緑泥石を利用したコーディエライト磁器の研究

素 木 洋 一

(東京工業大学)

Cordierite Bodies with Chlorite

By Yoichi SHIRAKI

(Tokyo Institute of Technology)

緒 言

コーディエライト磁器製造の原料として使用されているものはほとんど大部分、滑石-粘土-アルミナであるが橄欖岩を主体としたもの¹⁾や Sierralite (緑泥石の一種) を主体としたもの²⁾も発表されている。著者は数年前から緑泥石の利用について研究してきたが、これをコーディエライト磁器原料として用いた場合に調合が簡単であること、粘着性が大きいこと、可塑性が適当であること、MgO が反応し易いことなどの特長がある³⁾ため極めて有望な原料であることが判明した。

本研究で、緑泥石を主体とし他の成分であるカオリンの種類をかえた素地について焼成研究を行つた結

果、緑泥石の特性からくる低温焼成の可能性が認められたので、結果を要約して報告する。

実験と実験結果

I. 試料 緑泥石は鰐淵産の原土および水箴物、カオリンとしては関白カオリンと指宿カオリン小谷鉱区のものを使用した。使用カオリンの特性はたびたび報告したのでここには調合に必要な化学分析値のみを記す。なお、特に可塑性の少ないカオリンを撰択したのは、緑泥石が極めて粘着性があり、しかも調合素地の可塑性が大きいので、可塑性の大きなカオリンを使用すると成形に困難をきたすためである。

Table 1 Compositions of Raw Materials used (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss.	P.C.E. SK
Kampaku Kaolin	43.37	39.38	0.57	0.32	0.66	Tr.	0.11	0.19	14.31	36
Ibusuki Kaolin (Otani)	54.83	29.13	0.32	1.55	0.38	0.14	0.55	0.12	9.84	33
Wanibuch Chlorite (Washed)	40.61	9.94	2.11	0.55		33.14	1.04		11.33	13
" " (Raw)	44.38	21.02	1.33			23.04			9.28	—

なお、原土は実験室で粉碎したものであるが、分析値は鉱業所からつけてきたものである。

II 素地の調製 2種のカオリンを使用し、緑泥石は原土粉碎物と工場水箴物を用いて6種類を調製した。混合は先ず篩を用い乾式で、次にボットミルを用い湿式で2時間行い、これを石膏鉢で脱水し、湿室で

3日ねかした。試験体は練土成形で行い10×1.5×0.7 cm とし各10個づつ用意した。また、使用カオリンは予め粉碎し水箴して粗粒を除き、すべて20μ以下とした。第2表に調合割合と計算から求めたAl₂O₃、SiO₂、とMgOの重量比を示す。もちろん、少量の不純物は問題になかった。

Table 2 Compositions of Bodies Investigated

Body	Oxide Composition (wt.%)			Batch Compositions (wt.%)				
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Chlorite (Row)	Chlorite (Washed)	Kampaku Kaolin	Otani Kaolin	Al ₂ O ₃
A	13.7	34.9	51.2	51.0	—	—	49.0	—
B	13.4	29.1	57.7	50.0	—	—	50.0	—
C	13.7	35.0	51.3	52.0	—	—	40.0	8.0
CO. 1.	19.9	29.6	50.4	—	50.0	50.0	—	—
CO. 2.	15.9	33.1	51.0	—	40.0	60.0	—	—
CO. 3.	23.8	26.1	50.1	—	60.0	40.0	—	—
	13.7	34.9	51.4	Theoretical Cordierite Composition				

なお、調合物の粘度分析を行つた結果、6種類ともほとんど同じで、全部20μ以下、5μ以下76%、1μ以下55%、0.5μ以下49%位であつた。

III 焼成 練土成形を行つた試料を石膏板の間

にはさんで脱水し、気乾後110°Cに乾燥し、次に1000°C、1100°C、1150°C、1200°C、1250°C、および1300°Cで各1時間焼成した。シリコニット電気炉を用い、加熱速度は5°C/分とし、冷却は自然冷却とした。な

お、試料はアルミナ製サヤの中にアランダム粗粉をしいて並べ、上面はアランダムで厚く覆った。

IV 試験方法と結果 線収縮率は乾燥試料を基準にとり、気孔率等は常法に従つて煮沸法で行つた。また、本研究では特にコーディエライトの生成を簡単に判定するため、各温度に焼成した素地について熱膨脹を測定した。

各素地の乾燥収縮率は、調合物の含水量を変えて測定しなかつたが、すべて 4.4~6.5% の間にあつてゐた。

乾燥試料の熱膨脹は 1000°C まではカオリンと緑泥石との間に目立つた反応が起らないようで、両者の混合割合によつてそれぞれの特長ある分解を示す。一例として第1図に CO 系素地の測定結果を示した。第3表に素地の物理的性質を、また第2図にこれらのうち

Fig. 1 Thermal Expansion of CO. System Batch

主なものを図示し、熱膨脹曲線は第3図にまとめて示した。

Fig. 2-1 Fired Temperature and some Physical Properties for Test Bodies.

Fig. 2-2 Fired Temperature and some Physical Properties for Test Bodies.

Table 3 Physical Properties of Test Bodies

	Body Firing Temp. (°C)	Linear Shrinkage (%)	App. Porosity (%)	App. Sp. Gravity	Bulk Sp. Gravity	Absorption (%)	Modulus of Rupture (kg/cm ²)
A	1000	2.00	42.7	2.82	1.61	26.4	363
	1100	4.44	39.2	2.50	1.52	25.8	475
	1150	8.51	29.2	2.46	1.74	16.7	731
	1200	10.3	10.5	2.54	2.27	4.62	782
	1250	11.0	6.4	2.50	2.34	2.73	807
B	1300	11.8	4.1	2.66	2.56	1.62	873
	1000	2.20	42.1	3.53	1.46	28.7	175
	1100	2.75	42.4	2.48	1.43	26.4	224
	1150	5.00	39.2	2.53	1.54	25.4	328
	1200	7.80	31.2	2.44	1.68	18.5	355
C	1250	10.8	15.7	2.09	1.77	8.89	511
	1300	11.6	10.1	2.04	1.83	5.52	563
	1000	2.00	43.0	3.19	1.59	31.5	161
	1100	3.34	42.0	2.36	1.36	31.3	181
	1150	5.79	42.0	2.65	1.54	27.3	258
CO.1.	1200	10.7	18.6	2.24	1.83	10.2	467
	1250	12.2	10.1	2.14	1.92	5.27	610
	1300	13.6	4.0	2.09	2.01	2.00	620
	1000	3.40	40.5	2.76	1.64	24.7	337
	1100	4.03	39.6	3.01	1.83	21.6	453
CO.2.	1150	8.02	30.6	2.94	2.04	14.9	610
	1200	10.8	22.3	2.83	2.18	10.2	651
	1250	12.2	15.6	2.68	2.26	6.91	688
	1300	13.0	7.26	2.38	2.20	3.29	785
	1000	2.05	35.1	2.95	1.93	17.8	354
CO.3.	1100	2.15	32.0	2.82	2.05	1.56	472
	1150	6.13	27.4	3.08	2.24	12.3	472
	1200	7.55	22.1	3.01	2.35	9.40	481
	1250	9.00	17.0	3.01	2.50	6.80	484
	1300	11.4	7.80	2.82	2.60	3.00	527
CO.3.	1000	2.20	43.5	2.72	1.54	28.4	256
	1100	2.45	39.5	2.58	1.56	25.3	336
	1150	7.41	36.2	2.74	1.75	20.7	474
	1200	11.0	26.2	2.51	1.85	14.2	551
	1250	12.3	9.07	2.37	2.16	4.20	586
CO.3.	1500	13.4	4.22	2.37	2.27	1.85	671

全系列とも焼成色は灰色がかつた白色で原土使用のものはやや黄色となる。なお、1300°C 焼成物の真比重は 2.5~2.65 の間にあり、普通磁器よりいくらか大きい程度である。

V 実験結果の考察 A, B および C 素地は指宿小谷鉾区のカオリンを用いたものであるが、含有されているクリストバライトのために 1150°C 焼成を行つても、まだ反応を起さず 220°C 附近で異常膨脹を示している。1200°C に焼成すると MgO, Al₂O₃, SiO₂ の割合がほとんど理論値に一致している A 素地では既にクリストバライトの異常膨脹は消失し、膨脹率もかなり低下してくる。1250°C になると既にコーディエライトの生成がおこり、200°C までの膨脹が異常に小さくなる。C 素地即ち Al₂O₃ を添加したものでは 125°C 焼成でもクリストバライトは認められ 1300°C 焼成によつて初めて反応していることが認められる。しかし、この系ではコーディエライトの生成量が 1300°C 焼成では不完全であるために膨脹率は割合に大きい。このことは最近の Beals 等⁴⁾ の詳細な研究から見て明かである。おそらくこの温度以上で焼成すればさらに生成量は増加するものと思われる。

CO 系では MgO 量が理論値よりもかなり多い割合になっているが、最も量的に近い CO. 2 が 1200°C 焼成で既にコーディエライトの膨脹率を示している。1300°C 焼成物では CO. 2 と CO. 3 が目的に合った低膨脹を示す素地となっている。特に CO. 2 素地は膨脹だけからみると 1100°C で 0.221% という極めて低い値を示している。なお、300°C までは全然膨脹を示していないが、これは熔融石英棒を用いた示差膨脹

Fig. 3-1 Thermal Expansion Curves for Test Bodies

(Full line indicate 1150°C fired body)
(Chain line indicate 1200°C fired body)

Fig. 3-2

(Chain line indicate 1250°C fired body)
(Full line indicate 1300°C fired body)

Fig. 3-3

(Full line indicate 1100°C fired body)
(Chain line indicate 1200°C fired body)

Fig. 3-4

(Chain line indicate 1250°C fired body)
(Full line indicate 1300°C fired body)

計で測定したことが原因で、コーディエライトはこの附近の温度までは熔融石英よりも膨脹が小さいからである。

各素地の焼成温度による吸水率の変化をみると、A, B, および C 素地では最も小さい値を示す A 素地でも 1.62% で割合に大きい。しかし、曲げ強さは大きく 870 kg/cm² で、CO 系で最も強い CO. 1 素地よりも大きい。これは、おそらくムライトの影響であろう。

膨脹率の点から見て最も良好な CO. 2 素地は 1300°C 焼成物で、吸水率が 3% という大きな値を示している。

収縮率は異常に大きく、CO. 2 素地でも 1300°C 焼成物で 30% にもおよぶ。収縮が大きいこと実際問題としては困難なことが多くなるが、これはあらかじめ煅焼すれば K. A. Gebler 等⁵⁾ が研究を行つたように、却つて緻密な素地となる可能性がある。

本研究は緑泥石の利用を目的とした研究があるので、このようにカオリンと緑泥石とで充分目的が達せられたわけであるが、一般に遊離珪酸を含むカオリンを用いるよりも純粋に近いカオリンを使用する方が、より低温でコーディエライト磁器ができるようである。しかし、長石を含むカオリンを用いればさらによい結果も期待できる⁶⁾。

かつて、筆者が鑄込み研究の際調査した本山木節粘土 40.36%, 大嶺滑石 51.85%, Al₂O₃ 7.81% 混合物、あるいは土岐口蛙目粘土 60%, 大嶺滑石 32%, Al₂O₃ 8%, BaO 1% 混合物では泥漿濃度 57% 位で NaOH を解膠剤として前者後者とも pH 9.0 以上で、鑄込み時間 12~15 分で充分緻密な脱形容易な素地が得られたのであるが、焼成は多くの報告にみられるように 1350°C~1400°C の高温を必要としたことから見ても、緑泥石を使用すれば相当低温で充分利用できる素地が作られる。

また、6 種の調合物から考えられることは、理論値と比較して、SiO₂ 成分を大体一定としたとき Al₂O₃ が多すぎる素地よりもむしろ MgO 成分の多い方がよいように思われる。

既に報告した⁷⁾ 緑泥石の研究結果から見て、これを主体としたばあいに問題となることは、もし鑄込み成形を必要とするときに解膠剤に何をえらぶかということ、焼成温度を 1300°C 以下におさえるとき、混合物の何パーセント位を何度位で煅焼したらよいか、あるいは緑泥石のみを煅焼した方がよいということ、さらに緻密な素地をうるために滑石—カオリン—Al₂O₃ 素地のように長石等の使用が可能である^{8a), b)} かどうかということ、Lamar⁹⁾ の行つたジルコン添加、あるいは ZrO₂ 添加¹⁰⁾ の問題、山内等⁷⁾ の行つた珪酸亜鉛の生成、またはアメリカで工業的な組成として広く採用されている、

素地のように、1300°C で焼結し、しかも低膨脹のパイロフィライトを混入する問題など多くの疑問点が残っているが、これらの事項については本報告と別個の問題であるので機を待つて報告する予定である。

結 論

緑泥石カオリン系の素地でコーディエライト磁器製造の可能性を研究した結果、次の事項が明かになった。

1. 素地の調合は緑泥石とカオリンとの2種で充分であり、 Al_2O_3 などを添加する必要がない。
2. 緑泥石素地では1300°C焼成で充分である。
3. 水箴緑泥石40%、関白カオリン60%混合物では1200°C焼成で低膨脹素地となる。
4. 1300°C焼成では吸水率を完全に0とすることができない。
5. カオリンはなるべく不純物のないものを用いた方がよい。

文 献

- 1) 月岡一泰, 山口梧郎, 永井彰一郎, 窯協, **56**, [631] 34~37 (1948)
- 2) R. S. Lamar, Cook, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **32** [2] 65~71 (1949)
- 3) 素木, 窯協, **61** [680] 464 (1953)
- 4) R. J. Beals and R. L. Cook, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **35** [2] 53~57 (1952)
- 5) Kenneth A. Gebler and Harriet R. Wisely, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **32** [5] 163~165 (1949)
- 6.a) L. E. Thiess, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **26** [3] 99~102 (1943)
- b) H. Thurnauer, *Ceram.*, **29** [5] 362~364 (1937)
- 7) 山内俊吉, 金子尚, 窯協, **50** [598] 500~506 (1942)

(2/26/53 受付)

台 風 13 号 の 被 害

知多, 碧南地方の台風被害と復旧見通し

200億円にのぼる歴大な被害を与えた台風13号は、愛知県下だけでもその被害は甚大なものであつたが、中でも三谷, 蒲郡町を含む東三河地方, 半田市, 常滑町を持つ知多半島一帯と碧南市, 大浜町, 新川町を中心とした碧海郡高浜町, 吉浜町, 幡豆郡三河, 吉田町から寺津町に至る名鉄三河線一円の海岸町村の被害はすこぶる甚大で、農作物への被害はさることながら、とくに同地方三河土器, 三河瓦, 鋳造品, 味リンなどは県下雑工業中の重要産業地帯であるだけにその影響は極めて大きい。被災地の被害度による復興見通し, 資金の裏付問題など当面の対策はどうだろうか—以下窯業関係被害状況と復興見通しについてのぞいてみよう。

三河土器 碧南市新川町, 碧海郡高浜町の海岸線低地区のコンロ, 窯, 火消壺, コタツ類産の20余工場は高潮の浸水により白生地類の浸潤, 倉庫に保管中の製品類の水浸しのほか垂炭, 松薪類の流失など200万円の損失工場をはじめ, いずれも30~50万円の被害をうけ総額2,000余万円に達する見込み, 目下調査を進めているが三河土器協組, 三河陶土器協組の両組合では10月1日緊急委員会を開いて罹災工場の立直り対策を講ずることになった。しかし最需期に入つて受注をみているこれら各工場では, 製品の焼直しによ

つて一部の損失防止を行う手段をとっているが, 焼成窯への浸水と燃料類の再購入などもあつて実際の稼働は1ヶ月後とされている。

三州瓦と陶管 碧海郡高浜町, 吉浜町のほか碧南市新川一帯の海岸地区工場20余軒に浸水, 乾燥保管中の生地約3,000万円と石炭, 薪類の流出をみたほか土練機, 整形機, モーターなどいずれも使用困難となり, 操業には20日から1ヶ月を要する見込みで, 燃料類の値上げが懸念されるので, 業界ではそれぞれ緊急役員会を開催, 地元金融筋に向け融資償還期限の延長と追加融資を懇請することになった。

万古焼の被害2億円: 生産, 減退はまぬがれず

四日市地方万古焼業界の被害は, 原料陶土の流失, 素焼窯の浸水, および船積みのため港湾倉庫に保管せられていた製品に浸水(推計1500ケース程度)など被害総額は約22億円余にのぼる。いまのところ原料陶土についてはかなりの在庫もあつて差当つての生産に支障はない。原料土採掘山の被害が見込まれ, これが復旧如何ではあるは一時的に原料不足の状態を来すのではないかと見られている。

その上素焼窯の浸水で生地がこのところ不能状態で, いずれにしてもある程度の生産減退はまぬがれぬ模様である。