

## 景観形成材料の開発に関する研究

窯業室 与座範弘・中村英二郎・柳田憲俊・宜野座俊夫

### 1. はじめに

無釉の赤瓦やタイル、煉瓦等は沖縄独特の景観形成材料として県民の間に定着しており、屋根材や壁材、敷き材として使用されている。しかし、壁材としての釉薬タイルは需要が多いものの県内での生産はほぼ皆無に等しく、県外製品への依存を余儀なくされている。

一方、碎石工場から排出される石灰排泥は石灰石を主成分としており、その多くは埋戻し材として使用されているものの利用度が低く、他分野への有効利用を図ることが望まれている。石灰石は焼結温度を下げるなど反応性が良いことや収縮率の小さな素地が得られる等の利点があり、陶磁器原料として素地や釉薬に広く利用されている。

そこで、本研究では釉薬タイルを新しい景観形成材料の一つに位置づけ、省資源、リサイクルの観点から石灰排泥を有効利用したタイル素地や釉薬の開発について検討したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料及び処理方法

試験には大里粘土、石灰排泥、大嵩セリサイトの115mesh篩通過物、川平長石はポットミル粉碎後、115mesh篩を通して使用した。以下にこれらの特徴を示す。また、6305フリット（Si-B-Ca系）、弁柄、酸化銅等の釉薬原料は市販品を使用した。

- (1) 大里粘土・・・大里村古堅より採取した瓦用原料の泥岩（クチャ）。
- (2) 石灰排泥・・・石灰排泥は古紀石灰岩を粉碎して細骨材を製造する際に生じる廃棄物で、骨材を洗浄したときに出る粒径の細かい石灰石や粘土分を高分子凝集剤で凝集させ、フィルタープレスで脱水して排出している。事業所によっては月間3,000トン～5,000トン排出される。主な用途としては、現在ではその多くが土地改良工事によって生じる窪地の戻し材として使用されている。しかし、近い将来に埋戻し材としての利用も減少することが見込まれており、他分野への有効利用が望まれている。
- (3) 大嵩粘土・・・石垣市大嵩に賦存するセリサイト質の粘土。
- (4) 川平長石・・・石垣市川平に賦存する花崗岩の風化物で長石質を多く含んでいる。

#### 2.2 素地及び釉薬の配合試験

代表的な石灰質素地の配合はカオリン40%～55%、石英35%～40%、石灰石10%～20%で示されることから<sup>2)</sup>、表1に示す配合比に基づいてそれぞれの乾燥試料を重量法で配合し、適当な水分を加えて混練した後に試験に供した。

表1 素地の配合比

(単位：%)

配合番号	1	2	3	4	5	6
大里粘土	100	90	80	70	60	50
石灰排泥	0	10	20	30	40	50

また、釉薬は図1の三角座標及び表2に示す配合比に基づいて各試料の乾燥試料を重量法で配合し、適当な水分を加えて混合攪拌し、試験体に施釉した。

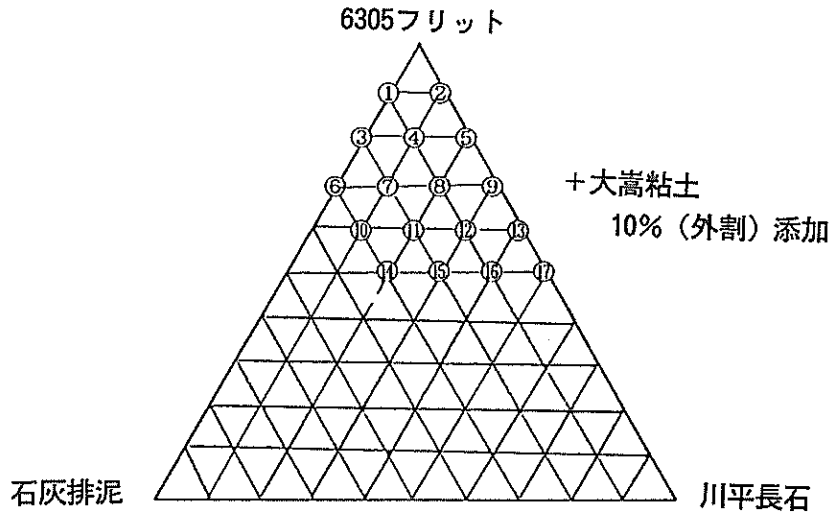


図1 三角座標による釉薬の配合試験

表2 釉薬の配合比

(単位：%)

配合番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
6305フリット	90	90	80	80	80	70	70	70	70	60	60	60	60	50	50	50	50
石灰排泥	10	0	20	10	0	30	20	10	0	30	20	10	0	30	20	10	0
川平長石	0	10	0	10	20	0	10	20	30	10	20	30	40	20	30	40	50
大嵩粘土	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
着色材	A. 無添加 B. 弁柄 5% C. 酸化銅 5%																

## 2.3 焼成方法

素地は1,100°C、1,120°C、1,140°C及び1,160°C、釉薬については1,120°Cの各温度で電気炉を用いて酸化焼成した。焼成時間はおよそ10時間であった。

## 2.4 試験方法

- ①化学分析・・・試料をフッ酸および塩酸で分解し、その溶液試料についてプラズマ発光分析装置（島津製作所、ICP-1000）を用いて検量線法により測定した。
- ②鉍物組成・・・X線回折装置（島津製作所、XD-D1型）を用いてCu管、20mA-30kvの条件で測定した。
- ③篩分析・・・原料の44 $\mu$ m以上の粒子について篩い分けによる粒度分布を測定した。
- ④粒度分布・・・試料の44 $\mu$ m以下の粒子について粒度分布測定装置（島津製作所、SA-CP3L）を用いて光透過法により測定した。
- ⑤収縮率・・・石膏型を用いて押型成型したテストピース（15×15×120mm）に100mm間隔の印を付け、乾燥後及び焼成後に長さの変化を測定して収縮率とした。
- ⑥吸水率等・・・石膏型により押型成型したテストピース（37×37×10mm）の焼成物を3時間以上煮沸し、JIS R 2205に準じて測定した。
- ⑦曲げ強度・・・収縮率測定に供したテストピースについてオートグラフ（島津製作所、AG-50kND）を用いて、3点曲げ法により測定した。

## 3 結果と考察

### 3.1 試料の基礎性状

表1に試料の化学組成と鉍物組成を示す。

大里粘土の鉍物組成は、緑泥石や雲母粘土鉍物、長石、石英から成り、化学組成はシリカ分やアルミナ分を主成分とするほか鉄分が多いのが特徴である。

石灰排泥の鉍物組成は主成分である石灰石（カルサイト）の他、粘土に由来すると思われる石英や雲母粘土鉍物からなっており、石灰分が多くシリカ分やアルミナ分は低い値を示している。化学組成から算出した石灰石の含有量はおよそ76%である。

川平長石は石英やカリ長石の他、セリサイト、カオリン鉍物から成る長石質の原料であり、大嵩粘土はセリサイト、石英から成るセリサイト質粘土である。いずれも鉄分が少ないのが特徴である。

表3 試料の化学組成と鉱物組成

	大里粘土	石灰排泥	川平長石	大嵩粘土
SiO <sub>2</sub>	58.0	12.4	75.4	77.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.6	3.84	12.7	13.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.77	1.55	0.27	1.02
TiO <sub>2</sub>	0.64	---	0.11	0.11
CaO	4.22	45.9	---	---
MgO	2.84	0.92	1.41	0.59
K <sub>2</sub> O	2.68	---	5.69	3.88
Na <sub>2</sub> O	1.10	---	1.72	0.23
Ig.Loss	9.43	36.7	1.63	2.28
鉱物組成	Ch, M, C F, Q	M, Ca, Q	S, K, F,	S, Q

凡例：Ch;緑泥石      M;雲母粘土鉱物      K;カオリン鉱物  
 S;セリサイト      Ca;カルサイト      F;長石      Q;石英

表4に篩分析、表5に粒度分布の測定結果をそれぞれ示す。

篩分析の結果をもとに試料に含まれる粒子を粒径により区分すると、大里粘土は殆ど粘土分またはシルト分から成っているのに対し、石灰排泥は粘土分、シルト分のほか砂分から成っている。また、粒度分布の結果が示すように大里粘土の粒度組成は細かい粒子へ分布が集中している。これに対して石灰排泥の粒度組成は比較的粗い方へ集中しており、粗な原料であることが言える。

表4 篩分析の結果

(単位：%)

篩の目開き(μm)	<44	44-63	63-125	125-180	180-1000	1000<
大里粘土	98.0	0.6	0.5	0.3	0.4	0.2
石灰排泥	88.0	6.4	5.2	0.2	0.2	0

表5 粒度分布

(単位：%)

粒 径 (μm)	<2	2-5	5-10	10-20	20-30	30-44
大 里 粘 土	27.9	21.2	23.2	18.0	6.5	3.0
石 灰 排 泥	13.0	15.8	26.3	29.3	15.7	5.0

### 3.2 乾燥素地の特性

配合比の違いによる素地の乾燥収縮率及び乾燥強度の変化をそれぞれ図2、図3に示す。

乾燥収縮率は5.8%~8.8%の範囲の値を示し、石灰排泥の配合比が増えるにつれて小さくなる傾向を示している。乾燥強度は2.5MPa~3.9MPaの範囲の値を示し、収縮率と同様に石灰排泥の多い配合ほど小さくなる傾向を示す。これは、石灰排泥の粒度分布が比較的粗であることと粘土分の含有量が少ないことに起因していると考えられる。

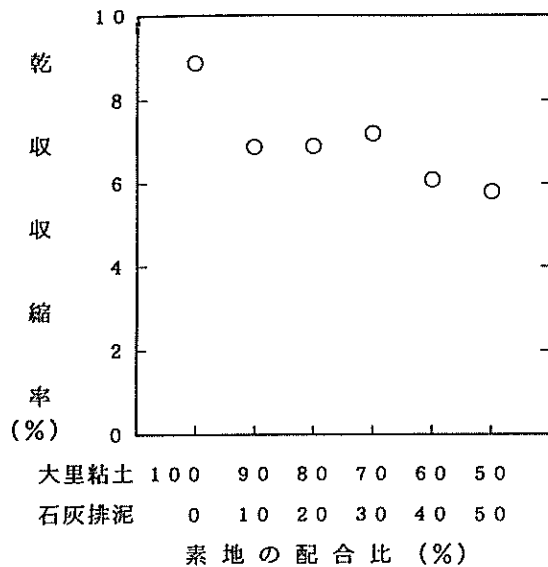


図2 配合比の違いによる乾燥収縮率の変化

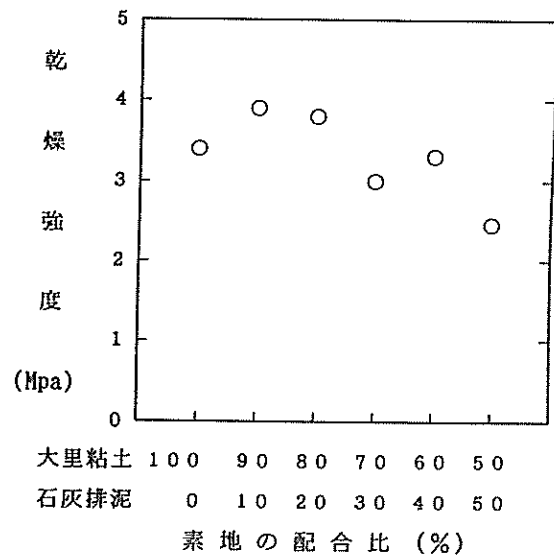


図3 配合比の違いによる乾燥強度の変化

### 3.3 焼成素地の特性

図4に配合比及び焼成温度の違いによる焼成収縮率の変化を示す。

焼成温度が1,100℃~1,140℃における焼成収縮率は0%~8.5%の範囲にあり、焼成温度が高く石灰排泥の配合比が少ない素地ほど大きな値を示している。また、1,160℃焼成における焼成収縮率は、石灰排泥の配合比が30%以上の素地では9.5%~15.6%と急激に大きくなり、石灰排泥の配

地では4.3%~6.6%と逆に小さな値を示している。これは焼成温度が高すぎたために石灰排泥の多い素地では急溶性<sup>3)</sup>を示し、大里粘土の多い配合では膨化現象を生じたためと考えられる。

図5に配合比及び焼成温度の違いによる吸水率の変化を示す。

焼成温度が1,100℃~1,140℃では石灰排泥の配合比が多い素地ほど吸水率は高くなる傾向を示し、特に、石灰排泥の配合比が30%以上の素地では18.3%~35.3%の吸水率を示すなど、石灰排泥の多い素地ほど焼き締まりの程度が低いことが言える。しかし、1,160℃焼成ではほとんどの素地が0%に近い値を示し、石灰排泥の多い素地ほど吸水率が大きく減少している。

図6に配合比及び焼成温度の違いによる嵩比重の変化を示す。

焼成温度が1,100℃~1,140℃、石灰排泥の配合比が20%以下の素地の嵩比重は1.71~2.33の範囲にあり、焼成温度が高く大里粘土の配合比が多い素地ほど大きな値を示すが、1,160℃焼成では1.88~1.98と1,140℃焼成に比べて小さな値を示している。また、焼成温度が1,100℃~1,140℃、石灰排泥の配合比が30%以上の素地の嵩比重は1.36~1.84と配合比や焼成温度の違いによる変化は小さいが、1,160℃焼成では2.18~2.36と大きな値を示し、石灰排泥の多い素地ほど大きな変化を示している。

図7に配合比及び焼成温度の違いによる曲げ強度の変化を示す。

焼成温度が1,100℃~1,140℃における曲げ強度は16MPa~49MPaの範囲の値を示し、概して焼成温度が高く大里粘土の配合比が多い素地ほど曲げ強度は大きくなる傾向を示している。しかし、1,160℃焼成における曲げ強度は、石灰排泥の配合比が30%以上の素地では43MPa

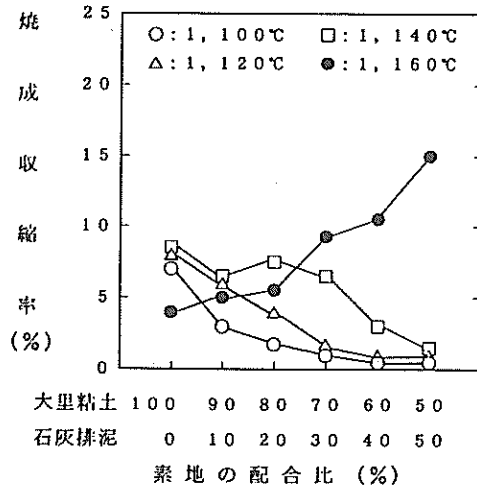


図4 焼成収縮率の変化

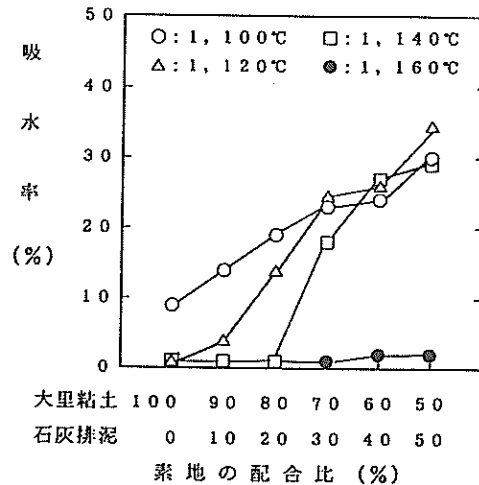


図5 吸水率の変化

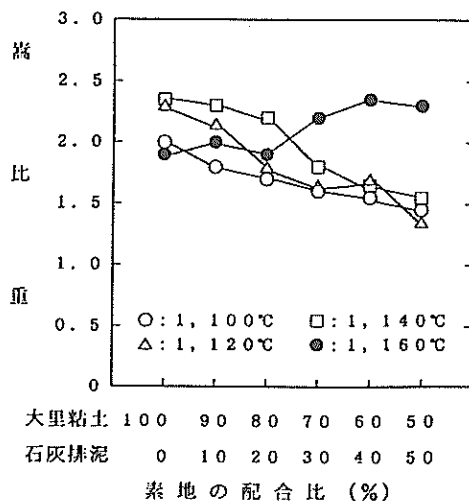


図6 嵩比重の変化

～60MPaと1,140℃焼成に比べて大きく増加し、大里粘土単味では24MPaと大きく減少している。

焼成試験体の焼成呈色など、外観の変化を表6に示す。

焼成呈色は、全体的に焼成温度が高くなるにつれて淡赤色から黄色または褐色系へと変化し、石灰排泥の配合比が多いものほど黄色系の焼成呈色を示した。これは試料中に含まれる鉄分が影響しているものと考えられる<sup>4)</sup>。以上の結果から、大里粘土単味及び大里粘土90%—石灰排泥10%の素地は1,160℃焼成では膨化現象、大里粘土70%—石灰排泥30%の素地の1,140℃から1,160℃にかけて急激な変化はCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系素地特有の急溶性<sup>3)</sup>によるものと考えられることから、大里粘土—石灰排泥系素地の焼成温度は1,120℃以下、石灰排泥の配合比は20%以下が望ましいと言える。

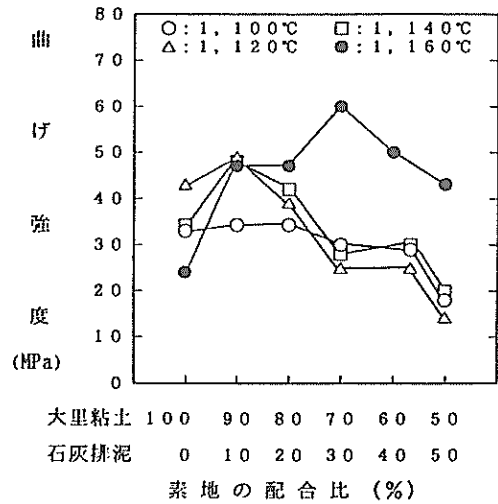


図7 曲げ強度の変化

表6 焼成呈色及び焼成体の変化

配 合 比		焼 成 温 度 (°C)			
		1, 100	1, 120	1, 140	1, 160
大里粘土	100%	淡赤色	茶褐色	褐色	膨化
大里粘土	90%	淡赤色	茶褐色	褐色	膨化
石灰排泥	10%				
大里粘土	80%	淡赤色	茶色	黄褐色	黄褐色
石灰排泥	20%				
大里粘土	70%	淡赤色	淡黄色	黄褐色	溶化
石灰排泥	30%				
大里粘土	60%	淡赤色	淡黄色	淡黄色	黄褐色
石灰排泥	40%				
大里粘土	50%	淡赤色	淡黄色	淡黄色	黄褐色
石灰排泥	50%				

### 3.4 釉薬試験

表2に示す配合について1,120℃で酸化焼成したときの釉性状の変化を図8～図10に示す。

基礎釉では半溶—鉛釉—乳白釉と釉調が変化し、それぞれ石灰排泥の配合比が30%の配合で半溶、川平長石の配合比が10%以下で鉛釉、その他の配合で乳白釉が得られる。また、川平長石の配合比が40%以上になると表面が平滑な乳白釉を呈するが、その他の配合では釉表面に気泡又は凹凸が生じ特徴的な釉調を呈している。

弁柄5%添加では半溶—鉛釉—なまこ釉と釉調が変化する。6305フリットの配合比が90%の配合ではなまこ釉、川平長石の配合比が50%の配合では鉛釉とそれぞれ表面の平滑な釉が得られるが、その他の配合では表面に気泡又は凹凸を生じた釉調を呈している。

酸化銅5%添加では半溶—暗緑色釉—銅青磁釉と釉調が変化する。銅青磁釉の範囲では川平長石の配合比が30%以上の配合で釉表面の平滑な釉が得られるが、その他の配合では釉表面に気泡を生じている。また、暗緑色釉は全体的に釉表面に凹凸を生じている。以上の結果から、釉性状の良好な配合を表7に示す。

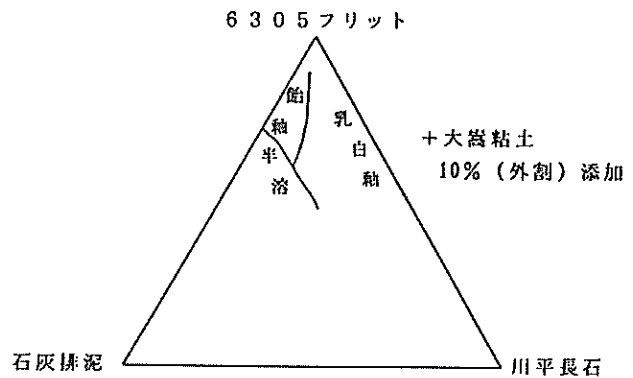


図8 基礎釉の釉性状

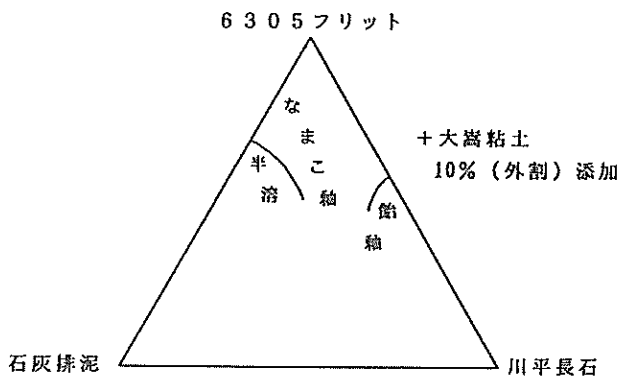


図9 弁柄5%添加による釉性状

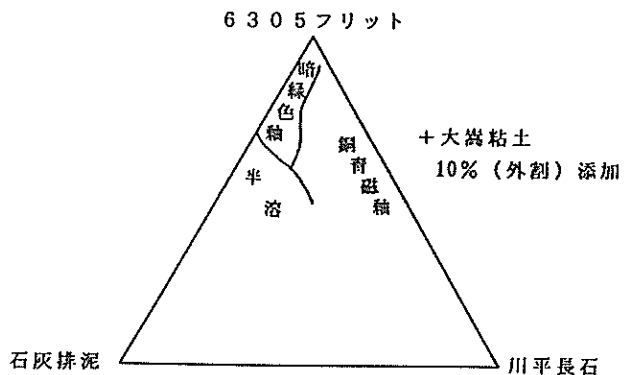


図10 酸化銅5%添加による性状

表7 釉葉の配合割合

(単位：%)

	乳白釉	鉛釉	鉄海鼠釉	銅青磁釉	銅青磁釉
6305フリット	50	50	50	50	50
石灰排泥	10	0	10	0	10
川平長石	40	50	40	50	40
大嵩粘土	10	10	10	10	10
弁柄	0	5	5	0	0
酸化銅	0	0	0	5	5



### 3.5 焼成素地の鉱物組成

図11に1,120°C焼成物のX線回折図を示す。

素地中に含まれる石灰石は約750°C～約880°Cの温度範囲で分解し、それによって生じたCaOは温度の上昇に伴いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>と反応しゲーレンナイト (2CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>) を晶出し、さらにワラストナイト (CaO・SiO<sub>2</sub>)、アノーサイト (CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>) を晶出することが言われている。<sup>1)</sup> アノーサイトはそれぞれの焼成素地に、ゲーレンナイト及びワラストナイトは大里粘土単味以外のいずれの素地にも認められ、アノーサイトは石灰排泥の配合比が増えるに従って減少し、ゲーレンナイトは増える傾向が認められた。また、焼成温度が高くなるとゲーレンナイト、ワラストナイトのピークは減少する傾向が確認できた。

そのほか、石英はいずれの焼成素地でも認められるが、焼成温度が高くなると減少する傾向が確認できた。また、大里粘土単味と大里粘土90%—石灰排泥10%の素地に認められるヘマタイトのピークは石灰排泥の配合比が20%以上の素地では認められなかった。

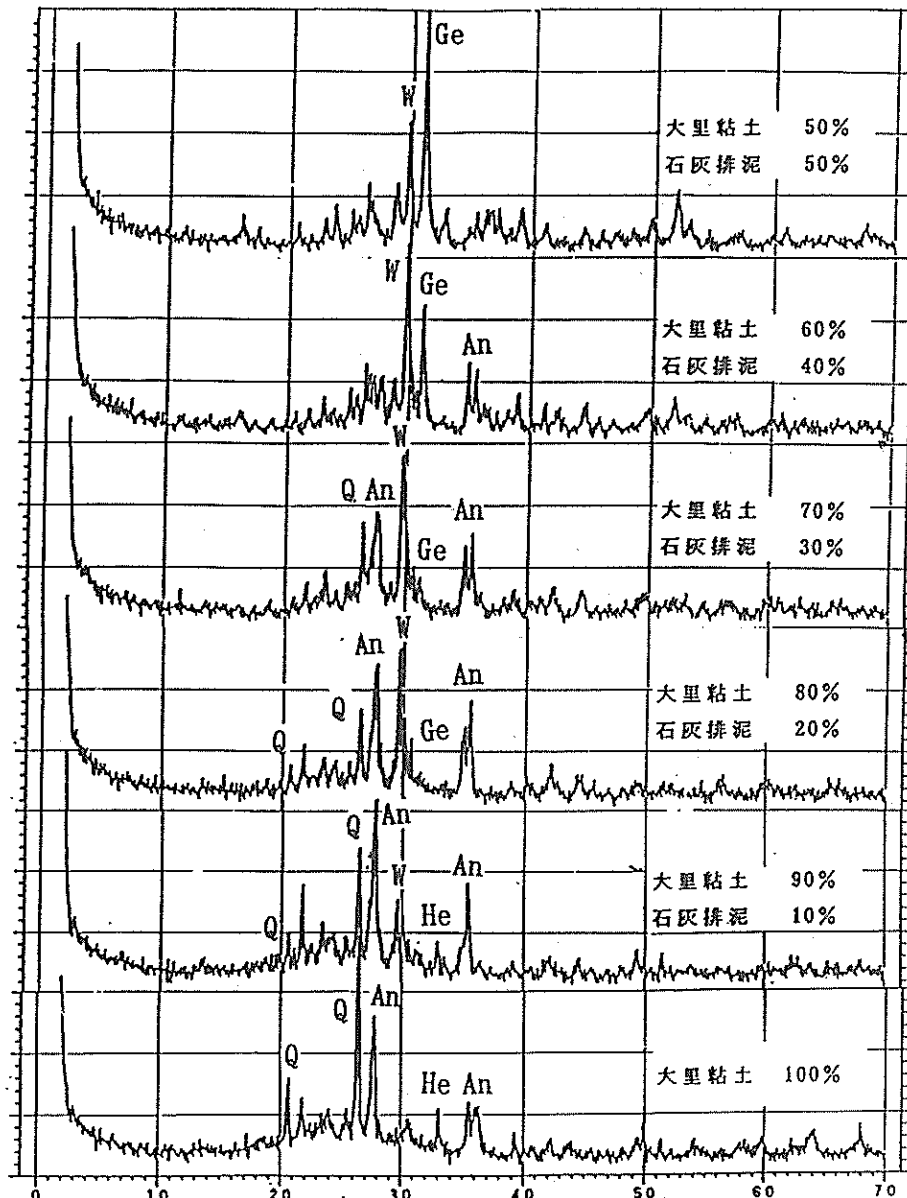


図11 1,120°C焼成物のX線回折図

#### 4 まとめ

石灰排泥を利用したタイル素地及び釉薬の開発について検討した結果、次のことがわかった。

- (1) 石灰排泥はその化学組成などから、含まれる石灰石分はおよそ76%程度である。
- (2) 乾燥収縮率は5.9%~9.1%、乾燥強度は2.5MPa~3.9MPaの範囲の値を示し、石灰排泥の配合比が多い素地ほど小さくなる傾向がある。
- (3) 焼成温度が1,100°C~1,140°Cにおいては、概して石灰排泥の多い素地ほど焼成収縮率、嵩比重、曲げ強度は小さくなり、吸水率は大きくなる傾向がある。
- (4) 焼成温度が1,140°Cから1,160°Cにかけての特性値の変化は、大里粘土の多い配合では膨化現象、石灰排泥の多い配合では急溶性によるものと考えられる。
- (5) 大里粘土-石灰排泥系素地の焼成温度は1,120°C以下、石灰排泥の配合比は20%以下が望ましいと言える。大里粘土80%-石灰排泥20%の配合素地を1,120°C焼成すると吸水率は14.6%、曲げ強度は39MPaの特性値が得られた。
- (6) 1,120°Cで焼成した素地はゲーレンナイト、ワラストナイト、アノーサイトなどからなり、石灰排泥の配合比が増えるとアノーサイトは減少し、ゲーレンナイトは増える傾向が認められた。また、焼成温度が高くなるとゲーレンナイト、ワラストナイトのピークが減少することを確認した。
- (7) 1,120°Cで使用可能な釉薬として乳白釉、飴釉、鉄海鼠釉、銅青磁釉が得られた。

#### 参考文献

- 1) 石灰石の用途と特性、p.281、1986、石灰石鉱業協会
- 2) 日本セラミックス協会編、セラミック工学ハンドブック、p.1444、1989、技法堂
- 3) 川村資三、黒川利一、カオリン-石灰石素地の磁器化過程に関する研究(第1報)、名古屋工業技術試験所報告、Vol.29、No.6(1987)
- 4) 素木洋一、わかりやすい工業用陶磁器、p.40、1969、技法堂

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。