

花坂陶石水簸残渣を活用した釉薬の開発

高橋宏* 佐々木直哉** 木村裕之**

花坂陶石の有効利用に向けて陶石の物性調査を行った。粒径5 μm以下の粒子は、主にハロイサイトを含む粘土鉱物で構成され、素地原料となる75 μm未満の粒子の割合は5割を超えていた。残渣である75 μm以上の粒子は珪石が主な鉱物であり、釉薬の原料として利用できることが判明した。花坂陶石を用いた釉薬の開発を検討し、黄緑色の焼成呈色を示す花坂陶石全量とドイツカオリンを用いた釉薬、上剥離抑制に効果のある花坂陶石残渣とドイツカオリンを用いた釉薬を開発した。本研究で開発した釉薬は従来の市販釉と同等の強度を有し、その内、花坂陶石残渣と水簸カオリンを用いた釉薬が最も高い強度を有していた。

キーワード：花坂陶石，水簸残渣，釉薬

Development of Glazes Utilizing Water Elutriated Residue from Hanasaka Pottery Stone

Hiroshi TAKAHASHI, Naoya SASAKI and Hiroyuki KIMURA

The physical properties of Hanasaka pottery stone were investigated in order to achieve effective utilization. Particles less than 5μm in diameter were mainly composed of clay minerals including halloysite, and the proportion of particles less than 75μm (usable as raw base material) exceeded 50%. The residue (particles larger than 75μm) was found to be composed mainly of silica stone, a mineral that can be used as a raw material for glazes. The development of glazes using Hanasaka pottery stone was examined, and glazes using whole Hanasaka pottery stone and German kaolin, which exhibited a yellowish green firing color, and glazes using Hanasaka pottery stone residue and German kaolin, which were effective in inhibiting over-glaze exfoliation, were developed. The glazes developed in this study had the same strength as conventional commercially available glazes, with the glaze using Hanasaka pottery stone residue and water elutriated kaolin having the highest strength.

Keywords: Hanasaka pottery stone, water elutriated residue, glaze

1. 緒 言

石川県の伝統産業の一つである九谷焼は、石川県小松市で産出する花坂陶石を主原料とした陶磁器練土(ハイ土)が基盤となっている。花坂陶石には継続的な陶石の確保という課題だけでなく、利用量の減少に伴う出荷量減少による鉱山経営の逼迫という課題もある。九谷焼の伝統を維持するためには、陶石の有効活用による利用量の確保と、鉱区の切り替えや天然原料由来の特性変化に対応するために、陶石の定期的な物性評価が必要である。

ハイ土は、花坂陶石粉碎後の水簸(すいひ)^{2),3)}で得られた微粒子の粘土を原料に生産されている。水簸は、陶石をスタンプミル粉碎⁴⁾した後、加水混合し水槽へ送り、粒子の大きさや鉱物の沈降速度の差を利用して

粘土分を主とする浮遊粒子を分離する工程である。水簸で得られる粒子は、単味で成形及び焼成が可能なハイ土となる。しかしながら、陶石は天然原料であるため成分は変化し、採掘する場所によっては特性が異なる可能性がある。そのため、ハイ土の品質維持には陶石の継続的な物性調査が必要である。水簸により沈降した粗い粒子は、ハイ土の耐火度調整や鑄込み成形用ハイ土に一部利用されているが、ほとんどは“残渣”として廃棄している状況である。

本研究では花坂陶石の有効利用を検討するため、始めに花坂陶石の物性調査を行い、その結果を基に花坂陶石残渣の活用策として花坂陶石を用いた釉薬の開発を試みた。

2. 実験内容

2. 1 花坂陶石の分級と物性評価

*化学食品部 **九谷焼技術センター

県内2つの製土所から、それぞれのスタンプミルで粉砕した花坂陶石を入手した。陶石10 kgを四分法で約2 kgに分取後、200mesh篩(目開き75 μm)で篩分けし、篩上と篩下それぞれの重量を測定した。75 μm篩上の粒子はさらに篩で2 mm以上、1~2 mm、0.5~1 mm、0.5 mm~75 μmで分級し、それぞれの重量を測定した。75 μm篩下の粒子は粉体分級装置(Shodex PS model・昭和電工(株))を用いて、75~32 μm、32~20 μm、20~10 μm、10~5 μm、5 μm未満に分級した。5~2 μm、2 μm未満の粒子は高速遠心機による沈降法により分級し、それぞれの重量から粒度分布を算出した。

分級した粒子は、蛍光X線分析装置(ZSX PrimusIV・(株)リガク)で成分組成分析、X線回折装置(D2 PHASER・ブルカー・ジャパン(株))で鉱物同定、示差熱分析装置(TG8270・(株)リガク)で熱物性評価、さらに簡易走査電子顕微鏡(S510・日立製作所(株))で粒子の形態観察を行った。

2. 2 花坂陶石を用いた釉薬の作成

2. 2. 1 釉薬調合試験

釉薬の調合は花坂陶石の全量、200mesh(75 μm)篩上下の粒子を用いて行った。全量はスタンプミル粉砕後の試料を10mesh(2 mm)で篩掛けし、粗大粒子を除去した。200mesh篩上の粒径75 μm以上の粒子は水簸残渣相当であり、全量と同様に2 mm以上の粗大粒子を除去して使用した。釉薬は当場で開発した基礎釉のK2釉(ゼーゲル式:0.65CaO,0.35KNaO,0.72Al₂O₃,6.5SiO₂)⁵⁾を目標の調合割合として調整した。花坂陶石の他、各種カオリン(水簸カオリン、KTカオリン、NZカオリン、ドイツカオリン)、炭酸カルシウム、純珪石、釜戸長石を副原料として使用し調合調整を行った。

2. 2. 2 釉薬の評価

試作釉薬を素焼き試験片に施釉し、還元焼成⁶⁾を行い焼成後の釉の状態を観察評価した。試験片用の素地は、九谷焼産地で市販されている透光性磁器土イコミ用、磁器土イコミ用、花坂水簸粘土並(以上、谷口製土所)、手引き用並石A、B(以上、二股製土所)、信楽土(石川県九谷窯元工業協同組合)を用いた。還元焼成はガス炉で行い、CO濃度が4~6vol%、ゼーゲルコーン9番完倒の焼成条件とした。ノリタケチップSP5による炉内温度計測では約1290℃であった。焼成した評価用試料は表面観察と、測色(L*a*b*表色系)による評価

を行った。今回試作した釉薬の内、実用化向けの釉薬については、製造条件を検討するため粒度(粒径20 μm以上の粒子の割合)を3水準(5mass%、15mass%、25mass%)設定し、貫入試験(200℃の温度差で釉薬にヒビを発生させる試験)と上絵剥離試験(上絵焼成を3回繰り返して剥離有無を観察)を行った。さらに、透光性磁器土及び磁器土で作製した試験片と粒度15mass%釉薬で作製した試料について、曲げ強度評価を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 花坂陶石の粒度割合

スタンプミル粉砕は、陶石に含まれる珪石や長石の微粉化を抑制し、水簸物への珪石や長石の混入を極力防ぎ、多くの粘土鉱物を分離することが目的である。

図1にスタンプミル粉砕による粒度割合を示す。事業所の設備仕様(スタンパー径、ストローク、粉砕時間、投入量など)が異なるため、事業所間の差はあるが極端な分布の差はなく、粒径5 μm未満の微粒子の割合は約3割であった。水簸物である5 μm未満の粒子を主体とする75 μm未満の粒子は、5割を超える割合であった。事業所間の差は装置仕様の他に、もう一つの要因として陶石の成分振れが考えられる。採掘場所の鉱脈範囲は、狭く直線状に点在しており、採掘地点から外れると陶石の組成が異なる可能性がある。

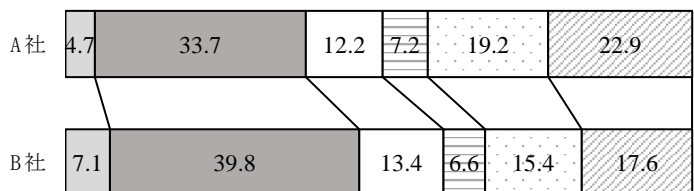


図1 花坂陶石の各粒径割合(%)

3. 2 花坂陶石の成分と物性

粒度毎の組成分析値を表1に、X線回折プロファイルを図2に示す。表1より20 μm以上の粒子はSiO₂の割合が高く、20~2 μmの粒径範囲では粒径が小さくなるにしたがって、K₂OとAl₂O₃の割合が高くなる。また、2 μm未満の粒子ではAl₂O₃とI_g.loss(しゃく熱減量)の割合が高い。これらの結果と図2のX線回折プロファイルより、20 μm以上の粗い粒子は主に珪石と長石で構成され、20~2 μmでは粒径が小さくなるにしたがって、珪

表1 花坂陶石各粒径の成分 (%)

粒径 成分	2mm 以上	2000-75 μm	75-20 μm	20-5 μm	5-2 μm	2μm 未満
SiO ₂	84.9	89.8	88.6	79.6	74.8	56.7
Al ₂ O ₃	8.24	5.51	6.00	11.0	14.3	26.2
TiO ₂	0.07	0.08	0.05	0.07	0.10	0.16
Fe ₂ O ₃	0.26	0.22	0.08	0.10	0.10	1.34
CaO	0.07	0.07	0.09	0.11	0.05	0.16
MgO	0.17	0.11	0.07	0.08	0.07	1.20
K ₂ O	5.19	3.31	4.29	8.07	9.65	7.15
Na ₂ O	0.20	0.14	0.14	0.24	0.32	0.57
Ig.loss	0.93	0.76	0.64	0.69	0.64	6.49

石に対して長石の割合が高くなる傾向であることが判明した。

また、5 μm未満の粒子には水篩で分離しきれない粘土鉱物の混入が見られ、2 μm未満の微粒子は珪石や長石のピークはほとんど検出されず、粘土鉱物主体であるといえる。図2下のX線回折プロファイルと図3の示差熱分析の結果から、X線回折では粘土鉱物のハロイサイトを示すピークが検出され、さらに示差熱分析ではカオリナイト系粘土鉱物が示す60~100℃までの吸着水の脱離、500℃付近の結晶構造水の脱離を示す吸熱ピークが確認された。また、300℃手前にギブサイト(水酸化アルミニウム)の構造水の脱水と推測される吸熱ピークが観測された。ギブサイトはハロイサイトに共存する鉱物であることから、花坂陶石に含まれる主な粘土鉱物がハロイサイトであると断定できる。

以上より、花坂陶石のスタンプミル粉碎後の各粒径を詳細に調査した結果、水篩残渣として残る粒径75 μm以上の粒子は、長石を含有した珪石を主とする構成であることが判明した。つまり、水篩残渣は長石や珪石が主に配合される釉薬の原料に利用可能であることが判明し、引き続き陶石を用いた釉薬の調査検討を行った。

3. 3 試作釉薬の調合割合及び呈色評価

本研究で試作した釉薬の調合割合を表2に示す。花坂陶石75 μm以上の粒子を用いた場合、目標とする組成に対してカリウム成分が不足することから、釜戸長石を用いて調整を行った。陶石全量と75 μm未満の粒子では、目標に対しケイ素成分が不足するため、珪石を用いて調整を行った。副原料のカオリン種間の調合割合に大差はなかったが、75 μm以上粒子を用いた場

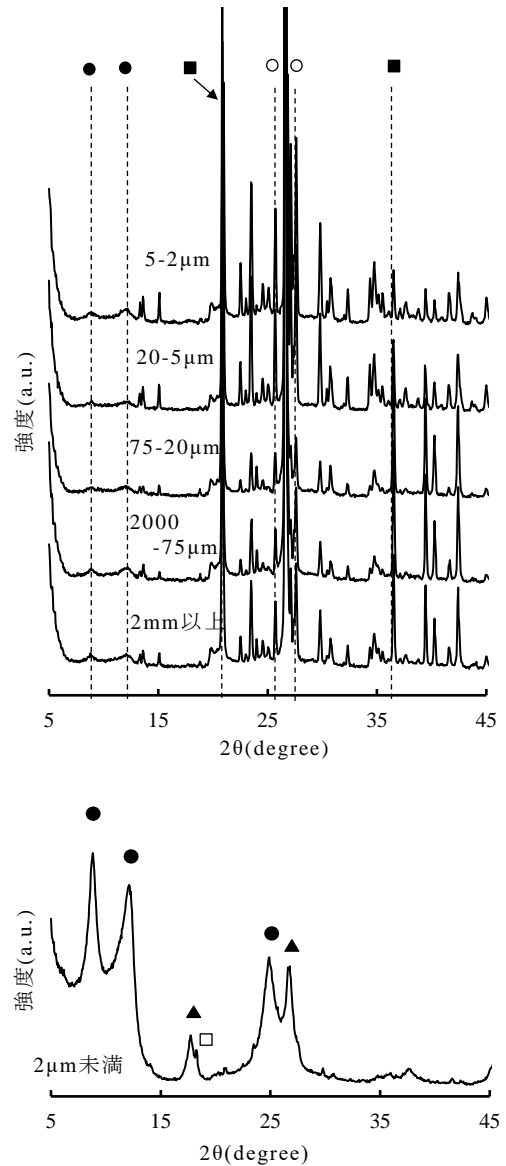


図2 花坂陶石各粒径のX線プロファイル

●;ハロイサイト, ■;珪石(石英), ○;カリ長石, ▲;イライト □;ギブサイト(水酸化アルミニウム)

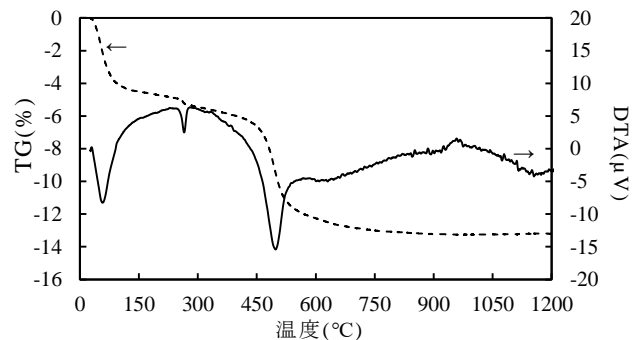


図3 花坂陶石2 μm未満の粒子の示差熱分析結果

表2 試作釉薬の調合割合(一部)

(%)

釉薬記号	花坂陶石(粒径)			副原料①カオリン種				副原料②		
	全量	75μm以上	75μm未満	KTカオリン	NZカオリン	水簸カオリン	ドイツカオリン	釜戸長石	珪石	タカル102
FHAK	62.3			14.8					11.4	11.5
FHAN	62.3				14.8				11.3	11.5
FHAS	62.8					15.7			11.0	10.4
FHAD	62.4						15.7		10.4	11.5
FHPK		34.7		16.4				37.6	0.23	11.1
FHPN		34.7			16.5			37.6	0.11	11.1
FHPS		34.0				17.5		38.4	0.20	9.86
FHPD		32.9					17.4	38.6	0.08	11.1
FHDK			50.6	13.7					24.2	11.5
FHDN			50.6		13.8				24.1	11.5
FHDS			51.0			14.6			23.9	10.5
FHDD			50.7				14.6		23.3	11.5

*網掛けのセルは、実用化検討調査を示す。

合に、カオリンの割合が全量と75 μm未満に比べやや多くなった。

今回の釉薬は基礎釉で、原料には通常、長石、珪石、カオリン、石灰を使用し、長石と珪石が主原料である。基礎釉は透明釉とも呼ばれ、よく融けることから原料に含まれる微量成分がバルクに溶け込むことや、釉薬内部の気泡による光の乱反射の影響で淡青、黄緑、黄

などの呈色を示す場合がある。図4に示す試作釉薬の表面の測色(L*a*b*表色系)結果では、陶石全量を用いた釉薬は75 μm以上、75 μm未満の粒子を用いた釉薬と比較して明度(L値)は相対的に低く、a値は緑色方向にb値は黄色方向に大きくなる傾向を示した。75 μm以上、75 μm未満の粒子を用いたそれぞれの釉薬の明度に大差はなく、a値、b値では75 μm未満でb値がやや高い傾向を示したが、顕著な差は見られなかった。一方でカオリン種による色味の違いは、明確な差は見られなかった。

a値、b値が最も大きい値を示した組み合わせは、陶石全量とドイツカオリンを用いた場合(釉薬記号FHAD)で、淡い黄緑色系の呈色を示した。これは、他の原料と比較して花坂陶石に含まれる鉄分が多いことが要因であると考えている。この黄緑系の呈色は、花坂陶石特有の特徴であり、他の釉薬との差別化に有効である。

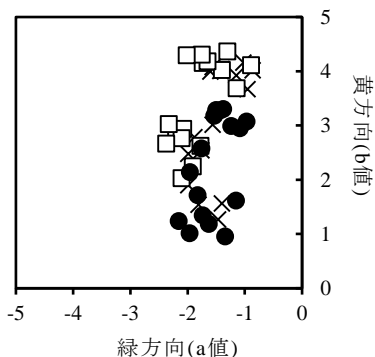
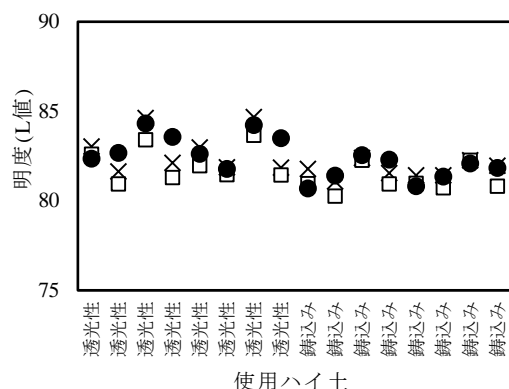


図4 試作釉薬L*a*b*表色系測色結果(一部)
使用花坂陶石(□:全量, ●:75 μm以上, ×:75 μm未満)

3. 4 実用化向け釉薬の評価

3. 4. 1 原料の選定

試作釉薬の結果を基に使用する原料を絞り、実用化に向けた釉薬の評価を行った。使用する原料として、特徴ある呈色を示した花坂陶石全量と、研究目的である陶石の有効利用の対象である陶石残渣(75 μm以上の粒子)を用いた。水簸物である75 μm未満の粒子は、ハイ土用原料であるため除外した。副原料のカオリンは、入手不可となったKTカオリンとコストアップとなるNZカオリンを除外し、入手しやすく比較的安価な水簸カオリンとドイツカオリンを用いた。表2の釉薬記号FHAS, FHAD, FHPS, FHPDが実用化向けとして、物性評価を行った釉薬である。

3. 4. 2 貫入試験結果

表3に粒度と貫入の関係を示す。今回検討した釉薬すべてにおいて、粒度が小さい場合は、貫入は少なく高台周辺の釉溜まり付近に一部発生する程度であり、粒度が高い場合は、貫入は細かく多数発生した。この現象については、既に報告⁸⁾しており、焼成過程においてガラス化せず釉薬内部に残留した石英(SiO₂)結晶粒子と、融解して形成されたガラス質の熱膨張収縮差に起因すると考えられる。

釉薬調合割合が同一であっても、粒度によって焼成過程でガラス化した成分割合は異なり、釉薬全体の熱膨張係数が異なる。粒度の小さい釉薬は融解が進むのに対し、粒度の大きい釉薬は、粒径の大きい粒子が融解しにくく結晶として残留する。アルカリ成分を多く含む長石や石灰は珪石と比較して融解しやすく、アルカリ成分を多く含んで形成されたガラス質の熱膨張は大きくなる⁹⁾。一方で、粒径が大きく珪石が主である水箴残渣は融解しにくく、石英(SiO₂)結晶粒子として釉中に残留しやすい。

SiO₂の熱膨張係数は、バルクのガラス質と比較して小さくなるため、残留したSiO₂結晶粒子とガラス質との境界に収縮率の差が生じ、微細な亀裂が発生する。釉中に残留するSiO₂結晶粒子が多いと、膨張差で生じる亀裂は多くなることから、貫入試験でヒビが多数発生すると考えられる。反対に釉中に残留するSiO₂結晶粒子が少ない場合、バルクのガラス質にはケイ素成分が多く含まれるため、SiO₂結晶粒子との熱膨張収縮の差が縮まることや、残留SiO₂結晶粒子が少ないため、貫入試験によるヒビの発生が少なくなると推察される。

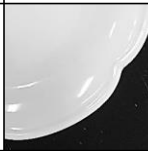
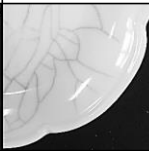
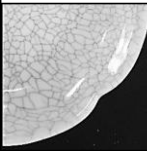
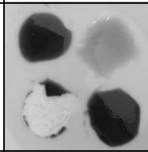
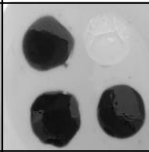
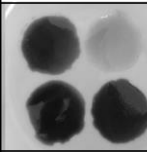
3. 4. 3 上絵剥離試験結果

同じく表3に粒度と上絵剥離の関係を示す。上絵剥離試験では、釉薬の粒度が小さいと上絵剥離しやすく、粒度が大きいと上絵剥離しにくいという結果であった。また、上絵焼成の回数を増すごとに上絵剥離の発生傾向の差は顕著となった。

上絵剥離の原因としては、上絵焼成後の冷却過程で生じる融解した上絵フリットの収縮による引張応力に、釉薬表面の強度が耐えられず亀裂が発生し剥離すると考えられている¹⁰⁾。そのため、上絵フリットと釉薬の熱膨張収縮の差が大きくなると引張応力は大きくなり、上絵剥離は発生しやすくなると考えられる。

前項で述べたとおり、粒度が大きい釉薬の熱膨張係

表3 粒度*と貫入および上絵剥離の関係

	粒度=5%	粒度=15%	粒度=25%
貫入試験			
ヒビの状態	ほとんどない	粗く発生	細かく発生
上絵剥離例			
剥離の傾向	しやすい	製造条件による	ほとんどない

*粒度:20μm以上の粒子の割合

数は、アルカリが多く含まれるため大きく、上絵フリットとの熱膨張収縮差は縮まり引張応力は小さい。また、釉薬の内部には多くの小さなヒビが発生していると推測され、これらのヒビが引張応力を緩和し、上絵の剥離を抑制すると推測される。一方、粒度が小さい釉薬はガラス質にSiO₂が多く含まれ、熱膨張係数が相対的に小さくなる。このため、上絵フリットと釉薬の熱膨張収縮の差は拡がり、釉表面への引張応力も大きくなる。また、上絵と釉薬間の引張応力に耐えられず発生した亀裂は、応力を緩和するヒビが少ないために進展しやすく、上絵が剥離するものと考えられる。

本研究で検討した釉薬は、主に珪石からなる水箴残渣を使用しており、粒子が粗いことから、釉薬の粒度の観点からは上絵剥離対策に有効な原料である。今回検討した釉薬の内、花坂陶石残渣とドイツカオリン組み合わせ(釉薬記号FHPD)が上絵剥離抑制に有効であった。これらの粒度と貫入および上絵剥離の関係性を表3にまとめたが、この結果を今後の釉開発と業界への指導に活用できると考えている。

3. 4. 4 強度試験結果

図5に透光性磁器土を素地とした、試作釉薬の曲げ強度試験結果を示す。使用原料による強度の差は特に見られなかったが、陶石残渣と水箴カオリンの組み合わせ(釉薬記号FHPS)が比較的高い傾向であった。紙面の関係で示していないが、素地に磁器土イコミ用を用いた場合も、同様の結果であった。水箴カオリンは他のカオリンに比べ、アルカリ分が多く融解しやすく均質化しやすいためであると考えられる。

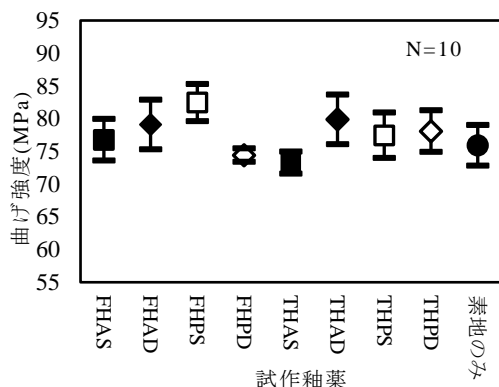


図5 透光性ハイ土に施釉した試作釉薬の曲げ強度

釉薬内部には、焼成過程において粒子間の隙間や成分の分解などにより発生した気泡や空孔が存在している。焼成温度が同じ場合、融解しやすい釉薬は焼成時にこれら気泡や空孔が消失し、均質な状態になることが判明している¹¹⁾。これは、曲げ強度にも影響し、均質な状態の釉薬は強度が高くなる傾向がある。水簸カオリンを使用した場合、アルカリ成分であるカリウムがわずかに他のカオリン種と比べ多いため、釉薬は他のカオリンと比較して均質になり、強度も高くなったと推察される。

4. 結 言

現在入手可能な花坂陶石の物性評価と、その結果を基に釉薬の開発を行い、以下の結果を得た。

- (1)花坂陶石のスタンプミル粉碎物において、粒径5 μm 未満の粒子は約3割であった。この粒子が主となる水簸工程で得られる75 μm 未満の水簸物は、5割を超える割合であった。
- (2)花坂陶石の粒径5 μm 未満の粒子は粘土鉱物主体で、粒径が大きくなるに従い、長石、珪石が主体となる。水簸残渣となる75 μm 以上の粒子は、主に珪石で構成され釉薬の原料として利用が可能である。
- (3)2 μm 未満の微粒子は、ハロイサイトを中心とした粘土鉱物で構成されている。花坂陶石に含まれる粘土鉱物は、従来から変化なくハロイサイトであることを確認した。
- (4)花坂陶石全量とドイツカオリンを用いた釉薬は、花坂陶石の特徴を活かすことが出来る黄緑色の焼成呈色を示した。

(5)花坂陶石残渣とドイツカオリンを用いた釉薬は、上絵剥離の抑制に効果的な結果を示した。

(6)今回試作した釉薬は従来の釉薬と遜色のない強度を有しており、花坂陶石残渣と水簸カオリンを用いた釉薬は、比較的高い強度を示した。

(7)上絵剥離の発生を貫入試験のヒビの発生状況で予測できることを見出した。ヒビがほとんど発生しない釉薬では上絵剥離が起りやすく、ヒビが発生しやすい釉薬では上絵剥離が起きにくいことが認められた。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、貴重な試料をご提供して頂きました谷口製土所、二股製土所に感謝します。

参考文献

- 1) 日本粘土学会編. 粘土ハンドブック. 技報堂出版(株), 2009, p.28-35.
- 2) 日本粘土学会編. 粘土ハンドブック. 技報堂出版(株), 2009, p.263-264.
- 3) (公社)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]. 技報堂出版(株), 2002, p.660.
- 4) (公社)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]. 技報堂出版(株), 2002, p.1377.
- 5) 高橋宏, 若林昭夫. 釉設計技術の研究と応用. 石川県工業試験場研究報告, 2005, no.54, p.69-72.
- 6) (公社)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]. 技報堂出版(株), 2002, p.642.
- 7) 大津賀望, 岡田清, 福井恭子, 林滋生, 伊藤明男. 韓国河東カオリン中の粘土鉱物について. 窯業協会誌, 1987, 95, 9, p.882-886.
- 8) H.Takahashi, S.Yonezawa, M.Takashima. Glaze-Slurry Particle-Size Distribution Influence on Physical Properties of Some Kutani-Ware Glaze. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115, 1344, p.460-465.
- 9) 山根正之. はじめてガラスを作る人のために. (株)内田老鶴圃, 2005, p.90-96.
- 10) T.Nakamichi. Correlation Between Peeling Off of Overglaze Colors and Thermal Properties of Glaze in Kutani Industry. Journal of Clay Science Society of Japan, 1997, 37, p.1-9.
- 11) 高橋宏, 若林昭夫. 釉性状の改質に関する研究. 石川県工業試験場研究報告, 2007, no.56, p.79-82.