

陶石利用技術支援事業

酸処理陶土による泥しよ調製追試験及び天草酸処理陶石の品質調査

志波 雄三、寺崎 信、嘉村翔太郎
佐賀県窯業技術センター

酸処理 100%陶土の泥しよ特性を確認し、その結果をもとに泥しよ重量 100kg スケールで圧力鑄込成形試験を行った。泥しよ含水率を 24.3%とし、解膠材としてディープ 0.005mass%、水ガラスを 0.25mass%を添加した条件で良好な泥しよを調製することができ、成形性も良好であることが確認できた。また、今後の天草陶石利用技術支援に資することを目的に現状の酸処理陶石の品質調査を行った。その結果、塩素濃度は酸処理陶石・陶土とも無処理物よりやや高く、pH も酸性側であることが確認された。

Support for The Porcelain stone utilization

Supplementary examination of preparation of the slurry using the acid-treated clay and Investigation of the quality of amakusa acid-treated stone

SHIWA Yuzo, TERASAKI Makoto, KAMURA Shotaro
Saga Ceramics Research Laboratory

The properties of a slurry of 100% Amakusa acid-treated porcelain clay were confirmed. Based on the results, the pressure casting test was operated using a slurry approximately 100 kg. The good slurry was produced under the following conditions: 24.3% moisture, 0.005 mass% deflocculant, and 0.25 mass% sodium silicate, and it could be formed without problems. In addition, a quality investigation of the current acid-treated porcelain stone was conducted in order to contribute to future support for the utilization of Amakusa stone. The results showed that the chlorine concentration of both acid-treated porcelain stone and clay tended to be slightly higher than that of the untreated material, and the pH value was also acid side.

1. はじめに

近年、天草陶石は採掘状況の悪化、採掘現場の人手不足の現状から特に高品位陶石の入手が難しい状況が続いている。天草特上・撰上陶土の安定した製造には、塩酸処理により陶石中の鉄分の含有量を低下させた酸処理陶石の利用拡大が望まれる。低品位陶石から鉄分を少なくする塩酸処理は1970年頃から実用化¹⁾されている化学処理法である。図1に示すように、処理前の低品位陶

石と比較すると、酸処理陶石は白く数 cm 程度の塊状になっている。しかしながら、酸処理陶石は流通初期に酸の洗浄不足による陶土の使いづらさの問題が発生し、現在でも利用者に酸処理陶石のマイナスイメージが残っている。こうした状況から、当センターは陶磁器業界の各組合等の協力を得ながら平成 29 年度から現在まで酸処理陶石を使用した陶土の利用拡大のための支援事業を行ってきた^{2~4)}。平成 29~30 年度に実施した、酸処理陶石を配合した細工用試験陶土を陶磁器業界関係者に試用してもらった評価においては、現行陶土と変わりなく使えるとの評価を受けた。また、平成 30~令和元年度に実施した泥しよ特性の検討においては、鑄込用陶土では酸処理陶石の配合割合に応じて泥しよ特性が変化することがわかり、有田焼量産の主要な成形方法である圧力鑄込成形においては、酸処理陶石の配合割合に応じた適切な泥しよ調製が必要なことを明らかとした⁴⁾。この時、酸処



図1 低品位天草陶石①及び酸処理後陶石②の外観。

理陶石 50%、70%配合の陶土から調製した泥しようでは、成形性及びその後の焼成体の収縮率等も通常の天草陶土と同程度で量産性に問題はなかったが、酸処理陶石 90%配合の泥しようでは石膏型からの離型性が悪く、生地が乾きにくいという指摘があった。これらの指摘は泥しようが過解膠の状態のときに発生するものである。そこで本年度は、泥しよう調製条件の再検討と成形試験を行ったので、その結果を報告する。

また、今後天草陶石の利用を支援し、白磁の需要に応じていくには、酸処理陶石利用の重要性を伝えていくことが必要であり、そのためには酸処理陶石の性状確認を長期的に実施していく必要がある。本報告では定期検査方法の確立を目的とし、化学組成及び耐火度、酸処理陶石を蒸留水に浸漬したときの塩素濃度及び pH について調査した。

2. 実験方法

2.1 酸処理陶石を用いた鑄込用泥しようの調製と成形試験

2.1.1 陶土及び泥しようの調製

既報⁴⁾における泥しよう調製試験では、酸処理陶石の割合が100%の陶土を使用し、これに通常の陶土を混ぜ合わせることで酸処理陶石の最も高い配合を90%の泥しようを調製したが、今回は酸処理100%の陶土であれば配合率90%の性状を推察できると考え、酸処理100%陶土による泥しようを用いた試験を行った。また、その結果をもとに、圧力鑄込試験用として総重量100kg程度の泥しようを調製した。

2.1.2 鑄込用泥しようの調製及び粘度測定

鑄込み用泥しようは、解膠剤として水ガラス(富士フィルム和光純薬工業製)及びディーフ(太平化学産業株式会社製)を用いて調製した。既報^{3,4)}では水ガラスの添加率を0.2mass%に固定し、ディーフ添加率を増加することで最適条件を検討したが、結果として得られた泥しようは過解膠の状態であったと考えられた。そこで、今回はディーフ添加率を固定し、水ガラス添加率を増加させることで粘度を調整することにした。固定したディーフの添加率は0.005mass%、0.01mass%、0.02mass%とした。なお、泥しよう

の粘度は、B型回転粘度計(DVH-BII、トキメック製)を用いて測定し、解膠剤添加率の変化による粘度変化を観察した。

2.1.3 圧力鑄込試験について

圧力鑄込装置(今泉鉄工所製)を用いて総重量100kg程度の泥しようを調製した。石こう型は既報⁴⁾と同じ型を用いて成形圧1.6~1.7kg/cm²で生地を成形した。状態観察として離型性、着肉性、生地の乾きなどを前回試験⁴⁾と比較した。

2.2 天草酸処理陶石の性状調査

2.2.1 調査原料について

調査原料は、肥前陶土工業協同組合ほか陶土製造企業の協力を得て2021年12月にサンプリングした現在流通している天草酸処理陶石を用いた。サンプリングしたのは皿山系の酸処理陶石及び低火度酸処理陶石、海岸脈系の木山酸処理陶石及び低火度酸処理陶石である。比較物として、酸処理を行っていない陶石である海岸脈系の共立マテリアル4等陶石及び浜平低火度4等陶石、また陶土として2.1で用いた酸処理100%陶土と市販天草撰上陶土(鑄込用)の性状も調べた。

2.2.2 調査項目

原料物性として、耐火度及び化学組成について調査した。耐火度は耐火度測定装置(戸田超耐火物製、TODA'S ミニファーネス)により行い、化学組成は蛍光X線分析装置(Rigaku 製、ZSX PrimusII)を用いてガラスビードによる検量線法で定量分析を行った。

次に原料試料を蒸留水に浸漬させた上澄み液のpH及び塩素濃度の調査を行った。まず原料陶石を小型スタンプミル(日陶科学製、ANS143型)により粒子が1mm以下程度になるまで粉碎し、粉碎粉末30gを測り採ってビーカーに入れ、300gの蒸留水を加えて30分間攪拌した後、一昼夜程度静置させて上澄み液を採取した。陶土についても粉末30gを測り採り同様の操作によって上澄み液を採取した。静置させた上澄み液は約200mL分取し、冷却高速遠心機(コクサン製、H-2000A2)により回転数10000rpm

で20分間遠心分離を行い、これを測定用溶液とした。

塩素濃度は ICP 発光分光分析装置(島津製作所製、ICPS-8100CL)を用いて検量線法により、pH は pH メータ(東亜ディーケーケー製、HM-30R)により測定した。

3. 結果と考察

3.1 酸処理陶土を用いた泥しよう調製及び圧力鑄込試験

3.1.1 酸処理陶石 100%陶土及び 90%陶土泥しようの粘度特性

図 2 に、ディーフ添加率を 0.005mass%、0.01mass%、0.02mass%と固定した時の水ガラス添加率と各泥しようの粘度曲線を示す。なお、比較として酸処理割合 90%陶土で水ガラスのみ添加の粘度曲線³⁾を併せて記している。ディーフ添加率が高いほど水ガラス添加率が同じでも粘度が低く、ディーフ添加率 0.02 mass%の泥しようは、水ガラス添加率が 0.2mass%以下の領域からでも約 350mPa・s と低粘度となることが分かった。ディーフ 0.005mass%においても粘度は最終的には約 370 mPa・s となり他の 2 条件と大差はなかった。酸処理 90%ディーフ無しの最小粘度は約 750 mPa・s であり、本試験で行ったわずか 0.005mass%のディーフ添加で粘度を半減できることが明らかとなった。同時にディーフが泥しようの解膠状態に与える影響は極めて大きく使用に関しては繊細な管理が必要であり、泥しよう特性が過解膠となる危険性に十分注意しなければならないことも判った。

3.1.2 泥しよう調製と圧力鑄込試験

既報⁴⁾における酸処理陶石 90%の泥しよう調製では、水ガラス 0.2mass%にディーフ 0.02mass%を加えて調製した結果、過解膠の現象が見られたので、本試験においては、3.1.1 の試験結果からディーフの添加率を 0.005mass%に固定し水ガラスを順次加えて泥しようを調製することとした。酸処理陶石 100%の陶土を使用し、泥しよう含水率 24.3%でディーフ 0.005mass%に水ガラスを 0.25mass%を添加した条件で、総重量 100 kg の良好な圧力鑄込用の泥しようを作製することができた。成形性に関わる生地離型性・着肉性・乾燥状態は既報⁴⁾で指摘された状態より改善され前回試験の酸処理陶石 50%及び 70%の泥しようと同様であった。

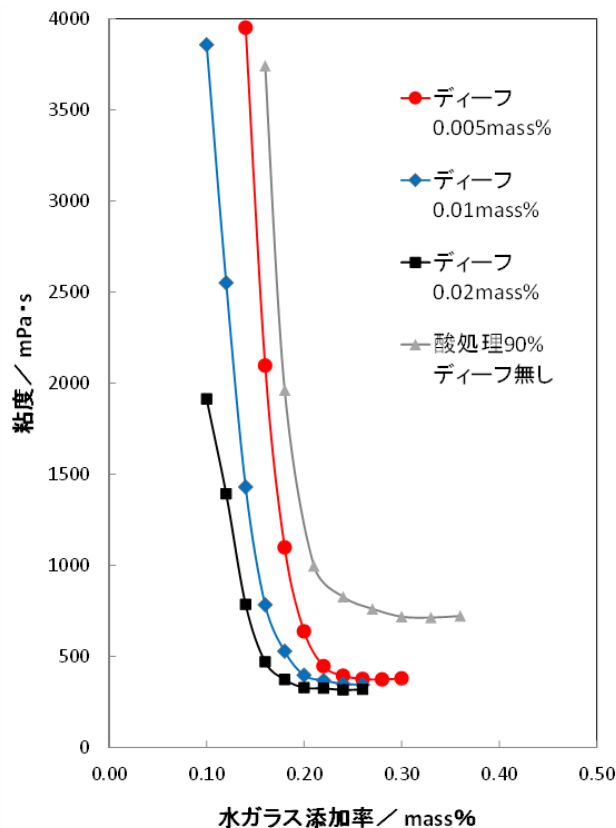


図 2 酸処理陶石 100%陶土及び 90%陶土泥しようの粘度曲線

このように、酸処理陶石 100%の陶土でも解膠剤の適切な使用により実用性のある鑄込泥しようが調製できることがわかった。

3.2 天草酸処理陶石の性状

表 1 に各原料上澄み液の塩素濃度及び pH の結果を示す。塩素濃度は比較として当センターの水道水及び蒸留水も調べた。

塩素濃度は最も高いのが水道水で 8.6ppm であった。各原料の値はこの値よりも低く 0.2~3.7ppm であった。酸処理陶石では皿山陶石の 2 種は 0.7ppm、木山陶石は 1.3ppm、3.7ppm と皿山陶石より高い数値であった。酸処理無しの陶石の 2 種はいずれも 1ppm 未満で酸処理陶石より低い値であった。陶土においても市販天草摺上陶土が酸処理 100%陶土より低い値であった。結果として、塩素濃度は酸処理をした陶石・陶土とも高くなる傾向を示したが成形には問題はないと考えられる。表 2 に、2012 年に実施された同様な調査報告⁵⁾の一部を示した。酸処理

表1 各原料上澄み液の塩素濃度及びpH.

原料名	塩素濃度 (ppm)	pH
皿山酸処理陶石	0.7	6.1
皿山低火度酸処理陶石	0.7	6.4
木山酸処理陶石	1.3	6.8
木山低火度酸処理陶石	3.7	6.4
共立4等陶石	0.2	7.8
浜平低火度4等陶石	0.6	7.3
酸処理100%陶土	1.6	6.4
市販天草撰上陶土	0.5	7.1
水道水	8.6	—
蒸留水	0.3	—

陶石上澄み液の塩素濃度は2.0、3.1、17.3ppmであり、一部酸処理陶石で水道水よりも高い値が計測されていた。今回の調査分では塩素濃度が高い酸処理陶石はなかったが、傾向を探るには一定期間ごとのサンプリング数が必要と思われる。

一方、pHは酸処理した陶石・陶土は6.1～6.8であり、無処理の陶石・陶土はややアルカリ性側の7.1～7.8と若干の差が見られた。酸処理100%陶土は6.4とやや酸性側にあり、泥しょう調製において水ガラスのみでは粘度低下し難いこととの関連性が推察された。

表3に原料陶石及び陶土2種の化学組成値、及び耐火度の結果を示す。低火度でない陶石の皿山酸処理と木山酸処理においては耐火度がどちらもSK20程度であり、予想した耐火度よりも低かった。しかしながら、天草陶石性状データベース⁶⁾に掲載されている陶石データで、酸

表3 原料陶石等の化学組成(mass%)及び耐火度.

原料名	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	耐火度
皿山酸処理陶石	2.37	80.27	13.43	0.33	tr.	0.04	0.03	0.07	3.16	SK20 ⁻
皿山低火度酸処理陶石	2.41	78.42	14.57	0.37	0.01	0.04	0.04	0.72	3.14	SK16 ⁺
木山酸処理陶石	3.16	79.02	14.32	0.33	0.01	0.05	0.03	0.07	2.64	SK20 ⁺
木山低火度酸処理陶石	2.51	77.92	14.67	0.32	0.01	0.03	0.04	1.03	3.11	SK16 ⁺
酸処理100%陶土	3.38	76.52	15.95	0.41	0.01	0.05	0.05	0.22	3.12	SK27
市販天草撰上陶土	3.49	75.61	16.68	0.44	0.01	0.06	0.06	0.01	3.32	SK27

表2 2012年調査時⁵⁾の塩素濃度及びpH.

原料名(採取時期)	塩素濃度 (ppm)	pH
皿山陶石(2012.3)	0.4	8.0
皿山酸処理陶石(2012.3)	3.1	6.0
木山陶石(2012.3)	0.2	8.1
木山酸処理陶石(2012.3)	2.0	6.7
皿山酸処理陶石(採取時期不明)	17.3	—

処理陶石ではないが化学組成値に近い試料でSK20程度のデータもあり本データの結果も妥当であると思われる。陶土の2種はSK27と問題ない通常の耐火度であった。

4. まとめ

本事業では、これまで問題となっていた酸処理100%陶土で泥しょう特性調査をあらためて行い、その結果をもとに総重量100kg程度の泥しょうを調製し圧力鑄込試験を行った。泥しょう含水率24.3%、ディーフ0.005mass%に水ガラスを0.25mass%を添加した条件で良好な圧力鑄込用の泥しょうを作製することができ、生地の離型性・着肉性・乾燥状態は改善された。

また、今後の天草陶石の利用技術の支援に資することを目的に、現状の酸処理陶石の性状を調査した。結果、塩素濃度は酸処理陶石・陶土とも無処理陶石・陶土よりも高く、それにとまないpHも酸性側にシフトする傾向が見られたが、この程度の値の変化は陶土の性質に大きな影響を及ぼさないと考えられる。今後、陶石のサンプリング数や地点(産出脈など)の精度を高めてデータ蓄積を行う予

定である。

謝辞

本事業にご協力いただいた肥前陶土工業協同組合の皆様、ならびに協力いただいた方々に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 林文雄, 永田正典, セラミックス 14, No.4, 333-338 (1979).
- 2) 志波雄三, 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成 29 年度研究報告書・支援事業報告書, 8-11 (2018).
- 3) 志波雄三, 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成 30 年度研究報告書・支援事業報告書, 19-22 (2019).
- 4) 志波雄三, 寺崎信, 嘉村翔太郎, 佐賀県窯業技術センター令和元年度研究報告書・支援事業報告書, 51-55 (2020).
- 5) 寺崎信, 天草陶石研究開発推進協議会「天草陶石に関する意見交換会」, 講演資料, (2013).
- 6) 木村邦夫, 天草陶石のデータベース, ウェブサイトアドレス:<http://www.kumin.ne.jp/vsi/pspdb/>, 2004年8月作成, 2016年3月改訂.