

京都陶磁器業界における坏土及び釉薬課題について（その１）

窯業系チーム 田口 肇，鈴木 芳直，岡崎 友紀，橋田 章三，
稲田 博文，荒川 裕也，高石 大吾

要 旨

陶磁器製造業界における原料の枯渇化等の問題が取りざたされている中，京都業界においてもこれまで坏土の製造販売を担っていた企業が２社廃業した。その内の１社が製造販売してきた陶土は，京焼・清水焼の重要な素地として，長く地場業界に使用されてきた。今回の陶磁器原料の供給状況の変化をうけ，その陶土に関する今後の業界対応を目的に基礎物性データの構築を行った。その結果，寸法特性，曲げ強さ，熱膨張特性について有効な知見が得られた。また，その企業が製造し，今回供給停止となった使用頻度の高い石灰釉についても，化学成分分析を通し，それに代わる調査を得たことから，今後も継続して商品が製作できる状況がつくれた。

１．緒言

現在全国的に窯業原料の枯渇化や供給の停止，また品質の不安定化等が問題となっている状況の中，地場で原料が採取できない京都の陶磁器業界においては，製作活動を持続可能にすべく，原料確保とそれら原料の品質管理は非常に重要である。

そのような状況下において，令和元年８月から９月にかけて，地場業界に陶土及び磁土の製造・供給を担ってきた企業がそれぞれ１社ずつ廃業した。陶土を供給してきた企業では域内業界が使用する重要な石灰釉も製造していたが，今回その提供も途絶えた。

現在京都では，陶土と磁土の供給企業が各１社となった状況であり，今後のものづくりを支える上で坏土ならびに釉薬に関する基礎データ及び代替品の製造に向けた技術の構築は地場の技術支援を使命とする京都市産業技術研究所（以下京都市産技研）にとって，益々重要な業務となる。

そこで今回は，廃業した企業の内，陶土を取り扱ってきた企業Ａ社の坏土について，今後の業界支援を目的に基礎物性データの構築を行った。また，企業Ａ社が製造し，今回供給が途絶えた石灰釉の代替の調査についても業界の要望を踏まえ検討を行った。

２．実験方法

2.1 坏土について

企業Ａ社の製品の中で，使用頻度が高い陶土として上信楽坏土と赤合わせ坏土がある。今回はこれら坏土について，基礎物性を測定した。

なお，現行の坏土（以下現行品）が過去のもの（以下

過去品）と比較し，特性がかなり変化している状況を踏まえ，平成３年（１９９１年）に実施した各種坏土（素地）の基礎物性（曲げ強さ，熱膨張係数，寸法特性）との比較を行った。

2.1.1 化学成分分析について

原料に関する化学成分分析は，ガラスビード法により試料を作製し，（株）リガク製波長分散型蛍光Ｘ線装置 ZSX-Primus II による測定を行った。定量値は，FP 法による半定量法を用い，得られた結果に対し，前もって測定した強熱減量の値とガラスビード作製条件を基に再計算により得た。定量値の信頼性を評価するため，耐火物技術協会が提供する蛍光Ｘ線分析用耐火物標準物質 JRRM102 についても同様の方法を行い，認証値との比較を行うことで，得られた結果に対する評価を行った。

2.1.2 寸法特性について

図１に示す坏土による試験体を作製し，ノギスで 50 mm の印を入れたのち，焼成後における長さを測定し，式（１）により全体収縮率を求めた。

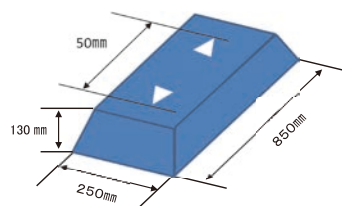


図１ 試験体

$$\text{全収縮率} = \frac{50 - \text{焼成後の長さ}}{50} \times 100 \cdots \cdots (1)$$

2.1.3 曲げ強さについて

曲げ強さは、(株)島津製作所製オートグラフ AG-Xplusを用い、スパン50mm、荷重速度0.5mm/min、3点曲げ法により測定した。

測定用試験体は、石膏型を用いた充填鋳込成形にて12mmφ×120mmの形状に成形した。鋳込泥漿は、解膠剤の水ガラスを0.8%と水分量が32%になるよう調製した。

2.1.4 熱膨張特性について

熱膨張測定は、試験体を直径約5mmφ、長さ約20mmの円柱状に作製し、(株)リガク製TMA8310により昇温速度10℃/minで700℃まで測定した。得られた熱膨張率より熱膨張係数を算出した。

2.1.5 焼成条件について

寸法特性、曲げ強さ、熱膨張特性についての試験体は電気炉を使用し、図2に示す酸化焼成条件により焼成した。

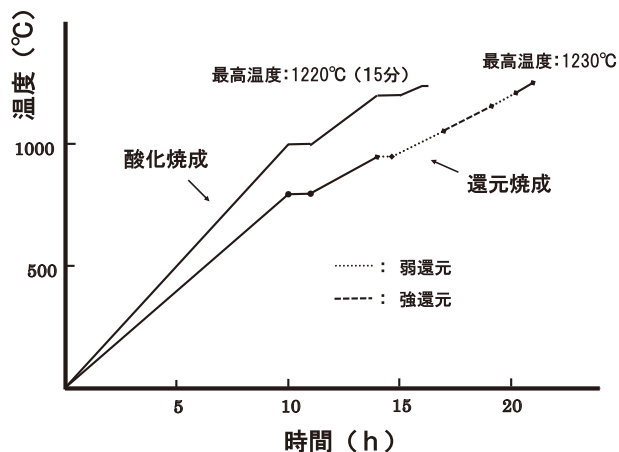


図2 焼成パターン

2.2 釉薬について

京都業界では、染付釉として使用頻度の高い一号石灰釉をこれまで2社が供給してきた。しかし、その内の1社が廃業した。業界では、2社の一号石灰釉を混合して使用することも多く、企業A社の釉薬について代替となる釉薬が求められた。

釉薬の配合を設計するため、化学成分分析を行い、その結果を基に、ゼーゲル式に変換し、その一号石灰釉に使用されていた原料情報を参考に、入手できない原料についてはゼーゲル式の特徴を考慮し、代替となる原料で釉薬の調合を導き出した。

2.2.1 使用原料について

今回使用した原料の化学成分値を表1に示す。

表1 釉薬原料の化学成分値

	単位: mass%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	lg-loss
洋広長石	67.9	18.5	0.09	0.19	0.07	6.09	6.68	0.01	0.44
天草陶石	80.2	13.5	0.11	0.02	0.07	3.10	0.14		2.66
石灰石	0.20	0.08		54.7	0.79	0.04	0.79		43.2
珪石	98.9	0.06	0.41						0.06

2.2.2 焼成条件について

一号石灰釉の使用は通常染付釉であり、その焼成は還元焼成である。そのことから、電気炉を用いた図2による還元焼成を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 坯土について

3.1.1 化学成分について

得られた分析値の結果を表2に示す。また、その結果

表2 坯土の化学成分値およびノルム計算結果

		化学分析値 (単位: mass%)									簡易ノルム計算による配合割合		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	lg-loss	粘土成分	珪石成分	長石成分
上信楽	過去品 ^{※)}	64.54	22.23	1.18	0.19	0.25	1.90	0.38		7.80	51	33	16
	現行品	69.00	19.10	0.89	0.24	0.24	1.30	0.16		7.86	45	44	11
赤合わせ	過去品 ^{※)}	66.07	19.78	3.99	0.39	0.58	2.20	0.48		5.87	41	35	24
	現行品	70.60	17.30	2.87	0.23	0.34	2.00	0.34	0.66	4.88	38	46	16
JRRM102	分析値	75.70	13.40	3.78	0.05	0.62	0.18	0.37	0.45	0.13			
	認証値	80.47	13.79	3.97	0.04	0.67	0.14	0.30	0.45				

※) 京都市陶磁器試験場創立90周年記念誌掲載データ(1986年)

を基に、ノルム計算による結果も併せて表2に示す。

なお、ノルム計算は、坏土を構成する鉱物を曹長石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、正長石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、灰長石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、カオリナイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、石英(SiO_2)として求めた。

ノルム計算の結果、上信楽坏土と赤合わせ坏土ともに現行品が過去品よりも、粘土成分と長石成分が少なく、珪石成分が多くなっていることが分かった。

3.1.2 寸法特性、曲げ強度、熱膨張特性について

上信楽坏土及び赤合わせ坏土における過去品と現行品の得られた各種物性値を表3に示す。

表3 各種坏土における過去品と現行品の物性

		全収縮率 (%)	曲げ強さ (MPa)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$)
上信楽坏土	過去品	12.2	41.0	5.1
	現行品	11.2	29.4	7.5
赤合わせ坏土	過去品	14.0	36.0	6.0
	現行品	13.1	39.1	6.4

表3を基に、全収縮率に関する上信楽坏土と赤合わせ坏土の過去品と現行品の比較図を図3に、同様に曲げ強さの比較図を図4に示す。熱膨張特性については、室温から700℃までの熱膨張曲線を図5に示す。

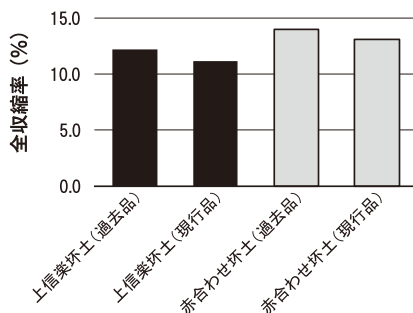


図3 各種坏土の過去品と現行品の全収縮率の比較

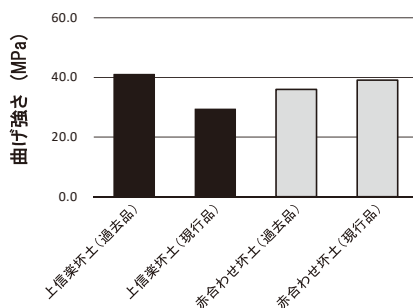


図4 各種坏土の過去品と現行品の曲げ強さの比較

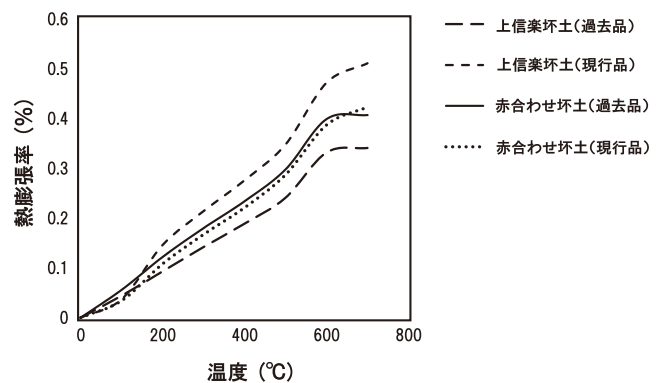


図5 各種坏土の過去品と現行品の熱膨張曲線

寸法特性については、上信楽坏土及び赤合わせ坏土ともに、過去品に比べ現行品の収縮率が小さいことがわかる。この値から焼成時における仕上がり寸法を得るための成形時における寸法割合を算出すると、上信楽坏土については、過去品が1.14倍、現行品が1.13倍、赤合わせ坏土については過去品が1.16倍、現行品が1.15倍となる。このことから、寸法特性については過去品と現行品において変化は少ないことが分かる。

曲げ強さについては、上信楽坏土で、現行品と過去品を比較すると現行品の方が、低いことが分かる。その原因として、素地の粒度や素地中におけるカオリナイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)からの加熱変化によるムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)の生成が考えられる。表2のノルム計算結果より、現行品が過去品に比べ、カオリナイトの割合が少ないことから、生成されるムライトも少ないことが予想される。ムライトは素地の曲げ強さを大きくすることから、その生成が少ない現行品においては曲げ強さが小さくなる傾向にあることが推察される。

赤合わせ坏土においては、上信楽坏土とは異なり、現行品の方が、曲げ強さが大きい。その原因については、ムライトの生成以外に、酸化鉄による影響があると推察される。この原因については、今後検討を試みる。

熱膨張特性において、上信楽坏土では表3より現行品が過去品に比べ熱膨張係数が大きな値を示している。表2のノルム計算結果より、現行品は過去品に比べ、珪石成分が多く、粘土成分が少ないことが分かる。陶器素地においては素地中の石英含有量が増加する、またムライトの含有量が少なくなることで熱膨張係数が大きくなる¹⁾ことが報告されており、現行品の熱膨張係数が過去品より大きくなった原因と一致する。現在、業界では現行品において透明釉に貫入(クラック)が発生しなくなっ

た、また、釉薬が剥がれるといったことが起っており、今回の結果は、その原因解明に役立つものであり、また今後の坯土設計を行う上でも有効な知見であることが示唆された。

赤合わせ坯土においては、現行品と過去品でそれほど違いはなかった。上信楽坯土同様、現行品においてはノルム計算の結果より素地中における珪石成分が増加し、粘土成分が減少していることから、熱膨張係数が大きくなることが予想される。しかし、図5より熱膨張率の変化は素地中の珪石由来である270℃近辺のクリストバライト結晶による α/β 転移及び570℃近辺の石英結晶に伴う α/β 転移による急激な熱膨張率の変化への影響は認められない。これについては曲げ強さ同様、素地中の酸化鉄による影響が考えられるが、原因については今後検討を試みる。

3.2 釉薬について

3.2.1 ゼーゲル式と調合について

蛍光X線分析により得た半定量値の結果を表4に示す。

表4 市販一号石灰釉薬の化学分析値

単位 :mass%								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	lg-loss
62.0	9.64	0.30	12.10	0.19	3.08	1.60	0.05	9.87

この化学組成値を基に変換したゼーゲル式を以下に、そのゼーゲル式から求めた調合結果を表5に示す。

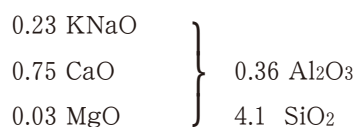


表5 試作釉薬の調合

単位:g			
洋広長石	天草陶石	石灰石	珪石
26.6	34.7	20.0	18.88

3.2.2 釉性状について

表5の調合を基に得られた釉薬のテストピースの結果を図6に示す。

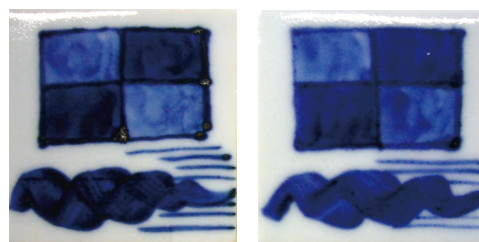


図6 一号石灰釉薬の市販品と試作品の釉性状
左：市販品 右：試作品

目視による判断から、供給が途絶えた釉薬と同等の釉性状が得られたことから、この調合による有効性が示唆され、実際に業界でも使用されている。

4. まとめ

これまで京焼・清水焼の重要な素地として、長く地場業界に使用されてきたが、現在供給が途絶えた上信楽坯土と赤合わせ坯土について、現行品に対する基礎物性を測定し、その基礎データを過去品と比較することで、今後の坯土設計に役立つ知見が得られた。また、その知見を活かし、坯土提供企業への技術提供を行う事で、地場の陶磁器業界における安定した持続可能なものづくりに役立てることの可能性も示唆された。

釉薬における代替品の調合については、現行品と同等の釉性状が得られたことから、今後も継続して製品が作れる状態をつくることのできた。また、組成の化学分析を通して、そのゼーゲル式が得られたことで、今後使用原料の入手不可や化学組成の変動に対応できる状況が確立できた。

参考文献

- 1) 素木洋一、窯業協会誌, 72, 54 (1964).