

透明釉の表面状態と傷の形成について

(その1:気泡及び珪石粒子の影響)

研究企画課 阿部 久雄
環境・機能材料科 木須 一正

要 約

常用の透明釉 A と故意に粗大珪石粒子を配合した透明釉 B について、光学顕微鏡観察、表面粗さ測定等を行い、釉表面状態への気泡と珪石粒子の影響を調べた。釉表面付近の気泡の観察、表面粗さから、釉表面の凹凸形成には釉表面付近の気泡の関与が示唆された。また、透明釉 A の表面には大きさが数 μm ～20 μm の不定形粒子が数多く認められ、釉に未溶解の珪石粒子と推定された。粗大な珪石粒子を配合した透明釉 B の表面には、さらに大きな珪石粒子が存在し、50 μm を超える珪石粒子の周囲には円弧状の亀裂が認められた。珪石粒子による釉面の凸部は、表面粗さ曲線では比較的大きな山として計測された。透明釉 A、B の表面にサファイヤ針によって形成した条痕の観察、マイクロビッカース硬さ測定を行なったが、珪石が未溶解になることによる硬さの変化は確認できなかった。透明釉 A の釉面同士の接触によって条痕傷が、またステンレススチール製のスプーンとの接触によりメタルマークが形成され、これらはともに数 μm ～20 μm の条痕が集合しており、透明釉の表面凹凸が関わって出来たものと考えられる。

1. はじめに

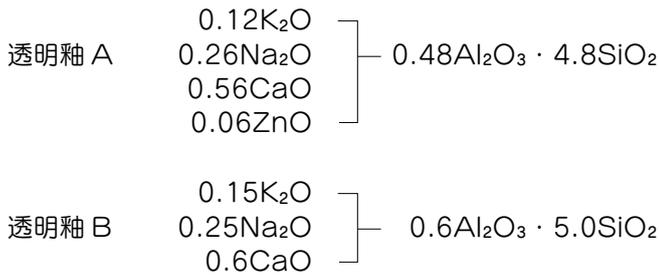
陶磁器の透明釉の役割は、製品に光沢を与え、汚れから守り、また下絵の彩色をいっそう引き立てることにある。透明釉の表面に傷が出来ると、光沢、防汚、下絵の発色はいずれも損なわれ、製品のイメージを低下させる。透明釉を傷から守るために、釉の表面を硬くするという発想があり、他のガラス製品と同じように、その成分の影響が調べられている。著者らは過去の研究において、透明釉の成分と硬さの関係を調べ、透明釉の組成の中でアルミニウム、カルシウム量が増加すると、釉の硬度が高くなることを確認した^{1)~3)}。一方、透明釉が硬くなると傷は出来にくくなるが、高台の仕上げが充分でない飯碗同士の重ねると、高台が当たった釉面に容易に傷が入る。これは透明釉よりもはるかに硬い石英粒子が高台素地の表面に存在するためであると考えられる。また、透明釉に配合した石英粒子が焼成中に充

分に溶解せずに、透明釉の表面に残ることがあるが、こうした石英粒子は釉面同士が接触したときに、釉面に傷を付けることが考えられる。従って、本研究では透明釉の表面状態を詳しく観察するとともに、透明釉に配合する石英粒子の粒度を調整し、焼成後の表面性状への影響について調べた。

2. 実験方法

2.1 供試釉及びテストピースの作製

本研究では、当センターで通常使用している石灰釉（以下透明釉 A）と、以下に説明する透明釉 B を用いた。透明釉 A、透明釉 B のゼーゲル式を以下に示す。釉原料には珪石、益田長石、石灰石、SPカオリンを用いた。透明釉 B の調合に当たり、粒径が異なる3種の珪石、粗粒（平均粒径:100 μm ）、中粒（平均粒径 18.5 μm ）、微粒（平均粒径:7.1 μm ）を用い、それぞれを含む釉を、B-L釉、B-M釉、



B-S 釉とした。各釉の調合バッチを水分 50% の懸濁液としたのち、自動乳鉢でいずれも 1 時間粉碎・混合した。これらの釉を市販天草選中陶土により作製した素焼のテストピース (50mm×50mm×7mm) に施釉し、1300℃還元焼成を行って以後の実験に供した。

2.2 釉表面の観察と評価

各試料の釉面の様子をデジタル顕微鏡 (ニコン ShuttlePix) 及び光学顕微鏡 (ニコン OPTIPHOTO-POL) で観察するとともに、その表面の押し込み硬度を微小硬度計 (明石製作所製 MVK-E) により測定した。また、釉面における引掻き傷の観察のため、引掻き硬度計 (新東科学製 HEIDON18) により、サファイヤ針を釉面に垂直に降ろし、荷重を 50g、100g 及び 200g と変化させて条痕を形成させた。さらに、釉面の微小な凹凸を表面粗さ計 (ミツトヨ製 SURFTEST SJ-310) で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 透明釉 A (常用釉) の観察

(1) 透明釉 A の表面状態

透明釉 A の表面付近の様子を図1に示す。釉の内側には直径 20～60 μm の気泡が無数に存在する。これらの気泡の一部は釉表面のごく近くに存在し、気泡の一部が釉表面で外部に通じると臼状の凹部を形成し、間口が狭く内部に広がった気孔になっている。また、釉の表面直下にある多数の気泡は、それぞれ、釉面を僅かに持ち上げ小さな凸部を作っており、さらにこれらが多数集まって釉面を持ち上げ、低くて緩やかな凸部となっているように見える。このように、釉面の凹凸部分の多くは、釉面付近にある気泡が関わっているものと考えられる。

透明釉 A の表面粗さ曲線の一例を図2に示す。これを見ると、釉の表面は、概ね 200 μm～1m の間隔で比較的大きな凹凸が不規則に現れており、

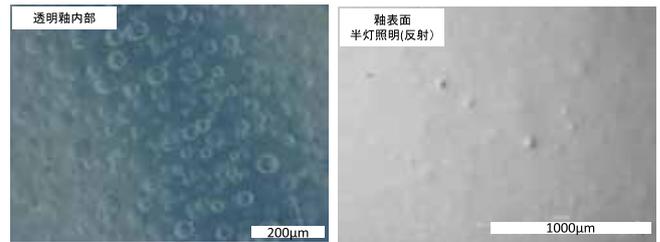


図1 透明釉 A の気泡と表面の状態

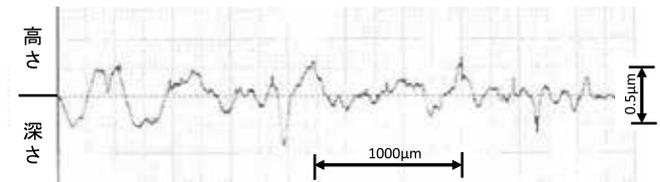


図2 透明釉 A の表面粗さ

その間は小さな凹凸が繋がってできた平坦部となっていることが分かる。表面粗さ値は、Ra (算術平均粗さ) 0.118 μm、Rq (二乗平均粗さ) 0.143 μm、Rz (最大高さ粗さ) 0.610 μmであった。既述の顕微鏡観察と併せて考えると、比較的大きな凹凸の多くは、釉面付近の気泡に依るものであると考えられる。

また、透明釉 A の表面付近には、球状の気泡に由来する気孔 (凹部) や緩やかな凸部の他に、不定形の粒子が所々に観察された (図3)。粒子は釉表面に近いところにあり、焦点を釉内部に移動して観察すると、その大きさは数 μm～20 μm 程度である。鉱物の同定を行っていないが、状況から判断すると、これらは釉中に十分に溶解しなかった珪石粒子であると推察される。粒子の大きさは気泡と比べてはるかに小さいが、釉面に一部が露出していることから、表面粗さ測定では凸部として計測されているものと考えられる。

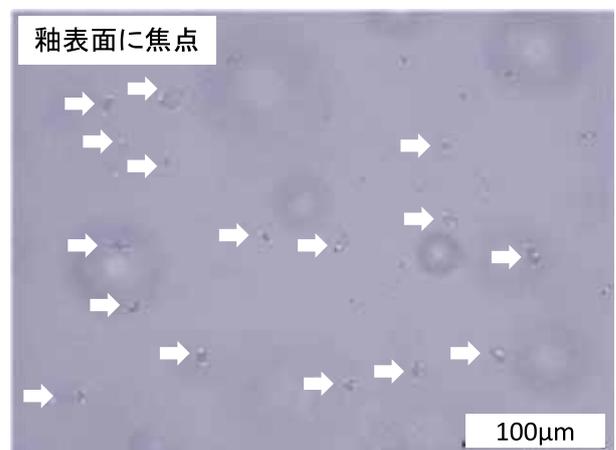


図3 透明釉 A の表面付近の様子 (不定形粒子(矢印)と釉内部の気泡)

表1 透明釉 A の条痕幅及びマイクロビッカース硬度

荷重L(g)	条痕幅・硬度 d (μm)	1/d	1/d ²	HV0.1 (σ ⁿ⁻¹)
50	20.9	0.048	0.0023	—
100	24.4	0.041	0.0017	59.6(1.6)
200	27.8	0.036	0.0013	—

(2) 透明釉 A における条痕の形成

透明釉 A の表面に、100g の荷重を加えたときのサファイヤ針による条痕の例を図4に示す。サファイヤ針は釉の表面を直進しており、2つの気泡の上を通過しているが、条痕の幅の変化はほとんどない。また、途中2箇所には障害物に当たったような形跡が確認できるが、それ以外の場所では条痕の幅はほぼ一定しており、条痕の形成に気泡や凹凸の影響はあまりなかったと考えられる。

マルテンスによる引掻き硬度は、一定荷重 L に対する条痕の幅 1/d もしくは 1/d² をもって硬度数としており⁴⁾、透明釉 A における条痕幅からこれらを求めると表1のようになる。荷重Lの変化に伴って 1/d、1/d² の値は変化したが、L/d、L/d² が一定値に収束することがないため、ここでは、荷重と硬さを表す値の組み合わせとして扱う。表1には荷重 100g で測定した透明釉 A のマイクロビッカース硬度 (HV) を併せて示す。透明釉 A 表面の様々な凹凸や粒子の存在にもかかわらず、計測した HV の標準偏差は十分に小さい。過去に計測した組成の近い釉薬のマイクロビッカース硬度は、58.3HV (σⁿ⁻¹: 2.6) であり³⁾、今回の数値は妥当な結果と考えられる。

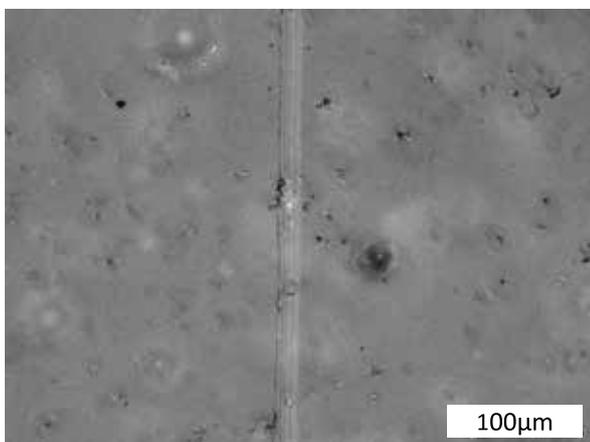


図4 透明釉 A 表面の条痕

表2 透明釉 B に用いた珪石粒子

珪石粒子	粒度 (μm)			
	10%径	50%径	90%径	最大粒径
L	31.9	100	207	380
M	2.0	18.5	54.0	116
S	1.5	7.1	30.4	60

なお、マルテンス引掻き硬度はダイヤモンド圧子を用いる方法であり、本研究ではサファイヤ針を用いていることから、本研究では試料間の硬さの比較に限定して用いる。

3.2 珪石粒子の影響

(1) 透明釉 B の粒度分布

既述のように、透明釉 B は粒度が 3 段階に異なる珪石粒子を配合して調製したので、釉の粒度分布も 3 段階に異なる (表 2)。配合段階の珪石粒子 L、M、S に対応させ、B-L、B-M、B-S と表記する。これら 3 種の透明釉 B を自動乳鉢で 1 時間混合したときの粒度分布を図5に示す。

透明釉 B-L、B-M、B-S の平均粒径は、それぞれ、11.5μm、6.7μm、5.6μm と、配合珪石の粒度の序列と対応している。通常の透明釉の平均粒径は約 5μm であり、3 種の中では B-S がこれに比較的近い。一方、各釉の粒度分布から最大粒度を読み取ると、B-L: 150μm、B-M: 63μm、B-S: 50μm となっており、乳鉢粉碎後も粗大な珪石粒子が残存していることが分かる。

(2) 透明釉 B の表面状態

透明釉 B-L、B-M、B-S の表面の光学顕微鏡写真を図6に示す。透明釉 B の表面には、不定形粒子による突起部が認められ、釉内部にわずかに焦点を移動するとその輪郭が見てとれる。大きさが 50μm を超える粒子の周囲には円弧状の亀裂が形成されており (B-L、B-M)、釉のガラス質部分と不定形粒子の熱膨張歪により形成されたものと考えられる。図6から各釉における最大の不定形粒子を推定すると、B-L、B-M、B-S においてそれぞれ、150μm、約 50μm、約 40μm と見積もられ、これらは前項の最大粒度にも対応しており、釉に未溶解の珪石粒子と考えられる。なお、各釉の厚みは概ね 150μm であり、B-L の不定形粒子は釉面から素地まで届く大きさである。

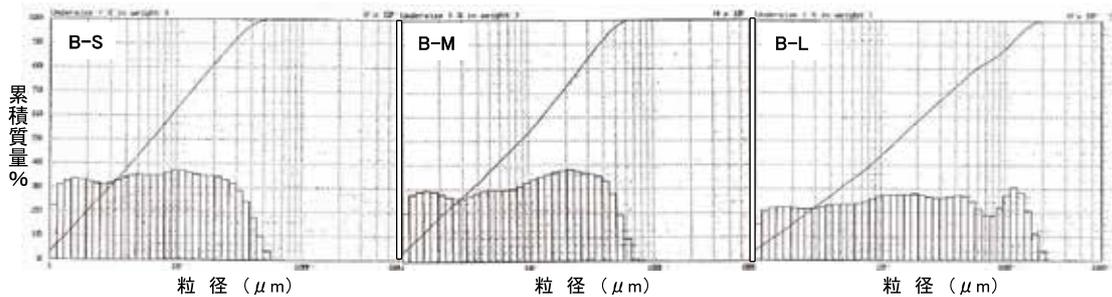


図5 透明釉 B-L、B-M 及び B-S の粒度分布

表3 透明釉 B (B-L、B-M、B-S) の表面粗さ

試料名	パラメーター	算術平均粗さ(μm)		二乗平均粗さ(μm)		最大高さ粗さ(μm)	
		Ra	σ_{n-1}	Rq	σ_{n-1}	Rz	σ_{n-1}
B-L		0.476	0.095	0.605	0.150	2.462	0.719
B-M		0.271	0.036	0.323	0.037	1.303	0.071
B-S		0.202	0.066	0.254	0.089	0.995	0.383

透明釉 B-L、B-M、B-S の表面粗さ曲線の一例を図7に、また表面粗さの計測値を表3に示す。透明釉 B の表面粗さは、各釉いずれのパラメーターも大きく、既述の透明釉 A と比べると、1.7 倍 (B-S)、2.3 倍 (B-M)、4 倍 (B-L) であった。透明釉 A の表面粗さは釉薬の気泡の影響が大きく、例えば最大高さ粗さ Rz 0.610 μm は、平面方向には約 200 μm の長さのある緩やかな山谷に相当し、これらは主に釉表面付近の気泡が形成したものと考えられる。一方、透明釉 B では、気泡を主原因とする山谷の他に、顕微鏡で確認された珪石粒子を原因とする表面粗さが加わったものと考えられる。これは、釉表面に明らかに認められる数十 μm

～ 100 μm 程度の珪石粒子と、表面粗さ曲線の山谷の長さがほぼ対応しているからである。

(3) 透明釉 B の条痕形成 (珪石粒子の影響) と硬度

透明釉 B-L、B-M、B-S の表面に 100g の荷重で形成したサファイヤ針による条痕の例を図8に示す。透明釉 B の表面には珪石粒子や気泡が数多く存在するにも拘わらず、条痕幅はいずれも比較的安定していた。各釉の条痕幅をマイクロビッカース硬さと併せて表4に示す。透明釉 B 上の、荷重 100g のときの条痕幅は 27.9 ~ 31.3 μm であり、透明釉 A の 24.4 μm と比較していずれも大きく、透明釉 B の硬さは透明釉 A よりも低いと考えられる。これは透明釉 B のマイクロビッカース硬さが 52.1 ~ 55.5 N/mm² と、透明釉 A の 59.6 N/mm² よりも小さかったことにも対応している。

一方、これまでの観察から、各釉における珪石粒子の溶解は B-L < B-M < B-S の順に少ないことが予想され、硬度に影響することも考えられるが、表4において定量的な確認は難しい。

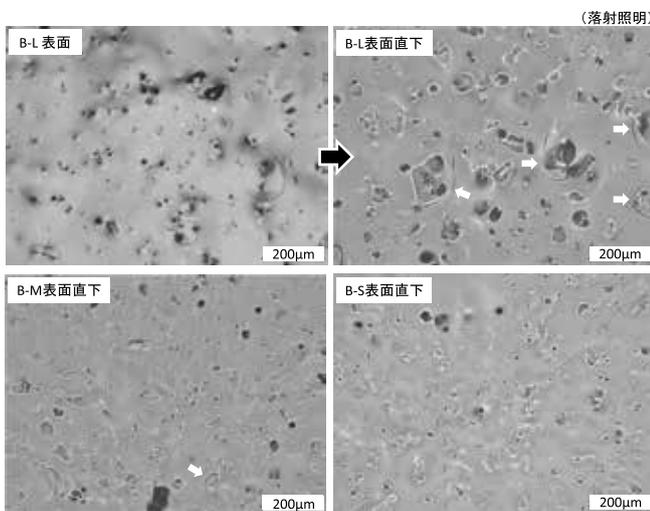


図6 透明釉 B の表面及び不定形粒子
 図中の矢印 (白) は不定形粒子の周囲にある亀裂を示す

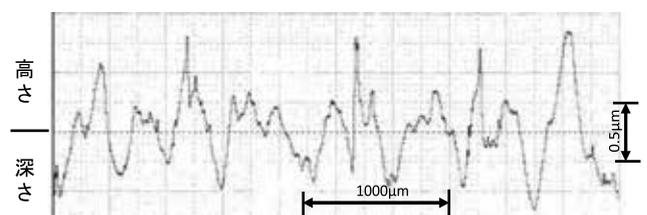


図7 透明釉 B の表面粗さの一例 (B-M 釉の場合)

表4 透明釉 B の条痕幅及びマイクロビッカース硬度

透明釉B	荷重L (g)	条痕幅・硬度 d (μm)	1/d	1/d ²	ビッカース硬度 HV0.1 (σ _{n-1})
B-L	50	25.9	0.039	0.0015	—
	100	27.9	0.036	0.0013	54.9 (1.0)
	200	31.4	0.032	0.0010	—
B-M	50	28.8	0.035	0.0012	—
	100	32.3	0.031	0.0010	52.1 (1.8)
	200	32.7	0.031	0.0009	—
B-S	50	28.8	0.035	0.0012	—
	100	31.3	0.032	0.00102	55.5 (2.0)
	200	33.8	0.030	0.000875	—

3-3 接触による釉表面の条痕形成

冒頭に述べたように、透明釉の表面に傷が生成すると、光沢、防汚の機能が損なわれる。常用の透明釉においても、傷やメタルマークの形成などが実際に起こるため、既に確認した透明釉の性状との関連において以下に示す。

(1) 透明釉 A 同士の接触による表面傷の形成

透明釉 A を施釉・焼成して得た試験板 (40mm×40mm×3mm¹⁾) 2枚を、釉面同士が接触するように重ね、その上に 200g の分銅を載せて、試験板を 2 回往復し接触させた。

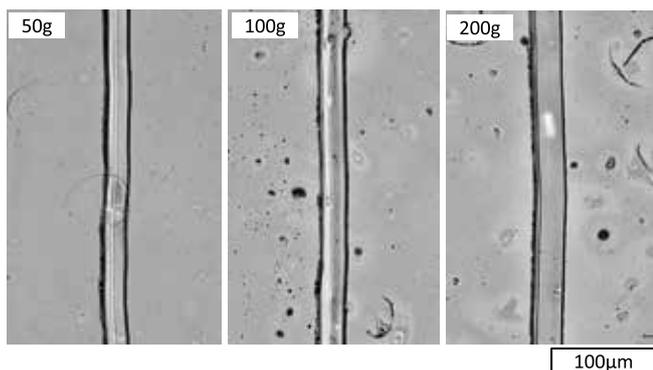


図8 透明釉B上の条痕の例 (B-L 釉)

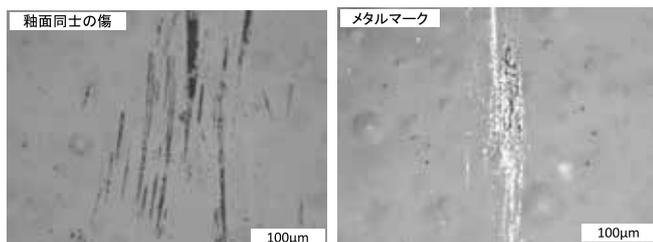


図9 透明釉同士の接触による表面傷及びメタルマーク

透明釉 A の表面に形成された表面傷の顕微鏡写真を図 9 (左) に示す。釉面の傷は条痕として残っており、条痕には幅の変化がある。恐らく、釉面同士を重ねたときに、片方の突起部が相対する釉面に押し付けられ、それが引きずられた後、釉面同士が次第に離れて出来たものと考えられる。釉面の突起部は、ガラス質な釉よりも硬かったものと考えられ、状況からみて、突起部は未溶解の珪石であった可能性が高い。

(2) 透明釉 A メタルマークの形成

(1) と同じ試験板に食卓用スプーン (SUS304 製) の底を重ね、その上から 200g の分銅を載せて、スプーンを 2 回往復させ、釉面に食卓用スプーンをすり付けた。得られたメタルマークを図 9 (右) に示す。メタルマークの中央部は 50 μm 程度の幅をもっているが、これは数 μm ~ 10 μm の線状のマークが集まってできているように見える。釉面には無数の気泡や小さな突起部があり、こうした凹凸にスプーンの底が当たり、小さく削り取られて出来たものと思われるが、凹凸いずれがメタルマークの形成に寄与しているのか、図の観察では明確には分からない。

4. まとめ

常用の透明釉 A と、粗大珪石粒子を故意に配合した透明釉 B について、釉の顕微鏡観察、引掻・押込による硬さ評価、珪石粒子の影響を調べた。まとめると以下のとおりである。

(1) 透明釉 A においては、釉表面付近の気泡が釉面をわずかに持ち上げ、開気孔が凹部を作るな

ど、釉表面の凹凸形成に参与していることが、光学顕微鏡観察や表面粗さ測定により示唆された。透明釉 A の表面粗さは最大高さ粗さ値で $0.610\mu\text{m}$ であった。

- (2) 透明釉 A の表面には多くの不定形粒子が認められ、これらは釉に未溶解の珪石粒子と考えられた。その大きさは数 μm ~ $20\mu\text{m}$ で、釉の表面粗さには比較的小さな凸部として計測されたものと考えられる。
- (3) 粗大な珪石粒子を配合した透明釉 B の表面には、透明釉 A に比べてより大きな珪石粒子が観察され、 $50\mu\text{m}$ を超えるような大きな珪石粒子の周辺には円弧状の亀裂が認められた。珪石粒子による釉面の凹凸は、表面粗さ曲線では比較的大きな山として計測された。
- (4) 透明釉 A、B 上へサファイヤ針により形成した条痕は、気泡や不定形粒子の存在にも拘わらず、一定幅で直進する傾向を示し、荷重に対する条痕幅は硬さに定性的に対応していた。また、珪石が未溶解となるために、釉のガラス質部分の組成がゼーゲル式から偏ると思われたが、マ

イクロビッカース硬度への影響は見られなかった。

- (5) 透明釉 A の釉面同士を重ねて一定荷重ですり合わせると、最大幅が数 μm ~ $20\mu\text{m}$ の条痕が形成された。また、透明釉 A にステンレススチール製のスプーンを一定荷重で押し当て擦り合わせると、数 μm ~ $10\mu\text{m}$ 幅のメタルマークが形成された。いずれも透明釉の表面粗さが関係していると考えられる。

文 献

- 1) 阿部久雄、昭和 57 年度長崎県窯業試験場業務報告、19 (1983)
- 2) 阿部久雄、中小企業だより、長崎県、106、14-17 (1983)
- 3) 阿部久雄、昭和 57 年度工業技術連絡会議九州地方窯業専門部会講演予稿、1-6 (1983)
- 4) 窯業協会、窯業工学ハンドブック、技法堂、1984、1114-1115