

三重県窯業試験場年報

昭和56年度 (Vol.16)

三重県窯業試験場

目 次

ま え が き	2
1. 概 要	3
2. 試 験 研 究	6
(1) 窯業原料の処理技術に関する研究（第2報） 硫酸塩還元細菌による陶石中の硫酸根の除去	6
(2) 半磁器素地の基礎的研究	11
(3) 半磁器坏土の鑄込み泥漿の管理技術の研究	19
(4) マット釉の基礎的研究	23
(5) 試 作 研 究	34
(6) 現代の食生活に対応した食卓用品の試作	38
(7) 下水道汚泥の資源化利用について	40
3. 依頼試験，設備利用	44
4. 技術相談指導	44
5. 講習会，講演会，審査	45
6. 研修生の指導	46

ま え が き

我が国の経済情勢は下降をたどり、長期不況停滞が続いています。国際的には海外市場の貿易摩擦、発展途上国の追い上げ、資源エネルギー問題等、国内的には新セラムミックをはじめとする先端技術の進展、消費構造の需要の変化、中小企業にとって早急な対応がせめられています。

特に、陶磁器製造業界の消費需要の低迷はきびしい環境の中にあります。活路開拓に努力されている業界においては、新製品の開発それにともなうデザインの対応、生産コストの低減化への新技術、その他実現のために技術力の充実を計っておられることと思います。窯業試験場においても業界ニーズに応えられるよう一層の技術高揚に努め、積極的に援助協力してゆきます。

昭和56年度の年報は試験場の業務実績をまとめたものであり、広く研究成果が業界の技術向上に利用され役立つことを期待するところであります。

三重県窯業試験場

場長 林 君 也

1. 概 要

(1) 沿 革

明治42年 4 月	津市に三重県工業試験場窯業部として設置
昭和元年12月	三重県工業試験場四日市分場として、四日市市東阿倉川 224 番地に開設
昭和 9 年 4 月	三重県窯業試験場として独立
昭和14年 1 月	阿山郡阿山村丸柱に伊賀分場開設
昭和20年 6 月	戦災により本場建物、設備の全部を焼失
昭和22年 9 月	仮庁舎により業務一部開始
昭和35年 3 月	旧庁舎完備
昭和37年 3 月	国庫補助金（技術指導施設補助金）をうけ機器類設置
昭和43年 2 月	四日市市東阿倉川町 788 番地に新庁舎建設着工
昭和44年 3 月	新庁舎落成
昭和44年 3 月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ開放試験室設置（第 2 回）完了
昭和45年 3 月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第 3 回）完了
昭和50年 3 月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第 4 回）完了
昭和55年 3 月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第 5 回）完了

(2) 敷地と建物

A 本 場

敷 地	11,307 m ²
建 物	2,810 m ²

〔内 訳〕

本 館	鉄筋コンクリート造 2 階建	1,433 m ²
試 作 棟	鉄 骨 平 屋 建	413 m ²
調 土 棟	鉄 骨 平 屋 建	455 m ²
窯 場	鉄 骨 平 屋 建	196 m ²
原料置場	鉄 骨 平 屋 建	103 m ²
変 電 室	鉄 骨 平 屋 建	59 m ²
車 庫	鉄 骨 平 屋 建	29 m ²
その他（ボイラー室、プロパン倉庫、渡廊下等）		122 m ²

B 分 場

敷 地	423 m ²
-----------	--------------------

建 物	281 m ²
〔内 訳〕	
本 館	木造平屋建 269 m ²
そ の 他	（倉庫，便所） 12 m ²

(3) 組織と業務分担

昭和57年4月1日現在

所 属	職 名	氏 名	業 務 分 担
	場 長	林 君 也	総 括
庶 務 課	庶 務 課 長	中 西 一 弘	1. 予算経理，庶務一般
	主 任 主 事	山 田 満寿子	（ゼーゲル錐の販売を含む）
	技 能 員	古 市 美智子	
試 験 課	試 験 課 長	岡 森 良 次	1. 依頼試験（化学的試験，物理的試験）
	主 査	平 賀 豊	2. 窯業公害対策の研究指導
	主 任 技 師	青 島 忠 義	3. 原材料と副材料の応用研究
	“	熊 谷 哉	4. 陶磁器原料の品質管理の対策指導
	技 師	伊 藤 隆	5. 海外研修生の指導
	“	稲 垣 順 一	
研 究 室	研 究 室 長	熊 野 義 雄	1. 素地釉薬の試験研究
	主 任 技 師	水 谷 了 介	2. 新製品の開発研究
	“	三 宅 清 路	3. 製造技術に関する研究指導
	“	佐 波 平三郎	4. デザインの研究指導
	“	国 枝 勝 利	5. ゼーゲル錐の管理と生産
	技 師	伊 濱 啓 一	6. 研修生の指導及び海外研修生の指導
	“	服 部 正 明	7. 依頼試験（物理的試験）
	臨時労務員	水 谷 麗 子	
伊 賀 分 場	分 場 長	谷 本 藤四郎	1. 伊賀焼のデザイン，素地釉薬の研究指導
	技 師	小 林 康 夫	2. 依頼試験（試作，加工，物理的試験）
	“	北 川 幸 治	

(4) 予 算

歳 入

(単位：円)

科 目	金 額
使用料及び手数料	2,180,000
財 産 収 入	1,066,000
諸 収 入	180,000
計	3,426,000

歳 出

(単位：円)

科 目	試 験 場 費	中 小 企 業 振 興 費 (デザイン開発)	中 小 企 業 振 興 会 (技術アドバイザー)	計
賃 金	823,000			823,000
報 償 費	60,000	80,000	480,000	620,000
旅 費	874,000	90,000	50,000	1,014,000
需 用 費	6,729,000	75,000	10,000	6,814,000
役 務 費	538,000	35,000	5,000	578,000
委 託 料	1,091,000			1,091,000
使用料及び手数料	144,000			144,000
原 材 料 費	385,000			385,000
備 品 購 入 費	613,000			613,000
計	11,257,000	280,000	545,000	12,082,000

2. 試 験 研 究

(1) 窯業原料の処理技術に関する研究 (第2報) 硫酸塩還元細菌による陶石中の硫酸根の除去

試験課 伊 藤 隆 稲 垣 順 一

1. ま え が き

陶磁器用原料の枯渇に伴い、粗悪な原料を化学的に処理するなどして使用することが多くなって来ているが、資源の有効利用という観点から、特にこの問題は重要視されつつある。

従って、硫酸根を多く含む陶石から硫酸根を除去することも、その一つの課題である。従来、この解決法として一般に行われて来た方法¹⁾は炭酸バリウムなどを添加して硫酸根を固定することであったが、その他の方法は開発されていない。そこで、別の方法として、硫酸塩還元細菌による硫黄の生化学的還元²⁾を利用して、硫酸根を除去することを考えた。

硫酸塩還元細菌は、偏性嫌気性細菌であり、一般的には冠水した水田土壤中に多く存在している。³⁾ この細菌の働きとしては、適当な有機物等の存在下で硫酸根を還元し、硫化水素を生成する。²⁾ この働きを利用すれば、硫酸根を気体の硫化水素に変えて除去できる訳であり、今回は、その処理条件等について検討した。

2. 実験方法

2.1 硫酸塩還元細菌の分離・培養

冠水した水田の土壌表面下1～5 cm付近の土壌を約10 g 取り、硫酸塩還元細菌用培地として定められた組成⁴⁾を参考にして作成した表1に示す組成の培養液の約50 ml に懸濁させ、活栓付ガラス瓶に入れ、栓をして暗所で30℃に保って、7～10日間静置した。

表 1. 培養液組成

Na ₂ SO ₄	5.0 g
NH ₄ Cl	1.0 g
K ₂ HPO ₄	1.0 g
酵母エキス	1.0 g
FeSO ₄ ・7H ₂ O	0.1 g
CaCl ₂ ・2H ₂ O	0.1 g
MgSO ₄ ・7H ₂ O	0.2 g
乳 酸	6.0 ml
1%アスコルビン酸	10.0 ml
水 道 水	1000 ml
P H = 7.2	

培養液中に硫酸塩還元細菌の生育を示す黒色の硫化鉄の沈殿を確認した上で、この上澄液を表1の培養液により10倍に希釈培養した(条件は暗所で30℃)。2日後、この培養液中に黒色の硫化鉄の沈殿を確認して、この上澄液を硫酸塩還元細菌接種用として用いた。

2.2 処理実験

ポットミルで粉碎し、風乾した2種類の陶石(S及びTで示す)各80 g に対し、表2の組成の物質、2.1で作成した硫酸塩還元細菌接種用上澄液1 ml 及び蒸留水合わせて240 mlを加え、5 N H a O H で硫酸塩還元細菌の生育に良好とされる⁵⁾ P H ≒ 7 に調整した上で、このスラリーをなるべく空気(酸素)に触れさせず、嫌気的狀態を保つことができる様に、このスラリー

の量ではほぼ満たすことのできる容量を持つ 250 ml ポリ瓶に入れ、蓋をして、暗所で30℃に保持した。そして、処理ができるだけ均一に進む様に、毎日約3分間、マグネティックスターラーで撹拌した。

これを2・4・6・8日後にそれぞれ取り出し、発生した硫化水素によってできた硫化物（主として硫化鉄と思われる）を分解するため1 N HCl 15 mlを加え、撹拌機で約20分間撹拌の後、遠心分離して、上澄液中の硫酸根の量をバリウムによる重量法で求めた。（この濃度は液体量 240 mlに換算して求めた）

また、処理8日後の各試料につき、上澄液中の鉄の量を0-フェナントロリンによる比色法

で求めた。（この濃度も塩酸を加える前の液体量 240 mlに換算した）

また、試料の陶石に含まれる硫酸根の量は、陶石80 gに蒸留水 240 mlを加えて、撹拌機で1時間撹拌後、遠心分離して上澄液を上記同様の方法で分析した結果、Sが298ppm、Tが276ppmであった。

また、試料の陶石30 gを0.1 N HCl 90 mlに入れて、マグネティックスターラーで十分撹拌の後、24時間静置し、再び十分撹拌して遠心分離し、上澄液中の鉄の量を上記同様の方法で分析した結果、SがFeとして43.6 ppm、Tが同じく56.8 ppmであった。

表2. スラリーの液体 240 ml中に含有する物質組成

	10%乳酸	酵母エキス	NH ₄ Cl	K ₂ HPO ₄	1%アスコルビン酸
S - 1	1.1 ml	0.24 g	0.1 g	0.1 g	2.4 ml
S - 2	2.2	"	"	"	"
S - 3	3.3	"	"	"	"
S - 4	4.4	"	"	"	"
T - 1	1.05	"	"	"	"
T - 2	2.10	"	"	"	"
T - 3	3.15	"	"	"	"
T - 4	4.20	"	"	"	"

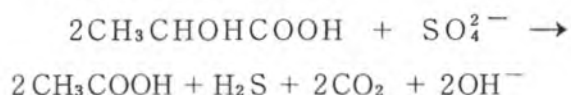
注) 酵母エキス、アスコルビン酸については、表1の培地組成に基づいてその含量を決めたが、NH₄Cl、K₂HPO₄については、試料陶石中に微生物の必要栄養素（窒素源、リン源となるもの）を多少なりとも含む可能性が強いので、表1に基づく組成よりも少なくしてある。

また、乳酸については、下記に示す硫酸根との反応式⁵⁾に基づき、陶石Sに於てS-1では、陶石80 g中に含有する硫酸根と当量の乳酸、S

-2、S-3、S-4では、各々当量の2・3・4倍量の乳酸を含有させた。陶石Tに於ても同様にT-1が当量分、T-2、T-3、T-4はそれぞれ当量の2・3・4倍量の乳酸を含有させた。

その他、鉄、カルシウム、マグネシウムについては、試料中に天然に含まれる可能性と表1から明らかな様に、必要量も少ないことを考慮して、添加しなかった。

乳酸と硫酸根との反応式



3. 結果及び考察

2.2の処理実験により得られた硫酸根量の変化についての結果を図1及び図2に示す。

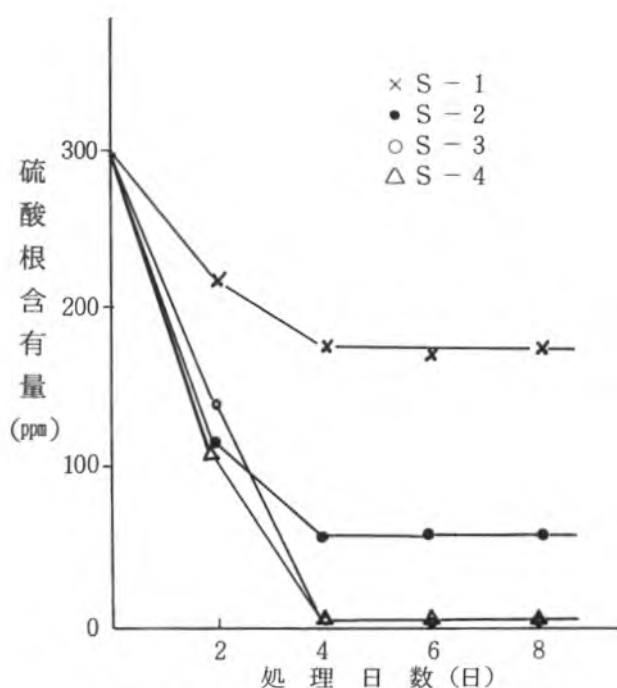


図1. 硫酸根量の経時変化 (陶石 S)

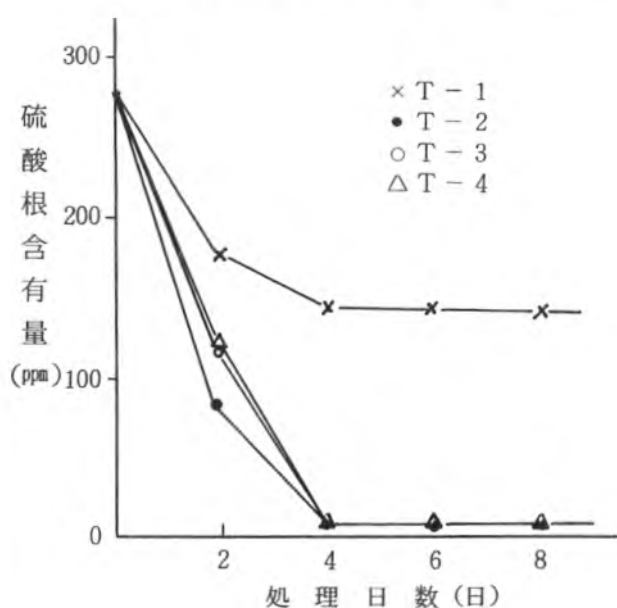


図2. 硫酸根量の経時変化 (陶石 T)

これより、陶石SではS-3、S-4が、陶石TではT-2、T-3、T-4が、それぞれ処理4日後にほとんど硫酸根を含まなくなっている。

しかし、乳酸を含有する硫酸根に対し、当量分しか含まないS-1及びT-1では、処理8日後に至っても硫酸根は、まだかなり残存しており、当量の2倍の乳酸を含むS-2でさえも処理8日後に、まだ少々硫酸根が残存している。

しかも、S-1、S-2、T-1は共に処理4日、6日、8日後の硫酸根含有量が、ほとんど変化していない。

これは、処理を開始して1日後あたりで、硫化水素の発生に伴う黒色の硫化物の生成が見られない時に、スラリー中に気体の発生が認められたことなどから考えて、試料の陶石中に存在する硝酸塩を還元して、窒素ガスを発生させる脱窒細菌等の細菌が処理開始初期に増殖し⁶⁾硫酸根を還元するために必要な乳酸を消費したことによる可能性がある。

従って、この処理法では乳酸の添加量は非常に重要で、本実験に於ては陶石Sでは溶出試験で求めた硫酸根の含有量に対し、当量の3倍程度、陶石Tでは当量の2倍程度の乳酸を添加しなければ、硫酸根の除去は不完全であり、乳酸の添加量は個々の試料について十分検討する必要があると思われる。

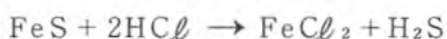
次に処理8日後の各試料に於けるスラリーの液体中に存在する可溶性の鉄の量を表3に示した。

表 3. 処理 8 日後の試料の可溶性の鉄

試 料	Fe (ppm)	試 料	Fe (ppm)
S - 1	174	T - 1	113
S - 2	199	T - 2	129
S - 3	195	T - 3	128
S - 4	197	T - 4	133

2.2 で述べたように 0.1 N HCl による溶出試験での鉄の溶出量は、陶石 S が 43.6 ppm、陶石 T が 56.8 ppm であったのに比べると、表 3 の値は、陶石 S、陶石 T 共にいずれも高い数値を示している。また、硫酸根のかなり残存する S - 1・T - 1 では、他に比べると可溶性の鉄の量が若干少ない様であり、硫酸根の還元により発生する硫化水素の量と関連するよう思える。

従って、表 3 の可溶性の鉄は、硫酸根の還元によって発生した硫化水素により、陶石中に存在する水酸化鉄・酸化鉄などが硫化鉄（主に FeS とと思われる）になり、ここへ塩酸を添加することによって、分解されて生じた可溶性の鉄がかなり多いものと思われる。（反応式の一例を下記に示す）



因に、硫化水素などを利用して、粘土等の中に存在する遊離鉄を可溶性の鉄にして抽出する方法は、還元溶出法として知られている。⁷⁾

なお、S - 4・T - 4 の結果から、可溶性の鉄の量を試料の風乾固体量に対する Fe₂O₃ としての % に換算すると、S - 4 が 0.085 %、T - 4 が 0.057 % となり、この処理法が一部の鉄を可溶性の鉄として脱鉄することにも役立つものと思われる。

4. ま と め

本実験の結果、硫酸塩還元細菌を用いて、陶

石中に含まれる硫酸根を気体の硫化水素に還元して除去することがわかった。また同時に、陶石中に含まれる水酸化鉄、酸化鉄などの一部の鉄を可溶性の鉄にして除去することも可能であることがわかった。

この際必要とされる操作、条件は次のとおりである。

- (1) 硫酸塩還元細菌は、水田土壌などから分離、培養したものを接種すれば良い。
- (2) 処理は嫌気の状態を保ち、暗所で行うこと。PH は 7 付近で、温度は 30℃ 前後が最適と思われる。
- (3) 微生物の栄養物質として、酵母エキス、塩化アンモニウム、リン酸カリウムなどを少々添加すること。
- (4) 硫酸根を硫化水素に還元するためには乳酸が必要であり、その添加量は個々の試料について予備実験を行うなどして、十分に検討しなければならない。
- (5) 硫化水素の発生によって生成する硫化鉄を分解するために、塩酸を添加する必要がある。
- (6) 処理日数は 4 日間程度必要である。

以上の様に行えば、硫酸根の除去は可能である。ただ、この方法では、有害な硫化水素の発生を伴うので、仮に工業的に行うとすれば、この硫化水素を回収することが是非とも必要であり、その他、解決しなければならない問題がまだ多く存在している。

参 考 文 献

- 1) 素木洋一、セラミック製造プロセス I、技報堂、P.216(1978)
- 2) J. LeGall, J. R. Postgate, Advan.

- Microbiol. Physiol., 10, 82 (1973)
- 3) 土壤微生物研究会編, 土壤微生物実験法, 養賢堂, P. 240-246 (1975)
- 4) 土壤微生物研究会編, 同上, P. 440 (1975)
- 5) 中原東郎ほか, 化学技術研究所報告, 75, 151 (1980)
- 6) R. Y. スタニエほか, 微生物学(上), 培風館 P. 48-49 (1978)
- 7) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック, 技報堂, P. 570-573 (1967)

(2) 半磁器素地の基礎的研究

研究室 国 枝 勝 利

1. まえがき

四日市の陶磁器は半磁器と一般に言われている長石質陶器が主として生産されている。現在品質の高級化、多品種化に適合する様、この素地の改善が望まれている。改善の点は焼成色の白さの向上、経年貫入を起さないこと及び成形能の改良が主たるものである。これらの諸問題は、可塑性の優れた原料で、鉄含有量の少ないものを使用し、吸水率の低い素地にすれば良いことは明白である。しかし半磁器素地の白さ、吸水率、熱膨張等の性質に関する基礎的研究が少なく、現業素地の制御や新趣の素地の作成に際し、データ不足の感が否めない。本研究は半磁器素地に使用又は使用可能な原料による置換試験を行ない、諸物性について比較検討を行ない、以後の素地改善の資料とする目的で行なったものである。

2. 実 験

2.1 実験の方針

現業の半磁器素地は、その陶石分にパイロフィライトーセリサイト系とカオリン系の可塑性

に乏しいものを使用しているが、これにセリサイト系の可塑性の優れた陶石を加えることにより、素地の成形能の向上、終局的には可塑性粘土（木節粘土）の減量を可能にして素地の焼成色の改善を行なう。また各陶石の鉱物組成と化学分析値から素地の熱膨張や吸水性等を推定する方法を見出すため、各種の陶石を使って実験を行なった。

2.2 使用原料

陶石類として土橋陶石1級（セリサイト系）、河合陶石1級（パイロフィライトーセリサイト系）、平木カオリンA級（カオリナイト系）及び勝光山ろう石（パイロフィライト系）を選んだ。 Al_2O_3 含有量の多少はあるが、日本で産出し、陶磁器類に使用できる陶石類はすべて上記4種のうちに属すると思われる。長石には平津（特級）、畑（特級）、阿山（特級）及び大平（1級）を使い、これらの長石含有量と K_2O-Na_2O 比の素地焼結に及ぼす影響を調べた。木節粘土類は現工組使用の丸岡水ひと黒泥水ひを使った。これらの化学分析値を表1に示す。

表1 使用原料の化学分析値

原 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss.
土橋陶石（1級）	78.61	14.78	0.27	0.34	0.08	3.34	0.14	2.07
河合陶石（ " ）	77.70	16.36	0.56	0.11	0.24	0.96	0.16	3.10
勝光山ろう石	74.70	18.66	0.80	0.22	0.32	0.32	0.11	4.19
平木カオリン（A級）	79.09	14.78	0.32	0.22	0.32	0.10	0.18	5.63
平津長石（特級）	66.28	19.63	0.29	0.44	0.01	6.96	5.68	0.49
畑長石（ " ）	77.02	13.03	0.16	0.01	0.36	4.65	4.15	0.75
阿山長石（ " ）	76.42	13.26	0.48	0.34	0.12	4.96	4.14	0.64
丸岡水ひ木節	53.08	30.24	1.39	0.16	0.30	1.16	0.11	12.54
中国黒泥	48.45	32.52	0.70					16.71

注）土橋陶石はセリサイト系（ $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ）、河合陶石はパイロフィライトーセリサイト系（パイロフィライト $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ）

2.3 素地調合

陶石類と長石類は予めフレット粉碎物を50～90kg24時間トロンメルで湿式粉碎後、80℃前後で乾燥したものを、また木節類は水ひ物を自然乾燥したものを使った。調合は各1kgずつポットミルで約4時間混合した後、半乾燥して練り

土にした。調合は図1に示した。なお長石は10%，木節類は丸岡水ひ23，黒泥7%を一定とし、残り60%を陶石類で分配した。焼成は電気炉にてSK6a，7及び8（三重窯試製コーン）で焼成したが、炉内温度分布は均一ではなく、位置により差がある。

陶石類（含量60%）分配図

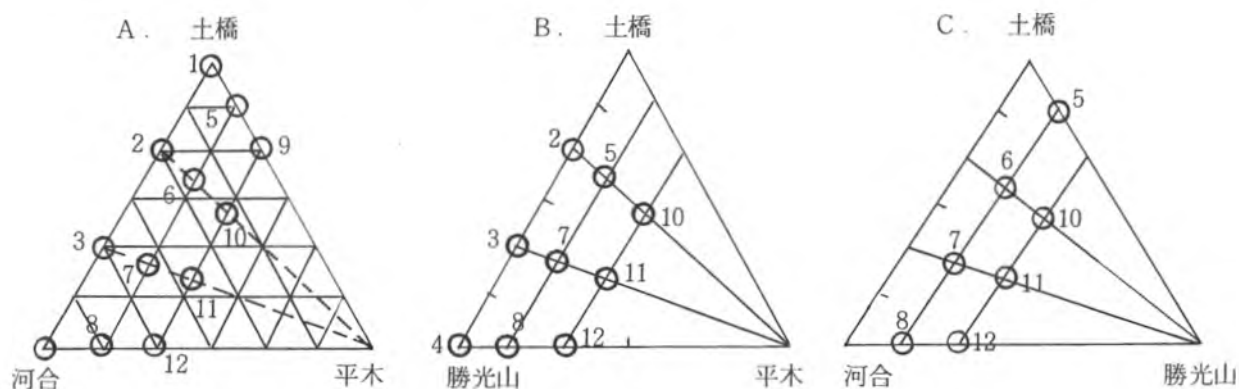


図1. 素地調合図

A系には4種類の長石を使用，B，C系は平津長石のみ使用。

長石添加量 10%

木節類 30%（丸岡23%，黒泥7%）

素地名称例 A3ア（A3の調合点で長石に阿山長石を使った素地）

平津長石はヒ，大平長石はオ，畑長石はハで示す。

2.4 焼成結果

焼成後の全収縮率，吸水率，白色度（ハンタ

ター白色度）及び熱膨張係数の測定結果を表2

に示す。なお表中Sで示したものは工組上土調

表2 焼成した表地の諸物性表

	A1ヒ	A2ヒ	A3ヒ	A4ヒ	A5ヒ	A6ヒ	A7ヒ	A8ヒ	A9ヒ	A10ヒ	A11ヒ	A12ヒ
収縮率												
SK6a	10.8	10.5	9.9	10.9	10.6	9.7	10.2	9.9	10.2	11.3	10.0	10.0
7	11.4	10.9	10.3	11.7	11.7	11.0	10.5	10.2	11.1	12.2	10.4	10.8
8	11.7	11.5	11.0	11.3	11.6	11.9	11.2	11.3	11.3	12.8	10.8	11.3
吸水率												
SK6a	7.6	8.7	9.5	9.0	8.8	10.5	9.1	10.1	9.7	6.4	9.3	10.3
7	5.5	6.6	6.9	6.8	5.3	7.9	7.6	8.9	7.5	4.6	7.3	8.9
8	4.0	5.6	7.4	8.1	4.8	6.2	6.5	7.2	6.0	3.6	6.9	6.6
白色度												
SK6a	91.5	90.8	91.5	90.7					91.2	90.2	91.6	91.6
7	90.4	90.0	90.5	90.1					90.4	88.4	90.7	90.4
8	89.3	89.6	91.0	89.2					89.4	87.6	89.8	90.2
熱膨張	9.35			7.18					8.63			8.07

熱膨張はSK8焼成のものを測定～600℃の係数で表示。

	A1ハ	A2ハ	A3ハ	A4ハ	A5ハ	A6ハ	A7ハ	A8ハ	A9ハ	A10ハ	A11ハ	A12ハ
収 SK6a	9.9	9.8	10.0	9.0	9.6	10.5	9.9	8.0	9.5	10.3	9.0	8.6
縮 7	11.0	10.3	10.4	9.2	10.7	11.1	9.7	8.9	9.3	10.3	9.3	9.0
率 8	11.1	10.6	10.7	10.1	11.2	11.6	9.9	9.8	10.4	10.8	10.5	9.3
吸 SK6a	9.8	9.4	10.2	11.5	11.2	9.8	10.8	13.4	8.9	10.0	12.4	13.3
水 7	6.8	7.7	8.9	11.1	7.7	9.0	10.4	11.1	10.2	10.7	10.8	12.4
率 8	6.4	6.9	7.8	8.8	6.2	7.1	10.1	9.1	6.8	8.2	9.1	10.3
白 SK6a	91.5	91.6	91.7	92.0					91.7	92.0	92.5	92.6
色 7	90.1	90.3	90.8	90.6					90.7	91.4	91.5	92.0
度 8	90.0	90.2	90.3	90.2					90.3	90.7	91.4	91.2
熱 膨 張	9.49			7.67					8.73			8.19

	A1ア	A2ア	A3ア	A4ア	A5ア	A6ア	A7ア	A8ア	A9ア	A10ア	A11ア	A12ア
収 SK6a	10.7	10.0	8.8	8.3	10.2	10.0	10.1	9.3	10.5	10.0	9.6	8.3
縮 7	11.1	10.0	9.1	9.0	11.3	10.5	10.0	10.2	10.8	10.6	9.2	8.9
率 8	11.2	10.5	10.3	9.2	11.1	11.2	11.5	10.8	11.3	11.1	10.4	9.7
吸 SK6a	8.3	8.8	12.0	12.5	9.5	10.2	11.0	13.0	10.1	11.9	11.6	13.9
水 7	6.1	8.6	10.3	10.8	6.8	7.7	11.6	10.5	8.5	9.6	12.4	12.2
率 8	5.3	6.8	7.9	10.3	7.1	7.2	8.0	9.8	6.4	8.2	9.3	10.5
白 SK6a	91.6	91.8	91.8	92.1					91.6	92.5	92.2	92.4
色 7	90.7	90.8	90.6	90.9					91.0	90.8	91.1	91.8
度 8	90.1	90.6	90.7	91.0					90.7	90.8	90.8	91.1
熱 膨 張	9.27			7.65					9.02			8.37

	A1才	A2才	A3才	A4才	A5才	A6才	A7才	A8才	A9才	A10才	A11才	A12才
収 SK6a	10.8	10.3	10.5	9.9	10.5	10.3	9.7	9.9	10.7	10.0	8.9	9.3
縮 7	11.4	10.9	10.7	10.4	10.7	11.1	10.4	10.2	11.2	10.3	10.1	9.4
率 8	12.3	11.4	11.1	10.9	11.4	11.3	10.9	10.9	12.0	10.8	10.2	9.5
吸 SK6a	7.6	8.0	8.7	10.0	7.8	8.8	10.5	10.6	9.2	9.7	12.2	11.3
水 7	5.8	7.6	6.7	8.0	6.9	7.7	8.4	9.8	8.0	8.9	9.2	10.2
率 8	4.3	5.7	6.6	7.0	5.3	6.1	7.7	7.7	6.2	6.9	9.4	10.2
白 SK6a	91.2	91.3	91.4	91.8					91.7	91.6	91.9	92.2
色 7	89.8	90.6	89.9	90.3					90.3	90.9	90.6	90.7
度 8	89.3	89.5	89.8	89.8					90.2	90.2	90.5	90.7
熱 膨 張	9.14			7.51					8.72			7.96

	(A1ヒ)	B2	B3	B4	(A5ヒ)	B6	B7	B8	(A9ヒ)	B10	B11	B12
収 SK6a	10.8	10.0	9.8	8.4	10.6	10.4	9.5	8.1	10.2	9.9	9.8	8.7
縮 7	11.4	11.0	9.6	8.6	11.7	11.1	10.2	9.1	11.1	10.7	10.2	9.5
率 8	11.7	11.3	10.4	10.1	11.6	11.5	11.2	9.4	11.3	11.2	11.2	10.4
吸 SK6a	7.6	7.9	10.0	13.8	8.8	9.1	13.0	14.0	9.7	10.9	11.8	14.3
水 7	5.5	6.7	9.4	13.3	5.3	6.7	8.9	12.0	7.5	8.2	10.1	12.3
率 8	4.0	6.0	8.3	10.4	4.8	6.3	7.6	10.7	6.0	7.7	9.0	9.8
白 SK6a	91.5	90.7	90.7	91.1					91.2	91.3	91.3	91.9
色 7	90.4	89.1	89.4	90.5					90.4	90.0	90.7	91.3
度 8	89.3	88.9	89.4	89.3					89.4	90.0	90.2	91.0
熱 膨 張	9.35			7.08					8.63			7.68

		S	C-5	C-6	C7	C8	C10	C11	C12
収縮率	SK6a	8.8	11.6	11.1	9.6	9.7	10.1	10.2	9.7
	7	9.9	11.6	11.3	10.6	9.9	11.0	11.0	10.5
	8	10.1	12.9	12.1	11.0	10.0	11.3	11.8	11.2
吸水率	SK6a	13.9	6.7	8.8	10.3	9.8	9.6	12.0	11.2
	7	12.6	6.4	7.3	8.2	8.9	6.9	9.2	9.4
	8	10.0	3.8	5.4	7.4	7.5	6.1	6.7	8.2
白色度	SK6a	92.2					91.3	91.4	91.6
	7	91.3					89.4	90.9	90.8
	8	91.3					89.4	90.1	90.0
熱膨張		8.16							7.10

合素地である。またA10ヒは調合まちがいらしくデーターが異常である。従って後述の統計的扱いの時は除外した。

3. 焼成結果の解析

3.1 原料置換による収縮率，吸水率，白色

度及び熱膨張への影響

2.3で述べた様に焼成の際炉内温度分布差は避けられないので統計的に処理を行ない，その影響を少なくした。解析結果を表3に示す。

表3のうちの吸水率解析結果から，陶石類で

表3 原料置換による諸物性の影響の分析表

	土橋 ↓ 河合	土橋 ↓ 平木	河合 ↓ 平木	土橋 ↓ 勝光山	河合 ↓ 勝光山	勝光山 ↓ 平木	長石間の変化
収縮率変化	0.4 ↘	0.45 ↘	1.59 ↘	0.75 ↘	0.83 ↘	↗ 0.30	0.35 ヒ↘ 0.43 オ↘ 0.16 ア↘ ハ
吸水率変化	↗ 1.01	↗ 1.68	↗ 1.50	↗ 2.27	↗ 1.64	→	0.73 ヒ↗ 1.32 オ↗ 0.07 ア↗ ハ
白色度変化	↗ 0.1	↗ 0.3	↗ 0.9	→	↗ 0.9	↗ 1.1	ハ→ア↘ 0.6 オ↘ 0.2 ヒ
熱膨張変化	0.6 ↘	0.5 ↘	↗ 0.6	↘ 0.8	↗ 0.2	↗ 0.6	ハ→ア↘ 0.2 オ→ヒ

↘は下る。↗は増える。陶石間の効果は20%置換での変化量で示した。

は土橋陶石が最も焼結を促進し，次いで河合陶石で，平木カオリンと勝光山ろう石は同程度に最も焼結しにくくする。この原因は陶石中の粘土鉱物の差から生ずる。即ちセリサイトがK₂O

を含有していることから最も焼成結しやすく，パイロフィライトとカオリナイトは焼結しにくいことから由来する。また長石間の置換では平津，大平，阿山，畑の順にあとになるほど焼結

が悪くなる。平津と大平は純度の高い長石で前者は曹長石が多く、後者はカリ長石が多い。阿山と畑はけい石の多い長石であるが、やや阿山の方が長石含有量が多い。上記の焼結の順はこれら長石の種類と含有量で説明され得る。

次に収縮率変化では、おおよそ吸水率変化の逆となる。即ち吸水率が増えれば収縮率が下がる。但し勝光山ろう石と平木カオリン間の置換では吸水率は変化しないのに対し、収縮率では平木カオリンの方が大きくなる。この原因については後述する。

また白色度変化ではおおよそ平木、勝光山、河合、土橋の順で白色度が低下する。ただし後述する様に、これら収縮率と白色度は同一温度で焼成した場合での原料置換効果であって、これに伴う吸水率の変化までは考慮に入っていない。真に収縮率、白色度が変化するか否かは吸水率との相関関係を調べて議論する必要がある。

最後に熱膨張係数は、陶石類では、熱膨張の高い順に土橋>平木>河合 $\geq$ 勝光山となる。この原因は、これら陶石類中に含まれる遊離石英量の多少が最大の要因となるが、生成される場合のガラス組成とムライトの量にも関係するであろう。長石質陶器の焼成温度で熔融しガラスを生成するのはこれら陶石中ではセリサイトだけである。純粋なセリサイトは1,200℃焼成にてガラスとムライトから成る。¹⁾ 即ち $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\Delta} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (ムライト) + $K_2O \cdot 4SiO_2$ (ガラス) + $2H_2O \uparrow$ なる反応式が考えられるが、おそらくムライト組成は部分的にガラスに取り込まれ、ガラス量は理想より多いと思われる。これは同温度で長

石はガラス化し従ってそのガラスは $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 組成をもつが、これに比較してセリサイトからのガラスは Al_2O_3 と SiO_2 が少なく、さらに Al_2O_3 と SiO_2 分をムライトを分解する形で溶解することができると考えられるからである。一方陶石類にはカオリナイト、パイロフィライトが含有されるが、これらは1,200℃ではムライト+過剰シリカとなる。この過剰シリカ分は長石質陶器素地調合ではクリストバライトや α -石英にはならずガラス部分に溶け込んでいると考えられる。これらの事を考慮に入れて陶石類中の粘土鉱物の差による熱膨張への影響を計算すると、同一の Al_2O_3 分析値をもつと仮定して、セリサイト質陶石>カオリン質陶石>ろう石質陶石の順で前者の方が高い熱膨張を示すことになる。土橋陶石の分析値に近い、純粋なセリサイトと石英混合物(40:60)は室温~600℃で $122 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ の熱膨張係数を示す。²⁾ また土橋陶石は平木カオリンと同一 Al_2O_3 含有量を示し、計算による α -石英量はほぼ変らないのに後者の熱膨張が小さいのは、平木カオリンの Al_2O_3 成分は全部ムライトになるのに対し、土橋陶石ではそのかなりの部分が熱膨張の高いガラスになるためと推測できる。河合陶石と勝光山ろう石の熱膨張が小さいのは Al_2O_3 含有量が多いことによる粘土鉱物含有量が大きいことと、その粘土鉱物が主としてパイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) のため SiO_2 分がカオリンやセリサイトに比較して多量に粘土分にとりこまれていて遊離石英量が少ないことが原因と考えられる。長石類の熱膨張への影響は含有される遊離石英量によりほぼ決定されると思われる。

この他に各原料置換による各物性の焼成温度による変化の速さも解析できるが、紙面の関係上省略した。

3.2 吸水率と収縮率の相関関係を基にした原料置換による収縮率の真の変化

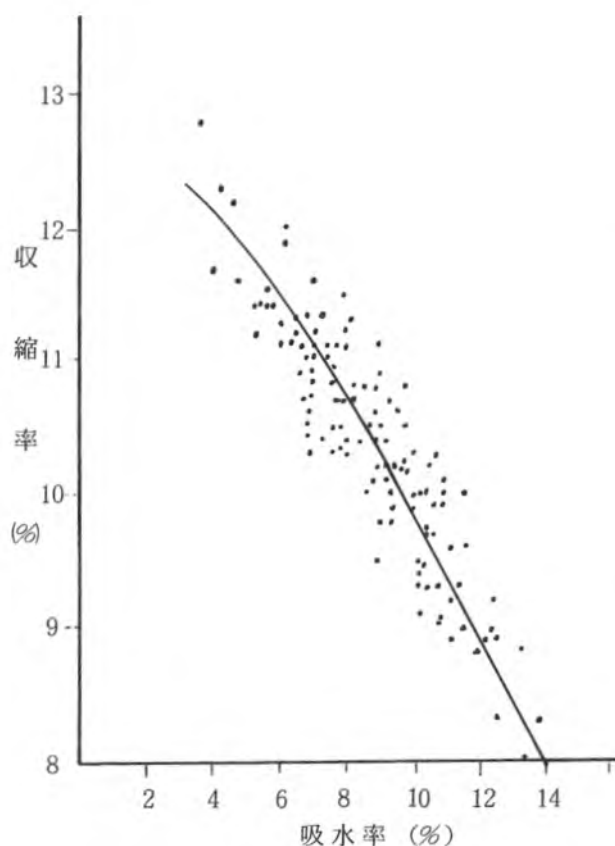


図2 A 全A系の吸水率-収縮率相関図

図2 Bから陶石類の置換による収縮率への影響の差は小さいが、凡そ次のような順になると推定できる。陶石間20%の置換の効果は平木 $\searrow$ ^{0.3}勝光山 $\approx$ 河合 $\searrow$ ^{0.07}土橋となり、平木カオリンが収縮が最も大きく、土橋陶石が最も小さい。この結果は3.1で述べた結果と逆である。陶石類中の粘土鉱物量について論ずる必要はあるが、ここで得られた順はD. M. Dao³⁾が示した様に粘土鉱物の水酸基分解時の膨張(セリサ

収縮率を縦軸に吸水率を横軸にとり、A系の全データをグラフ上にプロットし、それから平均的曲線を求めた(図2 A)。この曲線からの偏差で置換による収縮率への影響を比較した(図2 B)。

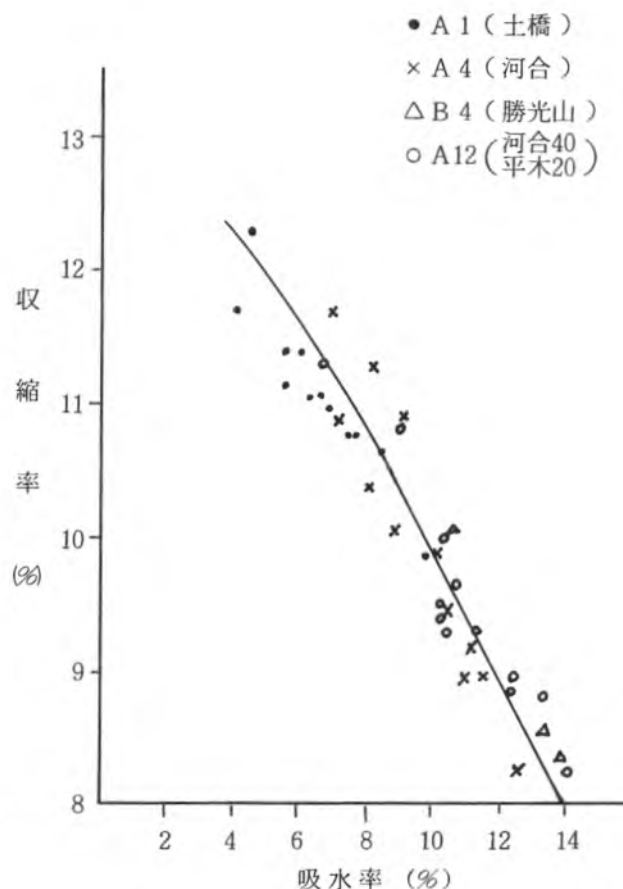


図2 B 陶石類置換による収縮率への影響

イトとパイロフィライト)と収縮(カオリナイト)に関連するものであろう。一般に行なわれている原料置換による収縮率の変化測定は、それに伴う吸水率の変化を考慮せずに行なうことが多いが、上述の結果から必ず吸水率変化も考慮する必要があることがわかる。例えば一見収縮が小さいように見える場合は焼結が進んでいないことが多い。

3.3 吸水率と白色度の相関関係を基にした

原料置換による白色度の真の変化

3.2と同様に吸水率を横軸に白色度を縦軸にとり、A系の全データをプロットし、それから平均的曲線を求めた(図3A)。ただし、図

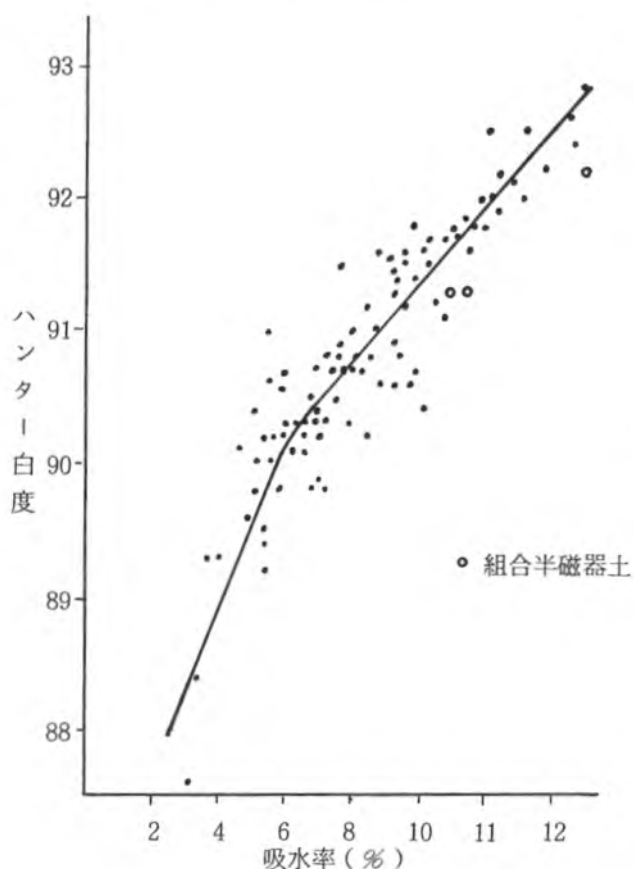


図3A 全A系の吸水率-白色度相関図

図3Bから白色度は次の順で高くすることが理解できる。土橋 ≧ 平木 ≧ 河合 ≧ 勝光山となる。(ただし土橋と平木の比較は図3Bからは求められずA1系とA9系の比較を必要とするが、図は省略した。)この順は3.1で述べた同一焼成温度での白色度の影響と異なっている。一般に陶石類の焼成色を見る場合、同一温度で単味焼成して比較するのみで吸水性(焼結性)まで考慮することは少ない。本実験でも単味同一温度焼成を予備的行なったが河合陶石が土橋

中○印は現工組半磁器上土(黒泥7, 木節水ひ23%)である。この曲線からのずれで陶石類の白色度への真の影響を求めた(図3B)。

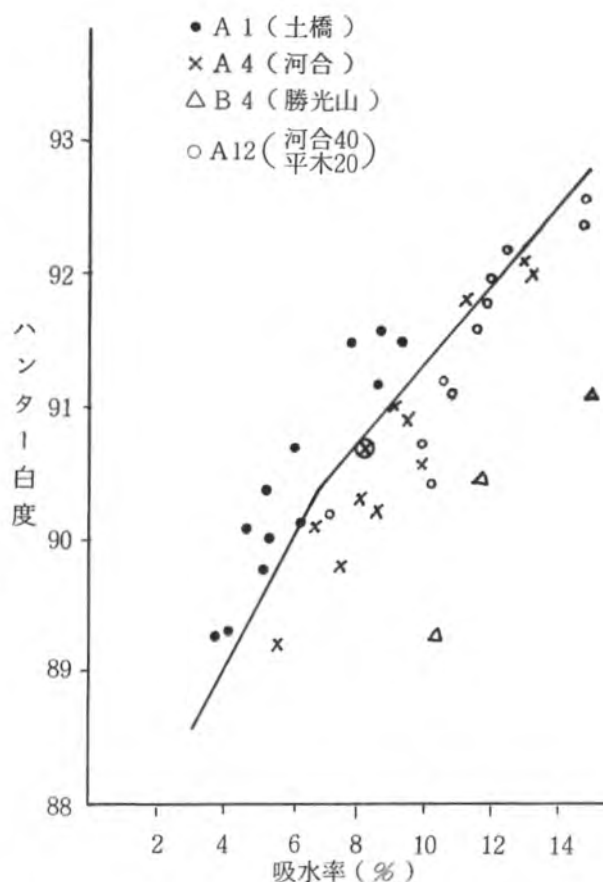


図3B 陶石類置換による白色度への影響

陶石よりも白色度は大きかった。どのような陶磁器素地でも同じであるが、特に陶器質素地では素地の調整は主として焼成後の吸水性がある一定範囲に入る様に行なはねばならないので、陶石の焼結性の違いにより当然他の原料の変更も行なわれるから、陶石の置換による白色度への影響は必ず同一吸水性での比較をしなければならないと考える。この様に吸水率を基にした白色度の順序は表1に示した化学分析値の Fe_2O_3 の多少の順に一致する。即ち、今実験組成範囲

内では、陶石の違いによる素地の焼成後の白色度は、陶石の鉱物組成に関係なく、含有する Fe_2O_3 成分の量と吸水率に依存する。ただし白色度が非常に優れた陶器素地（ハンター白度で93以上）ではハンター白度と見かけの白さと異なる場合がある。やや青味を帯びた素地ではハンター白度以上に白く見える。陶石の中でも焼成色が青味を帯びるものと赤味を帯びるものがあり、現在までのところ筆者の経験では、セリサイト系陶石が前者に属し、カオリナイト系や少しでもパイロフィライトの入ったパイロフィライトーセリサイト系陶石は後者に属する。この理由については Fe_2O_3 分の形態（粘土鉱物中に2価の形で固溶されているか、 FeS_2 のようなものとして存在するかの違い）、地質的成因の差にまで言及し研究せねばなるまい。

また図示は省略したが長石間置換の白色度への効果は、大差はないが、おおよそ平津≒阿山>大平≧畑となる様である。

4. 総 括

陶石類と長石類の置換試験により次の知見を

得た。

①素地の白色度、収縮率の見掛けの変化（同一温度焼成での比較）は真の変化（同一吸水性での比較）とは異なる。素地調整の関係から、従来行なわれている単味焼成試験や調合焼成試験は吸水率を考慮せずに白色度や収縮率を比較することが多いので注意を要する。

②素地の真の収縮率に及ぼす陶石類置換の影響はセリサイト系<セリサイトーパイロフィライト系<カオリナイト系の順に後者ほど収縮を大きくする。

③素地の真の白色度に対する影響は、本実験範囲内では、原料中の鉄分で決定され、陶石の鉱物組成には無関係である。

④素地の焼成後の熱膨張は主として陶石中の遊離した α -石英量に依存するが、ガラスとムライト量の影響も考えられる。

参考文献

- 1) 宇田川重和, 窯協 vol. 62, 517~523 (1955)
- 2) 素木洋一他, 窯協 vol. 62, 579~584 (1954)
- 3) D.M.Dao, Silikattechnik vol. 31, 263~266 (1980)

(3) 半磁器坏土の鑄込み泥漿の管理技術の研究

研究室 伊 濱 啓 一

萬古陶磁器工業協同組合製土工場において、高級粘土の枯渇による半磁器坏土の改良研究の結果、半磁器特白土坏土に中国黒泥粘土を利用することになった。

ところが、中国黒泥粘土は解膠性状が技術的に複雑で、従来の方法による水ガラス（けい酸ソーダ）の解膠ではいろいろな問題があることがわかってきた。

そこで、今回中国黒泥を含有する特白土の解膠性状について試験検討をした結果について報告をする。同時に従来ほとんど利用されていなかった Quebracho extract 等による解膠補助剤としての物性的な効果についても検討をしたので、その結果について報告する。

1. 実 験

1.1 使用坏土と解膠剤・解膠補助剤

A系坏土：昭和56年11月以前の萬古陶磁器工業協同組合製半磁器特白

土坏土で陶石・ろう石・長石類70%，水ひ木節粘土30%

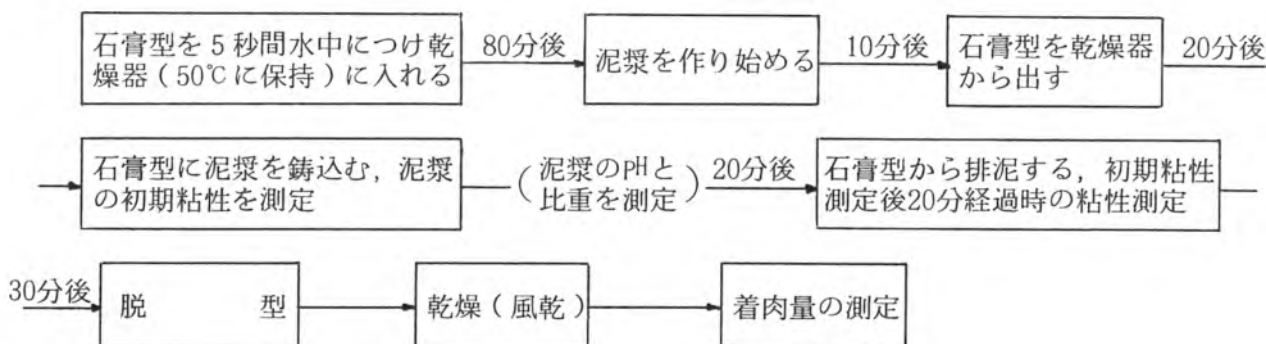
B系坏土：昭和56年11月以降の萬古陶磁器工業協同組合製半磁器特白土坏土で、陶石・ろう石・長石類70%，水ひ木節粘土23%
中国黒泥粘土 7%

C系坏土：陶石・ろう石・長石類はA.B両系坏土と同じ割合で、粘土成分が水ひ木節粘土15%，中国黒泥粘土15%

解膠（補助）剤：けい酸ナトリウム JIS1号
炭酸ナトリウム 試薬特級
Quebracho Extract

1.2 泥漿の作成と解膠性状の測定

泥漿の作成と解膠性状の測定は下記に示すスケジュールで行なった。



泥漿は所定の水分量の水と解膠（補助）剤を前もって2ℓのポリ容器に入れておき、攪拌機で攪拌しながら坏土を除々に加えて試験泥漿とした。粘性の測定はB型粘度計で行ない、比重

は泥漿 100 ccの重量から計算した。

2. 実験結果と考察

表2は解膠剤としてけい酸ナトリウムだけを使った従来から行なわれている方法でA.B.C,

各系坏土の解膠性状の比較試験をした結果である。この結果から中国黒泥粘土を含む坏土は伊賀地方の粘土等と同様にチキソトロピーの性質を示す。この性質の原因としては、(1)粘土中に存在するアルカリ土類金属イオン(Ca^{2+} , Mg^{2+} 等)の影響、(2)粘土中に存在する陰イオン(SO_4^{2-} 等)の影響、(3)保護コロイドの影響等が考えられているが、現在のところはっきりした結論は

出ていない。(1)が原因の場合には解膠剤としてけい酸ナトリウムが適しており、(2)の場合は現実的に無理がある。そこで(1)と(3)を同時に緩和する手段として、解膠剤を炭酸ナトリウム単独と炭酸ナトリウムとけい酸ナトリウムの併用の場合を考えてみた。その結果の一部が表1であるが、この方法は解決策とはならなかった。

表1 B系坏土を炭酸ナトリウム単独で解膠させた場合

解 膠 剤	水 分	初期粘性	20分後の粘性	比 重	pH	備 考
Na_2CO_3	34	500	2020	1.61	8.9	粘性の経時変化大、排泥不良
0.3%	36	225	805	1.58	8.9	粘性の経時変化大、着肉量小

表2 A～C系坏土をけい酸ナトリウム単独で解膠させた場合

系	けい酸ナトリウム	水分	初期粘性	20分後の粘性	比重	pH	着肉量	備 考
A	0.3	26	1,328	1,320	1.81	8.7	4.20	
		28	488	456	1.77	8.7	3.60	
	0.4	26	1,604	1,472	1.80	9.0	4.05	
		28	625	564	1.79	8.9	3.90	
B	0.3	28	900	12,300	1.81	8.6	—	粘性の経時変化大、排泥不良
		30	520	1,744	1.74	8.5	4.85	
		32	328	780	1.68	8.5	4.65	
	0.4	28	2,000	9,630	1.77	8.9	—	粘性の経時変化大、排泥不良
		30	500	696	1.70	8.9	4.45	
		32	232	336	1.69	8.8	4.20	
C	0.3	28	8,640	—	1.80	5.7	—	粘性の経時変化大、排泥不能 " "
		30	1,776	—	1.74	5.6	—	
		32	760		1.67	5.6	—	
	0.4	30	712		1.69	5.9	—	" "
		32	404		1.64	5.9	—	

以上のような結果から中国黒泥粘土を含む坯土の泥漿は保護コロイドが不足しているのも一因と考えられる。そこで最近市販されているタンニンの一種である Quebracho Extract を利用することにした。

Quebracho Extract は pH 7～9 の範囲でその効果が著しいとされているので、B 系坯土は同条件で、C 系坯土については炭酸ナトリウムを 0.1 % 添加して約 pH 7 になるような条件で Quebracho Extract の適正添加量を試験した。しかし、その適正添加量は水分量によって微妙に変化するので、その価格をも考慮して通常 0.

1 % 程度と決定した。

現在、業界には B 系坯土が流通しているわけだが、夏期に水温が上昇することにより粘性が上昇し、鑄込性状の悪化の心配がある。そこで水温差による鑄込性状の比較試験の結果を表 3、表 4 に示す。表 3 は B 系坯土でけい酸ナトリウム 0.3 %、水分 30 %、表 4 は B 系坯土でけい酸ナトリウム 0.3 % Quebracho Extract 0.1 % 水分 28 % で泥漿を作成した結果である。水温については測定期間中、その水温が保たれるような室温条件を設定して試験を行なった。

表 3 B 系坯土の水温差による解膠性状の比較

けい酸ナトリウム	水分	水温	初期粘性	20分後の粘性	比重	pH	着肉量	備 考
0.3	30	10℃	578	914	1.72	8.5	4.10	排泥やや不良
		20℃	661	1,237	1.72	8.5	4.60	
		30℃	741	1,710	1.72	8.5	4.90	

表 4 B 系坯土 (Quebracho Extract 0.1 % 添加) の水温差による解膠性状の比較

けい酸ナトリウム	水分	水温	初期粘性	20分後の粘性	比重	pH	着肉量	備 考
0.3	28	10℃	1,163	1,513	1.78	8.5	4.10	
		20℃	1,053	1,515	1.78	8.5	4.35	
		30℃	878	1,551	1.78	8.5	4.50	

この結果から B 系坯土に対して解膠剤としてけい酸ナトリウム単独で鑄込泥漿を作成できないが、水温差、粘性着肉量等を考慮すると Quebracho Extract を 0.1 % 程度の方がより安定した鑄込泥漿が作成できる。

3. ま と め

中国黒泥粘土、伊賀木節粘土のようなチキソトロピーの性質の原因としては先に述べたような(1)～(3)の原因が考えられているが、非常に複雑であり、その解明はなされていない。この理論が確立されれば、その処理方法も十分考えられることであり、名古屋工業技術試験所をはじ

め、当試験場でも、その研究は行なわれているが、もう少し時間が必要のようである。

だから、当業界に流通しているB系坏土としては現時点としては従来より水分量を多めにし出来ればQuebracho Extractのようなタンニンを添加して、より安定した鑄込泥漿を作成せ

ざるをえないのである。

参考文献

- 1) T. White, Cer, Age, 1953.Oct 31~34
- 2) 素木洋一, セラミック外論(1) 技報堂 (1962)
- 3) 素木洋一, セラミックプロセスI 技報堂 (1978)

(4) マット釉の基礎的研究

研究室 服 部 正 明

1. まえがき

四日市萬古焼業界で生産されている半磁器の釉薬は、下絵付を行なうために透明釉が多く使われているが、マット釉に対する指導の要望も増加してきている。

そこで本研究では、半磁器製品(SK5a~8)に適合するマット釉をゼーゲル式による焼成性

〈表1〉

原料 \ 成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CsO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig・Loss	B ₂ O ₃
釜戸長石	75.01	13.57	0.30	0.08	0.82	tr	5.45	4.45	0.58	
崩石灰	0.18	tr	0.02		54.40	0.70	tr	tr	43.32	
朝鮮カオリン	49.70	32.83	0.96	0.28	5.50	1.13	0.38	2.26	6.87	
福島珪石	98.25	0.92	0.04	0.12	0.01	tr	0.25	0.19	0.58	
焼タルク	65.59	0.42	0.06		0.18	32.91				
フリット #1121	48.58	6.88	0.39		6.51	0.15	4.32	14.50		18.59
フリット #3127	48.39	12.62	0.02		10.43	0.65	0.19	7.10		19.40

フリットは無鉛フリットを使用することとし、日本フェロー製の#1121と#3127を選んだ。体膨張係数は、それぞれ 324×10^{-7} 、 198×10^{-7} である。亜鉛華、水酸化アルミニウム、炭酸バリウムは釉調合をする場合、純粋なものとして計算した。ゼーゲル式に基づいて調合する場合、Al₂O₃分は朝鮮カオリンから採り、不可能な場合は水酸化アルミニウムを使用した。朝鮮カオリンの上限は30%とした。また朝鮮カオリンのうち5%は土岐口蛙目と置き換え、施釉を容易にした。朝鮮カオリンが5%未満の場合は、すべて土岐口蛙目に置き換えた。

状図によって明らかにし、その中でオートクレーブ処理後無貫入の組成を見出すこと、食器での使用をも考え、耐酸試験においても安全であること、等を目的として試験を行なった。

2. マット釉の調合と焼成結果

2-1. 使用原料と分析値

使用原料とその分析値を表1に示す。

2-2. 実験の方針

代表的なマット釉として次の4種を選んだ。

亜鉛マット (略称Z系)	$\left\{ \begin{array}{l} 0.20 \text{ KNaO} \\ 0.40 \text{ ZnO} \\ 0.40 \text{ CaO} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.25 \sim 0.65 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 2.0 \sim 3.5 \text{ SiO}_2 \end{array} \right.$
カオリンマッ ト(K系)	$\left\{ \begin{array}{l} 0.20 \text{ KNaO} \\ 0.25 \text{ ZnO} \\ 0.55 \text{ CaO} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.25 \sim 0.65 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 2.0 \sim 3.5 \text{ SiO}_2 \end{array} \right.$
タルクマット (T系)	$\left\{ \begin{array}{l} 0.15 \text{ KNaO} \\ 0.45 \text{ MgO} \\ 0.30 \text{ CaO} \\ 0.10 \text{ ZnO} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.20 \sim 0.55 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 2.0 \sim 3.5 \text{ SiO}_2 \end{array} \right.$

バリウムマッ ト (B系)	0.20 KNaO	0.20 ~ 0.65 Al_2O_3
	0.30 BaO	2.0 ~ 3.5 SiO_2
	0.50 CaO	

亜鉛マット、カオリンマットは最も一般的なマット釉で、亜鉛は焼成温度を下げる効果がある。Z系のように亜鉛の含有量が多い場合、アルカリが多いと（例えば0.30 KNaO）、マット釉はできず、かわりにブリストル乳濁釉があらわれる。¹⁾ そこでZ系については、KNaOを0.20モルとした。ZnOが0.25モルの場合は、KNaOは0.20モルでも0.30モルでもマット釉が作成できるが、K系では0.20モルとした。

タルクマットを充分安定させるには、MgOをゼーゲル式で0.55モル程度必要だが、焼成温度が高過ぎるのでMgOを0.45モルとし、焼成温度を下げるためにZnOを0.10モル加えることとした。タルクマットには、 SiO_2 の多い珪酸質マット釉と、 SiO_2 、 Al_2O_3 とも少ない塩基性マット釉ができるが、前者は焼成温度が一

段と高いので後者を中心に試験を行なった。

バリウムマットは、亜鉛を含む釉で得られない色（特にクロムスズピンク）の基礎釉として重要である。BaOが多い方がマット釉の組成は広がるが、炭酸バリウムは分子量が大きいため、ZnOと同じモル値でも重量%は大きくなるので、0.30モルとした。

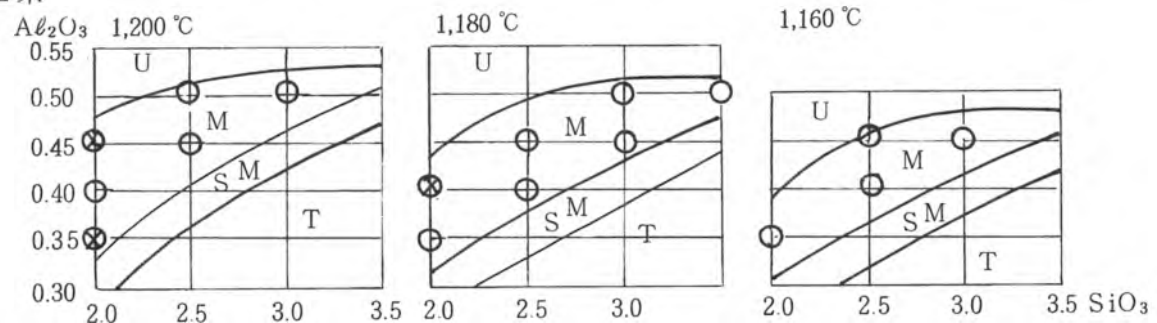
以上のようなマット釉の調合では、熔融が充分でない所があると思われるので、フリットを添加したものについても試験を行なった。

素地は四日市萬古工業組合製半磁器特白素地土を使用した。この土を70mm×50mm×7mmの板状試験体に成形し、約750℃で素焼をした上で、ハケ刷りで施釉した。

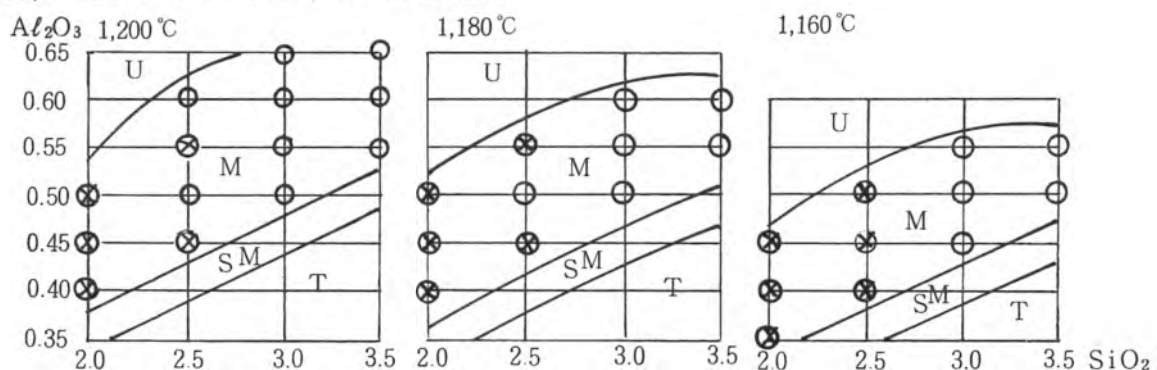
2-3 焼成結果

焼成は、1160℃、1180℃、1200℃で各1時間保持（電気炉OF）とした。これは三窯試製ゼーゲルコーンで、それぞれSK6a、7、8焼成とほぼ対応する。焼成結果を図1に示す。

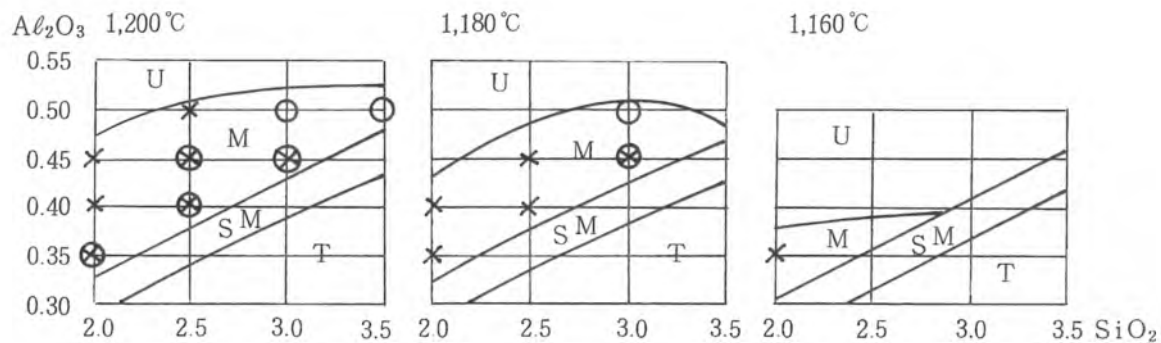
① Z系



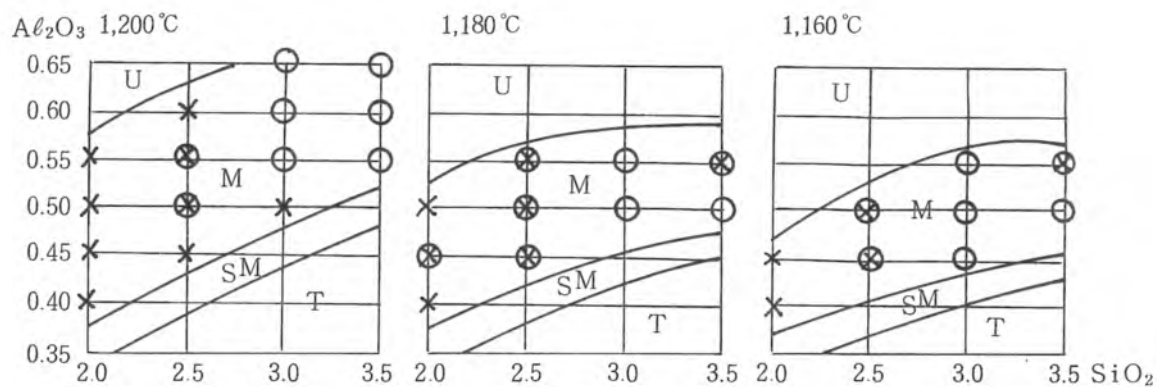
Z系（フリット#1121、5%外割添加）



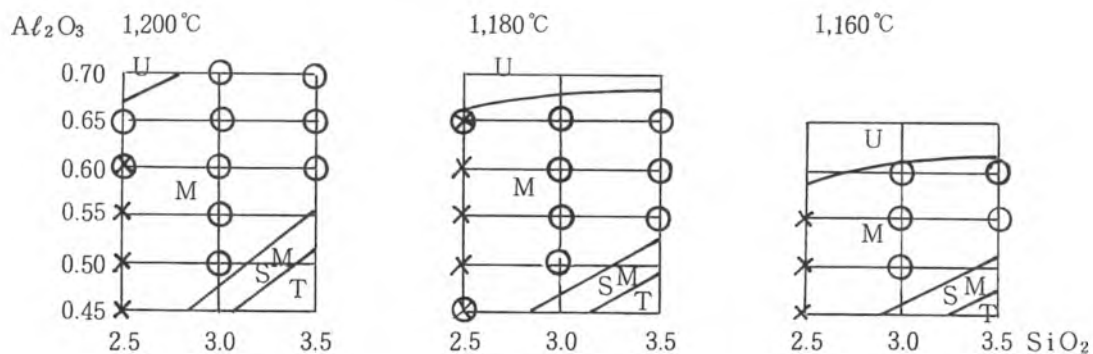
② K系



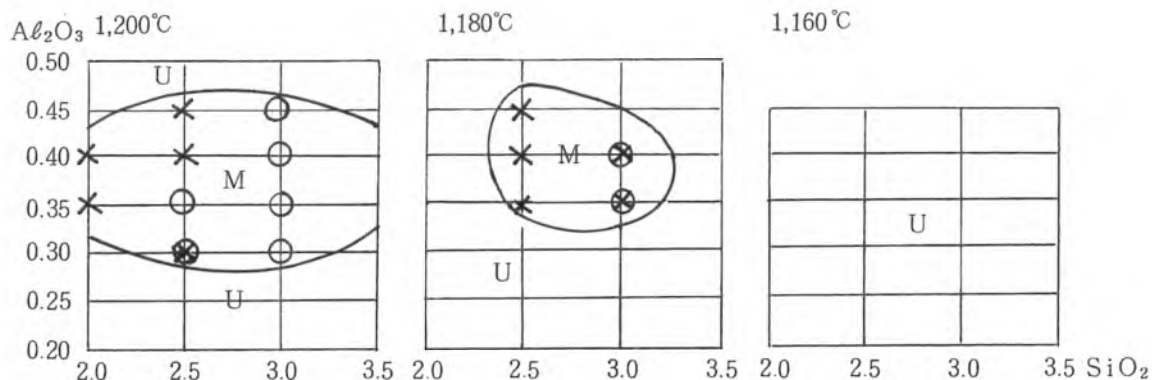
K系 (フリット#1121, 5%外割添加)



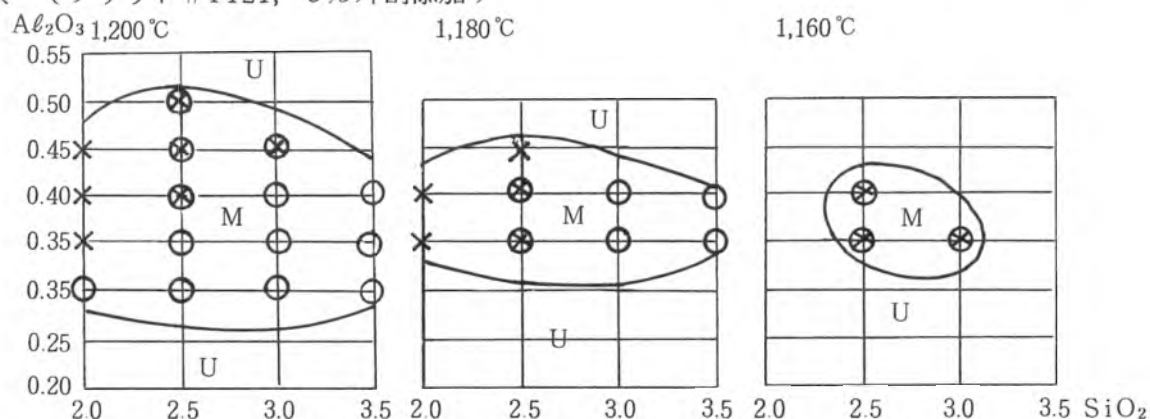
K系 (フリット#3127, 10%外割添加)



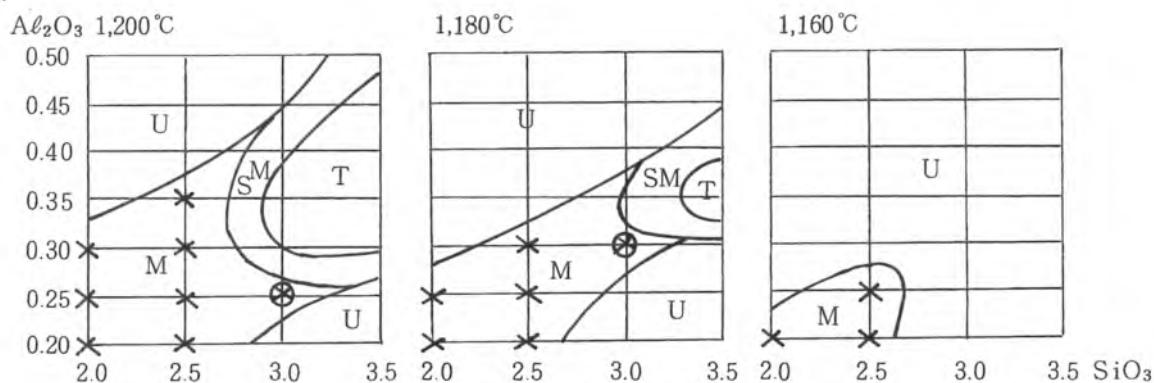
③ T系



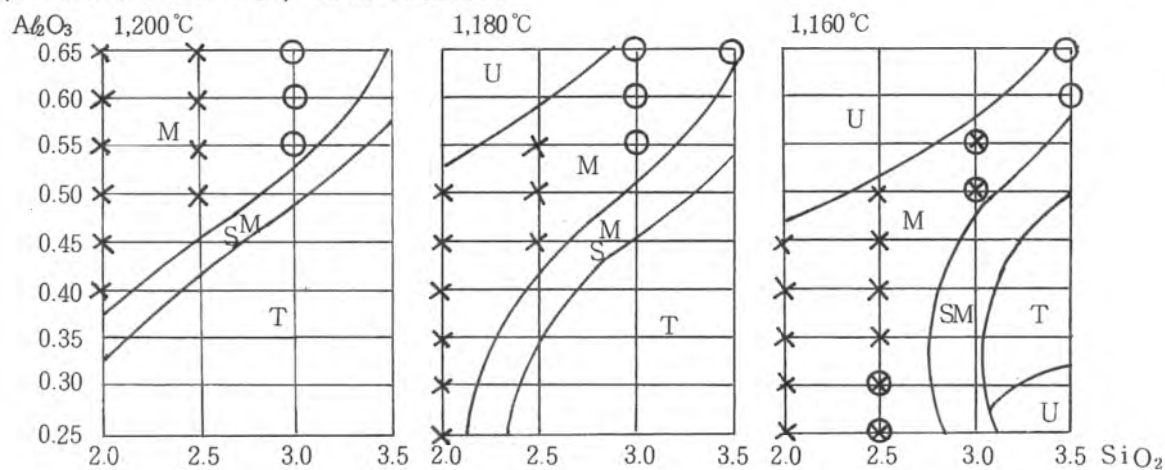
T系 (フリット#1121, 5%外割添加)



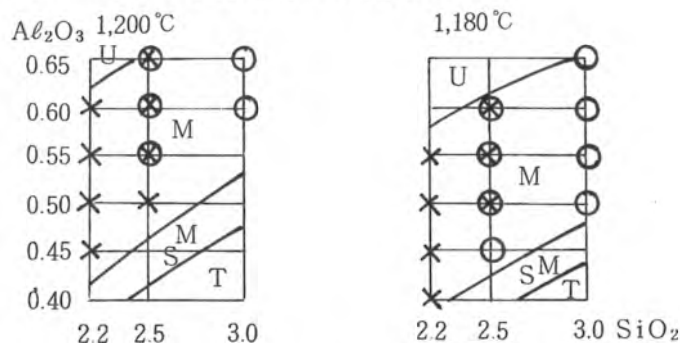
④ B系



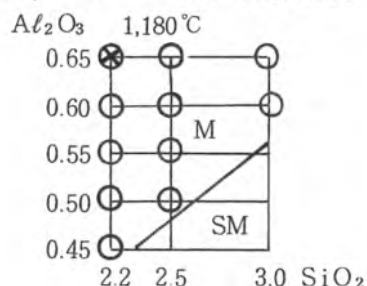
B系 (フリット#1121, 10%外割添加)



B系 (フリット#3127, 10%外割添加)



B系 (フリット#3127, 10%, ジルコン8%外割添加)



〈図1〉 各マット釉の焼成性状図

略号

○：オートクレーブ処理（8気圧）後無貫入

⊗：焼成後無貫入，オートクレーブ処理後貫入あり

×：焼成後貫入あり

M：マット釉

SM：半マット釉

T：透明釉

U：不溶または溶け不足

Z系はK系より貫入が入りにくく、焼成幅も広い。たとえばZ系では、 $0.45\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$ のポイントで無貫入のマット釉ができるが、K系では貫入が入る。またフリットを添加することによってマット釉の範囲が広がる。K系ではフリットを#1121から#3127に置きかえたものも試験してみたが、釉の膨張が下がることによって、無貫入の範囲が広がることがわかる。

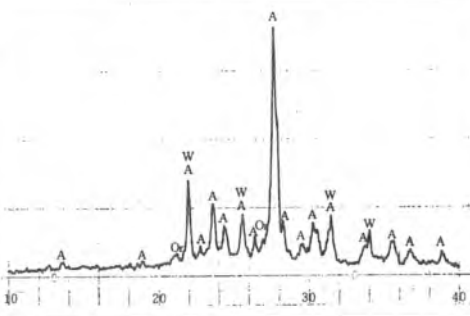
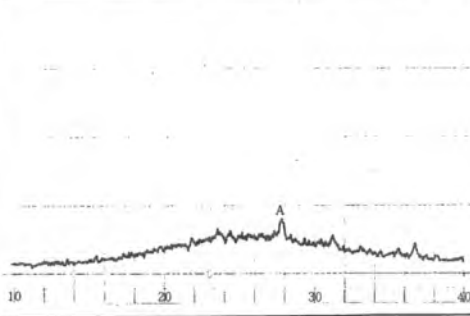
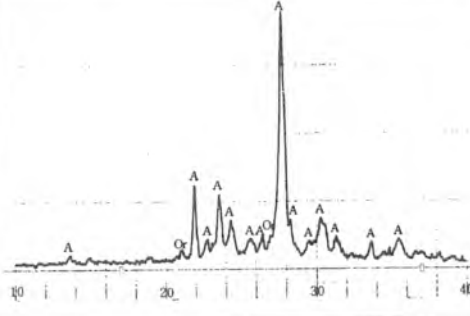
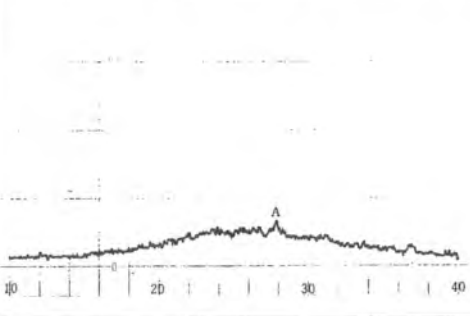
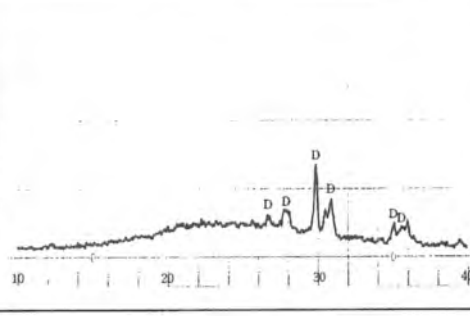
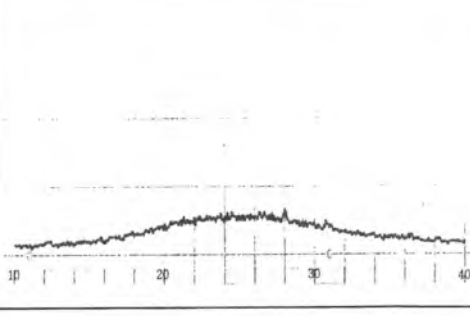
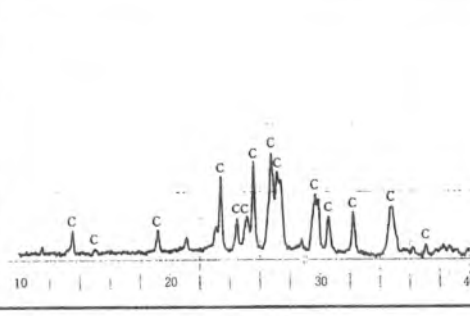
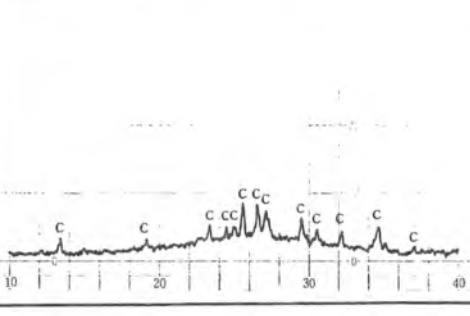
T系は透明領域はあられせず、不溶または溶け不足以外はすべてマット釉になった。 $0.35\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.0\text{SiO}_2$ （#1121, 5%添加）あた

りは、絹光沢の柔かい感じのマット釉であるが、焼成温度が低いと、フリットを添加してもオートクレーブ処理後、貫入が入る。

B系では、 Al_2O_3 、 SiO_2 とも少ない塩基性マット釉をねらったが、満足できるものはできず Al_2O_3 の多い組成で良好なもののができた。またジルコンを添加することは、釉調を少し変化させるが、貫入に対する防止策になることが図よりわかる。

3. 焼成による生成鉱物

1180℃で1時間保持した後、2と同様に窯

ゼーゲル式 試料	徐 冷 試 料	急 冷 試 料
$0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ Z 2.5SiO_2 (#1121, 5%)		
$0.50\text{Al}_2\text{O}_3$ K 2.5SiO_2 (#1121, 5%)		
$0.36\text{Al}_2\text{O}_3$ T 2.7SiO_2 (#1121, 5%)		
$0.55\text{Al}_2\text{O}_3$ B 2.5SiO_2 (#3127, 10%)		

〈図2〉 焼成による生成鉱物

記 号

A : アノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

W : ウィレマイト ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$)

Or : オルソクレーズ ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

D : ジオブサイト ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)

C : セルジアン ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

X線回折条件 $\text{CuK}\alpha$ 線 35kV-15mA

走査速度 $2^\circ/\text{min}$

スリット条件 $1^\circ - 0.15\text{mm} - 1^\circ$

の中で自然放冷させたものを徐冷試料、窯から取り出し水中で急冷させたものを急冷試料とした。どちらも釉部分だけを採取し、粉碎した後、理学製自記X線回折装置を使用して、鉱物の同定を行なった。結果をく図2>に示した。

徐冷試料においては、すべて結晶が生成されているが、急冷試料はバリウムマットを除いてほとんどガラス化している。このことは、亜鉛、カオリン、タルク各マット釉は結晶質分が冷却中にガラスから晶出することを示している。つまり、冷却速度がマットの度合を作用する要因となっていることがわかる。

亜鉛マットとカオリンマットの外観上の違いはあまり認められないが、X線回折では、亜鉛マットにウィレマイトが生成されているのがわかる。0.20KNaO, 0.60 ZnO, 0.20 CaO といった亜鉛の多い塩基組成では、 Al_2O_3 の多いところでプリストル乳濁釉があらわれ、スピネル($ZnO \cdot Al_2O_3$)ができるが、²⁾ 今回の試験ではスピネルは認められなかった。

タルクマットは、徐冷試料においてもガラス化している部分の多いことが、図2よりわかる。タルクマットの絹光沢の柔かい風合いは、ガラス化部分の多いことによるのではないかと考えられる。

バリウムマットは、さきに述べたように急冷試料においてもセルジアン結晶が認められるが、徐冷することによって更に結晶が成長することがわかる。

4. 金属酸化物、顔料による色調

亜鉛、カオリン、タルク、バリウム各マット釉のゼーゲル式は3と同様である。各種金属酸化物、顔料を添加したもの、金属酸化物+骨灰

5%添加したもの、金属酸化物+ TiO_2 5%添加したもの、4種について試験を行なった。金属酸化物は、CoO 0.5, 1, Fe_2O_3 1, 3, 5, MnO 1, 3, 5, NiO 1, 3, CuO 1, 3, 5, Cr_2O_3 0.5, 1, 黒浜 2, 5, 10, クロマイト 2, 5, 10, (重量%)とした。顔料の添加料は各8%である。焼成温度は1180℃で1時間保持とした。(大型カンタル炉使用)

金属酸化物+骨灰5%の系列は、金属酸化物だけの系列とはほぼ同様の色調を示し、やや色合いが薄くなる程度であったので結果を割愛する。ただしこの系列でタルクマットの場合は、全て光沢釉となった。X線回折で調べてみると、骨灰を添加しない場合のようにジオプサイトが生成されず、わずかに未反応の α -石英が認められるだけで、ほとんどガラス化していることがわかった。これは骨灰中のリン酸がジオプサイトの結晶化を妨げているためと思われる。

各種酸化物、顔料による色調の結果の一部を表2に示す。

CoO 0.5%を添加した場合、亜鉛マットでは斑文調の面白味のある釉ができる。タルクマットでは淡い青紫である。 TiO_2 を加えた場合、亜鉛、カオリン、タルク各マット釉では緑味系統の色を示すが、バリウムマットは水色となる。

Fe_2O_3 添加系列では、釉表面に膜を張ったような調子のものが多く、実用的な釉は少なかった。

MnOを添加した場合、表面がややがさつく傾向にある。MnO 単独添加でどのマット釉でも赤味を増すので、他の彩料と併用して赤味をつけるのに向くかもしれない。

NiOは最も色の変化が大きい。カオリンマッ

〈表2〉 金属酸化物，顔料による色調

酸化物	CoO		Fe ₂ O ₃		MnO		NiO			
%	0.5%		5%		3%		1%		3%	
添加分	なし	TiO ₂	なし	TiO ₂	なし	TiO ₂	なし	TiO ₂	なし	TiO ₂
亜鉛 マット	紫味青 (斑文)	灰味 黄緑	黄茶	黄茶	赤味灰	灰味茶	明るい 灰	灰味 黄緑	暗いオ リーブ 灰(光沢)	にぶ 黄緑
カオリン マット	青紫	灰味 黄緑 (斑文)	暗い 黄茶	明るい 茶	赤味灰	灰味茶	紫味灰 (斑文)	うすオ リーブ	明るい 灰	オリーブ 灰
タルク マット	うす 青紫	灰味オ リーブ 緑	暗い 黄茶	黄茶	うす ピンク	うす茶	緑味白	うすオ リーブ	灰味 黄緑 (光沢)	うすオ リーブ
バリウム マット	青紫	うす青	黄茶	黄茶	灰味赤	茶灰	灰味 黄茶	明るい 灰	緑味灰	明るい オリーブ 灰

酸化物	CuO		Cr ₂ O ₃		黒浜		クロマイト	
%	3%		0.5%		10%		10%	
添加物	なし	TiO ₂	なし	TiO ₂	なし	TiO ₂	なし	TiO ₂
亜鉛 マット	緑味黒	暗い灰	うす ピンク	うす ピンク	暗い 黄茶	暗い 黄茶	赤茶	灰味茶
カオリン マット	暗いオ リーブ 緑	茶灰 (円形 斑点)	うす 赤茶	うす ピンク	暗い 黄茶	暗い 黄茶	灰味 赤茶	灰味 赤茶
タルク マット	灰味オ リーブ 緑	オリー ブ灰	うす茶	うす茶	暗い 黄茶	茶色	茶色	茶色
バリウム マット	緑味黒	暗い 緑味灰	灰味オ リーブ 緑	紫味灰	暗い 黄茶	暗い 黄茶	灰黒	暗い 茶灰

顔料名	赤茶 M-13	チョコレート M-2	ピンク F-35	ピンク SP-71	ピーコック M-128	グレー H-150	黒 M-700
成分	ZnO・ (Cr,Fe) ₂ O ₃	(Zn,Mn)O・ (Cr,Fe) ₂ O ₃	ZnO・ (Cr,Al) ₂ O ₃	CaO・SnO ₂ ・ SiO ₂ ;Cr	(Zn,Co)O・ (Al,Cr) ₂ O ₃	Ni-ジル コン	CoO・ (Cr,Fe) ₂ O ₃
亜鉛 マット	明るい茶	茶色 (発泡)	ピンク ○	白	灰味緑	明るい灰 ○	黒 (やや発泡)
カオリン マット	明るい茶	茶色 (発泡)	うす赤味 たいだい	白 (ピンク退色)	灰味緑	青味灰 ○	青味黒
タルク マット	明るい茶 ○	茶色 (発泡)	うす赤味 だいたい	白	にぶ緑 ○	明るい灰 (光沢)	黒 ○
バリウム マット	明るい茶	茶色 ○	うす赤茶	ピンク ○	暗い緑 ○	青味灰 ○	灰黒

(備考) 色名は，日本色彩研究所発行の「色の標準」による。

ト+NiO 3%のグレー、亜鉛マット+TiO₂ + NiO 3%のヒワ、バリウムマット+TiO₂ + NiO 1%のグレー等の実用性のある釉薬もあるが、安定して発色するかやや問題がある。

CuOを添加した中では、タルクマットが良い色調であった。TiO₂を加えたものでは、バリウムマット+CuO 1%が水色となった他は、結晶が生成しやすく、釉面のきたないものが多い。

Cr₂O₃は、亜鉛マット+Cr₂O₃ 0.5%のピンクが最もよい。TiO₂添加は、色が濁るだけでよくない。バリウムマットは他のマット釉と発色が異なり、Cr₂O₃ 1%添加するとオリーブ緑になる。

黒浜、クロマイトは5～10%程度の添加量が必要と思われる。この場合、TiO₂は色調を白っぽくするだけで効果は少ない。クロマイト10%の各マット釉で良い色調となった。

顔料を添加した系列では、どのマット釉が適するか表中に○印を記した。全体的にみると、亜鉛マット、カオリンマットはやや表面が荒れ易く、タルクマットは柔かなマットとなる。ただしグレーの場合は光沢が出過ぎた。バリウムマットは、白マットのときにも言えることだが、表面がややかすみがかかった状態になる。

5. 耐酸試験

マット釉を食器に使用する場合、表面状態が荒いことによる汚れ易さ、ナイフを使用する際のキズの付き易さ、そして耐酸性が透明釉に比べて劣ること等が問題点としてあげられる。

我が国では、食品衛生法によりPb, Cd, Se等について、定性試験による反応が陽性であってはならないとされているが、Zn, Baについて具体的な規制はなされていない。しかし国外

ではZnについて、すでに規制が行なわれているという報告³⁾もある。当試験場の報告⁴⁾では、無鉛透明釉においては重金属溶出の恐れはほとんどないが、分相性乳白釉からはZnの溶出が多いことが示されている。

一方、マット釉について、石灰マットは耐酸性は良いが、亜鉛マットは、一般に耐酸性が悪く食器に向かない⁵⁾とされている。

そこで、本試験では、これまで試験をした各白マット釉のなかから2～3のポイントを選び、耐酸試験を行なった。

5-1 実験方法

釉の調合は、各マット釉から〈表3〉の各点を選った。

〈表3〉 耐酸試験のためのマット釉ゼーゲル式

系	番号	ゼーゲル式 (Al ₂ O ₃ , SiO ₂)	フリット添加量
Z	①	0.45Al ₂ O ₃ 2.5SiO ₂	
	②	0.50Al ₂ O ₃ 2.5SiO ₂	#1121, 5%
	③	0.55Al ₂ O ₃ 3.0SiO ₂	#1121, 5%
K	①	0.50Al ₂ O ₃ 2.5SiO ₂	#1121, 5%
	②	0.55Al ₂ O ₃ 3.0SiO ₂	#1121, 5%
T	①	0.35Al ₂ O ₃ 2.5SiO ₂	#1121, 5%
	②	0.35Al ₂ O ₃ 3.0SiO ₂	#1121, 5%
B	①	0.55Al ₂ O ₃ 3.0SiO ₂	#1121, 10%
	②	0.60Al ₂ O ₃ 3.0SiO ₂	#3127, 10%
	③	同上 ジルコン 8%	#3127, 10%

各1kg調合し、ポットミルで20時間細摩した。

試験体は、半磁器用特白土で急須用湯のみ（直径8cm、内容量約140ml）を作製し、素焼した。この試験体に浸しがけで施釉し、1200℃、1180℃、1160℃（各1時間保持）で焼成

後、4%酢酸80mlを入れ、時計皿で蓋をして、30℃で24時間恒温器内に放置した。

溶出量の測定は、Zn, Ba, Alについては原子吸光法、SiO₂についてはモリブデン酸アンモニウム比色法を用いた。

5-2 実験結果

〈表4〉 Zn, SiO₂の溶出試験結果

釉組成		焼成温度	溶出量 (ppm)		釉組成		焼成温度	溶出量 (ppm)	
		(℃)	Zn	SiO ₂			(℃)	Zn	SiO ₂
Z	①	1200℃	10.38	5.5	T	①	1200℃	—	0.01
		1180℃	8.00	5.0			1180℃	—	tr
		1160℃	11.44	6.0			1160℃	—	0.01
	②	1200℃	10.19	6.1		②	1200℃	—	—
		1180℃	18.50	10.1			1180℃	—	—
		1160℃	37.25	18.3			1160℃	—	tr
	③	1200℃	0.84	0.88	B	①	1200℃		tr
		1180℃	1.88	1.4			1180℃		tr
		1160℃	4.25	2.8			1160℃		tr
K	①	1200℃	0.25	0.69		②	1200℃		tr
		1180℃	0.15	0.66			1180℃		0.05
		1160℃	0.14	0.56			1160℃		0.03
	②	1200℃	0.16	0.01		③	1200℃		0.01
		1180℃	0.14	0.03			1180℃		0.09
		1160℃	0.09	0.03			1160℃		0.12

(注) —は検出されずの略号

〈表4〉からわかることで、まず特徴的なことは、亜鉛マットにおけるZnとSiO₂の溶出がかなり多いことである。その中でも、ゼーゲル式の違いによって、異なった結果がでている。Z-①は焼成温度による溶出量の差がそれほどないが、Z-②では焼成温度が下がると溶出量が増加する。Z-③のようにSiO₂のモル数が

Znについては、Z系、K系、T系、BaについてはB系、Al、SiO₂はすべての系で測定した。Baの測定結果はtraceまたは検出されずであり、AlはZ系において1ppm未満、他の系では検出されなかったので、Zn、SiO₂の結果だけを〈表4〉に記す。

多い場合、溶出量は少ない。これは外観上かなり光沢があることから類推できる。しかし焼成温度が下がると溶出量がふえるのはZ-②と同じである。次にZ-①、Z-②、そしてZ-③の1160℃焼成におけるZnとSiO₂の溶出量の比を考えるとほぼ2:1になっており、これはウィレマイトの分子式2ZnO・SiO₂のZnと

SiO₂の比と一致する。つまり亜鉛マットからのZnの溶出の主要因は、ウィレマイトの溶解にあることが推察される。

K系においては、X線回折によってもウィレマイトが認められないこととも関連するが、Znの溶出は少ない。しかしZ系と異なり、焼成温度の低下に伴ない溶出量が減少する傾向にあること、K-②のようにSiO₂が多い場合、Znの溶出はK-①よりわずかに減少するだけだが、SiO₂は大幅に減少すること、等の特徴がある。これらの原因は不明である。

T系では、①、②とも溶出量はほとんどなく、耐酸試験において優秀なマット釉であることが言える。①、②とも光沢のある滑らかなマット釉であり、X線回折からみてもガラス部分が多く、結晶は生成していても透明釉の表面と相似するところに、溶出しない理由があると考えられる。

B系においても、Baの溶出はほとんどなく、セルジアンは溶出しにくい結晶であることがわかる。SiO₂はT系に比べてやや溶出するが、問題となる量ではない。ただB-②にジルコンを加えたB-③は、B-②よりやや釉の構造が弱くなっているようである。

6. ま と め

亜鉛マット、カオリンマット、タルクマット、

バリウムマットの中火度における焼成性状図を調べ、安定なマット釉の範囲を見い出した。全体として、SiO₂が2.0モルでは無貫入のものは得られにくく、2.5～3.0モルのSiO₂が必要である。フリットの添加はマット釉の範囲、焼成巾を広げるのに役立ち、この焼成温度では添加する必要があると思われる。

またX線回折により鉱物組成、結晶の生成時期等を調べ、各種金属酸化物を添加することによって、発色の相違を明らかにした。

特に耐酸試験において、亜鉛マットからウィレマイトの溶解によるZnの溶出が多いことがわかった。飲食器に使用する場合、釉組成、焼成温度に充分留意することが重要である。

文 献

- 1) 加藤悦三 他, 名工試報告 12〔5〕 273 - 80 (1963)
- 2) 高島広夫 他, 同上 15〔2〕 69 - 76 (1966)
- 3) P. Luigi Buldini, Am. Ceram Soc. Bull., 56〔11〕 1012-14 (1977)
- 4) 伊藤隆 他, 三窯試年報, 13, 39-42 (1978)
- 5) H. Simonis Keram. Z., 33, 45-46 (1981)

(5) 試 作 研 究

研究室 三 宅 清 治

1. ま え が き

本年度は当試開発の耐熱陶器による試作と業界在来の半磁器を用い装飾技法的展開を試みた。以下にそのおもな試作の内容をしるす。

2. 内 容

2.1 テーマ 耐熱食器1(写真1~2)

2.1.1 目的 生活構造あるいは生活意識の変化から生じる機能に対応する耐熱食器の試作

2.1.2 経過 調理器具の保有状況調査(昭和55年, 日本リサーチセンター)によると, スキヤキ鍋, 土鍋は85%の家庭にあり, オープン類では, ガスオープン35%, 電子レンジ27%, 電気オープン26%, 電子オープンレンジ7%の保有率である。また購入したい器具の上位を電子レンジ, オープンレンジ, ガスオープンの順で占め, これらの普及率は倍増する可能性を示しており, 今後の食器を考える上で重要なポイントになると思われる。そこで, 耐熱食器の展開的中心になるキャセロールを試作の対象に選んだが, 陶磁器に対する意識調査(昭和55年, 日本リサーチセンター)から耐熱食器に関する項を参考にすると, 一般消費者の要求する耐熱食器機能は以下のように要約できる。

1. 把手が小さかったりないものはオープンへの出し入れに困る。
2. 食卓へ出すものには受皿がほしい。
3. ある程度の深さがないとふきこぼれる。
4. 洗しやすいものが良い。
5. 重ねられるものが良い。



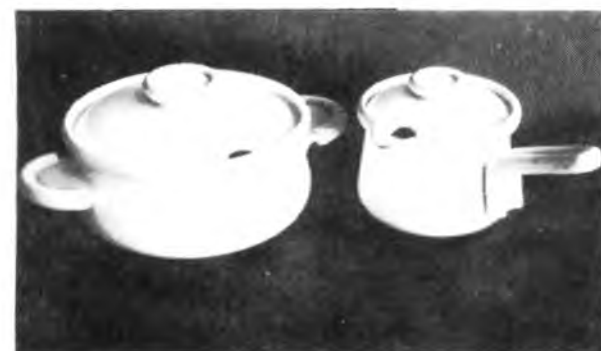
No. 1



No. 2



No. 3



No. 4

6. 色の濃い器が料理をおいしくみせる。
7. 丸いものばかりでなく四角いものも使いやすい。
8. 急激な温度変化に対する不安がある。
9. 柄はプレーンでシンプルなものが良い。
10. 底は広いものが良く、舟底よりも方形のものを望む。

以上の諸条件を材質的、装飾技法的に満たす方向で試作を進めた。

使用上の問題点は汚れであり、これは直火による炎から来るものと、料理によるものと二種あるが、いずれも最少になる材質を選出し、これに冷凍から直火が可能になる条件を加えた。

また汚れの問題を装飾技法的に解決するため、器の外部は色釉の掛け分けにした。

素 表・ペタライト系耐熱陶器

成 形・圧力鋳込成形

装飾法・白マット釉，黒釉，赤釉掛け分け，
撓水釉線引き

焼 成・1,220℃，OF，電気炉

2.1.3 構成 キャセロール単品3種

2.2 テーマ 耐熱食器2（写真3～5）

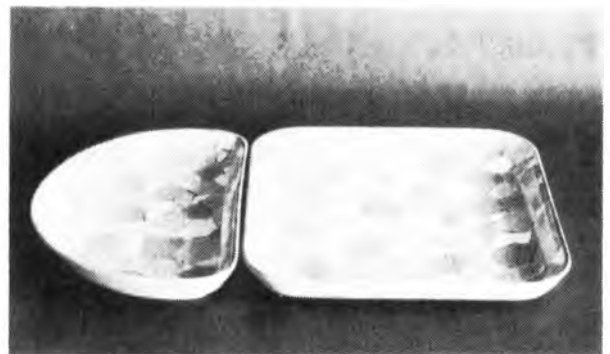
2.2.1 目的 2.1に同じ

2.2.2 経過 2.1で記した耐熱食器に求められる諸条件のうち、直火から食卓へという機能を重視し、形状的には成形工程が増えるが、持ちやすさと保温性を優先し試作した。

装飾技法的には、同一の型に異色複数の釉を掛けることにより、消費者の個性細分化に対応できるようにした。また、従来セット物は同型、同装飾技法のものであるが、たとえば白と赤、赤と黒といった組み合わせによるセット化を示す試みでもある。



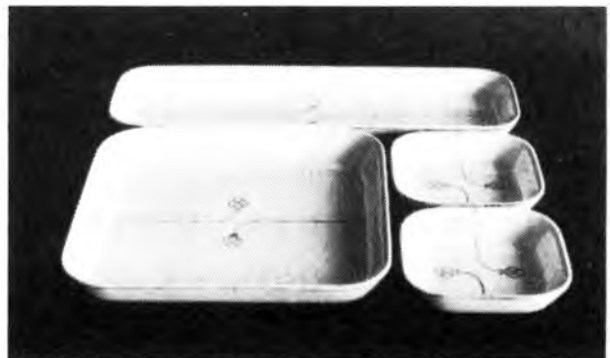
No. 5



No. 6



No. 7



No. 8

素 地・ペタライト系耐熱陶器

成 形・手ろくろ

装飾法・下絵鉄吹白マット釉，鉄赤釉

焼 成・1,220℃，OF，電気炉

2.2.3 構成 キャセロール，ソースパン

2.3 テーマ 半磁器による試作研究（写真6～12）

2.3.1 目的 万古焼在来の半磁器に数種の装飾技法の変換を試み，現代食器としての可能性を追求する。

2.3.2 経過 まず，角，半円，長角の大小により，単品として，また組合わせによる展開が可能な多用途皿を試験体として選んだ。

万古焼業界で製土している半磁器は成形性に優れ，感覚的にはやわらかさ，あたたかみという面で興味ある素材であるが，現代の食器としての白さには高い評価はされない。そこで逆に白さから離れることを意識して以下のような技法を試みた。

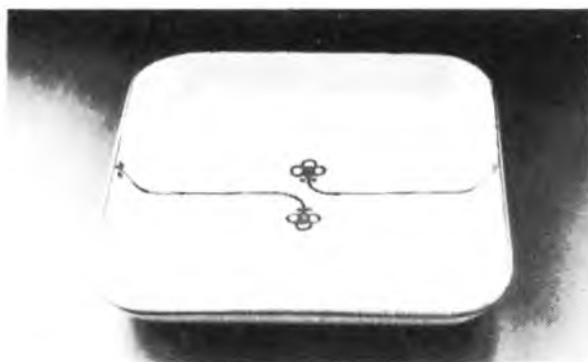
1. 下絵具を多用し素地との調和をはかる（写真6，7）
2. 乳濁釉を用いる（写真8）
3. 還元焼成を行なう（写真9～21）

1.は市販の下絵具3種を使用し，無彩部分と有彩部分との比率が自由に変化できるように氷烈文を選んだ。線描部は印刷で行ない，面の部分は対象に応じて手指しできるようにした。

2.は磁器類と異なった方向を示すため，やや黄味をおびた乳濁釉を用いた。

3.は鉄下絵に色絵具をさし，透明釉をかけ，やや高温で還元焼成を行ない，ストーン調への移行を試みた。

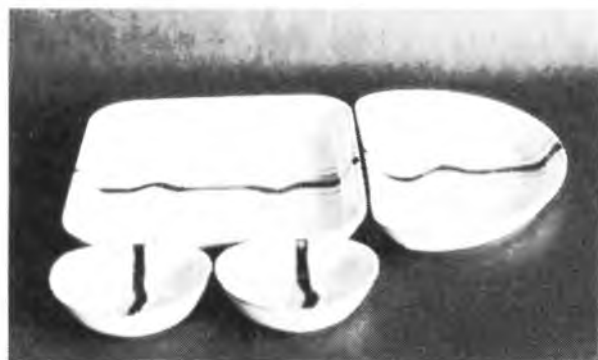
素 地・半磁器（工業組合並土）



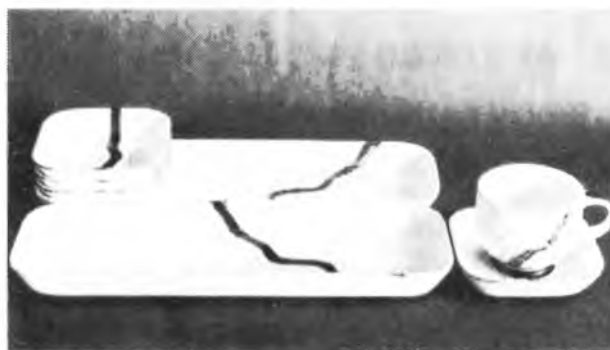
No.9



No.10



No.11



No.12

成 形・圧力鋳込成形

装飾法・経過のとおり

焼 成・1,210℃, OF, 電気炉, 1,220℃, R

F ガス炉

2.3.3 構成 組皿5種

3. あとがき

以上が本年度の試作研究の概要である。これらの試作品は昭和57年3月18日より一週間当試において展示発表した。なおこれらのうちの一部は第19回陶磁器試験研究機関作品展にも出品した。

(6) 現代食生活に対応した食卓用品の試作

伊賀分場

北川 幸治
岡 森 良次

谷本 藤四郎

1. まえがき

「現代の食生活に対応した食卓用品の研究」を試作の主題とし、本年度は耐火土である伊賀産出蛙目粘土を主に使用した陶器質鍋類の試作を行なった。今、DKスタイルの住宅が普及し、台所と食卓が同一の室内に設定されるようになり、台所用具である鍋や釜なども場合によって食器の範ちゅうに含まれるようになった。そしてオープン料理の普及に伴ない食卓のメニューも豊富になり、卓上食器のデザインが要求されている。下記に本年度試作研究した内の8点を取り上げて報告する。

2. 内 容

2-1 (直火用オープンウェア)

2-1-1

材質 ・ ペタライト混入坏土

成形 ・ 手ロクロ

装飾法 ・ 鉄赤釉、伊羅保釉、白マット釉、土絵付、ゴス絵具、鉄絵具、SK7・OF。

目的 ・ ペタライト40%混入の蛙目荒土を使用し、直火にも耐える現代感覚のあるオープンウェアの試作。(写真1~4)

2-1-2

材質 ・ 伊賀耐火土

成形 ・ 手ロクロ

装飾法 ・ 伊羅保釉、ゴス絵具、鉄絵具

目的 ・ 伊賀産の粘目粘土利用の土鍋。石膏型にハンドルの凹をつけ動力ロクロ成形のフォルムを生かしたシンプルな形状。



No. 1



No. 2



No. 3



No. 4

伝統的な釉薬を使用。装飾過多を除いたデザイン。（写真5）

2-2 （日本の代表的な文様“松”を絵付した水炊用土鍋）

材質 ・伊賀耐火土

成形 ・手ロクロ

装飾法・石灰釉，伊羅保釉，織部釉，鉄，ゴス
絵具，SK 7～8，OF，RF。

目的 ・手描きによる土鍋の絵付にこのところ抽象的な絵が多くなっている。それが絵付技術の低下にともなう抽象文様だとしたら限りなく粗悪なものが氾濫することになる。試作品3点は自然の親しみのある樹木である“松”を大胆に抽象化し，食卓の中央に置くにふさわしい企画を試みた。（写真6～8）

3. あとがき

以上が本年度の主な試作の概要である。この他に同じく耐熱陶器，ティーセット等の試作も行なった。今後も伊賀産出土の改良，試験を行ない「現代食生活に対応する伊賀焼食器」の試作研究を進める。



No. 5



No. 6



No. 7



No. 8

(7) 下水道汚泥の資源化利用について

研究室 熊 野 義 雄 服 部 正 明

1. はじめに

近年下水道の普及と共に下水汚泥の発生量も年々増加しており、その処理・処分方法が重要な課題となりつつある。

四日市市の下水処理場では、汚泥の大半を焼却しているが、この時発生する焼却灰は水と少量のセメントを加えて造粒し、埋め立て処分をしている。現在その発生量は年間約 700 トンとされているが、近い将来下水道整備が進むにしたがって発生する焼却灰もふえるものと予想され、下水道汚泥の有効利用について考えることが必要となってきた。

そこでこれまでに行なわれてきた下水汚泥の資源化利用研究の中で特に窯業に関連した利用方法と四日市市における下水処理状況と汚泥焼却灰について調べることにした。

2. 下水汚泥の資源化利用技術

下水汚泥の資源化については、これまで数多くの試みがなされてきたが、窯業に関係した事項をあげると次のとおりである。

2.1 下水汚泥焼却灰からの人工軽量骨材の製造

人工軽量骨材原料としての可能性を検討したものは大森ら¹⁾と山田²⁾によって報告されている。

2.1.1 大森らの報告 下水汚泥焼却灰に膨張性ケツ岩(表 1 に示す)を添加して人工軽量骨材としての可能性を検討したものである。下水汚泥焼却灰単味では発泡膨張しないが、焼

却灰に膨張性ケツ岩を20%以上添加して造粒し、焼成温度 1,140℃, 1,150℃の2水準で実験した

表 1. 試料の化学成分値(%)

化学成分	焼 却 灰	膨張性ケツ岩
SiO ₂	49.60	62.14
P ₂ O ₅	4.03	—
Al ₂ O ₃	15.80	15.42
Fe ₂ O ₃	8.98	3.07
FeO	1.01	2.30
CaO	10.07	2.46
MgO	1.17	2.04
K ₂ O	2.49	1.74
Na ₂ O	1.83	1.59
SO ₃	1.63	0.10
Cl	0.10	—
C	1.47	0.27
CO ₂	0.80	0.61
Ig Loss	2.44	8.74

結果、添加物の増加とともに絶乾比重が小さくなり、造粒も容易になる。しかし添加物の量が20%以下の場合は造粒物の十分な強度が得られない。そこでバッチ型ロータリーキルンで膨張性ケツ岩を20%添加し、造粒、乾燥後、焼成温度 1,160℃, 焼成保持時間30分で焼成した結果、市販の人工軽量骨材と同程度のものができた。

2.1.2 山田の報告 汚泥焼却灰にベントナイト(4~6%)又は膨張性ケツ岩(20%以上)を添加したものを造粒機で粒状にした後乾

燥し、それを 1,150℃加熱すると品質、強度とも従来市販品と同等もしくはそれ以上の有

望な製品を得た。(表 2 に試料の化学成分値、表 3 に製品の物性試験結果を示す)

表 2. 試料の化学成分値(%)

化 学 成 分	無機添加 焼 却 灰	無機無添加 焼 却 灰	膨張性頁岩 (A社の原石)	膨張性頁岩 (B社の原石)	ペントナイト (クニゲル・VA)
SiO ₂	29.86	55.6	64.30	62.14	71.07
P ₂ O ₅	5.41	2.51	—	—	—
Al ₂ O ₃	11.18	18.48	16.34	15.42	14.21
Fe ₂ O ₃	11.09	10.48	1.36	3.07	1.60
FeO	1.22	1.84	3.23	2.30	0.04
CaO	25.19	4.28	1.20	2.46	1.52
MgO	1.86	2.67	1.23	2.04	2.30
K ₂ O	0.89	1.64	2.55	1.74	0.44
Na ₂ O	0.81	1.54	1.94	1.59	2.16
SO ₂	2.92	0.69	0.65	0.10	0.01
Cl	0.59	—	—	—	—
C	1.08	0.77	0.66	0.27	—
CO ₂	3.51	0.13	1.75	0.61	—
Ign・Loss	5.60	1.67	7.34	8.74	5.94

※ —は 0.00 以下

表 3. 汚泥焼却灰に膨張性頁岩を助材として加え焼成した製品の物性試験

項	目	数 値	適 用 規 格
見 掛 比 重	(絶 乾)	1.25	JIS A-1135
吸 水 量	(24 Hr)	0.7	JIS A-1135
浮 粒 率		3.2 %	軽量骨材施工指針-土木
洗 い 試 験		0.0 %	工学
単 位 容 積 重 量		0.777 kg/ℓ	JIS A-1103
実 績 率		62.2 %	JIS A-1104
粘 土 塊		0.0 %	JIS A-5002
40 t 破 碎 率	13～10 $\frac{m}{m}$	37.9 %	BS-812-1975
	10～7 $\frac{m}{m}$	38.5 %	
10 % 破 碎 値	13～10 $\frac{m}{m}$	9.1 t	BS-812-1975
	10～7 $\frac{m}{m}$	10.0 t	
	20 $\frac{m}{m}$	100.0 %	
粘 度 分 布	15 $\frac{m}{m}$	100.0 %	JIS A-1102
	10 $\frac{m}{m}$	51.0 %	
	5 $\frac{m}{m}$	0.0 %	
粗 粒 率		6.49	

2.2 下水汚泥を焼成し建築用副資材化への検討（タイル製品）

宇都宮市下水道施設課印南³⁾により報告されているが、これは乾燥汚泥と大谷石屑を混合(2～0.2：2～1)、プレス成形し1,100℃前後で焼成したタイル製品で、この地方で採掘、加工されている大谷石の屑石と下水汚泥の有効利用を図ったものである。（表4に供試体の試験結果を示す）

表 4.

項目 種別	圧 縮 (%)	曲 げ (%)	吸 水 率 (%)
茶	142	10.3	10.0
黒	124	10.2	10.0

※茶：完全に焼成された供試体の茶色の部分
黒：不完全な焼成で供試体が黒色の部分

2.3 下水汚泥を利用したレンガの製造

汚泥脱水ケーキを焼成してレンガを製造しようとの試み⁴⁾であるが、下水汚泥単味の焼成では1,100℃程度の温度では強度が小さく1,300℃では溶融してしまったという。これは脱水助剤の石灰の性質が温度範囲を狭くしているものによるとしている。また、石灰分を5%程度しか含まない脱水ケーキと粘土を1：0.5～1の割合いで混練し、成形して1,100℃で焼成した。この製品は圧縮強度の規格(100～150%)以上を満足するが、吸水性の規格(20～23%以下)を上まわったと報告している。

2.4 汚泥の溶融固形化

製鉄所のスラグの再生にヒントを得て、汚泥の溶融固形化を試みた例⁴⁾がある。脱水ケーキをロータリーキルンで熱風乾燥した後、炉へ投入し、1,250℃以上で燃焼溶融させ冷却して熔

滓とする。成分組成は表5に示す。又物性については表6に示すように硬いものであり、骨材又は路盤材としてJISに定める品質の表乾比重、吸水率などの規格は満足する。

表 5. 汚泥熔滓の成分(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	その他
26.8	16.3	38.7	13.8	1.9	2.0

表 6. 汚泥熔滓の物性

比 重	硬 度	かさ比重	表乾比重	吸水率
2.7～2.8	5～7 (Mohs)	1.2～1.7	2.7～2.8	0.1%以下

又、この熔滓は、多量の金属類が含まれている汚泥であっても、完全に硝子状に包含するため、きわめて物理的、化学的に安定していて、溶出や分散がないと考えられ、この面から期待できる。

3. 四日市における下水処理状況と汚泥焼却灰について

3.1 四日市市の下水処理場は次の6ヶ所である。

- ① 日永処理場 使用凝集剤は有機質凝集剤（アロンフロック）
- ② 泊山処理場 使用凝集剤は有機質凝集剤（石灰＋塩化鉄）
- ③ 高花平処理場 ”
- ④ 朝明処理場
- ⑤ 坂部処理場
- ⑥ 中部処理場 使用凝集剤は有機質凝集剤（アロンフロック）

これらの処理場で脱水されたケーキは日永終末処理場に集められ、焼却炉で800℃で焼却されている。

3.2 焼却灰の処分方法及び化学成分

発生した焼却灰は少量の水とセメントを混合し、直径約 3 cm の球状に固め埋め立て地に廃棄

処分している。

焼却灰の化学成分は次のとおりである。

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Ig・Loss
34.0	8.3	16.3	0.38	0.88	13.1	2.26	1.48	1.31	11.0	4.03	6.6

3.3 焼却灰の焼成性状

焼却灰単味と焼却灰に膨張性頁岩を添加した試料を用いてハンドプレスで 200 $\frac{mm}{mm}$ で 100×20

× 5 (mm) の試験体を成形し電気炉にて 1,100℃と 1,150℃で焼成した。

試料	焼成性状	1,100℃焼成		1,150℃焼成	
		全収縮率(%)	吸水率(%)	全収縮率(%)	吸水率(%)
焼却灰単味		変形不能	10.2	11.8	0.7
焼却灰 75 (%) 頁岩 25 (%)		10.2	1.1	10.0	0.4

以上の結果から単味使用及び頁岩25%添加では温度範囲が狭く、他の粘土を添加した調合を考える必要がある。

4. まとめ

下水汚泥の資源化利用の中で特に窯業に関する利用方法について大森ら他数件の国内文献について調べたが、これらを要約すると次のとおりである。

1) 下水汚泥焼却灰単味では軽量骨材化はできないが、添加物として膨張性ケツ岩又はベントナイトを添加することによって人工軽量骨材化が可能である。

2) 乾燥汚泥のタイル製品への利用については、問題点はあるが、焼却灰を利用すれば改善できると思う。

3) レンガ製造については、下水汚泥の脱水に使用する脱水助剤の石灰が焼成温度範囲を狭くしているが、有機助剤を使用するようにすれば可能と考える。

4) 汚泥を熔融し固形化した熔滓については、完全に硝子状に包含するため、物理的、化学的に安定している溶出や分散がないと考えられ、期待できる利用法であるが設備費が問題である。

5) 現状の下水汚泥は資源化を前提としていないので資源として利用しにくい。すなわち化学成分、粒度、含有重金属等問題となる点が多く、これらの管理にも留意する必要がある。

6) 下水汚泥の資源化が技術的に可能であっても資源化製品が環境にばらまかれた場合を考え、十分な検討を加え、確実性のある方法でとり組むべきである。

参考文献

- 1) 大森・荒井：窯業協会誌，88，54 (1980)
- 2) 山田：下水汚泥資源利用協議会誌，2，35 (1979)
- 3) 印南：下水汚泥資源利用協議会誌，4，37 (1981)
- 4) 大内：月刊下水道，3，42 (1980)

3. 依頼試験，設備利用

項 目	件 数	項 目	件 数
X 線 分 析	227	焼 成 試 験	113
化 学 分 析	789	加 工 試 験	9
物 理 試 験	160	試 料 調 整	234
耐 火 度 試 験	93	設 備 利 用	95
熱 膨 張 等 試 験	48		
耐 寒 試 験	7	計	1,775

4. 技術相談指導

(1) 技術相談指導

項 目	内 容	件 数
原 料	窯業原材料（陶石，長石，粘土，金属酸化物，顔料等）の選定，適正利用法，処理法	38
釉薬および素地	釉，素地の調整法，配合比の調整	211
製 造 技 術	成形，乾燥，窯，炉材，熱量，焼成	77
デ ザ イ ン	デザイン（パターン，形状，着彩法）および装飾技法	105
そ の 他		21
計		452

(2) 巡回技術相談指導

対 象	巡回企業数	指 導 内 容
万古焼，伊賀焼 陶磁器製造業及 び県下瓦製造業	394	原材料，素地，釉，製造技術，デザイン，焼成技術， 瓦等の指導

(3) 技術アドバイザー指導事業

対 象	指導企業数	指 導 日 数		指 導 事 項
		アドバイザー	職 員	
万古焼, 伊賀焼陶 磁器製業	企業 14	回 107	回 41	1. デザインの技術の開発とその 向上 2. 新趣釉薬の開発と釉薬の調整 法 3. 焼成技術 4. 新製品開発技術 5. 工場レイアウト

5. 講習会, 講演会, 審査

(1) 講習会

名 称	年 月	場 所	人員 (人)	内 容
中小企業短期技術者研修	56. 9 ~ 10	当 試	25	窯業課程 9 科目36時間
絵 付 講 習 会	57. 3	丸柱公民館	30	スクラッチ技法 8 時間
昭和56年度 陶磁器開発技術講習会	57. 3	当 試	36	研究成果の発表
デ ザ イ ン ス ク ー ル	57. 3	〃	15	窯業コース 4 科目17時間

(2) 講演会, 展示発表会

名 称	年 月	場 所	内 容
第18回陶磁器試験研究機関作品展	56. 6	愛知県 デザインセンター	オープンウェア(A), (B), 花器
講 演 会	56. 11	万古工業会館	ニューセラミックについて
〃	57. 2	丸 柱 公 民 館	食生活に対応した食卓用品
〃	57. 3	当 試	商品企画のあり方
試 作 品 展 示 発 表 会	〃	〃	試作品30点を展示, 発表した
〃	〃	伊 賀 分 場	試作品15点を展示, 発表した

(3) 審 査

名 称	年 月	場 所	委 員 名
意 匠 登 録 審 査 会	56. 4	萬古工業会館	場長 林 君 也
”	6	”	”
”	7	”	”
”	11	”	”
”	57. 1	”	”
”	2	”	”
”	3	”	”
四 日 市 萬 古 焼 陶 芸 展	56. 5	”	”
萬 古 急 須 品 評 会	9	”	”
三 重 県 デ ザ イ ン コ ン ペ テ ィ シ ョ ン	10	当 場	”

6. 研修生の指導

名 称	期 間	人員(人)	内 容	担 当 者
海外窯業技術研修生	56. 4 ～ 56. 6	2	釉薬の基礎的試験とX線回析，耐火度試験	伊 濱 啓 一
講 習 生	56. 4 ～ 56. 8	4	釉薬の基礎的試験	水 谷 了 介
研 修 生	56. 9 ～ 57. 3	3	釉薬の応用試験，植木鉢坏土	”