

唐津焼用の高アルミナ質山瀬陶土の特性

勝木 宏昭

佐賀県農林水産商工本部

本調査研究では、古唐津用の陶土として唐津市の山瀬地区から産出される花崗岩風化由来の堆積陶土(粘土)の諸特性を調べ、堆積砂岩由来の陶土の特性と比較検討した。山瀬陶土中のアルミナ含有量は 30.8~33.1mass%で、砂岩系陶土(13.1~15.8mass%)よりも高アルミナ質であった。山瀬陶土は微細な中空状のハロイサイトを多く含み、 α -石英のほかにもマシコバイト、長石を含有した。山瀬陶土の成形体を 1200、1300、1400°Cで 1 時間焼成するとかさ密度はそれぞれ 1.99、2.15、2.35g/cm³で、砂岩系陶土に比べて焼結性が低下した。1300°C以上では山瀬陶土の素地は微細なムライト(48~53mass%)とガラス(41~48mass%)で、石英、長石は残存しなかった。16 世紀末に山瀬窯、帆柱窯で製造された古唐津陶片の特性を、15~17 世紀の朝鮮半島南部で製造された軟質白磁の特性と比較検証した。

Properties of high aluminous Yamase clay for Karatsu ware

Hiroaki Katsuki

Agriculture, Forestry, Fisheries & Commerce Head Office, Saga Pref. Gov.

In this research study, some properties of Yamase clay which was weathered from a granite stone for Karatsu ware(Ko-Karatsu) were investigated, and compared with those of Hobashira clay prepared from a weathered sand stone. Content of Al₂O₃ in Yamase clay was 30.8~33.1 mass%, and showed higher aluminous clay than Hobashira clay from a weathered sand stone(13.1~15.8 mass%). Yamase clay had fine tubular halloysite crystals with α -quartz, muscovite and feldspar. Bulk densities of Yamase clay fired at 1200, 1300, and 1400°C for 1h were 1.99, 2.15, 2.35 g/cm³, respectively, and had a lower sintering behavior than Hobashira clay. After firing Yamase clay over 1300°C, the fired body was composed of fine needle-like mullite(48~53mass%) and glass(41~48mass%) without α -quartz, muscovite and feldspar. Furthermore, in this study, some properties of Ko-Karatsu ware shards produced at Yamase kiln and Hobashira kiln sites in the end of 16th century were discussed with data of Nanshitsu-jiki produced at the south area of the Korean peninsula from 15 to 17th century.

1. はじめに

唐津地区には 1580 年代までに朝鮮半島の陶磁器製造技術が伝わり、現在の唐津焼の基本的技術が確立された。発掘調査された古唐津の代表的古窯は唐津市北波多(飯洞甕上・下窯、帆柱窯、岸岳皿屋窯)、梨川内(小十官者)、相知(道納屋谷窯、平松窯、大谷窯)、山瀬(山瀬上・下窯)地区に存在する¹⁾。山瀬上・下窯では花崗岩が風化して堆積した粘土が陶土として利用され、物原から出土した陶片素地は磁化が進まず、吸水性が高く、焼結密度が低いと言われている。図 1 には 16 世紀末に山瀬窯から出土された古唐津と現在の山瀬陶土を利用して製造された古唐津の高台裏面の写真を示す。大きなクラックが残存しやすいのが山瀬系陶土の特徴²⁾で、成形後の乾燥収縮時に

高台部に放射状にクラックが発生しやすいと言われている。

本調査報告では、現在、山瀬地区から産出される花崗岩由来の陶土や古陶片の特性(化学組成、鉱物組成、粒子形態、加熱特性)を調べ、堆積砂岩由来の陶土と古陶片の特性と比較検証を行った。さらに、15~17 世紀の朝鮮半島南部地域で製造された軟質白磁の特性との比較を実施し、16 世紀末に山瀬地区で製造された古唐津の成因についても検証を行った。

2. 実験方法

2.1 分析用の古唐津用陶土および古唐津陶片

古唐津研究交流会より提供されたロクロ成形用の山瀬

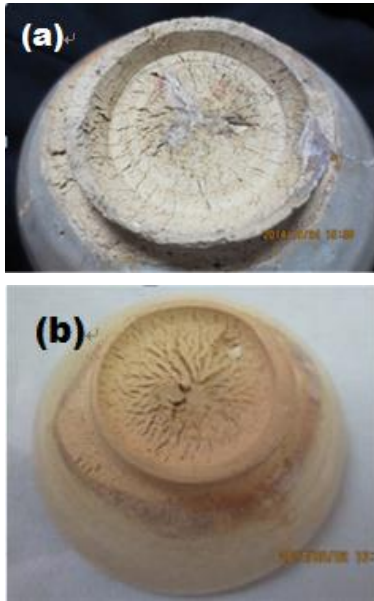


図1 16世紀末に製造された山瀬系古唐津(a)と現在製造されている山瀬系古唐津(b)の高台部組織

陶土、帆柱陶土、また、16世紀末の山瀬上・下窯跡、帆柱窯跡から出土した陶片を試験用試料とした。陶土は水簾精製を行わず、草木根や葉の腐敗物の塊、硬いザラツキがある粗粒子を予め除去して調製された。古陶片は釉薬層を除去して分析試料とした。

2.2 特性評価

陶土と古陶片の化学組成、結晶構造評価は蛍光 X 線分析と X 線回折で行った。陶土中の微粒子の形態は透過型電子顕微鏡(TEM)で、また陶土中の粗粒子は微粒子を超音波分散処理と水簾処理で除去して走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。ロクロ成形用に調製された陶土塊をサイコロ状に切出し(10x10x15mm)、乾燥後、空气中で1100~1400°Cの各温度で1時間熱処理を行った。各温度まで100°C/hで昇温した。熱処理後の試料の鉱物組成と水中でのかさ密度を評価した。焼成体素地を研磨し、2.3%HF(15°C)で処理後した後に焼成体中のムライト結晶形態をSEMにより観察した。

3. 結果と考察

3.1 山瀬陶土と帆柱陶土の鉱物特性

図2に2種の粘土のXRD図を示す。図中のq、s、k、fはそれぞれ α -石英、マシコバイト(セリサイト)、カオリン、長石である。砂岩の粉碎—水簾処理により調製された帆

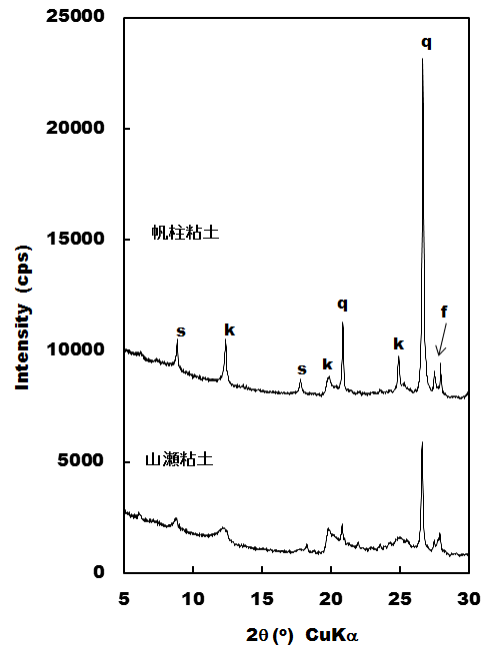


図2 山瀬陶土と帆柱陶土のXRD図

柱陶土中の α -石英の回折強度は山瀬陶土よりも強く、XRD回折図中の各鉱物の相対強度パターンは天草や泉山陶石から調製された陶土のパターンと類似している。一方、山瀬陶土の場合は花崗岩が長期間に及ぶ風化作用によって微粒粘土粒子が多く堆積したため α -石英の回折強度が減少したが、一方、カオリン、マシコバイトの強度が増大していることがわかる。

図3に2種の陶土のTEM形態を示す。山瀬陶土は長さが100~500nmの中空状の微細なチューブ状結晶で、また帆柱陶土は広さが200~800nmの板状結晶で構成されていた。図2と図3の結果から、主に山瀬陶土のカオリンはハロイサイト、帆柱陶土のカオリンはカオリナイトであると推定される。

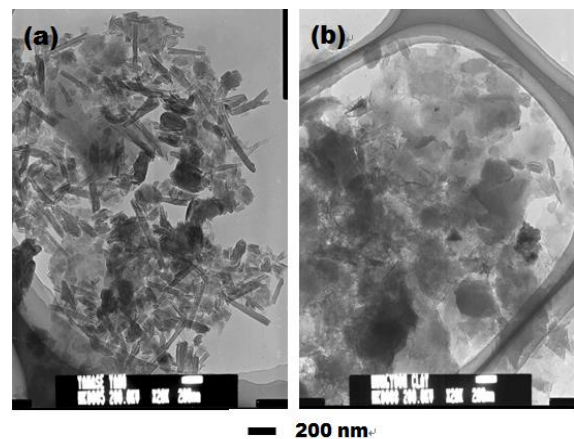


図3 山瀬陶土(a)と帆柱陶土(b)中の微粒子形態 (TEM像)

表1 山瀬陶土と帆柱陶土の化学分析値 (mass%)

Clay sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Loss. Ig.
Yamase - 1	50.13	31.45	2.52	0.49	0.29	0.86	0.71	2.17	11.01
Yamase - 2	48.51	33.08	2.18	0.34	0.22	0.53	0.65	1.81	12.78
Yamase - 3	51.35	30.78	2.98	0.44	0.32	0.71	0.69	2.05	10.68
Hobashira - 1	71.98	15.77	2.02	0.81	0.06	0.78	0.46	2.93	4.76
Hobashira - 2	75.91	13.08	1.56	0.61	0.13	0.43	1.11	3.45	3.94
Hobashira - 3	74.79	14.65	2.15	0.41	0.09	0.56	0.34	2.56	4.41

表1に2種の陶土の化学組成を示す。山瀬陶土と帆柱陶土を比較すると、両者の大きな相違点は山瀬陶土の場合はSiO₂含有量が48.5～51.4mass%と低く、逆にアルミナは30.8～33.1mass%と著しく高く、また強熱減量も11～13mass%と高い(現在、山瀬地区の複数の場所で採集されている陶土中のアルミナ含有量は概ね30～36mass%である)。このような高アルミナ質の陶土は蛙目粘土の特徴に類似した。一方、帆柱陶土中のアルミナ含有量は13.1～15.8mass%であり山瀬陶土に比べて約半分まで低下した。唐津市の岸岳周辺から採取された他の唐津焼系の砂岩系陶土(行合野砂岩や畑津砂岩から粉碎・水篩処理により調整)のアルミナ含有量は15～20mass%であった³⁻⁴⁾。

図4、5に山瀬陶土と帆柱陶土中に含まれる粗粒子の

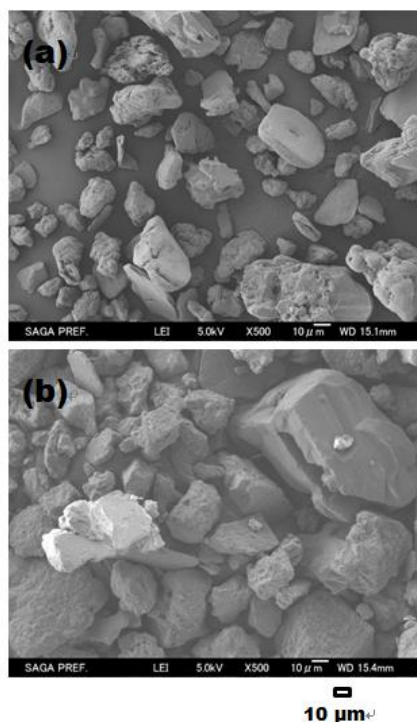


図4 粗粒子の形態 (a)山瀬陶土、(b)帆柱陶土

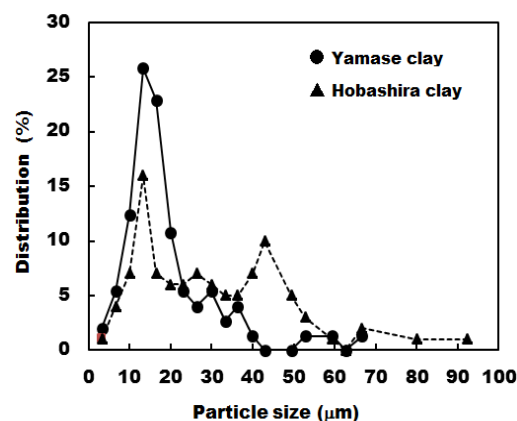


図5 粗粒子の粒子分布図

SEM形態と、約150個の粒子サイズを写真上から計測して算出した粒子径分布図を示す。これらの粗粒子のみのXRD回折では α -石英の他に弱い長石の回折ピークが認められた。平均粒子径はそれぞれ19.2 μ m(山瀬陶土)、27.7 μ m(帆柱陶土)であり、山瀬陶土中には角が取れた粒子が多く存在していることが分かった。

3.2 山瀬陶土と帆柱陶土の加熱特性

図1に示した様に16世紀後半に山瀬上・下窯で製造された古唐津や現在の山瀬陶土から焼成された古唐津の高台裏面には独特のクラックが生じている。このクラックは成形後の乾燥時に発生しやすいと言われている。ここでは、山瀬陶土の焼成特性を調べ、帆柱陶土の特性と比較を行った。図6に1100～1400℃で焼成した角柱状成形体のかさ密度を示す。帆柱陶土の場合は1300℃でかさ密度が2.38g/cm³に達した後は1350、1400℃では部分的な熔融や発泡化が加速されるために密度は2.15、1.97g/cm³へと急激に低下し、耐火性が低いことがわかった。一方、山瀬陶土は1200、1300、1400℃でかさ密度はそれぞれ1.99、2.15、2.35g/cm³で、高耐火性ではあるが低焼

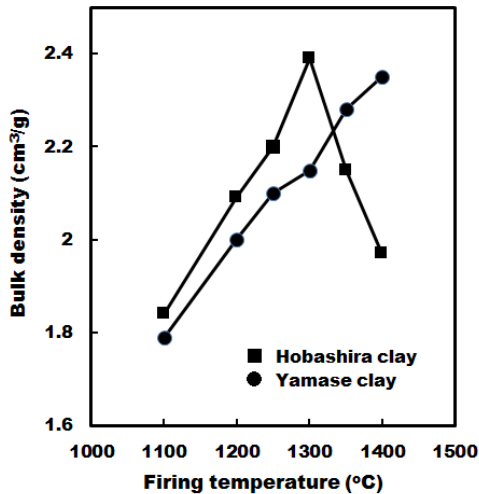


図6 山瀬陶土と帆柱陶土の加熱処理によるかさ密度の変化

結性であることが分かった。

図7, 8に1100~1400°Cで加熱後の山瀬陶土と帆柱陶土のXRD図を示す。山瀬陶土では1100°Cでハロイサイトの分解によるスピネル化が加速され1200°C以上では急速にムライト化が促進された。1300°C以上では α -石英がガラス化しムライト単相になった。表1に示す山瀬陶土中のアルミナ成分がすべてムライトに転換したと仮定⁵⁾すれば、焼成後は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のムライトが約48~53mass%、熔融ガラスが41~48mass%の組織体となる。山瀬陶土の場合はハロイサイトの含有が高いアルミナ質体であるので、焼成体はムライトリッチな素地になっている。

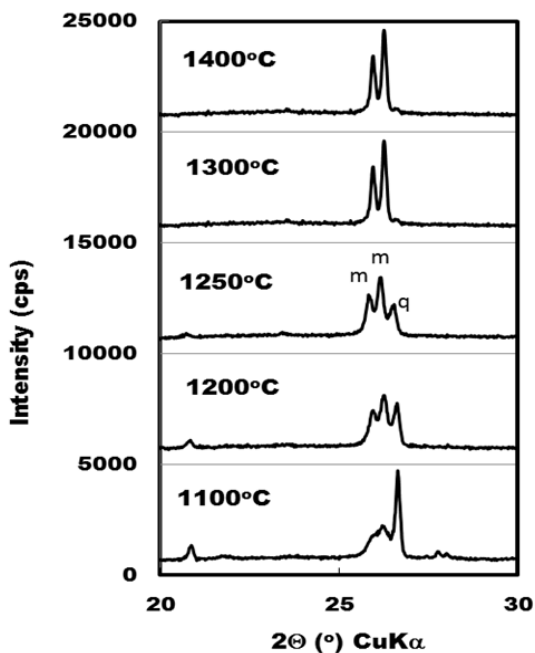


図7 高温加熱処理した山瀬陶土のXRD図
m: ムライト, q: α -石英

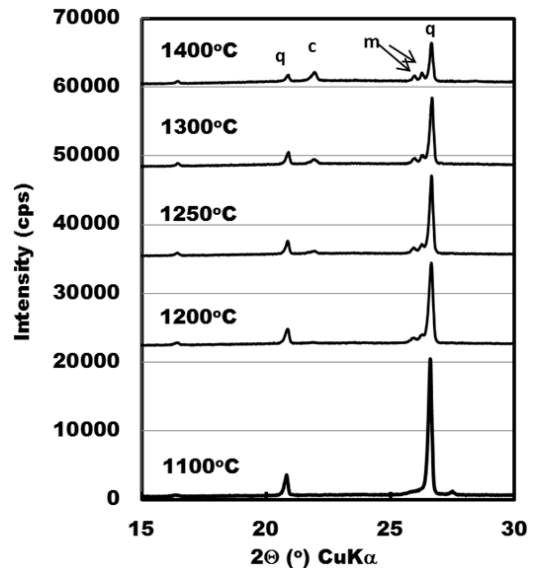


図8 高温加熱処理した帆柱陶土のXRD図
m: ムライト, q: α -石英, c: クリストバライト

一方、帆柱陶土の場合は1200°C以上の温度でムライト化が起こったが1300°C以上でも α -石英は残存し、磁器質の鉱物組織に近いことが分かった。

図9, 10に1100~1400°Cで焼成した山瀬陶土と帆柱陶土中のムライトのSEM写真を示す。共存するガラス層はエッチング処理により除去した。山瀬陶土の場合は1200~1400°Cで1~5 μm の柱状ムライトが、帆柱陶土の場合には3~8 μm の細い針状のムライトが生成していた。ムライトの結晶サイズや形態は、マトリクス中のガラス成分の種類とその量やさらには粘性に依存しているものと推察される。

3.3 山瀬窯と帆柱窯跡から出土した古唐津陶片の特性

16世紀末に山瀬窯で製造された陶片素地の特性を調べて現在利用されている山瀬陶土との相関性を検討した。表2に化学分析値を示す。参考に帆柱窯跡から出土した陶片の化学分析値も合わせて示した。山瀬窯古陶片のアルミナ含有量は35~38mass%と高く、当時も窯の周囲で採集された高アルミナ質の堆積粘土を利用していたことがわかる。表1の陶土の強熱減量を差し引いた場合のアルミナは約34.5~37.8mass%で、当時も現在と同様の陶土を原料としていた可能性が高い(今後、粘土と古陶片の分析点数を多くして比較検証する予定である)。

図11には表2に示した組成の山瀬窯出土の古陶片のXRD図を示す。生成物は α -石英、ムライト、クリストバライト

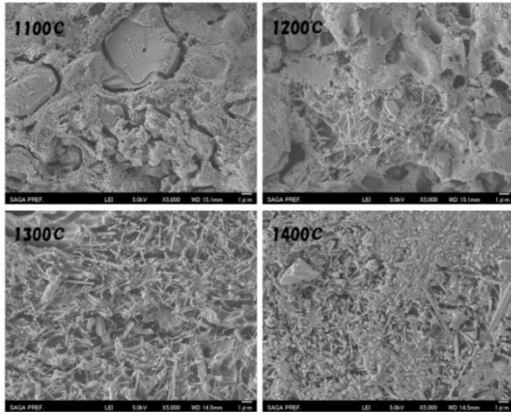


図9 1100～1400°Cで熱処理した山瀬陶土中のムライト。

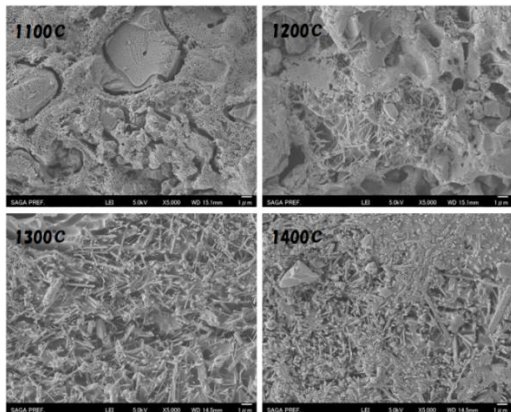


図10 1100～1400°Cで熱処理した帆柱陶土中のムライト。

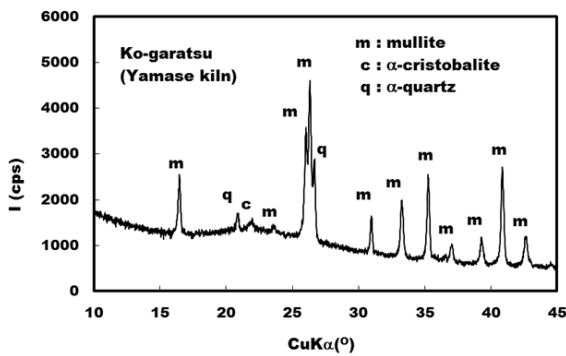


図11 16世紀末に製造された古唐津(山瀬窯)のXRD図。

ト、熔融ガラスであった。クリストバライトの成因については不明であるが、当時の登り窯での昇温時間、冷却時間が大きく影響していると推察される。山瀬陶土の焼成の場合と同様(図7)、古陶片の場合でも α -石英のピークに比べてムライトの強度が高くムライト素地の構造をしていることがわかる。焼結体中のムライト結晶のサイズは長さが1～3 μ mの微細な針状結晶であった。

3.4 山瀬窯で出土した古唐津と朝鮮半島で出土した軟質白磁との比較検証

「磁器化が進んでいない柔らかい胎質の白い焼物」が韓国では「軟質白磁」、あるいは「粗質白磁」と言われ、日本では「堅手」、「白釉陶器」と言われている⁶⁾。15～17世紀に創業された朝鮮半島南部地域に存在する古窯跡(全羅南道、慶尚南道: 順天、普州、河東、山清、順天、鎮海)は広大なカオリン質の粘土層に立地している。姜景仁らは朝鮮時代に朝鮮半島南部で出土した大量の軟質白磁片の素地および釉薬を科学的に分析している⁶⁾。表3に全羅南道と慶尚南道で発掘された陶片の素地部の化学分析値を示す。いずれの陶片もアルミナの含有量が31～39mass%と高く、カオリン質の堆積粘土を陶土の主原料としていたことがわかる。姜らによれば吸水性は3～18%であり、焼きしまりが悪く、XRD測定ではムライト質の素地体であることが報告されている⁶⁾。以上のように15～17世紀の朝鮮半島南部地域で製造された「軟質白磁」と16世紀末の唐津市の山瀬窯で製造された古唐津の陶片特性が酷似していることがわかった。古唐津製造のために唐津市北波多(飯洞甕下・上窯、帆柱窯、岸岳皿屋窯)、梨川内(小十官者)、相知(道納屋谷窯、平松窯、大谷窯)では低アルミナ質の砂岩系粘土が利用されていたと推察されるが、

表2 山瀬窯跡と帆柱窯跡から出土した古唐津陶片の素地の化学分析値 (mass%).

Shard sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Yamase - 1	56.81	35.93	2.61	0.62	0.19	0.92	0.31	2.21
Yamase - 2	54.96	38.03	2.88	0.41	0.23	0.81	0.23	2.45
Yamase - 3	58.77	34.79	2.24	0.68	0.28	0.69	0.29	2.17
Hobashira - 1	74.86	17.73	1.44	0.78	0.11	0.59	0.63	3.03
Hobashira - 2	76.61	15.82	1.73	0.76	0.17	0.57	0.95	2.99
Hobashira - 3	80.28	12.98	1.46	0.58	0.19	0.41	0.62	3.36

表3 朝鮮時代に全羅南道と慶尚南道で製造された軟質白磁の化学組成(mass%).
J:全羅南道出土品、G:慶尚南道出土品(参考文献6より抜粋)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
J1	62.25	31.15	0.98	0.05	0.18	0.23	1.05	3.64	0.06	0.02
J3	60.97	33.74	0.63	0.03	tr.	0.2	0.46	3.88	0.06	0.03
J12	58.91	33.65	1.35	0.09	0.45	0.36	1.05	4.07	0.06	0.01
J14	58.24	35.19	0.6	0.02	tr.	0.45	0.4	5.05	0.04	0.02
J23	57.31	36.72	0.95	0.06	0.15	0.27	0.58	3.84	0.1	0.02
G10	64.59	30.74	1.4	0.07	0.24	0.27	0.43	2.2	0.01	0.05
G11	62.27	33.45	1.2	0.07	0.38	0.27	0.38	2.22	0.02	0.04
G12	59.38	35.55	1.48	0.09	0.23	0.31	0.37	2.53	0.02	0.04
G13	57.27	39.07	0.99	0.08	0.54	0.33	0.59	1.1	0.02	0.01
G14	56.56	38.88	1.08	0.06	0.58	0.34	0.89	1.58	0.01	0.02

なぜ、山瀬上・下窯でのみ焼結性が低い高アルミナ質のカオリン系粘土をわざわざ使う必要があったのかについては疑問が残る。高カオリン質陶土を利用して陶器製造に熟知した朝鮮半島からの渡来陶工が、朝鮮半島で使い慣れた土を求めて山瀬地区で開窯した可能性も山瀬窯の成因の一つとして考えられる。

4. まとめ

本調査研究では、古唐津の原料の一つとして唐津市の山瀬地区で採集されている陶土の特性を検討し、以下のことを明らかにした。

(1)山瀬陶土のアルミナ含有量は30.8～33.1mass%で、砂岩系陶土(13.1～15.8mass%)よりも粘土成分が多い高アルミナ質であった。

(2)山瀬陶土は微細な中空状のハロイサイトを多く含み、 α -石英のほかにマスコバイト、長石を含有した。

(3)山瀬陶土の成形体を1200、1300、1400で1時間焼成すると、かさ密度はそれぞれ1.99、2.15、2.35g/cm³であり砂岩系陶土に比べて焼結性が低下した。1300℃以上では素地はムライト(48～53mass%)とガラス(41～48mass%)であり、 α -石英、長石は残存しなかった。

(4)16世紀末に山瀬窯、帆柱窯で製造された古唐津陶片の特性を、15～17世紀の朝鮮半島南部で製造された軟質白磁の結果と比較検証した結果、化学組成、焼成体の構造は酷似していた。

謝辞

本研究は古唐津研究交流会の支援により実施し、研究

資料として貴重な各陶土原料と古唐津陶片は会員の方々から提供していただきました。会員の方々に深く御礼申し上げます。また、朝鮮半島の軟質白磁の成因と科学的評価については、康津青磁博物館の Gyung In Gang 博士、韓国窯業技術院の Jae Hwan Pee 博士、Woo Seok Cho 部長、Hyung Tae Kim 分院長からの助言と支援を受け、また、陶土や古唐津陶片の蛍光 X 線分析は当センターの山田有紀様、岩永未来子様からの支援を受けることが出来ました。ここに厚く感謝いたします。

(研究成果の一部は、2014年11月27日に韓国昌原市で開催された The 31st International Korea-Japan Seminar on Ceramics で発表した)

参考文献

- 1) 「土の美 古唐津一肥前陶器のすべて」, p.244(2008) 佐賀県立九州陶磁文化館発行.
- 2) F. Villemin, “The Golden Age of KARATSU STONEWARE”, p.54, published by Schiffer(2013).
- 3) H. Katsuki, N. Kamochi, A. Kawahara, Y. Kajihara, J. Ceram. Soc. Jpn, 121(9), 863-866(2013).
- 4) H. Katsuki, A. Kawahara, N. Kamochi, J. H. Pee, W. S. Cho, H. T. Kim, J. Ceram. Soc. Jpn, 122(8), 642-644(2013).
- 5) 勝木, 古田, 一ノ瀬, 中尾, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(11), 1081-86(1988).
- 6) 姜景仁, 張起薫, 片山まび, 権素玄, 東洋陶磁, Vol.35, pp.65-94(2005-2006).