

# 花坂陶石を利用した釉薬の開発

## —水簸残渣の有効活用をめざして—

九谷焼技術センター ○高橋宏 佐々木直哉 木村裕之

### 1. 目的

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が基盤となっている。九谷焼の伝統を維持するためには、花坂陶石の採掘場所や天然原料による物性変化への対応と、陶石の安定的な確保と有効利用が必要である。花坂陶石はスタンプミル粉砕後に水簸（すいひ：粒子径や含有鉱物の水中の沈降速度の差を利用して分級）して、微粒子をハイ土（陶磁器用練土）原料としている。ハイ土の品質安定化には粉砕分級で得られる微粒子の割合や成分の変化を把握する必要がある。また、水簸により分離された粗い粒子は、ほとんどは残渣として廃棄されている状況である。

このような状況に対し、現時点での花坂陶石の物性把握を行い、花坂陶石の有効活用の一つとして残渣を用いた釉薬の開発を検討した。

### 2. 内容

#### 2.1 花坂陶石の分級と物性評価

花坂陶石のスタンプミル粉砕品を県内二つの製土事業所より入手し、75 $\mu$ m 篩で篩分けした。篩上、篩下それぞれを所定の粒径範囲で分級後、各々の重量を測定し粒度割合を算出した。その結果を図1に示す。粒径2mm $\sim$ 75 $\mu$ m、5 $\sim$ 2 $\mu$ m及び2 $\mu$ m以下において事業所間の差異が見られた。これは両者のスタンプミルの仕様の違いによるものと考えられる。5 $\mu$ m以下の粒子はハイ土原料に使用しており、割合の変化はハイ土の特性やコストに影響するため今後も継続してモニターしていく必要がある。

陶石の物性評価は、熱分析、成分分析、X線回折及び形態観察で行った。2 $\mu$ m以下の粒子は、示差熱分析では500 $^{\circ}$ C付近の結晶構造水の脱水に由来する吸熱ピークが観測され、X線回折ではカオリナイト系粘土鉱物であるハロイサイトの結晶構造パターンを示した。以上から、2 $\mu$ m以下の粒子は従来と変化なくハロイサイトが主体の粘土鉱物であることを確認した。また、雲母系鉱物の混入が認められ、花坂陶石が他の粘土鉱物に比べ耐火度が低くなる要因の一つであると考えられた。一方で、X線回折の結果から75 $\sim$ 2 $\mu$ mの粒子は長石、75 $\mu$ m以上の粒子は珪石が主な含有鉱物であり、陶石残渣となる粒径の粒子が釉薬原料として有望であることが確認できた。

	>2mm	2-0.075mm	75-20 $\mu$ m	20-5 $\mu$ m	5-2 $\mu$ m	2 $\mu$ m>
A社	4.7	33.7	12.2	7.2	19.2	22.9
B社	7.1	39.8	13.4	6.6	15.4	17.6

図1 花坂陶石の各粒径の割合（%）

#### 2.2 釉薬調合試験と呈色・物性評価

##### 2.2.1 釉薬の作製

釉薬の調合試験は花坂陶石の全量、75 $\mu$ m 篩上及び篩下を原料として使用した。75 $\mu$ m 篩上は陶石残渣、75 $\mu$ m 篩下は水簸で得られる微粒子を想定しており、全量と75 $\mu$ m 篩上は2mm以上の粗大粒子を除去して使用した。市販の粘土鉱物（水簸カオリン、KTカオリン、

NZ カオリン，ドイツカオリン)，石灰，珪石，長石を副原料とし，工業試験場開発釉の配合割合で釉薬を作製した。

### 2.2.2 釉薬の呈色評価

釉薬を素焼き素地に施釉後，本焼成したものを評価用試料とし，表面観察と測色（Lab 表色系）を行った。陶石全量を使用した釉薬は，75  $\mu\text{m}$  篩上及び篩下を使用した釉薬と比較して，淡い黄緑色系の呈色を示した。一方で，副原料のカオリン種による明確な差は，水簸カオリン使用時に明度が低くなる以外は認められなかった。

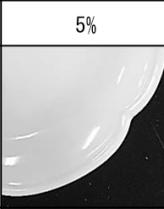
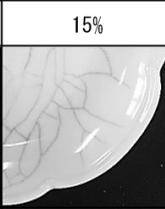
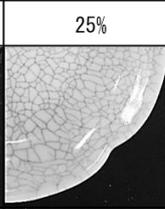
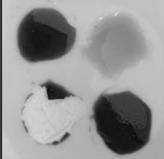
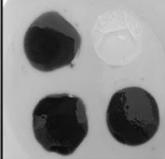
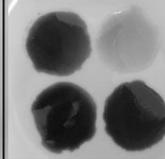
### 2.2.3 釉薬の物性評価

試作した釉薬の内，実用化に向けた釉薬を選定するため，材料コストと陶石の有効活用の面から，花坂陶石は全量と残渣，カオリン種は水簸カオリンとドイツカオリンの組み合わせに絞った。更に釉薬の製造条件を検討するため，釉薬の粒度（粒径 20  $\mu\text{m}$  以上の粒子の割合）を 3 水準（5mass%，15mass%，25mass%）振って釉薬を作製し，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。

表 1 に貫入試験および上絵剥離試験の結果について示した。粒度 5mass%では原料の組み合わせに関係なく，ヒビは発生しにくく上絵剥離は発生しやすい結果であった。釉薬製造時の目安の粒度 15mass%では，どれも大きめのヒビが発生し，陶石残渣とドイツカオリンの組み合わせが上絵剥離抑制に有効であった。粒度 25mass%の場合は，どれも上絵剥離抑制に有効であるが，焼成後既に釉薬の厚い部分にヒビが発生する試料もあった。

また，粒度 15mass%釉薬の曲げ強度試験結果では，使用原料による顕著な強度の差は見られなかったが，陶石残渣と水簸カオリンの組み合わせが比較的高い強度を有していた。これは，水簸カオリンが他のカオリンに比べ融解しやすいためであると考えられる。

表 1 貫入試験と上絵剥離試験結果の比較

粒度	5%	15%	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

## 3. 結果

- 花坂陶石 5  $\mu\text{m}$  以下の微粒子の割合は 3~4 割であり，2  $\mu\text{m}$  以下の粒子は粘土鉱物のハロイサイトに雲母系鉱物が含まれていることが認められた。5  $\mu\text{m}$  以上の粒子は粒径が大きくなるにしたがい長石から珪石が主となり，釉薬の原料として有望である。
- 花坂陶石を活用した釉薬を開発した結果，次のような特徴がみられた。
  - ・陶石全量を使用した場合，花坂陶石を特徴付けることが可能な黄緑系の呈色を示した。
  - ・75  $\mu\text{m}$  以上の粒子とドイツカオリンを組み合わせた場合，上絵剥離の抑制に良好な結果を示した。
  - ・今回検討した釉薬は総じて，市販釉と遜色のない曲げ強度を有しており，特に水簸カオリンを使用した場合に比較的高い強度を示す傾向がみられた。
- 今回の釉薬を検討し評価する中で，貫入試験で発生したヒビの状態から，上絵剥離の発生を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は上絵剥離しやすく，ヒビが発生しやすい釉薬は上絵剥離しにくいことが認められ，簡易的な品質管理方法として提案していきたい。