

## 環境配慮型陶磁器製造技術に関する研究（第 2 報）

吉田 博和\* 尾上 彩\* 南部 比呂美\* 仁平 敬治\*

### 1. はじめに

省資源・省エネルギー、産業廃棄物の有効利用等が社会的な重要課題となっている中、陶磁器製造業界でも他の産業分野と同様に低環境負荷型の製造技術開発が取り組むべき課題となっている。

県内の工芸陶磁器（笠間焼）業界においても、製造工程で発生する焼き損じの再利用に取り組む陶芸家有志のグループ「かさましこ再生土の会」の活動等、環境配慮型陶磁器への関心や意識が高まっている。本研究は、笠間地域産の粘土に廃陶磁器・廃ガラスを添加し、一般的な笠間焼の焼成温度である約1250℃を100℃程度低下させた1150℃で焼成できる素地及び釉薬の開発を目標とした。

### 2. 目的

前報<sup>1)</sup>の通り、笠間焼産地で多用されている粘土（素地）の物性値を参考に開発する素地の目標を1150℃焼成で曲げ強度 30MPa 以上、煮沸吸水率 5%以下と設定した。今年度は、笠間産粘土に廃陶磁器と廃ガラスを同時に添加して目標値を満たす素地開発に取り組んだので報告する。釉薬についても有用な知見が得られたので併せて報告する。

### 3. 研究内容

#### 3.1 使用原料

素地開発の試験に使用した原料を表 1 に示す。主原料である粘土として、「笠間単味」または「笠間土」（いずれも笠間焼協同組合における商品名）を用いたが、「笠間土」は「笠間単味」に他産地の粘土をブレンドしたものである。廃陶磁器に当たる原料として用いた食器用セルベンは、市販品であるが粒度が 0.5～1.0mm 程度の粗粒であるため、予めポットミルを用いて乾式粉碎を行い、所定の篩を通過したものをを用いた。笠間土シャモットは、笠間土を 5mm 角程度に成形し、乾燥、本焼成したものをフレットミルで粉碎し、所定の篩を通過したものをを用いた。この時の本焼成は、電気炉による酸化焼成で、最高温度 1250℃まで 100℃/h で昇温し 1 時間保持後、自然冷却した。

表 1 素地配合試験の使用原料

分類		原料名
主原料	笠間産粘土	笠間単味（笠間焼協同組合）
		笠間土（笠間焼協同組合）
副原料	廃ガラス	ガラス粉W
		ガラス粉C
	廃陶磁器	食器用セルベン（市販）
		笠間土シャモット

表 1 に示した各原料の蛍光 X 線分析による元素分析値（ガラスビード法、FP 法）を表 2 に示す。ガラス粉 W と C は、いずれもソーダ石灰ガラスであり、ほぼ同様の元素組成を示した。しかし、レーザー回折式粒度分布測定装置により分析した平均粒径は、それぞれ 42、13 μm であり、この粒度分布の違いが素地の物性に影響を与えることが予想される。廃磁器に当たる原料として用いた「食器用セルベン」は、一般的な食器系の磁器よりもカルシウム (CaO) やリン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の含有量が多いと考えられる。

表 2 素地配合試験に用いた原料の元素組成 (%)

	笠間産粘土		廃ガラス (ガラス粉)		廃陶磁器	
	笠間 単味	笠間 土	W	C	食器用 セルベン	笠間土 シャモット
LOI	7.1	6.2	0.4	0.4	0.1	0.02
SiO <sub>2</sub>	60.5	65.2	72.5	72.5	51.0	68.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.3	22.5	1.9	2.9	22.0	24.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	2.5	0.2	0.3	0.2	2.9
TiO <sub>2</sub>	0.7	0.6	-	tr.	0.1	0.6
CaO	0.3	0.3	8.9	10.6	13.2	0.3
MgO	0.7	0.5	4.5	1.0	0.7	0.5
K <sub>2</sub> O	1.8	1.7	0.7	1.0	2.0	1.8
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.4	10.7	11.0	0.6	0.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	tr.	0.1	-	-	9.2	0.1

#### 3.2 素地配合試験

笠間産粘土 - ガラス粉 W の 2 原料による配合では、ガラス粉 W 添加量が 5%（乾燥重量比、内割）で曲げ強度と煮沸吸水率の目標値達成のためにはやや不足し、10%程度で目標値まで近付けられ、15%添加すると過剰であることは前報<sup>1)</sup>で報告した。

これらの結果を踏まえ、今年度は笠間産粘土 - 廃ガラス - 廃陶磁器の 3 原料での開発を試みたが、廃ガラスの種類をガラス粉 W、配合量を 10%前後とする配合を中心に検討を行った。試験片の作製については、まず各原料を乾粉で計量し、水を加えて練り土の状態にしたものを 80×30×12mm 程度に加工した。これを金型に入れて 20kgf/cm<sup>2</sup> 程度で加圧成形した後、自然乾燥させて電気炉で酸化焼成を行った。焼成は、最高温度を 1110、1130、1150、1170、1190℃の 5 条件として、100℃/h で昇温し、1 時間保持後、自然冷却した。

乾燥収縮率・焼成収縮率・全体収縮率、煮沸吸水率、曲げ強度の測定や評価等は全て前報<sup>1)</sup>と同様の方法で行なった。

### 3.3 釉薬配合試験

前報<sup>1)</sup>では、一般的な石灰透明釉に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源であるフリットを添加した基礎釉について、1150±20℃焼成における結果を報告した。この結果を受け、フリットを用いた基礎釉に種々の酸化金属を添加した色釉等について検討を行った。更にフリット (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いずに、亜鉛華 (ZnO)、素地試験に用いたガラス粉 W 等、熔融作用の強い原料を用いて、1150℃焼成を可能にする基礎釉および色釉について検討を行い、有用な知見を得たので併せて報告する。表3にフリットを使用した基礎釉のゼーゲル式を示す。表4および表5には、文献<sup>2,3)</sup>を参考に設定したフリット未使用の基礎釉試験の条件を示す。なお、全ての配合について比較のために焼成は1130, 1150, 1170℃の3条件で行なった。これを含め、試験片作製は全て前報<sup>1)</sup>と同様に行った。

表3 フリットを使用した基礎釉 (ゼーゲル式)

透明釉	0.2KNaO	0.30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0・2.5SiO <sub>2</sub>
	0.8CaO	0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
マット釉	0.2KNaO	0.40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0SiO <sub>2</sub>
	0.8CaO	0.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

表4 ネフェライト - ガラス粉 W による基礎釉試験

	ネフェライト	ガラス粉 W
NW-1	50%	50%
NW-2	40%	60%
NW-3	30%	70%
NW-4	20%	80%
NW-5	10%	90%

表5 亜鉛華を使用した基礎釉 (ゼーゲル式)

0.22KNaO	0.4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5SiO <sub>2</sub>
0.39CaO		
0.37ZnO		
0.02MgO		(乳濁釉)

## 4. 研究結果と考察

### 4.1 素地配合試験

#### 4.1.1 笠間単味と笠間土の比較

図1に笠間単味または笠間土80% - ガラス粉W10% - 食器用セルベン10%とした時の焼成温度と焼成体の煮沸吸水率・曲げ強度の関係を示す。1170℃までは笠間単味の方が低吸水率・高強度であり、焼結性が高いことを示している。反面、1190℃で笠間単味ベースにおいて吸水率上昇と強度低下が見られ、この温度での焼成に耐えられないことが分かる。副原料を加えていない笠間単味あるいは笠間土を比較しても笠間単味の方が焼結が進みやすい事を反映した結果が得られた。

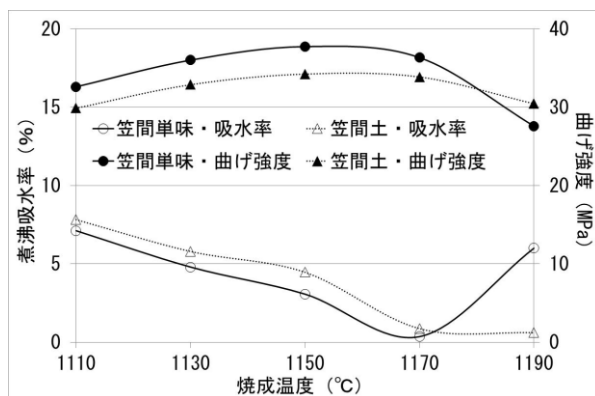


図1 笠間単味ベースと笠間土ベースの比較

#### 4.1.2 廃ガラス (ガラス粉) の検討

笠間単味 - ガラス粉W - 食器用セルベンの組合せで、食器用セルベンを10%に固定 (笠間単味とガラス粉Wの合計が90%) し、ガラス粉W添加量を6%から15%まで変化した時の煮沸吸水率の変化を焼成温度別に図2に示した。1110℃では目標である5%以下を達成できず、1130~1150℃で5%を下回っている。1170~1190℃ではガラス粉添加量10%以上で過焼成による煮沸吸水率の上昇が確認できる。他の原料組合せや曲げ強度でも、この例の様にガラス粉添加量が10%前後までは1130~1170℃の範囲で目標を満足するかやや劣る程度の性能を有するが、1190℃で過焼成となる場合が多かった。同様の傾向は、笠間産粘土 - ガラス粉Wの2成分系でも確認している<sup>1)</sup>。

配合①を笠間単味78% - ガラス粉W10% - 笠間土シャモット12%、配合②を笠間土78% - ガラス粉C10% - 笠間土シャモット12%とした時の煮沸吸水率および曲げ強度の比較を図3に示す。配合①と②は笠間土シャモット12%が共通で笠間産粘土 - 廃ガラス原料の組合せが異なる。4.1.1で記した通り、笠間単味の方が笠間土より焼結性は高いため、化学組成も粒度分布も類似したガラス粉を添加させた場合は、笠間単味を主原料とした配合①の方が高い焼結性を示すことが予想される。しかしながら、図3の通り全焼成温度で笠間土を用いた配合②の方が低吸水率かつ高強度であり、焼結性がより高い事を示す結果が得られた。この原因は、表2の通り配合①で用いたガラス粉Wと配合②で用いたガラス粉Cとで化学組成に大きな違いはないため、これらの平均粒径の違いによるものと思われる。つまり、ガラス粉Cの方が平均粒径で約30μm小さく、ガラス粉の平均粒径が小さいことによる焼結性向上への影響が大きい事に起因していると考えられる。

#### 4.1.3 廃陶磁器原料の検討

笠間土をベースにガラス粉Wの添加量を10%に固定し、笠間土シャモットまたは食器用セルベンの添加量を5~15%と変化した素地焼成体の煮沸吸水率を図4に示す。この時の試料名、原料配合比は表6の通りである。笠間土シャモットを添加したNo.1~3は、笠

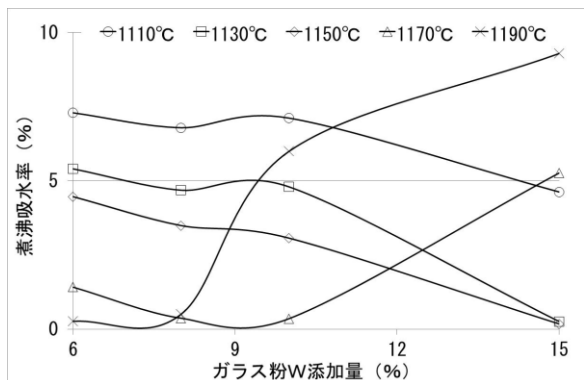


図2 ガラス粉添加量と煮沸吸水率

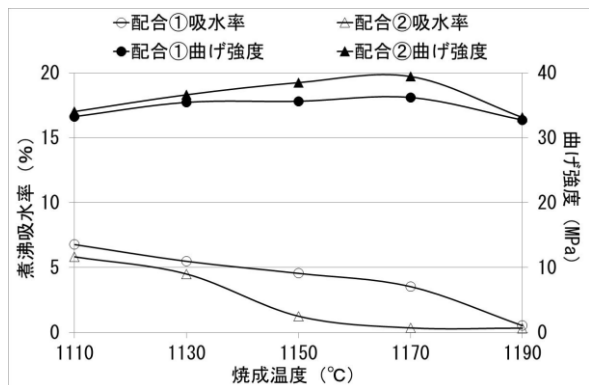


図3 ガラス粉Wとガラス粉Cの比較

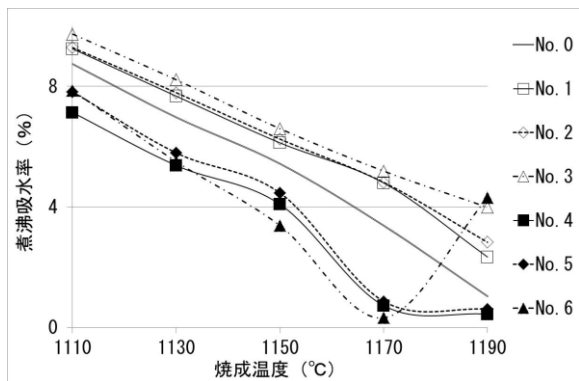


図4 廃陶磁器原料の比較

表6 素地原料配合比

試料名	笠間土	ガラス粉 W	笠間土 シャモット	食器用 セルベン
No. 0	90%	10%		
No. 1	85%	10%	5%	
No. 2	80%	10%	10%	
No. 3	75%	10%	15%	
No. 4	85%	10%		5%
No. 5	80%	10%		10%
No. 6	75%	10%		15%

間土 - ガラス粉の2原料系の場合 (No. 0) より、いずれも高い吸水率を示し、笠間土シャモットの添加が焼結を抑制してしまったと考えられる。笠間土シャモットの様な廃陶磁器粉砕物の場合、平均粒径が数 $\mu\text{m}$ オーダーで小さい程、焼結を促進する融剤的作用が大きくなると推測される<sup>4)</sup>が、今回の笠間土シャモットは平均粒径が約 $21\mu\text{m}$ とやや大きく、融剤的な作用よりも骨材的な作用の方が大きく働いたと考えられる。一方、今回用いた食器用セルベンは平均粒径が約 $19\mu\text{m}$ であったが、食器用セルベンを添加したNo. 4~6のいずれも、No. 0より低吸水率であった。これは表2に示す通り、食器用セルベンはカルシウム分を13%程度含有しており、このカルシウム分が焼結を促進している事が主な原因と考えられる。なお、No. 6では1170°Cで煮沸吸水率がほぼ0%となるが、1190°Cで急上昇し過焼成であることを示し、焼成温度幅の無い配合であるが、この様に食器用セルベンの添加量を増やすと焼成温度幅を狭くする傾向が見られた。

#### 4.1.4 配合条件の検討

これまで述べた様に、各原料の性質や組み合わせた場合の特徴について、様々な知見を得た。図3の配合②で示した様に、吸水率については1130~1190°C、曲げ強度については1110~1190°Cの全温度域で目標値を満足する配合例は得られている。しかし、いずれの場合も1110°C焼成での煮沸吸水率が5%以上であり、1150°C付近での変化が十分に緩やかではない。実際の廃陶磁器原料を用いながら、粉砕条件等も考慮した条件の最適化を図っていく必要があると考えている。

### 4.2 釉薬配合試験

#### 4.2.1 フリットを使用した色釉

前報<sup>1)</sup>に示した結果をふまえ、表3に示したゼーゲル式を基礎釉として、着色材や乳濁材を添加した色釉について、その釉調や発色について検討した。着色材としては酸化クロム、酸化マンガン、弁柄(酸化第二鉄)、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅を、乳濁材として骨灰(リン酸カルシウム)、酸化チタン、酸化錫を用いた。素地には表6中のNo. 5の配合を用いた。

着色材を加えた色釉では、透明釉・マット釉を基礎釉とした場合とも、焼成温度の違いによる釉薬発色の違いは比較的小さいと感じられ、今回試験した釉薬の中では最も発色安定性が高かった。ただし、素地中に鉄分が数%のオーダーで含有されており赤みの強い素地であるため、透明系の色釉では着色材添加量が少ない場合、素地の影響を強く受けた発色となった。

#### 4.2.2 ネフェライト - ガラス粉による釉

表4に示した配合について、1130~1170°Cで焼成したところ、全条件で十分に溶融し光沢感のある透明釉が見られた。ただし、施釉時に釉薬が厚く施された部分や焼成時に釉薬が動いて溜まった部分では、釉内部の気泡によって白濁が見られた。

表4中の配合NW-3の透明釉に4.2.1で記した着色材を添加した色釉の釉調や発色について検討した。配合NW-3のゼーゲル式を表7に示す。この系の色釉の特徴

として、通常の焼成温度（1250℃前後）では得られにくい、低温焼成（1150℃前後）ならではの鮮やかな発色を示す釉薬が得られた事が挙げられる。加えて、1130℃焼成では鮮やかな発色を示すが、1150～1170℃では透明感・光沢感が増す反面、発色がくすむ釉薬も多く見られ、焼成温度によって発色が変化しやすい傾向が強い事も分かった。例えば、酸化クロムでは0.5～5.0%（外割）添加した配合の試験を行ったが、2%以下の場合で鮮やかな緑の蛍光色が得ることができた。ただし、この場合では1130℃でいずれも鮮やかな緑の蛍光色が得られたが、焼成温度が高くなる程くすんだ発色となった。発色安定性を高めるには、発色の鮮やかさには欠けるが、酸化クロムは3%以上の添加が望ましい。今回のガラス粉を用いた釉の特徴として、縁や釉際等で不透明な白色となる場合があった。この欠点を活かした加飾への展開も考えられるが、いずれにせよ、これらの釉薬を使用する際は注意が必要である。なお、ガラス粉を用いた配合では水中での原料粉末の沈降が激しいため、沈降防止の目的で必要に応じてベントナイトを2%添加した釉薬で試験した。

表 7 配合 NW-3 のゼーゲル式

0.57KNaO	0.21Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1SiO <sub>2</sub>	
0.25CaO			
0.18MgO			(透明釉)

#### 4.2.3 亜鉛釉

フリットやガラス粉を用いずに、焼成温度幅を広げる効果の強い亜鉛華を使用して1150℃で焼成可能な乳濁釉を得るために、種々のゼーゲル式を持つ石灰亜鉛釉の比較検討を行った。焼成温度の違いによる釉調や発色の変化が比較的緩やかな表 5 の乳濁釉を基礎釉として着色材を添加する試験を行った。なお、この時の基礎釉は1130～1170℃の焼成温度範囲で低いほど白く、高くなるにつれて灰色がかった。

酸化金属を添加した色釉は、全体的に鮮やかさが抑えられた渋い発色を示すものが多かった。また、細かい斑点が目立つものも見られた。焼成温度の違いによる発色の変化は比較的小さい傾向にあった。酸化クロムを0.5%添加した場合の赤みを帯びたベージュの発色、酸化銅を0.75%添加した場合のパール状の光沢をもつ水色等の良好な発色が得られた。

#### 5. まとめ

笠間産粘土をベースとして、廃ガラス、廃陶磁器を添加して 1150℃焼成可能な素地の原料配合比について目途が立った。今後は、「かさましこ再生土の会」の活動で実際に用いる廃陶磁器粉砕物を用いた場合や、ガラス粉の粉砕条件（粒度分布）、還元焼成した場合等について検討を進めていく予定である。

釉薬についても様々な知見が得られた。今後、還元焼成を含め焼成条件の違いによる発色の違いを検討しながら、良好な配合で試作を重ね配合提案をしていく必要があると考えている。

#### 参考文献

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告第40号（2012）
- 2) 愛知県産業技術研究所研究報告（2002）
- 3) 岐阜県セラミックス研究所研究報告（2010）
- 4) 岐阜県セラミックス研究所研究報告（2007）等