

釉薬の表面および深部における元素分布に関する研究

林 大貴*, 伊藤 隆**

Research on Elements Distribution in Glaze

Daiki HAYASHI* and Takashi ITO*

Keywords: Elements distribution, Glaze

1. はじめに

釉薬は、水漏れ防止、耐酸性、耐アルカリ性、防汚性、強度の向上、装飾性など、様々な特徴を持ち合わせており、陶磁器において重要な役割を果たしている¹⁾。また、種類も膨大であり、種々の元素で構成されているため、かなり複雑なものとなっている¹⁾。釉薬に関して研究や報告が多数なされているが、釉薬内部や表面における元素の分布状態については、非常に複雑であるため、未だはっきりとは解明されていないものが多い。そこで、本研究において、主な釉薬をいくつか取り上げ、釉薬内部や表面における元素の分布状態を観察した結果、いくつか知見が得られたので、ここに報告する。

2. 実験方法

2. 1 試験体の作製

主に食器や花器などに使用され、1200℃焼成体の吸水率約9%、熱膨張係数(～600℃) 7.15×10^{-6} /℃を示す素地土を用いて以下のように試験体を作製した。使用した素地土の化学組成を表1に示す。

素地土を乾燥、粉碎させ、全量に対して約2wt%の水分を添加し、直径40mm、厚さ約10mmの円板状に約300kg/cm²の圧力で乾式プレス成形を行った。成形体を800℃で素焼し、調合した各種釉薬に約6割の重量の水を添加し、らいかい機にて混合した後、ディッピング法により施釉し^{1,2)}、電気炉で本焼成(酸化焼成および還元焼成)を行った。還元

焼成については、プロパンガスを導入して行った。

焼成温度は、酸化焼成については、1200℃、1225℃、1250℃の3点とし、還元焼成については、1250℃の1点とした。作製したものを試験体とした。図1および図2に焼成プログラムを示す。

表1 使用素地土の化学組成(単位: wt%)

SiO ₂	68.68
Al ₂ O ₃	19.20
Fe ₂ O ₃	1.20
TiO ₂	0.51
MnO	0.01
CaO	0.43
MgO	0.05
Na ₂ O	0.68
K ₂ O	2.51
P ₂ O ₅	0.05
Li ₂ O	0.00
lg.Loss	6.30

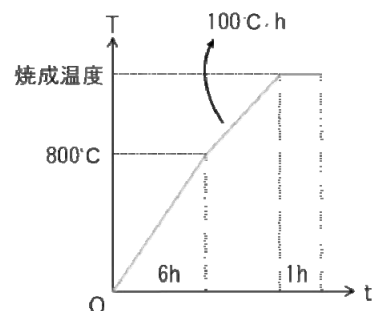


図1 酸化焼成プログラム

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

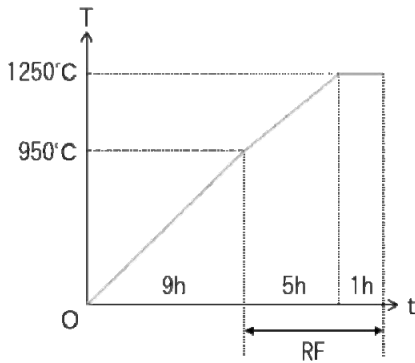


図2 還元焼成プログラム

2. 2 釉の調合

釉薬の原料は、基礎釉として、釜戸長石、朝鮮カオリン、土岐口蛙目粘土、福島珪石、鼠石灰、亜鉛華、マグネサイト、炭酸ストロンチウムを用い、色釉の着色剤として、酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄を用いた。各原料については必要に応じてボールミル粉砕を行った。

基礎釉としてゼーゲル式（成分比）にて石灰釉、石灰-亜鉛釉、石灰-マグネシア釉、石灰-ストロンチウム釉の4種類を作製した^{2,3)}。それぞれのゼーゲル式を表2～表5に示した。

表2 ゼーゲル式（石灰釉）

0.2KNaO	} 0.25~0.45Al ₂ O ₃
0.8CaO	
	} 2.5~4.5SiO ₂

表3 ゼーゲル式（石灰-亜鉛釉）

0.2KNaO	} 0.25~0.45Al ₂ O ₃
0.4CaO	
0.4ZnO	} 2.5~4.5SiO ₂

表4 ゼーゲル式（石灰-マグネシア釉）

0.2KNaO	} 0.25~0.45Al ₂ O ₃
0.4CaO	
0.4MgO	} 2.5~4.5SiO ₂

表5 ゼーゲル式（石灰-ストロンチウム釉）

0.2KNaO	} 0.25~0.45Al ₂ O ₃
0.4CaO	
0.4SrO	} 2.5~4.5SiO ₂

作製した基礎釉を透明釉、マット釉、乳濁釉に分類し、釉薬として良好なものを選定し、元素分析に供した。また、それらの基礎釉調合物に着色剤として酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄を各々1wt%、3wt%、5wt%添加して基礎釉と同様に作製し、これらを色釉とした。これらを透明釉、マット釉、結晶釉に分類し、それぞれ良好なものを選定し、元素分析に供した。

2. 3 元素分析

表6 各試料におけるSiO₂とAl₂O₃のモル比

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃
①	2.5	0.25
②	3.5	0.25
③	4.5	0.25
④	2.5	0.35
⑤	3.5	0.35
⑥	4.5	0.35
⑦	2.5	0.45
⑧	3.5	0.45
⑨	4.5	0.45

SiO₂とAl₂O₃の組成が異なる9種の基礎釉において、表6にSiO₂とAl₂O₃のモル比を示した。さらに測定に際し、図3のように並べ、X線分析顕微鏡（XGT-2000W、株式会社堀場製作所製）により、表面に存在する元素のマッピング分析を行った。色釉についても添加した着色剤毎に図4のように並べ、同様にマッピング分析を行った。

なお、基礎釉および色釉の各試料は、それぞれ同一の炉で同時に焼成したものである。

また、ダイヤモンドソーで試験体を切断し、電界放出形走査電子顕微鏡（JSM-7001F、理学電機株式会社製）により、切断面において図5に示すような棒線箇所ライン分析を行った。

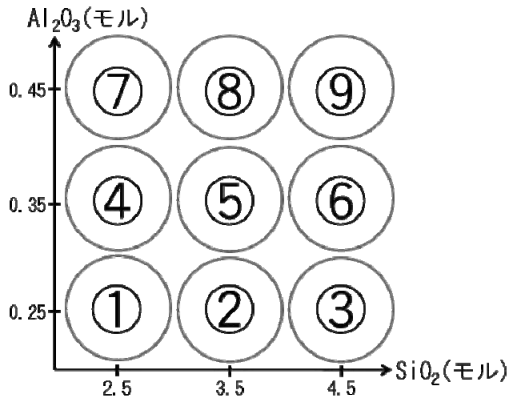


図3 X線分析顕微鏡による元素分析（基礎釉）



図4 X線分析顕微鏡による元素分析（色釉）

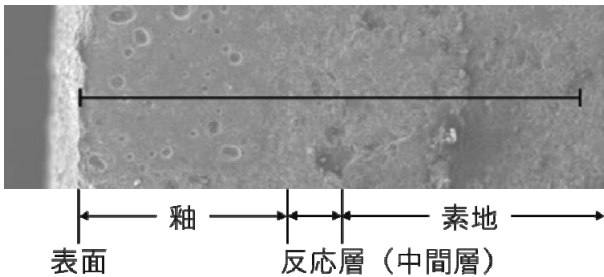


図5 電界放出形走査電子顕微鏡による切断面のライン分析箇所

3. 結果と考察

図6および図7に着色剤として酸化銅を5wt%添加した色釉（酸化焼成および還元焼成）の表面におけるX線分析顕微鏡（XGT）による亜鉛（Zn）の分析結果を示す。

酸化焼成では亜鉛釉のみにZnが認められたが、還元焼成では亜鉛釉だけでなく、Znが釉組成として含まれていない試験体にもZnが確認された。これ

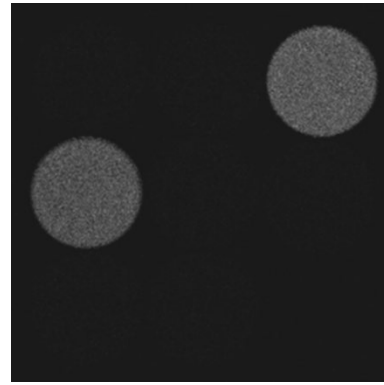


図6 酸化銅を5wt%添加した色釉表面のZnの分析結果（酸化焼成）

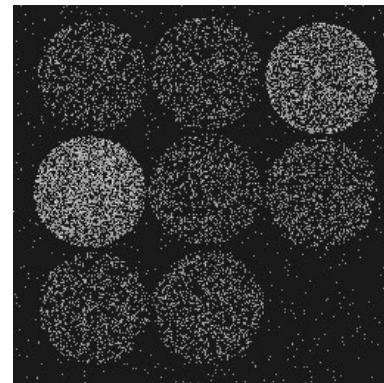


図7 酸化銅を5wt%添加した色釉表面のZnの分析結果（還元焼成）

らの試験体は同一の炉で同時に焼成したものであることから、還元焼成ではZnが揮発し、Znを含まない釉の試験体に揮発したZnが付着したと推察される。金属Znの沸点が907℃ということ⁴⁾からも焼成温度付近においてはZnの揮発性が高いことが言える。

また、酸化コバルトを5wt%添加した釉でも、上記と同様な結果が得られたが、酸化鉄を5wt%添加した釉（図8および図9）は、Znが釉組成として含まれていない試験体にはZnが検出されず、Znの揮発による影響が少ないことが分かった。これには、大きく2点の要因が考えられる。一つは、化合物の形成による揮発性の変化である。酸化鉄の添加により、揮発成分であるZnが酸化鉄と化合物を形成し、Znの揮発が抑制されたため、このような差異が得られた可能性がある。もう一つは、釉の粘性の変化である。多成分系ガラスでは粘性の変化は温度以外にも組成に大きく依存すること^{5,6)}が知られており、酸

化鉄の添加により、釉の粘性が増加し、Znの揮発が抑制されたと推測される。

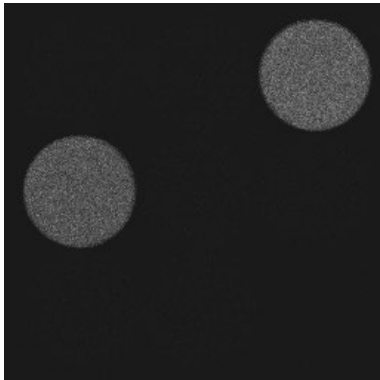


図8 酸化鉄を5wt%添加した色釉表面のZnの分析結果(酸化焼成)

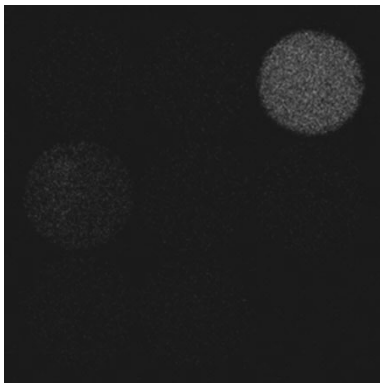


図9 酸化鉄を5wt%添加した色釉表面のZnの分析結果(還元焼成)

次に、図10に電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM/EDX)による石灰釉⑨の断面におけるカルシウム(Ca)のライン分析結果を示す。

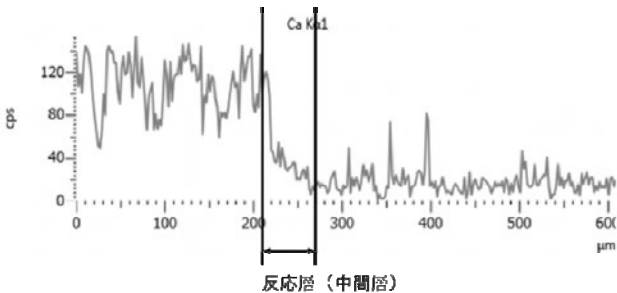


図10 切断面におけるCaのライン分析結果(石灰釉⑨)

これからCaの量は釉表面から約210 μmの領域には同じように多く認められるが、210~270 μmくらいの領域はCaが漸減している。270 μm以上の領域ではCaの量はかなり少ない。釉層にのみCaが主成分の鼠石灰が含まれるため、釉層にはCaが多く、素地にはCaが非常に少ないと考えられた。また、釉と素地が反応し、反応層(中間層)を形成するが、ここでは釉から素地に向けてCaの量が漸減すると考えられた。これらの結果から、Caの量が同程度に多く存在する領域を釉層とし、Caの量が漸減する領域を反応層(中間層)として、その厚さを推定することができた。

図11に酸化銅を5wt%添加した石灰ストロンチウム釉⑦における銅(Cu)のライン分析結果を示す。なお、Caのライン分析結果(図12)より反応層(中間層)の厚みを推定した。

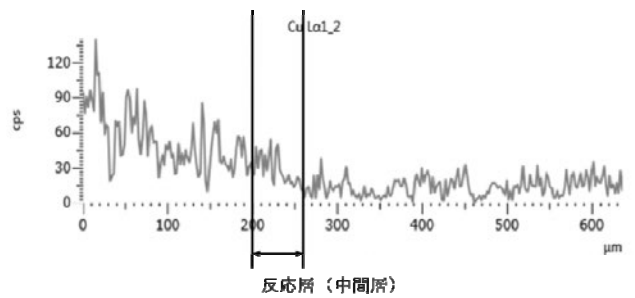


図11 切断面におけるCuのライン分析結果(酸化銅5wt%添加した石灰Sr釉⑦)

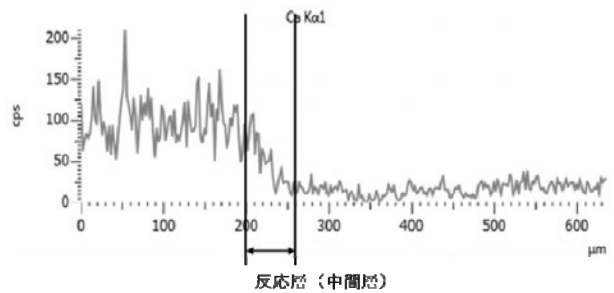


図12 切断面におけるCaのライン分析結果(酸化銅5wt%添加した石灰Sr釉⑦)

Cuが釉表面に多く分布していることから、Cuは揮発性が高く、釉表面に集まりやすいことが分かった。

図 13 に石灰ーストロンチウム釉におけるストロンチウム (Sr) の分析結果を示す。

なお、Ca のライン分析結果 (図 14) より反応層 (中間層) の厚みを推定した。

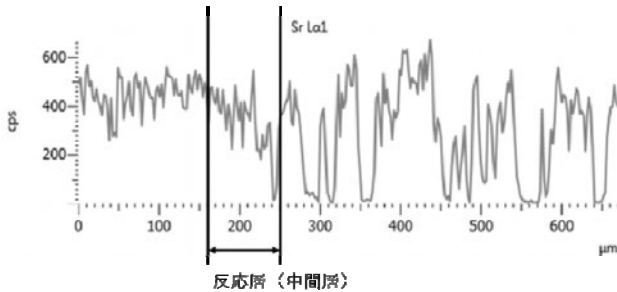


図 13 切断面における Sr のライン分析結果 (石灰 Sr 釉⑦)

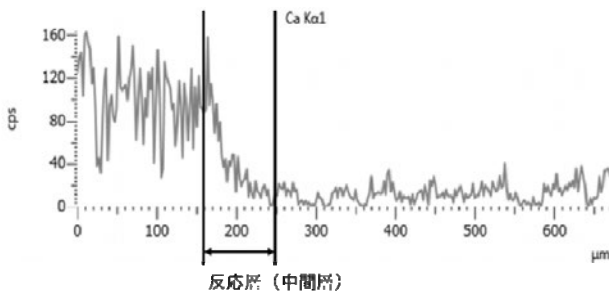


図 14 切断面における Ca のライン分析結果 (石灰 Sr 釉⑦)

釉層と同程度の Sr 濃度が検出されたことから、Sr が素地内部まで含まれていることが確認できた。これは、Sr が釉の水分に溶解込み、それら水分が素地への吸水とともに素地内部へ浸入した可能性が考えられた。しかし、炭酸ストロンチウムを蒸留水と混合し、2 時間恒温振とう機にかけ、15 分間遠心分離を行った後に、原子吸光分光光度計 (contrAA300, analytik jena 社製) にて、上澄み液中の Sr 濃度を測定したところ、炭酸ストロンチウムの溶解度 $8.95 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ 程度⁸⁾の濃度しか検出されず、溶解量は非常に少なかった。よって、Sr は水分に溶解込むことによって素地内部に侵入したのではなく、炭酸ストロンチウムが素地の成分と反応したためではないかと考えられる。

また、石灰ーストロンチウム釉の試験体側面 (図 15) に見られるように素地が赤く変色する緋色の現

象が観察された。これは、Sr が緋色の発色に関係している可能性があると考えられる。

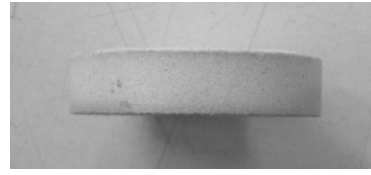


図 15 石灰ーストロンチウム釉の試験体側面

4. 結論

本研究では、釉薬内部や表面における元素の分布状態を探ることを目的とし、元素分析を行った結果、以下のことがわかった。

- 1) Zn は還元焼成において揮発が顕著であり、同一炉内で他の試験体への付着が認められた。また、Zn は酸化鉄 5wt%の添加によって揮発が抑制された。
- 2) 切断面における Ca のライン分析結果から、釉層および反応層の厚さを推定できた。
- 3) Cu は揮発性が高く、釉薬表面に多く分布している。
- 4) Sr は素地の成分と反応しやすいと考えられた。
- 5) Sr は緋襷と関係している可能性があると考えられた。

参考文献

- 1) 加藤悦三：“釉調合の基本”。陶工房鳴海。P11-37(2007)
- 2) 高嶋廣夫：“陶磁器釉の科学”。内田老鶴圃。P21-89(1996)
- 3) 高嶋廣夫：“実践陶磁器の科学”。内田老鶴圃。P83-113(1996)
- 4) 社団法人日本化学会：“化学便覧基礎編改訂 4 版”。丸善株式会社。P117-125(1993)
- 5) 山根正之ほか：“ガラス工学ハンドブック”。株式会社朝倉書店。P174-181(1999)
- 6) 作花濟夫ほか：“ガラスの百科事典”。株式会社朝倉書店。P606-607(2007)
- 7) 大西政太郎：“陶芸の釉薬”。理工学社。P5-73(2012)
- 8) 社団法人日本化学会：“化学便覧基礎編改訂 4 版”。丸善株式会社。P161-171(1993)