

# 三 窯 試 研 究 報 告

VOL 5

1971

三 重 県 窯 業 試 験 場

# 目 次

緒 言	小 沢 卯 三 郎
研 究	
1 未利用（鉍物）資源の活用による（新趣）陶磁器の開発指導	
1-1 蛇紋岩を利用した耐熱性炆器素地（第2報）	1
	国枝 勝利 橋本 錦吾
1-2 一般炆器質素地の研究	8
	熊野 義雄 橋本 錦吾
1-3 県内未利用頁岩の施釉瓦素地への利用	17
	中崎 慧 佐波平三郎
1-4 新趣陶・炆器製品へのデザインの応用研究	23
	松本 衆司 三宅 清路
2 赤万古焼製品用乳濁釉の研究（第2報）	28
	水谷 了介 橋本 錦吾
3 伊賀焼新趣製品のデザインの研究	35
	山本 三郎 谷本藤四郎 中崎 慧
4 鉛釉の耐酸性に関する研究（第1報）	39
CuO の添加がPb の溶出に及ぼす影響	後藤 繁策 青島 忠義
5 チタン酸アルミニウムの安定化に関する研究（第1報）	46
基礎的性状について	平賀 豊 込山 繁美
技術資料	
陶磁器素地の曲げ強さに関する二・三の実験	54
	熊野 義雄 橋本 錦吾

# 緒 言

場長 工博 小 沢 卯三郎

去る昭和43年度に国庫補助を受けて発足した“未利用(鉱物)資源の活用による(新趣)陶磁器の開発指導”もその後順調に進み、すでに一昨年(昭和44)年度で、かなりの成果を上げることができた。(内容は昭和45年度、工業技術連絡会議 第17回窯業連合部会で報告、三窯試報VOL4参照)。

引続き昨年(昭和45年)度は、さらにこれらをベースとした研究指導を一段と進展させた。(結果は昭和46年2月10日 陶磁器の開発技術講習会 四日市市万古工業会館で口頭発表・展示・指導)。本研究報告中、研1-1~4はそれらの集録である。

また 研2~5は、同年度に平行して行なってきた研究結果であり、さらに技術資料1編を合わせ、ここに“三窯試報VOL5”として発刊する。

いずれも、地場陶磁器企業における隘路打開の指標として、あるいは明日への指標として、該産業発展の上に、いささかなりとも貢献をなしうることを、心から期待してやまない。

## ( 研 1 - 1 )

## 蛇紋岩を利用した耐熱性坩堝素地 ( 第 2 報 )

国枝勝利 橋本錦吾

## 1 ま え が き

前報<sup>1)</sup>では、蛇紋岩を主要なマグネシア源として利用した耐熱性坩堝について報告した。その結果、松尾産蛇紋岩、播磨鉾山産松葉木節粘土及びマグネサイトを、熱的性質においてはオープン・ウェアとして一応満足しうるコージェライト質素地を得た。しかし、この素地はまだ少し成形性、収縮性などにおいて充分でないと思われたので、さらに改良を加え、同時にそれに適した釉についても試作研究を行なった。

次にそれらの結果について述べる。

表 1 黒崎水ひの化学分析値 ( wt% )

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.Loss	Total
45.82	33.85	2.56	0.46	0.11	0.72	0.62	0.21	15.82	100.17

2.1.2 原料の前処理と調整 鋳込成形用泥しよの解膠性を良くし、焼成収縮率を小さくするために、前もつてコージェライトを合成して素地に添加する方法をとつた。また前報<sup>1)</sup>の素地ではマグネサイトを使用した。泥しよの解膠性を損うため今回は使用しなかつた。さらに蛇紋岩は前報<sup>1)</sup>と同様 850℃ で仮焼したものを用いた。

コージェライトの合成はあらかじめ松尾産蛇紋岩 25～35%、黒崎水ひ 65～75% (各 wt%) の範囲で試みた。その結果蛇紋岩 25～30%、黒崎水ひ 70～75% の組成物を SK 7 焼成することによつて、X 線回折

## 2 素地の試作試験

## 2.1 原料

2.1.1 性状 原料としては、前報<sup>1)</sup>で報告した鳥羽市松尾産の蛇紋岩と伊賀上野市黒崎窯業 (株) 提供の水ひ木節粘土 A 級 (以下黒崎水ひと略記する) とを用いた。黒崎水ひは炭分を相当量含有しており、湿潤状態では暗黒色を呈し、乾燥すると灰色となるものである。化学分析値を表 1 に示す。

結果ではほぼコージェライトのみからなると判定できるものを得た。そこで以下の実験試料として、これらの内でも最も良好と思われる蛇紋岩 30%、黒崎水ひ 70% 比の割合を使用することとした。また比較実験のため、別途に市販のコージェライトシャモット (敦島化学 (株) 製) を準備した。このシャモットは X 線回折試験ではコージェライトと少量のムライトからなっているものである。

## 2.2 試験体の作成

2.2.1 割合 割合は前報<sup>1)</sup>の結果中耐熱性が最良であつた素地 (MR-5) を基準とした。MR-5 を基準とした本実験の調

合表を表 2 に示す。

表 2 素地調合率 (wt%)

原料	符号	A	B	C	D	E	F	CSC
黒崎水ひ		50	50	50	50	50	40	50
合成コージェライト		32	35	40	45	50	60	0
松尾産蛇紋岩 仮焼物		18	15	10	5	0	0	18
市販コージェライト シヤモット		0	0	0	0	0	0	32

2.2.2 作成方法 表 2 の調合率表によつて各合量 10 kg 宛秤量し、ポットミルで 4 hr 湿式混合し、鑄込用泥しよを作つた。泥しよの水分は 28~30%, 解膠剤としてはけい酸ソーダを、原料に対し 0.8% 添加した。次いでこの泥しよを用い、鑄込み法で 120 × 10 × 5 (mm) の試験片と、径約 30 cm の土鍋型試験体を成形した。成型能に関しては脱型までに、普通の場合よりやや長時間を要する以外はほぼ良好であつた。

焼成は小型電気炉及び LPG 角窯 (0.5 m<sup>3</sup>) によつて SK 6a, 7, 8 各 OF で行なつた。

### 2.3 焼成試験体の性状

物理的性状は主として試験片について測定した。これらの値を表 3~6 に示す。なお比較のため前報<sup>1)</sup> MR-5 素地の測定値もそれらの表に併記する。

2.3.1 吸水率 表 3 は煮沸法を用いて測定した結果である。

表 3 吸水率 (%)

試験体符号 焼成火度	A	B	C	D	E	F	CSC	MR-5
SK 6a	15.2	11.8	14.1	13.0	13.7	14.6	16.1	-
SK 7	10.0	9.8	11.5	11.0	12.5	13.0	15.2	6.8
SK 8	0.0	3.2	4.5	7.5	9.3	9.6	9.4	0.0

表 3 から明らかなように、MR-5 に比らば全般的に値は大きく、またコージェライトの含有率が高い素地ほど吸水率が大きい傾向が伺える。この理由として、MR-5 素地では原料をすべて生で用いたので、今回のよう

にあらかじめ合成したコージェライトを用いた場合よりも反応性が強かつたためではないかと考えられる。

2.3.2 収縮率 各焼成火度における全収縮率を表 4 に示す。

表 4 全収縮率 (%)

試験体符号 焼成火度	A	B	C	D	E	F	CSC	MR-5
SK 6a	10.8	11.0	11.0	9.6	8.4	6.7	10.6	-
SK 7	11.3	11.5	11.3	10.0	9.5	7.0	10.9	14.4
SK 8	12.0	12.8	11.5	10.6	10.1	7.9	11.8	15.6

表4によると、全収縮率はMR-5素地に比較して全般的にやや小さいことが判る。これは使用原料にコージエライトシヤモットを

使用したためであろうと思われる。

2.3.3 鉍物組成の検討 X線回折によつて同定した鉍物組成を表5に示す。

表5 鉍物組成

試験体符号 焼成火度	A	B	C	D	E	F	CSC	MR-5
SK6a	Co M Q E Cr	同左	同左	同左	同左	同左	同左	Cr Q F Co
SK7	Co M Q E Cr	同左	Co M Q	同左	同左	同左	同左	Cr Q F Co
SK8	Co Q E S Cr	Co Q E Cr	Co M Q	同左	同左	同左	Co M	Co Q M Co

注) Co: コージエライト, M: ムライト, Q: α-石英

Cr: α-クリストパライト, E: エンスタタイト, S: スピネル

F: フォルステライト

(実験条件: ターゲット-Cu, フィルター-Ni, 35KV, 15mA  
走査速度 1°/min)

表5からは次のことがわかる。①A, B素地には各焼成火度ともエンスタタイトが同定されるが、それら以外の素地においては、SK7以上で焼成した場合には認められない。これらのことは、化学組成においてA, B両素地がコージエライト、エンスタタイト、石英の共存する範囲内にあることを、またそれら以外の素地ではコージエライト、ムライト、石英の範囲内にあることを、それぞれ示しているものと思われる。②SK8焼成のA素地にだけスピネルが認められる。これはコージエライトの分解によつて生成したものと考え

られる。A素地の試験片及び土鍋型試験体がSK8焼成で軟化現象を起している事実と考え合せれば、同素地はその火度ではすでに焼き過ぎになつているためであろうと容易に想像された。③A素地以外は焼成火度の高いほどコージエライトのピークが高くなり、コージエライトの合成量が焼成火度とともにしだいに多量になつていくことが裏付けられた。

2.3.4 熱膨張係数 熱膨張係数を表6に示す。なお測定時の昇温速度は5°C/minとした。

表6 熱膨張係数(室温~1000°C,  $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )

試験体符号 焼成火度	A	B	C	D	E	F	CSC	MR-5
SK6a	4.30	4.07	3.94	4.11	4.52	4.09	3.96	-
SK7	3.17	3.34	3.20	3.21	3.20	3.30	2.83	3.50
SK8	3.66	3.10	2.99	2.96	2.98	3.10	2.68	3.11

表6から次のことがわかる。A素地を除き一般には焼成火度が高くなるに従つて熱膨張係数は低下し、SK8焼成では3.0を下回るものもある。A素地ではSK8焼成の方がSK7焼成のものよりも大きい値を示し前項(2.33)で述べた事項とよく一致する。すなわち、焼成火度が高くなるに従つてコージエライトの合成率も高くなり、その結果熱膨張係数が低下する。またSK8焼成のA素地

においては焼き過ぎの状態になりスピネル(おそらくガラスも)が生成するので熱膨張も大きくなるものと解することができる。

### 3 釉の試作試験

#### 3.1 調合

実験した釉の塩基組成及び $Al_2O_3-SiO_2$ 範囲は表7のようである。なお使用原料はすべて市販のものを用いた。

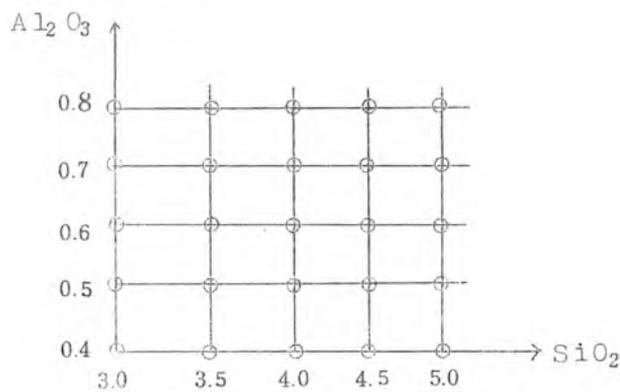
表7-1 実験した釉の塩基組成(モル比)

釉符号 化学成分 (#)	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
K <sub>2</sub> O										0.15	0.15
Li <sub>2</sub> O	0.30	0.20	0.20	0.20							
MgO	0.40	0.50	0.40	0.45	0.70	0.60	0.40	0.50	0.40		0.20
CaO	0.10		0.20	0.10						0.45	0.20
ZnO	0.20	0.30	0.20	0.25	0.30	0.40	0.40	0.30	0.30	0.05	0.10
BaO							0.20	0.20	0.30	0.35	0.35
使用原料	P又はL	P又はL	P又はL	P又はL	T	T	T	T	T	E	E
	T	T	T	T	K	K	K	K	K	C	C
	K	K	K	K	S	S	B	B	B	B	T
	Z	Z	Z	Z	Z又は	Z又は	S	S	S	Z	B
	C	S	C	C	H	H	H	H	H	K	K
	S		S	S						S	S

化学成分	釉符号 (#)									
	l	m	n	o	p	q	r	s	t	
K <sub>2</sub> O	0.15	0.15	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40			
Li <sub>2</sub> O				0.30				0.37	0.50	
MgO	0.40	0.45			0.30	0.20		0.63	0.20	
CaO			0.30						0.10	
ZnO	0.10					0.20	0.40		0.20	
BaO	0.35	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	0.20			
使用原料	F	F	F	F	F	F	T	P	P	
	T	T	C	P又はL	T	T	B	K	K	
	B	B	B	B	B	B	H	T	T	
		K	K	K	K	Z	K	M	H	
	K	S	S	S	S	K	S	S	S	
	S					S				

注) P:ベタライト, L:炭酸リチウム, T:仮焼タルク  
 K:カオリン, Z:亜鉛華, O:石灰石  
 S:けい石, H:ハイラックス (ZnO・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), B:炭酸バリウム  
 F:カリ長石, M:マグネサイト

表 7-2 実験した釉の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 範囲 (モル比, 但し塩基組成を 1.00 とする)



注) ○印: 実験した釉組成ハイラックス使用の釉では酸性成分として SiO<sub>2</sub> の他に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が ZnO と同モル数加わる。

それぞれの釉は, B 素地を用い手起しで成 3.2 焼成  
 形し素焼した試験片 (40×30×5 (mm)) に施 施釉試験片は小型電気炉と LPG 角窯 (0.  
 釉した。 5 m<sup>3</sup>) によつて, SK6a, 7, 8各OPに焼成した。

3.3 釉の焼成結果

# a ~ # r の各グループでは、全部に貫入が生じ、中には熔融不足のものさえ見受けられたので全部不良と判定した。一方 # s と # t の各グループでは一部に、貫入は生じない

がやや熔融不足を示すものがあつたので、さらにこれらに融剤等を添加し3種の良好な釉を得た。3種とも釉調は白色マツト状である。表8にこれらの調合率及び熱膨張係数を示す。

表8 良好な釉の調合 (wt%) と熱膨張係数

原料 釉符号	ベタラ イト	朝鮮カ オリン(白)	同 左 仮焼物	仮焼タ ルク	ジル コン	ハイラ ツクス	けい 石	骨灰	熱膨張係数 ( $\sim 800^{\circ}\text{C} \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
A-3	56	10	4	8	10	5	7	0	3.01
A-7	56	8	0	8	10	5	10	2	2.73
T-7-6	62	10	0	8	10	5	5	0	1.95

本釉の調合中、Li 源としてベタライトの代りに  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を使用すると釉面にピンホールやスカムが生じて釉調が悪くなる。理由としては  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が強力な融材であるため素地と反応して共融混合物を生成し、それが釉中に拡散してくるためと思われる。

としてみた。その結果第1グループではいづれも貫入が生じなかつたが、第2グループではいづれも  $400^{\circ}\text{C}$  からの急冷により釉に微細な貫入を生じた。なお  $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$  からの急冷試験は、当然貫入を生ずると考えられたので行なわなかつた。

4 急熱急冷試験

4.1 試験体の準備

まずA素地を除いた6種の素地でそれぞれ焼込法によつて径20cmの土鍋型試験体を数個宛成形し、乾燥後素焼した。それら試験体を3つのグループに分け、第1グループは無釉とし、第2・第3グループには上記(3.3)で得た良好な3種の釉(A-3, A-7, T-7-6)を施釉して、それぞれSK7, 8で焼成した。

第3のグループについては実用的試験として、水たき試験を10回までくり返し行なつた。その結果いづれの試験体にも貫入は生じなかつた。

4.2 試験

第1及び第2グループの試験体については、あらかじめ所定温度まで予熱した窯中に入れ、20min同温度で保持後、速かに流水中に投入して素地及び釉に貫入が生ずるかどうかを検査した。所定の予熱温度は  $200^{\circ}\text{C}$  から順次  $100^{\circ}\text{C}$  ごとに昇温し、最高温度は  $800^{\circ}\text{C}$

5 総合考察

以上を総合考察しまとめると次のようになる。

A) あらかじめ合成したコージエライトシヤモツトを添加した素地では、(a)成形性、焼成収縮率とも前報<sup>1)</sup>MR-5素地より良好なものが得られる。(b)SK7, 8の焼成によつて熱膨張の低いものが得られる。(c)仮焼蛇紋岩の含有をさらに多くしたA素地よりも、むしろ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分に豊む素地の方が適正焼成巾が広い。(d)特にB, C, D素地が吸水率、熱膨張率などの点で総合的に優れている等が認められた。

しかしこれらを市販のコーゼライトシヤモット添加の素地に比らべると、熱膨張係数などの点ではいささか劣つている。このことから、コーゼライトの合成法自体に一層改良の余地があるものと考えられる。

B) 合成コーゼライトシヤモット添加の素地に適合する釉については、(a)塩基性成分中  $Li_2O$  は必須成分である。(b) Li 源の調査原料としては  $Li_2CO_3$  よりもペタライトの方が良好である。

C) B, C, D, E, F, CSC の6種の素地に、A-3, A-7, T-7-6 の3種の釉を用い、SK 7, 8 で焼成した土鍋型試験体は、オープンウエアとしてほぼ満足できる耐熱性を示す。

## 6 ま と め

鳥羽市松尾産蛇紋岩と伊賀上野市黒崎窯業(株)提供の黒崎水ひ木節粘土A級とを使用して、コーゼライト質耐熱炆器素地の改良ならびにその素地に適合する釉の研究を行ない、次の結果を得た。

1) あらかじめ上記2種の原料で合成したコーゼライトシヤモットを添加することにより、前報<sup>1)</sup> MR-5素地と比らべ、成形性・収縮率等において他の性質を損なうことなく改良することができた。

2) 熱膨張係数・吸水率などの点から耐熱性炆器素地としては、合成コーゼライトシヤモット35~45%, 蛇紋岩仮焼物5~15%, 黒崎水ひ木節粘土A級50%, SK 7, 8各0F焼成のものが良好である。

3) 上記コーゼライト質素地に適合する釉として、ペタライトを主原料とする3種の白色マツト釉が得られた。

4) 上記2)の素地に同3)を施釉した土鍋型試験体は耐熱性の点から、オープンウエアとしてほぼ満足できる。

(昭和46年2月10日 三重県窯業試験場主催の陶磁器の開発技術講習会、万古工業会館において口頭発表)

[謝辞] 本研究に当り原料を提供された東南貿易(株)、黒崎窯業(株)および実験の一部を担当した当試林君也技師、また本報文作成に関して適切な助言を与えられた当試小沢卯三郎博士に感謝する。

[文献]

1) 国枝勝利・橋本錦吾：三窯試報，4，71(1970)

## ( 研 1 - 2 )

## 一般 炆 器 質 素 地 の 研 究

熊野義雄 橋本錦吾

## 1 ま え が き

さきに、著者の一人橋本が参加して行なつた三重県内頁岩類の一般炆器質素地への利用研究<sup>1)</sup>では、粘土質原料を主体としたが、結果として一般に収縮の大きいものが多かった。

今回は、この点に着目し、収縮が少ないと思われる陶石質原料を主体とし、それらに県内頁岩類を添加する方法によつて炆器素地の研究を進めた。

すなわち安価で鉱量も多く、かつ比較的均質と思われる廃陶石を選び、これらに適当に粘土、頁岩類を添加した素地の中で、とくに

収縮の点に留意し、食器製造に適するものを見出すことを目的とした。次に研究経過について報告する。

## 2 試料の選定に関する予備実験

試料は、価格と鉱量、均質性、入手の難易の点から、まず表1に示すように廃陶石類5種、粘土類3種および昨年度採集した試料2種<sup>2)</sup>、合計10種を選び、使用の可否を判定するために、諸性状に関する予備実験を行なつた。

## 2.1 産地と外観

各試料の産地と外観を表1に示す。

表1 試料の産地と外観

試料名	産地	外観
服部陶砂	石川県能美郡辰口町鍋谷	灰白色、軟い粉粒状。
水上陶石	福井県武生市安養寺水上地籍	灰黄色、 "
飛驒陶石	岐阜県高山市	" 軟い塊状。
巴陶石 A	岐阜県益田郡萩原町宮田	" "
" B	"	灰色、硬い塊状。
服部黄土	石川県能美郡辰口町鍋谷	灰黄色、水ひ粘土。
禰山水ひ粘土	三重県阿山郡阿山町禰山	" "
黒崎 B 粘土	三重県上野市治田	暗灰色、 "
630 <sup>2)</sup> (シルト岩)	三重県員弁郡員弁町平古	うす黄茶色、粗い粉末と軟い塊状。
670 <sup>2)</sup> (溶結凝灰岩)	三重県名張市三谷	灰黄色、硬い塊状。

## 2.2 化学組成と耐火度

各試料の化学組成と耐火度を表2に示す。

表2 試料の化学組成と耐火度

成分 試料名	化学組成									耐火度 (SK)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.Loss	Total	
服部陶砂	78.74	12.64	1.75	0.22	0.64	2.68	0.42	3.21	100.3	20
水上陶石	73.42	16.19	0.48	t <sub>r</sub>	0.32	4.48	0.39	4.18	99.46	18
飛騨陶石	74.91	17.60	0.37	0.10	0.09	3.19	0.18	3.32	99.76	16
巴陶石A	71.97	16.76	0.54	0.34	0.08	6.30	0.89	2.74	99.62	17
巴陶石B	74.34	15.61	0.64	0.22	0.08	5.30	0.93	2.13	99.25	17
服部黄土	60.72	24.58	2.71	0.11	0.98	5.52	0.62	5.05	100.29	27
横山 水ひ粘土	54.26	26.98	1.91	0.67	0.64	3.12	1.62	10.82	100.02	30
黒崎 B粘土	49.84	29.32	2.88	0.56	0.57	1.12	0.53	14.68	99.5	33
No. 30	66.08	18.51	2.72	0.89	0.57	2.48	2.12	6.76	100.13	18
No. 70	69.94	16.36	2.56	0.22	0.51	3.50	1.62	4.82	99.53	17

## 2.3 乾燥および焼成性状

2.3.1 試料の前処理 各原試料のうち陶石類は、あらかじめスタンプミルで粗砕した後、ポットミルで20hr 細摩し、203 $\mu$ 標準ふるいを全通したものを、また一方粘土類はそのまま、それぞれ自然乾燥して試料とした。

2.3.2 試験体の準備 前記各試料は適量の水で混練して練土とし、木型を用いて70×30×10(mm)の試験体を各6個“手起し”成形した。ついでそれらの面上に、50mm間隔の印をつけ乾燥した。乾燥方法としては、“反り”を防止するためあらかじめ室内に約1週間放置し、さらに電気定温乾燥器で64℃～76℃に5hr 保つた後、110℃で恒量になるまで続行して乾燥試験体とした。

2.3.3 乾燥収縮率 各乾燥試験体の刻印間隔を測長し、その差から百分率として線

収縮率を算定し、いずれも6個の平均値で表わした。それらの値を表3に示す。

2.3.4 試験体の焼成 上記乾燥試験体を2分し、一方はカンタル線電気炉を用いてSK1a, OFで、他方はSK7, OFで焼成した。

2.3.5 焼成収縮率, 全収縮率 試験体の刻印間隔について測長した焼成収縮率, 全収縮率(3個の平均値)は表3のとおりである。

2.3.6 吸水率, 見掛け気孔率, 見掛け比重, かさ比重 JISR2205<sup>-1955</sup>に準拠して測定した値を表3に併記する。

2.3.7 焼成色 “色の標準”<sup>3)</sup>により判定し、表3に併記する。

表3 試料単味による乾燥および焼成試験体の性状

性状 試料名	乾燥収 縮率(%)	焼成 (SK)	焼成収 縮率(%)	全収縮 率(%)	吸水率 (%)	見掛け気 孔率(%)	見掛け 比重	かさ 比重	焼成呈色 <sup>3)</sup>
服部陶砂	1.9	1a	1.0	2.9	18.0	31.6	2.5	1.75	うすだいたい
		7	6.8	8.6	7.2	15.2	2.4	2.09	明るい茶灰
水上陶石	2.4	1a	1.6	3.6	25.8	40.2	2.6	1.55	うすだいたい
		7	7.7	9.8	13.8	25.8	2.5	1.86	うすだいたい
飛驒陶石	2.6	1a	3.8	6.6	19.5	33.2	2.5	1.71	うすだいたい
		7	13.0	15.1	0	0	2.3	2.32	黄味茶
巴陶石A	2.0	1a	1.9	3.9	21.4	35.5	2.5	1.65	ピンク白
		7	12.9	14.6	0	0	2.3	2.38	明るい茶灰
巴陶石B	1.1	1a	2.0	3.1	20.2	34.0	2.5	1.67	ピンク白
		7	11.5	12.5	0.7	1.7	2.3	2.30	明るい茶灰
服部黄土	4.8	1a	5.1	9.7	10.4	20.6	2.5	1.98	うす茶
		7	10.5	14.8	2.2	4.9	2.3	2.20	灰味茶
榎山 水ひ粘土	7.4	1a	6.1	12.9	8.2	16.4	2.4	2.01	うすだいたい
		7	8.1	15.1	0.3	0.6	2.2	2.17	うす黄茶
黒崎 B粘土	9.4	1a	9.3	17.4	11.4	21.7	2.4	1.89	茶白
		7	13.2	19.9	1.8	3.1	2.2	2.20	うす黄茶
No.30	10.0	1a	3.0	12.7	15.4	27.8	2.5	1.71	にぶだいたい
		7	8.9	18.0	0.5	1.2	2.2	2.23	うす茶
No.70	2.1	1a	9.4	11.3	9.3	18.7	2.4	2.01	明るいだいたい
		7	4.5	6.5	3.1	5.1	1.7	1.63	灰味茶

## 2.4 考察

1) 陶名試料中、服部陶石は各焼成温度とも最少の収縮率を示し、かつ焼成色は明るく、吸水率、見掛け気孔率からも本実験の目的に対し最も適当な陶石と考えられる。

2) 粘土質試料中の榎山水ひ粘土と黒崎B粘土は、耐火度が比較的高いわりに、SK7焼成での焼締りは良好であつて、焼成色も明るい色調を示しているので、一応利用できるように思われる。

3) 採集試料<sup>2)</sup>については、さきの研究

2) に使用した中では、比較的成分のバラツキが少なく、大量に産出するものであるが、SK7焼成による色調も比較的明るく一応使用できるものと思われる。

以上の結果によつて、結局服部陶砂、榎山水ひ粘土、黒崎B粘土、No.30およびNo.70の5種を本研究の選定試料とした。

## 2.5 選定試料の鉍物組成

選定試料のX線回折による鉍物組成を表4に示す。

表4 選定試料の鉱物組成

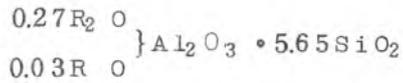
試料名	主要鉱物
服部陶砂	石英, セリサイト, パイロフィライト。
榎山水ひ粘土	石英, 正長石, 斜長石, カオリナイト, セリサイト, モンモロロナイト
黒崎B粘土	石英, 正長石, 斜長石, カオリナイト。
No.30 <sup>2)</sup> (シルト岩)	石英, 正長石, 斜長石, カオリナイト, モンモロロナイト, イライト
No.70 <sup>2)</sup> (溶結凝灰岩)	石英, 正長石, 斜長石, 黒雲母

注: X線回折による。

### 3 調合試験

#### 3.1 調合組成の範囲

まず調合の基準としては、地場業界で使用されている代表的な半磁器素地の内、次記組成をとり上げた。



また調合範囲は、選定試料の化学組成上、

一応  $SiO_2$  65~69%,  $Al_2O_3$  18~20%,  $RO+R_2O$  3~6%に限定した。

これらの内から実験に用いた調合点を三角座標上に示すと、図1に示すとおりで、服部陶砂-榎山水ひ粘土-No.30と、服部陶砂-黒崎B粘土-No.70との二組のグループ(以下Tグループ, T'グループと略記する)をそれぞれ7とおりに変化させた14種類である。

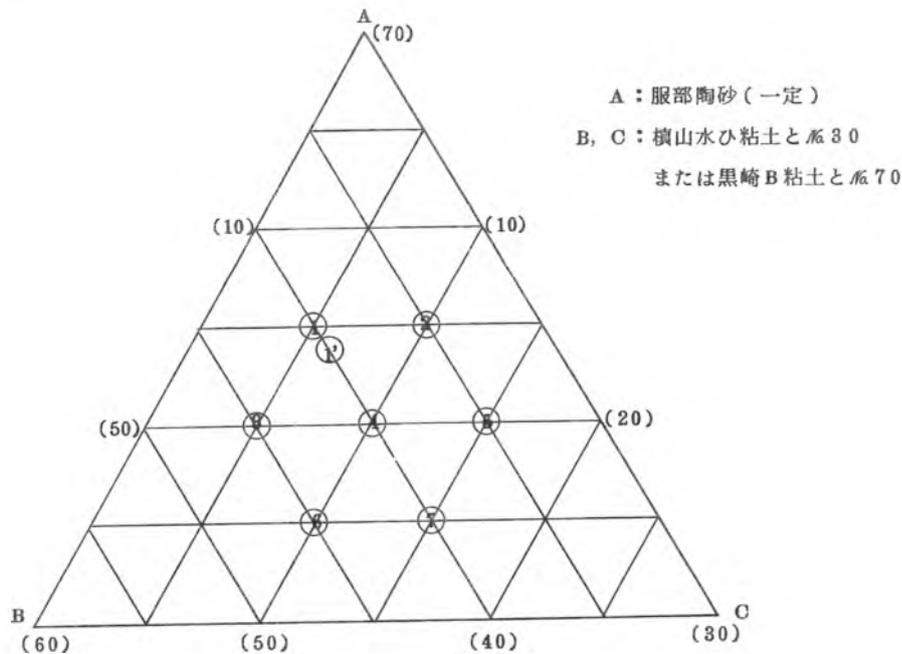


図1 調合点座標

### 3.2 試験坯土の調製

前処理した試料(2.3.1)を用い、各2kgをポットミルで3hr、湿式混合した。ついで149μ標準ふるいを通過させたものを適当な練土状態まで脱水し、それぞれを試験坯土とした。

### 3.3 試験体の作成

各試験坯土は二分し、一般性状試験用と焼曲試験用に適するような平形の試験体2種を成形した。一般性状試験用は前記(2.3.2)と同じ方法で、また焼曲試験用はあらかじめ水分10%に調整したものをプレスで100×20×5(mm)に、成形圧200kg/cm<sup>2</sup>でそれぞれ成形した。

### 3.4 乾燥と焼成

各成形試験体は、前記(2.3.2)と同じ方法で乾燥した。ついで一般性状測定用は、カンタル線電気炉でSK6a, OF, 焼成した。

### 3.5 一般性状試験

乾燥および焼成試験体の各性状は、表5にまとめて示すとおりである。ただしこれら性状の数値は6個の平均値をとつた。

### 3.6 焼曲試験

試験体は別に作製したシャモット質耐火粘土製の三角受台上に設置、これをLPガス炉中で1200℃に加熱した場合、最大垂下距離(d)を焼曲の値とした。それらの他は表5に併記する。

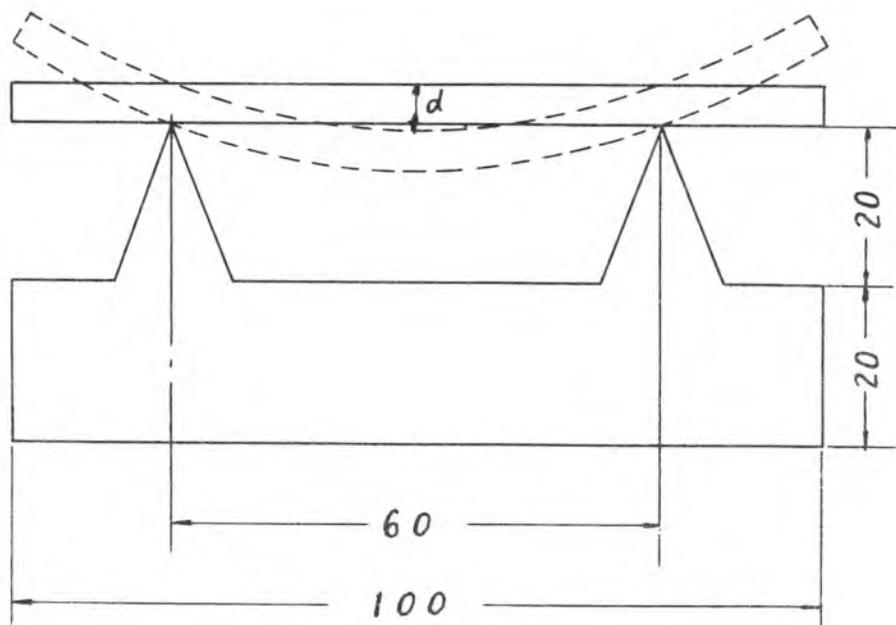


図2. 焼曲試験(単位mm)

表5 乾燥および焼成試験体の性状

性状 No.	乾燥収縮率(%)	焼成収縮率(%)	全収縮率(%)	吸水率(%)	見掛け気孔率(%)	見掛け比重	かさ比重	焼成呈色	焼曲(mm)
T 1	5.1	7.1	11.9	5.6	12.3	2.4	2.17	うす黄茶	0
2	4.4	7.3	11.4	5.3	11.9	2.5	2.22	"	1
3	4.9	7.2	11.8	4.7	10.5	2.4	2.21	"	1
4	4.5	7.5	11.7	4.1	9.2	2.3	2.23	"	1
5	5.0	7.5	12.2	4.5	10.0	2.5	2.24	"	1
6	6.1	7.5	13.2	3.5	7.8	2.4	2.24	"	1
7	5.4	8.3	13.3	2.8	6.5	2.4	2.29	"	1
T' 1	4.3	8.9	12.9	6.0	12.7	2.3	2.07	"	0
2	5.4	7.4	12.3	5.5	12.2	2.5	2.19	"	0
3	6.8	6.4	12.8	7.0	14.6	2.4	2.06	"	0
4	6.9	6.6	13.0	6.3	13.3	2.4	2.09	"	0
5	6.3	8.0	13.8	4.1	9.0	2.3	2.16	"	1
6	6.9	6.8	13.2	6.5	13.5	2.4	2.07	"	1
7	7.4	6.8	13.7	6.4	13.4	2.4	2.08	"	1

### 3.7 考察

全収縮率や吸水率の値からいえば、Tグループ①～⑤付近が良好と思われるが、焼曲ではT'グループ①～④付近がすぐれている。

そこでT'グループの中で比較的全収縮率の値が小さく、吸水率、見掛け気孔率の値も適当と思われる調査点①、②、④と、上記Tグループ①～⑤との成形能を調べた。すなわち、それら8種について各4kg宛坯土を調製し、ろくろ成形により成形の難易を試したところ、T'グループ中の①、④がすぐれていることがわかった。

## 4 曲げ強さの比較

以上で、試験体による調合率および成形能の良否は判定できたが、食器素地として実用化するためには、さらに強度の大きいことが望まれる。そこで試みにT'グループ中、調査

点①付近の組成(図1中の①印、以下T'-①素地と記載する)を選び、地場業界の代表的な数種の食器素地との乾燥および焼成曲げ強さにおける比較を行なった。

### 4.1 試験体

4.1.1 比較試料の選定 四日市地方で食器素地として使用されている半磁器、石灰質陶器、硬質陶器および炆器質素地の中から8種類を選び比較試料とした。

4.1.2 作成方法 T'-①と比較試料との各坯土を用い、小型押し機で15mmφ×150mmの棒状試験体を各22個成形した。成形時の水分は21～24%の範囲である。

ついで各試験体は、変形を防止するため、あらかじめ常温室中に約1週間放置し、さらに電気定温乾燥器で45℃、24hr乾燥した。これらは二分して、一方はそのまま乾燥曲げ強さ測定用試験体とし、他方はカンタル線電

気炉でSK6a, OF, 焼成して焼成曲げ強さ測定用試験体とした。真の焼成曲げ強さは、釉のかかったものについてやるべきであるが、一つの日安として行なつたものである。

4.2 測定

島津オートグラフを用い、荷重速度10mm/min, 記録紙の送り速度10mm/minおよび支点間距離100mmの条件で各曲げ強さの

測定を行なつた。曲げ強さの計算は次式により、値はいずれも試験体11個の平均値で表わした。結果を表6に示す。

$$M = \frac{8PL}{\pi d^3}$$

M: 曲げ強さ (kg/cm<sup>2</sup>)  
 P: 破壊荷重 (kg)  
 L: 支点間距離 (cm)  
 d: 試験体の直径 (cm)

表6 乾燥および焼成素地の曲げ強さ

結果 素地の種類	乾燥素地		焼成素地(無釉)	
	平均曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	含水率 (%)	平均曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	吸水率 (%)
半磁器(並A)	35	0.3	363	3.8
"(並B)	41	0.3	348	6.4
"(並C)	41	0.4	390	5.8
"(白A)	46	0.3	325	7.8
"(白B)	41	0.4	322	7.7
硬質陶器 A	31	0.4	330	7.3
" B	29	0.4	401	7.3
磁器 A	28	0.5	439	3.5
T' - ①	49	0.6	353	6.0

4.5 結果の考察

表6から明らかなように、T'-①は乾燥素地の中ではもつとも大きく、焼成素地中では、ほぼ中間の値を示して、業界食器素地と大差なく、充分実用化しうるものと思われる。

5 試作品への利用

以上の結果から、T'-①がほぼ使用可能の

見込がついたので、実際の製品に利用するため、さらに中間試験を行なうことにした。すなわちT'-①素地を300kg容量のトンネルを用いて、100kg調製し、当試作展示品<sup>4)</sup>素地として試用した。試用素地の諸性状は表7に示すとおりである。また手ろくろ成形、鑄込成形とも良好で中間試験として極めて効果的な結果を得た。

表7 T' - ①素地の諸性状

粒度分布 (単位μ, %)

2以下	2~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25以上
37	14	5	9	5	4	16

注：アンドレアゼンピベット分析による

化学組成と耐火度 (%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig. Loss	Total	耐火度 (SK)
66.98	19.58	2.08	0.23	0.11	0.73	2.42	0.78	6.89	99.80	27

鉱物組成

試料名	主要鉱物
生土	石英, 正長石, カオリナイト, セリサイト, パイロフィライト
SK6a焼成素地	石英, ムライト。

注：X線回折による

乾燥および焼成試験体の性状

乾燥収縮率(%)	焼成収縮率(%)	全収縮率(%)	吸水率(%)	見掛け気孔率(%)	見掛け比重	かさ比重	焼成 <sup>3)</sup> 呈色	焼曲垂下距離(mm)	平均線膨張係数(21~1000℃)
5.4	8.0	13.0	6.1	12.8	2.3	2.07	うす黄茶	0	5.70×10 <sup>-6</sup>

## 6 結 論

本研究の結果によれば、低品位の未利用原料でも、その適性を対象と有効利用の方法とを考えさえすれば、従来の材質よりかえつて優秀な結果が得られ、充分活用できるものであることがわかる。すなわち未利用原料活用成果の中、典型的な1例として、極めて意義ある研究であつたと思われる。

## 7 ま と め

廃陶石を主体とし、適量の粘土や頁岩類を添加した素地の中で、とくに収縮の点に着目

し、食器製造に適するものを見出すことを目的に一般珪器質素地の研究を行なつた。その結果を要約すると次のようである。

1) 試料としては、基礎的諸性状を検討した上、服部陶砂, No.30(シルト岩)No.70(溶結凝灰岩) 榎山水ひ粘土および黒崎B粘土を選定した。

2) 地場業界の代表的な半磁器素地実験式を基準として、14種の調査を行ない、諸性状を検討した結果、T'グループの①, ④付近は、いずれも全収縮率や成形能は適当であり、焼曲はほとんどなく、全般的に良好であると思われる。

3) T'-①素地の乾燥および焼成曲げ強さは、業界食器素地と大差なく充分実用化するものと思われる。

4) 中間試験としてT'-①素地を大量に作成し、当試作展示品素地<sup>4)</sup>として試用したところ効果的であつた。

(昭和46年12月10日 三重県窯業試験場主催、陶磁器の開発技術講習会、四日市市市万古工業会館において口頭発表)

〔謝辞〕本研究中、各種の測定に大きな協力と、便宜を与えられた場員各位に感謝する。

〔文献〕

1) 水谷了介・橋本錦吾：三窯試報，4，57(1970)。

2) 橋本錦吾外 8名：三窯試報，4，18(1970)。

3) 財団法人日本色彩研究所：“色の標準”(1954)。

4) 松本衆司・三宅清路：三窯試報，5，(1971)。

( 研 1 - 3 )

県内未利用頁岩の施釉瓦素地への利用

中崎 巖 佐波平三郎

と平ガワラ型試験体とを作成し、それらの主として物理的性状から判定した。

次に本研究の詳細について述べる。

1 ま え が き

最近県下の施釉瓦は増産の傾向にあり、また共同配合所建設の気運も熟しつつあるので、均質な原土の需要量は近く急速に伸びようとしており、現状のままでは原土枯渇を来すおそれがある。

そこで現在最も多く使用されている原土から一・二を選び、これらに代換しうべきものを見出すための試験研究を行なった。代換すべき原土試料としては、現在当試が国庫補助を受けて行ないつつある未利用資源の活用研究<sup>1)</sup>の一環として、先に報告<sup>2) 3)</sup>された県下の頁岩中、鉍量や賦存位置、経済性等の上から適当なもの2種を選んだ。

代換の適否は単味及び配合によつて試験棒

2 実 験

2.1 原土試料の性状

現に使用されている原土の内、最も使用量が多いにもかかわらず、枯渇の恐れのあると思われるもの2種、及び代換すべく選定した数種の頁岩について、化学組成、鉍物成分、および粒度分布等をしらべた。それらの結果を表1～3に示す。粒度測定の結果によると郡山泥岩と菰野青岩は粒子径で44 $\mu$ 以下が極めて多く、いわゆる“目の細かい土”である。

表1 採集地と鉱物組成

試料番号	採集地	鉱物組成			
		X線回折によるもの	化学分析値のノルム計算値(%)		
			長石分	カオリン分	石英分
1	鈴鹿市郡山町 (郡山土)	石英, 正長石, 斜長石 カオリナイト, モンモロロナイト, イライト	26.8	23.2	49.9
2	亀山市(東平尾)	石英, 正長石, 斜長石 カオリナイト, モンモロロナイト, イライト	39.7	26.1	34.2
3	亀山市井田川町		28.1	29.6	42.2
4	鈴鹿市野町		17.2	40.6	42.1
5	鈴鹿市稲生町 (サーキット南)		17.3	37.3	45.3
6	鈴鹿市稲生町 (塩屋)		17.6	61.9	20.5
7	亀山市辺法寺町 (中の山西)	石英, 正長石, 斜長石 カオリナイト, モンモロロナイト, イライト	22.8	30.1	47.3
8	亀山市小川町 (松山)	石英, 正長石, 斜長石 カオリナイト, モンモロロナイト, イライト	30.0	27.2	42.8
9	鈴鹿市郡山町 (郡山泥岩)		29.2	42.9	27.9
10	三重県菟野町 (菟野青岩)		41.3	34.3	24.4
11	蛙目粘土		38.1	53.0	8.9

表2 化学組成と耐火度

試料番号	化学成分(%)											耐火度 (SK)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	NaO	Ig.loss	Total	
1	71.07	16.17	2.28	0.37	0.34	0.48	0.01	2.72	0.90	6.04	100.38	20
2	65.31	16.72	5.91	0.42	0.67	1.53	0.19	3.04	1.76	5.19	100.74	8
3	67.78	15.51	5.27	0.33	0.06	1.21	0.05	2.38	1.32	5.75	99.66	17
4	67.20	18.03	3.47		0.12	0.50		2.06	0.38	8.01	99.77	17
5	68.85	16.84	4.31		0.11	0.40		2.20	0.30	7.17	100.18	19
6	54.95	25.50	4.50		0.34	0.52		1.84	0.40	12.26	100.31	26
7	71.88	15.38	2.87	0.35	0.20	0.42	0.08	2.60	0.58	5.90	100.26	19
8	65.22	15.50	6.78	0.55	0.11	0.93	0.24	2.74	0.52	6.89	99.49	17
9	63.52	21.49	3.04		0.22	1.13		3.24	0.88	6.41	99.93	19
10	62.86	20.67	2.73		0.78	1.37		3.12	1.92	6.26	99.75	11
11	54.26	26.84	1.91	0.14	0.67	0.64		3.12	1.62	10.82	100.02	28
三河地区瓦原土の平均値 <sup>4)</sup>	60.67	24.81	3.57		0.70	0.46				8.36		1565°C (20 <sup>+</sup> )

表3 標準網ふるいによる粒度分布 (%)

試料番号 \ 粒度 ( $\mu$ )	>350	350 ~246	246 ~149	149 ~105	105 ~74	74 ~63	63 ~44	<44
1	0.7	1.3	5.6	5.0	5.1	2.6	3.1	76.5
2	0.1	tr	0.2	0.9	4.9	4.3	9.3	80.3
3	3.5	3.4	7.6	5.0	5.2	1.8	2.5	71.0
4	6.4	4.4	8.2	5.4	5.4	2.1	2.3	69.8
5	9.7	4.3	7.1	5.2	5.1	2.7	2.9	62.9
6	0.6	0.3	0.9	1.0	1.5	0.9	1.6	93.1
7	6.8	5.1	8.1	4.9	5.5	2.4	2.1	65.1
8	1.3	0.5	2.5	3.3	6.0	3.3	5.9	77.2
9	0.6	0.4	1.3	1.7	2.6	1.5	1.5	90.4
10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	98.8
11	-	-	-	-	-	-	-	100

## 2.2 棒型試験体による試験

2.2.1 試験体の作成 まづ原土試料はロールクラッシャーで充分解砕し、均質化を図つた後、一部を用いて表4に示す配合を行なつた。表中の配合土A~Dは当試における試験配合率で、E、Fは現業工場における代表的な配合率である。この内Fは塩屋土の代りに野町土を使つた場合不足するカオリン分を蛙目水ひによつて補なつたものである。次いでこれらと原土試料単味とをそれぞれアイリツヒミキサーで充分に湿式混練して練土状態とし、5日間ねかして坏土とした。

これらの坏土を用い、小型押出機で $30\phi \times 300$  (mm)の試験棒を各15ヶ宛成形し、

室内で自然乾燥したのち、さらに $110^{\circ}\text{C}$ で6時間乾燥し、冷却後乾燥収縮率を測定した。測定は棒状試験体の直径について測定した。

焼成はカンタル発熱体の小型電気炉(内のり $750 \times 650 \times 650$  (mm), 15KW)を用いて $1050^{\circ}\text{C}$ (2hr保持)で焼成試験体とした。

なお試験体の炉内設置については、荷重により軟化することをおそれ、SiO質棚板づみの間に一列に並べ、直接積み重ねることを避けた。

表4 試験素地の配合率 (%)

試料番号 配合土符号	1	2	4	6	7	8	9	10	11
A					30	10	50	10	
B		15			20	10	40		15
C		10			20	20	30	10	10
D		10			15	15	30	20	10
E	50	15		35					
F	50	10	30						10

注：表中 E, F は現業工場における代表的な配合比である。

2.2.2 一般物理的性状試験 上述(2.1)の乾燥収縮率, 及び焼成収縮率, 吸水率, および曲げ強さ等の各測定値を表5に併記する。

なお, 曲げ強さはアムスラー型万能材料試験機(最高1t)を用いた。この時の加重速度は3mm/min, 支点間距離は100mmとした。

表5 棒型試験体の物理的性状値

試験体番号, 符号	乾燥収縮率(%)	全収縮率(%)	吸水率(%)	曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )
1	6.0	6.6	13.7	66.0
2	4.0	10.3	3.0	224.5
7	8.7	11.7	13.9	79.9
8	7.3	11.0	12.5	92.0
9	7.7	13.3	5.5	112.2
10	6.0	15.3	3.5	254.3
11	6.7	14.3	4.9	258.1
A	7.3	13.0	6.2	161.7
B	7.3	13.3	5.5	176.8
C	7.3	13.3	6.7	154.1
D	7.0	13.7	5.2	186.7
E	6.7	10.0	7.5	129.8
F	8.7	12.7	6.9	134.9

表5からわかるとおり試験配合土の全収縮率と曲げ強さとは現業より大きく、また吸水率は小さくなっている。これらの事実から試験配合土の焼締りは現業のものより良好であることがわかる。しかしこれらの配合土が実用に適するかどうかを確かめるためには現業の平瓦型試験体によつて、確認しなければならない。よつて次の試験を行なつた。

### 2.3 平ガワラ型試験体による試験

2.3.1 試験体の作成 前記(2.2.2)の棒型試験体における物理的性状と比較のため、同じ坏土を用いて、別に現寸大の平ガワラ型試験体を作製した。

なおこの作業は全部現業の工場で行なつたものである。

成形は真空土練機を用いて行ない、乾燥後

乾燥収縮率を測定した。なおこの際乾燥室の温度分布の差による影響を考慮し、試験体は台車の上、中、下の3段に各10枚づつをのせ、これら30枚の平均値をとつた。

ついで乾燥試験体にサイフォン形式の施釉機を用いて、青緑釉を施しトンネル窯焼成を行なつた。

設置は台車(3行2段)上段の両外側に15枚宛30枚並べた。焼成温度は約1050℃である。

2.3.2 物理的性状試験 ついでこれらの焼成試験体について焼成収縮率、吸水率、および曲げ強度を測定した。それらの値とさきに行なつた乾燥収縮率とを表6に示す。

なお曲げ強度はマルモ式互曲げ試験機を使用した。

表6 平ガワラ型試験体の物理的性状値

試験体符号	乾燥収縮率(%)	全収縮率(%)	吸水率(%)	曲げ強度(kg)
A	9.5	11.4	8.3	124
B	9.5	11.2	8.6	121.
C	9.4	11.0	8.8	124
D	9.5	10.5	8.3	142
E	9.3	10.3	10.8	129
F	9.2	9.9	10.1	140

表6によれば試験配合土の吸水率は前棒状試験体の時と同じく現業よりも小さく、曲げ強度も同程度であつたが、全収縮率はまだ、かなり大きかつた。

### 2.4 総合考察

1) 上記(2.2, 2.3)両試験とも、試験配合土のものが全収縮率において現業のものよりも大きくなっている。理由として試験配合土の粒子径が現業より小さいものが多く含

まれているからであろうと思われる。

2) 吸水率と曲げ強さとは、共通して現業よりも良好である。

3) 平ガワラ試験体では、素地と釉との調和や焼成呈色、そり、焼曲、“キレ”等の面では現業のE、Fと比らべほとんど同一程度である。また試験体A～Dのうち試験体Dが最も良好である。

4) いわゆる "行儀" について試験体 A は D よりやや劣る。しかし、その原因が、坯土の構成結晶の配向性及び真空土練機の羽根と押出口の影響による坯土中の歪に起因するとすれば、押出速度調整加減板によつて現業的にはある程度の矯正が可能と思われる。

5) 以上 1), 2), 3), 4), から考えれば、配合土においては全収縮率を最低現業のものまで減少するようにし、また耐寒性を考慮するならば、施釉瓦原料として一応使用可能であろうと思われる。

### 3 ま と め

県下施釉瓦の発展にともなう原土の大量需要にかんがみ、未利用頁岩類の代換の可能性を検討した。

次にそれらの結果について要約する。

1. 試験は、最初棒型試験体について行ない、次いで現業にそくした結果を確認するため、平ガワラ型試験体を対象として行なつた。

2. 平ガワラ型試験体では、郡山泥岩の含有率が多い順に全収縮率が大きくなる。

3. 各試験体の諸性状は、現業製品に比べ大差がないが、ただ全収縮率だけが劣っている。この点をさらに改良し、耐寒性を考慮すればこの試験配合率によつて、未利用頁岩は一応使用可能であると判定した。

(昭和46年2月10日 三重県窯業試験場主催、陶磁器の開発技術講習会 四日市市万古工業会館において口頭発表)

〔謝辞〕

本研究に対し、多大の協力と便宜を与えられた場員各位に感謝する。

〔文献〕

1) 小沢卯三郎：三窯試報，4，1(1970)

2) 国枝勝利・橋本錦吾：三窯試報，4，3(1970)

3) 橋本錦吾 他8名：三窯試報，4，18(1970)

4) 愛知県窯業技術センター三河分場の調査資料(1967)

## ( 研 1 - 4 )

## 新趣陶・炆器製品へのデザインの応用研究

松本衆司 三宅清路

## 1 ま え が き

生活環境の変遷にともない、陶磁器製品に対する使用者の欲求条件は年々移行している。たとえば、楽しい食生活のあり方も、生活調度品の進歩向上とともに明るく移り変つてきているといえよう。そして生活の合理性と人間性をどのように融和させるか、という難しい責務がメーカー側のデザイナーにとっては勿論、指導という立場にある試験研究機関のデザイン担当者の肩にもかゝつてきているのであるが、この使用者の欲求を満たすデザインこそがひつきよう、売れるための商品計画でなくてはならない。

こうした理念に基き、筆者等は、主に前記研究(研1-1, 2)の結果得られた新規素材を用い、さらに新しいテクニクを併せ駆使したデザインの開発を行い、市場の要求に応えた新趣商品の試作研究を行なつてきた。

そしてこれらの試作品は、その都度展示会、講習会、懇談会、現場指導等を通じて発表し、指導に移してきた。

次にそれらの試作研究結果の中、主なものをまとめて本報告とする。(なお以下報文中構成品の寸法単位は $mm$ とする。)

## 2 内 容

## 2.1 テーマ 直火用キヤセロール

2.1.1 目的 食卓上の食器としての意匠を充分考慮した、直火用キヤセロールのデザインの試作研究である。

なお素地は蛇紋岩を主体とした耐熱素地(三窯試報 Vol.4, 研1-5)の応用で、これらの特性を生かすことを一つの目的とした。

2.1.2 経過 明るいたルコ青と黄色のマット釉を施して粗剛な材質をソフトな感じに表現することに留意した。着画は簡単な線によるアラベスク模様とした。

素地…コージェライト質耐熱器(三窯試報 Vol.4, 研1-5), 成形…手ロクロ, 装飾法…生釉上SP転写, 焼成…ガス炉OF, SK7

## 2.1.3 構成

キヤセロール	大	230×75	1点
"	中	165×90	1"
"	小	145×52	2"

2.1.4 成果 昭和45年5月13日 第17回工業技術連絡会議窯業連合部会試作品展示会(昭和45年度第1回三窯試作品展示会) 四日市市商工会議所において発表指導。

## 2.2 テーマ デイナーセット(写真1)

2.2.1 目的 新炆器素地(研1-2, T'-①)による輸出向デイナーセットの意匠と装飾技法の研究で、ストーンウェアとしての本格的デイナーウェア新製品を目標とした。

2.2.2 経過 中級デイナーセットの構成で、着彩は茶色マット釉上に白色の版画風アラベスク模様を配し、機械的な固さを避けた。

素地…新器(研1-2, T'-①), 成形…機械ロクロ及び手ロクロ, 装飾法…生釉上SP転写, 焼成…電気炉SK6a。

2.2.3 構成

プレート	255	1点
"	183	3"
"	160	5"
ティーカップ	85×60	5"
" ソーサー	162	5"
" ポット	98×190	1"
クリーマー	80×73	1"
シュガーポット	87×83	1"

2.3 テーマ テーブルウエアセット

(写真2)

2.3.1 目的 新炆器素地(研1-2, T-1)による輸出向テーブルウエアセットの意匠と装飾技法の研究。

2.3.2 経過 白マツト釉上に、ピクトリヤブルーによるパターンを配した明るい感じのものとした。

素地…新炆器(研1-2, T-①), 成形…機械ロクロ, 装飾法…生釉上SP転写, 焼成…電気炉SK6a。

2.3.3 構成

プレート	256	1点
"	205	3"
"	160	5"
ボール	230	1"
"	160	3"

2.3.4 成果 昭和45年8月25日 昭和45年度第2回三窯試試作品展示会 万古工業会館において発表, その後商品懇談会において指導, 昭和45年9月1日 万古陶磁器工業組合(輸出分科会)の依頼により 万古工業会館において, シルクスクリーン印刷を主体にした同製品の装飾技法の講習指導。

2.2.4 成果 昭和45年8月25日 昭和45年度第2回三窯試試作品展示会 万古工業会館において発表, その後商品懇談会において指導,

昭和45年10月3日 東京晴海会場における第18回全国試験所作品展に出品。



写真1 デイナーセット(本文中2.2参照)

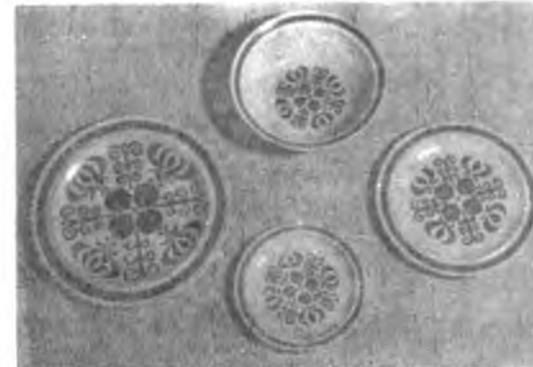


写真2 テーブルウエアセット(本文中2.3参照)

2.4 テーマ プレート

2.4.1 目的 ハンドワーク着彩による輸出向食器の試作研究で, イツチン盛による有機的なパターンを配したストーンウエア食器の新しいタイプの開発を目的とする。

2.4.2 経過 三種類のサイズによるプレートにブラウンマツト釉を施し, 白, 黄, 緑の釉によりイツチン盛を行つた。

素地…新磁器(研1-2, T-①), 成形…機械ロクロ, 装飾法…生釉上スボイト描き, 焼成…電気炉SK6a。

2.4.3 構成

プレート	255	1点
"	208	1"
"	160	3"

2.4.4 成果 昭和45年8月25日 昭和45年度第2回三窯試作品展示会 万古工業会館において発表, その後商品懇談会において指導。

2.5 テーマ ジョツキーセット(写真3)

2.5.1 目的 輸出向食器の新品種開拓の試みとして, ジョツキーとつまみ入れ小の組合せで, 大人向きの重厚な製品を目的とした。

2.5.2 経過 容量500ccの大形ジョツキーと1人用小皿に, 褐色黒斑釉を施し, 古代文様のパターンを黒で配した。

素地…新磁器(研1-2, T-①), 成形…手ロクロ及び押型, 装飾法…生釉上SP転写, 焼成…電気炉SK6a。

2.5.3 構成

ジョツキー	98×136	2点
つまみ入れ	105×26	2"

2.5.4 成果 昭和45年9月7日 米国アトランテック・チャイナ・アンド・グラスショーに出品。



写真3 ジョツキーセット(本文中2.5参照)

2.6 テーマ ポットカバー(写真4)

2.6.1 目的 ポットカバーは, 一般の植木鉢(無釉)を室内にも置けるようにデザインした陶製カバーで, 新しいインテリアに調和し得ることをねらいとした。

2.6.2 経過 成形は手ロクロによつたが, 量産を考慮した形状とし, 透し彫り及び鉛板マスクによるスプレー着彩を行ない, 5種類の製作を行なつた。

素地…半磁器, 成形…手ロクロ, 装飾法…透し彫り及び鉛板型吹き, 焼成…ガス炉OF, SK6a。

2.6.3 構成

ポットカバー	200×145	3点
"	168×175	2"
"	170×180	2"
吊ポットカバー	120×148	1"
"	230×170	1"
"	235×175	1"
"	198×166	1"
"	160×152	1"

2.6.3 成果 昭和45年8月25日 昭和45年度第2回三窯試作品展示会 万古工業会館において発表, その後商品懇談会において指導, 昭和45年10月13日 東京晴海会場における第18回全国試験所作品展に出品。



写真4 ポットカバー(本文中2.6参照)

2.7 テーマ キヤンドルホルダー(写真5)

2.7.1 目的 陶磁器試験研究機関作品展において、前年に引続き課題作品テーマとなつたもので、前回の研究をさらに進展させ、完全な商品化をねらいとした。

2.7.2 経過 各研究機関が同じテーマで製作するため、それぞれの産地の特色を生かすこと、及びカラフルなキヤンドルとの調和を考慮して、白マツト釉を全体の基調とした。

素地…半磁器、成形…手ロクロ、装飾法…釉彩及び型吹き、焼成…電気炉SK6a。

2.7.3 構成

キヤンドルホルダー A	180×35	4点
" B	92×132	3 "
" C	100×30	6 "
" D	130×105	3 "
" E	40×25	6 "

2.7.4 昭和46年2月10日 昭和45年度第3回三窯試作品展示会 万古工業会館において発表、その後商品懇談会において指導。昭和46年2月22日 日本陶磁器意匠センターにおける第7回陶磁器試験研究機関作品展に出品。



写真5 キヤンドルホルダー(本文中2.7参照)

2.8 テーマ オープンウェアセット(写真6)

2.8.1 目的 新趣磁器素地(研1-2, T<sup>1</sup>

①)による輸出向オープンウェアの試作である。オープンウェアは外地、特に米国における需用が年々増大しつつある品種で、しかも日本における生産はいまだ少なく、その材質やデザインともに未解決の部分が多いため、この研究を数年前より進めてきたものである。

2.8.2 経過 今回は磁器素地により試作を行なつたが、この材質に適合した形状、釉調(色調)、パターン等を考慮し、褐色マツト釉と白マツト釉の組合せに褐色のパターンを配した。

素地…新磁器(研1-2, T<sup>1</sup>①), 成形…機械ロクロ及び手ロクロ、装飾法…電子製版機による生釉上転写、焼成…電気炉SK6a。

2.8.3 構成

キャセロール	230×77	1点
"	150×95	1 "
"	145×70	1 "
"	135×40	3 "
プレート	255	1 "
"	185	2 "
"	160	5 "
ティーカップ	85×60	5 "
"ソーサー	165	5 "
クリーマー	80×75	1 "
シュガーポット	87×83	1 "

2.8.4 成果 昭和46年2月10日 昭和45年度第3回三窯試作品展示会 万古工業会館において発表、その後商品懇談会において指導、昭和46年2月22日 日本陶磁器意匠センターにおける第7回陶磁器試験研究機関作品展に出品。

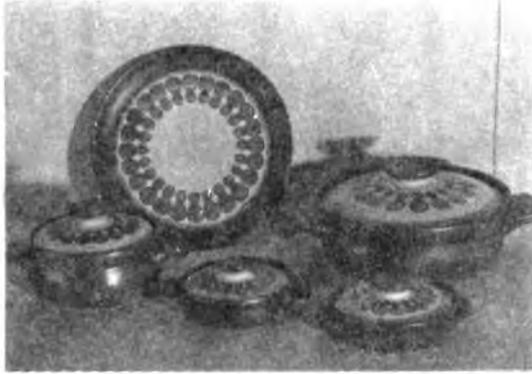


写真6 オープンウェアセット(本文中 2.8 参照)

### 2.9.3 構成

キヤセロール	155×75	1点
コンロ	137×92	1 "
燃料カップ	45×26	1 "
小皿	85×36	5 "

2.9.4 成果 昭和46年2月10日 昭和45年度第3回三窯試作品展示会 万古工業会館において発表, その後商品懇談会において指導。

## 2.9 テーマ フォンジューセット

2.9.1 目的 耐熱食器の新しい品種の開発を目的としたもので, 今後内・外地向製品として, 期待しうる製品である。

2.9.2 経過 用途に応じた機能と意匠とを考慮して, 形状や釉を決定した。

素地…ペタライト質耐熱素地(研1-1),  
成形…手ロクロ, 装飾法…生釉上SP転写,  
焼成…電気炉SK6a。



## ( 研 - 2 )

## 赤万古焼製品用乳濁釉の研究 ( 第 2 報 )

水谷了介 橋本錦吾

## 1 ま え が き

さきに著者の一人橋本ら<sup>1)</sup>は、赤万古焼製品用乳濁釉の調製研究を試み、試作的に良好な結果を得た。しかし、その後関係数工場でこれらの実用試験を行なつたところ、一部の釉に発泡や“油煙まき”現象等の欠点が認められ、実用としてはいささかまだ不安定であることがわかつた。

現業で実用化するため、さらに安定した釉の研究を進めたところ、ほぼ満足しうる結果を得たので、次にそれらの経過について述べる。

## 2 実 験

## 2.1 方針

さきに得た乳濁釉が現業の数工場で、二・三の欠点を生ずる理由について検討したところ、炉内の温度分布や還元ふん囲気の状態など焼成条件が大きく影響していることがわかつた。そこで本研究の方針として次のような大綱に基き進めることとした。

1) 釉組成を改良することによつてできるだけ焼成巾の広い釉を見出すこと。

2) 試験用素地としては、最も安定していると思われる万古陶磁器工業協同組合の製土工場で製造される2種の坯土(以下工組土と略称する)を用いる。

3) 焼成は、業界中最も代表的なA社の窯を使用する。

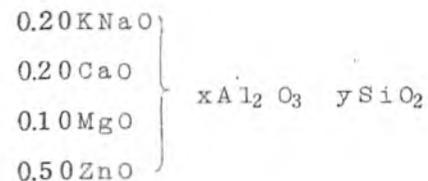
## 2.2 予備試験

2.2.1 釉組成の検討 前報<sup>1)</sup>で得た釉の組成に着目し、発泡や“油煙まき”等、欠点の発生理由を吟味したところ、次の諸点が原因であると考えられた。

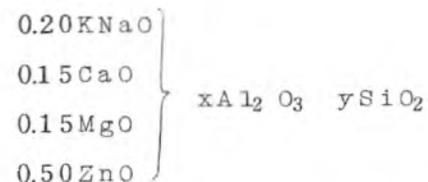
すなわち、i) ZnOの原料としてほう酸亜鉛を用いたこと、ii) 乳濁剤としてSnO<sub>2</sub>(外割10%)を用いたこと、iii) MgOがやや過剰であること。

そこで本予備試験には、原料として前2者(ほう酸亜鉛、SnO<sub>2</sub>)を使用しないで、乳濁剤にはジルコンを外割10%添加することとした。すなわちZnOやMgOのモル数を充分考慮して、次に示すA、B各グループの2式を基本釉とした。

## A グループ



## B グループ



ただし両グループの式中x、yは図1で示すように各12の組合せとする。

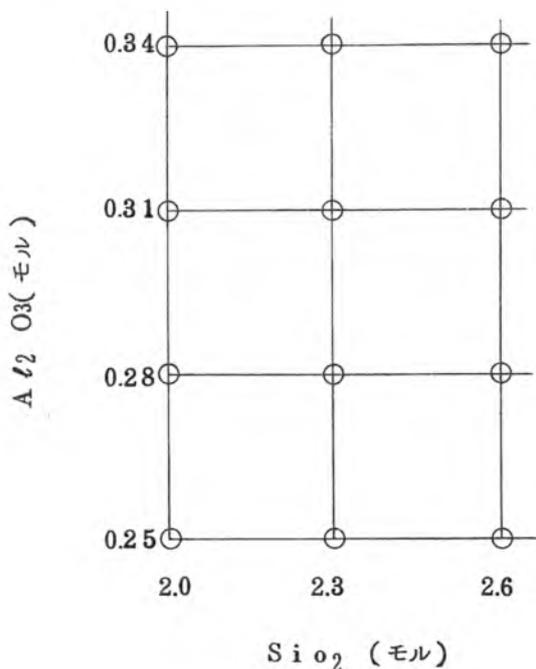


図1. AB両グループにおけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>

2.2.2 使用原料 主要原料の化学組成は表1に示すとおりで、亜鉛華は試薬(工業用1号)を用いた。

表1 使用原料の化学組成

原料名	化学成分 (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.loss	Total
平津長石	65.47	21.32	0.03	tr	0.11	7.49	5.30	0.44	100.16
ねずみ石灰	0.26	0.18	0.06	54.96	1.01	-	-	43.64	100.11
朝鮮カオリン	45.82	32.27	0.58	0.60	0.25	0.54	0.46	14.42	94.94
瑞浪けい石	96.13	1.73	0.16	0.06	0.24	0.76	0.15	0.38	99.61

2.2.3 試験方法 素地試験体としては、工組土中の並土<sup>2)</sup>を用い、口径80mm、高さ50mmの茶わんを成形し、乾燥、素焼を行なつて準備した。次に前記(2.2.1)によつて調製した釉、24種をこれら茶わん型試験体の内側に各2個づつ施釉し、現業のLPG焼成炉(炉内容積3m<sup>3</sup>、角型倒炎式)を使用して焼成した。

試験体の窯内設置場所は棚組10段中、下段(1~2段)と中段(4~6段)および上段(7~8段)である。焼成条件としては、最高温度1,160℃(RF)で、また昇温中、950℃から還元炎の調整に留意した。

図2に窯内棚組を、図3に焼成曲線(昇温曲線及び窯内のガス圧と組成)を示す。

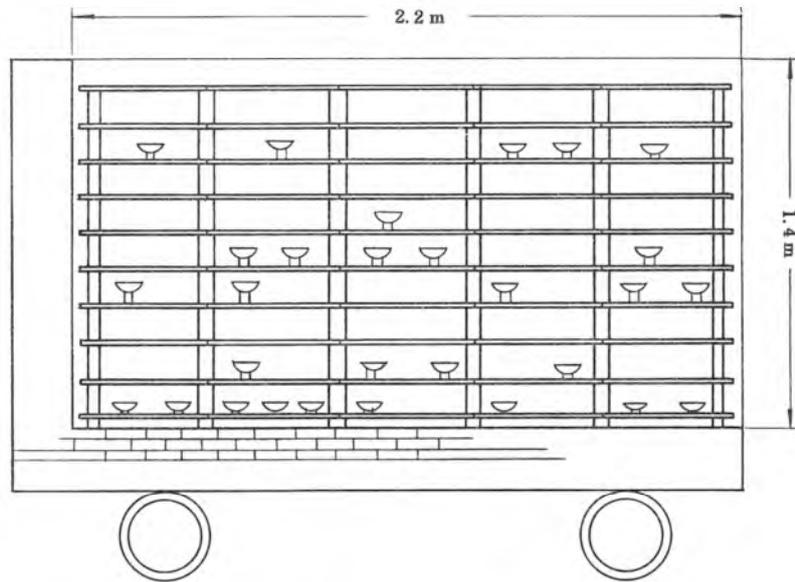


図2 窯詰状態  
試験体の窯詰位置図

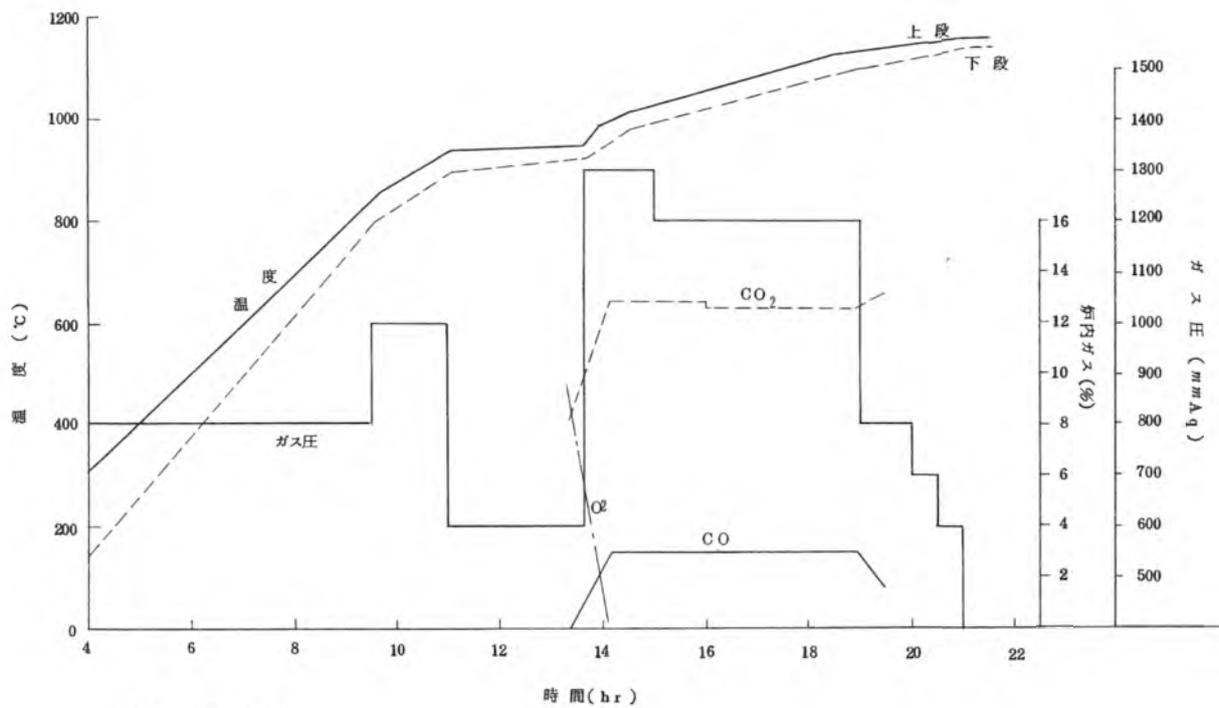


図3 焼成曲線図

2.2.4 結果 A, B各グループ(窯内棚段別)における釉の状態は図4に示すとおりで, その詳細は次のようである。

〔Aグループ〕全体に釉の発泡現象は全く認められず, 下段では $Al_2O_3$  や $SiO_2$ 分の少ない部分に溶融, 乳濁性, などの点から釉調の良好なものがある。しかし中段では $SiO_2$ 分の少ない域で素地と反応し黄褐色に帯色する部分を認め, “油煙まき”は部分的に少しは発生するようである。

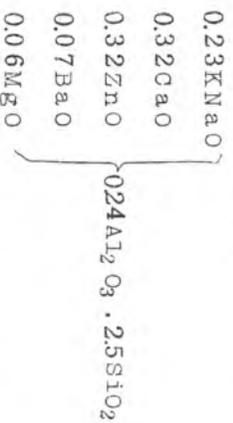
〔Bグループ〕Aグループ釉と同様, 発泡は認められないが, “油煙まき”の傾向は相似している。

両グループとも全体的に若干光沢不足で, 特にBグループではAグループに比較して, マット釉調の傾向が見られ, 本予備試験中唯一の共通欠点である。なお両グループとも上中段で $SiO_2$ 分の少ない域では濃い帯色が認め

められるが, その範囲はBグループの方が広いようである。

2.3 確定試験

2.3.1 釉の調整 上記予備試験(2.2)で共通欠点となつた, 光沢不足ないしマット調を矯正すれば, 目的とする良釉をうることに着目し, その主原因と考えられるZnOを減少して次の確定試験を行なつた。なおこの際主原料の長石を現業で一般に用いられる釜戸長石(特級)に置換し, 最終的に調整した釉は次式のとおりである。



使用原料の化学組成を表2に示す, なお炭酸バリウムは試薬(工業用)を用いた。

表2 使用原料の化学組成

化学成分 原料名 (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	IG-loss	Total
釜戸長石 (特級)	76.49	12.54	0.16	0.46	0.16	5.64	4.12	0.49	100.06

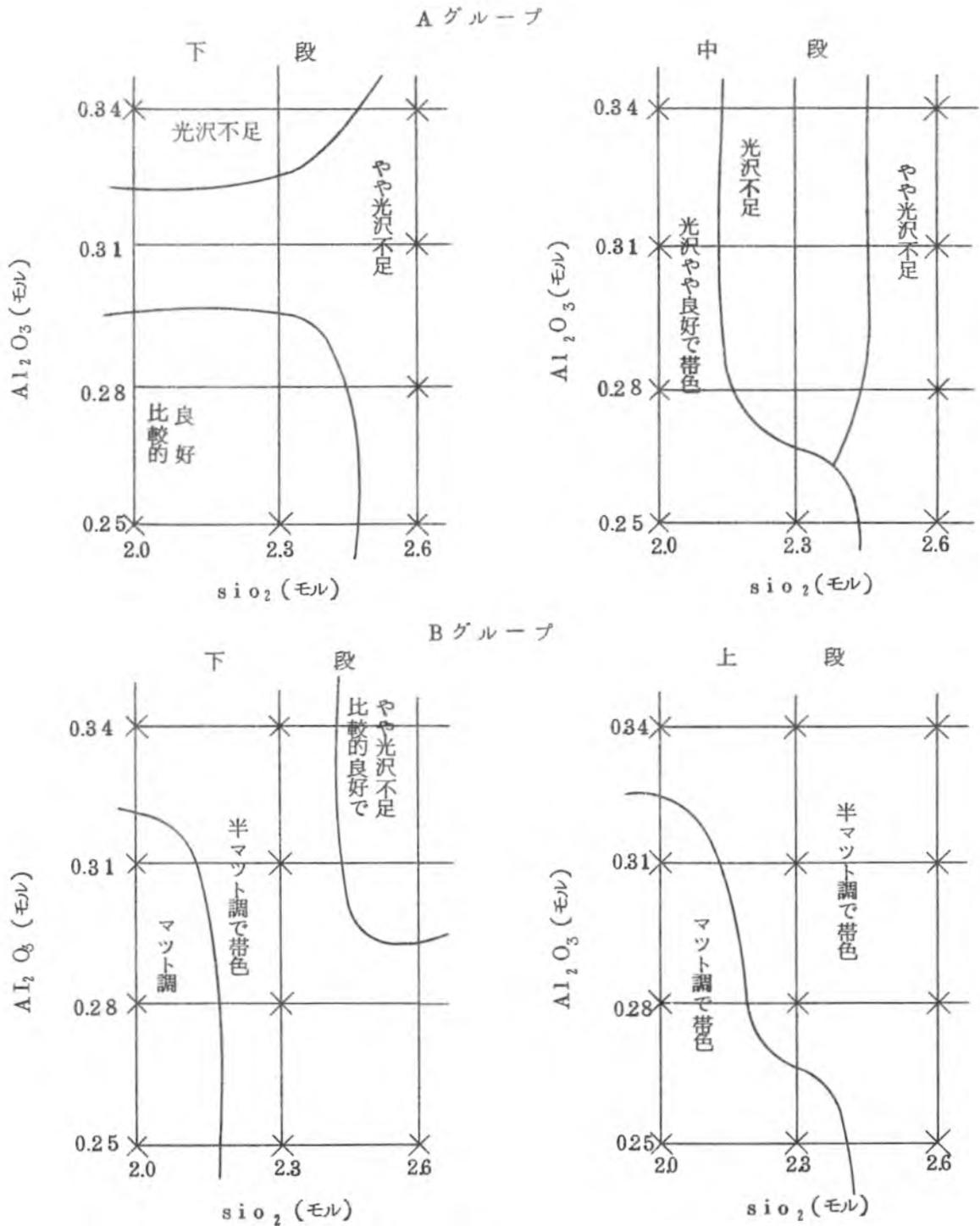
2.3.2 試験方法 素地試験体としては工組土中上土<sup>2)</sup>を使用し, 口径65mm, 高さ80mmの湯のみ茶わんを成形, 乾燥, 素焼し準備した。

釉の調製はポットミルを使用, 総量3kgで湿式細摩し, 湯のみ型試験体の内側に各4個ずつ施釉した。焼成条件および窯結ば予備試験と全く同じ条件である。

2.3.3 結果及び考察 “油煙まき”は全く発生しなかつた。また棚組の上, 中, 下

段における釉の溶融, 光沢, 乳濁性, などの差は認められず, 比較的焼成中の広い釉が得られたが, いささか“さめわれ”が発生する傾向を認めた。

この“さめわれ”理由を追究するため, 焼成素地のX線回折図(図5)と熱膨張収縮曲線(図6)とについて吟味した結果, クリフトパライトの存在による異状膨張が主原因となることが裏付けられた。



×印は油煙巻きが起きたもの

図4 A, B各グループ釉の状態

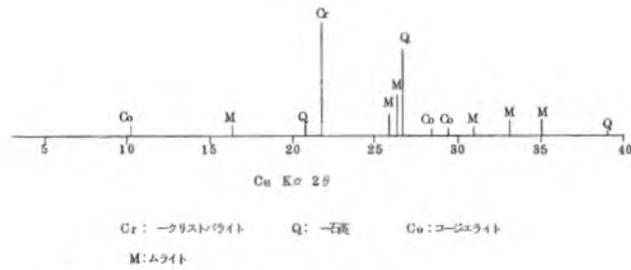


図5 焼成試験体素地(上土)のX線回折図

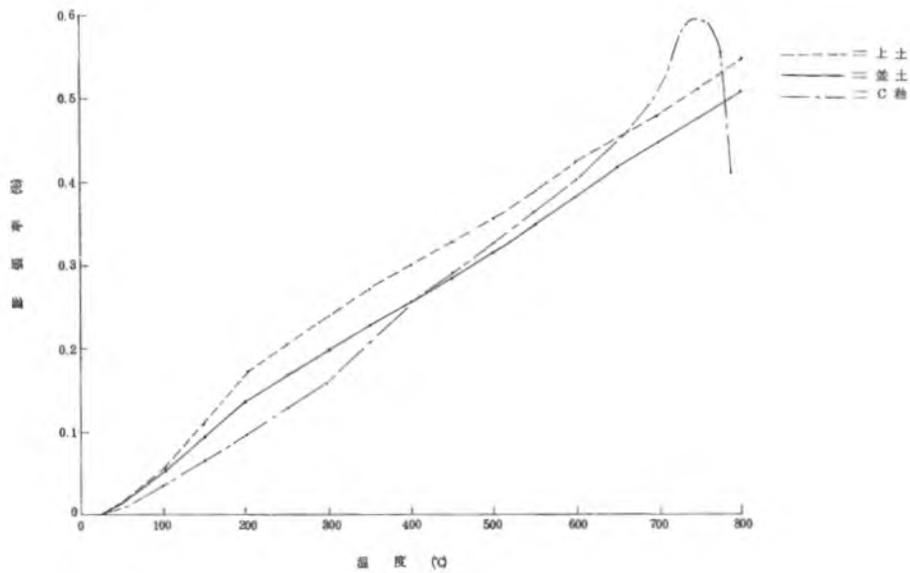


図6 赤万古素地、紙、熱膨張曲線図

### 3 あとがき

本研究においては、前報<sup>1)</sup>よりも現業的に一層良好な釉の組成を見出し得たが、実験はすでにその方針でも述べたように、素地や焼成はあくまで現業中の一標準条件を基盤としたものである。

特に“油煙まき”現象は、RFで窯内ふん囲気を微妙に受け易いものである。

すなわち本研究の結果を広く生産の上に成功させるためには、現業において、素地と焼成条件との標準化(統一性)が必須条件となる。この点、企業自体の自覚と努力が前提であり、当試としての指導もやぶさかでないこ

とを付言する。

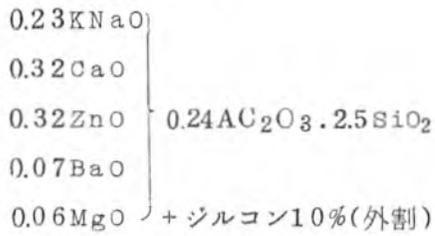
### 4 まとめ

前報<sup>1)</sup>で研究した乳濁釉では発泡や“油煙まき”の欠点が生じ易いので、これらの欠点を是正し焼成巾を拡げるための研究を行なった。それらの経過を要約すると次のようである。

1) 赤万古焼製品用乳濁釉は、素地の性状と焼成条件、特にRF条件の影響を受け易いので現業を対象とする本研究では、一般的でしかも安定した素地と窯とを前提基盤として進めた。

2) 予備及び確定試験の結果、最良釉とし

て次の釉式のものを得た。



3) 上記最終的に得られた釉でも、唯一の欠点として“さめわれ”が発生する傾向にあるが、これは素地中のクリストパライトに起因することが明らかとなつたので、さらにこの点に留意せねばならない。

4) 本研究の結果を広く生産の上に成功さ

せるためには、各企業での素地と焼成条件との標準化を先行させねばならない。

〔謝辞〕 X線回折の協力を得た場員国枝勝利技師に感謝する。

昭和46年2月10日 三重県窯業試験場主催 陶磁器の開発技術講習会 四日市市万古工業会館において口頭発表

〔文献〕

- 1) 青島忠義・橋本錦吾：三窯試報，4，93(1970)
- 2) 熊野義雄・橋本錦吾：三窯試報，4，43(1970)

## ( 研 - 3 )

## 伊賀焼新趣製品のデザインの研究

山本三郎 谷本藤四郎 中崎 慧

## 1 ま え が き

伊賀焼産地として古くから茶華器やゆきひら等で著名であつた丸柱も、現在では生産の約90%が土なべで占められている。

最近、産地の共通的隘路として、売り上げの伸び率の鈍化、人手不足、原価や賃金の高騰等の要因が大きくなり、製品政策についても早急に考慮すべき時機に立到つている。

当試分場としては、数年来土なべのデザイン、品質改良と並行して、準大量生産方式に適する新趣製品を目標とした試作研究及び指導を実施して来た。

すなわち、範囲を一応生活の場で使用度の高い食器に絞り、本年度は特に新趣食器として向付や小鉢類、酒器、茶器等の範囲とした。

またこれらについては試作で独創的な意匠と高級品化をねらいとした。

次にそれらの経過の中、主なものをまとめて報告する。(なお以下報文中、構成品の寸法単位はmmとする。)

## 2 内 容

## 2.1 テーマ 向付、小鉢類(写真1)

2.1.1 目標 伊賀独特の灰釉の渋みをもつて豊かな人間性の持味を出させ、さらにハンドクラフトの美しさとの調和をはかることをねらいとした。

2.1.2 経過 素地は伊賀焼陶磁器工業協同組合経営、製土工場の並土(以下工組土と略記する)を用いた。手ろくろ成形であるが民芸調の味を出すため、成形後“かなな”を使用した。また印花紋加飾で約10種試作し、土灰施釉、SK8RFで焼成を行なつた。

なお、市場動向の中で食生活に潤いを与える生活用品として、合理的に量産が可能であるよう配慮し、ビードロ、鉄線、白はけめのものをも合せて試作を行なつた。

## 2.1.3 構成

小鉢 115×52 5点

2.1.4 成果 昭和45年9月4日 当試伊賀分場における試作品展示と懇談会において発表指導。

なおその後1、2業者によつて商品試作が行なわれつゝある。

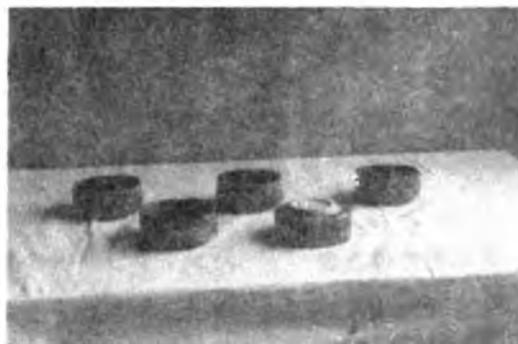


写真1 向付、小鉢類(本文中2,1参照)

2.2 テーマ 酒器(写真2)

いずれもSK8RFで焼成。

2.2.1 目標 酒席, 晩酌などで使用しうるクラフト的な酒器を目標とした。

2.2.3 構成

徳利 70×110 2点

盃 50×40 5点

特に手仕事の特性をあらわし, また使用上の機能性を強く打ち出すことを一つの目的とした。

2.2.4 成果 昭和46年1月26日

当試伊賀分場における試作品展示と懇談会, 及び昭和46年2月10日 万古工業会館における三窯試作品展示会において, それぞれ発表指導。

2.2.2 経過 素地は工組土を主体とするもの, 及び赤土添加の坏土の2本立とした。成形はろくろで行なつた。



写真2 酒器(本文中2,2参照)

2.3 テーマ せん茶器, 蒸しわん(写真3)

2.3.1 目標 素材と造形美とを生かし, さらに手工芸のよさをマスプロにも生かすように配慮し, 新しい趣好のものを目標とした。なお従来の固定した成形方法だけにたよらず, 部分的に素朴で新鮮さを取り入れることを他の一つの目的とした。

2.3.3 構成

せん茶器 1組  
内訳

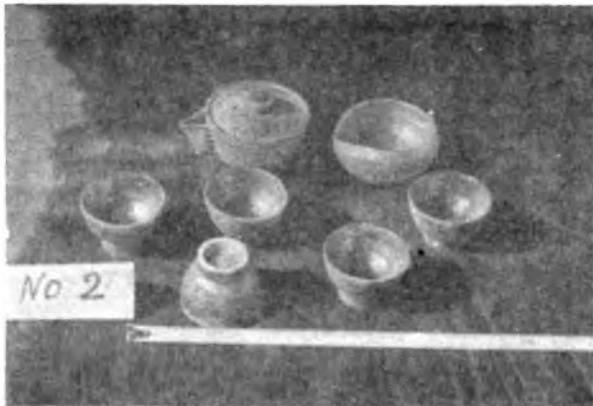


写真3a せん茶器(本文中2,3参照)

ほうひん(宝瓶, 蓋付)

100×60 1点

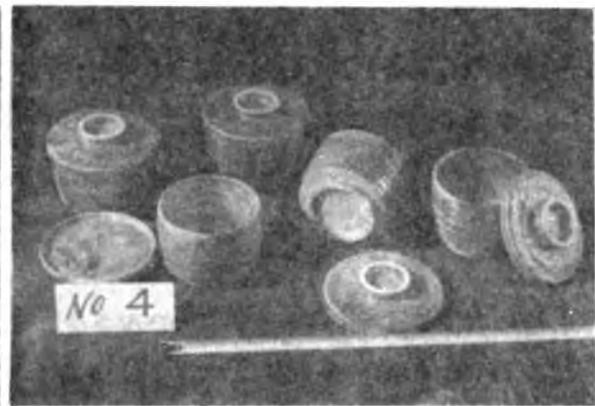
湯ざまし 89×45 1点

湯のみ 64×46 5点

蒸しわん(蓋付) 105×85 5点

2.3.4 成果 昭和46年1月26日

当試伊賀分場における試作品展示と懇談会, 及び昭和46年2月10日 万古工業会館における三窯試作品展示会において発表指導。



3b 蒸しわん( // )

2.4 テーマ 新趣土なべ(写真4)

2.4.1 目的 土なべは単品のみ生産でなく, セットアップすることが必要である。単品生産では販売面において従属的な, 下請的製産にならざるを得ない結果, デザイン面でもすれば主体性を欠くと同時に産地全体としての金額的損失も計り知れないものがある。

よつて本試作では従来の菊模様 "一点張り" から脱却し, 人々の眼に伊賀焼の "わび, さび" に通ずる新しい感覚感銘を呼びおこす試作品であることを目標とした。

2.4.2 経過 土灰施釉のふたとしては赤

土添加で印花紋をほどこしたもの, 及び変形でかつ量産が可能なデザインとした。

2.4.3 構成

土なべ 270×140 1点

とんすい 118×44 5点

土なべ 240×120 1点

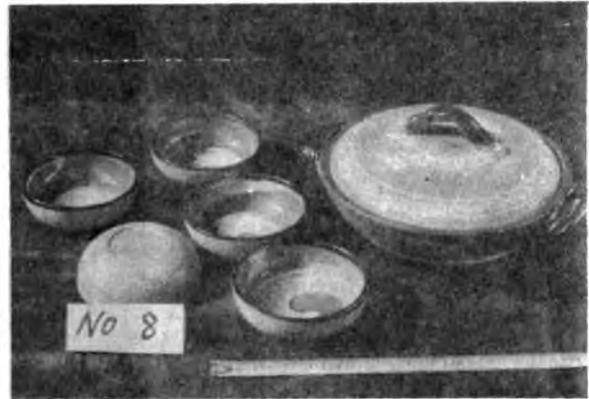
とんすい 115×40 5点

2.4.4 成果 昭和46年1月26日

当試伊賀分場における試作品展示と懇談会, 及び昭和46年2月10日 万古工業会館における三窯試作品展示会において発表指導



写真4a 新趣土なべ(本文中2,4参照)



4b ( " " )

### 3 あとがき

もともと陶磁器製品の特徴の一つとして、見掛上表面の汚染度が少く衛生的であるという点があげられる。しかるに伊賀焼は有色で粗しようなことから、外見上衛生観に欠けるといわれ勝である。

しかし反面伊賀焼はいわゆる“わびやさび”等日本古来の奥ゆかしい魅力が大きな特徴である。

大衆に普及すべき商品価値からいって、これらの相反するように見える点をいかに調和

させるかが、今後のデザイン面での一つの大きな課題となるであろう。

企業の中にはすでに、土なべから食器へと、一部または全部の製品転換を行なつたものもあるが、上記の課題をこなし得たものには、さらに高級品化へ向うべく指導を行なつている。

こうした理念と現状との上に立ち、当試分場の以上のデザインの研究成果は、市場開拓へのメリットも含めて、業界から高く評価されつつあることをあえて付言するものである。

## ( 研 - 4 )

## 鉛釉の耐酸性に関する研究(第1報)

## CuO の添加が Pb の溶出に及ぼす影響

後藤繁策 青島忠義

## 1 ま え が き

食器に用いられた陶磁器含鉛釉中の Pb が二、三の有機酸によつて溶出されやすいことは、食品衛生上危険視されている。特に CuO を添加した青緑釉では、この溶出傾向はかなり助長されることが知られており、四日市地区産のいわゆる万古焼製品のうち、低火度焼成品に関係が深いと思われる。

そこでこれらの関係を明確にはあくするため、比較的簡単な組成の含鉛基礎釉と、これに CuO を添加した青緑釉との2種類の釉を別々に半磁器素地に施釉し、焼成した試験体を4%酢酸に浸せきして、浸せき時間の経過による Pb の溶出量の変化を比較するとともに Cu, Ca, K, Na の溶出量についても同時

に測定を行なつた。

また一方 X 線マイクロアナライザー(以下 XMA と略記する)を使用して、これら釉層中の元素の分布状態を直接測定し、溶出速度との関係を検討した。

次にこれらの経過について報告する。

## 2 実 験

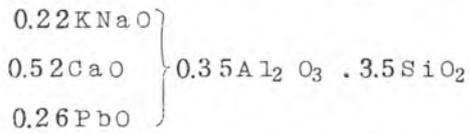
## 2.1 試験体の作成

2.1.1 原料 使用した原料は釜戸長石、鼠石灰、瑞浪けい石、土岐口蛙目水ひ物、鉛白および CuO である。この中、前4者の化学分析値を表1に示す。なお鉛白および CuO は試薬一級を用いた。

表1 釉原料の化学分析値 (%)

原料名 \ 成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.loss	Total
釜戸長石	76.12	14.32	0.08	0.03	0.28	4.16	4.33	0.49	99.81
鼠石灰	0.40	0.20	0.02	55.05	0.04	0.05	0.20	43.80	99.76
瑞浪けい石	96.13	1.73	0.16	0.06	0.24	0.76	0.15	0.38	99.61
土岐口蛙目水ひ物	51.93	31.47	2.31	0.22	0.56	1.89	0.19	11.04	99.61

2.1.2 釉の調合 比較的簡単で最も一般的な釉として次のゼーゲル式を選定した。



この式に合わせ、上記の原料を用いて 3kg 調合し、ポットミルで 16hr 細摩し、これを基礎釉とした。

また別にこの基礎釉に CuO を 5% 外割りで添加したものを同条件で処理して青緑釉とした。

2.1.3 素地 四日市地方で使用している一般的な半磁器坯土を用い、内径 75mm、深さ 95mm、容量(焼上げ) 300ml の湯呑を 20 個成形し、素焼したものを準備した。

2.1.4 施釉試験体 上記 2 種類の釉をそれぞれ 10 個宛施釉し、ガス炉(炉内寸法巾 380mm×奥行 430mm×高さ 500mm、内容積 0.08 m<sup>3</sup>) の上段に青緑釉を施したものを、下段に基礎釉を施したものをそれぞれ

10 個宛詰め、ブタンガスで焼成温度 1150℃ 0F、最高保持時間 1.5hr の条件によつて焼成して試験体とした。

以下基礎釉を施した試験体を A、青緑釉を施したものを B と略記する。

2.2 酢酸による溶出実験

まず試験体 A および B 各 8 個を用い、それぞれに 4% 酢酸を 200 ml づつ注ぎ込んだ後、液の蒸発を防ぐために時計皿で蓋をして、室温 25℃ の部屋中に放置する。10 min, 30 min, 1hr, 24hr 経過した際の Pb, Cu, Ca, K, Na の溶出量を各 2 個づつの試料について定量した。

定量方法としては、Pb についてはジチゾン法、Cu, Ca はキレート滴定法、K, Na は炎光法を用いた。

表 2 はそれらの結果である。

表 2 元素の溶出量 (PPm)

試料	浸せき時間	Pb	Cu	Ca	K	Na
A	10 min	0.04 0.05		tr	tr	tr
	30 min	0.07 0.06				
	1 hr	0.06 0.06				
	24 hr	0.08 0.07				
B	10 min	1.48 1.48	13.35 13.35	tr	tr	tr
	30 min	2.88 2.88	18.12 16.21			
	1 hr	4.13 3.75	21.61 20.66			
	24 hr	3.75 4.38	22.25 22.89			

表2によると、基礎釉からのPb溶出限界量は0.08PPmであるにもかかわらず、青緑釉からはPb4PPm, Cu23PPmが溶出し、鉛釉にCuOを添加すると著しくPbの溶出が促進されると同時にCuもかなり溶出することが明らかとなる。またこれらの溶出量は、浸せき時間1hrまでは時間の経過とともに急速に増加するが、それ以後ではほとんど溶出してこなくなるという傾向が認められる。

しかしCa, K, NaはCuOの添加如何にかかわらずほとんど溶出してこないことが判つた。

### 2.3 考察

上記(2.2)実験結果において、約1hr経過するとPb, Cuの溶出速度が急に減少するという事実について次のように考察した。

すなわち青緑釉試料では釉の表面近くにPb, Cuが密度高く集まっているので、この実験条件では最初の1hrにこの部分がほとんど溶出してしまつたためではなからうかと思われた。

### 2.4 考察事項の確認実験

#### 2.4.1 XMAによる釉中元素の分布測定

上記(2.3)の考察事項を確認するため、XMAを用いて釉層中の元素の分布状態を直接測定した。図1~2にそれらの結果を示す。用いたXMAの機種は日本電子(株)製5A型、測定条件は加速電圧25KV, 吸収電流 $1 \times 10^{-7}$ A, 分光結晶としてPb, Cu, CaはLiF; KはPET; NaはKAPを用いた。

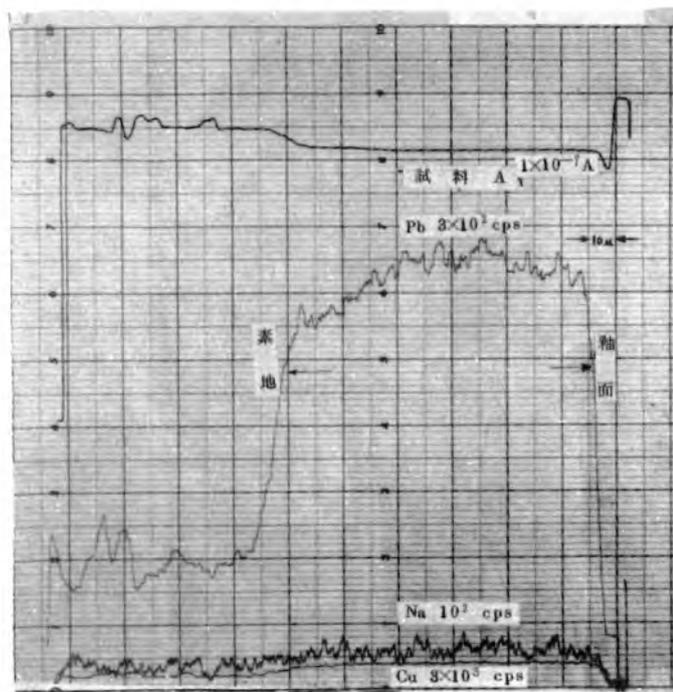


図1.a 基礎釉中のPb分布図

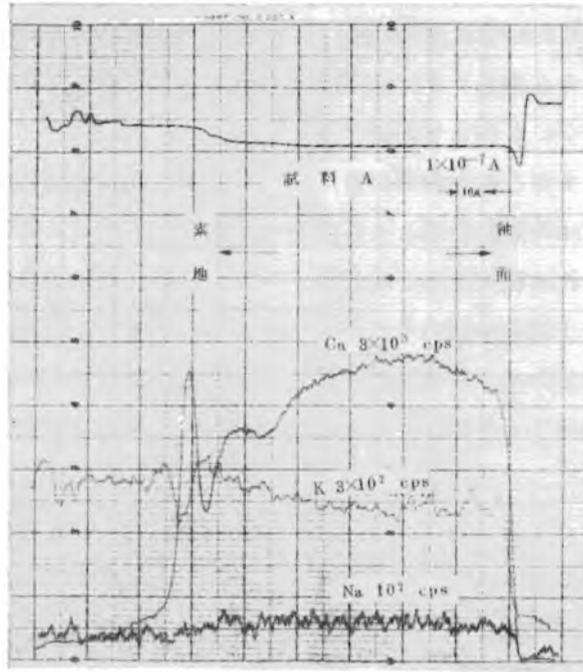


図1.b 基礎軸中のCa, K, Na 分布図

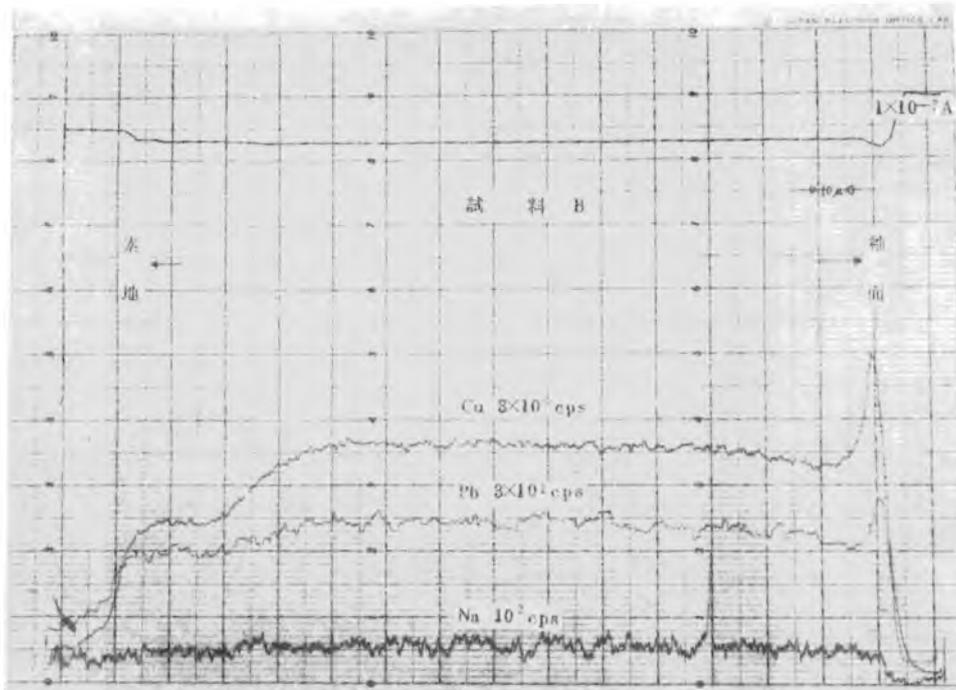


図2.a 青緑軸中のPb, Cu 分布図

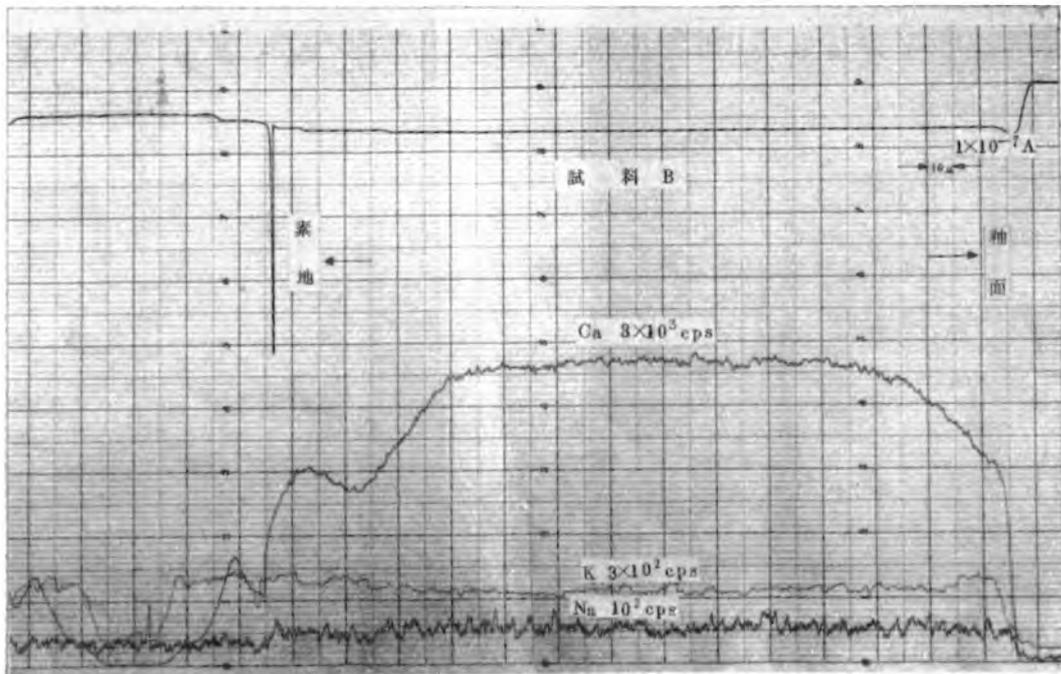


図2. b 青緑釉中のCa, K, Na 分布図

これらの図では次のような事実が明らかである。すなわち基礎釉については i) Pb は釉層中にほぼ均一に分布していて、素地内部にもわずかに拡散している。ii) Ca は釉層中にほぼ均一に分布しているが素地への拡散は認められない。iii) K, Na は釉層、素地を通じて一様に分布し、釉層と素地との境界が明らかでない。

一方青緑釉については i) 釉の表面 5~10 μ で Pb, Cu の密度が大きくなっている。ii) Ca, K, Na は基礎釉の場合とほとんど同じ状態を示す。

2.4.2 酢酸処理後における釉中元素の分布測定 さらに上記 (2.4 ; 2.4.1) の事実を裏付けするために、予め酢酸浸せきしたものである表面元素は減少しているはずであるとの想定で次の実験を行なった。

すなわち A および B を予め 4% 酢酸 (室温 25°C) に 24hr 浸せきした後、上記 (2.4.1) と同様の条件で XMA による元素分布の測定を行なった。その結果は図 3~4 に示すとおりである。

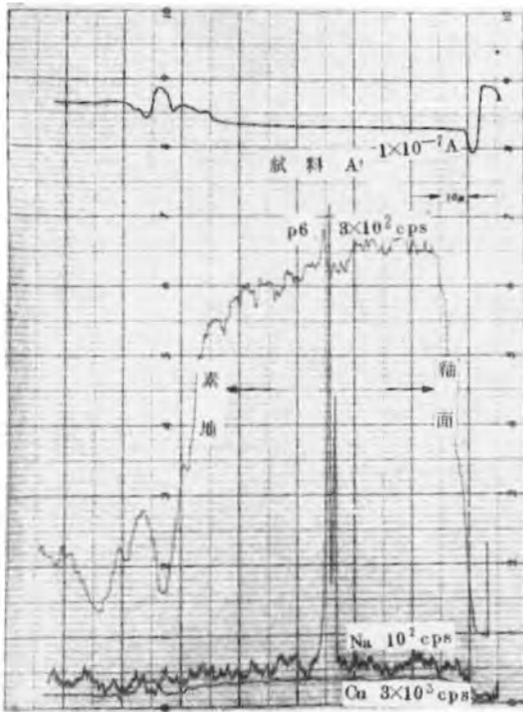


図3.a 基礎軸中の(酢酸処理後)Pb分布図

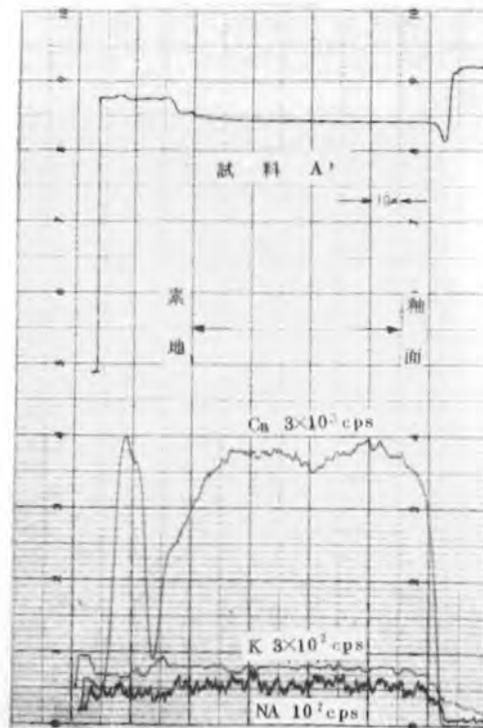


図3.b 基礎軸中の(酢酸処理後)Ca, K, Na 分布図

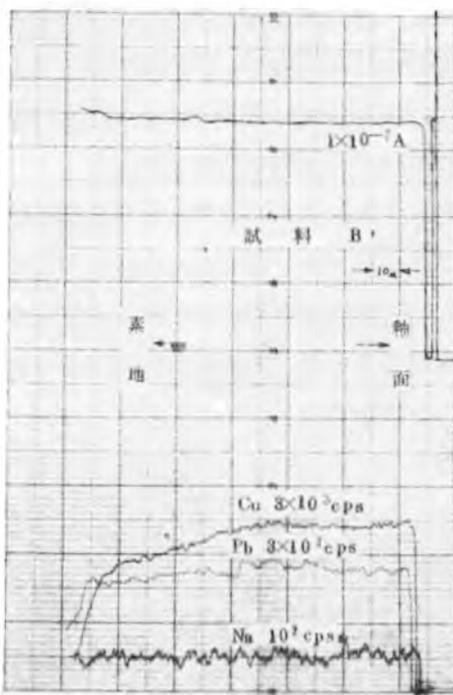


図4.a 青緑軸中の(酢酸処理後)Pb, Cu 分布図

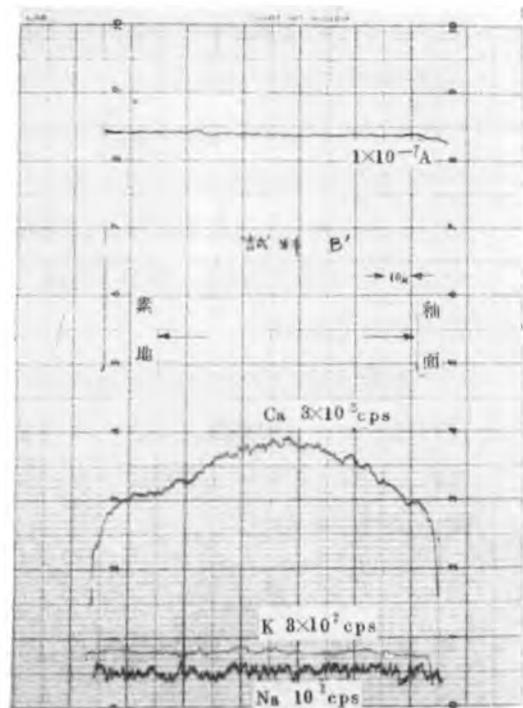


図4.b 青緑軸中の(酢酸処理後)Ca, K, Na 分布図

この図から次の事実が明らかである。まず基礎釉では i) 釉表面の Pb は僅かに減少している。ii) Ca, K, Na は酢酸処理前と比べほとんど変化は認められない。

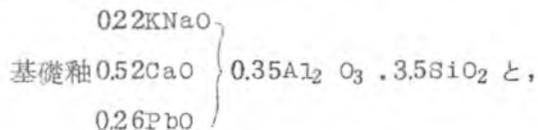
また青緑釉においては Pb, Cu がほぼ均一に分布している。

これらの結果から Pb の溶出を欠点とする製品の一つの対策として、予め酢酸処理しておくことが有効であることが考えられた。

しかしながら釉表面で Pb, Cu が高密度となる現象は釉組成、炉内ふん囲気等によつて差異があらうかと思われるので、これ等の関係については今後の課題として行くつもりである。

### 3 ま と め

CuO を添加した鉛釉では Pb の溶出が助長されるといわれており、万古焼には関係が深いと思われたので、これらの関係を明確にはあくするための実験を行なつた。



これに CuO を 5% 添加した青緑釉について、酸処理による成分の溶出状態、次いで X 線マイクロアナライザーによつて釉層中の主要元素の分布状態を検討した。結果を要約すると次のとおりである。

1) 4% 酢酸 (25°C) に浸せきした場合

i) Pb, Cu の溶出量は浸せき時間 1hr までは時間の経過とともに増加するが、これ以後は急激に減少する。

ii) 基礎釉についての Pb の溶出限界量は 0.08PPm である。

iii) 青緑釉についての溶出限界量は Pb が 4PPm, Cu が 23PPm と基礎釉に比べては

るかに大きい値を示す。

iv) 両釉とも Ca, K, Na はほとんど溶出しなない。

2) X 線マイクロアナライザーによる釉中元素の分布測定結果

i) 両釉とも Ca, K, Na はほぼ均一に分布している。

ii) 基礎釉中の Pb はほぼ均一に分布している。

iii) 青緑釉においては釉の表面 5~10 $\mu$  で Pb, Cu の密度が大きくなつている。

iv) 青緑釉を予め酢酸処理したものは上記 (2) iii) ) で述べた釉表面における Pb, Cu の高密度現象は全然認められない。これは釉表面の Pb, Cu が酢酸にほとんど溶出除去されるためと考えられる。

3) 以上の結果により、Pb の溶出を欠点とする青緑釉製品に対する応急対策には、酢酸処理することがかなり有効であらうと思われる。

しかしながら釉表面で Pb, Cu が高密度となる現象は釉組成、炉内ふん囲気等によつて差異があらうかと思われるのでこれ等の関係については今後の課題として行くつもりである。

(昭和45年11月16日 窯業技術担当者会議 名古屋工業技術試験所において口頭発表, 昭和46年2月10日 三重県窯業試験場主催 陶磁器の開発技術講習会 万国工業会館において口頭発表)

(謝辞) 本実験に際し、多大の助言と協力を賜つた名古屋工業技術試験所田崎潤三博士、出石豊彦、高嶋広夫両技官ならびに当試験場長小沢卯三郎博士、橋本綿吾研究室長、林君也技師の方々に深く感謝する。



(研-5)

チタン酸アルミニウムの安定化に関する研究(第1報)  
基礎的性状について

平賀 豊 込山繁美\*

1 ま え が き

チタン酸アルミニウムは極めて低い熱膨張性<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>を示すので、一応優れた耐熱材料と見なされるが、反面、反復加熱によつて分解または劣化<sup>2)</sup>するという欠陥を持つことが知られている。

こうした観点から、チタン酸アルミニウムの有効利用を図るため、添加剤による欠点防止の研究に着手した。

まずその基礎段階として、試薬によるチタン酸アルミニウムの合成条件を検討し、続いて合成率良好な試料について、反復加熱による劣化現象を物性の変化から吟味を行なつた。

なお合成の方法は固体反応<sup>3)</sup>で行なつたので、再現性を良くするため、原料処理(粉碎、混合)及び成形や焼成等実験の条件

については特に留意した。

次にそれらの詳細について報告する。

2 合成条件に関する検討

2.1 試験体の作成

2.1.1 原料及び前処理  $Al_2O_3$  と  $TiO_2$  はいずれも特級試薬を用いた。まず  $Al_2O_3$  はX線回折によれば $\alpha$ 型である。やや粗粒と思われたので、予め鉄製ボット式振動ミルで5hr 湿式粉碎した。混入した鉄分を除去するため塩酸で脱鉄処理を行ない、乾燥後、電気炉で1000℃、2hr 仮焼し、磁製ボットミルで解砕した。得られた  $Al_2O_3$  は、図1に示すように4 $\mu$ 以下が95%以上で、不純物の化学分析値は表1のようである。

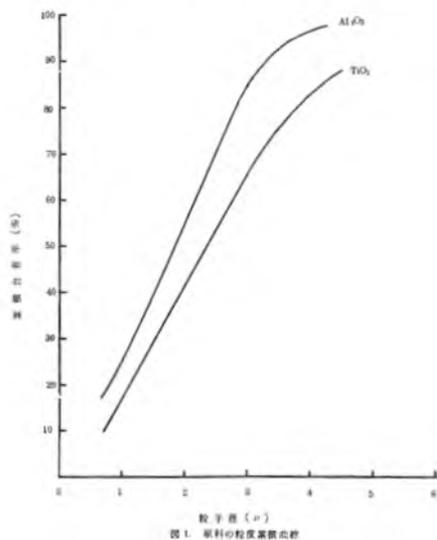


図1 原料の粒度分布曲線

表1 原料の化学分析値(%)

原料成分	$Al_2O_3$	$TiO_2$
$SiO_2$	0.05	<0.1
$Fe_2O_3$	0.01	<0.01
$CaO$	0.02	<0.1
$MgO$	0.01	
I g. Loss	0.20	0.25

またTiO<sub>2</sub>はX線回折によればアナターゼ型である。粒度は図1に示すように充分微粒であつたので、そのまま原料とした。また不純物の化学分析値を表1に示す。次いで、前記前処理を行なつたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とをモル比で1:1となるように調合し、磁製ボールミルで1hr湿式混合した。

2.1.2 成形

湿式混合した泥しよりは水分約50%となるよう調整し、石こう型で70×10×10(mm)の角棒状に鑄込み成形を行なつた。

鑄込み法を採用したのは、粒子の配向性を考慮したためである。離型し乾燥した後、アラシ研摩布を用いて約60×8×8(mm)の角棒及び60×7φ(mm)の丸棒に仕上げ試験体とした。

ただし、これら仕上げの作業においては、型からの石こう付着を懸念し、これを除くことに留意した。

2.1.3 焼成

仕上げた生試験体は、5グループに分け、それぞれ下記の条件で焼成した。

焼成(最高)温度(℃)	最高温度における保持時間(hr)
1400	2
	4
	6
1500	2
	4

焼成はSiC発熱体の電気炉を用い、昇温速度は1200℃までは5℃/min、それ以上では3℃/minとし、最高温度で保持した後放冷した。

2.2 焼成条件と焼成試料の諸性状との関係

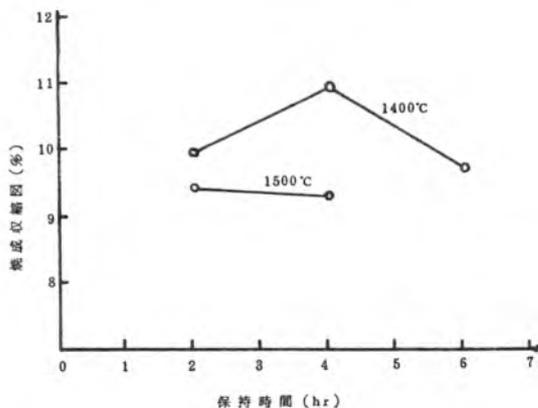


図2. 保持時間と焼成収縮率との関係

係

2.2.1 焼成収縮率 最高温度保持時間(以下保持時間と略記する)と焼成収縮率との関係を、焼成温度別に図示すると図2のようになる。

すなわち焼成収縮率は、1400℃焼成の場合保持時間の延長とともに増加するのではなく、実験の範囲内では4hrのものが最大となつた。また1500℃焼成の場合では、1400℃焼成の場合よりも反つて小さい値をとり、しかも保持時間の延長に従つてわずかながら減少する傾向が認められた。

2.2.2 熱膨張収縮性 各焼成試験体を昇温速度5℃/minで加熱し、放冷した場合の熱膨張収縮曲線は、図3に示すとおり極めて特異な曲線となる。また保持時間と、常温

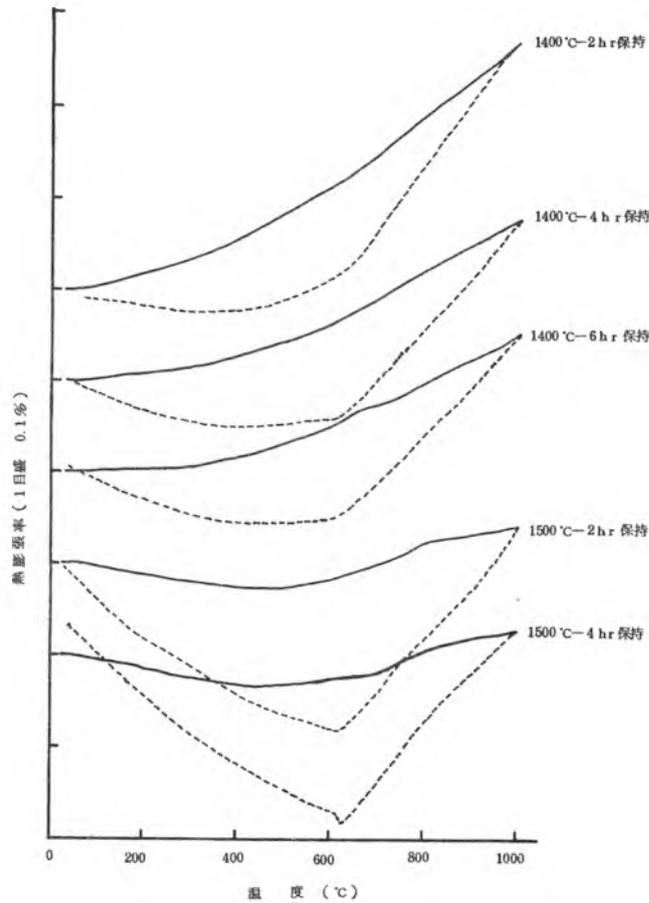


図3. 焼成温度、保持時間別による熱膨張収縮曲線  
(実線は加熱時、破線は冷却時を示す)

から1000℃までの平均線膨張係数との関係を焼成温度別に示すと図4のようになる。

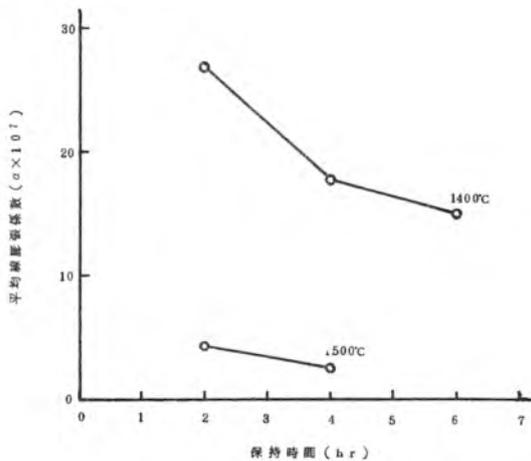


図4. 保持時間と平均線膨張係数との関係

図3、4から次のことがわかる。

1) 各試験体とも、冷却時の膨張収縮曲線は加熱時とは異なつた低い値をとり、特異な形となる。すなわち約630℃までは急激に低下するが、i) 1400℃焼成の試験体では、いずれもその温度から緩慢となり、約350℃から再び徐々に膨張しながら常温でほぼ原寸に戻る。ii) 1500℃焼成の試験体では、いずれも約630℃以下では比較的急激に膨張する。この場合2hr保持のものでは常温でほぼ原寸に戻るが、4hr保持のものは約100℃以下で原寸よりも大きくなつてしまう。

2) 1000℃までの平均線膨張係数は、

i) 1500℃焼成試験体の方が1400℃のものより小さい。ii) 1400℃およ

び1500℃の両温度における焼成試験体は、いずれも保持時間の長くなるに従つて小さい値となるが、その低下傾向は1400℃焼成試験体の方がいちじるしい。

2.2.3 X線回折による所見 図5に各焼成試験体のX線回折図を示す。

これらの回折線の強度に着目すると、焼成温度が高く、また保持時間が長いものほど、チタン酸アルミニウムの回折線の強度は大きくなつており、同時にコランダムとルチールの回折線強度は小さくなつていくことがわかる。

2.2.4 考察 以上の事実をまとめて考察すると、焼成収縮率は、焼成温度および保持時間がある限度を越えると減少する傾向が認められる。すなわち1400℃で4hr以上または1500℃で2hr以上保持した場合、温度の高い方が、また保持時間の長いほど焼成収縮率は小さくなる。この理由としては、生成するチタン酸アルミニウムが異方性結晶であるため、それらの集合状態に起因する不可逆的熱膨張収縮によるもの<sup>4)5)</sup>と思われる。すなわち生成したチタン酸アルミニウムが集晶で、それらが冷却される時、軸方向によつて異なる膨張収縮をするため境界に間げきを生じ、これら間げきを含んでの見掛け上の焼成収縮となつて現われるためとすれば、チタン酸アルミニウムの合成率が高いほどこの見掛け上の焼成収縮率も小さくなることが肯かれる。この傾向は上述(2.2.2)の平均線膨張係数の低下やX線回折による所見(2.2.3)ともよく一致する。

従つて1400℃で合成率を高めるには、1500℃の場合に比べかなりの長時間保持を必要とし、しかもあまり効果的ではないと思われる。これに対し、1500℃焼成で

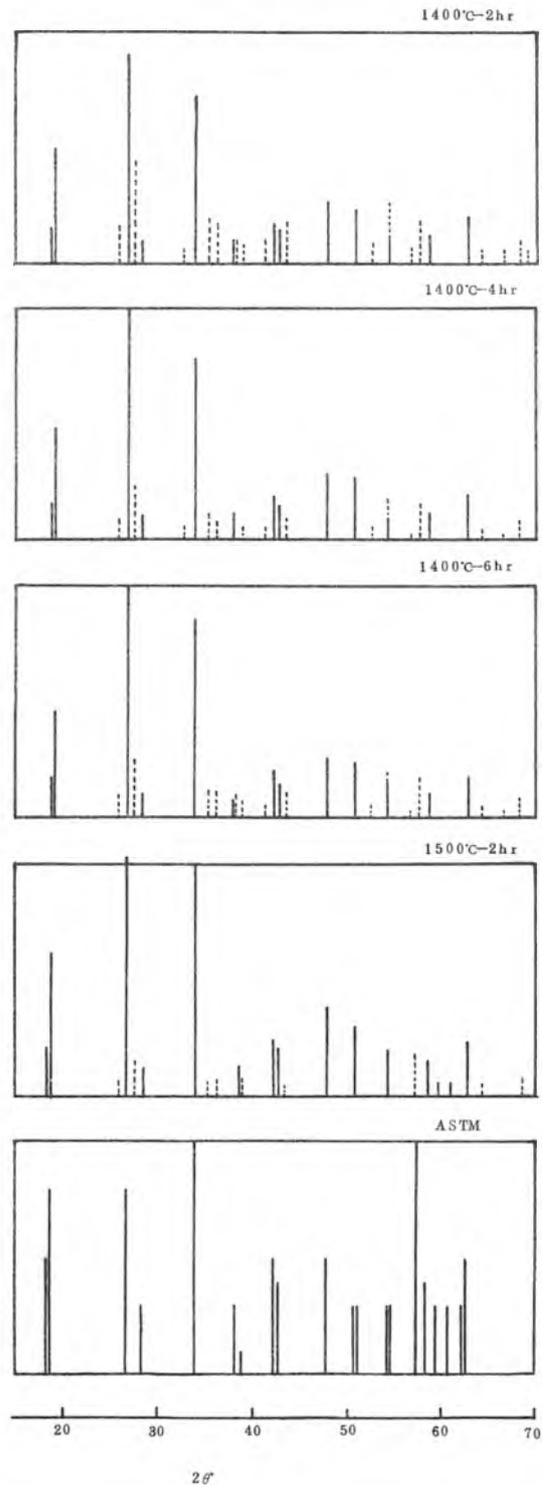


図5. X線回折図

注:

i) 条件

Cu Kα  
35KV 15mA  
filter Ni  
scan, sp. 2°/min  
full scale 2000c.p.s.

ii) 図中実線はチタン酸アルミニウム、破線はルチールを示す

は保持時間にあまり左右されず、かつかなり安定した高い合成率が得られるようである。

### 3 反復加熱に関する実験

#### 3.1 実験方法

前章(2)に述べた実験の範囲内で、チタン酸アルミニウムの合成率が最も高いと思われる1500℃、4hr保持の試験体について、常温から1000℃までの反復加熱を20回行ない、その物理的性状の変化を調べた。

なお、加熱速度は5℃/minで、冷却は放冷とした。使用した炉は、熱膨張測定時を除きSiC発熱体の箱形電気炉である。また、試験体焼成時の加熱は反復加熱の回数には含まれていない。

#### 3.2 結果及び考察

##### 3.2.1 見掛け気孔率、吸水率および比重

反復加熱回数と、見掛け気孔率、吸水率、真比重、見掛け比重、かさ比重との関係を図6に示す。図6から次のことがわかる。

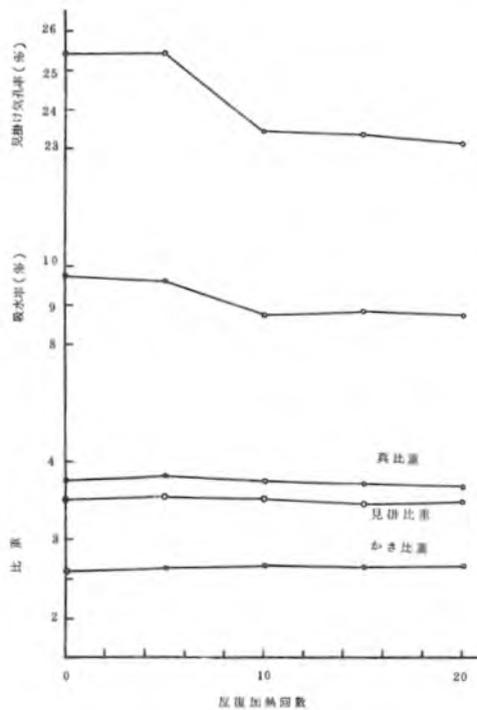


図6. 反復加熱による気孔率、吸水率、見掛け比重、かさ比重の変化

すなわち反復加熱の回数を増すに従つて、見掛け気孔率、吸水率はともに減少する傾向を示し、かさ比重はわずかに増加の傾向を示す。これは開放気孔の減少によるものであろう。これに対して、真比重、見掛け比重がわずかに低下する傾向を見せているが、これは密閉気孔の増加を示すものと思われる。このことについては次のように考察した。

チタン酸アルミニウムは異方性結晶であり軸方向によつて熱膨張係数が異なる( $\alpha_a = 118 \times 10^{-7}$ ,  $\alpha_b = 194 \times 10^{-7}$ ,  $\alpha_c = -26 \times 10^{-7}$ )ため、そのランダムな集合体が温度の変化を受けると、まず粒子間に空げきを生ずる。すなわち高温で生成したチタン酸アルミニウムの集晶が冷却するとき、各単結晶粒子の膨張収縮の方向およびその粒子間の抵抗によつて空げきを生ずるのであつてこの場合結晶間に応力を発生する。この状態のものを焼成温度よりも低い温度で反復加熱した場合には、粒子間の抵抗が緩和されて応力も減少し、気孔の縮少が起るものと思われる。同時に開放気孔の一部が密閉気孔になり、見掛け比重の低下となるものと考えられる。

また真比重の低下原因については、測定操作において粉末試料を用いるために、その内部に残存する微細な気孔が影響し、厳密にいつてあたかも見掛け比重値として与えられることも一つの原因と考えられる。

#### 3.2.2 熱膨張収縮性、平均線膨張係数および残存膨張収縮率

反復加熱と熱膨張収縮性との関係は図7のようである。すなわち冷却時において収縮が最大となる温度は加熱回数の増すに従つて約630℃から約680℃へ移動する。またこの温度における収縮率は約0.18%から約0.27%と大きくなる。

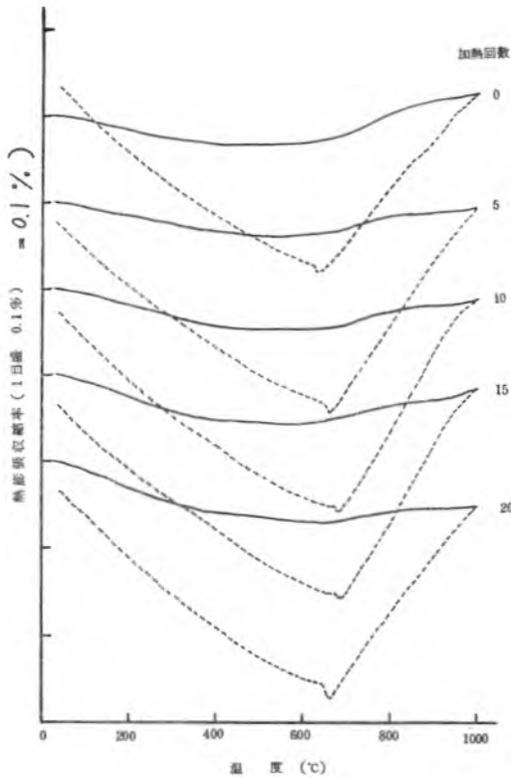


図7. 反復加熱による熱膨張収縮率の変化  
注：実線は加熱時，破線は冷却時を示す

なおまた加熱時と冷却時の膨張収縮曲線の開きは大きくなる。

常温から1000℃までの平均線膨張係数は図8に示すように、反復加熱0回で $3.9 \times 10^{-7}$ が、20回では $-5.2 \times 10^{-7}$ と低下している。

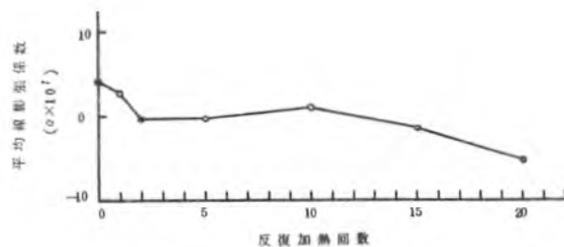


図8. 反復加熱による平均線膨張係数の変化

残存膨張収縮率については図9に示すように、反復加熱第1回を除いては全部収縮となっている。

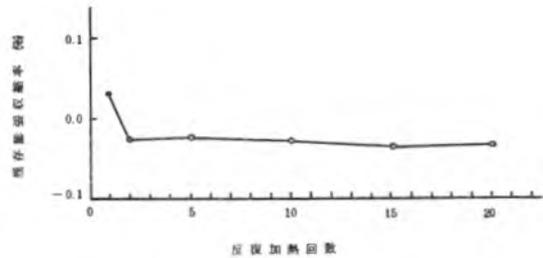


図9. 反復加熱による残存膨張収縮率の変化

反復加熱によつて熱膨張率や平均線膨張係数が低下し、残存収縮性が現れてくるのは、次のような理由によるのであろうと考えられる。

焼成と同じかまたはそれに近い温度で再加熱し冷却した場合、すでに(2.2.4)で述べたように、結晶間の空げきすなわち気孔が増大し、その総和が残存膨張となつて現われるものと思われる。またチタン酸アルミニウムの合成反応が完全に終結していない場合には、再加熱の際、新たにチタン酸アルミニウムを生成することも考えられ、これによる気孔の増大分を含む焼成収縮が加算されて現われる場合もあると考えられる。

これに対して焼成温度よりも低い温度範囲内で再加熱し冷却した場合、前項(3.2.1)で述べたような気孔の縮少が起り、その総和が残存収縮となつて現われるものと思われるが、熱膨張率や平均線膨張係数の低下もこの気孔の縮少に起因するものようである。

これらについては更に検討を加える予定である。

3.2.3 曲げ強さ 反復加熱による曲げ強さの変化は、図10に示すように多少のばらつきはあるが、少なくとも低下の傾向は認められなかつた。

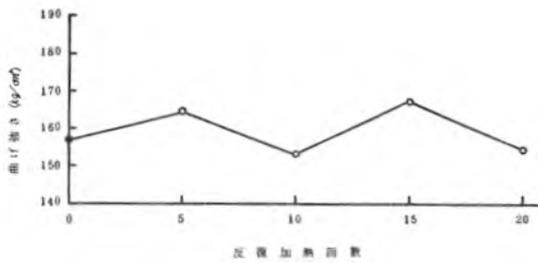


図10. 反復加熱による曲げ強さの変化

3.2.4 X線回折 反復加熱0回および20回後の試料についてX線回折を行なった結果は、図11に示すようにほとんど変化は認められず、チタン酸アルミニウムの分解は起きていないように見られる。

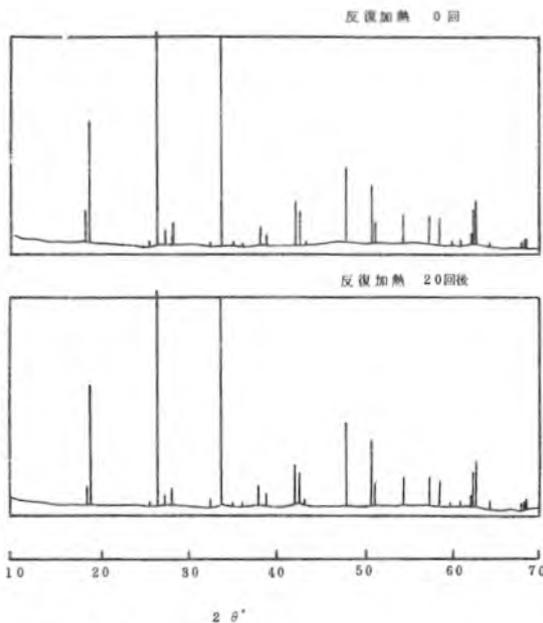


図11. 反復加熱によるX線回折線の変化

条件: Cu K $\alpha$ , filter Ni, full scale 1000 c. n. s.

以上の実験の結果をまとめて考えると、1000℃以下では、チタン酸アルミニウムの低膨張性を有効に利用できるものと考えられる。

#### 4 まとめ

① Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>を等モル比となるように調合し、鑄込成形したものを、温度と保持時間を変えて焼成し、これらの焼成条件と焼成試料の諸性状との関係を調べた。その結果を要約すると次のようである。

1) 焼成収縮率は、1400℃で4hr以上または1500℃で2hr以上保持した場合、温度の高い方が、また保持時間の長いものほど小さくなる。

2) 冷却時の膨張収縮曲線は、加熱時とは異なつた低い値をとり特異な形となる。

3) 1000℃までの平均線膨張係数は、1500℃焼成試験体の方が1400℃のものより小さく、またいずれも保持時間の長くなるに従つて小さい値となる。

4) X線回折によれば、焼成温度が高いほど、また保持時間が長いほどチタン酸アルミニウムの合成率も高いようである。

5) 1400℃で合成率を高めるにはかなりの長時間保持を要し、しかもあまり効果的ではないと思われる。これに対し1500℃の焼成では保持時間にあまり左右されず、かつ安定した高い合成率のものが得られるように思われた。

② 上記試料中、チタン酸アルミニウムの合成率が最も高いと思われる1500℃、4hr焼成物について常温から1000℃までの反復加熱を20回行ない、その物理的性状の変化を調べた。その結果を要約すると次のようである。

1) 反復加熱の回数を増すに従つて、i) 見掛け気孔率と吸水率は減少する。 ii) 真比重と見掛け比重はわずかに減少するが、かさ比重はわずかに増加の傾向を示す。 iii)

加熱時と冷却時との膨張収縮曲線の開きは大きくなる。また冷却時における最大収縮率は約0.18%から約0.27%へと大きくなる。IV) 常温から1000℃までの平均線膨張係数は $3.9 \times 10^{-7}$ から $-5.2 \times 10^{-7}$ まで低下する。V) 残存膨張収縮率は第1回を除いてすべて収縮となつている。VI) 曲げ強さの低下は認められない。

等の知見が得られた。

2) 反復加熱0回および20回後の試料についてX線回折を行なつた結果、ほとんど変化は認められず、チタン酸アルミニウムの分解は起きていないようである。

以上のことから1000℃以下では、チタン酸アルミニウムを低膨張性素材として有効に利用し得るものと考えられる。

昭和46年2月10日 三重県窯業試験場  
主催 陶磁器の開発技術講習会で口頭発表  
〔謝辞〕 X線回折を担当した当試験場  
国枝技師に感謝する。

〔文献〕

- 1) Buessen, W.R., Thielke, N.R. and Sarakauskas, R.V.: Ceram. Age, 60, 38(1952)
- 2) 前田穰・水野正雄・野口長次: 名工試報, 5, 620(1956).
- 3) 山口悟郎: 工化誌, 59, 269(1956).
- 4) Austin, J.B.: J. Am. Ceram. Soc., 35, 243(1952).
- 5) 前田穰・林宏・野口長次: 名工試報, 8, 656(1959).

技術資料

陶磁器素地の曲げ強さに関する二・三の実験

熊野義雄 橋本錦吾

1 ま え が き

陶磁器の製造上、乾燥素地の強度が、運搬や施釉、窯詰等の作業の上で重要な条件となることは、周知のことである。しかし四日市地方の陶磁器素地については、この強度に関する調査がほとんどなされていない。

そこで四日市地方で現在使用されている素地の中から代表的なもの10種類を選び、それら坏土についてオートグラフにより乾燥曲げ強さの測定を試みた。

2 試験体の作成

坏土は、半磁器(並)A, B, C; 同(白)A, B; 石灰質陶器; 硬質陶器A, B; 炆器; 赤万古焼の合計10種類を選定した。

これら単味坏土を用い、小型押し成形機で、直径15mm、長さ150mmの棒状試験素地をそれぞれ11個成形した。成形時の水分を、表1に示す。

ついで各成形体は、乾燥時に変形を生じないように留意しつつ、常温室中に約1週間放置し、後電気定温乾燥器で45℃、24hr、充分に乾燥したものを試験体とした。

表1 成形時の水分

素地の種類	結 果	成形時の水分 (%)
半磁器(並) A		2 1. 2
"    B		2 3. 2
"    C		2 3. 2
半磁器(白) A		2 2. 4
"    B		2 3. 6
石灰質陶器		2 4. 0
硬質陶器 A		2 1. 9
"    B		2 3. 4
器		2 1. 6
赤万古焼		2 9. 0

3 測定実験

3.1 試験装置

測定には、島津オートグラフ曲げ試験装置(P-100型)を使用した。この装置は、二点で支えられた棒状試験体の中央に垂直上方から点荷重を与え、検出された負荷荷重はロードセルで電流の変化に転換、増幅記録し、値は次式により計算するものである。

$$M = \frac{8PL}{\pi d^3}$$

M : 曲げ強さ (kg/cm<sup>3</sup>)  
 P : 破壊荷重 (kg)  
 L : 支点間距離 (cm)  
 d : 試験体の直径 (cm)

3.2 測定条件の選定

本装置では、支点間距離や荷重速度、記録紙の送り速度等が、測定値に影響すると考えられたので、本測定での適正な条件をうるた

め次の予備実験を行なった。

すなわち試料には、最も一般的と考えられる半磁器素地を選び、前記(2)の成形方法で作成した同寸法の棒状試験体を用いた。

まず荷重速度と記録紙の送り速度を10mm/min一定にし、支点間距離は、一般に用いられている試験体直径の4~10倍(60mm~140mm)の範囲内で、5種類に変化させ測定した。その結果を表2および図1に示す。値はいずれも試験体11個の平均値である。

表2 支点間距離と曲げ強さとの関係

測定結果 支点間距離 (mm)	平均曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )
60	56.1
80	42.9
100	34.7
120	28.4
140	21.1

表2から、支点間距離が短くなるに従って、曲げ強さの値はほぼ直線的に大きく現われることを確認した。

次に支点間距離を100mm一定とし、荷重速度を測定可能な範囲内で、2.5mm/min~30mm/minの5段階に変化させた。この場合荷重速度に連動している記録紙の送り速度は、荷重速度(標準)と、荷重速度(×2)との2とおりとし、各曲げ強さを測定した。その結果は表3に示すとおりで、値はいずれも試験体11個の平均値である。

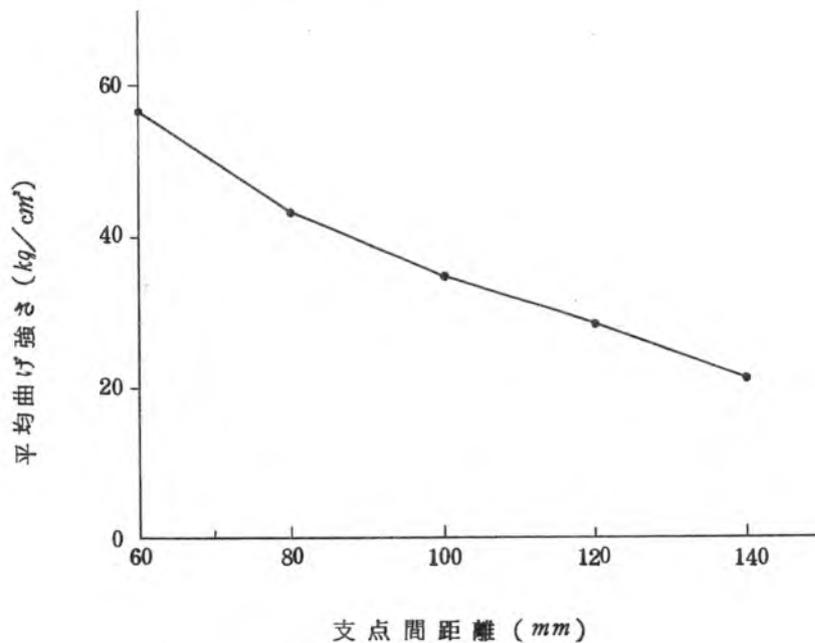


図1: 支点間距離と曲げ強さとの関係

表3 荷重速度ならびに記録紙の送り速度と曲げ強さとの関係

荷重速度 (mm/min)	測定結果		荷重速度(標準)		荷重速度(×2)	
	記録紙送り速度	平均曲げ強さ	記録紙の送り速度(mm/min)	平均曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	記録紙の送り速度(mm/min)	平均曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )
2.5		31.9	2.5	31.9	5	30.9
5		32.9	5	32.9	10	31.0
10		34.7	10	34.7	20	31.2
20		33.7	20	33.7	40	31.0
30		32.9	30	32.9	60	31.2

表3によると測定した荷重速度の中では、10mm/minで最大値を示すことがわかった。また記録紙の送り速度は、2倍の方が曲げ強さの値は小さく現われる傾向がみられた。

以上の予備実験結果から、支点間距離は中間の値として100mmを、また荷重速度は最大値を示す10mm/minを、記録紙の送り速度は大きな値を与えた10mm/minを、それぞれ選定し、本実験を進めることにした。

### 3.3 測定および結果

上記予備実験で決定した条件により、当初(2)に述べた試験体について測定した。結果は表4に示すとおりである。なお同表には参考までに測定時における試験体の含水率を併記した。

## 4 考 察

以上の結果から、四日市地方で使用されている一般陶磁器用坯土の乾燥曲げ強さは、種類によつてかなりのバラツキが見られるが、大約30~50kg/cm<sup>2</sup>の範囲にあると見なされる。また赤万古焼用坯土での値は、かけはなれて大きい。この理由として、土中に含まれるモンモリロナイトの影響が大きい<sup>1)</sup>

表4 乾燥曲げ強さ測定値

測定結果 素地の種類	平均曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	含水率 (%)
半磁器(並)A	34.7	0.3
" B	40.5	0.3
" C	40.5	0.4
半磁器(白)A	46.2	0.3
" B	41.3	0.4
石灰質陶器	44.0	0.3
硬質陶器A	31.3	0.4
" B	29.4	0.4
器	28.4	0.5
赤万古焼	91.6	1.3

ものと考えられる。乾燥曲げ強さが大きいことは破損率が少ない事を示し、高価な製品の多い赤万古焼にとっては大きなプラスとなることがわかる。

## 5 ま と め

1) オートグラフによる乾燥曲げ強さの測定条件を検討した結果、次のことがわかった。

a) 支点間距離が短くなるに従つて値は

大きくなる傾向を示す。

b) 荷重速度は、 $2.5 \sim 30 \text{ mm/min}$  の範囲では  $10 \text{ mm/min}$  が最大値を示す。

c) 記録紙の送り速度は、標準より大きくしない方がよい。

2) 四日市地方で使用されている陶磁器用坯土の乾燥曲げ強さは、大約  $30 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$  と見られる。また赤万古焼用坯土では、 $90 \text{ kg/cm}^2$  強にも達する高い値を示す。

(昭和45年11月17日 第5回窯業技術担当者会議, 名古屋工業技術試験所において口頭発表)

[文献]

1) 熊野義雄・橋本錦吾: 三窯試報, 4, 43(1970)。

## 正 誤 表

23頁(右)上から8行目

耐熱器 → 耐熱坩堝

23頁(右)下から3行目

新器 → 新坩堝

34頁(左)上から2行目

$0.24AC_2O_3$  →  $0.24Al_2O_3$

44頁 図3.b

NA → Na

50頁(左)上から10行目

5°Cmin → 5°C/min

56頁(左)下から2行目

土中 → 塚土中