

# 低火度天草陶石を用いた白薩摩焼素地の調製に関する研究

窯業部 寺尾剛, 神野好孝, 川原キクエ, 田畑一郎

## The Preparation Study of White Satsuma Pottery Body using Low Refractory Amakusa Pottery Stone

Tsuyoshi TERAO, Yoshitaka KAMINO, Kikue KAWAHARA, and Ichiro TABATA

低火度天草陶石を白薩摩焼用素地に用いた研究の結果、低火度天草陶石をボールミル及びアクアマイザーで微粉碎した試料は、可塑性に乏しく成形が困難であること、この微粉碎陶石を用いた白薩摩焼素地の調製試験では、カオリンを多く配合すると、貫入が発生しなかったこと、可塑性及び成形性が改善された配合陶石と入来カオリンを50%程度ずつ調合すると、茶じみが無く、かつ貫入が入っており、水漏れのない素地が出来ること、この配合陶石を用いた素地坯土は市販坯土より焼成強度が高く、理想的な薩摩焼素地になり得ることなどがわかった。

### 1. 緒言

天草陶石はチタン分の含有が極めて少なく、可塑性が大きいので、昔から有田焼などの高級磁器の原料として用いられ、世界的にも有名な陶磁器原料である。しかし最近は良質資源の枯渇化が問題となっている。然るに、長石を含む低火度天草陶石は現在の技術では焼成変形が大きいので未利用のまま大量に放置されており、その量は約5億トンといわれている。

一方、長石を含む低火度陶石を20~30  $\mu\text{m}$  以下に微粉碎して、乾式プレス成形および焼成を行えば、従来の磁器の2倍以上の曲げ強度が得られることが浜野ら<sup>1)</sup>によって報告されている。

長石を含む未利用の低火度天草陶石を20~30  $\mu\text{m}$  以下に微粉碎して、低温焼成により従来の磁器より高強度の磁器を製造するための研究が、平成2~4年度において工業技術院九州工業技術試験所を中心として、4公設研究機関、2協同組合との共同研究として実施された。研究内容としては低火度陶石原料の品質管理、陶石の微粉碎技術、陶土の磁選・水熱処理による精製技術の開発、新陶土の陶磁器原料としての性能評価であった。

当センターも平成3~4年度において、精製陶土の薩摩焼原料としての性能評価をテーマとして参画した。

白薩摩焼は吸水性のある精陶器質の素地に貫入の発生す

る透明釉を施釉するため、ある程度の茶じみが発生することは必然である。しかし近年その茶じみによる汚染の少ないものが消費者の要望として多くなってきている。

白薩摩焼の原料は、古くから指宿・山川のカオリン質粘土と加世田砂（笠沙陶石）が伝統的に用いられてきた。しかし良質原料の枯渇化、および原料精製コスト等の問題から、最近では県内産の原料を用いて良質な白薩摩焼陶土を工業的に製造することは困難になってきている。

このため、低火度天草陶石を用いて、茶じみが少なく、かつ強度の強い白薩摩焼素地の調製を研究した。

### 2. 微粉碎陶石を用いた調製

#### 2. 1 実験

##### 2. 1. 1 試料

低火度陶石試料としては、上田陶石合資会社の門の迫採掘場の四等低火度陶石を約10mm以下に粗砕したものをポットミルで24時間粉碎したのち、さらにアクアマイザーで2.5時間粉碎し、HGMS処理（FW-31/2, #6, I=0.5）したものである（以下HGMS処理物と呼ぶ）。またニュージーランド産のカオリン（以下N.Z.カオリンと記す）と蛙目粘土は市販のものを用いた。用いた原料を原料(I)とし、化学組成を表1に、X線回折図を図1に、粒度分布を図2に示す。

表1 原料(1)の化学組成 Wt %

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
HGMS 処理物	76.95	0.002	14.34	0.50	0.005
N.Z. カオリン	48.66	0.05	36.00	0.18	0.001
蛙目粘土	52.10	0.89	31.72	1.33	0.01

	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig.loss
	0.09	0.07	1.36	2.48	0.01	2.75
	0.03	0.04	0.07	0.00	0.11	14.26
	0.33	0.17	0.12	1.46	0.02	11.74

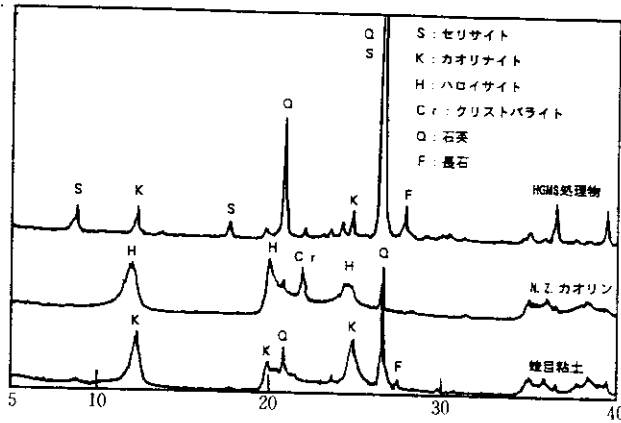


図1 原料(1)のX線回折図

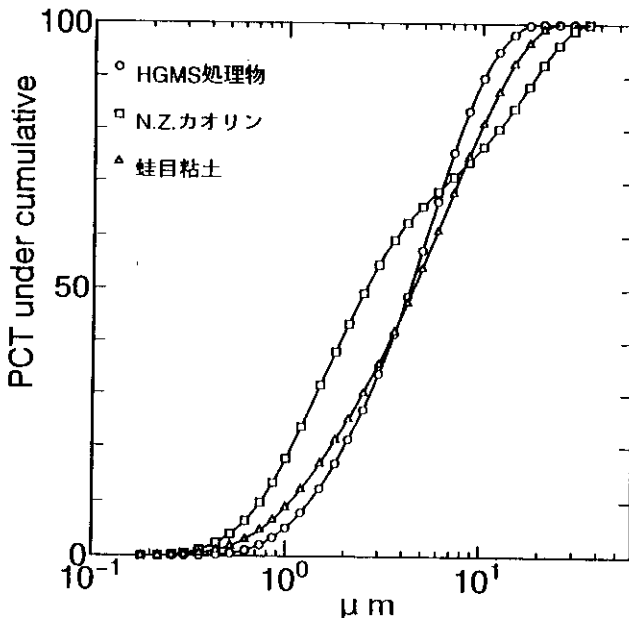


図2 原料(1)の粒度分布

図1の原料(1)のX線回折図より、低火度陶石はセリサイト、カオリナイト、石英、長石より、N.Z. カオリンはハロイサイト、クリストバライトより、蛙目粘土はカオリナイト、石英より構成されていることがわかる。表1の原

料(1)の化学組成からノルム計算で求めた鉱物組成を表2に示す。

表2 原料の鉱物組成 wt %

	セリサイト	カオリン	石英	長石	その他
HGMS 処理物	10.6	17.0	52.4	19.3	0.7
N.Z. カオリン	0.0	92.9	6.1	0.7	0.3
蛙目粘土	6.3	72.5	12.6	5.4	3.2

図2の粒度分布よりHGMS 処理物は、平均粒径4.3μm、最大粒径20.6μmと良く粉砕された試料であるが、1μm以下の微粒分が5%程度と粘土分の含有が乏しいことがわかる。

2. 1. 2 杯土及び釉薬の調製

過去に行った白薩摩焼素地の研究からカオリン質の杯土が茶じみ、水漏れの防止に良好であったので<sup>2,3)</sup>、本研究ではN.Z. カオリンをベースとし、低火度陶石を長石の代替として用い、蛙目粘土の組合せで配合した。坯土は所定の割合に配合したものを湿式ポットミルで2時間粉砕したのち、水分を調整して調合した。釉薬は釜戸長石60%、合成土灰35%、蛙目粘土5%の組成で配合したものを、湿式ポットミルで3時間粉砕し、素焼素地に施釉した。表3に坯土の調合を、表4にノルム計算で求めた鉱物組成を示す。

表3 坯土の調合 wt %

No.	1	2	3	4	5	6
HGMS 処理物	10	20	30	10	20	30
N.Z. カオリン	80	70	60	70	60	50
蛙目粘土	10	10	10	20	20	20

表4 調合坯土の鉱物組成 wt %

	セリサイト	カオリン	石英	長石	その他
No. 1	1.7	83.2	11.4	3.1	0.6
2	2.8	75.7	16.0	5.0	0.5
3	3.8	68.1	20.6	6.8	0.7
4	2.3	81.2	12.0	3.7	0.8
5	3.4	73.6	16.7	5.5	0.8
6	4.4	66.0	21.3	7.4	0.9

2. 1. 3 成形及び焼成

器物としてのロクロ成形で湯呑を成形した。焼成はガス炉(0.3m<sup>3</sup>)を用いて、酸化炎雰囲気中でSK 7及びSK 8まで9時間焼成を行った。

2. 1. 4 貫入及び茶じみと水漏れの観察

焼成した器物について貫入の状況と茶じみの発生を観察した。茶じみは各々の器物に市販の緑茶のティーパックを

いれ、水漏れと24時間経過後の茶じみの状態を目視により判別した。

2. 1. 5 焼成物の物性測定

器物と同じ条件で焼成したテストピースについては吸水率と焼成収縮を測定した後、熱膨張の測定とX線回折による生成鉱物の同定を行った。釉薬の熱膨張は器物と同じ条件で別に単独で塊状に焼結した後測定試料を切り出し熱膨張を測定した。

2. 2 結果と考察

HGMS 処理物は可塑性に乏しく、単独での成形は困難であった。これは粒度分布結果からもわかるように、ボールミル及びアクアマイザーで微粉碎したため、粒度分布の幅が狭く、微粒成分が少ないなど粒度構成が適切でなかったため、ダイラタンシーな性質になったためと思われる。

焼成物のX線回折図を図3に示す。これより、焼成後の素地はムライト、クリストバライト、石英などより構成されていることがわかる。

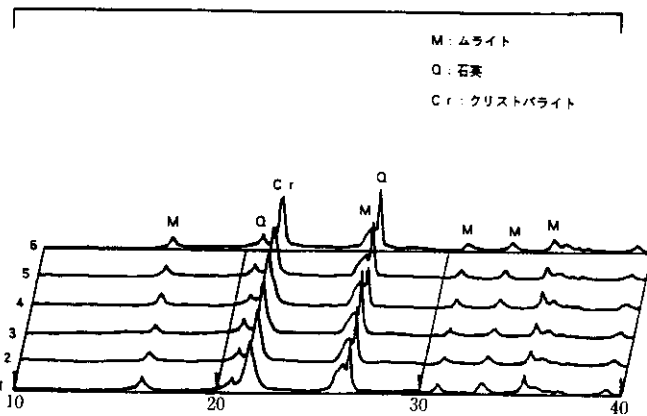


図3 焼成物のX線回折図 2θ (CuKα)

焼成物の貫入、茶じみの状況、吸水率、全収縮率及び素地と釉薬の熱膨張率の差の測定結果を表5に示す。

表5 貫入、茶じみ及び物性測定結果

No.	貫入	茶じみ	吸水率%	熱膨張率差%
1	無し	無し	16.3	0.0058
2	無し	無し	16.2	△0.0333
3	無し	無し	15.6	△0.0163
4	無し	無し	15.3	0.0193
5	無し	無し	14.7	△0.0045
6	無し	無し	13.0	△0.0017

△は750℃～室温で素地の収縮が釉薬より大きいこと、すなわち熱膨張率差がマイナスになっていることを示す。

表5の結果より今回の実験ではすべての試料で茶じみは無いが、貫入も入っていないことが分かる。また素地と釉

薬との熱膨張差が殆ど無いか、または素地が釉薬より収縮の大きいことを示している。

これは長石の代替として用いたHGMS処理した低火度陶石が長石以外に石英やカオリン・セリサイト等を含み長石単独より耐火度が高いため、焼結過程でのガラス化が進展せず石英が多く残留したことに起因すると思われる。また調合に於てカオリンの割合を大きくしたことにより、クリストバライトの生成を増大させたことも、素地の収縮を大きくした原因と考えられる。

このことから低火度陶石の割合を更に増やすと、カオリンの量が減少するのでクリストバライトの生成量が少なくなり、素地の収縮が小さくなるため、貫入が発生してかつ茶じみの少ない範囲に調節することが可能と考えられる。

3. 配合陶石を用いた調製

3. 1 実験

3. 1. 1 試料

配合陶石は天草陶石協同組合で粉碎・配合された陶石で、皿山脱鉄35%、浜平脱鉄35%、蛙目粘土10%、共立DK-7 20%により構成されたものである。素地の調合には入来カオリンとしては、入来カオリン(有)から購入した製紙コート用のグレードのものを、入来素焼粉はこれを素焼きしたものを、また蛙目粘土は前回と同じ試料を用いた。用いた原料を原料(II)とし、化学組成を表6に、X線回折図を図4に、粒度分布を図5に示す。

表6 原料(II)の化学組成 wt %

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO
配合陶石	77.36	0.00	14.74	0.24	0.001	0.01
入来カオリン	47.35	1.31	35.67	0.69	-	0.04
蛙目粘土	52.10	0.89	31.72	1.33	0.01	0.33
入来素焼粉	54.80	1.52	41.28	0.80	-	0.04

CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig.loss
0.18	1.42	3.68	0.002	2.35
0.10	0.15	0.06	-	13.60
0.17	0.12	1.46	0.02	11.74
0.11	0.17	0.07	-	-

図4の原料(II)のX線回折図より、配合陶石はセリサイト、カオリナイト、石英、長石より、入来カオリンはカオリナイト、石英より、蛙目粘土はカオリナイト、石英より構成されていることがわかる。表6の化学組成からノルム計算で求めた鉱物組成を表7に示す。

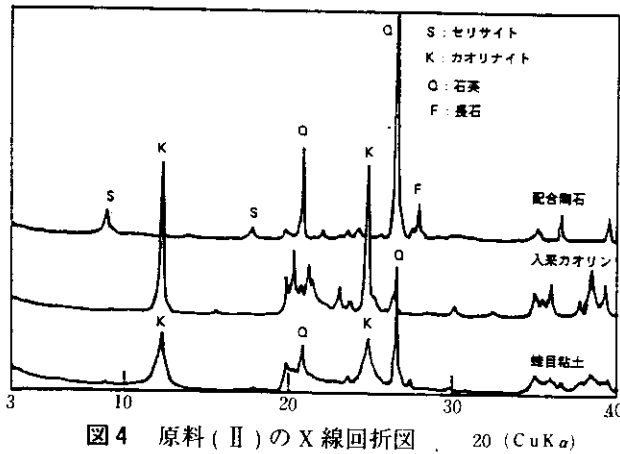


図4 原料(Ⅱ)のX線回折図 2θ (CuKa)

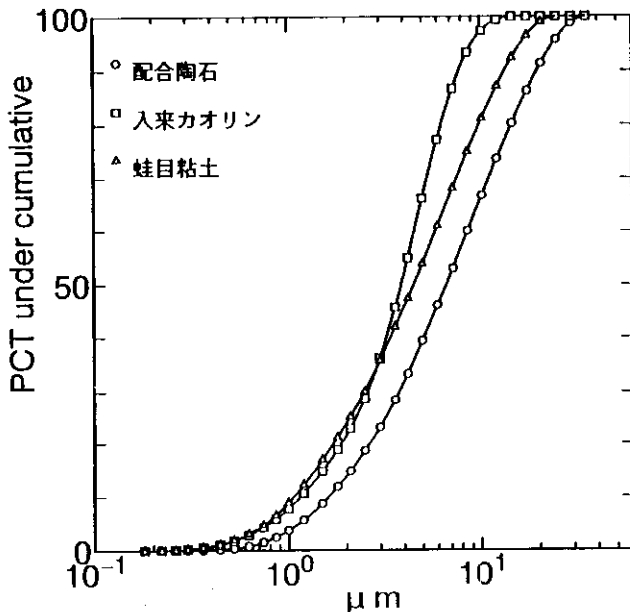


図5 原料(Ⅱ)の粒度分布

表7 原料(Ⅱ)の鉱物組成 wt %

	セリサイト	カオリン	石英	長石	その他
配合陶石	15.6	10.7	49.9	22.9	0.9
入来カオリン	0.3	91.0	4.8	1.4	2.5
蛙目粘土	6.3	72.5	12.6	5.4	3.2
入来素焼粉	0.3	89.8	5.5	1.6	2.8

3. 1. 2 素地及び釉薬の調製

素地の調製においては、焼成強度を高めることと、貫入の安定した発生を図るため、配合陶石の割合を増加し、入来カオリン、蛙目粘土及び入来カオリンの素焼粉を配合した。釉薬は前回と同じものを素焼素地に施釉した。表8に坯土の調合を、表9に調合坯土の鉱物組成を示す。

表8 坯土の配合 wt %

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配合陶石	90	80	80	70	70	70	60	60	60	60
入来カオリン	10	20	10	30	20	10	40	30	20	10
蛙目粘土			10		10	20		10	20	30

No.	11	12	13	14	15	16
配合陶石	50	40	30	20	50	50
入来カオリン	50	60	70	80	40	30
蛙目粘土					10	20

表9 配合坯土の鉱物組成 wt %

No.	セリサイト	カオリン	石英	長石	その他
1	14.1	18.7	45.4	21.4	0.4
2	12.5	26.7	40.9	19.2	0.7
3	13.1	24.9	41.7	19.6	0.7
4	11.0	34.8	36.4	17.0	0.8
5	11.6	32.9	37.1	17.5	0.9
6	12.2	31.1	37.9	17.9	0.9
7	9.5	42.8	31.8	14.9	1.0
8	10.1	40.9	32.6	15.3	1.1
9	10.7	39.1	33.4	15.7	1.1
10	11.3	37.2	34.2	16.1	1.2
11	7.9	50.8	27.3	12.7	1.3
12	6.4	58.9	22.8	10.5	1.4
13	4.9	66.9	18.3	8.4	1.5
14	3.3	74.9	13.8	6.2	1.8
15	7.9	50.7	27.4	12.7	1.8
16	7.9	50.6	27.5	12.7	1.8

表8の調査において、No. 15, 16は入来カオリンの一部をセルベンに置き換え、焼成収縮を小さくすることをねらったものである。

3. 1. 3 成形及び焼成、貫入及び茶じみと水漏れの観察、焼成物の物性測定

これらは前回と同様に行った。強度の測定は5mm×10mm×50mmの試験体を作成し、島津製作所(株)製強度試験機を用いてスパン30mm、加圧速度0.5mm/minで3点曲げ試験法により曲げ強度を測定した。強度の算出は次式により行った。

曲げ強さ  $\sigma_f$  (kgf/cm<sup>2</sup>) =  $3PL / 2bh^2$  ここでPは破壊時の加重(kgf)、Lは下部支店間距離(cm)、bは試験片の幅(cm)、hは試験片の厚さ(cm)である。

3. 2 結果と考察

配合陶石は、九州工業技術試験所・熊本県工業技術センター及び天草陶石協同組合において、前年度の反省から可塑性の改善を行うために配合、粉碎方式が検討なされ、その結果、成形性が向上したが、単独での成形はまだ困難であった。このことは図5の粒度分布曲線において粗粒分の含有が増加したことなどからも推察できる。

焼成物のX線回折図を図6に、熱膨張差、貫入、茶じみ、吸水率、収縮率、可塑性の測定の結果を表10に、素地と釉薬の熱膨張率差を陶土の配合を示した三角図に書き込んだ

結果を図7に示す。

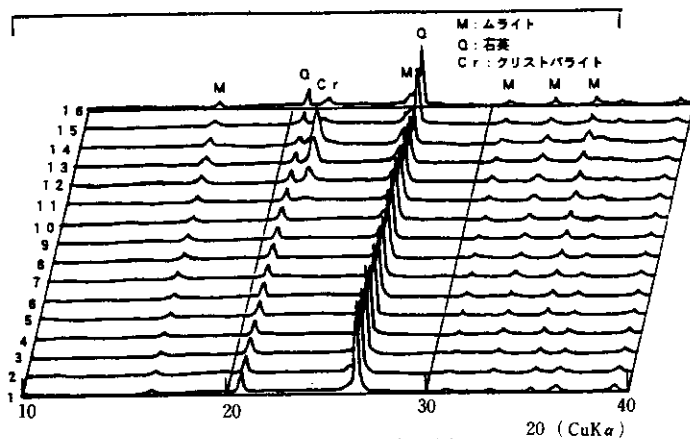


図6 焼成物のX線回折図

図6より、焼成後の素地はすべてムライト、クリストバライト、石英などより構成されていることが判る。特にNo. 1~10は石英、ムライトだけであるが、No. 11~16においてはクリストバライトのピークが見られる。

表10及び図7より熱膨張率はNo. 11が最も大きく次にNo. 15, 12が続いている。このことはクリストバライトの生成により素地の収縮がなだらかになり熱膨張率差が大きくなったものと考えられる。しかしNo. 13, 14のようにクリストバライトが非常に多いと結晶の相転移にともなう異常収縮により熱膨張率差が小さくなる傾向を示す。その他は素地と釉薬との熱膨張率が0.1%程度より小さいため貫入の発生が少ないことを示している。

表10 貫入、茶じみ及び物性測定結果

貫入	茶じみ	吸水率%	全収縮率%	熱膨張率差%	可塑性	
1	無し	無し	0.00	15	0.0078	無し
2	無し	無し	0.00	16	0.0491	やや有り
3	無し	無し	0.00	16	0.0260	やや有り
4	無し	無し	0.00	17	0.0759	やや有り
5	無し	無し	0.00	16	0.0779	有り
6	無し	無し	0.00	16	0.0891	有り
7	無し	無し	0.00	17	0.1134	有り
8	無し	無し	0.00	18	0.1015	有り
9	無し	無し	0.00	17	0.0853	有り
10	無し	無し	0.00	16	0.1093	有り
11	有り	無し	0.00	18	0.1622	有り
12	有り	無し	0.02	19	0.1351	有り
13	無し	無し	0.07	19	0.1238	有り
14	無し	無し	0.12	19	0.0490	有り
15	有り	無し	0.00	17	0.1491	有り
16	有り	無し	0.02	16	0.1326	有り

今回の試験の中ではNo. 11, 12, 15, 16は茶じみが少なく、かつ貫入が入っているという、理想的な薩摩焼素地であることがわかる。

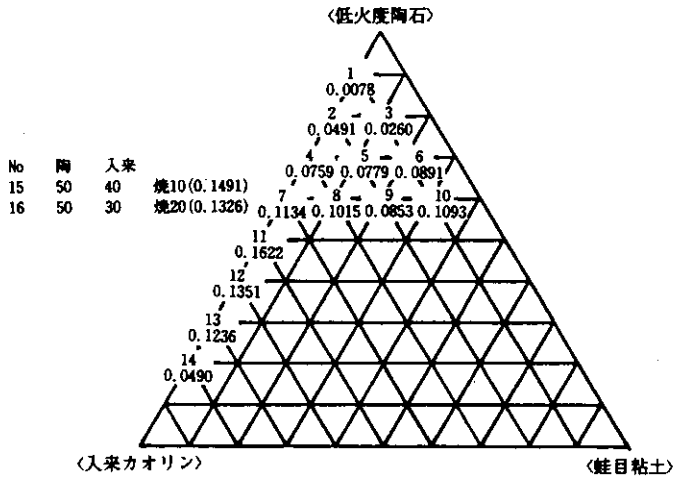


図7 配合表と熱膨張率差

次にNo. 11, 15, 16及び現在市販されている薩摩焼陶石の焼成物の曲げ強度測定結果を表6に示す。

表6 曲げ試験結果

	曲げ強度(試料数) (kg/cm <sup>2</sup> )	標準偏差	変動係数 (%)
NO. 11	982(7)	0.77	7.9
NO. 15	677(7)	0.24	3.5
NO. 16	564(7)	0.44	7.7
市販陶土	581(7)	0.43	7.4

この結果よりNo. 11は市販の白薩摩焼陶土より強度が70%上昇していることがわかる。これは配合陶石を用いることによって焼結が進んだために強度が高まったものと考えられる。このことは吸水率のデータからも裏付けられる。No. 15, 16は焼成収縮を小さくするように改善するために入来カオリンの一部をセルベンに置き換えたせなのであるが、収縮率はセルベンが増すほど小さくなり、かつ市販の白薩摩焼陶土と同程度の強度を保っている。

以上のように、配合陶石を用いて白薩摩焼の特徴である釉薬上に貫入を発生させる素地を調製するには、配合陶石にカオリンを50%程度添加することがもっとも適切であることがわかった。このときの膨張率差は今回の測定結果で0.13~0.17%以上の範囲にある。また低火度陶石を用いることで素地の強度を70%強化できることがわかった。

#### 4. 結 言

低火度天草陶石を白薩摩焼用素地に用いた研究の結果、次のようなことがわかった。

- ① 低火度天草陶石をボールミル及びアクアマイザーで微粉砕した試料は、可塑性に乏しく成形が困難である。
- ② この微粉砕陶石を用いた白薩摩焼素地の調製試験では、

カオリンを多く配合すると、貫入が発生しなかった。

- ③ 可塑性及び成形性を調整した配合陶石と入来カオリンを50%程度ずつ調合すると、茶じみが少なく、かつ微細な貫入が入っており、水漏れがない白薩摩焼素地が出来る。
- ④ 配合陶石を用いた素地坏土を用いると市販坏土より焼成強度が高く、理想的な薩摩焼素地が出来る。  
(地域ミニプロ)

## 参 考 文 献

- 1) 浜野ら：日本セラミックス協会学術論文誌， 2， 99 (1991)
- 2) 袖山研一ら：鹿児島県工業技術センター研究報告， 2， 85 (1988)
- 3) 寺尾剛ら：鹿児島県工業技術センター研究報告， 4， 45 (1990)