

# 陶磁器用途における能登珪藻土の活用研究

－ 廃棄される能登珪藻土を九谷焼の型や釉薬へ活用 －

佐々木直哉\* 木村裕之\* 高橋宏\*\*

能登珪藻土を原料とした七輪や断熱れんがの製造工程で発生する廃棄物を九谷焼の製造で使用される型や素材となる釉薬に活用する研究に取り組んだ。従来の石膏型は、鑄込み回数20回で劣化するのに対し、珪藻土の型は、鑄込み回数100回でもほとんど劣化しないことが明らかになり、石膏型に比べ5倍の耐久性があることが確認された。型打ち成形の型は、従来の素焼きの型と比較して離型性、表面強度とも問題のないことが明らかになった。珪藻土の型の表面処理は、工具の摩耗を減らすため加工後に焼成収縮が起こらない900℃で焼成する方法が最適であると考えられる。珪藻土を添加した釉薬は、珪藻土に特徴的な緑黄色になることが確認され、3種類の素地に対して上絵剥離しにくい調合が明らかになった。

キーワード: 珪藻土, 鑄込み型, 型打ちの型, 釉薬

## Research of Noto Diatomaceous Earth for Porcelain Manufacturing

- Reuse of Discarded Noto Diatomaceous Earth for Kutani Ware Molds and Glazes -

SASAKI Naoya, KIMURA Hiroyuki and TAKAHASHI Hiroshi

We researched the use of waste materials generated during the manufacturing process of charcoal grills and insulating bricks made from Noto diatomaceous earth, to make molds and glazes used in the production of Kutani ware. Conventional plaster molds deteriorate after 20 castings, whereas diatomaceous earth molds showed almost no deterioration even after 100 castings, demonstrating a durability of five times that of plaster molds. It was found that the stamping molds had no problems with demolding properties and surface strength compared to conventional unglazed molds. To reduce tool wear, it was considered optimal to fire diatomaceous earth molds at 900°C to prevent firing shrinkage after processing. It was confirmed that glazes containing diatomaceous earth had a characteristic greenish-yellow color, and a glaze mixture that inhibited over-glaze color exfoliation was identified for three types of base.

Keywords : Noto diatomaceous earth, casting mold, stamping mold, glaze

## 1. 緒 言

能登珪藻土は、断熱性や耐熱性などの特長を活かし七輪や各種工業炉の断熱材となる珪藻土れんがの原材料として利用されている。七輪の成形には、金型によるプレス成形と切り出し成形がある。切り出し成形は、坑道の中からブロック状の珪藻土を一つ一つ手作業で切り出した後、ノミや切削加工機で七輪の形に削り出す成形方法である。削り出した直後は、水分が50%以上含まれており、乾燥不足や亀裂が確認しにくいことにより焼成後に亀裂が発生し焼成不具合品(珪藻土ブロック廃材)となる。また、珪藻土れんがは焼成後に砥石で所定のサイズに削り出す際に焼成珪藻土の粉末が発

生する。このように以前から珪藻土産業では、各製品の製造工程で発生する廃棄物の有効活用が求められてきた。これまで工業試験場では、焼成珪藻土の粉末を活用した珪藻土れんがの新規気孔形成技術の開発<sup>1)</sup>や、3Dプリンタ用の粉末材料の開発<sup>2),3)</sup>に取り組んだ。また珪藻土ブロック廃材の活用のため、3Dデータを用いた3次元切削加工技術の開発<sup>4)</sup>に取り組んできた。

そこで本研究では、さらなる珪藻土廃棄物の有効利用を図るため、珪藻土の吸水性に着目し、珪藻土ブロック廃材を九谷焼の製造で使用される鑄込み成形と型打ち成形の型へ活用する研究に取り組んだ。また珪藻土には鉄分が多く含まれており、九谷焼の素材である釉薬の着色剤としての可能性が期待できることから、焼成珪藻土の粉末を着色剤とする釉薬の開発にも取り

\*九谷焼技術センター \*\*化学食品部

組んだ。

## 2. 実験方法

### 2. 1 鋳込み成形と型打ち成形の型への活用

#### 2. 1. 1 型の試作

鋳込み成形と型打ち成形の型を試作するため、レーザによる3Dスキャナ(EinScan-Pro<sup>+</sup>, SHINING3D)や接触型センサーによる3Dスキャナ(MDX-40, ZSC-1, Roland DG CO.)を使用して既存の型を3Dデータ化した。計測した3Dデータを用い3次元切削加工機(MDX-40, Roland DG CO.)を使用して石膏や珪藻土ブロック廃材から型を削り出して試作した(図1)。

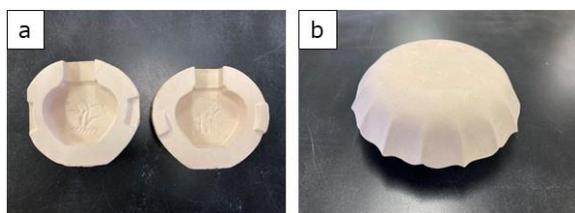


図1 珪藻土ブロック廃材から削り出した型

a: 鋳込み成形の型, b: 型打ち成形の型

珪藻土ブロック廃材は、焼成温度が700℃前後であり、触ると粉が手に付く。そこで、鋳込み試験に使用した珪藻土の型は、粉が手に付かないように水ガラス(J珪酸ソーダ3号, 日本化学工業(株)), リン酸アルミニウム系(マスターシールJ, (株)オーデック)の表面硬化剤を含浸させた型と、再度1000℃で焼成した型とした。また、型打ち試験に使用した珪藻土の型は、ウレタン(Non-TXウレタン, 和信化学工業(株)), 水ガラス, リン酸アルミニウム系の表面硬化剤をハケ塗り, または含浸させた型と、再度900℃で焼成した型とした。焼成処理は、表面硬化剤と同様に粉立ちを抑えるために実施した。

#### 2. 1. 2 鋳込み試験

鋳込み試験に必要な泥シヨウは、鋳込み用ハイ土(谷口製土所)を使用し、水分は27%, 解コウ剤の添加量は0.3%に調整した。解コウ剤は、アクリル系解コウ剤であるA210(東亜合成(株))を用いた。鋳込み試験は、型に泥シヨウを流し込み、30~45分後に排泥, さらに15~30分後に脱型して行った。この試験を100回繰り返して、成形体の亀裂の有無や脱型時間により型の離型性を評価した。

#### 2. 1. 3 型の耐久性評価

鋳込み試験を行った成形体は、丸窯を使用して900℃で素焼きした。素焼きした成形体のレリーフ部分をマイクロ3次元スキャナ(VR-5200, (株)キーエンス)で形状計測を行い、図2に示すようにレリーフの高さを耐久性の指標としてそれぞれ表面処理した珪藻土の型と従来の石膏型を比較した。

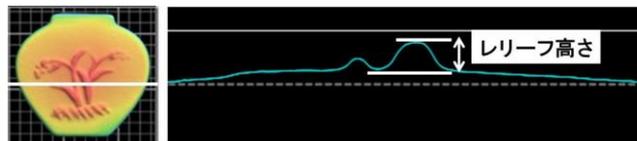


図2 レリーフの高さの計測位置

#### 2. 1. 4 型打ち試験

型打ち成形の型は、ろくろ成形後に花の形を模したモッコやリンカ形状のお皿を成形するための型である。型打ち試験は、(株)妙泉陶房の職人が実際に型打ち成形を行い、型の離型性や表面強度を評価した。

#### 2. 1. 5 珪藻土ブロック廃材の物性評価

700℃前後で焼成された珪藻土ブロック廃材を基準として、かさ比重, 焼成収縮率の評価を行った。珪藻土ブロック廃材は、電気炉で800, 900, 1000℃で焼成され、焼成後の重さと体積からかさ比重を算出した。また、焼成前後の寸法変化から焼成収縮率を算出した。

## 2. 2 釉薬への活用

### 2. 2. 1 釉薬の試作

表1に示すように3種類の基礎釉は、センターで開発した基礎釉のK2釉(ゼーゲル式: 0.65CaO, 0.35KNaO, 0.72Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6.5SiO<sub>2</sub>)<sup>4)</sup>を目標調合として調整した。基礎釉の原材料は、長石類として釜戸長石とカナダ長石, カオリン類として水簸カオリン, 石灰類として炭酸カルシウムと合成土灰, 珪石類として純珪石を使用した。珪藻土は、壁材の原材料として使用されている焼成珪藻土の粉末(日本ダイヤコム工業(株))を使用し、3種類の基礎釉(石灰釉a, 石灰釉b, 土灰釉a)に対し外割で5, 10, 20%添加した。比較として一般的に鉄系の着色剤である珪酸鉄を石灰釉aに対し外割で1, 2, 5%添加した釉薬を作製した。

さらに珪藻土の添加量を10%に固定した石灰釉aと土灰釉aの基礎釉に対し、塩基成分で釉薬の色調に影響

表1 基礎釉の調合表

原材料	(mass%)		
	石灰釉a	石灰釉b	土灰釉a
釜戸長石	56.3		53.8
カナダ長石		37.3	
水箴カオリン	16.5	13.4	15.8
炭酸カルシウム	9.8	10.4	
合成土灰			13.8
純珪石	17.4	38.9	16.6
合計	100.0	100.0	100.0

を与える亜鉛華と炭酸マグネシウムをそれぞれ外割で1, 2, 5%添加した釉薬を作製した。試験片の素地は、九谷焼産地で使用されている丸石窯業原料(株)製の鑄込みハイ土(素地A), 谷口製土所製の鑄込みハイ土(素地B)と透光性ハイ土(素地C)を使用した。

### 2. 2. 2 釉薬の評価

作製した釉薬を素焼きした試験片に施釉し、ガス炉でCO濃度が約3 vol%の還元焼成を行い、ゼーゲルコーン9番(1280℃)完倒の焼成条件とした。焼成後の釉薬の色彩(L\*a\*b\*表色系)は、同じ素地と釉薬の組み合わせの試験片を3枚ずつ作製し、それぞれ簡易型分光色差計(NF333, 日本電色工業(株))を使用して測定を行い、3枚の平均値とした。

上絵剥離試験に使用した試験片は、3種類の基礎釉に珪藻土の添加量を変えた釉薬(粒度: 粒径20 μm以上の割合が14~17 mass%)を3種類の素地に施釉して2枚ずつ作製した。上絵剥離試験に使用した上絵具は、4色の耐酸絵具(790℃, 千圃堂)であり、試験条件は焼成温度が820℃で3回繰り返し焼成を行い、1回ごとにガムテープによる剥離試験で上絵の剥離状態を確認した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 鑄込み成形と型打ち成形の型への活用

#### 3. 1. 1 鑄込み成形の型への活用

珪藻土ブロック廃材で試作した鑄込み成形の型の離型性は、未処理の型が最も良好であり、従来の石膏型を比較するとやや劣るが実用性に問題のないレベルであった。ただし、水ガラスを含浸させた型は、1回目から型離れができず鑄込み試験を実施することができなかった。図3に鑄込み回数によるレリーフ高さの変化を示す。従来の石膏型は、鑄込み回数が20回でレリ

ーフの高さが小さくなり劣化が進むのに対し、珪藻土の型は、すべての型で鑄込み回数が100回でもレリーフの高さがほとんど変わらず劣化しにくいことが明らかになった。この結果から珪藻土の型は、従来の石膏型と比較して5倍の耐久性があることが確認された。

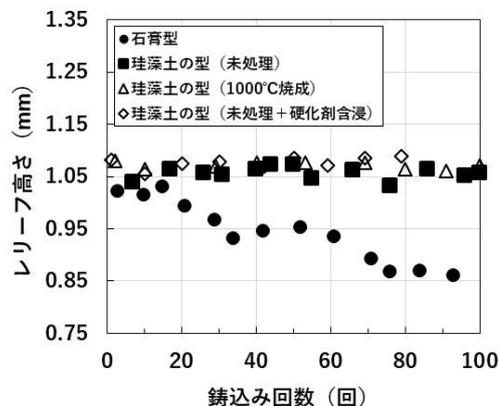


図3 珪藻土の型と石膏型の鑄込み回数によるレリーフ高さの変化

#### 3. 1. 2 型打ち成形の型への活用

珪藻土で試作した型打ち成形の型は、4種類とも従来の素焼き型と比較して離型性や表面強度に問題がないことが示された。型打ち成形の場合、成形体に片栗粉をかけて型離れを良くしており、型の表面状態の影響は小さいと考えられる。そのため、水ガラスを含めたいずれの型においても離型性に問題がなかったと考えられる。

#### 3. 1. 3 型の表面処理方法

図4に珪藻土ブロック廃材の焼成温度によるかさ比と焼成収縮率の変化

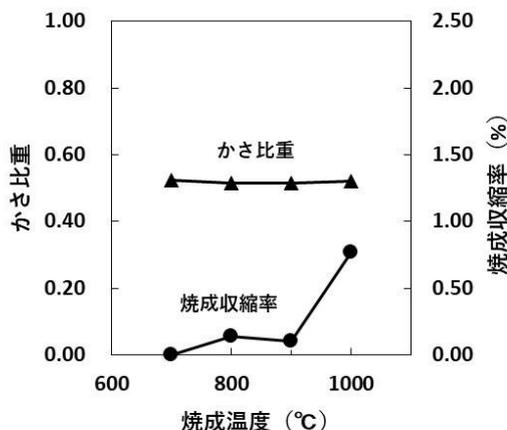


図4 珪藻土ブロック廃材の焼成温度によるかさ比重と焼成収縮率の変化

重と焼成収縮率の変化を示す。珪藻土ブロック廃材のかさ比重は、焼成温度によりほとんど変化しなかった。一方、焼成収縮率は、900℃までほとんど変化しないが、1000℃で0.77%になった。また、珪藻土ブロック廃材の3次元切削加工において、珪藻土の焼成温度が上がると工具が摩耗することがわかっている<sup>5)</sup>。したがって鑄込み成形の型、型打ち成形の型とも、工具の摩耗を減らすため加工後に焼成収縮が起こらない900℃で焼成し、型の表面状態をわずかに硬化する方法が最適であると考えられる。

### 3. 2 釉薬への活用

#### 3. 2. 1 珪藻土による釉薬の色彩変化

図5に素地Cにおける珪藻土を添加した試作釉薬のa\*b\*色度図を示す。3種類の釉薬とも珪藻土の添加量とともにa\*値は低く(緑方向)、b\*値は高くなる(黄方向)傾向を示し、緑黄色の色合いが強くなった。一般的な鉄系の着色剤である珪酸鉄では、添加量とともにa\*値、

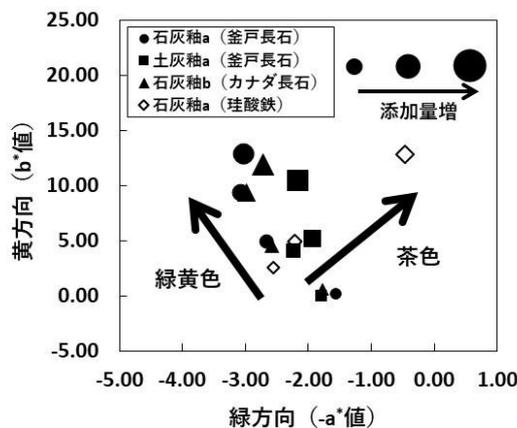


図5 珪藻土を添加した試作釉薬のa\*b\*色度図

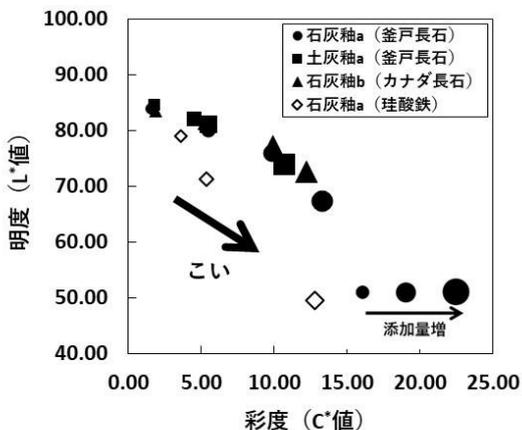


図6 珪藻土を添加した試作釉薬の明度(L\*値)と彩度(C\*値)の色調図

b\*値とも高くなる(赤方向、黄方向)傾向を示し、茶色の色合いが強くなった。珪藻土を添加した釉薬のa\*b\*値は、これまでセンターで開発した花坂陶石残土を活用した釉薬<sup>6)</sup>とも異なる値を示すことから、鉄分を多く含む珪藻土に特徴的な緑黄色になることが明らかになった。図6に素地Cにおける珪藻土を添加した試作釉薬の明度(L\*値)と彩度(C\*値)の色調図を示す。珪藻土と珪酸鉄のどちらも添加量とともにL\*値は低く、C\*値は高くなる傾向を示し、色合いが濃くなっていることが確認された。これらの結果は、3種類の素地において同様な傾向を示した。

#### 3. 2. 2 塩基成分による釉薬の色彩変化

図7に素地Cにおける塩基成分である亜鉛華と炭酸マグネシウムを添加した試作釉薬のa\*b\*色度図を示す。石灰釉a、土灰釉aとも亜鉛華と炭酸マグネシウムの添加による色度の大きな違いは確認されなかった。しかし、図8に示すように素地Cにおける試作釉薬の明度と

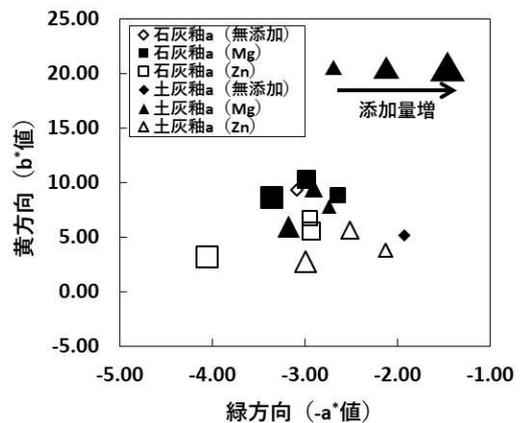


図7 塩基成分を添加した試作釉薬のa\*b\*色度図

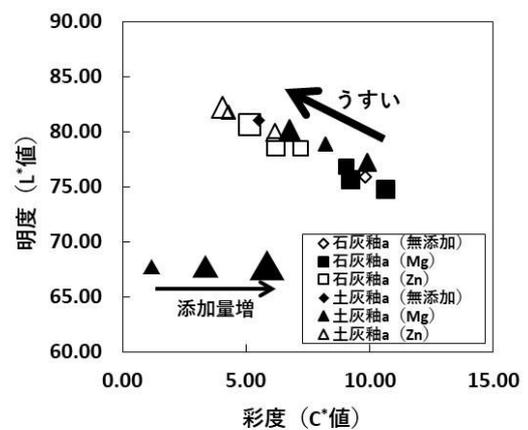


図8 塩基成分を添加した試作釉薬の明度(L\*値)と彩度(C\*値)の色調図

彩度の色調図では、石灰釉a、土灰釉aとも炭酸マグネシウムより亜鉛華を添加した方が釉薬の色合いが薄くなる傾向を示した。これらの結果は、3種類の素地において同様な傾向を示した。

### 3. 2. 3 上絵剥離試験

表2に試作釉薬の各素地における上絵剥離試験の結果を示す。いずれの釉薬でも、珪藻土添加量の差が上絵剥離に及ぼす影響はほとんど認められなかった。石灰釉aは、素地Cに対し上絵剥離が起こった。土灰釉aは、すべての素地に対し上絵剥離が起り、石灰釉bは、すべての素地に対し上絵剥離が起らなかった。土灰釉aの原材料である合成土灰には、塩基成分である約6%のマグネシウムが含まれており、当初の目標であるゼーゲル式にずれが生じたため、すべての素地に対して上絵剥離が起こったと考えられる。また、石灰釉bの原材料であるカナダ長石は、ソーダ長石でカリウムよりナトリウムを多く含み、他の釉薬より熱膨張率が上がったため、熱膨張率の高い素地Cに対しても上絵剥離が起らなかったと考えられる。

素地と釉薬の熱膨張率の差は、温度差200℃の熱衝撃試験で強制的に貫入を発生させることで確認できる。その結果、素地Cと石灰釉aの組み合わせでは貫入が発生しないが、素地Cと石灰釉bの組み合わせでは貫入が発生するため、石灰釉aより石灰釉bの方が熱膨張率は高いと考えられる。

表2 試作釉薬の各素地における上絵剥離試験結果  
(○；剥離なし，×；剥離あり)

試作釉薬	素地A	素地B	素地C
石灰釉a	○	○	×
石灰釉a + 能登珪藻土5%	○	○	×
石灰釉a + 能登珪藻土10%	○	○	×
石灰釉a + 能登珪藻土20%	○	○	×
土灰釉a	○	×	×
土灰釉a + 能登珪藻土5%	×	×	×
土灰釉a + 能登珪藻土10%	×	×	×
土灰釉a + 能登珪藻土20%	×	○	×
石灰釉b	○	○	○
石灰釉b + 能登珪藻土5%	○	○	○
石灰釉b + 能登珪藻土10%	○	○	○
石灰釉b + 能登珪藻土20%	○	○	○

## 4. 結 言

珪藻土ブロック廃材の九谷焼成形型への活用、焼成珪藻土粉末の九谷焼釉薬への活用を検討し、以下の結果を得ることができた。

- (1) 従来の石膏型は、鑄込み回数20回で劣化するのに対し、珪藻土の型は、鑄込み回数100回でもほとんど劣化しないことが明らかになり、石膏型に比べ5倍の耐久性があることが確認された。
- (2) 型打ち成形の型は、従来の素焼きの型と比較して、離型性、表面強度とも問題のないことが明らかになった。
- (3) 珪藻土の型の表面処理は、工具の摩耗を減らすため加工後に焼成収縮が起らない900℃で焼成する方法が最適であると考えられる。
- (4) 珪藻土を添加した釉薬は、珪藻土に特徴的な緑黄色になることが確認され、3種類の素地に対して上絵剥離しにくい調合が明らかになった。

## 謝 辞

本研究を遂行するに当たり、珪藻土ブロック廃材をご提供頂いた能登燃焼器工業(株)の舟場慎一氏、および型打ち試験にご協力頂いた(株)妙泉陶房の山本高寛氏に感謝します。

## 参考文献

- 1) 佐々木直哉，北川賀津一．県内廃棄物資源を有効活用した省エネ仕様耐火断熱材の開発．石川県工業試験場研究報告．2015, no. 64, p. 57-60.
- 2) 佐々木直哉．能登珪藻土を利用した石膏3Dプリンタ用材料の開発．石川県工業試験場研究報告．2019, no. 68, p. 51-57.
- 3) 丸越工業(株)，日本ダイヤコム工業(株)，石川県．珪藻土入り造形用材料及び珪藻土製品の製造方法．特許第7272562. 2020-10-29.
- 4) 高橋宏，若林数夫．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.
- 5) 佐々木直哉，竹田大樹，高橋宏．3次元切削加工による機能性珪藻土製品の開発．石川県工業試験場研究報告．2021, no. 70, p. 35-41.
- 6) 高橋宏，佐々木直哉，木村裕之．花坂陶石水簸残渣を活用した釉薬の開発．石川県工業試験場研究報告．2022, no. 71, p. 42-47.