の値の一例を第2表の中に示す。厳密には液體相互の混流の擴散係數と燃燒ガスのそれとの間の物質の相違による影響を考慮に入れて、補正值を乗じるべきであり、つまり焰の長さが實物のそれの丁度 $1/20$ になるかどうかを実験的に確める必要がある。 k の値が分れば(1)式によつて焰中の可燃ガスの濃度、從つて焰各部でどの程度の發熱があるかを算出し得る。

次に中仕切り S の長さを短くした實驗から分るように、 S を短くすれば爐内の焰の長さは短くなり、從つてポートの中で燃燒するガスの量が多くなる。即ち中仕切りの先端から吹出口の部分までの長さ g を餘り長くするとポートの中へ澤山の熱量を與えることになり不合理である。シーメンス式の爐で、この g の長さをどの程度にとるべきかは、(1)式を使用して既報¹⁾で述べたような焰の温度分布を算出して検討すべきであり、この點については金井氏も同じ考えを發表している²⁾。

ガスと空氣との中仕切りの煉瓦の厚みについては、實物で 20cm の厚みのものを $1/2$ にしても、焰の長さはほとんど變化しないことになる。

爐型 2—2 と 3—3 とを比較すると、第1表に示した通り $\tan \theta$ は 0.412 及び 0.517 であり、爐型 3—3 の方が角度 θ の値がかなり大きい、焰の長さは後者の方がやゝ短い(爐型 2—2 の實驗結果は第3圖中の△印、爐型 3—3 の結果は第4圖A中の○印である)。從つて焰の長さに對して θ の影響はなく、むしろ後者の方が t_0 の高さが小さいために、焰の長さが短いのではないかと思われる。

5. 總 括

ガラス槽爐のポートの構造と焰の長さとの關係を明かにする目的で、フェノルフターレンで着色したアルカリをガスの代りに、稀鹽酸を空氣の代りに使用し模型實驗を行つた。實際の焰と模型の液體の實驗との相似については Re 數と Fr 數とを一致させた。まず圓管から上向きに噴出するガス焰についての模型實驗を行い、この種の實驗によつて焰とよく似た状態を表し得ることを確めた。次にガラス槽爐の一つの焰についての模型實驗を行い次の結果を得た。

(1) 過剰空氣率を一定にしておけば、焰の長さは亂流の域ではガスの Re 數を變化しともほとんど變らない。

(2) ポート内の中仕切りの長さや厚さは焰の長さに餘り影響を與えない。

(3) 中仕切りの先端から吹出口までの距離を餘り長くすることは不合理である。

(4) このような實驗によつてポートの構造とガスの燃燒率との關係を知ることが出来る。

この研究は文部省科學研究費によつてなされたものであり、深く感謝の意を表します。また實驗を分擔した學生藤坂、堀内兩君並びに模型の製作に御盡功下さつた奥村泰夫氏に厚く御禮申し上げます。

文 献

- (1) 功刀, 窯協, 昭25, 58, 166
- (2) 功刀, 宇田, 後藤, 工化, 昭23, 51, 49
- (3) 功刀, 化學機械, 昭26, 15, 157
- (4) 金井, 旭硝子研報, 昭25, 1, (1), 34

(8/5/51 受附)

粉碎度が硬質陶器の性質に及ぼす影響

素 木 洋 一・松 本 三 則

(東京工業大學)

Effect of Fine Grinding on Some Characteristics of Fine Earthenware.

By Yoichi SHIRAKI and M. MATSUMOTO

緒 言

本邦の硬質陶器は諸外國のものとその成分が著しく異なつてゐるため、主原料である陶石の粉碎度が、硬質陶器の諸性質に如何なる影響を及ぼすかを深く知る

ことは品質改良の上から見て主要な問題である。本研究は特に燒成後の諸性質に及ぼす粉碎度の影響を見たものである。なお、本報に記した粉碎度は工業的な範圍に限つた。

試料及び試料の調製

本邦硬質陶器の調合は平均して陶石 60~70, 木節粘土又は蛙目粘土 15~25, 長石 5~10 で, 特殊なものでは陶石—蠟石—カオリン系素地がある。本研究に用いた原料の化学分析, 配合比を第 1~2 表に示す。

=6.0, ポットの回転数は 68r.p.m. である。陶石及び長石は豫めフレットで粉碎し, Tyler 12 mesh を通つたものを用いた。湿式粉碎後, 泥漿を 1600 目/cm² の篩を通し, 石膏鉢にあげて脱水, 2 日後取出してよくねり, 1 週間密封した磁器容器で熟成させた。

第 1 表 使用原料の化学分析値

原料	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss.
服部陶石 I	76.85	0.59	18.42	0.36	N.D.	0.58	0.56	2.00	0.50	2.42
服部陶石 II	77.71	0.21	15.07	0.08	0.10	None	0.12	2.83	0.35	2.95
カオリン	49.30	0.33	35.97	0.49	N.D.	0.20	0.06	0.13	0.11	13.44
木節粘土	49.78	0.75	30.00	1.08	N.D.	0.56	0.24	0.25	0.23	17.09
南郷長石	66.00	tr.	19.43	0.12	N.D.	0.58	0.37	6.24	5.89	1.40

〔註〕服部陶石 I は CaO, MgO が多いために高温の軟化が大きい。従つて II をも同時に試験した。両者は採取地が異なる。

第 2 表 基本素地調合表

原料	A	B	C
服部陶石 I	70	—	40
服部陶石 II	—	65	30
カオリン	5	5	5
木節粘土	23	20	20
南郷長石	5	10	5

以上の各調合物 2kg 30, 40 時間を示す。

を原料: 磁器ボール: 水=1:1:1 の割合でボットミルで 20 時間, 30 時間及び 40 時間粉砕した。使用水の PH

粉砕時間は上表の様に粒度分布にかなりの差を與える。本実験では調合物を共に粉砕したので 0.5 μ 以下の量はほとんど異ならない筈であるが, 長時間の粉砕では陶石はかなり微粉が増加するものである。表面係数は高温における反応に對して大きな役割を示すも

實 験

1. 粒度分布
ノドレアゼンベット法による各調合粉砕物の微細度を第 3 表に示す。番號 1, 2, 3 はそれぞれ粉砕時間 20,

第 3 表 粒 度 分 布

試料	<0.5 μ (%)	0.5~1 μ (%)	1~2 μ (%)	2~3 μ (%)	3~5 μ (%)	5~8 μ (%)	8~10 μ (%)	10~15 μ (%)	15~20 μ (%)	>20 μ (%)	表面係数 cm ² /g
A-1	30.6	5.8	4.9	4.0	7.4	11.6	7.0	15.3	9.4	4.0	41400
A-2	31.8	5.2	5.3	4.6	8.3	12.4	8.1	17.7	4.7	1.9	43000
A-3	33.2	5.5	6.9	5.6	10.1	14.4	7.9	13.2	2.2	1.0	45100
B-1	24.9	8.3	7.2	5.2	8.7	11.5	7.0	15.5	5.9	5.8	35600
B-2	25.7	10.5	8.9	7.1	12.0	14.1	6.0	10.9	2.8	2.0	37900
B-3	30.0	7.9	9.5	7.6	12.6	15.3	6.7	7.3	2.3	0.8	42500
C-1	24.9	7.7	6.8	5.0	6.9	9.7	6.2	13.9	10.8	8.1	35400
C-2	26.7	7.8	7.1	5.0	7.8	11.7	6.9	15.1	7.6	4.3	37900
C-3	30.8	6.9	7.3	5.3	9.0	11.1	6.9	15.1	5.7	1.9	42500

〔註〕表面係数は “Mellor mean” から粒度を計算して Jackson & Purdy の式から求めたものである。

Fig. 1 Thermal expansion of unfired bodies

のであるが、これらの坯土の如く相當細かいものでも常温における物理的性質は粒子のつまり方に大きく左右されるものである²⁾。結果的に見れば粉碎条件を一定にした場合、服部陶石 I は粉碎が容易で、服部陶石 II はやゝ硬く、長石が最も粉碎されにくい。

2. ハイ土の熱膨脹 練土の粒度配合、即ちつまり方の状態によつて焼成物³⁾のみならず生の場合も膨脹収縮率は變化する⁴⁾。第1圖に乾燥物の測定結果を示す。即ち、圖より明かな様に、陶石の膨脹が終了する温度における膨脹率及び収縮を初める温度は同一素地ではほとんど同じであるが、高温の膨脹率はかなり異なる。しかして粉細度から見れば 30 時間粉碎物が何れの場合も最も大きな膨脹を示し、20 時間のものが最も小さい。これは即ち組成礦物が各部分に均一に混合されていると假定すると粗粒の多いものが(測定の結果生素地の氣孔率は最大である)小さいことになり焼成物で行つた Houldsworth 等⁵⁾の結果と一致する。しかし Rigby 等⁶⁾の結果もあるので簡単に考えることは出来ない。焼結の初まる温度から見ると B 素地が最も高くなつてゐる。

3. ハイ土の乾燥強度 曲げ強度の平均値を第4表に示す。即ち強度と粉碎時間との關係は認められない。三者とも大體類似の大きさである。これは曲げ強

第4表 ハイ土の曲げ強度

試料	A-1	A-2	A-3	B-1	B-7	B-3	C-1	C-2	C-3
強度 kg/cm ²	24	22	19	16	20	20	16	18	21

度そのものの値がかなりの範圍の實驗誤差を許容しているからである。

なお、坯土の泥漿の粘度特性及び練土の可塑性は粉碎度が進むと何れも増加するがその割合は異なる。粘度及び可塑性は A 素地が最も大きく、B 素地が最小を示した。何れも鑄込み素地としては良好である。しかし可塑性について見れば何れも陶石の特性を示し⁵⁾、腰はかなり弱い、これもロクロ成形には差支ない程度である。これらの詳細は略すが、比較用素地は某社より寄せられたものである。

4. 焼成物の諸性質 焼成はすべて實驗用ガスマッフル爐で焼成温度を SK5 及び 7 とした。試験に用いたフリット軸の組成は次の如し。釉の生成成分を對州長石 (28.2%) 及び三石蠟石 (5.3%) とした。

a. 収縮率、吸水率 第5表に示す。

第 5 表

試料	SK5			SK7	
	乾燥収縮 %	焼成収縮 %	吸水率 %	焼成収縮 %	吸水率 %
A-1	3.73	5.58	4.33	6.35	3.53
A-2	4.24	6.07	4.11	6.62	3.06
A-3	4.24	6.69	3.39	7.28	2.21
B-1	3.73	6.14	4.34	6.76	4.51
B-7	4.24	6.81	3.42	7.24	3.11
B-3	4.25	7.14	2.76	7.76	2.50
C-1	4.04	5.59	5.94	6.41	4.89
C-2	4.24	5.86	4.91	6.42	3.65
C-3	4.35	6.14	4.32	7.38	2.85

Fig. 2 Thermal expansion of fired bodies and glaze

即ち何れの場合も吸水率は市販硬質陶器に比較して小さく、またこの値からのみ判断すると水和膨脹による龜裂發生の抗抵性は大きいと判断される⁶⁾。

b. 素地及び釉の膨脹 各温度に焼成した素地及び使用釉の膨脹を第2圖に示す。釉試料のつくりかたは次の方法によつた。即ち三石蠟石単味の粉碎物を用い、鑄込みでボートをつくり、豫め 1000°C に煨焼し、その中に釉を濃泥漿状にして注ぎ、乾燥後 SK7 で熔融する。三石蠟石ボートは強度弱くしかも膨脹が釉と著しく異なるため容易に熔固した釉

を分離することが出来る。しかも棒を作るときの様な歪が入らないし、實際の状態と類似する利点がある。

焼成物の膨脹率は一般に認められている様に⁷⁾、同一組成、同一焼成条件でも粉碎度によつて異なる。使用した素地では前項の吸水率の關係の様にはならず、組成によつてその大きさが異なる。即ち氣孔率と膨脹率との關係は長石やセリサイトが丁度ガラス化する附近の温度で焼成したものであるから、Houldsworth や Rigby が單純な素地で出した様な結論と異なることは當然である。

また、Geller 等⁸⁾ の磁器の性質に及ぼす長石及び珪石の粒度に關する研究では、長石の粒度は珪石程大きな影響を與えない(長石 15% 含有)。本素地では陶石が 70% も含まれているので素地を構成する珪石分は 50% 以上にもなる。それで粉碎時間が増加すると、實驗した時間内ではセリサイトはほとんど微細化されないで¹⁾、従つて前項に示した焼結程度の増加は珪石の表面係數増加と見られるが、一方膨脹の方から見ると、珪石が細かい程膨脹が大きいことになる⁹⁾が、Palmer⁹⁾¹⁰⁾の使用したフリントの大きさの極めて大きいので本實驗の結果と合せて考察することは無理であるが、やはりこの傾向は明かに認められる。従つて一定組成の陶石素地の膨脹を釉に合せるには粉碎によつてかなりの範圍で可能であるわけである。なお、試験素地ではクリストバライトの異常膨脹差は認められない。釉の膨脹は硼酸が割合に多いのでかなり小さい。しかし硼酸は陶器釉として用いると素地の表面と強く反應して、熔融さすので熔着が強固になり、従つて

龜裂防止の作用をする¹⁰⁾ので、この強度ののでは大して問題にする必要はない。

c. 曲げ強度 SK5 及び 7 に焼成した素地、釉掛け素地及び後述のオートクレーブ試験後の曲げ強度を測定した。平均値を第 6 表に示す。

強度測定の結果、何れの場合も有釉の方が強度大であるが、粉碎度から見ると微細化された方が必ずしも強度が大きいとは限らない。即ち氣孔率あるいは收縮率と強度との平行關係は認められない。またオートクレーブ試験後の強度は一般に弱くなる様であるが、これも明瞭ではない。釉に毛管龜裂が入つたものは強度の低下をきすが、焼成粘土素地では蒸氣にさらしても強度の變化は認められる範圍ではほとんどないといわれているので¹²⁾強度の低下は素地の水和による膨脹の他に新しい鑛物の生成¹³⁾も考えられる。龜裂の入ら

Fig. 3 Expansion and Shrinkage curve of bodies under load (1.75kg/cm²)

第 6 表

試料	SK5			SK7		
	無釉	有釉	有釉	無釉	有釉	有釉
	kg/cm ²	kg/cm ²	オートクレーブ 150 PSi 3hr kg/cm ²	kg/cm ²	kg/cm ²	オートクレーブ 150 PSi 3hr kg/cm ²
A-1	405	459	407×	412	609	496
A-2	433	452	464	567	564	495
A-3	503	526	568	520	761	460
B-1	510	694	467	420	447	292
B-2	634	603	409	617	607	242×
B-3	509	516	380×	528	650	319
C-1	572	544	489	568	553	461×
C-2	514	507	306	508	455	233
C-3	440	406	508	488	677	620

〔註〕 ×印は釉面にも毛管龜裂の生じたもの

いものと比較して著しい低下とはいえない。なおこの龜裂は一部分に長く 1～3 本入つたものである。また素地と釉との膨脹の關係も氣孔率との關係も明かではない。これは上述の硼酸釉の特性もあるし、釉の厚さが同じ条件で浸掛けしても、なお一樣な厚さではないこともあるし、それらの關係が入り込んできているためである。勿論素地が釉よりも膨脹率が著しく大きくなると釉掛けした素地の強度は無釉の場合よりもはるかに小さくなる¹⁴⁾わけであるが、ここに用いた釉では中間層の影響が大ききいてくるためにそう大き

くは目立たない。即ち一般的について、釉掛けによる素地の強度の増加は実験範囲内に於ける粉碎時間とあまり密接な関係は認められないが、硼酸釉を使用しても、あまり素地の膨脹が釉に比して大きいと強度は低下する。また氣孔率と強度との関係は認められない。

d. 荷重軟化試験 陶石質硬質陶器は一般に焼腰が弱いといわれているが、まだ発表は見ない。各素地について 1.75 kg/cm^2 の荷重下における軟化性状をしらべた。(試験體の大きさは $\phi=2\text{cm}$, $h=3\text{cm}$) 温度上昇は $10^\circ/\text{min}$ である。装置は著者考案のものである。測定結果を第3圖に示す。即ち何れの場合も20時間粉碎物が著しく腰が強い。これは勿論珪石粒の大きさ、従つてガラス生成と關聯しているわけである。即ちB素地の様に長石が多い素地や焼成温度が高いとほかに腰は弱くなる。ここで特に注意すべきは、荷重軟化の性質は粉碎度によつて他の諸性質に比べて著しく異なってくるということである。結局、焼腰を強くするためには長石を可及的に少く、陶石の粉碎度を少くすればよいことになる。

e. オートクレープ試験 施釉素地についてオートクレープで試験を行つた。即ち試験體を 150 lb/in^2 の水蒸氣壓中で水を行わせ、時間による施釉面及び反対の無釉面の長さの變化を測定していく¹⁴⁾。同時に各時間ごとに釉面の龜裂發生状態を見た。供試體では何れの場合も30分までは異常なく、1時間目に龜裂の發生を見たのはB-3素地(SK5及び7)、3時間目に出たのはA-1素地(SK7)、B-2素地(SK7)、B-3素地(SK5及び7)である。一般に施釉面は無釉面に對して膨脹が大きく、しかも施釉面では逆に收縮が見られ、施釉面の收縮率よりも無釉面の膨脹率の方が大きい。Sproat¹⁵⁾によるとアメリカのタイル素地では施釉すると無釉素地よりも水和膨脹が大きくなると結論しているが、筆者の結果とは逆である。これは陶石素地の水和現象に關する詳細な研究が行われていないので明瞭なことはわからないが、釉自体も水和膨脹を起し得る¹⁶⁾ので、本実験の結果の様に施釉面がむしろ收縮するのは、中間層に何等かの變化、即ち新鹽物の生成¹³⁾が起るのかあるいは水中での加熱時の素地の收縮¹⁷⁾が中間層のために復元せず、わずかではあるが歪曲した状態になるためか、あるいは中間層が水和によつて却つて收縮するか何れかの原因によるものであろう。Wood等¹⁸⁾の研究によるとよく焼固した磁器素地や骨灰磁器でも水和による收縮を認めている。本実験に使用した釉では中間層の生成は明かである¹⁰⁾

から中間層の水和による組織の變化を追求することは重要な問題となつてくる。この點については將來の研究にまつ。一般的に見て、陶石素地でも Parmer⁴⁾の研究結果と同じく、粒度の粗いもの、即ち珪石の粗粒のものが水和による龜裂の發生を起しやすいということになる。氣孔率は水和膨脹の大きさとは關係がないことは多くの研究結果¹⁰⁾を裏書きしている。なおまた水和による膨脹あるいは收縮の大きさと釉の龜裂發生との間にも明確な關係がない。一例を第4圖に示す。Keppeler等¹³⁾は水和による龜裂防止には融劑として

Fig. 4 Effect of autoclave treatment on bodies

の長石を減じ、石灰やマグネシアを入れるとよいと結論しているが、本実験に使用した素地について見ればこの結論も是認される。即ちB素地は龜裂の發生を見たし、3時間以上加熱するとC素地にわづかではあるが釉面の龜裂が認められるからである。

結 論

実験の範囲から次のことが云える。

- (1) 鑄込み泥漿及びクロ成形では粉碎時間は可能な範囲で短い方がよい。
- (2) 素地の強度は粉碎時間と關係しない。
- (3) 粉碎時間が長いほど氣孔率は小さくなる。
- (4) 粉碎時間によつて素地の膨脹を調節することが出来る。
- (5) 荷重軟化温度並びに焼腰は粗粒の多い方がよい。
- (6) 一般に水和膨脹に對する抵抗性を強くするには素地中の珪石を微細にし、しかも長石を少くしなければならない。
- (7) 水和による釉の龜裂は單にオートクレープ試験による素地の變化を見るだけでは不充分で、釉と素地との關係あるいは釉の物理的性質を調べ

ねばならぬ。

即ち、陶石硬質陶器でも粉碎時間によつてそれぞれの目的に合致する素地が得られるわけである。

〔附記〕 本研究は文部省科学試験研究費の援助によつてなされたものである。厚く感謝する。また、本文中の熱膨脹測定装置及び荷重軟化試験装置は筆者の考案になるもので試作に對し多大な盡力をいただいた立花商會立花四郎氏に感謝する。

文 献

1. 素木: 第 2 回工技研究發表會, 昭25, 5月
2. 素木: 窯協學術講演會, 昭25, 6月
3. a) H.S. Houldsworth & J.W. Cobb: *J. Soc. Glass Tech.*, **5**, 16, 1921, (b) G.R. Rigby, E.P. Degg, & A.T. Green; *Bull. B.R.R.A.*, **32**, 94, 1933
4. 素木: 窯協學術講演會, 昭23, 10月
5. 素木: 窯原連合報告會, 昭23
6. R.L. Cook & C.D. Brunner: *J.A.C.S.* **32**, 401, 1949
7. R.K. Hursh: *J.A.C.S.* **32**, 75, 1949
8. R.F. Geller, D. N. Evans, & A.S. Creamer: *B.S.J.R.*, **11**, 327, 1933
9. W.E. Palmer: *J.A.C.S.* **25**, 413, 1942
10. M. Heim: "Die Steingutfabrikation" s. 132
11. L.E. Thiess: *J.A.C.S.* **19**, 70, 1936 12. C. W. Parmelee & A.E.R. Westman; *J.A.C.S.*, **10**, 292, 1927
12. C. W. Parmelee & A.E.R. Westman: *J.A.C.S.*, **10**, 292, 1927
13. G. Keppeler u. G. Aurich: *Spr.*, No. 6, 71, 1939
14. C.J. Koenig, *Ohio State Univ. Eng. E pt. Sta. Bull.*, No. 103, **74**, pp. 70, 1939
15. I.E. Sproat: *J.A.C.S.*, **19**, 135, 1936
16. H.G. Schuricht & G.R. Pole; *J.A.C.S.*, **14**, 313, 1931
17. H. Spurrier; *J.A.C.S.*, **10**, 686, 1927 18. 3F. T. Wood & S.R. Hind; *T.C.S.*, **38**, 435, 1939
19. H.G. Schurecht & G.R. Pole; *B. S. J. R.*, **3**, No. 2, 1929

(8/5/51受附)

畑子澤及び木戸粘土の基礎と應用に関する研究

野 口 長 次・入 江 日 出 男

(東京工業試験所)

Studies on the Mineral Composition and Utilization for Hatagosawa and Kido Fire Clays

By Choji Noguchi and Hideo Irie

Hatagosawa and Kido fire clays were Separated by water elutriation into 3 fractions and studied on mineral composition. Main mineral of Hatagosawa fire clay seems to be kaolinite whose crystal growth is in insufficient grade, and to be so called "fire clay". Being alike to the former on the whole, Kido fire clay is mainly composed of comparatively well grown kaolinite.

The minerals determined in experiments were briefly listed as follow.

Hatagosawa fire clay

- 1) some amount of vermicular kaolinite
- 2) rutile, limonite, biotite as impurities
- 3) 2—3% amount of Albite

Kido fire clay

- 1) a little amount of microcrystal of hexagonal plate Kaolinite.
- 2) rutile, pyrite, limonite as impurities
- 3) very little amount of Albite

After fired, usual physical test were measured. Hatagosawa fire clay sintered well, and showed excellent qualities, this result may be due to fluxing effect of Albite. On account of above fact, purified Kido clay was mixed about 3% Albite as the additioner and fired. The sample showed the good qualities as well as Hatagosawa clay fired refractory.

1. 緒 言

一般に磐城粘土として知られている福島縣石城郡赤

井村産畑子澤粘土と、雙葉郡木戸村に産する木戸粘土との2種類について行つた研究結果を報告する。畑子