

三重県窯業試験場年報

昭和63年度 (Vol.23)

三重県窯業試験場

ま え が き

本県の陶磁器業界は、輸出のウエイトが大きいため、昭和60年秋の円高により、大きな影響を受け、厳しい試練を受けましたが、業界の努力と内需拡大等社会経済環境の改善により、やや改善の傾向を見せております。しかし、技術の進歩はテンポを早めており、また製品の高付加価値化が求められる折から、業界にとっても、製品のイメージアップ、新製品の開発、人材の育成が急務となっております。

当試験場でも、上記のようなニーズに対応すべく、新製品開発のための素地の開発、製造工程の自動化、製品の高付加価値化、暫新たなデザイン開発などに取組んでおります。伊賀分場では、伝統的工芸品としての質を高めるべく、品質管理技術の確立をはかっております。

これらの技術開発研究と併せて、留学生の受入れ、共同研究の推進、加速的技術開発支援事業等によって、企業の経営、技術力の向上を図って、地場産業の発展を支援しております。

ここに昭和63年度の研究成果をまとめましたので、業界の発展にお役立ていただければ幸いと存じます。

平成元年10月

三重県窯業試験場

場 長 吉 川 肇

目 次

1. 概 要	1
2. 研 究	
1) リチア系セラミックスの研究	4
2) ガスシャトルキルンの自動化	11
3) 結晶釉の実用化試験	18
4) 産業廃棄物の資源化研究	23
5) 伊賀地域に産する原料の品質管理技術と新製品開発の研究指導	35
6) 試作研究	36
7) 調理用遠赤外線放射セラミックスの開発研究	36
8) 内地向け新半磁器素地の開発研究	36
3. 依頼試験・設備利用	37
4. 技術指導	
1) 技術相談指導	37
2) 巡回技術相談指導	37
3) 技術アドバイザー指導事業	38
4) 転換技術開発事業に係る技術指導	38
5. 講習会・講演会等	
1) 講習会・講演会・展示会の開催	39
2) 客員研究会の開催	39
6. 試験場留学生の指導	39
7. 63年度に設置した試験研究設備	40

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番地に設置
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（技術指導施設費補助金）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
昭和59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6回）完了
昭和60年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第7回）完了
昭和63年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第8回）完了

(2) 敷地と建物

A 本 場

敷 地	11,146 m ²
建 物	2,810 m ²

[内 訳]

本 館	鉄筋コンクリート造2階建て	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、渡り廊下等）		122 m ²

B 分 場

敷 地 423 m²
 建 物 259 m²

[内 訳]

本 館 鉄骨2階建 259 m²

(3) 組織と業務分担

平成元年4月1日

課 名	職 名	氏 名	主 要 担 当 業 務
	場 長	吉 川 肇	場内総括
	次 長	畦 地 節子	庶務総括
	主 幹	岡 森 良次	企画・情報
庶 務 課	課 長	畦 地 節子	
	(次長兼)		
	主 査	玉 野 八重子	経理、庶務一般
	技 能 員	古 市 美智子	雑務、専務補助
試 験 課	課 長	水 谷 了介	試験業務の総括
	主 査	熊 谷 哉	熱分析、物理試験、基礎研究
	技 術 吏 員	服 部 正明	機器分析、素地指導、基礎研究
研 究 室	主幹兼室長	国 枝 勝利	研究指導業務の総括
	技 術 吏 員	小 林 康夫	試作研究と装飾技法の研究指導
		伊 濱 啓一	陶磁器製造技術の研究指導、複合材料の研究
		伊 藤 隆	ファインセラミックスの研究指導
		稲 垣 順一	人工粘土合成研究、ゼーゲルコーンの管理
		日 比 野 剛	窯業建材、陶磁器の研究指導
		近 藤 玲子	陶磁器素地、釉薬の研究
	主 査	三 宅 清路	デザイン開発研究及び指導
伊 賀 分 場	分 場 長	佐 波 平三郎	分場総括
	主 査	青 島 忠義	素地、釉薬及び焼成管理技術の研究指導
	主 査	北 川 幸治	デザインと装飾技法の研究指導
	臨 時 雇 員	水 谷 麗子	ゼーゲルコーンの製作

(4) 予 算

歳 入

(単位：千円)

科 目	金 額
県 費	64,262
使用料及び手数料	7,948
財 産 収 入	538
諸 収 入	-
計	72,748

歳 出

(単位：千円)

科 目	金 額
賃 金	750
報 償 費	115
旅 費	1,351
需 用 費	11,412
役 務 費	725
委 託 料	2,463
工 事 請 負 費	35,142
使用料及び賃借料	6,611
原 材 料 費	1,456
備 品 購 入 費	12,705
公 課 費	18
計	72,748

2. 研 究

リチア系セラミックスの研究 —— 焼結性と物性に及ぼす化学組成の影響 ——

研究室 伊 藤 隆

1. まえがき

β -スポジューメンや β -ユークリプタイトで代表される $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系組成のリチア系セラミックスは、熱膨張が小さく、耐熱衝撃性に優れた材料として知られている。

筆者らは、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ($n \approx 2 \sim 5$) 組成の中では、 $n=3$ 付近の組成に合成したものが、焼結性と物性が最も優れていることを以前報告した。¹⁾ この材料の実用化を図るためには、化学組成等についてさらに厳密な検討が必要である。本研究は、 Li_2O と Al_2O_3 が焼結性と物性に及ぼす影響について調べたものである。

2. 実験

表1及び図1に示すように、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.97\text{SiO}_2$ 組成(素地名S)を中心として、 Li_2O と Al_2O_3 を0.5wt%ずつ増減させた化学組成を選択した。調査は前報¹⁾と同様、炭酸リチウム、河東カ

表1 素地の化学組成 (wt%)

	S	L1	L2	L3	L4	L5	A1	A2	A3	A4	A5
Li_2O	9.63	10.13	10.63	11.13	11.63	12.13	9.13	8.63	8.13	7.63	7.13
Al_2O_3	32.87	32.37	31.87	31.37	30.87	30.37	33.37	33.87	34.37	34.87	35.37
SiO_2	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50
$\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.00	1.07	1.14	1.21	1.29	1.36	0.93	0.87	0.81	0.75	0.69

注) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ はモル比

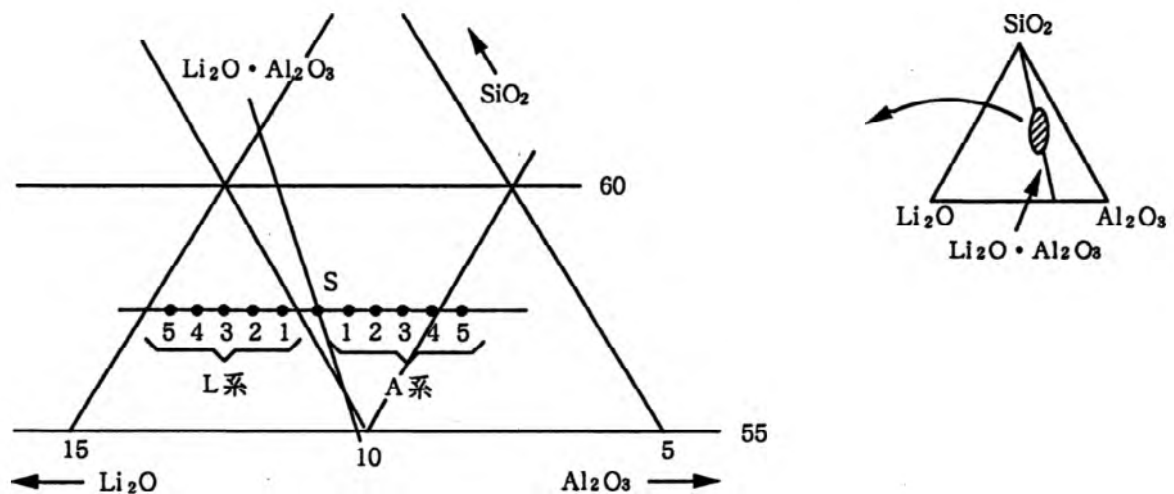


図1 素地の化学組成 (wt%)

オリン（共立窯業原料(株)製DK-7）及びインド珪石（(株)山森土本鉱業所製SS-100）を用いて行い、図2に示す方法で試験体を作製した。原料の化学分析値を表2に、調合割合を表3に示す。な

表2 原料の化学分析値 (wt%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
河東カオリン	46.37	37.61	0.76	0.05	0.70	0.21	0.37	0.68	13.10
インド珪石	99.85	0.03	0.005	-	-	-	-	-	-
炭酸リチウム	Li ₂ CO ₃ 99%以上								

表3 調合表 (wt%)

原料名	S	L1	L2	L3	L4	L5	A1	A2	A3	A4	A5
炭酸リチウム	18.73	19.62	20.50	21.37	22.24	23.11	17.83	16.92	16.01	15.09	14.16
河東カオリン	68.03	66.73	65.43	64.13	62.85	61.58	69.36	70.70	72.04	73.40	74.78
インド珪石	13.24	13.65	14.07	14.50	14.91	15.31	12.81	12.38	11.95	11.51	11.06

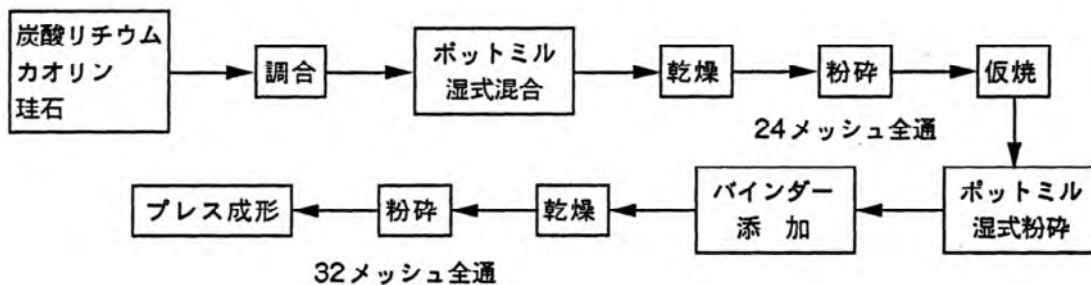


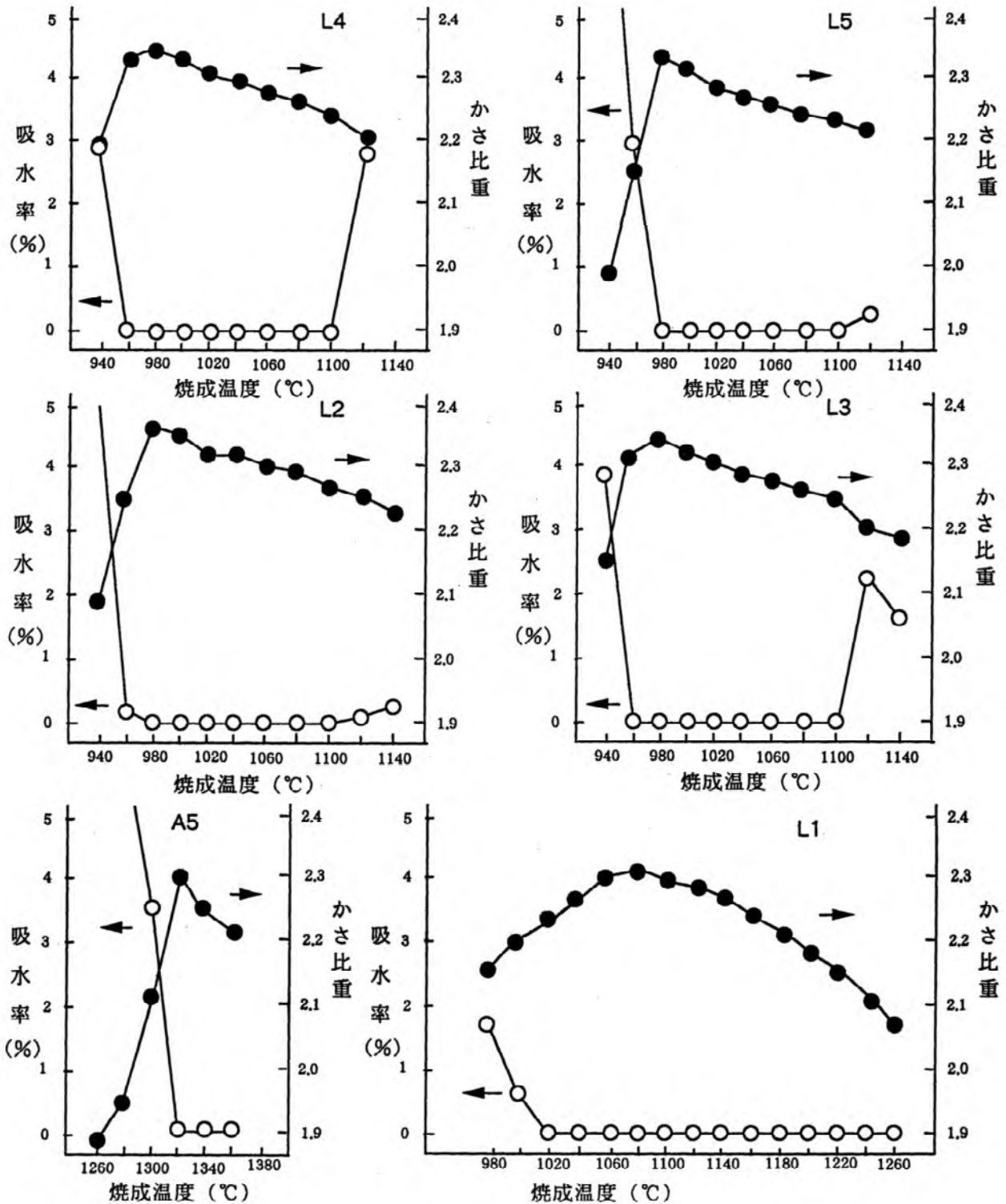
図2 試料調整法

お、仮焼はS、A1~A5及びL1は1200℃、L2~L4は1000℃、L5は900℃（各1時間保持）で行い、仮焼物のポットミル湿式粉砕は48時間とした。焼成はカンタルスーパー電気炉で昇温冷却速度300℃/時間、所定温度での保持1時間として行った。

各焼成体の吸水率とかさ比重をアルキメデス法により測定し、Norrisら¹⁾の方法で吸水率0%となる焼結温度巾を求めた。焼結体の物性は、かさ比重が最大となる焼成温度の試験体で測定した。曲げ強度はJIS法に準拠し、10個の平均値で求め、熱膨張測定は、昇温及び冷却速度8℃/分として行った。また、X線回折による結晶の同定も行った。

3. 結果と考察

各素地の吸水率、かさ比重測定結果を図3に、焼結温度巾を図4に示す。これらから、A系はSに比べて焼結温度巾が非常に狭く、焼結温度も高い。L系は全体に焼結温度巾が広く、Sに比べて低温で焼結する。従って、焼結性はA系のように $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が1より小さい組成は悪く、L系やSのように1以上の組成の方が良い。



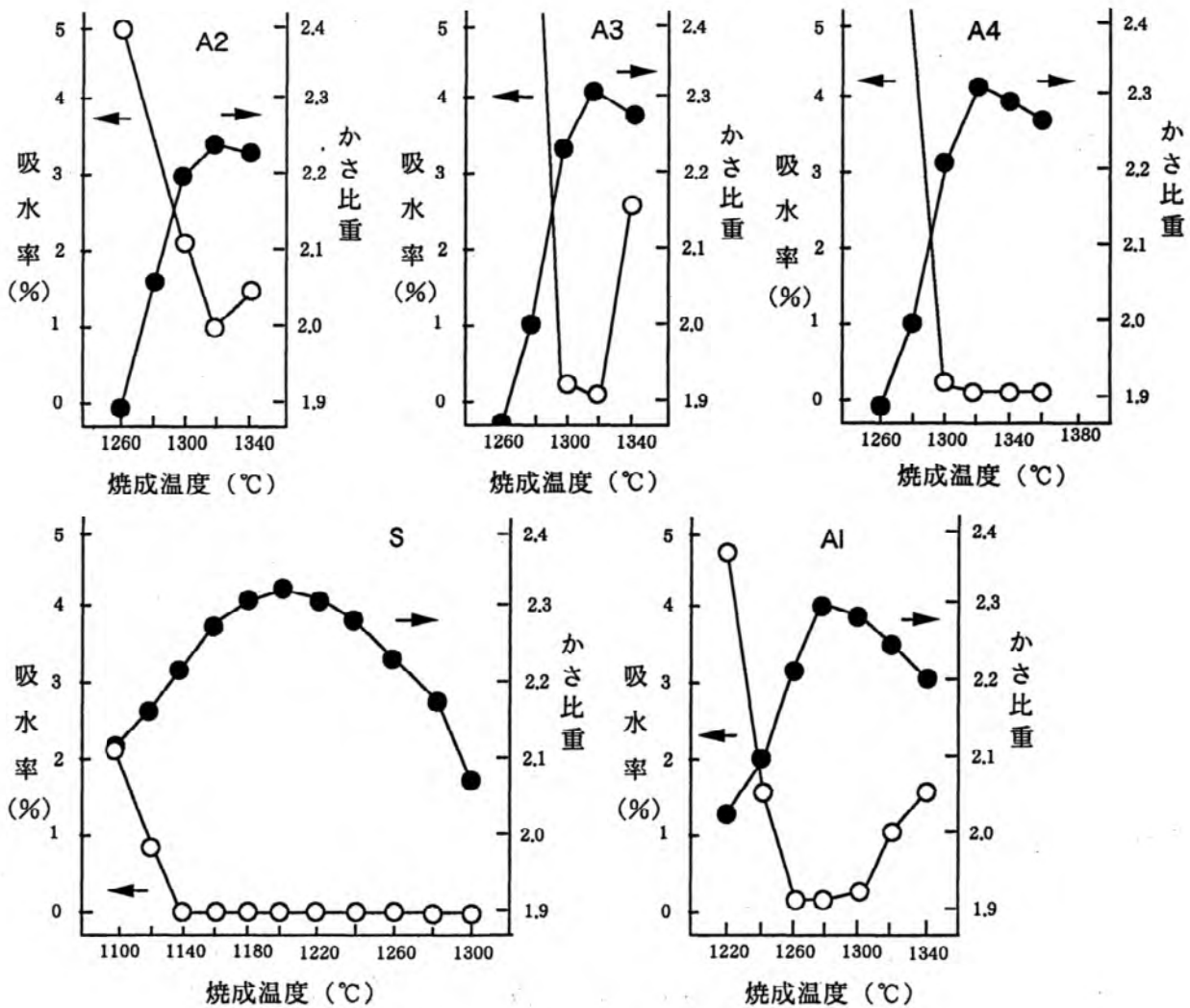


図3 吸水率、かさ比重測定結果

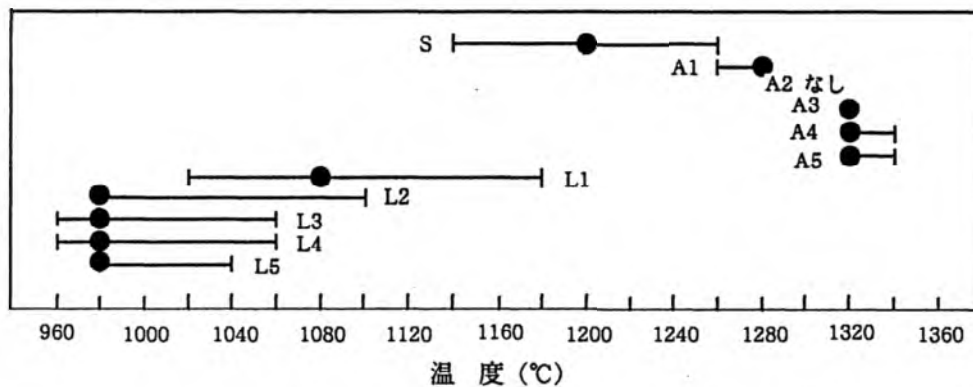


図4 焼結温度巾

(— | — | 焼結温度巾
 ● 最大かさ比重温度)

しかし、吸水率とかさ比重の変化が典型的な磁器の焼結形態²⁾を示したのは、SとL1だけであり、焼結の面から見れば、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1~1.1程度の組成にするのが望ましい。

S素地にアルミナを少量添加すると、急に焼結性が悪くなることは前報¹⁾でも示したが、本実験

でも A 系のように S に比べ Al_2O_3 の多い組成は、非常に焼結性が悪いことから、 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ 組成より過剰な量の Al_2O_3 は焼結を阻害すると考えられる。

最大かさ比重温度が、A2~A5 はすべて $1320^\circ C$ で、L2~L5 はすべて $980^\circ C$ であることや、かさ比重の変化が前者と後者で各々類似した挙動を示していることは興味深い。

次に、各焼結体の物性測定結果を表 4 に示す。これから、A 系は A2 が β -ユークリプタイト特有の大きな負の熱膨張³⁾ を示し、曲げ強度がかなり低くなった。図 5 は S、A2 及び A4 の熱膨張曲

表 4 焼結体の物性

素地名	焼成温度 ($^\circ C$)	熱膨張係数 室度~ $700^\circ C$ ($/^\circ C$)	曲げ強度 (Kgf/cm^2)		結晶組成
			平均値	標準偏差	
S	1200	0.49×10^{-6}	950	49	E
A1	1280	0.33 "	261	32	E
A2	1320	-2.52 "	244	42	E
A3	1320	0.65 "	927	62	E, S, Co
A4	1320	1.29 "	1112	92	E, S, Co
A5	1320	2.08 "	1012	44	E (少), S, Co
L1	1080	0.68 "	978	119	E
L2	980	1.23 "	1062	143	E, LS
L3	980	1.52 "	1384	94	E, LS
L4	980	1.78 "	1497	107	E, LS
L5	980	1.82 "	1211	45	E, LS

E : β -ユークリプタイト固溶体, S : β -スポジューメン固溶体, Co : コランダム
LS : $Li_2O \cdot SiO_2$, (少) : 少量

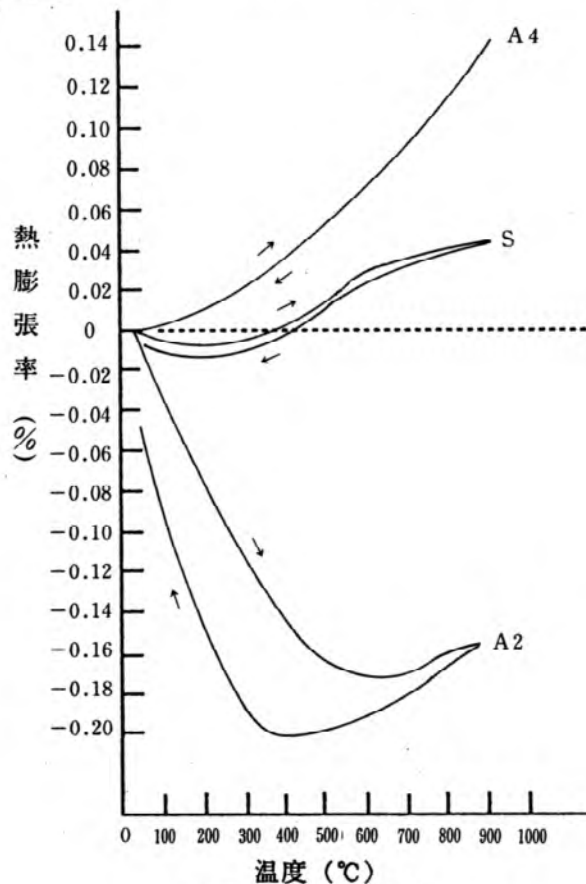


図 5 熱膨張曲線

線であるが、A2は昇温と冷却曲線に大きなヒステリシスが現われ、マイクロクラックが発生している⁴⁾ことを示唆している。従って、このマイクロクラックが、負の熱膨張や曲げ強度低下の原因であり、A2が吸水率0%の焼結体を得られなかったこととも関連があると考えられる。Sも若干ヒステリシスがあり、少量のマイクロクラックが発生していると思われるが、A4は全く認められない。

図6にS、A2及びA4の焼結体表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。A2には明らかに

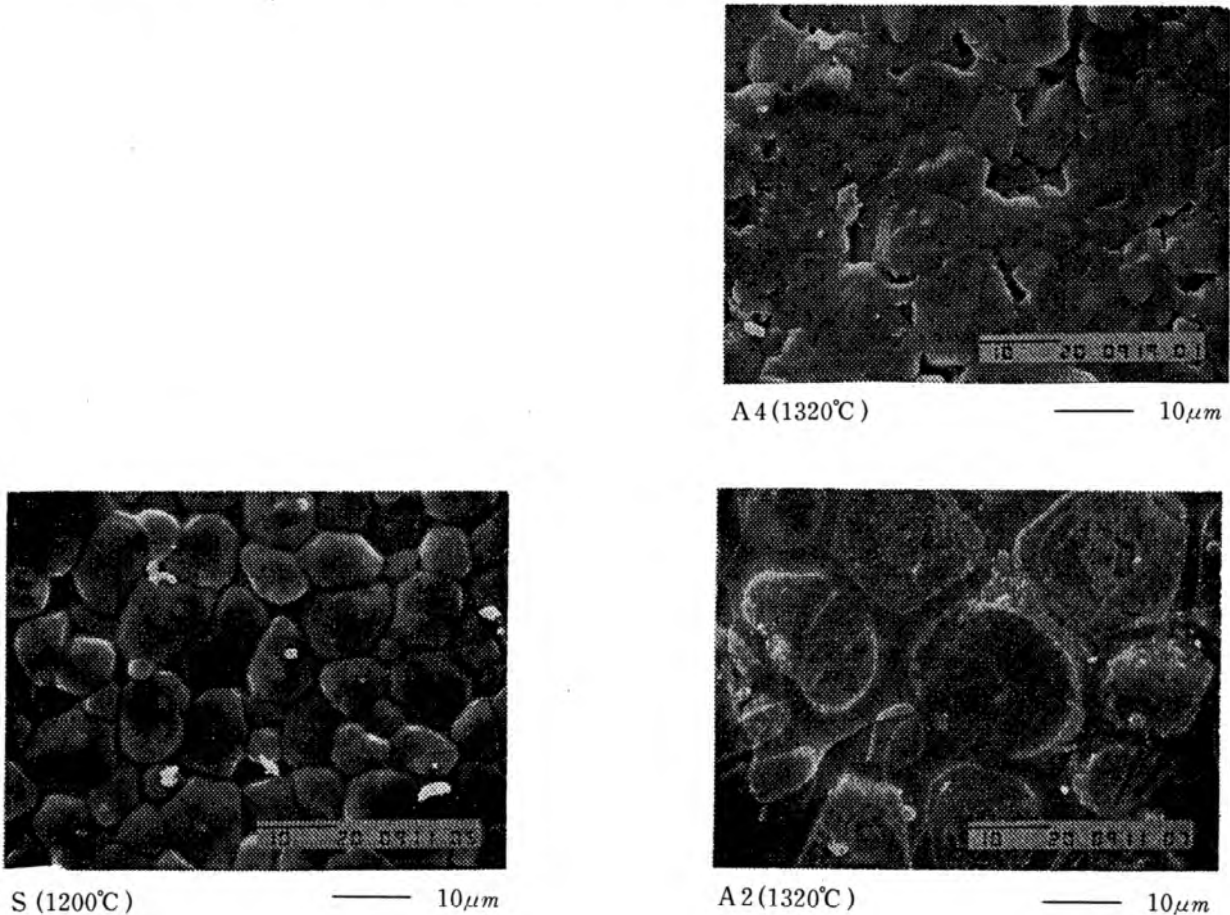


図6 焼結体表面のSEM写真

マイクロクラックが存在しており、熱膨張測定の結果と一致する。また、A2の結晶はSやA4に比べて粗大であり、 β -ユークリプタイトの熱膨張異方性もかなり大きいことから、マイクロクラックが多量に発生した⁴⁾と考えられる。

A3~A5の結晶組成にはコランダムが認められ、熱膨張も大きくなっているが、ムライトの生成は見られず、 β -ユークリプタイト固溶体が存在する組成系では、ムライトよりもコランダムの方が安定な結晶相であると思われ、興味深い現象である。

L系はL1から順に熱膨張が大きくなっており、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の生成量と関連するものと考えられる。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ はL1にはなく、L2~L5に存在することから、L2~L5がL1と異った焼結の挙動を示した原因がこの結晶による可能性は十分にある。

L系の曲げ強度は比較的高く、特にL4はSに比べて1.5倍以上に達した。図7にSとL4の焼結

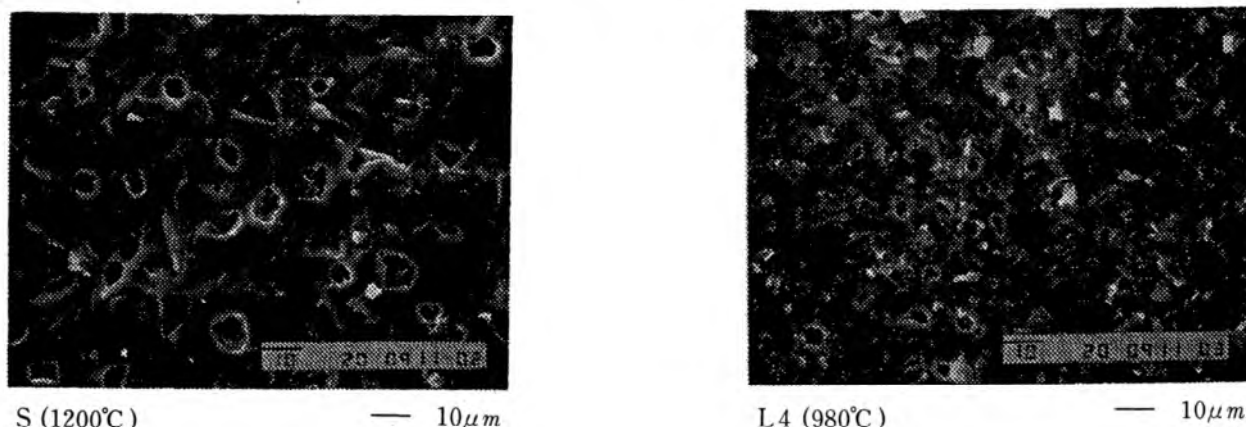


図7 焼結体破断面のSEM写真

体破断面のSEM写真を示す。これから、L4の気孔はSよりもはるかに小さく、組織が緻密であり、曲げ強度も高くなったと考えられる。従って、機械的強度の改善（焼結体組織の改善）を行う上で、 Li_2O の量を多くし、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を晶出させる方法が利用できる可能性はあるが、熱膨張が大きくなるという欠点を克服しなければならず、今後の検討課題である。

4. まとめ

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.97 \text{SiO}_2$ 組成を中心とし、 Li_2O と Al_2O_3 を増減させた場合の焼結性と物性に及ぼす影響を調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が1より小さい組成は焼結性が非常に悪く、1以上の組成は良いが、1~1.1程度が最も良好である。
- (2) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.87$ の素地は、マイクロクラックが多量に発生し、完全には焼結せず、大きな負の熱膨張などを示した。
- (3) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1より大きくなるに伴い、熱膨張が次第に大きくなるが、曲げ強度はかなり高いものが得られた。
- (4) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.97 \text{SiO}_2$ 組成は総合的に最も良好であり、 Li_2O や Al_2O_3 の増減はあまり望ましくない。

文 献

- 1) 伊藤隆ほか, 昭和62年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト第IV章P. 15-26 (1988)
- 2) A. W. Norris et al., Trans. J. Brit. Ceram. Soc., vol. 78, 102-108 (1979)
- 3) J. S. Moya et al., ibid., vol. 73, 177-178 (1974)
- 4) 山井巖, 名古屋工業大学窯業技術研究施設年報, vol. 10, 21-34 (1983)

ガスシャトルキルンの自動化

研究室 稲垣 順一
伊濱 啓一

1. はじめに

陶磁器製造業で使用されている窯は、ガス焼成炉が中心となっている。ガス焼成炉は、大きくわけて、連続で焼成を行なうトンネルキルンと、単独で焼成を行なうシャトルキルンがある。当試験場では、四日市地区でもっともよく使用されているガスシャトルキルンの制御システムを開発した。

図1が本システムで使用した1.8 m³シャトルキルンである。四日市地区で使用されている4 m³のシャトルキルンにできる限り近い条件で実験を行なうことを目的とし、約半分の容量のシャトルキルンを使用した。

従来のガスシャトルキルンは、ガス圧のみで温度の制御を行なっているものが多く、また、温度の入力も一点のみで行なっている場合が多い。シャトルキルンの場合、窯の容量が大きくなるにつれて炉内の温度分布が著しく悪くなり、ワーストケースでは、百数十度におよぶことがある。このような場合、焼成される製品に欠点が生じる原因になっている。

本制御システムでは、温度入力を2点とし、ダンパーの制御を行なうことによって、温度分布と燃費の改善を図ることを目的とした。

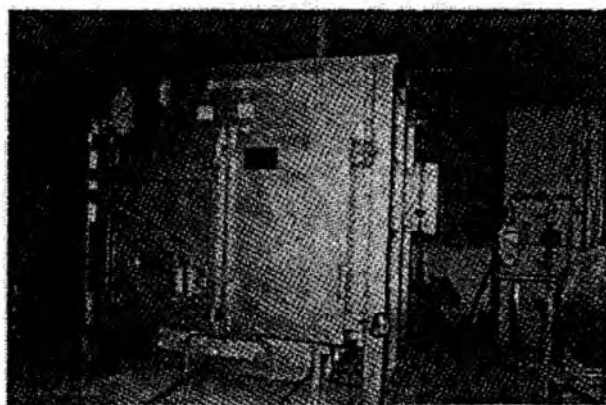


図1. 1.8 m³ガスシャトルキルン

2. システム構成

2.1 システム概要

システムの概要を図2に示す。

本研究では、制御のプロトタイプを作成することを目的としているので、コンピュータは、NEC製PC-9801を使用した。

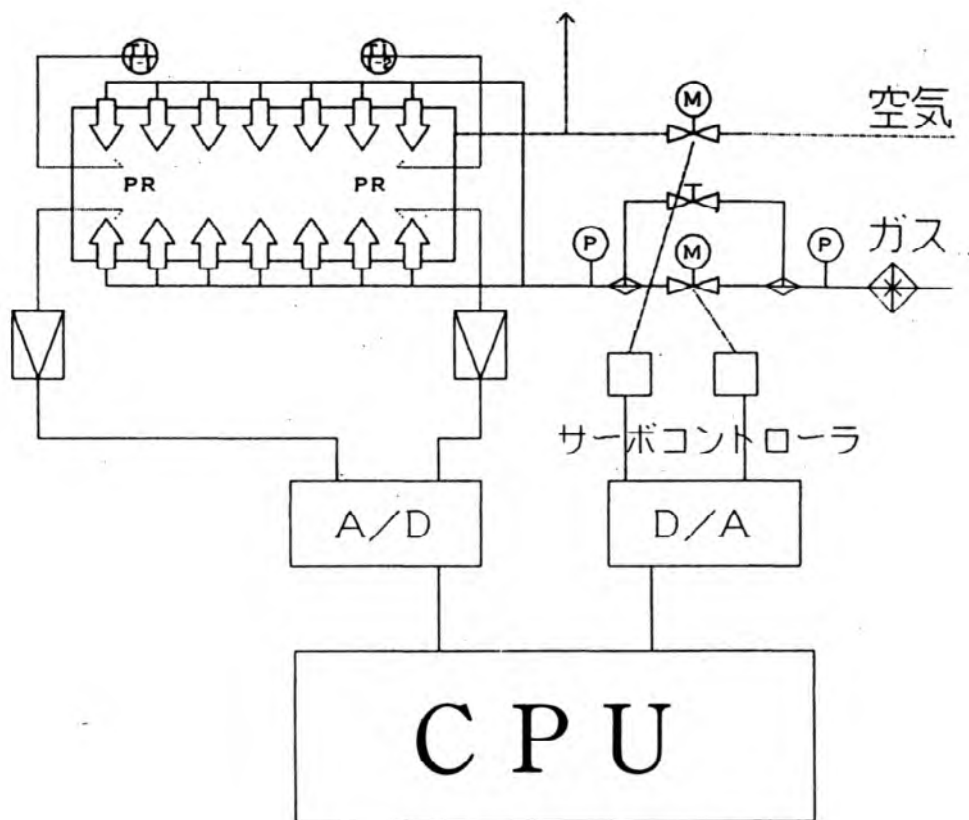


図2. システムの概要

コンピュータに対する入力は、温度のみで、窯の上部（温度が高い）と下部（温度が低い）に取り付けられた2本の熱電対（JIS-Rタイプ：旧JIS-PR）入力を、冷接点補償、増幅、リニアライズし、12ビットA/Dコンバータに入力する。

出力は、ダンパー制御、ガス圧制御のコントロールモータのサーボコントローラに、4~20mAカレントループ信号を出力するように、2ビットA/Dコンバータで出力を行なった。

サーボコントローラに対し、コントロールモータのフィードバックがあるので、ダンパー開口長およびガス圧のフィードバックは行なっていない。

図3にダンパーおよびガス圧のコントロールモータを示す。

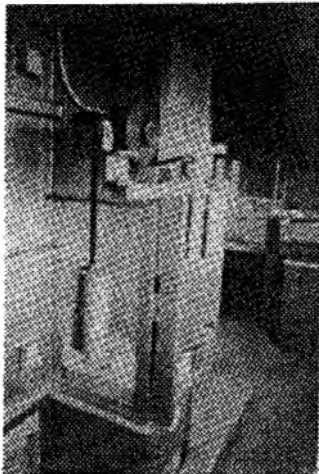


図3. a) ダンパー

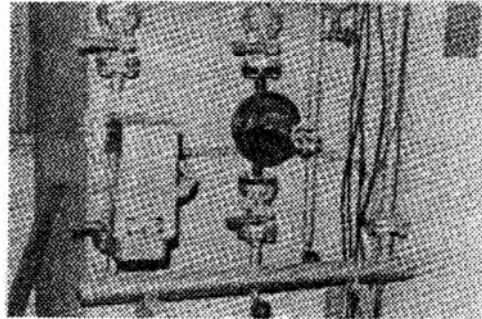


図3. b) ガス圧

2.2 温度入力

温度入力は、白金-白金ジウム熱電対のため、増幅、冷接点補償、リニアライズをハードで実現するため、東京無線器材製の熱電対用アイソレーションアンプ内蔵型シグナルコンディショナー LX4T57を使用した。ブロック図は、図4に示す通りである。

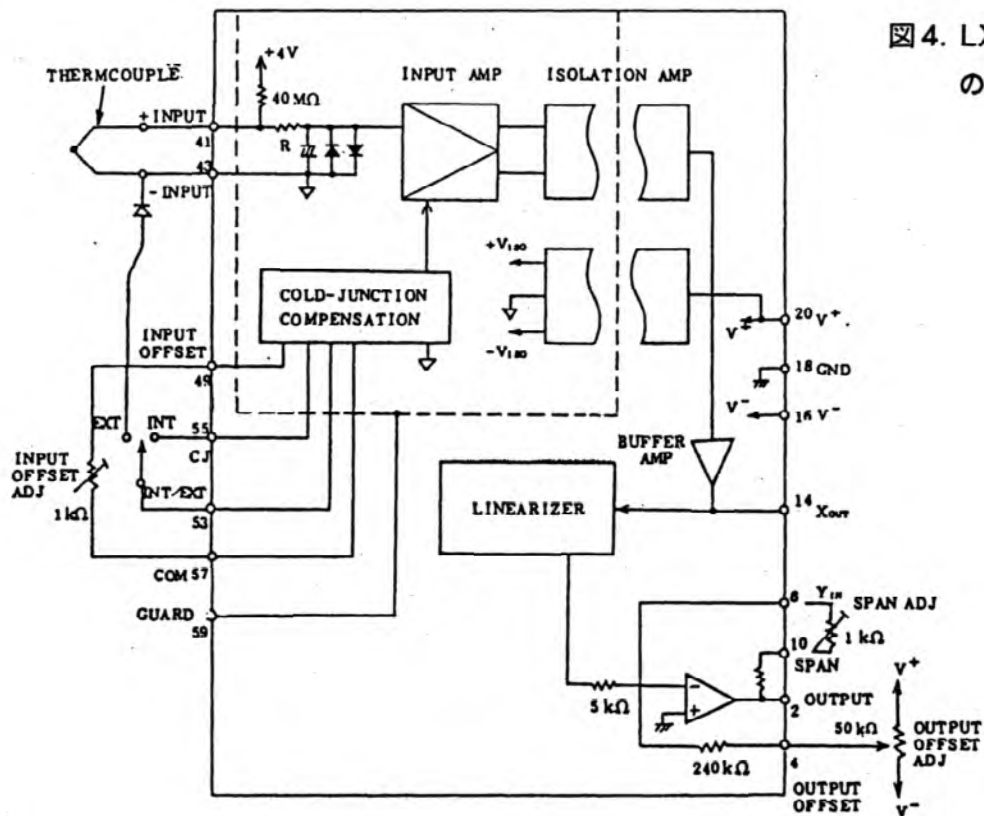


図4. LX4T57
のブロック図

LX4T57を使用するメリットは、

- ・リニアライズをハードで行なっているために、ソフトの負担が減少。
- ・モジュール化されているのでノイズマージンが大きい。
- ・バーンアウト回路があるため、熱電対の不慮の断線に対してコントロールのリスクが減少。

等がある。

コストの点で、熱電対のマルチプレクスも検討したが、精度が落ちるので、2チャンネル独立として、A/Dコンバータも2チャンネル用意した。

2.3 サーボコントローラ

サーボコントローラは、千野製作所属のDU013を使用した。(図5)

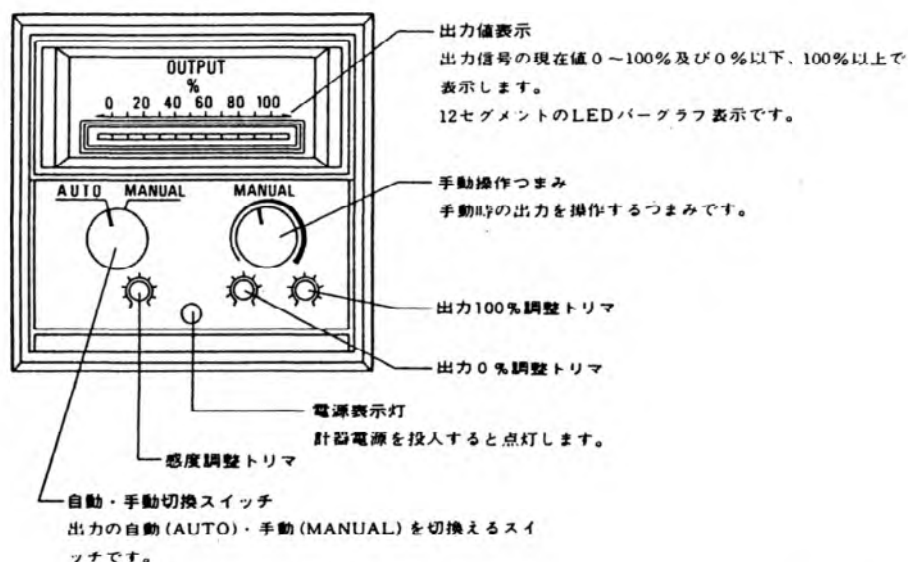


図5. サーボコントローラ

DU013を使用するメリットは、

- ・クローズドループでフィードバックが可能。
- ・自動/手動が切替可能。

等がある。

3. プログラムの概要

3.1 言語

焼成のようなプロセスコントロールでは、時間のオーダーが分、時の単位で、高速性を要求される部分が少ないので、N88-BASICとマシン語の併用とした。

3.2 PID制御

温度調節は、PID制御によった。

制御の目標は、

- ・減衰性を25%以下にする。
- ・定常偏差を10度以内にする。
- ・速応性についてはあまりこだわらない。

ことを目標とした。ガスシャトルキルンの容量が実際には、4 m³にも及ぶので、外乱に対する反応はきわめてゆっくりであると判断し、速応性についてはあまり考慮しなかった。

PID調節計の処理は、次式によった。

$$m(t) = k_p \left\{ x(t) + \frac{1}{T_I} \int x(t) dt + T_D \frac{dx(t)}{dt} \right\} \dots \textcircled{1}$$

微分処理の遅れ時間についても考慮する必要があるようだが、ここでは省略した。なお、微分処理、積分処理は次の通りである。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\Delta T} \{x(k) - x(k-1)\}$$

$$\int x dt = \Delta T \sum_{i=0}^K x(i)$$

$x(k)$ 、 $\int x dt$ のデータは、フロッピィ上に書込むように設定した。

PIDアルゴリズムは、①式を離散化した次式を用いる。

$$m(k) = m(k-1) + a e(k) + \beta e(k-1) + \gamma e(k-2)$$

ただし、 a 、 β 、 γ は、 KP ：比例ゲイン、 TS ：サンプリング周期、 TI ：積分時間、 TD ：微分時間とすると、次の通り。

$$a = KP (1 + TS/TI + TD/TS)$$

$$\beta = -KP (1 + 2TD/TS)$$

$$\gamma = KP TD / TS$$

PIDパラメータの決定は、限界感度法やステップ応答（過波応答）法があるが、ここでは実測データに基づくステップ応答法を用いた。

3.3 ダンパーと温度制御

図6にガス圧のみを用いた温度制御チャートを示す。実際に手動で行なわれているが、ガス圧－ダンパー制御のチャートは、図7のようになる。

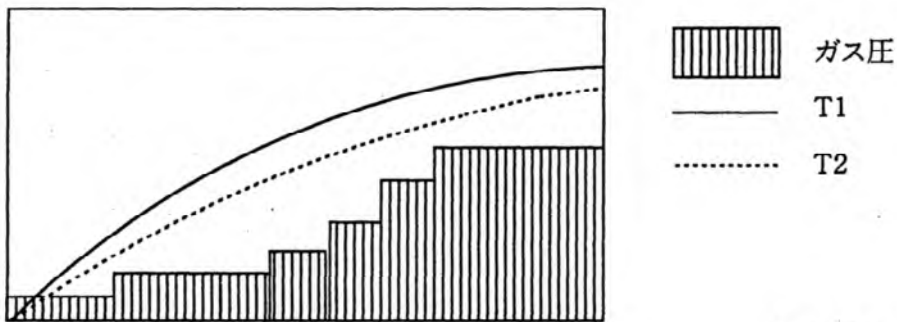


図6 ガス圧のみの制御チャート

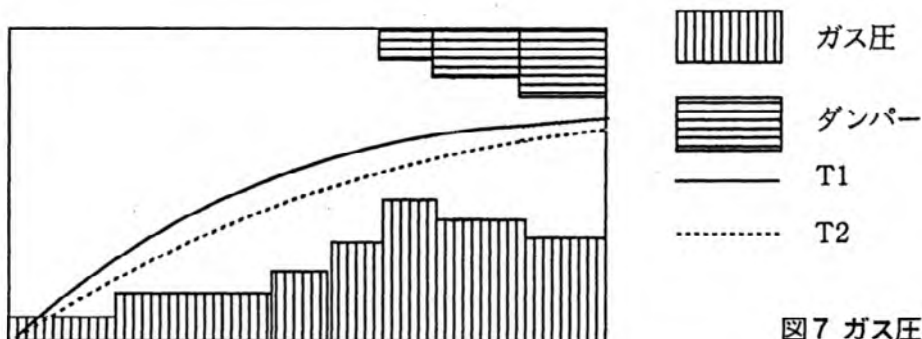


図7 ガス圧－ダンパーの制御チャート

ガス圧－ダンパー制御では、窯の下部の温度が上部と近付き、温度分布が一定になるようにガス圧を下げてコントロールしなければならない。そのため、900℃付近から、2点の温度差の絶対値が20℃以内になるようにガス圧－ダンパー制御を行なう。ティーチングによる制御を実行してみたが、結果は良好であった。

PIDと組み合わせたガス圧－ダンパー制御を現在検討中である。

4. まとめ

ガスシャットルキルンの制御について、所定の制御性能が得られたが、以下の点で今後の問題が残る。

- ・コントローネモータのギアのバックラッシュのため、所定のダンパー開口長、ガス圧が得られない場合がある。

 - ダンパー開口長、ガス圧のセンサを取り付け、フィードバックを行なう。

- ・炉内の製品の重量（熱容量）の相違により、PIDパラメータを変化させなければならない。

 - PIDパラメータのオートチューニングを行なう。

- ・炉内の雰囲気（酸化／還元）を検出していないので、ダンパー制御量に限界がある。

 - ジルコニア O₂ センサを用いた雰囲気制御の実施。

今後の展開として、上記の問題点の解決の他、本体MPUをi80186のシングルボードに変更し、プログラムのROM化、周辺のC-MOS化を研究する。

【参考文献】

須田信英：制御工学，コロナ社

結晶釉の実用化試験

研究室 国枝勝利

1. まえがき

結晶釉の中でも亜鉛結晶釉は最もよく知られているが、焼成中の流動性（以下単に流動性と記す。）が大きすぎることや焼成温度巾が狭いために安定した性状が得られにくいため、工芸品的なものや平面状の製品の他はあまり使われていないのが現状である。しかし釉組成や着色添加物によっては美しい色彩と独特の組織を示すため、上記難点がある程度改善されれば、植木鉢を始め“立ち物”で一品形式的な製品には十分使用できると考えられる。本試験は種々の組成の亜鉛結晶釉の流動性の比較、着色等への効果的な添加物の組合せ等を行なったもので、特に植木鉢と花器類への使用を目的としたものである。

2. 実験

2.1 釉の流動性試験

2.1.1 基本的亜鉛結晶釉の流動性

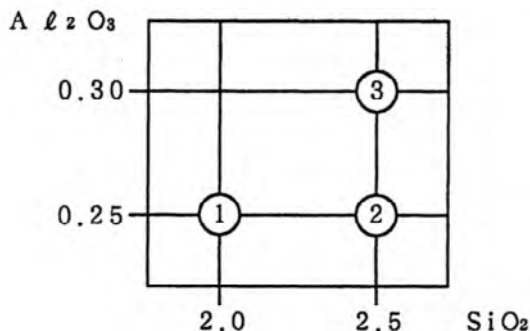
まず一般的によく示されている亜鉛結晶釉組成を選び、さらに四日市万古焼製品の一般焼成温度に適するようにフリットを添加し調整した。試験した釉組成は表1に示すとおりである。なお使用主原料は釜戸長石（特級）、単石灰石、仮焼亜鉛華、マグネサイト、炭酸バリウム、福島けい石及び土岐口蛙目粘土である。

表1. 基本的亜鉛結晶釉組成

(1) 塩基組成（モル）

塩基	グループ名	I	II	III	IV	V	VI
KNaO		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
CaO		0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
BaO		—	—	0.1	0.1	0.2	0.1
MgO		—	—	—	—	—	0.1
ZnO		0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5

(2) $A \text{ } \ell_2 \text{ O}_3 - \text{SiO}_2$ 組成（モル）

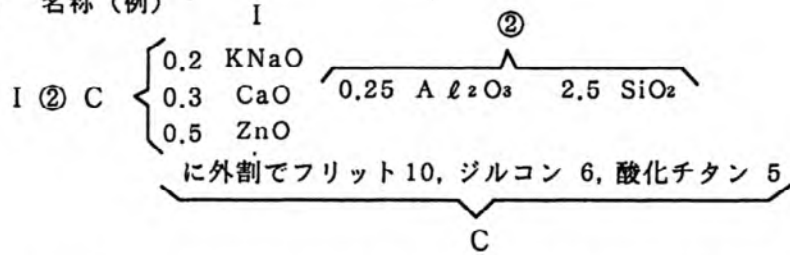


(3) 外割添加物（wt%）

	A	B	C
フリット*	10	10	10
ジルコン	0	6	6
酸化チタン	0	0	5

* 日本フェロー製 12-3927M
(旧名 #1121)

(4) 名称 (例)



各釉は約 100g ずつポットミルで湿式粉碎後乾燥した。流動性はこの乾燥した釉に約 1% の有機質バインダーを添加し、その 3g を 13mm φ の円柱状に 1t/cm² の圧力でプレス成形した試験体を使用し、これを水平に対し 10° 傾けた半磁器製素焼板上におき、電気炉で酸化焼成した後、流動した試料の上下端間の長さで示すことにした。なお焼成条件は昇温速度 200°C/時、最高温度保持時間 1 時間、冷却は炉内放冷 (1000°C まで約 200°C/Hr で冷却される。) である。測定結果を図 1 に示す。

図 1 から亜鉛結晶釉の流動性に著しい効果を示すものは、釉の SiO₂ モル数、酸化チタンの添加及び焼成温度の変化であることが分る。

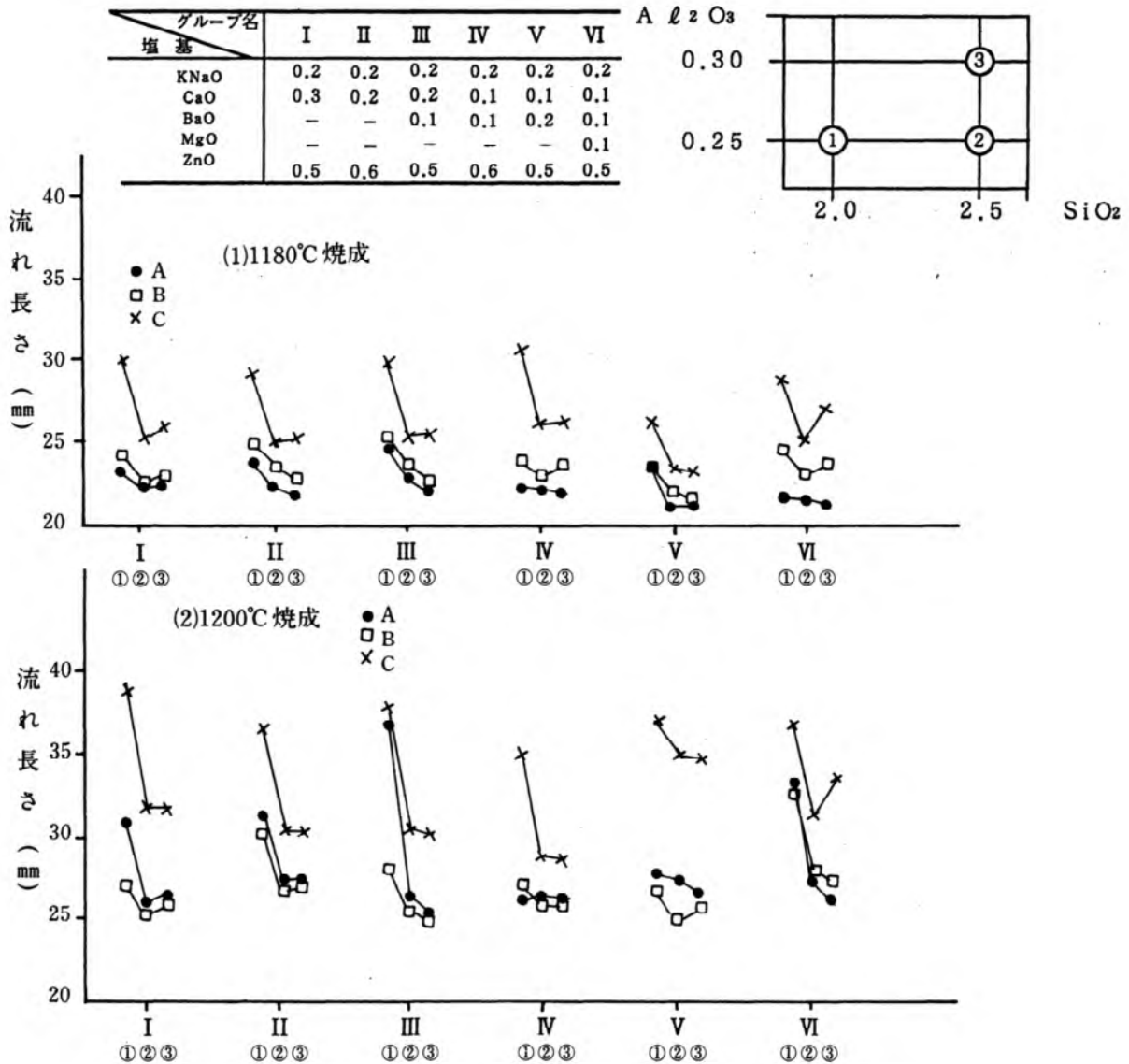


図 1. 基礎的亜鉛結晶釉の流動性

なお比較のために業界で使用されている半磁器用透明釉数点についても同時に流動性を測定したが、1180℃で18mm、1200℃で21mm前後であった。さらに別に準備した釉薬性状試験から、上記半磁器用透明釉は熔融状態は両焼成温度共に良好であったが、亜鉛結晶釉では1180℃焼成において、A、B系は全釉グループで熔融不足であるマット釉の状態となるので、結晶釉として考えるときはC系を除き1200℃焼成の値で比較するのが適当と考える。従ってジルコンの添加はやや流動性を抑制する効果があること、適正な焼成温度での亜鉛結晶釉の流動性は本試験法では25mm以上を示し、透明釉の18mmに比較すると非常に大きい。流動性の効果的な抑制方法はかなり困難で、塩基組成ではCaOの一部をBaOを置換する事が少し効果がある位であり、他はできうる限り多いSiO₂モル数を選ぶことであろう。後述する様に色釉の外観ではSiO₂モル数の大きいものに良好なものがある場合もあり、SiO₂組成はよく検討する必要がある。

2.1.2 Li₂O成分を含んだ亜鉛結晶釉の流動性

2.1.1 で選んだ釉組成は、1200℃までの焼成温度では結晶が晶出しにくいいため、業界ではLi₂O成分（炭酸リチウムを原料として使う）を添加すると共に、ZnO成分を増加させることがある。ここではそれらの事を考慮し、表2に示す釉組成の流動性を調べた。

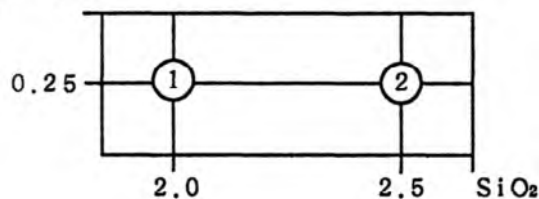
表2. Li₂O成分を含んだ亜鉛結晶釉組成

(1) 塩基組成 (モル)

塩基	グループ名					
	II L	IV L	VII	VII L	VIII	VIII L
KNaO	0.18	0.18	0.15	0.14	0.15	0.14
CaO	0.09	0.09	-	0.09	-	0.09
BaO	0.18	0.09	0.20	0.18	0.10	0.09
MgO	-	0.09	-	-	0.10	0.09
ZnO	0.55	0.55	0.65	0.59	0.65	0.59

(2) A ℓ₂O₃ - SiO₂ 組成 (モル)

A ℓ₂O₃



(3) 外割添加物 (wt%)

	A	B	C
フリット*	10	10	10
ジルコン	0	6	6
酸化チタン	0	0	5

* 日本フェロー製12-3927M
(旧名 #1121)

(注) II L, IV L は表1の釉グループII, IVにLi₂Oを加えた型。同様にVII LとVIII LはVIIとVIIIにLi₂Oを加えた型。

図2にその結果の主要なものを示す。これから次の事が明らかとなった。

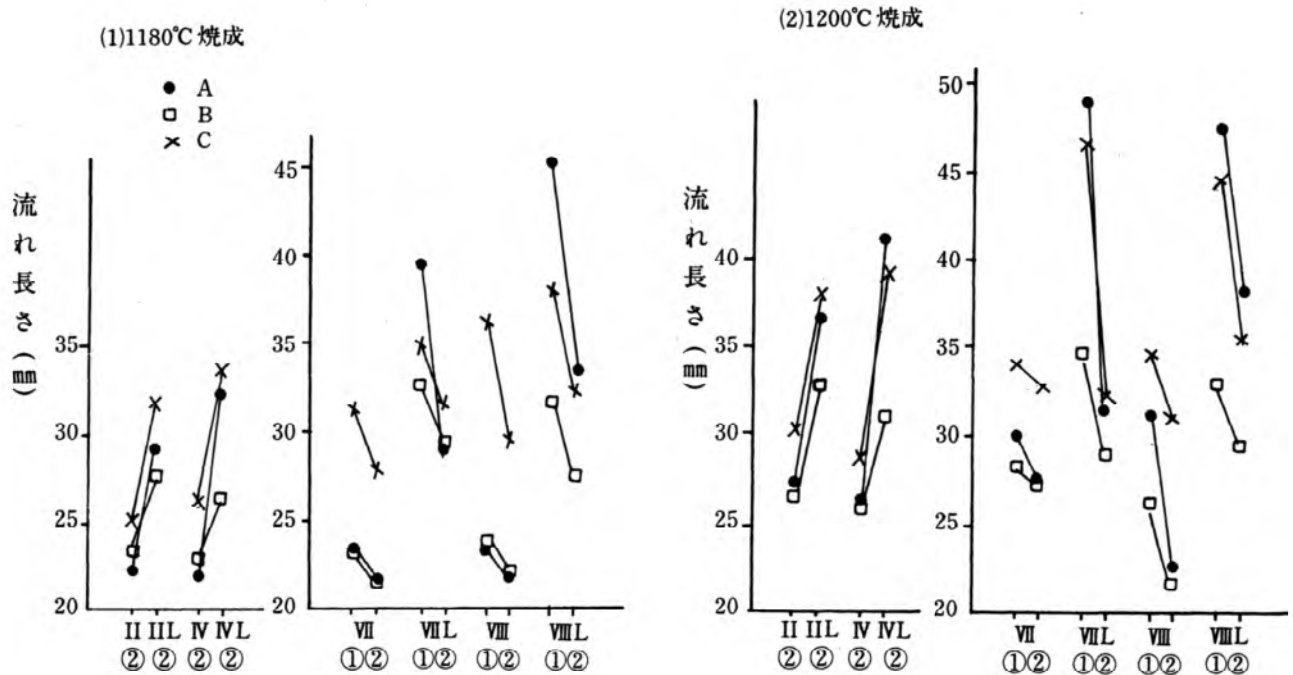


図2 Li_2O を含んだ亜鉛結晶釉の流動性

- (1) Li_2O 成分を0.09モル加えると流動性は著るしく増加する。
- (2) 流れ長さがある程度（おおよそ30mm）以上になると、外割添加物組合せAの方がCよりも流動し易くなる傾向があり、これはジルコンによる流動性の抑制効果が大きくなり、酸化チタンの流動性促進効果を上まわっていることによると考えられる。
- (3) 焼成温度の影響は Li_2O 成分含有の場合やや著しくなるが程度は小さい。
- (4) SiO_2 成分の結果は Li_2O 成分を含まない場合に比較すると著しく、 SiO_2 モル数の増加と共に流動性は急減する。
- (5) 後述する様に良好な外観を示す亜鉛結晶釉の流れ長さは最低25mmを要し、30mm以上のものが多い。従って亜鉛結晶釉への外割添加物の流動性の効果は、酸化チタン > 無添加 = 酸化チタン + ジルコン > ジルコンの順に後ほど小さくすると言えよう。

2.1.3 着色添加物の流動性への影響

表1, 2に示した釉に各々 CuO 5, Fe_2O_3 8, NiO 2, MnO_2 5及び CoO 0.5 (wt) %を加え、流動性を調べた。その結果は次のようなものであった。即ち、着色剤無添加の釉（基礎釉）の流動性が著しくない場合（35mm以下）は、着色物添加の影響はほとんどないが、基礎釉の流動性が大きいとき（40mm以上）、 CuO 添加により著しく増大するが他の着色剤添加の影響は少ない。

2.2 色結晶釉薬試験

2.1.3で述べたと同じ釉を半磁器素焼素地に施釉し焼成した。その結果は表3に示すが、外観の表現が困難なため、単に植木鉢等の釉薬として好適か否かの判断のみにとどめた。ただし全体的に結晶の色と基質ガラス部分の色のコントラストが好ましく、結晶の形状も円形であり大きくない(1cm以下)ことが判定の基準となっている。

表3. 良好と判定した亜鉛結晶色釉 (◎秀 ○優)

着色剤 釉名	なし	CuO 5%	Fe ₂ O ₃ 8%	NiO 2%	MnO ₂ 5%	CoO 0.5%
I ② C		◎				
III ② C		◎				
VI ① A					◎	
VI ① C						◎
VI ② C		◎				○
II L ① A				○		
II L ① C	○	○			○	◎
II L ② C						◎
IV L ② B				○		
IV L ② C	○	◎			○	○
VII ② B					○	
VII ① C	○			○	◎	○
VII ② C				○		○
VII L ② B				○		
VII L ① C	○			◎	◎	○
VII L ② C	◎				◎	◎
VIII ② C			○	○	○	
VIII L ② A			○			
VIII L ① C					○	○
VIII L ② C					○	○

これら良好な釉は1180, 1200℃両焼成温度共にほぼ同様な状態である。また図1, 2から、これらの釉は、ほとんどが30mm以上の流れ長さをもつ。これは亜鉛結晶釉自体が、ある程度の流動性が必要であることを示しているもので、流動性が少なくて良好な結晶釉得ることができないことを意味している。従って、安定で焼成巾の広いものを得るには過度に流動性を持たさないこと、とりわけSiO₂のモル数を制御することが大切であると言える。

産業廃棄物の資源化研究 —— 廃酸中和石膏の窯業原料としての利用 ——

試験課 服部 正明

1. はじめに

三重県では、県下の4試験研究機関（環境科学センター、工業技術センター、金属試験場、窯業試験場）が学識経験者、産業界とともに産業廃棄物資源化研究検討会を昭和60年度に設置し、産業廃棄物の有効利用、再資源化の道を追求めてきた。

この中で当窯業試験場は、廃棄物の窯業原料としての利用、および電気炉還元スラグとの組み合わせによる水硬性材料の開発（共同研究）について取り組んできた。対象とする廃棄物は、三重県北勢地域で酸化チタン製造工場から多量に排出される廃酸中和石膏を取り上げた。

本報告は、この廃酸中和石膏の窯業利用について行なった2、3の試験をまとめたものである。

2. 廃酸中和石膏の熱的性質

廃酸中和石膏は、硫酸法酸化チタン工場から発生する廃硫酸を消石灰で中和した際に生じる中和石膏で、その成分は表1のとおりである。

表1. 廃酸中和石膏の成分

成分	平均値 (%)	範囲 (%)
付着水分	43.7	40～50
SO ₃	24.8	20～35
CaO	18.2	15～23
MgO	0.9	0.6～1.1
MnO	1.3	0.8～2.0
Fe ₂ O ₃	17.4	12～28
Al ₂ O ₃	1.0	0.5～1.5
SiO ₂	3.0	2.1～3.9
TiO ₂	11.5	8～15
CO ₂	2.3	1.6～3.5

注) 昭和61年3月～9月 スポットサンプル 14点

石膏以外に鉄成分をかなり含有するため、その色状は茶褐色を呈している。

今回試験に使用した廃酸中和石膏は風乾したものを使用したので、H₂O（化合水）は11.3%であった。

X線により同定された廃酸中和石膏中の鉱物は2水石膏（CaSO₄・2H₂O）、カルサイト（CaCO₃）、ルチル（TiO₂）等である。これらの鉱物は廃酸中和石膏のロット毎に多少の変動があり、カルサイトが認めなかったり、α-石英を含む場合もあった。

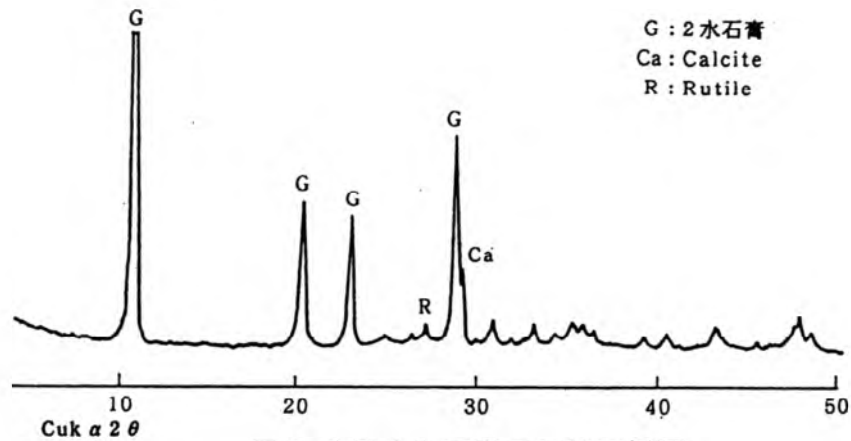


図1. 廃酸中和石膏のX線回折図

廃酸中和石膏を100～200℃まで乾燥機で熱処理（1時間保持）した時の鉱物変化を表2に示す。主成分である2水石膏は処理温度120℃から半水石膏化し、160℃以上で全て半水石膏に変化した。

表2. 廃酸中和石膏の熱処理（100～200℃）による鉱物変化

処理温度	同 定 鉱 物
生	2水石膏, カルサイト, ルチル
100℃	2水石膏, カルサイト, ルチル
120℃	2水石膏, 半水石膏 (少), カルサイト, ルチル
140℃	2水石膏, 半水石膏, カルサイト, ルチル
160℃	2水石膏, カルサイト, ルチル
180℃	2水石膏, カルサイト, ルチル
200℃	2水石膏, カルサイト, ルチル

次に更に温度を上げ、600～1250℃で焼成（電気炉OF、1時間保持）した時の同定鉱物を表3に示す。

表3. 廃酸中和石膏の焼成（600～1250℃）による鉱物変化

焼成温度	同 定 鉱 物
600℃	無水石膏, ヘマタイト, ルチル
900℃	無水石膏, ヘマタイト, ルチル
1100℃	無水石膏, ヘマタイト, ルチル, チタン酸カルシウム
1500℃	無水石膏, ヘマタイト, チタン酸カルシウム
1200℃	無水石膏, ヘマタイト, チタン酸カルシウム
1250℃	チタン酸カルシウム, ヘマタイト

焼成温度600℃で主成分の石膏は無水石膏化しており、焼成前の状態では結晶性が悪く同定されなかった鉄化合物がヘマタイト（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）として認められた。1100℃以上では石膏及びカルサイト中のCaOとルチルが反応し、チタン酸カルシウム（ペロブスカイト）が生成され、焼成温度の上昇とともにピークは大きくなった。1250℃では無水石膏のピークが消滅したが、廃酸中和石膏中の石膏が全て分解されたわけではない。表4からわかるように1300℃焼成体でも SO_4 が残っており、無水石膏が無定形化あるいは他の化合物として存在するものと考えられる。

表 4. 廃酸中和石膏焼成体中の SO₄

焼成温度	SO ₄	CaSO ₄ 換算
600℃	41.7%	59.2%
1300℃	27.8%	39.4%

図3に廃酸中和石膏の加熱重量変化 (TG)、示差熱分析 (DTA) の測定結果を、図4に廃酸中和石膏の熱膨張収縮曲線を示す。なお試料は45℃で乾燥したものをを用いた。

一般に2水石膏 (CaSO₄・2H₂O) は加熱に伴ない、90℃付近より付着水の気化や結晶水の解離が始まり、DTA 曲線は吸熱側へ進行し2水石膏から半水石膏 (CaSO₄・½H₂O) へ変化する。そして1次吸熱ピーク (155℃付近) と2次吸熱ピーク (170℃付近) を経て約20%の重量減を示し、Ⅲ型無水石膏 (Ⅲ-CaSO₄) となる。更に加熱を続けると360℃付近で1次発熱ピークを示し、Ⅱ型無水石膏 (Ⅱ-CaSO₄) となる。

図3に示した、廃酸中和石膏の場合、1次吸熱ピークは124℃、2次吸熱ピークは137℃で、先

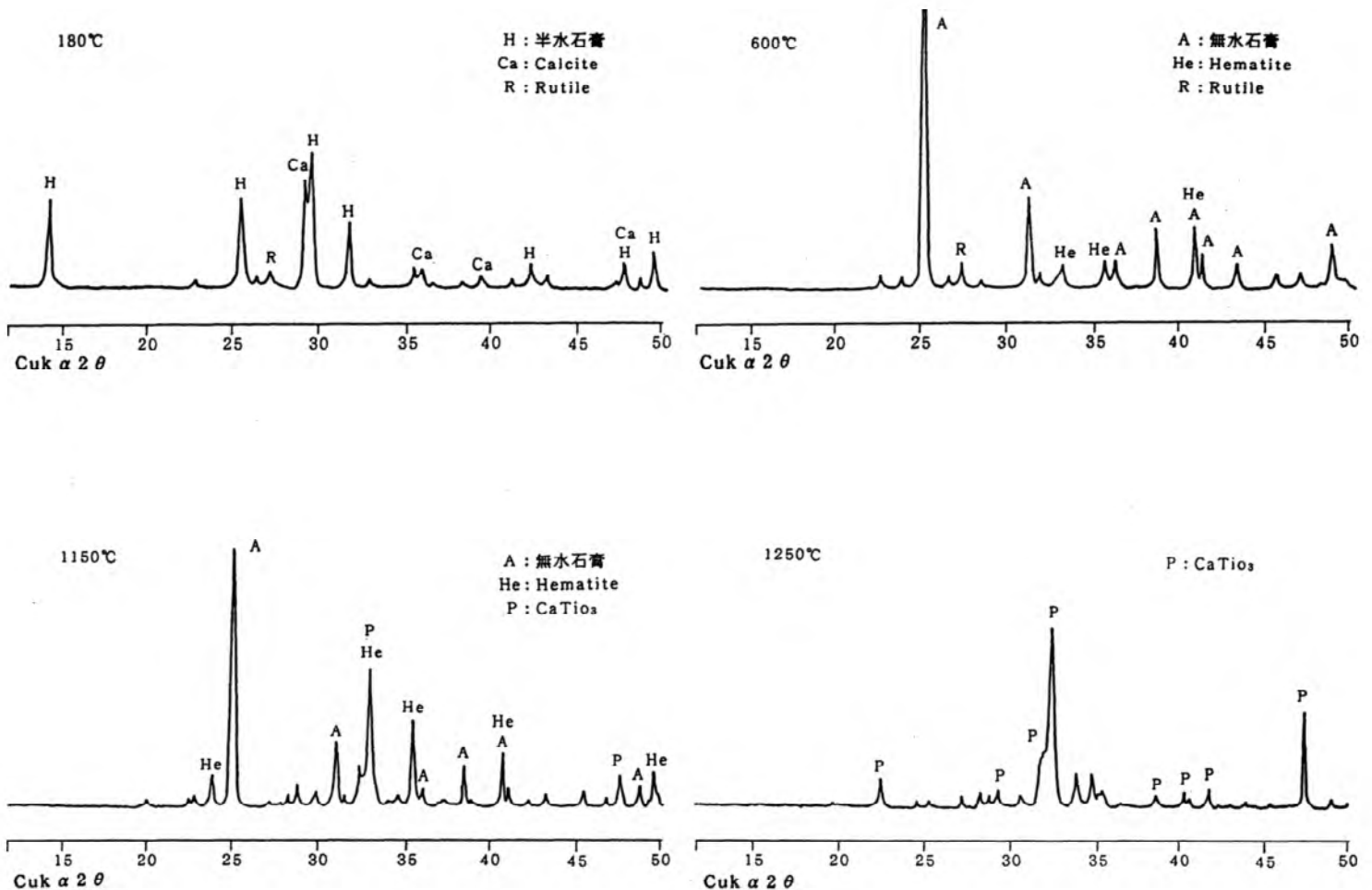


図 2. 加熱による廃酸中和石膏の鉱物変化

に述べた一般の値より 30℃ 以上低い。また熱重量分析から求められる重量減は 300℃ で約 18% であった。これらの差は廃酸中和石膏中の 2 水石膏以外の成分の影響、測定装置、測定条件が異なることが原因かと思われる。

図 4 から、廃酸中和石膏は 900℃ 以上で急激に収縮することがわかる。他材料と混合して焼成する場合、製品の寸法精度上からもあまり多量に使用できないと思われる。

廃酸中和石膏中の石膏は焼成温度が高くなるとその一部が分解し、有害ガス（硫黄酸化物）が発生することが表 4 から予想される。

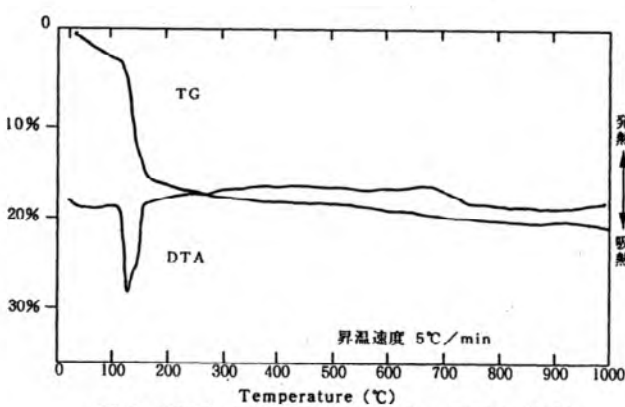


図 3. 廃酸中和石膏の TG, DTA 曲線

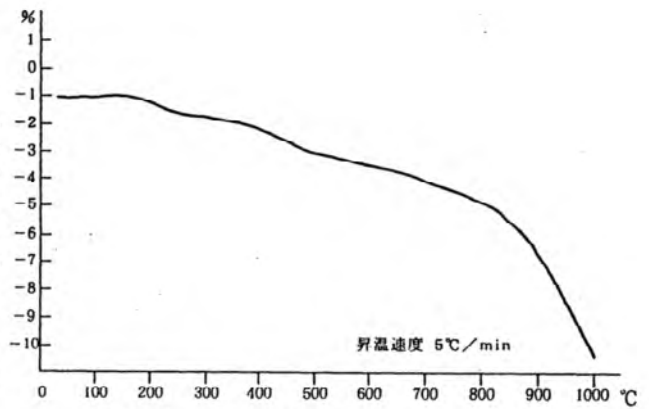


図 4. 廃酸中和石膏の熱膨張収縮曲線

そこで廃酸中和石膏を電気炉（㈱広築スーパーカンタル炉 SF-6 型）中で 1300℃ まで昇温加熱（5℃/mm）し、炉内に発生する硫黄酸化物を電気炉に付属するチッソガス封入口から捕集し、定量した。

ガスの吸収液は 3% 過酸化水素水を用い、2 l/min の速度で 4 分間吸引した。定量は比濁法（JIS K0103 に準じる）で行ない、吸収液中の全硫黄イオン濃度を測定した。結果を図 5 に示す。

1000℃ までは SO₄ の発生は認められないが、1000℃ 以上では発生量が加速的に増大した。片対数グラフにプロットしてみると、その発生量が直線になることがわかる。（図 5 (b)）これらの結果から、廃酸中和石膏を焼成する場合、その温度をできるだけ低くすることが必要と思われる。

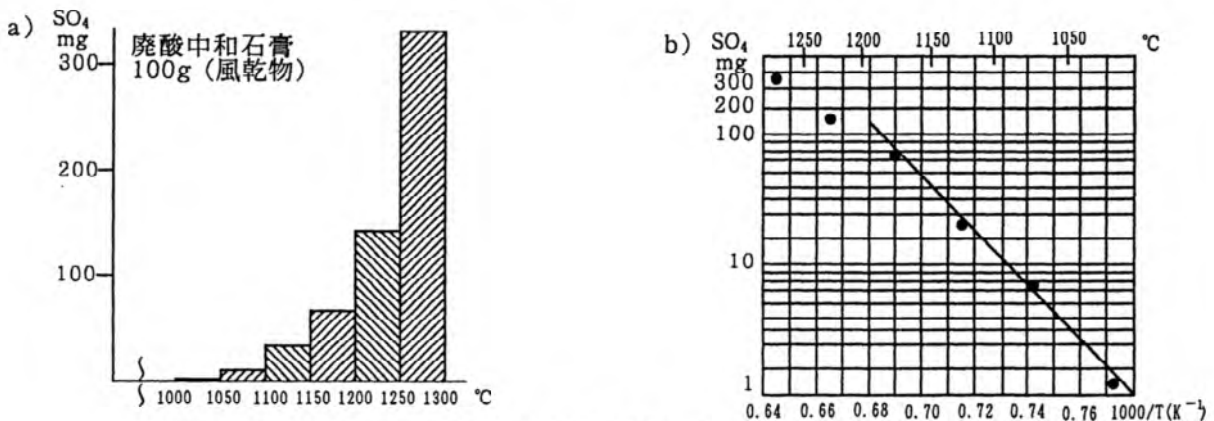


図 5. 廃酸中和石膏からの SO₄ の発生

3. 廃酸中和石膏と陶磁器原料との混合試験

3-1. タイル素地への利用試験 I (廃酸中和石膏、陶石、長石、木節粘土混合試験)

(1) 素地の調合

廃棄物を資源化するためには、廃棄物どうしの組合せを主とすることが最も望ましいと考えられるが、今回の試験では四日市万古焼業界で使用されていると窯業原料を用いて素地を調合した。成形能を有するためには木節粘土は一定量必要と考え、本試験では木節粘土30%固定とし、残り70%を廃酸中和石膏、陶石、長石で分配した。

表5. タイル素地への利用試験 I : 調合

原料 No.	廃酸 中和石膏	越知谷 陶石	土橋 陶石	福島 長石	木節 粘土
1	10 %	25 %	25 %	10 %	30 %
2	10	20	20	20	30
3	20	20	20	10	30
4	20	15	15	20	30
5	30	15	15	10	30
6	30	10	10	20	30
7	40	10	10	10	30
8	40	5	5	20	30

陶石、長石、木節粘土の化学分析値と鉱物組成は表6に示すとおりである。

表6. 原料の化学成分, 鉱物組成

原料名 項目	越知谷陶石	土橋陶石	福島長石	木節粘土
SiO ₂	80.32 %	80.51 %	72.43 %	58.66 %
Al ₂ O ₃	15.25	13.13	16.27	25.85
Fe ₂ O ₃	0.39	0.45	0.21	1.25
TiO ₂	0.11	0.06	-	1.03
CaO	0.04	tr.	-	0.31
MgO	tr.	0.02	8.08	0.28
K ₂ O	0.08	2.66	2.44	1.01
Na ₂ O	0.07	0.11	-	0.11
lg loss	3.31	2.61	0.17	11.19
鉱物 組成	α-石英 パイロフィ ライト	α-石英 セリサイト	α-石英 カリ長石 ソーダ長石	カオリナイト α-石英 カリ長石(小)

陶石2種と福島長石はポットミルで24時間粉碎した。木節粘土は半磁器用木節粘土(数種の木節を湿式混合後150メッシュアンダーとしたもの)を、廃酸中和石膏は風乾したものを使用した。

これらの原料は調合後ポットミルで湿式混合し、乾燥後32メッシュアンダーに粒径を調整し、乾式プレスで各種試験体を作製した。試験体は1000~1150℃で焼成し、曲げ強度、曲げ破壊荷重、吸水率、生成鉱物、溶出試験等の測定を行なった。

(2) 曲げ強度、吸水率

曲げ強度試験体の寸法は2×10×0.5cmとし、乾式プレス（1t/cm²）で成形した。測定は3点曲げ法（スパン8cm、荷重降下速度10mm/min）で行なった。

$$\text{曲げ強度 } M = \frac{3W\ell}{2ab^2} \quad \begin{array}{l} W: \text{破壊荷重 (kg)} \\ \ell: \text{スパン幅 (cm)} \\ a: \text{試料の幅 (cm)} \\ b: \text{試料の厚さ (cm)} \end{array}$$

(kg/cm²)

曲げ破壊荷重はJIS A5209（陶磁器質タイル）による強度の規格で次式で表される。

$$\text{曲げ破壊荷重 } P = \frac{W}{a} \times \frac{\ell}{90} \quad \begin{array}{l} W: \text{破壊荷重 (kg)} \\ a: \text{試料の幅 (cm)} \\ \ell: \text{スパン幅 (mm)} \end{array}$$

(kg/cm)

吸水率は乾式プレス（1t/cm²）で成形した直径2cmの円板試験体を用い、煮沸法（3時間）にて測定した。

表7に焼成体の曲げ強度と吸水率を示す。

JIS A5209-1987によると、タイルの種類別による曲げ破壊荷重と吸水率の規格は表8のように定められている。

表7. タイル素地への利用試験Ⅰ：焼成体の物性

		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
1000℃	曲げ強度	180	170	190	170	190	160	150	140
	曲げ破壊荷重	5.7	5.4	6.1	5.5	6.6	5.3	5.1	4.6
	吸水率 (%)	18.1	18.0	18.9	19.1	20.4	20.5	23.2	22.3
1050℃	曲げ強度	290	280	300	260	250	180	190	170
	曲げ破壊荷重	9.0	8.7	9.2	8.2	8.0	6.0	6.2	5.8
	吸水率 (%)	15.8	15.7	18.0	18.6	21.4	22.5	26.2	25.3
1100℃	曲げ強度	530	540	440	440	430	410	520	750
	曲げ破壊荷重	13.4	13.6	12.2	12.4	12.3	11.6	13.5	17.1
	吸水率 (%)	10.0	8.0	13.7	13.2	18.2	18.0	9.5	1.4
1150℃	曲げ強度	850	840	680	690	690	610	820	760
	曲げ破壊荷重	23.9	23.3	18.9	19.5	18.9	17.2	20.8	19.4
	吸水率 (%)	1.4	0.2	4.1	1.5	7.7	4.8	0	0

※ 曲げ強度：Kgf/cm²
曲げ破壊荷重：Kgf/cm

表8. JIS A5209 タイルの種類と材質特性

タイルの種類	素地の質	用途又は寸法	吸水率 (%)	曲げ破壊荷重 (kg/cm)
内装	磁器	壁用	1.0	1.2
		床用		6.0
	炻器	壁用	5.0	1.2
		床用		6.0
	陶器	壁用	22.0	1.2
		床用		6.0
外装	磁器	160以下	1.0	8.0
		160超		10.0
	炻器	160以下	5.0	8.0
		160超		10.0
床	磁器		1.0	12.0
	炻器		5.0	

この規格からすると表7において、1150℃焼成体の曲げ破壊荷重は17kg/cm以上で床タイルの規格を満足するが、焼成温度の違いによる吸水率変化が大きく、焼成温度巾の狭いことがわかった。また試験体寸法も実際のタイル素地よりかなり小さいため、曲げ破壊荷重の値も大きめにでていることを割り引いて考えなければならない。

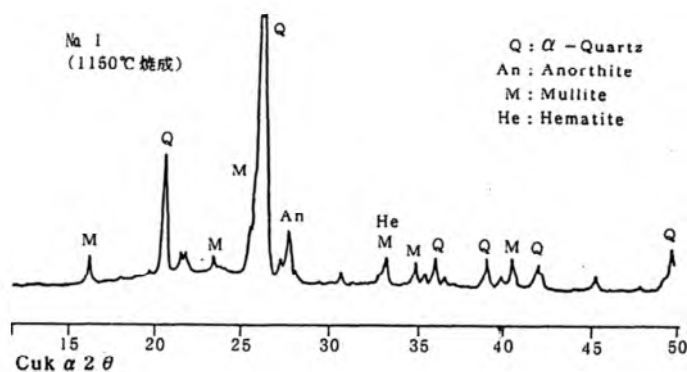
(3) 生成鉱物

1150℃焼成体の表面をX線回折 (CuKα 35KV-15mA) で調べたところ、アノーサイト (CaO・Al₂O₃・2SiO₂)、α-石英 (α-SiO₂)、ヘマタイト (α-Fe₂O₃) がすべての素地に認められた。また陶石の多い調合でムライト (3Al₂O₃・2SiO₂)、廃酸中和石膏の多い調合でFe₂O₃・TiO₂が認められた。

表9. 1150℃焼成体の生成鉱物

素地 No.	アノーサイト 2θ = 27.8°	α-石英 20.8°	ムライト 16.4°	ヘマタイト 33.2°	Fe ₂ O ₃ ・TiO ₂ 32.5°
1	16	42	7	3	-
2	19	34	6	3	-
3	32	26	4	6	4
4	35	23	3	6	3
5	44	16	-	11	6
6	46	12	-	9	7
7	40	4	-	7	13
8	36	3	-	5	15

※ 表中の数字は各ピーク高さ



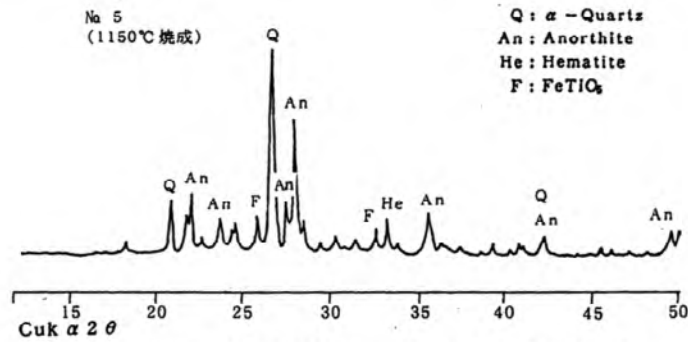


図6. タイル素地 (No. 1, 5) のX線回折図

(4) 溶出試験

直径6cmの円板試験体(1100℃焼成)を用いて、次の方法でCaおよびSO₄の溶出試験を行った。なおCaは原子吸光分析、SO₄はイオンクロマトグラフで測定した。

1. 蒸留水で24h浸漬(50℃)
2. 蒸留水を1日1回取り替え、7日後測定
3. N/100H₂SO₄で24時間浸漬(50℃)

方法1は初期の溶出量、方法2は溶出の減少量、方法3は酸性雨のようにPHが低い場合の溶出量を調べたものである。

その結果、方法1ではどの素地もCa:SO₄の比はほぼ1:1であった。これは素地中に残存する無水石膏が溶出していると思われる。方法2のCa溶出量は方法1にくらべて、大きな減少はみられなかった。方法3では方法1の2~7倍のCaの溶出量があった。

石膏は肥料として利用されることもあり、今回試験した素材を外装タイルや歩道用敷石に用いた場合も植物への悪影響はないと考えられる。

表10. タイル素地溶出試験

	方法 1		方法 2	方法 3
	Ca モル × 10 ⁻⁵	SO ₄ × 10 ⁻⁵	Ca モル × 10 ⁻⁵	Ca モル × 10 ⁻⁵
No. 1	5.87	6.95	4.83	41.7
No. 2	5.69	7.41	4.19	37.3
No. 3	17.4	16.9	14.9	49.0
No. 4	11.1	11.2	5.90	38.0
No. 5	26.6	26.4	22.3	47.8
No. 6	21.8	21.7	11.3	43.9
No. 7	29.4	45.8	28.2	58.1
No. 8	16.4	16.4	16.8	57.6

3-2. タイル素地への利用試験Ⅱ(カレットの利用)

焼成中のSO_xの発生を少なくするには、可能な限り低温(1000℃以下)で焼結させる方が良くと考え、カレット(屑ガラス)との混合試験を試みた、なお今回の試験では、カレットの代用として、陶磁器釉薬用ガラス粉を使用した。

表 11. ガラス粉の成分

成分	%
SiO ₂	71.97
Al ₂ O ₃	1.78
Fe ₂ O ₃	0.06
TiO ₂	0.04
CaO	8.01
MgO	3.68
K ₂ O	0.83
Na ₂ O	11.14
B ₂ O ₃	1.96

まず予備実験として、廃酸中和石膏とガラス粉を組合せ 800、900、1000℃ で焼成し、収縮率を測定した。試験体は乾式プレス (1t/cm²) で成形した直径 2cm の円板試験体を用いた。

廃酸中和石膏、ガラス粉混合試験の結果、900℃ 程度で焼結させるためにはガラス粉は 50% 以上必要であることがわかった。

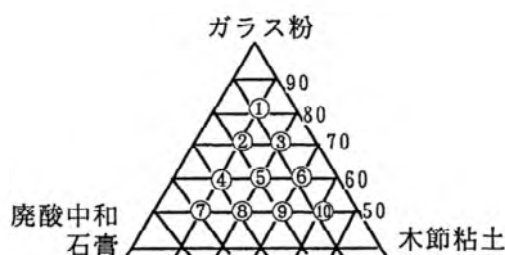
表 12. 廃酸中和石膏、ガラス粉混合試験

調 合		収 縮 率 (%)		
廃酸中和石膏	ガラス粉	800℃ 焼成	900℃ 焼成	1000℃ 焼成
100	0	2.2	3.0	7.2
90	10	2.0	3.0	4.2
80	20	1.8	3.0	3.5
70	30	1.8	2.8	3.5
60	40	2.0	2.8	4.2
50	50	2.0	2.8	4.3
40	60	2.6	3.2	6.4
30	70	3.3	3.7	8.0
20	80	8.5	8.7	9.7
10	90	12.6	11.5	5.0

※ 表中の○印は一応焼結したと認められるもの

次に廃酸中和石膏とガラス粉だけでは可望性が不充分なので、木節粘土を加えた系で調査を行った。

表 13. タイル素地への利用試験Ⅱ：調査



No.	原料	ガラス粉	廃酸中和石膏	木節粘土
1		80	10	10
2		70	20	10
3		70	10	20
4		60	30	10
5		60	20	20
6		60	10	30
7		50	40	10
8		50	30	20
9		50	20	30
10		50	10	40

表 14 に焼成体の収縮率と吸水率、表 15 に 800℃、900℃ 焼成体表面の X 線回折試験結果を示す。

表 14. タイル素地利用試験Ⅱ：収縮率，吸水率

Sample No.	800℃ 焼成		900℃ 焼成		1000℃ 焼成	
	収縮率	吸水率	収縮率	吸水率	収縮率	吸水率
1	8.5%	5.3%	11.0	0.2	10.1	0
2	3.7	12.8	6.1	8.5	11.7	0
3	4.4	10.7	6.9	4.8	8.4	0
4	2.9	12.7	3.0	12.6	8.5	6.3
5	4.0	11.9	4.2	11.1	8.0	5.1
6	4.0	11.0	6.2	6.8	6.9	4.2
7	2.9	17.1	3.0	14.4	4.7	14.1
8	3.5	15.1	3.7	13.9	3.9	14.0
9	4.4	12.6	6.3	8.2	6.6	7.9
10	2.8	13.1	6.6	6.3	6.9	5.6

※ 表中の○印は一応焼結したと認められるもの

900℃ 焼成以下では木節粘土とガラス粉の少ない調合物は焼結しないが、他はほぼすべて一応焼結したと認められた。生成鉱物はタイル素地への利用試験Ⅰの場合とかなり異なり、 α -クリストバライト、 α -石英、ジオプサイト、ネフェリン、ヘマタイト、無水石膏等が認められた。

表 15. タイル素地利用試験Ⅱ：生成鉱物

No.	焼 成 温 度		
	800℃	900℃	
1	Cr, Q, D, H	D, N, Cr,	Cr : α -クリストバライト SiO_2 Q : α -石英 SiO_2 D : ジオプサイト $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{SiO}_3)_2$ N : ネフェリン $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ A : 無水石膏 CaSO_4 H : ヘマタイト Fe_2O_3 G : ガラス質
2	Cr, Q, D, H	D, N, Cr,	
3	Cr, Q, D, H	D, N, Cr,	
4	Cr, Q, D, H	D, N, Cr, H, Q	
5	Cr, Q, D, H	D, N, Cr, H, Q	
6	Q, A, Cr, H, G	D, N, Cr, H, Q	
7	D, A, N, H, Q, Cr	D, N, Cr, H, Q, A	
8	A, Q, D, N, H, Cr, G	D, N, Cr, H, Q, A	
9	A, Q, H, Cr, G	D, N, Cr, H, Q, A	
10	Q, A, H, G	D, N, Cr, H, Q, A	

3-3. タイル素地への珪砂混合試験

タイル素地への利用試験Ⅰより No. 5 の調合を選び、トロンメルで大合せしタイル用坯土を作製した。この坯土に珪砂を加え、1170~1190℃で焼成した。この試験は透水性タイルを意図したものである。結果を表 16 に示す。

試験の結果、透水性を有する素地は曲げ強度がかなり低く (20kg/cm²以下)、強度と透水性を両立させる素地を作製することはできなかった。

また珪砂の他に陶磁器クズ (10~3.5メッシュ) も添加してみたが、焼成体表面の平滑性に欠ける欠点を生じた。

表 16. タイル素地への珪砂混合試験

調 合	1170℃ 焼成				1190℃ 焼成			
	焼成収縮 (%)	曲げ強度 kg/cm ²	摩耗減量 g	透水性	焼成収縮 (%)	曲げ強度 kg/cm ²	摩耗減量 g	透水性
タイル坯土 (T) 単味	11.7	575	0.02	×	7.8	342	0.03	×
珪砂 3号 : T = 1 : 1	2.2	6		○	1.7	9		○
” = 2 : 1	0.1	2		○	-0.3	5		○
珪砂 4号 : T = 1 : 1	3.2	13	0.06	○	2.7	19	0.04	○
” = 2 : 1	0.2	5		○	0.3	15	0.11	○
遠州砂 : T = 1 : 1	5.7	118	0.03	×	3.0	95	0.02	×
” = 2 : 1	2.5	68	0.07	△	2.6	82	0.03	×
微砂 : T = 1 : 1	7.5	163	0.03	×	5.8	118	0.03	×
” = 2 : 1	6.7	123	0.05	×	6.4	104	0.03	×

※ 曲げ強度, 摩耗減量は JISA5209 に基づいて試験を行なった。

3-4. 大型タイル試験体の試作

タイル素地への利用試験 I から No. 5 の調合を選び大型試験体 (20×20×1.2cm) を乾式プレス成形 (250kg/cm²) し、1100~1200℃ で焼成した。No. 5 の調合を再掲する。

{	廃酸中和石膏	30%
	越知谷陶石	15%
	土橋陶石	15%
	福島長石	10%
	木節粘土	30%

焼成体の物性値を表 17 に示す。

表 17. 大型タイル物性値

	曲げ破壊荷重	吸水率	摩耗減量
1100℃ 焼成	16.5 kg/cm	19.4 %	0.19 g
1150℃ 焼成	24.9	13.6	0.14
1180℃ 焼成	32.8	0.1	0.02
JISA5209 床タイル規格	12.0 kg/cm 以上	10.0 % 未満	0.1 g 以下

※ 1200℃ 焼成体は発泡, 軟化したので測定から除外した。

1180℃ 焼成で JISA5209 床タイルの規格を満足するタイル素地を作製することができた。しかし 1150℃ 焼成では規格を満足せず、1200℃ で焼成では試験体が発泡、軟化するので焼成温度巾は 20~30℃ しかないという問題点がある。

次に 2 で行なった試験と同様の方法で、タイル素地焼成中の硫黄酸化物を捕集、定量した。その結果、図 7 に示すように廃酸中和石膏単体の場合 (図 5) より、100℃ 近く低い温度から SO₄ が発生した。

また作業環境への影響をみるため、タイル素地を電気炉 (試験用大型カンタル炉) で昇温加熱し、その炉上 50cm での硫黄酸化物濃度を測定したところ、一般環境大気中の約 500~1000 倍の濃度

の硫黄酸化物が検出された。

したがって、廃酸中和石膏をタイル等の窯業原料として利用し、950℃以上に加熱する場合、何らかの排ガスの処理が必要と考えられる。

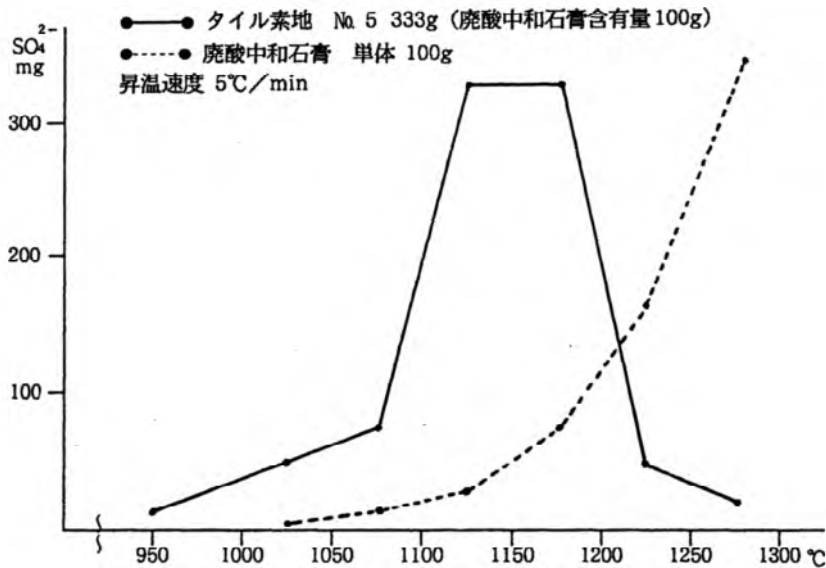


図7. タイル素地焼成中のSO_xの定量

4 まとめ

廃酸中和石膏はチタン鉱石溶解のため利用する濃硫酸の最終中和物であるため、主成分の2水石膏の他、チタン、鉄分をかなり多く含んでいる。このため、茶褐色を呈するという色の特徴とともに、単体で焼成するとペロブスカイト (CaTiO₃) を生成する、一般の石膏に較べ約200℃分解温度が低いという熱的性質をもつ。

石膏を媒融剤として陶磁器に添加することはまれに行なわれるが、その使用量は少ない。

本章では廃酸中和石膏をできるだけ多量に使用すべく、含有量30%のタイル素地を試作し、JISの規格を満足することができた。ただ問題点も多い。すなわち、

- 1) 色が限定される。(茶～チョコ色)
- 2) 焼成温度巾が狭い。
- 3) 焼成中、有害な硫黄酸化物が発生する。

等である。

廃酸中和石膏の含有量の多い窯業製品を実用化するためには、特に3)の問題点に対する対策を充分考える必要があると思われる。

付記 本研究の一部は、三重県環境科学センターと共同で行なったものである。

参考文献

- 1) 排煙脱硫石こうの品質・利用と運転技術上の実態に関する調査研究報告書, 財団法人 電力中央研究所ほか (昭和54年)
- 2) 石こう有効利用分野調査報告書, 通商産業省 (昭和54年)
- 3) 素木洋一, セラミック外論 (3), 窯業協会

伊賀地域に産する原料の品質管理技術と新製品開発の研究指導 伊賀粘土による鑄込泥漿の性状について（第1報）

伊賀分場 青島忠義 北川幸治
谷本藤四郎

1. まえがき

伊賀焼製品は、耐火性を生かした地元の陶土を利用した伊賀焼陶磁器工業協同組合製粘土（工組粘土）及び地区の一、二の製土業者によって生産された陶土を使用して製造されている。この地区の粘土はその特性により、動力成形には良いが鑄込成形には不向きだといわれ、二、三の業者しか鑄込成形は行われていない。

そこで、地元粘土の配合比などの基礎試験をして、加圧鑄込で伊賀焼としての土味を生かした素地を調整することを目的とした。

その結果の一部を報告する。

2. 実験

2.1 使用原料

原料は現業の伊賀焼陶磁器工業協同組合製粘土（工組粘土）を主体にして、Mふるい土（60目下）、Mふるい土（素焼）、S鉦業製ふるい土、S鉦業製ふるい土（素焼）を配合した。

2.2 鑄込土の配合比

鑄込土の調合表を表1に示す。

2.3 鑄込性状試験

鑄込泥漿は、解膠剤として、けい酸ソーダを外割で、また所定の試験調合の原料及び水分量の水をポリ容器に入れて混合した後、攪拌機で攪拌して調整した。粘性の測定はB型粘度計で、初期、1日後、4日後と行った。

結果は表2に示す。

3. 実験結果と考察

解膠剤、けい酸ソーダの添加量は0.4~0.5%とし、泥漿水分は30%前後にした。粘性からみるとC、Dぐらいが適当に思われる。

今後、鑄込性状の諸特性及び鑄込の型の種類、圧力、加圧時間などを考慮して引続き試験を行っていく。

表1 鑄込土の試験調合

原料	試料	A	B	C	D	E	F	G	D'	E'	F'	G'
工組粘土		100		50	50	80	70	40	50	80	70	40
Mふるい土 (60目下)			100	50	30			40				
Mふるい土 (素焼)					20	20	30	20				
ふるい粘土 S鉦業									30			40
ふるい粘土(素焼) S鉦業									20	20	30	20

表2 鑄込性状

項目 試料	けい酸 ソーダ (%)	水分 (%)	初期粘性 (ポイズ)	1日後粘性 (ポイズ)	4日後粘性 (ポイズ)
B	0.40	32	600	1200	1200
C	0.40	30	1500	3200	4800
D	0.45	33	1300	1700	4000
E	0.45	33	2700	4500	8300
F	0.45	30	1900	3500	6900
G	0.45	30	900	1500	2800
D'	0.45	30	950	2200	2600
E'	0.45	30	2700	6800	9700
F'	0.45	30	1700	3450	6200
G'	0.45	30	600	1100	2000

試 作 研 究

三 宅 清 路

本年度は、半磁器によるイングレース転写、窯器による化粧技法、リチアによる成形技術等の研究を行ない、食器類への応用を試みた。

これらの結果は、平成元年度発行の三重県窯業試験場試作デザイン集成に記載する。

調 理 用 遠 赤 外 線 放 射 セ ラ ミ ッ ク ス の 開 発 研 究

研究室 国 枝 勝 利

本研究は昭和63年度加速的技術開発支援事業転換技術開発事業で関係開発研究グループを指導して行なったものである。研究内容は、昭和63年度 四日市・桑名 津・伊勢地域加速的技術開発支援事業成果報告書（(財)三重県中小企業振興公社、平成元年2月）P. 6～14に記載した。

内 地 向 け 新 半 磁 器 素 地 の 開 発 研 究

試験課 服 部 正 明

本研究は特定地域中小企業対策臨時措置法に基づく、昭和63年度加速的技術開発支援事業の委託を受け、関係開発研究グループを指導して行なったものである。研究内容は、昭和63年度 四日市・桑名 津・伊勢地域加速的技術開発支援事業成果報告書（(財)三重県中小企業振興公社）P. 15～29に記載した。

3. 依頼試験・設備利用

項 目	件 数	項 目	件 数
定 性 分 析	233	加 工 試 験	35
定 量 分 析	909	水 質 試 験	16
X 線 分 析	221	機 器 使 用	217
物 理 試 験	250	試 料 調 整	202
熱 的 試 験	216	そ の 他	71
焼 成 試 験	441		
顕 微 鏡 試 験	66	合 計	2,877

4. 技術指導

1) 技術相談指導

項 目	内 容	件 数
原 材 料	窯業原材料（陶石、長石、粘土、金属酸化物等）の選定 適正利用法、処理法	49
素 地 ・ 成 形	素地の調整法、成形技術	230
釉 ・ 顔 料	釉・顔料の調整法、配合比の調整	473
窯 ・ 焼 成	窯、炉材、焼成法	101
デ ザ イ ン	デザイン（パターン、形状、着彩法）装飾技法、試作	63
F . C	ニューセラミックス	117
そ の 他	陶磁器に関すること	108
計		1,141

2) 巡回技術相談指導

対 象	巡 回 件 数	指 導 内 容
万古焼、伊賀焼陶磁器 製造業及び瓦製造業	162	原材料、素地、釉薬、デザイン、試作、焼成技術、 低膨張セラミックス、新製品開発、製造技術等について

注) 加速的技術開発支援事業による100回を含む

3) 技術アドバイザー指導事業

対 象	地 区 名	指導企業数	指 導 日 数		指 導 内 容
			アドバイザー	職 員	
陶磁器製造業	北 勢	9	34	17	製品開発 2
	伊 賀	1	6	3	デザイン 3
	南 勢	0	0	0	管理技術 5
計		10	40	20	

4) 転換技術開発事業に係る技術指導

テ ー マ 名	期 間	参加企業数	参加研究員	担 当 者
調理用遠赤外線放射 セラミックスの開発研究	63.7～元.2	2	4	国枝勝利
内地向け新半磁器素地の 開発研究	63.7～元.2	2	2	服部正明

5. 講習会・講演会等

1) 講習会・講演会・展示会の開催

名 称	年 月	場 所	人員	内 容
中小企業新技術者研修	63. 8	窯 業 試 験 場	20	窯業過程 36時間
先端技術開発講演会	63.11	窯 業 試 験 場	34	低膨張セラミックス
実技講習会	元. 3	窯 業 試 験 場	13	上絵付技法
デザイン講演会	元. 3	窯 業 試 験 場	13	陶磁器絵付文様
試作展示会	63. 7	窯 業 試 験 場	40	陶磁器デザイン開発
デザイン講演会	63. 5	伊 賀 分 場	18	研究成果の発表流通とデザイン
デザイン講演会	元. 3	伊 賀 分 場	22	試作品の発表と指導
陶磁器試験研究機関作品展	63.11	北 勢 地 域 地 場 産 業 振 興 セ ン タ ー	700	作品の展示

2) 客員研究会の開催

名 称	期 間	講 師	内 容
人工粘土研究会	元. 1 (2日)	名古屋工業技術試験所 主任研究官 渡村信治	人工粘土と天然粘土
セラミックス複合材料研究会	元. 2 (1日)	名古屋工業技術試験所 主任研究官 中野喜久男	セラミックスの複合材 料について
複合化技術研究会	元. 3 (1日)	名古屋工業技術試験所 主任研究官 中村 守	金属・セラミックスの 接合技術
市場動向研究会	元. 3 (1日)	岡三経済研究 産業調査部・第一課長 福岡一郎 外1名	経済の現状と 今後の注目分
製造技術研究会	元. 3 (1日)	稲垣技術事務所 所長 稲垣甲子郎	陶磁器の製造技術

6. 試験場留学生の指導

名 称	期 間	人員	内 容	担 当 者
留 学 生	63.6~63.12	3	釉調整技術	水谷 了介 国枝 勝利

7. 63年度に設置した試験研究設備

機 器 名	メ ー カ ー ・ 型 式	仕 様	備 考
赤外線放射率 測定装置	日本電子(株) JIR-5300型 本体で構成	FTIR JIR-5300 赤外線放射測定ユニット IR-DAS200型 MCT検知器付 黒体炉4基	
超微粉化装置	三井三池化工機(株)製 MA-ISE-X型 混式バッチ式 アトライター	ゴムライニング タンク容量5.5ℓ 最大処理容量2.4ℓ	
真空乾燥器	東京理化器械(株)製 VOS-450D型	内容積 91ℓ (450mm角) プレート加熱式 ヒーター容量 180W×3 水分除去装置 UT-50付	
全自動カンタル 小型電気炉	中外エンジニア リング製 N20/HR型	炉内寸法 280×280×280 (mm) 最高1340℃, 10KW	
全自動SiC発熱体 小型電気炉	(株)羽根田商会製	炉内寸法 300×400×250 (mm) セラミックボード炉壁 AC200V 単相 常用1350℃, 最高1500℃	
カラービデオプリンター	ソニー製, UP-5000	本体MG-68K接続ケーブル付	

三重県窯業試験場年報

昭和63年度 (vol.23)

発行日 平成元年10月2日

発行 三重県窯業試験場
三重県四日市市東阿倉川788
電話 0593-31-2381