

白薩摩焼素地の高品質化に関する研究 - 茶染みの低減・防止について -

桑原田聡^{*}，澤崎ひとみ^{**}，寺尾 剛^{***}

An Improvement of Chinaware Body of White Satsuma Pottery - Reduction and Prevention of Green Tea Stain -

Satoru KUWAHARADA, Hitomi SAWASAKI and Tsuyoshi TERAO

白薩摩焼でよくみられる茶染みの発生要因を検討した結果，吸水性のある陶器素地と貫入のある釉薬に内側の貫入からお茶が浸透し外側の貫入で水分のみが蒸発するため，お茶の成分が濃縮されたことが主な要因であることがわかった。これらを低減・防止する一手段として素地の吸水率を低下させる方法について検討を行い，長石やセリサイト等の煤熔原料を添加することで茶染みが低減され，約0.1%程度まで吸水率を低下させることで完全に防止できることがわかった。

Keyword：茶染み，陶磁器，薩摩焼，吸水率，貫入

1. 緒言

薩摩焼の中で白薩摩は，淡黄色素地に貫入といわれる細かいヒビのある透明釉を施釉した陶器で，これに色絵，金彩などの上絵付けを施していることなどを特徴としている。しかし，吸水性のある陶器質素地と釉薬にヒビのある貫入釉であるため，使用を重ねると茶染みが発生してくることはよく知られている現象である¹⁾。近年では，このような茶染みが敬遠される傾向にあり，茶染みが発生しない製品が求められている。

そこで，茶染みの発生した試料の表面や断面等の観察，また現在使用されている市販坯土の吸水率や鉱物組成などの物性評価を行うことで茶染みの発生要因を探り，その低減・防止の一手段として市販粘土をベースとして各種の陶磁器原料を添加し，素地の吸水率を低下させる方法について検討を行った。

2. 実験

2.1 茶染みの発生要因の検討

茶染みの発生した試料を半分に切断し，その切断面や釉薬表面を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。

今回，実験に使用した市販坯土は，薩摩焼で使用されている陶器用坯土の福島釉薬(株)製上仁清粘土および仁清粘土，比較用に有田焼などの磁器用坯土として使用されている天草粘土を用いた。これらの市販坯土の化学組成を表1に示す。

市販坯土はロクロ成形で器物を成形した後，常温で十分に乾燥し，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 /minで昇温を行い1200～1300 の所定温度で30分間保持した後，自然冷却した。得られた焼成体は，アルキメデス法で吸水率の測定を行った。また坯土に含まれる鉱物組成や1250 の焼成温度における生成鉱物の比較をX線回折装置（(株)リガク製 Geigerflex）を用いて行った。

2.2 陶磁器原料の添加効果と茶染みの影響

市販坯土の上仁清粘土をベースに各種の陶磁器原料を重量比で，8：2，7：3，6：4，5：5 の割合で配合した。この配合粘土を用いて，試作品の成形（猪口形）および焼成を行った。焼成温度は1250 で，得られた試作品を用いて吸水率の測定，生成鉱物の同定と茶染み試験を行った。茶染み試験は，市販の緑茶を試験体に入れ，熱湯を注いで24時間後の茶染みの状態を目視により観察し，茶染みの出ていない良好なものを ，やや出ているものを ，著しく出ているものを×で判別した。使用した各陶磁器原料の化学組成を表2に示す。

3. 結果と考察

3.1 茶染みの発生要因の検討

茶染み試料の観察結果として切断写真を図1に，釉薬表面の写真を図2に示す。これらの観察結果から素地中には茶染みがなく，釉薬の貫入部に集中していることを確認した。

次に市販坯土の焼成温度と吸水率との関係を図3に示す。図3から磁器用坯土である天草粘土が1200 以上の焼

^{*}素材開発部

^{**}デザイン・工芸部

^{***}デザイン・工芸部（現 大島紬技術指導センター）

表1 市販坯土の化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg. loss
上仁清粘土	46.9	35.0	0.61	0.35	0.25	0.10	0.77	1.66	14.3
仁清粘土	52.9	32.0	1.16	0.69	0.60	0.16	0.17	1.23	11.1
天草粘土	75.5	15.8	0.52	0.01	0.10	0.13	0.34	3.35	3.67

表2 陶磁器原料の化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg. loss
福島長石	72.4	15.2	0.06	0.05	0.55	0.01	3.27	8.01	0.38
大峠セリサイト	63.1	26.9	0.06	0.10	0.18	0.11	0.13	4.55	4.82
天草陶石	77.5	13.8	0.35	-	0.09	0.07	0.19	3.27	3.51
中国カオリン	45.9	38.5	0.58	0.13	0.04	0.25	0.16	1.21	13.1
珪石	98.1	0.72	0.17	0.13	0.03	0.04	0.15	0.33	0.21

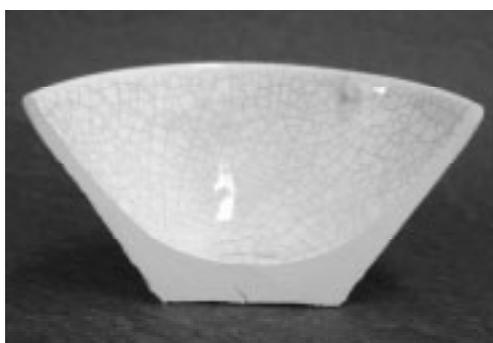


図1 茶染み試料の切断写真

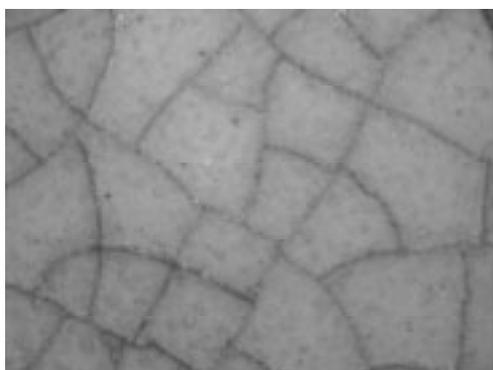
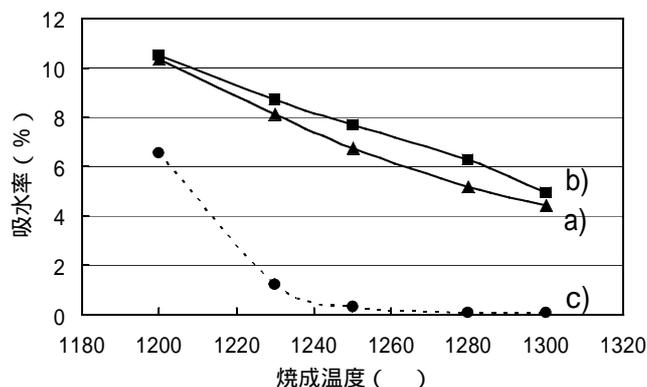


図2 茶染み試料の釉薬表面写真

図3 市販坯土の焼成温度と吸水率



(a: 仁清粘土, b: 上仁清粘土, c: 天草粘土)

成温度で大きく吸水率が低下し、一般的な磁器の焼成温度である1280~1300 °Cでは0.05%程度とほぼ0に近い値となったのに対し、陶器用坯土である仁清、上仁清粘土は焼成温度が高くなることで緩やかに吸水率が低下するが、1300 °Cでも4.5%前後であった。また、薩摩焼の焼成温度である1250 °C程度では約7%前後の吸水率であった。これらの原因として、坯土中に含まれるカオリナイトの量と長石やセリサイトといった煤熔原料の量との影響が考えられる。カオリナイトを主成分とするカオリン質粘土の一般的な耐火度は1730~1770 °Cと高く²⁾、逆に長石等は1150~1200 °C付近から熔融する³⁾。カオリナイトなどの耐火性のある鉱物を多く含む坯土では、1200~1300 °C程度の範囲で焼成温度を高くしても吸水率が大きく低下することはないが、長石やセリサイト等を多く含む坯土では、1150~1200 °C以上の焼成温度で吸水率が大きく低下するため、両者の配合比と焼成温度が焼成体の吸水率に大きく影響を及ぼすことが示唆された。

市販坯土のX線回折結果を図4に、焼成体のX線回折結果を図5に示す。図4から坯土の鉱物組成としては、陶器用の仁清粘土、上仁清粘土ともに大差がみられず、カオリナイト、石英、長石類などの鉱物を含有していた。一方、磁器用の天草粘土については、陶器用粘土と同様にカオリナイト、石英、長石類などの鉱物を含有するが、これ以外にセリサイトを含むことや陶器用粘土と比較して回折ピークの強度比からカオリナイトの量が少なく、長石類を多く含んでいることがわかる。これらの坯土を1250 °Cで焼成した場合での鉱物組成としては、陶器用粘土でムライト、石英、クリストバライト、磁器用粘土でムライト、石英が認められる。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、石英の一部等が非晶質ガラス相を形成し、残りの石英が残留する⁴⁾。図5の各ピーク強度から磁器用粘土は陶器

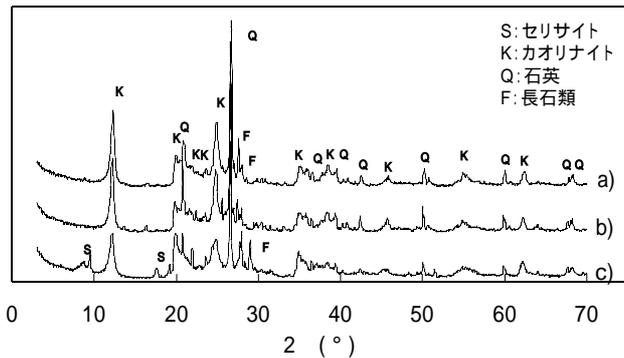


図4 市販粘土のX線回折結果

(a: 仁清粘土, b: 上仁清粘土, c: 天草粘土)

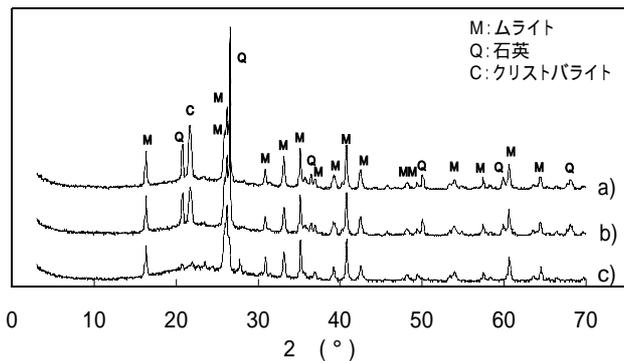


図5 市販粘土焼成体 (1250 °C) のX線回折結果

(a: 仁清粘土, b: 上仁清粘土, c: 天草粘土)

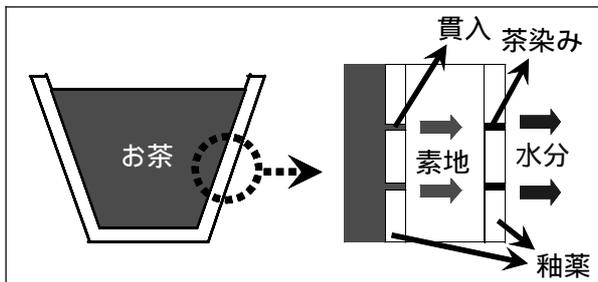


図6 茶染み発生モデル図

用粘土と比較して、石英の量が少なく、クリストバライトが認められない。これは長石、セリサイト等の煤熔原料から生成されたガラス相へ溶融したためではないかと考えられるが、このように生成するガラス相が多くなることで焼成体の吸水率が低下することが図3の結果からもわかる。

以上のことから、茶染みの発生要因としては図6のモデル図に示すように、陶器素地の吸水率が高いために内側の貫入からお茶が浸透し、外側の貫入では水分のみが蒸発することで、お茶の成分であるタンニンや鉄分等が濃縮された結果ではないかと考えられる。

3.2 陶磁器原料の添加効果と茶染みの影響

陶磁器原料の配合比と吸水率との関係を図7に、焼成体のX線回折結果を図8-1~5に示す。図7中の点線は陶器用市販粘土の吸水率で、焼成温度が1250 °Cのときに7.4%であった。また図7のa), b)は福島長石, 大峠セリサイ

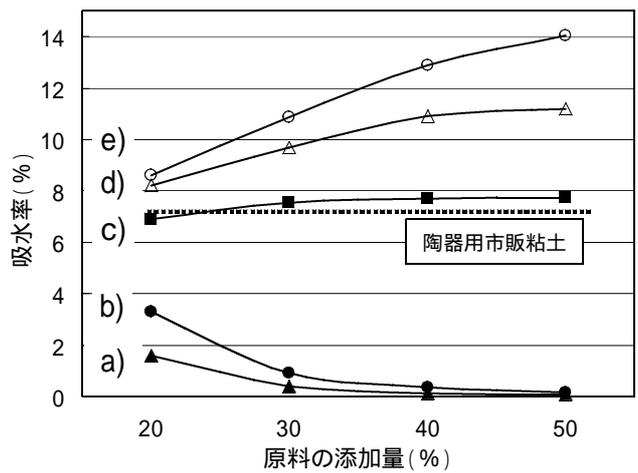


図7 陶磁器原料の配合比と吸水率との関係

(a: 福島長石, b: 大峠セリサイト, c: 天草陶石, d: 中国カオリン, e: 珪石)

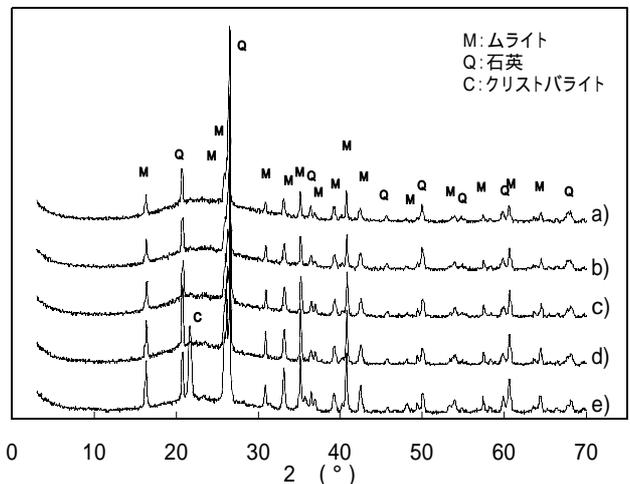


図8-1 福島長石を配合した焼成体のX線回折結果

(a: 福島長石: 上仁清粘土 = 5:5, b: 4:6, c: 3:7, d: 2:8, e: 0:10)

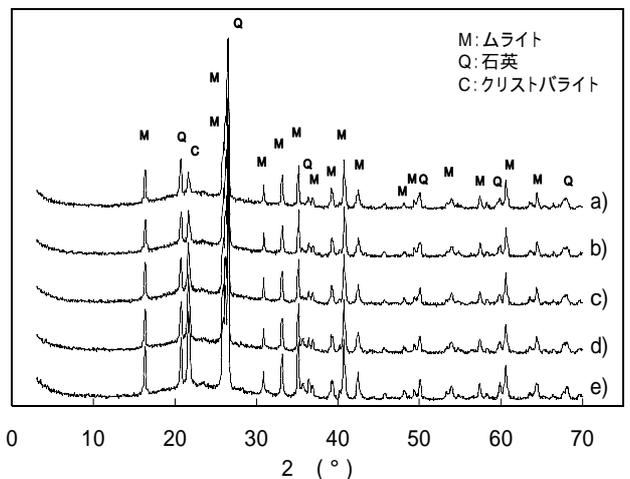


図8-2 大峠セリサイトを配合した焼成体のX線回折結果

(a: 大峠セリサイト: 上仁清粘土 = 5:5, b: 4:6, c: 3:7, d: 2:8, e: 0:10)

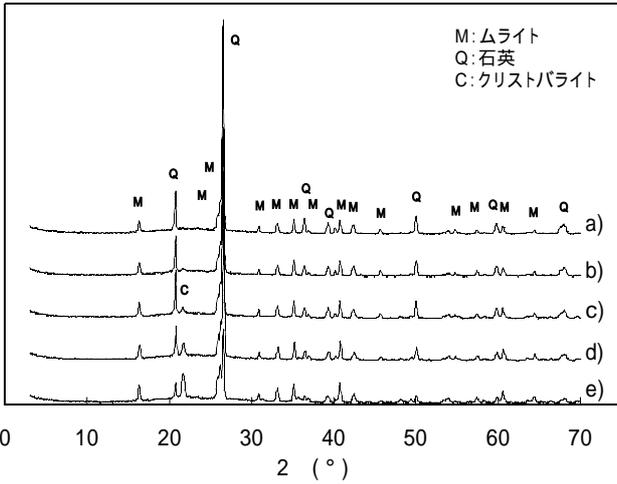


図8-3 天草陶石を配合した焼成体のX線回折結果
(a: 天草陶石 : 上仁清粘土 = 5 : 5, b = 4 : 6, c = 3 : 7, d = 2 : 8, e = 0 : 10)

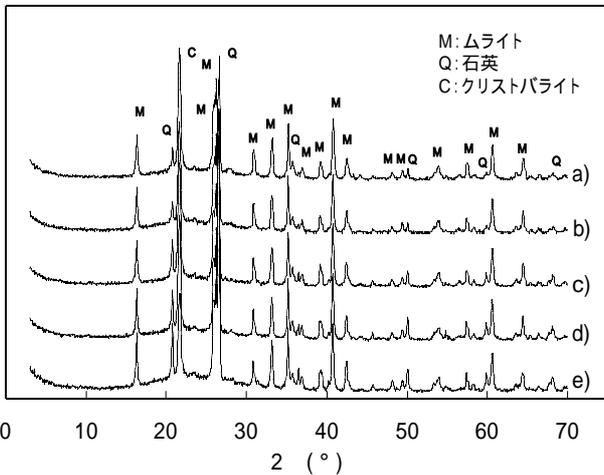


図8-4 中国カオリンを配合した焼成体のX線回折結果
(a: 中国カオリン : 上仁清粘土 = 5 : 5, b = 4 : 6, c = 3 : 7, d = 2 : 8, e = 0 : 10)

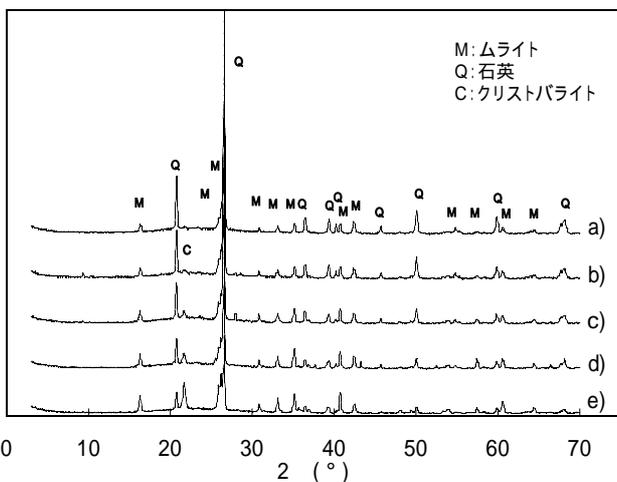


図8-5 珪石を配合した焼成体のX線回折結果
(a: 珪石 : 上仁清粘土 = 5 : 5, b = 4 : 6, c = 3 : 7, d = 2 : 8, e = 0 : 10)

トを配合した場合であるが、その配合量の増加に伴って吸水率は低下した。これは図8-1, 2のX線回折結果からも煤熔成分が増加することでガラス相が増大し、生成されるムライト量の減少、クリストバライトの回折ピークの消失などが確認できる。次に図7c)の天草陶石を配合した場合には、若干吸水率が高くなったが大きな変化はみられなかった。この理由は不明であるが、焼成体のX線回折パターン(図8-3)も同様に大きな変化が確認されなかった。図7d), e)の中国カオリン, 珪石を配合した場合, 配合量の増加に応じて吸水率が高くなった。中国カオリンでは, カオリナイトから生成されるムライト, クリストバライト相の増加(図8-4), 石英では残留した石英相の増加(図8-5)といった結晶相が増え, 相対的に非晶質のガラス相が減少した影響ではないかと考えられる。

図9に茶染み試験の写真を、表3に焼成体の吸水率と茶染み試験結果を示す。この結果から素地の吸水率が下がることで茶染みが低減される傾向がみられ、約0.1%程度まで低下させると全く茶染みが発生しないことがわかった。このためには、長石やセリサイト等の煤熔原料を多く添加することが効果的であった。

以上の結果に基づいて茶染みの発生しない坯土を用いて湯のみの試作を行った。図10に試作品の写真を示す。これらの湯のみは従来の白薩摩と同様に貫入もあり、茶染み試験を行ったが、全く茶染みが発生しないことが確認された。



図9 茶染み試験の写真



図10 試作品写真(湯のみ)

表3 焼成体の吸水率と茶染み試験結果

No :	使用原料(配合比)	吸水率(%)	茶染みの状態*
1	福島長石 (20)	1.57	×
2	" (30)	0.38	
3	" (40)	0.13	
4	" (50)	0.05	
5	大峠セライト (20)	3.30	×
6	" (30)	0.91	
7	" (40)	0.33	
8	" (50)	0.12	
9	天草陶石 (20)	6.92	×
10	" (30)	7.52	×
11	" (40)	7.71	×
12	" (50)	7.73	×
13	中国カリソ (20)	8.20	×
14	" (30)	9.81	×
15	" (40)	10.9	×
16	" (50)	11.2	×
17	珪石 (20)	8.62	×
18	" (30)	10.9	×
19	" (40)	12.9	×
20	" (50)	14.0	×

* : 茶染みの出ていない良好なもの, : やや出ているもの, × : 著しく出ているもの

4. 結 言

茶染みの発生した試料の観察や市販坯土の物性評価などから茶染みの発生要因を探り、その低減・防止方法について検討を行った。

茶染みは、素地の吸水率が高いために内側の貫入からお茶が浸透し、外側の貫入では水分のみが蒸発することで、お茶の成分が濃縮された結果であることがわかった。また素地の吸水率を低下させることで茶染みが低減される傾向がみられ、約0.1%程度まで低下させると完全に防止できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 寺尾剛, 神野好孝, 川原キクエ, 園田徳幸: 鹿児島県工業技術センター研究報告, 4, 45-51 (1990)
- 2) 末野悌六, 岩生周一: "粘土とその利用", 朝倉書店 (1958) p.363-364
- 3) 素木洋一: "陶芸セラミック事典", 技報堂出版 (1982) p.650-651
- 4) 桑原田聡, 澤崎ひとみ, 寺尾剛: 鹿児島県工業技術センター研究報告, 16, 11-15 (2002)