

三重県窯業試験場年報

平成7年度 (Vol.30)

三重県窯業試験場

目 次

1. 概要	
(1) 沿革	1
(2) 敷地と建物	2
(3) 組織と業務分担	2
(4) 予算	2
(5) 職員構成	3
(6) 主要試験研究設備	4
2. 依頼試験業務	7
3. 指導・支援業務	
(1) 技術相談・技術指導	7
(2) 巡回指導事業	7
(3) 技術アドバイザー指導事業	7
(4) 講習会・講演会・展示会等の開催	8
(5) 中小企業短期技術者研修	8
(6) 試験場留学生の指導	9
(7) 地域産業育成支援事業	9
4. その他	
(1) 客員研究会	9
(2) 地域技術ネットワーク形成事業	10
5. 研究報告	
(1) 石膏によるアルミナ鑄込泥漿の着肉特性	11
(2) 石膏の吸水特性	19
(3) 材料合成支援エキスパートシステムに関する研究 (第2報)	25
(4) 粉末パターンフィッティング法 (WPPD法) を用いた多成分系材料の定量分析	32
(5) ゼル・ゲル法による $ZrSiO_4$ の作成 (II)	38
(6) NiOとCuOが特異な発色をする釉の晶出結晶とその制御	45
(7) 産地活性化のためのデザイン開発 - 試作研究『夏の土もの』 -	49
(8) 丸柱周辺で産出する粘土の性状について	54
(9) 石英-長石-粘土系素地の熱膨張特性	62
(10) 伊賀産粘土の鑄込み成形技術の研究	66
(11) 地域原料の特性を生かした陶磁器製品の開発研究	69
(12) 他誌掲載等	72

1. 概要

(1) 沿革

- 明治42年 4月 津市にある三重県工業試験場に窯業部を設置
- 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（当時；現阿山町）丸柱に伊賀分場を開設
- 昭和20年 6月 第2次世界大戦時の米軍の空襲により本場の全建物、設備を焼失
- 昭和22年 9月 仮庁舎により業務一部開始
- 昭和35年 3月 本場旧庁舎完成
- 昭和37年 3月 国庫補助（技術指導施設補助金）をうけ機器類設置完了
- 昭和43年 2月 四日市市東阿倉川788番地に本場新庁舎建設着工。同44年3月落成
- 昭和44年 3月 国庫補助（技術指導施設補助金）をうけ開放試験室機器類設置（第2回）完了
- 昭和45年 3月 国庫補助（技術指導施設補助金）をうけ機器類設置（第3回）完了
- 昭和50年 3月 " (第4回) "
- 昭和55年 3月 " (第5回) "
- 昭和59年 3月 " (第6回) "
- 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） "
- 昭和61年 3月 伊賀分場新庁舎完成
- 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） "
- 平成 3年 3月 " (第9回) "
- 平成 4年 3月 国庫補助（技術指導施設補助金）をうけ機器類設置（第10回） "
- 平成 5年 3月 国庫補助（地域研究者養成事業） " (第11回) "
- 平成 6年 3月 " (第12回) "
- " " 国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第13回） "
- 平成 7年 3月 国庫補助（集積活性化支援事業費補助事業） " (第14回) "

(2)敷地と建物

A 本場

敷地 11,147m²

建物 2,855m²

内訳；本館（鉄筋コンクリート造2階建）1,433m²、試作棟（鉄骨平屋建）413m²、調土棟（鉄骨平屋建）455m²、窯場（鉄骨平屋建）196m²、原料置場（鉄骨平屋建）103m²、変電（鉄骨平屋建）59m²、廃水処理装置機械室（鉄骨平屋建）45m²、車庫（鉄骨平屋建）29m²、その他（ボイラー室、プロパン倉庫、渡り廊下等）122m²

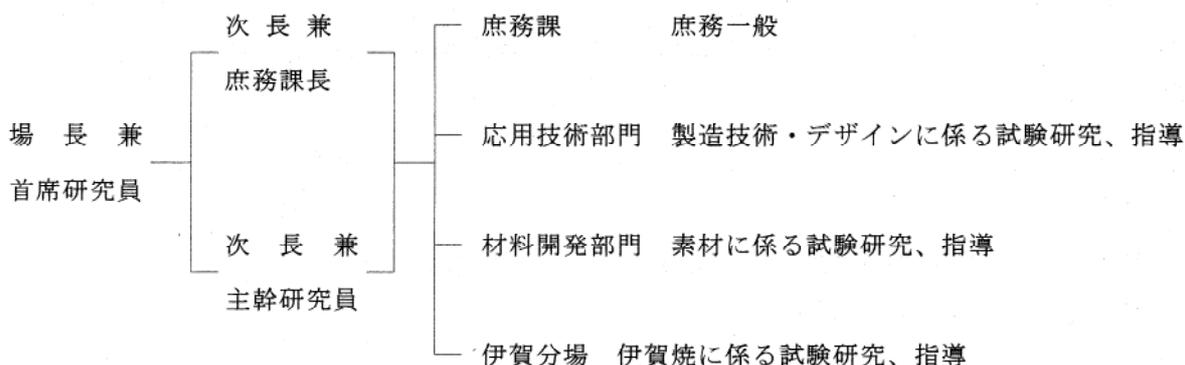
B 分場

敷地 423m²

建物 258m²

内訳；本館（鉄筋コンクリート造2階建）258m²

(3)組織と業務分担（平成8年4月1日現在）



(4)予算（平成7年度）（単位 千円）

歳入

科目	金額
県費	56,976
使用料及び手数料	6,963
国庫支出金	281
財産収入	482
諸収入	1,798
計	66,500

歳出

科目	金額
賃金	2,585
共済費	202
報償費	119
旅費	1,554
需用費	11,387
役務費	807
委託料	2,392
使用料及び賃借料	954
原材料費	1,354
備品購入費	45,091
公課費	55
計	66,500

(5) 職員構成

平成7年4月1日現在

職 名	氏 名
場長兼主席研究員	木村 赫雄
次長兼庶務課長	北川サチ代
次長兼主幹研究員	國枝 勝利
主 事	川瀬 千里
技 能 員	古市美智子
主 幹 研 究 員	青島 忠義
〃	熊谷 哉
〃	北川 幸治
〃	小林 康夫
〃	伊濱 啓一
〃	服部 正明

職 名	氏 名
研 究 員	榊谷 幹雄
〃	林 茂雄
〃	日比野 剛
〃	岡本 康男
〃	水野加奈子
〃	川合 啓之
伊賀分場長兼主幹研究員	佐波平三郎
主 任 研 究 員	稲垣 順一
研 究 員	庄山 昌志

(6) 主要試験研究設備

機器名	メーカー名	仕様	備考
万能表面形状測定器	東京精密(株)	サーフコム303B型、粗さ測定域0.005-100 μ 、長さ100mm	国 補
自動成形機	(株)高木製作所	ニューセラモルダMTN-04型、容積4%	〃
熱処理炉	ニイミ産業(株)	ガス燃焼式、0.1m ³ 、最高温度1750℃	〃
蛍光X線分析装置	理学電機(株)	System3080型、データ処理システム	
イオンクロマトグラフ	ダイオネックス(株)	System2000i/SP、日立データ処理装置	
示差熱膨張計	理学電機(株)	TMA8140型	最高使用温度1500℃ TAS100で制御
熱分析装置	理学電機(株)	TG8110型	
熱的電気物性測定装置	理学電機(株)	ETA型	
高温曲げ引張り試験装置	(株) 東京試験機 製作所	SC-5CSS型、クロスヘッド速度0.00001-100mm/min、高温装置(1500℃)付	
スプレードライヤー	大川原化工機(株)	FL-12型、ディスク式、乾燥室 120 ϕ ×110cmH、処理量3%/hr	
全自動電気炉	(株)広築	SF-6型、炉内寸法 20×20×30cm、常用最高温度1600℃	
X線回折装置	理学電機(株)	RAD II A型、湾曲単結晶モノクロメータ 高温加熱装置付	国 補
粉体比表面積測定装置	湯浅アイオニクス (株)	AUTOSORB-1型、BET 3点方式、データ 処理付き	〃
赤外線放射率測定装置	日本電子(株)	JIR-5300型、フーリエ変換式赤外線分 光装置、赤外線放射測定ユニット	
超微粉化装置	三井三池化工機(株)	アトライタMAISE-X型、ゴム張、5.5%	
真空乾燥器	東京理化器械(株)	VOS-450D型、加熱式、内容積91%	
全自動小型電気炉	共和高熱工業(株)	第8242、SiC発熱体、炉内寸法 30×40 ×25cm、最高温度1500℃	
オートクレーブ	日東オートクレー ブ(株)	NAC-10型、内容積2%、Max. 295気圧	
フリーズドライヤー	大洋サービスセン ター(株)	VD-30型、-80℃ドライチャンバー 2 ポート式	
赤外線反射測定ユニット	日本電子(株)	IR-DRA110型、ハードディスクユニッ ト、ライブラリーリサーチ付	国 補
実体顕微鏡	オリンパス光学工 業(株)	SZH-111型、カラーモニター、写真撮 影装置付	国補、加 速支援

機器名	メーカー名	仕様	備考
酸素分析計	日本ガイシ(株)	PA-110型、CO、CO ₂ 測定、ZrO ₂ センサー	分 場
金属顕微鏡	オリンパス光学工業(株)	BHM-313MW型、4 眼鏡筒	競 輪 補助事業
迅速測定用粒度分析装置	(株) 堀場製作所	LA-500型、レーザービーム式、オートサンプラー付	〃
熱膨張測定装置	真空理工(株)	DLY-7000RH型、赤外線集中加熱式、三連式	〃
水銀ポロシメーター	湯浅アイオニクス(株)	Autoscan-33 Porosimeter型、測定域200 μ -400nm、データ処理装置付	国 補
プレス付真空熱処理装置	東京真空(株)	PRESS-VAC-II型、1300 $^{\circ}$ C (真空状態) プレス圧0.2-2.0t、オイルクーラー付	競 輪 補助事業
誘電率測定装置一式	横河・ヒューレットパッカー(株)	HP8753、HP4284A型、データ処理装置測定治具一式	国 補
還元焼成用電気炉	丸二陶料(株)	OEL-8型、200V、40A、電気炉プロパン燃焼還元方式、最高温度1300 $^{\circ}$ C	分 場
マイクロ波加熱装置	日本高周波(株)	MHO-001型、マグネトロン出力4.9KW以上出力可変、容積0.5m ³	
高速ミキサー一式	(株)日本精機製作所 (株)ダルトン	ウルトラホモミキサーUM-3型 パワーホモジナイザーPM-1型 マルチディスパーザー40型	国補、地 域研究者 養成事業
ヤング率測定装置	京都電子工業(株)	DEM-11R型、JIS R1602, ASTM C848規格に準ず、曲げ共振方式	〃
分光光度計	(株)日立製作所	ダブルビーム分光光度計U-2000型	〃
分析データ処理装置	ソニーコンピュータシステム(株)	EWS装置一式、プログラム作成用ソフトウェア一式、端末装置付	〃
データベース作成装置	日本電気(株) キャノン(株) (株)コンテック	NEC PC-H98 model 105-100一式 プリンタ；キャノンLBP-B406G一式 付属品付	〃
還元焼成用電気炉	丸二陶料(株)	特殊仕様、コイル式発熱体、MP-12D制御、内寸80 \times 50 \times 60cm	〃
遠心分離機	久保田商事(株)	5800型、8000rpm	〃
恒温振とう機	タイテック(株)	BR-300LF型、冷凍機冷却式 庫内寸法;75 \times 57 \times 57.5cm	〃

機器名	メーカー名	仕様	備考
誘電率測定アタッチメント	横河・ヒューレット トパッカード(株)	HP4284LCR用Dielectric Probe Kit	国補、地域研究者
ゼータ電位測定装置	三田村理研工業(株)	ZP-100型、顕微鏡電気泳動方式	〃
エアープラスト	新東ブレーター(株)	MY-30B、重力式エアージェット 圧力；2-6kg/cm ²	〃
原子吸光光度計一式	セイコー電子工業 (株)	SAS-7500（フレーム、フレームレス共用原子吸光）、SPS-7700（ICP）	国 補
真空土練機	(株)林田鉄工	VM-1ステンレス型、2HP、200V、3相	〃
素地作成装置一式	(有)石崎鉄工所	フィルタープレス；25kg用 トロンメル；200kg用	〃
恒温恒湿装置	タバイエスペック (株)	PR-2ST型、225ℓ、10-80℃、50-98%RH で制御可、フロン対応機種	〃
平面研削機	(株)ナガセインテグ レックス	SGM-52型、砥石回転数0-3600rpm、砥 石径205mm、最小切り込み量0.5μ	競 輪 補助事業
タタラ成形機	(有)橘鉄工所	RC-500型セラローラー、有効巾45cm	
コンパクトジェットミル	(株)セイシン企業	CO-JET SYSTEMα、アルミナライナー	
データベース及びエキス パートシステム構築用ハ ードウェア	メーカー多数 購入；東海物産(株)	多社・多数の機種で構築。ネットワー クインターフェースボード、コンパ クトHUB、デスクトップパソコン他	

平成7年度設置設備

機器名	メーカー名	仕様	備考
EDX付走査型電子顕微鏡	(株)日立製作所他	本体日立製作所S-3200N、EDX処理装置 (株)堀場製作所EMAX-5770W	
蛍光X線用ヒートシャワー	(株)リガク	高周波加熱式、ルツボ揺動回転機構付 卓上型3491A-1	集積活性 化支援費
自動焼成装置付きガス炉	(有)小島鉄工所	0.5m ³ 台車付、自動焼成式	
逆流式高速混合機	日本アイリッヒ(株)	R02型、MAX 8kg、回転数可変型	
スライド式自動成形機	(有)三立エンジニアリング	水ごと2頭成形、MAK-JJS500型、3.4KW	
高速攪拌分散機	浅田鉄工(株)	バランスウェイト式、回転数～1500rpm	
イオンメーター	(株)堀場製作所	F-23型	
インターネットサーバー	(株)サマイクロシステムズ	SPARCstation5M110他	国補、技 術情報基 盤整備

2. 依頼試験業務

項目	件数	項目	件数
定性分析	213	顕微鏡試験	20
定量分析	698	加工試験	321
測定	326	試料調整	217
物理試験	169	赤外線放射率	44
熱的試験	209	プロダクトデザイン	32
焼成試験	251	合計	2,500

3. 指導・支援業務

(1) 技術相談・技術指導

項目	内容	件数
原材料	窯業原材料の選択・適正利用法・処理法等	172
素地・成形・焼成	素地の調整法、成形技術、窯炉焼成法等	256
釉・顔料	釉薬、顔料の調合・調製・改良等	378
デザイン	陶磁器の商品企画、形状、装飾技法、パターン等	155
ファインセラミックス	ファインセラミックスの製造、利用法、原料等	5
その他	無機材料・陶磁器技術に関すること	268
計		1,234

(2) 巡回指導事業

対象	地区名	指導企業数	指導内容
陶磁器製造業	県下全域	40社	原料の使用法・処理法、素地の調整法・成形技術、焼成方法、釉・顔料の調整法、デザイン、装飾技法、試作等に関し、業者の依頼により巡回方式で指導

(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	県下全域	4社	38日	7日	商品開発 1社
					素地と釉薬 1社
					ロゴマーク製作 1社
					デザイン 1社
計		4社	38日	7日	

(4) 講習会・講演会・展示会等の開催

名 称	年月	場 所	参加人員	内 容
陶&くらしの デザイン展	7.10	北勢地場産業 振興センター	310	20公設試験研究機関 119点の作品の展示
三試験場 合同研究発表会	7.10	三重産業振興 センター	75	研究発表7件、特別講演会：住川 登（三 重データ通信部長）『インターネット社会 の到来に向けて』
中小企業短期 技術者研修	8.2 -3	窯業試験場	20	36時間。詳細別記
デザイン講演会 (デザイン開発推 進事業)	8.3	窯業試験場	30	講師；(有)荻野克彦デザイン事務所 荻野克 彦『商品企画の考え方』
研究成果発表会 及び講演会	8.3	窯業試験場	50	研究発表『産地活性化のためのデザイン開 発』他4件 講演会：講師；今井茂雄（株イナックス 研究員）『抗菌セラミックス』
技術講習会	8.1	伊賀分場	15	講師；藤原 元（石川県立九谷焼技術研修 所）『上絵付け技法の実習』

(5) 中小企業短期技術者研修

研修課題：陶磁器の還元焼成技法

年 月 日	時 間	科 目	講 師
8年2月20日(火)	9.00～12.00	還元焼成用焼成炉と焼成方法	美濃窯業(株) 佐藤 哲
	13.30～16.30	美濃焼の焼成技術	美濃セラミックス技術協会 富奥良三
2月21日(水)	9.00～12.00	還元焼成を中心とした素地、	信楽窯業試験場 高井隆三
	13.30～16.30	釉薬について	
2月22日(木)	9.00～12.00	〃	〃
	13.30～16.30	〃	〃
2月27日(火)	9.00～12.00	還元自動焼成炉の概要とシステム	(有)小島鉄工所 加藤博之
	13.30～16.30	京焼の技法と焼成技術	前京都市工業試験場 浅見 薫
2月28日(水)	9.00～12.00	〃	〃
	13.30～16.30	〃	〃
3月1日(金)	9.00～12.00	実習(マイコンを利用した窯業計	窯業試験場職員
	13.30～16.30	算等)	

(6) 試験場留学生の指導

研修内容	所属・氏名	期間	指導担当者
無機鉱物の合成及び焼成	松下電工(株) 小畑洋介	7.4-7.10	國枝勝利
遷移元素を発色剤とする新しい ジルコン系顔料の調整	川村化学(株) 石川 誠	7.4-8.1	國枝勝利
新研磨石の開発と原料の分析	(株)チップトン 長見央之 " 畔柳 敦	7.4-8.1	庄山昌志、日比野剛 林茂雄
バレル研磨による研磨面の 電子顕微鏡的な評価	(株)チップトン 鈴木健生	7.4-8.1	日比野剛
窯業原材料とその成形体に 関する評価、試験研究	キンセイマテック(株) 小笹浩二	7.6-8.3	國枝勝利
軽量気泡コンクリートの品質改 善	(株)ナルックス 小林 宏	7.5-7.7	林茂雄
陶磁器素地、釉薬の研修	菰山窯 宮田悦雄	7.4-8.1	熊谷哉、小林康夫
伊賀焼素地と釉薬の研究	藤原窯 小川哲央	7.5	伊藤隆 (伊賀分場)
原料の試験と磁器素地について	森下純子	7.7	國枝勝利
陶磁器全般についての研修	三鈴陶器(株) 熊本泰弘	7.8-8.2	熊谷哉、小林康夫 北川幸治
ロクロを中心とした成形技術	(有)マレック向陽 長野幸子	7.10-8.3	北川幸治、水野加奈子

(7) 地域産業育成支援事業

グループ	内 容	指導・支援担当者
強化半磁器グループ	給食用食器向け強化半磁器の開発指導	熊谷 哉、北川幸治
タイル・建材グループ	大型タイルの開発指導	北川幸治、熊谷 哉
異素材との複合化グループ	抄紙法成形による商品開発指導	北川幸治、服部正明

注) 事業主体：(財)三重北勢地域地場産業振興センター

4. その他

(1) 客員研究会 (職員を対象とした技術研修)

研究会名	開催日	講 師
生活空間におけるトータルコーディネート	7年10月18日	TALK事務局部長 斉藤晃顕
陶磁器における焼結技術について	7年10月20日	神奈川大学工学研究所長 濱野健也
液相焼結理論 (I、II) 2回	8年 2月8,9日	" "
器のための保冷剤について	8年 2月14日	三重化学工業(株)開発室マネージャー 田中桂子
抗菌セラミックス (2回)	8年 3月27日	(株)イナックス基礎研究所員 今井茂雄

(2) 地域技術ネットワーク形成事業

産学官の連携による、地域技術ニーズの課題解決のための研究会活動

A. 研究会名：セラミックの焼結技術研究会、テーマ：低温焼結セラミックスの開発

研究会名簿（会長：濱野健也 教授）

研究会実績

	氏名又は企業名
学 識 経験者	濱野健也（神奈川大学教授） 杉山豊彦（国立名工研 主任研究官） 安井克幸（愛知県瀬戸窯業技術 センター 主任研究員）
企 業 会 員	川村化学(株) キンセイマテック(株) (株)勝光山工業所三重工場 (株)チップトン四日市工場 日陶顔料工業(株) 松下電工(株)化学材料事業部 (株)ミヤオカンパニーリミテド
公設試 会 員	三重県窯業試験場職員 7名

年月日	話題提供	参加者数
7. 7. 18	相平衡と平衡状態図（Ⅰ） 講師：濱野健也、他	28名
7. 9. 1	相平衡と平衡状態図（Ⅱ） 講師：濱野健也、他	21名
7. 10. 20	相平衡と平衡状態図（Ⅲ） 講師：濱野健也、他	27名
7. 12. 15	相平衡と平衡状態図（Ⅳ） 講師：濱野健也、他	19名
8. 2. 9	相平衡と平衡状態図（Ⅴ） 講師：濱野健也、他	21名

B. 研究会名：福祉環境デザイン研究会、テーマ：福祉機器の開発

研究会名簿（会長：粕谷公則、タナカ産業(株)）研究会実績

	氏名又は企業名
学 識 経験者	和田義行（名古屋芸術大学美術学 部デザイン科助教授）
企 業 会 員	(有)青木鉄工所 (株)クリエイトすづか 三恵工業(株) タナカ産業(株) 永田みすず (株)南景製陶園 広瀬精工(株) 米田デザイン研究所 和気工房
公設試 会 員	三重県窯業試験場職員 4名 三重県工業技術センター職員 3名

年月日	話題提供	参加者数
7. 7. 25	福祉環境デザイン 講師：和田義行	20名
7. 9. 27	身障者のための食器他 永田みすず他	18名
7. 12. 8	福祉機器の開発に望むこと 前川賢一	27名
8. 1. 19	研究テーマ案についてのデ ィスカッション	18名
8. 3. 26	福祉機器・用具研究開発事 例 講師：小島寿一	18名

協力機関・アドバイザー

三重県身体障害者総合福祉センター
中瀬文博、前川賢一、鈴木真

5. 研究報告

(1) 石膏によるアルミナ鑄込泥漿の着肉特性

Consolidation Characteristics of Alumina Slip with Gypsum Mold

応用技術部門

稲垣順一

名古屋工業技術研究所

小田喜一、芝崎靖雄

Abstract

Using gypsum molds having various water-absorption characteristics, we have examined consolidation of an alumina slip. In the early stage the 50% consistency mold showed the fastest consolidation rate, however, the 70% consistency mold showed the fastest consolidation rate in the later stage.

1. 緒言

石膏型を用いた泥漿鑄込成形法は、古くから陶磁器製造に適用されているだけでなく、そのプロセスや設備の簡便性のため、セラミックス製造分野でも広く使用されている。泥漿鑄込成形法は簡便な反面、生産性が劣っていたり、製造管理が複雑であることなどのデメリットも備えている。従来、これらの技術的な問題点を克服するために泥漿の性状や特性の改良の研究は多く行われてきた。しかし、石膏の吸水特性は、その作製条件によって大きく異なるが、それらの石膏型の着肉特性に関する研究はあまり多くない。筆者らは、先に石膏の吸水特性について明らかにしたが¹⁾、本研究では、混水量を種々に変化させて吸水特性の異なる石膏型を使用し、低ソーダアルミナ泥漿の着肉の変化について調べた。

2. 実験

泥漿の調整は、原料粉体に低ソーダアルミナ(住友化学工業製; AES-11C)を使用し、純水20wt%、その固形分に対してポリカルボン酸アンモニウム塩系分散剤(東亜合成製;)アロンA-6114)を0.3wt%添加し、約16h粉碎混合して調整した。

石膏型の作製は、 α 石膏(睦化学工業製)と純水を25℃の恒温槽中で真空脱気しながら攪拌後、粘度がおおよそ4Pa·sを越えたところでシリコンゴム製の型に鑄込を開始し、直径100mm、厚さ30mmの円盤状の石膏型を得た。できあがった石膏型は、40℃で恒量化した後に実験に供した。

着肉厚さの測定は、佐野らの実験²⁾と同様に、混水量を40%から100%まで変化させた α 型石膏板上に直径30mmのシリコンゴム製の鑄込用の型を置き、泥漿を流し込み、その着肉厚さをデジタルノギスで測定した。

できあがった成形体について、800℃で2時間乾燥し、マイクロビッカース硬度およびアルキメデス法による密度の評価を行った。

3. 結果および考察

図1に鑄込時間と着肉厚さの2乗の関係を示す。着肉速度の測定は、3600秒まで実施した。図に示すように、着肉初期の段階では、着肉時間と着肉厚さの2乗は比例関係にあり、混水量50%の石膏型の着肉速度が最も速かった。しかし、時間とともに着肉速度が遅くなり、標準混水量(67%)近傍の混水量70%の石膏型が、最も効率よく着肉することがわかった。

図2に、着肉開始後から900秒後までの鑄込時間と着肉厚さの2乗の関係を示す。着肉初期の900秒までは、Adcock, McDowallの示す比例関係³⁾が成立している。また、混水量により、勾配が異なり、混水量90%の石膏が最も着肉速度が速いことがわかる。図3に、図2から求めた着肉速度と混水量の関係を示す。一般に着肉速度定数と呼ばれるもので、混水量が増大するにつれて着肉速度が次第に増加し、混水量が90%のところまで最大になった。これは、図4に示す石膏の吸引圧力と類似しており、着肉の初期では、着肉速度は石膏の吸引圧力と密接な関係があり、吸引圧力が大きいと着肉速度定数も大きくなっていることがわかる。

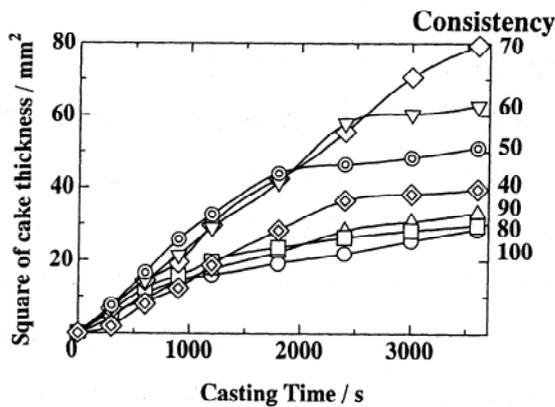


図1. 鑄込時間と(着肉厚さ)²の関係
(Square of cake thickness of alumina vs casting time using gypsum molds prepared in different consistency.)

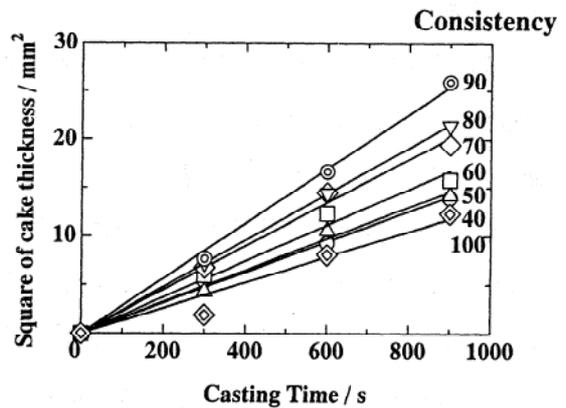


図2. 鑄込時間と(着肉厚さ)²の関係(900秒まで)
(Square of cake thickness of alumina vs casting time using gypsum molds prepared in different consistency.)

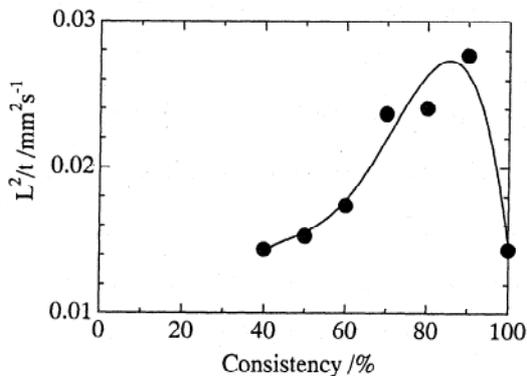


図3. 混水量と着肉速度の変化
(Experimental value of L^2/t)

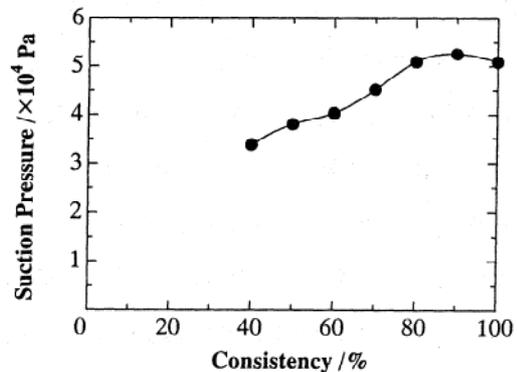
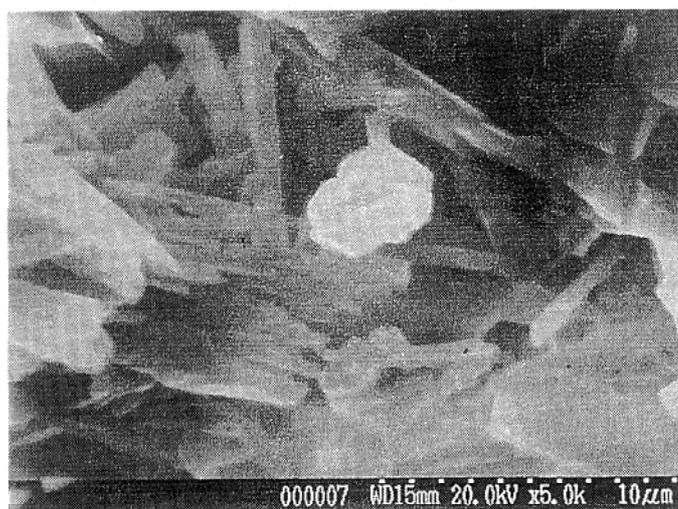


図4. 石膏の吸引圧力
(Suction pressure calculated from transfer coefficient and permeability.)

泥漿を着肉させた混水量100%の石膏型の写真を写真1に示す。この石膏型について、EDXを使用して分析した結果を写真2に示す。石膏型を使用して鑄込成形を行ったとき、型の内部にアルミナ粒子が入り込んで着肉を阻害すると言われているが、今回の実験のように1度だけの着肉実験では、最も気孔径の大きな石膏型を使用した場合でも、石膏型の内部100 μ mの部分にもアルミナ粒子はほとんど認められなかった。このことから、着肉速度を次第に遅くする要因は、形成された着肉層に他ならない。



鑄込後の石膏 (consistency;100%) 表面付近



鑄込後の石膏 (consistency;100%) 表面から100 μ m付近

写真1. 石膏型のSEM像

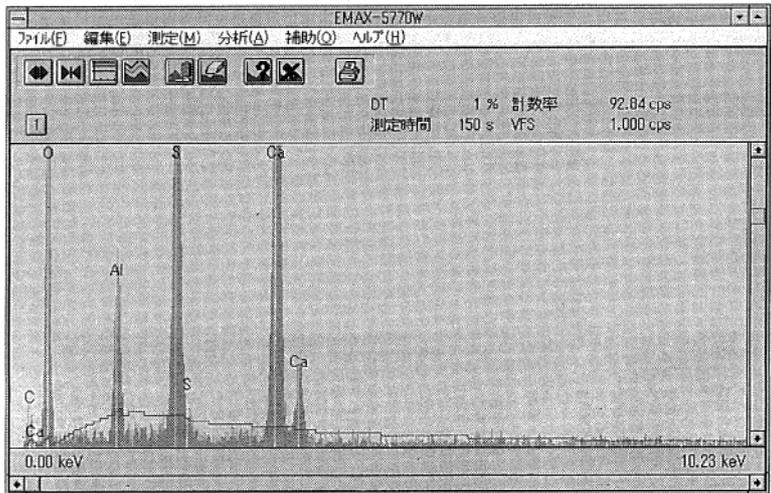


写真 2. (a) 表面付近

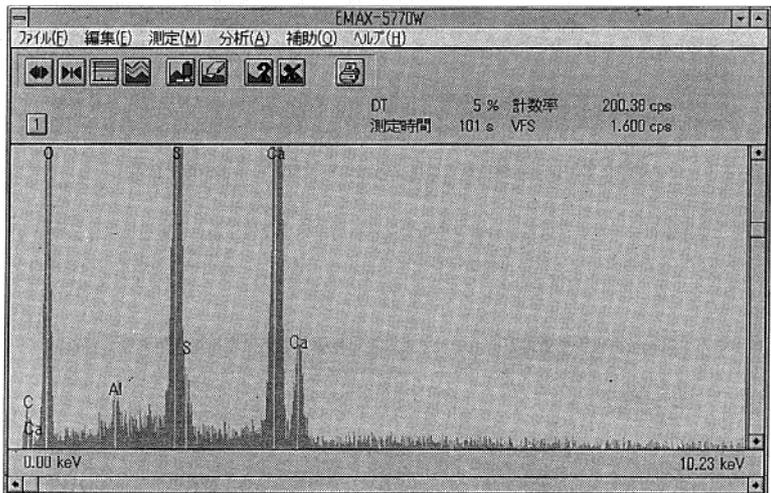
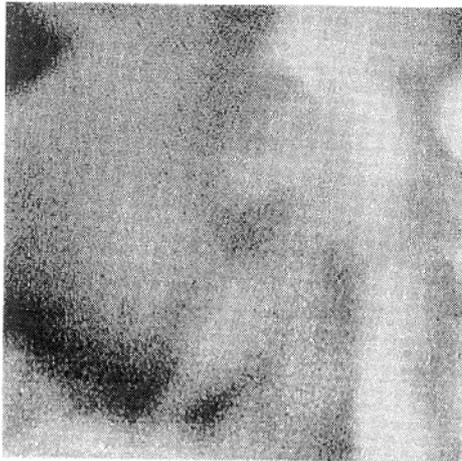
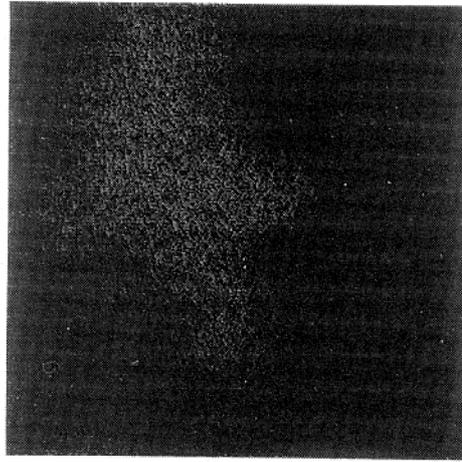


写真 2. (b) 表面から100m付近

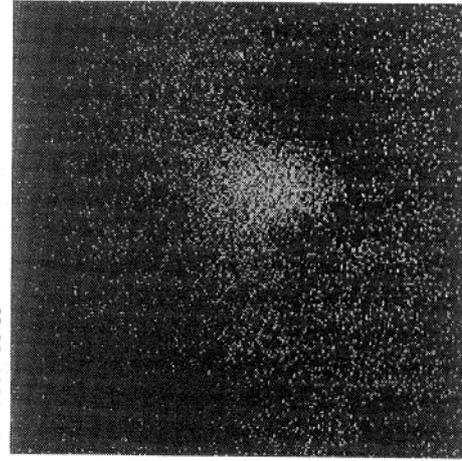
SEM像



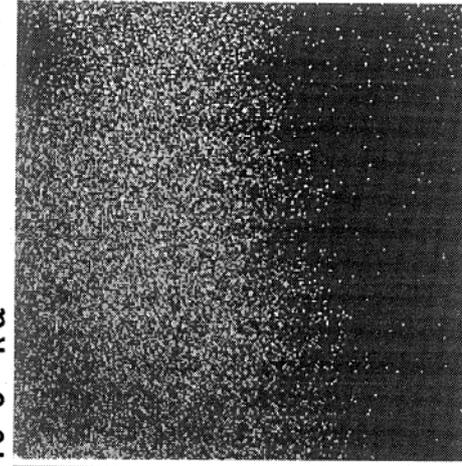
80 K α



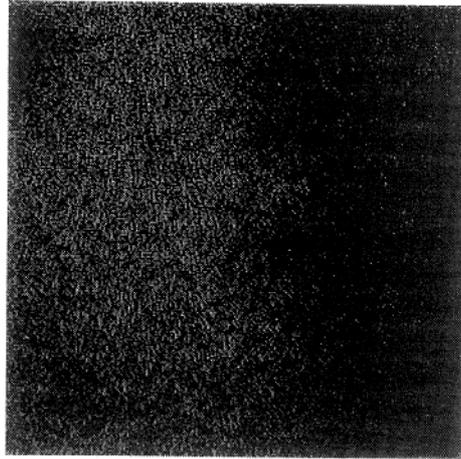
13 Al K α



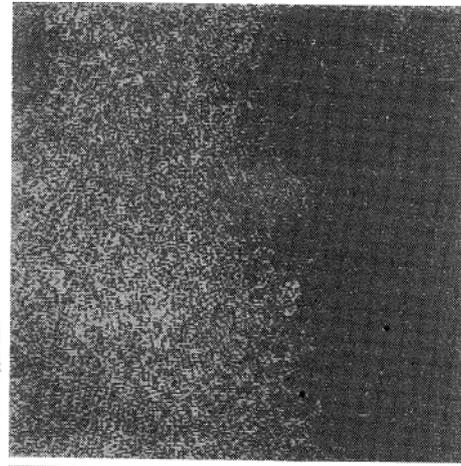
16 S K α



20 Ca K α



相分離図



主成分散布図

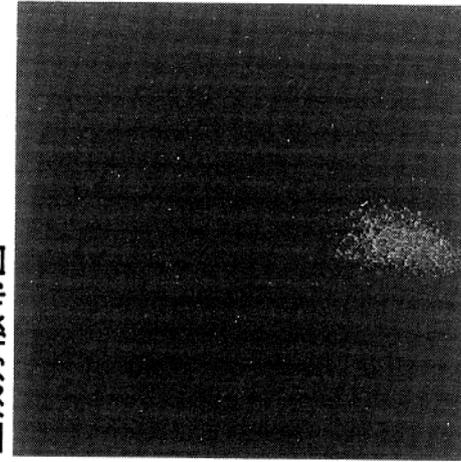


写真2. (c) EDX分析結果

図5に混水量とビッカース硬度の関係を示す。ビッカース硬度は、石膏との接触面から $300\mu\text{m}$ の部分、および接触面から 1mm きざみで測定を行った。混水量が70-90%の部分では、ビッカース硬度にばらつきが多くみられ、密度分布が非常にひろくなった。これは、図3の着肉速度定数に関連し、着肉が急速に進行すると密度分布が広がることわかった。図6には、平均的な密度を示す。混水量と平均的な密度の関係は、着肉速度定数と逆の関係になり、着肉速度定数が大きいほど密度が小さくなる。

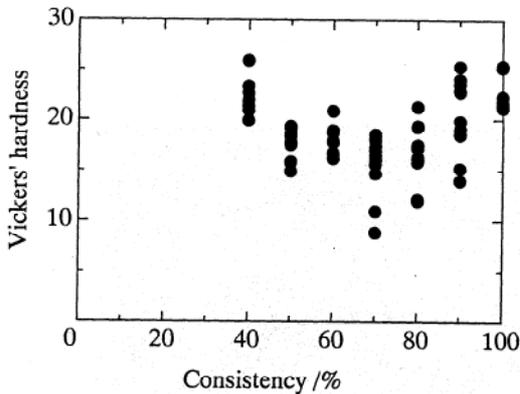


図5. 混水量とビッカース硬度

(Relationship of consistency and the Vickers' hardness of consolidated cake)

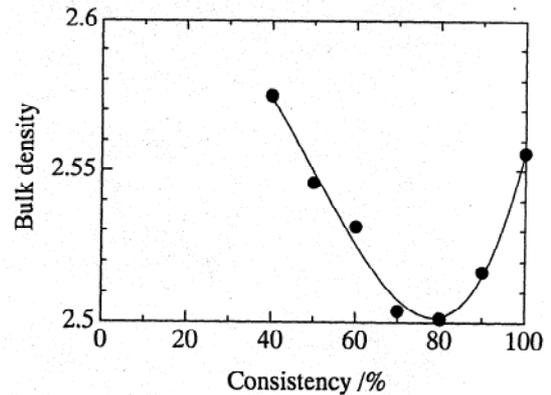


図6. 混水量と成形体の密度

(Bulk density of the consolidated cake.)

図7に、個々の混水量毎のビッカース硬度の変化を示す。混水量が40-60%では、石膏面に近い部分が硬度が大きく、着肉層が厚くなるのに従って硬度が低下している。混水量が70%では、ほぼ均一の硬度になり、混水量が80-100%では、着肉層が厚くなると、硬度が向上している。4mmの着肉層を得るには、最も着肉の早い混水量が90%の石膏でも800秒程度が必要で、着肉速度の遅い混水量が40%や100%の石膏では、1200秒程度が必要である。そのため、着肉に時間のかかる部分では、沈降による影響も無視できないと思われる。

混水量が小さい石膏で初期の硬度が高いのは、図8に示すように、Washburnの式で評価した石膏の吸水特性からわかるように、石膏型の気孔が小さく、着肉の初期に大きな吸引力で硬度の高い着肉層が形成されているためである。

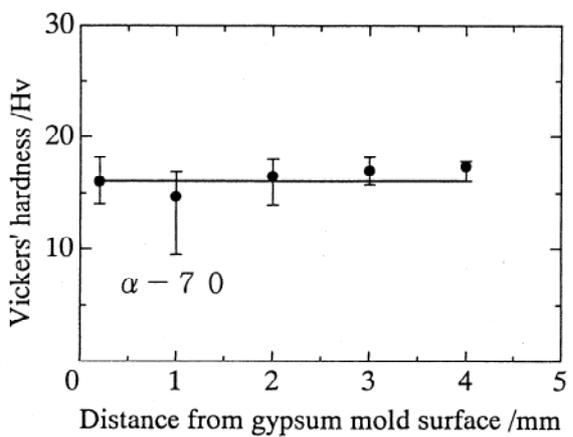
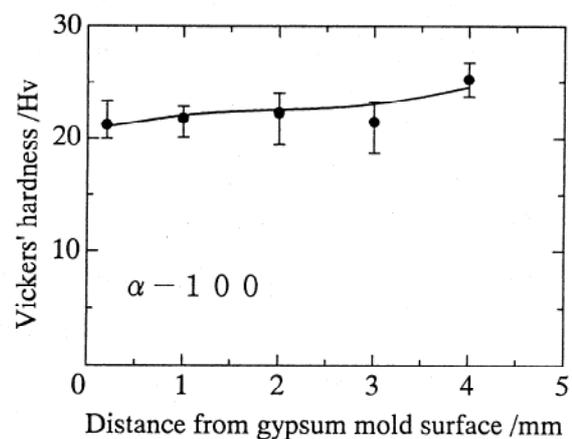
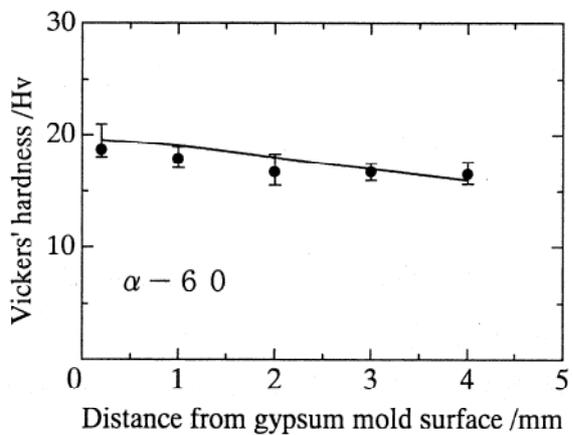
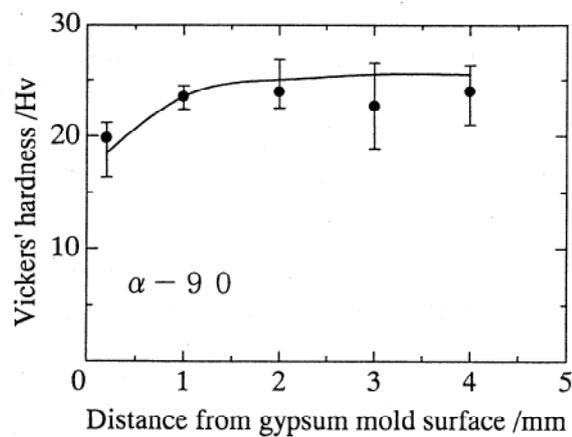
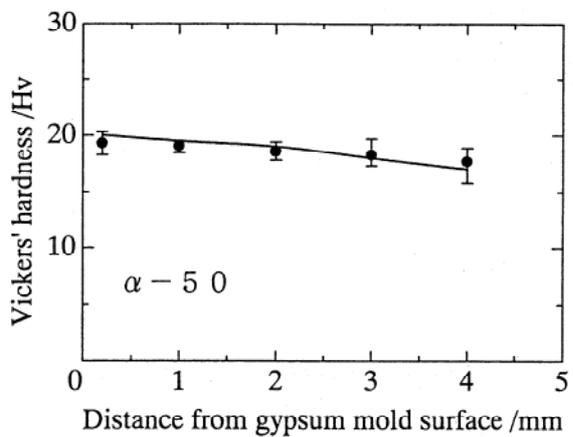
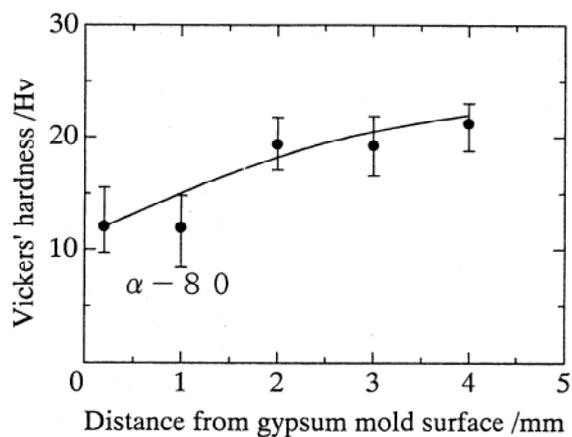
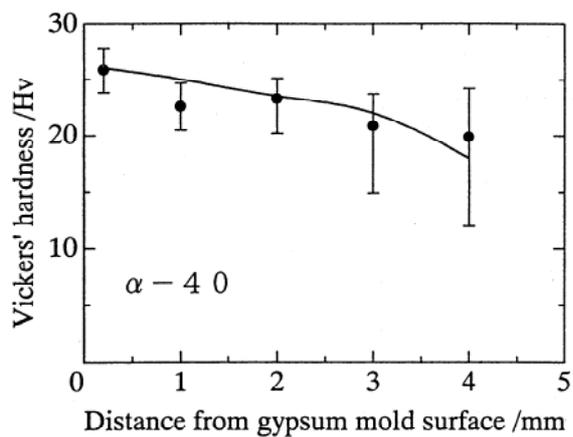


図7. ビッカース硬度の変化
(Difference of Vickers' hardness
of consolidated cake at a
different layer)

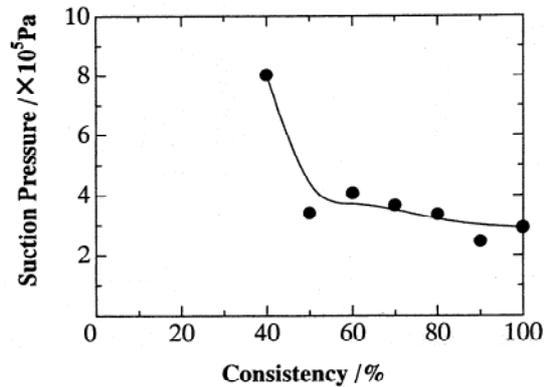


図8. Washburnの式による石膏の吸引圧力
(Suction pressure calculated from Washburn's equation.)

4. まとめ

混水量を種々に変化させて吸水特性の異なる石膏型を使用した低ソーダアルミナ泥漿の着肉の変化および成形体について以下の知見が得られた。

- (1) 鑄込みの初期段階では、着肉速度の変化は、石膏の吸引圧力の変化と同様の挙動を示す。
- (2) 鑄込み時間が長くなると、Adcock, McDowallらの示す着肉速度の比例関係が得られない。
- (3) 成形体の密度分布は、石膏の吸引圧力とおよそ逆の関係になる。
- (4) 石膏のビッカース硬度分布は、石膏の混水量によって異なる。

文献

- 1) 稲垣順一, 庄山昌志, 國枝勝利, 小田喜一, 佐野三郎, 伴野巧, 芝崎靖雄, セラミックス協会東海支部学術研究発表会講演要旨集, 112(1995).
- 2) 佐野三郎, 水田博之, 前田雅喜, 寺西久広, 小田喜一, 芝崎靖雄, 粉体および粉末冶金, **40**, 794-799, 800-804(1993).
- 3) D. S. Adcock and I. C. McDowall, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 354-362(1957).

(2) 石膏の吸水特性

Water Absorption Characteristic of Gypsum

応用技術部門

稲垣順一、庄山昌志

名古屋工業技術研究所

小田喜一、佐野三郎

伴野 巧、芝崎靖雄

Abstract

Gypsum molds having various characteristics were prepared. The suction pressure has been evaluated with two methods. One is Washburn's equation in which the suction pressure depends on capillary radius, and the other is D'Arcy's one in which the suction pressure depends on transfer coefficient and permeability.

1. 緒言

石膏を用いた鋳込成形法は、陶磁器製造業で広く利用されているばかりでなく、ファインセラミックスの成形方法としても有用である。石膏による成形体の着肉に関して、多くの研究が行われているが、その絶対値については不明な点が多い。これは、石膏型が気孔分布を持った多孔体であり、現象が複雑なためである。

石膏型は、毛細管による吸水現象なので、D'Arcyの法則によって、 $U=dQ/Adt=K\Delta P/\mu L$ 、また dQ の液体が断面積 A 、空隙率 ϵ の多孔体を通過したとき、 dL の液体の浸透があるので、 $dQ=A\epsilon dL$ 両式から、 $\epsilon LdL=(K\Delta P/\mu)dt$ となる。この式を積分して一般的に示せば、 $L^2/t=(2K/\epsilon\mu)\Delta P$ となり、 L^2/t および K を求めることにより、石膏の吸引圧力 ΔP を算出することが可能となる。

また、Washburnの式により、 $\Delta P=2\sigma\cos\theta/r$ からも ΔP を計算し、石膏の吸水特性を2通りの方法で実験的に解析した。

2. 実験方法

α 石膏を使用し、混水量を40%から100%まで変化させた。25°Cの恒温槽中で真空脱気しながら攪拌し、粘度が $4\text{Pa}\cdot\text{s}$ を越えたところで石膏の鋳込を開始した。成形した石膏は、40°Cで恒量化した後実験に供した。

毛細管水分移動係数の測定は、近藤らの行った方法と同様の定水位槽上で吸水させた水分量の重量変化¹⁾及び電極で吸水高さを直接求める場合の2方法で求めた。図1に測定法を示す。石膏は、側面から吸水しないようにシリコンでシーリングした。透過率は、図2に示すように、石膏の端面を -0.5MPa に減圧し、減少する水分量の変化から求めた。また、気孔分布は、水銀圧入式ポロシメータ(カルロエルバ社製)を使用し、大気圧から2000気圧まで測定した。

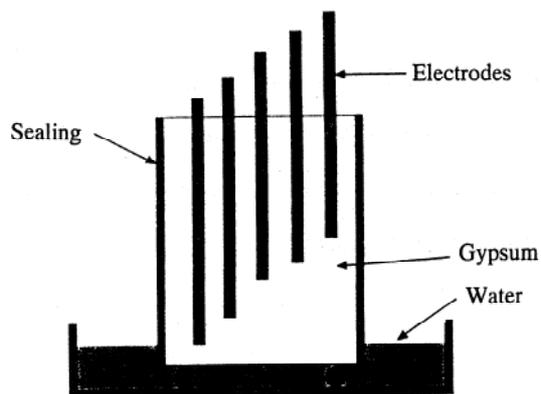
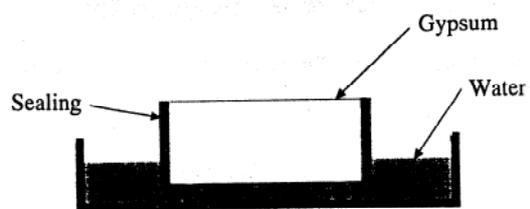


Diagram of the apparatus for measuring transfer coefficient

図 1 . 毛細管水分移動係数の測定方法

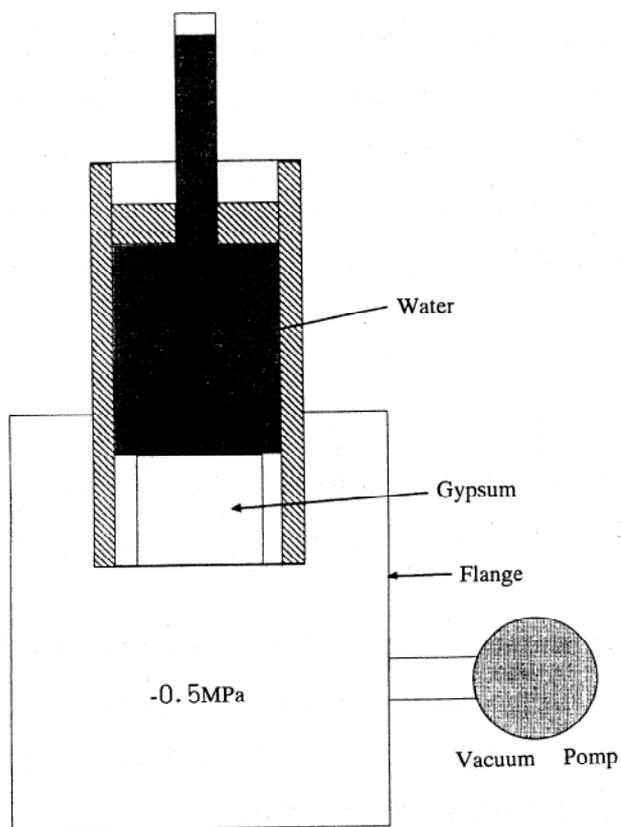


Diagram of the apparatus for measuring permeability

図 2 . 透過率の測定方法

3. 結果

図3に作製した石膏の吸水率、気孔率、密度を示す。いずれも混水量に対して直線的に変化していることがわかった。図4に重量法から求めた吸水時間と吸水高さの2乗の関係を示す。液体の浸透高さは、断面積Sの多孔体で、t秒後に浸透した液体の重量Wを求めることにより、次式によって計算できる。

$$L = W / (S \epsilon \rho) \quad \epsilon : \text{空隙率}, \rho : \text{液体の密度}$$

ここで空隙率は、 $\epsilon = 1 - \rho_{\text{bulk}} / \rho_{\text{true}}$ 、および $\epsilon = (\text{吸水量}) / (\text{吸水量} + \text{石膏の容積})$ 、の2通りで計算した。上段は、空隙率を吸水率から計算した場合で、下段は吸水率を嵩比重から計算した場合である。両者で、傾きが異なることがわかる。また、図5に吸水高さを直接求めた場合について吸水時間と吸水高さの2乗の関係を示す。

図6は、図4および図5から求めた毛細管水分移動係数と混水量の関係を示す。水分移動係数は、混水量に対して直線的に増加している。重量法から求めた水分移動係数は、空隙率を吸水率から求めた場合が、電極で吸水高さを直接求めた場合によく合致した。これは、石膏の空隙率が実際の値を利用するよりも、水を吸水する部分の空隙のみで評価した方がよいことを示している。

図7に混水量と透水係数の関係を示す。透水係数も同様に混水量に対して直線的に変化している。

図8は、図6および図7から求めた石膏の吸引圧力である。石膏型の吸引圧力は、毛細管水分移動係数及び透過率が単調に増加するにもかかわらず、混水量が約90%付近にピークを持つことがわかった。これは、李らの実験結果²⁾とも一致しており、吸引圧力の計算結果は、Adcock, McDowallらの結果とも一致する。

図9にポロシメータで測定した気孔径分布を示す。混水量が増加するにつれて、50%気孔径は次第に増加している。図10に、気孔径分布からWashburnの式を利用して求めた吸引圧力を示す。気孔分布から吸引圧力を求めた場合、毛細管半径のみが吸引圧力に反映されるので、図8の吸引圧力より小さくなる。

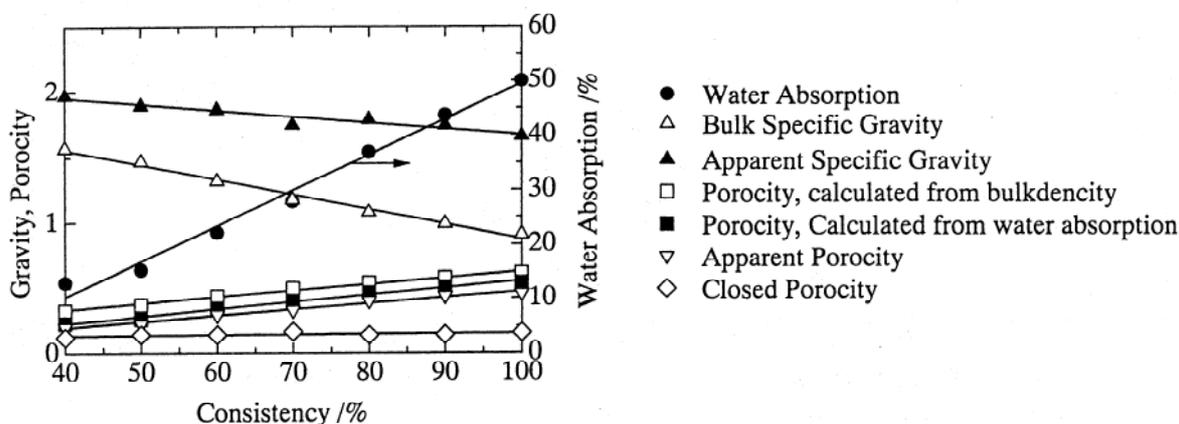
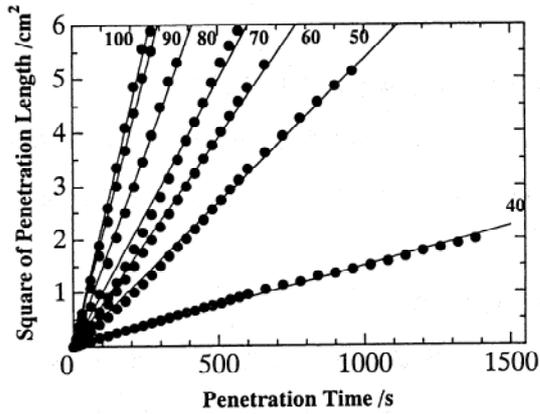
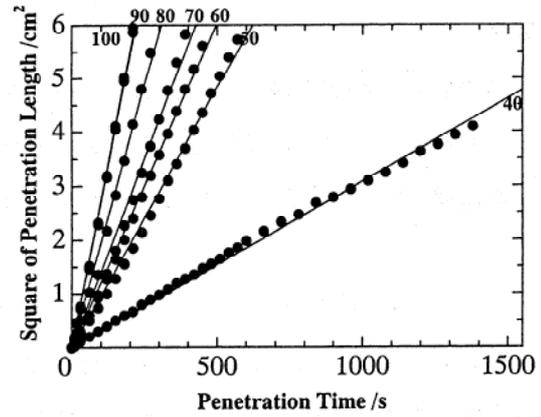


図3. α 石膏の物理的性質
(Physical characteristics of alpha gypsum)



A. 空隙率を吸水率から求めた場合

(Relationship between square of the penetration length and the penetration time for alpha-gypsum, ϵ is calculated from water absorption)



B. 空隙率を嵩比重から求めた場合

(Relationship between square of the penetration length and the penetration time for alpha-gypsum, ϵ is calculated from bulk density)

図4. 重量法で求めた吸水時間と(吸水高さ)²の関係

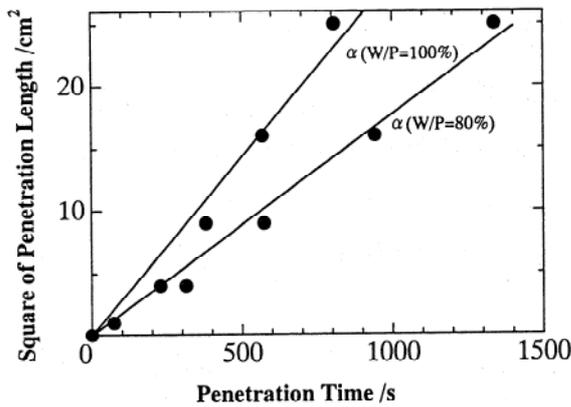
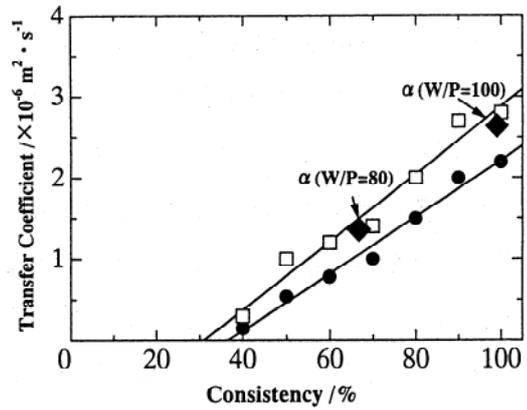


図5. 電極法で直接(吸水高さ)²と吸水時間の関係を求める

(Relationship between square of the penetration time and the penetration length measured by electrical contact)



● α Transfer coeff. ϵ is calculated from bulk density
□ α Transfer coeff. ϵ is calculated from water absorption

図6. 毛細管水分移動係数
(Relationship between transfer coefficient and consistency)

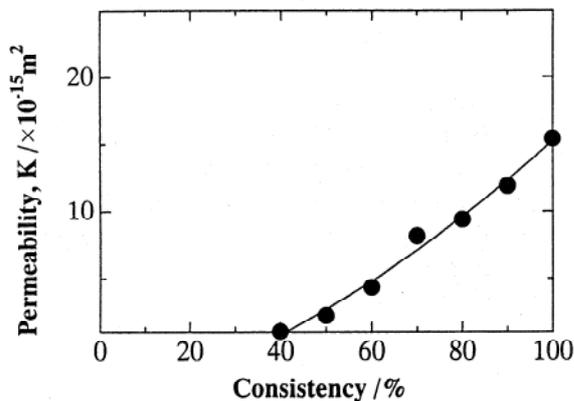


図7. 混水量と透過率の関係

(Relationship between permeability and consistency.)

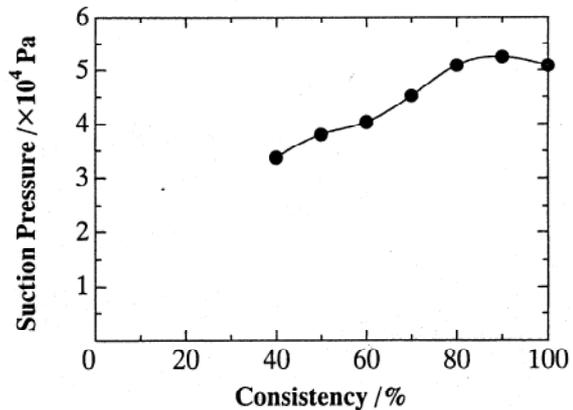
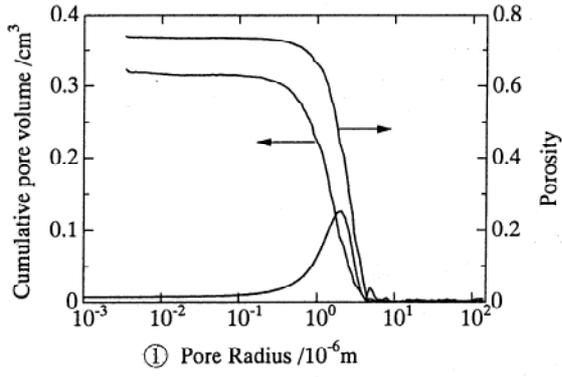
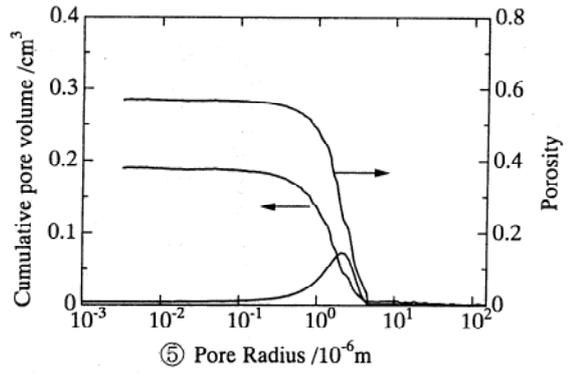


図8. 吸引圧力

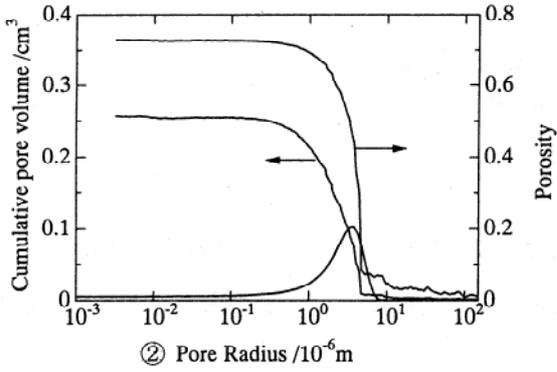
(Suction Pressure calculated from K and D.)



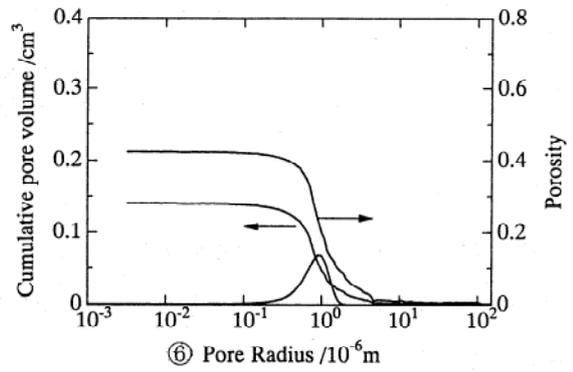
Porosity and Cumulative pore volume of alpha-100, measured by porosimeter



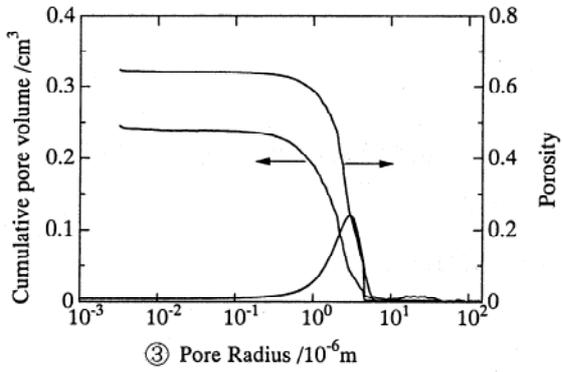
Porosity and Cumulative pore volume of alpha-60, measured by porosimeter



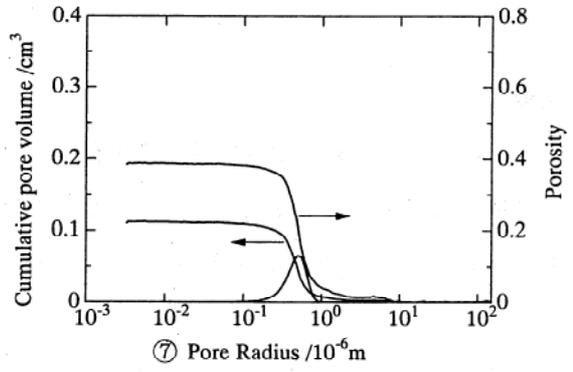
Porosity and Cumulative pore volume of alpha-90, measured by porosimeter



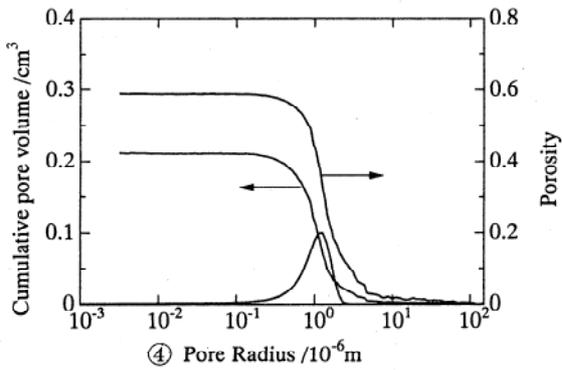
Porosity and Cumulative pore volume of alpha-50, measured by porosimeter



Porosity and Cumulative pore volume of alpha-80, measured by porosimeter



Porosity and Cumulative pore volume of alpha-40, measured by porosimeter



Porosity and Cumulative pore volume of alpha-70, measured by porosimeter

图9. 气孔径分布

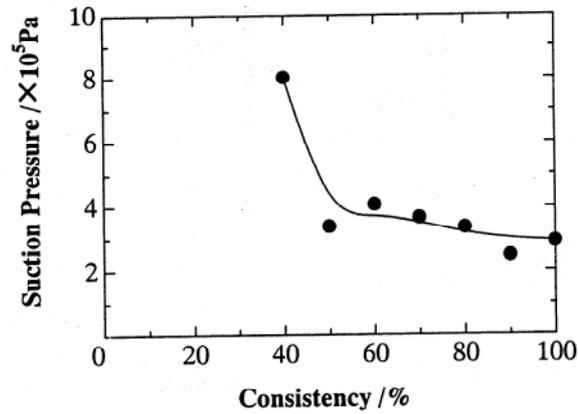


図10. Washburnの式を求いた吸引圧力

(Suction pressure calculated from Washburn's equation.)

4. まとめ

石膏型は、毛細管による吸水現象として吸引圧力を解析した結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 石膏の空隙率を評価するには、水の進入できない微細な細孔の評価できる水銀圧入法よりも、吸水率から求めなければならない。
- (2) 混水量の増加につれて、空隙率、毛細管水分移動係数、透過率が単調に増加する。
- (3) 石膏型の吸引圧力は、 $3\sim 6 \times 10^4$ Paで、混水量が90%付近にピークを持つ。

文献

- 1) 近藤祥人, 橋塚豊, 中原理栄, 横田耕三, 日本セラミックス協会論文誌, **101**, 928-931 (1993).
- 2) 李冷, 王炳華, 荒川正文, 粉体工学会誌, **28**, 684-88 (1991).
- 3) D. S. Adcock and I. C. McDowall, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 354-362 (1957).

(3) 材料合成支援エキスパートシステムに関する研究 (第2報) (新技術共同研究事業)

Research on Expert System for Material Synthesis Support

林 茂雄、國枝勝利、熊谷 哉、服部正明、庄山昌志
濱口純一*、田畑康晴*、藤原基芳**

*三重県工業技術センター機械電子部門

**三重県金属試験場

[要旨]

陶磁器用釉薬の調合を支援するためのエキスパートシステムを開発する目的で、平成6年度にエキスパートシステム構築の前段階として釉薬調合データベースの作成及び釉薬調合計算支援プログラムを作成した。平成7年度は、前年度作成したシステムを統合した釉薬調合支援エキスパートシステムを作成した。このシステムは、(1) 釉薬調合エキスパートシステム、(2) 釉薬調合データベース、及び(3) 釉薬調合計算支援プログラムから構成される。

1. はじめに

陶磁器用釉薬を調合する場合に必要な知識としては、主となる釉薬原料、発色剤や顔料の選択とそれらの調合割合、調合に必要な少量の薬剤(発色補助剤)の選択とその量、及び合成条件、すなわち焼成温度・時間及び雰囲気がある。しかし、現在これらの知識(情報)の不足が問題となっている。それは、一般的な情報は入手可能であるが、熟練者・専門家の減少で、ノウハウの遺失が増えており、細かな調合条件まではわからないということである。また、ノウハウは一度消失すると、再度得るためには多大な時間や労力を要する場合が多いという問題もある。

これらの問題の解決方法として、データベースシステムの活用がある。これはデータベースソフトを利用することで、知識を系統的に分類して蓄積することにより欲しい情報や知識を検索して利用することができるということと、専門家でなくてもある程度の経験者であれば有効に情報が活用できるようになるという長所がある。しかし、データベースを検索するためにはある程度の知識が必要であり、また、データベースから得られた知識・情報は検索者が総合的に判断する必要があるという短所もある。そこで、これらの問題を解決するためにエキスパートシステムの活用がある。エキスパートシステムはデータベースを発展させた形であるが、データベースが分野に関わる“モノ”(原料や条件等)に関する知識だけであったのに比べ、さらに問題解決のための知識(これをルールという)やその知識を使いこなすための知識(メタ知識)を専門知識として抽出する点が異なり、エキスパートシステムからの質問に回答することで、専門家の知識やノウハウが得られ、専門家と同じ判断が可能となるものである。

そこで、平成6年度は、釉薬調合データベースと釉薬調合計算支援プログラムの作成を行った。平成7年度は、前年度作成した2つのシステムに釉薬調合エキスパートシステムを加えた3つのシステム作成し、これらを統合した釉薬調合支援エキスパートシステムを構築したので報告する。

2. システムの概要

システム全体の概要は、図1に示したとおりである。このシステムの利用者の釉薬調合に関する熟練度や知識量によって使用するプログラムシステムの順序が異なるが、目的とするものは同じである。

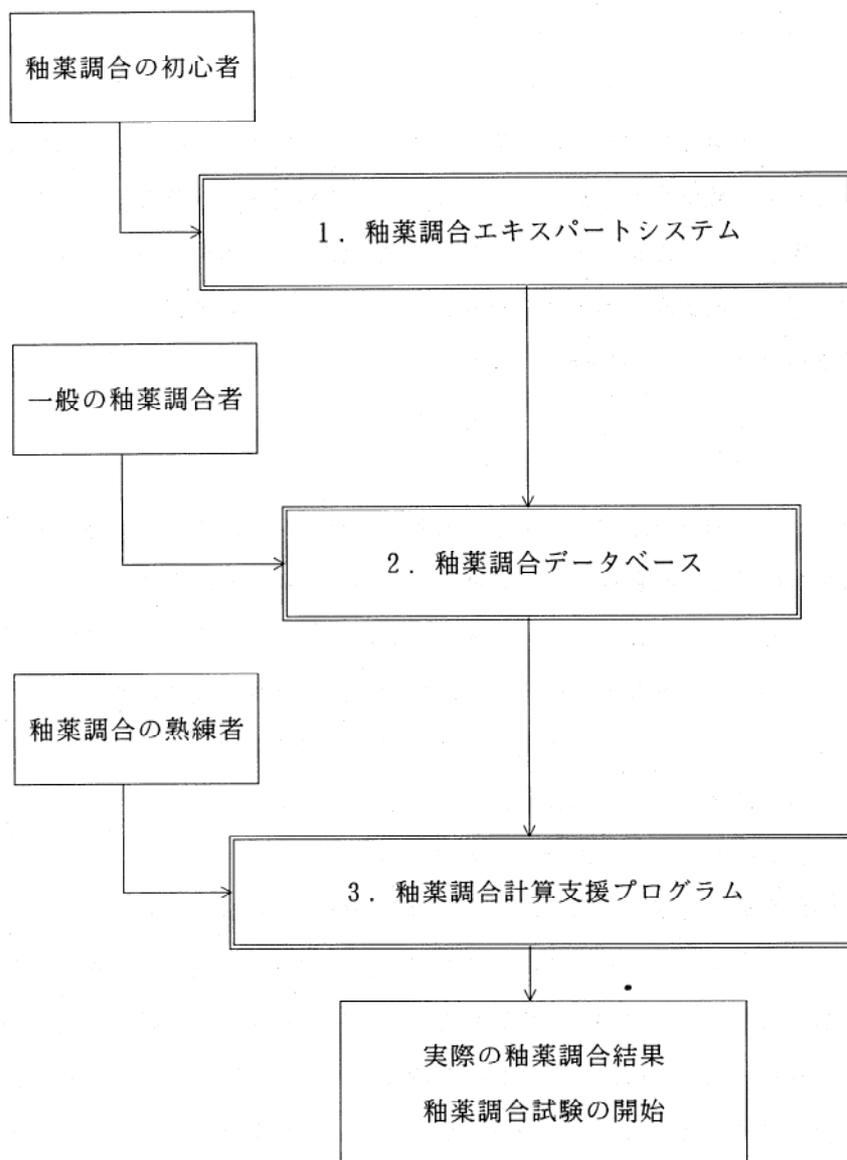


図1. 釉薬調合エキスパートシステムのシステム概要

なお、個々のプログラムシステムの概要は次のとおりである。

2. 1 釉薬調合エキスパートシステム

釉薬調合の初心者が目的とする釉薬を調合するために必要な情報が、このシステムからの質問に対話形式で選択・回答することで得られる。得られる情報は、ゼーゲル式と調合に関する注意点等が基本となっており、これらの情報を基にして釉薬調合データベースを検索することで、更に詳しい情報を得ることも可能である。

なお、このシステムはインテリジェント開発ツールの大創玄TB（エーアイソフト社製）を利用して構築されており、Microsoft Windows 上で動作可能である。

2. 2 釉薬調合データベース

釉薬を調合するときに、過去のデータを参照することのできるシステムで、窯業試験場で行った釉薬調合の試験結果を基にデータベース化を行った。平成7年度は、前年度に作成したデータベースに色の概念を取り入れた。具体的には、釉薬の色を色彩色差計を用いて数値化してデータベースに登録し、さらに、釉薬の性状（外観）も同時に判断できるようにCCDカメラによるフルカラー画像もデータとして登録した。これらのデータベースに登録したデータに関しては、各項目のデータをキーワードとして検索・抽出が可能である。データベース化した項目を表1に示す。

なお、このシステムは Microsoft Access（マイクロソフト社製）を利用して構築されており、Microsoft Windows 上で動作可能である。

2. 3 釉薬調合計算支援プログラム

釉薬を実際に調合するときに必要となる調合計算やゼーゲル式、熱膨張係数、及び屈折率等の計算を支援する計算機用プログラムの作成を行った。これらは、（1）化学組成（釉薬原料の調合割合、または釉薬の化学分析値）をゼーゲル式に変換するプログラムと、（2）ゼーゲル式から釉薬原料の調合割合を求めるプログラムの2種類である。（1）のプログラムは釉薬原料の重量%か釉薬の化学分析値を入力することで、ゼーゲル式を求め、同時にAppenの因子による釉薬の熱膨張係数と屈折率を計算するものである。（2）のプログラムは、釉薬のゼーゲル式を入力し、使用する原料を選択することで、釉薬の調合割合と1Kgあたりの原料単価を計算するプログラムである。また、平成7年度は、前年度に作成したプログラムを基本として、フリット原料の取り扱いができるように拡張を行った。

なお、このシステムはturboC++compiler（ボーランド社製）を利用して構築されており、MS-DOS 上で動作可能である。

表1. データベースの項目名

項目名	内容等																										
ID	データベース上のID番号																										
グループNo	一連の釉薬試験のグループ番号																										
細分類No	一連の釉薬試験中での個々のテストピースの番号																										
試験区分 [選択肢]	試験・研究・その他の分類																										
塩基組成に基づく釉の分類 [選択肢]	長石釉・石灰釉等の分類																										
釉の細分類 [選択肢]	石灰釉中での石灰亜鉛釉・石灰バリウム釉等の細分類																										
釉性状（外観）による分類 [選択肢]	透明釉・失透釉（入濁釉）・結晶釉等																										
一般名称	伊羅保釉、なまこ釉等																										
ゼーゲル式	$KNaO$ Al_2O_3 SiO_2 CaO Fe_2O_3 B_2O_3 MgO BaO ZnO SrO Li_2O PbO																										
配合量	<table border="0"> <tr> <td>長石原料1名称 [選択肢]</td> <td>長石原料1</td> </tr> <tr> <td>長石原料2名称 [選択肢]</td> <td>長石原料2</td> </tr> <tr> <td>リチウム原料名称 [選択肢]</td> <td>リチウム原料</td> </tr> <tr> <td>石灰質原料名称 [選択肢]</td> <td>石灰質原料</td> </tr> <tr> <td>マグネシウム原料名称 [選択肢]</td> <td>マグネシウム原料</td> </tr> <tr> <td>亜鉛華</td> <td></td> </tr> <tr> <td>炭酸バリウム</td> <td></td> </tr> <tr> <td>炭酸ストロンチウム</td> <td></td> </tr> <tr> <td>粘土質原料1名称 [選択肢]</td> <td>粘土質原料1</td> </tr> <tr> <td>粘土質原料2名称 [選択肢]</td> <td>粘土質原料2</td> </tr> <tr> <td>アルミナ質原料名称 [選択肢]</td> <td>アルミナ質原料</td> </tr> <tr> <td>珪酸質原料名称 [選択肢]</td> <td>珪酸質原料</td> </tr> <tr> <td>無鉛フリット名称 [選択肢]</td> <td>無鉛フリット</td> </tr> </table>	長石原料1名称 [選択肢]	長石原料1	長石原料2名称 [選択肢]	長石原料2	リチウム原料名称 [選択肢]	リチウム原料	石灰質原料名称 [選択肢]	石灰質原料	マグネシウム原料名称 [選択肢]	マグネシウム原料	亜鉛華		炭酸バリウム		炭酸ストロンチウム		粘土質原料1名称 [選択肢]	粘土質原料1	粘土質原料2名称 [選択肢]	粘土質原料2	アルミナ質原料名称 [選択肢]	アルミナ質原料	珪酸質原料名称 [選択肢]	珪酸質原料	無鉛フリット名称 [選択肢]	無鉛フリット
長石原料1名称 [選択肢]	長石原料1																										
長石原料2名称 [選択肢]	長石原料2																										
リチウム原料名称 [選択肢]	リチウム原料																										
石灰質原料名称 [選択肢]	石灰質原料																										
マグネシウム原料名称 [選択肢]	マグネシウム原料																										
亜鉛華																											
炭酸バリウム																											
炭酸ストロンチウム																											
粘土質原料1名称 [選択肢]	粘土質原料1																										
粘土質原料2名称 [選択肢]	粘土質原料2																										
アルミナ質原料名称 [選択肢]	アルミナ質原料																										
珪酸質原料名称 [選択肢]	珪酸質原料																										
無鉛フリット名称 [選択肢]	無鉛フリット																										

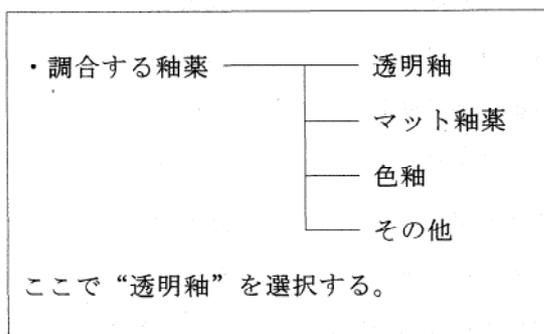
項目名	内容等
配合量 大まかな色 [選択肢] 色のCIE LAB表示 画像：フルカラー画像 素地の種類 [選択肢] 焼成温度 焼成時間 焼成雰囲気 [選択肢] 注意・問題点 保管場所 参考文献	ジルコンフリット名称 [選択肢] ジルコンフリット 有鉛フリット名称 [選択肢] 有鉛フリット 顔料1名称 [選択肢] 顔料1 顔料2名称 [選択肢] 顔料2 顔料3名称 [選択肢] 顔料3 発色剤1名称 [選択肢] 発色剤1 発色剤2名称 [選択肢] 発色剤2 発色剤3名称 [選択肢] 発色剤3 発色補助剤1名称 [選択肢] 発色補助剤1 発色補助剤2名称 [選択肢] 発色補助剤2 青・赤・黄・黒・白等の大まかな色 色彩色差計で測定した L*, a*, b*値 テストピースの画像 (BMP形式) 半磁器特白土・低下土等 ゼーゲルナンバーや焼成温度 焼成時間 酸化焼成・還元焼成の区別 欠点防止や問題点 テストピースの保管場所 参考文献等

3. 結果と考察

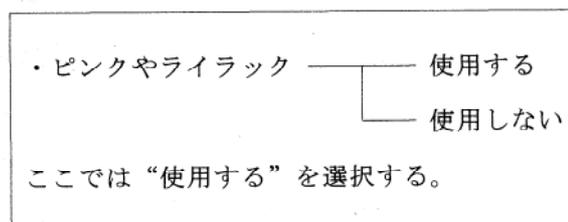
3. 1 釉薬調合エキスパートシステムについて

このシステムでは、実際には幾通りもの調合例が推論されるので、ここでは一例として透明釉の場合について以下に示す。

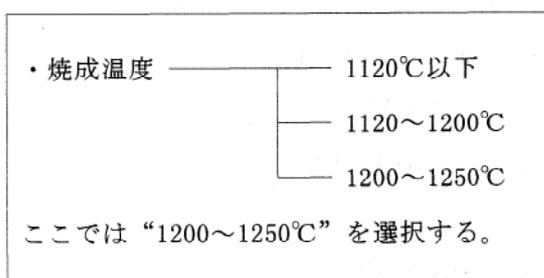
①まず、調合する釉薬の種類を選択する。



⑤特別な下絵の具の種類を選択する。



②次に、焼成する温度を選択する。



⑥透明釉の調合に関する推論結果が得られる。

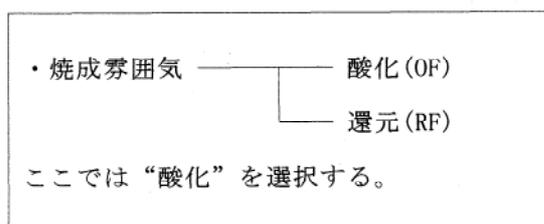
1200℃を越えると顔料の発色が悪くなる。

石灰釉か石灰バリウム釉がよい。

次の組成範囲がよい。

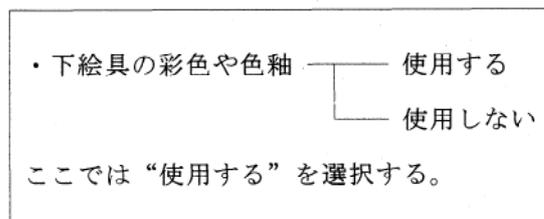
石灰釉	0.20～0.25 KNaO
	0.80～0.75 CaO
	0.45～0.50 Al ₂ O ₃
	4.00～4.50 SiO ₂

③次に、焼成雰囲気を選択する。



石灰バリウム釉	0.20～0.25 KNaO
	0.70～0.45 CaO
	0.10～0.20 BaO
	0.00～0.10 ZnO or MgO
	0.45～0.50 Al ₂ O ₃
	4.00～4.50 SiO ₂

④次に下絵具の彩色や色釉にするかを選択する。



このように他の釉薬においても同様な質問事項に回答することで、釉薬のゼーゲル組成範囲や注意

点に関する情報が得られる。この釉薬調合エキスパートシステムから得られた推論結果（情報）を基にして、釉薬調合データベースと釉薬調合計算支援プログラムを利用することで、さらに詳細な情報を得ることも可能である。

3. 2 釉薬調合データベースについて

前年度は、MS-DOS上のテキスト情報を基本としたデータベースを構築したために、釉薬の色に関する取り扱いが不十分であった。そこで色の取り扱いに重点を置くために画像データも取り扱えるMicrosoft Windows 上のデータベースソフトを利用してデータベースを再構築した。

色の取扱いは、色彩色差計により色を数値化し、さらにテストピースのフルカラー画像をデータベースに登録をすることで行った。このことにより、釉薬の調合対象となる実物がある場合、その色データを測色することで、データベースに登録されている色の数値データと比較することが可能となり、実物と近い色の調合データを検索することができるようになった。さらに、実際の画像を登録したことで、色の数値からだけではわからない釉薬の外観（状態）も同時にディスプレイ上で確認が可能となった。

釉薬調合エキスパートシステムから得られた情報をキーワードとし、さらに実際の色データを組み合わせ、このデータベースを検索することで釉薬調合の対象が絞り込めて、かつ詳細な情報を得ることが可能となった。

3. 3 釉薬調合計算支援プログラムについて

前年度のプログラムにフリットを取り扱えるように拡張を行ったことにより、ゼーゲル式でホウ素も考慮することが可能となり、実際の釉薬調合計算がより確実となった。また、使う原料によって複数の調合パターンが存在する釉薬の場合に、どの原料を選択するか決定する時の重要な因子として価格が考えられるので、調合した釉薬の1Kgあたりの単価も同時に計算できるようにした。

4. まとめ

釉薬調合を支援するためのエキスパートシステムを構築した。このシステムは次の3つから構成される。

- (1) 釉薬調合エキスパートシステム
- (2) 釉薬調合データベース
- (3) 釉薬調合計算支援プログラム

このシステムは、構成する3つのプログラムシステムを有機的に使用することで、釉薬調合の初心者から研究者まで幅広く使用することが可能である。

参考文献

- 高島廣夫，“陶磁器釉の科学”（1994）内田老鶴園
加藤悦三，“釉調合の基本”（1970）窯技社

(4) 粉末パターンフィッティング法 (WPPD法) を用いた 多成分系材料の定量分析

Quantitative Phase Analysis of Materials in the Multicomponent System
using the Whole-Powder-Pattern Decomposition Method

材料開発部門

林 茂雄

名古屋工業大学セラミックス研究施設 虎谷秀穂

【要旨】

窯業原料やセラミックス材料の品質管理において、X線回折法による分析は広く利用されている。しかし、鉱物の定量分析には十分には利用されていない。その理由として、多成分系鉱物原料では回折ピークの重なりが問題となり、定量が困難となっているからである。そこで、粉末パターン全体をフィッティングする新しい解析法 (WPPD法) による定量分析法について検討し、その有用性を示した。

1. はじめに

セラミックス材料のキャラクタリゼーションは、一般に化学分析 (元素の定量分析) と X線回折法を用いた定性分析 (鉱物の同定) に行われている。特に、化学分析は蛍光 X線分析装置の高性能化により正確な定量分析が可能となっている。しかし、粉末 X線回折装置を用いた鉱物の定量分析は行われることは少なく、定性分析にとどまっておき、鉱物の正確な定量分析法の確立が望まれている。

しかし、一般に多成分系試料では、ピークの重なりが問題となり、定量分析を困難にしている。そこで、従来の個々の反射の積分強度を用いた定量法ではなく、虎谷によって提案¹⁾された WPPD法 (Whole-Powder-Pattern decomposition method) を応用して、粉末パターン全体をフィッティングすることで得られるスケール因子を用いた新しい定量法にて多成分系試料の定量分析を行った。パターン全体をフィッティングする方法にはリートベルト法と WPPD法が有り、重なった回折線の分解能力が高く、非晶質相の定量も可能である。ここで、リートベルト法は構造モデルが必要であるが、WPPD法では不要であり格子定数の近似値が必要なだけである。この WPPD法を用いた定量分析は、2~5成分系試料については、すでに虎谷らによって報告²⁾されている。本報告では、8~10成分系試料の定量と微量成分の定量を行い、WPPD法を用いた定量分析法の有用性について検討した。

2. 方法

本研究で必要となる定量分析に関する計算式を以下に示す。

複数成分の系における回折強度と濃度の関係は、次式³⁾にて得られる。

$$I_{jk} = \frac{K_{jk}/\rho_k}{\mu^*} X_k$$

式 (1)

ここで、 I_{jk} はk相からのj番目の反射の積分強度、 K_{jk} は係数で、物理定数（電子の電荷と質量、光速と入射X線の波長）とローレンツ偏光因子、単位胞体積、反射の多重度、及び構造因子が含まれている。 ρ_k は密度、 μ^* は平均質量吸収係数、及び X_k は重量分率である。

平均質量吸収係数は、個々の相の平均質量吸収係数 μ^*_k から次式にて得られる。

$$\mu^* = \sum_{k=1}^N X_k \mu_k^*$$

式(2)

ここで、Nは混合相の相数である。

式(1)と式(2)より積分強度比 I_{jk}/I_{jk}^{single} は次式にて得られる。

$$\frac{I_{jk}}{I_{jk}^{single}} = \frac{X_k \mu_k^*}{\sum_{k'=1}^N X_{k'} \mu_{k'}^*}$$

式(3)

ここで、 I_{jk}^{single} は単一相の積分強度(I_{jk})であり、 $X_k^{single} = 1$ である。

次に、WPPD法におけるプロファイル強度 $Y(2\theta_i)$ は次式にて与えられる。

$$Y(2\theta_i) = B(2\theta_i) + \sum_{k=1}^N S_k \sum_j I_{jk} P(2\theta_i)_{jk}$$

式(4)

ここで、 $B(2\theta_i)$ はバックグラウンド強度を表すバックグラウンド関数、 $P(2\theta_i)$ はプロファイルの形を近似するプロフィール関数、そして、 S_k は各々の相のスケール因子である。

WPPD法を用いた定量には、複数の方法が考えられている。今回はその内の一つである多成分系材料の各化学組成が既知であることを前提とした方法を用いた。これは、次の2つの段階で定量が行われる。(1)各々の単一相だけの粉末回折パターンをWPPD法にてパターンフィッティングを行い、格子定数、各反射の積分強度、半価幅(FWHM)と非対称性等のパラメータを求める。この時スケール因子は1に固定される。(2)次に、定量を行う混合試料について(1)で求めた各単一相のパラメータを最適化を行うパラメータの初期値としてパターンフィッティングを行う。このとき、各反射の積分強度は初期値のままで固定して、スケール因子の最適化を行う。

スケール因子比 S_k/S_k^{single} は積分強度比 I_{jk}/I_{jk}^{single} と同一で、 $S_k^{single} = 1$ であることから次式が得られる。

$$S_k = \frac{X_k \mu_k^*}{\sum_{k'=1}^N X_{k'} \mu_{k'}^*}$$

式(5)

また、重量分率は次式を満たす。

$$\sum_{k=1}^N X_k = 1$$

式 (6)

よって、式 (5) と式 (6) より、第 m 相の重量分率 X_m は最適化されたスケール因子から次式にて得られる。

$$X_m = \frac{S_m \prod_{k \neq m}^N \mu_k^*}{\sum_{k=1}^N \left[S_k \prod_{k' \neq k}^N \mu_{k'}^* \right]}$$

式 (7)

3. 実験

今回用いた標準試料は表 1 に示した 10 種類である。これらの標準試料の粒度はレーザ回折式粒度分布測定装置にて測定した。測定結果を表 2 に示した。

これら 10 種類の標準試料を用いて、表 3 に示した 5 種類の混合試料を調整した。なお 微量成分の定量の検討のために 10 成分系 (2) の混合試料では、ZnO が 1.0% のものを、10 成分系 (3) の混合試料では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が 1.0% のものをそれぞれ調整した。

標準試料と多成分系混合試料をガラス製試料ホルダーに均一に詰めて測定試料とした。理学電機社製 RADIIA (2 kW) 横型ゴニオメータ、グラファイトモノクロメータ付き粉末 X 線回折装置を用いて回折強度の測定を行った。測定条件は、ステップスキャン法を用いて、ターゲット: Cu, 管電圧・管電流: 40 KV・40 mA, 測定範囲: $15^\circ \sim 80^\circ$, ステップ幅: 0.02° , 各ステップ毎の測定時間: 4 秒, 発散スリット: 1° , 散乱スリット: 1° , 受光スリット: 0.15 mm, モノクロメータ受光スリット: 0.6 mm とした。

表 1. 標準試料

No	鉱物名		備考
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum	大明化学工業(株) 99.99%
2	$\alpha\text{-SiO}_2$	Quartz	和光純薬工業(株) 特級試薬
3	ZnO	Zincite	和光純薬工業(株) 特級試薬
4	TiO ₂	Rutile	和光純薬工業(株) 化学用
5	TiO ₂	Anatase	和光純薬工業(株) 一級試薬
6	Y ₂ O ₃	Yttria	和光純薬工業(株) 99.99%
7	CeO ₂	Ceria	和光純薬工業(株) 99.9%
8	Fe ₂ O ₃	Hematite	和光純薬工業(株)
9	Fe ₃ O ₄	Magnetite	和光純薬工業(株)
10	CaCO ₃	Calcite	和光純薬工業(株) アルカリ分析用

表2. 標準試料の粒度

No	鉱物名	メジアン径	粒子径%	%粒子径
1	α -Al ₂ O ₃	0.65 μ m	10.0 μ m=99.9%	90.0%=3.27 μ m
2	α -SiO ₂	4.25 μ m	10.0 μ m=86.3%	90.0%=11.15 μ m
3	ZnO	0.69 μ m	10.0 μ m=100.0%	90.0%=2.05 μ m
4	TiO ₂ (R)	0.39 μ m	10.0 μ m=100.0%	90.0%=0.62 μ m
5	TiO ₂ (A)	0.39 μ m	10.0 μ m=100.0%	90.0%=0.58 μ m
6	Y ₂ O ₃	4.28 μ m	10.0 μ m=96.7%	90.0%=7.90 μ m
7	CeO ₂	12.81 μ m	10.0 μ m=31.8%	90.0%=24.20 μ m
8	Fe ₂ O ₃	0.73 μ m	10.0 μ m=89.9%	90.0%=10.04 μ m
9	Fe ₃ O ₄	1.68 μ m	10.0 μ m=100.0%	90.0%=2.69 μ m
10	CaCO ₃	10.40 μ m	10.0 μ m=46.6%	90.0%=19.32 μ m

表3. 多成分系試料の調製

混合試料	α -Al ₂ O ₃	α -SiO ₂	ZnO	TiO ₂ (R)	TiO ₂ (A)	Y ₂ O ₃	CeO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	CaCO ₃
8成分系	15.00	4.00	4.00	12.00	12.00	4.00	0.00	28.00	20.00	0.00
9成分系	12.00	4.00	4.00	10.00	10.00	4.00	20.00	20.00	16.00	0.00
10成分系(1)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
10成分系(2)	11.00	4.00	1.00	10.00	8.00	5.00	20.00	20.00	16.00	5.00
10成分系(3)	1.00	6.00	6.00	10.00	10.00	6.00	20.00	20.00	15.00	6.00

(wt%)

4. 結果と考察

表4に標準試料の単一相をWPPD法にて解析した時のR因子(X線回折パターンの観測値と計算値との一致度を示す値)を示した。

表5に8成分系、表6に9成分系、及び表7、表8に10成分系混合試料の定量結果をそれぞれ示した。ここで、WPPD法での解析範囲は、8, 9成分系は $2\theta = 15^\circ \sim 80^\circ$ とし、10成分系は $2\theta = 15^\circ \sim 80^\circ$ 、及び $2\theta = 30^\circ \sim 80^\circ$ とした。8, 9成分系の定量誤差の平均値(Δw_{av})は、1%以下となった。10成分系では、カルサイトの(104)反射の回折強度が配向のために非常に強くなっていることが原因で、 Δw_{av} の値が1%以上となった。そこで、カルサイトの(104)反射を解析範囲から除外した $2\theta = 30^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で定量を行った結果、 Δw_{av} の値は1%以下となった。このことから定量に際しては、含まれる試料に応じて解析範囲を選ぶ必要があることが示された。

次に、微量成分の定量結果を表9、表10に示した。10成分系の試料でコランダムが1.0%の混合試料と酸化亜鉛が1.0%の混合試料のいずれにおいても0.1%以内の誤差で定量が行えた。

また、図1に9成分系混合試料のWPPD法によるフィッティング結果を示した。

表4. 標準試料の単一相をWPPD法にて解析した時のRp因子とRwp因子

2θ=15-80deg.	Rp(%)	Rwp(%)
α-Al ₂ O ₃ (Corundum)	5.46	8.25
α-SiO ₂ (Quartz)	5.83	9.37
ZnO(Zincite)	5.40	8.67
TiO ₂ (Rutile)	5.80	10.03
TiO ₂ (Anatase)	7.82	11.24
Y ₂ O ₃ (Yttria)	4.40	7.41
CeO ₂ (Ceria)	3.96	6.31
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	5.96	9.89
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	6.27	9.70
CaCO ₃ (Calcite)	9.62	12.91

表5. 8成分系混合試料の定量結果 (wt%)

解析範囲 2θ=15-80deg.	混合割合 W _{known}	計算値 W _{found}	定量誤差 ΔW
α-Al ₂ O ₃ (Corundum)	16.00	16.66	0.66
α-SiO ₂ (Quartz)	4.00	5.26	1.26
ZnO(Zincite)	4.00	4.08	0.08
TiO ₂ (Rutile)	12.00	12.01	0.01
TiO ₂ (Anatase)	12.00	11.24	-0.76
Y ₂ O ₃ (Yttria)	4.00	4.31	0.31
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	28.00	26.14	-1.86
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	20.00	20.30	0.30

Rwp=12.07%

ΔWav.=0.65%

表6. 9成分系混合試料の定量結果 (wt%)

解析範囲 2θ=15-80deg.	混合割合 W _{known}	計算値 W _{found}	定量誤差 ΔW
α-Al ₂ O ₃ (Corundum)	12.00	12.76	0.76
α-SiO ₂ (Quartz)	4.00	4.61	0.61
ZnO(Zincite)	4.00	4.17	0.17
TiO ₂ (Rutile)	10.00	10.35	0.35
TiO ₂ (Anatase)	10.00	10.74	0.74
Y ₂ O ₃ (Yttria)	4.00	4.42	0.42
CeO ₂ (Ceria)	20.00	16.12	-3.88
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	20.00	19.87	-0.13
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	16.00	16.95	0.95

Rwp=7.33%

ΔWav.=0.89%

表7. 10成分系(1)混合試料の定量結果 (wt%)

解析範囲 2θ=15-80deg.	混合割合 W _{known}	計算値 W _{found}	定量誤差 ΔW
α-Al ₂ O ₃ (Corundum)	10.00	8.85	-1.15
α-SiO ₂ (Quartz)	10.00	11.69	1.69
ZnO(Zincite)	10.00	10.06	0.06
TiO ₂ (Rutile)	10.00	9.59	-0.41
TiO ₂ (Anatase)	10.00	10.13	0.13
Y ₂ O ₃ (Yttria)	10.00	10.53	0.53
CeO ₂ (Ceria)	10.00	7.81	-2.19
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	10.00	8.64	-1.36
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	10.00	10.11	0.11
CaCO ₃ (Calcite)	10.00	12.60	2.61

Rwp=10.60%

ΔWav.=1.02%

表8. 10成分系(1)混合試料の定量結果 (wt%)

解析範囲 2θ=30-80deg.	混合割合 W _{known}	計算値 W _{found}	定量誤差 ΔW
α-Al ₂ O ₃ (Corundum)	10.00	9.36	-0.64
α-SiO ₂ (Quartz)	10.00	10.92	0.92
ZnO(Zincite)	10.00	10.51	0.51
TiO ₂ (Rutile)	10.00	10.03	0.03
TiO ₂ (Anatase)	10.00	10.92	0.92
Y ₂ O ₃ (Yttria)	10.00	10.30	0.30
CeO ₂ (Ceria)	10.00	8.88	-1.12
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	10.00	8.64	-1.36
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	10.00	10.80	0.80
CaCO ₃ (Calcite)	10.00	9.63	-0.37

Rwp=8.32%

ΔWav.=0.70%

表9. 10成分系(2)混合試料の定量結果 (wt%)

解析範囲 2θ=15-80deg.	混合割合 W _{known}	計算値 W _{found}	定量誤差 ΔW
α-Al ₂ O ₃ (Corundum)	11.00	10.63	-0.37
α-SiO ₂ (Quartz)	4.00	4.75	0.75
ZnO(Zincite)	1.00	0.91	-0.09
TiO ₂ (Rutile)	10.00	9.58	-0.42
TiO ₂ (Anatase)	8.00	8.17	0.17
Y ₂ O ₃ (Yttria)	5.00	5.22	0.22
CeO ₂ (Ceria)	20.00	16.50	-3.50
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	20.00	19.30	-0.70
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	16.00	15.82	-0.18
CaCO ₃ (Calcite)	5.00	9.12	4.12

Rwp=9.85%

ΔWav.=1.05%

表10. 10成分系 (3) 混合試料の定量結果 (wt%)

解析範囲 2θ=15- 80deg.	混合割合 W _{known}	計算値 W _{found}	定量誤差 ΔW
α-Al ₂ O ₃ (Corundum)	1.00	0.90	-0.10
α-SiO ₂ (Quartz)	6.00	7.09	1.09
ZnO(Zincite)	6.00	5.79	-0.21
TiO ₂ (Rutile)	10.00	9.57	-0.43
TiO ₂ (Anatase)	10.00	9.94	-0.06
Y ₂ O ₃ (Yttria)	6.00	6.42	0.42
CeO ₂ (Ceria)	20.00	16.71	-3.29
Fe ₂ O ₃ (Hematite)	20.00	19.41	-0.59
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	15.00	14.80	-0.20
CaCO ₃ (Calcite)	6.00	9.37	3.37

Rwp=9.08%

ΔWav.=0.98%

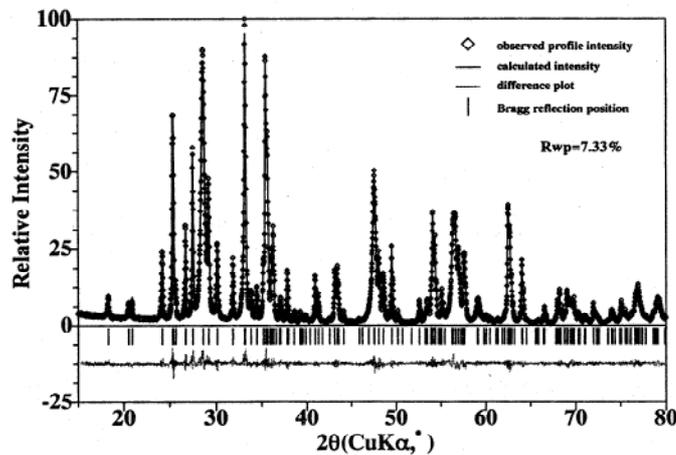


図1. 9成分系混合試料のWPPD法によるフィッティング結果

5. まとめ

粉末パターンフィッティング法 (WPPD法) を用いて 8 ~ 10 成分系材料の定量と微量成分の定量を行い次の結果を得た。

- (1) WPPD法を用いた定量分析は、10成分系混合試料に対しても精度良く定量可能であった。
- (2) 今回用いた試料では、微量成分でも精度の高い定量が可能であった。
- (3) 含まれる試料に応じて解析範囲を選ぶ必要があることが示された。

以上のことから、WPPD法はセラミックス材料の定量分析に対して有用な方法であり、鉱物の正確な定量分析に応用が可能である。

参考文献

- 1) H. Toraya, J. Appl. Cryst., **19**, 440-447 (1986).
- 2) H. Toraya and S. Tsukasa, J. Appl. Cryst., **28**, 392-399 (1995).
- 3) Klug, H. P. & Alexander, L. E., X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley and Sons (New York) (1974).

(5) ゼル・ゲル法によるZrSiO₄の作成(Ⅱ)

— 希土類添加による顔料の合成 —

応用技術部門 庄山昌志

1. はじめに

ZrSiO₄はその優れた耐熱衝撃性から優れた高温構造材料として注目を集めている材料である。陶磁器の世界においても、ZrSiO₄はその優れた化学的耐久性(耐酸性・耐アルカリ性)から、顔料の原料として使用されている¹⁾。現在報告されているジルコン系顔料としては、ZrSiO₄-Pr黄¹⁾、ZrSiO₄-V青²⁾などが代表的である。

しかしながら、従来の固相法を用いると、ZrSiO₄の合成には1400~1500℃もの高温が必要であり、NaF等の鉍化剤を複雑に組み合わせて使用しても1000℃以上の温度が必要なことから、その低温合成化が期待されている。

これまでの研究において、テトラエトキシシラン(TEOS)とオキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl₂・8H₂O)を原料とするゼル・ゲル法を用い、Liを添加することにより1000℃以下において90%以上の高効率な合成に成功してきた。³⁾

そこで本研究では、これまでの研究結果をふまえ、ゼル・ゲル法によりZrSiO₄に希土類元素(Pr, Nd, Er, Eu, Sm)を添加し、新たな発色を呈する顔料を1000℃以下の低温で合成することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 ゲルの作製方法

図1にゲル作製のフローチャートを示す。Zrの原料にはZrOCl₂・8H₂O(オキシ塩化ジルコニウム8水和物、和光特級、以下ZOC)を、Siの原料にはSi(OC₂H₅OH)₄(テトラエトキシシラン、和光特級、以下TEOS)を使用した。希土類元素はPr, Nd, Er, Eu, Smを用い、それぞれの塩化水和物を使用した(NdCl₃・6H₂O等、Prのみ無水フッ化物を使用)。実験組成は(Li, RE)_xZr_{1-x}SiO₄(REは希土類元素)とし、X=0.1~0.4とした。これまでの研究結果より³⁾、TEOSの部分加水分解が必要なことから、まずr=1のH₂O(r=H₂O/TEOS)を加え、触媒にHClを添加することにより部分加水分解を1時間スターラーにより行った。次に、上記の組成になるようにZOCを添加し、80℃で加熱することにより完全に溶解させた。ついでSiO₂-ZrO₂ゾル中にLiCl, 希土類元素を添加しその後、r=9のH₂Oを加えて60℃で約2時間攪拌することにより透明なゲルを得た。得られたゲルは空气中110℃で乾燥し、粉末試料とした。

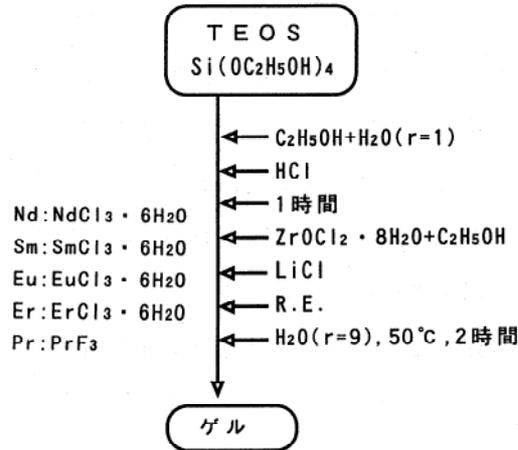
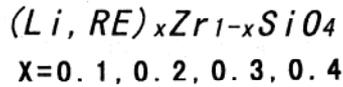


図1. ゲル作製のフローチャート

2. 2 焼成方法

ゲルの仮焼は600℃, 5時間, 100℃/hrとした。また、本焼成は700～1100℃でそれぞれ3hr, 100℃/hrとした。

2. 3 キャラクターゼーション

結晶相の同定はX線回折 (35kV, 15mA) により行った。ジルコン相の生成率は小林らの報告⁴⁾をもとに下記の式にしたがって計算した。

α -SiO₂をスタンダードに用いて合成したジルコン相の格子定数の測定を行った。格子定数は虎谷らによるWPPD法⁵⁾により計算を行った。

また、合成した顔料について、濃硝酸中に10時間浸漬することにより、その脱色の有無から耐酸性の評価を行った。

$$ZrSiO_4\% = \frac{I_{Zr(200)}}{I_{Zr(200)} + I_{m(111)} + I_{m(\bar{1}\bar{1}1)} + I_{t(101)}} \times 100$$

3. 結果と考察

3. 1 発色

Prの場合より鮮やかな黄色、Erの場合よりピンクそしてNdの場合より淡いブルーの発色を呈する試料を得ることができた。Prの場合は添加量が0.1mol程度の少量でも十分な発色を示す試料が得られた。それに対し、Er, Nd場合は発色が少し薄いために、0.2mol以上の添加が望ましいという結果を得た。

Eu, Smに関しては1000℃の焼成でジルコンは生成したものの、発色は見られなかったことから、以下の記述を省略した。

3. 2 X線回折

図2 (a) ~ (c)に希土類元素にそれぞれPr, Nd, Erを用いた場合のX線回折パターンを示す。いずれの場合も最初に析出するのはt-ZrO₂であり、これは前回報告したLi_x-ZrSiO₄の場合と同様である。これは、ゾル・ゲル法により合成した試料が非常に微粒であり、高エネルギー状態にあるためである。焼成温度を上げていくと、Prの場合は700°C、Er, Ndの場合は800°Cからジルコンが析出し始め、1000°Cにおいてはほとんどの試料においてジルコン相が主相となる。この温度はLi_x-ZrSiO₄の場合と比べて若干高いものの、ほぼ同様であることから、希土類元素の添加はその合成をほとんど阻害しないと考えられる。Prの場合により低い温度でジルコンを形成しているのは、希土類元素は通常+3価であるが、Prの場合+4価をとることが可能なことから、Zr⁴⁺の位置を置換しやすいためと報告されている。Nd, Erの場合は、+4価はほとんどとらないことから、以下の式のように原子価を融通して置換していると思われる。

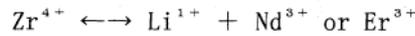


図3 (a)~(c)にX線回折パターンをもとに計算したジルコン合成率の焼成温度に対する変化を示す。700~800°Cジルコンの生成が確認され、900°Cでは70%前後、さらに1000°Cにおいては90%前後もの高い合成率を示す試料を得ることができた。また、添加量(x)の増加に伴いその合成率は向上するものの、X=0.4になると不純物相が析出し始め、合成率が低下する。これは特にPr, Erの場合に顕著であり、明らかな合成率の低下が観察された。しかしながら、X=0.3まではほとんど不純物相は観察されない。本研究の結果はX=0.3(30mol%, 希土類は15mol%)においても90%程度の合成率を示していることから、Prの場合もNd, Er同様上記のような原子価融通型置換をしている可能性が考えられる。

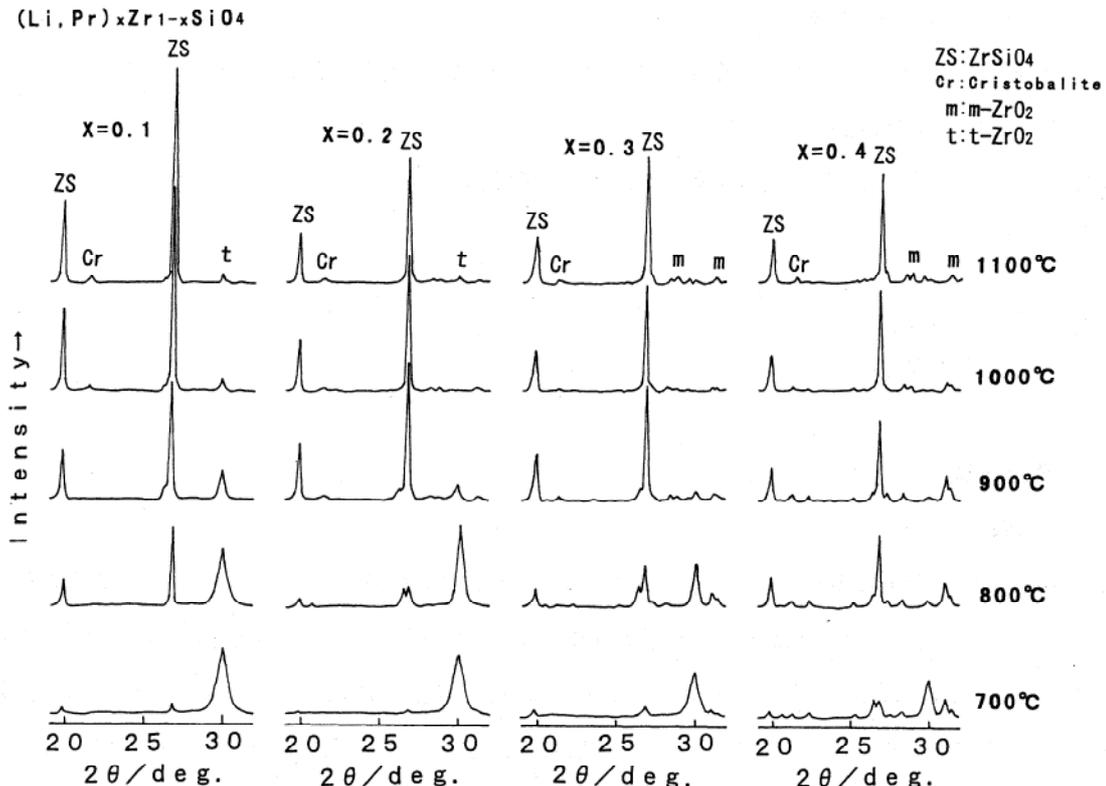


図2. (a) Prの場合のX線回折パターン

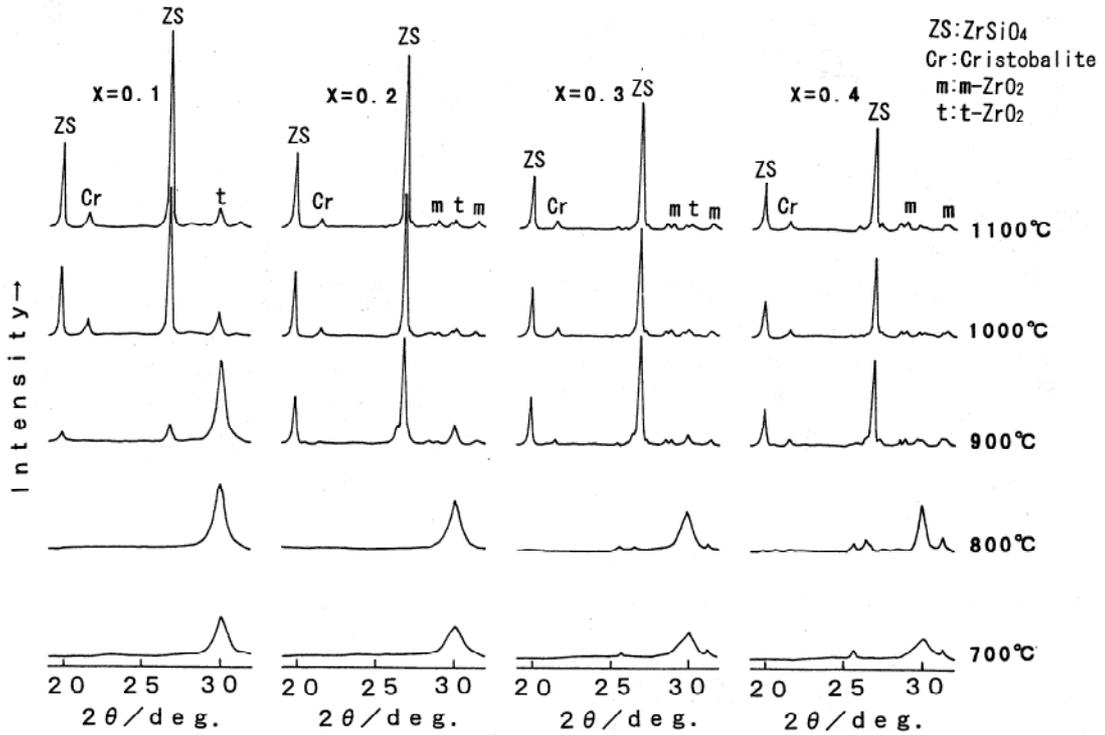
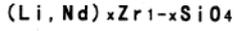


図 2. (b) Nd の場合の X 線回折パターン

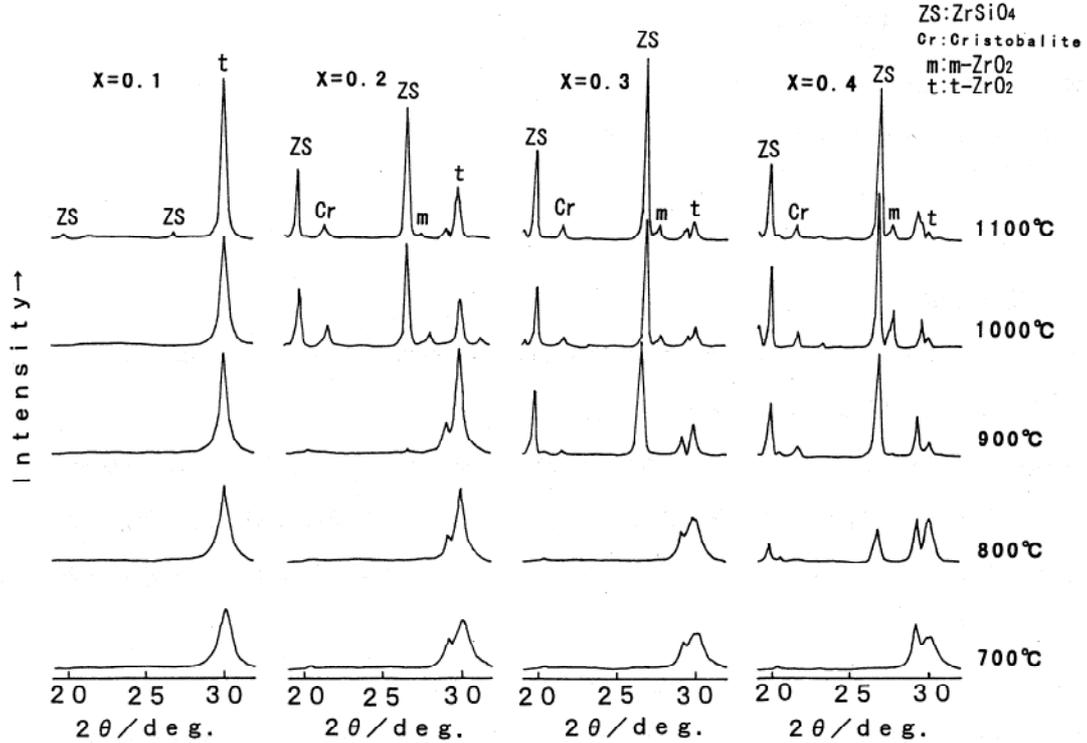
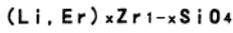


図 2. (c) Er の場合の X 線回折パターン

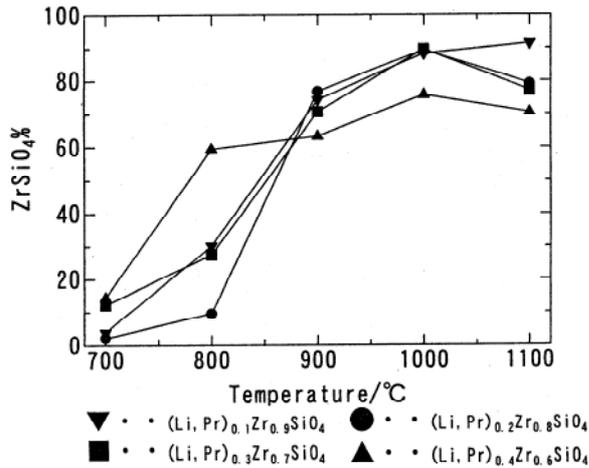


図 3. (a) Pr を添加した場合のジルコン生成率の変化

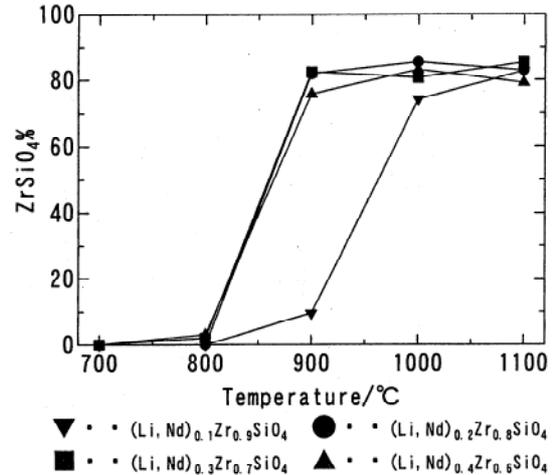


図 3. (b) Nd を添加した場合のジルコン生成率の変化

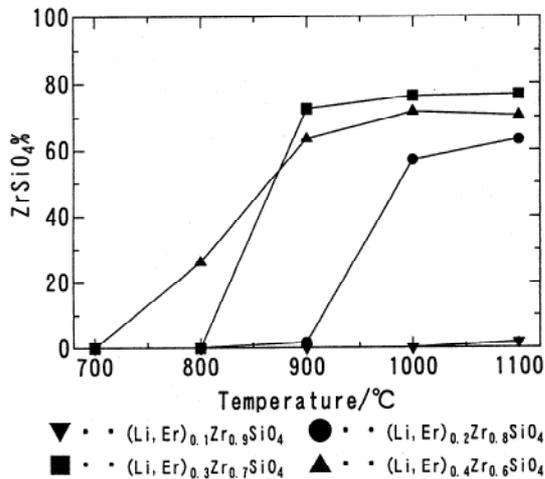


図 3. (c) Er を添加した場合のジルコン生成率の変化

3. 3 格子定数

図 4 (a)~(c) にそれぞれ Pr, Nd, Er の場合の添加量 (x) に対する格子定数 (a, c 軸) の変化を示す。試料はすべて 1000°C で焼成したものを測定した。

図 4 (a), (b) の Pr と Nd は、 $X=0.1\text{mol}$ の時に結晶格子の伸びが最大になり、さらに添加量が増えると結晶格子はもとのように小さくなる傾向が見られた。 Zr^{4+} と Pr^{4+} が置換固溶したと考えると、 Pr^{4+} のイオン半径は 0.92\AA 、 Zr^{4+} は 0.82\AA (8 配位) であることから、結果として格子が大きくなる。それに対し、下式のように



原子価融通により固溶したとすると、 Pr^{3+} と Nd^{3+} のイオン半径は 1.00\AA と 0.99\AA とほぼ等しく、 Li^{1+} は 0.6\AA であることから、 $(0.6+1.00)/2=0.8\text{\AA}$ となりこれは Zr^{4+} とほとんど等しく、結果として結晶格子は

のびない。これより、図4 (a), (b)の希土類添加量に対する格子定数変化は、その固溶形式が置換型から原子価融通型への変化のために起こったことが予想される。Prは+4価をとることが可能なことが報告されているが、Ndに関しては報告されていない。そのため、この点については、さらに詳細に調べる必要がある。

図4 (c)のErの場合は、a, c軸ともに大きく変化し、特にc軸は添加量の増加とともにのびが単調に大きくなる傾向があった。Er³⁺も原子価から考えれば、Nd³⁺同様原子価融通型の置換をすと考えられる。しかしながら、Er³⁺のイオン半径は0.87でありPr, Ndに比べてかなり小さく、かなりZr⁴⁺の0.8Åに近くなることから、置換型固溶によりジルコンを形成している可能性がある。したがって、Erの場合は、ジルコン結晶への固溶形態がPr, Ndとは異なると思われる。このことの詳細は、現在検討中である。

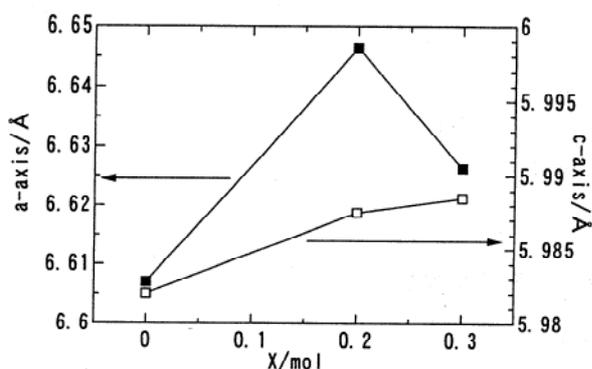


図4. (a) (Li, Pr)_xZr_{1-x}SiO₄の希土類添加量に対する格子定数変化

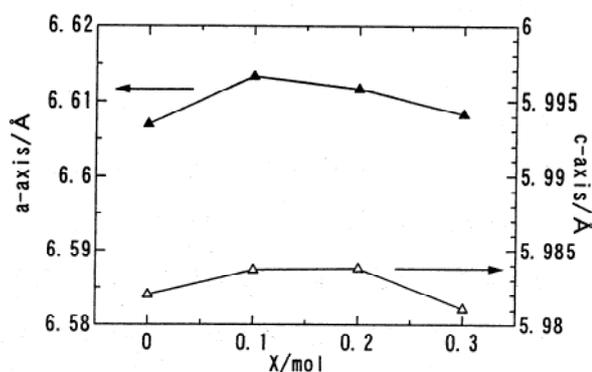


図4. (b) (Li, Nd)_xZr_{1-x}SiO₄の希土類添加量に対する格子定数変化

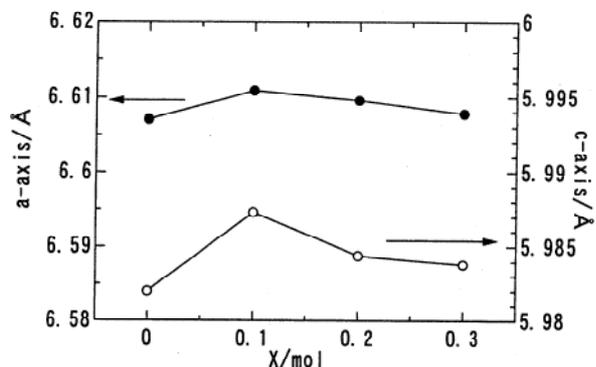


図4. (c) (Li, Er)_xZr_{1-x}SiO₄の希土類添加量に対する格子定数変化

3. 4 耐酸試験

(Li, Pr)_{0.1}Zr_{0.9}SiO₄, (Li, Nd)_{0.4}Zr_{0.6}SiO₄, (Li, Er)_{0.4}Zr_{0.6}SiO₄の1000℃で焼成した試料について、濃硝酸に一昼夜浸漬したところ、いずれの試料においても、そのうわずみ液に着色は観察されなかった。また、処理後、試料を水洗した後も処理前と全く同様な発色を呈していたことから、酸処理による脱色はなく、十分な耐酸性を有すると判断できた。

4. まとめ

TEOSとZOCを原料とするゾル・ゲル法により希土類を添加したジルコン系顔料を調製したところ、Prの場合より鮮やかな黄色、Erの場合よりピンク、Ndの場合より水色を呈する試料を得ることができた。これらの試料は、800℃もの低温から合成が確認され、900℃では70%前後、1000℃では90%前後もの高いジルコン合成率を示した。また、得られた顔料は酸処理を行っても、脱色は観察されず、十分な耐酸性を示すことが確認された。

文献

- 1)レア・アース その物性と応用 技報堂出版(株) p. 211
- 2)P. Tartaj, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 1147~1152 (1995).
- 3)庄山昌志、三重県窯業試験場年報 **Vol. 29**, 52~56 (平成6年度).
- 4)小林秀彦他、セラミックス論文誌, **98**, p. 1109(1990).
- 5)H. Toraya, J. Appl. Cryst., **19**, 440-447(1986).

(6) 地場産業用素地・釉の研究
— NiOとCuOが特異な発色をする
釉の晶出結晶とその制御—

次長 國枝勝利

1. まえがき

前報で、BaO—ZnO—CaO—MgO系塩基性マット色釉を系統的に調べ、NiOを添加により(1)BaOが多くCaOとZnOの存在する組成において、Ni²⁺の固溶したBa₂CaZn₂Si₆O₁₇ (Pellyite) が晶出することで紫、(2)BaO、ZnOが多くCaOが含まれない組成で、Ni²⁺の固溶したBaZn₂Si₂O₇が晶出することで赤の発色が得られることを報告した。これらの場合Ni²⁺は4配位のZn²⁺を置換することが推定できた。また、CuOを添加場合では、BaO—CaO—MgO系の釉で青紫と紺青の特異な発色をすることがあり、その原因が前者はBa₃Cu₂Si₆O₁₇ (BaO·2SiO₂·2/3CuO)、後者がBaCu₂Si₂O₇ (BaO·2SiO₂·2CuO)の晶出によるものであることを明らかにした。

本研究では、上記以外の晶出結晶にも注目し、釉での結晶の晶出順序(結晶し易さの順)を知ることにより、安定した釉の着色制御法を得ることを目的にした。ある種類のマット釉(塩基性マット釉)ではこの手法で、結晶の晶出順序が推定でき、これにより興味ある色釉を設計できる可能性があることがわかった。

2. 実験

前報で研究した組成からNiOマット釉用にIII-L0、CuOマット釉用にII-L0を選んだ。表1にこれらの釉組成を示す。着色酸化物の添加量は、NiOは2%、CuOは4%とした。釉原料はあらかじめ個々に十分微粉碎したのを使い調合した。釉は素焼きした半磁器素地に漬し掛けした。焼成はいづれも、電気炉により昇温速度200℃/時間、最高温度1170℃で1時間保持後、炉内放冷した。

結晶の同定は施釉表面に直接X線を照射する方法により、XRDで測定した。

表1. 試験した主な釉組成

	KNaO	Li ₂ O	CaO+ZnO +BaO	CaO+MgO +BaO	MgO	備考
II-L0	0.10	0.10		0.80		1170℃焼成 CuO用
III-L0	0.10		0.80		0.10	1170℃焼成 NiO用

注) Al₂O₃-SiO₂は0.15-1.5モル。

CaO+ZnO又はMgO+BaOは図1で配分。

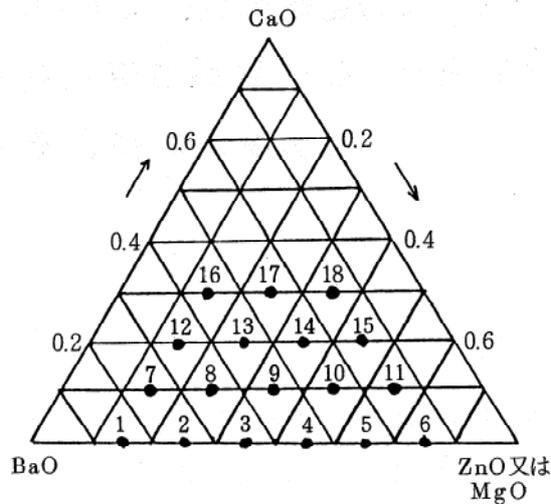


図1. 釉組成 $\text{CaO} + \text{BaO} + \text{ZnO} / \text{MgO} = 0.8$ モルの分配と釉番号

3. 結果と考察

3.1 NiO色釉

III-L0-7, 8, 12で紫色の、III-L0-2, 3, 4, 9で赤色の釉にが得られた。存在する結晶は、前者ではセルジアン ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)とPellyite (ここでは $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ 組成)、後者ではセルジアンと $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ であった。この他に、ZnOの多い釉ではウイレマイト (Zn_2SiO_4)とセルジアンが晶出し、釉を紺青色に着色する。図2に釉の発色状態とともに、これらの結晶の晶出範囲を示す。これから、セルジアンがBaO含有量に関係なく常に存在するが、他の結晶は限られた組成範囲でのみ晶出することがわかる。

これらの釉で目的の発色を得るためには、発色の原因となる結晶を安定・多量に晶出させれば良いはずで、紫色釉には $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ を、赤色釉には $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が晶出するように、特にアルカリ土類のBa:Ca:Znモル比に調整すればよいことになる。しかし、すでに述べたように、この系ではセルジアンが、BaOモル数が低い場合も含めて必ず晶出しする。従って、ここではセルジアンが最も晶出しやすい(おそらく最も初期に晶出する)結晶と考えられる。化学組成を考慮すると、釉の Al_2O_3 成分を消費し終わるまでセルジアンが晶出した後、BaOがさらにガラス部分に存在していれば他のアルカリ土類成分を伴って $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ か $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が晶出する。この際 Ni^{2+} はこれらの結晶の Zn^{2+} 位置に固溶する。このことから、これら2つの結晶は、釉の Al_2O_3 モル組成を大きくし過ぎるとBaO成分がすべてセルジアン生成に消費されるため、晶出しないことが理解できる。これは前報で、紫、赤の発色がアルミナ成分の少ないマット釉領域(いわゆる塩基性マット組成)で得られた事実と一致する。これからNi紫、赤マット釉を得るには、(1)BaOはアルミナモル数よりかなり多く添加し、(2)セルジアン生成で消費された残りのBaOと化合する量のCaO、ZnOを添加するとよいであろう。実際は、この考え方は、釉のアルカリ土類成分がすべて結晶成分に取り込まれ、釉の残留ガラス成分に残っていないことが必要である。一般のマット釉ではガラス成分がかなりあり、アルカリ土類もこのガラス成分に多く取り込まれていると推測されるため、このような条件は成立しにくい。従って、この方法はおおよその指針

と考えるべきであろうが、塩基性の完全艶消しマット釉では、焼成時の熔融粘性が低く結晶晶出が比較的十分に行われると考えられるため、大きな間違いにはならないと期待できよう。

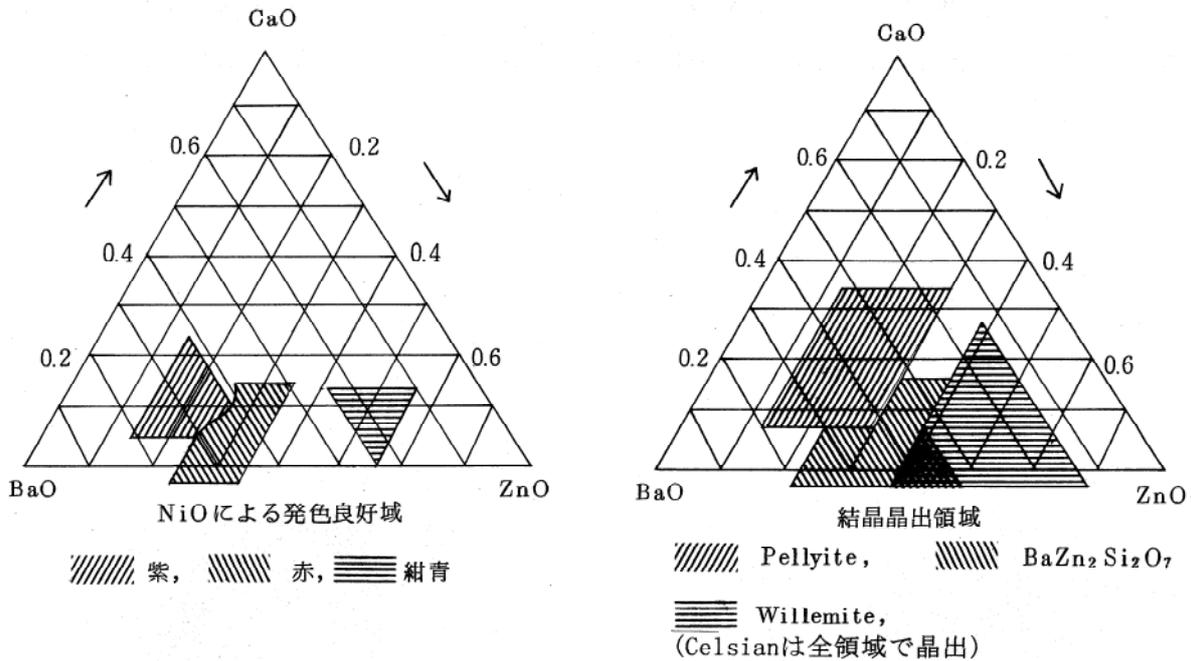


図2. NiO色釉の発色と結晶晶出領域

3.2 CuO色釉

暗い青紫はBaOの多い範囲とおおよそBaO、MgO、CaOが等モル存在する組成で、 $Ba_3Cu_2Si_6O_{17}$ ($BaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2/3CuO$) の晶出により得られる。組成により組み合わせは異なるが、他にCelusian、Diopside ($CaMgSi_2O_6$)、Pellyite (ここでの組成は $Ba_2CaMg_2Si_6O_{17}$)、Forsterite (Mg_2SiO_4) が晶出する。紺青はBaOを0.25モル以上含んだ上記以外の釉組成範囲で得られやすい。この発色は $BaCu_2Si_2O_7$ ($BaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2CuO$) の晶出で得られる。この様にCuOによる発色は含銅複珪酸塩によるものであり、NiOの場合と異なる。どちらの含銅複珪酸塩が晶出するかは、晶出時の釉ガラス部分の化学組成の $BaO \cdot 2SiO_2 : CuO$ の比、ただし SiO_2 は過剰に存在するため、事実上 $BaO : CuO$ の比に関係するであろう。図3に晶出する結晶を示した。ここでも、セルジアンが全領域で晶出する。各結晶の晶出領域と釉化学組成を関連づけて考えると、次のような結晶晶出順位が推定される。即ち、まずCelusianが晶出し、次に釉の組成によりDiopside、ForsteriteまたはPellyiteが、最終段階で銅バリウム複珪酸塩が晶出すると思われる。最後に晶出する銅バリウム複珪酸塩の $BaO \cdot 2SiO_2 : CuO$ 比は予想は簡単ではない。例えばDiopsideが晶出すると、釉のMgOとCaOがほとんど消費尽くさるため、一部の構成成分 (CaとMg) がいないためPellyiteは晶出せず、BaOが釉ガラスに多量に残る。そのため $BaO : CuO$ 比のCuOが小さく、暗い青紫色の発色の原因となる $BaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2/3CuO$ が晶出する。一方、Pellyiteが晶出すると、釉ガラスのBaO成分が消費されるため、その後で晶出する銅バリウム複珪酸塩はCuO構成比の大きい $BaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2CuO$ が晶出し、紺青色の発色をする。このように晶出する銅バリウム複珪酸塩の $BaO : CuO$ モル比は、共存する他の結晶と関連し、NiO添加の場合と異なり、晶出組成域が単純ではなく、分散していてまとまった範囲を示さない。

銅バリウム複珪酸塩晶出時の釉ガラス部分のBaO : CuO比は釉作成時のCuO添加量により変えることできる。試験的にCuOの添加量を2%とし、 $BaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2/3CuO$ による青紫の釉が広い組成領域で得られることを期待したが、釉の発色は全体に薄くなり良くなかった。従って着色剤の添加量については適当な量が必要で、その上で晶出する結晶を制御することが必要であることを暗示している。

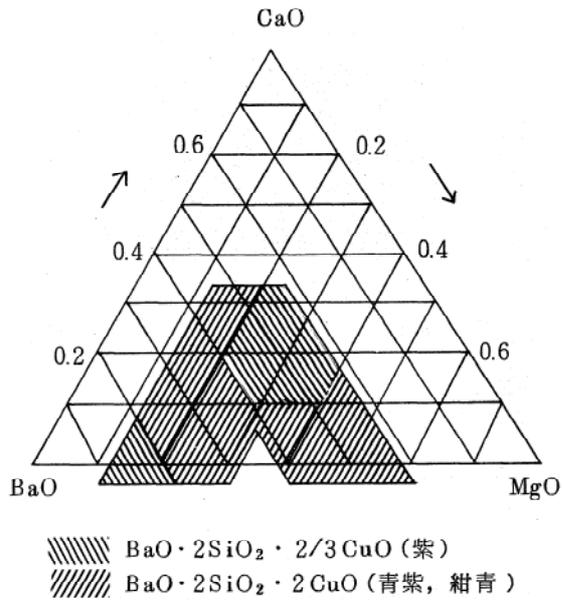


図3 A. CuO色釉からの含銅複珪酸塩の晶出
釉は () 内の色に着色する

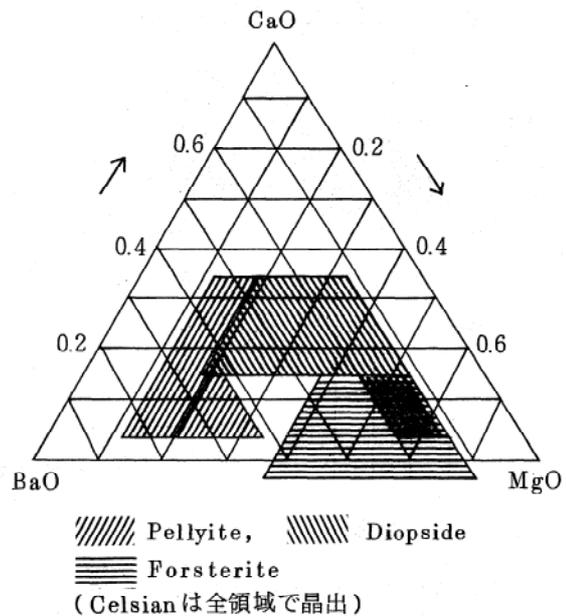


図3 B. CuO色釉からの着色結晶以外の晶出領域

以上考察したように、釉に存在する結晶の晶出順位を知ることにより、目的の結晶が効果的に晶出するように釉組成を制御できることが解る。この方法で、特殊な色を示す珪酸塩鉱物を探し、それを晶出させる釉組成を検討することで、新しい特異な釉を作成できる可能性がある。特に、結晶化率の高い塩基性マット釉で得られやすいと思われる。

(7) 産地活性化のためのデザイン開発

- 試作研究 『夏の土もの』 -

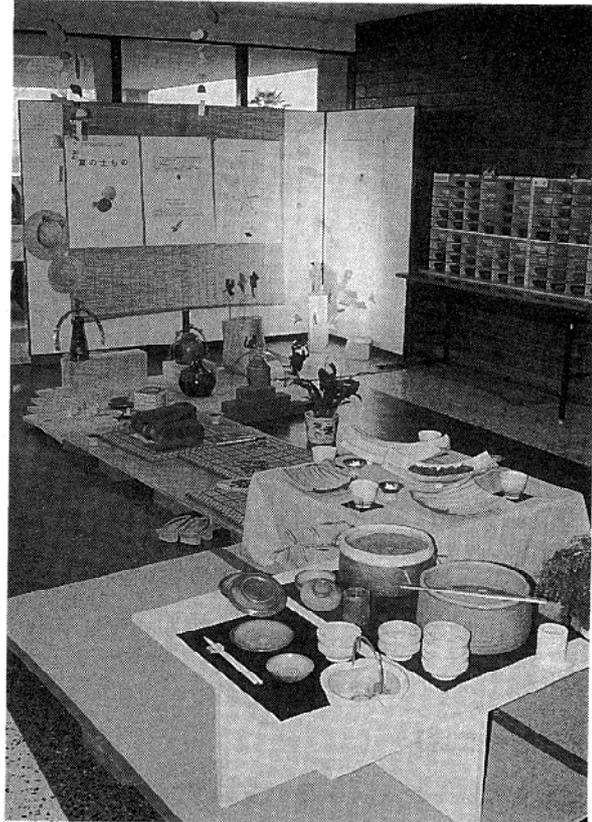
応用技術部門 岡田征之、北川幸治
榊谷幹雄、水野加奈子

【はじめに】

最近、生活者の多岐のライフスタイル情報が飛び交う中に“温故知新”の傾向が見られる。古き良きものを見直し、自分たちの生活の中に取り入れ、うまくそれらをよみがえらせている。時には忘れられていたモノ・コトがとてもし新しく感じ、生活のオアシスにもなっている。

そのような日本のふるさとの夏を陶磁器製品でプレゼンテーションした。

平成7年度より取り組んでいる「特定中小企業集積活性化促進事業」の中で、「三重県はい土」の素材と新しい成形技術を応用し、生活者像・生活空間を想定し、デザインテーマに基づいたトータル展開の研究である。



展示全景

【デザインコンセプト】

『涼夕冷品』 (りょうゆうれいびん)

とかく‘土もの’製品は冬には強いが夏には弱い商品となっている。それは、土の持つ素材感・感触・形状・釉薬など柔らかく温かいナチュラルイメージがそうさせていて、夏の暑さをクールにしてくれるガラスなどのクリアーな感じには対抗できない。しかし夏を演出する場面は数多くある。このすばらしい日本の夏を追って、使ってみると生活がより楽しくなるような陶磁器製品を提案した。

【開発背景】

人間の5感において“涼”を感じるイメージを挙げ製品のストーリーを関連づけた。

- 視覚・・・光 →→→ 燭台・影絵
- 聴覚・・・風・音 →→→ 風鈴・モビール

- 嗅覚・・・香 →→→ 香炉・蚊とり線香
- 触覚・・・冷 →→→ 水・氷・保冷剤
- 味覚・・・食 →→→ ひやむぎ・そーめん・そば・冷茶・かき氷

そしてそれらが“憩い”“気”となって生活に潤いを与えてくれる3つの空間（食・風・光・影、くつろぎ）を設定した。

【生活者像】

- 都市型中級マンション
- 30才代夫婦 サラリーマン 子供2人 4人家族
- 7月下旬・金曜日・午後7時
- 日没の夕涼み

【デザインキーワード】

『ヤングレトロ』

・懐かしい	・江戸（浅草）	・さわやか
・涼しい	・楽しい	・ひんやり
・おもしろい	・気持ちいい	・くつろぎ
・日本文化	・夕涼み	・ゆったり

【ゾーンの設定】

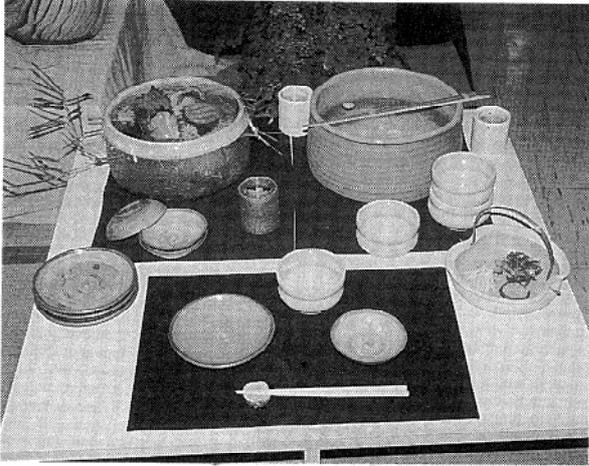
①食のゾーン・・・暑い夏の夕方よく冷えた、そば・そーめん・さしみを家族でご賞味。横には燭台がムードを高める。

- さしみ・そーめんのテーブル
- そばのテーブル

(アイテム)

・さしみ陶桶
・そーめん陶桶
・取り皿
・やくみ入れ
・あさがお燭台

・そば波皿
・そばちょこ
・ほたる燭台



食のゾーン



食のゾーン

②風・光・影のゾーン・・・弱い風のいたずらで、風鈴の音を奏でながら奇妙に揺れ動き、それ
に負けずと燭台のやじろべえが踊り出す。ローソクの炎と影絵で昔
懐かしいメルヘンの世界へ誘う夕刻。

(アイテム)

- ・ 弥次郎兵衛燭台
- ・ ゆらゆら風鈴
- ・ 陶影絵

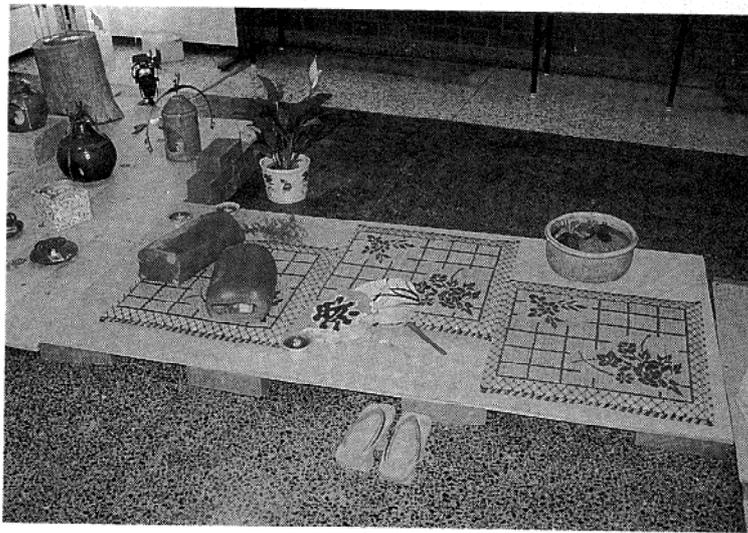


風・光・影のゾーン

③くつろぎゾーン・・・そばで腹を満たしたら、ごろりと横になってグータラ気分。粋な1輪の花が生けてある昔懐かし陶枕や蚊とり線香。燭台が気分を和らげてくれる。

(アイテム)

花差陶枕 & 陶枕
あさがお燭台
かとり線香すたんど
陶花桶



くつろぎゾーン

【アイテム表】

1. 食のゾーン

アイテム	素地	釉薬、加飾	焼成
さしみ陶桶	28	唐津風、トルコ青	還元
そーめん陶桶	28	ネオジウム	還元
取り皿1	19	石灰透明、白化粧	還元
取り皿2	19	唐津風、白化粧	還元
やくみ入れ	ペタライト白	ペタライト青、ひいろ	酸化
あさがお燭台1	34	唐津風、呉須吹き	還元
そば波皿1	34	石灰透明、トルコ青	酸化
そば波皿2	19	白化粧吹付け、いらぼ	冷却還元
そばちょこ	34	石灰透明、トルコ青	酸化
ほたる燭台	34	トルコ青、ビードロ	酸化

2. 風・光・影のゾーン

アイテム	素地	釉薬、加飾	焼成
弥次郎兵衛燭台 1	34	還元織部	還元
弥次郎兵衛燭台 2	34	トルコ青	酸化
弥次郎兵衛燭台 3	34	イラボ	還元
弥次郎兵衛燭台 4	34	青イラボ	還元
ゆらゆら風鈴 1	1	ビードロ	冷却還元
ゆらゆら風鈴 2	3	石灰透明、呉須練込	還元
ゆらゆら風鈴 3	3	トルコ青、ビードロ	酸化
陶影絵 1	1	焼き	冷却還元
陶影絵 2	3	呉須だみ、火樽	酸化

3. くつろぎゾーン

アイテム	素地	釉薬、加飾	焼成
花差陶枕	19	青マット	酸化
陶枕	15	青マット	酸化
あさがお燭台 2	2	白化粧象眼、トルコ青	酸化
かとり線香すたんど	3	石灰透明、トルコ青、 ピンク色、唐津風、上絵	酸化
すたんど受け皿	19	いらぼ	冷却還元
陶花桶	28	唐津風、呉須刷毛目 白化粧	酸化

【まとめ】

夏の使用頻度が低いとされる陶器を、オールシーズンに愛されるようにするためには、形状や焼成・釉薬・加飾技術はもちろんのこととして、今回の試作研究のように使い方を提案し、商品化の隙間を探索してみる事が重要である。後進国の追い上げや、過剰生産でモノが溢れ、価格破壊という言葉に商品が傷められている昨今、既成概念から少し視点を変え市場動向や生活者志向をふまえた“土もの”を企画する必要があると考えられる。

(8) 丸柱周辺で産出する粘土の性状について

伊賀分場 伊藤 隆、岡本康男

1. まえがき

阿山町丸柱は伊賀焼発祥の地として知られており、この地域周辺には、古琵琶湖層群と呼ばれる堆積層中に陶磁器原料である蛙目粘土や木節粘土の鉱床が数多く存在する。これらは、昭和の中頃までは利用されていたが、鉱床の規模が小さく、散在していることや採算性の問題から、現在では、ほとんど採掘されていない。

現在の伊賀焼は、主として、島ヶ原村・上野市地域で産出する粘土を用いている。この粘土も丸柱周辺の粘土と同様、古琵琶湖層群に属し、ほぼ同時代に堆積したものである¹⁾が、地理的には、10 km以上離れており、母岩や堆積環境は異なっていると考えられる。従って、粘土の性質も違うはずである。

かつての伊賀焼は、丸柱周辺で産出した粘土を使用して、行平、土瓶、土鍋などを多く生産しており、粘土自体がこれらの製品に適する性質を持っていたものと推察される。これまでも、丸柱周辺の粘土を用いた伊賀焼素地について調べた報告²⁾はあるが、鉱物組成などの詳しいデータが存在しない。

そこで、丸柱周辺で以前採掘されていた場所付近の粘土の性状を調べ、伊賀焼の原料と製品についての物理・化学的因果関係を解明するとともに、粘土という原料面から見た伊賀焼の特徴を改めて探求することにした。また、得られた知見が、今後の製品開発における指針となることを期待するものである。

2. 実験

2.1 試料の採取

丸柱周辺の9カ所で粘土の試料を採取した。図1にその場所を表1に試料の外観と分類及び以前採掘されていたものについては、その主要な用途を示す。

2.2 実験方法

採取した各原土の化学分析を行うと同時に、鉱物組成をX線回折により調べた。また、粒度分布を湿式ふるい分け法により測定した。

次に、各原土を風乾した後、水を加えてスラリー状にし、40目および150目のふるいで分級して、各々を通過したものを石膏型で脱水した。これらを混練し、たたら成型機で板状に成形して、乾燥収縮、焼成収縮、全収縮及び吸水率測定用の試料とした。熱膨張の試料は、押し型成形で作製した。

焼成は、電気炉による酸化焼成とガス炉による還元焼成を行い、焼成条件は、ともに三重県窯業試験場製ゼーゲルコーンでSK8とした。

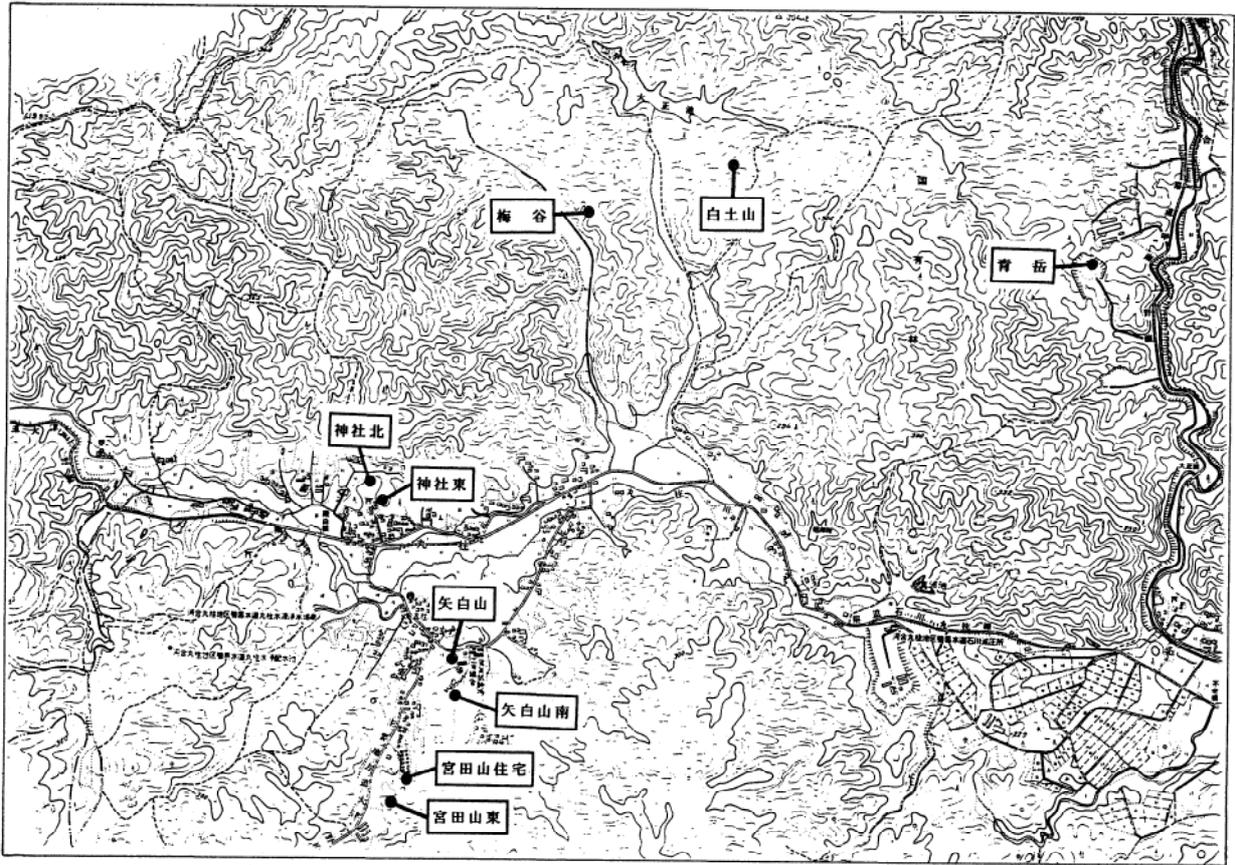


図 1. 粘土の採取場所

表 1. 試料の外観、分類、以前の主要な用途

試料名	外観	分類	以前の主要な用途
梅谷	やや薄い小豆色。粗砂粒多い	蛙目粘土	土鍋、行平、土瓶
白土山	やや薄い茶褐色。粗砂粒多い	〃	土鍋、行平、土瓶
神社東	薄い緑色。微砂粒多い	雑粘土	
神社北	青灰色。砂粒少ない。	もろ器粘土	茶器、花器
青岳	茶褐色。砂粒少ない。	木節粘土	土鍋、行平、土瓶
宮田山東	灰白色。粗砂粒多い。	蛙目粘土	窯道具、土鍋、行平
宮田山住宅	灰色。粗砂粒多い。	〃	
矢白山(青)	やや薄い緑色。細砂粒多い。	雑粘土	
矢白山(茶)	茶褐色。砂粒少ない。亜炭含	木節粘土	土鍋、行平、土瓶
矢白山南	茶褐色。砂粒少ない。亜炭含	木節粘土	土鍋、行平、土瓶

注) 神社北は、かつて福面(覆面の説もある)土といわれたものである。

3. 結果と考察

3. 1 各原土の特性

採取した各原土の化学分析値を表2に、ノルム計算値と化学分析値から計算した推定耐火度³⁾を表3に示す。白土山は、石英を多く含有した蛙目粘土であり、粘土分は少ないが、 Fe_2O_3 や TiO_2 が非常に少ない特徴がある。神社北と矢白山(青)は Fe_2O_3 が多く、外観では青く見えるものと考えられる。

白土山や宮田山東、宮田山住宅は、比較的 Na_2O 、 K_2O が少なく、長石をあまり含有していない。特に、宮田山東は粘土分が多く、長石や鉄分が少ないことや推定耐火度も非常に高いことから、かつて道具土として使用されていたことと符合する。

表2. 原土の化学分析値 (wt%)

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig. loss
梅谷	70.90	18.50	0.50	0.25	tr.	0.01	0.29	3.25	tr.	5.77
白土山	85.21	8.25	0.15	0.11	tr.	tr.	0.15	1.80	tr.	4.02
神社東	72.68	16.68	1.23	0.18	tr.	0.03	0.19	3.17	tr.	5.32
神社北	64.21	21.36	3.06	0.52	0.03	0.46	0.49	2.82	0.01	6.72
青岳	60.34	22.53	1.07	0.39	0.31	0.18	0.48	3.19	0.01	10.92
宮田山東	67.83	21.76	0.46	0.39	tr.	tr.	0.13	0.59	tr.	8.26
宮田山住宅	77.04	14.58	0.55	0.26	0.02	0.02	0.24	2.47	tr.	4.40
矢白山(青)	60.53	23.06	2.00	0.38	1.09	0.23	2.25	2.86	0.02	7.12
矢白山(茶)	56.97	21.28	1.34	0.35	0.65	0.16	1.01	2.07	0.01	15.55
矢白山南	56.61	24.30	0.80	0.46	0.21	0.11	0.37	2.85	0.01	13.49

表3. 原土のノルム計算値 (wt%) と推定耐火度

試料名	粘土質物	長石	石英	酸化鉄	有機物	推定耐火度
梅谷	36.85	21.90	40.09	0.51	0.65	SK31
白土山	15.30	11.98	70.68	0.15	1.89	SK30
神社東	32.83	20.55	44.62	1.24	0.76	SK30
神社北	44.58	21.32	30.42	3.12	0.56	SK29
青岳	45.22	24.84	24.13	1.09	4.73	SK31
宮田山東	53.27	4.65	40.72	0.47	0.89	SK34
宮田山住宅	29.10	16.89	53.10	0.56	0.35	SK31
矢白山(青)	36.40	41.92	17.55	2.03	2.10	SK28
矢白山(茶)	41.30	24.36	23.00	1.36	9.97	SK31
矢白山南	51.74	21.40	19.59	0.82	6.46	SK32

これに対して、青岳や矢白山（青）、矢白山（茶）などは長石含有量が比較的多く、耐火度的には若干低い。青岳、矢白山（茶）、矢白山南は木節粘土であるため、亜炭などの有機物を多く含有しており、I g. l o s s が大きい。

X線回折で調べた各原土の鉱物組成を表4に示す。ノルム計算値と同様、宮田山東は長石が少なく、矢白山（青）や矢白山（茶）などは多い。特に、矢白山（青）は斜長石が多く含まれる。また、宮田山東だけにギブサイトが存在しており、粘土の風化が進んでいるようであるが、これによってアルミナ分が多くなり、道具土として使われた要因にもなりうることは興味深い。

神社北はモンモリロナイトが少量認められ、F e₂O₃の含有量もかなり多いことから、粘土になる前の原岩の組成が他とは異なったものであったと推定される。

次に、各原土の粒度分布測定結果を表5に示す。これから、蛙目粘土と木節粘土、せつ器粘土では、63 μm以上の粗粒子の分布傾向に違いが見られる。蛙目粘土である梅谷や白土山などは粗粒になるほど分布量が増加するが、木節粘土である青岳や矢白山南、せつ器粘土である神社北などは逆に減少する傾向にある。

蛙目粘土は、花崗岩の風化物が河川によって比較的近距离を運ばれ、堆積してできたものであるため、風化されにくい石英が粗粒部分に多く存在している。木節粘土やせつ器粘土は、粗粒部分が水中で淘汰された後、堆積したものであるため比較的微粒子を多く含んでいる。このような堆積状況の違いから、粗粒子の粒度分布の傾向が異なるものと考えられる。

表4. 原土の鉱物組成

試料名	Q	Or	P	K	S	M	G
梅谷	***	***		**			
白土山	*****	**		*			
神社東	****	***		**			
神社北	***	**	*	**	*	*	
青岳	***	***	*	**	*		
宮田山東	***	*		****			*
宮田山住宅	*****	**		**			
矢白山(青)	**	***	****	***	*		
矢白山(茶)	**	***	**	***			
矢白山南	**	***		****			

注) Q : α-石英、Or : カリ長石、P : 斜長石、K : カオリナイト

S : セリサイト、M : モンモリロナイト、G : ギブサイト

各鉱物で * の数が多いほど、多く存在することを示す。

表5. 原土の粒度分布

試料名	粒子径の範囲 (μm)					
	>1000	500~1000	250~500	125~250	63~125	<63
梅谷	24.51 %	10.32 %	6.86 %	5.14 %	4.20 %	48.97 %
白土山	36.68	18.81	10.40	6.58	4.79	22.74
神社東	0.12	2.34	9.31	14.84	13.72	59.67
神社北	0.40	0.96	0.90	1.51	2.76	93.47
青岳	2.07	8.81	7.91	7.90	9.10	64.21
宮田山東	13.65	8.92	5.78	4.36	5.09	62.20
宮田山住宅	22.27	10.95	8.40	6.79	5.13	46.46
矢白山(青)	0.19	0.65	2.17	11.46	29.35	56.18
矢白山(茶)	5.98	10.60	11.74	9.57	8.81	53.30
矢白山南	0.36	0.44	0.95	4.91	10.42	82.92

3. 2 湿式分級した試料の特性

各原土を40目および150目のふるいで湿式分級して得た試料の乾燥、焼成、全収縮および吸水率測定結果を表6に示す。これから、全体的には、酸化に比べ、還元焼成のほうが焼成収縮が大きく、吸水率が低いことから、良く焼き締まっている。これは、文献⁴⁾にもあるように、還元焼成の場合、不純物として含まれる酸化第二鉄などが還元され、溶融剤として働き、融液相が増加するためと考えられる。

神社北は非常に良く焼き締まり、微粒子が多いために、40目、150目による違いはほとんどない。青岳も比較的焼結性が良く、梅谷、宮田山東、宮田山住宅は150目で分級するとかなり焼き締まることがわかる。一方、白土山、神社東、矢白山(青)、矢白山(茶)は焼結しにくい。

焼成収縮率は、150目で分級した場合、宮田山東が非常に大きい。これは、含有するギブサイトが焼成過程で分解し、収縮することや吸水率が比較的小さく、焼結が進んでいることが原因と考えられる。また、梅谷も焼成収縮がかなり大きく、吸水率も小さいことから、微粒部分はかなり長石が多く、焼結性が良くなるものと思われる。

表6. 乾燥、焼成、全収縮および吸水率測定結果

試料名	分級 (目)	D S (%)	S K 8 酸化焼成			S K 8 還元焼成		
			F S (%)	T S (%)	W A (%)	F S (%)	T S (%)	W A (%)
梅谷	40	9.72	7.42	16.46	10.58	7.28	16.25	9.56
	150	10.56	11.74	21.18	1.16	11.92	21.09	0.49
白土山	40	5.24	3.09	8.63	20.55	2.60	7.24	19.49
	150	7.40	8.78	15.60	10.88	8.83	15.50	11.92
神社東	40	4.33	2.30	6.50	16.66	3.62	7.81	13.23
	150	6.21	4.91	10.63	12.92	5.70	11.51	9.05
神社北	40	9.59	7.72	16.80	0.47	7.67	16.53	0.43
	150	9.75	8.29	17.25	0.42	7.32	16.29	0.34
青岳	40	9.12	7.37	15.94	7.28	8.03	16.30	3.62
	150	10.06	8.44	17.85	5.35	9.19	18.14	1.21
宮田山東	40	7.38	9.56	16.19	12.59	9.91	16.61	11.55
	150	7.80	14.54	21.08	4.75	15.55	22.26	2.83
宮田山住宅	40	7.04	4.86	11.66	11.42	5.02	11.61	10.55
	150	7.39	9.26	16.04	1.12	9.01	15.65	0.71
矢白山(青)	40	5.66	5.64	10.83	19.74	7.62	12.98	14.03
	150	7.81	2.80	10.63	15.54	6.59	13.66	12.46
矢白山(茶)	40	9.30	8.00	16.63	17.92	8.37	16.83	15.63
	150	11.13	9.37	19.58	9.00	9.88	19.79	8.72
矢白山南	40	7.60	7.36	14.40	10.69	7.78	14.79	8.74
	150	7.68	8.09	15.15	8.12	8.53	15.55	6.01

注) D S : 乾燥収縮率、F S : 焼成収縮率、T S : 全収縮率、W A : 吸水率

張係数は、全体に酸化焼成と還元焼成による違いが、あまり明確ではないが、神社北は酸化焼成の方が還元焼成に比べて明らかに大きい。逆に、宮田山東は還元焼成の方が大きい。しかし、ほとんど $5 \sim 6 \times 10^{-6}$ ($1/^\circ\text{C}$) の熱膨張係数であり、石英—長石—粘土系で作られている現在の伊賀焼土鍋素地と同等の値を示している。

焼成体の結晶組成については、還元焼成の方が石英の残留量は若干少ない傾向がある。これは、焼結性と同様、鉄の還元による融液の増加で、石英の溶解が進んだためと推定され、鉄の含有量が多い神社北の熱膨張にその影響が現れている。

表7. 焼成体の熱膨張測定結果と結晶組成

試料名	分級 (目)	S K 8 酸化焼成				S K 8 還元焼成			
		TEC $\times 10^{-6}$ (/°C)	焼成体結晶組成			TEC $\times 10^{-6}$ (/°C)	焼成体結晶組成		
			Q	M	Cr		Q	M	Cr
梅谷	40	5.43	***	**		5.61	***	**	
	150	4.93	**	****		5.01	**	***	
白土山	40	7.55	*****	*		7.72	*****	*	
	150	5.16	****	**		5.35	***	**	
神社東	40	6.88	*****	**		6.69	*****	**	
	150	5.79	****	**		5.91	****	**	
神社北	40	6.75	**	**		5.68	*	**	
	150	6.74	**	**		5.72	*	**	
青岳	40	5.57	****	**		5.46	***	**	
	150	5.42	***	**		5.27	**	**	
宮田山東	40	5.28	****	***		7.16	***	****	*****
	150	4.11	**	***	*	5.76	*	*****	*****
宮田山住宅	40	6.26	****	**		6.18	****	**	
	150	5.51	**	**		4.63	**	**	
矢白山(青)	40	5.73	**	**		5.65	**	**	
	150	5.59	**	**		5.49	**	**	
矢白山(茶)	40	5.71	****	**	*	5.48	***	**	
	150	5.14	**	***	**	5.30	*	***	*
矢白山南	40	5.31	***	***		5.23	***	***	
	150	5.16	***	***		5.10	**	***	

注) TEC : 熱膨張係数 (~600°C)

Q : α -石英、M : ムライト、Cr : α -クリストバライト

各結晶は、*の数が多いほど多く認められたことを示す。

宮田山東は、酸化焼成ではクリストバライトはほとんど生成しないが、還元焼成では非常に多く生成しており、熱膨張が大きい原因でもある。従って、この粘土だけで還元焼成の製品（特に、土鍋など）を製造するのは好ましくない。

しかし、宮田山東以外は、ほとんどクリストバライトを生成せず、土鍋や土瓶などの耐熱衝撃性を要求される製品の原料として、十分利用できるものも多いことが窺われる。

カオリナイトからのクリストバライトの生成量は、粘土の種類によってかなり異なること⁵⁾が知られており、鉄などの触媒的作用⁶⁾が関係していることも考えられる。従って、還元焼成でこのように生成量が著しく増加する原因については、今後、さらに詳しい研究が望まれる。

4. まとめ

丸柱周辺で産出する粘土の性状について調べた結果、化学組成や粒度分布、焼結性、熱膨張、結晶組成などにおいて様々な特徴的性質を見出すことができた。これらのデータは、丸柱周辺の粘土が陶磁器用としての適性を有することを改めて証明するものであり、昔、これらの粘土を使って行平や土瓶、土鍋などの優れた製品を多く生産していた頃のことを窺い知ることができた。また、良質な粘土鉱床を発見し、有効に利用した多くの先人の業績に敬意を表したい。

謝辞

本研究を行うにあたり、粘土試料の採取に多大の御協力を賜りました伊賀焼陶磁器工業協同組合の今井吉一氏並びに藤本幸正氏、試料調製や物性測定などに御助力をいただいた丸柱在住の中村徹氏、当試験場留学生の小川哲夫氏に深く感謝いたします。また、熱膨張測定を行っていただいた当試験場の熊谷哉主幹研究員、化学分析を行っていただいた日比野剛研究員に厚く御礼申し上げます。

文献

- 1) 川辺孝幸, アーバンクボタ, No. 29, 30-47(1990)
- 2) 中崎 慧, 陶磁器生産技術講習会テキスト(三重県窯業試験場) P. 5-13(1963)
- 3) 林 茂雄ほか, 三重県窯業試験場年報, 25, 15-25(1990)
- 4) F. Sandrolini et. al., T. J. Brit. Ceram. Soc., 74, 25-32(1975)
- 5) 加藤悦三ほか, 第35回名工試研究発表会予稿集, 114-115(1988)
- 6) 素木洋一, セラミック製造プロセス I, 技報堂出版, P. 46(1978)

(9) 石英—長石—粘土系素地の熱膨張特性

伊賀分場 伊藤 隆

1. まえがき

土鍋はガスコンロなどで加熱して使用するものであり、素地が熱衝撃に強いことが要求される。このため、ペタライトを利用した低熱膨張性素地（熱膨張係数が $2\sim 3\times 10^{-6}$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）程度）の土鍋が多く作られているが、伝統的な伊賀焼の土鍋は、伊賀地域で産出する蛙目粘土を原料とした石英—長石—粘土系素地できており、現在、相当量生産されている。この素地の熱膨張係数は、 $5\sim 6\times 10^{-6}$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）程度である。

この伊賀焼の土鍋素地は、石英や長石の粗粒子を含んでおり、これらが熱衝撃によるクラックの進展を妨げ、良好な耐熱衝撃性を示すものと考えられているが、熱膨張や耐熱衝撃性の要因については、あまり詳しくは研究されていない。

石英—長石—粘土系素地の熱膨張については、これまでも報告¹⁾があり、粗粒の石英を用いると、焼成過程における石英の $\alpha-\beta$ 転移により、粒子の近傍にマイクロクラックを生じ、熱膨張が低下することが知られている。従って、石英の粒度配合などを適切に行い、マイクロクラックの効果をより大きく発揮させれば、現在の土鍋素地よりもさらに低熱膨張化でき、耐熱衝撃性も向上する可能性がある。

本研究は、石英—長石—粘土系素地における石英と長石の量比および石英の粒度が、熱膨張に及ぼす影響を調べ、土鍋素地の改良への基礎データとして利用することを目的とする。

2. 実験

原料として、石英は、市販のインド珪石を必要に応じてボールミル粉碎し、表1のようにふるいで分級して用いた。長石は、市販のインド長石（平均粒径 $16.03\mu\text{m}$ ）、粘土は、（有）丸山陶土部製水簾蛙目を用いた。

調合は、表2に示すように、粘土50%とし、各粒度の石英と長石を所定の割合にした。以後、試料名は調合表の名称と石英粒度のNo.で表すことにする。調合物を水と混合し、石膏型で脱水した後、練土にした。成形は、熱膨張用は石膏型押し、収縮等測定用はたたら成形法で行い、ガス炉によりSK8で還元焼成した。熱膨張測定条件は昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

表1. 石英の粒度

No.	粒度範囲
1	1000~2000 μm
2	500~1000
3	250~500
4	125~250
5	63~125
6	63 μm 以下

表2. 調合表

	調 合 割 合
A	粘土 50%、石英 50%
B	粘土 50%、石英 45%、長石 5%
C	粘土 50%、石英 40%、長石 10%
D	粘土 50%、石英 35%、長石 15%
E	粘土 50%、石英 30%、長石 20%

注) No. 6 は平均粒径9.89 μm

3. 結果と考察

各石英粒度ごとの熱膨張曲線を図1-1~6に示す。石英粒度が500 μm 以上のものは、焼成体が非常にもろく、こわれやすいため、E1、E2およびD2以外は測定ができなかった。

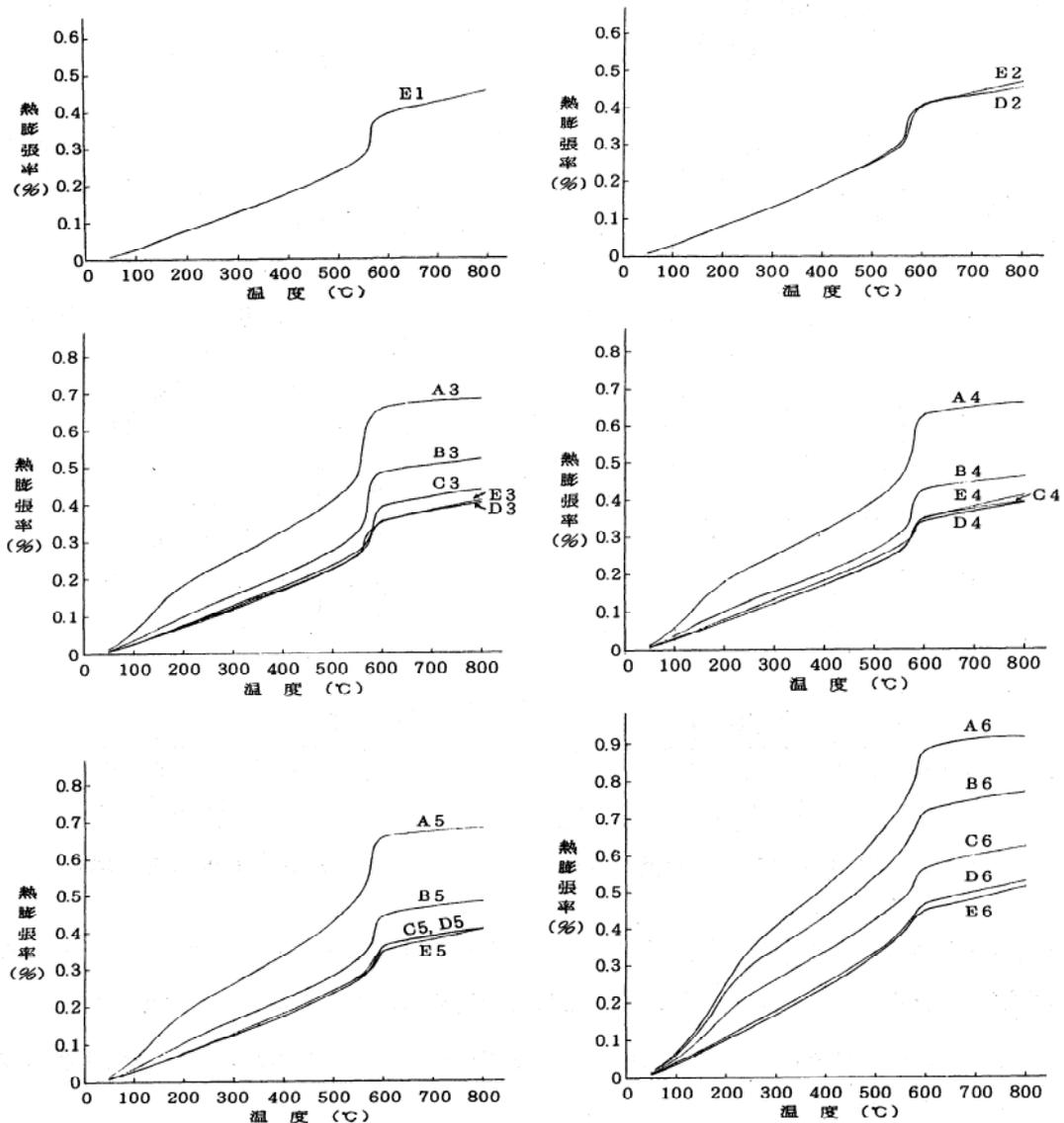


図1. 石英の粒度の熱膨張への影響

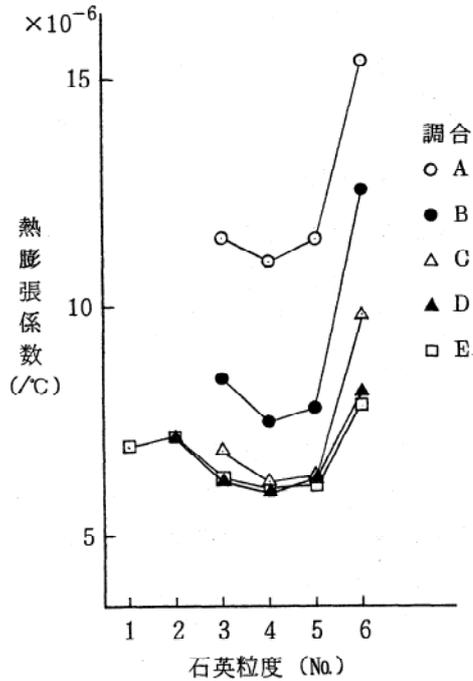


図2. 石英粒度と熱膨張

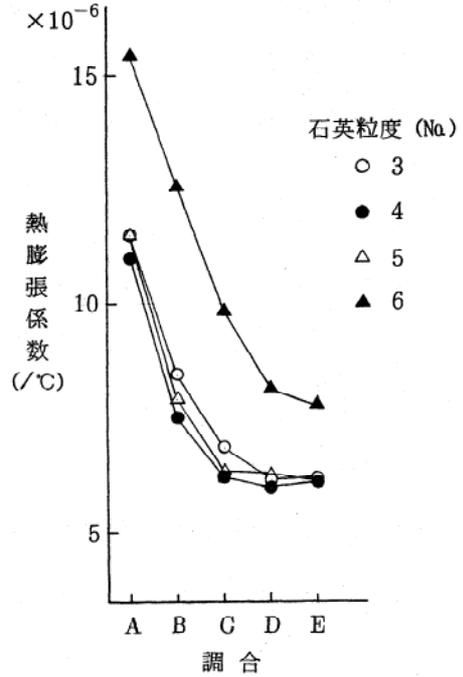


図3. 調合組織と熱膨張

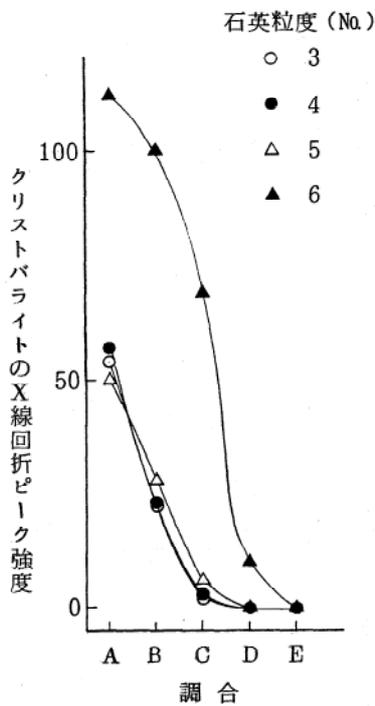


図4. クリストバライトの量と調合

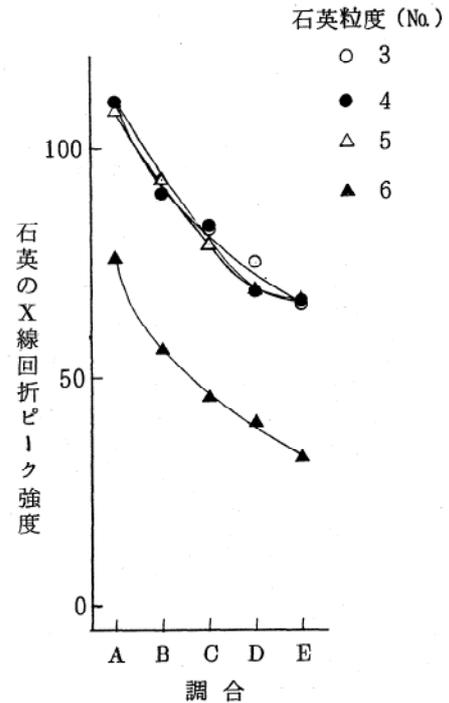


図5. 石英の量と調合

A3、A4、A5、A6、B6およびC6は、200℃付近にクリストバライトの α - β 転移による大きな膨張が見られる。B3、B4、B5にも若干認められる。石英の α - β 転移による550～600℃付近の急激な膨張は、すべての試料に存在するが、AからEの順に石英の配合量が減少するに従い、小さくなる傾向にある。

次に、室温～600℃の熱膨張係数と石英粒度との関係を図2に示す。これから、石英粒度が63

μm 以上のもの (No.1~5) は、各調合組成で良く似た値となり、 $63\mu\text{m}$ 以下のNo.6になると急に熱膨張が大きくなるのがわかる。従って、 $63\mu\text{m}$ 以上の石英粒度の試料は、石英粒子近傍のマイクロクラックにより、熱膨張が低下していると思われるが、粒度が粗くなってもその効果はほとんど変わらないことを示している。

A~Eの調合組成との関係を図3に示す。A~Eの順に石英量が少なくなり、長石量が多くなるに従い、熱膨張は低下するが、低下の度合は次第に鈍くなる。ここでも石英粒度が $63\mu\text{m}$ 以上のものは、ほとんど同じ傾向を示している。

クリストバライト及び石英のX線回折強度と調合組成との関係を図4及び図5に示す。これから、 $63\mu\text{m}$ 以下の石英を用いると、クリストバライトが多く生成するが、長石の配合量を増やすことで消失させることができる。また、石英の量が少なくなっているのは、クリストバライトへの転移やガラス相への溶解などが原因と考えられる。全体に、A、B系の熱膨張が高くなっているが、これは、クリストバライトと石英の含有量が多いことによるものであろう。

伊賀焼の伝統的土鍋素地の熱膨張係数は $5\sim 6\times 10^{-6}$ ($1/^\circ\text{C}$) 程度であり、C~E系の調合で $63\mu\text{m}$ 以上の石英を用いれば、ほぼ同等の素地になる。しかし、土鍋の耐熱衝撃性は熱膨張以外に破壊靱性が重要な要素であり、これは粗い粒子を配合することで改善できると考えられるので、相当粗い粒子を一部用いることも有効であろう。また、マイクロクラックをより制御できれば、さらに低熱膨張化できる可能性もある。

文献

- 1) 川合和之、石田秀輝、大津賀望、日本セラミックス協会学術論文誌, 101, 305-308(1993).

(10) 伊賀焼の特色を生かした釉と技法の総合研究

— 伊賀産粘土の鑄込み成形技術の研究 —

伊賀分場 岡本康男、伊藤 隆

1. はじめに

前年度に伊賀地区で産出する粘土について水ガラスを添加したときの泥しょうの試験を行ったところ、原土と泥しょうとの関係について知見を得ることができた。そこで、今回はこれらの泥しょうを用いて実際に排泥鑄込み成形を行い、得られた成形体及び焼成体の評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 原土の実験

伊賀地区の鉾山で産出する原土A、B、C、Dを150mesh以下に篩い分けした物を出発原料とした。またC-1:Cの水ひ粘土、E:瀬戸水ひ粘土及びF:伊賀工組土を150meshに篩い分けした物も用意した。

これらの原土と水を10:6にして最大解こう(最も粘性の低い)の泥しょうを得られるように水ガラスを添加し、ボールミルで2時間混合した。泥しょうを1日ねかせた後、石膏型に流し込み、30分静置後余分な泥しょうを排出した。これを型からはずして乾燥したときの成形体の質量を測定し、これを着肉量とした。また、同じ泥しょうを曲げ強度試験体の石膏型で鑄込み成形を行い、得られた成形体の評価及びこれをSK8、SK10で焼成したときの焼成体の評価を行った。

2. 2 調合坏土の実験

化学組成がほぼ同じになるように原土と長石と珪石とを調合した。これらの坏土と水を10:4にして泥しょうを作成した。作成方法と実験内容については原土の実験と同じである。

表1 坏土の調合比

	A	B	C	D	C-1	E	F
原土	45.6	49.0	46.2	60.4	43.2	38.0	49.6
長石	16.6	15.2	17.0	13.0	19.2	21.0	15.0
珪石	37.8	35.8	36.8	26.6	37.6	41.0	35.4

3. 結果及び考察

3. 1 原土について

各原土で鑄込み成形を行ったところ、Eについては乾燥切れが生じ実験を進めることができなかった。ほかの原土については図1のように着肉量を得ることができたが、実際の成形品を持つと非常に軽く十分に着肉していなかった。これは鑄込み成形に適した流動性のある泥しょうでは水分量が多す

ざるため着肉速度が遅くなったと思われる。ただし乾燥体の強度が大きいので取り扱いが楽であるともいえる。

焼成時の収縮が大きくなっているが、これは骨材としての珪石分がほとんどないためと思われる。また、温度を上げてても吸水率があまり小さくならない原土もあるがこれは、カオリナイトが多くあるためと思われる。

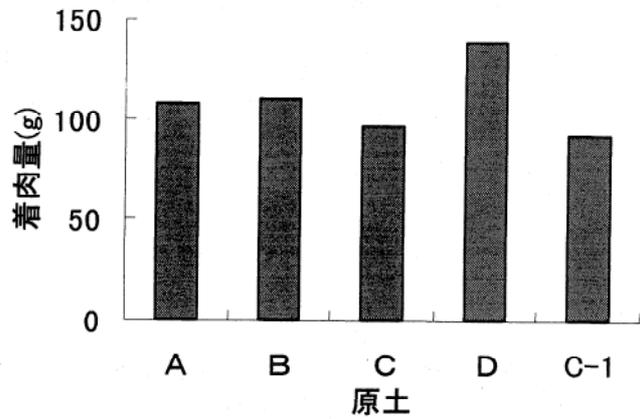


図1 各原土の着肉量

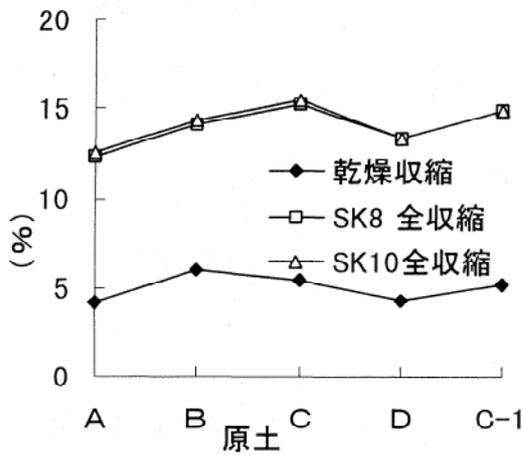


図2 各原土の収縮率

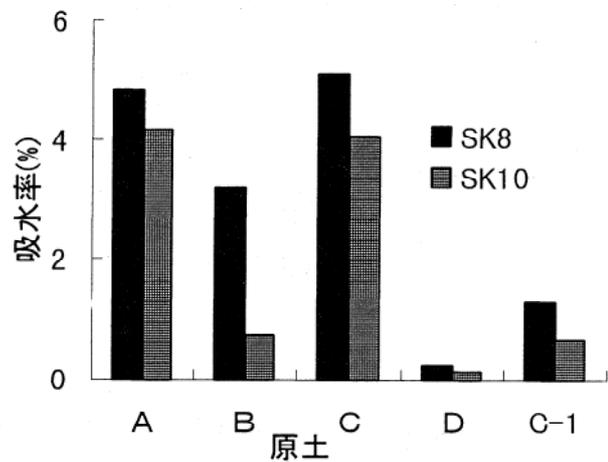


図3 各原土の吸水率

3.2 調合坏土について

鑄込み成形の着肉量が原土のみの時よりも多くなっていることがわかる。これは原土の時よりも粘土分が減ったので少ない水分量で流動性のある泥しろうができ、その結果着肉速度が速くなったと思われる。ただし、粘土分が少ないため乾燥強度が小さくなった。

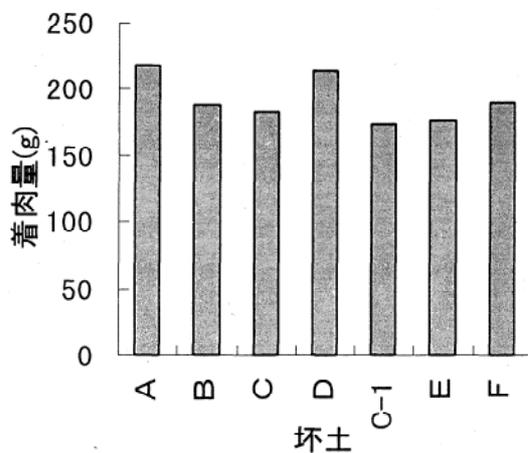


図4 各坏土の着肉量

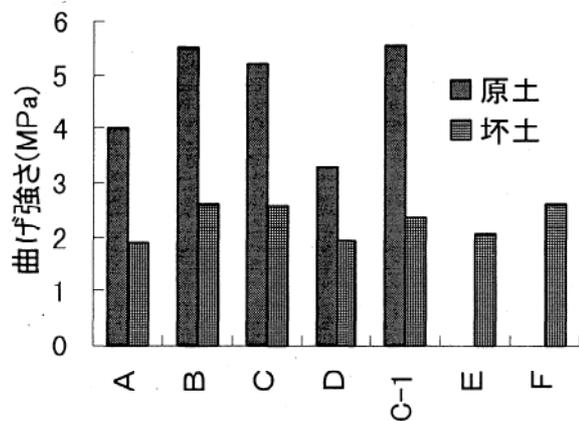


図5 原土と坏土の乾燥強度比較

全収縮が原土の時よりも小さくなっているが、これは坏土中の珪石分が多いので、これが骨材となつて焼成収縮を抑えたと思われる。また、焼成温度を上げると吸水率が原土の時より小さくなっているが、これは原土よりも長石分が増えており、これが坏土のガラス化を促進したためと思われる。

今回坏土の化学組成が同じになるように調合したにも関わらず焼成時の特性に違いがでたが、原因はよく分からなかった。

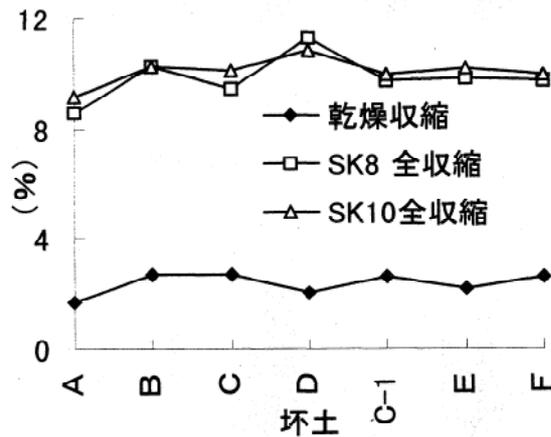


図6 各坏土の収縮率

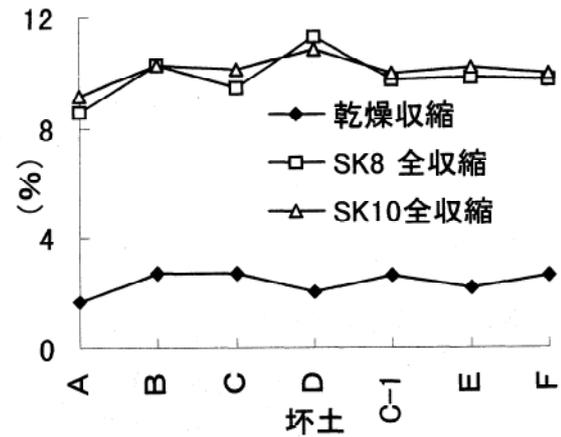


図7 各坏土の吸水率

4. まとめ

原土については、鑄込み成形は可能であるが、着肉速度がかなり遅い。また、乾燥時も焼成時も収縮が大きく原土によっては乾燥切れや焼成切れがみられた。

長石や珪石など非可塑性原料を添加して調合することにより鑄込み成形が容易になり、着肉速度も速くなるが、成形体の強度があまり大きくない。また、原土のみの時よりも乾燥収縮や焼成収縮が小さくなった。

(11) 地域原料の特性を生かした陶磁器製品の開発研究

応用技術部門 服部 正明

本研究は平成7年度特定中小企業集積活性化支援事業として行ったものである。内容の詳細については実績報告書（平成8年3月発行）に記載したが、以下概要について報告する。

1. はじめに

三重県伊賀地区で産出する原料を主体に、土もの食器に適した「三重県坏土」を開発した。更に新開発坏土と市販坏土を混合して40種の混合坏土を作成し、SK9で酸化、中性、還元、冷却還元焼成を行い、焼成方法の違いによる発色、風合いの差を調べた。

また新開発坏土の練土特性、鑄込性状、釉・化粧土の試験を行い、今後の基本データを得た。また市場動向等の情報を収集し、「夏の土もの」をデザインコンセプトとした試作研究を行い、業界へ発表した。

本事業を通じて萬古焼業界が、従来の輸出型産地から土ものを中心とする和食器への内需転換を図る契機とすることができたと考えている。

2. 市販坏土の性状試験

研究担当（以下略） 応用技術部門 服部正明、材料開発部門 川合啓之

市販の土もの坏土100点を収集し、化学組成、鉱物組成、焼成体の収縮率及び吸水率等を測定し、基礎物性データを得ることができた。また酸化及び還元焼成したテストピースについて、縦軸にSOFT-HARD、横軸にWARM-COOLで位置づけてイメージ分類を行い、本事業の支援対象である萬古陶磁器工業協同組合と坏土開発の方向性をさぐった。

3. 「三重県坏土」の開発試験

応用技術部門 服部正明、庄山昌志、青島忠義、材料開発部門 川合啓之

三重県伊賀地区で産出する原料を主体に、坏土調合試験を行った。その結果、粘土質原料を珪石に置換するにつれて、熱膨張率が大きくなるとともに、素地呈色の赤みが増加することがわかった。その結果、市販坏土に比較して貫入が入りにくく、特に酸化焼成で赤みが強い坏土を作成することができた。大合わせ坏土は、萬古陶磁器工業協同組合にて赤系坏土2点（粘土分が多いC5、赤みが強いD13）、白系坏土1点（D10）を各2トン作成したが、焼成体の曲げ強度がSK9焼成で300kg/cm²前後とやや小さかった。また新開発坏土と市販坏土を混合して40種の混合坏土を作成し、SK9で酸化、中性、還元、冷却還元焼成を行い、焼成方法の違いによる発色、風合いの差を調べ、「集積坏土デジタル展示」として萬古焼業界に発表した。

4. 新開発坯土の練土特性

応用技術部門 稲垣順一

新開発坯土の振動成形に影響を及ぼすファクタである練土の流動特性、及び鑄込成形時に必要となる分散性を調べるため、キャピラリーフローテスト及び ξ 電位の測定を行った。

キャピラリーフローテストの結果、粘土分が多いC5坯土はせん断応力、粘度とも大きく、成形後離型・乾燥に時間がかかる。また最適含水量はD10及びD13坯土が18.3%付近、C5坯土が20.6%付近であったが、振動成形では、プレスしながら微振動を与えるため、より流動度の大きくなる方向に含水量を調整した方が、成形効果が上がると予想される。

ξ 電位測定では、いずれの坯土も負に帯電していたが、全てのpH領域で最も安定していたのはD13坯土であった。

5. 新開発坯土の鑄込成形試験

伊賀分場 岡本康男、伊藤 隆

大合わせ坯土3種と粘土分の多い白系坯土(A2、B2)を坯土：水=10：4、水ガラス0.2~1.0%の条件で泥漿を作成し、その良否をみた。粘土分が多く黄土を添加したC5坯土は、この条件では良好な泥漿を作成することができなかった。粘度が低くチキソトロピックでない良好な泥漿なのはD10で、以下A2、B2、D13の順であった。

6. 焼成条件の把握

材料開発部門 熊谷 哉、小林康夫

2. で試験した100点の市販坯土の中から、萬古陶磁器工業協同組合と協議の上、7種の坯土を選び、市販の釉薬4種(土灰透明釉、ビードロ釉、辰砂釉、いらぼ釉)を施釉し、様々な条件で焼成を行い、素地・釉薬の発色に及ぼす影響を調べた。

7. 釉薬及び化粧土の開発試験

材料開発部門 日比野 剛、次長 國枝 勝利

新開発坯土に適合する透明釉とマット釉の基礎釉を調整した。その結果、透明釉ではゼーゲル式で[0.20KNaO, 0.60CaO, 0.20BaO]、[0.25KNaO, 0.65CaO, 0.10ZnO]、[0.25KNaO, 0.55CaO, 0.10ZnO, 0.10BaO]系列が、マット釉では[0.20KNaO, 0.40CaO, 0.15MgO, 0.25BaO]、[0.20KNaO, 0.50CaO, 0.30ZnO]系列が良好であった。

化粧土は、赤系坯土のD13に対し開発試験を行った。その結果、天草陶石-半磁器土-河東カオリン系、珪石-半磁器土-河東カオリン-釜戸長石(5%)系が良好であった。また白化粧土の上に土灰色釉(着色剤として酸化鉄、酸化銅、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化クロムを添加)を施釉した結果、良好な発色が得られた。特に酸化マンガンと酸化コバルトの組み合わせは紫がかつた青の着色となり特色があった。

8. 市場動向等の情報収集

応用技術部門（デザイン担当） 岡田征之、北川幸治、榊谷幹雄、水野加奈子

土もの陶磁器の市場動向等を調査するため、他産地（信楽焼、美濃焼、益子焼、笠間焼、備前焼、丹波立杭焼、京焼）と消費市場（東京、大阪、京都及び他産地の百貨店・専門店）を視察し、土ものを中心とした陶磁器商品75点を購入、収集した。

現市場で好調な商品は、第1に消費者の感性を満足させていること、かつ値頃感の高いものであった。デザイン的な視点から見ると、市場で求められている商品と各産地で生産されている商品には若干のギャップがあることが感じられる。消費者の感性を満足させる個性的商品を少量多品種に展開すること、ギフト・引き出物などまとまった注文にも対応できること、そして常に新しい発想で商品開発を続けていくこと等が産地に求められている。

9. 商品開発・デザイン開発の指導

応用技術部門（デザイン担当） 岡田征之、北川幸治、榊谷幹雄、水野加奈子

本事業で開発した「三重県坏土」の素材データをもとに、素材を生かした商品開発テーマの設定指導を始めとし、対象市場・対象像の設定指導、デザインコンセプトを確立させる指導、デザインワークの指導等を萬古焼業界に対して行った。また消費地商社、百貨店の専門家を招き、商品企画講演会を2回開催した。

具体的な製品化の指導としてはパイロットデザインの展示形式で、三重県窯業試験場成果普及講習会（平成8年3月）において、テーマを「夏の土もの」とした試作研究発表を行った。これは設定シーンを「日本の夕涼み」、デザインキーワードを「ヤングレトロ」とし、食のゾーン、風・光・影のゾーン、くつろぎゾーンから構成を行い、そめん陶桶、あさがお燗台、そば波皿、陶影絵、保冷剤を収納できる陶枕等25点を試作したものである。

10. 今後の課題

今後の課題として次の3点があげられる。

- (1) 本事業で開発した坏土は3点であり、更にバリエーションを増やすことが必要である。特に還元焼成用の坏土としては、明るい赤系の発色をする坏土が求められる。
- (2) 業務用飲食器としては強度がやや不足で、耐衝撃性、耐磨耗性等も含め、更に高機能を追求する必要がある。
- (3) 実際にどのような商品群を開発し、販売に結びつけていくかが重要であり、これは平成8年度以降の課題となる。

(12) 他誌掲載等

外部発表論文

- (1) 『溶融塩法によるアルミニウム基複合材料からのアルミニウムの回収』
井上哲雄、稲吉裕、兼松秀行、国枝義彦、林茂雄、沖猛雄
掲載誌：軽金属, **49**, 183-188(1996).
- (2) 『泥しょう鑄込みの着肉速度に及ぼす石膏型の透過率の影響と解析』
伴野巧、佐野三郎、小田喜一、芝崎靖雄、稲垣順一
掲載誌：名古屋工業技術研究所報告, **45**, 155-160(1996).
- (3) 『カプセルフリーHIPおよび真空焼結によって調整したタンタル多孔質焼結体の気孔特性と静電容量』
国枝義彦、畔柳敦、井上哲雄、兼松秀行、稲垣順一、沖猛雄
掲載誌：日本金属学会誌, **59**, 1286-1291(1995).

外部口頭発表

- (1) 『泥しょう鑄込みの着肉速度に及ぼす石膏型の透過率の影響と解析』
伴野巧、佐野三郎、小田喜一、芝崎靖雄、稲垣順一
於：第30回記念人工粘土研究会講演会
- (2) 『ゾル・ゲル法による $ZrSiO_4$ の合成』 -Li添加の効果-
庄山昌志、國枝勝利、那須弘行、神谷寛一
於：平成7年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
- (3) 『NiOで得られる赤～紫マット釉の結晶』
國枝勝利、清水美幸ソニア
於：平成7年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
- (4) 『石膏型の吸水特性』
稲垣順一、庄山昌志、國枝勝利、伴野巧、佐野三郎、小田喜一、芝崎靖雄
於：平成7年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
- (5) 『石膏型を用いた泥しょうの着肉速度について』
小田喜一、佐野三郎、伴野巧、芝崎靖雄、稲垣順一
於：第34回セラミックス基礎科学討論会
- (6) 『粉末パターンフィティング法(WPPD法)を用いた多成分系材料の定量分析』
林茂雄、虎谷秀穂
於：第34回セラミックス基礎科学討論会
- (7) 『タンタルの焼結における熱間等方圧加圧の多孔質特性への効果』
国枝義彦、畔柳敦、兼松秀行、井上哲雄、稲垣順一、沖猛雄
於：1995年日本金属学会春期(第116回)大会

三重県窯業試験場年報

平成7年度 (Vol. 30)

発行日 平成8年8月20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

FAX 0593-31-7223