

壺屋焼製品の高品質化

－釉薬の貫入についての対策－

赤嶺公一、與座範弘、宮城雄二、花城可英、島袋常秀*

壺屋焼製品に用いる釉（‘ゆう’又は‘うわぐすり’、焼き物の表面を覆っているガラス質材料）は各事業所で独自の配合を行っているため、一部の業者では製品に意図しない貫入（釉に入ったヒビ割れ）が生じ、水浸みだけではなく、食品から臭いがつく可能性があった。そこで、貫入が生じない陶器製造技術を確立するため、各事業所の透明釉等について熱膨張の測定と化学組成からの推定を行い、聞き取り調査による貫入発生の有無との関係性について検討した。その結果、透明釉の貫入発生に関する知見を得るとともに、テストピースや試作品により貫入が抑制できることを確認した。

1 はじめに

壺屋焼の製品は、「坏土（素地）」、「化粧土」、「釉」からなり、製品の高品質化には、それぞれの化学・物理的調和（熱膨張等）とそれを支える技術の確立が重要だと考えている。

これまで、壺屋陶器事業協同組合（以下、壺屋組合）と沖縄県工業技術センターは坏土や化粧土の品質安定化に向けた取組みを行い、両者の安定化に関しては一定の成果が出始めている¹⁻⁴⁾。一方、釉は各事業所が独自の配合を行っているため、一部の事業所では製品に意図しない貫入（釉に入ったヒビ割れ）が生じている。貫入は装飾技法とすることもあるが、陶器製食器などに貫入が生じると、水浸みだけではなく、食品から臭いがつく可能性もある。このような釉に発生する貫入は釉と素地との相互関係であり、両者の熱膨張に大きな差があると貫入が発生すると言われている。よって、熱膨張の測定は貫入発生の予測を行う上で極めて重要な試験であるが、測定試験片の作製に手間と時間がかかる。一方、熱膨張の迅速評価の例として、釉や坏土の化学組成から線熱膨張係数（熱膨張）を推定する推定式が提案されている^{5,6)}。

そこで、本研究では貫入が生じない陶器製造技術の検討を行うため、釉の基礎となる透明釉（方言名：シルグスイ）、坏土、化粧土を壺屋組合の複数の事業所から採取して線熱膨張係数の測定と推定を行った。さらに、テストピースや試作品による貫入発生及び抑制の確認試験に取り組んだ結果を報告する。

2 実験方法

2-1 試料、原料、試験片、テストピース、試作品

2-1-1 採取試料

壺屋組合の16事業所（全27事業所）から透明釉18試料、

坏土16試料、化粧土15試料を採取した。なお赤土3号坏土を単味で使用している事業所については、坏土を採取していない場合がある。試料を採取した事業所ごとに無作為に事業所No.（No.31-46）を付した。透明釉と化粧土は泥しょう状態、坏土は練土状態で採取した。透明釉のほとんどは具志頭原土－シルグスイのもと－白色系粘土（喜瀬粘土や安富祖粘土）の三成分系からなる試料だった。坏土は壺屋組合の生産した赤土2号坏土（SK7,1230℃焼成用）や赤土3号坏土（登り窯でも用いる高耐火度用）が単味や主原料の試料だった。化粧土のほとんどは白色系粘土（喜瀬粘土や安富祖粘土）が主原料の試料だった。今回採取した試料に使用されている原料のほとんどは県内原料であった。

2-1-2 テストピースや試作品に用いた原料

貫入の発生する透明釉の原料配合割合を変えてテストピースや試作品を作製し、貫入発生及び抑制の確認試験を行った。貫入の発生する透明釉は2-1-1の透明釉No.2を事業所No.31から再度採取し、乾燥後用いた。壺屋組合から入手した具志頭原土と化粧土（安富祖粘土：蛙目粘土=7：3）はポットミルで5時間湿式粉碎を行い、フルイ（目開き150 μ m）を通し乾燥後用いた。テストピースは赤土2号、赤土3号坏土、試作品は赤土3号坏土を用いた。

2-1-3 化学組成、鉱物組成分析用試料

乾燥処理した2-1-1の試料や2-1-2の原料をサイクロミルで粉碎した。

2-1-4 線熱膨張係数測定用試験片

2-1-1の試料の水分量を調整し練土状にした。透明釉は円柱状に練って成形し、坏土と化粧土は約50×40×

* 壺屋陶器事業協同組合

7mmに石膏型で成形した。成形した試料を焼成後に約5×5×15mmに卓上カッター等で加工し試験片とした。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）と1250℃（SK8）の2条件、昇温速度毎時100℃、最高温度保持時間1時間で行った。

2-1-5 色見本用テストピース（透明釉の配合試験）

透明釉の原料は2-1-2の透明釉No.2、具志頭原土、化粧土を用いた。三角図表を用いた透明釉の配合系と配合比を図1に示す。

色見本用テストピースは、2-1-2の坯土を約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、透明釉を掛けて焼成した。焼成は、2-1-4と同様に最高温度1250℃（SK8）で行った。

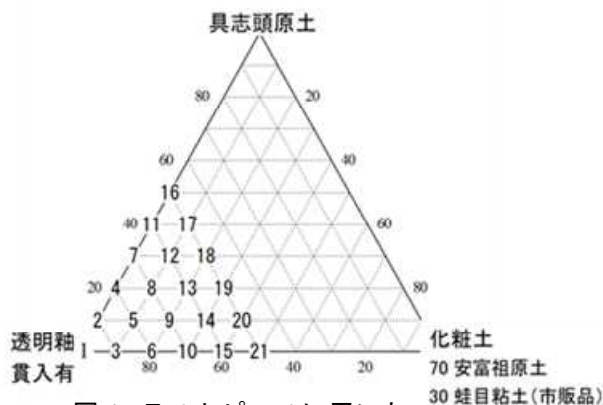


図1 テストピースに用いた透明釉の配合系と配合比

2-1-6 実証試験用の透明釉を用いた試作品

陶器製造現場にて、ロクロ成形した8寸（約24cm）皿等に、実証試験用に調整した透明釉を生掛けによる浸し掛けを行い焼成した。

2-2 測定項目及びその方法

2-2-1 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2-1-3の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、2成分（ZnO、ZrO₂）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。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⁷⁾（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。

2-2-2 鉱物組成

X線回折装置（RIGAKU UltimaIV）を用いて2-1-3の試料を測定した。測定条件はCu管球、40kV、40mA、半導体高速検出器、スキャン速度は5°/min、2θが5～70°で連続測定を行った。

2-2-3 線熱膨張係数

2-2-3-1 線熱膨張係数の測定

熱膨張率測定装置（エスアイアイナノテクノロジー社製TMA/SS6300）を用いて昇温速度10℃/分の条件で2-1-4の試験片を加熱し、30～400℃の線熱膨張係数を求めた。

2-2-3-2 化学組成による線熱膨張係数の推定

2-2-1で得られた化学組成を用いて、透明釉は窯業計算ソフト⁸⁾により、Appenの推定式を用いた線熱膨張係数を算出し推定値とした。坯土と化粧土も同様に化学組成を用いて、高嶋の提案する推定式（素地の熱膨張加成性式）⁹⁾より、線熱膨張係数を算出し推定値とした。

3 実験結果および考察

3-1 鉱物組成の分析結果

代表例として、透明釉No.1、赤土2号、赤土3号坯土、化粧土（安富祖粘土：蛙目粘土=7：3）、具志頭原土のX線回折測定結果を図2に示す。

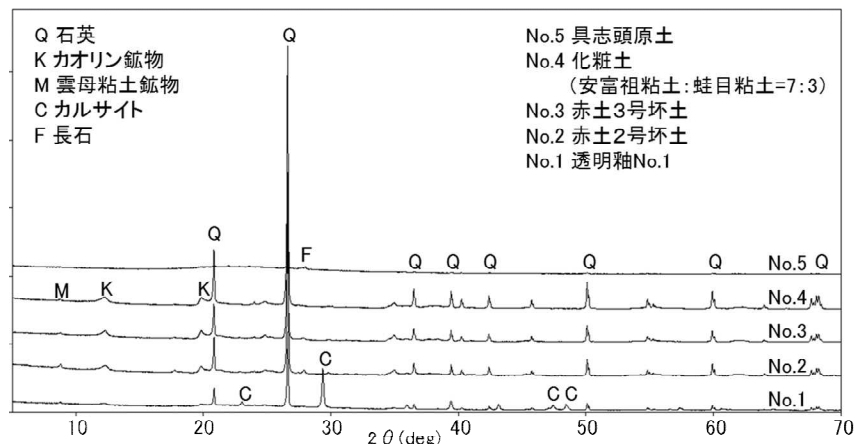


図2 X線回折測定結果

透明釉No.1は石英、カルサイト（CaCO₃）、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物等を含む。カルサイトは透明釉のもと（シルグスイのもと）由来と考えられる。赤土2号、赤土3号坯土及び化粧土は石英、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物、長石等を含む。赤土2号、赤土3号坯土及び化粧土の鉱物組成は、ほとんど同様と考えられる。具志頭原土は石英と長石を含むが、ほとんどは非晶質の物質から成り立っており、凝灰質の堆積物であることがわかる。

3-2 化学組成の測定結果

透明釉の化学組成を表1、坯土の化学組成を表2、化粧土の化学組成を表3に示す。透明釉の一部の試料には、ZnO、ZrO₂の配合が確認された。

表1 透明釉の化学組成 (%)

透明釉 No.	事業所 No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	ZrO ₂	Ig.Loss
1	31	56.9	10.9	1.29	0.31	12.9	0.42	2.30	1.06	-	-	13.8
2	31	51.7	8.1	1.15	0.24	18.2	0.41	2.21	1.10	-	-	16.8
3	32	56.8	8.1	0.92	0.17	15.7	0.32	2.24	1.19	-	-	14.5
4	32	44.1	6.9	1.09	0.16	23.7	0.40	1.97	0.99	-	-	20.6
5	33	51.7	10.8	1.07	0.27	15.8	0.37	2.36	0.93	-	-	16.7
6	34	57.4	9.4	1.12	0.21	12.7	0.65	3.35	1.72	0.55	-	13.5
7	35	59.7	11.9	0.86	0.18	8.9	0.91	4.24	1.67	1.59	-	10.5
8	36	57.6	9.9	1.07	0.26	13.5	0.34	2.48	1.19	-	-	13.8
9	37	53.4	12.1	0.39	0.12	12.4	1.15	4.84	3.48	2.88	-	12.2
10	38	44.7	7.7	1.14	0.22	22.6	0.39	2.27	0.97	-	-	19.9
11	39	52.3	11.3	1.27	0.35	14.7	0.47	2.84	1.06	-	-	15.7
12	40	52.8	11.8	1.24	0.37	14.4	0.52	2.57	0.67	-	-	15.4
13	41	51.0	12.4	1.07	0.51	14.9	2.50	1.60	0.19	-	-	15.9
14	42	55.4	11.0	0.76	0.27	14.0	0.91	2.48	0.94	-	0.56	14.2
15	43	50.6	8.5	1.13	0.24	18.5	0.43	2.38	0.90	-	-	17.2
16	44	36.9	7.6	1.13	0.23	27.4	0.48	1.70	0.49	-	-	23.9
17	45	43.9	10.3	1.18	0.40	22.6	0.52	2.77	0.50	-	-	17.7
18	46	53.7	11.3	1.41	0.35	14.6	0.55	3.59	1.13	0.47	-	13.4

表2 坯土の化学組成 (%)

坯土 No.	事業所 No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
1	32	60.3	22.7	4.75	0.85	0.30	0.79	2.45	0.23	7.6
2	33	59.7	23.8	3.98	0.84	0.28	0.71	2.25	0.24	8.2
3	33	60.8	24.0	2.66	0.85	0.23	0.65	2.63	0.24	7.9
4	34	59.6	23.4	4.86	0.85	0.23	0.72	2.01	0.20	8.1
5	37	62.9	23.5	1.58	0.61	0.36	0.43	3.37	0.49	6.7
6	39	59.5	23.2	4.95	0.83	0.35	0.70	2.11	0.22	8.1
7	40	59.6	23.9	4.54	0.84	0.24	0.73	2.17	0.24	7.7
8	41	57.9	24.8	5.19	0.86	0.19	0.78	2.08	0.17	8.0
9	43	60.3	22.6	5.18	0.90	0.21	0.71	2.21	0.17	7.6
10	43	61.0	22.3	4.98	0.89	0.24	0.69	2.34	0.21	7.4
11	43	66.6	21.5	1.02	0.51	0.35	0.48	3.34	0.49	5.7
12	44	59.1	24.1	4.64	0.83	0.37	0.74	2.00	0.17	8.1
13	45	58.7	24.3	4.86	0.82	0.28	0.75	1.99	0.16	8.1
14	42	56.5	24.8	5.65	0.93	0.28	0.86	2.74	0.26	7.9
15	42	60.7	22.5	4.50	0.80	0.51	0.69	2.23	0.17	7.9
16	42	57.6	24.7	5.62	0.93	0.28	0.86	2.74	0.26	7.0

表3 化粧土の化学組成 (%)

化粧土 No.	事業所 No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
1	31	66.7	22.5	1.09	0.63	0.07	0.45	1.95	0.15	6.4
2	32	73.9	16.3	1.12	0.47	0.52	0.34	1.78	0.39	5.2
3	33	69.5	20.0	0.96	0.59	0.18	0.37	2.46	0.42	5.6
4	34	58.5	24.2	1.66	0.91	1.65	0.75	3.52	0.29	8.6
5	35	57.4	27.5	1.14	0.95	0.43	0.56	3.08	0.28	8.7
6	36	72.9	18.1	0.70	0.44	0.37	0.32	2.28	0.30	4.5
7	38	60.5	25.6	1.42	0.83	0.13	0.52	2.77	0.20	8.0
8	39	61.9	24.5	1.48	0.85	0.23	0.62	2.84	0.09	7.3
9	40	58.6	26.6	1.51	0.77	0.07	0.60	3.78	0.20	7.8
10	41	62.9	23.7	1.68	0.69	0.20	0.42	2.37	0.26	7.6
11	42	55.8	28.2	1.68	0.98	0.18	0.72	3.93	0.40	8.1
12	43	61.5	24.9	0.91	0.91	0.16	0.57	3.81	0.37	6.8
13	44	67.5	22.3	1.05	0.65	0.08	0.49	1.68	0.05	6.1
14	45	68.1	22.2	1.07	0.67	0.05	0.53	1.91	0.06	5.3
15	46	67.6	21.7	0.84	0.78	0.11	0.57	3.06	0.23	5.2

3-3 線熱膨張係数の測定と化学組成による線熱膨張係数の推定結果

ガラスの分野では、その熱膨張係数と化学成分との間に加成性が成立するとされており、古くから多くの研究者により、計算用因子が提案されている⁵⁾。国枝らは各種文献における釉薬の熱膨張実測値と計算値の比較から、どの計算用因子が釉薬に普遍的に使用できるかを調べた結果、Appen因子による計算値が取り扱った釉薬範囲では実測値と最もよく一致した⁵⁾。そこで、本研究では透明釉の線熱膨張係数の推定にAppen因子を用いた。

3-2で得られた透明釉の化学組成を窯業計算ソフト⁸⁾に入力することにより、Appenの推定式を用いた線熱膨張係数の推定値を得た。透明釉の線熱膨張係数の実測値は、同一試料において焼成温度間（1230℃と1250℃）でほとんど差がなかったため、2つのデータの平均値を実測値とした。透明釉の線熱膨張係数の実測値と推定値を表4に示すとともに、その関係を図3に示す。

表4 透明釉の線熱膨張係数の実測値と推定値

透明釉 No.	事業所 No.	線熱膨張係数(×10 ⁻⁶ /°C)		
		実測値	推定値	補正後の推定値 [※]
1	31	4.9	5.9	5.0
2	31	6.6	6.9	-
3	32	6.2	6.4	-
4	32	7.8	7.7	-
5	33	5.3	6.5	5.4
6	34	5.2	6.6	5.5
7	35	5.2	6.1	5.1
8	36	5.3	6.1	5.1
9	37	6.1	7.8	6.2
10	38	7.6	7.6	-
11	39	5.4	6.6	5.5
12	40	5.2	6.2	5.2
13	41	4.9	5.8	4.9
14	42	5.1	6.1	5.1
15	43	6.6	6.9	-
16	44	8.1	8.0	-
17	45	6.6	7.4	-
18	46	5.1	6.8	5.6

※図4透明釉のアルミナーシリカ性状図を用いて、透明釉No.2-4, 10, 15-17は光沢無、その他は光沢有と判断した。光沢有のテストピースは関係式を用いて補正した推定値も合わせて示す。

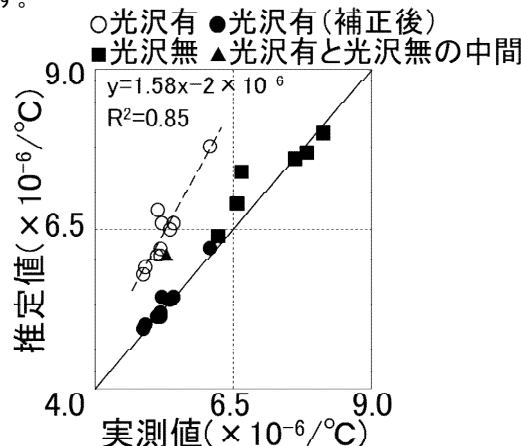


図3 透明釉の線熱膨張係数実測値と推定値

透明釉の線熱膨張係数の推定値は、焼成後の試料外観により‘光沢有り’と‘光沢無し’の2つにグルーピングできた。光沢無しの推定値は実測値と近く、光沢有りは実測値よりも高めになる傾向を示す関係式 ($Y=1.58X-2 \times 10^{-6}$, X =実測値, Y =推定値)を得た(図3)。透明釉の焼成後の試料外観はアルミナーシリカ性状図(図4)から推定することができるため、透明釉の化学組成から線熱膨張係数が推定できると判断した。しかし、正確さを論ずるものではなく熱膨張の傾向の推定と、ある程度の目安を得ることは可能だと考える。

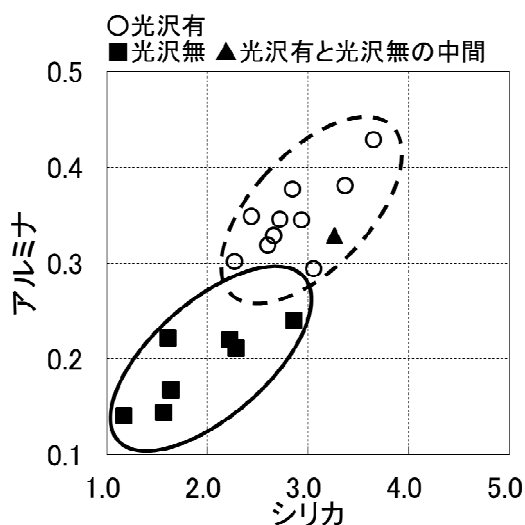


図4 透明釉のアルミナーシリカ性状図
(アルカリのモル数を1とした時の
アルミナ、シリカのモル数)

一方、坯土や化粧土のような素地に対する計算用因子の提案は少ない。素地では例えば長石、珪石、粘土よりなる磁器素地を焼成したとき、融液及びムライトの生成、石英の残留と転移などの組織・構造の変化があって、熱膨張プロファイルはそれによって支配される。⁶⁾ 陶器素地も同様であり、推定が困難なため提案が少ないと推測する。しかし、高嶋は釉と同じように配合と焼成温度および焼成雰囲気をもよく配慮すればある程度の目安を得ることはできると考え、長石、珪石、粘土の各成分の熱膨張係数、それに焼成温度と雰囲気を配慮した係数を組み合わせた推定式の提案⁹⁾を行っている。高嶋の提案する素地における各成分と熱膨張との間の加成性係数の式(酸化焼成用)を下記に示す。

酸化焼成の場合

- 長石の係数: $0.06757 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \times \text{組成割合}(\%)$
- 石英^{※1)}の係数: $0.06958 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \times \text{組成割合}(\%)$
- カオリナイト^{※2)}の係数: $0.02420 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \times \text{組成割合}(\%)$

$TC = (\text{長石} + \text{石英} + \text{カオリナイト}) \times (T0/T1 \times 1.1)$
 TC: 算出しようと思う温度の線熱膨張係数
 T0: 1300°C

T1: 算出しようと思う焼成温度(1230°C、1250°C)

※1 高嶋は珪石だが、ここでは石英と表記する

※2 高嶋は粘土だが、ここではカオリナイトと表記する

3-2で得られた坯土と化粧土の化学組成を窯業計算ソフト⁸⁾に入力することにより、長石等の組成割合をノルム計算より算出し、加成性係数の式を用いた線熱膨張係数の推定値を得た。

坯土と化粧土の線熱膨張係数の実測値と推定値を表5、6に示すとともに、その関係を図5に示す。

表5 坯土の線熱膨張係数の実測値と推定値

坯土 No.	事業所 No.	石英	材けい	全長石	線熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
					1230°C		1250°C	
					実測値	推定値	実測値	推定値
1	32	28	52	19	5.0	5.3	4.8	5.2
2	33	27	55	18	4.7	5.1	4.7	5.0
3	33	26	54	20	4.9	5.2	4.8	5.1
4	34	28	56	16	4.9	5.1	5.4	5.0
5	37	25	48	27	5.3	5.5	5.2	5.4
6	39	28	55	17	5.1	5.2	5.1	5.1
7	40	27	56	17	4.8	5.1	5.1	5.0
8	41	24	60	16	4.8	4.9	5.0	4.8
9	43	30	54	17	5.3	5.2	5.8	5.1
10	43	30	52	18	5.3	5.3	5.8	5.2
11	43	31	42	26	5.6	5.8	5.4	5.7
12	44	27	57	16	4.9	5.0	5.3	5.0
13	45	26	58	16	5.0	5.0	未測定	4.9
14	42	21	58	22	未測定	5.0	未測定	4.9
15	42	30	52	18	未測定	5.3	未測定	5.2
16	42	22	57	21	未測定	5.0	未測定	5.0

表6 化粧土の線熱膨張係数の実測値と推定値

化粧土 No.	事業所 No.	石英	材けい	全長石	線熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
					1230°C		1250°C	
					実測値	推定値	実測値	推定値
1	31	35	52	13	5.4	5.3	5.6	5.3
2	32	50	33	17	6.6	6.3	7.0	6.2
3	33	39	42	19	5.4	5.8	5.3	5.7
4	34	21	46	33	4.4	5.6	4.2	5.5
5	35	16	60	23	6.1	4.9	5.8	4.8
6	36	45	37	18	4.2	6.1	4.2	6.0
7	38	23	58	19	4.7	5.0	4.5	4.9
8	39	26	55	19	4.8	5.2	4.6	5.1
9	40	17	58	25	5.1	5.0	5.2	4.9
10	41	29	53	18	4.6	5.2	4.6	5.1
11	42	11	60	29	4.4	4.9	4.3	4.8
12	43	21	52	27	5.1	5.3	4.8	5.2
13	44	37	52	11	5.2	5.3	5.2	5.2
14	45	37	51	12	5.2	5.4	5.2	5.3
15	46	34	46	21	5.7	5.6	5.7	5.5

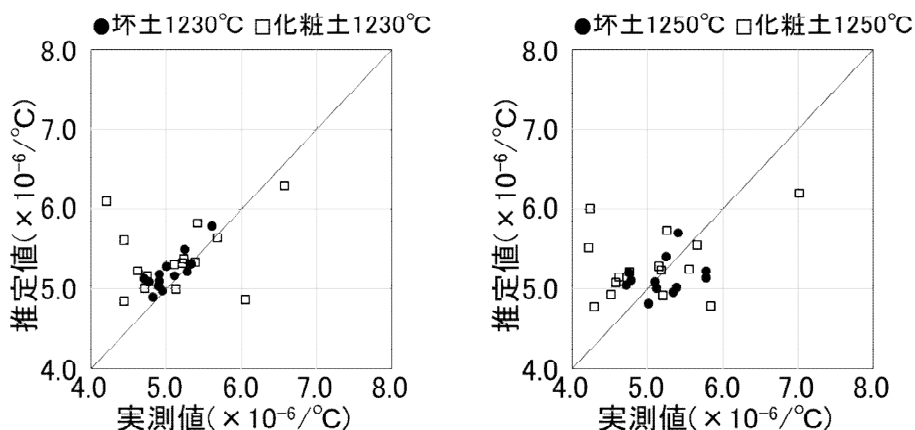


図5 坏土と化粧土の線熱膨張係数実測値と推定値
左：1230℃焼成 右：1250℃焼成

壺屋組合の事業所は壺屋組合が生産する坏土を単味か、あるいは主原料として用いている。そのため、坏土の線熱膨張係数の実測値は、焼成温度を変えてもほとんどが $4.7\sim 5.4(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ の範囲内にあり、あまり違いが認められなかった。推定値は焼成温度1250℃のさいに、1230℃と比較して実測値から外れるデータが多い傾向がある。しかし、熱膨張の傾向の推定と、ある程度の目安を得ることは可能だと考える。

化粧土の線熱膨張係数の実測値は坏土の実測値と比較してばらつきが大きく、推定値は実測値から外れるデータが多いため推定は難しい。化粧土の線熱膨張係数の実測値にばらつきがある理由としては、ほとんどの事業所が独自に配合した化粧土を用いているためだと考える。これは事業所によって化粧土に求める色や質感、浸し掛けする際の粘性等に違いがあるためである。多くの事業所ではそれぞれで保管している白色系粘土（喜瀬粘土、安富祖粘土等）に、粘土分を補い、白色度を高めるために市販の白色系粘土等を配合した化粧土を用いている。県内白色系粘土の在庫がない事業所は、壺屋組合が生産

する化粧土を主に配合した化粧土を用いており、単味で使用する事業所は少ない。このため、化粧土の性状が各事業所間で異なり、実測値のばらつきが生じていると考える。

3-4 線熱膨張係数実測値の差（透明釉－坏土）と聞き取り調査した貫入発生の有無

陶器製品に貫入が生じているか、各事業所の関係者に聞き取り調査を行い、3つのグループ（貫入なし、まれに貫入あり、貫入あり）に分けた。聞き取り調査が未実施のため、1つは不明とした。

赤土3号坏土単味のデータは坏土No.4,6,8,12であり、その熱膨張係数実測値の平均値は1230℃焼成で $4.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、1250℃で $5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。赤土3号坏土を単味で使用している場合は、その熱膨張係数実測値の平均値を用いた。

聞き取り調査した貫入の有無について、採取した試料の線熱膨張係数との関係性について検討した。その結果、線熱膨張係数実測値の差（透明釉－坏土）と、聞き取り調査した貫入の有無に関係性が認められた（図6）。

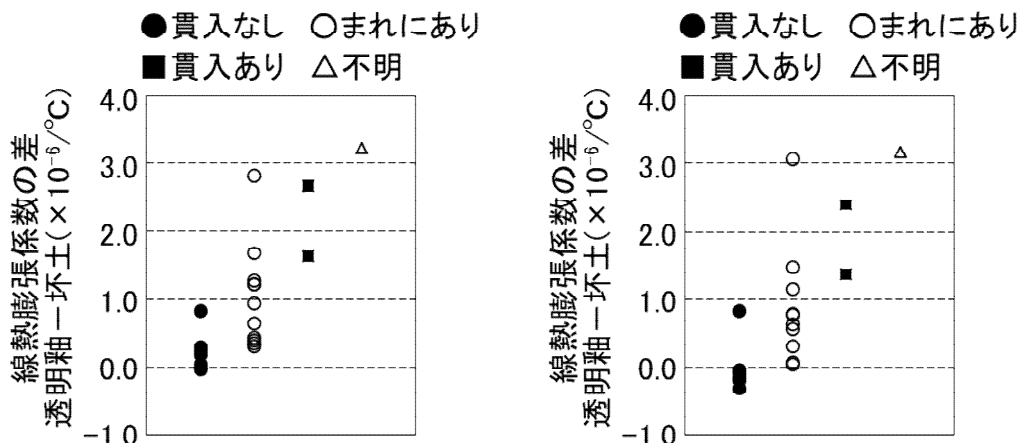


図6 熱膨張係数実測値の差（透明釉－坏土）左：1230℃焼成 右：1250℃

‘貫入なし’と比較し、‘貫入あり’は透明釉の係数が坯土より大きい傾向があった。また、‘貫入なし’は1つのデータを除き、ほとんど係数の差がなかったが、‘まれに貫入あり’は平均すると約 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ほど透明釉の係数が大きく、試料間のばらつきも大きかった。‘まれに貫入あり’で透明釉の係数が坯土より約 $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 大きい試料は、通常用いられる浸し掛けではなく、コンプレッサーによる釉掛けを行っているため、‘まれに貫入あり’になっている可能性がある。

前述した関係性は、1230℃焼成、1250℃焼成の両方で一致する。当報告では記載しないが、線熱膨張係数の推定値を用いた差（透明釉－坯土）でも同様の傾向だった。

これまでの結果より、貫入の発生には透明釉と坯土の線熱膨張係数の差が関わっていることが確認できた。言い換えると、透明釉の係数を坯土に近づけること（透明釉の係数を小さくすること）で貫入が抑えられると推察できる。

ほとんどの坯土の線熱膨張係数は $4.7 \sim 5.4 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ の範囲内にあり、透明釉は $4.9 \sim 8.1 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ と違いがある。よって、採取した試料においては、透明釉の線熱膨張係数を考慮することで貫入の発生を抑制できることを意味する。

表7 テストピースに用いた原料の化学組成 (%)

原料名 \ 元素名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
貫入が生じる透明釉	50.3	8.3	1.32	0.27	19.5	0.43	2.30	1.05	16.5
具志頭原土	72.8	12.3	1.78	0.23	1.07	0.41	3.66	2.22	5.5
化粧土(安富祖70,蛙目30)	67.9	22.0	1.04	0.61	0.07	0.44	1.45	0.14	6.3

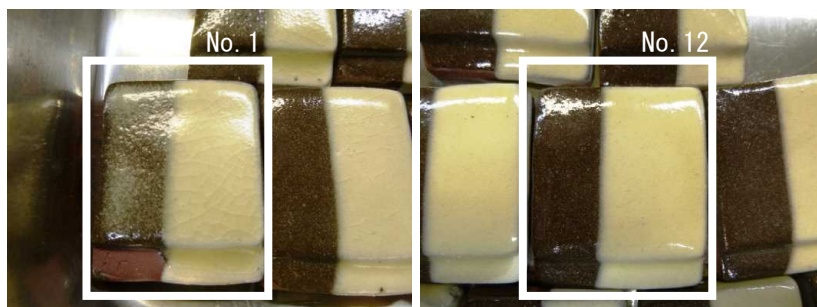


写真1 テストピース（赤2号坯土）左：No.1貫入有 右：No.12貫入無

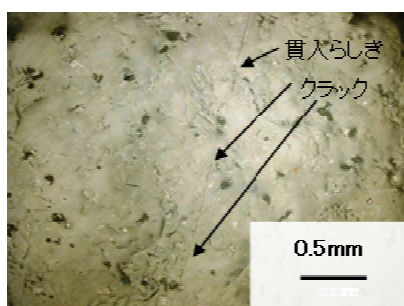


写真2 テストピース（赤3号坯土）No.3 拡大観察（倍率100倍）

3-5 テストピースによる配合試験（透明釉の配合試験）

テストピースを用いて貫入の発生する透明釉（坯土との線熱膨張係数の差が大きい透明釉）の原料配合割合を変えて、貫入が抑えられるか確認試験を行った（表7、図1、表8）。配合試験には、2-1-2の原料を用いて、2-1-5の方法でテストピースを得た。

テストピースの外観観察より、赤土2号、赤土3号坯土ともに、透明釉の線熱膨張係数が大きいテストピースNo.1～3に貫入が認められた（写真1）。赤土3号坯土のテストピースNo.3は顕微鏡による拡大観察（写真2）により、目視では見つけにくい貫入らしきクラックを確認した。配合条件を変えて透明釉の線熱膨張係数を小さくすることで、貫入が抑えられることをテストピースで確認できた。

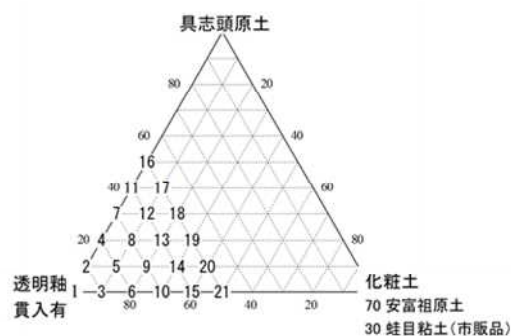


図1 テストピースに用いた透明釉の配合系と配合比

表8 テストピースに用いた透明釉の線熱膨張係数推定値

テストピース 透明釉No.	線熱膨張係数推定値 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
	補正前	補正後 [※]
No.1	7.1	-
No.2	6.9	-
No.3	6.7	-
No.4	6.7	-
No.5	6.5	5.4
No.6	6.3	5.3
No.7	6.4	5.3
No.8	6.2	5.2
No.9	6.0	5.1
No.10	5.8	4.9
No.11	6.1	5.1
No.12	5.9	5.0
No.13	5.7	4.9
No.14	5.5	4.8
No.15	5.3	4.6
No.16	5.7	4.9
No.17	5.5	4.8
No.18	5.4	4.7
No.19	5.2	4.6
No.20	5.0	4.4
No.21	4.8	4.3

※図4 透明釉のアルミナーシリカ性状図を用いて、テストピース透明釉No.1-4は光沢無、その他は光沢有と判断した。光沢有のテストピースは関係式を用いて補正した推定値も合わせて示す。

3-6 試作品による実証試験（貫入原因の推察と対策）

実証試験に用いる透明釉の配合条件は、3-5で得られたテストピースの外観や線熱膨張係数の推定値を参考にした。評価者である壺屋組合員により、テストピース透明釉No.12の配合条件に決定した。この透明釉を用いて、2-1-6の方法で試作品を得た（写真3）。実証試験用透明釉の化学組成と線熱膨張係数推定値を表9に、参考にゼーゲル式（アルカリのモル数を1とした時のモル数）を表10に示す。試作した皿等を目視で観察したところ、貫入は生じていなかった。ただし、透明釉の泥しよう濃度を高く調整し、浸し掛けした皿の釉だまり箇所はマイクロスコープによる拡大観察により貫入が確認できた。外観から、釉が厚くかかり貫入が生じたと判断した。実証試験用の透明釉を評価者である壺屋組合員に評価して頂いた結果、通常の陶器製品（碗や皿）に用いる釉の厚み程度なら貫入は生じないとの評価だった。外観の光沢は問題ないが、黄色味がかかった釉調となるため無色透明なほうが使いやすいとの意見があった。

透明釉の黄味の原因は具志頭原土等に含まれる鉄分の影響だと考えられる。よって、鉄分が多い具志頭原土の配合割合を少なくするため、代替材として長石等の市販材料を用いた透明釉の配合について、今後は検討する予定である。



写真3 試作品による実証試験 8寸皿等

4 まとめ

貫入が生じない陶器製造技術の検討を行うため、釉の基礎となる透明釉（方言名：シルグスイ）、坏土、化粧土を用いて線熱膨張係数の測定と推定に取り組み、貫入の有無との関係性について検討した。

その結果をもとに作製したテストピースや試作品から貫入が抑制できることを確認し、透明釉の貫入発生に関する知見を得た。

- 透明釉の線熱膨張係数の推定値は、焼成後の試料外観により‘光沢有り’と‘光沢無し’の2つにグルーピングできた。光沢無しはAppenの推定式より求めた推定値が実測値と近く、光沢有りは実測値よりも高めになる傾向を示す下記の関係式を得た。 $Y = 1.58X - 2 \times 10^{-6}$, X=実測値, Y=推定値
透明釉の焼成後の試料外観はアルミナーシリカ性状図から推定できるため、透明釉の化学組成から線熱膨張係数が推定できることが分かった。
- 線熱膨張係数実測値の差（透明釉－坏土）と貫入の有無に関係性が認められた。このことから透明釉の係数を坏土に近づけること（透明釉の係数を小さくすること）で貫入が抑えられることが分かった。
- ほとんどの坏土の線熱膨張係数は $4.7 \sim 5.4 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ の範囲内であり、透明釉は $4.9 \sim 8.1 (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ と違いがある。よって、採取した試料においては、透明釉の線熱膨張係数を考慮した配合を行うことによって貫入の発生を抑制できることが分かった。
- 坏土の線熱膨張係数に近づけるため、透明釉の線熱膨張係数を小さくしたテストピースや試作品により貫入が抑制できることを確認した。

表9 実証試験用透明釉の化学組成と線熱膨張係数推定値

透明釉 \ 元素名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I _g Loss	線熱膨張推定値($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	
										補正前	補正後
実証試験用透明釉	58.3	10.9	1.41	0.29	12.5	0.46	2.61	1.24	12.2	5.9	5.0

表10 実証試験用透明釉のゼーゲル式（アルカリのモル数を1とした時のモル数）

透明釉 \ 元素名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
実証試験用透明釉	3.44	0.38	0.031	0.013	0.791	0.040	0.098	0.071

壺屋組合が生産する坏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、貫入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28年度企業連携共同研究開発支援事業の研究課題「壺屋焼製品の高品質化（2016技010）」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) 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)
- 2) 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)
- 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,43-46(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技術情報誌通巻66号vol.19no.1,1(2016)
- 5) 国枝勝利,熊谷哉,三重県窯業試験場年報昭和61年度(Vol.21),11-25(1986)
- 6) 高嶋廣夫,実践陶磁器の科学(1996)
- 7) 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>
- 8) 土岐市立陶磁器試験場・セラテクノ土岐のオリジナル窯業計算プログラム
<http://www.city.toki.lg.jp/docs/hpg000003412.html>

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。