

石垣産磁器素地の特性について

窯業室 与座範弘 宜野座俊夫
花城可英 照屋善義

まえがき

石垣島に産する磁器原料については、昭和58年度に島内8箇所から20試料を採取し、それらの化学組成や耐火度及び鉱物組成等の基礎的特性について調査研究を行なった。その結果、磁器原料として使用可能なセリサイト質粘土をはじめ、カオリン質粘土、陶石質原料及び長石等が賦存することが明らかになった¹⁾。

一般に陶磁器の坯土は、原料の土石を粉碎—水簸—配合—混練等の処理を行なうことにより調製される。磁器素地においても単味原料から調製される場合と、粘土、長石及び珪石等の複合原料を細かく粉碎し配合調製する場合とがあり、その成形方法もロクロ成形、鑄込成形その他多様である。

石垣産磁器素地については、昭和57年当工業試験場において、石垣市宇大嵩に賦存するセリサイト質粘土を用いて試作されたことがある。

本研究は前年度に引き続き、比較的多量に賦存するセリサイト質粘土、ハロイサイト質粘土及び陶石質原料について配合試験、鑄込性状及び焼成性状、その他窯業の性質について検討したので、その結果について報告する。

1. 試料の採取地と賦存状況

前年度に採取した試料のうち、試験に供した試料の採取地と賦存状況を図1と表1に示す。

試料の概観は、大嵩粘土(C)が可塑性に富むのに対し、大嵩粘土(D)とあかいし石は可塑性に乏しい。



図1. 試料の採取地点

表1. 試料と賦存性状

No.	試料名	採取地	鉱床の特徴と試料の性状	乾燥呈色
1	大嵩粘土(C)	大嵩部落南東側林道	花崗岩の風化帯に賦存、可塑性は大きい が硫化物の混入が観察される。	白色
2	大嵩粘土(D)	大嵩部落南側林道	丘陵部の露頭から採取、可塑性に乏しい。	淡黄色
3	あかいし石	明石部落西方牧場入口	導水管工事跡の露頭付近に転石あるいは 岩盤の一部として賦存している。	白色

2. 試料の調製と生性状

2.1 試料の調製

各原料はボールミルで粉碎し、篩を通し脱水・風乾した後供試料とした。その工程を図2に示す。

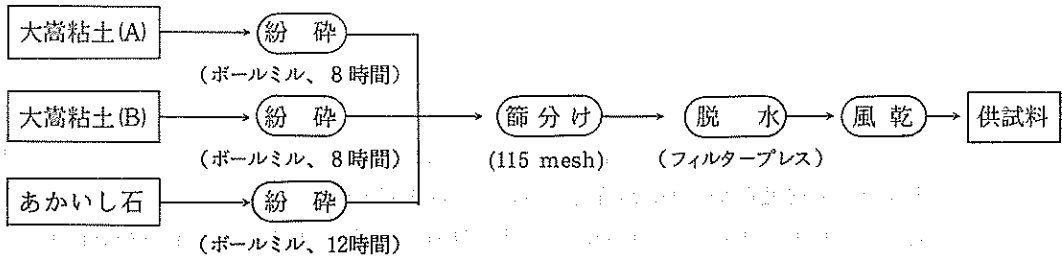


図2 原料の処理工程

2.2 試料の粒度分布

各試料の粒度分布をアンドレアゼンピペット法により求めた。その結果を図3に示す。

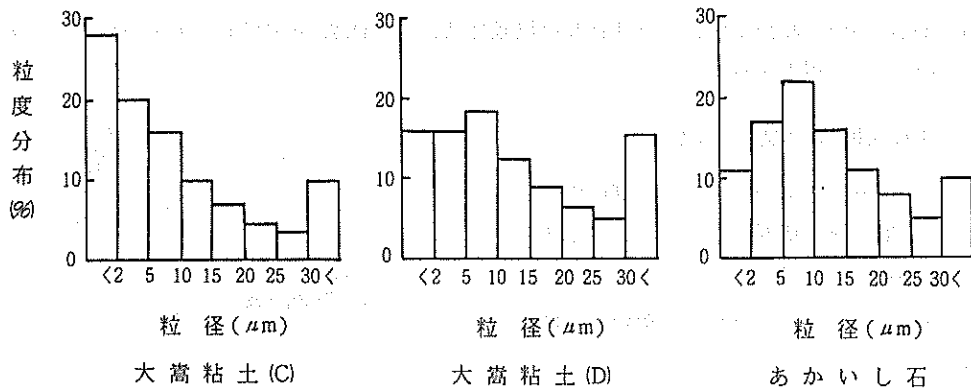


図3 試料の粒度組成

大嵩粘土(C)は $2\mu\text{m}$ 以下の粘土分が28%であるに対し、大嵩粘土(D)は各々16%、11%と少ない。ここで3試料の粒度組成について $5\mu\text{m}$ 以下を微粒分、 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ を中粒分、 $20\mu\text{m}$ 以上を細粒分に区分すると、大嵩粘土(C)は微粒分、大嵩粘土(D)は中粒分、あかいし石は細粒成分とみなすことができる。

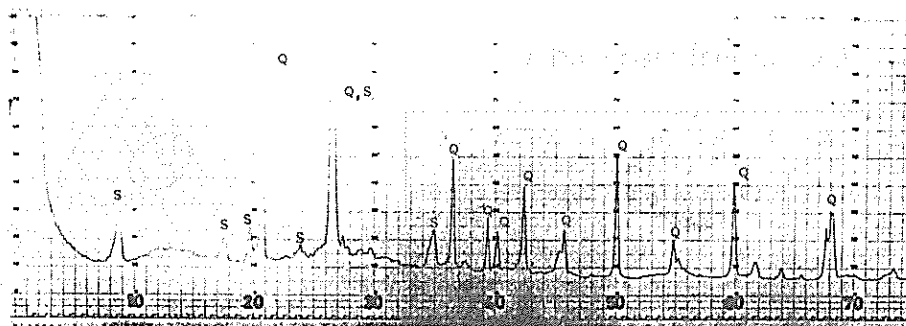
2.3 試料の化学組成と耐火度及び鉱物組成

各試料の化学組成と耐火度を表2に、粉末X線回折図を図4に示す。

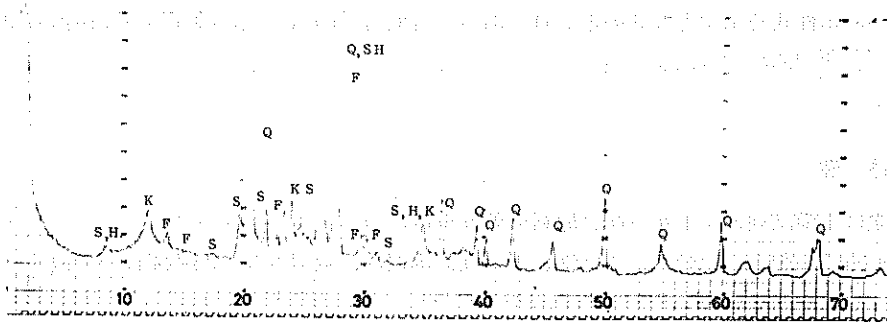
焼成呈色と関係する鉄分(Fe_2O_3)の含有量は、大嵩粘土(C)と大嵩粘土(D)が各々1.02%、1.09%であるのに対してあかいし石は0.59%である。一方、酸化チタン(TiO_2)の含有量は他産地と比較して高く、白色度にも影響を与えているものと考えられる。

表 2 試料の化学組成と耐火度

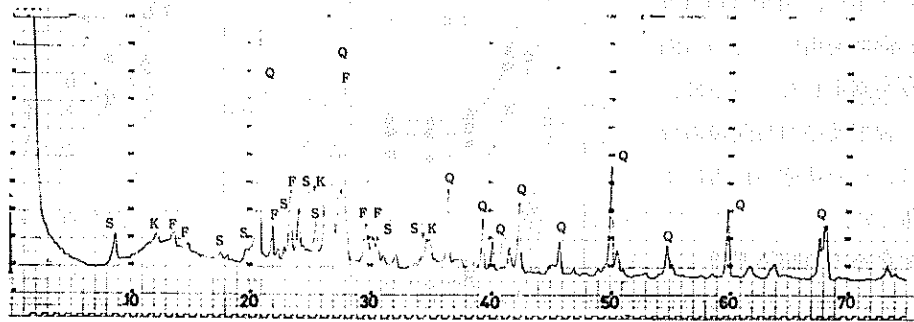
No.	試料名	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	Ig. Loss %	耐火度
1	大嵩粘土(C)	77.9	13.8	1.02	0.11	—	0.59	3.88	0.23	2.28	SK 17 ⁺ (1,490°C)
2	大嵩粘土(D)	67.8	20.8	1.09	0.16	—	0.12	2.12	0.98	5.82	SK 26 ⁺ (1,590°C)
3	あかいし石	74.8	15.0	0.59	0.13	—	0.54	4.15	0.99	2.47	SK 15 (1,435°C)



大嵩粘土(C)



大嵩粘土(D)



あかいし石

S:セリサイト H:ハロイサイト K:カオリナイト

Q:石英 F:長石

図 4 試料の X 線回折図

X線回折の結果から各試料には次の鉱物を含有する。

大嵩粘土(C)……セリサイト、石英

大嵩粘土(D)……ハロイサイト、セリサイト、石英、長石

あかいし石……セリサイト、カオリナイト、石英、長石

3. 素地配合試験

粒度組成の結果から配合試験は中粒成分のあかいし石を一定にし大嵩粘土(C)、大嵩粘土(D)を表3に示す配合系について検討した。

表3. 試料の配合割合と示性式

配合番号	配合割合			示性式		
	大嵩粘土(A)	大嵩粘土(B)	あかいし石	粘土分	長石分	珪石分
配合系Ⅰ	50	20	30	27.3	26.9	45.8
配合系Ⅱ	40	30	30	29.3	26.6	44.1

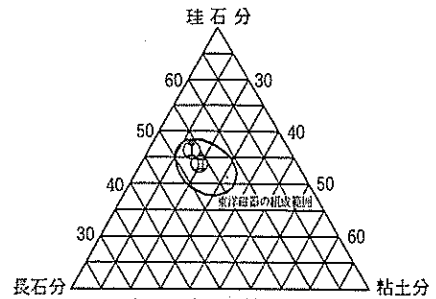


図5. 配合素地の組成

各配合系の示性式を示すと表3のとおりである。各配合系の示性式は図5の東洋磁器の組成範囲におさまり、典型的な軟質磁器であることを示している²⁾。以下では、各配合系について鑄込性試験を行なった。

4. 鑄込性

鑄込泥漿は予備試験の結果から配合原料の乾燥重量に対し、水分35%~38%、水ガラス0.1%~0.5%の範囲で調製し、流動性、着肉性、曳糸性、排泥性、脱型性及び24時間後の分散性について試験した。これらの結果を図6と表4に示す。

なお、流動性は泥漿50mlの流下時間(秒)で示し、着肉性はDIN規格の石膏型を用いてその着肉量と肉厚を測定した。曳糸性、排泥性、脱型及び24時間後の分散性等は、その状態の良否によって判断した。

4.1 配合系Ⅰの鑄込泥漿

一般的に鑄込泥漿はなるべく少ない水分と水ガラスを使って調製するのが得策である。

この配合系における水分と水ガラスの違いによる流動性の変

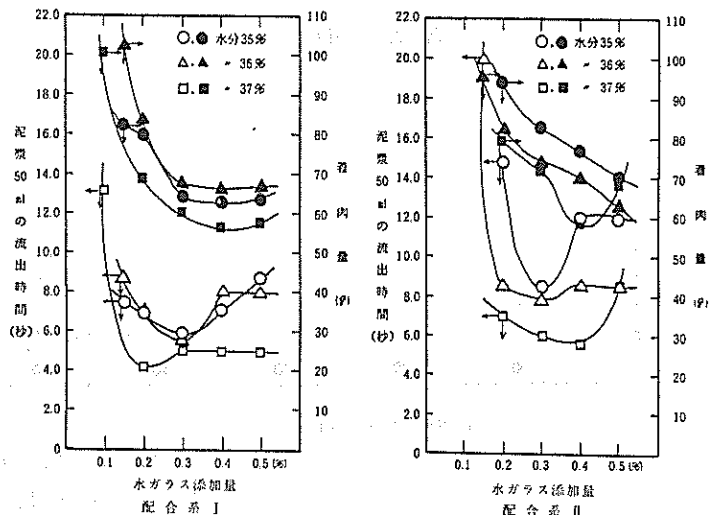


図6. 泥漿の流動性と着肉量の変化

表 4. 配合素地の鑄込性状

配合系	水分添加量 (%)	水ガラス添加量 (%)	流動性 (秒)	着肉		肉厚 (mm)	曳索性	排泥性	脱型性	24時間後の分散性
				着肉量 (g)	肉					
配合系 I	35	0.15	7.5	82.1	—	—	×	×	×	○
		0.2	6.7	79.9	6.8	—	○	○	○	○
		0.3	5.9	64.2	5.1	—	○	○	○	○
		0.4	7.1	62.6	4.9	—	○	○	○	△
		0.5	8.7	63.5	5.2	—	○	○	○	△
大嵩粘土(C) 50 %	36	0.15	8.7	102.4	8.3	—	○	×	×	○
		0.2	7.0	83.5	7.4	—	○	×	×	○
		0.3	5.4	67.1	5.3	—	○	○	○	○
		0.4	8.0	65.9	5.3	—	○	○	○	○
		0.5	7.9	66.7	5.0	—	○	○	○	△
あかいし石 30 %	37	0.1	13.2	100.8	9.4	—	×	×	×	△
		0.2	4.2	68.9	5.7	—	△	○	○	○
		0.3	5.0	59.5	4.5	—	○	○	○	○
		0.4	5.0	56.9	4.5	—	○	○	○	×
		0.5	5.0	57.7	4.7	—	△	○	○	×
配合系 II	35	0.15	25.0	112.9	9.3	—	×	×	×	○
		0.2	14.8	94.5	9.7	—	×	×	×	○
		0.3	8.5	83.1	7.9	—	○	○	○	○
		0.4	12.0	77.1	6.6	—	○	○	○	△
		0.5	12.0	70.2	6.1	—	○	○	○	△
大嵩粘土(C) 40 %	36	0.15	20.0	95.6	—	—	×	×	×	○
		0.2	8.5	81.5	7.3	—	○	○	○	○
		0.3	7.8	73.9	6.3	—	○	○	○	○
		0.4	8.5	69.0	5.8	—	○	○	○	△
		0.5	8.5	62.4	5.1	—	○	○	○	×
あかいし石 30 %	37	0.2	6.5	79.1	7.5	—	○	×	×	○
		0.3	6.0	73.0	6.5	—	○	○	○	○
		0.4	5.6	58.5	4.5	—	○	○	○	△
		0.5	8.5	68.6	5.9	—	○	○	○	△

○：良い △：やや良い ×：悪い

化は、水分の添加に伴って、当然のことながら流動性は良くなる傾向を示している。一方、0.2%から0.3%の水ガラス添加では流動性は良いが、それ以上の添加では逆に流動性が悪くなり凝集する傾向がある。

この配合系の良い水分と水ガラスの関係は水分35%と36%の場合に水ガラス0.3%、水分37%に対しては0.2%の水ガラスが最も良い。

着肉量は水分の増加とともに減少することが予想されるが、この配合系では水分35%よりも水分36%の方が着肉性が良く、また水ガラスを増すに従って着肉量は減少するが、0.3%以上の水ガラス添加ではほぼ一定になる。

また、水ガラスの量を0.4%～0.5%とすると凝集する傾向があり、24時間後の分散性では凝固する。曳索性、排泥性及び脱型性は、水分の多い少ないに拘らず、水ガラスが少なく流動性の悪い泥漿程不良となる。

以上の結果から、配合系Ⅰの良好な泥漿の水分と水ガラスの量は次の通りである。

水分 (%)	水ガラス (%)
35	0.3
36	0.3
37	0.2

4.2 配合系Ⅱの鑄込性

配合系Ⅰに対し大嵩粘土(C)を10%減らし大嵩粘土(D)を10%増やすこの配合系では、水ガラスの量が0.3%までは水分が増えるに従って流動性が増すが、水ガラス0.4%以上になると各々の水分量に対しても流動性が悪くなり凝集する傾向を示す。この配合系の良好な流動性を与える条件は水分35%と36%の場合、水ガラスの添加量は0.3%、また水分37%の場合は水ガラス0.4%が最も良い。

着肉性は水分が多くなるに従って減少する。また、曳索性や排泥性、脱型性及び分散性は配合系Ⅰと同様な傾向を示す。

この配合系の良好な泥漿の水分と水ガラスの量は次の通りである。

水分 (%)	水ガラス (%)
35	0.3
36	0.3
37	0.4

以上の鑄込性の結果から、以下の試験には配合系Ⅰ及び配合系Ⅱとも水分36%、水ガラス0.3%の条件で泥漿を調製し、それぞれの試験体を作製した。

5. 配合素地の乾燥性状と耐火度

配合系Ⅰと配合系Ⅱの鑄込成形素地について乾燥性状を調べた。試験体(10mm ϕ ×100mm)は石膏型を用いて鑄込成形し、風乾後の乾燥収縮率及び乾燥強度を測定した。その結果を表5に示す。

乾燥収縮率及び乾燥強度は配合系の違いによる差がなく、耐火度も同じ値を示している。乾燥曲げ強度が小さいのは配合原料に占める粘土分が少なく、強度に影響を与えているものと考えられる。

表 5. 配合素地の乾燥性状

配合	乾燥収縮率(%)	乾燥強度(kgf/cm ²)	乾燥呈色	耐火度
配合 I	1.22	4.2	白色	SK17 ⁺ (1,490℃)
配合 II	0.93	4.8	白色	SK17 ⁺ (")

6. 焼成性状

両配合系の鑄込素地を 1,220℃、1,240℃、1,260℃、1,280℃の各温度で30分間保持した焼成物と 1,240℃で0分、10分、20分及び30分保持した焼成物について焼成性状、白色度、透光度、鉱物組成、微構造、熱膨張等について試験した。

なお、各試験体は、試験用 L.P.G 窯 (0.1m³) を使用し窯内の CO (一酸化炭素) ガス濃度が 1% ~ 2% の還元雰囲気中で焼成した。

6.1 焼成収縮率 (図 7、図 8)

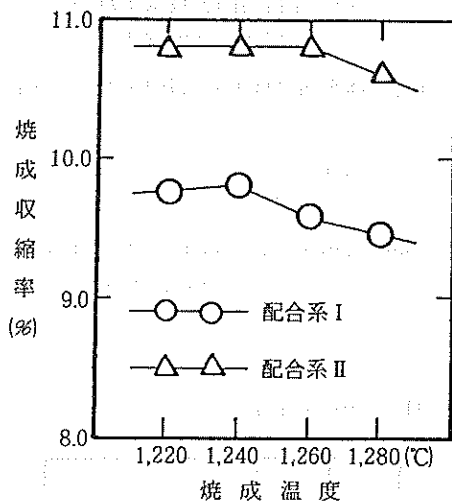


図 7 焼成温度と焼成収縮率の変化

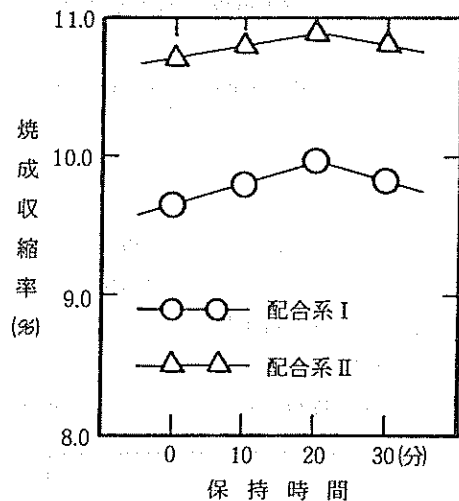
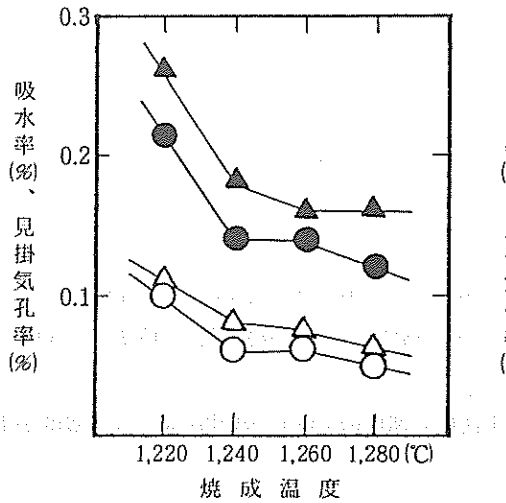


図 8 保持時間と焼成収縮率の変化

焼成収縮率の測定は、10mmφ×100mmの試験体を石膏型により鑄込成形して用いた。その結果を図 7 と図 8 に示す。

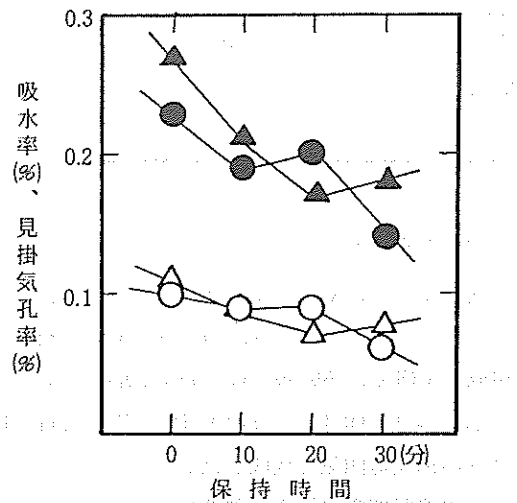
配合系 I の焼成収縮率は 9.8% 程度で、焼成温度の違いによる差はみられない。配合系 II の焼成収縮率はおよそ 10.8% で、配合系 I よりも若干高い値を示している。これは、配合系 II の方がハロイサイトを多く含むことによるものであると考えられる³⁾。一方、保持時間の違いによる焼成収縮率は、配合系 I では 9.8%、配合系 II では 10.8% と焼成温度の違いによる焼成収縮率とほぼ同じである。

6.2 吸水率及び見掛気孔率 (図9、図10)



○ 配合系 I の吸水率 △ 配合系 I の見掛気孔率
● 配合系 II " ▲ 配合系 II "

図9 焼成温度と吸水率及び見掛気孔率の変化



○ 配合系 I の吸水率 △ 配合系 I の見掛気孔率
● 配合系 II " ▲ 配合系 II "

図10 保持時間と吸水率及び見掛気孔率の変化

吸水率及び見掛気孔率の測定は40mm×40mm×5mmの試験体を鋳込成形して用いた。その結果を図9と図10に示す。

両配合系とも焼成温度が高くなるに従って吸水率及び見掛気孔率が減少の傾向を示すが、配合系IIの方が配合系Iよりもその特性値が大きい。1,240℃での保持時間の違いによる変化は、保持時間が長くなればなる程、吸水率、見掛気孔率が減少する傾向を示すが、配合系IIの方が配合系Iよりその特性値が大きい。これらの吸水率は各れも0.1%以下であり、この焼成温度及び保持時間では両配合系とも充分磁器化しているものと考えられる。

6.3 かさ比重 (図11、図12)

焼成温度、保持時間の違いによるかさ比重の変化を図11と図12に示す。

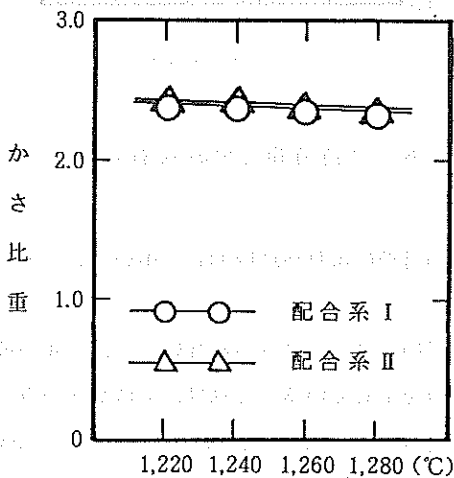


図11 焼成温度とかさ比重の変化

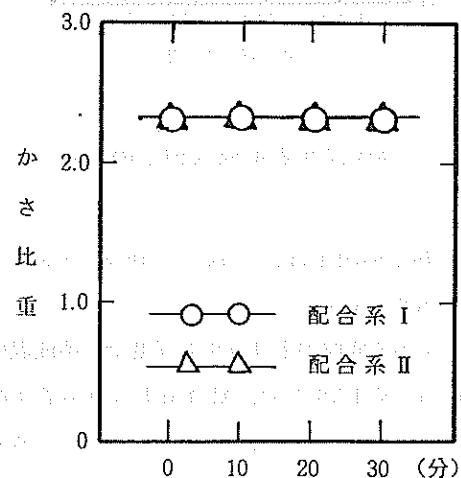


図12 保持時間とかさ比重の変化

図より、焼成温度、保持時間及び配合素地の違いによるかさ比重の変化は殆んど見られない。このことは、いずれの温度でも素地の焼結の傾向を示している。

6.4 焼成曲げ強度 (図13、図14)

焼成収縮率を測定した試料について焼成曲げ強度を測定した。その結果を図13と図14に示す。

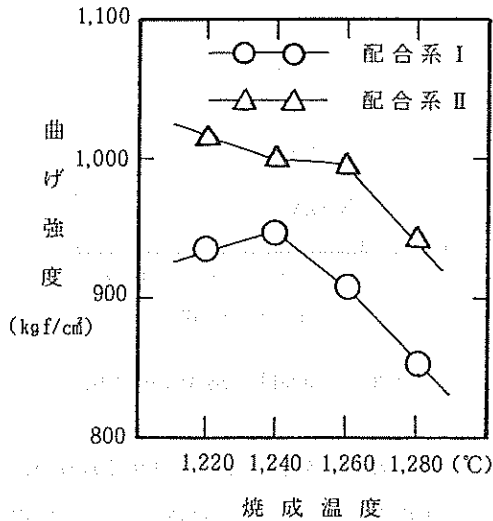


図13 焼成温度と曲げ強度の変化

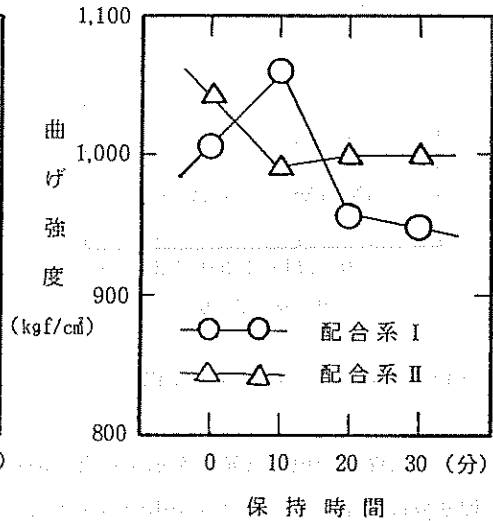


図14 保持時間と曲げ強度の変化

曲げ強度は 850 ~ 1,060 kgf/cm² の範囲にあって、一般的に高い値を示している。焼成温度の違いによる曲げ強度の変化は、焼成温度が 1,240 °C で大きく、それ以上の温度では小さくなる傾向を示す。また、保持時間の違いでは配合系 I が 1,240 °C、10 分間保持で非常に高い値を示すのが特徴的である。一方、配合系の違いでは、配合系 II の強度が大きい。

6.5 白色度と透光度 (図15、図16、図17、図18)

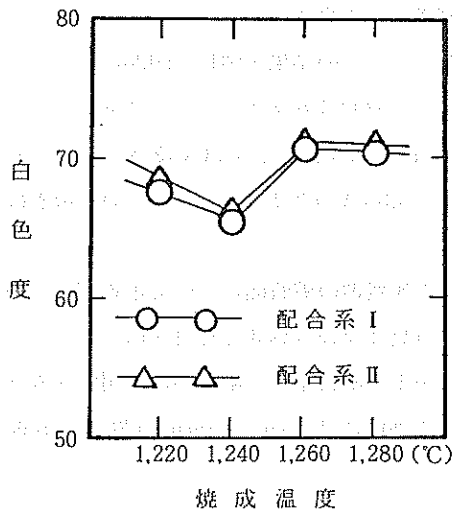


図15 焼成温度と白色度の変化

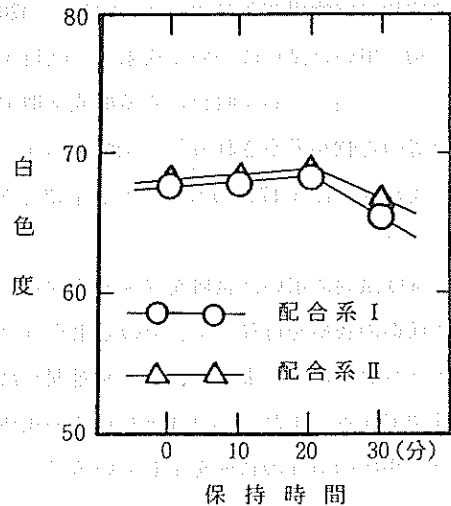


図16 保持時間と白色度の変化

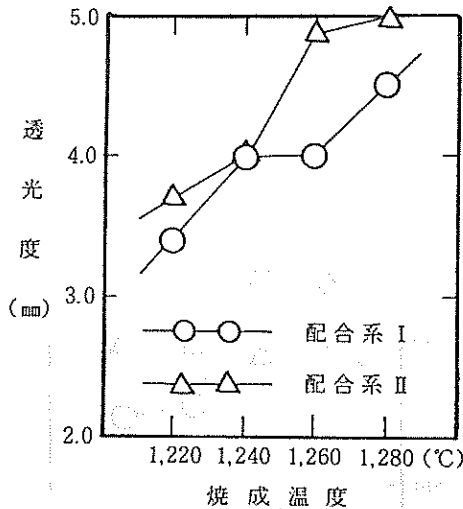


図17 焼成温度と透光度の変化

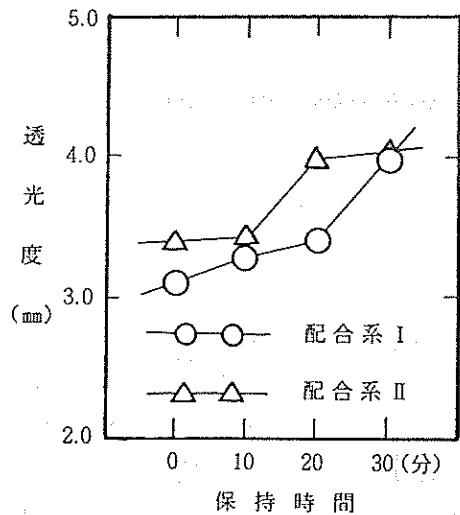


図18 保持時間と透光度の変化

磁器の大きな特性は白色で透光性を示すことである。白色度の特性を求めるのは困難であるが、ここでは標準板に酸化マグネシウムを用いる色差計（日本電色工業製）により試料のハンター白色度を求めた。その結果を図15と図16に示す。

両配合系とも低温側よりも高温側で高い白色度を示すが、1,240℃、保持時間30分では低下するなど、焼成温度だけでなく焼成雰囲気の数値にも強く影響されると考えられる。

磁器の透光度は光の透過率で求められるが、ここではくさび型の試験体を用いて、一定の光が通過する素地の厚みを測定して透光度とした⁴⁾。その結果を図17と図18に示す。

各配合系の透光度は、焼成温度が高く保持時間が長い程増加する傾向にあり、配合系IIが良好な透光性を示した。

6.6 焼成物の鉱物組成及び微構造（図19、図20、写真1～写真4）

強度試験に用いた試料について粉末X線回折を行なった。その結果を図19と図20に示す。

カオリン—長石—珪石を原料とする焼成素地中には、一般的にムライト、クリストバライト及び残留石英等の鉱物が考察される⁵⁾。各焼成物のX線回折図では4.29Å、3.53Å及び2.47Åの石英と5.39Å、3.77Å及び3.47Åのムライトが確認できるが、4.05Åのクリストバライトの特徴線は認められなかった。

また、強度試験に用いた試料をフッ酸処理したものと無処理の破断面について走査型電子顕微鏡による微構造の観察を行なった。その結果を写真1と写真2及び写真3と写真4に示す。

写真1と写真2に示すように、フッ酸処理した配合系Iと配合系2の素地中には明瞭なムライト結晶が確認できる。また、写真3と写真4の無処理の素地中には1μm～10μmの閉気孔が観察でき、ガラス相中の気孔の状態を示している⁶⁾。

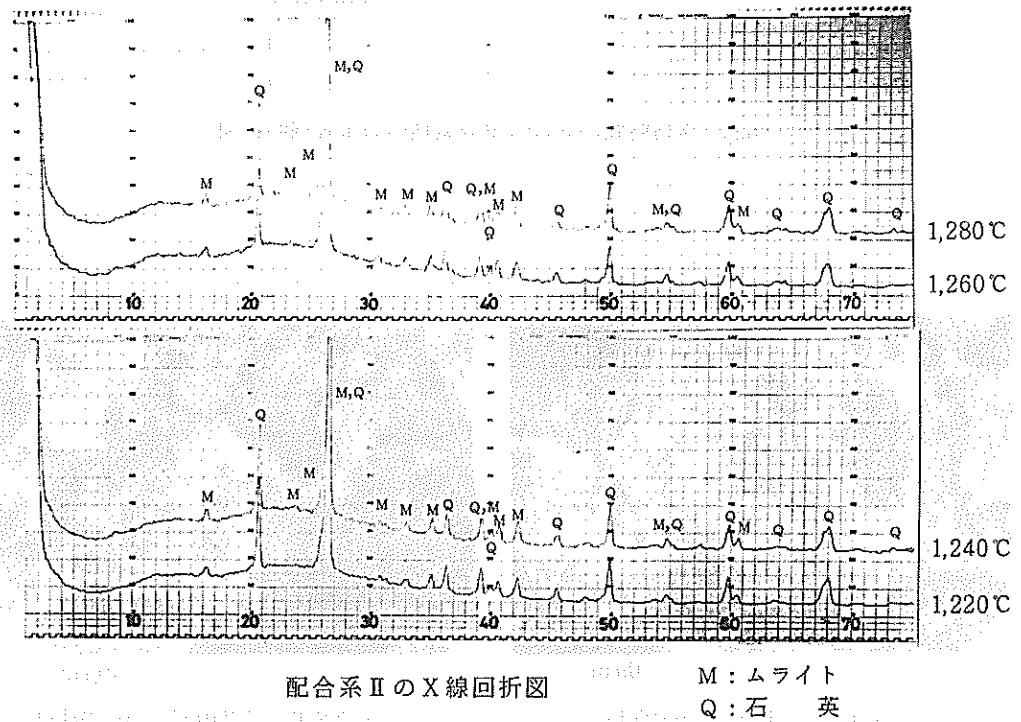
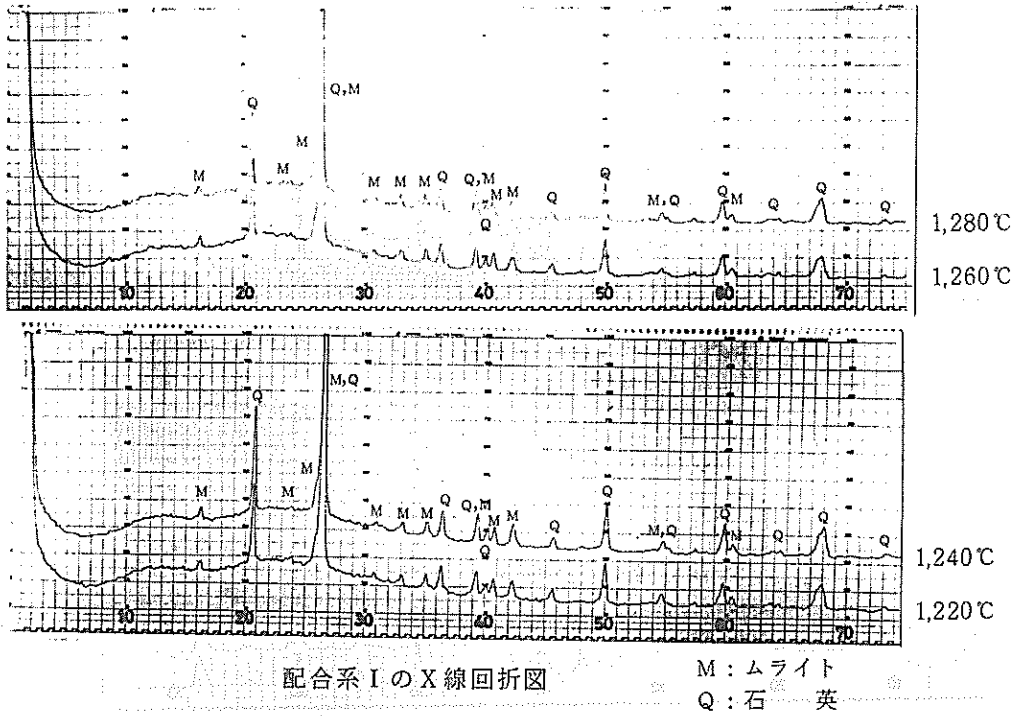
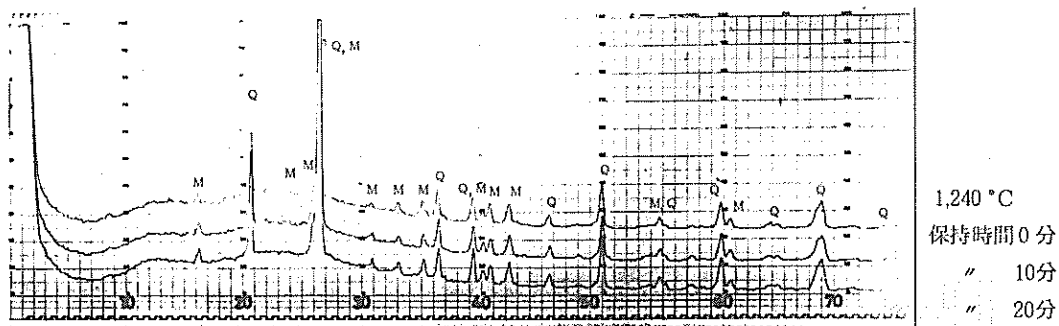
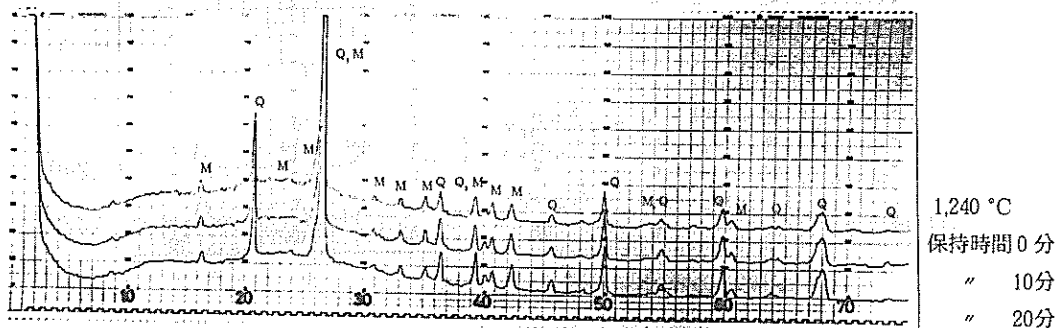


図19 焼成温度の異なる焼成素地のX線回折図



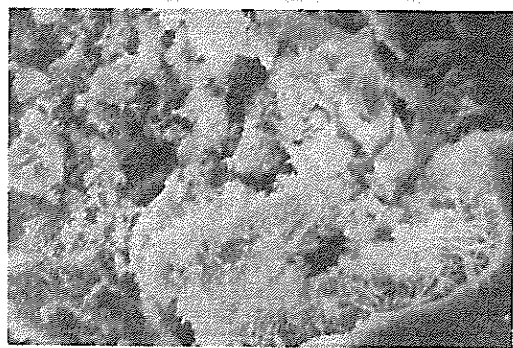
配合系 I



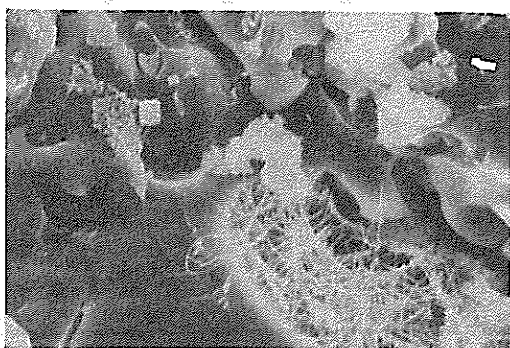
配合系 II

M: ムライト
Q: 石英

図20 保持時間の異なる焼成素地の粉末X線回折図



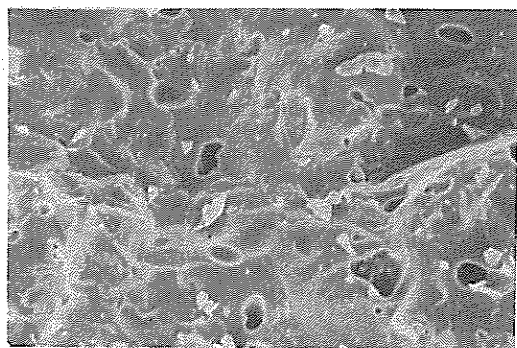
配合系 I (1,240 °C, 30分保持)



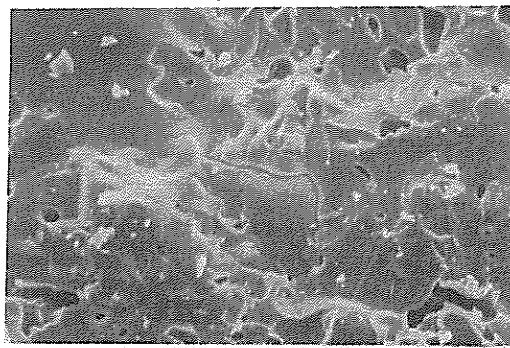
配合系 II (1,240 °C, 30分保持)

写真1 フッ酸処理した試料のS.E.M写真

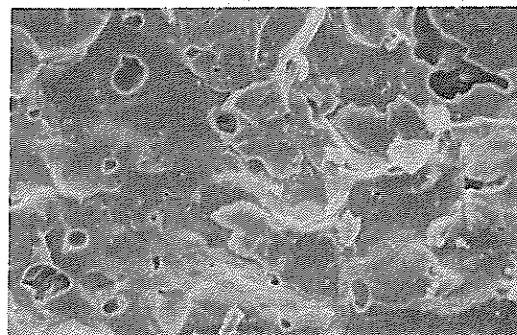
写真2 フッ酸処理した試料のS.E.M写真



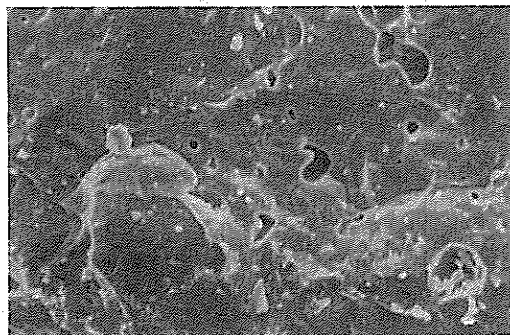
1,220 °C 焼成物



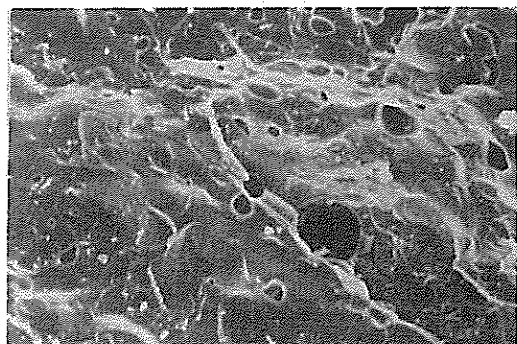
1,220 °C 焼成物



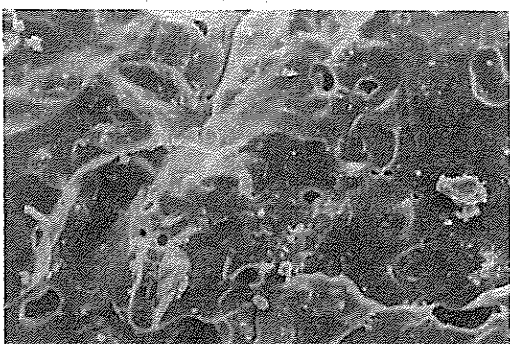
1,240 °C 焼成物



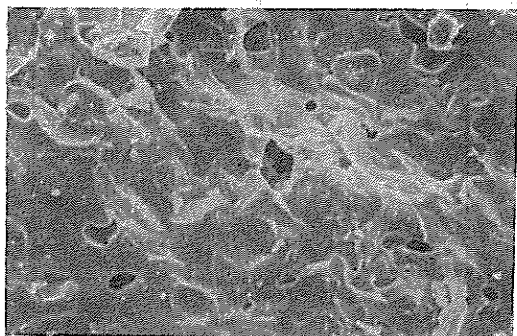
1,240 °C 焼成物



1,260 °C 焼成物

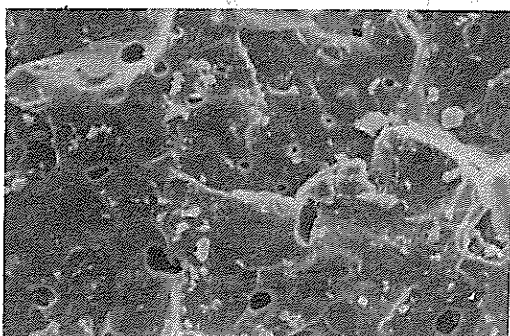


1,260 °C 焼成物



1,280 °C 焼成物

10μm



1,280 °C 焼成分

10μm

写真3 配合系Iの焼成物のS.E.M写真

写真4 配合系IIの焼成物のS.E.M写真

6.7 焼成物の熱膨張率 (図21、図22)

9 mm ϕ \times 50mmの試験体を石膏型を用いて成形し、風乾後それぞれの条件で焼成し、各焼成試験体の熱膨張率を全自動熱膨張率計 (英弘精機産業製) により測定した。その結果を図21と図22に示す。

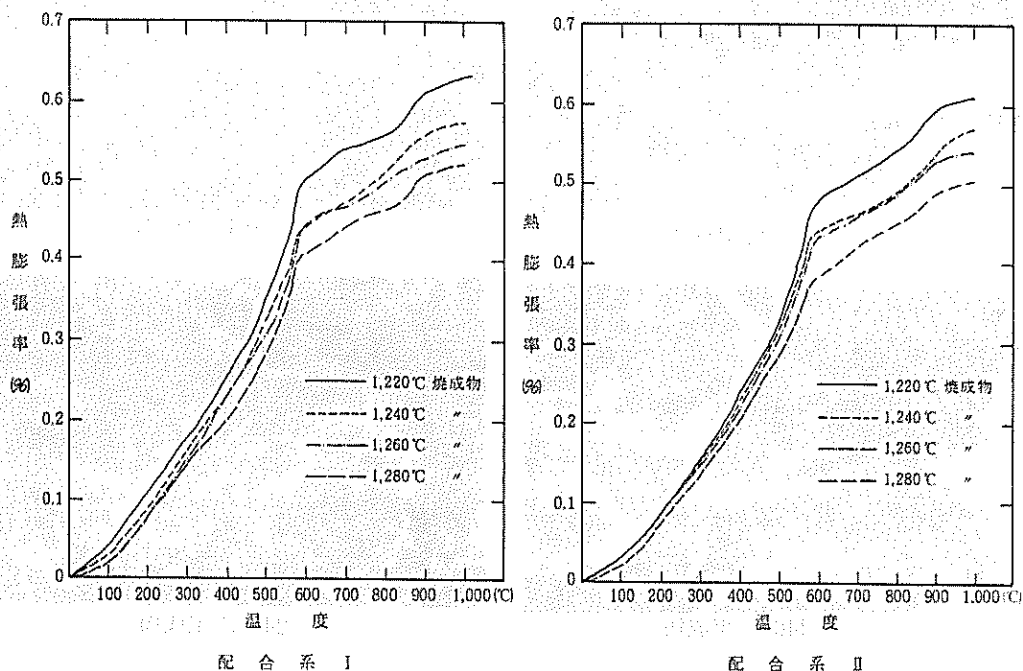


図21 焼成温度と熱膨張率の変化

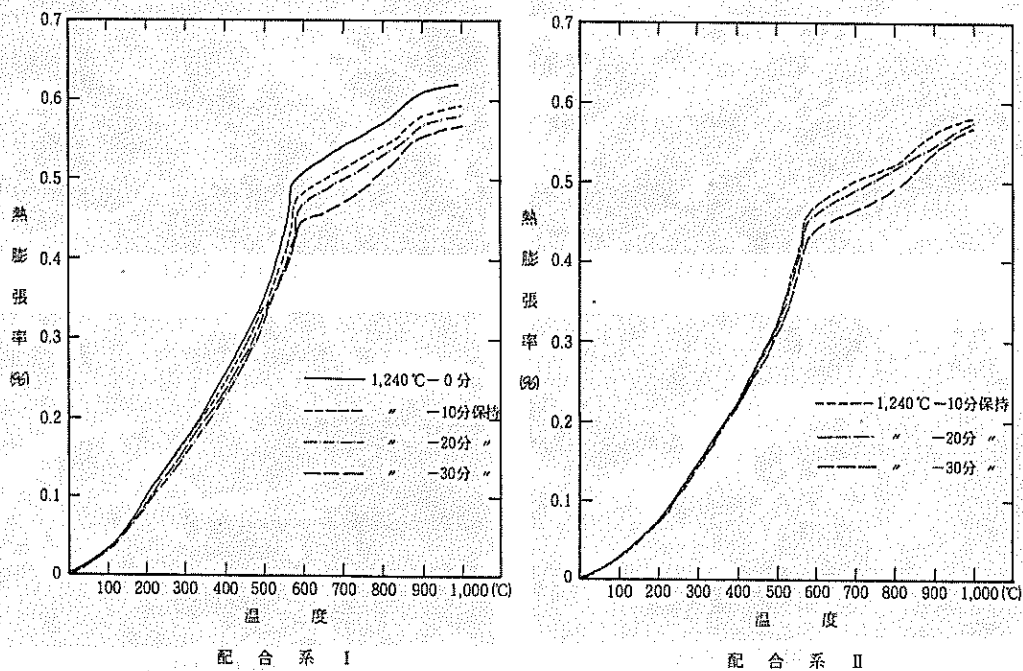


図22 保持時間と熱膨張率の変化

両配合系の熱膨張は焼成温度が高く、保持時間が長くなるに従って小さくなり、600℃付近までは直線的に膨張する傾向を示し、それ以降では緩慢な膨張を示す。また、焼成温度の高い素地は低い温度の焼成素地より熱膨張は低い。保持時間の違いでは保持時間の長い焼成素地が短い素地よりも低い傾向を示し、配合系の違いでは、配合系Ⅱの熱膨が小さい。全ての焼成素地にみられる570℃付近のピークは石英の転移による膨張と考えられる⁷⁾。

表 6. 配合素地の焼成性状

焼成条件 配合	焼成温度(℃)	1,220	1,240	1,260	1,280	1,240		
	保持時間(分)	30	30	30	30	0	10	20
配合系Ⅰ 大嵩粘土(C) 50% 大嵩粘土(D) 20% あかいし石 30%	焼成収縮率(%)	9.79	9.81	9.59	9.47	9.65	9.80	9.99
	全収縮率(%)	11.2	11.3	10.4	10.4	11.0	10.8	11.1
	吸水率(%)	0.10	0.06	0.06	0.05	0.10	0.09	0.09
	見掛気孔率(%)	0.23	0.14	0.14	0.12	0.23	0.19	0.20
	かさ比重	2.37	2.36	2.35	2.33	2.37	2.37	2.37
	見掛比重	2.38	2.36	2.35	2.33	2.37	2.37	2.37
	曲げ強度(kgf/cm ²)	935	948	906	851	1,006	1,060	955
	白色度	67.7	65.5	70.9	70.3	67.4	67.7	68.2
	透光度(mm)	3.4	4.0	4.0	4.5	3.1	3.3	3.4
	配合系Ⅱ 大嵩粘土(C) 40% 大嵩粘土(D) 30% あかいし石 30%	焼成収縮率(%)	10.8	10.8	10.8	10.6	10.7	10.8
全収縮率(%)		11.6	11.7	11.6	11.4	11.7	11.9	11.6
吸水率(%)		0.11	0.08	0.07	0.06	0.11	0.09	0.07
見掛気孔率(%)		0.26	0.18	0.16	0.16	0.27	0.21	0.17
かさ比重		2.37	2.38	2.36	2.34	2.37	2.37	2.37
見掛比重		2.38	2.38	2.37	2.35	2.37	2.37	2.38
曲げ強度(kgf/cm ²)		1,015	1,000	995	941	1,045	992	998
白色度		68.5	66.0	71.0	70.5	68.2	68.6	68.9
透光度(mm)	3.7	4.0	4.9	5.0	3.4	3.4	4.0	

7. ま と め

「石垣産磁器素地の特性について」種々の検討を試みた結果、次の事がわかった。

- 1) 石垣産磁器素地の特性は粘土、長石、珪石の示性式から軟質磁器に属する。
- 2) 配合系Ⅰ（大嵩粘土50%、大嵩粘土(D)20%、あかいし石30%）及び配合系Ⅱ（大嵩粘土(C)40%、大嵩粘土(D)30%、あかいし石30%）の両配合系での良好な泥漿は水分36%、水ガラス0.3%の添加によって得られる。
- 3) 両配合系の乾燥曲げ強度が極端に低いのは配合粘土の可塑性によるものであって、木節粘土等の添加効果を検討する必要がある。
- 4) 配合系Ⅰと配合系Ⅱの焼成素地は、比較的低温域でも焼結する傾向がある。曲げ強度も850 kgf/cm²以上の高い値を示すのが特徴的である。
- 5) 焼成素地の呈色は灰白色を示し白色度も65~71程度で低く、透光度も3 mm~5 mm程度である。
- 6) 焼成素地はガラス相、石英及びムライトからなり、ガラス相中には細かい閉気孔がみられる。
- 7) 以上のような特性値から、石垣産磁器素地は配合系Ⅰ（大嵩粘土(C)50%、大嵩粘土(D)20%、あかいし石30%）の配合比が適正と考えられる。

あ と が き

石垣産磁器素地の配合試験を行ない、その特性として鑄込性や焼成性状、焼成素地の物性について検討したところ、種々の成果を得ることができた。

本研究の成果は、今後石垣産磁器の製品開発に向けて寄与するものと考えている。

本研究を実施するにあたっては石垣市商工観光課友利一男課長に多大な御協力をいただいた。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 与座範弘、宜野座俊夫、花城可英、照屋善義（1984）石垣産磁器原料について、沖縄県工業試験場報告 P 101~109
- 2) 窯業協会編（1974）、窯業工学ハンドブック、技報堂 P 1,063~1,280
- 3) 大西政太郎（1983）陶芸の土と窯焼き、P 6~29
- 4) 照屋善義、宜野座俊夫、与座範弘、花城可英、仲村勇、天久昭信（1984）県産骨灰資源によるボンチャイナ素地の研究、沖縄県工業試験場報告、P 69~82
- 5) 素木洋一（1967）わかりやすい工業用陶磁器、P 273~309
- 6) 浜野健也、李應相（1973）カオリン-石英-長石磁器系素地の焼き締め過程に関する研究、窯業協会誌81〔2〕P 26~38
- 7) 加藤昌司、山本隆一、服部隆史、西村幸雄（1965）磁器素地の強度とその他の諸性質との関係について、名古屋工業技術試験所報告、Vol. 14、No. 9 P 355~363

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。