

配合陶土の粒度分布と生性状との関係について

大内山 紀男¹・関 秀哉²・大串 邦男³・石橋 修¹・木村 邦夫⁴

¹元産業技術総合研究所,²元長崎県窯業技術センター,³長崎県窯業技術センター,⁴産業技術総合研究所

1. 緒 言

有田焼で代表される肥前の焼き物は約 400 年の歴史をもち、この間の原料は一貫して陶石である。現在では熊本県産の天草陶石が使われている。陶石を微粉碎し湿式分級を行い微粒子を集めて焼物土とし、これを陶土と言っている。陶石の粉碎には有田焼の草創期から衝撃圧縮粉碎型のスタンプミルが使用されてきており、この粉碎方法は有田焼の歴史とともに変わることなく今日まで受け継がれている¹⁾。

しかし、スタンプミル粉碎法には、騒音、粉塵の飛散等、好ましからざる面もある。一時、湿式ボールミルで陶土をつくることも試みられたが、生素地の成形・焼成上の問題が指摘され、この方法は普及しなかった。湿式ボールミルで良好な陶土をつくれなかった原因として、粘土量の相対的不足や粒子の形状が円味を帯びることなどが挙げられたが明確な証拠はない。

他方、著者らは、両製土法による陶土には、粒度分布上、相違のあることに気付いた。しかし、粉碎方法が長年固定されてきたため、陶土の性状に及ぼす粒度分布の影響については殆ど知られていない。また、現場では、曲げ強度が、非可塑性原料である石英の含有率に左右されるとも言われているが、その明確な証拠には見当たらない。

本研究では、市販陶土および石英含有率の高い珪砂粉を分級し、分級物の配合割合、つまり、粒度分布を変えながら陶土をつくり、生素地や焼成品の性状変化を調べた。本報告では、粒度分布の変化が陶土の生性状に及ぼす影響を実験的に検討した結果について述べる。合わせて、曲げ強度に及ぼす石英含有率の影響についても触れる。

2. 実験方法

2.1 原料

原料として、スタンプミル粉碎市販陶土と「珪(けい)」を用いた。「珪」は陶石を微粉碎・分級し陶土をつくる工程で副産物として得られるもので、SiO₂ を約 90% 含み、その最小粒子径は 50 ～ 60 μ m である。

表 1、表 2 および図 1 は、市販陶土の粒度構成、化学組成および X 線回折図を示す。表 2 には「珪」の化学組成も示されている。多数の市販陶土の粒度分布を測定し粒径毎の鉱物組成を X 線回折、顕微鏡等で調べた結果、最大粒子径は 40 ～ 50 μ m の範囲内に入り、3 μ m 以下の主要な構成鉱物は粘土鉱物(カオリナイト及びセリサイト)のみで石英は殆ど認められなかった。

表 1 市販陶土の粒度構成(wt%)

-3 μ m	3~5 μ m	5~10 μ m	10~20 μ m	+20 μ m
39.3	6.5	12.3	17.6	24.5

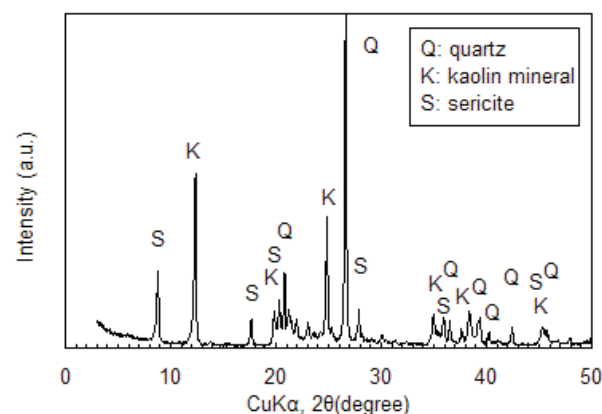


図 1 市販陶土の X 線回折図

表 2 市販陶土の化学組成構成(wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
Pottery clay	77.3~71.8	18.4~15.5	0.0>	1.0~0.4	0.6~0.1	0.0>	3.4~3.0	1.2~0.1	4.8~2.8
Kei	94.0~89.4	6.9~3.5	0.0>	0.3~0.0	0.0>	0.0>	1.4~0.7	0.4~0.1	1.5~0.7

2.2 粒度分布モデル

スタンプミル粉碎による市販陶土の典型的な粒度分布(3 μm 以上)を両対数グラフ(積算重量割合—粒子径)に示せば、図2(3)の曲線になる。

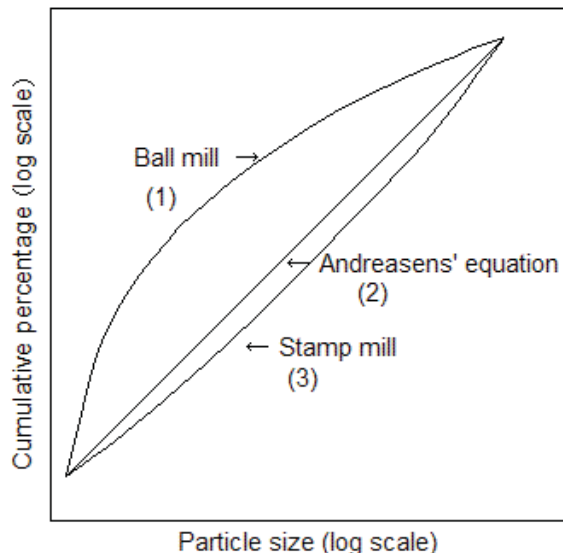


図2 市販陶土の典型的な粒度分布

この粒度分布曲線は、同図(2)のアンドレアゼン分布から偏倚し、アンドレアゼン分布に比較して中間粒径の割合が若干少ないことを特徴としている。他方、陶石を湿式ボールミルで長時間微粉碎すると、スタンプミル陶土とは逆に、同図(1)に例示するように、アンドレアゼン分布に比較し中間粒径の割合が多くなることが知られている²⁾。3 μm 以下の微粒子の分布を別にすれば、これら両者の分布の大きな相違点は、中間粒径の割合の多少、言い換えれば、アンドレアゼン分布からの偏いであると言える。そこで、この偏いの度合いを系統的に変えるために、河村らの提案した次式を用いることにした³⁾。

$$\sum_{i=n}^i k_i = 20.5(1-n)q + \{1 - 20.5(1-n)q\} \times \frac{(\delta_0 - \delta)^{n-i-1}}{(\delta_0 - \delta)^{n-1-1}} \quad (1)$$

ここで

$$\delta_0 = (1 - 2 \cdot 0.5q) / (2 \cdot 0.5q - 2 - q) = (\sqrt{2})q \quad (2)$$

ここで、 $i(1 \leq i \leq n)$ は、粒径を $\sqrt{2}$ の等比間隔で区分したときの粒径成分番号であり、 $i=1$ は最大粒径成分、 $i=n$ は最小粒径成分である。また、

k_i は i 粒径成分の重量割合、 q はアンドレアゼン分布の粒度分布係数、 δ はアンドレアゼン分布からの偏倚の度合いを与える偏倚係数である。積算重量割合、 $\sum k_i$ 、に対応する粒径 D_i と i との間には次の関係が成立する。

$$D_i = D_{\max} / (\sqrt{2})^{i-1} \quad (3)$$

ここで、 $D_{\max}$ は最大粒径である。(1)式で粒度分布係数 q の大・小は最小粒径 $D_{\min}(i=n)$ 以下の微粒子割合が少ないか多いかに対応し、偏倚係数 δ の大・小は中間粒径の割合の多少に対応する。市販陶土の粒度分布の特徴を考慮して、(1)～(3)式に代入すべき数値を次のように決定した。

最大粒径 $D_{\max} = 44\mu\text{m}$

粒径成分数 $n = 9$

最小粒径 $D_{\min} = 2.75\mu\text{m}$

$q = 0.3, 0.35, 0.40$ (3段階変化)

$\delta = -0.4, -0.2, 0, 0.2, 0.4$ (5段階変化)

図3は、15種類(3 $\times$ 5)の粒度分布モデルを示す。

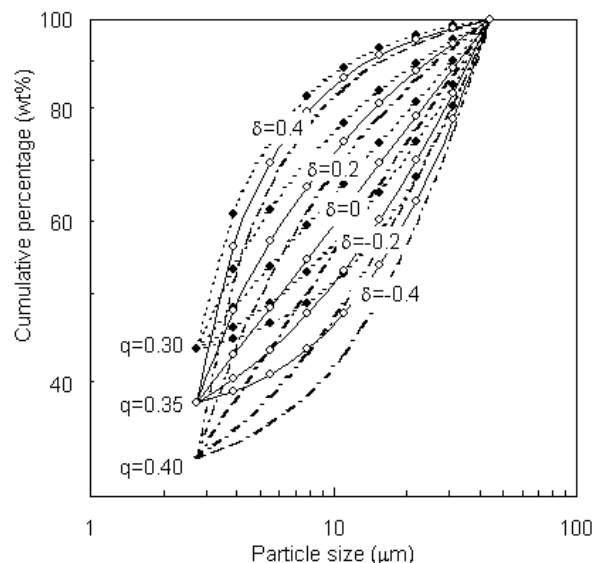


図3 河村の式による粒度分布モデル

2.3 配合試料

前項に示す粒度分布をもつ配合試料を得るため、「珪」については、合計300kgの原料を、15, 24, 120時間、湿式ボールミルで粉碎した。スタンプミルによる市販陶土(合計800kg)および「珪」粉砕物について、それぞれ、44 μm フルイ通過物(湿式フルイ)を44 $\sim$ 20, 20 $\sim$ 10, 10 $\sim$ 5, 5 $\sim$ 2.75,

2.75 μm 以下の 5 段階に水ヒ分級した。分級には、100 ～ 200L の桶を使い、分散剤としてピロリン酸ソーダを用いた。粒度分布が図 3 の分布モデルと同じ分布をとるようにするため、先ず、同図から、20, 10, 5, 2.75 μm の積算重量値を読み取り各粒径間の割合を求め、次に、先に分級した 5 段階の試料を調合した。この際、2.75 μm 以下の試料としては、市販陶土の分級から得られたものを「珪」シリーズの調合にも用い、「珪」粉碎物を分級して得た 2.75 μm 以下の試料は使用しなかった。粒度分布係数 q および偏倚係数 δ を変えた配合試料を、市販陶土から 15 種類、「珪」から 15 種類、あわせて、30 種類の配合陶土を調合した。調合後、水を加えて良く攪拌し、フィルタ・プレスで脱水後、真空土練機を通して、直径 22mm、長さ 140 ～ 150cm の円柱棒をつくり、これを以降の実験試料とした。以降、市販陶土のみの配合試料を再配合試料、2.75 μm 以上の「珪」粉碎物と 2.75 μm 以下の市販陶土との配合試料を珪配合試

料と呼ぶことにする。

3. 実験結果

3.1 配合試料の粒度分布

配合試料の粒度分布が図 3 の粒度分布モデルに合致しているか否かをチェックするために、すべての配合試料について、アンドレアゼン・ピペット法で粒度分析を行った。その結果を図 4 に示す。同図で破線は(1)式から計算で求めた曲線(モデル粒度分布)、実線は実測値である。2.75 μm 以下の割合で、実測値と計算値との間に僅かな差が認められるが、いずれの配合試料も粒度分布モデルとほぼ同じ特徴を有していることが分かる。

3.2 配合試料の鉱物組成

配合試料の鉱物組成を X 線回折法により測定した。試験片の一片 10g に内部標準物質として試薬 CaF_2 1g を加え、メノウ乳鉢で 2 時間攪拌粉碎した後、X 線回折を行った。測定範囲は $2\theta=5 \sim$

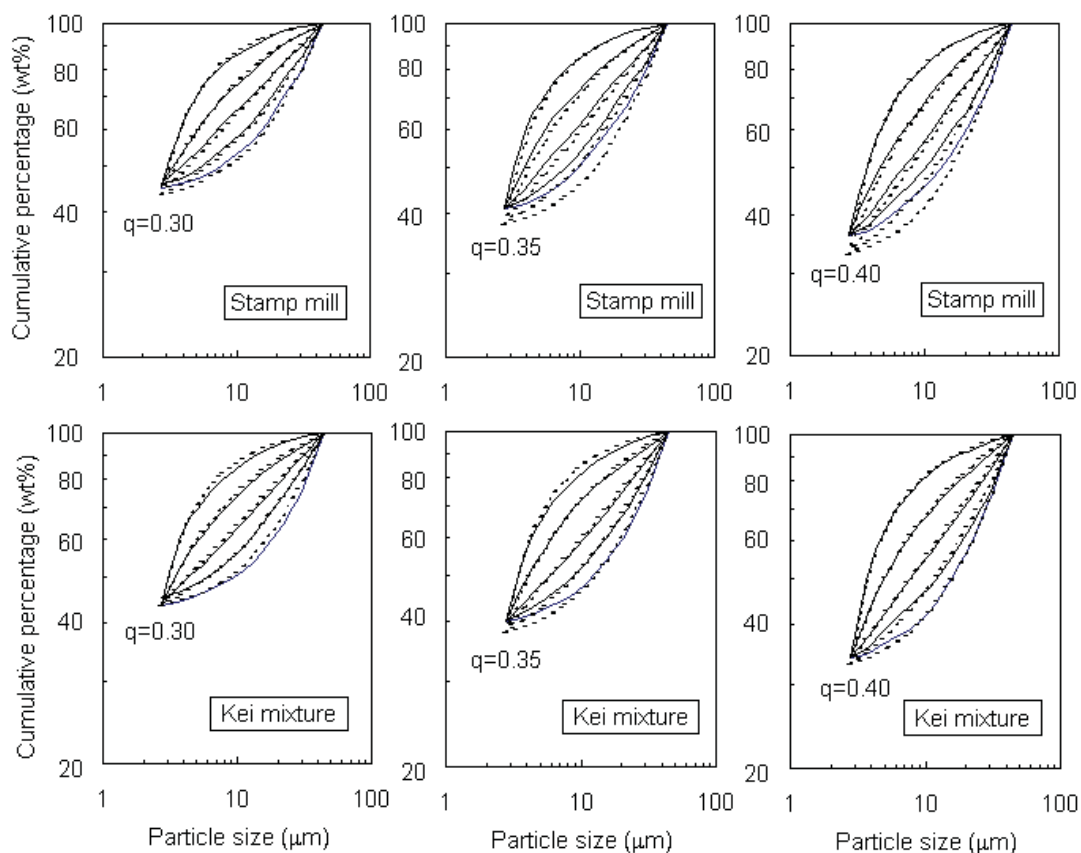


図 4 配合試料の粒度分布

～ 35 °で、セリサイトは $2\theta=9^\circ$ ，カオリナイトは $2\theta=12^\circ$ ，石英は $2\theta=21^\circ$ ，CaF₂は $2\theta=28^\circ$ のX線反射ピークの高さ I を読み取った。図5に結果を示す。同図から、再配合試料では粒度分布係数 q に関係なく、偏倚係数 δ がプラス域で、相対的に石英が低く、カオリナイト，セリサイトが高くなることから分かる。他方、珪配合試料では、 δ が大きくなる(2.75 μ m 以下が減少する)に従い、石英が高くなり、セリサイト，カオリナイトが僅かながら低くなっている。珪配合試料では、偏倚係数 δ が変わっても鉱物組成は殆ど変化しない。以上のことから、再配合試料では、2.75 μ m 以上にカオリナイト，セリサイトが含まれ、珪配合試料では、殆ど石英のみであることが分かる。

3.3 陶土の生性状

3.3.1 線収縮率および限界含水率

市販陶土の含水率は、通常、20 ～ 25%である。乾燥初期には、重量減少と収縮が平行して起こるが、ある含水率に達すると収縮が止まり、以降、重量減少のみが進み乾燥してゆく。この収縮の止まる含水率を限界含水率と呼ぶ。図6，図7に、それぞれ、線収縮率(珪配合試料のみ)，限界含水率の測定結果を示す。線収縮率は、明確な粒度分布依存性を示さなかったが、限界含水率は偏倚係数 δ の値に依存して大きく変化した。

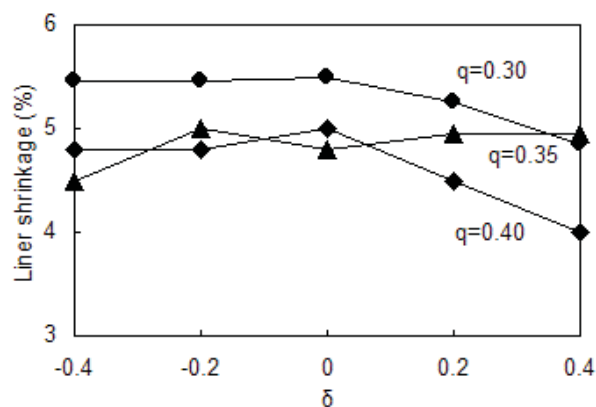


図6 線収縮率

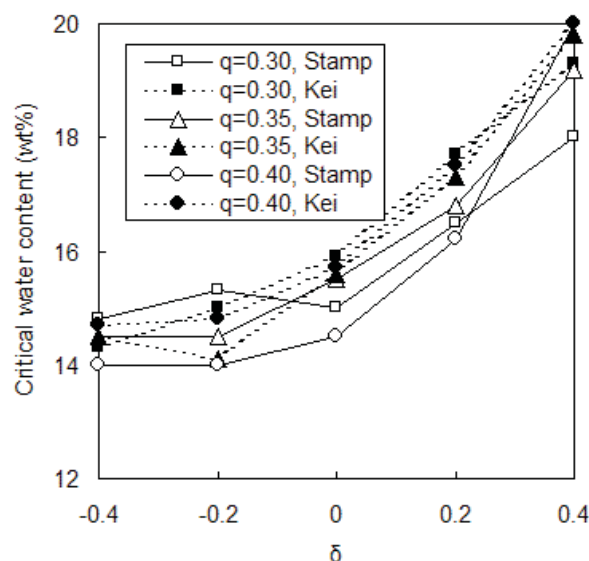


図7 限界含水率

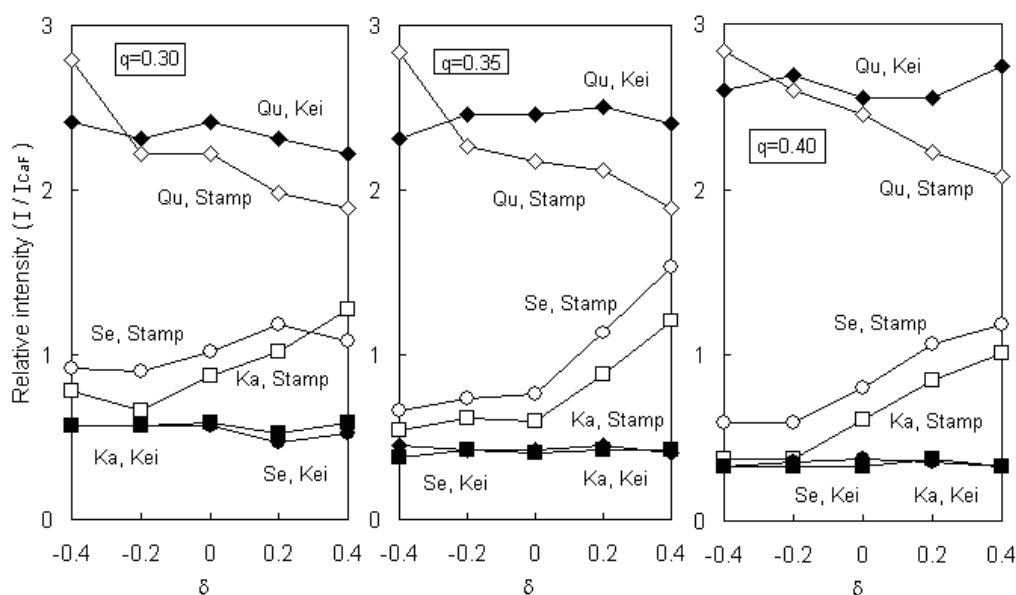


図5 配合試料の鉱物組成

3.3.2 嵩比重

長さ 140 ～ 150mm の円柱状試料から、長さ 30mm の検体を切り出し、110℃で十分乾燥した後、白灯油（比重=0.79, 20℃）に浸し真空脱気した。白灯油に浸す前後の検体の重量変化から嵩比重を求めた。実験結果を図8に示す。同図は、偏倚係数 δ の著しい影響を示している。

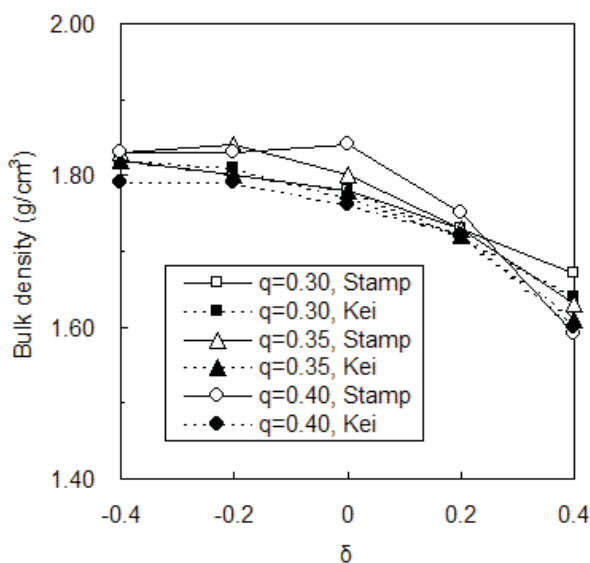


図8 嵩比重

3.3.3 曲げ強度

試料を 110℃, 5 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、スパン長さ 100mm の三点曲げ試験を行った。オートグラフ(島津 S2000)のクロスヘッド・スピードを 0.5mm/min に固定し、JIS R 2169 に準じて試験を行い、曲げ強度を求めた。実験結果を図9に示す。測定値は 4 回の実測値の算術平均値である。同図は、偏倚係数 δ の影響の他に、粒度分布係数 q や配合試料の種類の影響も示している。

4. 考 察

4.1 線収縮率, 限界含水率および嵩比重

陶土の乾燥収縮率は、それが大きい程、乾燥割れを生じ易いと予想されるので、小さい方が好ましいが、本実験範囲内では、粒度分布の明確な影響は認められなかった。

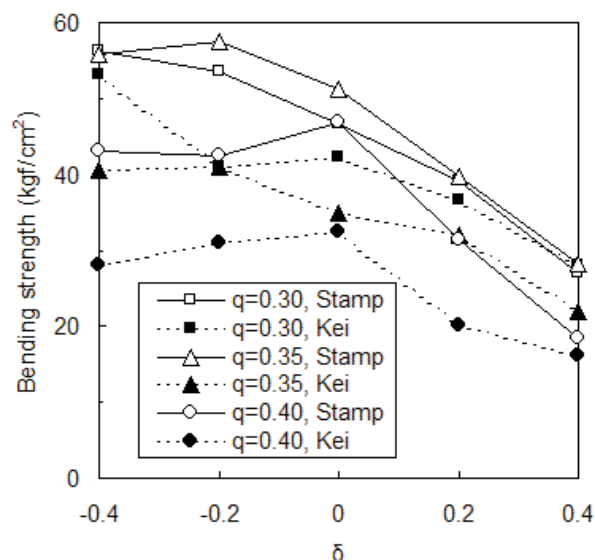


図9 曲げ強度

陶土を構成する主要鉱物の真密度は、石英、カオリナイト、セリサイトで、それぞれ、2.65, 2.61, 2.78 ～ 2.88g/cm³ であり、殆ど同一と見なされる。そうすると、嵩比重の値が低いことは、試料の充填度が悪く粒子間に隙間が多いことを意味している。隙間が多いと限界含水率も高いと予想される。今、簡単のため、乾燥収縮の終了時点で素地内隙間は水で満たされているものとする。嵩体積に占める隙間の割合を空隙率 ε とし、粒子平均密度を ρ_s 、水の密度を ρ とすれば、限界含水率 w_c および乾燥素地の嵩比重 γ は、次式で与えられる。

$$w_c = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)(\rho_s/\rho)} \quad (4)$$

$$\gamma = (1-\varepsilon)(\rho_s/\rho) \quad (5)$$

両式から、 ε を消去すれば

$$w_c = \frac{1 - (r/\rho_s)\gamma}{1 + \{1 - (r/\rho_s)\gamma\}} \quad (6)$$

図10に $\rho_s=2.65\text{g/cm}^3$, $\rho=1.0\text{g/cm}^3$ としたときの(6)式の関係を示す。同図中のデータは、陶土についての実測データである。予想されるように、限界含水率と嵩比重との間には良い相関が認められる。図7, 図8から、充填度に及ぼす偏倚係数 δ の影響は明確であるが、粒度分布係数 q の影響については、一定した明確な影響は認めがたい。

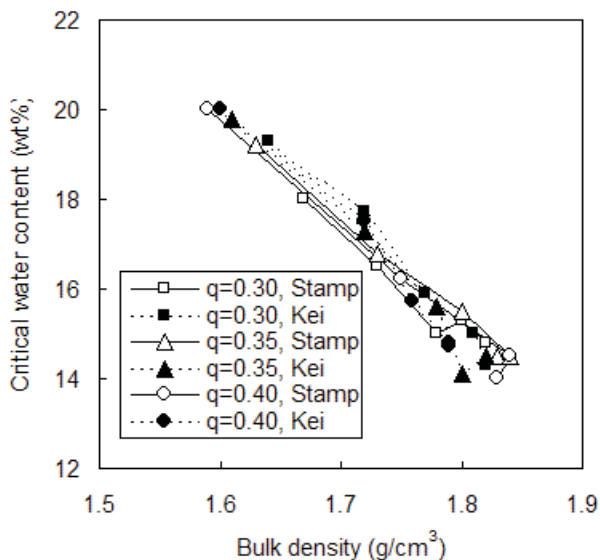


図10 かさ密度と限界含水率との関係

他方、再配合試料が珪配合試料より若干密になっている傾向が観察されるが、これは、石英粒子が他の鉱物粒子に比較して充填しにくいことを示唆している。その原因が、粒子の形状によるものか、あるいは、鉱物組成に起因するものか、詳細は不明である。

充填度が高く素地の嵩比重が大きいことは、焼結過程における収縮が少ないことを予想させる。図7、図8、図9の実験結果は、偏倚係数 δ が負域で充填度、曲げ強度とも極大になる傾向を示している。このことは、図2(3)に例示される市販陶土の粒度分布が望ましい粒度構成であることを意味している。他方、偏倚係数 δ がプラス域では、充填度、曲げ強度とも単調に低下している。このことは、湿式ボールミル粉碎物に認められる粒度構成(図2(1))は、陶土の生性状の観点からは好ましくないと言える。

4.2 曲げ強度と嵩比重および石英含有率

曲げ強度が嵩比重に比例することは、経験的に、良く知られている。図11に、両者の関係を示す。同図は、陶土についても、嵩比重と曲げ強度との間には、ほぼ、比例関係が成立することを示している。

現場では、陶土の曲げ強度は石英の含有率に左右されるとも言われているので、この影響を考慮した。乾燥素地の曲げ強度が嵩比重にほぼ比例す

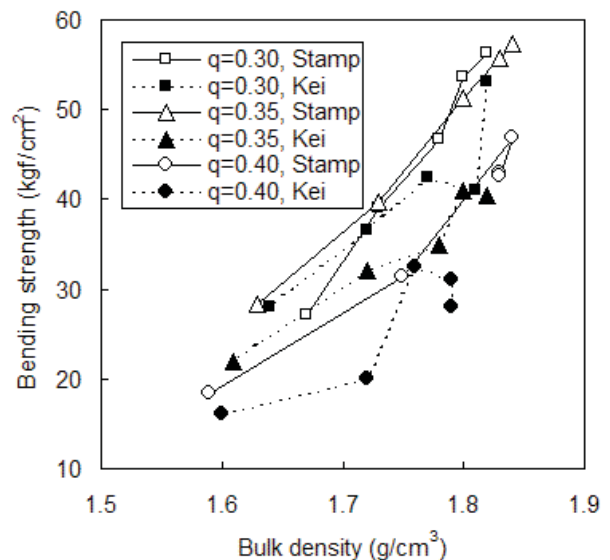


図11 かさ密度と曲げ強度との関係

ることは図11から分かる。他方、一般に、強度は、構成粒子径に依存すると予想される。そこで、簡単のため、曲げ強度 σ_b は、粒度分布、嵩比重 γ および石英の含有率(簡単のため、 I_q を用いる)の3者の関数で、それぞれの影響は、互いに独立に作用すると仮定する。即ち、

$$\sigma_b = k \cdot (\text{粒度分布の関数}) \cdot (\text{嵩比重})^a \cdot (\text{石英含有率})^b \\ = k \cdot (\text{粒度分布の関数}) \cdot \gamma^a \cdot I_q^b \quad (7)$$

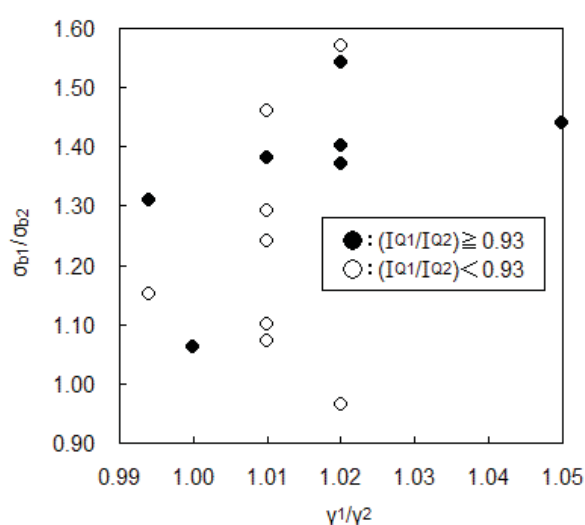
ここで、 k 、 a 、 b は、粒度分布、嵩比重、石英含有率に無関係な定数である。今、再配合試料および珪配合試料について同一粒度分布(同一 q および δ)に対応する再配合試料の σ_b 、 γ 、 I_q を σ_{b1} 、 γ_1 、 I_{q1} と書き、珪配合試料のそれらを σ_{b2} 、 γ_2 、 I_{q2} と書けば、式(7)から、

$$\sigma_{b1}/\sigma_{b2} = (\gamma_1/\gamma_2)^a \cdot (I_{q1}/I_{q2})^b \quad (8)$$

となる。つまり、同一粒度構成に対する実測データを用いて、縦軸に $(\sigma_{b1}/\sigma_{b2})$ を、横軸に (γ_1/γ_2) をとってプロットしたとき、それらのデータ点の集合が、 (I_{q1}/I_{q2}) のある値を境界にして明確に二分されるならば、曲げ強度は石英含有率と密接な関係を有すると言えるはずである。表3は、すべての実測データに対する $(\sigma_{b1}/\sigma_{b2})$ 、 (γ_1/γ_2) および (I_{q1}/I_{q2}) を示す。これらの値のうち、前二者の関係をプロットすれば、図12が得られる。同図上、黒丸は $(I_{q1}/I_{q2}) \geq 0.93$ 、白丸は $(I_{q1}/I_{q2}) < 0.93$ である。同図から分かるように、黒丸、白丸の位置は、系統的な傾向を示さず、むしろ、ランダムに

表3 測定値

$\delta=$		-0.40	-0.2	0	0.2	0.4
q=0.30 (43%)	$(\sigma_{b1}/\sigma_{b2})$	1.06	1.31	1.10	1.07	0.964
	(γ_1/γ_2)	1.00	0.994	1.01	1.01	1.02
-2.75 μ m	(I_{Q1}/I_{Q2})	1.12	0.978	0.918	0.870	0.864
	$(\sigma_{b1}/\sigma_{b2})$	1.38	1.40	1.46	1.24	1.29
q=0.35 (38%)	(γ_1/γ_2)	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01
	(I_{Q1}/I_{Q2})	1.22	0.939	0.898	0.880	0.776
q=0.40 (33%)	$(\sigma_{b1}/\sigma_{b2})$	1.54	1.37	1.44	1.57	1.15
	(γ_1/γ_2)	1.02	1.02	1.05	1.02	0.994
-2.75 μ m	(I_{Q1}/I_{Q2})	1.10	0.963	0.942	0.862	0.768

図12 γ_1/γ_2 と σ_{b1}/σ_{b2} との関係

近い。このことは、乾燥素地の曲げ強度には、石英含有率は殆ど影響しないことを意味している。このことから、現場で言われている曲げ強度への石英含有率の影響は焼成素地に対するものと推察される。焼成素地の性状については別途報告する予定である。

5. 総括

先ず、焼き物原料として用いられている市販陶土およびその製土過程で廃棄される石英含有率の高い珪砂粉碎物を水簸した。次に、それぞれの分級物の配合割合、従って、粒度分布を変えながら円柱状押し出し試験片をつくり、それらの生および乾燥性状—収縮率、限界含水率、嵩比重および

曲げ強度—を測定した。その際、粒度分布の変化は、アンドレアゼン分布からの偏倚を定式化した河村らの式によった。すなわち、2.75 ~ 44 μ m の粒径範囲で粒度構成をアンドレアゼン分布とそれからの偏倚したもの合計5段階変化させ、その各々に対して、2.75 μ m 以下の割合を3段階(35, 40, 45wt%)変化させた。実験結果は次のようにまとめられる。

- 1) 限界含水率、嵩比重および曲げ強度は、2.75 ~ 44 μ m の範囲の粒度分布に大きく依存して変化した。即ち、アンドレアゼン分布に比較して相対的に中間粒径の割合が若干少ない粒度分布で、限界粒子径は極小、嵩比重、曲げ強度は極大になる傾向を示した。逆に、中間粒径の割合が多い所では、アンドレアゼン分布から偏倚する程、限界含水率は増大し、嵩比重と曲げ強度は減少し、単調な傾向を示した。
- 2) 2.75 μ m 以下の割合の変化は、限界含水率および嵩比重には一定した明確な影響は及ぼさなかった。しかし、曲げ強度は、2.75 μ m 以下が増えるに従い、増加する傾向が認められた。
- 3) 粒度分布を変えたときの、嵩比重と限界含水率との間には、明確な関連のあることが認められた。
- 4) 粒径範囲 2.75 ~ 44 μ m での原料の差の影響については、市販陶土の再配合は、石英含有率の高い原料に比して、限界含水率を下げ、嵩比重および曲げ強度を上げる傾向を有することが認められた。
- 5) 曲げ強度に及ぼす石英含有率の影響は、明確には、認められなかった。

引用文献

- 1) 長崎県経済部“陶土製造業”波佐見焼関連業・業種診断報告書 p.127-148 (1975).
- 2) 宮崎義郎・大串邦男“陶石廃滓の利用に関する研究”中小企業庁：技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト p.24-40 (1977).
- 3) 河村淳一、有吉騏三郎、吉形輝男、山崎正勝“キャストブル耐火物特性におよぼす粒度分布の影響”窯業協会誌 p.101-110 (1977).