

石川粘土、喜瀬武原粘土の利用と諸性状

窯業室 宜野座 俊 夫

まえがき

沖縄本島に賦存する陶土については、業務報告の中で「沖縄本島の窯業原料としてその性状について」（第1、第2報）として報告した。

石川粘土は耐火度が高く、成形性も良好なところから、単味紫地原料として使用されている。また喜瀬武原粘土は耐火練瓦の原料として利用されたことがある。両粘土は近年開発された新規の原料で量的にもかなり期待が持てるものであり、その利用面の検討は注目に値する。さらに、両粘土は、最近鑄込み素地原料として利用されるようになった。

そこで、両粘土の鑄込み性および基礎的諸性状について試験を実施し、2、3の検討を加えたのでその結果について報告する。

1. 鑄込み泥しようとしての利用

沖縄の陶器は、ロクロ成形による伝統的工芸品が主である。鑄込み成形技術が用いられるようになったのは、泡盛の容器としての壺製造が最初であろう。

現在では、泡盛壺のほか、獅子や人形などの成形法にも採用されて来ている。

2. 石川粘土および喜瀬武原粘土の鑄込み性

2-1 試料の前処理

乾燥した両粘土をボールミルに入れ湿式粉碎した。

石川粘土は19時間、喜瀬武原粘土は砂質部分が多いため24時間粉碎した。粉碎物は、いったん容器に移し入れ、一晚放置し、上澄を切って自然乾燥した。充分乾燥したのち、磁製乳鉢で粉碎し以下の試験に供した。

2-2 泥しようの予備試験

石川および喜瀬武原の両粘土の適的な泥しようを得るため、予め水分および解膠剤（水ガラス）の量を検討した。

すなわち、試料200gに水分と解膠剤を添加したのち、万能攪拌機（214RPM）で10分間攪拌して一夜放置後、泥しようの流動性を検討した。

石川粘土の場合は水分が34、36、38%に対し、解膠剤は、0.4～1.0%の範囲、一方喜瀬武原粘土は、水分が32、34、36%にして、水ガラスの量を0.3～0.6%の範囲でそれぞれの流動性を測定した。

2-3 鑄込み泥しようの調整

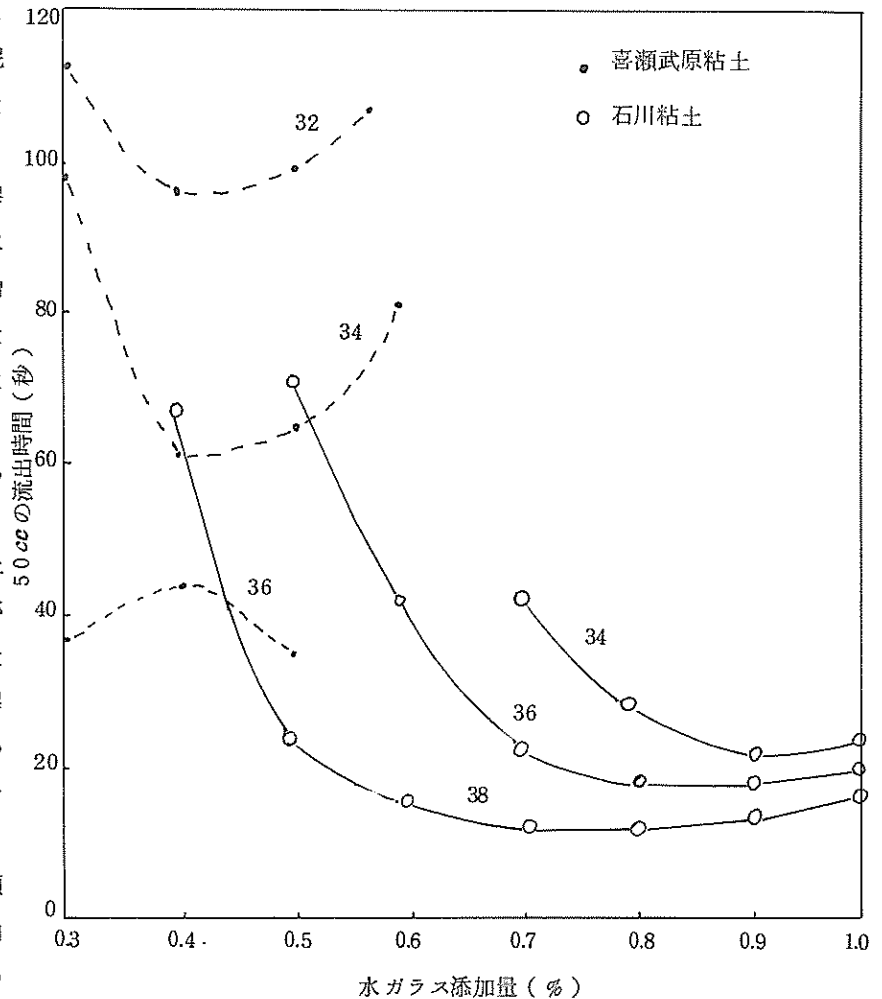
予備試験の各水分に対する水ガラス添加量と流動性の関係を第1図に示した。

図から明らかなように石川粘土と喜瀬武原粘土の泥しようには大きな違いが見られる。石川粘土の解膠曲線はいつでも水ガラス添加量を増していくと平衡な状態に到着し、置換反応の完了するのが明瞭に認められる。即ち、石川粘土には妨害イオンがほとんど存在しないで、粘土と解膠剤の作用は、きわめて単純な関係を示している。

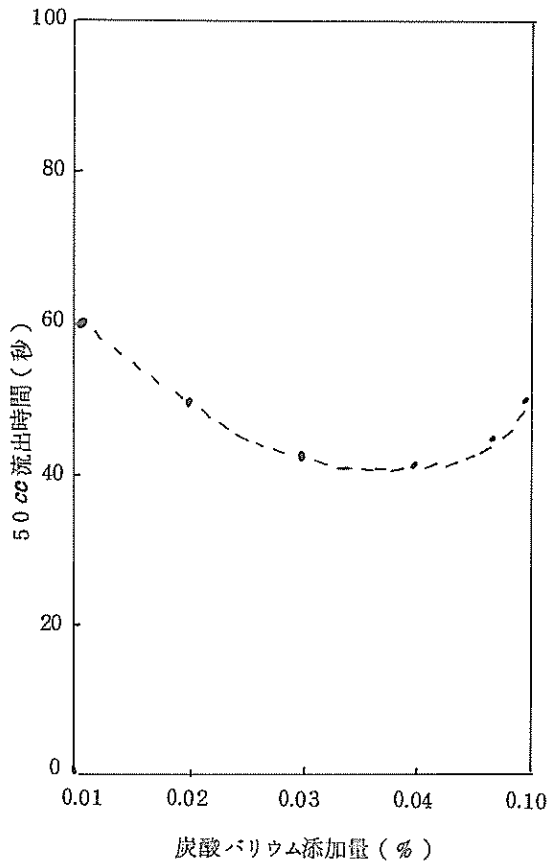
これに対し喜瀬武原粘土の解膠曲線は、水ガラスの添加量の増加により一旦流動の低下

が見られるが、0.4%の水ガラス添加量を境にして添加量を増していくと、逆に粘性は増大する。結局、平衡状態が得られない。

これは粘土の解膠に対し妨害イオンが存在するものと考えられる。そこで炭酸バリウム($BaCO_3$)を添加して、解膠曲線の変化を検討してみた。



第1図 各水分濃度における水ガラス添加量が流動性に与える影響



注 水分 34 %
水ガラス 0.4 %

第2図 炭酸バリウムが流動性に与える影響

炭酸バリウム溶液の添加によってかなり流動性が低下してくる。

このことは、喜瀬武原粘土中に解膠性に妨害となる SO_4^{2-} などの存在が考えられる。

第2図は、炭酸バリウムの溶液を添加することにより、妨害イオンである SO_4^{2-} などの不溶性の塩として除去され、流動性が増加したことを示している。即ち約 0.03 %の炭酸バリウムを添加すれば適性の流動性を得ることができる。

以上の結果から両粘土の鑄込み泥しようとして可能な水分と水ガラスの量を第1表のとおり各々調整し、以下の試験を実施した。

第1表 石川、喜瀬武原粘土の泥しよう調整

石川粘土		喜瀬武原粘土	
水分 (%)	水ガラス添加量 (%)	水分 (%)	水ガラス添加量 (%)
34	0.7 ~ 0.9	32	0.3 ~ 0.5
36	0.5 ~ 0.7	34	0.3 ~ 0.5
38	0.4 ~ 0.6	36	0.3 ~ 0.5

2-4 鑄込み性能

第1表により調泥したそれぞれの泥しようについて鑄込み時間を石川粘土10分、喜瀬武原粘土5分として着肉性、残留水分、排泥性、脱型性などを検討した。

第2表および第3表にはその結果を示した。

第2表 石川粘土の性状測定結果

水分 (%)	水ガラス (%)	流動度 (秒)	イコミ時間 (分)	着肉量 (g)	残留水分 (%)	排泥	脱型 (分)
34	0.7	41.0	5	28.1	23.9	良	10
	0.8	27.5	5	24.7	23.1	良	10
	0.9	23.5	5	20.9	22.0	良	10
36	0.5	71.0	5	34.9	25.1	悪い	10
	0.6	40.5	5	29.6	24.4	良	10
	0.7	22.3	5	25.1	23.7	良	10
38	0.4	65.0	5	37.7	28.8	悪い	10
	0.5	23.3	5	29.4	24.6	良	10
	0.6	15.3	5	26.4	24.1	良	10

第3表 喜瀬武原粘土の性状測定結果

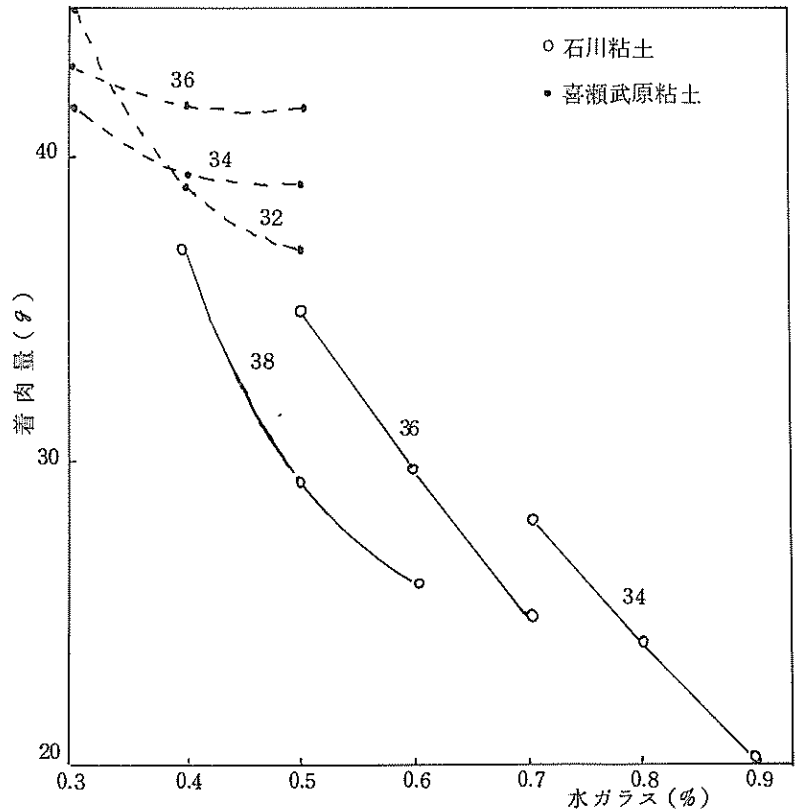
水分 (%)	水ガラス (%)	流動度 (秒)	イコミ時間 (分)	着肉量 (g)	残留水分 (%)	排泥	脱型 (分)
32	0.3	111.4	5	45.1	23.5	やゝ悪い	5
	0.4	95.1	5	38.5	22.8	良	5
	0.5	98.2	5	36.9	22.6	良	5
34	0.3	98.8	5	41.7	22.7	良	5
	0.4	60.5	5	39.4	23.6	良	5
	0.5	63.9	5	38.9	23.4	良	5
36	0.3	35.8	5	43.1	24.5	良	5
	0.4	43.4	5	41.7	24.8	良	5
	0.5	34.6	5	41.7	24.7	良	5

また、水ガラスの添加量と着肉量の関係を第3図に示した。

石川粘土は、水ガラスの添加量が増すに従つて、着肉性が著しく劣ってくる。また、水分と着肉性との関係については、

水ガラスの添加量が同じならば水分が少ないほど、着肉性が良い傾向を示す。しかし、水分が少ない場合は、水ガラスの使用量を多くしなければならぬが、着肉はきわめて悪くなる。

石川粘土は、水分34、36、38%のいずれにおいても良好な泥しようを調整することができるが、この場合、解膠剤を多めにして水分量を少なくするか、または、水分を多めにし



第3図 各水分濃度における水ガラスと着肉量との関係

て解膠剤を減らすか、いずれかを選択することができる。

一方、喜瀬武原粘土は、水分、水ガラスの少ない範囲で解膠性を示すが、石川粘土のような良い流動性を得ることは困難である。(第1図)

従って、第3表および第3図に示すように、着肉性がきわめて大で、脱型も早く、排泥性も良好

であるが、一

面水ガラスの

量は極めて狭

い使用範囲に

限定される。

また数日間放

置によって、

凝しようは凝

固し、水ガラ

スが多いほど

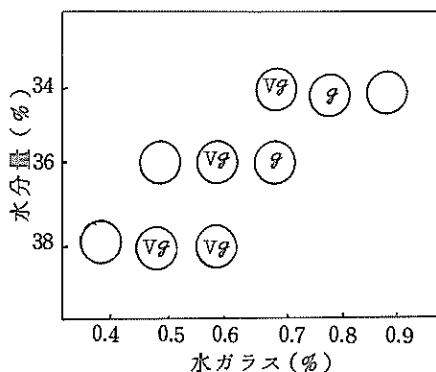
その傾向は大

きい。

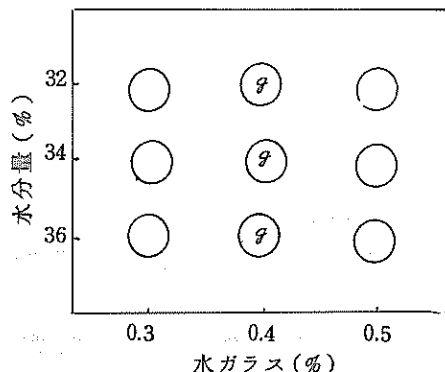
解膠剤、着

肉性、排泥、

石川粘土



喜瀬武原粘土



(注) (vg) 良好
 (g) やゝ良い
 () 不良

第4図 石川、喜瀬武原粘土の鑄込性評価

脱型および凝こう性などを含め、総合的に評価した結果を第4図に示した。

3. 両粘土の焼成性状

石川粘土および喜瀬武原粘土の焼成性特性を得るため強度試験、X線回折、熱分析、その他、吸水率、収縮率、比重などの測定を行なった。

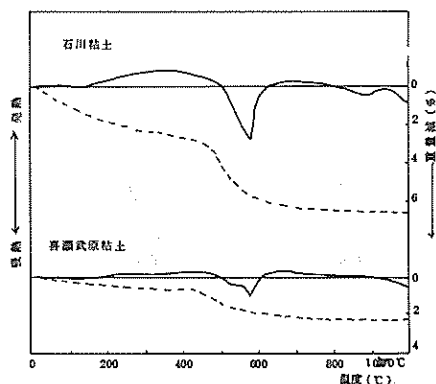
3-1 試料および試験方法

石膏型で10mm×15mm×100mmの直方体の形状を押し型成形し試験片とした。

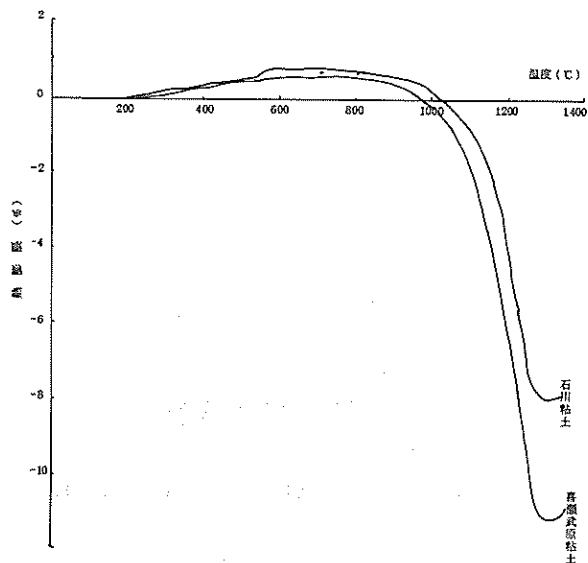
7日間室内乾燥したのち、両粘土試料を電気炉に入れ、1000℃、1100℃、1200℃、1250℃、1300℃、1320℃の各温度で焼成し、収縮率、曲げ強度、吸水率、比重等の測定試料とした。また焼成による鉱物組織の変化を知るため、島津製X線回折装置を用いて粉末法によりX線回折を行なった。曲げ強度は島津オートグラフIS-2000を使用し、各試料5個について測定し平均値で示した。

両粘土の熱特性として、理学電機、卓上型により示差熱、熱膨脹を測定した。

3-2 石川粘土および喜瀬武原粘土の熱特性を第5図および第6図に両粘土の熱分析結果を示した。



第5図 石川、喜瀬武原粘土の示差熱・熱天秤曲線



第6図 石川および喜瀬武原粘土の膨脹曲線

石川粘土は、100℃ 付近から減量ははじめ、470℃ 付近で著しい重量減を示す。これは、粘土の自由水及び結晶水の分解によるもので最終的に1000℃における重量減は、約7%に相当する。示差熱は200℃付近から発熱反応を示し500℃付近で著しい吸熱反応となる。また、喜瀬武原粘土も同じ傾向を示すが、石川粘土ほど大きな変化は示さない。

石川粘土は喜瀬武原粘土より熱膨脹収縮が大きい。即ち両粘土とも1000℃前後までは、わずかに膨脹しつつ、それ以上の温度になると急激に収縮していく、1300℃ 付近で収縮のピークに達する。

3-3 焼成物理性状

石川粘土および喜瀬武原粘土の各焼成温度における特性値は、それぞれ、第4表、および第5表のとおりである。

焼成温度 ℃	焼成 収縮 率(%)	吸水 率(%)	見掛 気孔 率(%)	見掛 比重	かさ 比重	強度 (kg/cm ²)
1000	0.33	19.19	31.00	2.35	1.61	85.44
1100	2.00	17.52	29.37	2.43	1.71	105.64
1200	9.20	6.29	12.00	2.36	2.70	589.98
1250	10.80	0	0	2.40	2.40	814.42
1300	11.73	0.02	0.04	2.30	2.27	562.53
1320	5.20	8.00	6.40	2.06	1.85	394.62

第4表 石川粘土の焼成性状

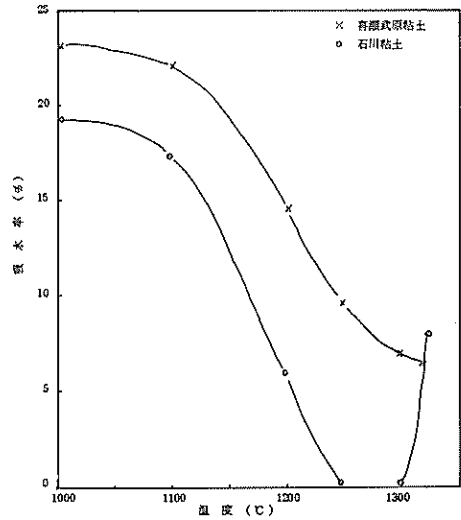
焼成温度 ℃	焼成 収縮 率(%)	吸水 率(%)	見掛 気孔 率(%)	見掛 比重	かさ 比重	強度 (kg/cm ²)
1000	0.16	23.76	37.00	2.47	1.55	30.24
1100	0.48	22.83	36.00	2.49	1.58	55.13
1200	3.37	14.09	26.10	2.42	1.79	286.20
1250	5.48	9.35	17.90	2.35	1.92	356.36
1300	6.08	7.00	13.80	2.24	1.94	287.00
1320	5.55	6.28	11.90	2.22	1.95	343.00

第5表 喜瀬武原粘土の焼成性状

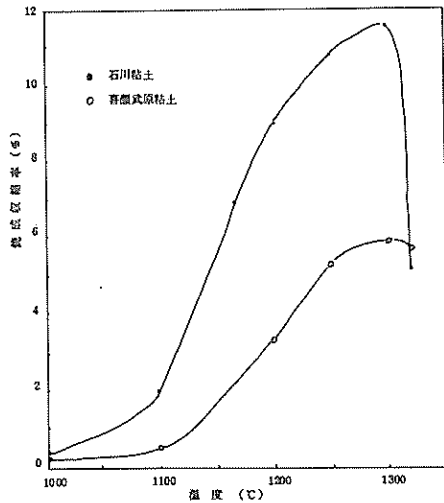
石川粘土および喜瀬武原粘土の吸水率変化を第7図を示した。

石川粘土は1100℃付近から急激に吸水率が減少し、1250℃でゼロに達する。1300℃を過ぎると、再び急激な吸水率の増加が見られる。

一方、喜瀬武原粘土も1100℃付近から急激に吸水率が減少するが、1250℃からその勾配は緩くなく、1320℃に至っても、なお、7%程度の吸水率を示す。



第7図 焼成温度による吸水率の変化



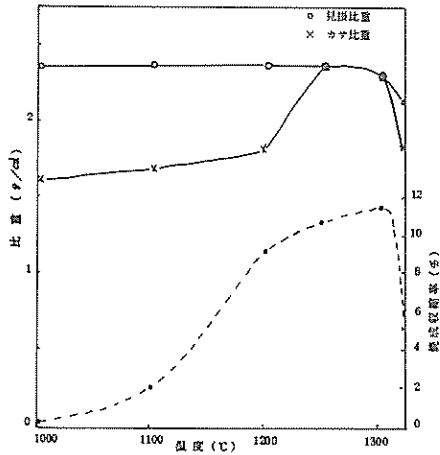
第8図 石川、喜瀬武原粘土の焼成収縮曲線

1000℃以上の各温度における焼成収縮率を第8図に示した。

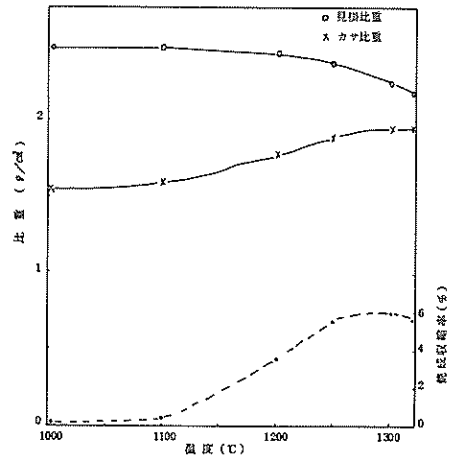
この図は第5図の熱膨脹曲線図とよく一致している。

すなわち、1100℃から1300℃まではほぼ直線的に収縮するが、石川粘土は、1300℃以降、急激な膨脹を示す。

第9図および第10図に石川粘土と喜瀬武原粘土の焼成時における、比重と収縮率との相互関係を示した。



第9図 石川粘土の焼成性状



第10図 喜瀬武原粘土の焼成性状

石川粘土は、焼結が進むに従ってカサ比重が漸次見掛比重に接近していき、1250℃付近で両者は等しくなる。従って石川粘土の焼結温度は、1250℃と考えることができ、見掛比重とカサ比重が重なる温度範囲、即ち、1250℃～1300℃の間は石川粘土の焼成巾と見做される。

喜瀬武原粘土の場合は、石川粘土とはかなり相違点が見られる。石川粘土の収縮率が1300℃で約12%であるのに対し、喜瀬武原粘土は、石川粘土の半分6%に過ぎない。

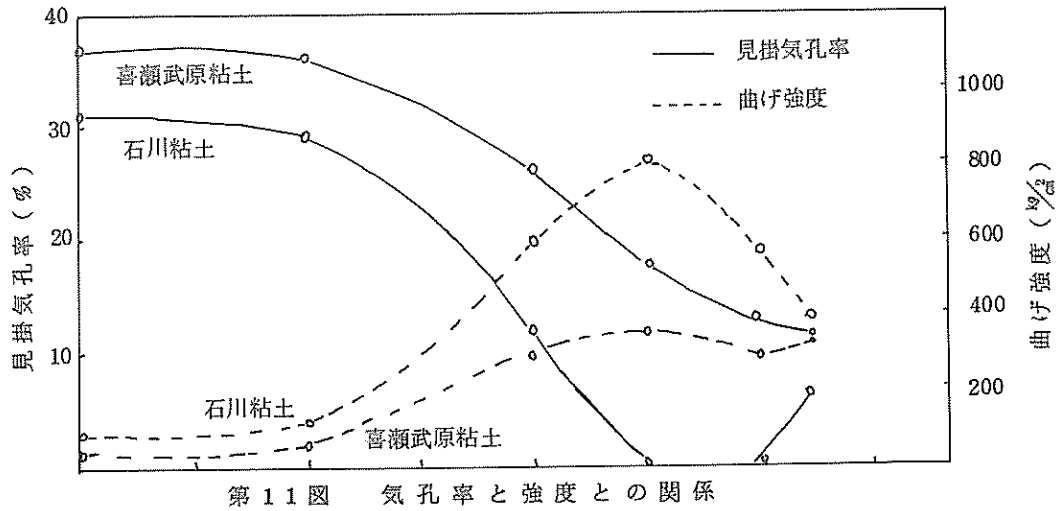
従って焼成温度が上昇していてもカサ比重がゆるやかに上昇するだけで焼結点に達しない。即ち、石川粘土のカサ比重と焼成収縮との関係が、それぞれの変化と対応して変化し、一定の焼結温度が存在するのに対し、喜瀬武原粘土1320℃付近までカサ比重が見掛比重に追いつくことがなく、開放気孔を残したまま、1320℃以上の焼結反応に移行することを示している。

第9図、および第10図で明らかなように、両粘土の焼成収縮率と見掛比重との関係は矛盾するように見られる。このことは、高温焼成により、ガラス相が生成され、それが増大することによって、気孔をガラス相が取り込む形で気孔が増えるものと考えるのが合理的である。

第11図に、両粘土と各焼成温度における気孔率と強度との関係を示した。

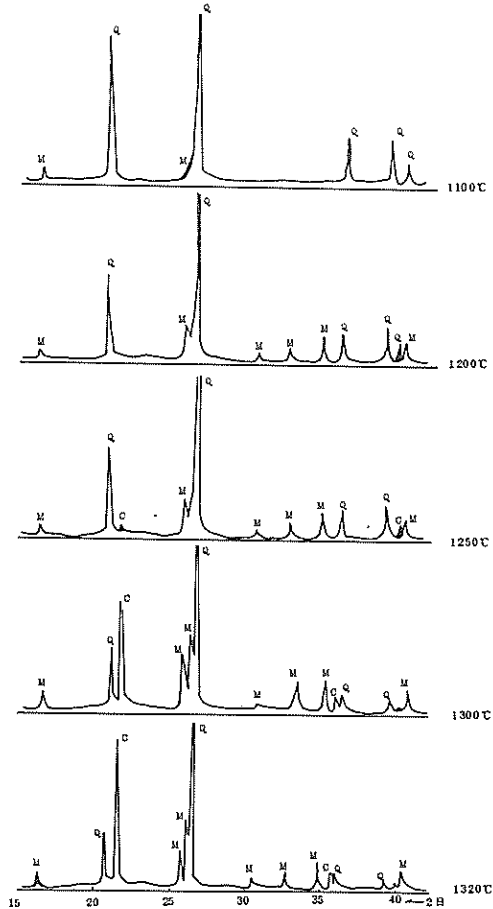
前述してきたように、石川粘土は、1250℃の焼結点で気孔率がゼロになるが、喜瀬武原粘土は、同温度で気孔率が17.90%となり、きわめて、焼き締めが悪いことを示している。

また、曲げ強度も石川粘土が喜瀬武原粘土より大きく、しかも1250℃でピークを示していることは以上のことと、後述する鉱物組織による影響と考えられる。

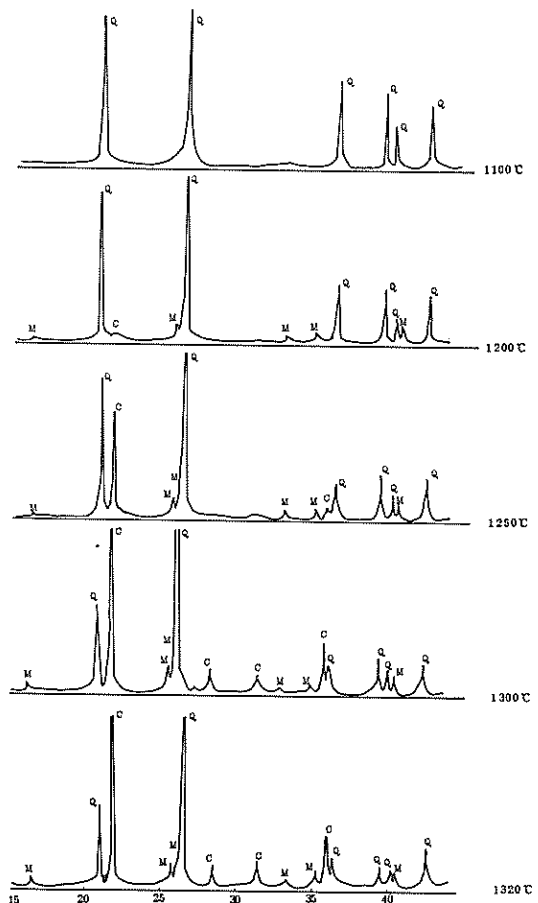


3-4 焼成による鉱物変化

石川粘土および、喜瀬武原粘土の各焼成温度における X 線パターンをそれぞれ、第 12 図と第 13 図に示した。



第 12 図 石川粘土の焼成による X 線回折パターンの変化
(注) Q:石英 M:ムスカイト C:タリストライト



第 13 図 喜瀬武原粘土の焼成による X 線回折パターンの変化
(注) Q:石英 M:ムスカイト C:タリストライト

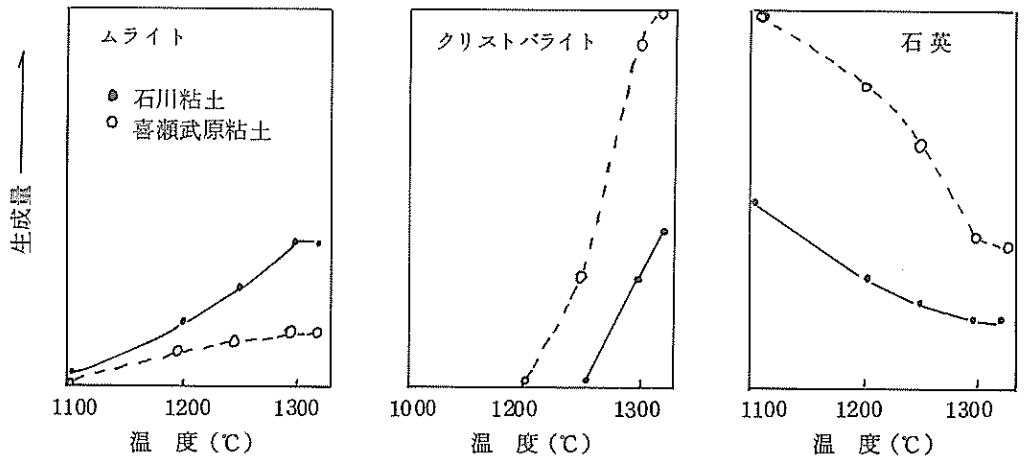
石川粘土は、1100℃でムライトが現われ始める。1200℃ではかなり明瞭になり、1300℃で発達のパークに達する。

一方、クリストバライトは、焼結温度の1250で現われ、1300～1320では顕著になる。遊離石英は、これらの随伴鉱物が生成されるに従って減退していく傾向を示している。

第11図に示したように、曲げ強度は1250℃で最大値を示したが、この温度はクリストバライトの生成し始める温度で、1250℃以上の温度になるとクリストバライトの異常膨脹により曲げ強度が低下してくることとよく一致している。

喜瀬武原粘土の場合は、石川粘土と比較して、ムライトの発達が遅く1250℃でわずかに現われるぐらいで、全体として生成量が少ない。それに反してクリストバライトは、1250℃で顕著に現われ、それ以上の温度でも著しく発達していくが、なおも残留石英が多いのが特徴である。

第14図に、両粘土の各焼成温度における、ムライト、クリストバライト、石英などの生成量を定性的に示した。



第14図 各焼成温度における鉱物生成量

まとめ

1. 石川粘土を鑄込み泥しようとして調製し、着肉速度、脱型、排泥等、総合的に評価した結果、水分36%、水ガラス量、0.6%で良好な泥しようが得られた。
2. 石川粘土を焼成した結果、カサ比重は焼結の進行とともに変化し、1250℃付近で見掛比重と等しくなり焼結点に達する。今後、この温度は焼成上の重要なポイントとなろう。
3. 喜瀬武原粘土の泥しようは石川粘土のそれと比較して高粘度である。水ガラス量を増しても平衡状態が得られないが、BaO₃を0.03%添加することにより、適性な流動性を得ることができた。
4. 喜瀬武原粘土は焼成していても、なおカサ比重が大きくなることから、ガラス相の増大とともに内部気孔を残したまま焼結するものと考えられる。

5. 石川粘土は1100℃でムライトが現われ1200℃で明瞭になり1300℃と発達のピークに達する。クリストバライトは1250℃で現われ1300~1320℃で顕著になる。

一方、喜瀬武原粘土は石川粘土に比較してムライトの発達が遅いし、1250℃でわずかに現われ、生成量が少ない。それに反してクリストバライトは1250℃で顕著になり、それ以上の温度で著しく発達するが残留石英の多いのが特徴である。

6. 今後の課題としてガラス相の発達と異常なクリストバライトの発達が素地組成に与える影響など検討する必要がある。

この報告をまとめるにあたっては、工業技術院、名古屋工業試験所、第6部主任研究官川村資三氏のご指導をいただいた。ここに、深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- | | | |
|-----------|-------------|---------|
| 素 木 洋 一 著 | 粘土-水系のレオロジー | |
| 浜 野 健 也 著 | セラミックスの基礎 | 共 立 出 版 |
| 吉 木 文 平 著 | 鉱物工学 | 技 報 堂 |

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。