

“朱泥焼”生^キ素^ジ地の黒変
防止に関する研究(第1報)

Study on The Black Change of "Shudei Yaki" Green Body Surface
and Its Prevention Method

1966. 1. 20.

三重県窯業試験場

小沢卯三郎・後藤繁策・林君也

橋本錦吾・水谷了介

三重県工業試験場

中村八十八・出口鉄生

目 次

1. まえがき	1
2. 実情調査	2
2.1. 実情聴取	2
2.2. 現地視察	3
2.2.1. “朱泥焼”急須の製造工程	3
2.2.1.1. 原料	3
2.2.1.2. 練土調整	4
2.2.2. 成形および乾燥	5
2.2.3. 焼成	5
2.3. 生素地の黒変に関する留意事項	5
3. 解析的研究	7
3.1. 黒変物質の解析	7
3.1.1. X線回折	7
3.1.1.1. 試料および処理	7
3.1.1.2. 予想物質	7
3.1.1.3. 使用機器および回折の条件	8
3.1.1.4. 回折図	8
3.1.1.5. 考察	8
3.1.2. 化学反応的試験	11
3.1.2.1. 試料	11
3.1.2.2. 実験	11

3.1.2.3. 考察	12
3.1.3. 定量分析的試験	12
3.1.3.1. 比色法による予備試験	13
3.1.3.1.1. 比色分析による予備試験(Ⅰ)	13
3.1.3.1.2. 同上 (Ⅱ)	13
3.1.3.1.3. 同上2実験結果の考察	13
3.1.3.2. 確定試験	13
3.1.3.2.1. 分析方法	13
3.1.3.2.2. 結果	14
3.1.3.2.3. 考察	14
3.1.3.3. 原料中の可溶性MnおよびAlカリの定量	15
3.1.3.3.1. 試料	15
3.1.3.3.2. 実験	15
3.1.3.3.3. 考察	15
4. 再現的研究	16
4.1. 定臭観察	16
4.1.1. 定臭	16
4.1.2. 試料および試験体	18
4.1.3. 試験期間	18
4.1.4. 各定臭における設置場所と試験方法	18
4.1.5. 結果	19
4.2. 特定条件下における観察	25

4.2.1.	大気の流れを制限した場合の天日乾燥試験	25
4.2.1.1.	実験装置	25
4.2.1.2.	実験方法	26
4.2.1.3.	結果	26
4.2.2.	大気の流れを制限しない場合の天日乾燥試験	27
4.2.3.	暗所で大気の流れをできるだけ制限しない場合 の乾燥試験	28
4.2.3.1.	実験方法	28
4.2.3.2.	結果	29
4.2.4.	考察	29
4.2.5.	特定光線の影響試験	29
4.2.5.1.	紫外線照射による試験	29
4.2.5.2.	赤外線照射による試験	30
4.2.6.	考察	31
5.	総括（黒変現象の原因と過程について）	31
6.	乾燥装置について	33
6.1.	乾燥室の設計基準	33
6.1.1.	乾燥工程と乾燥室の収容力基準	33
6.1.2.	“朱泥焼”工場の生産規模の標準	34
6.1.3.	生産規模別に見た乾燥室の収容個数	34
6.2.	屋内乾燥室の設計	36

6.2.1.	乾燥板および乾燥架台の設計	36
6.2.2.	乾燥屋外かくの構造	37
6.2.3.	費用	38
6.3.	屋外乾燥室の設計	38
6.3.1.	構造	38
6.3.2.	費用	39

1. ま え が き

四日市地方で製造される各種陶磁器の中に、赤色で無釉の“朱泥焼”と称ぶ品種がある。製品は主として急須類で、近年これら製造業者の間に「生素地を成形し、乾燥した場合に、その表面が黒変し焼成しても除去できないので、黒^{よう}紺色による不良品が増加して困却している、またその原因はいわゆる公害ガスによるらしい」との聲が著しく高まってきた。続いて「室内乾燥に切換るために県から資金の貸付をしてほしい」との陳情要請があり、一方では公害ガス問題にも影響する情勢となつて来た。

当场ではこの問題を重視し、昨年(昭和40年)7月に一早く取上げ、以後その原因探求と防止対策について鋭意研究を進めて来た。

研究の方法は、まず業界の実情を調査することに始まり、業界技術の吟味、黒変物質の解析、再現的試験による黒変発生条件の探究等にわたる研究手段を平行して実施した。試料(練土、生素地等)はいずれも山勇製陶所提供のものを用了。

その結果、原因は極めて複雑であつて、設備その他の関係で今なお続行中であるが、防止対策については二、三の結論を得た。要旨はすでに県の主管課

(中小企業課)その他の関係業者に口頭で報告,または指導して来たが,ここにそれらの詳細をとりまとめてオ1報として記述し,中間報告とする。

2. 実情調査

2.1. 実情聴取

昨年(昭和40年)8月17日(10.00-12.00)三窯試に関係者代表が集合し,本問題に関する実情の聞取りや,対策に関するオ1回意見交換を行った。

出席者 中小企業課関係 豊田充穂課長補佐

窯業試験場関係 小沢卯三郎場長,後藤繁策試験係長
橋本錦吾研究係長,松井亮作主査

林君也技師

工業試験場関係 中村八十八試験課長,出口鉄生技師

業者関係

赤万古組合長 鈴木末吉氏

生素地組合長 稻垣清一氏

朱泥素地加工業 山田倉太郎氏

焼成業 山勇製陶所 山本進氏

白雲陶苑 井上清氏

(福)製陶所 茂福銀一氏

以上14名

まず小沢場長より会合の趣旨について説明の後,果例と業

春側との話し合いにはいった。業者側の説明の内容を要約すると、「黒変現象は i) 季節的に発生するもので、特に著しいのは3～10月中で特に梅雨や台風時期、あるいは南東の風で曇天や雨天の時に多い。ii) 場所的には、屋外では例外なくまた屋内でも黒くなることがある。特に海蔵川に沿う附近一帯が多く、負弁地方ではほとんど影響がない。iii) 以上の実情より考えて、石油コンビナートのいわゆる“公害ガス”が影響する疑が多い」等であった。

2.2. 現地視察

同日午後、もつとも黒変の著しく発生するといわれる、山勇製陶所および山田倉太郎、稲垣清一の両工場へ赴き、生素地の乾燥を中心とした製造現場を視察し、実情の把握につとめた。

以下はそれらの記録である。

2.2.1. “朱泥焼”急須の製造工程

参考までに代表的な山勇製陶所において見聞した工程を略記すると次のようである。

2.2.1.1. 原料 赤土、長石、弁柄の3種類を使用する。

赤土----- 四日市市の西北部、垂坂山附近に産する赤土原土の精製物である。すなわちこの原土に水を加えて攪拌、解砕し“ふるい”を用いて石、木片等の不純物を除き“沈でん槽”中に貯蔵して静置する(約1週間)。

次にこの上澄液を除いた後、沈降たい積物で小分けにして、素焼の瓦上において天日乾燥し、適当な水分になるまで調製したものである。

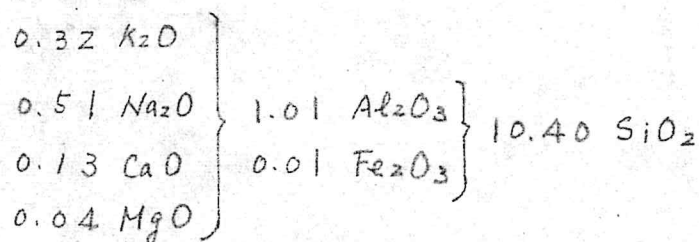
この工程は陶土業者、いわゆる“土や”で行い、成形業者“きいや”へ売渡す。

長石 --- 岐阜県瑞浪市釜戸町産釜戸長石の現地粉碎物である。

釜戸長石 化学分析値一例¹⁾

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg. loss
%	77.63	12.82	0.26	0.90	0.20	3.75	3.94	0.58

示性式



弁柄 --- 岡山市津島、岡田弁柄製造所製、朱興印

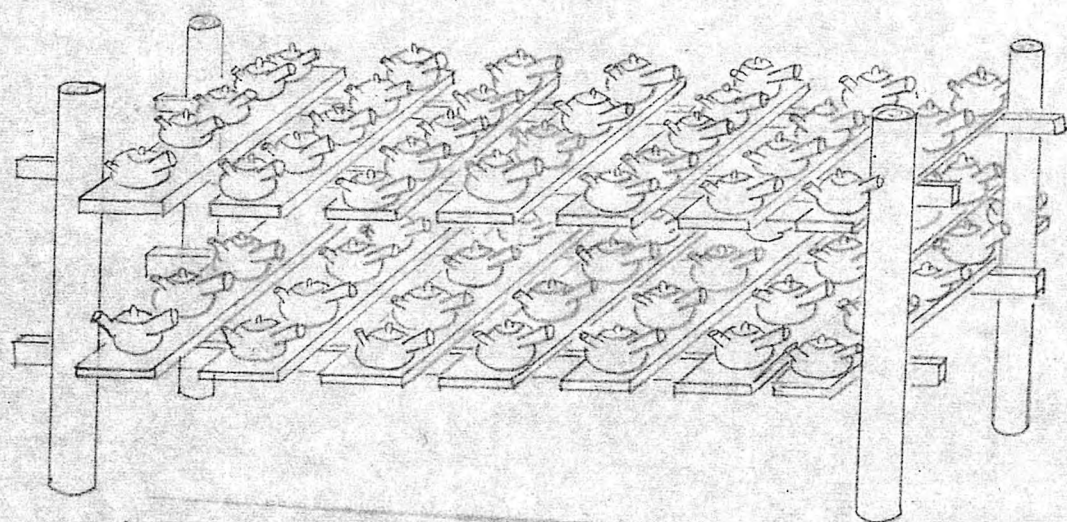
2.2.1.2. 練土調製 釜戸長石(粉)70%, 弁柄30%の混合物を、300 Kg用湿式トロンメルで磨砕混合した後“沈でん槽”中で静澄、上澄液をすて、沈降たい積物を石膏型でさらに脱水する。これを赤土に対して約20%添加して、“真空ドレン機”を用いて混練し練土とする。なおこの混練は1回としている。

2.2.2. 成形および乾燥

調製した素地練土を、手ろくろまたは機械ろくろで成形(水引き)し、ほぼ乾燥(1日位)したところで再びろくろを用いて整形仕上げる。その後別に作成しておいた口、手、茶コシ等を圧着して“つや出し”をし生素地として仕上げる。

成形仕上げした生素地は、屋内または屋外に設置した乾燥棚に並び、1～2日間乾燥した後、さらに印刀で彫刻して完全乾燥する。図1に乾燥棚の一例を示す。

図1 乾燥棚の一例



2.2.3. 焼成

乾燥の終った生素地は、電気炉を用いて約1200℃で酸化炭素(OF)焼成して製品とする。焼成には約10時間をかけている。

2.3. 生素地の黒変に関する留意事項

前記(2.2.2.)乾燥工程において、乾燥中の生素地を

観察し次のような現象を見出した。

a) 黒変の程度は上部になるほど著しく、下部(乾燥板に近い方)は上部に比べて軽少である。

b) 隣接した部分、あるいは急須の手、口等の陰になるような部分はそれ以外ほど黒変が進んでいない。

c) 乾燥棚の表側およびこれに近いもの程、裏側(表側より暗い)に比べて黒変が進んでいる。

d) 成形後1〜2日経過したものは、まず上部および胴部の外面に黒変が現われて、3日位経過すると目立って著しくなる傾向が認められる。

e) 太陽光線の直射下で乾燥したものは、同じ時間を経過した屋内のものよりも黒変化が著しい。

f) たとえば“暗い部屋の一隅または床下等に偶然”ころがつていた”ものは黒変していない。

以上の結果次のことが推察された。

i) 黒変現象は徐々に進行する。

ii) 太陽光線の強さが増せば、黒変度も増加する。(ただし太陽光線が強いほど大気にさらされる度合も増す)

この事実から、大気中の“公害ガス”の影響をうける度合も確率的に増加するので、それらが影響していることが充分考えられる。しかしこれらの条件の単独か、あるいは相互の相乗作用によるかは断定できない。

3. 解析的研究

3.1. 黒変物質の解析

黒変物質を判定するために、以下のような3の解析的研究を行なった。

3.1.1. X線回折

3.1.1.1. 試料および処理 乾燥黒変した急須を、あらかじめ処理して次のような3試料を準備した。

試料 A ---- 黒変した表面をガラスの破片でできるだけ薄く“かき取った”もの

試料 B ---- 黒変した表面をガラスの破片で取除いた内部の素地

試料 C ---- 上記 A をエレマ電気炉を用い、約 1200°C で酸化炭素(CO)で焼成したもの

3.1.1.2. 予想物質 黒変を与えると思われる物質は FeS (硫化鉄Ⅰ), FeS_2 (硫化鉄Ⅱ, パイライト), FeO (酸化鉄Ⅰ), Fe_3O_4 (四酸化鉄), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (硫酸鉄Ⅰ), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (硫酸鉄Ⅱ), MnO (一酸化マンガン), MnO_2 (二酸化マンガン) 等と一応仮想してそれ等について検討した。もし“公害ガス”の影響なら硫化物であり、清浄な空気なら酸化物であろうと推測したからである。これらの d および 2θ を表 1 に示す。

表1. 黒変を与えらると思われれる仮想物質の d および 2θ , I ²⁾.

黒変を与えらると思われれる仮想物質	d			2θ			I		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
FeS	2.06	2.97	2.65	56.1	38.1	42.9	75	25	25
FeS ₂	1.63	2.70	2.42	72.9	42.0	47.2	62.5	50	30
FeO	2.14	1.51	2.47	53.8	79.8	46.2	40	25	20
Fe ₃ O ₄	2.53	1.483	1.61	45.0	81.6	74.0	62.5	50	40
FeSO ₄ ·7H ₂ O	4.90	3.78	3.23	22.8	29.7	34.9	62.5	40	12.5
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	3.53	6.8	4.75	31.9	16.4	23.5	10	8	8
MnO	2.22	2.56	1.57	51.7	44.5	76.2	30	20	20
MnO ₂	3.11	2.40	1.62	36.3	47.6	73.4	25	12.5	12.5

3. 1. 1. 3. 使用機器および回折の条件(上記試料3種共通)

使用機器 理学電機工業(株)製(名工試にて借用)

条 件 ターゲット, Fe; 管電圧, 30KV; 管電流, 8mA;
フィルター, Mn; Dスリット, 0.2mm; Sスリット, 0.2mm; Rスリット,
2mm; スケールファクター, 4; マルチプライヤ, 1; 時定数, 2;
走査速度, 1%/min; 記録紙速度, 1cm/min;

3. 1. 1. 4. 回折図 図2, 3, 4, に示す

3. 1. 1. 5. 考察 上記の仮想物質のピークはこの条件での回折図には認められなかった。しかし“無い”ということではなく, ごく微量であつたためと考えられる。さらに試料を濃縮すれば現われるかも知れないので, これらをよう化メチレンで重液分離したが,

図2. “朱泥焼”生素地の黒変部分

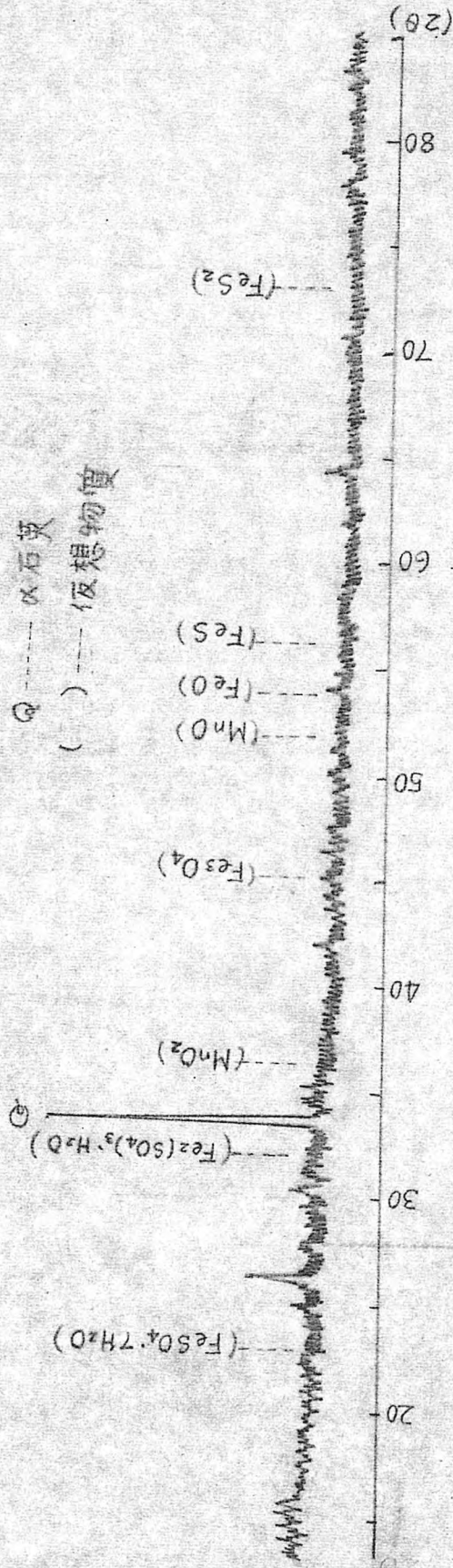


図3. “朱泥焼”生素地の内部

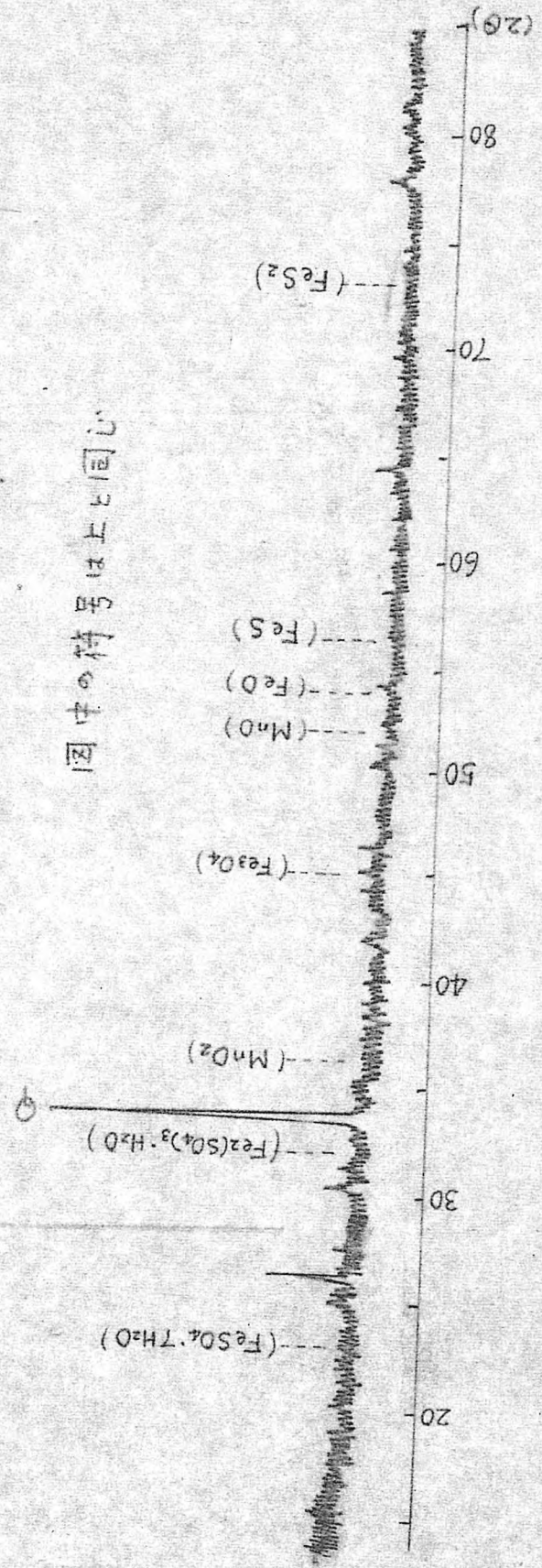
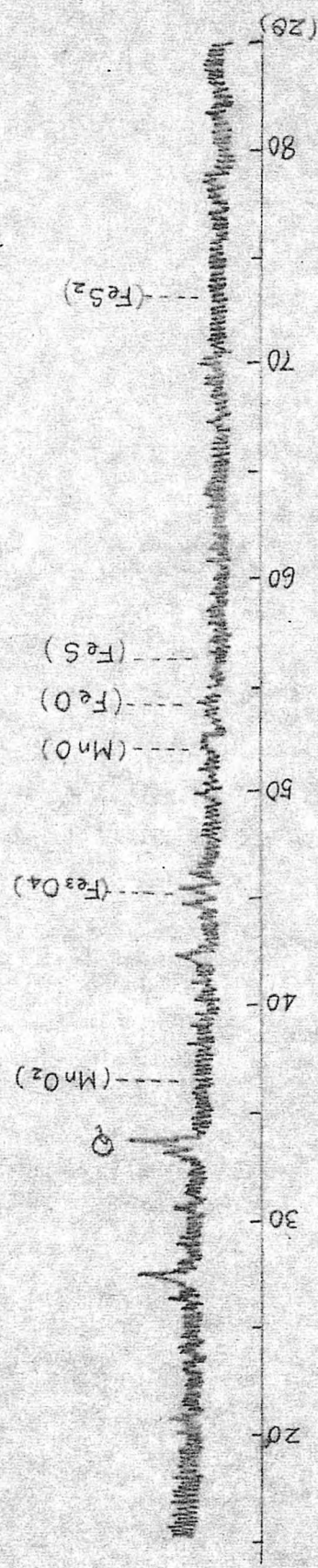


図4. "朱泥焼"生素地の黒変部分と
1200°C 酸化炎焼成したもの

図中の符号は上と同じ



操作上困難なので、この方法による黒変物質の検討は一応中止した。

3.1.2. 化学反的試験

黒変物質を定性し、あるいは“公害ガス”の影影をしらべる一手段として、各種の条件で乾燥した生素地および元の練土等を対象として、化学薬品による化学反的的な実験を試みた。

3.1.2.1. 試料

C --- 黒変した急須の外面(黒変面)

D --- 黒変を起さずに乾燥されたものの外面

E --- 元の生素地練土を、水分含有量25%に調製したもの

3.1.2.2. 実験

1) HCl (塩酸) 処理による反応

i) 試料Cに温稀HCl(1:1)を塗布した場合、直に黒変部は元の色調に変化した。

ii) 試料CをHCl(塩化水素)ガス中にさらすと、i)と同様、元の色調に変化した。

2) H₂SO₄ (硫酸) 処理による反応

i) 試料Cに稀H₂SO₄(1:3)を塗布した場合、ほとんど色調の変化は認められなかった。

ii) 試料Cに濃H₂SO₄を塗布した場合、徐々に元の色調に変化した。

3) Na₂CO₃ (炭酸ソーダ) 処理による反応

白金るっぽの中で、試料 A (先に 3.1.1. で使用したものと同一) と約 10 倍量の Na_2CO_3 と混合溶融し、冷却したものが Mn (マンガン) 特有の青色を示した。

4) SO_2 (亜硫酸ガス) 処理による反応

試料 D を SO_2 中に 2, 3 分さらしたが、黒変は認められなかった。

5) H_2S (硫化水素) 処理による反応

試料 D を H_2S 中に一昼夜放置したが、黒変は認められなかった。

6) メルカプタン処理による反応

試料 D, E およびエーテルメルカプタンとともにデシケーター内に入れて、暗所に約 1 ヶ月間放置したが、黒変は認められなかった。

3.1.2.3. 考察 以上の実験から次のことが推測される。

1) 黒変物質の主成分は、Fe (鉄) か Mn の化合物、あるいはこれらの混合物らしい。

2) SO_2 , H_2S , メルカプタン等いわゆる“公害ガス”中に含まれている単味ガスは、少なくとも実験室内では黒変化をおこさない。

3.1.3. 定量分析的試験

前項 (3.1.2.) の実験から黒変物質は Fe または Mn の化合物と推定されたので、さらに確認するために次のような

定量分析的試験を行なった。

3.1.3.1. 比色法による予備試験 黒変素地の表面と内部とにおける Fe, Mn 量を比較し、それらの分布濃度から解析のいづちを見出すために、先(3.1.)に用いた試料 A, B を用いて次の実験を行なった。

3.1.3.1.1. 比色分析による予備実験(I)

ロタン酸アンモンによる Fe の比色 A および B の一定量をそれぞれ試験管にとり、濃 H_2SO_4 を加え、一夜放置して、水にて稀釈、ろ過し、ろ液にロタン酸アンモンを加えて Fe を比色した。A, B とも Fe 特有の赤褐色を呈したが、濃度は B が A の約 2.5 倍量を示した。

3.1.3.1.2. 同上(II)

過よう素酸カリによる Mn の比色 前述の濃 H_2SO_4 で分解した試料のろ液の一定量に、それぞれ過よう素酸カリを加え、加熱する。A, B とも Mn 特有の微紅色を呈したが、濃度で A が B の約 10 倍量を示した。

3.1.3.1.3. 同上の実験結果の考察 上記の結果より黒変部の主構成物質は Mn 化合物であり、濃度的にいて、素地表面は内部に比べて約 10 倍量も多いことを確認した。

3.1.3.2. 確定試験 上記の予備実験の結果をさらに詳細に確定するために次の分析を行なった。

3.1.3.2.1. 分析方法 試料 A, B を $105 \sim 110^\circ\text{C}$ に乾

燥したものとそれぞれ 0.5g ずつ白金皿にとり、これらに少量の H_2SO_4 および過塩素酸を添加、よく混合し、さらにふつ化水素酸を加えて砂浴上で加熱し、ふつ化水素酸を駆逐する。これに蒸留水を加えて加熱、溶解の後、一定量に希釈して Mn およびアルカリを定量した。

Mn --- 前記の試料溶液を一定量分取し、燐酸および過よう素酸カリを加え、加熱して Mn を酸化させ過マンガン酸カリとし、光電比色計により $525m\mu$ のフィルターを用いて測定した。

アルカリ --- 試料溶液の中から一定量を取り、炎光光度計を用いて、 Na_2O (酸化ナトリウム) は $589m\mu$, K_2O (酸化カリウム) は $768m\mu$ のフィルターで測定した。

3.1.3.2.2. 結果

	Mn (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)
A (105~110°C 乾燥物)	0.80	2.50	1.22
B (同 上)	0.07	2.56	1.22

3.1.3.2.3. 考察 上記の結果から黒変部分の Mn 量は、素地内部に比較して約 11 倍量も多い。その理由として、素地練土中の Mn 化合物はもともと可溶性塩の形であって、乾燥するにしたがって水分とともに毛管現象で表面に移行し、Mn 成分のみがそこに蓄積されたものではないかと推察された。もしこの推察通り可溶性塩であるならば、練土の際に水で抽出でき

るはずであると考え、次の実験を行なった。

3.1.3.3. 原料中の可溶性 Mn およびアルカリの定量

3.1.3.3.1. 試料 L --- 赤土 (2.2.1.1. で使用したもの)

M --- 素地練土 (調合後のもの)

N --- 弁柄 (購入のままのもの)

3.1.3.3.2. 実験 蒸留水を、L および M の 1 Kg に対しそれぞれ 1500 cc, また N の 70g には 300 cc 加え、別々に加熱、攪拌して一夜放置し、抽出液中の Mn およびアルカリ量を上記 (3.1.3.2.1.) の方法によつて分析した。結果を表 2 に示す。

表 2 抽出された Mn およびアルカリ量 (乾燥試料に対する%)

	Mn	K ₂ O	Na ₂ O
L	0.000025	0.00105	0.00355
M	0.000013	0.00374	0.00939
N	0.000199	0.00786	0.02043

3.1.3.3.3. 考察 上記の分析結果から次のことが推察される。前述の分析結果 (3.1.3.2.2.) によると、Mn 量は表面で 0.8%, 内部では 0.07% となっている。すなわち含有 Mn 量の最低は 0.07% であるにもかかわらず、本実験 (3.1.3.3.) の結果 (素地練土より抽出された Mn 量) では、それらに比べてきわめて小さく、0.000013% となっている。この数字だけから考えると、練土中の Mn は完全な可溶性塩で

はないというむじゆんが起る。しかしながら亀谷³⁾によると、水溶性Mnとアルカリが水中に共存する場合は、マンガン酸アルカリを生成し、そのマンガン酸アルカリは過じょうの水で稀釈することによって、大部分は不溶性の MnO_2 (=酸化マンガン)となり、ゆずかに可溶性の過マンガン酸塩を残すことが明らかとされている。よって本実験の場合も、この報告にあてはめればむじゆんはないと考えられる。

4. 再現的研究

実情調査(2.)によって、黒変現象には一応太陽光線および“公害ガス”等が関係していることがわかったが、その他にも複雑な多くの条件が相乗的に影響するはずであるので、実験的には再現が困難である。そこで黒変物質の解析的研究を並行して、次の方法で再現的研究を実施した。

4.1. 定臭観察

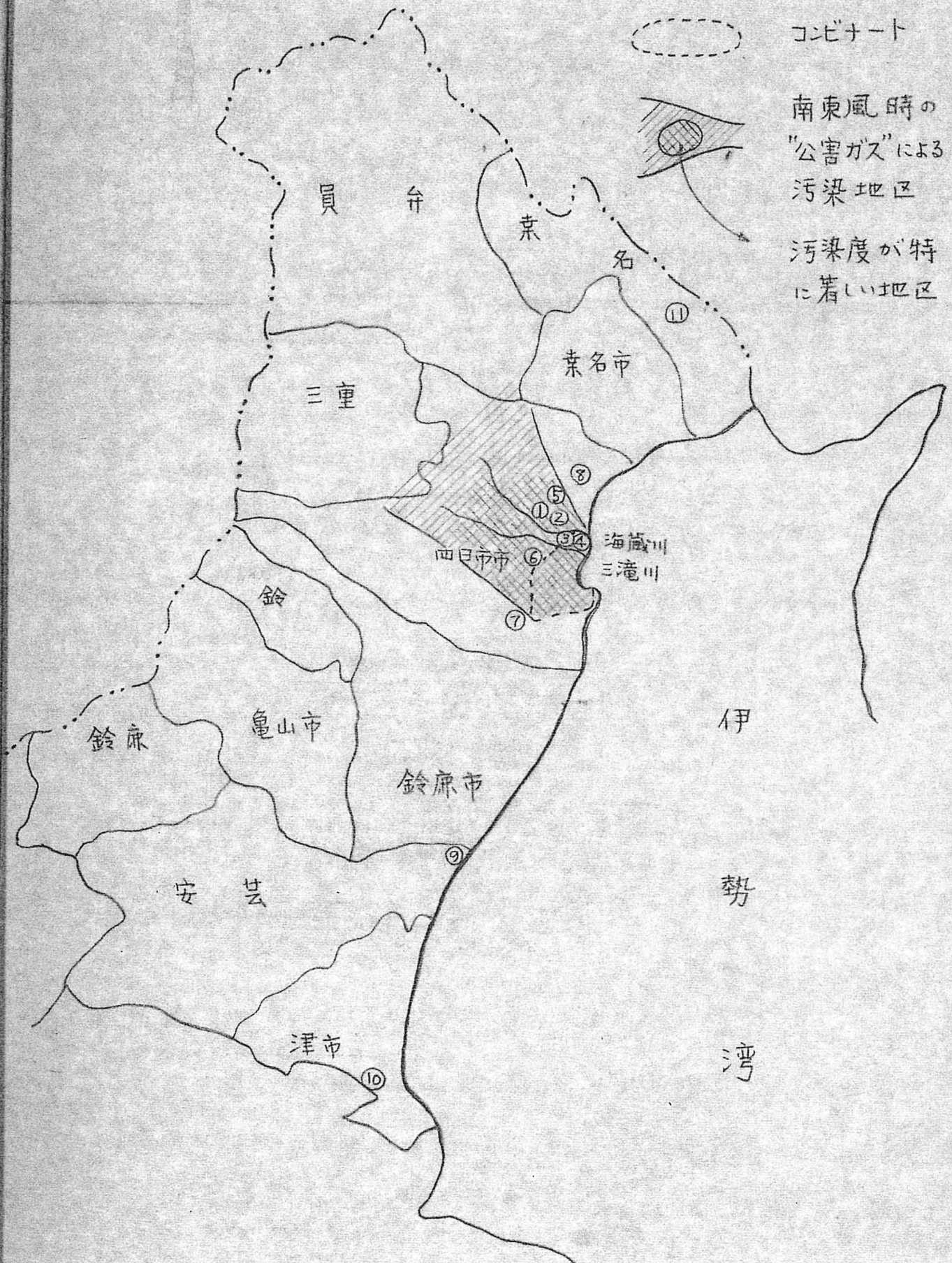
^{アラカン}予め準備した試験体を、“公害ガス”による大気条件をできるだけ異にするとと思われる下記11定臭に配置し、太陽照射条件を一定とした場合の経過時間に対する黒変度の変化をしらべた。

4.1.1. 定臭

図5に各定臭の分布図を示す。すなわち、“公害ガス”による影響が比較的多いと思われる地臭

① 四日市市東阿倉川 ----- 三重県窯業試験場

② “ ----- 山形製陶所



- ③ 四日市市浜一色 ----- 山田製陶所
 - ④ 四日市市午起 ----- 大協石油午起製油所
 - ⑤ 四日市市羽津 ----- 場員H 自宅
 - ⑥ 四日市市堀木町 ----- 場員K 自宅
- "公害ガス"による影響が比較的少ないと思われる地臭
- ⑦ 四日市市日永 ----- 場員K 自宅
 - ⑧ 四日市市西富田 ----- 場員H 自宅
- "公害ガス"の影響がほとんどないと思われる地臭
- ⑨ 安芸郡河芸町東千里 --- 場員G 自宅
 - ⑩ 津市垂水 ----- 場員H 自宅
 - ⑪ 栗名郡長島町 ----- 場員M 自宅

4.1.2. 試料および試験体

試料 --- 水分の含有量を25%一定とした素地練土。

試験体 --- 上記試料を清浄なガラス板上で"たたき法"によつて成形して、 $80 \times 80 \times 6$ mmの試験体とし、以下の諸試験に必要な個数として合計36個を準備した。なお試験出発時の水分は25%一定になるように調整した。

4.1.3. 試験期間

昨年9月13日より10月12日までの1ヶ月間とした。変色の観測は3日、7日、30日経過したものについて行なつた。

4.1.4. 各定臭における設置場所と試験方法

太陽光線の影響を考慮して、下記のように3つの異なる場

と方法とを選定した。ただし、これらの条件は実験室ほど正確にはできなかった。

A. 屋外で太陽光線の直射する所に放置する。

B. 明るい室内に放置する。

C. 暗所(暗室または糸幕の下)に放置する。

ただし A の場合には、試験体を朝持ち出し、夕方屋内にとり入れるようにした。

4.1.5. 結果

各定臭における色調の変化を光電色沢計により測定し、さらに「色の標準」⁴⁾で判定した結果は表 3 のようである。

表 3. 各定臭における経過日数による色調の変化

定臭(No)	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
①	A	3	3	16	5
"	"	3	3	16	5
"	"	7	3	15	4
"	"	7	3	15	4
"	"	30	3	14	3
"	"	30	3	14	4
"	B	3	3	16	5
"	"	3	3	16	5
"	"	7	3	16	4
"	"	7	3	16	4

定算(No)	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
①	B	30	3	15	4
"	"	30	3	15	3
"	C	3	3	15	5
"	"	3	3	15	5
"	"	7	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	5
"	"	30	3	16	5
②	A	3	} 雨にぬらしのため観察できず		
"	"	7			
"	"	30			
"	B	3	3	15	4
"	"	7	3	15	4
"	"	30	4	14	4
"	C	3	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	15	4
③	A	3	3	15	4
"	"	7	4	14	4
"	"	30	雨にぬらしのため観察できず		
"	B	3	3	15	5

定臭(No)	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
③	B	7	3	16	5
"	"	30	4	14	3
"	C	3	3	15	4
"	"	7	3	16	4
"	"	30	3	16	4
④	A	3	3	15	4
"	"	7	雨にぬれたため観察できず		
"	"	30			
"	B	3	3	15	4
"	"	7	3	15	4
"	"	30	3	14	3
"	C	3	3	16	5
"	"	7	3	16	4
"	"	30	3	16	4
⑤	A	3	3	15	4
"	"	7	4	14	4
"	"	30	3	15	4
"	B	3	3	16	4
"	"	7	3	16	4
"	"	30	3	15	4
"	C	3	3	16	4

定臭(No)	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
⑤	C	7	3	16	4
"	"	30	4	14	4
⑥	A	3	3	16	5
"	"	7	3	15	4
"	"	30	3	15	3
"	B	3	3	16	5
"	"	7	3	16	4
"	"	30	3	16	4
"	C	3	3	16	5
"	"	7	3	16	4
"	"	30	3	15	4
⑦	A	3	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	15	4
"	B	3	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	14	5
"	C	3	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	15	4
⑧	A	3	3	16	4

定号(No)	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
⑧	A	7	試 料	給 矢	
"	"	30	3	15	4
"	B	3	3	16	5
"	"	7	3	16	4
"	"	30	3	16	4
"	C	3	3	16	4
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	4
⑨	A	3	3	16	4
"	"	7	3	15	4
"	"	30	4	13	2
"	B	3	3	16	4
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	5
"	C	3	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	5
⑩	A	3	3	16	4
"	"	7	3	16	5
"	"	30	4	13	3
"	B	3	3	16	5

定臭(No)	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
⑩	B	7	3	16	5
"	"	30	3	16	4
"	C	3	3	16	5
"	"	7	3	17	5
"	"	30	3	15	5
⑪	A	3	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	15	5
"	B	3	3	16	4
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	5
"	C	3	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	4

上記の定臭観察結果を総括すると、

a) 全般的に太陽光線の強さとともに黒変度も増加する。

b) 太陽光線を直射したものはいずれも3日目位から表面が黒褐色となり、さらに日を経過するにしたがって、色調も増する。

c) 暗所に放置した11定臭のうち、9定臭(定臭No. ①②③④⑦⑧⑨⑩⑪)は30日経過しても黒変はわずかしが認め

られなかった。その他の2定臭(定臭 No. ⑤ ⑥)については太陽直射を受けたのと同じ程度の黒変を認めた。この差異の生いた一つの原因として大気の流通速度の関連的な影響が考えられた。

以上の結果から次のことが推察される。

i) "公害ガスによる影響は特に感じられない。

ii) いずれの場所でも太陽光線の直射は黒変化作用を加速するらしい。

iii) 大気の流通速度に大きな関係がある。すなわち太陽光線の直射下でなくても、大気の流通が、ある限界を越すと黒変化が起り、両者が同時に作用すると相互に影響を強め合う結果となることが推察される。

4.2. 特定条件下における観察

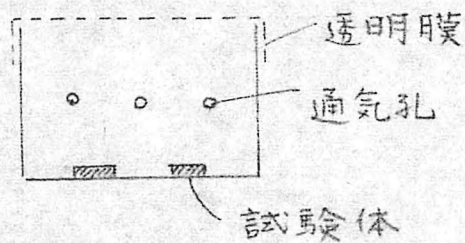
定臭観察試験(4.1.)の結果では、太陽光線や大気の流速が相乗的に作用することを推論した。さらにこの現象を実証するために、大気流をできるだけ制限した状態と、しない状態とに分けて試験体を乾燥し、それぞれにおける直射乾燥と、暗所乾燥との黒変状態を比較した。

4.2.1. 大気の流速を制限した場合の天日乾燥試験

4.2.1.1. 実験装置 大気流を制限するために100×200×80 mm(高さ)の箱(厚紙製)を準備し、この底部に試験体を設置した後、この上部だけを次のような透明膜を張

付けた。(図5参照) 平地に置いた場合、太陽光線だけを自由に入射させるためである。この場合もし完全密閉すると、

図5 乾燥箱



試験体からの水蒸気圧が高
まって、乾燥不能となるので、
図5のように箱の壁面の一方
に直経約3mmの通気孔3ヶ
を設けて徐々に換気ができ

るようにした。なお上記の透明膜としては、ポリエチレン(0.05mm厚)、塩化ビニール(0.09mm厚)、並板ガラス(2mm厚)の3種を用いた。3種の透明板を用いたのは、連続スペクトルをもつ太陽光線の一部中に、もし黒変化に対し最も強く作用する波長の部分があり、一方またこれらの光線透過に関する特殊能として、これらの有効波長部を偶然遮断することがあるかないかを確かめるためである。

4.2.1.2. 実験方法 上記のような試験体を設置した乾燥箱を6ヶ準備し、その中3ヶは屋外で太陽直射下に、また他の3ヶは室内の窓際に静置し、経過日数にともなう黒変の状態を観察した。

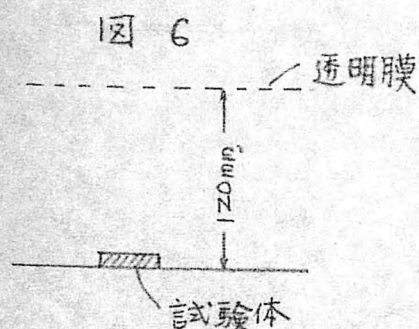
4.2.1.3. 結果 いずれの試験体も、ほとんど黒変は認められなかった。さらに光電色沢計および「色の標準」による判定結果を表4に示す。

表 4. 透明膜下における経過日数による色言図の変化
(大気の流通を制限した場合)

使用した透明膜	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
ポリエチレン	A	3	3	16	5
"	"	3	3	16	5
"	"	7	3	17	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	5
"	"	30	3	16	5
"	B	3	3	15	5
"	"	3	3	15	5
"	"	7	3	16	5
"	"	7	3	16	5
"	"	30	3	16	5
"	"	30	3	16	4

4.2.2. 大気の流速を制限しない場合の天日乾燥試験

前記試験(4.2.1.)の結果をさらに裏付するため、同様の透



明膜下で自然流通のままで乾燥実験を行なった。すなわち平面上に設置した試験体の約120mm上部を、前記試験と同様、3種の透明膜でおい自然流通が可

能にした装置のものについて、直射も屋内とて乾燥も行ない、経過日数に伴う黒変の状態を観察した。図6は本装置を示す。

その結果は表5に示す通り、黒変現象が現われ、黒変の程度は、先に行なった定質観察試験中直射の場合の結果(4.1.5.)とほぼ同程度であつた。

表5. 透明膜下における色調の変化

(大気の流通を制限しない場合)

使用した透明膜	設置場所	経過日数	色 相	明 度	彩 度
塩化ビニール	A	30	3	15	3
ポリエチレン	〃	30	3	15	3
並板ガラス	〃	30	3	15	3
透明膜を 使用しないもの	〃	30	3	15	3

4.2.3. 暗所で大気の流通をできるだけ制限しない場合の 乾燥試験

上記の2実験(4.2.1., 4.2.2.)によつて大気の流速が著しく黒変に影響することを知つたので、次に自然流速下で、太陽光線をほとんど遮断した場合の実験を行なった。

4.2.3.1. 実験方法 屋外に直経85φ×長さ1800mmの石セメント製煙突を水平に静置し、その内部中央に試験体を設置して、時間の経過による黒変の状態をしらべた。

4.2.3.2. 結果 試験体の表面は3日目位から黒変が目立ち、上記天日乾燥試験(4.2.2.)の結果と同じ状態を示した。表6は光電色沢計および「色の標準」による判定結果である。

表6. 暗所で大気の流通を制限しない場合の

経過日数による色調の変化

経過日数	色	相	明	度	彩	度
3	3		15		5	
3	3		15		5	
7	3		16		4	
7	3		16		4	
30	4		14		4	
30	4		13		3	

4.2.4. 考察

以上3項の試験(4.2.1., 4.2.2., 4.2.3.)の結果を総合すれば、黒変化は少なくとも、大気の流速をほとんど制限すれば、上記3種の透明月膜下では黒変化なしに乾燥ができることを知った。

4.2.5. 特定光線の影響試験

黒変現象に対する可視光線以外の波長部の影響も追究するために、次の試験を行なった。

4.2.5.1. 紫外線照射による試験 定長観察(4.1.)

と同一の試験体と、30℃一定の恒温槽中に設置し、その上

方100mmの距離から10Wの殺菌燈で照射させ、時間の経過による変色状態を観察した。殺菌燈を用いたのは紫外線を得るためである。また照射の経路は試験体の乾燥が完了する時間として最高の8時間とした。表7は「色の標準」で判定した試験結果であるが、いずれの試験体にも変色が認められなかった。すなわちこの結果から太陽光線中の紫外線部は黒変に影響がないことを認めた。

表7. 紫外線照射による色調の変化

照射時間(h)	色 相	明 度	彩 度
1	3	15	5
1	3	15	5
4	3	15	5
4	3	15	5
8	3	15	5
8	3	15	5

4.2.5.2. 赤外線照射による試験 前同様の試験体を250Wの赤外線ランプ下、500mmの距離で照射させ、時間の経過による変色状態を観察した。時間は前記同様8時間とした。表8は「色の標準」で測定した値であるが、変色は認められなかった。すなわち太陽光線中の赤外線部もまた黒変に影響はないことを認めた。

表8 赤外線照射による色言周の変化

照射時間(hr)	色	相	明 度	彩 度
1	3		15	5
1	3		15	5
4	3		16	5
4	3		16	5
8	3		16	5
8	3		16	5

4.2.6. 考察

以上4つの試験(4.2.1., 4.2.2., 4.2.3., 4.2.4.)結果を総括すると、次のことがいいうる。

a) 黒変現象は太陽光線(紫外, 赤外線を含む)よりも、大気の流速に大きく支配される。

b) この場合通常の大気の流速程度でも黒変に多大の影響を与える。

c) ビニール, ポリエチレン, 普通ガラス板等で全面的におおって大気の流通を遮断すれば、遮断が不完全でも著しい黒変現象は現われない。

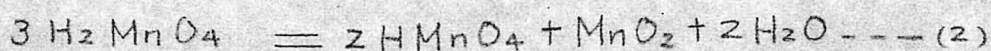
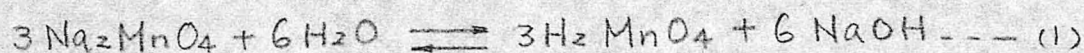
5. 総括

以上の諸試験を総括すると次のようである。

5.1. 黒変現象の原因と過程について

3.1.2., 3.1.3. の化学的検討の結果から考察すると、黒変

を現わす物質は MnO_2 である。これが発生する黒変化の過程については次のように推測される。すなわち元の原料(赤土, 弁柄)中に水溶性 Mn 化合物が含有されている。これらと長石とを調合してトロンメルで湿式細磨した場合には、長石中のアルカリが多少とも抽出されるので、含有された水溶性 Mn 化合物と反応して Na_2MnO_4 (マンガン酸アルカリ) を生成し、さらに加水分解を起して $NaMnO_4$ (過マンガン酸塩) と MnO_2 とに分離すると見なされる。この $NaMnO_4$ は素地練土を水引き(成形)し、乾燥する場合、素地練土中の過じょうのアルカリ塩によって徐々に還元され安定な Na_2MnO_4 を形成する³⁾。この Na_2MnO_4 は含水結晶 ($Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$ または $Na_2MnO_4 \cdot 7H_2O$) であるため大気中に放置すれば徐々に結晶水を失って無水物になろうとする。また大気中の蒸気圧が大きくなれば、無水物が湿分を吸収して次式(1)の如く



H_2MnO_4 (マンガン酸塩) となり、この H_2MnO_4 は式(2)の如く分解して $HMnO_4$ (過マンガン酸) と MnO_2 を分離して行くから、素地の表面に MnO_2 を蓄積するものと思われる。

上記の考察をさらに普言すれば、透明膜において大気の流通を制限し乾燥した場合には、 Na_2MnO_4 の含水結晶の蒸気圧と透明膜容器内の蒸気圧とがほぼ平衡の状態下におかれるので、 Na_2MnO_4 はそのまゝの状態でも乾燥されるから黒変現象はおこ

らない。

なお透明膜内で乾燥した試料を外気に放置すれば徐々に黒変現象があらわれる。

6. 乾燥装置について

以上の基礎的研究によって、“朱泥焼”生素地を黒変せずに乾燥する方法としては、i) 室内(比較的暗所)における加熱乾燥法。ii) 天日を利用するならば、透明膜の“おおい”内でできるだけ大気流を遮断して行なう乾燥法。が適当であることを知ったので、次にこれらの装置の具体的な設計について記述する。ただし、装置の規模については、採用する工場の生産量と工程に応じて変化せなければならないので、二、三の標準を示すこととした。

6.1. 乾燥室の設計基準

6.1.1. 乾燥工程と乾燥室の収容力基準

乾燥工程を便宜上、次の二期に大別して考える。

その第1期は成形(ろくろ水引き)から仕上げ(かんな削り、口、その他の付属部分品付け、彫刻等)に至る間である。この間は成形品を仕上げるに最適な石更さまでに脱水させる工程で、急激な乾燥を避け、かつ種々な仕上げ作業でこの乾燥工程の間で断続して行なわねばならないので、成形品を乾燥室に連続的に入れることはない。これを1個の成形品について、¹延乾燥時間で計算すると約8時間と見られる

ので、乾燥室としては少なくとも1日分の成形品の個数の約 $\frac{1}{3}$ が常に収容できうるだけの容量を必要とすることとなる。

オ2期は仕上げを終了したものを完全に乾燥する時期である。やはり急乾燥を避け、約2日をかけて乾燥すると、オ1期のように作業が迷々続し、出し入れすることもないので、乾燥室としては少なくとも2日間の仕上げ品を全部収容できうるだけの容量を必要とする。

6.1.2. “朱泥焼”工場の生産規模の標準

当地“朱泥焼”を専業とする工場を生産規模から大別し、それらの代表的な能力データを上げると表9のようになる。

表 9 代表的工場の生産規模

規模別の区分	A	B
成形、仕上げエ の差欠 (人)	10~13	4以下
製品種類	1合急須 (容量0.18ℓ)	同 左
月産数量(個)	12,000	1,000~1,500

また1人1日当りの作業量から見ると、成形エでは170個、仕上げ(加エ)エでは50個程度である。

6.1.3. 生産規模別に見た乾燥室の収容個数

上記(6.1.1., 6.1.2.)の基準数を用い、規模別A, Bについて、それぞれに必要な乾燥室の収容能力を計算すると、次のようになる。

〔規模 A の場合〕

成形および仕上げ工の総数 13 人とすれば、前者は 3 人、後者は 10 人に振分けられる。

何となれば 3 人の成形工による月間総生産数は、

$$170 \text{ 個} \times 3 \text{ 人} \times 25 \text{ 日 (月間平均実働日数)} = 12,750 \text{ 個}$$

ロスを見て 12,500 個となる。これを 1 人 1 日 50 個の能力をもった仕上げ工が担当すれば、 $12,500 \text{ 個} \div 25 \text{ 日} \div 50 \text{ 個} = 10 \text{ 人}$

となり成形工 3 人と合計し 13 人となるからである。

さて 10 人の仕上げ工による 1 日の作業量は、

$$50 \text{ 個} \times 10 \text{ 人} = 500 \text{ 個} \text{ ----- (1)}$$

また 3 人の成形工による 1 日の作業量は、

$$170 \text{ 個} \times 3 \text{ 人} = 510 \text{ 個} \text{ ----- (2)}$$

よってこの場合の乾燥室の収容個数は少なくとも、

$$(1) \times 2 \text{ 日分} = 1000 \text{ 個}$$

$$(2) \times \frac{1}{3} = 170 \text{ 個}$$

の合計 1170 個 $\div$ 1200 個分となる。

〔規模 B の場合〕

総数が 4 人とすれば、A の場合と同じく成形工が 1 人に対して仕上げ工は 3 人という振分けが適当である。

よってそれらの 1 日の作業量は、

$$50 \text{ 個} \times 3 \text{ 人} = 150 \text{ 個} \text{ ----- (3)}$$

$$170 \text{ 個} \times 1 \text{ 人} = 170 \text{ 個} \text{ ----- (4)}$$

よって乾燥室の収容個数は少なくとも、

$$(3) \times 2 \text{ 日分} = 300 \text{ 個}$$

$$(4) \times \frac{1}{3} = 57 \text{ 個}$$

の合計、 $357 \text{ 個} \div 360 \text{ 個分}$ となる。

6.2. 屋内乾燥室の設計

6.2.1. 乾燥板および乾燥架台の設計

急須の乾燥では図1に示したように、乾燥板(木製)に20個宛並べたものを単位とし、これを数段に区切られた鉄架台に棚状に差込む方式が便利である。今乾燥板の1枚の寸法を 巾200×長さ970×厚さ8(mm)とすれば、上記計算(6.1.3)による個数をも一度にとう載せさうな架台の寸法は次の通りであり、外観は図7、8のようになる。ただし骨となる部分は60mm L型鋼、段は約20mm φの軟鋼製パイプを使用し、L型鋼相互はボルトナット締めで、またパイプはL型鋼へ止めて取はつし可能とする。

[Aの場合]

乾燥板を1段につき、横へ5枚並らべ、6段を1単位の架台とすれば、 $20 \text{ 個} \times 5 \text{ 枚} \times 6 \text{ 段} = 600 \text{ 個}$ となる。

よって架台1台の寸法は、

$$\begin{aligned} \text{長さ: } & \{200 \text{ mm (板巾)} + 50 \text{ mm (間隔)}\} \times 5 \text{ 枚} + 50 \text{ mm (最終間隔)} \\ & + \{60 \text{ mm (L型鋼巾)}\} \times 2 \text{ 本} = 1420 \text{ mm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{高さ: } & \{230 \text{ mm (パイプの上下間隔)} + 20 \text{ mm (板厚)}\} \times 6 \text{ 段} + 400 \text{ mm (最下段下)} \\ & = 1900 \text{ mm} \end{aligned}$$

巾(奥行): 650 mm

従って今所要の1200個用には、この単位となる架台を横に2架並べればよい。

〔Bの場合〕

1段につき、横が5枚並べて、5段積でよい。

$$20個 \times 5枚 \times 5段 = 500個$$

計算値360個(6・1・3・)には充分の余分があるので、架台は1架で充分である。Aの場合と同様に架台の寸法を求めれば、

長さ、巾: Aの単位架台と同様

$$高さ: (230mm + 20mm) \times 5段 + 400mm = 1650mm$$

6.2.2. 乾燥室外かくの構造

上記架台よりやや大きい外かくとする。外かくの骨材は木製柱を用い、これの壁と天井はラス(または竹糸網)で下地をつくり、さらにこれらの内面より耐火製ボードを張付けるかまたはモルタル塗装とする。床はコンクリート^{タタ}叩き、天井は中央部に亜鉛引鉄板で直経200mmのダクト1個を設け、自然通風によって湿分の脱出を図る。加熱は電熱式とし、床面に所要のニクロム線ヒーターを、できるだけ広く分布させるように設置する。室内温度を約60~80°Cに保つために必要な所要電力は、Aの場合は200V、15~20KW; Bの場合では同6~8KWとなり、調節には壁面にサーモスタット1個を設置すればよい。

6.2.3. 費用

以上の構造機能を有する乾燥室に必要な費用は次のとおりである。

品 名	単価(円)	A の 場 合		B の 場 合	
		数 量	価 格(円)	数 量	価 格(円)
乾燥室(タクト内外装 引戸)	11,000/m ²	7.2m ²	79,200	3.4	37,400
同上柱材	1,050	12本	12,600	6本	6,300
下地壁材一式	1,600/3.3m ²	8.66m ²	4,147	4.5m ²	2,160
床コンクリート一式	2,700/3.3m ²	5m ²	4,100	2.5m ²	2,100
耐火ボード	1,600/3.3m ² ただし加工費とも	12.04m ²	5,780	6.15m ²	2,950
電熱装置一式		一式	120,000	一式	50,000
乾燥架台(含乾燥板)	30,000/架 台	2架	60,000	1	30,000
合 計			285,827		130,910

6.3. 屋外乾燥室の設計

6.3.1. 構造

一種のビニールハウスのようなもので、その内部に屋内同様の乾燥架台を設ける。この装置は上記屋内乾燥室をもつ工場が、夏期等に天日乾燥を行ないたい時に、架台をそのまま利用できるように設計した。すなわちこれら架台の立端より外部に向つて、棒の延長(一方につき約50mm)を行ない、この先端でビニールカバーを支える。(新規に棒をつくらなくてもよい)
また出し入れ口は、このビニールカバーの正面中央部を縦に割り、ボタン

止め（またはフスナー止め）とする。ただしこの部のビニール膜はうち合せられるよう、余分に幾分長く裁断加工しなければならない。
 ビニール膜は厚さ 0.1 mm とする。

6.3.2. 費用

このための費用（架台を除く）は次のようである。

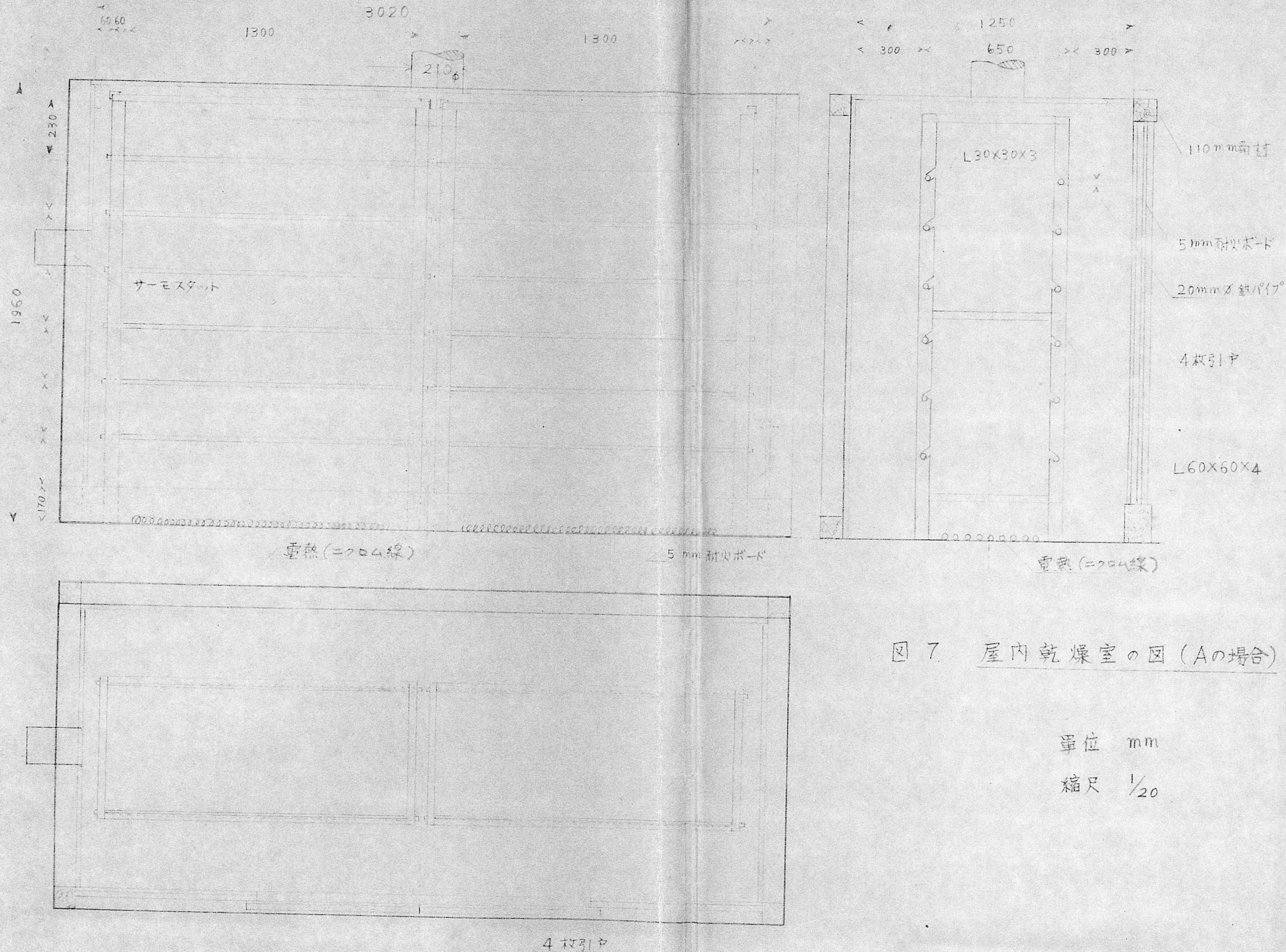
品 名	単価(円)	A の 場 合		B の 場 合	
		数 量	価 格(円)	数 量	価 格(円)
延長部の支柱		16 本		12 本	
ビニール膜	(2.7m × 1m) (× 0.1 mm 厚)	38.48 m ²	800	27.19 m ²	600
	52 / 2.7 m ²	縫代および 下部の垂れ と折返しを 見て	付属品 および 加工賃 を加えれば	同 左	同 左
	⇒ 20 / m ²				
		40 m ²	約 5,000	30 m ²	約 4,000

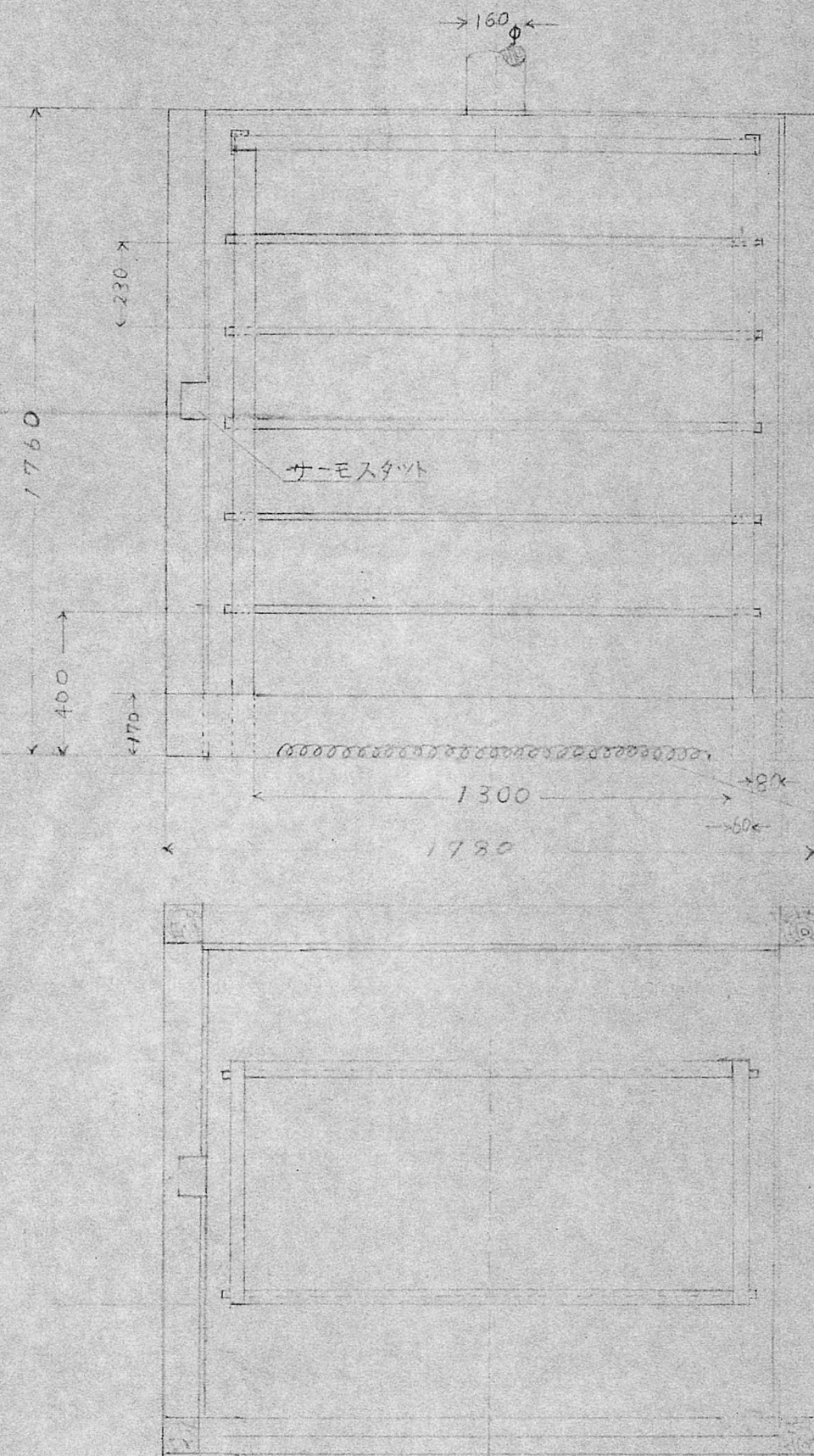
謝 辞

本研究に対し御助言と協力を賜った名工試料5部林宏技官、
 鳥居保良技官、また研究の遂行に当り御援助を賜った大協
 石油午起製油所に深く感謝の意を表す。

参考文献

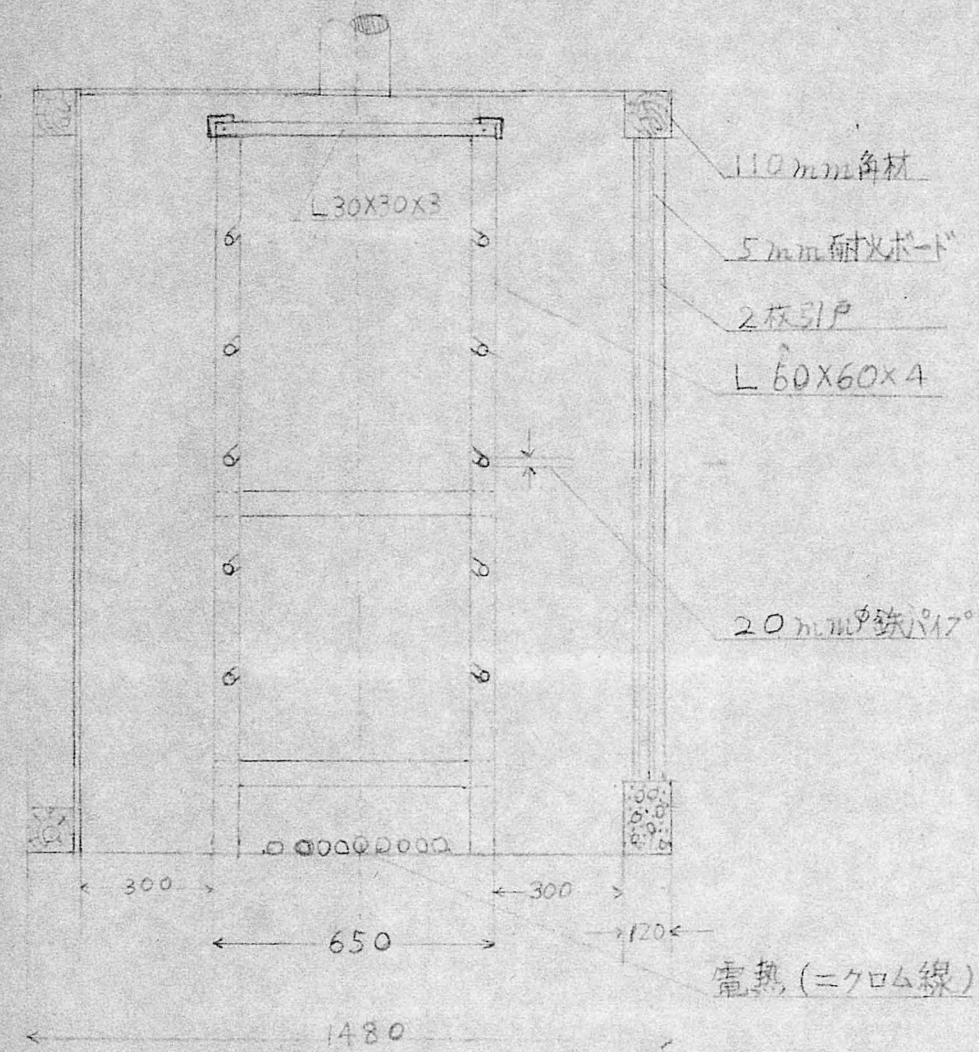
- 1) 窯業工学便覧：97, (1947).
- 2) 久保光平一郎・加藤誠軌：“X線回折による化学分析”，84, 85, 168, 169, 170, 181, 487, 488, (1955).
- 3) 亀谷哲治：“一般化学(上巻)無機化学編”，224, 225, (1952).
- 4) 財団法人日本色彩研究所：“色の標準”，4, 5, (1954).





壁
5mm耐火ボード

電熱 (=70A線)



110mm角材

5mm耐火ボード

2枚引戸

L 60X60X4

20mm鉄板

電熱 (=70A線)

図 8. 屋内乾燥室の図 (Bの場合)

単位 mm

縮尺 1/20