

# 3. 試験研究調査報告

## 1 特産品の振興及び資源開発に関するもの

### 1.1 白薩摩の改良に関する研究 新設製土工場の坏土性状について

肥後盛英, 西 寛明, 寺尾 剛, 川原キクエ, 藪田博幸

#### まえがき

近年業界の意欲向上が製品品質の向上とあいまって生産態勢が強化され、生産額は増大の傾向を辿っているが、従来から地元坏土は既設の製土工場の生産設備能力が低く他県産に依存する窯元もあり、坏土不足が深刻で白薩摩業界の最大のネックとなっていた。当部でも白薩摩素地の改良に関して一連の研究を行なって来たが、①～⑦その杯土事情を抜本的に改善するため当場の指導により本年9月より入来町副田に新設の製土工場が月産50トン規模で操業を開始することになった。事前にこの新工場の基礎となる原料の選択、配合比の決定、設備の設計等に関し基礎試験、実用化試験を行ない焼成呈色、成形能、物理的性状も良好な杯土域を得ていたのでその性状について報告する。

#### 1. 素地改良の経緯

過去において白薩摩の杯土組成は笠沙陶石を主体に可塑性白色粘土として指宿カオリンネバ質、バラ質を配合し製造されていたが指宿カオリンが採掘困難化と、アルナイトを含む粗悪部の混入を避けることが困難であるため全くアルナイトを含まない入来カオリンと指宿カオリン類似の良質な山川カオリン(バラ質)に代替し製造を行なって来たが近年山川カオリンにもアルナイトの混入の恐れが見られるので今回の新設製土工場に対しては賦存量、品質ともに安定供給可能な原料として、

バラ質原料では垂水砂、可塑性原料では入来カオリンを使用しこれに伝統原料としての笠沙陶石を加えた三原料にしぼって使用せしめること。

#### 2. 原料の性状

1) 笠沙陶石：笠沙町小浦椎木にあり陶石鉱床は酸性火成岩と接する石英粗面岩や中生層の砂岩が熱水および風化作用をうけ脱鉄された石英粒、粘土、長石粒から成る軟砂岩状のもので鉱物組成は長石、石英、セリサイトと結晶度の低いカオリナイトからなっている。

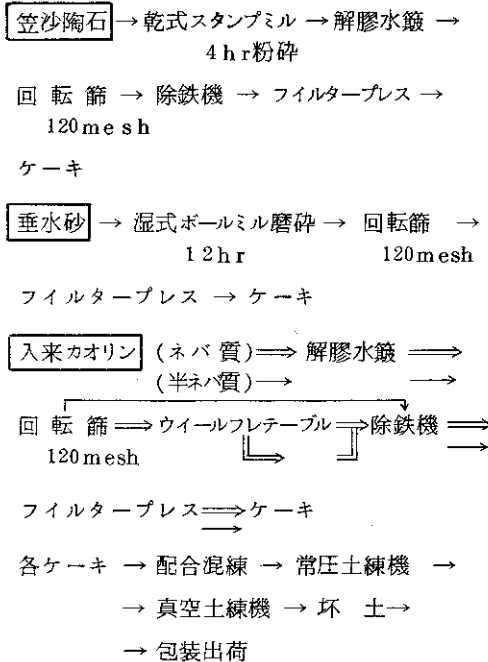
2) 垂水砂：垂水市大野原にありアプライトが風化した陶石類似鉱床で主要組成鉱物は正長石、曹長石、石英(クリストバライト、玉随質石英を含む)、セリサイト、ハイドロハロイサイト、(メタハロイサイトを含む)でカオリナイトは存在しない。

3) 入来カオリン：入来町副田に産しネバ質(硫化帯)、半ネバ質(酸化帯)があり主体粘土鉱物はカオリナイトで他にハロイサイト、モンモリロナイトを随伴する部分もあるがアルナイトは全く含まない。

表1 化学分析値

	%	igloss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total
笠沙陶石	6.89	67.28	17.21	0.89	0.63	0.17	4.06	1.62	98.85	
垂水砂	6.04	57.97	29.75	0.61	1.51	0.44	0.32	3.40	100.04	
入来カオリン(ネバ質)	14.02	45.73	38.80	0.31	0.15	0.09	0.10	0.11	99.41	
入来カオリン(半ネバ質)	14.43	45.92	38.64	0.23	0.10	0.15	0.08	0.14	99.59	

3. 原料の処理



4. 精鉱の粒度組成

図1 笠沙陶石、垂水砂のヒストグラム

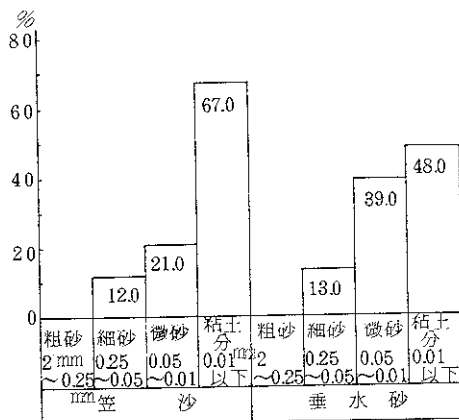
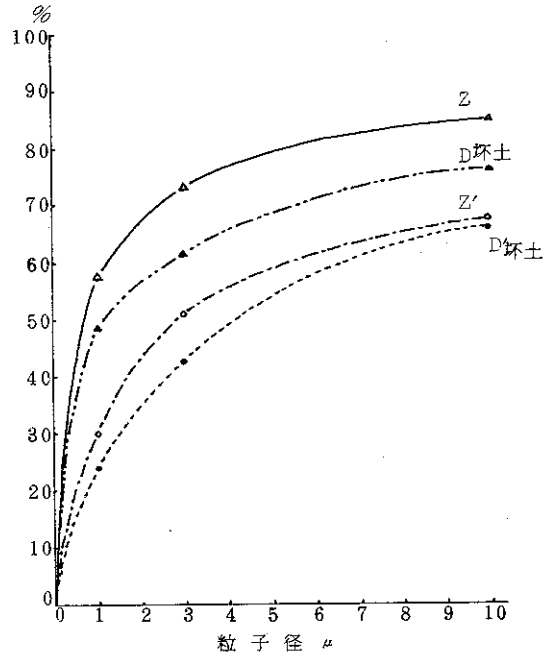


図2 入来(ネバ質), (半ネバ質)および代表的坏土の粒度分布曲線



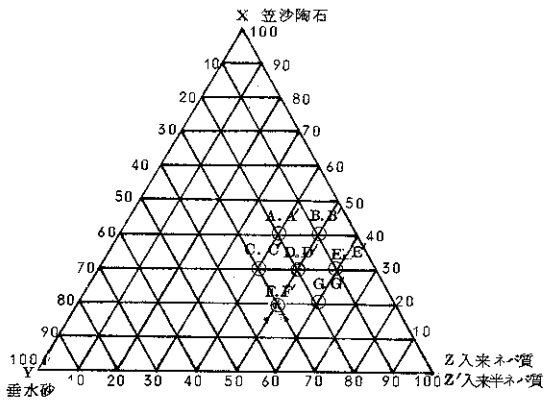
5. 坏土の性状

1) 素地の配合率

各原料の精製物を用い基礎試験として次の配合を行なった。

笠沙陶石-垂水砂-入来カオリン(ネバ質)系  
 笠沙陶石-垂水砂-入来カオリン(半ネバ質)系  
 につき、既往の成果を基に笠沙陶石、垂水砂、入来カオリン(ネバ質)、(半ネバ質)単味をそれぞれX, Y, Z, Z' とし配合素地としては三角図表に示すA~G, A'~G' の実用領域のみにしぼり練土成型し供試体とした。

図3 配合素地の領域



各原料精製物(生素地), 代表的坏土(生素地) および1250℃焼成物としては各単味と配合素地ではYを20%に限定したA, A', D, D', G, G' についての熱膨脹曲線を理学電機工業KK製, 卓上型微小定荷重熱膨脹計を用い常温より1,000℃迄測定した。

それぞれの熱膨脹曲線を図4, 5, 6に示す。

測定条件  $\phi 5\frac{m}{m}$ , length  $10\frac{m}{m}$

Sensitiricty  $250\mu$ , Heating rate  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , Load 5g

図4 原料精製物(生素地), 代表的坏土(生素地)の熱膨脹曲線

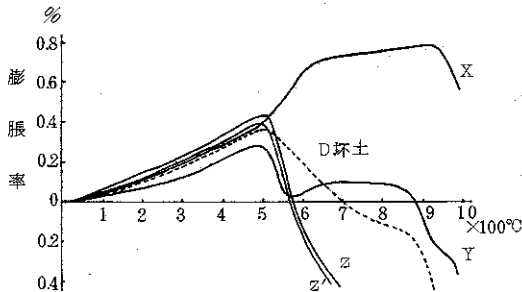


図5 原料精製物(1250℃焼成物)の熱膨脹曲線

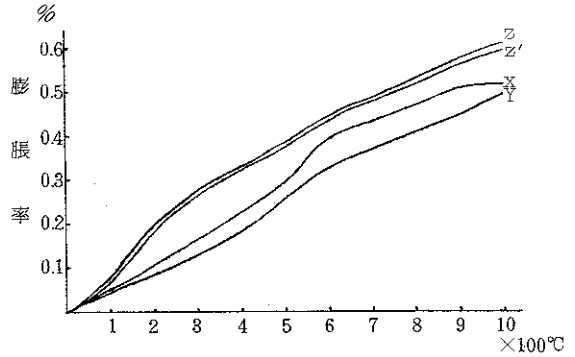


図6 配合素地(1250℃焼成物)の熱膨脹曲線

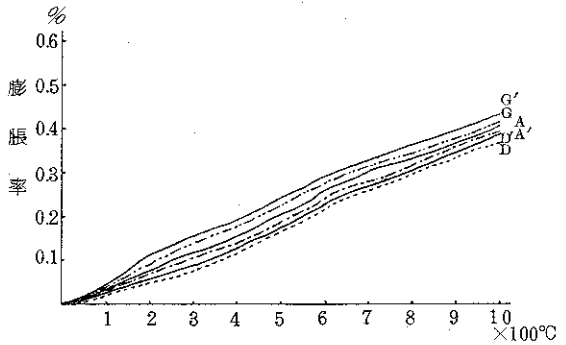


図4によるとXは550℃より石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 転位による異常膨脹が顕著に現れ900℃迄に0.8%程度膨脹を続け収縮に入る。Yは450℃迄0.25%, 膨脹するが含有する, ハイドロハロサイト, メタハロサイトの結晶水の放出による影響により, 550℃附近迄収縮するが, 再びYの主要組成鉱物の長石族の膨脹と均衡され850℃迄定常を保ちその後収縮する。Z, およびZ'は500℃迄0.3%程度膨脹を示し次いで500℃~550℃にかけて粘土の分解脱水にともなう急激な収縮がおこり900℃迄約2.0%の収縮を示す代表的なカオリナイトの熱膨脹収縮曲線である。がZがZ'に比しやや収縮の度合いが大きい。このことはZがZ'よりも微細粒分から成ることおよび結晶度が高いことに起因するものでX線回折, DTA, TGAの結果とも符号する。

図5のX焼成物は生に比して転位点における石英の異常膨脹は弱まり1,000℃迄0.5%の膨

脹である。これは陶石の長石質ガラスへの石英の溶けこみによるものであるが、かなり残存石英が認められる。

Yはほぼ直線状に0.5%迄膨脹する。Z、Z'は200℃におけるクリストバライトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転位による異常膨脹が顕著に現れ200℃に急速な膨脹がおこりその後は直線的に0.6%迄膨脹する。これはカオリン原料中の遊離石英、およびカオリナイトの分解によって生成されたSiO<sub>2</sub>がクリストバライト化するに起因している。

図6の代表的配合素地焼成物の熱膨脹を見るとA、A'はXによる残存石英の影響があり、G、G'はZ、Z'の配合率が高まる結果、200℃におけるクリストバライトの異常膨脹が現れるがD、D'ではXの残存石英およびZ、Z'のクリストバライトによる異常膨脹は認められず0.35%迄クニックのない直線状の膨脹を示している。

このことは1,250℃焼成温度における配合比の適正に基づき共融化が促進され、ムライトの生成量の増大とともに遊離のSiO<sub>2</sub>も安定化したものと考えられる。中でもDが最も低膨脹を示し焼結度も良好であり、X線回折による結果でも焼成素地中のムライトの生成量が最も顕著であることを確認した。

表2に代表的配合素地の熱膨脹係数を示す。

表2 線膨脹係数(×10<sup>-6</sup>)

1,250℃結成物 RT~1,000℃

A	4.9
D	4.1
G	5.4
A'	5.3
D'	5.1
G'	5.8

## 6. 焼成物の物理的性質

原土および配合素地について焼成収縮、物理的性質を測定した。その結果を表3、4に示す。

表3 原土および配合素地の収縮率

	乾燥収縮	850°素焼収縮率	1,250℃本焼収縮率	全収縮率
A	3.20	2.08	11.80	17.08
B	3.15	2.15	11.30	16.60
C	3.30	2.30	11.65	17.25
D	4.00	2.40	12.20	18.60
E	4.00	2.45	11.80	18.25
F	3.80	2.30	12.30	18.40
G	4.10	2.53	10.58	17.20
A'	3.08	0.58	10.20	13.85
B'	2.80	0.60	10.50	13.90
C'	2.85	0.65	10.52	14.02
D'	3.00	0.50	11.52	14.75
E'	2.95	0.63	10.72	14.30
F'	3.00	0.75	9.75	13.50
G'	2.75	0.50	10.50	13.75
X	3.30	0.50	6.50	10.30
Y	2.25	0.13	8.88	11.26
Z	2.65	3.39	8.05	14.09
Z'	2.63	3.37	8.78	14.78

表4 1,250℃焼成物の物理的性質

	吸水率	見掛気孔率	見掛比重	嵩比重
A	2.15	4.45	2.20	2.13
B	2.30	4.78	2.25	2.11
C	2.40	4.95	2.23	2.14
D	0.86	1.89	2.24	2.20
E	3.20	6.49	2.33	2.08
F	2.80	6.57	2.49	2.13
G	3.35	7.80	2.50	2.09
A'	5.50	11.90	2.48	2.13
B'	5.53	12.09	2.49	2.19
C'	6.33	13.52	2.45	2.13
D'	4.95	10.86	2.46	2.19
E'	6.95	14.25	2.36	2.06
F'	6.50	13.15	2.33	2.00
G'	7.02	14.30	2.35	2.02
X	9.15	18.16	2.39	1.96
Y	15.62	28.38	2.53	1.81
Z	19.38	33.75	2.54	1.74
Z'	19.14	32.97	2.51	1.76

表3によると、A～Gの配合素地の焼成収縮は16～18%、A'～G'では13～15%程度である。Zを可塑性原料として配合した素地がZ'を配合したものに比し焼結度が良好である。このことは表4の吸水率、気孔率の結果とも符号している。

中でもA～GではD、A'～G'ではD'が各々の配合素地中、焼結性が最良で吸水率、気孔率とも最少となっている。

各素地について見るとA～GではA、B、C、Fとも類似の焼結度を示しE、GはZの高配合の影響をうけて焼結がやや不十分、A'～G'でも同様な傾向にあるが、Zを配合したA～G素地が総体にZ'を配合したA'～G'素地に比して焼結度が良好である。焼結の機構としては、粒子の接触点で粒子を構成しているイオンが熱のために振動し拡散されることによる。即ち粒子の接触点が多い程、粒子が微細で最密充填をとっている場合が反応は最も早くおこるといわれており、この点Zは粒度組成が微細粒分よりなり反応性が良好で焼結を促進する結果と考える。

## 7. 実用化試験

### 1) 坯土調製

上記の基礎試験における物性を基にX-Y-Z系ではA、D、G、X-Y-Z'系では、A'、D'、G'の6種を選定し各々のケーキの含水率を測定し重量比により50kgあて配合し、混合→常圧土練機→真空土練機の行程を経て杯土を調製した。ねかし(ageing)は10日間とした。

### 2) 成形性、焼成

6種について手ロクロ成形、機械ロクロ成形、鋳込成形(泥漿濃度は68%とした)を行い、成形能、および焼成素地と釉薬との関連について検討した結果を表5に示す。猶焼成は電気炉、16KW角窯、焼成温度1,250℃、保定時間20分とした。

表5 各成形法による成形能および貫入の良否

	成 形 能			貫入の良否
	手ロクロ	機械ロクロ	鋳込成形	
A	卅	卅	卅	卅
D	卅	卅	卅	卅
G	卅	卅	+	+
A'	+	+	卅	+
D'	+	卅	卅	卅
G'	卅	卅	卅	+

卅 最良

卅 良

+

実用化試験による各配合素地の成形能および素地と釉ガラスとの関連を対比すると、手ロクロ、機械ロクロ成形ではA、D、Gが良好、特にDは延び、腰が充分にあり大物の製作も可能であり、釉ガラスの貫入も微細である。白さつまの場合繊細な貫入が生命であり、その貫入機構は膨脹係数の小さな素地が膨脹係数の大きな釉ガラスを引張り割ることに起因するものであり、即ち素地のムライト化が進んだもの程貫入が良好であることは既に究明している。前述の熱的性質でも示したがDが加工性を含め、素地と釉薬との関連を満足する。但し鋳込成形では、A'、D'、G'が肉厚型離れの点で優れ中でもD'は大物鋳込に適し、貫入も微細であるが、手ロクロ成形では若干可塑性が乏しく加工性に難がある。

## 結 び

原料の選択および処理、配合比の適正等について基礎試験を行い、良好な6種につき実用化試験を行なった結果、A D G素地は加工性に優れ、中でもD、(笠沙陶石30%、垂水砂20%、入来カオリン(ネバ質)50%)は物理的性質が良好で貫入も繊細である。又A'、D'、G'素地ではD'、(笠沙陶石30%、垂水砂20%、入来カオリン(半ネバ質)50%)が特に鋳込成形に適する結果を得たので基本杯土としてはD、鋳込

-27-

専用としてはD' について生産指導を行なった。

#### 文 献

- |   |                      |       |       |
|---|----------------------|-------|-------|
| ① | 野元, 藺田, 鹿工試報         | 1957  | 10~18 |
| ② | 〃 〃 〃                | 1958  | 9~11  |
| ③ | 〃 〃 〃                | 1964  | 8~11  |
| ④ | 藺田, 大島, 肥後, 中重, 鹿工試報 | 1965  | 5~10  |
| ⑤ | 大島, 肥後, 水俣, 野元, 〃    | 1967  | 6~11  |
| ⑥ | 肥後, 中重, 野元 〃         | 1970  | 24~28 |
| ⑦ | 西, 肥後, 水俣, 藺田 〃      | 1971* | 17~22 |