絹雲母—珪酸系の熱的性質：陶石の合成に関する基礎研究

素 木 洋 一・福 井 博

(東京工業大学)

Thermal Characteristics of Sericite—Silica System :
Fundamental Study of Synthesis of Pottery Stone

By Yoichi SHIRAKI and Hiroshi FUKUI

(Tokyo Institute of Technology)

緒 言

本邦陶磁器の主要原料である陶石の鉱物組成については、窯業原料研究特別委員会鉱物組成分科会で昭和23年に全国産約20種類を明らかにし、陶石の定義を“浅熱水変質作用によって生じた岩石で、石英と絹雲母を主成分とし、時にはその他の粘土鉱物をも主成分として伴い、単味焼成によって磁器化するものをいう”。と決定し、同時に陶石を形成する石英と絹雲母の量比、性質が陶石の特性を左右することが推定され、また、粉砕度によってもいちぢるしい性質の変化をきたすことが明らかにされ¹⁾、珪酸原料の種類も磁器の性質を左右することが判明した²⁾。

由来、本邦の優良陶石はその産出量が次第に減少してきたため、これと同じ特性を示すような代替原料を調製することが急務となり、合せて本邦陶磁器の諸性質を明らかにする一手段として、絹雲母を規定し珪酸原料としてまず珪石と蛋白石とを用い、両者の混合比によって焼成過程における性質が如何に変化するかを明らかにし、原料合成に関する手がかりを得るために本研究を行った。

使用系料と実験方法

1) 原料 尾原セリサイト風簾物³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾、湿式粉碎した福島珪石と別府白土(蛋白石)⁷⁾を用いた。これらの化学分析値、粒度分布等はそれぞれの論文を参照されたい。

2) 試験体の調製 各調合物を湿式粉碎し、脱水乾燥後再粉碎し、PVA 5% 溶液を用いて 500 kg/cm² で半乾式加圧成形を行い、それぞれの試験体を調製した。シリコニット電気炉で 140°/hr で上昇し、最高温度に1時間保持した。

3) 試験方法 一般の性質は常法にしたがい、水和膨脹試験は 1200°C 焼成体を 10.5 kg/cm² の水蒸気圧に1時間保ち、放冷後取出し、前後の長さの変化をダイヤルゲージで測定して求めた(試験体は 1×1×10 cm 角棒)。

4) 実験結果 記号：絹雲母を S、福島珪石を F、別府白土を B で示し、SF は絹雲母と福島珪石との混合物、SB は絹雲母と別府白土との混合物を示し、数字は混合割合を示す。例えば SF 10 は絹雲母 90、福島珪石 10 の混合物である。第1表に計算から求めた混合物の化学組成を示す。

Table 1 Chemical Composition of Sericite—Silica Mixture (by Calc.)

Symbol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
SF 10	51.05	32.48	0.57	0.17	0.42	0.35	—	0.13	8.12	5.34
20	56.34	28.90	0.52	0.18	0.39	0.32	—	0.14	7.22	4.77
30	61.64	25.32	0.47	0.18	0.35	0.29	—	0.15	6.31	4.18
40	66.93	21.75	0.42	0.19	0.32	0.26	—	0.16	5.41	3.61
50	72.22	18.17	0.37	0.20	0.28	0.24	—	0.18	4.51	3.03
60	77.51	14.59	0.32	0.21	0.25	0.21	—	0.19	3.61	2.44
70	82.80	11.01	0.27	0.22	0.21	0.18	—	0.20	2.71	1.88
80	88.09	7.42	0.21	0.22	0.18	0.15	—	0.21	1.80	1.29
SB 10	50.95	32.61	0.65	0.17	0.42	0.43	0.01	0.11	8.12	5.66
20	55.04	29.16	0.68	0.19	0.38	0.49	0.01	0.10	7.22	5.39
30	59.13	25.71	0.71	0.20	0.35	0.54	0.02	0.08	6.31	5.11
40	63.23	22.27	0.74	0.22	0.31	0.60	0.02	0.07	5.41	4.86
50	67.32	18.82	0.78	0.23	0.27	0.65	0.03	0.06	4.51	4.59
60	71.41	15.37	0.81	0.25	0.23	0.71	0.04	0.05	3.61	4.33
70	75.50	11.92	0.84	0.26	0.19	0.76	0.04	0.04	2.71	4.06
80	79.59	8.47	0.87	0.28	0.16	0.82	0.05	0.02	1.80	3.80

Note : SF, SB show mixtures of Sericite-Quartz and Sericite-Opal, and for example, SF 20 shows a mixture of Sericite 80 and Quartz 20 by weight.

(i) 焼成線収縮率 (Fig. 1) SF 系では 1000°C で膨脹, 1100°C ではほとんど収縮を認めず, 1200~1300°C 焼成物で SF 20~30 の間で最大収縮率を示し, 以後珪石の増加にしたがって収縮率は減少する。SB 系では 1000°C のものはやや膨脹, 1100°C 焼成で

Fig. 1 Firing Shrinkage of SF(Sericite-Quartz) and SB (Sericite-Opal) Bodies (The figures under horizontal line indicate percentage mixture of sericite and silica, for instance, SF 40 indicate mixture of sericite 60 and quartz 40, SB 20 shows mixture of sericite 80 and opal 20 by weight.)

急激に収縮を示し, 各焼成温度で最大収縮率を示す所は SF 系に比し珪酸分の多い方に移動し, 大体別府白土 60% 附近である。両系列とも 1200~1300°C 間ではその値は大略一定である。

(ii) 吸水率, 気孔率, 見掛け比重, 嵩比重, 真比重と曲げ強さ (Fig. 2) 両系列とも 1200°C 焼成で吸水率は急激に減少する。SF 系の 1000~1100°C 焼成物は珪石の増加に伴い吸水率や気孔率は増加する。1200°C 焼成物では絹雲母 90, 珪石 10 混合物

Fig. 2-a True Specific Gravity and Bulk Specific Gravity of SF and SB Bodies

Fig. 2-b Porosity and Absorption of SF and SB Bodies.

Fig. 2-c Modulus of Rupture of SF and SB Bodies.

で吸水率の最小値が存在し、1300°C 焼成物ではこの部分が珪石 20% の方へ移動する。別府白土混合物では 1000°C 焼成では SF 系と同じく珪酸の増加と共に吸水率や気孔率は急激に増加し、その値は福島珪石に比してはるかに大きい。1100°C 焼成物では別府白土 50% の所が最小の吸水率を示し、1200~1300°C 焼成物では別府白土 20~50% の間で気孔率や吸水率がほとんど 0 に近い値をとり、焼結している事を示している。すなわち、別府白土では絹雲母との反応は既に 1100°C から始まり、しかも 50% 附近が最も顕著である。

高温度になると別府白土の方が福島珪石よりも焼結りはるかに良いが、低温焼成物ではいちぢるしく吸水率が大きいのは別府白土の多孔性によるためである

見掛比重と嵩比重については SF 系、SB 系共に 1100°C までの焼成物では大体同じ関係にあるが、SB 系は別府白土の真比重がいちぢるしく小さい (Sp.Gr. 2.178) ので、絹雲母との反応がまだ不完全であるために、この含有量が増加するにしたがって減少するのは当然である。絹雲母 60、別府白土 40 附近の 1300°C 焼成物の見掛比重がいちぢるしく減少するのは、内部に多数の気泡を含んだガラス質の量が増加するためと考えられる。このことは曲げ強さの方からも考えられる。

福島珪石 40~50% 混合物の 1300°C 焼成で、見掛比重は若干減少するが別府白土ほど顕著でなく、嵩比重はいちぢるしく異なる傾向を示すので、後者と同様に考えることは困難である。

真比重では絹雲母 (Sp.Gr. 2.767) と福島珪石 (Sp.Gr. 2.644) との差が少ないので、組成による変化は大して認められない。SB 系では別府白土の増加と共に減少してくる。1300°C 焼成では両系列ともガラス量の増加がいちぢるしいので比重はかなり低下する。

曲げ強さは 1100°C と 1200°C 焼成との間で急激な増加を示すが、いずれの焼成温度でも福島珪石が増加すると共に強度は減少する。別府白土混合物では福島珪石と様子が異なる。1000°C 焼成物では SF 系と同じであるが、1100°C 焼成では別府白土 50%、1200°C 焼成物では 30% の所でいちぢるしく強度を増すが、1300°C 焼成では逆に 40% の所で強度の極小を示す。

これらの値の変化は使用した珪酸原料の化学組成にもある程度左右されることは当然であるが、各混合物の化学組成は第 1 表のように、このような性質にいちぢるしい変化を与えるとは考えられない。例えば $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 量、 Al_2O_3 量 みならず、熔剤と考えられる Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 R_2O の含量は両者ほとんど同じであるから、結局両系列に示されたいちぢるしい差異は組成鉱物の特性と見なしてよいと思われる。

(iii) 耐火度 (Fig. 3) 両系列の耐火度の傾向は

同じようであるが、別府白土の方がかなり低温で熔倒

する範囲が福島珪石に比して広い。これは前項の諸結果と密接な関係があるわけである。

(iv) 熱膨張
生素地の結果を Fig. 4 に示す。使用原料はそれぞれの特長を示し、混合物の 1000°C までの膨張は SF 系、SB 系ともに構成原料の膨張を相加

Fig. 3 Pyrometric Cone Equivalent of Sericite-Silica Mixtures.

Fig. 4-a Thermal expansion curve of sericite (S), Quartz (F) and Opal (B).

Fig. 4-b Thermal Expansion of SF and SB Green Bodies.

的に示しているが、最大の膨脹は SF 系では各組成を通じてはば一定し (1.5% 内外), SB 系では別府白土の増加と共に最大膨脹率は減少する。

1000°C 焼成物 (Fig. 5) では絹雲母, 別府白土ともに脱水による収縮は認められず, 福島珪石はほとんど不変, SF 系では福島珪石の増加と共に石英の異常が認められ (珪石 40% から), SB 系も別府白土の増加にしたがって (別府白土 50% から) クリストバライトの異状膨脹が認められる。

Fig. 5 Thermal Expansion of 1000°C fired Bodies.

1100°C と 1200°C 焼成物 (Fig. 6, 7) では一般に 1000°C 焼成物よりも膨脹は増加してくる。絹雲母は膨脹率の増加以外には特別な変化は認められず, 福島珪石ではクリストバライトの膨脹が現われ, 別府白土では異常膨脹をおこす温度が若干低下してくる。SF 系では福島珪石の増加と共に石英による異常膨脹が増大してくる。しかして 800°C における膨脹率は珪石の多いほど大きい。SB 系では別府白土の増加とともにクリストバライトの異常膨脹は明瞭になるが, 800°C における膨脹率は別府白土の量が増加するにしたがって減少してくる。

Fig. 6 Thermal Expansion of 1100°C fired Bodies.

Fig. 7 Thermal Expansion of 1200°C fired Bodies.

1300°C 焼成物 (Fig. 8) では SF 系で珪石の多い組成のものはクリストバライトの膨脹が 1200°C 焼成物よりも明瞭に認められるようになる。また, 膨脹率は一般に減少してくるし, この傾向は特に SF 30~60 でいちぢるしい。すなわち, 絹雲母ガラスに石英がとけこみ, 遊離石英が少なくなっていることを示している。

Fig. 8 Thermal Expansion of 1300°C fired Bodies.

SB 系では特に別府白土含有量の多い調合物ではクリストバライトの膨脹が大となっている。しかし, 別

Fig. 9 Coefficient of Thermal Expansion of fired Bodies.

府白土単味の膨脹は 1200°C 焼成物よりも減少している。両系列で同様にいえることは、絹雲母単味よりも珪酸原料が増加するにつれて膨脹率は減少し SF 50, SB 40 で極小値を示すに至り、これよりも珪酸量が増すと膨脹率は増加する。この間の消息を明瞭にするため 800°C までの膨脹率との関係を Fig. 9 に示す

例えば SB 40 で膨脹率のみならず、強度等も極小値を示しているのは、前項で多泡性ガラス質の増加によるものと推定したが、松元⁴⁾によれば珪酸質絹雲母ガラスは、珪酸が増加するにしたがって膨脹係数も減少するという結果を明らかにしている。しかし、SF 系では強度と膨脹率とは全く関係が認められない。なお、原料単味焼成物の熱膨脹を Fig. 10 に示す。

Fig. 10 Thermal Expansion of fired Sericite, Quartz and Opal.

(v) 水和膨脹 陶器素地の水和膨脹については先に発生した¹⁾が、この研究ではもちろん一般陶器素地に目標をおいたので、強度を考慮して 1200°C 焼成物について測定した。結果を Fig. 11 に示す。すなわち、SF 系では SF 50 の所に極大値を有するが、SB

Fig. 11 Relations between Porosity and Moisture Expansion and Moisture Expansion of 1200°C fired SF and SB Bodies.

系では 30% まで増加の傾向を示し、それより別府白土が増加しても水平膨脹率はほとんど変らない。

気孔率と水和膨脹率との関係を見ると、SF 系では気孔率 15% 附近で最大値を示すが、SB 系ではこの焼成温度でほとんど気孔率が 0 に近くなっているため、この間の関係は認められない。水和膨脹が Keppeler 等の結論⁹⁾のように Na や K イオンの影響だとする

と、SF 系では珪石の増加にしたがって R_2O 量は 8.3% から 2.0% まで減少し、水和膨脹をとめるものとして Keppeler 等が述べている Ca イオンは 0.17% から 0.22% の間にあって、ほとんど各調合物に差異がないところから、簡単にアルカリ金属を含む鉱物と定めることはできない (Keppeler の研究ではアルカリ金属を長石から導入している)。したがって Thiemcke⁹⁾ が主張しているように、これを簡単に理づけることは危険である。

(vi) 荷重軟化試験 磁器素地としては軟化性状

は焼成後の変形やたれの問題と関連して重要なので、軟化状態が珪酸の種類によってどの程度変化するかをみるため 1300°C に焼成試験体について測定した (温度上昇速度は 5°C/min)

Fig. 12 に示すように、SF 系、SB 系ともに 1100° と 1200°C との間で急速に収縮するが、SB 30 前後ではこの温度は若干低下して 1000 と 1100°C の間にくる。両系列とも絹雲母が多量ときは 1000°C 附近まで順次膨脹して、その後急激に収縮する。珪酸の増加とともに SF 系では 700°C 附近、SB 系では 500°C 附近で膨脹は最大になり、その後は温度上昇と共に収縮し、1100~1200°C で急速に収縮する。なお、SF 系の 600~700°C の膨脹は石英、SB 系の 300~400°C の膨脹はクリストバライトによるものと思われる。各組成の最大膨脹率をみると、大

Fig. 12 Thermal Expansion and Load (2 kg/cm²) of 1300°C fired Bodies.

体の傾向として 1300°C 焼成試験体の熱膨脹率とほとんど同一で、SB 40 前後に収縮を初める温度の早い部分が認められる。

結 論

絹雲母—珪酸系では 1000° と 1200°C との間で両原料の反応がいちぢるしく進み、強度の急激な増加や吸水率等の低下がおこるが、変化の状態は混合比のみならず、珪酸の種類によって異なる。

絹雲母と福島珪石との系列では、絹雲母が多いほど焼結りが良好で、福島珪石の増加にしたがって強度は減少し、気孔率は増加する。この系列では反応は 1100° と 1200°C の間でいちぢるしい。

絹雲母と別府白土との系列では、1000° と 1100°C の間で既に諸性質の変化が生じ、1200° と 1300°C との間では絹雲母—福島珪石のときと異なり顕著な変化が認められる。特に別府白土を 40~50% 含有するものがいちぢるしく、1300°C 焼成では既に相当にガラス質が増加することが考えられる。

また、1300°C 焼成物では、両系列とも珪酸原料 40~50% の組成のものが特異な現象を示し、特に熱膨脹曲線では石英の異常膨脹の大きさが減少している。すなわち、以上の諸実験から考えると、陶石自体の諸性

質は単に絹雲母と珪酸原料の量比のみならず、絹雲母の性質と同時に珪酸の種類にも注意を向けなければならない。

文 献

- 1) 素木・松本、窯協, **59** [664] 443—448 (1951)
- 2) 素木、窯協講演会 (昭和 27 年)
- 3) 素木、“セリサイト資源とその利用” 碩学書房, p. 81~96 (1951)
- 4) 松元邦治, “石英—セリサイト系耐火物の研究”, 旭硝子研究報告, I [3] 291—304 (1951)
- 5) 山内・近藤・下平、窯協, **60** [670] 134—138 (1952)
- 6) 武司秀夫、窯協, **57** [639] 102—104 (1949)
- 7) 湊秀雄, “別府白土に就いて”, 学振 111 小委報, **IV**, 17—21 (1952)
- 8) G. Keppeler u. G. Aurich, *Sprech.*, **72** [6] 71—75 (1939)
- 9) H. Thiemecke, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **24** [2] 69—75 (1941)

〔附記〕 最近の筆者の研究によれば、陶石の合成に使用可能な絹雲母に村上粘土があり、この水籤方法も研究室的には確立された。

本研究の遂行に当り、末野悌六教授を主班とする窯業原料協議会鉱物組成成分科会委員の適切な助言を感謝する。なお、紙面の関係上詳細なデータその他は省略した。
(12/7/53 受附)

挨拶 宇部興産株式会社副社長 中 安 閑 一

- 1) 重油燃料の脱硫問題 九州大学 加藤常太郎
- 2) セメント製造における重油燃焼と石炭混焼

宇部興産株式会社 園 田 開

- 3) 耐火煉瓦の重油焼成

大阪窯業耐火煉瓦株式会社 浜本不二夫氏

- 4) 陶器トンネル窯の瓦斯焼成と重油焼成

東洋陶器株式会社 愛 甲 昇氏

- 5) トンネル窯の重油焼成

品川白煉瓦株式会社 山 本 信 夫氏

- 6) 槽窯重油燃焼の模型実験

広島硝子株式会社 三橋喜三郎氏

- 7) 重油焼成キルン用耐火煉瓦

九州耐火煉瓦株式会社 河 合 尚 三氏

- 8) 重油の性質と使用法

九州工業大学 伊 木 貞 雄氏

閉会の辞

中国四国支部長 青木熊雄

司会は午前中、九州支部より嶺氏 (九州大学)、午後は中国四国支部より多田氏 (大阪窯業耐火) が担当され質疑応答等円滑なる進行により午後 5 時終了した。

懇親会 講演会終了後、宇部興産提供のバスで宇部興産本社地下食堂に赴き懇親会を行った。出席者 30 名、自己紹介、テーブルスピーチの後賑やかに同 8 時解散。

第 2 日 (5 月 15 日) 見学会 会員約 40 名、宇

部興産本社に集合。本社屋上で興産各工場を遠望しつつ、末山重役より会社の概況説明を伺った後、貸切バスに便乗して鉄工所、窒素工場、セメント工場、宇部化学、中央研究所の順で見学した。見学は午前中であるため各個所約 30 分の短時間であったが、各工場とも見学バスを待機、要領よく見学させて頂いた。最後の見学場所の中央研究所 (最近完成した建物、研究設備共に最新を誇るもの) で正午過ぎ解散。本大会に当り宇部興産株式会社幹部の方々の御懇篤なる御好意を特記して深謝の意を表すると共に、終始細部にわたってお世話頂いた中央研究所西田総務課長に対して厚く謝意を表する。
(竹 内)

北 陸 支 部 信 り

去る 5 月 15 日武生市当局の援助によって、同市交友倶楽部で支部総会開いた。15 日午前 11 時半武生駅前集合、武生市商工課と福井県窯業試験場員等の案内で交友倶楽部に至り、少憩の後開会、まず昭和 28 年度決算報告の承認を得て、昭和 29 年度予算案を提案、秋季見学会その他の事業とこれに伴う予算について審議の結果役員会に委任することとして形通り総会を終了した。午後 1 時半から全員 68 名が、2 台のバスに分乗して渡辺製瓦工場 (武生市池の上町)、永宮製陶