

原料の特性評価及びデータベース化(第2報)

大野 昌彦 光松 正人* 伊藤 政巳

Characterization and Database of Raw Materials (Part II)

by

Masahiko ONO, Masato MITSUMATSU and Masami ITO

常滑地区で使用されている窯業原料のうち、粘土質原料について多く使用されている長石・陶石等について特性評価とデータベース化を行った。収集した原料は30種類で、内訳は長石が12種類、陶石が10種類、その他8種類である。特性評価のため、化学組成、鉱物組成、耐火度などを測定した。化学分析値を基にノルム計算により、長石・石英・粘土の量を求め、三角座標にプロットし、長石のグレードが一目で分かるようにした。陶石のノルム計算では3成分では収まらず、4～5成分になり、三角座標で表せないで、4～5本のタテ軸変動ラインで比較しやすくした。また、化学分析値や耐火度の生データは、ワープロのソート機能を利用して、データの大きい順あるいは小さい順に簡単に並べ替えられるようにした。

1. まえがき

常滑地区の陶磁器業界は、良質原料を枯渇に伴い、新規原料や低品位原料の使用を余儀なくされている。このため、使用原料の基礎性状や品質を的確にしかも迅速に把握することが重要となっている。前年度は、粘土質原料(38種類)について、特性評価とデータベース化¹⁾を図ったが、本年度は、引き続き長石・陶石等(30種類)について同様の研究を行った。

2. 実験方法

2.1 原料の収集

常滑地区で、現在使われている長石を12種類、陶石を10種類、その他8種類を収集した。25箇所・30種類におよぶ原料名と産出地を表1に示す。

2.2 原料処理

収集した試料のうち、塊状のものは粉碎した。ケーキ状や乾粉状のものも、0.3mmのフルイを全通させて120gの粉末試料を得た。

2.3 X線回折

試料を構成する鉱物を同定するため、管電圧30kv、管電流20mAの条件でX線回折を行った。

2.4 化学分析

2.00gの粉末試料を1050℃で恒量になるまで加熱して強熱減量を求めた。その試料から0.400g分取し、ホウ酸リチウム(メルク製)4.00gと白金るつぽで混合した後、ビードサンプラーで34mmφガラス板を作製した。それを、蛍光X線分析装置にセットして、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、MgO、Na₂O、及びK₂Oを測定した。

2.5 耐火度

耐火度の測定は、プロパン-酸素炉を使用してJIS R 2204に従って行った。標準ゼーゲルコーンは、東工試のゼーゲルコーンを使用した。SK20以下のコーンでは60mmのものを30mmに作り直して使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 原料の産出地

原料の産出地と常滑市を結ぶ直線距離を表1に示す。この計算にあたっては、2点の緯度と経度を入力する大圏航法を用いた。

3.2 X線解析

長石は、図1に示すように27～28°に明瞭なピークを生じるので、カリ長石なのかソーダ長石

* 現商工部工業振興課

表1 原料の産出地

原料名	産出地	直線距離 (km)	原料名	産出地	直線距離 (km)
福島長石	福島県石川郡	409	河合陶石(1級)	石川県石川郡	168
釜戸長石	岐阜県瑞浪市	73	荘川陶石	岐阜県大野郡	132
金丸長石	新潟県岩船郡	436	伊西陶石(特級)	岐阜県吉城郡	172
平津長石	滋賀県大津市	89	伊西陶石(2級)	岐阜県吉城郡	172
対州長石	長崎県上県郡	698	伊西陶石(フルイ下)	岐阜県吉城郡	172
アブライト	三重県阿山郡	70	山野村陶石(特選)	岐阜県吉城郡	175
南郷長石	滋賀県大津市	88	山野村陶石(2級)	岐阜県吉城郡	175
三雲長石	滋賀県甲賀郡	70			
大平長石	長野県木曽郡	106	村上セリサイト	新潟県岩船郡	451
小原長石	愛知県西加茂郡	58	大峠セリサイト	山方県米沢市	424
新粘土長石	岐阜県瑞浪市	73	須通セリサイト	岡山県備前市	239
インド長石	インド	6200	シラス	宮崎県えびの市	645
			抗火石	東京都新島村	226
天草陶石(皿山1等)	熊本県天草郡	686	ペタライト	ジンバブエ	12700
出石陶石	兵庫県出石郡	189	スポジューメン	"	12700
服部陶石	石川県能美郡	168	ミネックス	カナダ	9700

表2 検出した鉱物のピーク高さ

(mm)

原料名	鉱物	S	M	P	K	Q	KF	NaF	原料名	鉱物	S	M	P	K	Q	KF	NaF
福島長石		0	0	0	0	24	96	67	天草陶石(皿山1等)	15	0	0	11	70	0	0	0
釜戸長石		0	0	0	0	34	68	64	出石陶石	2	0	0	0	69	0	0	0
金丸長石		0	3	0	0	15	163	86	服部陶石	15	0	8	1	73	0	0	0
平津長石		0	5	0	0	12	128	187	河合陶石(1級)	16	0	27	3	72	0	0	0
対州長石		0	6	0	0	52	0	92	荘川陶石	9	0	0	1	34	17	9	9
アブライト		0	1	0	0	33	46	47	伊西陶石(特級)	21	0	0	0	47	0	0	0
南郷長石		0	4	0	0	12	117	161	伊西陶石(2級)	14	0	0	0	42	0	3	3
三雲長石		0	4	0	0	32	59	110	伊西陶石(フルイ下)	16	0	0	1	55	0	3	3
大平長石		0	0	0	0	14	168	84	山野村陶石(特選)	5	0	0	1	58	17	14	14
小原長石		0	10	0	2	32	42	39	山野村陶石(2級)	10	0	0	0	42	0	30	30
新粘土長石		0	3	0	3	15	25	27									
インド長石		0	0	0	0	7	134	33	村上セリサイト	20	0	0	4	46	0	4	4
									大峠セリサイト	18	0	56	3	18	0	0	0
シラス		0	0	0	0	0	0	10	須通セリサイト	10	0	0	0	33	0	0	0
抗火石		0	6	0	0	7	0	13									

S:セリサイト

 $2\theta=8.9$

M:雲母

 $2\theta=8.9$

P:パイロフィライト

 $2\theta=9.6$

K:カオリナイト

 $2\theta=12.4$

Q:石英

 $2\theta=20.9$

KF:K長石

 $2\theta=27.5$

NaF:Na長石

 $2\theta=27.9$

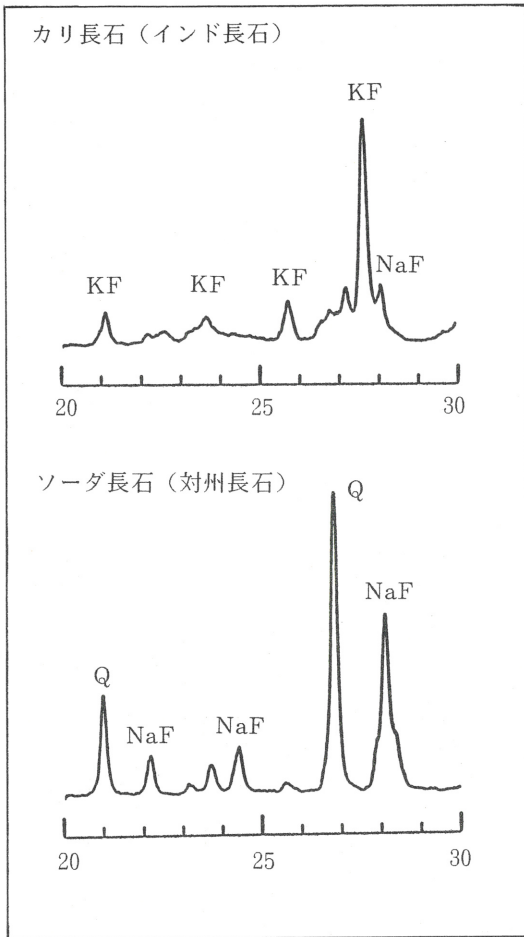


図1 長石のX線回折チャート

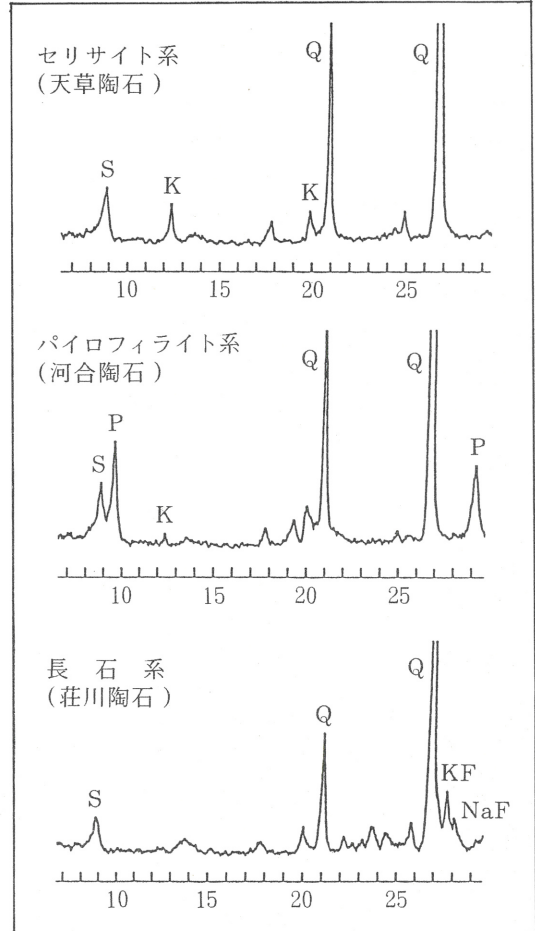


図2 陶石のX線回折チャート

なのか判定は容易である。この時の不純物は、石英であり、 26.7° にピークが現れる。これが高いほど長石の純度は悪い。

熱水作用のためパイロフィライトが含まれている陶石は、2種類あり、大峠セリサイトにも含まれる。熱水作用が不十分なためか、長石が残っている陶石が5種類あった。

表2に検出した鉱物のピーク高さを示す。

3.3 化学分析と耐火度

化学分析値の結果を表3に示す。長石の Fe_2O_3 は少なく、焼成後に鉄の発色が認められるのは小原長石だけであった。陶石では、等級により Fe_2O_3 の含有量は左右され、 Fe_2O_3 が0.8%を超えると鉄の発色が認められるようになる。火山性ガラスであるシラスや抗火石にもこのことは言え

る。特に TiO_2 が含まれるためか、耐火度試験後のコーンは、ねずみ色になった。

長石の耐火度は、SK5~11の範囲であった。対州長石は、ソーダ長石なので耐火度は低いと予想されたが、SK11と一番高かった。これは長石の純度が低く、石英が多いためと思われる。火山性ガラスであるシラスや抗火石は、SK5~6と長石では最低グループと同じであるが、もうガラス化しているためと思われる。ペタライトやスボジューメンは、リチウム長石と言えるが、SK7~8と普通の長石なみの耐火度であった。ミネックスはソーダ長石とカリ長石とネフェリン($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)の混合物であるが、SK2とかなり低かった。

陶石やセリサイトの耐火度は、SK11~31と大きい範囲であったが、SK11の荘川陶石(長石が

多い)とSK31の大峠セリサイト(ろう石が多い)を除くとSK18~28の範囲であった。

3.4 化学組織の評価

表3の分析表から、長石の性格を一目でつかむことは、困難である。そこで、前報¹⁾と同じノルム計算を利用した。その結果を表4に示す。小原長石と新粘土長石には10%の粘土が含まれるが、それ以外は長石と石英(ここでは不純物とみなされる)である。また、火山性ガラスであるシラスと抗火石についても、長石の代用として使われるので、敢えて計算したがアプライト並みの結果になった。次に、長石がカリ長石なのかソーダ長石

なのか調べるため、アルカリとアルカリ土類のモル%(重量%ではないことに注意)を表5に示す。

ソーダ長石として有名な対州長石とカリ長石で有名なインド長石は両端にくるが、概ね K_2O が50%のあたりに分布する。釉薬調合のゼーゲル式で $KNaO$ とまとめてもよいことが理解できる。

また、火山性ガラスのシラスと抗火石は、 Na_2O が50%以上と多く、 CaO もかなり含まれている。

陶石は、その構成鉱物が4~5種類になるため表4のように三角座標で表せない。そこで表6のように5本のタテ軸で表すことにした。これは標準としたい陶石の構成鉱物量(重量%)を結んだ

表3 原料の化学分析値

(wt%)

原 料 名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	合 計	耐火度
福 島 長 石	73.0	14.7	0.11	0.01	0.82	0.00	2.99	7.65	0.35	99.63	SK 8
釜 戸 長 石	77.2	13.0	0.13	0.00	0.51	0.00	3.56	5.55	0.51	100.46	SK 9
金 丸 長 石	70.2	16.5	0.13	0.01	0.03	0.00	3.26	10.08	0.70	100.91	SK 6
平 津 長 石	68.0	18.3	0.15	0.03	0.18	0.00	5.35	7.09	0.60	99.70	SK 5
対 州 長 石	79.1	12.4	0.14	0.02	0.48	0.01	5.69	0.59	0.86	99.29	SK11
ア プ ラ イ ト	77.2	13.0	0.24	0.00	0.47	0.00	3.36	4.94	0.32	99.53	SK 8
南 郷 長 石	68.4	17.8	0.30	0.02	0.04	0.01	4.47	7.62	0.49	99.15	SK 7
三 雲 長 石	77.2	12.5	0.18	0.00	0.39	0.00	3.72	4.68	0.32	98.99	SK 8
大 平 長 石	68.4	17.2	0.09	0.01	0.88	0.00	3.23	8.99	0.11	98.91	SK 6
小 原 長 石	72.3	14.9	1.83	0.20	0.87	0.25	2.46	4.78	1.40	98.99	SK 7
新 粘 土 長 石	70.3	16.8	0.50	0.06	0.53	0.16	3.44	5.60	1.68	99.07	SK 6
イ ン ド 長 石	66.0	18.2	0.04	0.01	0.04	0.01	2.66	12.94	0.26	100.16	SK 6
天草陶石(皿山1等)	78.0	14.6	0.43	0.00	0.01	0.08	0.22	3.02	2.59	98.95	SK28
出 石 陶 石	81.0	12.4	0.21	0.00	0.12	0.12	0.19	1.90	2.36	98.30	SK20
服 部 陶 石	80.1	13.6	0.37	0.09	0.00	0.14	0.30	2.58	2.07	99.25	SK27
河合陶石(1級)	67.7	21.7	1.46	0.32	0.00	0.12	0.23	4.17	3.67	99.37	SK27
莊 川 陶 石	74.9	15.1	0.14	0.02	0.51	0.11	1.01	6.26	1.82	99.87	SK11
伊西陶石(特級)	78.2	14.5	0.38	0.00	0.01	0.06	0.26	3.95	1.98	99.34	SK20
伊西陶石(2級)	77.2	14.6	0.84	0.00	0.04	0.08	0.28	3.95	2.13	99.12	SK20
伊西陶石(フルイ下)	78.0	13.7	1.45	0.00	0.02	0.09	0.26	3.70	2.08	99.30	SK19
山野村陶石(特選)	74.1	16.8	0.18	0.00	0.00	0.08	0.99	4.54	3.03	99.72	SK19
山野村陶石(2級)	75.2	16.1	0.80	0.00	0.00	0.16	2.04	3.25	2.60	100.15	SK18
村上セリサイト	68.5	21.3	0.24	0.09	0.04	1.23	0.46	3.91	4.40	100.17	SK20
大峠セリサイト	64.5	26.1	0.38	0.13	0.14	0.17	0.23	3.21	5.29	100.15	SK31
須通セリサイト	68.3	21.6	0.41	0.11	0.10	0.14	0.28	4.56	4.34	99.84	SK26
シ ラ ス	73.7	12.9	1.69	0.16	1.29	0.20	3.56	3.17	3.87	100.54	SK 5
抗 火 石	76.9	13.6	0.92	0.10	0.81	0.26	4.60	2.94	0.72	100.85	SK 6
ペ タ ラ イ ト	78.5	16.8	0.07	0.00	0.06	0.03	0.61	0.64	0.68	97.39	SK 7
ス ポ ジ ュ ー メ ン	67.3	24.9	0.42	0.02	0.24	0.08	0.70	0.78	0.81	95.25	SK 8
ミ ネ ッ ク ス	62.3	23.0	0.17	0.01	0.25	0.01	10.55	4.55	0.51	101.35	SK 2

ラインが水平線になるようにタテ軸を変動させた後、比較したい陶石の構成鉱物量を結んだものである。これにより構成鉱物量の増減を一目でつかむことができる。ただし三角座標のプロットと異なり、ラインが交差するので、数多くの分布を見ることはできない。

表6に見られるように陶石には、セリサイト($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$)が約1/3含まれている。カオリナイト($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)は、それより少ない。熱水作用のため服部陶石、河合陶石、

大峠セリサイトにはパイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ろう石の主成分)が7~20%含まれている。このノルム計算にあたっては、カオリナイトとパイロフィライトを10%ごとに再計算し、X線回折のピークを参考にして割振った。また荘川陶石と山野村陶石には長石が1/4~1/3入っているが、セリサイトとカリ長石の割振りも、10%ごとに再計算し、X線回折のピークを参考にした。

表6の13種類の原料すべてについて、石英がその最大の含有鉱物である。

表4 ノルム計算結果

(wt%)

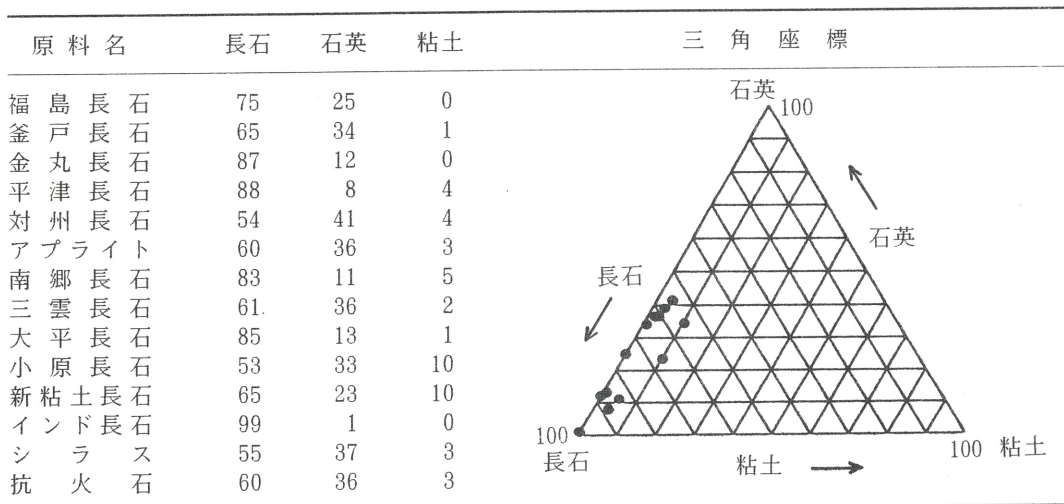


表5 長石のアルカリとアルカリ土類

(モル%)

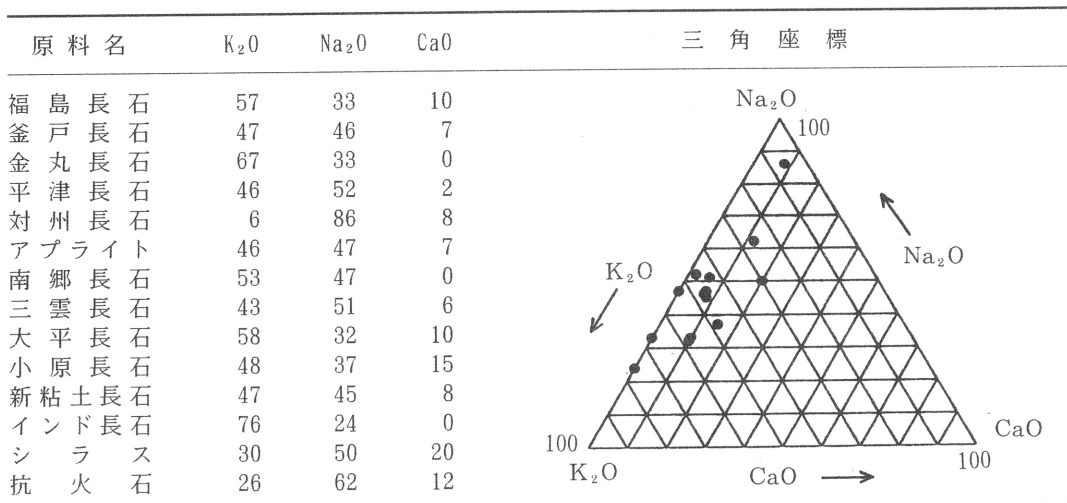


表6 陶石のノルム計算結果

(wt%)

試料名	セリサイト	カオリナイト	パイロ フィライト	長石	石英	タテ軸変動ライン
天草陶石(皿山1等)	26	11	0	2	60	
出石陶石	16	15	0	2	66	
服部陶石	22	7	7	3	61	
河合陶石(1級)	35	12	11	2	38	
荘川陶石	22	0	0	33	44	
伊西陶石(特級)	33	3	0	2	60	
伊西陶石(2級)	33	3	0	2	59	
伊西陶石(フルイ下)	31	3	0	2	61	
山野村陶石(特選)	15	16	0	25	44	
山野村陶石(2級)	17	13	0	25	45	
村上セリサイト	33	20	0	4	42	標準品：天草陶石(皿山1等) ——— 試料名：河合陶石(1級) - - - -
大峠セリサイト	33	6	19	4	35	
須通セリサイト	39	16	0	4	42	

陶石の特徴はセリサイトを含むことであるが、 8.9° に現れるX線回折のピークは図2の天草陶石に見られるように思った程高くない。文献²⁾にもピークは弱いと記されているので、ピーク高さとセリサイト量の散布図をとって見た。比較のため、前報¹⁾からカオリン質粘土11種類を抜粋して併記した。図3に見られるように、勾配の差はなかった。セリサイトは、カオリナイトとほぼ同じ回折強度であり、ピークが弱かったのは、単に含有量が少なかったためである。

4. まとめ

- (1) 化学分析値からノルム計算された結果を、パソコンで三角座標にプロットすることにより、長石のグレードを一目で理解できる。
- (2) 陶石のノルム計算では3成分では収まらず、4～5成分になり、三角座標で表せないで、4～5本のタテ軸変動ラインで比較しやすくなった。
- (3) 長石の耐火度は、SK 5～11で、火山性ガラスやリウチム化合物もSK 5～8であった。陶石の耐火度は、SK 18～31であった。
- (4) 化学分析値や耐火度の生データは、ワープロ

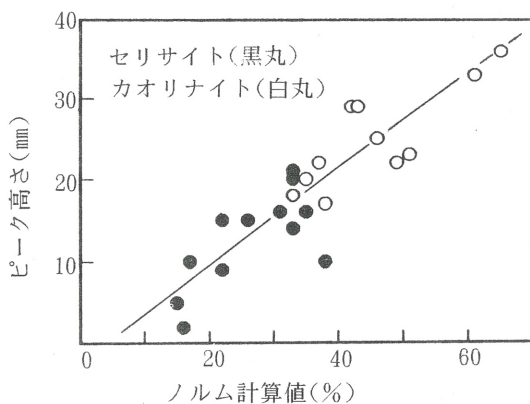


図3 ピーク高さとノルム計算値

のフロッピーディスクに記録したので、ソート機能を利用して、データの大きい順あるいは小さい順に簡単に並べ替えることができる。

参考文献

- 1) 大野昌彦, 光松正人, 深谷英世, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, No.17, 5～6 (1990)
- 2) 中道俊久, 中山 寿, 横山 忠, 里見良二, 河内俊昭, 高 寛明, 石川県九谷焼試験場業務報告, 7 (1989)