

長石の微粉碎化と焼結効果

光松 正人 山崎 達夫 榊原 満

Effects of Ultra Fined Feldspar on Sintering

by

Masato MITSUMATSU, Tatsuo YAMAZAKI, Mitsuru SAKAKIBARA

淡色ないし白色タイルの焼結性の改善及び低火度焼成を図るために、非常に微細である粘土長石及びアトライタ粉碎によって得られた微細な長石の物性及び焼結性について検討した。粘土長石の平均粒子径は概ね $1\ \mu\text{m}$ であり、 $16\ \mu\text{m}$ の三河長石の焼結温度より粘土長石のそれは約 200°C 低い。タイル顆粒 80% に対して粘土長石を 20% 配合した試料は 1150°C で焼結しており、タイル顆粒単独より約 100°C 低く焼結する。サバ及び長石をアトライタで粉碎することにより、サブミクロンの微細な長石が得られることがわかった。粉碎容器からの汚染が少ないのは乾式粉碎であり、より細かい粉末を得ることができるのは湿式粉碎である。

1. まえがき

窯業原料の粒度が成形性、乾燥性状、焼成性状に及ぼす影響は大きい。特に、融剤となる長石、天然ガラスなどの長石質原料の粒度は焼結性を左右する大きな要素である。服部等の研究¹⁾によれば、抗火石を粉碎して得られた平均粒子径約 $10\ \mu\text{m}$ の微粉を用いると、焼結温度が低くなることがわかっている。

また、タイルの色調が赤系統から白色ないし淡色系統に変わるにつれて、同じ温度で焼成すると焼結性が悪くなり、吸水率も大きくなる場合も出てきた。窯の温度は大きく変えることは難しいので、配合に工夫をするのであるが、ただ、通常の長石を増やしても、 1200°C 以下の温度では、余り効果はない。通常の長石より、粒子径が小さいものを使えば焼結性が良くなることは推定される。従って、本研究では非常に微細な長石質物を使って焼結性との関係について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 原 料

豊田市及びその周辺地域には、サバなどの長石質原料をボールミル粉碎して長石を製造している企業がある。粉碎した後に長石粉を分離したあとの上澄み水に浮遊している微細な粒子をフィルタープレスで締めたものを“粘土長石”と呼んでいる。この粘土長石はもとになるサバなど長石質原料の種類や配合量の違いにより成分的にも焼成呈色にも大きな違いがでてくる。ここではこの粘土長石を 10 種類集めた。

また、サバ及び長石粉を原料にして、アトライタによる粉碎試験を行って得られた微細な長石を 4 種類用いた。

2.2 基礎性状試験

鉱物組成は粉末 X 線回折、化学組成は蛍光 X 線分析及び原子吸光分析により求めた。粒度分布はレーザー回折法により求めた。また、熱膨張曲線は熱膨張分析装置により求めた。その試料はプレス成形法により作製した。

2.3 焼成試験

試料を直径 50 mm, 厚さ 15 mm の円板状に成形圧 300 kgf/cm² でプレス成形した。この成形体を 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300℃ の 7 段階, 最高温度 1 時間保持で焼成し, 吸水率, かさ比重, 焼成呈色等について測定した。なお, 焼成呈色は測色色差計により, マンセル表色値を求めた。光沢度は 60 度反射法により求めた。

2.4 配合試験

タイルのプレス成形用顆粒 80% に対して, 粘土長石を 20% 加えて, ポットミルで 8 時間混合させたものを乾燥させて乾粉を作った。この乾粉を 10×50×10 mm の直方体に成形圧 300 kgf/cm² で成形した。この成形体を 1150, 1200, 1250, 1275℃ の 4 段階で 1 時間保持で焼成し, 吸水率, かさ比重, 曲げ強さ等について測定した。

2.5 粉碎試験

サバ及び長石粉を原料にして, ボールミルより粉碎能力に優れているアトライタ(攪拌式微粉碎機)により, 微粉を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 粒度分布

原料の平均粒子径を表 1 に示す。平均粒子径は最小で 0.71 μm, 最大 3.74 μm であり, 非常に微細である。参考までに三河長石の平均粒子径を付記した。

3.2 鉱物組成

表 1 によれば主な構成鉱物は α-石英, 長石であり, 少量のカオリナイト, 雲母が存在する。これは原料のサバなどの鉱物組成とほぼ同じである。

カオリナイト量の多いものは平均粒子径も大きいのが特徴である。

3.3 化学組成

化学組成を表 2 に示す。SiO₂ は 63.5~70.6% と三河長石と比べて少なく, Al₂O₃ は 15.9~19.1% と三河長石と比べて多い。Fe₂O₃ は 0.4~4.91% と三河長石と比べて多い。lg. loss は三河長石と比べて多い。これはサバなどの原石に含まれる不純物, 例えば, カオリナイト, 雲母が選択的に濃縮される事によるものと考えられる。

表 1 平均粒子径と鉱物組成

原 料 名	平均粒子径 (μm)	鉱物組成			
		α-石英	長 石	雲 母	カオリナイト 鉱 物
白 粘 土 長 石	3.74	++	++	++	++
新 粘 土 長 石	0.85	++	++	+	+
A 粘 土 長 石	1.00	++	++	+	+
鈴 木 A 粘 土 長 石	1.35	++	++	+	+
山 三 A 粘 土 長 石	0.90	++	++	+	+
伊 井 粘 土 長 石	0.98	++	++	+	±
カ ネ マ ン 粘 土 長 石	0.71	++	++	+	±
山 内 B 粘 土 長 石	0.91	++	++	+	±
山 三 B 粘 土 長 石	1.48	++	++	—	++
鈴 木 B 粘 土 長 石	1.41	+	++	+	++
三 河 長 石	16.0	++	++	+	±

++ : 多い ++ : 普通 + : 少ない ± : 非常に少ない — : 無し

表2 化 学 組 成

原 料 名	(wt%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss	
白 粘 土 長 石	70.6	17.0	0.40	0.08	0.34	0.06	3.43	5.70	1.88	
新 粘 土 長 石	68.4	16.9	0.46	0.11	0.57	0.25	3.03	5.82	3.08	
A 粘 土 長 石	67.7	18.3	0.64	0.06	0.26	0.29	2.93	6.14	3.33	
鈴 木 A 粘 土 長 石	65.6	16.4	0.66	0.08	1.19	0.78	2.49	5.00	4.73	
山 三 A 粘 土 長 石	70.3	15.9	1.13	0.09	1.36	0.29	2.46	7.02	2.39	
伊 井 粘 土 長 石	68.7	16.4	1.51	0.11	0.83	0.28	2.18	6.63	2.55	
カ ネ マ ン 粘 土 長 石	67.0	18.0	1.64	0.12	0.84	0.27	2.41	5.99	3.74	
山 内 B 粘 土 長 石	66.0	17.9	2.18	0.15	0.96	0.44	2.17	6.63	3.59	
山 三 B 粘 土 長 石	64.0	18.6	4.70	0.18	0.40	0.32	2.51	3.74	5.85	
鈴 木 B 粘 土 長 石	63.5	19.1	4.91	0.18	0.60	0.38	1.71	3.96	5.60	
三 河 長 石	74.8	13.3	0.29	0.02	0.75	0.01	2.41	6.93	0.68	

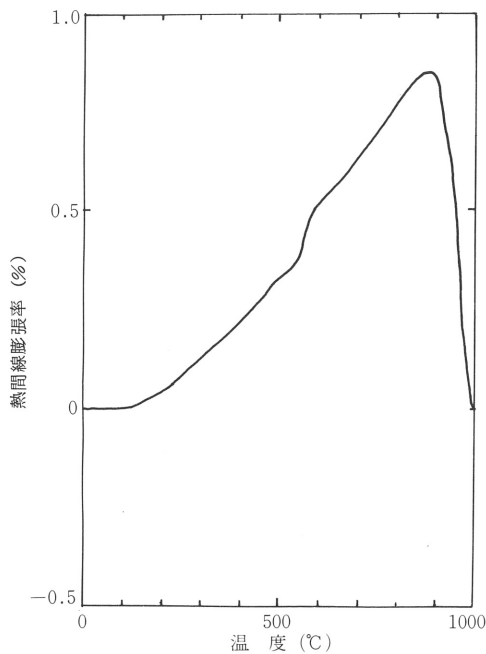


図1 白粘土長石の熱膨張曲線図

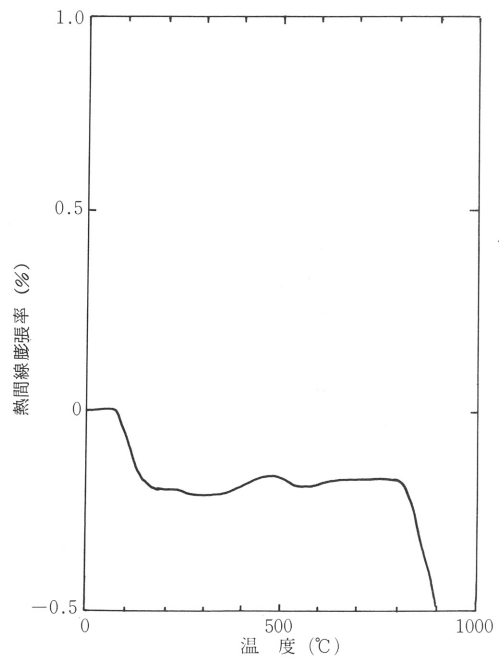


図2 山三B粘土長石の熱膨張曲線図

3.4 熱膨張試験

熱膨張のパターンは2通りに分けられる。ほとんどの試料は図1のように900℃まで単調に膨張したあと急激に収縮する。山三B粘土長石のみは図2のように、100℃付近から収縮をはじめ、その

後は膨張も収縮も少なく900℃から急激に収縮する。これは山三B粘土長石がカオリナイト鉱物を多く含有することにより生じたものと考えられる。

表3 吸 水 率

(%)

原 料 名	焼成温度 (°C)				
	1000	1050	1100	1150	1200
白 粘 土 長 石	41.4	20.2	0	0	
新 粘 土 長 石	17.8	0.32	0	0	
A 粘 土 長 石	13.9	0.45	0.14	0	
鈴木 A 粘 土 長 石	33.7	0.77	0.31	0	
山 三 A 粘 土 長 石	27.3	0.18	0	0	
伊 井 粘 土 長 石	29.0	0.41	0	0	
カネマン 粘 土 長 石	27.0	0.23	0	0	
山 内 B 粘 土 長 石	26.9	0.18	0.02	0	
山 三 B 粘 土 長 石	17.3	0.39	0	0	
鈴木 B 粘 土 長 石	17.0	0.35	0.01	0	
三 河 長 石	—	—	23.8	5.33	1.55

表4 焼 成 呈 色

原 料 名	焼成温度 (°C)						
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
白 粘 土 長 石 HV/C	7 YR 9/1	7.5 YR 9/2	5.5 YR 7/3	7 YR 6/2	3.5 Y 7/2	7 Y 7/1	7 Y 7/2
新 粘 土 長 石 HV/C	7.5 YR 9/2	8.5 YR 6/4	2.5 Y 7/3	4.5 Y 7/2	5 Y 7/2	5.5 Y 7/2	6 Y 7/2
A 粘 土 長 石 HV/C	8 YR 9/2	9 YR 6/4	2 Y 7/3	3 Y 7/3	5 Y 7/2	5 Y 7/2	6.5 Y 7/3
鈴木 A 粘 土 長 石 HV/C	6.5 YR 9/2	5.5 YR 7/4	7.5 YR 6/5	2 Y 6/4	4.5 Y 6/3	4 Y 6/3	4.5 Y 5/3
山 三 A 粘 土 長 石 HV/C	5 YR 8/4	3.5 YR 4/5	4 YR 4/6	3.5 YR 4/8	6 YR 5/7	2.5 Y 6/4	3.5 Y 4/3
伊 井 粘 土 長 石 HV/C	5 YR 8/4	3 YR 4/5	3.5 YR 4/6	2.5 YR 3/7	3 YR 4/8	5 YR 5/7	2.5 Y 3/2
カネマン 粘 土 長 石 HV/C	5 YR 8/5	3.5 YR 4/5	3.5 YR 4/6	2.5 YR 4/7	3 YR 4/8	2 YR 4/8	3.5 Y 4/2
山 内 B 粘 土 長 石 HV/C	4.5 YR 8/5	3 YR 4/5	3.5 YR 4/6	3 YR 4/6	3 YR 4/7	2.5 YR 4/7	1 Y 4/2
山 三 B 粘 土 長 石 HV/C	3.5 YR 6/7	2.5 YR 4/6	2.5 YR 4/7	2 YR 4/6	1 YR 3/6	0.5 YR 3/4	2 YR 4/3
鈴木 B 粘 土 長 石 HV/C	2 Y 6/6	2 YR 4/6	2.5 YR 4/7	2.5 YR 3/7	1.5 YR 3/5	2 YR 4/3	3 YR 4/3
三 河 長 石 HV/C			2 YR 8/3	0.5 YR 7/2	4 YR 4/2	8.5 YR 5/1	2.5 Y 6/2

3.5 焼成性状

吸水試験結果を表3に示す。白粘土長石は1050°Cでは焼結しないが、1100°Cで焼結している。他の粘土長石はすでに1050°Cで焼結している。この差は白粘土長石の平均粒子径が大きいことによるものと考えられる。三河長石は1150°Cで吸水率は5.33%であり、また焼結していない。1200°Cで

も1.55%もある。200°Cほど粘土長石の方が低く焼結する。平均粒子径が1.5 μm 以下であれば1050°Cで吸水率が1%以下になることが判明した。 Fe_2O_3 の含有量が1.5%以上である粘土長石は1150°C以上で発泡した。その焼成呈色は表4に示すように黄色から黒褐色へと温度に伴い変化する。 Fe_2O_3 の含有量が1%以下である粘土長石は

表5-1 粘土長石または長石を20%添加した時の焼成収縮率

(%)

試料	焼成温度 (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1275
顆粒単味	3.3	5.9	6.9	7.1	
新粘土長石	8.0	9.7	9.1	5.3	
カネマン粘土長石	8.1	9.9	9.7	5.0	
三河長石	3.4	9.2	10.2	9.4	7.5

表5-2 粘土長石または長石を20%添加した時の吸水率

(%)

試料	焼成温度 (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1275
顆粒単味	7.32	2.46	0.68	0.03	
新粘土長石	3.50	0.03	0	0	
カネマン粘土長石	4.24	0.07	0	0	
三河長石	14.8	2.85	0.30	0.30	0.16

表5-3 粘土長石または長石を20%添加した時の焼成曲げ強さ

(kgf/cm²)

試料	焼成温度 (°C)				
	1100	1150	1200	1250	1275
顆粒単味	253	364	481	472	
新粘土長石	592	886	767	570	
カネマン粘土長石	456	646	556	337	
三河長石	139	306	251	241	242

1150°Cで熔融し、軟化変形していく。その焼成呈色は白色ないし淡黄色である。Fe₂O₃の含有量が1.13%の山三A粘土長石は中間的な色調を示し温度上昇に伴い褐色から淡黄色まで大きく変化する。珪器粘土の場合、Fe₂O₃量4%以上で赤色を示すが、粘土長石の場合Fe₂O₃量1.5%以上で赤色系統の色を示すので、配合する場合、注意する必要がある。

この粘土長石の焼結温度が長石と比べて低いことを利用すると、素地の低火度焼成が可能になる。また、低温熔融性に着目して、釉薬や化粧土などの原料として活用することもできる。

表6 粉砕条件

項 目	乾式	湿式
タンク材質	ハIALミナ	
アーム材質	ハIALミナ	
アーム回転数	300rpm	200rpm
ボール径	5 mm	
ボール重量	7.7kg	
ボール材質	ハIALミナ	
試料量	1 kg	1.3kg
水分量	無し	1.3kg

3.6 配合試験

配合試験結果を表5に示す。このタイル用顆粒は1250℃でほぼ焼結している。三河長石を添加した場合、1150℃で比べると吸水率はほとんど変わっておらず、焼結性の改善は認められない。新粘土長石を用いた場合、1150℃でほぼ焼結しており、焼結性が改善された。カネマン粘土長石の場合も同様である。

曲げ強度の面からみても新粘土長石を添加した場合、900 kgf/cm²あり大きくなっている。カネマン粘土長石の場合は余り変化がなかった。

3.7 粉砕試験

用意したサバ及び三河長石の平均粒子径はそれぞれ500 μm 、16 μm である。この原料を乾式および湿式で粉砕した条件を表6、粉砕時間と粒度の関係を図3、図4、粉砕試料の化学組成を表7に

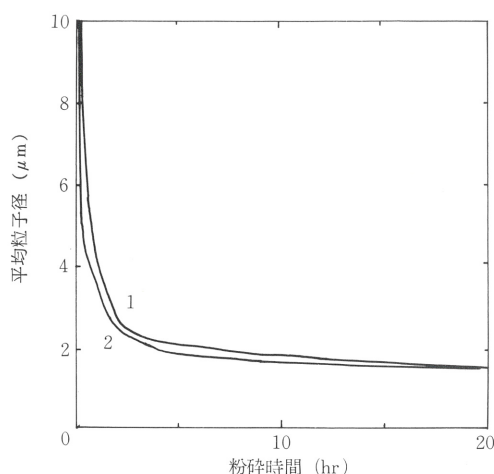


図3 乾式粉砕

1. サバ 2. 三河長石

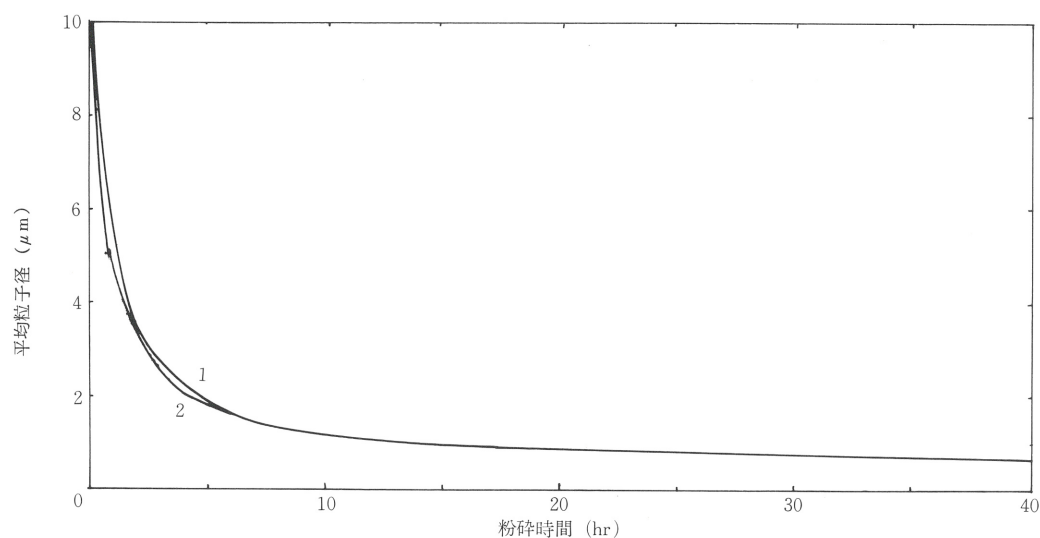


図4 湿式粉砕

1. サバ 2. 三河長石

表7 アトライト粉砕物の化学組成

(wt%)

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg.loss
乾式 { サバ	73.5	13.8	0.34	0.02	1.22	0.04	2.17	7.27	2.10
乾式 { 長石	73.8	13.5	0.39	0.04	1.01	0.10	1.84	7.14	2.40
湿式 { サバ	69.2	18.1	0.28	0.02	1.15	0.16	2.06	6.80	2.20
湿式 { 長石	61.8	26.7	0.30	0.05	0.91	0.55	1.51	5.89	2.50

示す。

乾式粉碎の場合、 $2\mu\text{m}$ になる時間で比較すると、長石は3時間であり、サバは長くなり5時間半位である。16時間粉碎の到達粒度は長石が平均粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 、サバが $1.4\mu\text{m}$ である。約16時間で両者の粒度は同じになり、16時間以上粉碎しても効果はない。また、粉碎前と粉碎後の化学組成は余り変わらない。

湿式粉碎の場合、 $2\mu\text{m}$ になる時間で比較すると、長石は4時間であり、サバは長くなり5時間である。16時間粉碎の到達粒度は長石が平均粒子径 $0.82\mu\text{m}$ 、サバが $0.95\mu\text{m}$ である。16時間以上でも粉碎は進行していく。40時間後には長石で平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、サバで $0.6\mu\text{m}$ になる。粉碎前と粉碎後(40時間)の化学組成は大きく異なっている。特にアルミナ量が増加している。

乾式の場合、粉碎平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下にならないこと及び球石等からの汚染が少ないことの理由は球石の表面に原料が付着することにより、粉碎が阻害されると共に球石の摩耗も少なくなったためである。逆に、湿式の場合、粉碎が $1\mu\text{m}$ 以下まで進行すること及び汚染が多いことの理由として球石の表面に原料が付着しにくいため粉碎が進行することと球石の共ずりにより球石のアルミナ分が原料中に混入することによると考えられる。

乾式、湿式ともに 1100°C で吸水率がほぼ、0であり焼結が完了している。乾式粉碎物の焼成呈色は 1150°C で表面に光沢が出てくる。光沢度を粘土

長石のそれと比較すると乾式粉碎物のほうが優れている。湿式粉碎物の場合、アルミナ量の増加により、乳白色になっている。

今回の粉碎試験により、サバ及び長石をアトライタで粉碎することにより、容易にサブミクロンの微細な長石が得られることが判明した。今後は粉碎時間、球石量、汚染などについて試験を行っていく必要がある。

4. まとめ

粘土長石、アトライタ粉碎による微細な長石について物性及び焼結性について検討した結果、次のことが判明した。

- (1) $16\mu\text{m}$ の三河長石の焼結温度より粘土長石のそれは約 200°C 低い。
- (2) タイル顆粒80%に対して粘土長石を20%配合した場合、 1150°C で焼結しており、タイル顆粒単独より 100°C 低く焼結する。
- (3) サバ及び長石をアトライタで粉碎することにより、サブミクロンの微細な長石が得られることがわかった。粉碎容器からの汚染が少ないのは乾式粉碎であり、より細かい粉を得ることができるのは湿式粉碎である。

5. 参考文献

- (1) 服部ほか、愛知県常滑窯業技術センター報告、No.11, 1~6 (84)