貫入及び茶じみと水漏れの観察

焼成した器物について貫入の状況と茶じみの発生を観察した。貫入の大きさは2mm程度のものを△, 1mm以下のものを○で判別した。茶じみは各々の器物に市販のティパックのお茶をいれ、水漏れと24時間経過後の茶じみの状態を目視により観察し、水漏れと茶じみの出ている良好なものを○, やや出ているものを△, 著しく出ているもの

を×で判別した。

2.4 焼成物の物性測定

器物と同じ条件で焼成したテストピースは吸水率と焼成収縮を測定した後、熱膨張の測定とX線回折による生成鉱物の同定を行った。釉薬の熱膨張は器物と同じ条件で別に単独で塊状に焼結した後測定試料を切り出して熱膨張を測定した。

また、器物の表面と切断破面に対し、メチレンブルー溶液を用いた浸透・着色試験を行い浸透、拡散の状況観察と、マイクロ스코ープによる釉薬表面の貫入状態を観察した。

3. 結果と考察

X線回折の結果を図1に示す。これより、焼成後の素地はムライト、クリストバライト、石英などより構成されていることが判る。

素地の熱膨張測定結果を図2に示す。この熱膨張曲線を見ると、200℃付近と600℃付近に急激な膨張率の変化が現れている。これは、200℃付近はクリストバライトの、600℃付近は石英の転移に伴うものと考えられる。

一方、釉薬の熱膨張曲線は室温～700℃付近ま

表1 素地原料の化学組成及び鉱物組成 (Wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	lg.loss	カオリン	石英	長石	その他
A 坏土	52.94	31.97	1.16	0.69	1.23	0.17	0.60	0.16	10.0	74.0	11.5	11.8	2.7
B 坏土	57.15	28.35	1.28	0.71	1.50	0.09	0.23	0.16	9.0	66.2	19.6	10.7	4.0
入来硫化帯カオリン	46.60	37.70	0.76	0.85	—	—	0.04	0.03	13.3	95.3	2.2	—	2.5
入来酸化帯カオリン	49.61	35.46	1.39	0.71	—	—	0.15	0.01	12.67	89.0	7.8	0.7	2.5

表2 素地の配合及び鉱物組成 (Wt%)

	No 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A 土	20	30	40	50	60	70	80	20	30	40	50
B 土	80	70	60	50	40	30	20	80	70	60	50
入来硫化帯カオリン	25	25	25	25	25	25	25				
入来硫化帯素焼カオリン※								20	20	20	20
入来酸化帯水簸カオリン											
カオリン	73.3	73.9	74.5	75.1	75.8	76.4	77.0	72.4	73.0	73.7	74.3
石 英	14.8	14.2	13.5	12.9	12.2	11.6	10.9	15.4	14.7	14.0	13.4
長 石	8.7	8.8	8.9	9.0	9.1	9.2	9.3	9.1	9.2	9.3	9.4
そ の 他	3.2	3.1	3.1	3.0	2.9	2.8	2.8	3.1	3.1	3.0	2.9
	No12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
A 坏土	60	70	80	100	100	100	100		50	100	
B 坏土	40	30	20					70			100
入来硫化帯カオリン								30			
入来硫化帯素焼カオリン※	20	20	20	20	25	30	35				
入来酸化帯水簸カオリン									50		
カオリン	75.0	75.7	76.3	77.6	78.3	79.0	79.6	74.9	81.5	74.0	66.2
石 英	12.7	12.0	11.3	10.0	9.7	9.4	9.2	14.4	9.7	11.5	19.6
長 石	9.5	9.6	9.7	9.8	9.5	9.1	8.8	7.5	5.9	11.8	10.7
そ の 他	2.8	2.7	2.7	2.6	2.5	2.5	2.4	3.2	2.9	2.7	3.3

※ 硫化帯カオリンを850℃で素焼

では直線的であるが、700~800℃では急激に膨張し、800℃以上では収縮している。これは、釉薬のガラス転移とその後の軟化と考えられている。

ここで冷却過程における素地と釉薬の関係を図3で考えてみる。素地上の釉薬が固化する温度をいま750℃と仮定する²⁾。ここにおいて素地と釉薬は歪がない状態と考えられるが、それ以下の温度では釉薬の収縮が素地より大きいので膨張率の差が釉薬表面に引張応力として働く。この結果釉薬にはこの応力を解消するため貫入が発生する。そこで750℃を熱膨張差0としたときの室温での熱膨張差を算出した。

測定の結果を表3に示す。No 1~7ではA坏土

とB坏土の組合せに入来硫化帯カオリンを25部加えたもので、A坏土の割合が増加すると素地の吸水率は低下するが、茶じみは出易くなる傾向にある。これを熱膨張差でみるとNo 1~4は0.1~0.15%の範囲にあり、No 5~7では0.16~0.17%とやや大きくなっている。

硫化帯仮焼カオリンを加えたものはNo 8~14であるが、No 8~10では熱膨張差が0.14~0.15%の範囲にあり茶じみの発生は少なく、No 11~14は熱膨張差が大きく茶じみが出る傾向にある。仮焼カオリンを多く用いると、生カオリンに比べ素地の吸水率は大きいですが、白色度は高くなり茶じみは少ない。またセルペンとして使用するために素地割

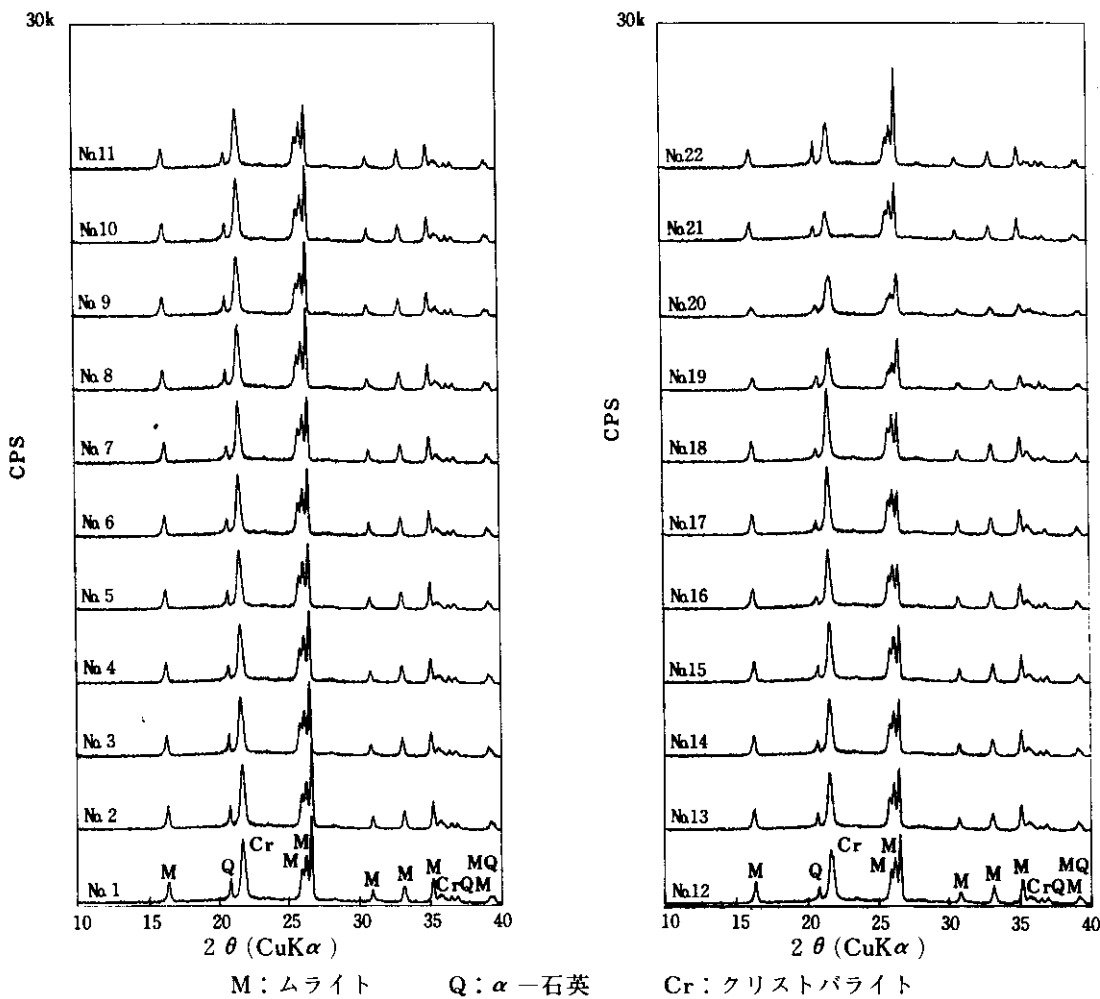


図1 焼成した素地のX線回折図

れが起きにくいので大物の成形に適している。

A 坏土のみに仮焼カオリンを添加したものはNo 15~18であるが、No15, 16は熱膨張差が0.16~0.17%とやや大きく茶じみは出やすい。No17, 18は0.12~0.14%と熱膨張差が小さくなり、茶じみも少なく良好な範囲である。

B 坏土に硫化帯カオリンを加えたものでは、カオリン添加量が20%以下で茶じみ傾向を示し、40%以上になると機械ロクロ製品に素地割れが起こりやすい傾向であった。これはカオリンの添加量が増加することにより坏土の粒度が細くなりすぎるのが原因と思われる。カオリンの添加量はNo 19の30%位が良好であった。

A 坏土に酸化帯水箴カオリンを50%加えたもの

は、坏土試験の中で最も白色度が高く、茶じみと水漏れも無かったが、他の坏土に比べ貫入がやや荒目であった。これは用いたカオリンに硬質カオリンの混入が多く、素地収縮が小さかったためと考えられるので、さらに原料調整の検討が必要である。

No21, 22は本研究で改良坏土のベースとして用いた茶じみがしやすい市販粘土で熱膨張差が0.17~0.19%と大きい。

実験結果より 200℃付近の急激な収縮のあるものは膨張率差は0.1~0.15%となり茶じみの発生は少ない。ところがこの収縮の少ない場合は熱膨張差は0.15%以上となり茶じみは出やすくなる。

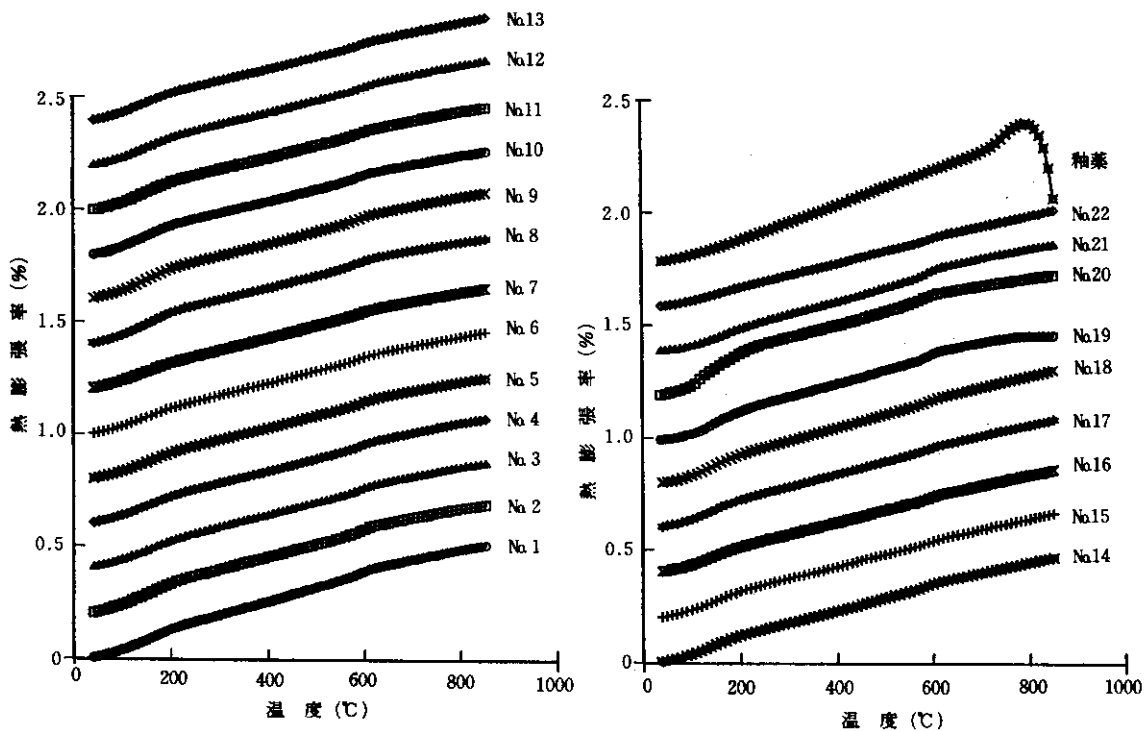


図2 焼成した素地及び籾葉の熱膨張率

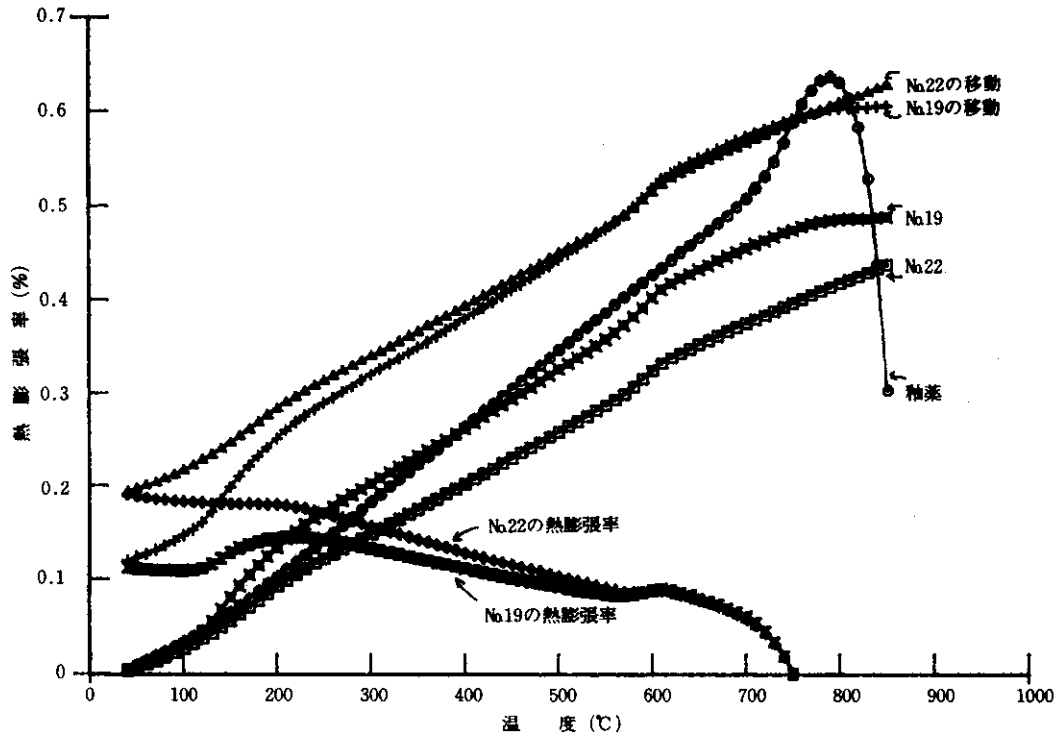


図3 冷却過程における素地と釉薬の熱膨張の関係

表3 釉薬と素地との熱膨張差と茶じみの状態

熱膨張差% 貫入 茶じみ 吸水% 収縮%					熱膨張差% 貫入 茶じみ 吸水% 収縮%						
No 1	0.1202	△	○	4.9	14	No12	0.1535	○	△	6.5	15
No 2	0.1350	△	○	4.8	14	No13	0.1620	○	△	6.5	15
No 3	0.1506	○	○	4.2	14	No14	0.1606	○	△	5.4	15
No 4	0.1520	○	○	3.5	14	No15	0.1667	○	△	4.7	16
No 5	0.1669	○	△	3.5	15	No16	0.1762	○	△	5.2	16
No 6	0.1671	○	△	2.5	15	No17	0.1464	○	○	5.6	16
No 7	0.1713	○	△	2.3	16	No18	0.1273	△	○	6.3	16
No 8	0.1456	△	○	9.3	15	No19	0.1127	△	○	8.7	13
No 9	0.1447	△	○	8.6	14	No20	0.0621	△	○	14.7	12
No10	0.1533	○	○	7.7	14	No21	0.1904	○	×	2.5	12
No11	0.1567	○	△	6.8	14	No22	0.1747	△	×	6.9	12

○：茶じみのないもの， △：茶じみのややでているもの

○：貫入の細いもの， △：貫入のやや荒いもの

図4～5はメチレンブルーによる着色試験の結果を模式化したものである。茶じみの出にくい素地は釉薬面に溶液を落としても図4-1、4-2のように素地内まで浸透していない。また試験片の一端を溶液中に浸すと図4-3のように素地内の中央部が浸透速度が速く、釉薬面に近い方が遅いので山型状態に浸透を起す。

これに比べ茶じみの出やすい素地の場合は、溶液を釉薬面に落とすと図5-1、5-2のように瞬時に素地内に入り、図5-3のように釉薬面に近い方が浸透速度が速く、中央部が遅い、いわゆる谷型に浸透する。

このことは茶じみのでやすい素地の場合、釉薬面とそれに近い素地の間に溶液の浸透しやすい隙間があると考えられる。

また、図6、7は茶じみのでやすい素地とでに

くい素地をマイクロ스코ブにより釉薬表面を観察したもので、貫入は素地と釉薬の界面から発生し表面に達していることが判る。図6には貫入部分に隙間が全く見あらず、図7では貫入中に欠けたような開孔部分が多く見られる。この違いは素地と釉薬との熱膨張率の差に起因するものと考えられ、熱膨張率差の大きい素地の貫入は表面が開孔していることが観察され、膨張率差が小さいものはこの開孔が小さい。メチレンブルーの表面着色試験結果と併せて考慮すると、茶じみはこの開口部分からお茶が入り込み、素地内を浸透して表面に濃縮されたものと推察できる。

白薩摩焼で問題になっている汚い茶じみの発生はこの開口度の大小に起因していることが判った。開口度の大きいもの、即ち熱膨張差の大きいものは青黒く汚い茶じみとなるが、開口度の小さいも

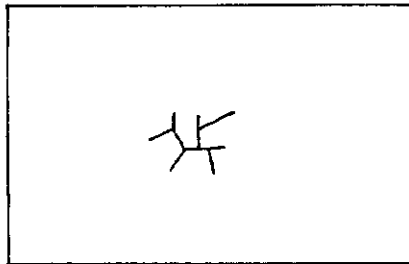


図4-1 釉表面

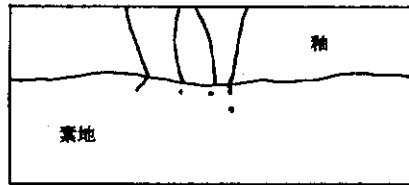


図4-2 断面

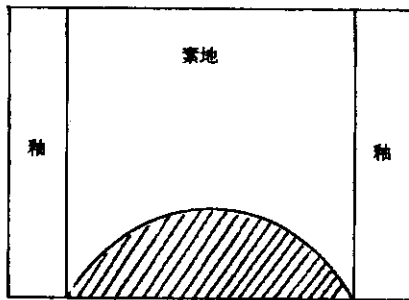


図4-3 断面

図4 茶じみの出にくい素地

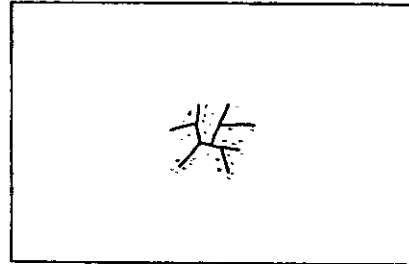


図5-1 釉表面

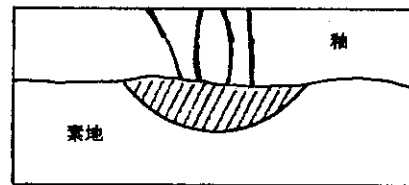


図5-2 断面

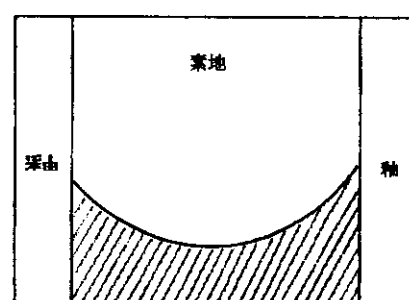


図5-3 断面

図5 茶じみの出やすい素地

のすなわち熱膨張差の小さいものは茶褐色の茶じみとなり汚くならない。

これらの結果から汚い茶じみの発生を防ぐには焼成後の素地に適量の石英とクリストバライトを発生させて、熱膨張差を調節させることが必要であることが判った。すなわち実験の配合からもわかるように石英は坯土に最初から含有されているが、クリストバライトはカオリンの分解により発生するので生素地にカオリンを添加することで素地と釉薬との熱膨張差の調節を解決できることが判った。

4. おわりに

素地改良試験で鉱物組成や素地と釉薬との熱膨張差の違いとによる茶じみ、水漏れ及び貫入の状態を検討した結果、次のように知見を得た。

① 素地の吸水率と茶じみ、水漏れの相関は見ら

れない。

- ② 貫入には開口度の大きい貫入と隙間の開口度の小さい貫入があり、開口度の大きい貫入のほうが汚い茶じみや水漏れが発生し易い。
- ③ 坯土調整にカオリンを多く用いるとムライトの他にクリストバライトが生成され、このクリストバライトの転移に伴う容積変化が熱膨張率差を小さくする。
- ④ 釉薬と素地の熱膨張率差を0.1～0.15%の範囲に調整すると開口度の小さい貫入を作ることが出来る。

参 考 文 献

- 1) 袖山研一他：鹿児島県工業技術センター研究報告，2，85（1988）
- 2) 稲田博：窯業協会誌，86，2，77（1978）

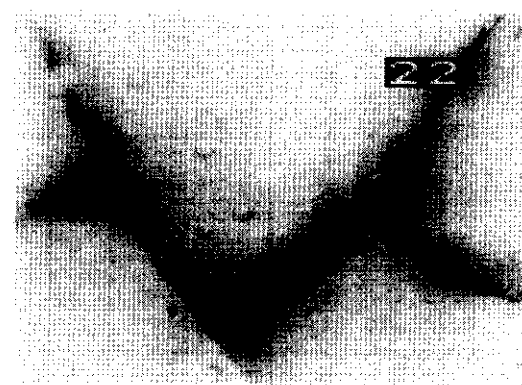
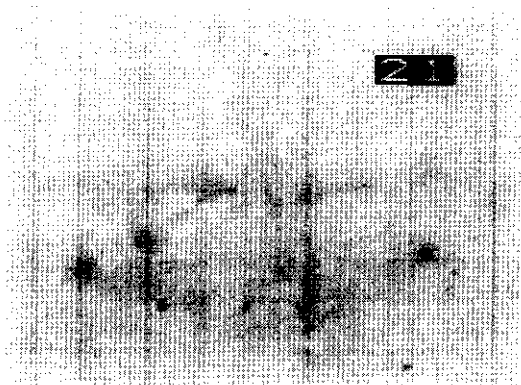
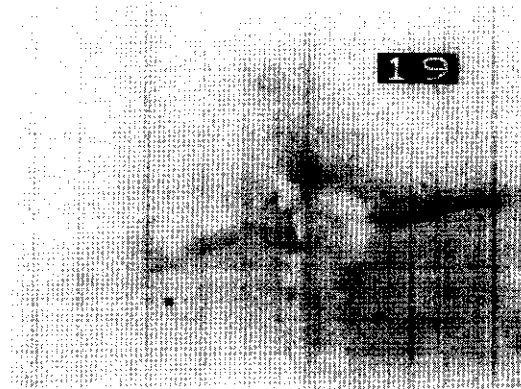


図6 茶じみのでにくい釉素面

図7 茶じみのでやすい釉素面