

原料の特性評価及び適正利用の研究（第3報）

大野昌彦 山口知宏 伊藤政巳

Characterization and Proper Application of Raw Materials(Part III)

by

Masahiko ONO, Tomohiro YAMAGUCHI and Masami ITO

常滑地区で使用されている窯業原料について、過去2年分のデータに基づき、ブレンド素地の適正配合を検討した。パソコンを利用してノルム計算を実行し、長石・石英・粘土の量を求め、三角座標にプロットし、その素地の長をビジュアル化した。これにより、試験における無駄な調合を省くことができた。また、近年、磁器ではアルミナを20～30%添加して曲げ強さを、従来の2～3倍の1500～2300 kgf/cm²まで高めた報告がなされたが、陶器についてもアルミナが有効か調べるため、陶管素地にアルミナを20%添加したが、焼成温度が低いため、6%の微増に留まった。有色粘土製品の不良原因になる硫酸根の除去には、水を少量しか使わない洗浄でも有効であることが分かった。

1. まえがき

常滑地区の陶磁器業界は、良質原料の枯渇化に伴い、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、粘土質原料と長石・陶石等をブレンドした素地の適正配合を検討した。

また、曲げ強さや耐衝撃性が重要となるので、アルミナ添加や湿式混合により高強度化は可能かという点についても検討した。

2. 実験方法

2.1 素地の調製

2.1.1 ブレンド素地

頁岩、三好土、桑名赤、赤松オボロ、に号土、シャモットの原料を増減させ、より強度のある陶管素地を調製した。製品素地の改良なので、実規模での混合を行い、焼成も工場のトンネル窯（酸化焼成SK1a）で行った。強度測定は、JIS R 1201により200mmφ×L1000mmの陶管2本で行った。なお各原料の化学分析値は前報¹⁾を参照のこと。

2.1.2 陶管素地

前項で改良された陶管素地である。これをベースにして、6種類の素地を調製した。

2.1.3 解碎素地

陶管素地に水を足し、55%の水分（湿量基準）で2時間ミキサーでゆっくり攪拌した。バットに移して18時間乾燥し、多少の水分調整を施し、含水量22%（湿量基準）の押出成形用坏土とした。この素地は、陶管素地が乾式混合されているのに対して湿式混合を想定したもので、より良い混合により強度向上が可能か検討するためのものである。

2.1.4 100メッシュ通過物

陶管素地に水を足し、75%の水分で2時間ミキサーでゆっくり攪拌した。バットに移して18時間乾燥し、多少の水分調整を施し、含水量24%の押出成形用坏土とした。この素地は、シャモットが除かれ、更に150μm以上の微砂も除いてある。これにより強度向上が可能か検討するためのものである。

2.1.5 100メッシュ通過物+アルミナ素地

100メッシュ通過物に水を足し、53%の水分で1時間ミキサーでゆっくり攪拌し、水に馴染んだところで粉末のアルミナ（住友AM-21 平均粒径5μm）を20%添加した。更に、1時間攪拌して混合し、バットに移して18時間乾燥した。多少の水分調整を施し、含水量21%の押出成形用坏土とした。

2.1.6 アルミナ素地・ジルコン素地・シリカガラス素地

陶管素地に水を足し、55%の水分で1時間ミキサーでゆっくり攪拌し、水に馴染んだところで粉末のアルミナ（住友AM-21 平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、ジルコン（ジルコニット平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）、あるいはシリカガラス（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）を20%添加した。更に、1時間攪拌して混合し、バットに移して18時間乾燥した。多少の水分調整を施し、含水量約20%の押出成形用坯土とした。

2.2 焼成

ブレンド素地では200mm ϕ ×L1000mmの陶管を工場のトンネル窯（酸化焼成SK1a）で焼成した。その他の素地は、電気炉にて1100℃1時間保持（SK1a+）と1150℃1時間保持（SK4a+）で焼成した。

2.3 曲げ強さ

手回し押出成形機で、11mm ϕ の円柱形を押出した（写真1）後、90mmに切断したものを試料とした。焼成後の寸法は、約10mm ϕ ×L80mmとなった。これを500kg万能試験機にて、フルスケール50kg、クロスヘッド降下速度0.5mm/min、スパン50mmの条件で、3点曲げ試験を行った。試験体は10本でばらつきと平均値を求めた。計算に用いた直径は、中心部の直交する2点の平均値である。

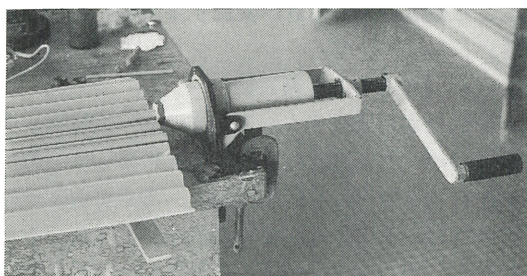


写真1 手回し押出成形機

2.4 耐衝撃試験

金属の耐衝撃性の測定に使用されているシャルピー衝撃試験機のうち最も小型の30kgf・cmのもの（写真2）を使用した。試験体は、金属では10mm角棒であるが、曲げ試験と共通の丸棒を用いた。10回のばらつきと平均値を求めた。断面積の計算に用いた直径は、中心部の直交する2点の平均値であり、1cm²当たりのエネルギーに換算した。

2.5 硫酸根

前報¹⁾では、溶出しやすい条件ということで粉末試料：蒸留水を1：50で行ったが、今回は現場での水ひ作業を想定して、1：1～1：15と水を少なくした。粉末試料10gを乳鉢に入れ、蒸留水を10～150ml加えた後、乳棒で5分間軽く攪拌した。ろ紙No.2でろ過し、更に0.22 μm のマイクロフィルターを通過させ、イオンクロマトグラフで測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ブレンド素地の適正配合

過去2年間にわたり収集・分析した粘土¹⁾、長石²⁾を三角座標に示すと図1のように、3グループに分けることができる。

A:粘土（知多半島の粘土と桑名赤と石部青）

B:粘土（瀬戸・多治見地区の粘土）

C:長石（日本各地とインド）

Aは、成形に必要な粘土分と焼き締めに必要な長石分が約30%あるので、それだけでも使用可能である。Bは、細長いグループに見えるが、石英が20%以下の粘土が5種類あるため、そのうち4種類は水ひされてフィルタープレスでケーキ状になったものである。残りの1つは八草一級で自然の水ひを受けたものと見なせる。このようにBの粘土には、かなりの石英が含まれており、純粹の粘土（右下隅）から離れている。

Cについても同様に、純粹な長石はインド長石のみで、かなり良いものでも10%以上の不純物を

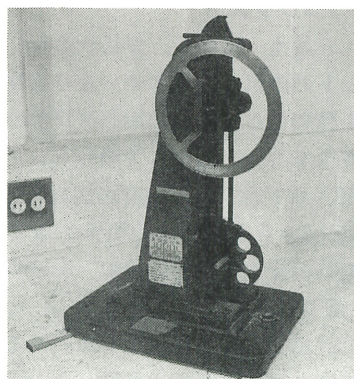


写真2 シャルピー衝撃試験機

含んでいる。素地に使われる長石には40%の不純物(主に石英)が含まれる。素地では問題にはならないが、釉薬では溶け具合と発色に影響するので注意が必要である。

明治以降、西洋から入ってきた素地の3成分(成形に必要な粘土、熱間時の接着材として働く長石、骨材としての石英)の考えに従うと、適切な磁器や炆器素地は、図1の中央部に位置するようになる。単味でも、ここに位置する頁岩は、六古窯として鎌倉時代から、穴窯とまきで水漏れしない『かめ』を生産することができた。しかし、トンネル窯を使った連続生産が始まると、乾燥がむつかしいモンモリロナイト³⁾が含まれているため単味使用は困難になった。そこで、陶管では20年以上前から、カオリナイト系の木節ハネ土⁴⁾を添加してきた。頁岩70%と木節ハネ土30%の2種類で始まったが、現在では使用原料5種類まで拡大した(図2)。赤松オボロ、三好土、に号土はカオリナイト系粘土であり、乾燥には有利であるが、長石分が少ないので焼結には不利である。そのため、長石分の多い桑名赤を加えている。強度向上のため、表1のように変化させた。合計すると15%の変化量であるが、図3のようにわずかな変化(粘土分が+1%, 長石+1%, 石英-2%)となる。それでも外圧強さは、4275kgf/mから5035kgf/mへと、約18%の強度向上になった。

このように何種類もの原料で、3種類以上の原料を変化させる場合は、あらかじめ個々の原料の化学分析値から、粘土、長石、石英を求め(ノルム計算)三角座標に図示し、各原料の特性を評価した後ブレンド素地を図示すると分かりやすい。

この方法は既に流れている素地の改良や新たな原料の利用にあたり、試験素地を大幅に減らせるメリットがある。

3.2 曲げ強さ

近年、磁器ではアルミナを20~30%添加して、曲げ強さを従来の2~3倍の1500~2300kgf/cm²まで高めた報告⁵⁾がなされ、学校給食用食器に利用している。炆器についても、伊藤らは⁶⁾朱泥の強度向上に取組み、30%のアルミナ添加により、市販の朱泥素地の800kgf/cm²の倍近い1500kgf/cm²の素地を得た。そこで陶器についてもアルミナが有効か調べるため、陶管素地に同じアルミナ(住

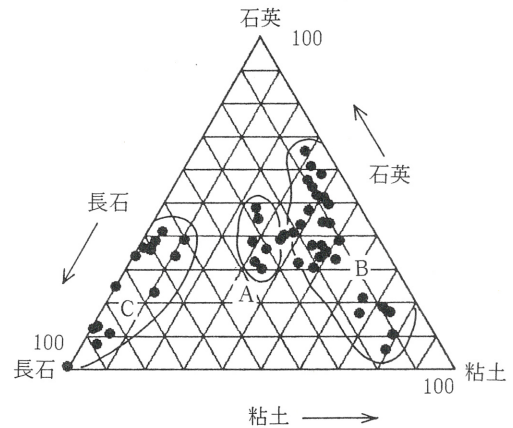


図1 粘土・長石・石英の三角座標

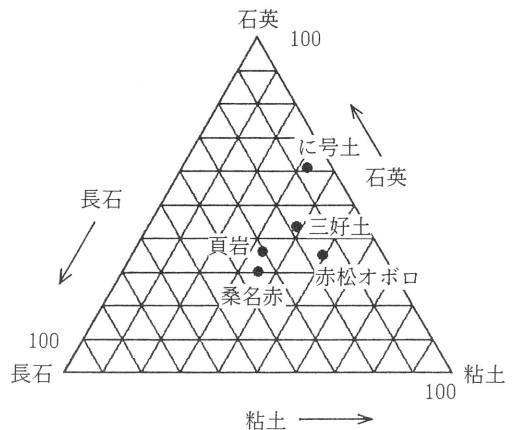


図2 陶管用原料の三角座標

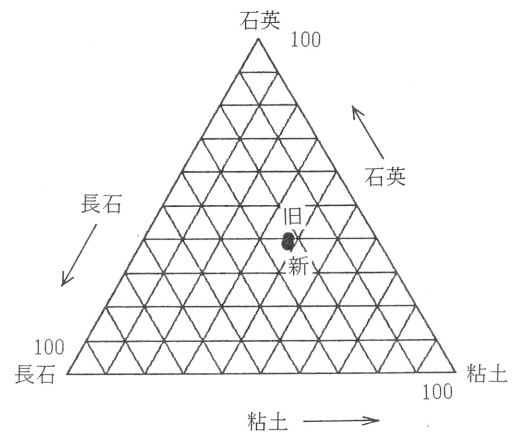


図3 陶管素地の三角座標

表1 陶管素地の改良

		(%)	
頁三桑	岩土	35	→ 40
好名	赤土	20	→ 20
赤松	オボロ	8	→ 8
に号	土	15	→ 20
シャモット		10	→ 5
		12	→ 12
合	計	100	→ 105

友AM-21)を20%添加した。その他に、陶管素地をベースにした素地を表2のように用意した。

曲げ試験では、破断面を観察し、底部の組織異状(空孔や粗大粒)のため、明らかに強度が低下したものは除いた。それらは、150本中で9本と少なかった。表3に平均値と図4にばらつきを示す。

アルミナ添加の効果は、1100℃では18kgf/cm²と微増である。1150℃では71~84kgf/cm²とかなりの増加になった。これは1100℃では、長石が十分に溶けていないため、ガラス相が不足し、アルミナによる圧縮応力が働かないためと思われる。現状の焼成温度とアルミナのコストを考えると、陶管の強度向上には、アルミナ添加は不適である。

解砕素地は、期待に反して、強度低下した。このことは現用のロールミル粉碎後、フレットミルによる乾式混合で、かなりの微粉まで均一混合がなされていると言える。更にシャモット添加まで考慮すると、フィルタープレスで脱水せねばならぬ湿式混合は不利になり、乾式混合の方が適切である。

100メッシュ通過物は、大幅に曲げ強さが向上した。しかし、現実には厚陶管のような大きな製品には、可塑性の要素である腰を与えるためと乾燥向上のためにシャモットを加えているので、これを使わなくすることは難しい。

ジルコン素地とシリカガラス素地は、アルミナの効果を理論面から確認するために調製した素地である。アルミナの熱膨張係数(通常 α で表し、単位は $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)は8であり、素地のガラス相の α は6なので、ガラス相に圧縮応力が残り、素地全体として強度アップになる。これを逆に見ると、ジルコン($\alpha=4$)やシリカガラス($\alpha=0.5$)では、ガラス相に引張応力が残り、強度は低下するはずである。表3のデータから抜粋して図

表2 陶管ベースの素地

無添加	: 陶管素地そのまま
解 砕	: 陶管素地を解砕
-150	: 100メッシュ通過物
アルミナ-150	: 100メッシュ通過物にアルミナを20%添加
アルミナ	: アルミナを20%添加
ジルコン	: ジルコニットを20%添加
シリカガラス	: シリカガラスを20%添加

表3 曲げ強さ (kgf/cm²)

	1100℃	1150℃	差
無添加	289	308	19
解 砕	252	300	48
-150	477	532	55
アルミナ-150	495	616	121
アルミナ	307	379	72
ジルコン	296	350	54
シリカガラス	253	344	91

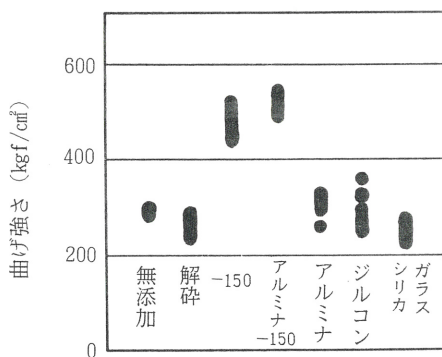


図4 曲げ強さのばらつき (1100℃)

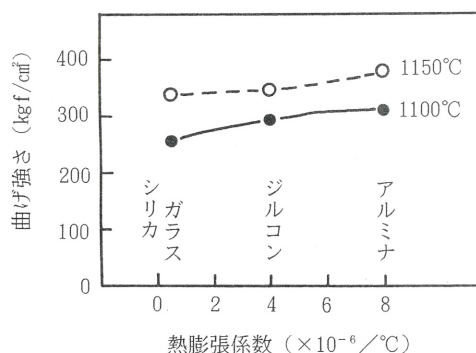


図5 添加物による影響

示すると、その傾向は図5のように認められたが予想した程顕著ではない。ベースとなった陶管素地には、粗粒子が多く、ガラス相にクラックを生じさせたためと思われる。

3.3 耐衝撃試験

耐衝撃試験で、通常はハンマーとの接触点で2個に折れ、手前に跳ね返る試験体が、3個に折れたり(支持部からも割れる)奥に擦り抜けたりして2倍くらいの大きな値になるものがあった。

これらのデータは、異常値として採用しなかったが、150本中で49本と極めて多かった。表4に平均値と図6にばらつきを示す。アルミナを添加した結果は、+0.2と1100℃でも認められるが、1150℃になると効果はさらに上がり1.7に達している。一方、解砕素地とシリカガラス素地は1.2 kgf・cm/cm²と変化しなかった。

曲げ強さと衝撃値との相関は図7のように認められ、相関係数は0.83であった。直線より上方の2点はアルミナを添加したものである。

3.4 硫酸根

陶管素地には硫酸根が含まれており、乾燥に伴って表面に移動し、施釉の妨げとなるので炭酸バリウムを添加し、硫酸バリウムとして固定している。現在行われている乾式混合を湿式混合に変えた場合、フィルタープレスのろ布を通してどれ程の硫酸根を除去できるか確かめるため、前報¹⁾で最も多量の硫酸根を含んでいた富貴青(900ppm)を試料として取り上げ、実験を行った。その結果を表5に示す。

図8に示すように、粉末試料：蒸留水が1：1と水が少ない条件でも、1回の洗浄で素地中の硫酸根が203ppm溶出した。2～3回目には溶出量は順次半分まで低下したが、その後は20ppm台で推移した。また図9のように、水を増した場合は、1：6くらいまでは、溶出量は増えてゆくが、それ以上は効果は薄い。

硫酸根による不良を白華と呼ぶが、素地中の硫酸根が200ppmを超えると白華の心配⁷⁾がある。この実験により、1：1という少ない水でも、1回の洗浄で、200ppmの硫酸根を除去できるので、白華防止は十分可能である。

表4 シャルビー衝撃値 (kgf・cm/cm²)

	1100℃	1150℃	差
無添加	1.2	1.2	0
解 砕	1.2	1.2	0
-150	1.5	1.6	0.1
アルミナ-150	1.5	1.7	0.2
アルミナ	1.4	1.7	0.3
ジルコン	1.3	1.4	0.1
シリカガラス	1.2	1.2	0

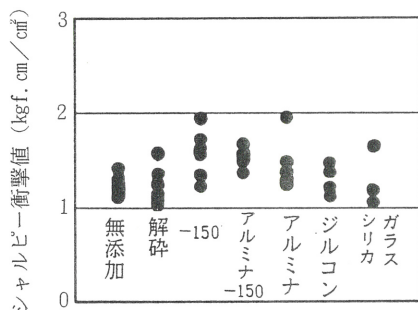


図6 衝撃値のばらつき (1100℃)

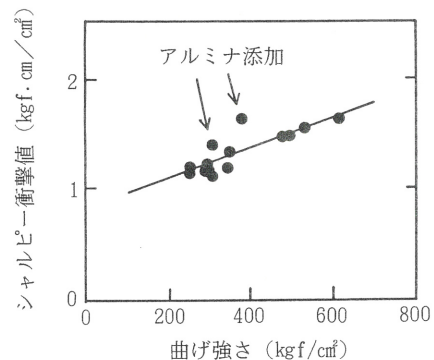


図7 曲げ強さと衝撃値の相関

表5 硫酸根の洗浄除去

洗浄回数	溶出量	累積量
1	203ppm	203ppm
2	112	315
3	52	367
4	29	396
5	21	417

濃度比率	溶出量 (洗浄1回)
1 : 1	203ppm
1 : 5	333
1 : 15	357

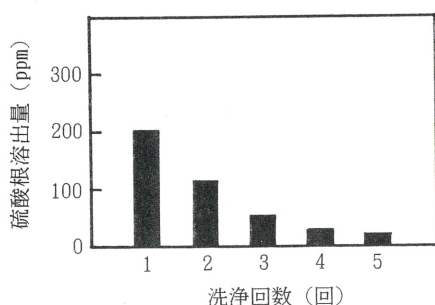


図8 洗浄回数と溶出量

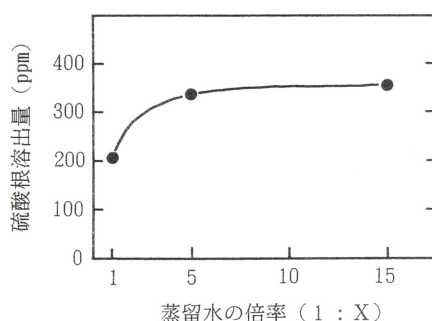


図9 濃度比率と溶出量

4. まとめ

- (1) 何種類もの原料の調合割合と化学分析値からパソコンを使用して、ノルム計算と三角座標のプロットを実行させることにより、素地調合数を大幅に減らすことが可能になった。
- (2) 陶管素地にアルミナを添加すると、曲げ強さは6%の微増で、衝撃値は17%向上した。
- (3) 製品の不良原因になる硫酸根の除去には、水を少量しか使わない洗浄でも有効であることが分かった。

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, 1~6 (1990)
- 2) 大野昌彦, 光松正人, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, No.18, 1~6 (1991)
- 3) 久野 徹, 大野昌彦, 榊原 満, 愛知県常滑窯業技術センター報告, No.14, 1~6 (1987)
- 4) 鳥居高夫, 今井町作, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, No.1, 30~34 (1969)
- 5) 小林雄一, 大平 修, 大橋康男, 加藤悦郎, 窯業協会誌, 95 (9), 57~62 (1987)
- 6) 伊藤政巳, 光松正人, 山崎達夫, 榊原 満, 田中愛造, 愛知県常滑窯業技術センター報告, No.16, 29~34 (1989)
- 7) 窯業原料利用の手引き, 220~221 (1978)