セリサイトを含まぬタイル原料用蠟石粉砕物の 比表面積と焼成性状との関係

蠟石の研究 II

素 木 洋 一

(東京工業大学・無機材料工学科)

Relations between Specific Surface Area and Ceramic Properties of Non-Sericite Rôseki(Pyrophyllite) for Wall-Tile Bodies

Studies on Rôseki II

By

Yoichi SHIRAKI

(Tokyo Institute of Technology)

From the study of the effect of specific surface area on ceramic properties, some important results were obtained. For this experiments, non-sericite pyrophyllite which is used for wall-tile bodies was used. Firing temperatures between 1200° to 1400°C gave bodies no change in porosity, water absorption, and volume change; but bending strength was increased with firing temperatures.

[Received Jan. 23, 1965]

I. 緒 言

蠟石は塊状と粉砕物とでは焼成による物理的性質が高温では逆の傾向を示すことを先に報告した¹⁾。この報告は第1報に引続き、タイル業界で経験的に珍重されている蠟石がどのような特性をもっているかという点を明らかにするために行った実験である。

II. 実験方法と結果

実験に使用した蠟石は先の報告と同じく勝光山に産出する原料であるが、とくに内装タイル用として山元で選別し出荷されている鉱石である。

X線回折図を検討した結果、このような蠟石にはほとんどセリサイトの存在が認められず、主要混在鉱物は石英であることが明らかになった。化学分析の結果は表-1のようである。

Table 1 Chemical analysis of Rôseki for wall tile body.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss	Total
71.49	0.24	23.14	0.39	tr.	0.04	0.05	tr.	4.48	99.83

この蠟石を用い、予備粉砕を行ってから、先に示した粉砕条件で10時間から100時間まで湿式粉砕を行ない、各種の粒度分布を示す試料を調整した。

各粉砕試料はアンドレアゼンベット法で粒度分析を行ない、得られた結果から Mellor の式で計算した平均直径を用い、Jackson-Purdy の式で比表面積を求めた。

粉砕物の粒度分布と比表面積を表-2に示す。なお予備粉砕物の粒度は5μ以下11%、5~10μ14%、10~20μ42%、20μ~150メッシュ33%である。

Table 2 Effect of wet grinding on particle size distribution and specific surface area of Rôseki.

Grinding time (hr)	10	20	30	40	50	60	100
Under 1 μ (%)	6.0	8.0	10.0	12.0	12.0	12.0	12.0
1~2 μ (%)	3.3	7.7	8.2	10.0	9.8	11.2	11.2
2~3 μ (%)	4.2	6.8	7.5	10.4	10.7	12.3	12.3
3~4 μ (%)	4.3	6.9	7.0	10.8	12.0	12.0	13.0
4~5 μ (%)	4.2	6.3	6.8	8.0	9.0	9.8	9.8
5~10 μ (%)	21.4	27.6	28.2	29.0	29.0	29.7	24.0
10~20 μ (%)	38.0	28.9	25.8	17.6	15.5	11.0	16.7
20~44 μ (%)	18.6	7.8	6.5	2.2	2.0	1.0	1.0
Specific surface area (cm ² /g)	4600	6350	7010	8510	8620	8920	9110

これらの結果を度数分布図で示すと図-1のようになる。すなわち20μ以上の含有量は30時間粉砕まで、10~20μの間は40時間粉砕までは急激に減少し、2μから10μの間は50時間まで徐々に変化し、1μ以下の含有量の変化は極めて少ない。このように蠟石は微粉砕が極めて困難であり、とくに微細部分を得ることは普通のボールミルによる湿式粉砕ではできにくい。この事実はR.S. Lamarらが滑石の微粉砕が極めて困難であるという報告²⁾と関係がある。すなわち結晶構造からみるとパイロフィライトと滑石は同じで八面体層のAlイオンがMgイオンと置換されたものである。また両者とも結

Fig. 1 Particle size distribution of ball-milled sample.

晶自体が比較的大きいこと、表面にOH イオンをもたず従って滑性をもつこと、弾性が大いこと、および泥漿の粘性が表面不活性である割合に相当に大きい。このような理由が考えられるために、蠟石を微粉砕しなければならないときにはパイロフィライト結晶を破碎するような粉碎方法について検討しなければならないことになる。

1. 焼成温度による物理的性質の変化

各粉碎物を脱水乾燥後、乳鉢を用いてほぐし、30メッシュ以下として約6%の水分を均一に与え、3日間ねかしてから300 kg/cm²で乾式加圧成形を行ない、電気炉を用いて1200°Cから1400°Cにわたって50°Cおきに焼成を行なった。最高温度における保持時間はすべて1時間とした。各試料10本について測定した物理的性質の平均値を表-3に示す。

これらの結果からみて、最も顕著な特徴は微細度ならびに焼成温度によって気孔率や吸水率がほとんど変化を受けないのに対し、焼成体の強度は微細度にもまた焼成

Table 3 Effect of specific surface area on some physical properties of fired body.

Specific surface area (cm ² /g)	Firing temp. (°C)	Firing shrinkage Length (%)	Firing shrinkage Volume (%)	Apparent specific gravity	Bulk density	Water absorption (%)	Apparent porosity (%)	Modulus of rupture (kg/cm ²)
4600	1200	-1.11	-5.92	2.65	1.55	26.7	41.5	0.66
	1250	-0.84	-4.18	2.70	1.58	25.4	40.3	1.43
	1300	0.0	0.0	2.64	1.61	24.9	39.2	3.36
	1350	-1.40	-4.81	2.60	1.57	25.2	39.6	5.06
	1400	-3.62	-7.72	2.51	1.50	26.5	40.5	5.68
6350	1200	-0.98	-2.47	2.64	1.56	25.6	40.0	1.58
	1250	-0.84	-2.22	2.65	1.61	24.5	39.0	2.40
	1300	1.80	3.16	2.64	1.63	23.9	38.7	5.00
	1350	-0.98	-4.16	2.61	1.58	24.8	39.2	6.43
	1400	0.65	2.68	2.54	1.53	24.8	38.5	8.20
7010	1200	-0.84	-2.81	2.65	1.55	26.8	41.5	1.73
	1250	-0.28	-1.26	2.65	1.60	24.8	39.5	2.90
	1300	0.9	0.0	2.64	1.61	24.1	38.7	5.71
	1350	-0.91	-2.83	2.61	1.58	24.5	38.9	7.04
	1400	-1.35	-4.90	2.51	1.53	25.5	39.3	9.15
8510	1200	-0.77	-1.64	2.66	1.57	26.0	40.7	2.50
	1250	0.0	0.0	2.65	1.57	26.1	40.9	3.64
	1300	0.0	0.0	2.64	1.60	24.8	39.7	7.99
	1350	-0.56	-3.94	2.57	1.55	25.2	39.4	10.1
	1400	-1.38	-4.12	2.53	1.54	25.5	39.2	10.9
8620	1200	-0.98	-2.90	2.65	1.54	27.3	41.8	2.62
	1250	0.28	0.35	2.65	1.56	26.3	41.1	3.75
	1300	0.0	0.0	2.61	1.59	24.8	39.4	10.9
	1350	0.0	0.0	2.60	1.58	24.8	39.2	11.1
	1400	-2.70	-5.53	2.51	1.51	25.9	39.4	12.7
8920	1200	-1.12	-2.86	2.66	1.54	27.5	41.8	2.84
	1250	0.35	0.47	2.65	1.59	25.1	40.1	5.21
	1300	0.0	0.0	2.64	1.59	24.8	39.5	6.52
	1350	0.14	0.0	2.61	1.58	24.7	39.2	7.42
	1400	0.0	0.0	2.51	1.53	25.4	39.0	14.5
9110	1200	-1.26	-3.12	2.65	1.52	28.0	42.6	2.31
	1250	0.42	1.65	2.66	1.58	25.3	40.3	4.51
	1300	0.0	0.0	2.64	1.59	25.0	40.0	5.60
	1350	0.35	1.23	2.60	1.58	25.2	40.2	7.10
	1400	-0.53	-3.84	2.50	1.52	26.0	39.5	9.66

温度によっても大きく影響を受けることである。I.E. Sproat はタイル素地にパイロフィライトを用いたばあ

いに、素地の焼成収縮率や吸水率はその粉砕度によってそれほど影響を受けないことを発表している³⁾が、この

事は本実験結果と合せ考えるとタイル原料として重要な点であることが理解できる。収縮率の変化をみると1300°C 焼成で収縮率がゼロとなり、その前後の焼成温度ではむしろ膨張の傾向を示している。タイル素地では

焼成収縮率の少ないことは寸法の点からみて重要であり、気孔率の変化が少ないことは水和膨張の問題と関連してとくに重要なことになる。

図-2 から明らかなように、焼成試料の曲げ強度は微細度と焼成温度とによって影響を大きく受けるが、とくに比表面積が 8000 cm²/g 程度までは直線的に増加し、8500 cm²/g から 9000 cm²/g の間で著しい変化を示す。このような表面積と強度との関係は塊状ハロサイトについて行なった実験にも認められている⁴⁾。

第1報の実験に使用した、少量ではあるがセリサイトを含む蠟石粉砕物では焼成温度が高くなると吸水率や気孔率が急激に減少するが、ここに用いたセリサイトを含まない試料では焼成温度による吸水率の変化が認められない。この点が内装タイル原料として無セリサイト蠟石が珍重される理由であろうと思われる。

2. 微細度と熱膨張との関係

Fig. 2 Change in fired strength of non-sericite pyrophyllite samples against specific surface area.

Fig. 3 Thermal expansion curves of pressed non-sericite pyrophyllite having various specific surface area.

Fig. 4 (1)

Fig. 4 (2)

Fig. 4 Thermal expansion curves of fired non-sericite pyrophyllite having various specific surface area.

7種の粉碎物の加圧成形試料についての熱膨脹率の測定結果を 図-3 に、1000°C から 1400°C の間でそれぞれ

れ1時間焼成した試料の熱膨脹測定結果を図-4に示す。

乾燥試料では微細度の影響はほとんど認められないが、表面積が著しく大きくなると最高の熱膨脹率が小さくなる傾向を示す。焼成試料についてはかなり差異が認められ、とくにクリストバライトの生成が始まる1350°C以上の焼成試料ではこれが明らかである。すなわち1300°C焼成試料ではそれほどはっきりした差異はでてこないが、1350°C焼成試料では比表面積4600~8620 cm²/gまではクリストバライトによる異常膨脹の大きさがほとんど同じであるが、8920 cm²/g試料では再び減少し9110 cm²/gの試料では非常に小さくなる。ガラス生成による影響と認められる収縮の傾向が少しずつではあるがあらわれてきている。

1400°C焼成試料ではクリストバライト化はほとんど同じ程度とみてよく、また石英による異常膨脹は完全に消失する。なお比表面積8620 cm²/g以上の粉砕試料では700°C以上でも膨脹をつづけているのはおそらく生成ガラスの量の影響があらわれているものと考えられる。

III. 焼成による実験結果の一般的考察

第I報¹⁾と第II報の結果を合わせてここで考察する。

微量ではあるがセリサイトとカオリン鉱物を含む、石英を平均23%含む硬質塊状蠟石と、本実験におけるセリサイトを含まない内装タイル原料用塊状蠟石について、前者では塊から切り出した試料とその粉砕物について加熱による性質の変化を研究し、後者については微細度と加熱性状との関係をしらべた。

実験に使用した蠟石は両者とも酸化鉄含有量が少ないために焼成色はほとんど純白に近く、耐火度はSK 30内外である。焼成によってパイロフィライトが完全に分解するのは1000°C以上で、この焼成温度から焼結を始める。しかしそれに伴う物理的性質の変化は切り出した試料と粉砕し加圧成形試料とは著しく相違し、たとえば第I報の塊状試料では1400°Cまで焼成しても焼成物は収縮を示さず常に原石よりも容積は増加しているが、加圧成形試料では焼結を始める温度で容積の増加が最大となり、それ以上の焼成温度から容積の減少を始め、1200°C以上の焼成試料では容積が始めて収縮を示す。また塊状試料では1300°C焼成で容積増加率が一旦低下するが、加圧成形試料ではこれが認められず1400°Cまで収縮が連続的につづく。ただしこれはセリサイトを含む粉砕試料についていえることで、無セリサイト試料では1300°C付近の焼成温度で収縮率がゼロとなりそれ以上から再び容積の増加を示す。

焼成強度は両者とも著しく小さいのはおそらく結晶が比較的大きくしかもコロイド部分の含有量が極めて少な

いことによるものと考えられる。何となれば先に報告した長野県金倉産のパイロフィライトでは1000°C以上の焼成物の曲げ強度は著しく大きく、1400°C焼成物では約840 kg/cm²を示し、しかも焼成線収縮率が10%にも及んでいる。H.W. Hennickeらが用いた南アフリカ産塊状パイロフィライトでは耐圧強度は1200°C焼成物が最高で、それ以上の焼成温度ではこの値が減少してくる点は、本実験における塊状蠟石と同様である。Hennickeらの使用したパイロフィライトには石英を含有していないので、焼成温度1300°C以上で強度が減少するのはパイロフィライトのムライト化によって遊離したシリカのクリストバライト化によるものとみなければならない。従って本実験に用いた蠟石の1300°C以上の焼成試料の強度の減少は含有されている石英のクリストバライト化にのみよるものではないとみてよい。

加熱による脱水の状態は、粉砕試料と塊状試料とでは構造水の脱出温度が移動するだけで、焼結の始まる温度は全く一致し、また熱分析の結果も他のパイロフィライトと同じである。粉砕試料の加熱温度による内部表面積の変化の状態は他に比較できる報告がないので明瞭でないが、脱水を完全に終了する温度での焼成試料ではかなりの減少を示し、600~700°C焼成物が表面積が最高となる。この温度はパイロフィライトの結晶構造がはげしく変化するところとみてよく、塊状試料で強度の極小値を示し、熱膨脹率も大きく変化する。

加熱による試料の真比重の変化は金倉産のパイロフィライトと類似の傾向を示すが南アフリカ産のものとはやや異なる。すなわちHennickeらによる値は900°C焼成試料で2.55、1100~1200°Cで2.61、1200~1300°Cで2.65、1400°Cで2.64となっている。ただし900°C以下の温度で焼成した試料についての測定値は示されていない。

原石と粉砕物との熱膨脹の大きな差異は、石英の異常膨脹が前者では600°C焼成試料まで認められるが、それ以上の焼成温度になると両者とも同じ状態を示す。もちろん熱膨脹率の大きさには差が認められる。石英の異常膨脹は1350°C焼成試料まで認められ、この温度ではクリストバライトも生成されており、この異常膨脹も同時に示される。しかし粉砕実験に使用した無セリサイト蠟石では1300°C焼成物で比表面積が大きくなるほど熱膨脹曲線にあらわれる程度が少ない。全体的にみて高純度パイロフィライトと同じく熱膨脹率は石英がある程度混在していても1000~1300°C焼成物が最も小さい。セリサイトが混在するとこの焼成温度範囲の試料の熱膨脹率は更に減少する。

粉砕時間を変えて比表面積を変化させた試料についての焼成物でとくに注目すべき点は、粉砕度にも焼成温度によっても吸水率や収縮率がほとんど変化しないのにも

拘らず、曲げ強度が焼成温度の高くなるほど大きくなることである。この事は粒子間を結合しているガラス相の強度が影響しているとみてよい。また焼成収縮率からみると焼成温度 1300°C 付近でゼロとなりその前後はわずかに収縮または膨脹を示す。しかし滑石³⁾と異なり表面積の増加による焼成温度範囲の増加は認められない。

曲げ強度は比表面積が約 8500 cm²/g まではいずれの焼成温度でも直線的に増加するが、それ以上になると一度急激に増加して、さらに微細になると逆に低下する。この現象は先に示したように⁴⁾⁵⁾、粉碎を必要とする原料に認められ、充填体の見掛け上の最密充填とは関係がない。何となれば吸水率は必ずしもこの所が最低値を示さないからである。

セリサイト含有蠟石と無セリサイト蠟石との焼成温度による気孔率や吸水率の差異を比較してみると、化学分析値では SiO₂ と Al₂O₃ との比率がほとんど同じでしかもアルカリ土金属酸化物の量が極めて少量であるのにもかかわらず、焼固には少量のセリサイトが著しい影響を与えていることが理解できる。すなわち蠟石の焼固に及ぼすセリサイトの効果は少量でも見逃がすことはできない。

セリサイトの理論式をマスコバイトと同じに考え、化学分析値のアルカリ含有量から蠟石中に含有されているセリサイトの量を推定すると次のようになる。

アルカリ (%)	セリサイト (%)	アルカリ (%)	セリサイト (%)	アルカリ (%)	セリサイト (%)	アルカリ (%)	セリサイト (%)
0.1	0.8	0.7	5.9	1.3	11.0	1.9	16.1
0.2	1.7	0.8	6.8	1.4	11.9	2.0	17.0
0.3	2.5	0.9	7.6	1.5	12.7	2.2	18.6
0.4	3.4	1.0	8.5	1.6	13.5	2.4	20.4
0.5	4.2	1.1	9.3	1.7	14.4	2.6	22.0
0.6	5.1	1.2	10.2	1.8	15.3	3.0	25.4

従って分析値から求められるアルカリ含有量は重視しなければならない。

セリサイト含有蠟石についての 1000°C 以上で焼成した試料、およびアルカリを含む鉱物として長石とセリサイトを 20% および 30% 添加した試料についてそれぞれ水和膨脹を測定した結果をみると、塊状試料では 1000°C 焼成によってやや水和膨脹を示すが、1100°C 以上の焼成試料では水和膨脹は全くおこらない。これらの試料の気孔率は 3% 内外を示している。これに対し加圧成形試料では 1000°C 焼成では水和膨脹率は塊状試料と比較にならないほど小さいが、1100°C 以上の焼成温度になる

とこれが相当に大きくなり、1300°C 焼成物では塊状試料の 1000°C 焼成物とほぼ同じ大きさになる。この状態はアルカリ含有鉱物を添加すると更に著しくなり、かなりよく焼結している 1200°C 焼成物でも極めて大きな水和膨脹を示す。しかし熔化温度まで焼成すると水和膨脹はほとんど示さなくなるし、同時にパイロフィライトから分離生成されるクリストバライトはガラス成分に溶け込んで 230°C の異常膨脹を示さなくなる。これらのことから、蠟石を水和膨脹を問題とする多孔性素地の原料とするばあいには、セリサイトを含まない蠟石を撰択するばかりでなく素地調合時に長石やセリサイトを使用しないように注意しなければならないわけである。

また、これらの実験で明かなように、水和膨脹は化学的な組成が原因となるのみでなく物理的にも大きな原因が存在することである。従って古く H.G. Schurecht らが報告しているように⁶⁾、素地の吸水率や気孔率にも関係をもたない。すなわち水和膨脹については生成されている気孔の内部表面の状態について研究しなければならないことになる。

IV. 結 論

本報告と第 I 報とをまとめて実験結果の考察を行なったが、蠟石の性質を検討するばあいには次の事項に注意しなければならない。

1. 蠟石の構成鉱物についてはとくにセリサイトの含有量を把握すること
2. 焼成物の物理的性質を問題にするときには粒度の範囲、ならびに粒度分布状態に注意を払うこと。

文 献

- 1) 素木洋一・井上 章：“緻密な塊焼蠟石とその粉砕物との熱的性質の比較”，窯協，73 [9] 187-95 (1965)。
- 2) R.S. Lamar and W.W. Gaskins：“Ultra-Fine Talcs in Low-Loss Steatite Bodies”，*Am. Ceram. Soc., Bull.*, 33 [4] 111-16 (1954)。
- 3) I.E. Sproat：“The Use of Pyrophyllite in Wall-Tile Bodies”，*J. Am. Ceram. Soc.*, 19 [5] 135-42 (1936)。
- 4) 素木洋一：“ハロイサイトの利用に関する基礎的研究（第 2 報），上信ハロイサイトの性質——粉砕度と性質との関係”：旭化学工業奨励会，2, 199-231 (1956)。
- 5) 素木洋一・大津賀 望・漆戸秀守：“西山陶石の性質に及ぼす粒度分布の影響”，窯協，72 [8] 125-36 (1964)。
- 6) H.G. Schurecht and G.R. Pole：“Effect of Water in Expanding Ceramic Bodies of Different Compositions”，*J. Am. Ceram. Soc.*, 12 [9] 596-604 (1929)。

(1/23/65 受付)