熱膨張曲線の測定による天草陶石の耐火度の推定

木村邦夫・立山 博・石橋 修・陣内和彦

(九州工業技術試験所)

Determination of Refractoriness of Amakusa Pottery Stone by Thermal Expansion Curves

Kunio KIMURA, Hiroshi TATEYAMA, Osamu ISHIBASHI and Kazuhiko JINNAI

(Government Industrial Research Institute, Kyushu)
(Shuku-machi, Tosu-shi 841)

The correlation between temperature transforming into bloating of a formed sample and nominal temperature equivalent to its refractoriness in the JIS method was positive. This result suggested that refractoriness of Amakusa pottery stone is determined by thermal expansion curves. The various thermal expansion curves were measured under different conditions of milling time of samples, pellet thickness, forming pressure, heating rate and loading. Anomalous expansion due to bloating was observed, and the temperature (T_s) giving a linear expansion coefficient of 5×10^{-4} cm/cm/°C was independent of the pellet thickness, forming pressure and loading. The rectification method of T_s under the different condition of particle size distribution and heating rate was discussed. The thermal expansion curves of 58 samples were measured under the fixed conditions: milling time: 0.5 min, pellet thickness: 3 mm, forming pressure: 2500 kg/cm², heating rate: 10°C/min and loading: 10 g. Hence values of T_s from the above mentioned thermal expansion curves were calculated. The nominal temperature (T_{sk}) equivalent to its refractoriness of the same samples was measured by the JIS method. A correlative equation between the rectified temperature (T_s' (°C)) from T_s using the contents of particles larger than 10 μ m, and T_{sk} (°C) was calculated by the method of least squares as follows,

$$T_{sk} = -1.931 \times 10^{-3} T_s'^2 + 6.288 T_s' - 3464.$$

The correlation coefficient between T_{sk} calculated by this equation and T_{sk} measured by JIS method was 0.980. The result showed that refractoriness for Amakusa pottery stone can be determined by thermal expansion. [Received September 17, 1985]

Key-words: Refractoriness, Amakusa pottery stone, Thermal expansion, Bloating, Linear expansion coefficient

1. 緒 言

天草陶石は有田・波佐見焼の主原料として用いられている。この天草陶石の主要鉱物成分は石英、セリサイト、カオリンからなっている¹⁾。また、低品位の陶石中には、長石、褐鉄鉱、菱鉄鉱、方解石等が不純物として含まれている¹⁾。これらの天草陶石の耐火度は、高品位陶石でほぼ SK 26 であるが、低品位陶石では不純物の含有量により、SK 26~12 と変化する。

天草陶石の耐火度は、JIS R 2204 に準じて測定されている。しかし、JIS によると、試料は目開き 297 μ m のふるいを全通するように粉碎することになっているが、同一試料でも粉碎方法により、その粒度分布が著しく異なるため、耐火度も数番異なる結果となる。JIS 法による耐火度は、試験コーンの先端が受台に接触するときに最も近似の変形状態を示す標準ゼーゲルコーンの番号で示される。しかし、高温状態での観察は困難であり、また、標準コーンの精度に著しく左右される。陶土のように試験コーンが曲がり始める温度で膨張するような試料は、正確な測定が困難であり、また、陶土の粒度は、一般に 100 μ m 以下であるため、JIS の規定試料粒度と

は全く粒度が異なり、標準コーンと直接比較できない。

一方、天草陶石を粉碎したのち加圧成形した試料の熱膨張測定において、焼結による収縮から発泡による膨張に移行する温度は、耐火度と正の相関を示した。そこで、本報では熱膨張測定により、天草陶石の耐火度を推定することを試みた。

2. 実 験

2.1 試 料

熊本県天草郡から種々の天草陶石を 58 試料採取した。試料粒度、試料成形法、熱膨張測定条件等の影響を調べる実験には、主に表 1 に示す 4 種類の試料を用い、また、天草陶石の特等石を粉碎して作られている市販の特上陶土も比較試料として用いた。これらの試料の蛍光 X 線分析及び熱分析 (Ig. loss の測定) による化学分析値及び耐火度を表 1 に示す。測定試料は、採取陶石を室温乾燥後、ジョー・クラッシャーにて 1.2 mm 以下に粗砕し、更に東洋科学産業製 TI-100 型高速振動試料粉碎機を使用して、試料 2 g を 10 ml のアルミナ容器中で粉碎した。試料成形は、内径 10 mm のステンレス製円筒中に一定

Table 1. Chemical composition (wt%) and refractoriness (SK) of samples.

Name	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total	Refractoriness
UG10	79.42	0.01	14.01	0.71	0.08	0.02	0.07	1.88	4.00	100.20	27-
UX01	75.76	0.01	15.54	0.40	0.12	0.07	2.37	2.39	3.39	100.05	19+
UG08	75.00	0.01	15.04	0.76	0.14	0.04	2.39	2.17	3.29	98.84	18+
KS05	75.01	0.02	14.55	0.85	0.21	0.87	0.75	3.10	4.14	99.50	17
Tokujo	74.41	0.03	16.64	0.38	0.10	0.08	0.65	3.01	4.61	99.91	-

Table 2. Experimental conditions.

Factor	Range
Milling time (min)	0.5*, 2, 8, 16
Forming pressure (kg/cm ²)	1000, 1500, 2000, 2500*, 3000
Pellet thickness (mm)	1.5, 3*, 6
Heating rate (°C/min)	3, 5, 10*, 20
Loading (g)	1, 2, 5, 10*, 20

*Fixed condition

量の粉碎試料を入れ、加圧成形した。

2.2 測定装置

蛍光 X 線分析及び熱分析 (Ig. loss の測定) は、フィリップス社製 PW 1400 型蛍光 X 線分析装置及び真空理工製 DTG-5000 型熱天びんを用いて行った。なお、蛍光 X 線分析による化学分析値は、34 個の天草陶石試料の湿式分析結果を基にした検量線により求めた。

粒度分布は、セイシン企業製 SKN-500 型光透過式粒度分布測定器を用いて測定した。

熱膨張は、真空理工製 TM-1500 型熱機械試験機を用い、室温～発泡開始温度より約 50°C 上昇した温度間を測定した。アルミナ台とアルミナ押棒への融着を防止するため、成形試料は外径 13 mm、厚さ 0.03 mm の白金はくで挟んだ。熱電対先端は、白金はくに接触させた。なお、測定値は、三栄測器製 7 V 11 型データアクイジションコントローラーを介して、日立家電製 MB-6892 型パーソナルコンピュータに 1°C ごとに入力し、処理した。

2.3 実験条件

1.2 mm 以下に粗砕した試料の振動粉碎機による粉碎時間 (試料の粒度分布)、成形圧力、成形試料厚さ、熱膨張測定時の昇温速度及び荷重等を変化させた。各実験条件及び各要因の影響について調べたときの他要因の固定値を表 2 に示す。

3. 結果と考察

3.1 発泡による膨張と耐火度との関係

一例として、表 1 に示す 4 種類の天草陶石を 1.2 mm 以下に粗砕したのち、30 秒間粉碎した試料と市販の特上陶土の熱膨張測定結果を図 1 に示す。なお、熱膨張測定における条件は、固定値とした。図 1 によると、すべての試料において、熱膨張曲線はわずかに膨張しながら、石英の α - β 転移を経て、900°C 付近から焼結による収縮が始まり、その後発泡による膨張が見られる。上記過程

Fig. 1. Thermal expansion curves of samples above 500°C.

は、ほとんどの天草陶石に見られる現象である^{3),4)}。また、その発泡による膨張が始まる温度と表 1 の耐火度とは、正の相関を示している。このことから、発泡による膨張が始まる温度から耐火度の推定が可能であると考えられる。しかし、粒度分布の異なる試料、あるいは熱膨張の測定条件が異なる場合は、同一試料でも発泡による膨張が始まる温度が変化することが予想される。そこで、各条件が変化したときの影響について調べた。

3.2 試験粒度の影響

表 1 に示す 4 種類の陶石を 1.2 mm 以下に粗砕したのち、振動粉碎機による粉碎時間を変化させて試料を作製した。一例として、UG 08 試料の粒度分布を図 2 に示す。他 3 種類の試料の粒度分布も図 2 とほぼ同様であった。熱膨張測定結果を図 3 に示す。なお、熱膨張測定における他の要因は、固定条件とした。

Fig. 2. Particle size distribution of UG 08 sample prepared with different milling time.

Fig. 3. Thermal expansion curves of samples with different milling time.

図2に示すように、粉碎時間を変化させた試料は、粉碎時間が長くなるほど、全粒度範囲が微粒側に移動している。なお、50 wt% 径は、30 秒間粉碎試料で $6.5 \mu\text{m}$ 、16 分間粉碎試料で $3.5 \mu\text{m}$ であった。また、図3によると、粉碎時間が長い試料ほど、収縮開始温度及び発泡開始温度が低く、焼結による収縮が大きくなる傾向を示している。また、発泡開始温度付近の曲線もなだらかなり、発泡開始温度の決定が困難となった。なお、30 秒間粉碎試料の発泡開始温度と16 分間粉碎試料の発泡開始温度の差は、 $44^\circ\sim 63^\circ\text{C}$ であった。

陶石に含まれる石英は、粘土鉱物に比べて硬度が高いため、陶石粉碎物の粗粒部は石英が多く、微粒部は粘土鉱物が多くなる。また、長時間粉碎試料は、石英に富む粗粒部の含有量が30 秒間粉碎試料に比べ少なくなる。一方、天草陶石を原料とした磁器の薄片を見ると、残留する粗粒部の石英とガラス化した部分が観察される⁵⁾。これらのことから、粉碎時間が長い試料の焼結並びに熔融物の生成は、30 秒間粉碎試料に比べ低温度で起こったものと考えられる。

しかし、4 種類の試料とも、発泡開始温度以上における熱膨張曲線は粉碎時間が変化してもほぼ重なっている。そこで、発泡開始温度以上における熱膨張係数が5

$\times 10^{-4}$ 及び $10 \times 10^{-4} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ になる温度 (T_s 及び T_{10}) を算出した。30 秒間粉碎試料の T_s と16 分間粉碎試料の T_s の差は、 $23^\circ\sim 33^\circ\text{C}$ であった。また、 T_{10} の差は、 T_s の差とほぼ同じであった。発泡開始温度の差に比べ、約半分になった。しかし、この温度差は耐火度の推定に対して無視できない値である。そこで、更に粗粒部の含有量により T_s の値を補正することを試みた。なお、試料によっては発泡による膨張が小さく T_{10} が得られないこともあるため、 T_s の値を用いた。

粉碎時間を変化させた試料の10, 20, 30 μm 以上の粒子の含有量と T_s の値との関係を図4に示す。図から、4 種類の試料の傾向がよく似ているので、変化範囲が広い10 μm 以上の粒子の含有量で補正が可能と考えられる。

一般に、陶土試料は、10 μm 以上の粒子が約40 wt% 含まれている⁶⁾。このことから、10 μm 以上の粒子の含有量が40 wt% を基準値として、4 種類の陶石の平均2次曲線を用いて T_s の補正式を算出し、次の(1)式を得た。

$$T_s' = T_s - 0.0203 W_{10}^2 + 0.084 W_{10} + 29.12 \quad (1)$$

ただし、 T_s' は、10 μm 以上の粒子の含有量が40 wt% のとき T_s の値 ($^\circ\text{C}$)、 W_{10} は T_s を測定した試料の10 μm 以上の粒子の含有量 (wt%) を示す。

図4で示したように、10 μm 以上の粒子の含有量は、30 秒間粉碎試料が平均的な陶土の40 wt% に近い。そこで、陶石試料の粉碎時間の固定値は、30 秒間とした。

3.3 試料成形法の影響

試料成形法に関しては、3.2 節の4 種類の陶石試料に加え、表1に示した特上陶土も用いて成形圧力と成形体厚さを変えて熱膨張の測定を行った。成形圧力を変化させた場合は、成形圧力の増加とともに、焼結に伴う収縮は、わずかに大きくなる傾向が認められた。また、固定値の2500 kg/cm^2 が1000 kg/cm^2 になると T_s は 6°C 上

Fig. 4. Effect of particle size of samples on T_s . Milling time (min) $\circ$: 0.5, $\bullet$: 2, $\triangle$: 8, $\blacktriangle$: 16

昇し、逆に 3000 kg/cm² になると T_s は 2°C 降下する結果が得られた。したがってこの温度差は小さく、1000~3000 kg/cm² の間の成形圧力では補正は必要ないと考えられる。

一方、試料厚さを変化させた場合は、焼結に伴う収縮の割合は、ほとんど変化しなかった。また、固定条件の 3 mm を 1.5 mm あるいは 6 mm に変化させても、 T_s はほぼ一定であった。このことから、試料厚さによる補正は、全く必要ないと考えられる。

なお、成形圧力が 2500 kg/cm²、成形後の試料厚さが 3 mm の固定値は、成形試料の強度が保たれ、かつ取り扱いが容易な成形体得られる値である。

3.4 熱膨張測定条件の影響

3.3 節と同様に、5 種類の試料を用いて、昇温速度と荷重とを変化させて熱膨張の測定を行った。荷重を変化させた場合は、荷重増加とともに、焼結に伴う収縮は、わずかに大きくなる傾向が認められた。また、固定値の 10 g が 20 g になると T_s は 2°C 上昇し、逆に 1 g になると 2°C 降下する結果が得られた。この温度差は小さく、荷重による補正は、全く必要ないと考えられる。

昇温速度を変化させた場合、昇温速度が大きくなるほど、収縮開始温度、発泡開始温度が高くなり、また、焼結による収縮が小さくなる傾向を示した。しかし、図 3 に比べ、熱膨張曲線の形状は、同一試料ではほぼ近似であった。これは、熔融物の生成並びに石英粒子の熔融物への溶解が、同一試料でも昇温速度が大きいほど遅いことを示していると考えられる。

次に、昇温速度と T_s の値との関係を図 5 に示す。図によると、昇温速度 (対数目盛り) と T_s とは直線関係にあり、5 種類の試料のこう配はほぼ一定である。このことから、昇温速度が 10°C/min を基準値として、5 種類の試料の平均こう配を用いて T_s の補正式を算出し、次の (2) 式を得た。

Fig. 5. Effect of heating rate on T_s .

$$T_s'' = T_s + 66.96(1 - \log H_r) \quad (2)$$

ただし、 T_s'' は 10°C/min の昇温速度で測定したときの T_s の値 (°C)、 H_r は T_s を測定したときの昇温速度 (°C/min) を示す。

3.3 節までの結果とは異なり、昇温速度の変化に伴い T_s は大きく変化するため、昇温速度が変化した場合は (2) 式による T_s の補正が不可欠であると考えられる。

3.5 T_s における耐火度の推定

以上の実験結果から、粒度分布が大きく異なる場合を除いて、 T_s に最も強く影響を及ぼす要因は昇温速度であることが明らかになった。一定条件で測定することが必要であるが、特に昇温速度に関しては、正確な制御が必要であると思われる。

採取した 58 個の試料を 1.2 mm 以下に粗砕したのち、30 秒間粉砕した。なお、10 μ m 以上の粒子の含有量の平均値は 44.2 wt % であり、その標準偏差は 4.3 wt % であった。各試料について表 2 の固定値で熱膨張の測定を行い T_s を得た。一方、JIS R 2204 による耐火度の測定も行い、その SK 値に対応するゼーゲルコーンの溶倒温度 (T_{sk}) を得た。なお、 T_{sk} は耐火度を 2~3 回測定し、その溶倒温度の平均値とした。両者の関係を図 6 に示す。

両者の 2 次相関式を最小二乗法により求め、その相関式を用いた推定値と、JIS 法による耐火度の測定値から得られた溶倒温度との相関係数を計算し、0.972 の値を得た。更に、58 試料の粒度分布測定値から得られる 10 μ m 以上の粒子の含有量を用い、 T_s を (1) 式により補正した。その補正値と T_{sk} との 2 次相関式を最小二乗法により求め、次の (3) 式を得た。

$$T_{sk} = -1.931 \times 10^{-3} T_s'^2 + 6.288 T_s' - 3464 \quad (3)$$

(3) 式を用いた推定値と、JIS 法による耐火度の測定値から得られた溶倒温度との関係を図 7 に示す。推定値

Fig. 6. Relation between T_s and T_{sk} .

T_s : Temperature at linear expansion coefficient of 5×10^{-4} cm/cm/°C of bloating in thermal expansion curve, T_{sk} : Nominal temperature equivalent of its refractoriness under the JIS method

Fig. 7. Relation between T_{sk} calculated by Eq. (1) and T_{sk} measured by JIS method.

と実測値との相関係数は0.980であった。粉碎時間が同じ30秒間でも、天草陶石の種類により被粉碎性が異なるため、粒度分布が一定でない。そのため、粒度補正することにより粒度分布の影響がなくなり、相関係数の値が大きくなったものと考えられる。このことから、10 μm 以上の粒子の含有量を測定した試料を用いると、より正確な耐火度の推定が可能となることが明らかになった。

しかし、(1)式によると、10 μm 以上の粒子の含有量が40 $\pm$ 5 wt% の範囲の試料の場合、 T_s' の値は $T_s \pm 8^\circ\text{C}$ となる。この値は、温度範囲が狭いSK 19~SK 20の間以外では、耐火度の推定に対しては、ほとんど影響しないと考えられる。前記したように、30秒間粉碎試料の10 μm 以上の粒子の含有量は、ほぼ基準値(40 wt%)に等しくなる。また、(1)式による補正をしない場合の相関係数の値は大きい。これらのことから、実用上は同一条件で粉碎、成形、熱膨張の測定を行い、得られる T_s を(3)式の T_s' に代入することにより、耐火度が推定できると考えられる。

4. 結 言

天草陶石の粉碎物を円盤状に加圧成形した試料の熱膨張測定により、天草陶石の耐火度を推定することを試み、下記の結果を得た。

(1) 同一条件で粉碎、成形、熱膨張測定したときの焼結による収縮から発泡による膨張に移行する温度と耐火度とは正の相関を示した。

(2) 同一試料でも、粒度が小さくなると、収縮開始温度及び発泡開始温度は低くなり、焼結に伴う収縮は大きく、発泡開始温度付近の熱膨張曲線もなだらかになる傾向を示した。

(3) 熱膨張曲線中の発泡による膨張の線膨張係数が、 $5 \times 10^{-4} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ になる温度(T_s)で比較したところ、粒度の影響が少なくなった。

(4) 上記の T_s の値に対して、実験条件範囲内では、昇温速度の変化が最も大きな影響を与えた。10 μm 以上の粒子の含有量が基準値とした40 wt%と異なる場合、及び昇温速度が異なる場合の T_s の値の補正式(1)式及び(2)式が得られた。

(5) 採取した種々の天草陶石58試料を用いて、同一条件で粉碎、成形、熱膨張測定し、得られた T_s を10 μm 以上の粒子の含有量を用いて補正した温度(T_s')と耐火度の実測値から得られた溶倒温度(T_{sk})との間に下記の2次相関式が得られた。

$$T_{sk} = -1.931 \times 10^{-3} T_s'^2 - 6.288 T_s' - 3464$$

上式を用いた推定値と実測値との相関係数は、0.980であり、熱膨張の測定から耐火度の推定が可能と思われる。

(6) 粒度による補正をしない場合の相関係数は、0.972であった。この値も大きく、実用上は、同一条件で粉碎、成形、熱膨張の測定を行うことにより、耐火度の推定が可能と思われる。

謝 辞 本研究を行うに当たり、耐火度の測定は、天草陶石鉱業協同組合、佐賀県窯業試験場、熊本県工業試験場の方々をお願いした。これらの方々に対して心より謝意を表します。

文 献

- 1) 富樫幸雄, 地調月報, 25, 491-508 (1974).
- 2) 林 文男, 永田正典, セラミックス, 14, 333-38 (1974).
- 3) 児玉 久, 星野義昭, "粘土科学の進歩(4)", 技報堂(1953) p. 291-300.
- 4) K. Hamano, H. Takeshi, Z. Nakagawa and M. Hasegawa, Report of Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 7, 71-85 (1982).
- 5) 浜野健也, "天草陶石の特徴と業界診断報告に関連して", 熊本県 (1974) p. 1-24.
- 6) 永田正典, 本田悠紀雄, 林 文男, 古江俊夫, 原田 爾, 森 繁之, 松岡良三, 熊本県工業試験場研究報告, 21, 1-9 (1983).