

ゼーゲル式について

1. ゼーゲル式での計算、釉調合の前に

やきものの性質を原料割合の大小で考えることは難しいのでゼーゲル式が良く使われます。これはゼーゲル式は組成式であるが、組成を表すだけでなく、そこから焼成温度の目安、光沢の有無、透明か不透明なのかなどと釉薬の性質を知ることが可能になるからです。

しかし、実際の釉薬は化合物の様に一定の組成では正確に表すことは難しい面もあり、様々な釉薬の性状や表情の概要を表す一つの方法としての認識も持つべきである。

2. ゼーゲル式の三つの要素

- 塩基性成分の性質
- シリカの含有割合と塩基性成分に対するシリカの量
- アルミナとシリカの量比

つまり、釉を塩基性成分（アルカリ・アルカリ土類）・中性成分（アルミナ）・酸性成分（シリカ）の三つに分類し、その三つの成分の割合が釉や素地に大きく影響する。

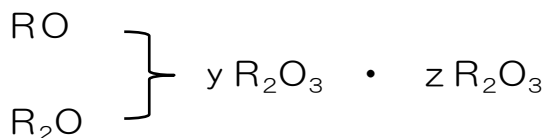
アルカリ・中性・酸性酸化物のどれを加えたときに熔けやすくなったりマットになったりするということが分かれば自分の釉を作る手掛かりになるということです。

3. ゼーゲル式の考え方

概ね釉薬は化合物のように一定の組成を持たないので分子式はありません。それに代わるものとして、釉薬を構成するそれぞれの酸化化合物をモル比で示した組成表示をゼーゲル式と呼んでいます。

釉薬は酸性成分のシリカを主成分とし、中性成分のアルミナ、そしてナトリウム、カリウム、カルシウムなどのアルカリやアルカリ土類などの塩基性成分により構成されています。

ゼーゲル式では下記のように表示され、塩基性成分は $RO \cdot R_2O$ 、中性成分は R_2O_3 、酸性成分は RO_2 として表示されます。また、塩基性成分は一つの成分として一括して扱うことから複数の塩基性成分のモル数を合計して1になるように換算し表示します。



3. モル、アボガドロ数、分子量などの化学用語について

ゼーゲル式を理解するうえで化学用語を理解することが必要となります。

(1) モル (mol・物質質量)、アボガドロ定数、アボガドロ数とは

モルとは個数を数える時に使う単位の事です。原子や分子などの粒子の個数を簡単に数えるためにモルという単位が考案されました。

$$\text{モル} = \frac{\text{個数}}{6.02 \times 10^{23}} \quad \text{個数} = \text{モル} \times 6.02 \times 10^{23}$$

アボガドロ定数とは物質質量1モルの中に含まれる構成要素の総数（原子や分子など）であり、その値は 6.02×10^{23} でありこの数値をアボガドロ数と呼びます。

米粒が 6.02×10^{23} 粒あったら米粒は1モル。石ころが 3.01×10^{23} 個あったら 0.5モルということです。

(2) 原子量、分子量、式量とモルとは

6.02×10^{23} 、つまり1モルの原子が集まると原子量 (g) になり、原子量の合計値が分子量や式量となります。

CO_2 の分子量はCの原子量 12 + Oの原子量 $16 \times 2 = 44$

CO_2 が1モルあれば 44 g ということです。

$$\text{モル} = \frac{\text{質量}}{\text{分子量や式量}} \quad \text{質量 (g)} = \text{モル} \times \text{分子量や式量}$$

4. 化学分析値 (%) と原料 100 g 中に含まれる各酸化物のモル数との関係

表1 福島長石、単石灰、韓国カオリン、福島珪石の化学分析値 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	強熱減量
福島長石	69.43	16.95	0.07	0.28	0.01	10.49	2.66	0.10
単石灰	0.39	0.17	0.05	55.32	0.41	0.01	0.01	43.44
カオリン	45.57	38.96	0.55	0.74	0.33	0.26	0.46	13.95
福島珪石	99.30	0.10	0.03	-	-	-	-	-

上記の表を 100 g 中に含まれる各酸化物のモル数の表に書き直します。

例) 福島長石 100 g 中の SiO₂ 分は 69.43 g 存在するので、福島長石 100 g 中のモル数は次式で表されます。SiO₂ は 1 モルで 60.09 g (Si の原子量 28.09 g + O の原子量 16.0 g × 2) ですから、

(福島長石 100 g 中の SiO₂ のモル数) : $69.43 = 1 : 60.09$

だから

(福島長石 100 g 中の SiO₂ のモル数) = $\frac{69.43 \times 1}{60.09} = 1.155$

同様にして分析値の値をそれぞれの分子量で割ると表2が得られます。

各酸化物の分子量は次の通りです。

SiO₂ (60.09) Al₂O₃ (101.96) Fe₂O₃ (159.70) CaO (56.08)

MgO (40.31) K₂O (94.20) Na₂O (61.98)

表2 福島長石、単石灰、韓国カオリン、福島珪石の化学分析値 (100 g 中のモル数)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	強熱減量
福島長石	1.1554	0.1662	0.0004	0.0050	0.0002	0.1114	0.0429	0.10
						KNaO 0.1543		
単石灰	0.0065	0.0017	0.0003	0.9864	0.0102	0.0001	0.0002	43.44
カオリン	0.7584	0.3821	0.0034	0.0132	0.0082	0.0028	0.0074	13.95
福島珪石	1.6525	0.0010	0.0002	-	-	-	-	-

5. 調合割合からゼーゲル式を求める方法

石灰釉の場合

調合割合：福島長石（35%）、単石灰（15%）、カオリン（15%）、福島珪石（35%）
この石灰釉 100g に対して、それぞれの原料中に存在する酸化物のモル数は表3ように計算されます。なお K_2O 、 Na_2O は $KNaO$ とします。なお小数点第2位に満たないものは無視します。

表3

	KNaO	CaO	Al_2O_3	SiO_2
福島長石 35g	$\frac{0.1543 \times 35}{100} = 0.054$		$\frac{0.1662 \times 35}{100} = 0.058$	$\frac{1.1554 \times 35}{100} = 0.404$
単石灰 15g		$\frac{0.9864 \times 15}{100} = 0.1480$		
カオリン 15g			$\frac{0.3821 \times 15}{100} = 0.057$	$\frac{0.7584 \times 15}{100} = 0.114$
福島珪石 35g				$\frac{1.6525 \times 35}{100} = 0.578$
合計	0.054	0.148	0.115	1.096

これを酸化物のモル比の式に直すと

0.054 KNaO

0.148 CaO 0.115 Al_2O_3 • 1.096 SiO_2

アルカリ成分の和を1としたのが釉薬のゼーゲル式のため

0.054 KNaO + 0.148 CaO = 0.202 で割ると次の式が得られます。

0.27 KNaO

0.73 CaO 0.57 Al_2O_3 • 5.43 SiO_2

これが、福島長石（35%）、単石灰（15%）、カオリン（15%）、福島珪石（35%）の石灰釉のゼーゲル式となります。

6.ゼーゲル式から調合割合を求める方法

石灰マグネシウム釉の割合を求める方法

ゼーゲル式

0.30 KNaO
0.60 CaO
0.10 MgO } 0.50 Al_2O_3 • 4.00 SiO_2

上記のゼーゲル式を持つ石灰マグネシウム釉を、福島長石、単石灰、マグネサイト、韓国カオリン、福島珪石から調合を考えます。

表 4 使用原料の化学分析値 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	強熱減量
福島長石	69.43	16.95	0.07	0.28	0.01	10.49	2.66	0.10
単石灰	0.39	0.17	0.05	55.32	0.41	0.01	0.01	43.44
マグネサイト	1.48	0.06	0.33	1.18	46.50	0.01	0.01	50.30
カオリン	45.57	38.96	0.55	0.74	0.33	0.26	0.46	13.95
福島珪石	99.30	0.10	0.03	-	-	-	-	-

表 5 使用原料の化学分析値 (100 g 中のモル数)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	強熱減量
福島長石	1.1554	0.1662	0.0004	0.0050	0.0002	0.1114	0.0429	0.10
						KNaO 0.1543		
単石灰	0.0065	0.0017	0.0003	0.9864	0.0102	0.0001	0.0002	43.44
マグネサイト	0.0247	0.0006	0.0021	0.0211	1.1536	0.0001	0.0002	50.30
カオリン	0.7584	0.3821	0.0034	0.0132	0.0082	0.0028	0.0074	13.95
福島珪石	1.6525	0.0010	0.0002	-	-	-	-	-

各酸化物の分子量は次の通りです。

SiO₂ (60.09) Al₂O₃ (101.96) Fe₂O₃ (159.70) CaO (56.08)

MgO (40.31) K₂O (94.20) Na₂O (61.98)

KNaO成分は、一般に用いる原料の中では長石が一番身近ですから、まず長石から始めます。次に CaO や MgO のアルカリ土類成分を計算し、アルミナをカオリンで調合し、最後は珪石で終わります。

表 6 石灰マグネシウム釉の計算

KNaO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	調合量 (調合比)
0.30	0.60	0.10	0.50	4.00	
福島長石から KNaO を 0.30 モルとる。それに見合った Al ₂ O ₃ ・SiO ₂ をとる。					
0.30			$\frac{0.1662 \times 0.30}{0.1543} = 0.32$	$\frac{1.1554 \times 0.30}{0.1543} = 2.25$	$\frac{100 \times 0.30}{0.1543} = 194.43$
0	0.60	0.10	0.50 - 0.32 = 0.18	4.00 - 2.25 = 1.75	残り
単石灰から CaO を 0.60 モルとる。					
	0.60				$\frac{100 \times 0.60}{0.9864} = 60.83$
	0	0.10	0.18	1.75	残り
マグネサイトから MgO を 0.10 モルとる。					
		0.10			$\frac{100 \times 0.10}{1.1536} = 8.67$
		0	0.18	1.75	残り
カオリンから Al ₂ O ₃ を 0.18 モルとる。それに見合った SiO ₂ をとる。					
			0.18	$\frac{0.7584 \times 0.18}{0.3821} = 0.36$	$\frac{100 \times 0.18}{0.3821} = 47.11$
			0	1.75 - 0.36 = 1.39	残り
福島珪石から残りの SiO ₂ を 1.39 モルとる。					
				1.39	$\frac{100 \times 1.39}{1.6525} = 84.11$
				0	残り

このゼーゲル式の調合割合は下記の表の様に計算されます。

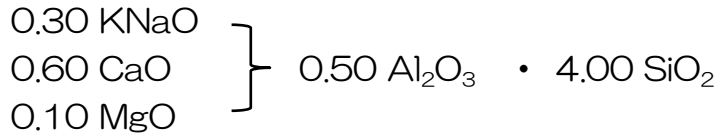


表7石灰マグネシウム釉の調合割合

原料名	調合量 (調合比)	百分率 (%)
福島長石	194.43	49.2
単石灰	60.83	15.4
マグネサイト	8.67	2.2
韓国カオリン	47.11	11.9
福島珪石	84.11	21.3
合計	395.15	100

表8アルミナ、シリカのモル比と釉の熔融、釉性状相関図

