

2. 4 関 連 企 業 概 況

サツマ焼

白サツマ黒サツマ共に好況を持続している。当時は昭和38年度以来生産額を3年間で30%増加せしめる目標で技術指導の重点を基礎的生産技術の改善と向上とに置いて来たがその成果が実って業界の技術、経営の水準もほぼ一様に向上し、最近の各窯元の関心では技術面では「設備合理化による生産量の増加」と「意匠技法の向上をはかり 製品の高級化による 生産額の増加」を意図した問題に向けられるようになりやっと他産地の水準に近づいた。ここ数年来の好況の波に乗って 生産額も 昭和38年度に比し約45%の伸びを示し昭和42年度生産額は白サツマ80,000千円黒サツマ40,000千円 計 120,000千円程度に達したが尚需要は年々増加の傾向を示しこれに刺激された業界の企業意欲の向上は数年後に比し極めて高くなった。場はこれに対応して今後3年間の到達目標を生産額50%増に置いた技術指導方針をとる計画である。

粘土瓦、赤レンガ等

作業員の不足に基づく一部企業の転廃業も一

段落し、生産額は粘土瓦(焼し瓦) 140,000千円、赤レンガ40,000千円 植木鉢、土管6,000千円程度と横ばい状態を続けているが、作業員不足は深刻でほとんどが自家労力に頼っている。粘土瓦業界に対しては全国的な業界の趨勢と業界自衛の立場から協業化による釉瓦の生産を県内で1工場だけ稼働せしめる必要性を説いて来たが、日置地区に対して技術面での指導に加えて行政面からの指導も行われる機運が生じた。

窯業原料

大口白土(ハロイサイト)は二社で各500t/月入来カオリンは300t/月鰻池カオリンは100t/月程度を製紙用として供給し、白サツマ原土は笠沙陶石、入来カオリン、鰻池カオリンが供給されている。山川カオリンは再開の機運にあり、阿久根珪石は再開され1,600t/月程度を工業用として供給し、牧園珪華も工業用として再開の緒につき、郡山ゼオライトも注目を引いている。この様に県内の窯業原料も次第に開発の途につきつつあり今後はこれ等に対しその選鉱精製技術の指導が必要になった。

2. 5 研 究 報 告

粗シラスによる実用ガラスの製造研究

中重 朗 藺田徳幸 野元堅一郎

I シラスガラスに関する予備実験

I-1 まえがき

シラスは、融点が低く鉱物的には火山ガラスを主とし斜長石などが混在している。その組成等については既に報告してあるが、本報に関する試料は、表1のような化学組成をもつ武岡シラスを用いた。シラスはガラス化する際に並ガラスに比し骨格構成酸化物としての SiO_2 は少く、骨格構成酸化物および中間酸化物としての Al_2O_3 は非常に多く、骨格修飾酸化物には極めて不足している。このため、修飾酸化物としてアルカリ、アルカリ土類等を配合した際 Al_2O_3 の動きが問題となる。我々は一応 Al_2O_3 をできるだけガラス骨格に取り入れ修飾酸化物の固定をはかる方向をとった。

表1 武岡シラスの化学組成

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
70.32	16.85	3.51	3.42	0.96	2.4	2.0

I-2 溶融試験

シラスを可及的低温でガラス化する範囲を見い出すために、シラスとソーダ灰との混合割合を変え、1250°C、1350°Cで溶融した、その結果を表2に示す。

表2 シラスと Na_2CO_3 との混合割合による溶融状態

	I	II	III	IV	V
シラス	50	60	70	80	90
ソーダ灰	50	40	30	20	10
溶融状態	1250°C ガラス化	ガラス化	ガラス化	半溶融	半溶融
	1350°C ガラス化	ガラス化	ガラス化	ガラス化	半溶融
外観(色調)	黄緑色	淡緑色	緑色	暗緑色	発泡

この温度域ではシラス70%程度までが限界である。

得られたガラスは高温粘性が低かったので、

ガラス骨格をさらに強固なるものとする目的でCaO, MgOなどを配合し1300°Cでガラス化した。結果は表3の通りである。

表3 CaO, MgO 配合による熔融状態

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
シラス	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
CaCO ₃	—	15	17	20	10	5	0	10	15	5	0	12	14
MgO	—	5	3	0	10	15	20	5	0	10	15	5	3
Na ₂ CO ₃	30	10	10	10	10	10	10	15	15	15	15	10	10
BaCl ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3
溶 融 状 態	ガラス化	ガラス化	ガラス化	ガラス化	ガラス化	発泡 半溶融	結晶化	ガラス化	ガラス化	ガラス化	結晶化	ガラス化	ガラス化

当然CaO, MgOを配合したガラスは、その配合比によって性質は変るが、特にMgOが10%以上になると熱処理による結晶析出が顕著である。表3の配合で板状体を鑄込成型した場合2, 3, 8, 12, 13などのガラスが成型性が良好であった。還元雰囲気中で得られたガラスは、泡および石を含み濃緑色を呈し肉厚物はほとんど黒色であった。

I-3 ガラスの性質

表3に示すガラスについて化学分析、熱膨脹高温粘性、リートルトン点、表面硬度等の測定を行った。その代表的な例を以下に示す。

I-3.1 化学組成

表4 化学分析

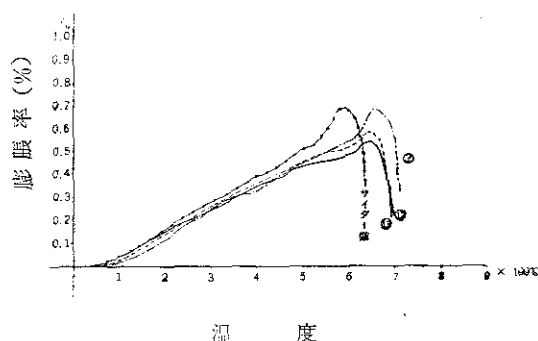
試料 項目	2	3	4	12
SiO ₂	55.38	55.88	56.79	55.06
Al ₂ O ₃	13.28	13.43	13.61	13.20
Fe ₂ O ₃	2.77	2.80	2.84	2.75
CaO	12.14	13.55	15.68	10.19
MgO	6.38	4.18	0.77	6.34
BaO	—	—	—	2.47
K ₂ O	1.89	1.91	1.94	1.88
Na ₂ O	8.16	8.25	8.37	8.11

これらの数値は計算による推定組成ともわずかの差異でよく一致する。

I-3.2 熱膨脹測定

測定条件：直径5mm, 長さ50mm, の試料を直読式熱膨脹計にて10°C/3minの温度上昇で測定した。

図1 熱膨脹曲線



試料	膨脹係数 (30~600°C)	転移点	軟化点
No. 2	84.2×10^{-7}	610°C	650°C
No. 3	100.3×10^{-7}	610°C	660°C
No. 13	94.5×10^{-7}	600°C	650°C
市販サイダー瓶	117.9×10^{-7}	550°C	580°C

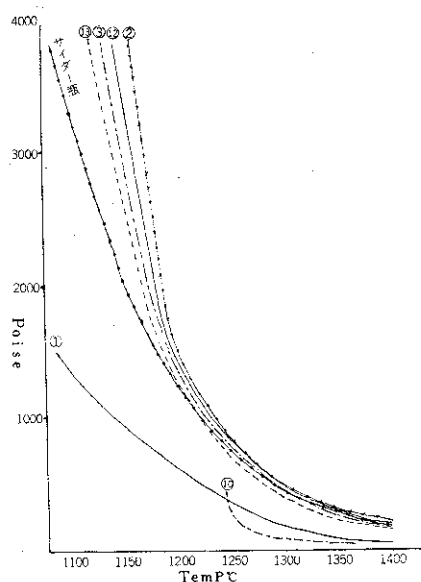
熱膨脹測定の結果、市販のサイダー瓶より膨脹係数は低い、転移点、軟化点が50°C~70°C程度高いことが示された。

I-3.3 高温粘度測定

使用装置は白金球引上式天秤型高温粘度測定装置によった。

高温粘性については、加工温度域においてサイダー瓶に比し相当に粘性が高いことが予想されるので実用上問題になる。

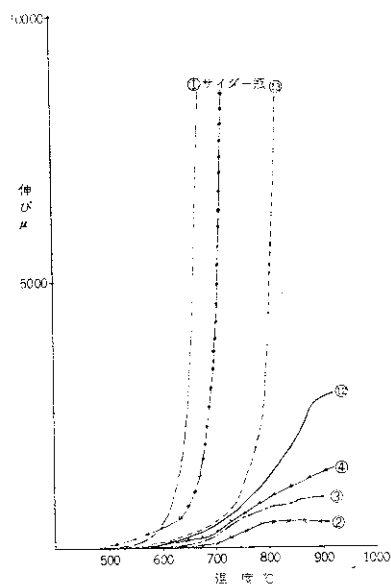
図2 高温粘性曲線



I-3.4 軟化点測定

リートルトン式粘度計にて 10°C/min の温度上昇で測定した。

図3 軟化曲線



Littleton Point は No. 1. $4.5 \times 10^7 \rightarrow 658^\circ\text{C}$, No. 13. $4.5 \times 10^7 \rightarrow 811^\circ\text{C}$, サイダー瓶 $4.5 \times 10^7 \rightarrow 712^\circ\text{C}$, で他のガラスは 750°C 附近より Diopside ($\text{CaOMgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)

Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Nephelinite (NaAlSiO_4), Wollastonite (CaSiO_3) などの結晶が析出し Littleton Point が測定

できなかった。この結晶化については別に報告する。

I-3.5 表面硬度

徐冷をうけていない試料について、微少硬度計により荷重 500 g でビッカース硬度を測定した結果を表 5 に示す。

表 5 ビッカース硬度

試料番号	1	2	3	12	13	透窓硝子
D. P. H	518	579	580	565	562	534

No. 1 以外は窓硝子に比し硬度は大である。

I-4 繊維化の検討

繊維は、太さ $20 \sim 40 \mu$ の長繊維がよく引け中には $3 \sim 5 \mu$ 程度の物もある。しかし装置などが不備なため未溶解物のスジ、泡等が残るが断熱材えの利用は充分見込みがある。

I-5 おわりに

以上のようにシラスを主としたガラスについて、その性質を検討した結果、市販の並ガラスに比しやや加工性に劣るが硬度、膨脹係数などは硬質ガラスに近いことがわかった。

粗シラスを使用するので泡やイシの残留は比較的多いが、色調は幅と深みのある濃緑色で美しいので、プレス成型によるガラスブロック、タイル等の建材ガラスや民芸調ガラス器にその用途を見出すため中間規模での試作研究を行うこととした。また極めて繊維化し易いので短繊維による保温材えの利用が考えられる。I-3-4でのべたように CaOMgO の添加により透輝石等への結晶化が容易であるので、別途これら結晶化ガラスの利用について検討することとした。

II シラスガラスの成型試験

II-1 まえがき

シラスガラスの予備実験で得た知見に基き中間規模での実用化試験を行うため、鹿児島県未開発資源企業化対策協議会の委託を受け大阪工業技術試験所第四部ガラス研究室の指導の下に大阪市清水硝子製造所において主として加工成型による試作を行った。(鹿児島県未開発資源企業化対策協議会報告昭和42年版に発表、印刷中)

II-2 予備実験

当场で行った I の予備実験において得たガラスは実際のガラス製品製造工場で作業する場合にはその加工性に問題があると考えたので、これら加工性の検討と改善について大阪工業技術試験所の指導をうけた、その結果 I-2 による

表 6 調 合

No	19	20	21	22	23	A	B	C	D
	g	g	g	g	g	Kg	Kg	Kg	Kg
シラス	140	140	140	140	140	140	157.65	140	140
(珪砂)	20	20	20	20	20	20	22.53	20	20
Na ₂ CO ₃	40	50	55	50	55	55	61.93	53.8	55
NaNO ₃	—	—	—	3	3	—	—	2.7	—
C ₄ H ₄ O ₆ NaK +H ₂ O	5	5	5	—	—	5	5.63	—	—
Na ₂ SiF ₆	2	2	2	—	—	2	2.25	—	2
As ₂ O ₃	—	—	—	1	1	—	—	0.3	—
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—
C	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
S	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4

その結果表 6 の前段に示すような調合のものが作業性が比較的良好であった。着色を少なくするため還元雰囲気で溶融することを試み、ルツボをカーボンに埋めて溶融した、No. 22, 23 の着色は少なくなったが作業性は低下した。

II-3 プレス成型

このような結果により、No. 21 の配合を基準として表 6 後段のような配合を決めて単独窯を用いネコツボによる溶融を約 250Kg の規模で行った。原料は 2～3 回に分けて投入し、溶融温度は No. A 1400～1455°C, No. B 1380～1420, C° No. C 1400～1470°C, No. D 1380～1400°C であった。

No. A に使用したシラスは古江産軽石流上層のもので溶融ガラスは若干粘性が強かったので全部カレットとした。

No. B～D に使用したシラスは当场で粉碎して送付した武岡産シラスであった。

No. B は生バッチにカレット 1/2 を混合した。作業性よく濃緑色で泡を含みペン皿、ピン皿、文鎮、灰皿をプレス成型し花瓶を宙吹き成型した。化学組成は

ガラスは冷却にともなう粘度変化も著しく作業性が良くなかった。それで SiO₂ の増加と CaO, MgO の減少により作業性を並ガラスに近づける方向をとり、バッチ約 200g を 1,400°C 約 1.5 時間で溶融した。

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
63.93	12.33	2.56	2.10	0.70	16.67	1.76

と推定される。

No. C は淡色であったので泡切りを良くするためやや温度を上げ時間をかけたが泡切れは充分ではなかった。淡緑色で作業性はよかった。このバッチの溶融でなぜ淡緑色のガラスが得られたかについては今後検討せねばならない。灰皿をプレス成型し、高杯、ボールを宙吹き成型した。No. D はアンバー着色について検討したものであるが溶融中に発泡によるガラスの噴出があった。着色度は濃色に過ぎたが泡切れと作業性は良かった。灰皿をプレス成型した。

II-4 試作ガラスの性質

II-4.1 熱的性質

試作品 No. B について測定した結果を図 4, 5, 6 に示す。参考のためサイダー瓶についての測定例を附記した。これらによれば No. B はリートルトン点 688°C, 徐冷点 489°C, 歪点 452°C であり熱膨張係数は常温～490°C の温度

域で 115×10^{-7} であった。宙吹き成型をも加味した加工性の改善に重点をおいたので SiO_2 の

図 4

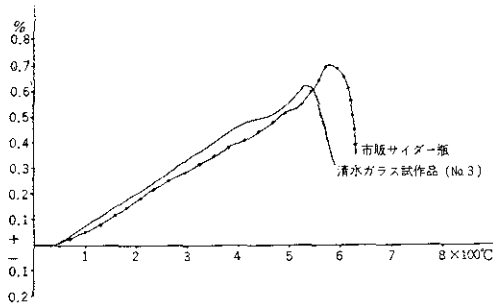


図 5

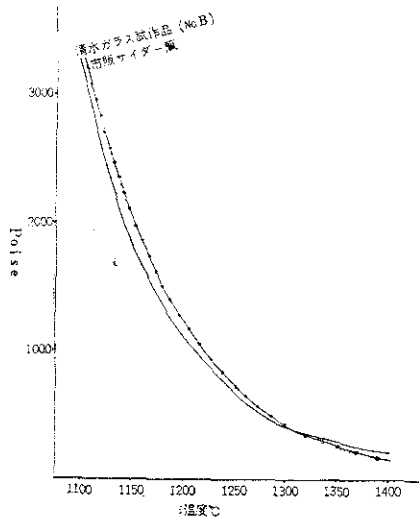
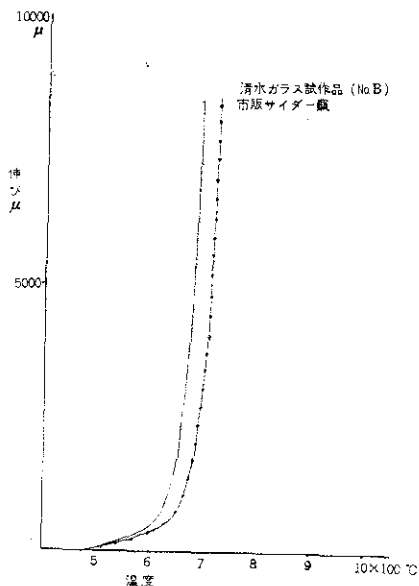


図 6



増加によって熱的性質は並ガラスに近づいたが粘性ではサイダー瓶より小さくなっている。

Ⅱ-4.2 表面硬度

微小硬度計によるモース硬度を測定した結果 No. B531 (D. P. H) は窓ガラスと同程度の硬度を示している。

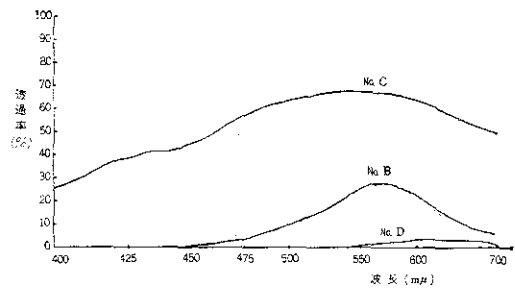
Ⅱ-4.3 アルカリ溶出量

No. B について J I S, R3502 によるアルカリ溶出量を測定した結果は 0.60 mg , Na_2O を示し並ガラスのアルカリ溶出量制限値 2.5 mg に比し小さな値を示した。 Na_2O 成分添加量が多いのに比しアルカリ溶出量が意外に小さい事は主としてシラスから来る Al_2O_3 含有量が高いことに依るものであろう。

Ⅱ-4.4 試作ガラスの色調

試作ガラスを厚さ 2.5 mm の円板とし自記分光光度計によって各波長の透過率を測定した結果を図 7 に示す。No. C は淡緑色で青味があり透過率が特に高い。No. D は濃アンバー色であり透過率が極めて低い、No. B は濃緑色でやや黄味を帯び透過率は低く肉厚物は黒色に見えるこれらの発生は主として鉄イオンによるが色調に幅と深みを感じられる。

図 7



Ⅱ-5 おわりに

シラスを主原料とするガラスを約 250 Kg の規模で熔融し、手動プレスおよび宙吹きによって成型を試み、次の結果を得た。

1) シラスに SiO_2 と Na_2O 成分を添加することにより、並ガラスの場合と同様な作業条件で熔融、成型できるガラスが得られた。

2) シラスには鉄分が約 3% 存在し、着色したガラスが得られるが、方法によっては相当吸収の少ないガラスが得られる見通しを得た。

3) シラスを主とするガラスを用いて、重量

約 450g の器物のプレス成型が可能であった。

4) 得られたガラスの性質は並ガラスに近いものであったが耐蝕性には優れていた。

Ⅲ あとがき

シラスを主原料とした実用ガラスの製造研究を行った結果次のような知見を得た。

1) 現在実際に行なわれている手動プレス成型、および単純な型の宙吹き成型の工程に乗せるために、 SiO_2 と Na_2O 成分の添加によって並ガラス程度の作業性が得られることが明らかとなった。

2) 当初に計画した建材ガラスのうちタイルなどは可能であるが、ブロック用などには更に重量の大きなもののプレスを試みる必要がある。

3) 民芸調のガラス用としてはⅡ-3で得た緑色ガラスは化学組成的にも古墳出土ガラス小玉〔中尾万三、山崎一雄、窯協、Vol 61, 335, 1953〕とも極めて類似であり、現代の美しいガ

ラス器の中にこの様な古代ガラス的なシラスガラスが民芸調の器物として割り込むことは可能と思われる。それには泡や石の混在をむしろ特徴とし、ガラスと陶磁器の中間的な素材として取扱うべきである。

この研究にはシラスは粗原料のまま粉碎使用したが今後は脱鉄シラスの使用をも計画しているので更に淡色のガラスが得られよう。

4) Ⅱで使用したガラスはその粘性がサイダー瓶と似ているので今後は焼酎容器や清涼飲料容器として製瓶試作を行う事も必要である。

5) 予備実験の過程でシラスガラスの繊維化は容易である事を確めた。

6) CaO 、 MgO を添加したガラスは熱処理によって容易に透輝石を主とした結晶化ガラスとなる事を確めたので、ガラスの軟化、融着に引きつづく結晶化を焼結作用に利用する効果について今後検討を進めたい。

シラスガラスの結晶化に関する研究

第1報 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶について

藤田徳幸、中重 朗、野元堅一郎

1 まえがき

シラスのガラス化に関する基礎研究において CaO 、 MgO を添加した組成の透明ガラスには、低温度域で $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系にわたる結晶化がおこり、特に透輝石 Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) の結晶析出が顕著なもののある事実を知った。今回は示差熱分析、X線解析を通じこの種のガラスの結晶化の機構について知見を得たので報告する。

2 ガラスの試料調整

原料：武岡産粗シラスで60mesh通化物、表1に示した化学分析値のものを用いた。石灰石、酸化マグネシウム、炭酸ソーダは市販品（1級）を用いた。

表1 シラスの化学分析値

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
武岡産シラス	70.32	16.85	3.51	3.42	0.96	2.40	2.00

配合：試料は予備実験記載の配合ガラス中リ

ートルトン点、高温粘性測定値が特異であった No. 4, No. 12 と透輝石の結晶が計算値から最大となる組成の No. 14 の3種をえらんだ。

配合を表2に示す。

表2 配 合

	シラス	CaCO_3	MgO	Na_2CO_3	BaCl_2
No. 4	70	20	0	10	0
No. 12	70	12	5	10	3
No. 14	59	23	9	9	0

溶融：パッチはNo. 4, No. 12, No. 14 とも 1300°C で完全にガラス化した。溶融物を水中に落下させカレットとし、湿式ポットミル（1：1：1）で10hr 摩砕、100mesh pass とし乾燥後 C. M. C を粘結剤として $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ で乾式成型した。試料片は径50mm、厚み5mmのものとした。

なお溶融ガラスの化学分析値を表3に示す。