アルジェリア, Djebel Debbar 産カオリン原料の特徴と 陶器製造上への影響

林 剛*・浦 部 和 順**・村 岸 成 夫***
井 川 博 行*・大津賀 望*

Properties of Algerian Kaolin Occurring at Djebel Debbar and Their Influences on Pottery Manufacturing

Tsuyoshi HAYASHI*, Kazuyori URABE**, Shigeo MURAGISHI***,
Hiroyuki IKAWA* and Nozomu ŌTSUKA*

Abstract

The kaolin clay occurring at Djebel Debbar has been used as an important plastic raw material for the production of pottery in Algeria. Its chemical and mineralogical properties, and their influences on slip conditioning, pottery shaping and fired properties were investigated. The principal constituent of the clay was halloysite (10 Å) with a tubular morphology and particle distribution rich in colloidal size particles. In the kaolin deposit, high-grade part with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios in the range from 1.90 to 2.00 was studded with variety size of blocks in the low grade region. The amount of the high-grade ores occupy about 10 to 20% of the output, and the rest are lowgrade ores. They are dark-colored due to the coexisting manganese compounds, calcite, alunite, etc.. The main contaminants are lithiophorite with relatively high Li content, and fine aggregates of colloidal particles. The impurities of Mn amounted to several % as MnO_2 can be removed easily with reducing agent such as sodium dithionite.

The slurry of the body system containing the halloysite clay was rather difficult to disperse by the conventional deflocculants, because of much amount of electrolytes from the raw materials and the hard water used. Furthermore, the colloidal particles in the system are in significant amounts resulting in very large viscosity unusable to the shaping, or requiring much water content. Surface properties of the very fine halloysite particles were of benefit to the dry strength and to the rheological feature for plastic formation of the body. The slip rendered the rheological properties available to both slip casting and jiggering by lowering the clay content to 12% and by using barium carbonate, sodium salt of humic acid and sodium silicate as defloccurants. Barium precipitated sulfuric ions and humic acid played an important role, in forming complexes with the polyvalent

平成元年10月20日受付, 平成元年11月21日受理

*東京工業大学工学部無機材料工学科

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152.

**龍谷大学理工学部物質化学科

Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, Yokotani, Oe-cho, Seta, Otsu-city, Shiga 520-21.

***ニッコー株式会社

NIKKO Co. Ltd., Ainoki-cho, Mattou-city, Ishikawa 924.

metal ions and to disperse manganese particles homogenously into the whole body. The clay containing the manganese compounds lowered the vitrification temperature and water-absorption of the fired body.

1. はじめに

アルジェリアは古くから陶磁器用粘土を産出することで知られている¹⁾。表題の Djebel Debbar 産カオリン（以後 DD カオリンと略す）は典型的なハロイサイトであり、以前は主としてフランスへ輸出されていた²⁾。1976 年、著者の一人が属するニッコー株式会社がアルジェリア化学公団の要請で陶器工場を建設した当初、DD カオリンの基本的性質が不明のために、坏土の可塑性調整用に日本から蛙目粘土を持ち込むことも考えた。一方その時点で、DD カオリンも長年の採掘とアルジェリア国内における大量生産方式の製陶開始によって良質な原鉱石が急速に減少しており、鉱床の 8 割強を占める低品位鉱石も併せて使用せざるを得なくなっていた。低品位鉱石中の不純物の主成分は Li を含むマンガン鉱物であり、その除去・精製処理法についても種々検討された³⁾。しかし慢性的な給水不足の地理的条件から、現在はこの DD カオリンを未精製のまゝ用いる坏土調製方法の採用によって操業が継続されている。

本論文では、アルジェリア国産原料のみを使用して近代製陶工場を完成させる過程で得られた DD カオリンの鉱物学的・化学的性質、坏土調製時のレオロジー的特徴の観察結果と、また低品位 DD カオリンを未精製のまゝ使用した際にそれが改めて焼成素地特性へ与える影響について調べた実験結果とを併せて報告する。

2. 試 料

2.1 DD カオリン原鉱石の概要

DD カオリン鉱山は Constantine より車で 2~3 時間の距離に位置する。アルジェリア化学公団から提供された鉱床のスケッチ (Fig. 1) によると、カオリン鉱石は周囲をケイ質岩ではさまれ、鉢状に賦存している。

Fig. 1 Schematic cross section of kaolin deposit at Djebel Debbar, Algeria.

DD (1, 2): first and second grade,
DD (3): third grade (dark colored)

図中の DD(1) と (2) は白色からやや灰色、ばら色に着色した高品位鉱石に対応し、塊状に鉱床中に点在する。焼成色が真っ白な鉱石が 1 等品（全体の約 1 割、DD(1)）、やや灰色に呈色するものが 2 等品 (DD(2)) とそれぞれランク付けされている。DD(3) が不純物によって黒く着色している低品位鉱石であり、鉱床の 8 割を占めている。原鉱石の採掘量は月間数百トン程度であり、選鉱は肉眼的な着色程度に応じた手選で行なわれている。

2.2 陶器素地の調合試料

陶器用の素地調合には DD カオリンの他にアルジェリア国産の Tamazert カオリン、El Aouana ケイ石および石灰石を用いた。Tamazert カオリンは日本の陶石に近い原料であって、石英を主成分と少量のカオリンとセリサイトが共存している。DD カオリンを用いた素地調合を決定するため可塑性粘土の比較試料として日本の原蛙目粘土水ひ物を使用した。

不純物を含む DD(3) カオリンを使用した場合にそれが焼成素地特性に与える影響を調べるための比較実験試料として、いずれもハロイサイト (10 Å) を主成分とするニュージーランドカオリン⁴⁾ (NZ カオリン) と中国蘇州産シルクホワイトカオリン⁵⁾ (SW カオリン) とを用いた。

3. 実験方法

3.1 構成鉱物の同定

DD カオリン原鉱石中の構成鉱物は粉末 X 線回折, 示差熱分析 (DTA), 熱重量分析 (TG) および薄片による偏光顕微鏡観察によって同定した。またそれらの粒子形状と賦存状態とを偏光顕微鏡および電子顕微鏡によって観察した。焼成素地中の鉱物組成はそれぞれ, 石英: $4.26 \text{ \AA}$, クリストバライト: $4.05 \text{ \AA}$, ムライト: $5.38 \text{ \AA}$, の主要面間隔の X 線回折強度から定性的に判定した。粉末 X 線回折はリガク社製ガイガーフレックス装置により, 銅対陰極 ($\text{CuK}\alpha$) を用いて測定した。電子顕微鏡は日立 1,000 kV 透過型を使用した。熱分析はリガク社製マイクロ DTA-TG 測定装置により, 標準試料: α -アルミナ, 試料量: 約 18 mg, 昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の測定条件で行なった。

3.2 化学分析および懸濁液の pH 測定

DD カオリンの化学組成は通常の湿式法による重量分析から求めた。一部試料中の MnO_2 の定量にはシュウ酸-硫酸溶液で分解処理後, 過剰のシュウ酸を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する有効酸量決定法⁹⁾を適用した。

DD カオリンと Tamazert カオリンの水懸濁液の pH は固体濃度が 10 g/100 ml, かくはん条件で pH メーター (ガラス電極) により測定した。またこれらの試料 5 g から 1N- NH_4Cl 溶液 (全量 100 ml) を用いて溶離した溶液について原子吸光分析によって, Li を除く Na, K, Ca, Mg 各成分の可溶性イオン量を求めた。

3.3 素地の調合と乾燥強度の測定

所定の混合比率で原料 (数 mm の中間粉碎物) を水分 60~65 wt% の条件でボールミルで 20~22 時間微粉碎後, フィルタープレスで脱水した。脱水ケーキ (水分: 約 23%) をローラーマシン成形用には真空土練し, また鑄込成形用にはブランジャーで水を加えて泥漿にしてそれぞれ調整した。

素地の乾燥強度は試料 10 個についてテンシロン UCT-1T 万能強度計で, クロスヘッド速度 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$, スパン距離 40 mm の条件で測定した。試料は真空土練坯土を石膏型で手押し成形し ($10\phi \times 60 \text{ L mm}$), 自然乾燥後, 乾燥器内 (100°C 以上) で 4 時間以上かけて完全乾燥した後にデシケーター内で冷却し, 測定に用いた。

3.4 焼成素地の抗折強度, みかけ密度および吸水率の測定

焼成用素地試料はカオリン 15%, 珪石 35%, 長石 15%, アルミナ 10%, セリサイト 25% の混合比率で作製した。これら調合原料 1 kg, 玉石 1.5 kg, 水 1,857 ml (水分 65%) を内容積 3,000 ml のポットミルにとり, 60 r.p.m. で 24 時間粉碎後, 120 メッシュを通過した泥漿を水分 25~28% まで脱水した。このような坯土 600 g に, 解膠剤 (日本アクリル製プライマル AC-61) 0.5% を添加し, 水分 34% の泥漿条件で鑄込み成形した。成形体 ($8 \times 3 \times 100 \text{ mm}$) は 100°C で乾燥後, $1,180^\circ\text{C}$ と $1,250^\circ\text{C}$ (酸化雰囲気), および $1,320^\circ\text{C}$ (還元雰囲気) で焼成した。それぞれの焼結の度合を強度, みかけ密度および吸水率から観察した。抗折強度は試料 15 本について乾燥強度測定の場合と同じ条件で測定した。みかけ比重および吸水率は乾燥重量, 水中重量および飽水重量の測定値からそれぞれ算出した。測定用試験片は水中で 3 時間煮沸して開放気孔に水を完全に浸入させた。

4. 結 果

4.1 DD カオリンの鉱物学的性質

高品位な DD(1) および低品位な DD(3) とともに Fig. 2(a) および (c), (e) に示す粉末 X 線回折図形から, いずれも $10 \text{ \AA}$ の底面反射を持ち, 非底面反射が 2 次元反射の特徴を示すハロイサイト ($10 \text{ \AA}$) であることが認められる⁷⁾。その層間水は 110°C 加熱によって離脱し, 底面間隔が同図 (b) のように $7.5 \text{ \AA}$ に収縮する。一方, Fig. 2(c) の $9.5 \text{ \AA}$ 付近の回折線はハロイサイトのそれと異なり, 110°C 加熱後も同じ面間隔を保っている。このピークを含むハロイサイト以外の回折線は HF 処理によってハロイサイトを分解後もピーク位置に変化がない (同図, d)。Table 1 から, それら一連の回折線のうち, $4.72 \text{ \AA}$ に最強線を持ち, $9.5 \text{ \AA}$ の強いピーク, その他 $3.15 \text{ \AA}$, $2.38 \text{ \AA}$, $2.13 \text{ \AA}$, $1.88 \text{ \AA}$ に弱いピークを示す化合物がリシオフォライト⁸⁾, $[(\text{Li}, \text{Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2]$ と同定できる。また, $9.50 \text{ \AA}$, $4.72 \text{ \AA}$ の回折線がリシオフォライトと共通であるものの, $2.99 \text{ \AA}$ の強いピークを含めたその他の回折線が合成鉱物, $[(\text{Li}, \text{Al}, \text{Mn})_4\text{Mn}_6\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ⁹⁾ のそれらに比較的よく一致する。さらに Fig. 2(e) のハロイサイト以外の回折線は明ばん

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of raw ores.
(a): DD (1), halloysite 10 Å,
(b): after drying at 110°C of the sample (a)
(c): DD (3), halloysite (○) and manganese compounds (▽).
(d): after treatment with HF of the sample (c),
(e): DD (3), halloysite and alunite (□)

Fig. 3 DTA curves of DD kaolin.
(A): DD (1), halloysite free from manganese minerals
(B): DD (3), halloysite with manganese minerals
(C): DD (3), halloysite after removing the manganese minerals

石¹⁰⁾に一致している。

Fig. 3の示差熱分析曲線における100~200°C間および500~600°C間のそれぞれ吸熱反応と、900~1,000°C間の発熱反応は層間水をもったハロイサイト(10Å)に特徴的なものである。しかし、同図(A)のDD(1)は同図(B)の低純度のDD(3)と比較して、500~600°C間の吸熱ピークと900~1,000°C間の発熱ピークがいずれも少し高温側に位置し、かつ鋭く大きい。一方DD(3)では100~200°C間の吸熱反応がDD(1)と比べて大きく、さらに430°C付近に付随する含水Mn鉱物に対応する吸熱反応ピーク¹¹⁾が存在する。これらの変化はFig. 4の熱重量分析曲線におけるそれぞれの温度範囲の重量変化とも対応し、減量はDD(3)の方

Table 1. X-ray powder data for manganese compounds in DD(3) raw ore ; spacing in Å

ASTM d	16-364* I/I ₁	Obs. (a) d	I	ASTM d	4-0265** I/I ₁	Obs. (b) d	I
9.45	50	9.50	s	9.66	70	9.50	m
4.71	100	4.72	ss	—	—	5.71	w
3.14	30	3.15	w	4.97	75	4.98	m
2.49	30	—	—	4.76	100	4.72	s
2.37	70	2.38	w	3.51	30	3.50	w
2.28	10	—	—	2.99	100	2.985	s
2.13	10	2.13	w	2.39	75	—	—
2.05	10	—	—	2.26	30	2.279	w
1.88	70	1.88	w	1.90	75	1.904	m
1.57	50	—	—	1.75	75	1.747	w

* : Lithiophorite⁸⁾, ** : (Li, Al, Mn)₄Mn₆O₁₈·4H₂O⁹⁾

Fig. 4 TG curves of DD kaolin.

(A):DD (1)

(B):DD (3)

がDD(1)より大きい。

4.2 構成鉱物の粒子形状と存在状態

顕微鏡下では Fig. 5(A) に示す DD(3) 中の主要不純物の Mn 化合物が粒状で、かつ全体に分散した状態で観察される。これらは暗褐色を呈している。Fig. 5(B) は外観上は白色に見える DD(1) 中における Mn 化合物の存在状態であり、非常に微細な粒子の集合体として不透明部分を形成し、それらが脈状に分布している。なお Fig. 5(C) に示す粒子は方解石であり、粘土中の所々に存在する。電子顕微鏡下では Mn 化合物の多くは Fig. 6 に示すような 1~2 μm の板状粒子として観察される。高倍率ではそれらが 20 nm から数十 nm のコロイド粒子の集合体であることが認められた。

一方、主成分のハロイサイトは長径が 2 μm 以下の典型的な管状粒子である。しかも Fig. 7(a) には長径が 0.3~1.8 μm の粒子が、また同図 (b) には長径が数十 nm のものまで観察されるように全体に非常に細かい粒子の多いことが特徴である。

4.3 化学組成と Mn の除去

DD カオリンの化学組成を Table 2 に示す。DD(1) の現試料以外の分析値および DD(2) の分析値はアルジェリア化学公団によるものである。DD(1) では主成分のモル比 SiO₂/Al₂O₃ の値が 1.94~1.99 の範囲にある。DD(2) ではこの値の範囲が DD(1) よりも若干拡大している。DD(1) および DD(2) とも TiO₂ は最も多いもので 0.08% であり、他のカオリン原料と比べても全体に非常に少ない。また Fe₂O₃ も 0.3% 以下である。さらにアルカリ成分およびアルカリ土類成分も一般に少ないが、DD(2) には CaO が 1% に達するものもみられる。

DD(3) では SiO₂/Al₂O₃ が 1.87 であり、DD(1) より Al₂O₃ が多い。また MnO₂ が 3.5% および Li₂O が 0.22% 存在することが特徴的である。MnO₂ はロットによって 2~3% から数% 含有されている。有効酸素分析法の結果からは全 Mn 量の約 70% 程度が Mn(IV) であった。

DD(3) 中の Mn 化合物は有効酸素分析法に用いたようにシュウ酸で溶解するが、ハイドロサルファイトー硫酸系の還元処理の適用によって室温でも容易に溶解

Fig. 5 Microphotographs of impurities in thin section.

- (A) : DD (3), open nicols, black manganese compounds are dispersed in the clay
 (B) : DD (1), open nicols, aggregated black manganese compounds cover the clay
 (C) : DD (3), crossed nicols, calcite and clay looks white and black, respectively

Fig. 6 Electron microphotograph of manganese compounds

Fig. 7 Electron microphotographs of halloysite.
 (a) : DD (1)
 (b) : DD (3)

Table 2. Chemical analyses of DD kaolin raw ores including data by SNIC, Algeria

DD(1) (First grade)								
	DD(1)*	E5	E8	E11	EV-1	EV-2	EV-5	EV-6
SiO ₂	44.55	45.20	44.64	44.48	44.67	44.32	44.86	44.66
Al ₂ O ₃	38.25	38.93	38.68	38.94	38.07	37.76	38.16	38.36
Fe ₂ O ₃	0.072	0.085	0.111	0.141	0.23	0.29	0.12	0.17
TiO ₂	trace	0.03	0.03	0.01	0.04	0.01	0.08	0.04
MnO ₂	0.005	0.008	0.067	0.008	0.005	0.005	0.007	0.007
MgO	0.06	0.07	0.20	0.10	0.05	0.06	0.05	0.07
CaO	0.08	0.12	0.19	0.14	0.12	0.22	0.08	0.22
K ₂ O	0.072	0.02	0.02	—	0.24	0.01	0.01	—
Na ₂ O	—	0.03	0.12	0.02	0.42	0.03	0.02	0.01
Li ₂ O	0.007	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	0.037	0.138	0.32	0.088	0.065	0.075	0.006	0.080
Ig. loss	15.46	15.16	15.70	15.23	15.96	16.23	15.92	16.08
Total	98.79	100.03	100.08	99.16	99.87	99.01	99.31	99.70
[SiO ₂]	1.98	1.97	1.96	1.94	1.99	1.99	1.99	1.97
[Al ₂ O ₃]								

DD(2) (Second grade)				DD(3) (Third grade)	
	E6	E9	EN-2	DD(3)*	DD(3)**
SiO ₂	45.14	43.50	43.94	40.90	44.5
Al ₂ O ₃	39.10	38.58	37.20	37.13	36.4
Fe ₂ O ₃	0.083	0.158	0.21	0.10	0.04
TiO ₂	0.03	0.03	0.01	trace	—
MnO ₂	0.009	0.264	0.417	3.48	0.03
MgO	0.14	0.13	0.05	0.10	0.01
CaO	0.16	0.27	1.01	0.18	0.02
K ₂ O	0.01	0.12	0.02	0.13	0.05
Na ₂ O	0.03	0.06	0.03	0.72	0.05
Li ₂ O	—	—	—	0.22	—
SO ₃	0.133	0.87	0.047	0.21	—
Ig. loss	15.40	16.04	16.40	17.44	—
Total	100.24	100.02	99.33	100.61	
[SiO ₂]	1.96	1.91	2.00	1.87	2.07
[Al ₂ O ₃]					

* : present samples, ** : bleached sample of DD(3).

する³⁾。Table 2 中の DD(3)** は 5%懸濁液を pH 2.8 の硫酸酸性に保った状態でハイドロサルファイトを添加し、常温で 24 時間ゆっくりかくはんした後、水洗、濃縮、脱水、乾燥したものである。脱 Mn 処理物は Mn の他に Al, Fe 成分も減少し、その結果 SiO₂/Al₂O₃ 値は増大している。Fig. 3(C) より明らかなように、処理物の熱的性質は DD(1) に近くなっている。色差計（東京電色(株)製）の L 値（値が大きい程白い）で表され

Table 3. Amounts of soluble cations of DD raw ores and Tamazert kaolin (tōseki) eluted with 1N-NH₄Cl; meq/100 g

	Na	K	Ca	Mg
DD(1) kaolin	0.29	0.10	2.96	0.62
DD(3) kaolin	0.94	0.08	9.18	1.69
Tamazert kaolin	0.26	0.14	0.39	0.53

る焼成呈色は未精製の水ひ物が61.0であるのに対して、処理物は87.0であり、大幅に改善された。なお脱Mn処理に要したハイドロサルファイトの使用量は約2.5%、多くて4%以下であった³⁾。

4.4 可溶性イオンと泥漿の解膠性

DD(1), DD(3) および Tamazert カオリンの Li を除く可溶性陽イオン量を Table 3 に示す。溶出した陽イオンのうちでは Ca が DD(1) で 75%, DD(3) では 77% といずれも最も多い。一方、これらの総溶出量は DD(1) が 4 meq/100 g であるのに対して、DD(3) はその 3 倍の 12 meq/100 g である。Tamazert カオリンの総溶出量は 1.3 meq/100 g である。

水懸濁液は DD(1) が pH7 に近い中性であるのに対して DD(3) は pH8 のアルカリ性を示す。10% 固体濃度でボールミル粉碎したこれらの懸濁液はいずれも強い凝集状態であり、非常に大きい粘性を示す。DD(3) の 5% 懸濁液では pH9.5 になるまで水ガラスを添加すると解膠状態となり、粘土粒分の分級操作が可能になった³⁾。このように DD カオリンを用いる素地泥漿は凝集状態をとり著しい“ドボつき”を示すので、日本産原料の場合に使用される通常の水ガラス-炭酸ソーダ系の解膠剤添加条件（水分 30% 程度で 0.3% 以下）では解膠不可能であった。このため、Table 4 に示す炭酸バリウム-フミン酸ソーダー-水ガラス混合系を採用した結果、着肉および脱型可能な鑄込み用泥漿が得られた。またこの際に DD(3) 使用泥漿では粉碎・混練時間の経過とともに不純物の黒色粒子が次第にめだたなくなることが観察された。Table 5 に素地の調合例を示す。A は蛙目粘土を 10% 混合する調合であり、B はそれを半分とし、C と D はアルジェリア産原料のみで調合している。粘土量は A の 20% から D の 14%（最終的に 12%）に減らしているが、乾燥強度は逆に 40 kg/

Table 4. Deflocculants for preparation of casting slips; wt%

	(1)	(2)	(3)
BaCO ₃	0.02	0.04	0.04
Water glass	0.3	0.3	0.5
Na salt of humic acid	0.8	0.3	0.5
Water content	35.6	32	33
Clay constituents			
DD(2) kaolin	12		
DD(3) kaolin	8	10	14
Hara Gairome clay		10	

Table 5. Constituents (wt%) and dry strength of pottery body systems

	A	B	C	D
Tamazert kaolin	64	50	58	60
El Aouana silica rock	16	30	27	24
Limestone	2	2	2	2
DD(3) kaolin	10	13	16	14
Hara Gairome clay	10	5	0	0
Dry strength (kg/cm ²)	40	50	70	60

cm² から 60 kg/cm² に増大している。

4.5 DD(3) 使用素地の特性

各カオリン原料での焼成素地の強度、みかけ比重および吸水率を Table 6 に示す。また、比較試料のカオリン原料の化学組成を Table 7 に示す。NZ カオリンでは石英、クリストバライトを含むので SiO₂/Al₂O₃ = 2.3 である。SW カオリンでは SiO₂/Al₂O₃ = 2.1 であり、シリカ鉱物の共存量は少ない。1,180°C 焼成試料の曲げ強度およびみかけ密度はほぼ DD(3) カオリン使用素地 > NZ カオリン使用素地 > SW カオリン使用素地の順に大きい。1,250°C 焼成試料では曲げ強度、みかけ比重がそれぞれかなり近似した値を示している。しかし、1,320°C 還元焼成試料ではそれらが NZ カオリン使用素地 > SW カオリン使用素地 > DD(3) カオリン使用素地となっている。一方、どの焼成条件でも吸水率は DD(3) カオリン使用素地が最も小さい。1,320°C 焼成物の構成鉱物はいずれも石英、ムライト、クリストバライトである。NZ カオリン使用素地では

Table 6. Properties of fired bodies prepared by three different kaolins, (I) DD(3) kaolin, (II) New Zealand kaolin and (III) Silk white kaolin

Body	(I)			(II)			(III)		
Firing temp. (°C)	1,320	1,250	1,180	1,320	1,250	1,180	1,320	1,250	1,180
Atmosphere*	RF	OF	OF	RF	OF	OF	RF	OF	OF
Bending strength (kg/cm ²)	1,256	1,469	697	1,565	1,466	584	1,362	1,422	550
Apparent sp. gr.	2.31	2.42	2.03	2.41	2.46	2.00	2.39	2.43	1.90
Water absorption (%)	0.18	0.17	9.57	0.29	0.20	11.41	0.25	0.26	13.85
Unfired body									
Mean particle size (μm)	3.6			3.5			3.9		
Parts under 5 μm (%)	67			67			62		

* RF : reducing flame, OF : oxidizing atmosphere.

Table 7. Chemical Compositions of New Zealand Kaolin (NZ)⁽⁴⁾ and Silk White kaolin (SW)⁽⁵⁾

	NZ	SW
SiO ₂	49.07	47.10
Al ₂ O ₃	36.50	37.19
Fe ₂ O ₃	0.24	0.08
TiO ₂	0.08	0.01
MgO	0.01	0.01
CaO	0.03	0.07
Na ₂ O	0.17	0.02
K ₂ O	0.08	0.03
Ig. loss	13.81	15.32
Total	99.99	99.83
[SiO ₂]	2.28	2.15
[Al ₂ O ₃]		

他の場合より早く、1,180°Cでムライトが、1,250°Cでクリストバライトがそれぞれ生成し、かつ1,320°Cのクリストバライトの生成量が他よりかなり多い。一方、DD(3)カオリン使用素地はSWカオリン使用素地の場合と類似するが、1,320°Cにおけるムライトおよびクリストバライトの生成量が後者より多い傾向を示した。

5. 考 察

5.1 DDカオリンの鉱物学的特徴

Fig. 2, 3, 7 から DD カオリンが典型的なハロイサイ

ト (10 Å) であり、特徴の一つは 0.1 μm から数十 nm のコロイド領域の微細粒子が多いことである。Weaver ら¹²⁾によると、多くのハロイサイトの SiO₂/Al₂O₃ モル比は 1.80 から 2.00 の範囲 (平均 1.88) に存在する。DD カオリンの SiO₂/Al₂O₃ 値 (Table 2) も同様にカオリン鉱物の理想的組成比 2 より少し小さい。中性から弱酸性条件下で、ギブサイトのような水酸化アルミニウム鉱物が存在しない場合には、過剰 Al 成分の一部は水酸化アルミニウムイオンとして粘土粒子表面に存在すると考えられている¹³⁾。DD(3) の懸濁液は弱アルカリ性であり、また脱 Mn 処理した試料で SiO₂/Al₂O₃ 値が 2.07 と大きくなったことから、リシオフォライト、または明ばん石など Al 成分を含有する共存不純物 (Fig. 2) がその SiO₂/Al₂O₃ 値に影響していると考えられた。

Matsubara ら¹⁴⁾によると、主な不純物であるリシオフォライトの特徴の一つは、0~3.3 wt%まで Li₂O 含有量に差が大きいことである。DD(3) 中のリシオフォライトは Table 2 の MnO₂ と Li₂O の組成から単純に換算すると Li₂O 値が比較的大きいタイプに属するものであることが推定される。なお Mn(IV) が全量の 70%強であることから Table 1(b) に近似した Mn 鉱物が混在する可能性も否定できない。リシオフォライトの別の特徴の一つは種々の重金属を含有することである^{11,14)}。このような不純物がコロイド粒子の集合体として粘土中に脈状または散らばった状態で存在するので (Fig. 5, 6)、機械的分離・精製は困難である。しかし化学的には Eh-pH の関係¹⁵⁾に従って容易に Mn²⁺ に還元されて溶解することから様々な除去方法

が提案されている¹⁶⁾。本研究で採用した硫酸・ハイドロサルファイト系は粘土の脱鉄漂白処理に有効な系であり^{17,18)}、Mn と同時に鉄分、種々の重金属イオンが溶解除去されるので焼成素地の呈色が大きく改善されたものと考えられる。

5.2 DD カオリンの素地調査への影響と解膠剤の作用

方解石の存在 (Fig. 5(c)) にも見られるように DD カオリンの可溶性陽イオンには Ca^{2+} が多い (Table 3)。また明ばん石の存在とも強く関連する SO_3 成分の一部はアルカリ性の解膠条件で SO_4^{2-} イオンとして溶解する。加えて、アルジェリア化学公団資料によると水質が一般に電解質を多く含む硬水であり、例えば工場立地点の地下水の水質は pH: 7.4, 蒸発残留物: 856 ppm, ドイツ硬度: 290 である。当然、工業用給水には Ca^{2+} を除去した軟水のみを用いるため依然多量の陰イオンを含有している。従って DD カオリン、なかでも DD(3) 使用の泥漿はコロイド領域の超微粒子が多いこと、可溶性イオンが含有されること、水質の特異性などが重なって、非常に凝集しやすい状態にあって、著しく大きい粘度を示したと考えられる。

Table 4 の解膠剤のうち BaCO_3 は SO_4^{2-} イオンの不溶化に、フミン酸ソーダは多価金属イオンと錯体を形成することによってそれぞれ電解質の影響を低減し、泥漿の分散性向上に寄与している。さらにフミン酸は Mn(IV) 化合物を少量であれ還元作用を含めて溶解する作用を持っており¹⁶⁾、泥漿の混練中に Mn 鉱物集合体を細分化して素地中に均質に分散させる役割が大きいものと推定される。しかし DD カオリン配合素地が示す“ねばり”の強いレオロジ的特性および乾燥素地の大きい強度特性 (Table 5) にはコロイド領域の微粒子が多いハロイサイトの表面性状の寄与が最も大きいと推定される。この結果素地中の粘土配合量が 12% まで低減された。

5.3 DD カオリンの焼成素地特性への影響

芝崎ら¹¹⁾によるとリシオフィライトは瀬戸層群中に産出する“呉須”の構成鉱物であり、加熱により 420°C で分解し、700°C からスピネル型結晶が、800°C から β -スボジュメンが生成する。DD(3) では 900-1,000°C 間の鉱物生成反応にその混入不純物の影響が見られる

(Fig. 3)。DD(3) 使用素地の焼成ではこの不純物鉱物のために低温で液相が生成し、またその量も多いことが Table 6 に示す焼成物の吸水率が小さいこと、1,180°C 焼成物の強度が比較した 3 種類のハロイサイト使用素地中で最も大きいこと、などより明らかである。1,250°C 焼成物を含めて DD(3) 使用素地の強度にはわずかな量にもかかわらず Li が有効な影響を与えているのかもしれない。1,320°C 還元条件では 3 試料とも 1,250°C の場合よりみかけ比重が低下しているようにガラス相の生成がかなり進行している。また、機械的強度に対する影響は石英の効果の方が大きいとも言われており¹⁹⁾、曲げ強度は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値の大きい順になり、NZ カオリン使用素地が最大となっている。一方この焼成条件では、DD(3) 使用素地は液相増大に伴う発泡現象を生じる状況にあると考えられる。ムライト生成量が多いことが液相増大に対応していると考えられる。

6. ま と め

DD カオリンの鉱物学的・化学的性質を調べ、それを用いた陶器用坯土の泥漿調整、成形性および焼成特性に及ぼす影響について検討した。判明した結果を要約すると：

- 1) DD カオリンの主成分は非常に微細な管状のハロイサイト (10 Å) である。高品位鉱石 (1 等品) は鉱床中にパッチ状に散在しており、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値は 1.94 から 1.99 の範囲であった。
- 2) 鉱床の 80% 強を占める黒色の低品位鉱石 (3 等品) には Mn 鉱物、方解石、明ばん石などが共存していた。主要な不純物は比較的 Li 含有量の高いリシオフィライト $[(\text{Li}, \text{Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2]$ であり、超微細粒子が凝集した状態で粘土中に存在していた。この Mn 鉱物は湿式還元処理法によって容易に除去可能であった。
- 3) DD カオリンを含めたアルジェリア産原料で調合した泥漿はコロイド領域の微粒子が多いこと、原料および給水からの可溶性イオンが多いことから分散し難く、粘度が非常に大きくなる特徴を示した。その解膠には炭酸バリウム・フミン酸ソーダー・水ガラス混合系の使用が効果的であった。

- 4) 陶器用の鑄込みおよびロクロ成形に適用可能な坯土がDDカオリン配合量12%で調製できた。特にロクロ成形が容易であり、素地の乾燥強度の大きい特性には超微細なハロイサイトの寄与が大きいと推定された。
- 5) DDカオリン中のリシオフォライトは素地の焼成温度を低下させ、またその焼成素地は他のハロイサイト使用素地と比べて吸水率が小さくなる特徴を示した。

謝 辞

本研究にあたり、化学分析値その他の資料を提供いただいたアルジェリア化学公団 (SOCIETE NATIONALE DES INDUSTRIES CHIMIQUES) および化学分析の一部をお願いした堀江化工(株)堀江成氏にそれぞれ厚くお礼申し上げる。また研究過程でご支援をいただいた東京工業大学名誉教授素木洋一先生ならびに宇田川重和先生に感謝申し上げます。

文 献

- 1) *Foreign Minerals Division United States Bureau of Mines: Mineral Raw Materials*, p. 33. McGraw-Hill (1937).
- 2) 素木洋一: 窯業工学ハンドブック (窯業協会編), p. 1070 技報堂 (1966).
- 3) 宇田川重和・林 剛・浦部和順・井川博行: 第24回粘土科学討論会 (群馬大学) 講演要旨集, p. 43 (1980).
- 4) 春田信之: 粘土科学, **27**, 72 (1987).
- 5) (株)高島セラリアル: パンフレット“シルクホワイトカオリン”。
- 6) 木村健二郎: 無機定量分析, p. 252 共立出版 (1961).
- 7) Nagasawa, K.: *Clays and Clay Minerals of Japan (ed. by T. Sudo and S. Shimoda)*, p. 189. Kodansha and Elsevier, (1978).
- 8) Wadsley, A.D.: *Acta Cryst.* **5**, 676 (1952).
- 9) Wadsley, A.D.: *Am. Mineral.*, **35**, 485 (1950).
- 10) Parker, R.L.: *Am. Mineral.* **47**, 127 (1962).
- 11) 芝崎靖雄・金岡繁人・堀尾正和・渡村信治・延谷宏治・金丸文一: 窯協, **92**, 195 (1984).
- 12) Weaver, C.E. and Pollard, L.D.: *The Chemistry of Clay Minerals*, p. 149. Elsevier (1973).
- 13) 林 剛・大津賀 望: 粘土科学, **21**, 108 (1981).
- 14) Matsubara, S., Kato, A., Saito, Y. and Tiba, T.: *Bull. Natn. Sci. Mus. Tokyo, Ser. C*, **10** (2), 39 (1984).
- 15) Krauskopf, K.B.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 61 (1957).
- 16) Taylor, R.M.: *Chemistry of Clays and Clay Minerals (ed. by A.C.D. Newman)*, p. 173. Wiley-Interscience Publ. (1987).
- 17) 大津賀 望・林 剛・素木洋一: 粘土科学, **12**, 151 (1972).
- 18) 大津賀 望・林 剛・岡西和人・素木洋一: 粘土科学, **14**, 45 (1974).
- 19) 素木洋一: ファインセラミックス, p. 60 技報堂 (1976).