

陶磁器原料の特性把握と品質管理への応用

山 田 義 和

1. はじめに

愛知県は、古来より瀬戸・常滑という陶磁器産業の二大産地を形成し、日用雑器、装飾品、建築用品、工業製品等の生産を通じて地域の発展に大きく貢献してきた。特に、瀬戸地区では、良質な可塑性原料である木節粘土や蛙目粘土、主としてガラス用原料の珪砂等の産出で知られ、今なお愛知県陶磁器工業協同組合（略称「愛陶工」）及び愛知県珪砂鋳業協同組合管轄の下に採鋳され、当該地区の陶磁器産業の重要な支えとなっている。

しかし、近年は、鉱床規模の低下や市街化の進行に伴う可採区域の縮小等により良質原料の入手が益々困難となり、加えて大量生産方式による原料消費の拡大が、資源の枯渇化及び原料品質のばらつきを招いている。

これに対して、最近では、国内原料はもとより、広く海外の窯業原料に目が向けられ輸入の増大が図られつつあるが、夫々の国情あるいは体制の相違によって、常に安定した供給を確保することは難しい現状である。

一方では、消費者の趣向の多様化、個性化、差異化等を反映して陶磁製品にも多品種少量生産や高付加価値化が求められ、それに適した高級原料の開拓と原料品質の安定化が望まれている。

一般に陶磁器原料は、天然産原料であるが故に、常に厳密な品質管理の下に置かれたファインセラミックスの原料とは違って品質の変動は避けられない要因であるが、原料品質の安定化は、製品の歩留り向上を促し、生産コストの低減や製品価格への反映、販路の拡張へとつながり、ひいては瀬戸地区の陶磁器産業の活性化に大きく寄与するものと思われる。このため、陶磁器原料の特性を把握し、品質管理の徹底により原料品質の安定化を図ることが早急に必要となってきた。

筆者は、先に瀬戸地区産出の代表的な可塑性粘土質原料について、その特性要因を明らかにし、それらの相関関係について論じたが、本報は、当該地区産出の原料も含め、ここで使用されているさまざまな窯業原料並びに原料を基に調合された各種の坯土まで範囲を広めて検討し、種々の基礎性状試験を通じて得られたデータからその相関関係を調べ、品質管理面への応用化について論ずるものである。

同時に、原料品質を決定する上で欠かせない最も基礎的な試験法である化学分析の迅速処理を目的とし、湿式法に代えて蛍光X線分析法を検討し、簡便かつ迅速な分析法の確立を図った。

2. 瀬戸地区の陶磁器産業の現況と原料事情

愛知県は、陶磁器生産高において全国1、2の規模を誇り、主として、食卓・厨房用品、電気用品、理化学・工業用品、タイル、玩具・置物等を生産している。販売総額は、約2,570億円（昭和60年度）で、このうち瀬戸地域は約630億円（24.5%）を占める。当地域の生産品目別販売高は、ノベリティが約35%でトップ、以下、和・洋飲食器（31%）、電磁器（18%）、タイル（8.5%）、理化学・工業用品（3.5%）と続く。この比率は、多少の増減が見られるものの戦後一貫して変わりなく推移している。ただ、最近では、ファインセラミックスブームを反映して理化学・工業用品が伸びる傾向にあるのに対し、ノベリティの落ち込みが大きい。特に後者は、韓国・台湾等近隣諸国の追い上げと長引く円高の影響で予断の許せない状況にある。

瀬戸地区における陶磁器産業の特色は、従業員数10名以下の小規模零細企業が全体の約80%を占め、一工場当たりの生産額、付加価値額は極めて低い。また、製造一貫メーカーは少なく、多くは、製土、成形、焼成、絵付等の製造工程別の分業体制にあるため、個々に融通性がきくものの、全体としての生産効率や製品管理意識に欠けるきらいがある。

瀬戸地区で使用される陶磁器原料は、当該地区より年間約40万トン(愛陶工実績)採掘されている木節・蛙目粘土や珪砂、砂婆と称する長石質原料のほか、本邦各地からの移入原料として、熊本、岡山、兵庫、山形県産の陶石、岐阜、三重、長野県産の長石、新潟県産のセリサイト(絹雲母)、栃木県産のドロマイト(白雲石)等が十数万トン、中国、韓国、インド、ニュージーランド等を中心に輸入されている外国原料が数万~数十万トンと推定されている。

嘗て、国内産窯業原料は無尽蔵と考えられ、豊富かつ廉価に入手できて陶磁器産業発展の支えとなってきたが、今や、各地は乱掘による鉱山の老朽化と慢性的な原料不足に悩み、良質原料の安定確保は愈々困難となってきた。このことは、ひとり瀬戸地区も例外ではなく、当該地区産出の粘土供給量の最近の推移からもはっきり認めることができる。例えば、良質原料の代表格である木節粘土は、昭和40年初めの頃には年間15,000トンを越す量が供給されていたが、現在では、辛うじて6,000トンを維持できているに過ぎない(昭和60年瀬戸市統計書)。

これに対して、海外窯業原料の多くは、広い鉱床面積と豊潤な賦存量を誇り、品位も優れているため年々需要は高まり、過去数年間、着実に輸入量の伸びを示してきた。今後はこうした輸入原料に対する依存度が一層大きくなると思われ、これらの資源をいかに有効に使いこなし国内原料との調和を保つかが大きな課題である。

3. 原料の基礎性状試験と品質管理について

3-1 実験の対象とした原料及び坏土

本実験で対象とした原料は、粘土、陶石、長石及び珪砂で、坏土は、磁器・半磁器系、マグネシア系及びアルミナ系である。

粘土は、瀬戸地区で採掘されているものを中心に8種類、輸入原料1種類を選んだ。それらは、木節粘土(2種類)、蛙目粘土(3種類)、粗土(2種類)、白土並びに黄土(各1種類)である。このうち、輸入原料は中国木節粘土である。

陶石は、カオリナイト系とセリサイト系に大別され、国内及び海外合わせて5種類を選んだ。カオリナイト系のものとしては、瀬戸カオリン、河東カオリン(韓国)及びニュージーランドカオリンで、セリサイト系のものとしては、天草陶石(熊本県)及び村上粘土(新潟県)である。

長石は、対州(長崎県)、大平(長野県)、インド各産地のものの他、珪砂の浮遊選鉱で得られた浮選長石(県内産)を加えた。

珪砂は、用途別に12種類を選んだ。それらは、光学ガラス用(3種類)、板ガラス用(4種類)、曇りガラス用(2種類)、水ガラス用(2種類)及び鋳物用(1種類)である。

坏土は、磁器・半磁器系のを10種類、マグネシア系を7種類、アルミナ系を6種類選んだ。磁器・半磁器系は、陶石-粘土立て(1種類)、サバー粘土立て(3種類)、カオリン-粘土立て(3種類)の各磁器素地用と半磁器素地用(3種類)である。マグネシア系は、白雲陶器素地用(3種類)、コーディエライト磁器素地用(2種類)、ステアタイト磁器素地用並びにフォルステライト磁器素地用(各1種類)である。また、アルミナ系はいずれもアルミナ磁器素地用で、

Al₂O₃ 含有量が50～90%の範囲のものである。

試料の入手状況は、粘土が原鉱のまま、陶石が水簸物もしくは粉碎物、長石が粉碎物で、珪砂は水洗後細かく粒度調製されたものである。また、坏土はいずれもミル調合を行い、フィルタープレスで脱水してケーキ状にしたものである。

これらは、いずれも十分に風乾後、過度にならない程度に粉碎混合したのち、その一部を採って各試験用に供した。

3-2 基礎性状試験の種類

3-2-1 篩分け試験

原土の粒度分布を調べるための試験で、採取状態のままの粘土質原料及び珪砂を対象に実施した。粘土質原料については、試料をよく分散させる必要上、6%の過酸化水素水を加えて前処理を行なった。

本実験に使用した篩は、JIS（日本工業規格）^(注2)篩で2000, 840, 590, 420, 250, 210, 149, 105, 74, 44 μ mの10種類から選択し、湿式篩分機（ミクロンウォシブ）により分級を行なった。

3-2-2 粒度分析

篩分け試験では、粒径44 μ m以下の試料の分級を行うことは甚だ困難である。このため、前節で得られた44 μ m以下の試料については、別途試験法により粒度分布を求めなければならない。

本実験は、これをアンドレアゼンペペット法により測定し、結果は、粒子径に対する累積百分率をもって表わした。

3-2-3 X線回折分析

試料に波長の短いX線を照射した時に起こる回折現象を利用して構成鉱物の同定を行うもので、X線源として金属銅から発せられるスペクトル線CuK α 線（波長1.54Å）を用いた。

3-2-4 耐火度試験

試料が熱のために軟化変形し、溶倒する温度を規準耐火物と比較して表わしたものである。

本実験は、試料を1000～1050℃で仮焼後、有機質糊料（CMC等）を混ぜて水と混練し、金型を用いて三角錐様に成形して試験用コーンを作製した。これを試験用受台に標準ゼーゲルコーンと並列して立て、酸素-アセチレン炉に入れて加熱、溶倒温度を測定した。^(注4)

3-2-5 熱分析

粘土質原料の加熱による性質の変化を調べるもので、示差熱、熱天秤分析等の試験法がある。

本実験は、室温から1250℃の温度範囲で行い、カオリナイトの脱水温度を示す570℃付近においてはその吸熱量を測定した。

3-2-6 可塑性試験

粘土質原料の成形能を調べる試験で、古来より幾多の試験法^(注5,6,7)が提示されてきたが、本実験では金岡らの提唱したベッファーコルン法^(注8)を一部改良した方法により測定した。結果は、試料の含水率と変形比との関係をグラフに表示し、これより可塑含水率、保水率、可塑性値を求めた。

3-2-7 可溶性陽イオン試験

粘土は、一般にその表面上にさまざまなイオンを吸蔵しているが、これは水、酸、塩基等によって溶出し可塑性や分散性に大きな影響を及ぼす。

本実験は、純水、塩酸、酢酸アンモニウムの各溶液に試料を浸漬し、約1時間振盪させた後濾

別し、上澄液中に溶出したNa, K, Ca, Mg及びFeの各陽イオンを原子吸光分析により求めた。

3-2-8 電気伝導度の測定

溶液中に導電物質が含まれる時、それを媒体にして電気が流れるが、その際の電気量の大きさを求めたのが電気伝導度である。

本実験は、試料に一定量の純水を加えて攪拌し、一定時間(30分～1時間)放置後に上澄液を濾別し、導電率計により測定した。

3-2-9 焼成性状試験

原料の焼成による性状変化を調べる試験で、試験項目として、焼成収縮率、吸水率、嵩比重、見掛気孔率、白色度等がある。

本実験は、試料を直径40mmの円板状に加圧成形し、電気炉にて1000～1400℃の各温度に焼成してテストピースを作製し、JISに定める方法^(注9,10)に準じて測定した。

3-2-10 加熱軟化試験

試料の加熱による状態変化を高温加熱顕微鏡により観察したものである。

本実験は、直径3mm、高さ3mmの円柱状に成形した測定用試料を加熱顕微鏡の炉内に置き、室温から1650℃まで昇温し、加熱温度に対する試料の変形量を求めた。

3-3 基礎性状試験データ間の相関関係

3-3-1 ノルム計算より求めた粘土含有量と基礎性状試験データとの関係

ノルム計算は、原料の化学分析値に基づいて構成鉱物の割合を計算上求めるもので、これは、計算を単純化するためのいくつかの仮定があり、実際の組成とは若干異なる場合もあるが、X線回折等の実験手段に依らなくてもその概要が把握できるので便利な方法である。

まず、その仮定であるが、すべての原料は粘土、長石、石英の三要素で構成されているものとする。このうち、粘土はカオリナイトとセリサイトの二つの鉱物のみから成っていると見做す。従って、この原則に当てはまらない窯業原料(例えば、蛭石、ドロマイト等)は対象外となる。

計算の方法は、化学分析値から初めにセリサイト又はカリ長石の量を算定し、次いで残りの長石とカオリナイトの量を定める。最後に残余の成分を遊離石英とする。こうして粘土、長石、石英の各割合が表示されるが、計算方法の詳細は専門書等^(注11)を参照されたい。

さて、粘土質原料及び陶石原料についてノルム計算を行い、これと基礎性状データとの関係について調べてみた。その結果、図1及び図2に示すように、かなり高い正の相関関係が得られた。

図1は、ノルム計算から求めた粘土含有量と粒度分析で得られた粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の含有率との関係を示した。この図から、計算上求めた粘土量と実際の粘土の割合との関係は、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下において一致することが判る。

図2は、ノルム計算による粘土含有量と焼成温度1400℃における収縮率との関係を示した。双方のデータは互いに良い比例関係にあり、粘土量によって焼成収縮率が影響されることが判る。

これらは、原料中に含まれる粘土の割合を把握する上で重要な指標を与え、原料の品質管理を進めるに当たり、大いに参考となろう。

3-3-2 化学分析値と基礎性状試験データとの関係

化学分析値と基礎性状試験との関係では、耐火度及び白色度について高い比例関係が見出され、図3及び図4に示すようにいずれも二次曲線で近似されることが判った。

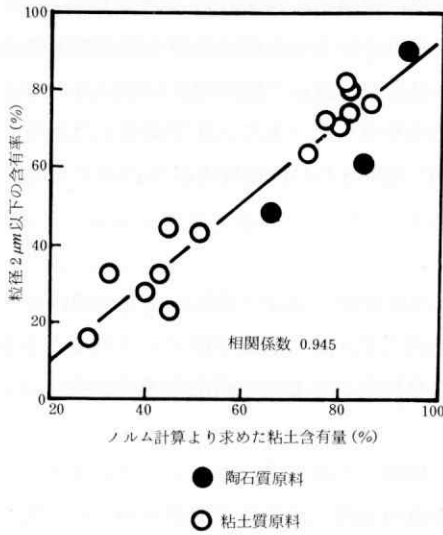


図1 粘土含有量と粒度の関係

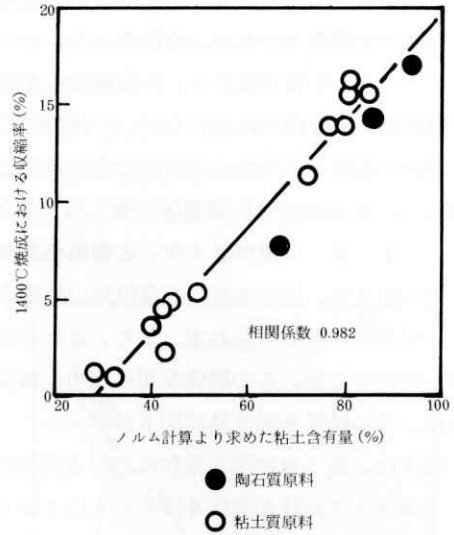


図2 粘土含有量と焼成収縮率の関係

図3は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と耐火度との関係を示した。耐火度はSK番号で表示してある。本実験の対象とした原料のうち、耐火度がSK30以上のものは、粘土、一部の陶石及び珪砂であるが、図3に示す相関関係は、粘土及び陶石原料に限って適用でき、珪砂は例外となった。このことは、 SiO_2 及び Al_2O_3 の成分範囲が、粘土及び陶石と珪砂では極端に異なり、珪砂では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が極めて大きく、適用範囲を超えたためと考えられる。

図4は、粘土及び陶石原料の $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 値と焼成温度 1400°Cにおける白色度との関係を示したものである。陶磁器原料の品質の良否を決める要素はいろいろあるが、その一つに焼成後

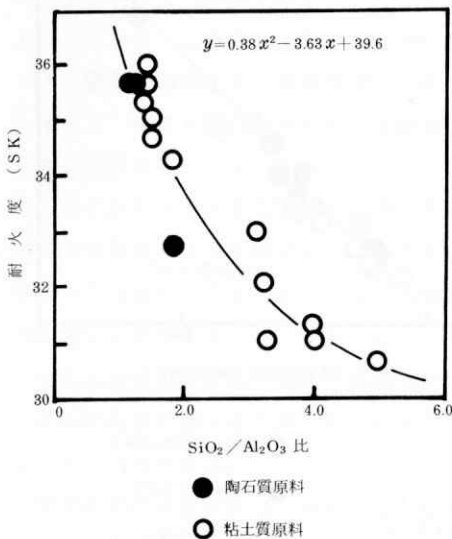


図3 化学分析値と耐火度との関係

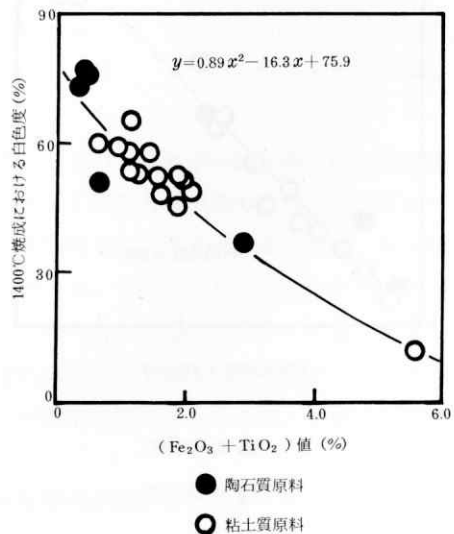


図4 化学分析値と白色度との関係

の素地の白さを上げることができる。一般に素地の着色は、原料中に含まれる不純物成分（鉄やチタン）が原因となるが、着色のメカニズムは複雑で、着色の度合いも焼成温度や焼成雰囲気によって大きく影響を受ける。本実験でもそれははっきり見られ、概して焼成温度が高いものほど白色度が下がる傾向にあったが、一部の試料では逆の傾向を示した。また、化学組成と白色度との関係も複雑を極めた。こうした中で、焼成温度 1400℃ で得られた白色度と鉄及びチタンの合計値との間に綺麗な相関関係が得られたことは注目されよう。

3-3-3 可溶性陽イオンと電気伝導度との関係

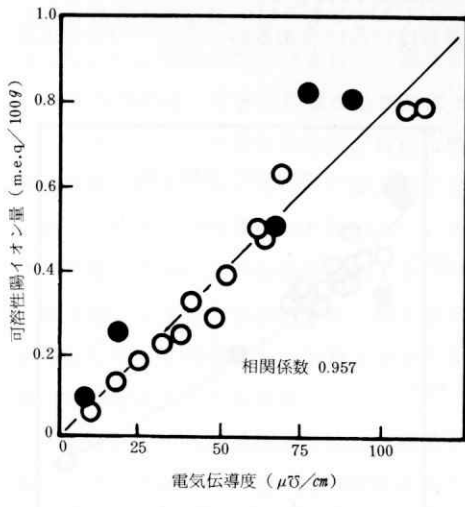
先の報文で、瀬戸地域の窯業原料の特徴を述べた際、可溶性陽イオン—電気伝導度の関係だけは、^(注1)地域的な差が見られず、また、鉱物組成の相違等に因らず一本の直線関係で示されることを明らかにしたが、この関係を更に広め、本実験に用いた原料及び坯土への適用の可否を検討してみた。その結果を図5及び図6に示す。

図5は、粘土及び陶石原料における関係で、図6は、磁器・半磁器系、マグネシア系及びアルミナ系坯土における関係を示したものである。いずれも極めて強い直線比例関係が得られ、電気伝導度は、原料、坯土を問わず溶出する可溶性陽イオンに大きく依存することが判った。

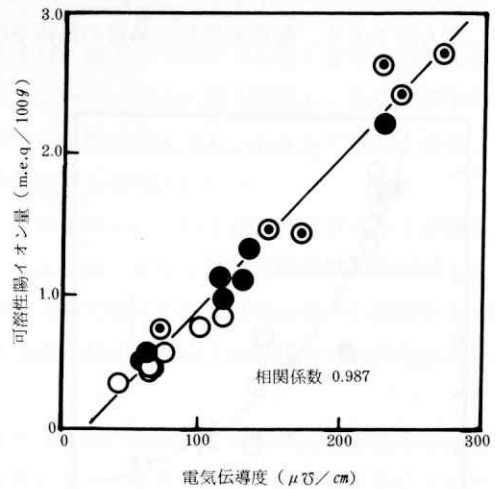
可溶性陽イオンが原土の分散性や可塑性に与える影響については、これまでに数々の検討がなされ、^(注12,13,14)原料の水簸及び製土、成形工程における現場管理の裏付けとなってきた。ここに示した可溶性陽イオン—電気伝導度の関係も、それらの工程管理の一手段として有力な手立てとなるよう。

3-3-4 坯土における焼成性状試験データの関係

坯土は、原料から調合されてできる。そして、成形と焼成という二つの大きな過程を経て一個の完成された製品となる。このうち、成形段階で問題となる可塑性や分散性の管理手段としては前節で取り上げたので、ここでは焼成段階での品質管理方法について述べる。



- 陶石質原料
- 粘土質原料



- 磁器・半磁器系坯土
- マグネシア系坯土
- アルミナ系坯土

図5 原料中の可溶性陽イオンと電気伝導度の関係、図6 坯土中の可溶性陽イオンと電気伝導度の関係

焼成性状を調べる試験は、焼成収縮率、吸水率、嵩比重や白色度の測定があるが、このうち、焼成収縮率—粘土含有量の関係と白色度—($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) 値の関係をすでに述べ、いずれも焼成温度 1400℃において高い相関関係があり、原料管理に有効であることを示した。

これらの関係は、坯土においても同様の傾向を示し、特に白色度—($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) 値において顕著であった。ただ、坯土では、最も高い相関関係の得られる焼成温度が坯土の種類毎に違い、磁器・半磁器系で最も高く、マグネシア系で最も低くなった。ちなみにそれらは、磁器・半磁器系が 1400℃、アルミナ系が 1300℃、マグネシア系が 1100℃であった。

一方、坯土全般に亘り共通した高い相関が得られたものとして、吸水率—焼成収縮率の関係がある。この場合は、焼成温度 1100℃において最も直線性が良かった。結果を図 7 に示す。

以上述べた七つの諸例は、いずれも相関関係が極めて顕著なもの（相関係数で 0.95 以上）を示したが、このほかにも高い相関関係が得られた例はいくつか挙げることができる。例えば、粘土質原料における粘土含有量—可塑性値—示差熱分析データとの相互関係、磁器・半磁器系坯土における分析成分中でアルカリ成分の含有量—焼成性状データの関係、長石質原料やマグネシア系坯土のような耐火度の比較的低い試料（SK 26 以下）における耐火度—加熱軟化性状との関係等にもはっきりと示され、陶磁器原材料の生産過程での品質管理面に広く応用でき、工程の省力化、品位の向上等を図るのに極めて有用となろう。

4. 蛍光 X 線分析法と品質管理への応用

4-1 蛍光 X 線分析法の原理と研究過程

ある物質に十分なエネルギー量を持つ X 線を当てると、そのエネルギーの一部は物質に吸収され、そこからさまざまな電磁波が発生する。その一つとして蛍光 X 線があり、これは元素ごとに固有の波長を有する X 線である。そこで、ある試料から放射された蛍光 X 線を分光し、その波長を調べれば試料に含まれる元素成分を検出することができる。この原理を応用した分析方法が蛍光 X 線分析法である。

蛍光 X 線分析法には、単に元素成分だけを調べる定性分析と、X 線の強度を測定して含まれる元素の割合まで調べる定量分析とがあるが、どちらの分析法も簡便にして正確、迅速に処理できることが利点である。

窯業原料の定量分析は、従来、JIS に基づく湿式化学分析法により行なわれてきた。この分析法は、あらゆる分析手段を通じて最も基礎的で正確無比の方法であるが、分析を終了するまで、試料の前処理も含めて約一週間の長期間を要する点が最大の欠点である。特に品質管理という面

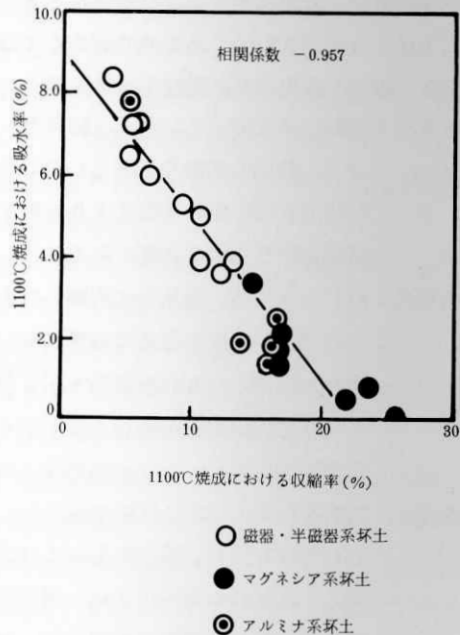


図 7 吸水率と焼成収縮率の関係

から捉えた場合、分析手法の簡便化及び迅速化は早急に解決せねばならぬ緊急課題である。こうした観点により蛍光X線分析法が注目され、その利点を生かして窯業原料への応用化が検討されてきた。

蛍光X線分析法は、元来、鉄鋼関係等では広く普及した分析法で、すでに規格化されているが、窯業原料への利用に当っては、今一つ問題点が指摘されていた。それは、窯業原料で対象となる元素はシリカやアルミナ等軽元素が多く、鉄鋼等の重元素成分と比べて分析精度が必ずしも良くなかった点である。加えて、窯業原料の多くは不均一な粉体試料であるがため、測定に当ってはこれを均斉化する過程が欠かせなかったことである。第一の分析精度の問題は、最新の装置の性能向上により解消されつつあるので、ここでは試料の調製問題について述べることにする。

現在、蛍光X線用試料の調製法は次の三つの方法が知られている。

- (1)粉末法：試料に適量のバインダー（結合剤）を加えて粉碎混合し、加圧成形して測定用試料とする。特別な装置を必要としない手軽な方法であるが、混合が不十分であったり、成形時の充填密度の差等により分析データの片よりが生じる虞があり、粉碎時間や成形手順を標準化する必要がある。
- (2)溶液法：試料を水や酸、塩基等に溶解したものを測定用試料とする。一般に窯業原料の場合、そのままでは酸や塩基に溶解しないため融剤による前処理が必要となる。このため、操作が煩雑となり分析誤差を招く原因ともなる。また、溶液とするため希釈倍率が高くなって検出限界が著しく低下する。更に、測定中の溶液の漏れやX線照射熱による気泡の発生等がトラブルの原因となり、その対策を十分立てる必要がある。
- (3)溶融法：試料を融剤と一定の比率で混合し、坩堝内で加熱溶融してガラスビード試料を作る。これを取り出し、場合によっては底面を研磨する等して測定用試料とする。ガラス化するため試料が均斉化され、構成鉱物の粒子形状等による影響が取り除かれる利点があるが、融剤の選択や希釈倍率、加熱方法等検討すべき課題は多い。また、ガラス試料は空気中では変質しやすく、取扱い並びに保管には注意を要する。

以上の方法は、それぞれに一長一短があるが、操作の容易さや測定データの安定性から、現在、溶融法が主流となりつつある。溶融法も、初期の段階では、ガラス化した試料を一旦微粉碎し、再度成形して用いていたが、この操作では迅速性に欠けるし、粉碎時の飛散による損失やコンタミネーション（不純物質の混入）が避けられない。他方、高温溶融したガラスを直ちに石墨等で作った鑄型に流し込む方法も試みられたが、習熟したテクニックを要し個人誤差を生む要素が大きい。

そこで、服部は、一度の溶融操作で試料が得られる方法を考案した。まず、溶融物を入れる坩堝兼鑄型を試作した。次に、融剤の選択と希釈倍率を決め、原料1に対して無水ホウ酸リチウム10が良いとした。これを約1000℃の電気炉で10分間加熱し、溶融した試料は炉から取り出して室温まで放冷し、透明なガラス円板試料が得られたとしている。

大森らは、溶融操作と冷却過程に改良を加え、試料を坩堝から剝し易くすると共に、高周波炉の導入により溶融時間の短縮を図った。

更に、杉崎らは、高周波炉による試料溶融の際に発生する泡の除去方法について述べ、データの再現性に配慮した。同時に測定値の補正計算方法について検討し、分析値の偏差を求めた。

X線測定値の取扱い及びデータの処理法については、これより先大野が詳しく解説している。
(注24)

4-2 実験方法と検量線の作成

本実験で対象とした原料及び坏土について蛍光X線分析法による測定を行い、品質管理面への応用化を試みた。

まず、測定用試料の調製法であるが、前節で述べた数々の文献を参考に主流を占める溶融法を採択した。その際、融剤としては、最も一般的に使用され、多くの文献で推奨されている無水ホウ酸リチウムを用いた。ただ、この試薬は、製造メーカーごと若干の品質の相違が認められ、溶融状態や溶融後のガラスビード試料の出来具合に微妙に影響を及ぼすことが指摘されている。ここでは、MERCK社製のもの(Spectromelt A10)を用いた。

試料と融剤の混合比率は、服部に従い試料0.3gに対して融剤3gとした。溶融には、迅速化の点で大変優れた高周波加熱炉^(注21)を用いた。これにより、加熱温度約1200℃、溶融時間3分で見事なガラスビード試料を作ることができた。溶融の際発生する泡については、高周波炉に揺蕩機構を組み込み、加熱と同時に坩堝を前後に傾けながら取り除いた。

加熱を終えた試料は、自然放冷して坩堝から取り出すが、その場合、ガラスの表面張力によって周辺部が盛り上がり、試料と坩堝の濡れが大きくなって剥離がスムーズに行かないことがある。加熱の段階で剥離剤(ハロゲン化物)を加える方法も提案されているが、汚染の心配が無いとは言えない。本実験では、フロンガス(フロン13B1)^(注25)を用い、冷却の途中で試料がまだ赤熱している段階で吹き掛けこれを防いだ。こうして、ほぼ100%失敗なく作製できた。

未知試料の分析に当っては、予め標準試料による検量線の作成が不可欠である。窯業原料用の標準試料としては、窯業協会、NBS(アメリカ国立標準局)及びBCS(イギリス分析標本事務所)から市販されており、本実験でもその中から15種類を選んだ。また、これらの範囲を越えるものについては、化学分析用の高純度試薬で補填し、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム及び重質マグネシアを調査して用いた。

試料のX線強度の測定では、一度に6個を装填し、このうち第1番目を基準試料として、その都度これとの強度比を求めた。このX線強度比に対して標準試料の既知分析値との関係をグラフに表わして検量線を作成し、統計的手法に従って標準偏差を求め、最小二乗法による一次回帰直線式と相関係数を算出した。

検量線は、被分析試料の分析範囲によって粘土・陶石用、長石用、珪砂用、マグネシア系坏土用、アルミナ系坏土用とし、それぞれにSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、MgO、Na₂O、K₂Oの各成分のものを作成した。その一部を図8～15に示す。

4-3 蛍光X線分析値と湿式化学分析値との比較

前節で作成した検量線を用いて、未知試料として粘土9種、陶石5種、長石4種、珪砂12種、坏土23種について蛍光X線分析を行い、別に湿式法により求めた化学分析値と比較した。結果を表1～5に示す。

この結果、双方の分析値は分析許容誤差範囲内でほとんど一致し、従来法である湿式化学分析法と比べても遜色がなく、十分な分析精度が得られることが証明された。

本分析法では、試料の調製、X線強度の測定並びにデータの計算処理という過程を経て結果を得る。このほか、粘土質原料のように灼熱減量の大きな試料では、一度仮焼しなければならないが、

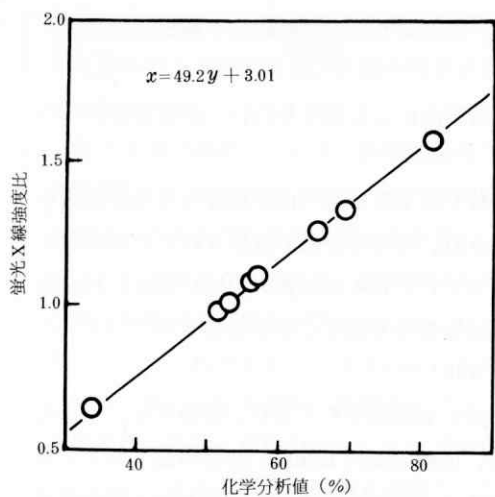


図8 粘土の SiO₂ 検量線

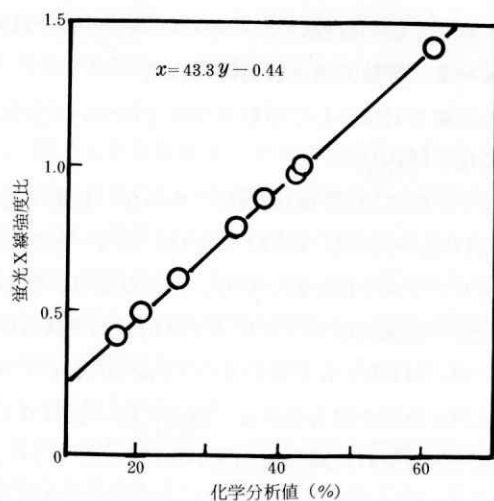


図9 粘土の Al₂O₃ 検量線

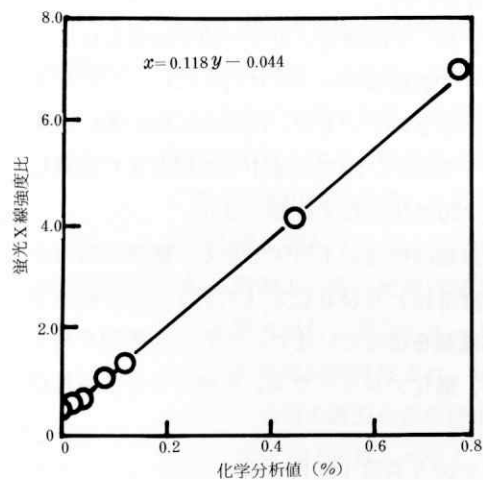


図10 珪砂の Fe₂O₃ 検量線

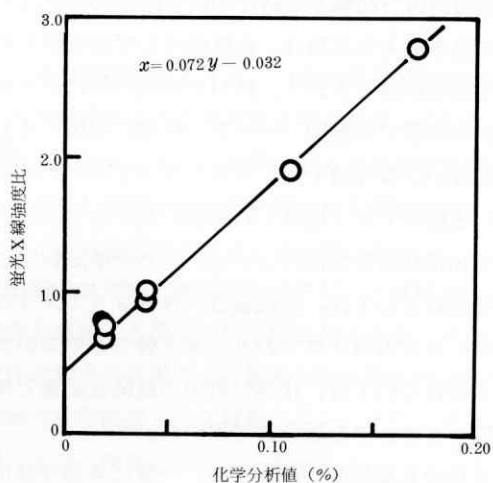


図11 珪砂の TiO₂ 検量線

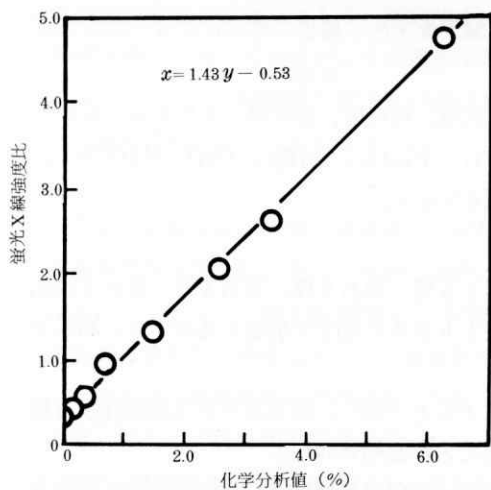


図12 長石の Na₂O 検量線

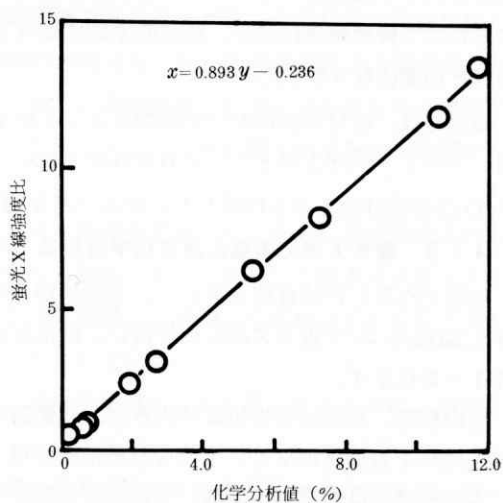


図13 長石の K₂O 検量線

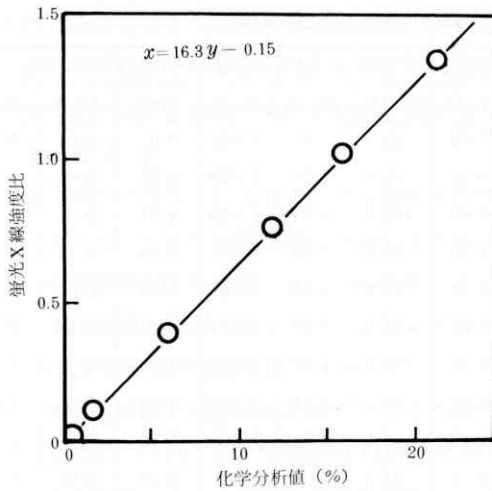


図 14 坏土の CaO 検量線

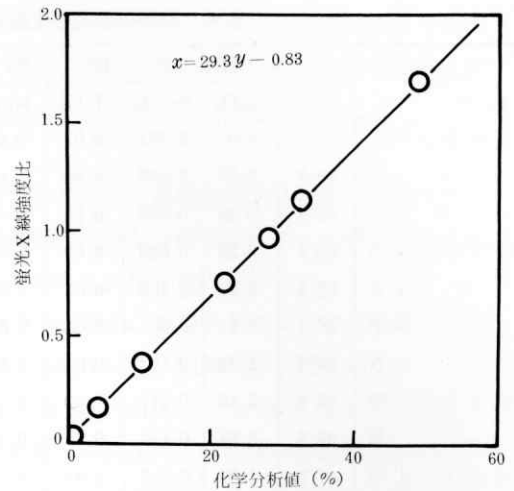


図 15 坏土の MgO 検量線

表 1 粘土の湿式法と蛍光 X 線分析法による分析値の比較

試料	分析法 灼熱 減量	湿式法 (%)								蛍光 X 線分析法 (%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
木節粘土	13.8	52.4	29.9	0.94	0.60	0.26	0.17	0.09	0.91	51.9	30.3	0.94	0.59	0.28	0.17	0.09	0.97
A 蛙目粘土	7.24	67.0	20.5	0.59	0.34	0.14	0.11	0.18	2.97	66.4	21.1	0.58	0.33	0.16	0.08	0.17	2.96
B 蛙目粘土	11.3	63.8	20.4	0.67	0.47	0.21	0.13	0.11	1.97	63.6	20.7	0.64	0.45	0.22	0.10	0.13	1.92
A 粗土	4.38	74.9	15.0	0.45	0.23	0.07	0.08	0.20	3.50	75.2	14.9	0.41	0.23	0.09	0.02	0.22	3.31
B 粗土	6.27	71.4	18.0	0.65	0.51	0.10	0.13	0.12	1.90	71.7	17.7	0.64	0.49	0.11	0.11	0.21	1.84
西山B蛙目粘土	6.24	72.4	18.3	0.79	0.48	0.06	0.12	0.07	1.04	72.6	18.0	0.76	0.47	0.08	0.10	0.12	1.12
白土	7.57	67.6	20.8	0.84	0.71	0.10	0.19	0.08	0.99	67.6	20.7	0.83	0.71	0.11	0.18	0.07	1.11
黄土	4.97	70.6	15.1	4.90	0.73	0.07	0.50	0.06	2.19	70.7	14.9	4.88	0.71	0.10	0.48	0.11	2.20
中国木節粘土	15.8	47.2	33.2	0.96	0.41	0.14	0.15	0.04	0.58	47.0	33.4	0.98	0.41	0.17	0.14	0.26	0.57

表 2 陶石の湿式法と蛍光 X 線分析法による分析値の比較

試料	分析法 灼熱 減量	湿式法 (%)								蛍光 X 線分析法 (%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
瀬戸カオリン	10.1	52.4	30.2	2.19	0.67	0.11	0.24	0.19	3.54	52.5	29.7	1.96	0.62	0.13	0.22	0.21	3.58
河東カオリン	12.5	46.4	37.7	0.39	0.04	1.16	0.25	0.76	0.74	45.2	37.1	0.39	0.04	1.11	0.26	0.63	0.69
ニュージーランド カオリン	14.3	47.7	36.9	0.22	0.08	0.08	0.01	0.04	0.03	47.8	36.1	0.22	0.08	0.02	0.10	0.06	0.00
天草陶石	3.01	79.9	13.1	0.58	0.01	0.06	0.06	0.06	2.63	80.8	13.4	0.59	0.01	0.04	0.10	0.06	2.47
村上粘土	3.46	72.0	18.4	0.27	0.14	0.14	0.98	0.47	3.90	70.7	18.2	0.26	0.13	0.14	0.86	0.43	3.73

表 3 長石の湿式法と蛍光 X 線分析法による分析値の比較

試料	分析法	湿式法 (%)						蛍光 X 線分析法 (%)					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
対州長石		79.6	12.4	0.07	0.10	5.82	0.39	80.0	12.4	0.06	0.10	5.06	0.34
大平長石		67.0	18.1	0.07	0.03	3.09	10.3	67.2	18.3	0.05	0.01	2.89	10.0
インド長石		66.3	19.0	0.08	0.00	4.02	10.3	66.8	19.0	0.06	0.01	3.34	10.6
浮選長石		66.6	17.9	0.06	0.00	0.94	14.0	67.2	18.0	0.05	0.02	0.90	13.7

表4 珪砂の湿式法と蛍光X線分析法による分析値の比較

試料	分析法	湿式法 (%)						蛍光X線分析法 (%)					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
光学ガラス A		99.9	0.07	0.001	0.01	0.00	0.00	99.2	0.05	0.001	0.01	0.04	0.00
“ B		99.8	0.04	0.003	0.00	0.00	0.01	99.3	0.01	0.003	0.01	0.03	0.00
“ C		99.9	0.08	0.003	0.00	0.01	0.00	100.1	0.00	0.003	0.01	0.02	0.00
板ガラス S G		95.4	2.26	0.080	0.04	0.08	1.50	95.4	2.24	0.081	0.04	0.12	1.34
“ S Z		95.3	2.02	0.102	0.06	0.06	1.23	95.8	2.16	0.103	0.06	0.06	1.17
“ N P		96.4	2.01	0.091	0.05	0.04	1.28	96.4	1.97	0.081	0.04	0.13	1.17
“ K N		96.4	1.80	0.102	0.04	0.06	1.17	96.6	1.90	0.102	0.04	0.10	1.10
壘ガラス W		95.8	2.48	0.042	0.02	0.10	1.93	95.2	2.41	0.042	0.01	0.13	1.86
“ B		92.8	3.54	0.174	0.14	0.16	2.58	93.0	3.64	0.168	0.13	0.15	2.44
水ガラス 4号		97.7	1.09	0.025	0.01	0.03	0.74	97.9	0.98	0.024	0.00	0.04	0.69
“ 5号		97.8	1.14	0.026	0.01	0.03	0.92	97.1	1.18	0.024	0.00	0.07	0.87
鑄物砂 6号		92.0	3.08	0.803	0.70	0.16	2.04	93.6	2.94	0.775	0.76	0.14	1.97

表5 坯土の湿式法と蛍光X線分析法による分析値の比較

試料	分析法	灼熱 減量	湿式法 (%)								蛍光X線分析法 (%)							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
磁器 - 1		5.2	66.4	21.4	0.30	0.09	0.48	0.08	1.39	4.21	66.1	21.7	0.28	0.10	0.57	0.12	1.59	4.46
	- 2	4.9	72.5	18.5	0.40	0.07	0.17	0.09	0.61	2.67	72.6	18.4	0.37	0.07	0.21	0.11	0.67	2.53
	- 3	5.1	68.7	19.9	0.54	0.15	0.37	0.13	1.04	3.48	69.1	19.9	0.54	0.14	0.39	0.13	1.12	3.50
	- 4	5.3	67.1	21.1	0.60	0.27	0.36	0.13	1.11	3.70	67.4	20.8	0.61	0.26	0.39	0.11	1.32	3.75
	- 5	5.1	67.6	20.5	0.55	0.25	0.36	0.11	1.38	3.83	67.7	20.3	0.55	0.25	0.37	0.11	1.53	4.16
	- 6	5.3	70.3	17.7	0.57	0.25	0.42	0.26	1.07	3.99	69.8	18.5	0.57	0.24	0.41	0.27	1.18	3.78
	- 7	5.9	67.7	21.5	0.17	0.08	0.18	0.02	1.27	2.25	68.5	21.7	0.14	0.08	0.15	0.05	1.34	2.14
半磁器 - 1		6.0	71.1	18.7	0.46	0.27	0.13	0.09	0.68	2.03	71.2	18.9	0.47	0.28	0.16	0.08	0.72	2.19
	- 2	7.2	68.6	20.6	0.24	0.20	0.12	0.07	0.91	1.70	68.2	21.1	0.25	0.20	0.16	0.09	1.02	1.75
	- 3	8.1	65.6	22.5	0.24	0.20	0.08	0.06	0.88	1.54	65.8	23.0	0.27	0.20	0.11	0.06	1.01	1.55
白雲陶器 - 1		17.0	53.5	14.4	0.34	0.24	8.68	4.63	0.07	0.78	53.8	15.1	0.33	0.25	8.19	4.49	0.05	0.77
	- 2	18.8	50.5	13.3	0.36	0.26	10.4	5.07	0.05	0.80	51.1	13.8	0.35	0.24	9.75	5.03	0.05	0.82
	- 3	15.3	56.7	14.4	0.38	0.27	10.6	1.02	0.05	0.85	56.9	15.1	0.36	0.25	10.2	1.02	0.01	0.82
コーディエライト - 1		7.6	47.1	30.8	1.50	0.51	0.44	9.41	0.15	0.88	46.6	31.6	1.54	0.52	0.49	9.40	0.16	0.91
	- 2	5.8	49.9	31.0	0.83	0.38	0.59	9.30	0.20	0.48	49.3	32.2	0.86	0.39	0.57	9.19	0.15	0.49
ステアタイト		8.6	56.3	3.97	0.22	0.08	1.41	27.4	0.06	0.22	56.3	4.33	0.20	0.07	1.39	26.8	0.05	0.20
フォルステライト		3.6	42.0	6.13	0.32	0.16	0.38	45.8	0.04	0.14	41.4	6.32	0.27	0.15	0.39	44.9	0.11	0.12
アルミナ磁器 - 1		4.5	37.0	51.2	0.42	0.22	0.08	0.09	0.84	3.98	36.0	51.9	0.42	0.20	0.14	0.04	0.89	4.05
	- 2	7.5	22.5	59.7	0.37	0.21	2.39	1.87	0.17	0.43	23.3	59.8	0.37	0.20	2.20	1.55	0.18	0.41
	- 3	4.2	9.81	76.9	0.14	0.10	1.96	0.77	0.18	0.21	9.66	77.3	0.16	0.10	2.01	0.97	0.20	0.19
	- 4	4.0	9.28	77.2	0.13	0.09	1.96	0.03	0.26	0.32	9.52	78.5	0.16	0.09	2.00	0.12	0.27	0.29
	- 5	3.4	8.47	85.5	0.16	0.09	0.22	1.15	0.18	0.18	8.33	86.2	0.18	0.08	0.30	1.06	0.26	0.20
	- 6	2.5	6.49	87.1	0.14	0.08	0.15	0.95	0.22	0.14	6.91	88.6	0.15	0.07	0.22	1.17	0.26	0.12

それらを含めても分析に要する時間は一試料につき半日以内である。従来の湿式法による分析が一週間の手間と時間を要した点を考慮すれば遥かに早く、簡便かつ迅速な分析法として、原料並びに坯土の品質管理面に果たす功績は限りなく大きい。

5. まとめ

瀬戸地区で使用されるさまざまな陶磁器原料の特性を把握し、基礎性状試験を通じて得られたデータから、それらの相関関係を調べると共に、簡便かつ迅速な分析手法によって原料並びに坯土の品質管理方法を検討した。その結果、次の事項が明らかになった。

- (1) 粘土を含む原料では、ノルム計算より求めた粘土含有量と、粒度分析で得られた粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の含有率及び焼成温度 1400°C における収縮率との関係に高い相関関係が得られた。
- (2) 化学分析値と基礎性状試験データとの関係では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と耐火度の関係及び $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 値と焼成温度 1400°C における白色度との関係に高い相関関係が得られた。
- (3) 可溶性陽イオンと電気伝導度の関係は、原料、坯土を問わず極めて高い相関関係が得られた。
- (4) 坯土では、吸水率と 1100°C における焼成収縮率との関係に高い相関関係が得られた。
- (5) 簡便かつ迅速な分析法として蛍光X線分析法を検討し、原料及び坯土の管理分析手段として極めて有用であることが判った。

以上の諸関係を利用することにより、原料品質を決める各種試験法の合理化や分析時間の大幅な短縮化が図られ、作業効率の向上を促し、品質管理面に大きく貢献するものと思われる。

謝 辞

本報告は、愛知県瀬戸窯業技術センターにおいて実施した昭和57年～59年の研究成果を纏めたものである。

実験にあたり、有益な助言と指導を賜わり、また、一部の実験の手伝いをして頂いた田中愛造、伊藤政巳、矢野強、水野修の各位に深謝します。

また、実験用試料の提供に協力して下さった愛知県陶磁器工業協同組合、関西窯業(株)、共立窯業原料(株)、吾周製陶所、三郷珪砂(株)、鈴木珪砂(株)、東春陶料(有)、東洋コーテッドサンド(株)、日豊珪砂(株)、日本珪砂(株)、(有)丸石製土工場、丸ス釉業(有)、山中陶土(有)の各社の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 注1. 山田義和：「瀬戸地域の窯業資源とその特徴について」 愛知県陶磁資料館研究紀要 5 71～84 (1986)
- 注2. J I S Z 8801 標準ふるい (1982)
- 注3. Andreasn : Zement 30 & 31 (1930)
- 注4. J I S M 8512 耐火物原料の耐火度試験法 (1970)
- 注5. A. Atterberg : Inter. Mitt. Bodenk. 1 4～37 (1911)
- 注6. K. Pfefferkorn : Sprchsaal 57 297～299 (1924)
- 注7. J I S A 1205 土の液性限界試験方法 (1980) 並びに J I S A 1206 土の塑性限界試験方法 (1970) から可塑性指数を求める方法
- 注8. 金岡繁人、芝崎靖雄、前田武久、渡村信治、照屋善義、神野好孝：「陶磁器素地のPfefferkorn法お

- よびAtterberg法による可塑性の評価」 粘土科学 21〔2〕 37～46 (1981)
- 注9. J I S R 2205 耐火れんがの見掛気孔率、吸水率及び比重の測定方法 (1974)
- 注10. J I S P 8123 紙及びパルプのハンター白色度試験方法 (1961)
- 注11. 例えば、素木洋一 セラミック外論 (I) 22～24 (1966)
- 注12. 前田武久、堀尾正和、渡村信治、芝崎靖雄、平野直樹：「粘土の分散状態と可溶性陽イオン」 第28回名工試研究発表会予稿集 40～41 (1980)
- 注13. 堀尾正和、前田武久、渡村信治、芝崎靖雄：「粘土(原土)の分散特性と可溶性イオンの関係」 第30回名工試研究発表会予稿集 41～42 (1981)
- 注14. 前田武久、伊藤秋男、芝崎靖雄、平井敬祐：「磁器素地の品質管理」 第36回名工試研究発表会予稿集 43～44 (1984)
- 注15. J I S M 8852 けい石分析方法 (1976)
- 注16. J I S M 8853 長石分析方法 (1976)
- 注17. J I S M 8854 耐火粘土分析方法 (1974)
- 注18. J I S G 1256 鉄及び鋼のけい光X線分析方法 (1973)
- 注19. ROSE, H. J., ADLEF, I. & FLANAGAN, F. J.: "X-ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals." Applied Spectroscopy, Vol. 17 No. 4 81～85 (1963)
- 注20. NORRISH, K. & HUTTON, J. T.: "Preparation of samples for analysis by X-ray fluorescent spectrography." Divl. Rep. Soils CRIRO 3/64. (1964)
- 注21. 服部仁：「蛍光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調製法」地質調査月報 Vol. 22 No. 3 103～116 (1971)
- 注22. 大森貞子、大森江い：「岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法」—第1報 ガラス円板作成について— 地質調査所月報 Vol. 27 No. 4 195～211 (1976)
- 注23. 杉崎隆一、下村孝行、安東和人：「蛍光X線による珪酸塩岩石の主成分元素の自動分析」地質学雑誌 Vol. 83 No. 11 725～733 (1977)
- 注24. 大野勝美：「けい光X線分析データの統計的処理法」分析化学 Vol. 18 1510～1523 (1969)
- 注25. 理学電機㈱：「蛍光X線分析装置取扱いマニュアル」 (1982)