

三 窯 試 研 究 報 告

No. 3

1 9 6 7

三 重 県 窯 業 試 験 場

目 次

1. 伊勢けい砂を用いたさめ肌釉の試作研究

中 崎 慧 ・ 谷 本 藤四郎・・・・・・・・・・ 1

2. よう素法によるフリット中のほう酸の迅速定量法

林 君 也・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21

3. 赤万古原料土および素地土の物性について

後 藤 繁 策 ・ 熊 野 義 雄・・・・・・・・・・ 35

“伊勢けい砂”を用いた“さめ肌釉”の試作研究

中崎 慧・谷本藤四郎

1. ま え が き

津市半田一帯に存在する通称“伊勢けい砂”については、かつて数年前当三重県窯業試験場で軽量レンガの主原料として研究されたこともあるが、その他ではかなり鉱量が豊富であるにもかかわらず、わずかに精米精炭用みがき砂等以外には、あまり利用されているようには聞いていない。

そこで県内産未利用資源の活用の一環として、その特性を生かして、“さめ肌釉”への利用に関する研究を行なった。

“さめ肌釉”とは、写真1、4等に示すような特殊き裂釉で、従来より興味ある装飾釉の一種となっているものである。

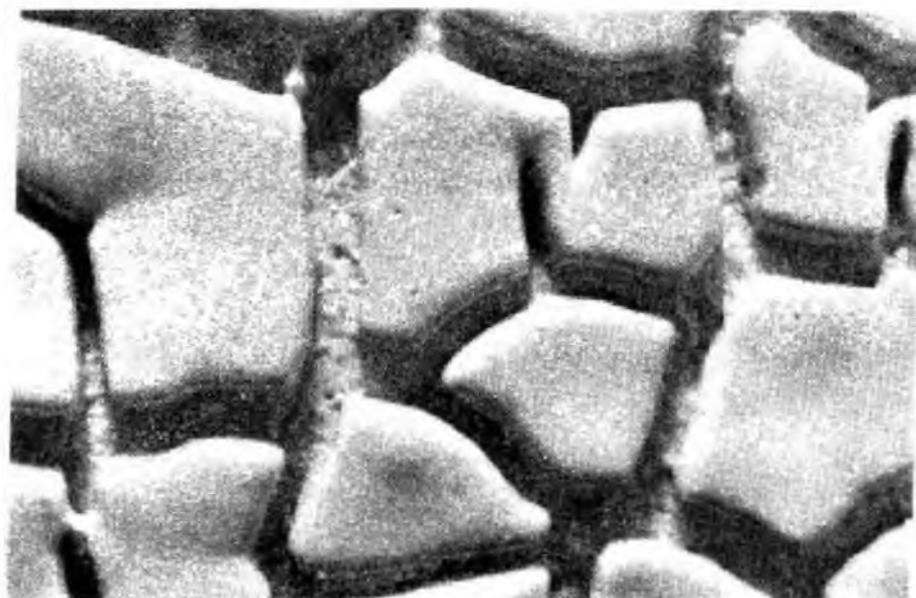


写真1. さめ肌釉（釉単位）

“伊勢けい砂”に1、2の副原料を添加することによって、効果的な結果が

得られたので、次にそれらの詳細について報告する。

2 釉 原 料

2.1 伊勢けい砂（以下本文中 I と略記する場合もある。）

2.1.1 位置交通

位置交通図は、図 1 のとおりである。近畿日本鉄道津新町駅北側の県道を西へ約 400 メートル、左折し、南々西へ約 2.2 キロメートルの県道東側が採掘場で、写真 2 は県道より S 社に通ずる私道及び粉砕、乾燥場である。



写真 2. S 社の採掘場入口

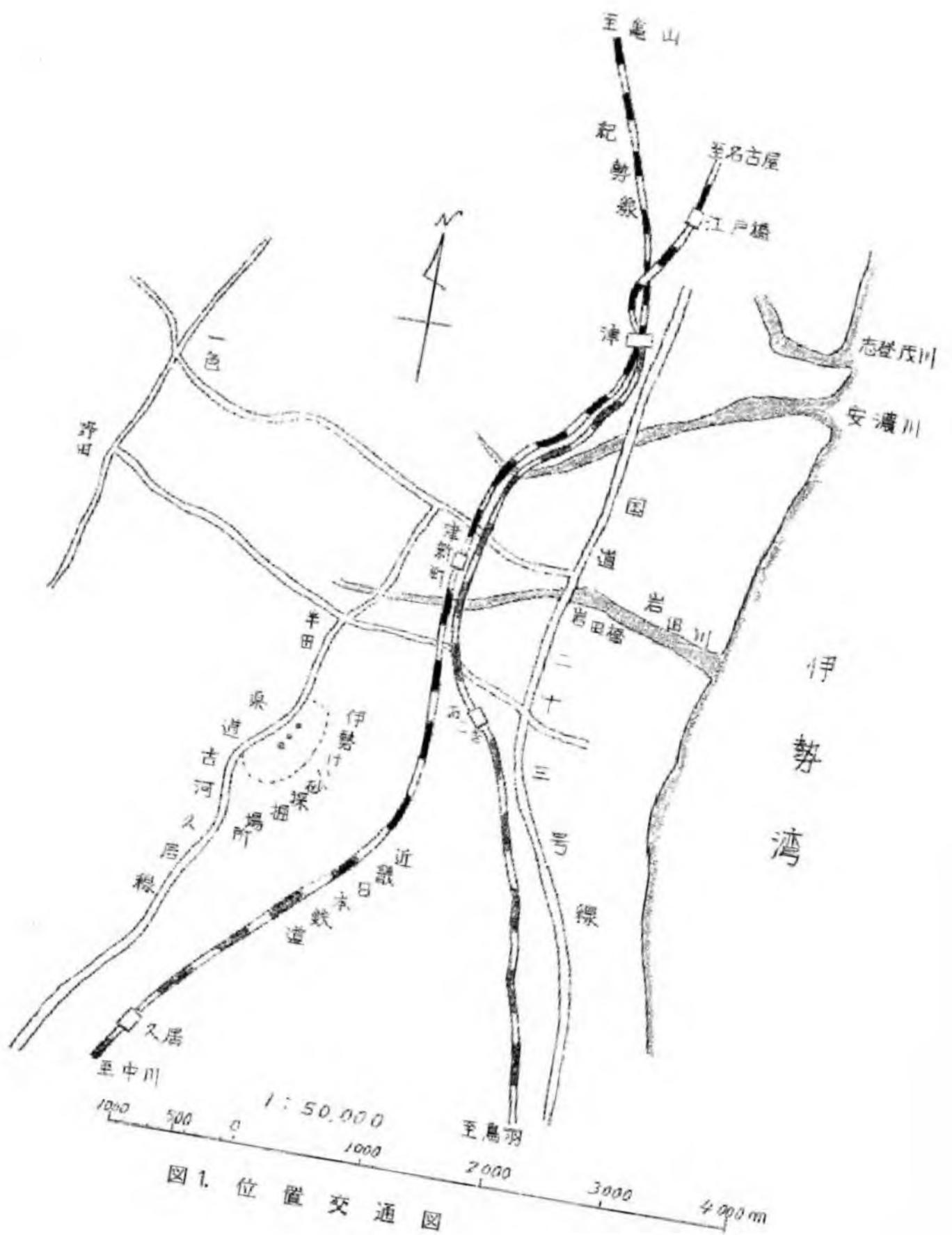


図1. 位置交通図

写真3はK社の採掘場入口を示す。



写真3 K社の抗道入口

2.1.2 外 観

乾燥物は、わずかに灰色をおびた白色粉末である。

2.1.3 粒 度

60℃に20hr乾燥したものを、200gをひょう量し、ふるい振とう機で10minふるい分けを行った。結果を表1及び図2，A，Bに示す。

表1. 粒度分布（JIS標準ふるい）

ふるい目の開き(μ)	44以下	44～62	62～88	88～105	105～149	149～177	177～200	200～350	350～500
重量百分率 (%)	49.9	22.3	18.2	4.3	2.9	0.7	0.8	0.3	0.6

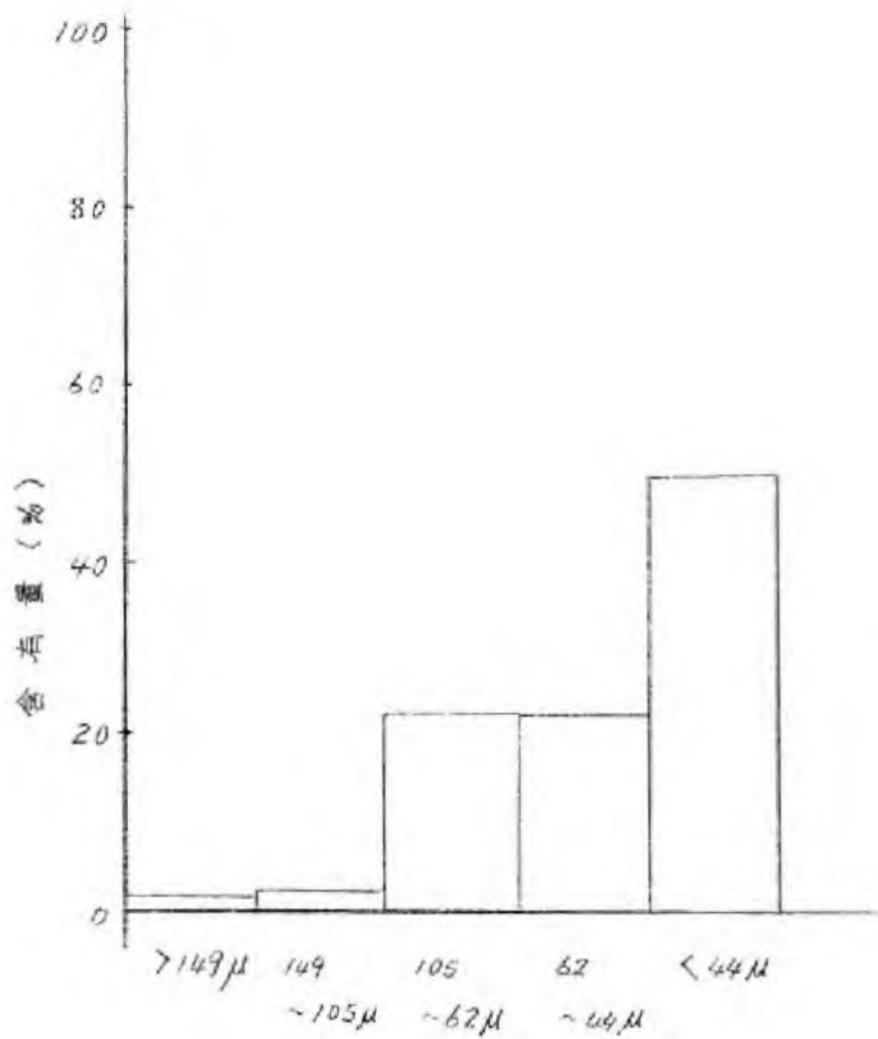


图2.A 粒度分布图

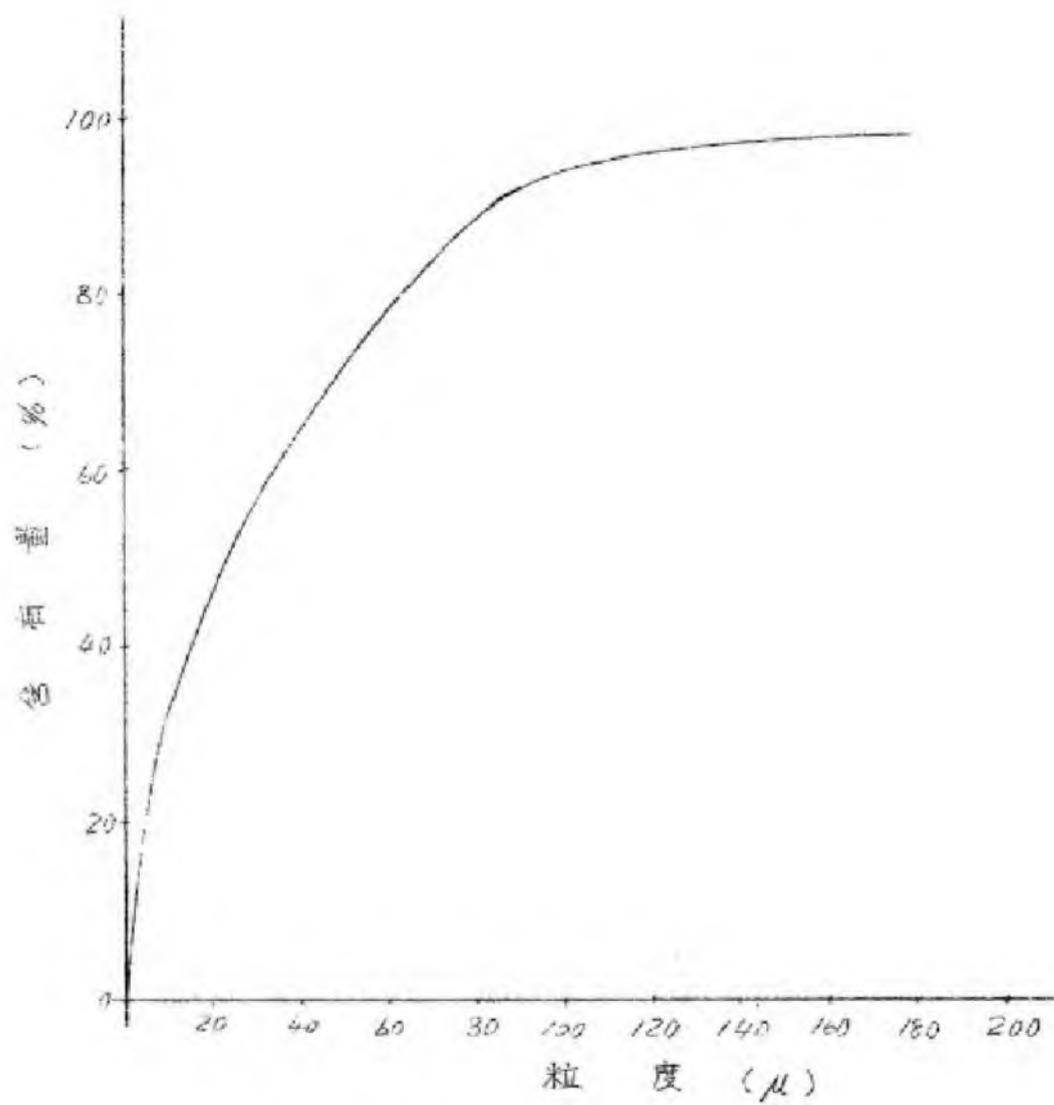


圖 2.B 粒度累積曲線

2.1.4 化学組成

化学組成およびこれらの値より誘導した釉式は、表2 A, Bに示すとおりである。

表2. A. 伊勢けい砂の化学組成

原料名	符号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L.	合計	備考
伊勢けい砂A	I A	71.95	12.88	1.34	0.44	0.24	5.50	3.25	4.31	99.90	昭和33年 採集物
伊勢けい砂B	i B	71.92	13.31	0.67	0.45	0.40	5.50	3.00	4.60	99.85	昭和41年 採集物

B. 釉 式

IA	0.469K ₂ O	1.012Al ₂ O ₃	9.615SiO ₂	IB	0.468K ₂ O	1.044Al ₂ O ₃	9.604SiO ₂
	0.420Na ₂ O				0.387Na ₂ O		
	0.062CaO				0.064CaO		
	0.049MgO				0.081MgO		
	0.066Fe ₂ O ₃		0.032Fe ₂ O ₃				

2.1.5 鉱物分析

2.1.5.1 X線回折 X線回折の結果を図3に示す。石英の存在は著明に認められるが、その他曹長石や正長石等も存在するらしい。カオリン系鉱物のピークは明確でなく、図形からみて、もし存在しても結晶度がきわめて低いものと思われる。

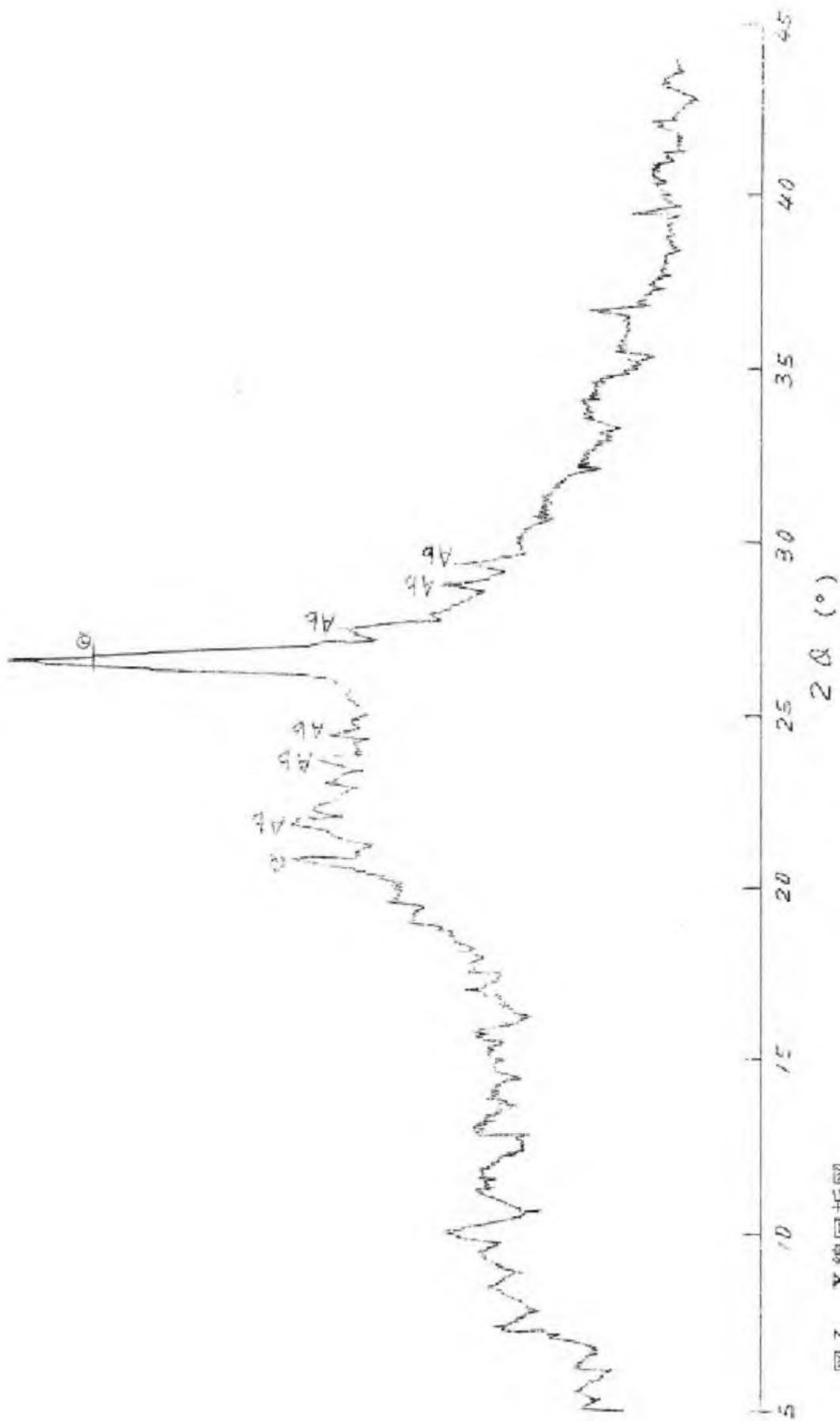


图3. X線回折图

Q: 石英
A b: 曹長石

条件: Target: Cu
Filter: Ni
Voltage: 38KV
Current: 12mA

Full Scale: 200%
Time Constant: 2.5 sec
Scanning Speed: 2°/min
Chart Speed: 2 cm/min

Divergency: 1.5°
Receiving Slit: 0.5°
Scatter Slit: 2mm

2.1.5.2 示差熱分析 示差熱分析の結果は図4のとおりで、特に特徴のある曲線は得られなかった。



図4. D.T.A.曲線

2.1.5.3 顕微鏡観察

顕微鏡観察によれば、直交ニ科尔下では、複屈折を認めるものが極めて少く、コンスコープ検鏡の結果からしてもこれらはガラス物質と判定できた。

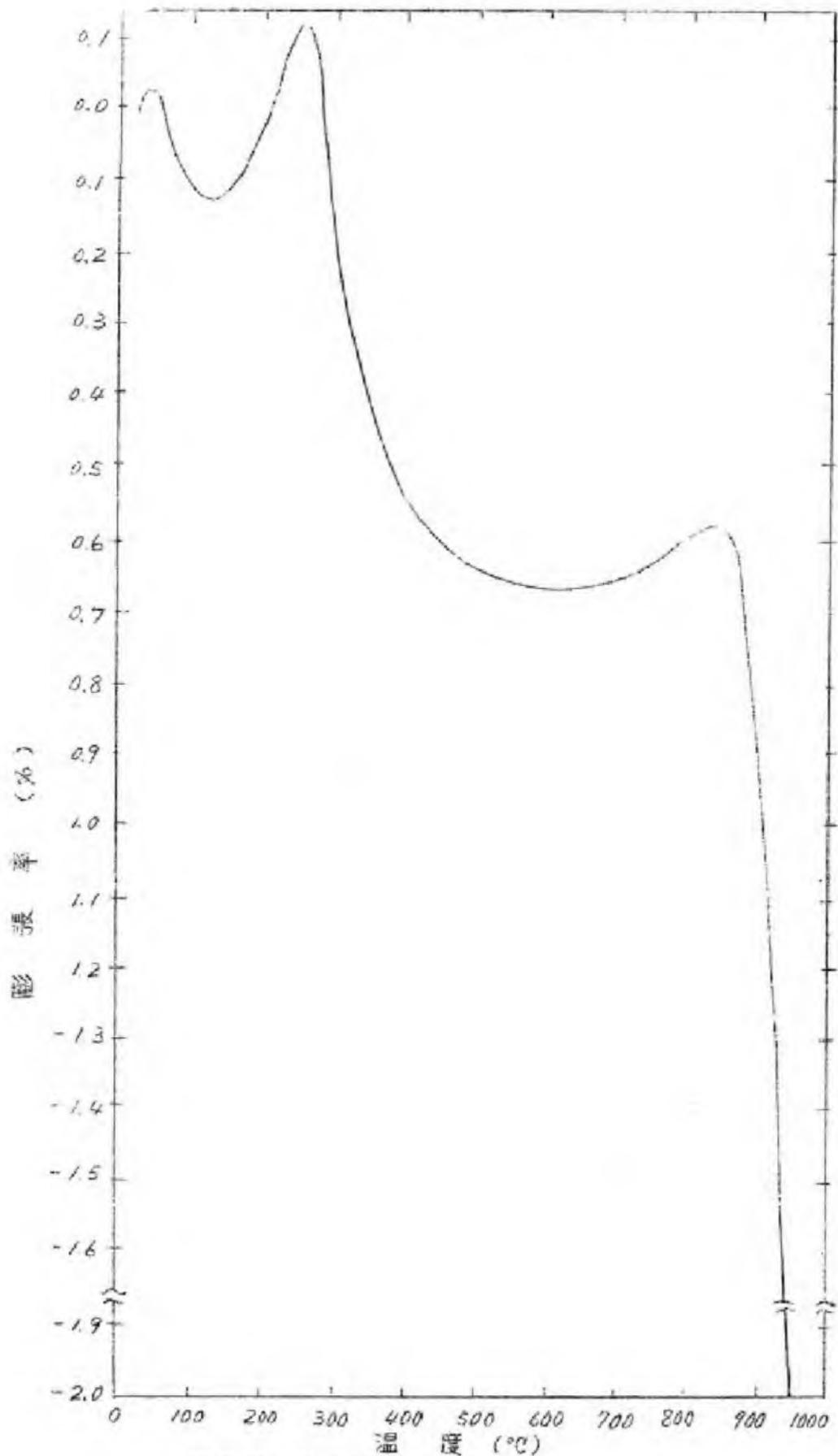
以上の結果から“伊勢けい砂”は、成因的には浮石質凝灰岩といえる。このことはまた竹原¹⁾の報告と一致する。

2.1.6 耐火度

JIS R2204に準じて行った。ただし小形コーンで、SiC発熱体電気炉を用いた。結果は8K7である。

2.1.7 加熱膨張収縮性

熱膨張収縮曲線は図5に示すとおりで、約850°Cから急激に収縮するのが特徴である。



第5圖 熱膨脹收縮曲線

2.2 ジルコンフラワー（以下本文中ZFと略記する場合もある）

2.2.1 化学組成

化学組成は表3に示すとおりである。

表3. ジルコンフラワーの化学組成

原料名	符号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	合計	備考
ジルコン フラワー	ZF	35.55	0.20	0.17	0.08	64.01	100.01	金生興業製 A-Pax45M

2.3 平津長石（以下本文中HFと略記する場合もある）

2.3.1 化学組成

化学組成およびその値より誘導した釉式は表4.A, Bに示すとおりである。

表4. A. 平津長石の化学組成

原料名	符号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L.	合計	備考
平津 長石	HF	65.99	19.92	0.03	0.57	0.42	6.34	5.85	0.42	99.54	大津市石山 平津町 井上産業製

表4. B. 釉 式

0.370	K ₂ O	} 1.053	Al ₂ O ₃	} 6.032	SiO ₂
0.517	Na ₂ O		} 0.001		Fe ₂ O ₃
0.055	CaO				
0.058	MgO				

3 素地用はい土

素地用はい土は、伊賀焼陶磁器工業協同組合製土工場のものを使用した。このはい土の製造方法は次のようである。

伊賀焼鉾山青岳採掘場その他で採掘された、蛙目質粘土約90%と木節質粘

土約10%とを1トン用トロンメルを用い、水分約150%で約1時間湿式粉碎し、六角回転ふるい(60目)でけい砂分を分離する。泥しょう分は沈でん槽で上水を流去する。

濃縮した泥しょうは、さらにかくはん槽で充分かくはんした後、フィルタープレスで脱水し、ケーキを模型土練機でね練したものである。

可塑性はかなり大きく、水分は約24%である。

3.1 化学組成

化学組成、およびその値より誘導した実験式、示性値を表5.A, B, Cに示す。

表5. A. 素地用はい土の化学組成

原料名	符号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L.	合計
工業組合 はい土	K.B	57.53	25.05	1.76	0.42	0.42	2.98	0.61	10.94	99.71

表5. B. 実験式

0.124 K ₂ O	}	0.958 Al ₂ O ₃	}	3.73 SiO ₂	
0.039 Na ₂ O				}	2.36 H ₂ O
0.029 CaO					0.042 Fe ₂ O ₃
0.039 MgO					

表5. C. 示性値

粘土質物	石英	長石
50.72	17.98	24.97

4 釉調製の予備試験

4.1 台素地の作成

上記(3)素地用はい土を用い、石膏型手起しによって、 $30 \times 50 \times 3$ (mm) の粘土板を作成し、乾燥、素焼して台素地とした。

成形上最良の可そ水分は24%で、乾燥収縮は7.9%、成形時より素焼に至るまでの収縮(800℃)は9.0%であった。

4.2 釉試験

4.2.1 調合範囲

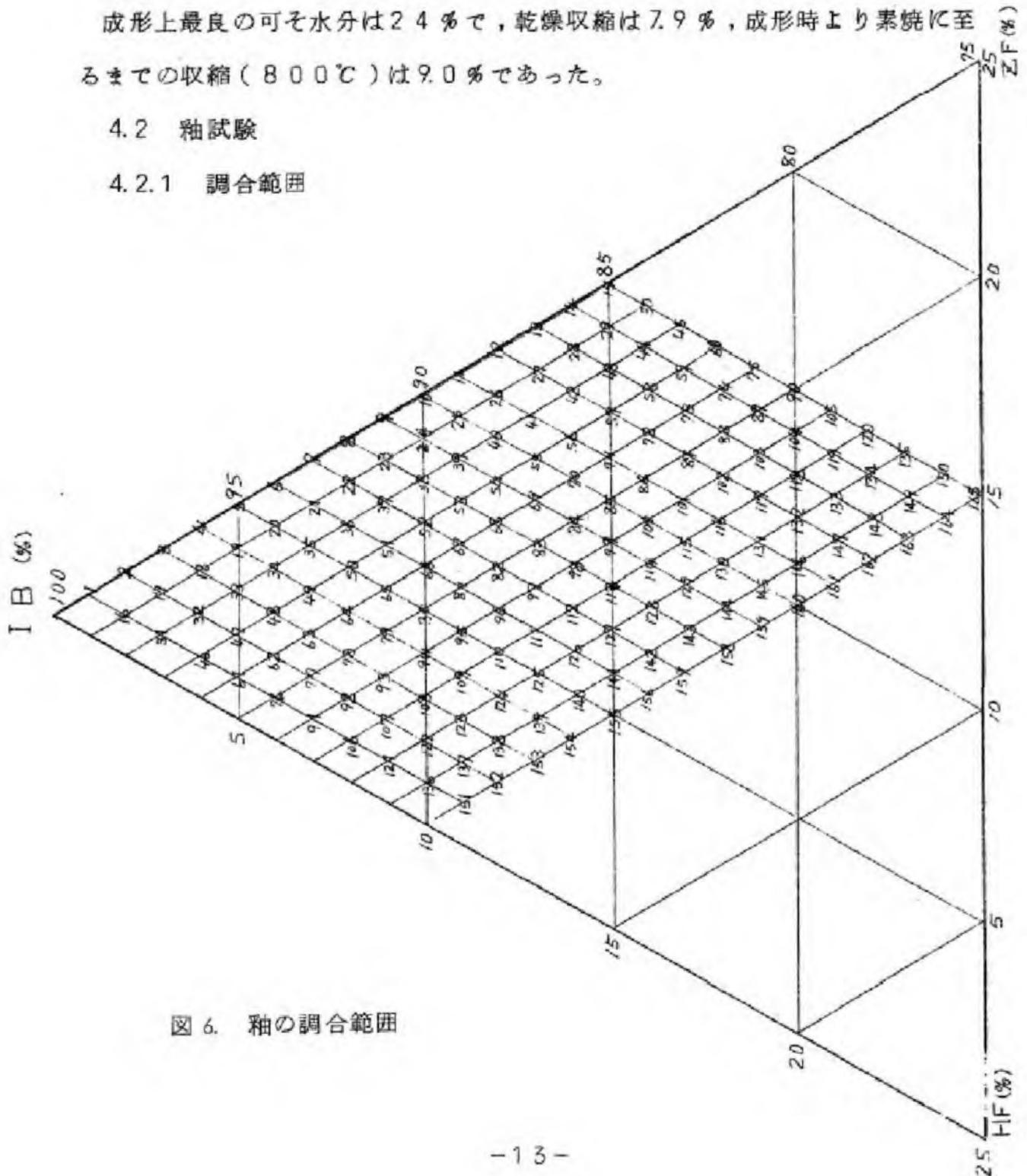


図 6. 釉の調合範囲

調合範囲は図6で示すように、IB 75~100(%)、HF 0~10(%)、ZF 0~15(%)で165種類をとった。調合率の変化を普通より細分(1%置換)したのは、わずかな変化率によっても釉調に与える影響が大きいと思われたからである。

それぞれを、らいかい機により約5分間湿式細摩し、上記(4.1)で準備した台素地上に施釉する。たゞしこの場合、施釉の厚みは、0.5mm、1mm、2mmの3種とした。理由は、“さめ肌釉”におけるき裂の状態が、施釉の厚みに大きく影響されるものと、思われたためである。次にこれらを、SiO₂発熱体電気炉でSK7に酸化焼成した。

4.2.2 焼成過程の観察

“さめ肌釉”の最も特徴であるき裂に着目し、加熱にともなう釉の変化状態過程を観察した結果は次のようである。

すなわち 約1000℃でき裂が入り始め、約1100℃で明らかに釉単位(焼成によって釉が収縮し、素地に密着した一個一個の多角形状の釉部分を、仮りに名付けたもので、これらの集合状態は前出の写真1に示す。)の生成が認められた。

このき裂の発生原因としては、

i) 先の(2.1.7)で述べたとおり、約850℃で現われる急激な収縮によって、すでにき裂の下地が発生しており、これが急速に成長すること。

ii) 化学組成からもわかるように、比較的けい酸分が多いので、熔融した場合の表面張力が大きいことなどが主なものと思われる。

4.2.3 結果および考察

IB単味の焼成呈色はあめ色であるが、ZFが増加すると、次第に黄灰色を帯びてくる。また同時に熔融は困難となり、き裂も明確に“角ばって”くる傾

向を示す。この場合、たとえば試験体の縁部では、台素地からはく離し易くなる。釉の表面張力が大きく、従って台素地に対する接着力が小さいためと思われる。しかしHFが増加すると、この傾向は少なくなり、き裂は丸みを持ってくるが、添加量は約10%が最大で、それ以上では効果が小さくなることが認められる。

一方ZF5~15%の添加すると焼成範囲はSK8~10に広がる傾向にある。

総合的に見て、はく離もなく、釉単位の角が丸みを帯び、かつ適当な熔融状態を示したものの内、No84は特に良好であった。

写真1(前出)はその状態を示したものである。

全体的な釉調としては、あたかもめん羊の毛並みのような感覚を与えるものと思われたので、次にめん羊の置物台素地を作成し、器物への応用試験を行った。

5 応用試験

5.1 釉の調整

上記釉試験(4.2)中、特に良好なNo84の釉について、30kg用トロシメル(内径430mm, 43rpm)を用いて、30kg作成した。

条件は水分約50%, 時間約20hrで、比重1.58, 濃度53度B°に調製した。

5.2 素地試験台の作成

はい土はよく混練し、まず25mm厚の粘土板を作成し、これから予め作成した薄鉄板製の抜型で、図7に示すようなめん羊の胴部を切りとる。

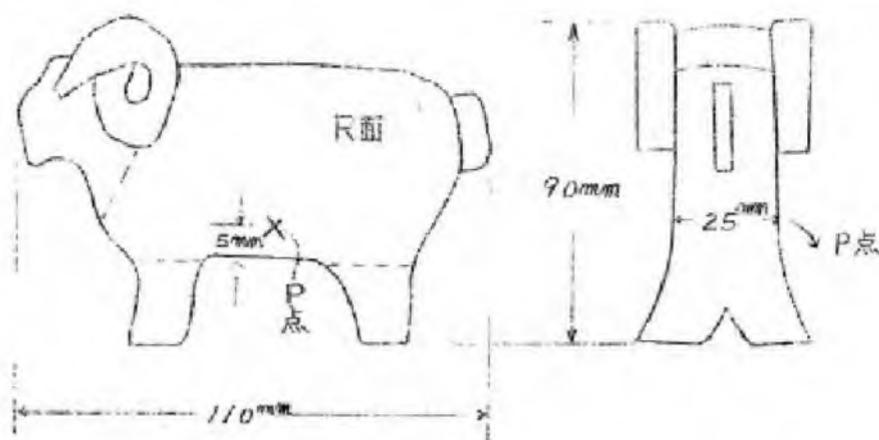


図7 素地試験台(めん羊の型)

耳及び尾部は、別に5mm角の棒を適当な長さに切りとり曲げて、半乾時に“どべ”を用いて前記胸部へ接着し、仕上げて乾燥後素焼を行なった。

5.3 施釉方法の実験

5.3.1 一度がけの方法

上記予備試験によれば、施釉は厚いほど焼上げ釉調が良好になることがわかったが、その程度を明らかに知る必要がある。さらに定量的な関係を知るために次の実験を行なった。すなわち、施釉の厚みを変えるためには、浸せき時間を表6に示すように3種に変化した。

施釉時の厚みの測定は、図7中に示すP点で行ない、ノギスを使用した。P点をきめた理由は、浸せき後この点が最も安定した流動を示す個所であるため、その他では、たとえば、羊の足先とか、背上部であると、浸せき後で、保持する角度によって厚みが変わるからである。

焼成については、小型の810発熱体電気炉ではまず内容的に小さく、一業者の大型の窯では正確な条件が把握し難く、かつ釉調が一定化しないおそれがあるので、最終的な業者指導の便を鑑案し、倒煙式重油窯（巾750mm、高700mm、奥行500mm）で8K7に酸化焼成した。

この時の温度上昇曲線を図8に示す。

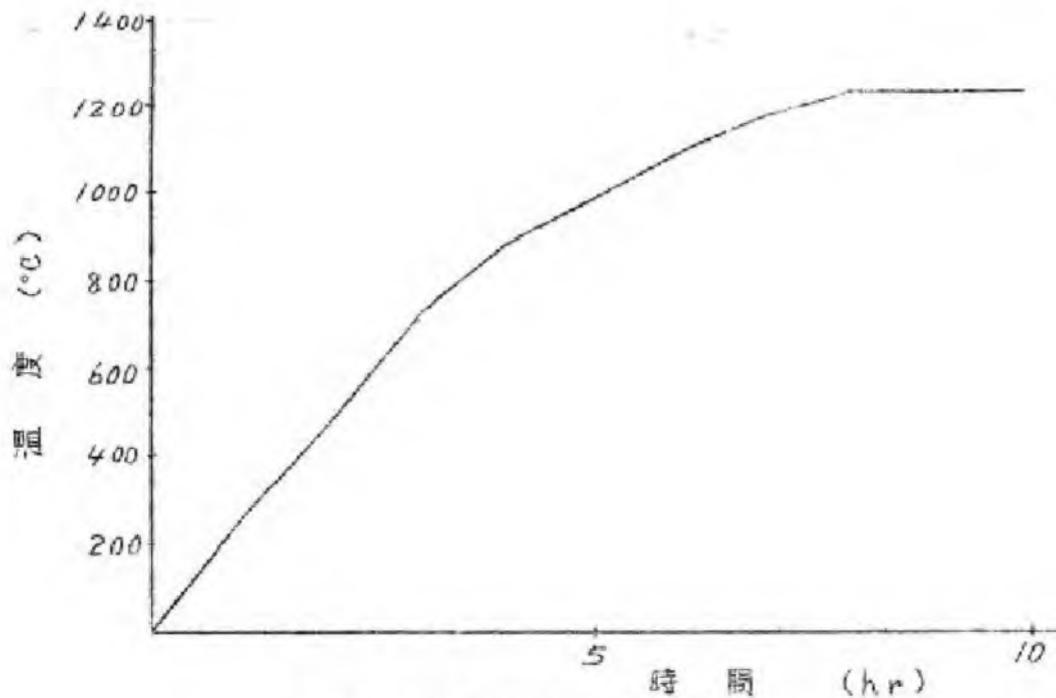


図8. 焼付温度上昇曲線

施釉条件と焼成結果との関係は表6のとおりである。

表6. 一度がけの浸せき時間と結果

結 果		浸せき時間(sec)	0.5	2	10	備 考
施釉時の厚み (mm)			0.5	0.55	0.7	試験体数は5個
焼成 品	R面の釉単位の数 (約)		800	500	80~200	#
	釉単位一辺の大約の長さ(mm)		0.3~1.0	0.6~1.5	1.0~3.0	#

なお、測定と観察は、胴面の向って右側（図7参照，以下R面と記す。）について行なった

5.3.2 二度がけの方法

前記一度がけでは、施釉時の厚みが薄くかつ釉単位も小さく、めん羊としての感覚も充分でないので、引続き二度がけの方法を試みた。

施釉条件と焼成結果との関係は表7に示すとおりである。測定と観察は前回

表7. 二度がけの浸せき時間と結果

浸せき時間		NO		1	2	3	4	5	6	7	8
		第1回 (sec)	第2回 (第1回の乾燥後)	10	10	10	10	15	15	15	15
結	果			1	3	5	7	1	3	5	7
施釉時の厚み (mm)				1.4	1.6	1.5	1.9	1.6	1.3	1.7	1.9
焼	R面の釉単位の数(約)			56	54	54	48	50	45	40	45
成	釉単位一辺の長さの大約平均値(mm)			7	9	8	12	7	12	13	11
品	最大き裂の巾 (mm)			1.4	1.8	1.8	1.9	1.9	2.0	2.1	2.1

(一度がけ)と同様R面について行なった。

5.3.3 応用試験の総合結果

二、三の例外もあるが(たとえば 版3、版6等),ほとんどの場合,浸せき時間と施釉時の厚みが,釉単位の大きさにほぼ比例するように思われる。S R 7~9 酸化焼成では,炎が直接当る部分は橙色に発色し,釉単位の角も丸みを帯びてくることがわかった。

応用試験体(めん羊置物)の全体の状態を写真4.に示す。

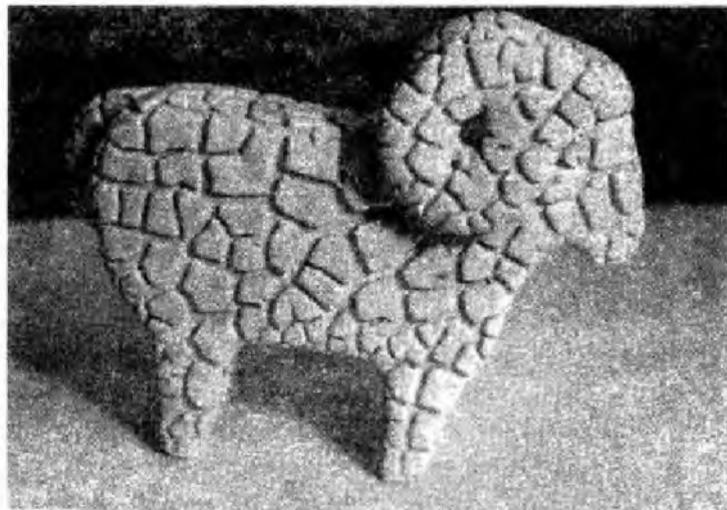


写真4. めん羊 全体の写真

6 ま と め

“伊勢けい砂”を“さめ肌釉”の主原料として、利用する研究を行なった。それらを要約すれば次のようである。

1. “伊勢けい砂”の鉱物成分は、ガラス質を主体とし、石英、曹長石等を一部含有する浮石質凝灰岩の粉体である。
2. 加熱性状は約850℃から急激に収縮を始め、肉眼では約1100℃で、き裂が明らかに認められ加熱とともに成長する。
3. “伊勢けい砂”にジルコンフラワー9%、平津長石5%を添加調製し、1.5mm厚に施釉し、8K7に酸化焼成すると、き裂の一边平均約8mmの多角形状の“さめ肌釉”が得られる。
4. 釉調はめん羊の毛並みのような感覚を与え、陶磁工芸品に極めて価値のある結果が得られる。

付 記

なおこの研究に当っては、名古屋工業大学井本米蔵助教授並びに当試験場長小沢卯三郎博士に多大の助言を賜った。また、橋本錦吾並びに後藤繁策各係長をはじめ、山本三郎、熊野義雄、平賀豊、林君也各技師の協力を得た。ともに深く感謝する。

参考文献

- 1) 竹原平一 : “横山次郎教授記念論文集,
伊勢湾西岸の安芸層群層序”, 45(1961)

よう素法によるフリット中のほう酸の迅速定量法

林 君 也

1 ま え が き

ほう酸はフリットの重要な化学成分の一つであり、含有量の多少の変動でも、そのフリットを用いる釉の各種性状、たとえば熔融温度や色調光沢等に大きな影響を与えるので、製陶工場で釉調材上の品質管理を行なうためには、たえずこの定量を行なう必要がある。従ってこの定量においてはかなりの迅速性と精度とを要求されるのであるが、従来の工業分析法（アルカリ滴定法）では煩雑な方法をとらねばならぬので時間的にも長く、かつ高度の熟練を必要とし、そのわりに精度はよくない。

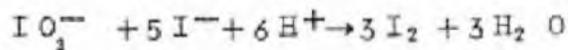
一方最近では各種の分析機器も開発され、迅速化はされて来つつあるが、少なくともほう酸の精度に関しては、期待をもてるものは少なく、かつ価格の点で、中小ないし零細企業の多い製陶工場での購入は困難な現状にある。

しかるに原¹⁾の発表したよう素による方法は、特別の機器を用いず、比較的簡易でかつ精度もかなり高いといわれているので、本方法が当地方で使用するフリットに適するかどうかを検討した結果、適当であることを確認したので、次にその詳細を報告する。

2 原¹⁾によるよう素法の検討

2.1 原¹⁾による理論の設定

酸を定量する方法として、アルカリ溶液を用いるかわりに、よう素法によって定量することが一般に知られており、有機酸、無機酸の多くが定量されている。



しかしこの反応でも解離定数 10^{-10} 以下の酸たとえばけい酸や亜ひ酸のような弱酸では、反応が進まない。ほう酸もマンニットを加える前の状態では、その解離定数が小さいので同じく反応も進まない。しかしたとえ 10^{-10} 以上の酸の共存でもマンニットを加える前にあらかじめ、よう化カリウムやよう素酸カリウムと反応させて除いておけば次式で示すように、



ほう酸の定量には影響がないと考えられる。

すなわち、一般陶磁器のように多量のけい酸を含む試料中のほう酸の定量には、こうしたよう素法は最も適した方法であるというのである。

2.2 ほう酸単味試料に対する確認実験

2.2.1 試料の調製 ほう酸標準液の調製無水ほう酸（特級試薬）を秤量し、蒸留水に溶解し、この溶液 100 中にほう酸として 1% 含有するよう希釈したものを試料とした。

2.2.2 試薬の調製

a) よう化カリウム

よう化カリウム（特級試薬）を秤量し、2 M 溶液に調製した。

b) よう素酸カリウム

よう素酸カリウム（特級試薬）を秤量し、0.2 M 溶液に調製した。

c) チオ硫酸ナトリウム標準液

チオ硫酸ナトリウム（特級試薬）を秤量し、N/30 溶液に調製した。

なお力価は電気銅（99.99%以上）によって決定した。

d) よう素標準液

よう素（特級試薬）を秤量し、N/30 溶液に調製した。なお力価は亜ひ酸（特級試薬）によって決定した。

e) デンプン溶液

デンプン（試薬溶性）を秤量し，1%デンプ溶液に調製した。

2・2・3 実験方法 ほう酸標準液を一定量を採取し，これに0.2 M よう素酸カリウム，2 M よう化カリウムを表1のように添加したのち，遊離してくるよう素をN/30チオ硫酸ナトリウム標準液で，よう素が消失するまで滴定し，マンニットを約5g加えて，なお一定過じょうのN/30チオ硫酸ナトリウム標準液を加える。5～10mm放置し，よう素の指示薬として1%デンプン溶液2cc添加してから，N/30よう素標準液で適定した。

2・2・4 結果 各濃度の試料と処理法およびそれぞれの結果をまとめると表1のようになる。

表1 0.2 Mより素酸カリウム，2 Mより化カリウムの添加によるほう酸の定量結果

ほう酸の 添加量 (mg)	0.2 N よ う素酸カ リウム (cc)	2 M よう化 カリウム (cc)	N/30チオ 硫酸ナトリ ウム標準液 力価=1.092 (cc)	N/30よ う素標準液 力価=1.148 (cc)	ほう酸 定量値 (mg)	定量誤差 (mg)
5	5	5	25	19.5	5.67	+ 0.67
10	〃	〃	〃	15.9	10.48	+ 0.48
15	〃	〃	〃	12.2	15.40	+ 0.40
20	〃	〃	〃	8.5	20.33	+ 0.33
25	〃	〃	〃	5.3	24.60	- 0.40
5	10	10	〃	19.6	5.43	+ 0.43
10	〃	〃	〃	16.0	10.24	+ 0.24
15	〃	〃	〃	12.3	15.20	+ 0.20
20	〃	〃	〃	8.6	20.14	+ 0.14
25	〃	〃	〃	5.1	24.81	- 0.19
5	15	15	〃	19.6	5.43	+ 0.43
10	〃	〃	〃	16.0	10.24	+ 0.24
15	〃	〃	〃	12.3	15.20	+ 0.20
20	〃	〃	〃	8.6	20.14	+ 0.14
25	〃	〃	〃	5.1	24.81	- 0.19

この表からも明らかのように，酸化剤はほう酸量に関係なく，2 Mより化カリウム，0.2 Mより素酸カリウムは10 ccの添加で充分なことがわかった。また一定過じょうのN/30チオ硫酸ナトリウム標準液を加えて，放置する時間は約5分で充分であり，それ以上にしても，なんら滴定に変化は認められな

った。

すなわち、ほう酸単味の場合には、原¹⁾の報告したより素法で充分であることを確認した。

また N/30 チオ硫酸ナトリウム標準液 100 はほう酸の 0.0011606g に相当する。

3 より素法における他元素個々の影響

ほう酸単味の場合は上記のように良好な結果を与えるが、フリットのよりの各種元素の共有体では、結果の信頼性は未知である。たとえば、ほう酸を含むけい酸塩などの原材料を炭酸アルカリで融解し、温水処理後、ろ過すると、ろ液液中にはほう酸、けい酸、アルミニウム、鉛、亜鉛などが共存する。そこで上記より素法を確定するためには、少なくともこれら数種の共存元素の影響について検討しておかねばならない。よって次の実験を行なった。ただし以下の実験に使用した試薬は先(2.2.2)に調製したのと同じのものである。

3.1 けい酸の影響

けい酸はアルカリ滴定法においては、特に誤差の原因となるのが通例である。しかし前(2.1)にも述べたようにけい酸は弱酸であるから、このより素法では一応影響がないと考えられる。

この点をさらに確認するため、次のような実験を行なった。

3.1.1 試料の調製 けい酸ナトリウムを蒸留水に溶解し、この溶液 100 中に二酸化けい素として 6.2165 含有するように希釈したものを試料とした。

3.1.2 実験方法 先(2.2.1)に準備したほう酸標準液およびけい酸ナトリウム溶液を表 2 に示すように添加し、メチルレッドを指示薬として、塩酸(1:10)で中和し、静かに熱板上で加熱して、炭酸ガスを除いた

のち、冷水で室温まで冷却する。冷却後、0.2 M ほう素酸カリウム 10 CC, 2 M ほう化カリウム 15 CC を加え、ほう素が遊離した後、N/30 チオ硫酸ナトリウム標準液でほう素を還元し、マンニットを約 5 g 添加し、一定過じょうの N/30 チオ硫酸ナトリウム標準液を加えて、5 ~ 10 分放置する。次にほう素の指示薬として、1% デンプン溶液 2 CC を加え、N/30 ほう素標準液で滴定した。

3.1.3 結果と考察 結果は表 2 に示すとおりである。

表 2 けい酸の影響

ほう酸の 添加量 (mg)	けい酸の添 加量 (mg)	N/30 チオ硫 酸ナトリウ ム標準液 力価 = 1.0912 (CC)	N/30 ほう 素標準液 力価 = 1.146 (CC)	ほう酸の定 量値 (mg)	定量誤差 (mg)
5	124.33	25	19.3	5.99	+ 0.99
10	◇	◇	15.7	10.78	+ 0.78
15	◇	◇	12.4	15.17	+ 0.17
20	◇	◇	8.8	20.06	+ 0.06
25	◇	◇	4.6	25.55	+ 0.55
10	248.66	◇	16.0	10.37	+ 0.37
15	◇	◇	12.4	15.17	+ 0.17
20	◇	◇	8.8	20.06	+ 0.06
25	◇	◇	4.6	25.55	+ 0.55

この表によれば、二酸化けい素として約 248.6 mg 共存しても、ほう酸を定量することができたが、ほう酸量 5 mg では定量値が 0.99 mg と高くなるので、あらかじめ試料溶液を分取するにはその中にほう酸量が 10 ~ 15 mg 含有するようにならなければならないことがわかった。

3.2 亜鉛の影響

亜鉛が共存する場合アルカリ滴定法では、終点が不明瞭となる。より素法では、有機酸の場合に反応促進剤として亜鉛を添加している場合もあり、ほう酸の定量に及ぼす影響を検討しておく必要があるので、次の実験を行なった。

3.2.1 試料の調製 硫酸亜鉛（試薬1級）を蒸留水に溶解し、この溶液100cc中に酸化亜鉛として2.831%含有するように希釈したものを試料とした。

3.2.2 実験方法 けい酸ナトリウム標準液の一定量を分取し、これに前記ほう酸標準液および硫酸亜鉛溶液を表3に示すように添加し、メチルレッドを指示薬として、塩酸（1:10）で中和した。静かに熱板上で加熱して、炭酸ガスを除いたのち、前記けい酸共存実験（3.1.2）の場合と同じく処理してほう酸を定量した。

3.2.3 結果と考察 結果を表3に示す。

表3 亜鉛の影響

ほう酸の 添加量 (mg)	酸化亜鉛の 添加量 (mg)	N/30チオ硫酸 ナトリウム 標準液 力価=1.0345 (cc)	N/30より素 標準液 力価=1.004 (cc)	ほう酸の 定量値 (mg)	定量誤差 (mg)
5	56.62	25	19.9	6.82	+ 1.82
10	〃	〃	16.4	10.22	+ 0.22
15	〃	〃	12.5	15.45	+ 0.45
20	〃	〃	8.3	20.34	+ 0.35
25	〃	〃	4.6	24.65	- 0.35
10	113.24	〃	16.4	10.22	+ 0.22
15	〃	〃	12.5	15.45	+ 0.45
20	〃	〃	8.3	20.34	+ 0.35
25	〃	〃	4.6	24.65	- 0.35

この表に示すように酸化亜鉛として、約 113.2 mg 共存してもほう酸を定量することができたが、ほう酸量 5 mg では定量値が 1.82 mg と高くなるので、あらかじめ試料溶液を分取するには、その中にほう酸量が 10 ~ 15 mg 含有するようになることが必要であることがわかった。これは前記けい酸の場合 (3.1.3) と同一である。

3.3 鉛の影響

鉛は中性ないし、微酸性においてよう化カリウムにより、よう化鉛として沈殿し、反応系列外に去るため、全くほう酸の定量には影響を与えないものと思われるが、さらに確認するため、次のような実験を行なった。

3.3.1 試料の調製 酢酸鉛 (試薬 1 級) を蒸留水に溶解し、この溶液 1 CC 中に酸化鉛として 9.764 mg を含有するように希釈したものを試料とした。

3.3.2 実験方法 けい酸ナトリウム標準液の一定量を分取し、これに前記ほう酸標準液と酢酸鉛溶液を表 4 に示すように添加し、メチルレッドを指示薬として塩酸 (1 : 10) で中和した。静かに熱板上で加熱して、炭酸ガスを除いたのち、前記けい酸共存実験 (3.1.2) の場合と同じく処理してほう酸を定量した。

3.3.2 結果と考察 結果を表 4 に示す。

表4 鉛の影響

ほう酸の 添加量 (mg)	酸化鉛の 添加量 (mg)	N/30チオ硫 酸ナトリウム 標準液 力価=10345 (cc)	N/30ヨウ素 標準液 力価=1025 (cc)	ほう酸の 定量値 (mg)	定量誤差 (mg)
5	97.64	25	19.6	6.68	+ 1.68
10	◇	◇	16.3	10.61	+ 0.61
15	◇	◇	12.4	15.26	+ 0.26
20	◇	◇	8.2	20.25	+ 0.25
25	◇	◇	4.6	24.54	- 0.46
10	195.28	◇	16.4	10.51	+ 0.51
15	◇	◇	12.5	15.26	+ 0.26
20	◇	◇	8.3	20.25	+ 0.25
25	◇	◇	4.6	24.54	- 0.46

この表に示すように酸化鉛として、約 195 mg 共存してもほう酸を定量することができたが、ほう酸量 5 mg では定量値が 1.68 mg と高くなるので、あらかじめ試料溶液を分取するには、その中にほう酸が 10 ~ 15 mg 含有するように分取しすることが必要であることがわかった。このことも前記 (3.1.3, 3.2.2) と同様の結果となった。

3.4 アルミニウムの影響

一般にフリットのような試料を炭酸アルカリで融解し、温水処理後、ろ過するとアルミニウムはろ液の中に入る。この溶液をほう酸定量の場合と同様に酸で中和すると、ろ液中のアルミニウムは水酸化アルミニウムとなって沈殿するが、マンニットを加えると水酸化アルミニウムも溶解し、これがヨウ素イオンと反応して定量誤差を生ずる原因となると考えられる。よってあらかじめアルミニ

ウムを分離すべき実験を試みた。

3.4.1 アルミニウムの分離に関する予備実験

この実験におけるアルミニウムの分離法としては、酸化亜鉛を添加する方法をとった。すでに(3.2)の結果から酸化亜鉛の影響はないことがわかっているためである。

アルミニウム含有率既知の福島長石 (Al_2O_3 16.45%) 粉末 0.5 g を秤量し、これに無水炭酸ナトリウム、酸化亜鉛 2 : 1 の混合融剤を 3 ~ 5 g を加えて、白金るつぼ内でよく混合し、電気炉にて $900^\circ C$ 約 10 min 融解した。冷却後、温水処理し、ろ過し、ろ液中のアルミニウムを定量した。

その結果ろ液中に酸化アルミニウムとして 1.50 ~ 2.00 % が存在し、完全に分離できなかった。

しかし酸化亜鉛添加による溶融法では、アルミニウムが還元されて、残渣中に入ってくるので、完全に除去するにはこの時の反応を完全にする必要もある。しかし一方では少量のろ液へのアルミニウムの抽出があっても、この程度なら果してよう素法によりほう酸が定量しうるかどうかを確認するため、引続き次の実験を行なった。

3.4.2 試料の調製 試料 1 g 中にほう酸量が 0.2 g 含有するように、前記福島長石の粉末と無水ほう酸(特級試薬)を、高アルミナ質製のるつぼにひょう量し、よく混合する。次に酸素、プロパンガス炉で溶解するまで加熱する。この融液をガラス棒の先端で引上げて、針状のものを細粉して試料とした。

3.4.3 実験方法 前記細粉試料 0.5 g を秤量し、これに炭酸ナトリウム+酸化亜鉛(2 : 1)の混合融剤を 3 ~ 5 g 加え、白金るつぼ内で、約 $900^\circ C$ に 10 min、電気炉で融解する。冷却後、ビーカーに移し温水約 $100^\circ C$ を加え、静かに加熱し、溶融物が溶解したのち、るつぼを取り出してよく洗じようし、洗じよう液はもとの液と合せた後ろ過する。ろ紙は温水で数

回洗じょう後，ろ液にメチルレッドを2～3滴添加し，塩酸（1：10）で中和する。次に熱板上で静かに加温して，炭酸ガスをできるだけ除去したのち，先のけい酸の場合（3・1）のように，処理してほう酸を定量した。

3・4・4 結果と考察 結果は表5に示すとおりで，ほう酸の定量としてはきわめて良好な結果であると思われる。

表5 実験結果

ほう酸の 添加量 (mg)	N/30チオ硫酸 ナトリウム標 準液 力価=1036 (cc)	N/30よう菜 標準液 力価=1032 (cc)	ほう酸の 定量値 (mg)	定量誤差 (mg)
4	25	23.3	3.61	-0.39
6	◇	21.4	5.88	-0.12
8	◇	19.4	8.27	+0.27
10	◇	18.1	10.13	+0.13
15	◇	13.6	15.16	+0.16
20	◇	9.6	20.08	+0.08

すなわちこの表に示すように，ほう酸の添加量が4～20mgで，定量誤差は0.40～0.08mgであり，またほう酸量が多くなるにしたがい定量誤差は減少している傾向にある。

そこで，前記細粉試料のほう酸量を確認するために，全成分を定量した。結果を表6に示す。

表6 細粉試料の分析値（%）

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	合計
52.13	14.68	0.16	0.22	0.48	8.32	4.48	19.73	100.20

すなわちほう酸量は 19.73 % であり、ほう酸量が試料 1 g 中に 0.2 g 含有するように秤量した(3・4・2) の試料調製の目的に対し満足すべき結果を得た。よって、表 5 におけるほう酸の添加量は正確であると思われる。

また同時に先(3・4・1)に懸念した、ろ液中の少量のアルミニウムの共存は何らの影響も及ぼさないということをも確認した。

4 上記元素と共有する試料(市販フリット)に対する定量実験

以上共存すべき元素それぞれ単味の場合の影響について、実験を行なってきたのであるが、これらが共有すれば交互作用で、ほう酸の定量値が変動する恐れもある。それらをたしかめるために、上記実験にもとづいて、それら 4 種の元素が共有される市販フリットを対象とし、ほう酸の定量実験を試みた。

4・1 実験方法

実験は 3・4・3 で述べたのと同じの方法で行なった。

4・2 結果と考察

結果は表 7 に示すとおりである。

表 7 市販フリットの分析値(%)

試料 \ 成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	合計
A社フリット 無鉛	48.58	6.88	0.59	6.51	0.35	4.32	14.50	—	18.59	100.12
B社フリット 無鉛	35.89	10.04	0.24	7.52	0.16	0.84	28.50	—	16.46	99.65
A社フリット 有鉛	45.15	2.75	0.21	6.39	0.41	1.56	4.84	24.91	13.30	99.52
B社フリット 有鉛	49.94	6.32	0.32	8.86	0.25	1.48	3.44	21.32	7.32	99.25

この表からわかるように、ほう酸の定量値は、他の成分との合計が 100 に近いので、極めて良好な結果であると思われる。

なお、最初塩酸（1：10）の中和する場合、pH 4 とするのが最も効果的であった。もし pH 3 または pH 5 に増減すると、最終的なほう酸の値は、pH 4 の場合に比べて約±0.08～0.10%の誤差を生じることがわかった。

5 結 論

原¹⁾の報告によるよう素法を検討し、フリット中に含有するほう酸の定量への応用を図ったが、2、3の点に留意すれば、かなりの精度で分析は可能であることがわかった。

2、3の留意点とは次のようである。

1) アルミニウムを共有する場合は酸化亜鉛の添加による溶融法で、あらかじめできるだけ除いておくこと。

2) 試料を最初アルカリ融解し、温水処理後、ろ過し、ろ液を塩酸で中和する場合、pH 4 とすること。

3) 同上溶液試料としては、その中にほう酸が10～15%含有するように分取したものをを用いること。

なお、本法による分析操作に要する時間は、約40～50minで、従来のアルカリ滴定法の約10%という極めて短時間でできる。

すなわち、本研究によって、当初に述べた目的どおりの精度で、しかも迅速簡易なフリット中のほう酸の定量法を確立することができた。

付記

この実験にたいして終始御指導を賜った、大工試原重雄技官、ならびに当試験場場長小沢卯三郎博士の助言に感謝する。また実験に対し協力を賜った平賀技師に御礼申しあげる。

参 考 文 献

- 1) 原重雄：『大阪工業技術試験所季報』12, 2, 182, (1961)

赤万古原料土および素地土の物性について

後藤繁策・熊野義雄

1 ま え が き

四日市地方で製造される各種陶磁器の中に、黒かっ色で無釉の赤万古という品種がある。製品は主として茶器類で、鉄分を多量に含有し、焼き上がりの雅味あるところから人々に賞讃され、古くから全国的に有名である。

原料は主として四日市市西北部の垂坂、いかるが地区に産する炆器質粘土類である。しかるにそれらは古くから採掘使用されているため、埋藏量も減少しつつあり、かつ品質のバラッキも著しくなってきたので、業者は補充と品質調整の目的で、他県から原料を移入している現状である。三重県は地学的に見ると炆器質粘土はきわめて豊富にあるといわれ、最近では他県からも注目されている。そこで赤万古の将来の原料枯渇対策として、県下未利用資源（炆器質粘土）の開発、活用を図るため、まず現在の使用原料ならびに現業者で配合加工している代表的な素地土について、基礎的な諸物性を把握する諸試験を行なった。

次にその詳細について報告する。

2 試 料

2.1 原料土

現在使用のものは次の5種であるが、この内当地方に産出する垂坂黄土、垂坂青土、いかるが土は奄芸層の凝灰質泥岩の粘土質の部分、およびこれに由来する沖積層の田土からなる鉱床である¹⁾。

いかるが土 …………… 四日市市鶯町産

- 垂坂黄土) 四日市市垂坂町産
- 垂坂青土 (通称'いわ')) 四日市市垂坂町産
- 大洞黄土 岐阜県土岐市土岐津町字土岐口産
- 下石粘土 岐阜県土岐市下石町字下石産

さらに上記3種(四日市市附近のものだけ)の産地を示せば、図1のようである。

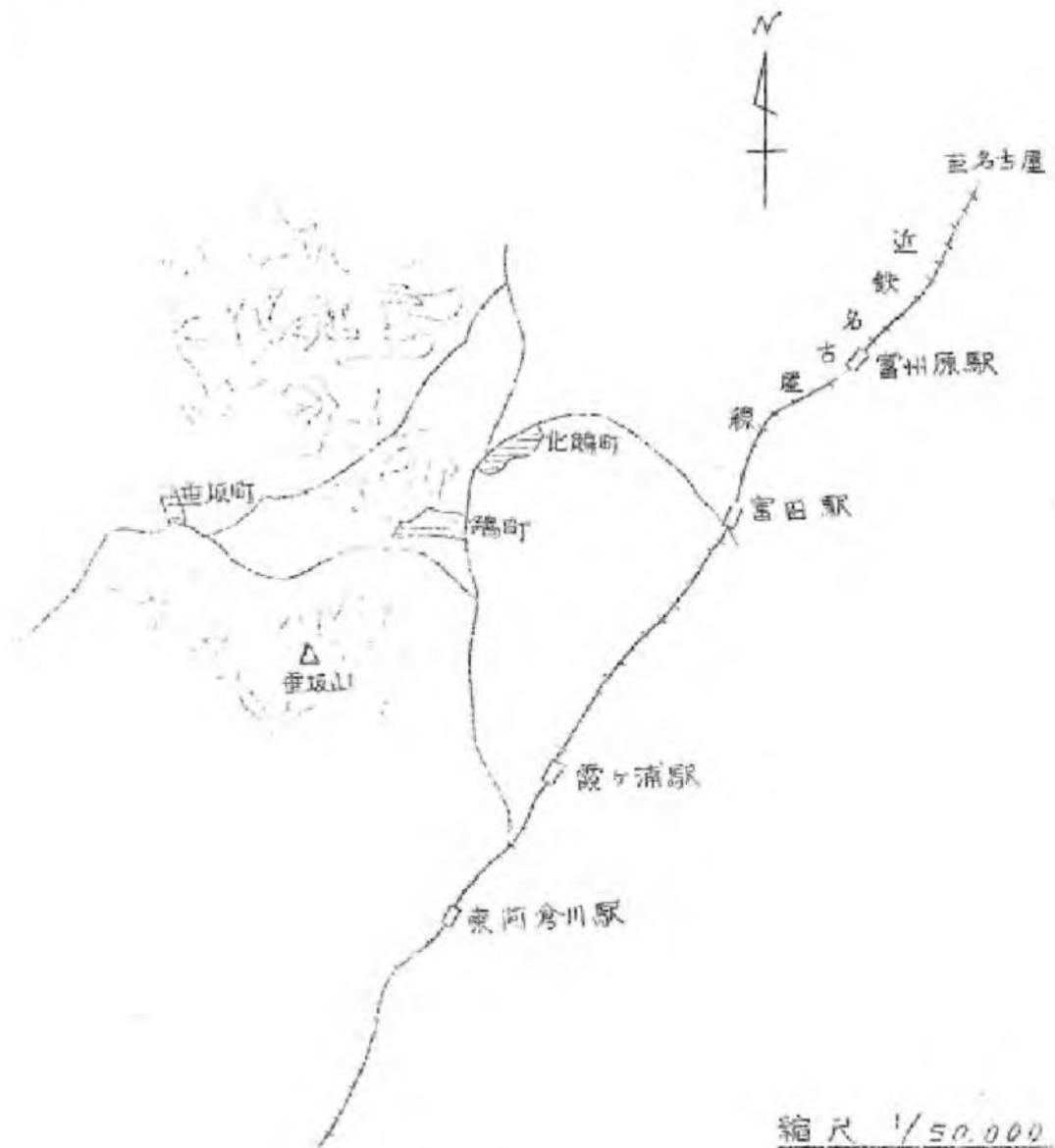


図1 産地図

2・2 業界における代表的素地土の製造方法

上土： いかるが土44%に垂坂黄土，垂坂青土，大洞黄土，下石粘土のおのおの14%を配合し，トロンメルで3昼夜湿式細摩し，150目/寸ふるいを通して後フイ，ルタープレスで脱水したもの。

並土： 上土同様の配合物をタンクに入れ，水を加えてかくはん解砕し，150目/寸ふるいを用いて砂利分や木片等の夾雑物を除き，後フイ，ルタープレスで脱水したもの。

2・3 外 観

いかるが土	淡黄色で粗粒質粘土
垂坂黄土	黄色で微細な粘土
垂坂青土	灰緑色で細粒質粘土
大洞黄土	黄色で微細な粘土
下石粘土	灰色で細粒質粘土
上土	黄かっ色で微細なはい土
並土	ほぼ上記同様

2・4 可塑性

試料に水を加えて良好なるねり土とし，板上にて約径10mmの棒状試験体を作った。この試験体をけい石粉を敷いた平板上で円形状に均一に曲げ，この円の直径を徐々に縮小して，試験体に最初にき裂の現われた時の直径を測定し，この値の大小で可塑性の比較をした。結果を表1に示す。

表1 可 ぞ 性

試 料 名	き裂の現われた時の直径 (mm)	触感による可ぞ性
い かる が 土	実 験 不 可 能	不 良
垂 坂 黄 土	5 5	良 好
垂 坂 青 土	6 0	やゝ 良 好
大 洞 黄 土	6 0	良 好
下 石 粘 土	5 5	良 好
上 土	4 5	良 好
並 土	5 0	良 好

3 基礎的試験

3.1 粒度分布

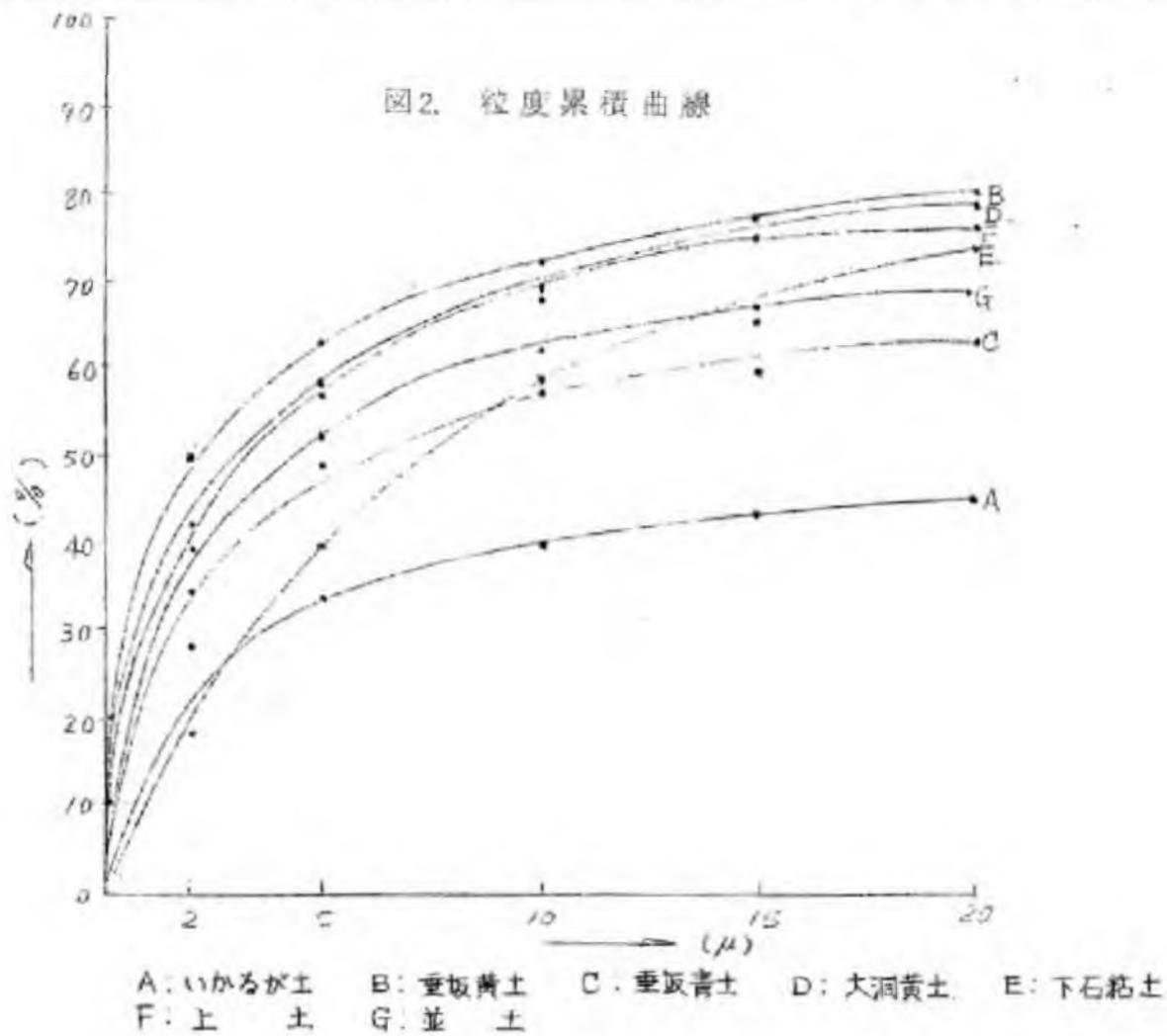
3.1.1 試料の調製 風乾試料約10gをビーカーに入れ，蒸留水400mlを加え，さらに解膠剤としてヘキサメタリン酸ソーダ1gを加え24hr放置する。後自動攪拌機にかけて5hr攪拌し試料とした。

3.1.2 測定方法 島津製作所製自動粒度測定器SA-Ⅱ型を用いて測定した。すなわち上記の調製した試料を平型沈降瓶（内径138×60mm 500cc用）に移し入れ，蒸留水を加えて500mlとし，鋼球小（50mg）を用いて，ドラムの回転を3hrとした。

結果を表2および図2に示す。

表2. 粒度分布 (%)

試料名 \ 粒度(μ)	20以上	20~15	15~10	10~5	5~2	2以下
いかるが土	56.3	1.8	2.2	6.5	4.9	28.3
垂坂黄土	19.5	3.3	4.4	9.5	13.3	50.0
垂坂青土	36.4	3.7	3.2	7.5	14.5	34.7
大洞黄土	20.9	4.4	5.5	12.1	14.8	42.3
下石粘土	25.5	9.6	6.8	18.1	22.0	18.0
上土	24.7	1.3	6.0	10.0	16.0	42.0
並土	31.7	2.8	3.5	9.2	13.4	39.4



3.1.3 考察 上記表2, 図2から次のようなことがわかる。

1) 上土と並土を比較すると, 上土は微粒子を多く含有し, 並土は粗粒子を多く含有している。よって上土を用いて作成した製品を焼成した場合, 焼曲しやすいのはこの原因の一つと考えられる。

2) 垂坂黄土は2 μ 以下の微粒子を50%含有しており, 前記可塑性試験でも良い結果がでていたことと合せて, 可塑性粘土としては良好なものと思われる。

3.2 化学成分

おもな化学成分として SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , Na_2O , K_2O , 強熱減量等の定量を行なった。

3.2.1 分析法 重量法, キレート滴定法, 比色法, 炎光法等によつた。それぞれの詳細は後尾に別記する。

3.2.2 結果

表3. 化学分析値 (%)

試料名 \ 成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	I.L.	合計
いかるが土	71.40	15.50	2.40	0.33	2.03	0.22	0.32	1.79	0.33	tr.	7.14	99.10
垂坂黄土	54.10	22.21	8.78	0.30	8.47	0.22	0.89	2.40	0.70	0.17	0.66	100.19
垂坂青土	59.04	19.45	7.67	3.48	3.80	0.45	2.02	2.72	1.70	0.19	6.36	99.86
大洞黄土	60.13	20.39	7.03	0.41	6.57	0.22	0.32	2.95	0.22	0.14	8.02	99.39
下石粘土	59.94	21.35	3.35	2.46	0.62	0.34	1.73	3.10	0.34	0.09	9.03	99.25
上土	63.66	17.98	5.59	0.98	4.50	0.50	0.81	2.40	0.72	0.09	7.68	99.41
並土	60.09	21.02	6.07	1.31	4.61	0.47	0.91	2.44	0.72	0.06	7.87	99.64

ただし, 表中太線内の数値は試料中の FeO , Fe_2O_3 を分離定量したものを示す。

3.2.3 考察 1) 一般に MnO の含有量は、比較的微量ではあるが、これらの原料を使用した素地を乾燥する際、表面が黒変化する原因とな^るので、充分に留意することが望ましい。 2) 上土と並土とは原料の配合割合が同じであるにもかかわらず SiO_2 と Al_2O_3 の分析値が異なるのは、製造工程上の差異によるものであろう。このことが上土を用いて作成した製品を焼成した場合に、焼曲しやすい原因の一つとなる。よって原料の配合割合を考慮する必要があると思われる。 3) 垂坂青土は MgO や Na_2O を比較的多量に含有している。これらは使用の上で融剤的役割、あるいは製品の色調調整上必要な成分ではあるが、焼曲の一原因となるので、その量に注意する必要があると思われる。

3.3 耐火度

JIS M 8512 に準じて、小型錐にて行なった。結果を表4に示す。

表4. 耐火度

試料名	耐火度	SK
いかるが土		19
垂坂黄土		15 ⁻
垂坂青土		11
大洞黄土		18
下石粘土		17 ⁻
上土		15
並土		18 ⁺

3.4 乾燥および焼成の状態

3.4.1 試験体 素地土は水分30%のものを用い、また原料土は42 mesh (Taylor) 以下に粉碎後、水分30%のねり土として、いずれ

も木型にて30×70×8 (mm) の寸法に成形した。

3.4.2 乾燥 成形した試験体は約1週間自然乾燥し、さらに105～110℃で恒量にたつするまで続行した。これを(A)とする。

3.4.3 焼成 次のように2種の方法で行なった。 1) 200×150×350 (mm) の電気炉を用いて1200℃まで8 hr で昇温し、30 min 持続したもの。これを(B)とする。 2) ガス炉(内容積3 m³)で1200℃まで12 hr で還元焼成したもの。これを(C)とする。

3.4.4 結果 表4に示す。

表5. 乾燥および焼成結果

試料名	収 縮 (%)			吸 水 率 (%)		色 調	
	A	B	C	B	C	B	C
いかるが土	80	96	120	143.6	13.25	明るい茶	うす茶
垂坂黄土	126	206	207	0.19	0.71	茶	灰味赤茶
垂坂青土	65	115	135	4.96	2.08	暗い茶灰	灰味赤茶
大洞黄土	92	184	188	0.09	0.27	茶	暗い茶灰
下石粘土	85	204	19.1	0.05	0.09	灰味黄茶	灰味赤茶
上 土	102	194	18.8	0.07	0.07	茶	暗い茶灰
並 土	112	194	19.9	0.09	0.12	茶	暗い茶灰

ただし、上記測定法は次のとおりである。 1) 収縮 線収縮率で、3個の平均値。 2) 吸水率 2 hr 煮沸の方法で、3個の平均値。

3) 色調 色の標準³⁾により決定。

3・4・5 考察 1) 垂坂黄土は一般に可塑性粘土として用いられているが、乾燥収縮も大きく、縮まりも良好であるが、還元焼成の場合発泡や、き裂などがあることから、焼成温度や混合割合に留意を要する。 2) 垂坂青土(C)の内部には発泡を認めた。FeO, CaO, MgO等を含有し、それらの炭酸塩あるいは硫化物等の分解によるものとも思われるので、この点さらに別途研究を進めねばならぬ。とにかく配合比に留意する必要があると思われる。 3) 大洞黄土は色調や焼結も素地土と同様に良好と認められるので、単味でも使用できるものと推定される。

3・5 示差熱分析

三田村理研工業機製の装置を用いた。条件は常圧、温度上昇率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 試料約 0.45g 等である。結果を図3に示す。

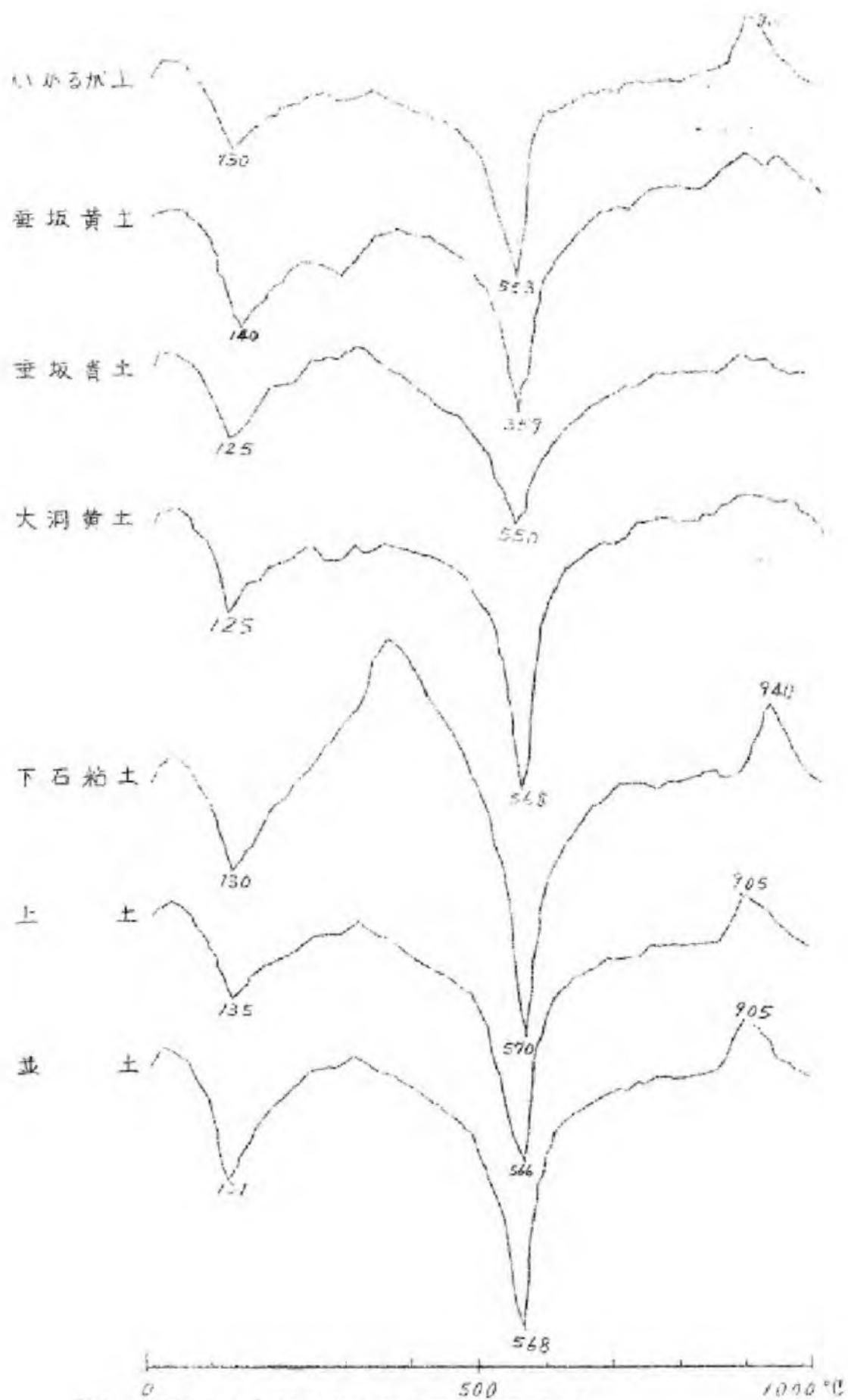


図3. 原料土ならびに焼地土の示差熱分析曲線

3.5.1 考察 図3より次のことがうかがわれる。いずれもカオリン鉱物特有のピークがみられる。しかし700℃付近に吸熱らしきものを認める。これと、900℃付近の発熱ピークの形等から、2種以上の粘土鉱物の混在が考えられる。これらの発熱や吸熱の原因を追究するため、各試料のビベリジン処理^{4) 5)}を行なった。ビベリジン処理とは次の原理によるものである。モンモリロナイトに溶媒結合し、新しい発熱ピークがいくつか現われる。その中で450~800℃の発熱ピーク群は、モンモリロナイトのけい酸塩層間に残った炭素が水酸基の脱水とともに酸化されて、一酸化炭素として放出されるとき、発熱ピークを生ずるものと考えられる。ゆえにこのいくつかの新しいピークの出現によってモンモリロナイトの存在を確定しよとするものである。

ビベリジン処理物の示差熱分析曲線を図4および5に示す。

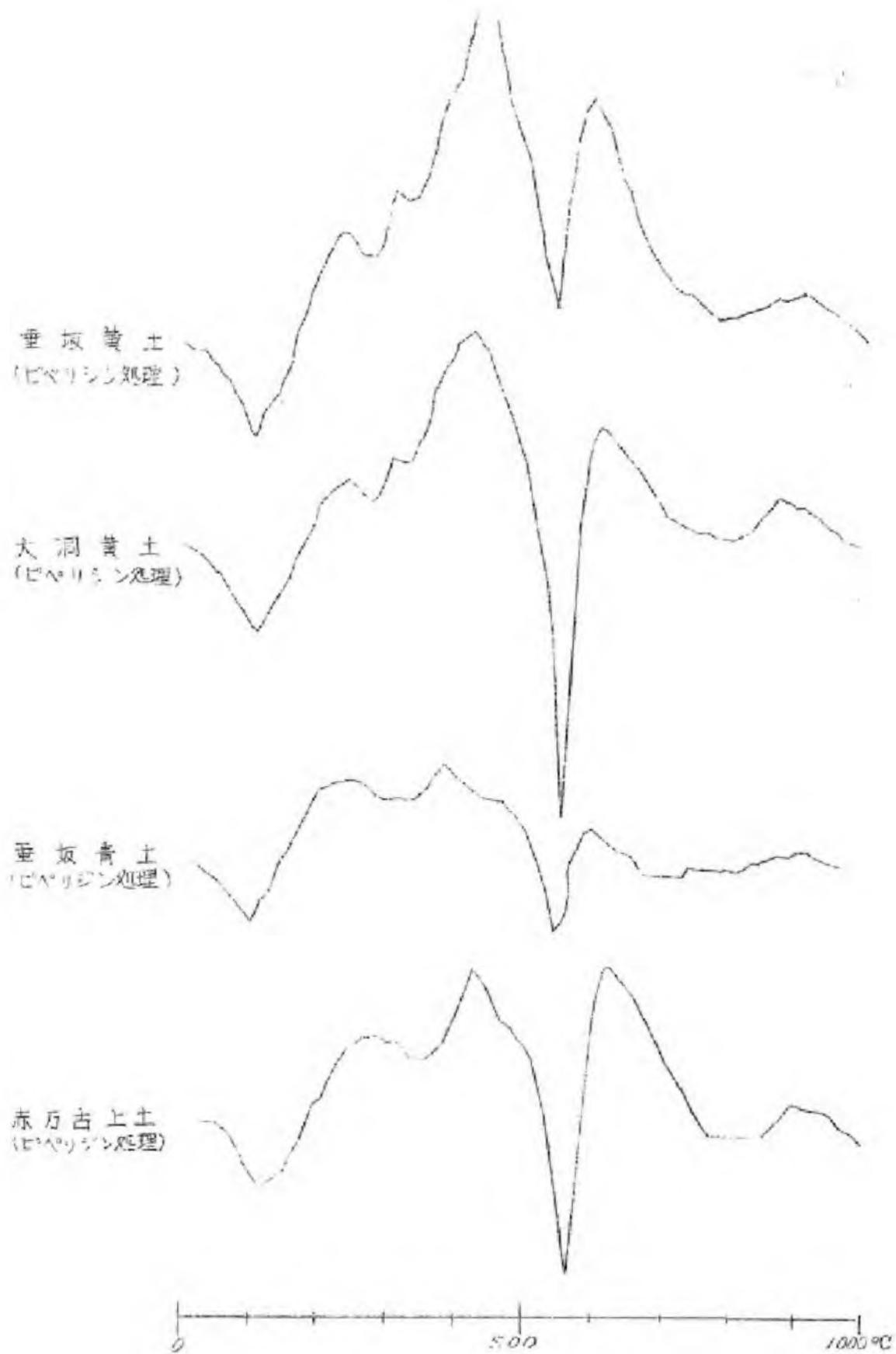


図4. ピペリジン処理物の示差熱分析曲線(その1)

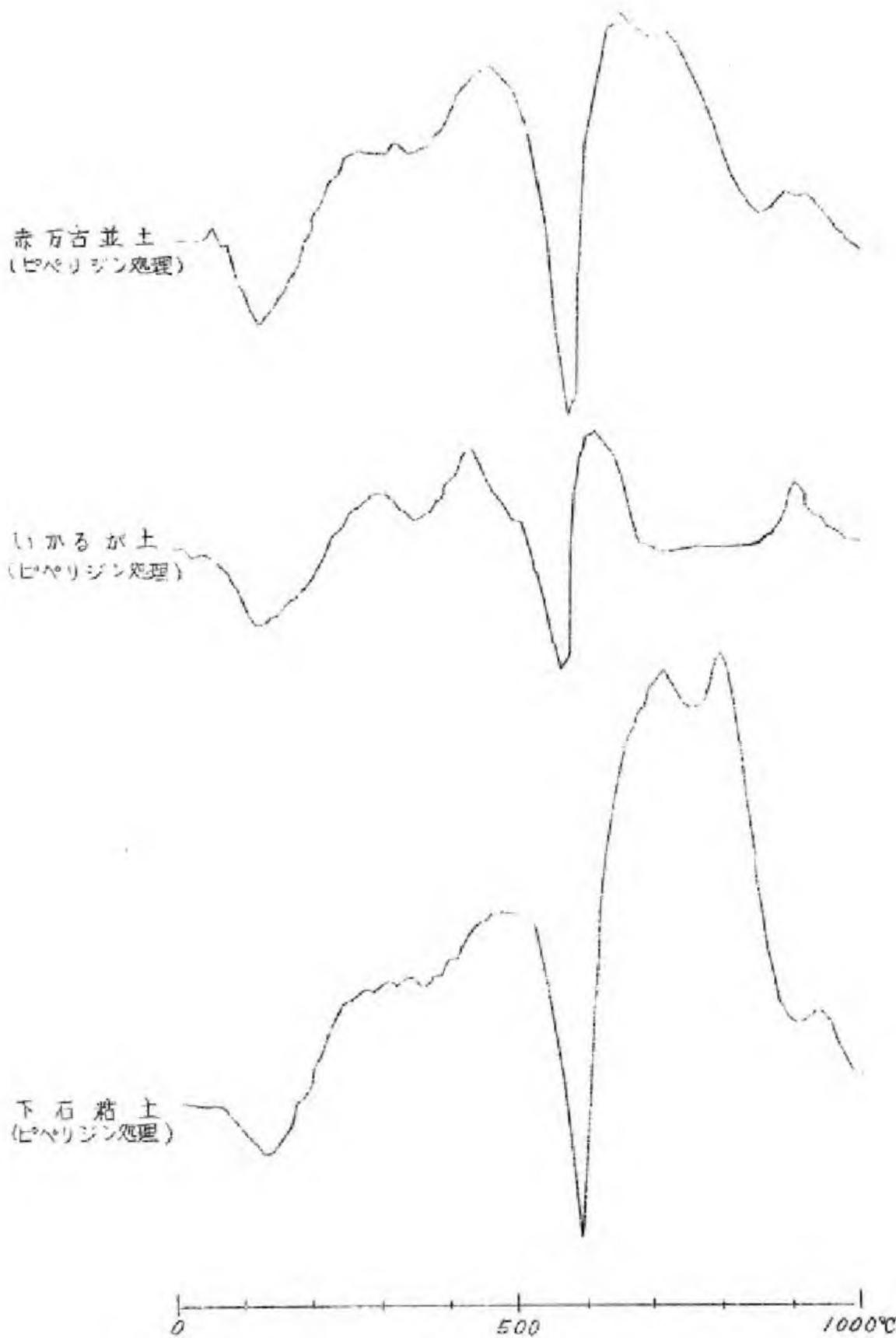


図5. ピペリジン処理物の示差熱分析曲線 (その2)

図4および5の曲線においていずれも400~500℃と600~700℃の間に発熱ピークがみられ、特に垂坂黄土と大洞黄土は400~500℃のピークが大きく鉄に富むモンモリロナイト鉱物の特徴を示している。

すなわちこれらの原料土には、カオリン鉱物とモンモリロナイト鉱物が含有されることがわかった。しかし全体の鉱物組成の決定については、別に電子顕微鏡やX線等の結果と合わせて行なわなければならない。

4 まとめ

四日市地方で製造される赤万古の原料土ならびに素地土の基礎的試験を行なった。それらを要約すれば次のようである。

1) 原料土の粘土鉱物はカオリン鉱物と、モンモリロナイト鉱物が含有されると思われる。

2) 垂坂青土は MgO と Na_2O を比較的多量に含有しており、焼曲の一原因となるので原料配合割合に留意する必要がある。

3) 垂坂黄土、垂坂青土および大洞黄土には、 MnO が比較的多量に含有されているが、乾燥素地の表面が黒変化する一原因となるので、この原料を使用する時は留意を要する。

4) 上土が焼曲しやすい原因は、化学組成ならびに粒度の差異によると思われるので、この現配合率には一考を要する。

別 記

(試料の分析法)

1. SiO_2 試料を白金るつぼ中に精ひょうし、溶融合剤（炭酸ナトリウムと炭酸カリウムを1:1に混合したもの）を加えて加熱、溶融を行なう。溶融物を磁製蒸発皿に移し、過じょうの塩酸を加えて酸性とし、湯煎上で蒸発乾涸する。さらに空気浴中にて $110 \sim 120^\circ\text{C}$ に4~5 hr 加熱し脱水する。冷却後塩酸（1:1）を加えて暫時加熱し、可溶性分が溶解すれば稀釈し、ろ過し、温湯にて充分洗じょうしてから磁製るつぼ中で灼熱して SiO_2 としてひょう量する。

2. Al_2O_3 上記 SiO_2 のろ液をメスフラスコに移し、蒸留水を加えて定容にする。このメスフラスコ中より一定量をビーカーに分取し、2, 3滴の濃硝酸を加えて加熱、鉄塩を酸化した後、10%塩化アンモニウム10 mlを加え、アンモニア水にて微アルカリ性とし、加熱、ろ過し、温湯にて洗じょうし、灼熱して Fe_2O_3 と Al_2O_3 の含量としてひょう量する。この含量より Fe_2O_3 の量を減じて Al_2O_3 とする。

3. Fe_2O_3 上記メスフラスコ中より一定量をビーカーに分取し、 P^{H} を1.7~2.5に調整し、バリアミンブルーBを指示薬として0.01M EDTA溶液で滴定を行なった。終点の変色は赤紫色から無色（ Fe_2O_3 の含有量の多いときは黄色）である。この消費量より Fe_2O_3 の量を計算する。

$$0.01\text{M EDTA } 1\text{ml} = 0.7989\text{mg } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

4. CaO メスフラスコ中より一定量をビーカーに分取し、水酸化カリウム溶液を用いて鉄およびアルミニウムの水酸化物を作り、ろ過を行なう。このろ液に8N KOH 4 mlを加え P^{H} を1.3に保ち、NN指示薬を用い、0.01M EDTA溶液で滴定を行なった。終点の変色は赤紫色から青色である。

$$0.01M \text{ EDTA } 1ml = 0.5608mg \text{ CaO}$$

5. MgO CaO の分析と同様に，鉄，アルミニウムを除いたろ液を用いた。塩化アンモニアおよびアンモニア水を用いて P^H を10に調整し，BT指示薬を用いて0.01M EDTA溶液で滴定を行なった。終点の変色は赤紫色から青色である。この際得られたEDTA消費量は， CaO と MgO との合量消費量である。よって CaO の定量によって得られたEDTA消費量を減じて MgO に対する消費量をたさねばならない。

$$0.01M \text{ EDTA } 1ml = 0.4032mg \text{ MgO}$$

6. FeO まずビーカーに約300mlの蒸留水を入れ沸騰し，空気を追い出し，それに約5gのほう酸末を加え，加熱，溶解せしめ硫酸(1:1)10mlを加え充分冷却しておく。別に白金るつぼ中に試料を精ひょうし，それに硫酸(1:1)およびふっ化水素酸を等量づゝ加え，るつぼの半分位をみたし，たゞちに蓋をして，バーナーの炎をほゞ8cm位離して熱する。10min近くすると SO_3 の濃白煙が蓋のすき間から出はじめる。この時より約5min位加熱し，蓋をとることなくそのまま上記ほう酸水中にるつぼを落とし，たゞちに $N/10 \text{ KMnO}_4$ 溶液にて滴定し，最後の1滴で桃赤色となった時を終点とする。

$$N/10 \text{ KMnO}_4 1ml = 7.184mg \text{ FeO}$$

7. MnO 試料を白金皿に精ひょうし， $HF-H_2SO_4$ で処理し，メスフラスコに移し，蒸留水を加えて定容にする。このメスフラスコ中より1定量をビーカーに分取し，硫酸(1:9)25mlを加え，さらに0.5mlのリン酸を加える。約0.2gの過ヨウ素酸カリウムを加えて加熱し，沸点近くで最少10min保持する。室温まで冷却してから蒸留水で定容にする。この溶液を平間式光電比色計ⅡB型を用い，蒸留水を対象に532m μ で吸光度を測定し， MnO の定量を行なった。

8. Na_2O および K_2O HF-H₂SO₄ 処理溶液の一部を分取し，日立製
炎光光度計 F P F - 2 型を用いて定量を行なった。
9. 強熱減量 試料を 1000°C 1hr 加熱を行なった際の減量である。

付 記

調査，試料の採取については万古陶磁器工業協同組合赤土工場，また耐火度の測定については当场平賀技師の協力を得た。ともに深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 工業技術連絡会議窯業連合部会：「日本の窯業原料」，443，(1965)
- 2) 小沢卯三郎・後藤繁策・林君也・橋本錦吾・水谷了介・中村八十八・出口鉄生：朱泥焼生薬地の黒変防止に関する研究（第1報），31，32，
(1966)
- 3) 財団法人日本色彩研究所：「色の標準」，4，5，7，(1954)
- 4) 須藤俊男：「粘土鉱物」，131，132，(1958)
- 5) 粘土研究会：「粘土科学の進歩(2)」，153，154，(1960)