

## 低品位泉山陶石を活用した加飾材の製造技術の開発支援

藤 靖之、白石 敦則、吉田 秀治  
佐賀県窯業技術センター

未利用低品位泉山陶石の酸処理物を用い、陶磁器用加飾材原料としての開発を行った。今年度は、低品位泉山陶石中の鉄成分を化学的に抽出し、上絵具の赤及び縁錆の開発を行なった。合成した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が十分に加飾材として、使用できることが分かった。

### Development of manufacturing technology of materials for decoration by using low grade Izumiyama pottery stone

Yasuyuki FUJI, Atsunori SHIRAISHI, Shuji YOSHIDA  
Saga Ceramics Research Laboratory

Materials for decoration of porcelain were developed from low grade Izumiyama pottery stone. Iron component for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was chemically extracted from an low grade Izumiyama pottery stone. The synthesized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were used for a new red pigment of overglaze. And overglaze material prepared with iron component in Izumiyama pottery stone was available.

#### 1. はじめに

有田では、2016年に有田焼創業400年を迎えたが、陶磁器業界は依然厳しい状況にある。このような中、有田町をはじめ有田焼業界では産地振興を目指し、有田焼創業時の磁器原料である泉山陶石を用いた磁器を復刻したいという動きがある。

泉山磁石場組合や伝統工芸士会等では泉山陶石を使用し、付加価値をつけた磁器の開発が計画されており、陶磁器生産量・販売量の増加を図るため、当センターに強い協力要請が来ている。また、白川釉石の枯渇により、代替原料の必要性も出てきている。

泉山陶石には、耐火度が低く、硫化鉄を多く含む低品位陶石が多量にある。これらに含まれている硫化鉄をはじめとする鉄成分は、陶土、釉薬を作る際、悪影響を及ぼす。そこで、酸処理などの化学処理により、低品位の泉山陶石から硫化鉄など鉄成分を溶出させ、鉄成分分離後の陶石を釉薬原料として利用することを目指す。一方、分離した鉄成分についても、水熱合成法等により弁柄を合成し、呉須や上絵具、縁錆、錆粉等の材料として活用するための製造プロセスを開発することを目的とする。

#### 2. 支援内容

##### 2.1 低品位泉山陶石の改質技術の開発

低品位泉山陶石をジョークラッシャー及びロールクラッシャーで3mm程度に粉碎したものを、6%塩酸で、72時間、40℃で浸漬した。この時の浸漬後の浸漬液は弁柄合成における水熱合成法及び中和沈殿法による鉄原料として使用した。浸漬後の陶石は、水洗い後、20kgボールミルで20時間乾式粉碎を行い釉薬原料とした。さらに、それらの一部は、水簾し、呉須および縁錆の母材として使用した。ここで用いた泉山陶石の化学分析値を表1に示す。なお、粒度分析による平均粒径は、酸処理陶石 3.4 μm、水簾物 1.0 μmであった。

表1 泉山陶石の化学分析値

	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
低品位泉山陶石	2.98	75.59	14.22	0.96	0.05	0.06	0.05	0.16	5.59	99.66
酸処理陶石	2.00	79.80	12.49	0.23	0.05	0.06	0.05	0.13	4.73	99.54
水簾物	4.29	62.08	24.01	0.28	0.08	0.05	0.09	0.17	8.52	99.57
水簾残渣	1.69	83.20	9.99	0.29	0.04	0.03	0.02	0.16	4.35	99.77
水簾低品位陶石	5.32	59.34	26.78	0.49	0.10	0.07	0.21	0.12	7.12	99.55

## 2.2 酸処理溶液からの弁柄抽出法の開発

### (1) 水熱合成法による弁柄抽出

泉山酸処理溶液に水酸化ナトリウムを加え、pH が 4 程度より沈殿物を生成が始まり、pH が 7 程度になるまで加え、これを水洗し、乾燥させて酸化鉄が主成分の泉山陶石酸処理廃液抽出生成物を得た。

この泉山陶石酸処理廃液抽出生成物がすべて酸化鉄であると仮定し、これが全て硝酸鉄になる量の硝酸(3N)を加え、ホットプレートで加熱して完全に溶液化させ 0.05mol/L の濃度になるまで蒸留水で希釈し水熱合成用水溶液を調製した。

この水溶液をテフロン製耐圧容器に入れ、乾燥機で 100°C-18hr 加熱し水熱合成を行った。冷却後、アルカリ(アンモニア水溶液)で中和、沈殿させ、蒸留水を用い水洗した後に沈殿物を乾燥させ「酸処理抽出水熱弁柄」を得た。得られた弁柄の粒子は非常に細かく約 30nm の大きさであった。(図 1) この微粒子弁柄は、上絵の赤色の原料として使用した。

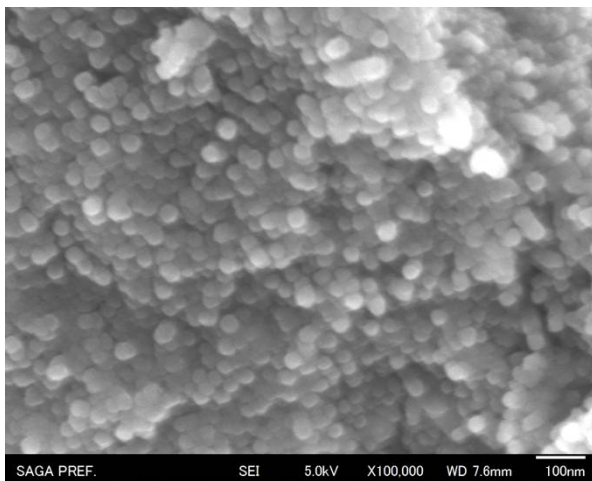


図 1 酸処理抽出水熱弁柄.

### (2) 中和沈殿法による弁柄抽出

泉山酸処理溶液にアンモニア水を加え、沈殿物を生成させた。水熱合成法に比べ、簡単に生成物を得ることができるが、水熱合成法に比べ、粒子の大きさが一定でなく、また粗い粒子も多いため(図 2)、水簸により 3 段階に分け粗粒は縁錆、錆釉の色基として使用した。(約 100nm から数  $\mu\text{m}$  の間) 微細及び中細粒子の弁柄は、上絵の赤原料

として使用した。

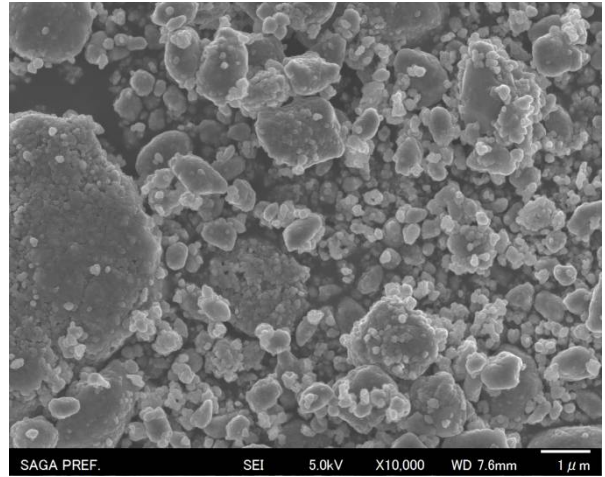


図 2 中和沈殿法による弁柄.

## 2.3 赤上絵具の開発

市販赤用無鉛フリットを用い、前記で得た「酸処理抽出水熱合成法と中和沈殿法の微細、中細弁柄を用い赤上絵具を作製した。フリット 100 に対し各弁柄 20 を加え、播潰機で 80 時間粉碎後、膠、水を加えて絵付けを行い、800°C で焼成を行った。結果を図 3,4,5 に示す。



図 3 水熱合成法で得た弁柄を用いた赤上絵具.



図 4 中和沈殿法で得た微細弁柄を用いた赤絵具.



図 5 中和沈殿法で得た中細弁柄を用いた赤絵具。

粒子が微細になると、オレンジ色になり、赤絵具としては単味では使用が難しい。しかし、中細粒子と混合して使用すれば、オレンジ味がかった赤色を出すことは可能であると考え。

#### 2.4 緑錆及び錆釉の開発

弁柄原料として、中和沈殿法で得た粒子の粗いものを使用し、泉山陶石の水籤物と混合し、粉碎混合後、緑錆、錆釉とし本焼き焼成を行った。(図 6、7)

使用原料及び使用量:

泉山陶石水籤物	50～95%
天然有田 8 号灰	0～30%
中和法弁柄	5～25%

上記範囲で、35 種類調合を行った。

調合例

① 泉山陶石水籤物	80%
天然有田 8 号灰	10%
中和法弁柄	10%



図 6 薄茶色を呈した緑錆、錆釉。

② 泉山陶石水籤物	53%
天然有田 8 号灰	23%
中和法弁柄	25%



図 7 赤茶色を呈した緑錆、錆釉。

弁柄の配合量で薄茶から、褐色、赤茶等の色に変化。弁柄の量が 25%になると、結晶が析出してきた。

#### ※ 泉山単味による陶土製作支援

当センターでは、泉山陶石を利用し、配合による陶土を製作したが、今後原料枯渇等の問題を解消するために、泉山で採れる原料(泉山単味)だけの陶土製作について泉山磁石場組合より協力依頼がある。そこで泉山単味による陶土製作支援を行った。

泉山陶土は、天草陶土に比べ、可塑性粘土である、セリサイトの含有量が少ないため、成形性が劣り、乾燥でのキレが生じやすい。これを解消するため、泉山磁石場で原料調査を行ったところ、良好なセリサイト質の粘土を発見し、この粘土を 10%程度加えることにより、問題点を解消することができた。(図 8、9)



図 8 泉山単味での糸切成形による皿。



図 9 泉山単味陶土及び未利用泉山陶石を活用した(釉薬、呉須、赤上絵具)テストピース。

### 3. まとめ

上絵用の赤原料として、水熱合成法より得た微細弁柄は、粒子が細くオレンジ発色となった。中和沈殿法で得た100nm程度の粒径の弁柄での発色は良好な鉄赤色の発色を呈した。色合いに関しては好みもあるが、この両方の弁柄を組み合わせることで、オレンジ味のある赤の発色も得ることができると考える。今後配合を変え、赤の色幅を検討する予定である。

縁錆、錆釉に関しては、薄茶から赤茶の発色を得ることができ、十分に使用できることが分かった。

未利用泉山陶石を酸処理することにより、原料枯渇の対策及び加飾材としての有効利用が可能であることがわかった。

今後、泉山 100%陶土と、今回開発した釉薬、呉須、赤上絵具、縁錆等を使用し、磁石場組合員や伝統工芸士等による試作を行い、初期伊万里の雰囲気を持ち、また高付加価値のある製品を提案していく。