

可塑性原料の探索とそれを用いた陶磁器素材の開発

陶磁器科 稲尾 恭敬、吉田 英樹、久田松 学
岩永 省吾、小林 孝幸、山口 英次

元窯業技術センター職員 武内 浩一

要 約

本研究では可塑性原料の可塑性の数値化と、豊富に存在する未利用資源の低火度陶石と可塑性に優れた土橋セリサイトを組み合わせた新陶土の開発、新陶土を用いた光沢釉とマット釉における色釉見本の作製を行った。その結果、土橋セリサイトが他の可塑性原料と比べ可塑性に優れていることを明らかにした。

また、肥前地区の陶土製造設備により、低火度陶石である縞石と可塑性原料である土橋セリサイトを組み合わせて焼成温度 1250℃ で磁器化可能な天草撰中陶土相当の新陶土を開発した。その新陶土を用いた色釉見本の作製では、酸化及び還元焼成雰囲気による発色状況に問題がないことを確認した。

キーワード：可塑性原料、土橋セリサイト、低火度陶石、色釉見本

1. はじめに

本県の代表的な陶磁器産地である波佐見焼と三川内焼は、熊本県の天草地方で産出する天草陶石を原料として製造されている。採掘される天草陶石のうち、耐火度が SK26 以上で陶磁器製造に使える陶石が 20～30% ほどに対し、採掘量の 40～50% を占める「低火度陶石」と呼ばれる SK20 以下の陶石は、着色原因となる鉄分や耐火度を下げる長石類を含む上、可塑性に乏しいことが陶磁器製造には使えず、また有効活用の妨げとなっている。一方で、既報¹⁾ から、耐火度の低い低火度陶石の活用により、従来より低い温度で焼成可能な陶土を開発した実績もある。

当センターでは、さらなる低火度陶石を活用するために、本研究では、第1報²⁾ で調査した種々の可塑性原料の可塑性評価³⁾ を行い、最も優れた可塑性原料を探索した。また、低火度陶石である縞石を用いた天草撰中陶土相当の、産地で焼成可能な新陶土の開発を試み、その諸物性及び成形性、釉薬適合性について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 可塑性の評価³⁾

可塑性原料は、村上セリサイト、土橋セリサイト、本山蛙目、瀬戸蛙目、木節粘土、ニュージーランドカオリン、スペインカオリン、ドイツカオリンを選定し、各々の可塑性評価試験を行った。

2.2 新陶土の作製

新陶土の開発に用いた原料は、熊本県天草郡の木山陶石鉱業所で採掘されている低火度縞石、岡山県備前市の土橋鉱山で採掘されている土橋セリサイト特級を使用した。

新陶土は、本県陶磁器産地で最も使用される天草撰中陶土相当になるよう、低火度縞石：土橋セリサイト特級 = 50mass% : 50mass% の割合で配合した。

表 1 肥前地域における天草陶土の製造工程

天草陶石	→ 粗碎	→ スタンパー粉砕	→ 水篩	→ 除鉄	→ フィルタープレス	→ 真空土練	→ 天草陶土
------	------	-----------	------	------	------------	--------	--------

新陶土は、佐賀県嬉野市の陶土メーカーに依頼し、通常の天草陶土と同じ工程(表1)で 1.2 トン作製した。

得られた新陶土の鉱物組成の同定には粉末 X 線回折装置(スペクトリス製 Empyran)を用い、化学成分分析には蛍光 X 線分析装置(スペクトリス製 Zetium)を用い、ガラスビード法により定量分析を行った。

また、新陶土の粒度分布は X 線透過式粒度分布測定装置(マイクロメリティックス製 SediGraph III PLUS)で測定し、耐火度は JIS R2204 にもとづき測定した。

2.3 焼成体特性

新陶土を用いて、排泥鑄込み成形で試験体を作製した。

乾燥収縮は、排泥鑄込み成形で用いた石膏型と得られた乾燥試験体(10mm×70mm×4mm)から求めた。焼成収縮は、乾燥試験体を SK8 還元焼成と、1250℃ 酸化焼成を行って得られた焼成試験体から求めた。

吸水率及び熱膨張係数測定用の試験体は上記焼成試験体を用いた。吸水率測定は JIS A 1509-3 により行い、熱膨張係数測定は熱分析装置(リガク製 Thermo plus EVO2)を用い行った。

焼成呈色は、分光測色計(ミノルタ製 CM-3700d)を用い、色の明度を示す L^* 値を評価指標とした。

2.4 成形性

新陶土の成形性は、ローラーマシン成形、機械ロクロ成形及び排泥鑄込み成形により各種アイテムを試作して評価した。

2.5 新陶土の焼成歩留まり

2.4 で作製した成形体を、乾燥、素焼きを経て SK8 還元焼成を行い試作品を得た。新陶土の焼成歩留まりは、成形性に由来する切れや割れ、スジ及び歪み不良を判別して算出した。なお、試作品の鉄粉やピンホール、ふりもの、異物などの不良は成形性由来ではないので焼成歩留りの算出から除いた。

2.6 新陶土と釉薬の適合性の検討

本研究で用いる基礎釉は、市販の光沢釉とマット釉の 2 種類(長崎陶料製)とした。

色釉は、5 色の顔料粉末(日陶顔料製 赤、橙、

黄、青、灰色)を基礎釉に外掛けで所定量(1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10mass%)添加し作製した。

色釉試験に用いた L 型テストピースは新陶土から泥漿を作製し、それを用いて圧力鑄込み成形により作製した。これを 900℃ で素焼き後、色釉試験のテストピースとした。各種色釉を施釉したテストピースはガス焼成炉にて SK8 (1250℃) 還元焼成を、電気炉にて 1250℃ 酸化焼成をそれぞれ行った。

3. 結果と考察

3.1 可塑性の評価

本研究で調査した種々の可塑性原料の可塑性測定結果を図 1 に示す。

横軸は、非可塑性原料に対する可塑性原料の配合割合を示している。評価を行う各試料は、縦軸に示す所定量の水を加え、試料の成形が可能なら○、試料の成形ができなければ×をプロットしている。図中の破線は○と×の境界を示し、破線内が可塑性を発現した領域である。村上セリサイトの可塑性発現領域の面積を基準として、各種可塑性原料の可塑性発現領域の面積比を表 2 に示す。

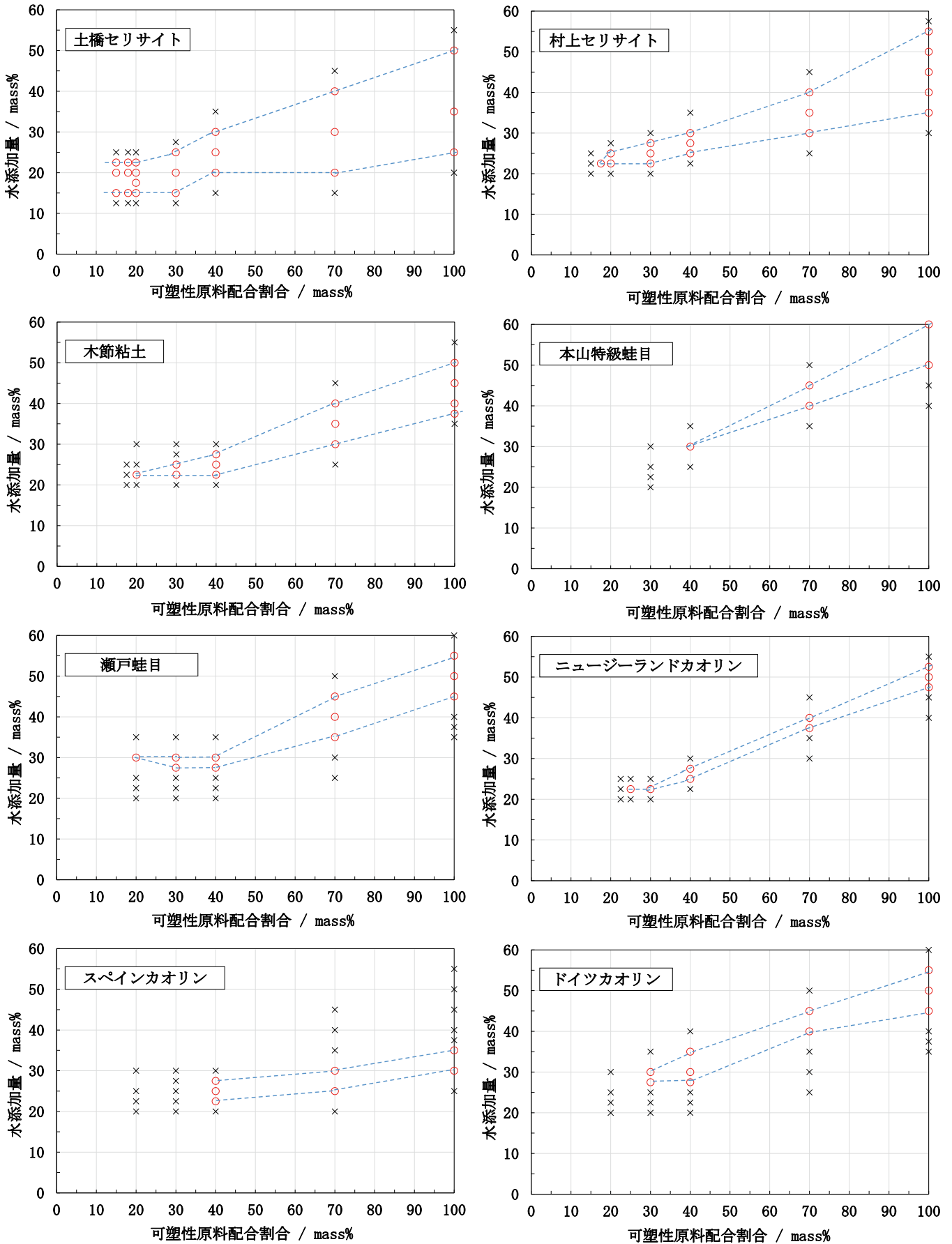
以上の結果より、可塑性発現領域の面積比が最も高いのは土橋セリサイトであることがわかった。また、土橋セリサイトは、他の可塑性原料よりも可塑性が発現する最小配合割合が 15mass% と低いため、少ない配合量でも可塑性を与える効果が大いと考えられる。以上から、土橋セリサイトを可塑性原料として選定した。

3.2 新陶土の作製

原料の土橋セリサイト特級と低火度縞石及び配合した新陶土、比較として天草撰中陶土(市販)の化学分析結果を表 3 に示す。

陶土の等級を決める鉄含有量に着目すると、原料に用いた低火度縞石は酸化鉄の含有量が 0.79mass% と、天草撰中陶土(市販)と比べて少し多いことがわかった。また、低火度縞石は天草撰中陶土(市販)と比べて Ca や Na を多く含んでいたため、耐火度が低下する可能性がある。

土橋セリサイトは、酸化鉄の含有量が 0.05mass% と、天草撰中陶土(市販)と比べて極めて少なく、



○: 成形可能、×: 成形不可
破線内の領域: 可塑性発現領域

図1 各種陶磁器用可塑性原料の可塑性特性

Kの含有量が多いことがわかった。また、耐火度が低下する可能性があるCaやNaも少ないこともわかった。その一方で、焼成後の白色度に影響を及ぼすTiO₂を天草撰中陶土(市販)の2倍近く含んでおり、可塑性原料として使用する場合には添加量を考慮する必要がある。

新陶土中のFe₂O₃は0.61mass%、天草撰中陶土の酸化鉄含有量は0.70mass%²⁾であったことから、天草撰中陶土(市販)相当の陶土を得た。

低火度縞石、土橋セリサイト特級、天草撰中陶土(市販)及び新陶土のX線回折パターンを図2に示す。低火度縞石の鉱物相は石英、セリサイト、カオリナイト、長石であり、天草撰中陶土(市販)には含まれない長石が認められた。そのため低火度縞石は、長石由来のアルカリ分が多く、耐火度はSK14と低かった。前述した化学分析の結果から、

Ca、Naが多く含まれていたこともこの結果を裏付けることができた。

表2 可塑性発現領域の面積比

可塑性原料	可塑性発現領域比	最小配合割合(mass%)
村上セリサイト	1.00	17.5
土橋セリサイト(特級)	1.80	15.0
木節粘土	0.83	20.0
ドイツカオリン	0.72	30.0
瀬戸蛙目	0.68	20.0
スペインカオリン	0.39	40.0
本山特級蛙目	0.38	40.0
ニュージーランドカオリン	0.27	25.0

表3 土橋セリサイト特級、木山低火度縞石、新陶土の定量分析結果

(単位: mass%)

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Total
土橋セリサイト特級	74.51	17.50	0.05	0.09	0.12	0.02	0.09	4.23	2.72	99.33
低火度縞石	75.20	14.90	0.79	0.01	0.65	0.04	2.05	3.48	2.51	99.63
新陶土	66.70	22.00	0.61	0.06	0.32	0.09	0.93	4.99	3.80	99.50
天草撰中陶土(市販)	73.93	17.24	0.70	0.05	0.09	0.08	0.21	3.00	3.79	99.09

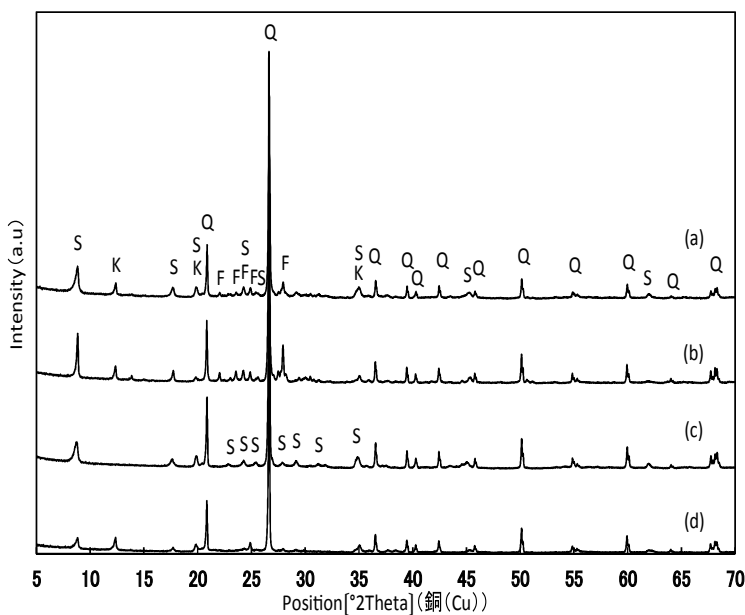


図2 原料及び新陶土、天草撰中陶土(市販)のX線回折パターン

(a)新陶土、(b)低火度縞石、(c)土橋セリサイト特級、(d)天草撰中陶土(市販)
(Q:石英、S:セリサイト、K:カオリナイト、F:長石)

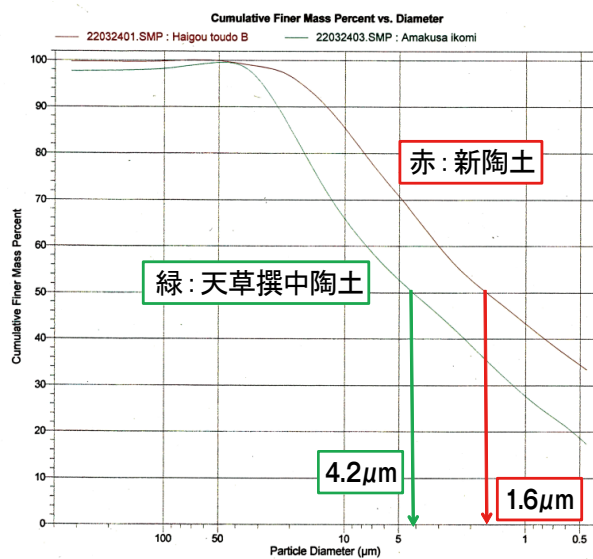


図3 新陶土及び天草撰中陶土の粒度

土橋セリサイト特級の鉱物相は石英、セリサイトが認められた。土橋セリサイト特級の耐火度は天草撰中陶土(市販)の耐火度 SK27 より低い SK26 であった。土橋セリサイトはカオリンが含まれていないため天草撰中陶土(市販)より耐火度が低くなつたと推察した。

新陶土の鉱物相は、石英、セリサイト、カオリナイト、長石からなり、低火度縞石と土橋セリサイト特級の混合効果で耐火度を低下させる長石のピークが減少した。さらに新陶土の製造工程の水簸で珪が除かれたため、新陶土の耐火度は SK26 となり、低火度縞石の耐火度 SK14 より耐火度が向上したと考えられる。

図 3 に新陶土の粒度分布測定結果を示す。新陶土の平均的な粒子径を表す累積 50% 粒度(D₅₀)は、1.6 μ m であった。天草撰中陶土(市販)の D₅₀ の 4.2 μ m に比べてかなり粒径が小さいことがわかった。第 2 報⁴⁾では、木山脱鉄陶石に土橋セリサイト特級を添加することで、1 μ m 以下の微粒子領域のセリサイト量が増え、木山脱鉄陶土の粒子径が小さくなったことを明らかにしている。新陶土においても、50mass% の土橋セリサイト特級を添加したことで新陶土の粒子径が小さくなったと考えられる。

3.3 焼成体特性

表 4 に新陶土素地の焼成呈色の指標である L* 値を示す。新陶土素地の L* 値は、酸化・還元いずれ

表 4 新陶土素地の焼成呈色、L* 値

試料名	1250 $^{\circ}$ COF	SK8RF
	L* 値	L* 値
新陶土	85.4	85.0
天草撰中陶土(市販)	88.2	85.7

※OF: 酸化焼成、RF: 還元焼成

表 5 新陶土素地の焼成体特性

焼成温度 及び 雰囲気	収縮率 (%)			吸水率 (%)	700 $^{\circ}$ Cで の熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$)
	乾燥 収縮	焼成 収縮	全収縮		
SK8RF	4.30	8.50	12.3	0.04	6.68
1250 $^{\circ}$ COF	3.89	9.27	12.8	0.05	6.87

の雰囲気でも 85 を示し、焼成雰囲気の影響は見られず天草撰中素地と大きな差は見られなかった。以上から新陶土素地の焼成呈色は、天草撰中素地とほぼ同等であることがわかった。

収縮率、吸水率、熱膨張係数の結果を表 5 に示す。新陶土から作製した試験体の収縮率は 12.3 ~ 12.8% であり、市販天草陶土(11.3%)よりやや大きい傾向であった。また新陶土から作製した試験体の吸水率は 0.1% 以下で、磁器化していることがわかった。

3.4 成形性

新陶土を用い、機械ロクロ成形法では 7 寸皿、ローラーマシン成形法では飯碗と 5 寸皿、排泥鑄込み成形では急須の 4 種を試作した。

いずれの成形法においても、成形時の官能評価では、新陶土の可塑性は市販の天草陶土と同等であり成形性の問題は認められなかった。

3.5 新陶土の焼成歩留まり

表 6 に 4 種の成形品を焼成した焼成歩留まりを示す。機械ロクロ成形法、ローラーマシン成形法で得られたアイテムの焼成歩留まりが低かった要因としては、図 3 に示したように新陶土の D₅₀ が天草撰中陶土(市販)と比べて小さかったため、焼成時に歪み、切れ等の欠点が発生したと推察した。

3.6 新陶土と釉薬の適合性の検討

光沢釉及びマット釉を施釉した試料を図 4、図 5 に示す。

図に見られるように還元・酸化のいずれの雰囲気下でもテストピース表面に貫入や、めくれ等の欠点は見られなかった。また、700 $^{\circ}$ Cでの熱膨張係数は、還元焼成素地(SK8RF)が 6.7×10^{-6} 、酸化焼成素地(1250 $^{\circ}$ COF)が 6.9×10^{-6} に対して光沢釉が 5.9×10^{-6} 、マット釉が 6.2×10^{-6} であった。還元・

酸化の素地と光沢釉及びマット釉の熱膨張差は 1×10^{-6} 以下であることから、還元・酸化焼成雰囲気において十分に適合していることがわかった。また、素地と釉薬の熱膨張差に由来する欠点である剥離を防止できたと考えられる。

以上から、素地と色釉の適合性に問題はなく、色釉の発色において大きな変色は認められなかった。

表6 3種の成形法によるアイテムの総数と焼成歩留まり

成形方法	焼成	アイテム	焼成歩留まり(%)
機械ロクロ	SK8RF	7寸皿	73
ローラーマシン	SK8RF	5寸皿	81
ローラーマシン	SK8RF	飯碗	71
鋳込み成形	SK8RF	急須	90

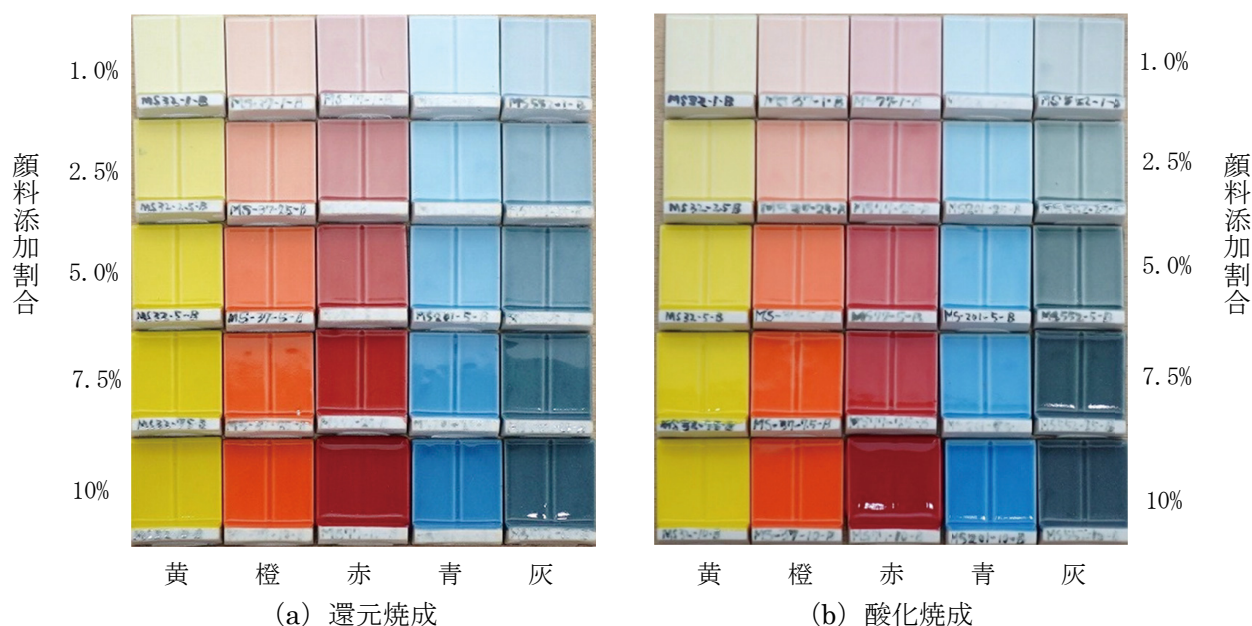


図4 光沢釉を新陶土に施釉した結果

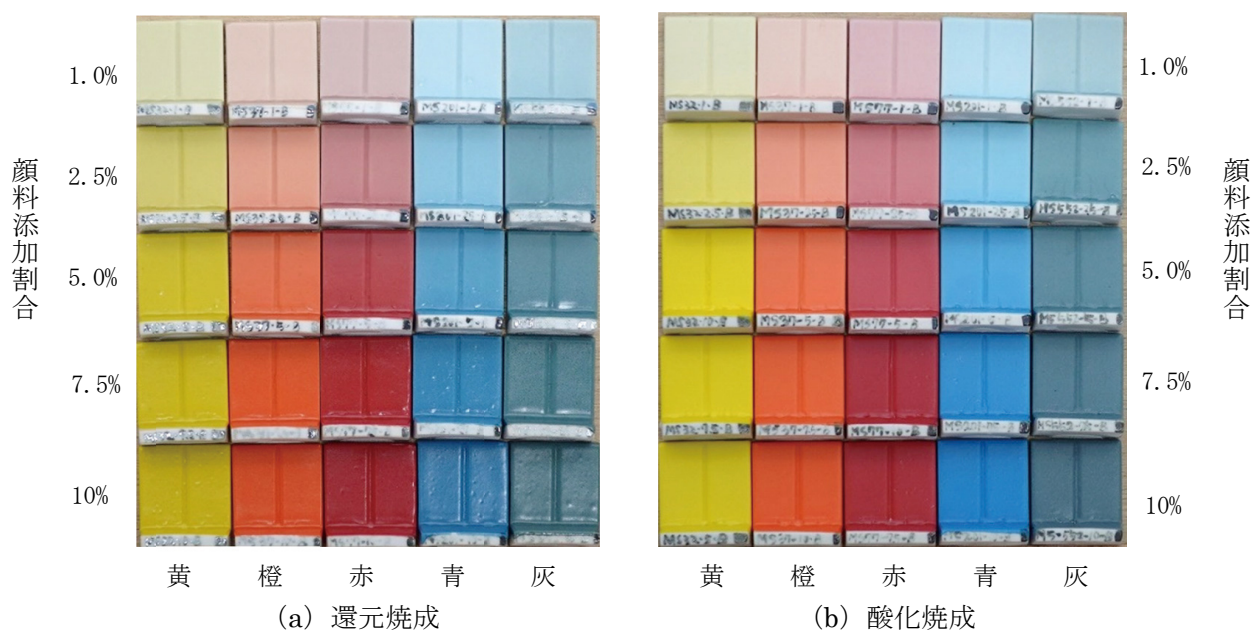


図5 マット釉を新陶土に施釉した結果

4. まとめ

本研究では、産地で利用の多い天草撰中陶土相当品の新陶土開発を目的として、低火度縞石に土橋セリサイトを配合した新陶土を試作し、物性及び成形性、焼成特性、釉薬適合性について、以下の知見を得た。

- (1) 陶磁器用可塑性原料の可塑性発現領域を調べたところ、土橋セリサイトが村上セリサイトに対し 1.8 倍もの広い領域を有することがわかった。
- (2) 新陶土は、陶土の等級を決める鉄、耐火度を低下させる Ca や Na を多く含む低火度縞石に、鉄、Ca や Na が少ない土橋セリサイト特級を混合したため、天草撰中陶土（市販）並の鉄含有量に調整することができた。また、耐火度は産地で焼成可能な SK26 に調整することができた。
- (3) 成形時の官能評価では、新陶土の可塑性は市販の天草陶土と同等であり成形性の問題は認められなかった。
- (4) 新陶土の焼成呈色は、天草撰中陶土（市販）と同等であることがわかった。また、収縮率及び吸水率から新陶土は SK8 番（1250℃）でも磁器質になることがわかった。
- (5) 新陶土を焼成した素地と色釉の適合性に問題はなく、大きな変色も認められなかった。

- 3) 吉田英樹, 武内浩一, セラミックス, Vol51, No.9, 574-578 (2016).
- 4) 吉田英樹, 稲尾恭敬, 長崎県窯業技術センター研究報告, No.68, 30-34 (2020).

謝 辞

本研究を実施するにあたりご協力いただきました、波佐見陶磁器工業協同組合、肥前陶土工業協同組合、及び関係者の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 河野将明, 吉田英樹, 山口英次, 小林孝幸, 兼石哲也, 長崎県窯業技術センター研究報告, No.55, p18-22 (2007).
- 2) 吉田英樹, 稲尾恭敬, 長崎県窯業技術センター研究報告, No.67, 19-22 (2019).