

河合陶石を用いた酸化白色ハイ土の実用化研究

高橋宏* 木村裕之*

本研究では、酸化焼成において高い白色度を有する河合陶石の特徴を活かした新規の酸化白色ハイ土の実用化を目的に、他の副原料との配合割合、量産時における製造条件について検討し、型打ち成形などハイ土の可塑性に左右される成形に対応可能なハイ土製造条件を確立した。その結果、ハイ土の調合割合は重量比で、河合陶石1級：70、粘土鉱物(蛙目粘土／セリサイト)：30、添加剤(ベントナイト／石灰)：8が最適であった。酸化白色ハイ土の粒度分布では、九谷焼の花坂陶石ハイ土の粒度分布に近づけて、メジアン径を9 μ m付近に調整する必要があった。また、粘土鉱物に用いるセリサイトの蛙目粘土に対する割合は、1/5～1/3が適しており、添加剤中のベントナイトの添加量は5%以下とすることが好ましかった。

キーワード：河合陶石、花坂陶石、酸化焼成、白磁ハイ土

Research for the Practical Application of White Porcelain Clay under Oxidation Firing using Kawai Pottery Stone

Hiroshi TAKAHASHI, Hiroyuki KIMURA

For the purpose of the practical application of new white porcelain clay made from Kawai pottery stone, with a high degree of whiteness in oxidation firing, we examined the blending ratio of auxiliary materials and manufacturing conditions for mass production. The conditions for manufacturing porcelain clay used for stamping, which depend on the clay's plasticity, have been examined. The optimal proportion of white porcelain clay was the weight ratio of 70 Kawai pottery stone, 30 clay mineral (Gairome clay, sericite), and 8 additive (bentonite, calcite). As for the particle size, the median diameter was adjusted to approximately 9 μ m to make it close to that of the Hanasaka porcelain clay used in Kutani ware. The appropriate ratio of sericite to Gairome clay was 1/5 – 1/3. The preferred amount of bentonite was less than 5%.

Keywords: Kawai pottery stone, Hanasaka pottery stone, oxidation firing, white porcelain clay

1. 緒 言

石川県白山市で産出する河合陶石は、主に硬質陶器や衛生陶器の原料として年間数千トン出荷されており、豊富な埋蔵量と安定した化学組成の陶石である。しかしながら、焼成色が九谷焼原料と異なることや、ロクロ成形などに対する粘りや伸びが乏しいことから、九谷焼原料としては利用されていない状況にある。

平成22～23年度にかけて、河合陶石を九谷焼に応用するための基礎研究¹⁾を実施し、河合陶石は九谷焼原料である花坂陶石とは鉱物組成が異なるため、花坂陶石と同様の取り扱いが困難であることを明らかにした。一方で、河合陶石の1級グレードは酸化焼成時の焼成色が非常に白く、従来なかった新しい酸化焼成用のハイ土原料として期待できることも明らかにした。

九谷焼産地においては、大手素地業者がガス炉で還元焼成²⁾を行う一方で、若手事業者や作家を中心に電気炉の導入が進んでいる。電気炉でも還元焼成は可能であるが、大気中で焼成を行う酸化焼成²⁾は、安全かつ簡便であるため、酸化焼成で白く焼きあがるハイ土(陶磁器用練土)に対する潜在的ニーズはあった。

本研究では、河合陶石1級の高い白色度を活かした酸化焼成用ハイ土の実用化に向けて、配合の最適化と量産の製造条件について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 ハイ土の調合

実験に使用した河合陶石は、河合鉱山(株)の1級グレードを用いた。副原料として蛙目粘土、セリサイト、ベントナイト、石灰及びドロマイトを用いた。ハイ土調合は、平成22～23年度の研究¹⁾で得られた最終調合

*九谷焼技術センター

(河合陶石1級：粘土鉱物(ベントナイト／カオリン)：珪石：添加剤(ドロマイト／ベントナイト) = 50：40：10：5)をベースとした。

前回の研究結果では、以下の課題を残した。

- ① 1号釉を施釉すると焼成後の表面がマット調になる。
- ② 粘りと伸びが乏しい。
- ③ 成形後の乾燥が遅く生産性が悪い。
- ④ タタラ成形時に表面がささくれる。
- ⑤ 型起こし成形時にしわが入りやすい。

本研究では、これら課題解決と次の特性を最終目標としてハイ土の検討を行った。

- ・焼成収縮率が、11%以上。
- ・焼成体の白色度(明度:L値)が85以上。

2. 2 ハイ土の評価

調べた試験ハイ土を用いて、70mmφ×7mmの成形体を作製し、焼成収縮率、吸水率及び明度(白色度)の測定用試料とした。焼成収縮率は乾燥、素焼き(760℃/30分保持)、本焼き(酸化焼成で電気炉1260℃/20分保持)の工程毎に寸法測定し、算出した。吸水率は、JIS A 1509-3³⁾に従って測定した。明度(白色度)は、測色計(MINOLTA製、CM-3600d)より測定した。

2. 3 量産条件の検討

2. 1で求めた調合で100kgの量産試作を行った。試作ハイ土は、トロンミルで粉碎混合後、60または200meshの篩に通した後、磁選機で除鉄を行い、フィルタープレスで水分を絞り、真空土練機を用いて所定の硬度に調整して作製した。なお、量産化にあたっては、粒度分布の調整を行った。

2. 4 製品試作

100 kg試作したハイ土は、地元作家や窯元に提供し、製品試作を通じた評価を依頼した。成形性の求評ではロクロ成形を中心に、ロクロ成形+型打ち成形、型起こし成形⁴⁾など手作りで行った。また上絵加飾についても評価を行った。

3. 結果と考察

3. 1 ハイ土の特性改善

3. 1. 1 添加剤の検討

課題①の対策では、前研究において添加剤のドロマイトを石灰に変更すると若干改善されることがわかっ

ている。そのため、焼成後の白色度がやや低下するが、石灰を用いることとした。

ベントナイトは、ハイ土の凝集性向上を目的に加えている。しかし、配合割合の増加はロクロ成形の際のコシが低下したり、課題③の成形後の乾燥時間が長くなるという問題が発生する。また、図1からわかるように、配合割合の増加は明度にも影響する。花坂陶石ハイ土との乾燥速度の比較では、ベントナイト配合量5%以下ではほぼ同一の乾燥速度であった。これより、明度と乾燥速度を考慮し、ベントナイトの配合量は5%以下が適当と判断し、石灰とともに添加剤に使うこととした。

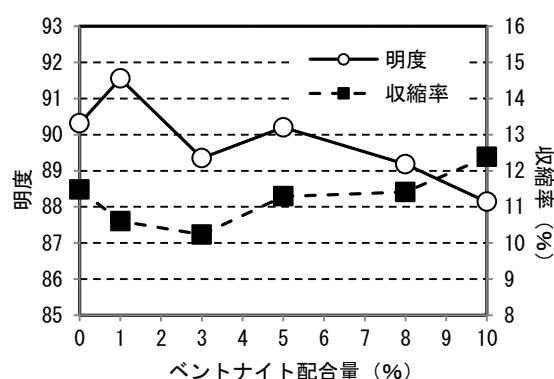


図1 ベントナイト配合量と明度、収縮率の関係

3. 1. 2 粘土原料の検討

課題②について、粘土鉱物の選定と配合の最適化や粘性に寄与しない珪石の置き換えを検討した。河合陶石は、パイロフィライトが主であり粘性は乏しい⁵⁾ものの、珪石に比べて粘性を有することや、珪石と置き換えるとハイ土の河合陶石配合量が増加し、コストダウンにも有効である。二種類の粘土鉱物種を使用した調合検討において、それぞれ珪石と陶石を使用した際の明度と収縮率の変化を図2に示した。左は、カオリン、右は蛙目粘土を用いた調合である。カオリンを用いた調合では、珪石を河合陶石に置き換えると収縮率が増加し、明度は僅かに低下した。これに対して蛙目粘土を用いた調合では、両方ともに明度は低下するが、珪石と陶石使用における収縮率、明度ともにほとんど差異は見られなかった。ロクロ成形用としては、カオリンの粘性は不十分であったため、成形性の向上のため粘土鉱物には、蛙目粘土を用いることとした。蛙目粘土は、製土所で通常で使用されており、入手も容易

である。ただし、蛙目粘土を用いた調合では、カオリンと比べ明度が低下することから、次に明度向上の検討を行った。

河合陶石配合の増量は明度向上に効果的であることから、河合陶石配合量を60kgから70kgに増やしたところ、86前後の明度が90前後に向上した。一方で、河合陶石配合の増量、蛙目粘土の使用、ベントナイトの減量を行うと素地が焼き締りにくくなる。例えば、河合陶石1級：蛙目粘土：ベントナイト：石灰＝70：30：3：3の調合では、吸水率が3.59%となり焼き締まりに問題が発生した。焼き締りを添加剤の増量で改善すると、明度が低下する。そこで別の粘土材料を調査したところ、セリサイトが明度低下を抑制し、焼き締め効果が高いことがわかった。前述した調合において蛙目粘土30kgのうち、3分の1をセリサイトに置き換えると、

吸水率が0.03%に改善された。また、セリサイトの配合割合は、蛙目粘土に対して5分の1でも十分な焼き締め効果が認められた。

3. 2 量産条件の検討

3. 2. 1 100kg試作ハイ土の調合

前項で行ったハイ土調合の検討において、成形性などの特性が良好であった配合について試作を行った。試作したハイ土調合割合を表1に示す。配合は重量比であり、粘土鉱物や添加剤加えても100%にならないため、かっこ内に百分率での数値を記載した。表中の番号1と2は、添加剤にベントナイトとドロマイトを、番号3～5ではベントナイトと石灰を用いた。ドロマイトを用いた調合は、課題①の問題があるが、白色度が高いことから他の釉薬用として検討に加えた。

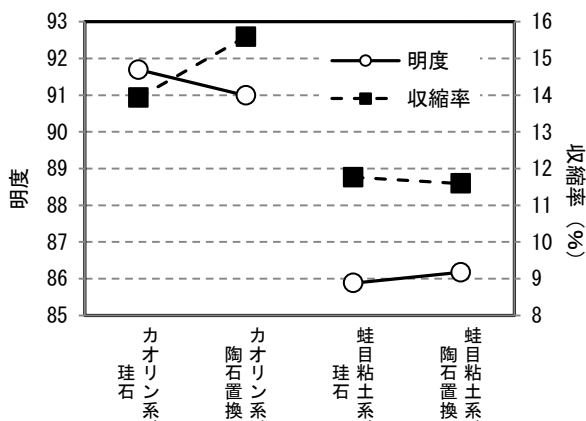


図2 河合陶石置換による明度、収縮率の変化

表1 試作ハイ土の調合割合 kg

番号	河合陶石1級	粘土鉱物	添加剤
1	70(67)	22(21)	13(12)
2	70(68)	24(23)	9(9)
3	70(67)	22(21)	13(12)
4	65(62)	27(26)	13(12)
5	70(65)	30(28)	8(7)

3. 2. 2 ハイ土の粒度分布調整

実用化にあたり調合割合とともに重要な条件は、ハイ土の粒度分布の調整である。粉碎時間を長くして、粒度分布のメジアン径を小さくすると、白色度が高くなる傾向があることが検討の結果判明している。まずは、可能な範囲でメジアン径を小さくする方向で検討した。図3に試作ハイ土の粒度分布を示す。番号1、3の試作ではメジアン径を4μm付近に調整した。しかしながら、型起こし時に表面にしわが入りやすい等作業性が悪いことや、ドロマイト系、石灰系に関わらず施釉品に、時間の経過とともにシバリング現象⁶⁾が発生した。試作2ではメジアン径を6μm付近に調整し、添加剤割合を変更した。成形性が向上し乾燥速度も良好であったが、一部施釉品でシバリング現象が発生したことから、添加剤にドロマイトを利用できないことが確定した。試作3では収縮率がサンプル調合検討時よりも小さく、試作スケールにより収縮率が変化することがわかった。これらの結果を踏まえて、試作4は見直したものである。明度、収縮率ともに良好な結果が得られたが、成形時のこしが足りないことや乾燥速度が遅いという指摘があった。そこで、試作5で

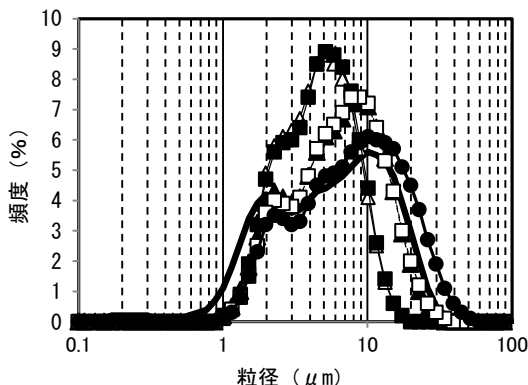


図3 試作ハイ土の粒度分布

実線:花坂陶石ハイ土, Δ:試作番号1, ▲:試作番号2
 ■:試作番号3, □:試作番号4, ●:試作番号5

は、河合陶石と粘土原料の配合量および添加剤のベントナイト量の再度の見直しを行い、更に、粒度分布のメジアン径を9 μm 前後に調整した。これより試作5の粒度分布は、花坂陶石ハイ土の粒度分布と近似させる結果となり、課題③から⑤の対策となった。しかし、花坂陶石ハイ土に含まれる1 μm 以下の微粒は、今回再現できなかつた。そのため、花坂陶石ハイ土との成形性の差は、この微粒分の影響ではないかと考えている。

以上の検討により、試作5を実用化の最終調合条件とした。このハイ土の明度(白色度)は88.8、収縮率は11.8%となり目標値を達成できた。

3. 3 製品試作による評価

地元作家や窯元の評価では、今回開発した酸化白色ハイ土は従来の花坂陶石ハイ土など可塑性に富むハイ土と比較してやや成形性に劣るという結果ではあったが、製品の成形は十分に可能なレベルにある。今後も継続して、副原料の調査やハイ土調合割合の検討、粒度分布の最適化を行い、成形性を改良していきたい。

なお釉薬との相性について、1号釉で薄く施釉した際に、焼成後の釉表面がややマット状になる現象が起りやすい傾向があるが、施釉条件(比重、施釉時間

等)によっては問題が発生しないことから、最適条件を確立したい。その他の釉では現時点で問題は生じておらず、上絵加飾も良好であった。最後に、今回開発したハイ土による製品試作例を図4に示した。

4. 結 言

河合陶石1級の高い白色度を活かした、新規の酸化焼成用白色ハイ土の実用化研究を実施し、量産製造条件として次の結論を得た。

- (1) 酸化白色ハイ土の調合割合は、重量比で河合陶石1級：70、粘土鉱物(蛙目粘土/セリサイト)：30、添加剤(ベントナイト/石灰)：8 が最適である。
- (2) 成形性、収縮率、乾燥速度の面から酸化白色ハイ土の粒度分布は、九谷焼の花坂陶石ハイ土の粒度分布に近似し、メジアン径を9 μm 付近に調整する必要がある。
- (3) 焼き締りのために用いるセリサイトの配合量は、蛙目粘土の配合量に対し1/5～1/3が適当である。
- (4) ベントナイト添加量は、明度、乾燥速度、成形こしを考慮すると5%以下が好ましい。
- (5) 焼成後の釉表面がマット化することや、シバリングが発生するため、ドロマイトは添加剤として使用できない。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ご協力とご助言を頂いた河合鉱山株式会社、二股製土所、谷口製土所、川田美術陶板、妙泉陶房、南製陶所、木田製陶所ならびに宮越徳二氏、武田朋己氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 高橋宏, 木村裕之. 九谷焼原料としての河合陶石の可能性に関する研究. 石川県工業試験場研究報告, 2012, no.61, p.53-56.
- 2) (社)日本セラミックス協会編. セラミックス工学ハンドブック[応用]. 技報堂(株), 2002, p.642.
- 3) JIS A 1509-3. 陶磁器質タイル試験方法. 第3部: 吸水率, 見掛け気孔率及びかさ密度の測定方法.
- 4) 大西政太郎. 陶芸の伝統技法. 理工学社, 1983, p.2.1-2.54.
- 5) (社)日本セラミックス協会. 窯業原料. (社)日本セラミックス協会, 1989, p.91-93.
- 6) (社)日本セラミックス協会編. セラミックス工学ハンドブック[応用]. 技報堂(株), 2002, p.651.

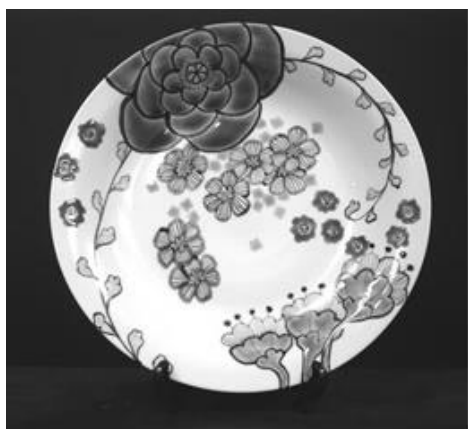


図4 製品試作品 型打ち成形(上:140mm ϕ),
ロクロ成形+上絵加飾(下:240mm ϕ)