

陶器の欠陥防止に関する研究

－化粧土に生じる水しみについての対策－

赤嶺公一、与座範弘、宮城雄二、花城可英、島袋常秀*

赤土系の素地を多く用いる県内の陶器業界では、鉄分の少ない白色粘土の泥しょうで化粧掛け（白化粧）することが多い。化粧掛けは素地の色を隠したり、その表面を平滑にし、色釉や下絵付け、線彫りとといった他の技法を生かす重要な技法である¹⁾。しかし、一部の壺屋焼製品では、透明釉に貫入が生じた場合等に、水を注ぎ込むと白化粧に‘水しみ’が目立つ事例がある。本研究では、その解決を図るため、化粧土原材料の配合について検討を行った。その結果、既存の化粧土に透明釉や鉢土を配合することで、水しみが抑制できることを明らかにした。

1 はじめに

壺屋焼の製品は、「坯土（素地）」、「化粧土」、「釉」からなり、陶器の欠陥防止にはそれぞれ（あるいは「三者」）の化学的・物理的調和（熱膨張率等）とそれを可能にする技術の確立が重要である。

これまで、沖縄県工業技術センターと壺屋陶器事業協同組合（以下、壺屋組合）は坯土や化粧土の品質安定化に向けた取組みを行い、一定の成果が出始めている²⁻⁵⁾。

また、壺屋組合の各事業所から透明釉（方言名：シルグスイ、基礎となる釉）を採取して線熱膨張係数の測定等を行い、透明釉の貫入発生に関する知見を得ている⁶⁾。

釉は皿や碗に施釉すると器の底部等に濃く溜まりやすく、施釉厚みが厚めになった箇所には貫入が生じやすいことが知られている。これは釉の厚みがあると、素地から受ける引張応力の影響がその分大きくなることや、釉の厚さが不均一なため、部分的に引張応力の強弱が発生するからである⁷⁾。このような貫入が生じている一部の壺屋焼製品では、白地の化粧土に透明釉が施釉されている場合等に、水を注ぎ込むと水しみが目立つ事例がある。水しみを気にするユーザーには、製品に水分を含ませてから使用することや、目止めを勧める事業所もある。目止めに関しては、土鍋の使い始めにお粥を炊く方法が有名であるが、榑谷は複数の目止め剤を用いてその効果を評価している⁸⁾。しかし、陶器製造現場において目止め処理を導入すると作業工程が増えるため、筆者らは化粧土の配合に着目し、目止め処理の工程が不要な陶器製造技術を目指した。

そこで、本研究では水しみの抑制方法として、既存の化粧土への他の原材料の添加について検討した。その結果、水しみの抑制について、いくつか知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2-1 原料（素地、化粧土、化粧土の添加材等、透明釉）及び試料

2-1-1 素地

壺屋組合から提供された壺屋赤土3号坯土（登り窯でも用いる高耐火度用）を用いて、テストピース、試作品を成形した。

2-1-2 化粧土

壺屋組合から提供された安富祖原土、蛙目粘土（市販品）をポットミルにて湿式粉碎、ふるい（目開き150 μ m）通過物を乾燥後使用した。化粧土は多くの陶器製造現場で用いられている安富祖原土が主となる配合（安富祖原土：蛙目粘土=7：3）とした。化粧土として従来から使用されているが、現在入手が困難な喜瀬粘土水ひ物は、当センター保存のものを使用した。

2-1-3 化粧土の添加材等

融剤として作用すると推測される材料や、焼き締まりの良い鉢土を2-1-2の化粧土への添加材とした。

壺屋組合から提供された透明釉、具志頭原土、鉢土（市販品）、透明釉のもとを用いた。透明釉は未処理で乾燥後使用した。具志頭原土、鉢土は2-1-2同様に処理した。透明釉のものは水面に灰汁がなくなるまで水洗を繰り返した後、ふるい（目開き600 μ m）通過物を乾燥後使用した。

3号透明釉、ガラスフリット、骨灰は、市販品を適宜サイクロミルで粉碎し使用した。

2-1-4 透明釉

テストピースに施釉した透明釉は、釉の厚みが薄くて

*壺屋陶器事業協同組合

も水しみが生じるように、これまでのデータを元に貫入が生じやすい配合（透明のもと：具志頭原土：化粧土＝3:5:2）とした。

試作品に施釉した透明釉は、陶器製造現場で使用されている透明釉を用いた。

2-1-5 化学組成測定用の試料

乾燥処理した2-1-1～2-1-4の原料をサイクロミルで粉碎した。

2-2 水しみが生じる製品及びテストピース、試作品

2-2-1 水しみが生じる陶器製品

壺屋組合から提供された陶器製品（皿や碗）を用いて水しみの観察を行った。

2-2-2 化粧土のテストピース

2-1-3に示した添加材を化粧土に配合した。配合割合を表1に示す。配合試験には、配合条件をかえた化粧土を用いて、テストピースを作製した。テストピースは、坯土を約50×40×7mmに石膏型を用いて成形、化粧掛け後に800℃で素焼きした。その後、一部のテストピースに貫入が生じやすい透明釉を掛けて焼成した。

表1 化粧土の配合割合

配合No.	添加材 ^{※1} の原料名等	配合割合(%)
No.1	透明釉	5
No.2		10
No.3		20
No.4		30
No.5	3号透明釉(市販)	20
No.6	ガラスフリット	5
No.7		10
No.8		20
No.9	骨灰	5
No.10		10
No.11		20
No.12	具志頭原土	5
No.13		10
No.14		20
No.15	透明釉のもと	3
No.16		5
No.17		10
No.18		20
No.19	化粧土(安富祖原土:蛙目粘土=7:3)	
No.20	喜瀬粘土単味	
No.21	鉢土単味	
No.22	鉢土+20%蛙目粘土	
No.23	安富祖原土:鉢土:蛙目=5:3:2	
No.24	No.23+透明釉20%	

※1 添加材は化粧土(安富祖原土:蛙目粘土=7:3、配合No.19)に添加

焼成には電気炉（ヤマザキ製TSY-18型）を用いて、最高温度1230℃（SK7）、昇温速度毎時100℃、最高温度保持時間1時間で行った。

2-2-3 実証試験用の化粧土を用いた試作品

実証試験用化粧土は、化粧土（4kg）に対して外割30%になるように透明釉（1.2kg）を加え、水（約6L）とともにハンドミキサーを用いて攪拌し調整した。これをロクロ成形した5寸（約15cm）皿等に浸し掛けを行い、透明釉を生掛けし焼成した。焼成には電気炉を用い、10時間で1230℃まで昇温し10分間保持した。

2-3 測定項目や観察及びその方法

2-3-1 化学組成

エネルギー分散型蛍光X線分析装置（PANalytical社製Epsilon3XL）を用いて化学組成を測定した。ルーズパウダー法専用容器に試料を詰めて測定した。主要な8成分（Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、K₂O、CaO、TiO₂、Fe₂O₃）は検量線法、3成分（P₂O₅、Zn、Pb）はファンダメンタルパラメータ法（FP法）により、化学組成を計算して求めた。主要成分の値が著しい外れ値となる骨灰はFP法を用いた。なお検量線法の標準試料は国立研究開発法人産業技術総合研究所 岩石標準試料⁹⁾（JA-3,JF-2,JG-2,JG-3,JGb-1,JH-1）を用いた。強熱減量は1050℃の強熱法により測定した。

2-3-2 水しみが生じる製品及びテストピースの拡大観察

水しみがおきる陶器製品（皿や碗）等を観察した。製品に水を注ぎ込み、水しみが生じることを目視で確認した。

製作した焼成後のテストピース破断面の拡大観察を卓上型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製MiniscopeTM3030）で行った。さらに、焼成後のテストピースに水のかわりにメチレンブルー染色液を染み込ませた後、釉薬層表面や破断面の拡大観察をマイクロscope（キーエンス社製 VHX-900）で行った。

2-3-3 テストピースの水しみと色見

焼成後のテストピースを用いて、釉掛け‘あり’と‘なし（化粧掛けのみ）’の箇所水滴を置き、水しみの様子を目視で観察した。水しみない（○）、水しみほとんどない（△）、水しみある（×）の3段階で水しみを評価した。

色見も同様に焼成後のテストピースを用いて、従来使用している化粧土との比較を壺屋組合員が行った。

3 実験結果および考察

3-1 化学組成の分析結果

化学組成を表2に示す。ガラスフリットは主要成分以外にZn、Pbの配合が確認された。また、エネルギー分散型蛍光X線分析装置では測定できない元素であるBは含まず、Liが数%配合されていることを製造元から情報提供頂いた。骨灰には、リン酸カルシウム由来のP₂O₅が確認された。

3-2 製品の水しみ、テストピース破断面の拡大観察

製品の水しみ

水しみがおきる陶器製品（皿や碗）に水を注ぎ込み、水しみが生じることを目視で確認した（写真1）。壺屋組合員への水しみに関するヒアリングによると、「水しみがおきる現象は数十年前には無かったと記憶しているが、気にしていなかっただけで多少あったかもしれない」等の情報が多かった。実際、当センターに保管されている数十年前に製作された色見本用のテストピースや、マカイ碗（喜瀬粘土による化粧掛け後に透明釉）で水しみの観察を行ったところ、それぞれ貫入箇所で水しみを確認した。

テストピース破断面の拡大観察

焼成後のテストピース破断面の拡大観察の結果、釉薬は溶融してガラス状となり緻密な構造となること、化粧土は粒子同士の隙間（クラック）が多数存在し、容易に水等が浸透できる構造であることを確認した（写真2）。

さらに、染色液を染み込ませたテストピースの拡大観察の結果、染色液は釉薬層に生じた貫入から内部に浸入し、化粧土層に浸透し広がっていくことを確認した（写真3）。よって、貫入が生じにくい釉薬や、水が浸透しづらい化粧土を用いることが水しみ抑制に効果があると考えられた。

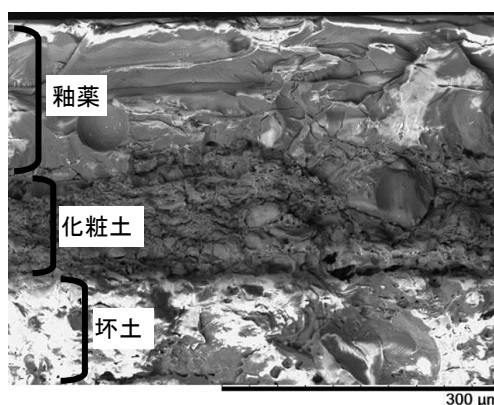


写真2 焼成後のテストピース破断面

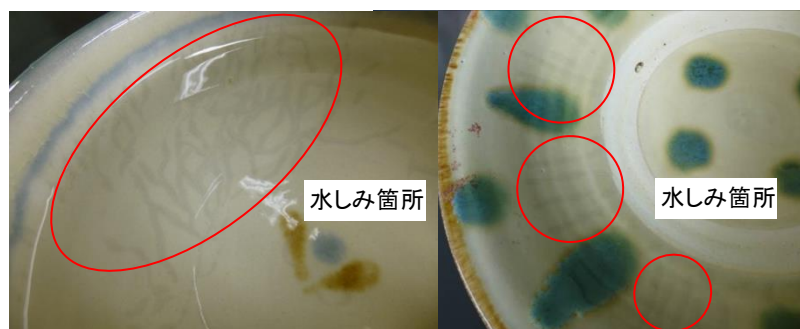


写真1 陶器製品に生じた水しみ（左：碗 右：皿）

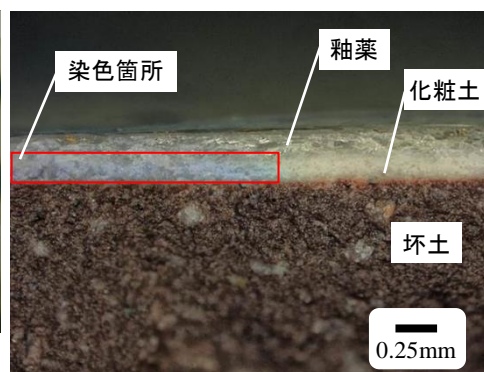


写真3 焼成後のテストピース破断面染色後

表2 化学組成

原料名	化学組成 (Wt%)									備考
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss	
赤土3号坏土	64.1	26.0	5.53	0.92	0.24	0.78	2.20	0.19	-	ロット(2017/11/13)
安富祖原土	71.7	19.8	1.04	0.68	0.00	0.75	2.50	0.16	3.4	
喜瀬粘土	66.9	22.7	1.01	0.66	0.01	0.44	2.45	0.14	5.7	
蛙目粘土	48.4	34.2	1.35	0.73	0.22	0.34	0.69	0.10	13.9	
鉢土	69.0	19.4	0.71	0.58	0.41	0.26	2.93	0.60	6.1	
化粧土	67.9	22.0	1.04	0.61	0.07	0.44	1.45	0.14	6.3	安富祖：蛙目=7：3
具志頭原土	72.8	12.3	1.78	0.23	1.07	0.41	3.66	2.22	5.5	
透明釉のもと	7.2	0.0	0.04	0.01	52.3	0.46	0.21	0.17	39.8	
透明釉（貫入あり）	52.2	10.6	1.11	0.24	16.2	0.43	2.18	1.19	16.0	テストピース用
透明釉	58.3	10.9	1.41	0.29	12.5	0.46	2.61	1.24	12.2	添加材用
3号透明釉（市販）	60.5	12.9	0.42	0.14	11.4	0.14	3.49	1.50	9.5	添加材用
ガラスフリット	70.7	5.0	0.09	-	6.60	0.07	3.41	14.1	-	Zn(1.69%)、Pb(0.04%)
骨灰	-	-	0.07	-	41.9	-	-	-	14.8	P ₂ O ₅ (42.6%)

3-3 化粧土のテストピースによる配合試験

化粧土の配合割合と焼成後のテストピースを用いた水しみの観察結果を表3、観察に用いたテストピースの一部を写真4に示す。

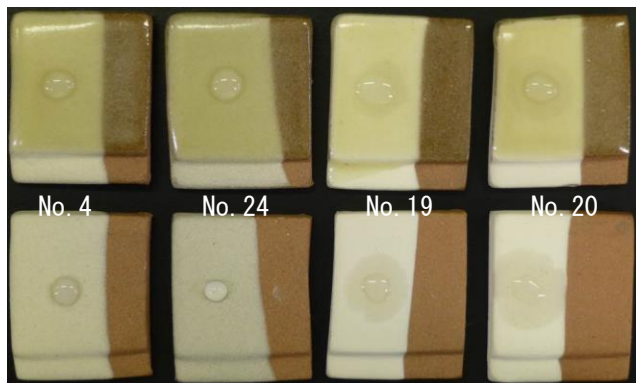


写真4 化粧土のテストピースによる水しみ
上の4試料は釉掛けしたテストピース、
下は釉掛けなし（化粧掛けのみ）

No. 4透明釉30%

No. 24安富祖原土：鉢土：蛙目粘土=5：3：2+透明釉20%

No. 19化粧土（安富祖原土：蛙目粘土=7：3）

No. 20喜瀬粘土単味

多くの陶器製造現場で用いられている安富祖原土が主配合となる化粧土のテストピース（配合No.19）や、喜瀬粘土を単味で化粧掛けしたテストピース（配合No.20）に水しみが認められた。

水しみが見られない釉掛けしたテストピースでも、化粧掛けのみでは水しみが認められる配合条件がある。これは水滴が透明釉の貫入を通過せずに化粧土に直接接触し、直ちに水が化粧土に浸透することや、透明釉層が重ならないため、水しみ箇所が明瞭に目立ち、観察しやすいからだと推測する。

配合した材料の中では、透明釉と鉢土に水しみを抑制する効果が認められた。

透明釉は化粧土に20%配合することで、釉を掛けたテストピースには水しみがほとんど見られなかった。さらに30%配合することで、化粧掛けのみのテストピースにも水しみがほとんど見られなかった。ただし、従来からの化粧土の色見と比較して灰色や青みがかかる色調になった。

鉢土単味や鉢土に付着力向上（化粧土の剥がれ防止）を目的とする蛙目粘土を20%配合したテストピースは、化粧掛けのみのテストピースにも水しみが認められなかった。そこで、県内産原料である安富祖原土へ鉢土と蛙目粘土を配合（配合No.23）したが、化粧掛けのみのテストピースには水しみが認められた。それに透明釉を20%配合（配合No.24）すると、化粧掛けのみのテストピースにも水しみは見られなかった。ただし、透明釉と同様に従来からの化粧土の色見と比較して灰色や青みがかかる色調になった。

表3 化粧土の配合割合と焼成後のテストピースを用いた水しみの観察

配合No.	添加材 ^{※1} の原料名等	配合割合(%)	水しみの目視観察 ^{※2}		色見に関するコメント
			化粧土+透明釉	化粧土のみ	
No.1	透明釉	5	×	×	
No.2		10	×	×	
No.3		20	△	×	化粧の色が灰色、青みがかかる
No.4		30	○	△	化粧の色が灰色、青みがかかる
No.5		3号透明釉(市販)	20	△	△
No.6	ガラスフリット	5	×		化粧の色が暗くなる 使用に適さない
No.7		10			
No.8		20			
No.9	骨灰	5	×		化粧の色が暗くなる 使用に適さない
No.10		10			
No.11		20			
No.12	具志頭原土	5	×		
No.13		10			
No.14		20			
No.15	透明釉のもと	3	×		
No.16		5			
No.17		10			
No.18		20			
No.19	化粧土(安富祖原土：蛙目粘土=7：3)		×	×	
No.20	喜瀬粘土単味		×	×	
No.21	鉢土単味		○	○	化粧の色が灰色、青みが強い
No.22	鉢土+20%蛙目粘土		○	○	化粧の色が灰色、青みがかかる
No.23	安富祖原土：鉢土：蛙目=5：3：2		○	×	化粧の色が灰色、青みがかかる
No.24	No.23+透明釉20%		○	○	化粧の色が灰色、青みがかかる

※1 添加材は化粧土(安富祖原土：蛙目粘土=7：3、配合No.19)に添加

※2 目視観察：水しみにない(○)、水しみほとんどない(△)、水しみある(×)

3-4 実証試験用の化粧土を用いた試作品

実証試験に用いる化粧土の配合条件は、3-3で得られたテストピースの色見、水しみの観察結果、陶器製造現場での作業性等を考慮し、壺屋組合員と協議して透明釉を30%配合した化粧土（安富祖原土：蛙目粘土=7：3）に決定した。この化粧土を用いて、2-2-3で示した方法で試作品を得た（写真5）。

化粧土は透明釉や素地との相性は問題なく、試作した皿等には剥がれの欠陥は見られない。ただし、湯のみの外側等には、いくつかのピンホールが見られる。これは、外側に化粧掛けを行う際に、素地が過剰に乾燥していたことが要因であるため、化粧土による欠陥ではない。

試作品に水を注ぎ入れたが、貫入が生じていないため水しみは確認出来なかった。また、ピンホール箇所には、水滴を置いたが水しみは認められなかった。施釉厚みが厚めになったマカイ（碗）の見込み箇所等には、経年変化で後から貫入が生じてくることが想定される。今後、試作品に貫入が生じた際に水しみの観察を行う。

色見に関しては、テストピース同様に従来からの化粧土と比較して灰色や青みがかかる色調になった。色見が気になる際は水しみ具合を考慮しながら、配合する透明釉を減らして調整すること等が有効と考えられる。



写真5 試作品による実証試験 5寸皿等

4 まとめ

水しみが生じない陶器製造技術の検討を行うため、化粧土の配合割合を変えて試験を行った。その結果、安富祖原土が主配合となる化粧土に、透明釉等の添加材を配合することで水しみが抑制できることが分かった。

1. 多くの陶器製造現場で用いられている安富祖原土が主配合となる化粧土（安富祖原土：蛙目粘土=7：3）や、従来から使用されている喜瀬粘土を単味で化粧掛けしたテストピースは、貫入箇所水しみが認められた。

2. 配合した材料の中では、透明釉と鉢土に水しみを抑制する効果が認められた。ただし、従来から使用している化粧土（安富祖原土、喜瀬粘土）の色見と比較して灰色や青みがかかる色調になった。色見が気になる際は水しみ具合を考慮しながら、配合量を適宜調整する必要がある。

壺屋組合が供給している化粧土や化粧土の原料となる安富祖原土は壺屋組合の事業所だけではなく、他の陶器製造業者、焼物教室などに広く利用されている。当研究で得られた知見を参考に、水しみが生じない陶器製造の技術相談に対応することで、壺屋組合だけでなく県内陶器製造業者へもその成果を還元できると考える。

本研究は、平成29年度企業連携共同研究開発支援事業の研究課題「陶器の欠陥防止に関する研究（2017技013）」として実施した。

謝辞

壺屋陶器事業協同組合関係者の皆様にご協力を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 与座範弘, 中村英二郎, 宜野座俊夫, 沖縄県工業試験場平成7年度研究報告, 33-38(1995)
- 2) 中村英二郎, 赤嶺公一, 島袋克史, 相馬大作, 宇佐美信志, 中根史, 花城可英, 沖縄県工業技術センター研究報告第16号平成24年度, 37-46 (2013)
- 3) 赤嶺公一, 宮城雄二, 與座範弘, 花城可英, 沖縄県工業技術センター研究報告第18号平成27年度, 17-20 (2015)
- 4) 赤嶺公一, 宮城雄二, 與座範弘, 花城可英, 沖縄県工業技術センター研究報告第18号平成27年度, 43-46 (2015)
- 5) 赤嶺公一, 宮城雄二, 與座範弘, 花城可英, 沖縄県工業技術センター技術情報誌通巻66号vol.19no.1, 1(2016)
- 6) 赤嶺公一, 宮城雄二, 與座範弘, 花城可英, 島袋常秀, 沖縄県工業技術センター研究報告第19号平成28年度, 21-28 (2016)
- 7) 土岐市立陶磁器試験場, 陶磁器の欠陥（原因と対策）
http://www.city.toki.lg.jp/fs/4/7/4/6/_/toujiki.pdf
- 8) 榎谷幹雄, 林大貴, 三重県工業研究所研究報告No.37平成24年度, 92-95, (2013)
- 9) 国立研究開発法人産業技術総合研究所 岩石標準試料
<https://gbank.gsj.jp/geostandards/gsj1mainj.html>