

古薩摩の微細貫入釉薬に関する研究

デザイン・工芸部 桑原田聡，澤崎ひとみ，寺尾剛

Study on the Fine Microcracks in Glaze of Old Satuma Pottery

Satoru KUWAHARADA, Hitomi SAWASAKI and Tsuyoshi TERAO

古い時代の白薩摩焼にみられる微細貫入釉薬について現在の白薩摩と比較検討した結果、古薩摩は釉薬層が厚く、多くの気泡が釉薬内に発生しており、この気泡が貫入を更に分岐しているため非常に複雑な貫入となっていた。また各種の市販原料を用いた配合・焼成試験の結果、釉薬組成中の Na_2O 、 K_2O 成分を多くして、熱膨張係数を大きくすることで、素地 - 釉薬の熱膨張差が大きくなり、多くの貫入が発生した。これら釉薬の組成や厚さ等を制御することで、古薩摩の微細貫入とほぼ同等の微細な貫入が得られた。

Keyword：貫入，釉薬，陶磁器，薩摩焼

1. 緒言

白薩摩焼は、貫入（釉薬に発生したヒビ割れ）を特長の一つとしており、この貫入の入り具合や細かさ等が、しばしば製品の品質を左右する。現存する江戸～明治時代の古い薩摩焼では、二重貫入や八重貫入と呼ばれる微細な貫入の作品がみられるが、近年では県内における良質原料の枯渇化や安価な県外産原料の流入等の影響で、細かい貫入を得ることが難しくなっている。

また一般的に貫入は、製品の欠陥として取り扱われるため、これらを防止する技術については様々な研究が行われているが、貫入を微細化する技術については、ほとんど検討されていない。

そこで過去の文献や古い時代の試料の分析や解析を行い、現在の試料との比較等を基に微細貫入の発生要因の検討や代替原料を用いた微細貫入釉薬の開発を行った。

2. 実験

2.1 古薩摩と現在の白薩摩の比較

古薩摩試料として、協力企業から県内原料を使用していた頃の作品および素地原料（以下、古薩摩素地）の提供を受けた。また現在、白薩摩で使用している市販原料を比較試料として、素地原料に福島釉薬(株)製上仁清粘土（以下、

市販素地）、釉薬に市販原料を調合した釉薬（以下、市販釉薬）を用いた。これらの素地および釉薬の化学組成を表1に示す。古薩摩釉薬については焼成前の原料が入手できなかったため文献値¹⁾を用いた。

古薩摩の作品および現在の白薩摩製品の釉薬表面と切断面についてデジタルマイクロスコープ（(株)キーエンス製 VH-8000C）を用いて観察した。

素地原料については、原料および焼成体の鉱物組成を粉末 X 線回折法にて測定を行った。装置は(株)リガク製 Geigerflex を用いて、 0.05° ステップ、スキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ 、電圧 40kV、電流 30mA の条件で測定した。また焼成体の熱膨張収縮の測定は、(株)リガク製 thermo plus システムを用いて、室温から 1000 まで $10^\circ/\text{min}$ の昇温速度で行った。各原料の焼成体は、超高速昇温電気炉（アドバンテック東洋(株)製 KSH-2）を用いて、 $1.5^\circ/\text{min}$ で昇温し 1250 で 10 分保持した後自然冷却した。

2.2 微細貫入釉薬の開発

微細貫入釉薬の開発として、各種の市販原料を用いて釉薬の配合を行った。配合した釉薬は、素焼素地に約 3mm と約 5mm の厚さとなるように施釉した後、超高速昇温電気炉を用いて焼成し試料を作製した。焼成後の試料は、デジタルマイクロスコープで貫入の細かさの観察を行った。

表 1 古薩摩および市販試料の化学組成

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
古薩摩素地	56.6	29.4	0.72	0.83	0.13	0.13	0.72	1.93
市販素地	56.8	28.0	1.16	0.69	0.30	0.16	0.50	1.23
古薩摩釉薬	63.1	21.1	0.47	-	8.85	0.73	2.42	4.63
市販釉薬	55.9	12.7	0.36	0.09	14.1	2.01	2.17	4.69

表2 釉薬原料の化学組成

(wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
福島長石	72.5	15.2	0.06	0.05	0.55	0.01	3.27	8.01
釜戸長石	74.3	13.5	0.00	0.07	0.67	0.15	2.87	4.87
ネフェリン長石	59.3	22.8	0.06	0.09	0.32	0.17	10.4	4.16
インド長石	65.2	19.4	0.15	0.10	0.10	0.01	2.51	12.3
合成土灰	15.9	5.53	0.77	0.13	39.1	5.56	0.46	1.10
石灰石	0.12	0.02	-	-	55.1	0.61	-	-
蛙目粘土	51.8	28.9	1.43	0.92	0.23	0.41	0.18	2.35

表3 釉薬の配合条件

	市販釉薬	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
福島長石	31	31	31	31	31	31	31
釜戸長石	31	31	31	31	31	31	31
合成土灰	33	33	33	33	33	33	33
炭酸バリウム		10	20	30			
炭酸ストロンチウム					10	20	30
蛙目粘土	5	5	5	5	5	5	5

	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
ネフェリン長石	80	70	60				50	35	20	30
インド長石				80	70	60	20	35	50	40
合成土灰	20	30	40	20	30	40	30	30	30	25
石灰石										5
蛙目粘土										5

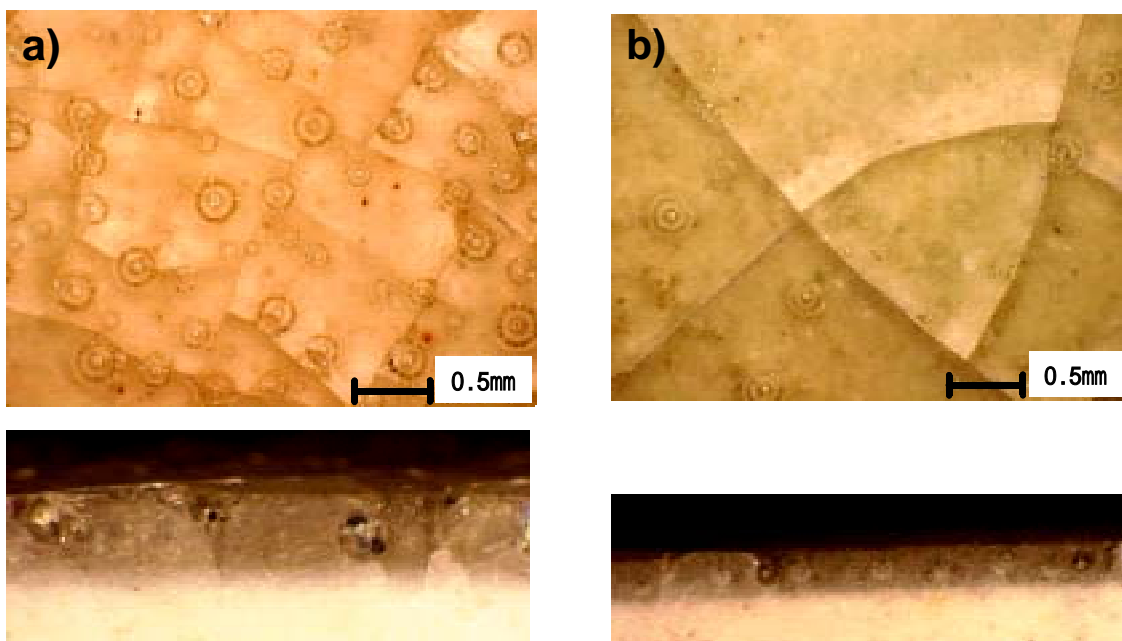


図1 釉薬の表面および断面写真 (a : 古薩摩試料, b : 現在の白薩摩)

使用した釉薬原料の化学組成を表2に、各釉薬の配合条件を表3に示す。ここで配合に使用した釉薬原料のうち炭酸バリウム、炭酸ストロンチウムについてはナカライテスク(株)製一級試薬を使用した。

市販釉薬および開発した微細貫入釉薬について、熱膨張収縮の測定を行った。これら釉薬の熱膨張は、配合・焼成試験と同様の条件で塊状に焼結した後、試料を切り出して測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 古薩摩と現在の白薩摩の比較

表1から各試料の化学組成として素地では大きな違いはみられないが、釉薬については、古薩摩釉薬が市販釉薬よりSiO₂、Al₂O₃の量が多く、CaO、MgOといったアルカリ土類金属酸化物の量が少ない。

次に釉薬の表面および切断面の観察写真を図1に示す。図1から明らかなようにaの古薩摩試料は、bの現在の白薩摩と比較すると、釉薬層が厚く(古薩摩:約0.45mm,現在の白薩摩:約0.2mm)、貫入および気泡の数が非常に多くみられる。また古薩摩試料では、発生している貫入が多くの気泡で更に分岐され、より複雑な貫入となっていることがわかる。

素地原料のX線回折結果を図2に、焼成体のX線回折結果を図3に示す。図2から原料の鉱物組成としては、古薩摩素地、市販素地ともにカオリナイト、石英を主要鉱物としているが、付随鉱物として市販素地では長石類のみであるのに対し、古薩摩素地では長石類の他にセリサイト、みょうばん石であるアルナイトを含む。これらの素地原料を1250で焼成した場合での鉱物組成として、古薩摩素地、市販素地ともにムライト、石英、クリストバライトが認められる。一般的に素地原料に含まれるカオリナイトからムライトとクリストバライトが生成され、セリサイトや長石、石英の一部等がガラス相を形成し、残りの石英が残留する。図3の各ピーク強度から古薩摩素地では市販素地と比較して、ムライトの生成量が多く、クリストバライトが少ない。また残留石英の量が市販素地と比較して多いことがわかる。

次に各焼成体の熱膨張測定結果を図4に示す。図4から古薩摩素地および市販素地で580付近での石英の膨張収縮がみられる。また市販素地では石英の膨張収縮に加え、200付近でのクリストバライトによる膨張収縮が確認できる。これは市販素地焼成体のクリストバライト生成量が古薩摩素地よりも多いというX線回折結果と一致する。また市販釉薬の転移温度(750前後)における素地の熱膨張係数は、古薩摩素地で $5.45 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、市販素地で $5.70 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり、古薩摩素地が低膨張性であるといえる。

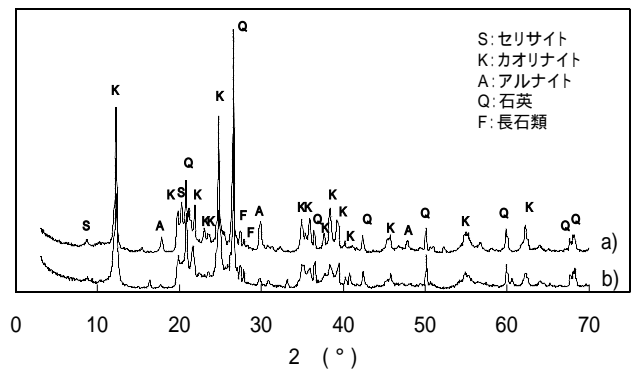


図2 素地原料のX線回折結果
(a:古薩摩素地, b:市販素地)

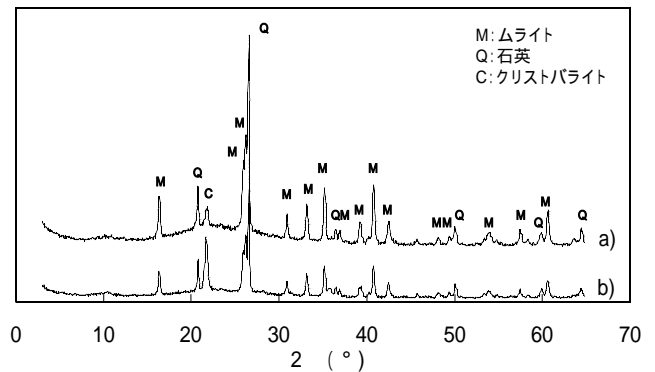


図3 焼成体のX線回折結果
(a:古薩摩素地, b:市販素地)

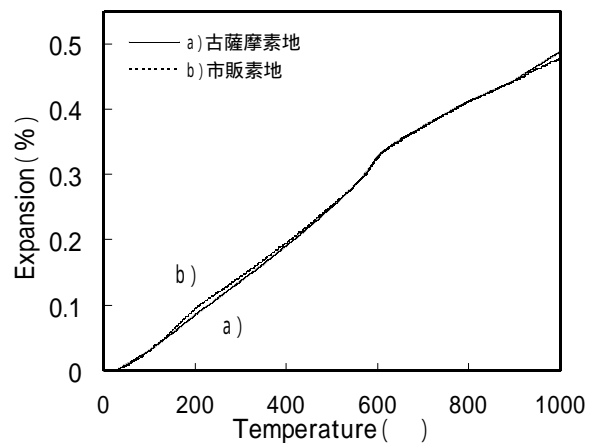


図4 焼成体の熱膨張測定結果

ここで貫入の発生防止例として、焼成素地における石英およびクリストバライトの量が多い程、熱膨張係数が高くなるために貫入が入りにくいとの報告があり²⁾、このことから逆に素地の鉱物組成として、石英およびクリストバライトの量が少ないほど貫入を多く発生させるのではないかと考えられる。実際に古薩摩素地では、クリストバライトの生成量が少なく、市販素地よりも熱膨張係数が低いことから、微細貫入の発生要因の1つに焼成素地の鉱物組成の影響が考えられる。

3.2 微細貫入釉薬の開発

貫入発生の主因としては、一般的に釉薬と素地との熱膨張係数の差であるといわれており、素地の熱膨張係数が小さく、また釉薬の熱膨張係数が大きいほど熱膨張差は大きくなる。釉薬の熱膨張係数を考えるうえで、釉ガラスの熱膨張係数の計算式として次の(1)式が提案されている³⁾。

$$\alpha_g = K \sum_{i=1}^n r_i^2 \times M_i / (Z_i \times C N_i) \dots (1)$$

ここで、 α_g ：釉の熱膨張係数 (K^{-1})、 K ：定数 (192×10^{-6})、 r_i ：陽イオンのイオン半径 (Å)、 M_i ：原子分率、 Z_i ：原子価、 $C N_i$ ：配位数を示す。

(1)式からイオン半径の大きい元素を多く含む原料を使用することで、釉薬の熱膨張係数が大きくなることわかる。また無色の釉材料を構成する元素として、Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Al, Si等があり、イオン半径が大きい順としては、 $K > Ba > Sr > Na > Ca > Li > Zn > Mg > Al > Si$ となる。表3の配合では、これらイオン半径の大きな元素 (K, Ba, Sr, Na, Ca) を多く含む原料を市販釉薬に添加または一部を置換したものである。配合した釉薬の(1)式を用いた熱膨張係数計算値と釉薬層を約5mmの厚さに施釉した釉薬 (No.10~12は約3mm) の貫入の細かさの結果を表4に示す。ここで貫入の細かさについては、デジタル

マイクروسコープを用いて釉薬表面を100倍の倍率で観察し、画面中における貫入の数から分類した。

No.1~6までの炭酸バリウムおよび炭酸ストロンチウムを加えた結果では、各原料の添加量に応じて熱膨張係数は大きくなるが、貫入の細かさへの影響は少ない。No.7~12では、 Na_2O の多いネフェリン長石、 K_2O の多いインド長石を市販釉薬の長石と置換したものであり、熱膨張係数の大きさに応じて、貫入の細かさも良好な結果となった。ただし、ネフェリン長石系の釉薬 (No.7~9) では、熔融状態での釉薬の流動性が高く、焼成で釉ガラスが流れやすい。またインド長石系の釉薬 (No.10~12) では、釉層が厚いとマット調となる。そこでNo.13~15では、ネフェリン長石とインド長石の配合比と貫入の細かさや釉調について検討を行ったところ、両長石を配合することで貫入は細かく、マット調への変化もなく、釉ガラスの流動性も改善する傾向がみられた。特にNo.14, 15では、古薩摩の微細貫入とほぼ同等の細かい貫入を得ることができた。また釉ガラスの流れやすさについては、他の原料等の配合を検討し、貫入の細かさに影響のない程度の配合として最終的にNo.16の配合となった。このときの釉薬表面の写真を図5に示す。しかし古薩摩釉薬では、文献値の化学組成から計算した熱膨張係数が小さいにもかかわらず微細な貫入が発生しているため、詳細は不明であるが熱膨張差以外の要因もあるのではないかと考えられる。

次に市販釉薬と開発した微細貫入釉薬 (表3 No.16) の熱膨張曲線を図6に示す。図6から微細貫入釉薬、市販釉薬ともに、室温~700℃付近までは直線的であるが、700~800℃では急激に膨張し、約800℃以上は収縮している。これは釉ガラスのガラス転移とその後の軟化と考えられる。このときの各釉薬の転移温度および転移温度における平均熱膨張係数は、微細貫入釉薬で710 ($9.39 \times 10^{-6} K^{-1}$)、市販釉薬で730 ($7.25 \times 10^{-6} K^{-1}$)であった。

表4 釉薬の熱膨張係数計算値及び貫入の細かさ

試料名	熱膨張係数計算値 ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	貫入の細かさ*
市販釉薬	7.87	E
古薩摩釉薬	6.60	A
No.1	8.34	D
No.2	8.77	D
No.3	9.18	C
No.4	8.46	D
No.5	9.00	D
No.6	9.49	C
No.7	9.92	A
No.8	10.2	A
No.9	10.5	A
No.10	9.29	B
No.11	9.64	A
No.12	10.0	A
No.13	10.0	B
No.14	9.92	A
No.15	9.80	A
No.16	9.57	A

*貫入の数が41以上：A, 31~40：B, 21~30：C, 11~20：D, 10以下：E

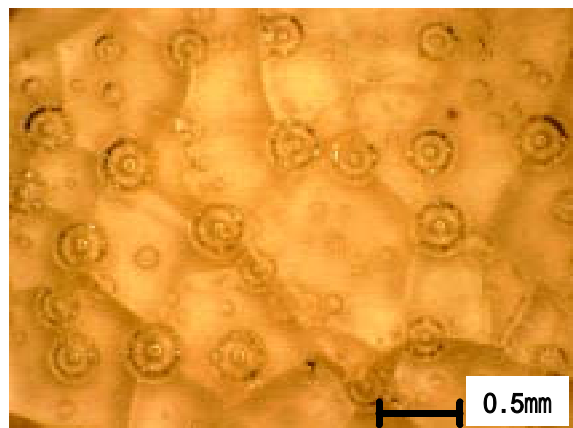


図5 開発した微細貫入釉薬の表面写真

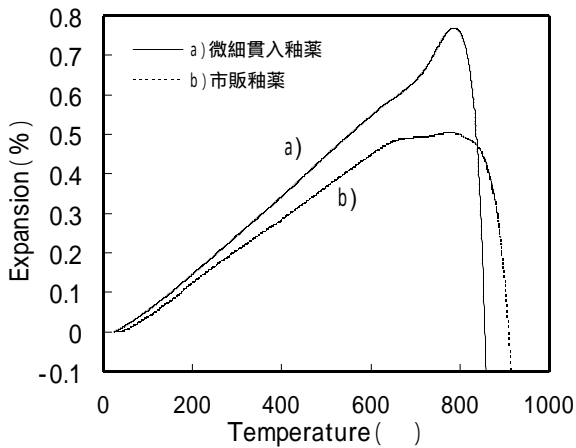


図6 釉薬の熱膨張測定結果

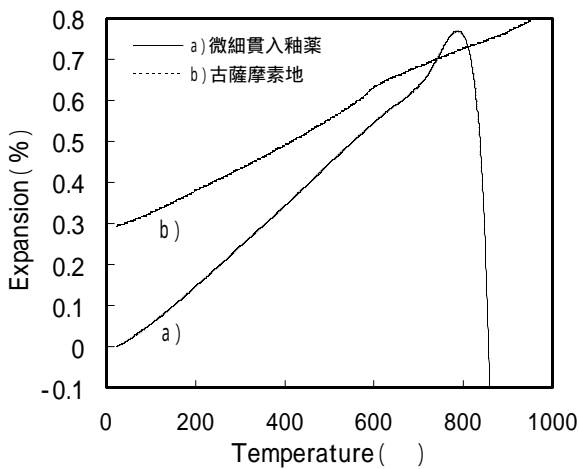


図7 古薩摩素地と微細貫入釉薬の熱膨張差の関係

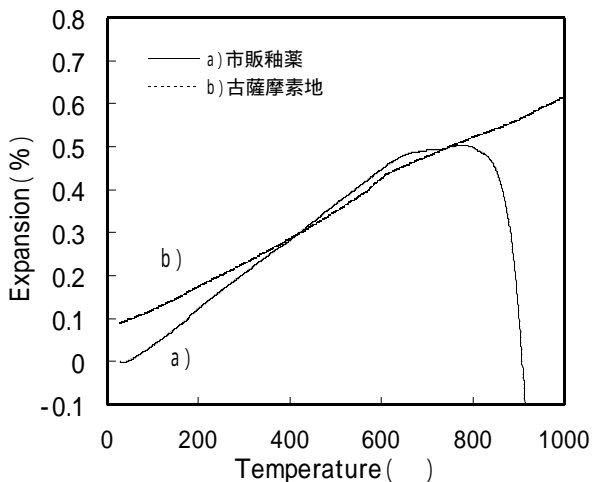


図8 古薩摩素地と市販釉薬の熱膨張差の関係

ここで冷却過程におけるまた微細貫入釉薬および市販釉薬と古薩摩素地との熱膨張の関係として、図7、図8で考えてみる。釉薬が固化し、素地との応力が発生する温度を750と仮定すると⁴⁾、この温度以下では、釉薬の収縮が素地よりも大きいために膨張率の差が釉薬への引張応力として働く。この結果、釉薬は応力を解消するために貫入が発生する。そこで、750を熱膨張差0としたときの室温での膨張差は、図7、図8から微細貫入釉薬で0.29%、市販釉薬で0.09%と3倍以上の差があった。このことから釉薬の熱膨張係数が大きく、その結果、素地との熱膨張差の大きい微細貫入釉薬では多くの貫入を発生させることができた。

4. 結 言

古い時代と現在の白薩摩の比較を基に微細貫入の発生要因の検討を行い、各種の市販原料を用いた配合・焼成試験の結果、以下の知見が得られた。

- (1) 古薩摩は現在の白薩摩に比べ、釉薬層が厚く、貫入および気泡の数が多い。
- (2) 古薩摩素地の焼成体は、市販素地の焼成体よりムライトの生成量が多く、クリストパライトの量が少ないために低膨張性であった。
- (3) Na_2O の多いネフェリン長石、 K_2O の多いインド長石等を配合した熱膨張係数の大きい釉薬を調整することで、古薩摩の微細貫入とほぼ同等の細かい貫入が得られた。
- (4) 古薩摩釉薬では、文献値の化学組成から算出した熱膨張係数が小さいにもかかわらず微細な貫入が発生しているため、微細貫入の発生要因として上記以外の他の原因も考えられる。

参 考 文 献

- 1) 野元堅一郎：鹿児島県工業試験場業務報告，5，9-11 (1957)
- 2) 稲田博：窯業協会誌，85，20-26 (1977)
- 3) 高嶋廣夫：“陶磁器釉の科学”，内田老鶴園 (1994)，p.135-140
- 4) 稲田博：窯業協会誌，86，38-47 (1978)

