

岐阜県産荘川陶石の応用性状

滝田義広 田中愛造 不二門義仁 吉田勝正

Some Applicable Properties of SŌGAWA-China Stone in Gifu Prefecture
by

Yoshihiro TAKITA, Aizō TANAKA, Yoshihito FUZITO
and Katsumasa YOSHIDA

岐阜県大野郡荘川村産荘川陶石 A おもび B について現地調査をし採集した試料について外観および顕微鏡観察, X線回折, 化学分析, 耐火度, 熱膨脹試験の基礎試験の結果, 陶石 A については淡褐黒褐色の焼成呈色を示す不純物があるため応用性状試験から除外し, 陶石 B について河合陶石, 平津長石との置換試験を調べ焼成温度を因子とする二元配置による実験をすすめた。測定した性質は, 乾燥収縮, 焼成収縮, 全収縮, 吸水率, 曲げ強さ, 呈色性状等であり, データを分散分析することによって各要因の効果を求め, 有意な効果を図示し考察した結果, 荘川陶石の添加効果は焼成収縮, 全収縮, 吸水率等に大きな効果を示した。

1. ま え が き

現在当地区の衛生陶器メーカーは, 陶石として河合陶石, 服部陶石, 平木陶石, 大峠陶石等が多く使われているが, これら陶石の供給が困難化しつつある現状より, 当地区に近い陶石で品質・価格等で従来の陶石以上のメリットが期待出来るものとして岐阜県産陶石が考えられるが, 飛騨・益田地域の多くの陶石について, 岐阜県³⁾および岐阜県陶磁器試験場^{1), 2), 4)}よりの詳細な報告がなされているが, 岐阜県産荘川陶石については詳細な報告がなされていない。また採掘現場は国道沿いで搬出に便利であると共に, 当地区にも比較的近い所にある。

このような見地より荘川陶石を衛生陶器用原料として使用した場合の応用性状を主とした試験を計画し, 実施した。

2. 荘 川 陶 石

2. 1 位置および交通

鉱床の分布地は岐阜県大野郡荘川村岩瀬地区内にあり庄川右岸に位置する。名古屋より岐阜―関一郡上八幡―美濃白鳥を経て約150kmで現地に到達する。

この間道路の大部分が舗装されているが, 未舗装の部分も昭和44年度中に完全舗装となる見込である。

越美南線白鳥駅と牧戸間はバス運行が多く, 比較的便利であり, 牧戸より現場までは約3kmで完全舗装がなされている。(図1)

2. 2 地質および鉱床の概要

2. 2. 1 地 質

牧戸から岩瀬橋の間の庄川右岸には中世代ジウラ系の砂岩。粘板岩が分布し, 北部では濃飛流紋岩類が分布している。

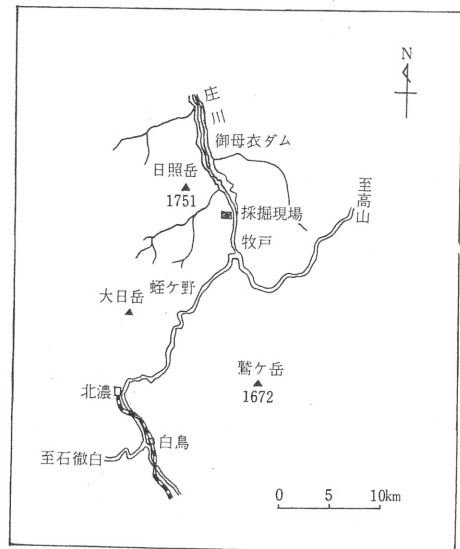


図1 荘川陶石の採掘位置

ジウラ系の諸岩と濃飛流紋岩類と接するところ(岩瀬橋より北方に向って第2トンネル出口附近)に珪長岩が大体EW方向に分布している。

これらをおおって段丘堆積層が小範囲に分布している。

2. 2. 2 鉱 床

前記の珪長岩脈は強弱の差はあるがほとんど大部分が陶石化を受け鉱床を形成している。

鉱床は割谷沿いにWNWからESE方向にのび, 大体垂直であるが所によって僅かにSに傾斜するところも見られる。巾は膨縮はあるが平均50m程度であり, 延長は約400mまでは確められているが, これより先はあきらかでない。

この鉱山ではA, Bの2切羽があるが, Bは国道より

西方約50mに位置し、Aはさらにこれより西方約180mに位置する。

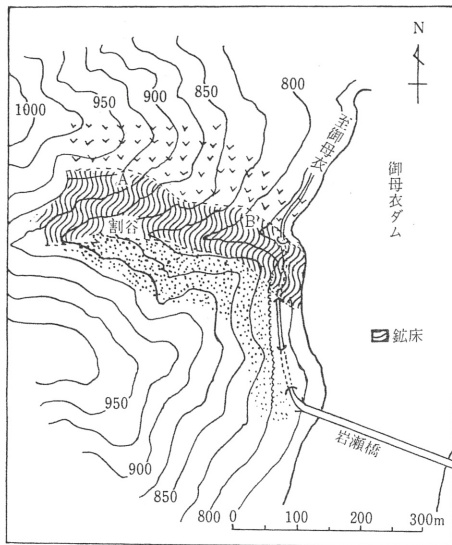


図2 荘川陶石鉾床図

2. 3 陶石の性状

2. 3. 1 外観および顕微鏡観察

飛騨地方に見られる岩脈型陶石鉾床の陶石のうち、この鉾床の陶石は非常に細粒質であることが特徴である。なおこの陶石の外観は乳白色から淡青緑色を呈し、密堅硬である。B切羽の陶石(B)に比較してA切羽の陶石(A)は一般的に陶石化が進んでいる傾向が見られる。

鏡下では1~3/100mm程度の石英の間隙を微細なセリサイトが充填している。B切羽の陶石はセリサイトの微細な結晶が聚晶状をなし、鉾物成分が不均質である一般的傾向が見られる。また所により球顆構造のある所も見られる。

A切羽の陶石(A)はセリサイトの分布も平均してきているばかりでなく量的にも形の上でも多大となる。しかしこの切羽の鉾床の域帯については、淡褐色の焼成呈色を示す鉾石があり、これを完全に選別し除去する必要がある。このような不純物の問題よりA切羽の陶石については、X線回折・化学分析・耐火度・熱膨脹試験等を実施するにとどめ、応用性状試験からは除外し、B切羽よりのタイル素地用荷口の陶石(B)よりランダムサンプリングした試料約300kgを使用して試験を進めた。

2. 3. 2 X線分析

荘川陶石A、Bの粉末試料を用いCuターゲットでNiフィルターを用い、35KV、13mAでのX線回折像を求めた。結果は図3に示すように河合陶石(2級)と比べ

て長石がかなり多量に入っていることが判明した。

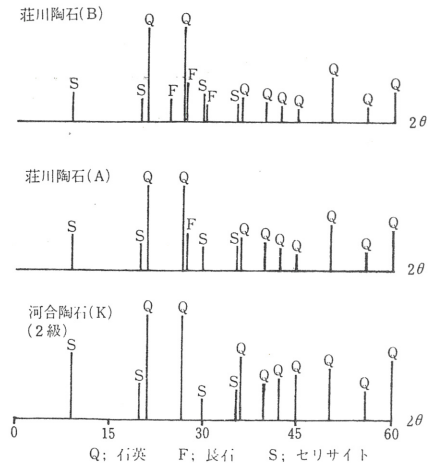


図3 X線回折図

2. 3. 3 化学分析および耐火度

荘川陶石A、Bと河合陶石(2級)について湿式法による化学分析値および酸素アセチレン炉による耐火度試験結果を表1に示す。

表1 陶石の化学分析表

	荘川陶石 A	荘川陶石 B	河合陶石 (2 級)
Igloss	2.1	2.1	1.30
SiO ₂	77.0	76.3	79.49
Al ₂ O ₃	14.0	13.7	17.22
Fe ₂ O ₃	0.3	1.0	1.05
CaO	0.3	0.1	0.18
MgO	0.1	0.0	0.07
K ₂ O	5.7	4.8	0.87
Na ₂ O	0.3	1.2	0.68
SK	16 ⁺	15 ⁺	27 ⁻

2. 3. 4 熱膨脹試験

150メッシュ通過物を用いた荘川陶石A、Bおよび河合陶石(2級)の熱膨脹性状を図4に示す。図よりあき

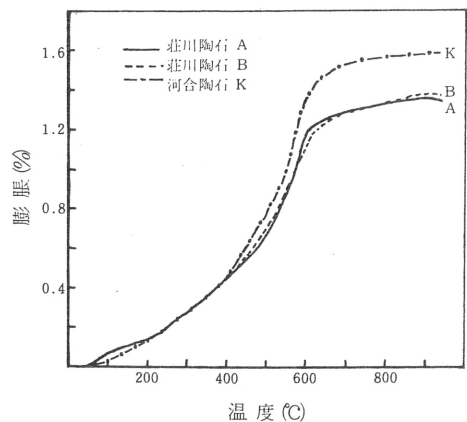


図4 熱膨脹曲線

らかなごとく庄川陶石 A・B とともに河合陶石(2級)と比べ膨脹が少ない。

3. 応用試験方法および結果

3. 1 庄川陶石の置換試験

衛生陶器用 鑄込素地への応用化をはかるため、2.2.3 でのべたサンプル約 300kg をジョークラッシャーにて破碎したのち、フレットミルおよびロールクラッシャーにて粉碎し縮分したサンプル約 80kg (24メッシュ通過物) を使用し、河合陶石(2級)との置換素地 3 種類について、各温度条件(4水準)による収縮性状、吸水率、曲げ強さ、呈色性状等について試験した。

3. 1. 1 試験素地調合

庄川陶石(B)、河合陶石(2級)、平津長石、タルク、蛙目粘土を使用して表 2 のような河合陶石との置換調合をおこなった。

表 2 庄川陶石の置換調合

記号名 原料名	C ₁	C ₂	C ₃
河合陶石	60	20	0
庄川陶石(B)	0	40	60
タルク	2	2	2
平津長石	12	12	12
蛙目粘土	26	26	26

調合はすべて重量 %

上記調合に水ガラス 0.3%、ソーダ灰 0.1%、水分 37.0% を添加する。

3. 1. 2 試験方法

表 2 に示した素地調合 C₁、C₂、C₃ を用い、内径 18cm 深さ 21cm のポットミルに 2kg の磁器ボールを入れ 85 回/min で摩砕時間 20 時間にて各 2kg 調合した試験素地について、図 5 のような鑄込試験体を作り、室内に

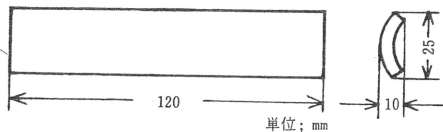


図 5 鑄込試験素地の形状

における自然乾燥による乾燥収縮、20kW カンタル線電気炉を使用して昇温速度 100℃/h、焼成温度 1110℃ (θ_1) 1140℃ (θ_2)、1170℃ (θ_3)、1200℃ (θ_4)、で保持時間 30 分、自然放冷による焼成収縮および全収縮、JIS A 5209 に定められた方法による吸水試験(W)、新興製万能引張試験機を用い加重速度 5mm/min、スパン 80mm にて最大破壊荷重(kg)による曲げ強さ(B)を求め、各水準間の相対的強度を求めた。なお各条件によって処理された試験体の焼成後の呈色性状は肉眼によった。

3. 1. 3 試験結果および検討

3. 1. 3. 1 収縮性状

3.1.2 で示した乾燥条件における乾燥収縮の測定結果を図 6 に、その分散分析結果を表 3 に示すが、表 4

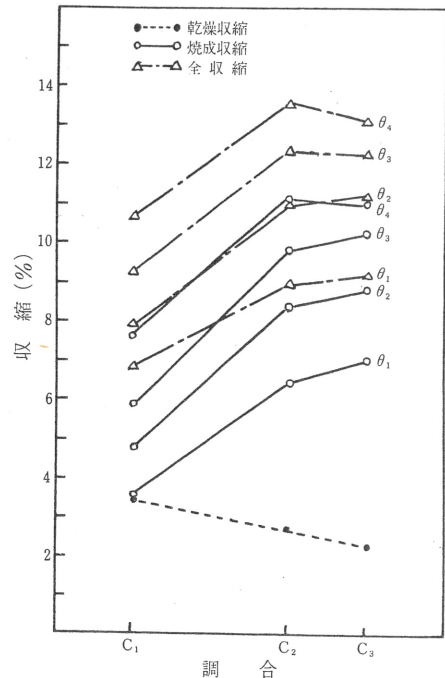


図 6 収縮性状結果(陶石置換)

表 3 乾燥収縮(陶石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
C	222.00	2	111.00	107.7***
E	9.25	9	1.03	
計	231.25	11		

ら 0.5% 以下の危険率にて C₁、C₂、C₃ 各調合の間には差があると言える。そして確率 95% の信頼限界は、C₁ = 3.395 ± 0.144(%), C₂ = 2.787 ± 0.114(%), C₃ = 2.324 ± 0.114(%) となりその効果を図 7 に示す。

3.1.2 でのべた焼成条件における焼成収縮の測定結果を図 6 に示し、その分散分析結果を表 4 に示すが、

表 4 焼成収縮(陶石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
C	359418	2	179709	51.8***
θ	301191	3	100397	28.9***
E	20790	6	3465	
計	681399	11		

C₁、C₂、C₃ 各調合および θ_1 、 θ_2 、 θ_3 、 θ_4 各焼成温度においていずれも 0.5% 以下の危険率にて有意となり、確率 95% における信頼限界は C₁ = 5.45 ± 0.72(%), C₂ = 8.96 ± 0.72(%), C₃ = 9.270 ± 0.72(%) となりその効果を図 7 に示す。また焼成温度については θ_1 = 5.65 ±

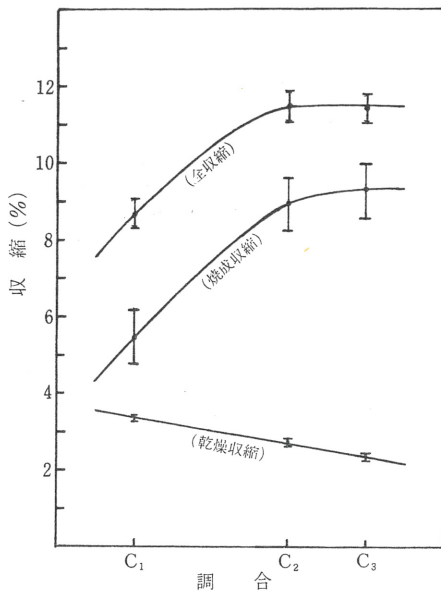


図7 調合と収縮性状(陶石置換)

0.83(%), $\theta_2 = 7.34 \pm 0.83(\%)$, $\theta_3 = 8.67 \pm 0.83(\%)$, $\theta_4 = 9.58 \pm 0.83(\%)$ となりその効果を図8に示す。

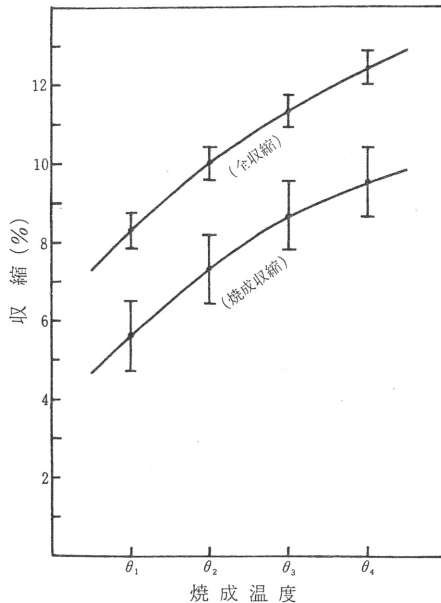


図8 焼成温度と収縮性状(陶石置換)

同じ条件における全収縮の測定結果を図6に示し、その分散分析結果を表5に示す。表より C_1 , C_2 , C_3 の調合および θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 の焼成温度において0.5%以下の危険率で有意であり、確率95%における信頼限界は、 $C_1 = 8.70 \pm 0.36(\%)$, $C_2 = 11.52 \pm 0.36(\%)$, $C_3 = 11.43 \pm 0.36(\%)$ となり効果を図7に示す。また焼成温度については、 $\theta_1 = 8.39 \pm 0.42(\%)$, $\theta_2 = 10.05$

$\pm 0.42(\%)$, $\theta_3 = 11.31 \pm 0.42(\%)$, $\theta_4 = 12.45 \pm 0.42(\%)$ となり効果を図8に示す。

表5 全収縮(陶石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
C	205512	2	102756	166.***
θ	273096	3	91032	103.***
E	5300	6	883	
計	483908	11		

3.1.3.2 吸水試験

3.1.2 でのべた条件による吸水試験の測定結果を図9に、その分散分析結果を表6に示す。表より調合

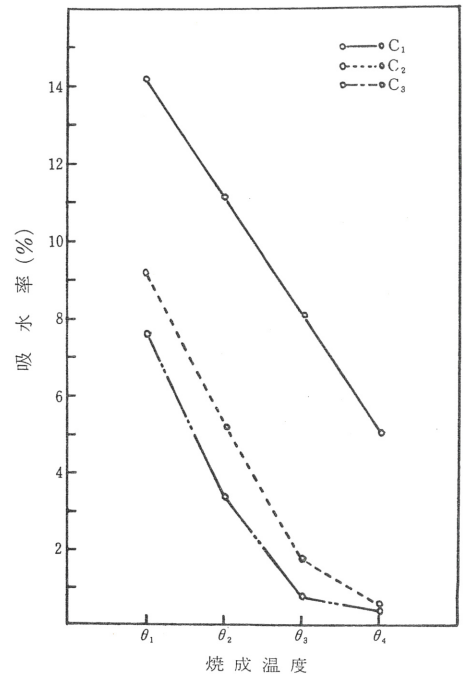


図9 吸水試験結果(陶石置換)

表6 吸水試験(陶石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
C	985000	2	492500	505***
θ	1189700	3	396570	406***
E	58450	6	9750	
計	2233150	11		

(C)および焼成温度(θ)について0.5%以下の危険率にて有意となり、確率95%における信頼限界は、 $C_1 = 9.62 \pm 1.21(\%)$, $C_2 = 4.13 \pm 1.21(\%)$, $C_3 = 3.06 \pm 1.21(\%)$ で効果を図10に示す。焼成温度については、 $\theta_1 = 10.33 \pm 1.40(\%)$, $\theta_2 = 6.57 \pm 1.40(\%)$, $\theta_3 = 3.49 \pm 1.40(\%)$, $\theta_4 = 2.05 \pm 1.40(\%)$ となりその効果を図11に示す。

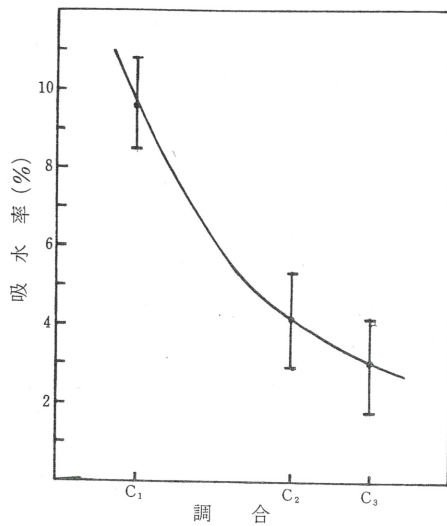


図10 調合と吸水率(陶石置換)

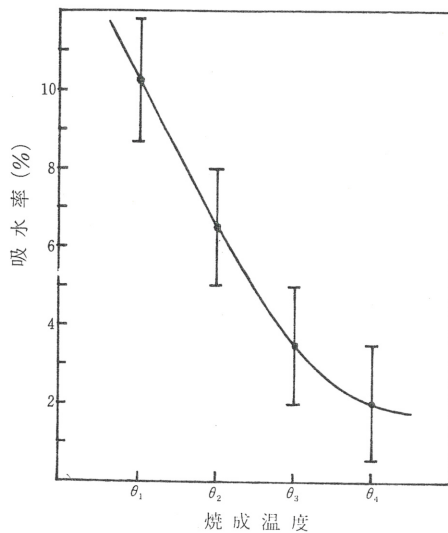


図11 焼成温度と吸水率(陶石置換)

3. 1. 3. 3 曲げ強さ

3.1.2 の条件による曲げ強さの測定結果を図12に示し、その分散分析結果を表7に示す。表より調合(C)

表7 曲げ強さ(陶石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
C	2525	2	1263	4.74
θ	1241	3	414	1.56
E	1597	6	266	
計	2525	11		

および焼成温度(θ)のいずれも有意とはならなかったのは、与えられた条件によっては級内変動が予想以上に大きかったためと思われる。

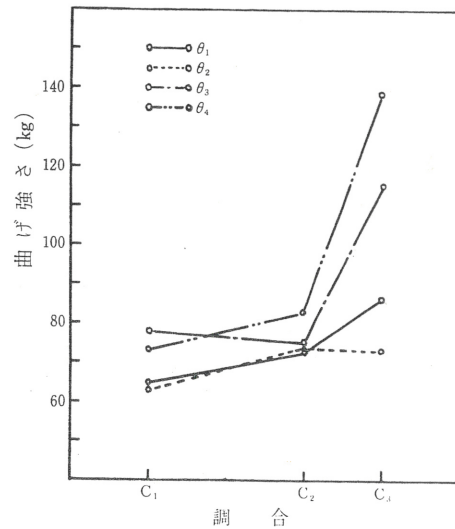


図12 曲げ強さ結果(陶石置換)

3. 1. 3. 4 呈色性状

3.1.2 の条件で処理されたサンプルの肉眼による呈色性状を表8に示す。

表8 素地の呈色性状(陶石置換)

	C ₁	C ₂	C ₃
θ_1	ごくうすい ベビーピンク	アイボリー	アイボリー
θ_2	〃 〃 (パール)	〃	〃
θ_3	ごくうすい サーモン・ピンク	〃	〃 (パール)
θ_4	〃 〃 (パール)	〃 (パール)	〃 (ダーク)

3. 2 平津長石への置換試験

2.3 のところで述べたように荘川陶石は河合陶石と比べて、長石分をかなり多量に含み、耐火度もSK15から16と比較的低いため、3.1.1でのC₃調合すなわち荘川陶石(B)60%、タルク2%、平津長石12%、蛙目粘土26%のうち、平津長石の12%を荘川陶石(B)にて順次置換した調合4種類について、各温度条件(3水準)による収縮性状、吸水率、曲げ強さ、呈色性状等の試験をした。

3. 2. 1 試験素地調合

3.1.1と同じ原料および調製条件を用い、表9に示

表9 平津長石への置換調合

	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
荘川陶石(B)	60	64	68	72
タルク	2	2	2	2
平津長石	12	8	4	0
蛙目粘土	26	26	26	26

すような4種類の調合すなわち長石への置換量0%の

D₁, 4%置換のD₂, 8%置換のD₃, 12%置換(全量)のD₄なる調合素地を用いた。

3.2.2 試験方法

表9に示した素地調合D₁, D₂, D₃, D₄を用い3.1.2で使用したポットミルおよび摩砕条件によって得た試験素地について、図5に示した形状の鑄込試験体を作り、3.1.2と同一条件(焼成温度のうち $\theta_1=1110^\circ\text{C}$ は除外)における乾燥収縮、焼成収縮、全収縮、吸水試験、曲げ強さ、呈色性状等について試験した。

3.2.3 試験結果および検討

3.2.3.1 収縮性状

3.2.2 (3.1.2.)でのべた乾燥条件における乾燥収縮の測定結果を図13に示し、その分散分析結果を表10

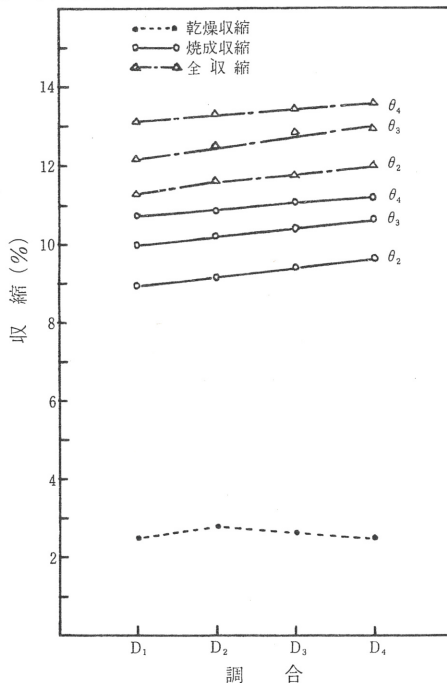


図13 収縮性状結果(長石置換)

表10 乾燥収縮(長石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
D	1840	3	613	8.63**
E	639	8	71	
計	2479	11		

に示す。表よりD₁, D₂, D₃, D₄各調合の間には1%以下の危険率で有意差があり、確率95%の信頼限界はD₁=2.54±0.11(%), D₂=2.85±0.11(%), D₃=2.63±0.11(%), D₄=2.55±0.11(%)となり効果を図14に示す。

また、3.2.2でのべた焼成条件における焼成収縮の測定結果を図13に示し、その分散分析結果を表11に示

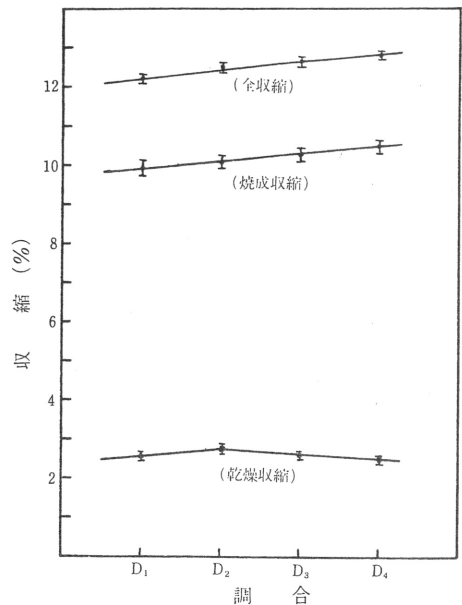


図14 調合と収縮性状(長石置換)

表11 焼成収縮(長石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
D	7779	3	2593	120.0**
θ	55549	2	27774	128.58***
E	1298	6	216	
計	64626	11		

す。表よりD₁, D₂, D₃, D₄各調合については1%以下 θ_2 , θ_3 , θ_4 各焼成温度については0.5%以下の危険率にて有意となり、確率95%における信頼限界は、D₁=9.92±0.21(%), D₂=10.10±0.21(%), D₃=10.29±0.21(%), D₄=10.51±0.21(%)となり効果を図14に示す。焼成温度については $\theta_2=9.31\pm0.18$ (%), $\theta_3=10.34\pm0.18$ (%), $\theta_4=10.92\pm0.18$ (%)となり効果を図15に示す。

同じ焼成条件における全収縮の測定結果を図13に、その分散分析結果を表12に示す。表より調合(D)につ

表12 全収縮(長石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
D	5315	3	1772	32.81***
θ	58259	2	29129	539.42***
E	323	6	54	
計	63897	11		

いては0.5%以下の危険率で有意となり、確率95%における信頼限界は、D₁=12.23±0.10(%), D₂=12.54±0.10(%), D₃=12.66±0.10(%), D₄=12.80±0.10(%)となり、効果を図14に示す。焼成温度については0.5%以下の危険率で有意となり、確率95%における信頼

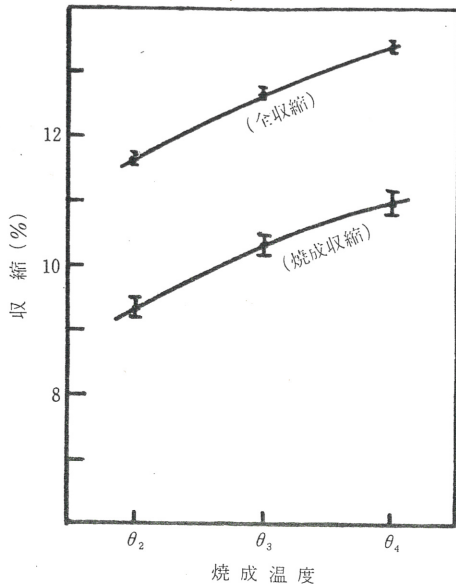


図15 焼成温度と収縮性状(長石置換)

限界は、 $\theta_2=11.67\pm0.09(\%)$ 、 $\theta_3=12.63\pm0.09(\%)$ 、 $\theta_4=13.38\pm0.09(\%)$ となり、その効果を図15に示す。

3.2.3.2 吸水試験

3.2.2 でのべた条件による吸水試験結果を図16に示し、その分散分析結果を表13に示す。表より調合(D)

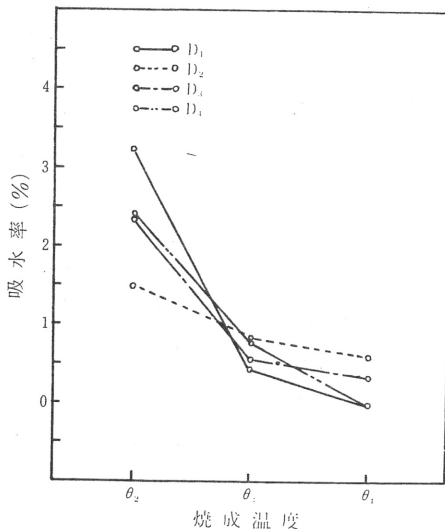


図16 吸水試験結果(長石置換)

表13 吸水試験(長石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
D	10000	3	3333	0.01
θ	9936000	2	4968000	15.11***
E	1972000	6	328700	
計	11918000	11		

については有意差は認められないが、焼成温度(θ)については0.5%以下の危険率にて有意となり、確率95%における信頼限界は $\theta_2=11.67\pm0.09(\%)$ 、 $\theta_3=12.63\pm0.09(\%)$ 、 $\theta_4=13.38\pm0.09(\%)$ となり効果を図17に示す。

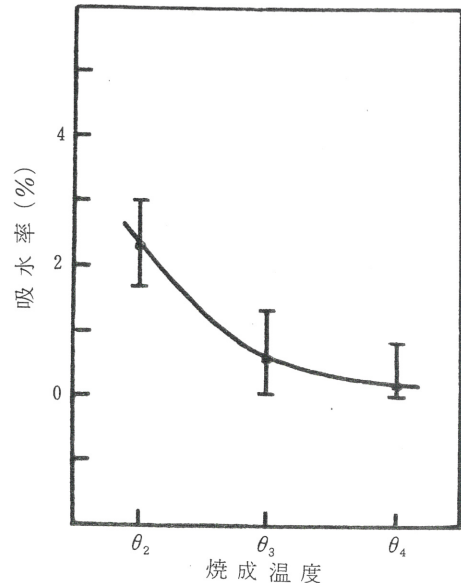


図17 焼成温度と吸水率(長石置換)

3.2.3.3 曲げ強さ

3.2.2 でのべた条件による曲げ強さ(kg)の測定結果

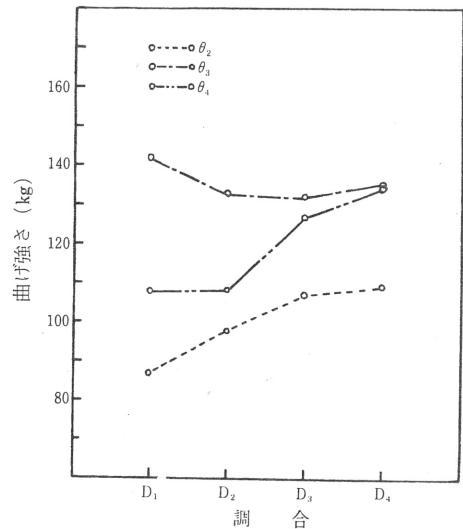


図18 曲げ強さの結果(長石置換)

を図18に、その分散分析結果を表14に示す。表より調合(D)については有意差は認められないが、焼成温度(θ)については0.5%以下の危険率にて有意であり、確率95%における信頼限界は $\theta_2=100.0\pm8.65(\text{kg})$ 、

表14 曲げ強さ(長石置換)の分散分析表

要因	S	ϕ	V	Fo
D	229	3	76	1.36
θ	2602	2	1301	24.09***
E	334	6	54	
計	3167	11		

表15 素地の呈色性状(長石置換)

D ₁		D ₂	D ₃	D ₄
θ_2	アイボリー	アイボリー	アイボリー	アイボリー
θ_3	グレイ・アイボリー (パール)	グレイ・アイボリー	グレイ・アイボリー	グレイ・アイボリー
θ_4	グレイ・アイボリー (ダーク)	グレイ・アイボリー (ダーク)	グレイ・アイボリー (ダーク)	(ダーク)

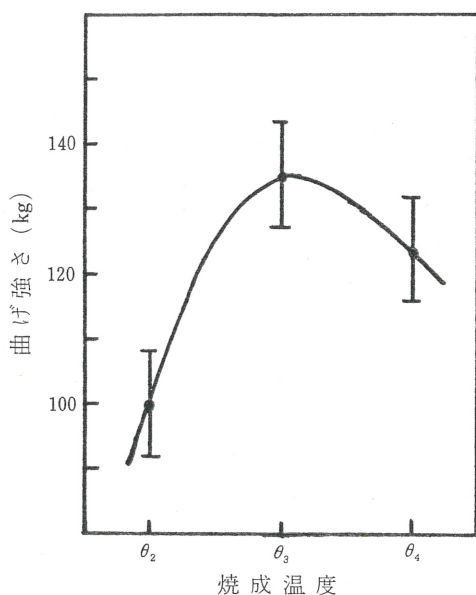


図19 焼成温度と曲げ強さ(長石置換)

$\theta_3=135.5 \pm 8.65$ (kg), $\theta_4=124.5 \pm 8.65$ (kg) となり、その効果を図19に示す。

3. 2. 3. 4 呈色性状

3.2.2 の条件で処理されたサンプルの肉眼による呈色性状を表15に示す。

4. 考 察

4. 1 荘川陶石の置換試験

荘川陶石の置換量が多くなると乾燥収縮は漸減し図6, 図7のような性状を示し, C₁からC₂の間で約1%の差がある。これは同一条件では荘川陶石が河合陶石に比べ硬いために摺りが悪くなるためであると考えられる。焼成収縮については置換量が多くなると急激

に増大し, 図6, 図7, 図8のような傾向を示し, C₁からC₃の調合間で各温度とも3.28から4.34%の収縮差をもち荘川陶石の添加効果の大きいことが解る全収縮についても, 図6, 図7, 図8に示したごとく焼成収縮と同じ傾向を有し, 各温度における収縮差は2.27~

3.25%で焼成収縮よりはその差が少なくなっているのは乾燥収縮により相殺される部分が約1%あるためである。

吸水率についての傾向は, 図9, 図10, 図11に示したが, 陶石の置換量が増えると急激に減少しているのは, 荘川陶石の置換効果が大きいためである。温度についてはC₁調合では直線的な減少を示し9.10%の減少となり大きな効果を示している。C₂, C₃調合については, θ_1 から θ_3 まで7%前後の直線的減少を示すが, θ_3 から θ_4 では比較的大きくはない。また調合(C)と焼成温度(θ)では θ の方が大きな効果を示している。

曲げ強さについては表7に示したごとく調合(C), 焼成温度(θ)ともに効果は余りないが, これは誤差変動が予想より大きかったためと思われる。

呈色性状については表8に示したように, 焼結りの悪いものは, ごく淡いベビーピンクから荘川陶石の置換量が増えるとアイボリーに変化し, 焼結りの中位のものはごく淡いサーモンピンクから陶石置換量が増えるとアイボリー或はアイボリー・パールへと変化し, 焼結りの良いものは陶石置換量の多いものであるが, アイボリー・パールからアイボリー・ダークへとやや暗い色に変化しているが, 白色釉を施釉した場合の影響は少ない。

4. 2 平津長石への置換試験

乾燥収縮は図13, 図14のような性状を示すが, D₂調合にてやや大きな収縮となっている原因は良く解らない。焼成収縮, 全収縮については図13, 図14, 図15のように長石への置換量が多くなる, すなわち陶石含有量が増えると漸増し, 焼成収縮については各温度ともD₁からD₄の間で0.47から0.67%の収縮の増加となっているが, これは平津長石よりも荘川陶石の方が焼結りに対する効果がやや大きいことを示している。全収縮については各温度ともD₁からD₄の間で0.44から0.65%の

収縮の増加となっている。図13、14に示したように焼成収縮、全収縮における長石の陶石への置換効果（調合効果）よりは焼成温度の上昇効果の方が大きいのは当然のことである。

吸水率についての傾向は図16、図17に示してあるが、表13より調合(D)については殆んど効果を示していないが焼成温度(θ)についてはかなりの効果を示し、 θ_2 から θ_4 の間で各調合0.87から3.22%の減少効果を示している。

曲げ強さについては図18、図19に傾向を示してあるが、表14より調合の効果は認められないが焼成温度の効果はあり、図19のような効果を示した。

呈色性状については表15に示したごとく、焼成温度が高くなるにしたがい、アイボリーからグレイ・アイボリーへと変化しているが白色釉を施釉した場合の影響は少ない。

5. ま と め

荘川陶石A・Bについての現地調査および基礎調査の結果、Aについては不純物の混入のおそれがあるためと価格が少し高いため、応用試験では一応除外し、現在タイル向けに荷口として出している陶石Bについて乾燥収縮、焼成収縮、全収縮、吸水試験、曲げ強さ、

呈色性状等の試験を実施した結果、荘川陶石の添加量を多くすれば焼締りに大きな効果を示すことが判明したが、現在当地区で焼成しているSK6a前後の温度では焼結が進行し過ぎて変形の心配があるが、2番位下げた温度で焼成すれば充分実用になるほか、焼成コストの低減が可能である。

また、長石への置換試験の結果、ある程度の量であれば長石代替品としても使用出来ることが判明した。

付 記

本実験において、地質・鉱床・鉱石等について、地質調査所名古屋出張所の太塚所長、佐々木技官の多大なご助力に感謝致します。

文 献

- 1) 佐々木、太田ら、県内産陶石の開発活用に関する調査研究第1報、(昭. 41) 岐陶試。
- 2) 佐々木、太田ら、県内産陶石の開発活用に関する調査研究第2報、(昭. 42) 岐陶試。
- 3) 佐々木、太田ら、飛騨・益田地域陶石の開発活用に関する調査研究、第2集、(昭. 42) 岐阜県。
- 4) 太田ら、昭和41・42年度試験研究成績書集、P37、(昭. 43) 岐陶試。