

# 未利用資源活用による窯業建材品の品質向上

山崎 達夫    加藤 勝正    森川 泰年    稲垣甲子郎

Quality Improvement of Structural  
Ceramic Products with Unused Resources

by

Tatsuo YAMAZAKI, Katsumasa KATO  
Hirotoshi MORIKAWA and Kineo INAGAKI

山土、珪砂廃土、山砂利廃土、鉍滓等の未利用資源の窯業建材品への活用を図るために、未利用資源の成形性、乾燥性、焼結性、焼成色について調べると共に未利用資源を調合した坯土の成形性、焼結性、焼成色、耐寒性等について検討した。その結果、山土、鉍滓等の活用により、様々な色調をもち、かつ耐寒性、耐摩耗性に優れた素地の開発が可能になると共に未利用資源の資源化の見通しもついた。

## 1. ま え が き

窯業建材品の原料使用量は膨大な量に及ぶために、未利用にして大量に賦存する山土と廃棄物の有効利用は原料の安定供給上重要な課題である。また、窯業建材品は成形性が良好であることと耐寒性、耐摩耗性に優れていることおよび焼成色調の多様化が求められている。

本研究では、上記の要求に答えるために、未利用資源を活用して原料の確保と未利資源の有効利用、成形性の向上、焼成色調の多様化および品質の向上を図ることを目的とした。

## 2. 実 験 方 法

### 2. 1 使用原料の種類

未利用資源として、常滑市丘陵地域に賦存する山土、水滓、徐冷滓、チタン鉍滓、珪砂廃土および山砂利廃土を用いた。その他に、頁岩粘土、赤シャモット等を使用した。

### 2. 2 成 形 性

原料の成形性は塑性指数 ( JIS A 1205, 1206 ) とネジリ試験および感覚による可塑性により測定した。坯土の成形性は液性限界と感覚による可塑性により測定した。

### 2. 3 乾 燥 性

水の移動速度、乾燥収縮率および乾燥曲げ強度の面から検討した。

練土をピストン押出法により成形した円柱試料の上下面を除いた側面にワセリンを塗りポリフィ

ルムで包み、坪量後直ちに下面を飽水したれんがに接触させ放置し、一定期間ごとに試料重量を測り、その増加率を算出して水の移動速度を求めた。

また、練土を型起し成形した試料を乾燥させ、乾燥収縮率と曲げ強度を求めた。

### 2. 4 焼 結 性

乾燥した成形試料を1050℃、1100℃、1150℃、1200℃で焼成し、全収縮率、曲げ強度および吸水率を測定した。

### 2. 5 焼成色調

JIS Z 8723により測定した。

### 2. 6 耐寒性と耐摩耗性

耐寒性と摩耗減量は JIS A 5209に基づき測定した。

## 3. 試験結果と考察

### 3. 1 原料の性質

#### 3. 1. 1 原料の成形性

成形性は塑性指数を基にしてネジリ試験と感覚的な可塑性を参考にして分類した結果を表1に示す。成形性が大きい試料は塑性指数が35以上であり、ネジリ角度は200°以上である。成形性が中程度の試料は例外があるが、塑性指数が25～35の範囲にある。成形性が小さい試料は塑性指数が25以下である。

次に成形性と粒度分布の関係について検討する。粒度分布を表1に示す。44μm以下の粒子を15%以上含有している試料はNo.18を除いていずれも成形性

表1 原料の成形性と粒度分布

| 試料    | 成形水分 (%) | ネジリ破壊角度 (°) | 塑性指数 (%) | 可塑性 | 成形性 | 粒径 ( $\mu\text{m}$ ) |        |      |
|-------|----------|-------------|----------|-----|-----|----------------------|--------|------|
|       |          |             |          |     |     | 5 >                  | 5 ~ 44 | 44 < |
| 11-1  | 33.0     | 150         | 29.0     | ○   | 中   | 55.5                 | 40.1   | 4.4  |
| 11-2  | 45.3     | 152         | 50.1     | ○   | 中   | 42.6                 | 44.8   | 12.6 |
| 12    | 25.1     | 283         | 22.4     | ◎   | 小   | 26.3                 | 53.9   | 19.8 |
| 13    | 20.7     | 153         | 12.3     | ×   | 小   | 29.2                 | 35.9   | 34.9 |
| 14    | 28.1     | 393         | 33.4     | ◎   | 中   | 41.1                 | 52.1   | 6.8  |
| 15    | 19.1     | 測定不能        | 4.5      | ×   | 小   | 14.0                 | 21.0   | 65.0 |
| 16    | 29.7     | 163         | 36.3     | ◎   | 中   | 49.2                 | 47.3   | 3.5  |
| 17    | 33.2     | 87          | 19.9     | ×   | 小   | 43.5                 | 47.9   | 8.6  |
| 18    | 31.0     | 107         | 28.6     | ○   | 中   | 34.9                 | 44.1   | 21.0 |
| 19    | 26.9     | 427         | 28.7     | ◎   | 中   | 41.8                 | 56.9   | 1.3  |
| 20-1  | 28.9     | 187         | 33.5     | ○   | 中   | 35.8                 | 59.9   | 4.3  |
| 20-2  | 23.1     | 167         | 19.3     | ×   | 小   | 14.1                 | 23.7   | 62.2 |
| 21    | 28.5     | 497         | 28.4     | ○   | 中   | 35.6                 | 61.6   | 2.8  |
| 22    | 29.4     | 360         | 38.9     | ○   | 大   | 47.0                 | 49.7   | 3.3  |
| 23    | 22.7     | 110         | 21.3     | ○   | 小   | 30.2                 | 27.4   | 42.4 |
| 24    | 32.4     | 353         | 35.9     | ◎   | 大   | 72.7                 | 26.4   | 0.9  |
| 珪砂廃土  | 23.6     | 223         | 15.7     | ×   | 小   | 45.4                 | 34.4   | 20.2 |
| 山砂利廃土 | 27.0     | 115         | 19.0     | ×   | 小   | 55.0                 | 27.7   | 17.3 |
| 頁岩粘土  | 29.6     | 177         | 18.9     | ×   | 小   | 31.3                 | 40.4   | 28.3 |

◎ 良 ○ やや良 △ やや不良 × 不良

が小さい。成形性が大きい試料は  $5\mu\text{m}$  以下の粒子を45%以上含有している。但し、珪砂廃土、山砂利廃土のように、 $5\mu\text{m}$  以下の粒子を多く含有しても、成形性が小さい例外もある。

### 3. 1. 2 原料の乾燥性

水の移動速度の試験結果を図1に示す。10日後の重量減少率により、2%以下と2.5~6%の2グループに分けることができる。2%以下のグループの試料は水の移動と蒸発がほぼ同じ速度であることを示す。従って、上面と下面との水分勾配が小さいため、一様な乾燥収縮を示し、乾燥切れを起こしにくい。2.5~6%のグループの試料は上面と下面との間に水分勾配があるので、一様な乾燥収縮を示さない場合が多く、亀裂が生じやすいために、単味で成形して素地を作ることは避けた方がよく、シャモットの添加を考慮する必要がある。このグループの試料はモンモリロナイトを多く含有している。

乾燥収縮率と曲げ強度の試験結果を表2に示す。曲げ強度の小さい試料 (No.11-2, 19) は微細な乾燥切れが観察され、乾燥性が劣っている。また収縮率の大きな試料は乾燥切れを起こしやすく、寸法精度の点からも注意する必要がある。

以上の結果をまとめると、乾燥性が劣る試料は No.11-2, 14, 19, 20-1, 21, 22, 24, 頁岩粘土である。

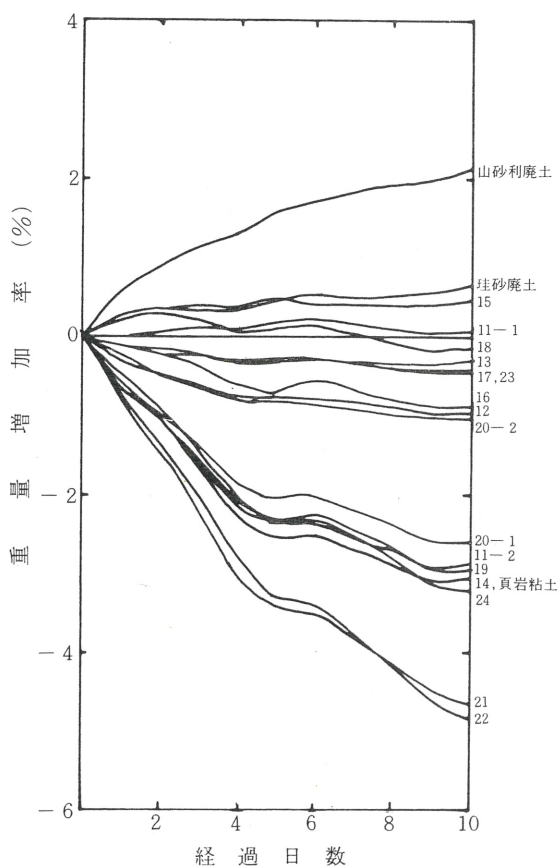


図1 水の移動速度

表2 原料の物理的性質

| 試料    | 乾燥     |                            | 全収縮率% |       |       | 曲げ強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |       |       | 吸水率%  |       |       |
|-------|--------|----------------------------|-------|-------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | 収縮率(%) | 曲げ強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 1050℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1050℃                      | 1100℃ | 1150℃ | 1050℃ | 1100℃ | 1150℃ |
| 11-1  | 12.1   | 18                         | 16.6  | 17.6  | 18.6  | 102                        | 174   | 205   | 14.5  | 10.6  | 8.2   |
| 11-2  | 19.4   | —                          | 28.6  | 30.2  | 30.7  | 187                        | —     | 154   | 0.9   | 1.2   | 0.7   |
| 12    | 7.0    | 26                         | 9.8   | 11.5  | 12.1  | 117                        | 147   | 187   | 14.9  | 11.7  | 8.5   |
| 13    | 4.3    | 16                         | 5.1   | 6.2   | 8.4   | 49                         | 86    | 123   | 17.5  | 14.1  | 10.6  |
| 14    | 10.5   | 58                         | 15.1  | 17.0  | 18.1  | 229                        | 328   | 422   | 6.5   | 3.1   | 0.3   |
| 15    | 4.0    | 12                         | 4.6   | 4.7   | 5.1   | 12                         | 15    | 23    | 18.6  | 18.3  | 16.1  |
| 16    | 11.4   | 73                         | 15.0  | 18.2  | 18.0  | 273                        | 307   | 439   | 8.4   | 4.1   | 0.6   |
| 17    | 12.8   | 29                         | 17.9  | 10.8  | 20.8  | 146                        | 234   | 289   | 13.2  | 8.0   | 6.3   |
| 18    | 11.7   | 32                         | 15.5  | 17.0  | 18.2  | 65                         | 168   | 216   | 11.5  | 8.0   | 4.7   |
| 19    | 9.3    | 7                          | 14.4  | 16.4  | 17.7  | 266                        | 416   | 353   | 7.0   | 1.7   | 0.1   |
| 20-1  | 11.3   | 47                         | 15.6  | 17.6  | 18.8  | 307                        | 316   | 475   | 7.4   | 4.0   | 0.6   |
| 20-2  | 6.6    | 18                         | 8.3   | 8.8   | 8.7   | 18                         | 25    | 28    | 19.0  | 18.0  | 16.6  |
| 21    | 9.5    | 70                         | 14.3  | 15.9  | 17.0  | 247                        | 363   | 427   | 7.4   | 2.9   | 0.2   |
| 22    | 10.7   | 88                         | 15.5  | 17.9  | 17.7  | 235                        | 343   | 409   | 5.7   | 1.5   | 0.3   |
| 23    | 6.8    | 13                         | 8.3   | 9.4   | 9.7   | 31                         | 38    | 38    | 18.2  | 16.2  | 14.5  |
| 24    | 12.1   | 53                         | 18.6  | 19.7  | 20.1  | 286                        | 388   | 378   | 4.6   | 0.1   | 0.2   |
| 珪砂廃土  | 5.0    | 9                          | 6.4   | 8.2   | 9.9   | 66                         | 115   | 168   | 19.3  | 15.8  | 12.2  |
| 山砂利廃土 | 5.9    | 8                          | —     | 8.8   | 10.7  | —                          | 81    | 132   | —     | 20.2  | 15.6  |
| 頁岩粘土  | 5.1    | 24                         | 12.9  | 15.9  | 18.2  | 130                        | 222   | 425   | 14.9  | 8.2   | 0.2   |

表3 化学組成

| 試料    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | MnO  | Ig.loss |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|------|---------|
| 11-1  | 64.3             | 20.2                           | 4.28                           | 0.84             | 0.11 | 0.49 | 2.08             | 0.47              | 0.02 | 7.34    |
| 11-2  | 62.1             | 21.2                           | 4.29                           | 0.91             | 0.07 | 0.60 | 1.97             | 0.76              | 0.02 | 8.02    |
| 12    | 69.1             | 17.3                           | 2.42                           | 0.72             | 0.23 | 0.61 | 3.03             | 1.04              | 0.02 | 5.15    |
| 13    | 76.9             | 12.9                           | 1.76                           | 0.73             | 0.06 | 0.29 | 2.65             | 0.45              | 0.01 | 4.26    |
| 14    | 67.1             | 18.6                           | 3.28                           | 0.73             | 0.34 | 0.61 | 2.83             | 1.11              | 0.02 | 5.55    |
| 15    | 77.1             | 11.5                           | 2.62                           | 0.45             | 0.08 | 0.21 | 2.75             | 0.40              | 0.02 | 4.62    |
| 16    | 65.0             | 20.2                           | 3.49                           | 0.75             | 0.08 | 0.66 | 2.68             | 0.41              | 0.01 | 6.82    |
| 17    | 56.9             | 23.1                           | 5.68                           | 0.83             | 0.01 | 0.43 | 1.42             | 0.14              | 0.01 | 11.09   |
| 18    | 65.2             | 19.6                           | 3.65                           | 0.82             | 0.22 | 0.54 | 2.37             | 0.83              | 0.08 | 6.66    |
| 19    | 65.6             | 19.6                           | 3.37                           | 0.63             | 0.50 | 0.71 | 2.86             | 0.79              | 0.02 | 6.24    |
| 20-1  | 61.8             | 22.1                           | 3.71                           | 0.80             | 0.29 | 0.57 | 2.25             | 0.59              | 0.02 | 7.70    |
| 20-2  | 65.8             | 18.7                           | 4.75                           | 0.79             | 0.40 | 0.36 | 2.36             | 0.87              | 0.07 | 5.88    |
| 21    | 65.4             | 19.3                           | 3.91                           | 0.71             | 0.42 | 0.68 | 2.62             | 1.06              | 0.02 | 6.27    |
| 22    | 65.1             | 18.2                           | 5.28                           | 0.70             | 0.48 | 0.68 | 2.41             | 0.76              | 0.04 | 6.73    |
| 23    | 70.6             | 16.4                           | 3.38                           | 0.61             | 0.02 | 0.24 | 2.46             | 0.25              | 0.01 | 5.45    |
| 24    | 63.5             | 21.8                           | 2.82                           | 0.69             | 0.31 | 0.66 | 2.76             | 0.77              | 0.02 | 7.04    |
| 珪砂廃土  | 72.0             | 17.7                           | 1.48                           | 0.56             | 0.06 | 0.28 | 2.20             | 0.15              | 0.01 | 5.82    |
| 山砂利廃土 | 68.9             | 19.3                           | 2.61                           | 0.48             | 0.02 | 0.32 | 1.42             | 0.26              | 0.02 | 6.71    |
| 頁岩粘土  | 67.8             | 16.8                           | 3.44                           | 0.68             | 0.32 | 0.82 | 2.78             | 1.32              | 0.08 | 5.83    |

表4 鉱物組成

| 原料    | 生 原 料 |   |   |   |   |    |      | 1100℃焼成体 |    |   |    |   |   |
|-------|-------|---|---|---|---|----|------|----------|----|---|----|---|---|
|       | Q     | F | M | G | K | Mo | その他  | Q        | Mu | F | Cr | H | G |
| 11-1  | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 1  | S    | 4        | 4  | — | 2  | 2 | 2 |
| 11-2  | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 1  | S    | 3        | 4  | — | 4  | 2 | 2 |
| 12    | 5     | 3 | 2 | 1 | 3 | 1  | S    | 5        | 3  | — | —  | — | 3 |
| 13    | 5     | 2 | 2 | — | 2 | 1  | —    | 5        | 3  | 1 | —  | — | 2 |
| 14    | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 1  | S    | 4        | 3  | — | —  | — | 3 |
| 15    | 5     | 2 | 2 | — | 2 | 1  | —    | 5        | 3  | — | —  | 1 | 2 |
| 16    | 5     | 2 | 2 | 1 | 3 | 2  | S    | 5        | 4  | — | —  | 1 | 3 |
| 17    | 5     | 1 | 2 | — | 3 | —  | Go   | 4        | 3  | — | 1  | 2 | 3 |
| 18    | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 2  | S.Go | 4        | 4  | — | 1  | 2 | 4 |
| 19    | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 3  | —    | 4        | 4  | — | —  | — | 4 |
| 20-1  | 5     | 2 | 2 | 1 | 3 | 1  | Go   | 4        | 4  | — | 2  | 1 | 4 |
| 20-2  | 5     | 3 | 2 | 2 | 4 | —  | Go   | 5        | 5  | 3 | —  | 2 | 2 |
| 21    | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 2  | S    | 4        | 4  | — | —  | 1 | 4 |
| 22    | 5     | 2 | 2 | 1 | 2 | 4  | Go   | 4        | 4  | — | 1  | 2 | 4 |
| 23    | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 1  | S    | 5        | 2  | 1 | 1  | 1 | 2 |
| 24    | 5     | 2 | 2 | — | 3 | 3  | —    | 3        | 5  | — | —  | — | 4 |
| 珪砂廃土  | 5     | 1 | 2 | — | 5 | —  | —    | 5        | 3  | — | —  | — | 2 |
| 山砂利廃土 | 5     | 2 | 2 | — | 5 | —  | —    | 5        | 4  | — | —  | — | 2 |
| 頁岩廃土  | 5     | 3 | 2 | — | 3 | 3  | —    | 3        | 2  | — | —  | 2 | 4 |

Q: α-石英 F: 長石 M: 雲母 K: カオリナイト鉱物 Mo: モンモリロナイト Cr: α-クリストバライト  
 S: 炭酸鉄 H: 酸化鉄 Go: 針鉄鉱 Mu: ムライト G: ガラス質  
 5: 多い 4: やや多い 3: 中 2: やや少ない 1: 少ない

表5 焼成色調

| 原料    | 1100℃     |            | 1150℃    |          |
|-------|-----------|------------|----------|----------|
| 11—1  | 明るいだいたい   | 4—18—5     | 明るい茶     | 4—16—5   |
| 11—2  | にぶ赤味だいたい  | 3—16—45    | 茶色       | 4—14—5   |
| 12    | にぶだいたい    | 4—18—4     | 明るいだいたい  | 4—18—5   |
| 13    | うす黄だいたい   | 6—19—2.5   | うすだいたい   | 5—19—4   |
| 14    | だいたい色     | 4—17—5     | 赤茶色      | 3—14—5   |
| 15    | うすだいたい    | 4—18.5—4   | にぶ赤味だいたい | 3—16—6   |
| 16    | だいたい色     | 4—17—5     | にぶ赤味だいたい | 3—16—5   |
| 17    | 明るいだいたい   | 4—18—5     | 明るい茶     | 4—16—5   |
| 18    | 明るいだいたい   | 4—17.5—5   | にぶ赤味だいたい | 3—15—5   |
| 19    | だいたい色     | 4—17—5     | 赤茶色      | 3—14—5   |
| 20—1  | だいたい色     | 4—17—5     | にぶ赤味だいたい | 3—15—5   |
| 20—2  | 明るい茶      | 4—16.5—5   | 赤茶色      | 3—14—5   |
| 21    | 明るい赤味だいたい | 3—17—5.5   | 赤褐色      | 3—13—5   |
| 22    | にぶ赤味だいたい  | 3—16—5     | 赤褐色      | 3—13—5   |
| 23    | 明るいだいたい   | 4—18—4.5   | 明るい茶     | 4—16—5   |
| 24    | うす黄茶      | 6—18—3     | 黄だいたい    | 6—17—4   |
| 珪砂廃土  | うす黄だいたい   | 6—19—1     | うす黄だいたい  | 6—19—2   |
| 山砂利廃土 | うすだいたい    | 5—19—2     | うすだいたい   | 5—19—2.5 |
| 頁岩粘土  | にぶ赤味だいたい  | 3—15.5—5.5 | 赤茶色      | 3—14—5   |

### 3. 1. 3 原料の焼結性

全収縮率、曲げ強度、吸水率を表2に示す。焼成温度が1150℃のとき、吸水率が6%以下の試料はNo.11-2, 14, 16, 18, 19, 20-1, 21, 22, 23 および頁岩粘土であり、No.11-2を除いた試料はいずれも曲げ強度が200kgf/cm<sup>2</sup>以上あり、焼結性が良好といえる。逆に吸水率が10%以上ある試料はNo.13, 15, 20-2, 23, 珪砂廃土および山砂利廃土である。これらの試料はいずれも曲げ強度が170kgf/cm<sup>2</sup>以下であり、焼結性は不良である。

44 $\mu$ m以上の粒子含有量が30%以上ある試料は吸水率が10%以上あり、焼結性は不良である。No.22, 24のようにモンモリロナイトを多く含む試料は焼成表面も滑らかで、焼結性も良好であり1050℃で既に吸水率が6%以下である。

化学組成を表3に示す。SiO<sub>2</sub>含有量が70%以上あるNo.13, 15, 23および珪砂廃土はいずれも焼結性が不良である。

### 3. 1. 4 焼成色調と鉱物組成

原料と焼成素地の鉱物組成を表4に示す。原料は石英、長石、雲母、クリストバライト、カオリナイト鉱物、モンモリロナイトおよび鉄化合物等から成り立つ。No.20-2は石英、雲母、カオリナイト鉱物、長石、クリストバライト、針鉄鉱から成り立ち、長石は粗粒部分に多く存在しているため、融剤としての役割を十分果たすことができず、焼結性も不良である。このことは1100℃焼成体に長石が未反応のまま多く残留していることから裏付けられる。No.22はモンモリロナイトと針鉄鉱を多く含有しているのが特徴である。この試料はモンモリロナイトの存在により乾燥性が悪くなるが、成形性と焼結性が良好になる。

1100℃と1150℃焼成色を表5に示す。鉄化合物の多い原料は焼成色が赤味を帯びている。また焼成色が赤味を帯びた焼成体中には遊離の酸化鉄が存在している場合が多く、遊離の酸化鉄を多く含有している焼成体ほど赤味が濃くなっている。No.14, 19のように焼成色がだいたい色に近い焼成体中の酸化鉄はほとんどガラス質中に溶けているものと考えられる。No.24のように焼成色がうす黄茶である試料には遊離の配化鉄は非常に少ない。原料中に含有している鉄分は焼成過程で一部分はガラス質に溶け込み、大部分は遊離の酸化鉄として素地中に存在し、焼成色調に大きな影響を与えている。

### 3. 1. 5 ま と め

1) 成形性、焼結性が共に良好な原料はモンモリロナイトを多く含有しているNo.22, 24であるが、乾燥に注意する必要がある。

2) 成形性、焼結性が共に不良な原料は44 $\mu$ m以上の粒子含有量が30%以上あるNo.13, 15, 20-2, 23 および微粒の石英を多く含有している珪砂廃土、山砂利廃土である。乾燥性の改善および収縮防止に有効な原料である。

3) 成形性が小さく焼結性が良好な原料として頁岩粘土がある。焼結剤として活用できる。

4) No.13, 24, 珪砂廃土および山砂利廃土の焼成色は黄味である。

### 3. 2 活用化試験

#### 3. 2. 1 素地調合試験

3. 1の試験結果に基づき、粘土質原料として山土No.16, 22および24を取り上げた。これらの山

表6 素地調合 (I)

| 試料     | 添加物と量%               | 白華現象 |
|--------|----------------------|------|
| Y * 1  | マンガン鉱 3              | ——   |
| 2      | " 5                  | ——   |
| 3      | チタン鉱滓 5              | 認めた  |
| 4      | " 10                 | 認めた  |
| 5      | 水 滓 5                | 認めた  |
| 6      | " 10                 | 認めた  |
| 7      | { チタン鉱滓 5<br>水 滓 10  | 認めた  |
| 8      | 山土 No. 17 15         | ——   |
| 9      | " 25                 | ——   |
| 10     | 低品位ろう石 20            | ——   |
| R ** 1 | マンガン鉱 5              | ——   |
| 2      | " 7                  | ——   |
| 3      | チタン鉱滓 10             | 認めた  |
| 4      | " 15                 | 認めた  |
| 5      | 水 滓 10               | 認めた  |
| 6      | { チタン鉱滓 10<br>水 滓 15 | 認めた  |
| 7      | 徐冷滓 10               | 認めた  |
| 8      | 低品位ろう石 20            | ——   |

\*、Y系の基礎調合 山土24 60% 山土13 40%に添加物を外割で加えた。

\*\* R系の基礎調合 山土16 60% 山土20-2 40%に添加物を外割で加えた。

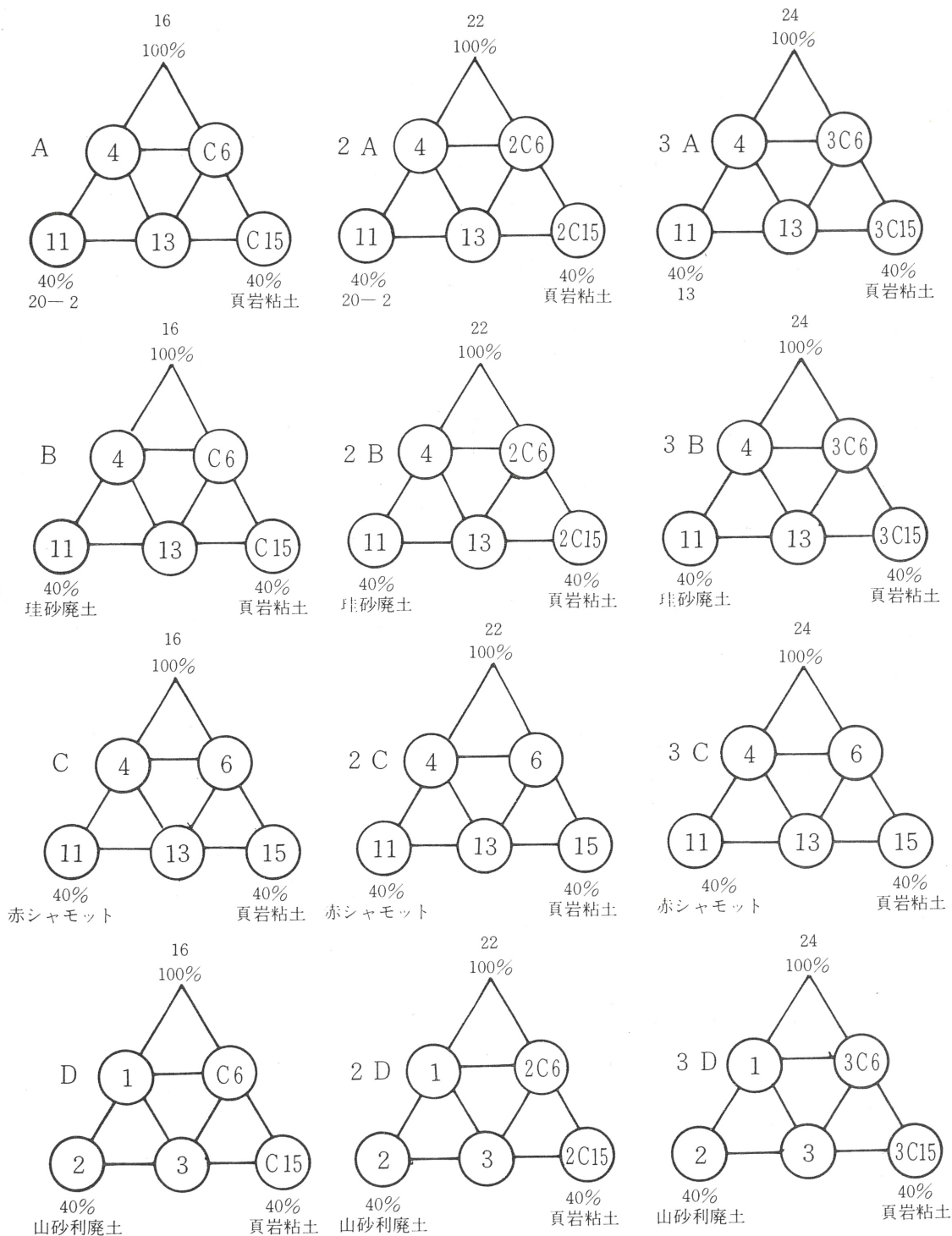


図2 素地調査 (II)

表 7 成形性と乾燥物性

| 試料    | 成形水分<br>(%) | 液性限界<br>(%) | 可塑性 <sup>*</sup> | 乾 燥        |                            | 白華  |
|-------|-------------|-------------|------------------|------------|----------------------------|-----|
|       |             |             |                  | 収縮率 $\phi$ | 曲げ強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |     |
| A 4   | 29.9        | 53.6        | △                | 10.8       | 48                         | ——  |
| 11    | 28.5        | 51.0        | ○                | 10.0       | 41                         | ——  |
| 13    | 27.9        | 50.3        | △                | 8.9        | 36                         | ——  |
| B 4   | 29.6        | 56.7        | ○                | 10.2       | 48                         | ——  |
| 11    | 29.4        | 54.4        | △                | 8.9        | 35                         | ——  |
| 13    | 28.9        | 52.1        | △                | 8.9        | 40                         | ——  |
| C 4   | 27.6        | 50.7        | △                | 10.2       | 36                         | ——  |
| 6     | 30.3        | 57.4        | ○                | 10.3       | 39                         | ——  |
| 11    | 24.3        | 42.8        | △                | 7.3        | 29                         | ——  |
| 13    | 26.5        | 44.9        | ○                | 8.2        | 41                         | ——  |
| 15    | 28.0        | 49.2        | △                | 8.7        | 39                         | ——  |
| D 1   | 29.6        | 55.6        | △                | 10.0       | 40                         | ——  |
| 2     | 29.1        | 48.5        | ○                | 9.0        | 36                         | ——  |
| 3     | 29.4        | 48.0        | ○                | 8.9        | 36                         | ——  |
| 2 A 4 | 29.1        | 50.8        | ◎                | 10.3       | 69                         | ——  |
| 11    | 26.8        | 41.5        | ◎                | 9.6        | 55                         | ——  |
| 13    | 27.5        | 42.8        | ◎                | 9.6        | 51                         | ——  |
| 2 B 4 | 29.3        | 39.1        | ◎                | 10.1       | 59                         | ——  |
| 11    | 27.6        | 40.1        | ◎                | 9.1        | 67                         | 認めた |
| 13    | 27.2        | 52.7        | ◎                | 8.6        | 67                         | 認めた |
| 2 C 4 | 27.8        | 47.7        | ◎                | 9.6        | 76                         | ——  |
| 6     | 28.8        | 56.7        | ○                | 9.9        | 85                         | 認めた |
| 11    | 24.6        | 43.2        | ◎                | 7.5        | 52                         | ——  |
| 13    | 26.0        | 48.1        | ○                | 8.3        | 53                         | 認めた |
| 15    | 27.9        | 52.5        | ○                | 9.0        | 61                         | 認めた |
| 2 D 1 | 29.4        | 53.4        | ○                | 10.4       | 85                         | ——  |
| 2     | 27.4        | 54.7        | ◎                | 9.1        | 76                         | ——  |
| 3     | 27.5        | 53.7        | ○                | 8.8        | 61                         | ——  |
| 3 A 4 | 27.9        | 50.0        | ◎                | 9.3        | 81                         | ——  |
| 11    | 25.9        | 47.9        | ○                | 8.4        | 55                         | ——  |
| 13    | 26.1        | 48.2        | ○                | 7.9        | 45                         | ——  |
| 3 B 4 | 27.9        | 53.5        | ○                | 8.9        | 62                         | ——  |
| 11    | 26.4        | 49.5        | ○                | 8.0        | 54                         | ——  |
| 13    | 25.3        | 48.8        | ○                | 7.6        | 47                         | ——  |
| 3 C 4 | 26.6        | 48.1        | ○                | 8.4        | 60                         | ——  |
| 6     | 27.2        | 52.7        | ◎                | 8.7        | 62                         | ——  |
| 11    | 22.7        | 41.0        | ○                | 6.4        | 42                         | ——  |
| 13    | 24.9        | 44.6        | ○                | 7.1        | 48                         | ——  |
| 15    | 26.6        | 49.4        | ○                | 7.7        | 46                         | ——  |
| 3 D 1 | 28.4        | 54.7        | ○                | 9.1        | 63                         | ——  |
| 2     | 27.5        | 51.7        | ○                | 8.7        | 48                         | ——  |
| 3     | 26.6        | 50.0        | ○                | 7.9        | 51                         | ——  |

\* ◎大 ○中 △小

表8 焼成性状

| 試料    | 全収縮率% |       |       |       | 曲げ強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) |       |       |       | 吸水率%  |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | 1050℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ | 1050℃                      | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ | 1050℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ |
| A 4   | 13.7  | 15.7  | 17.1  | 17.9  | 119                        | 164   | 176   | 253   | 13.1  | 9.2   | 5.6   | 3.3   |
| 11    | 12.7  | 14.2  | 14.9  | 15.6  | 88                         | 121   | 139   | 186   | 15.6  | 12.6  | 9.8   | 7.0   |
| 13    | 12.1  | 13.8  | 14.8  | 16.2  | 118                        | 146   | 184   | 247   | 14.6  | 10.8  | 7.6   | 4.5   |
| B 4   | 13.1  | 15.9  | 17.0  | 17.8  | 187                        | 239   | 297   | 331   | 12.5  | 7.5   | 3.8   | 0.5   |
| 11    | 11.4  | 13.7  | 15.3  | 17.1  | 145                        | 191   | 208   | 276   | 16.0  | 11.4  | 7.5   | 2.8   |
| 13    | 12.5  | 14.3  | 15.5  | 16.9  | 153                        | 185   | 202   | 278   | 14.5  | 9.8   | 6.4   | 1.4   |
| C 4   | 12.2  | 13.5  | 14.7  | 16.1  | 147                        | 163   | 225   | 293   | 14.2  | 10.6  | 7.0   | 4.1   |
| 6     | 14.3  | 16.0  | 17.3  | 18.5  | 158                        | 196   | 254   | 285   | 12.5  | 7.2   | 3.1   | 0.5   |
| 11    | 9.5   | 10.3  | 11.6  | 13.0  | 97                         | 126   | 135   | 169   | 16.1  | 13.8  | 11.7  | 8.0   |
| 13    | 11.2  | 12.8  | 13.7  | 15.0  | 135                        | 167   | 186   | 234   | 14.2  | 11.4  | 8.6   | 4.8   |
| 15    | 12.8  | 14.6  | 16.1  | 17.2  | 143                        | 171   | 191   | 274   | 13.4  | 9.1   | 5.0   | 1.1   |
| C 1   | 13.1  | 15.6  | 16.4  | 18.0  | 149                        | 199   | 289   | 291   | 13.6  | 8.7   | 4.5   | 0.8   |
| 2     | 11.6  | 13.8  | 15.4  | 16.8  | 129                        | 157   | 222   | 270   | 15.8  | 11.3  | 7.4   | 2.4   |
| 3     | 12.4  | 14.5  | 15.5  | 17.7  | 126                        | 181   | 190   | 282   | 14.8  | 10.1  | 6.0   | 1.9   |
| 2 A 4 | 14.1  | 15.6  | 16.4  | 17.1  | 153                        | 223   | 234   | 312   | 9.2   | 6.2   | 2.9   | 0.7   |
| 11    | 13.1  | 14.0  | 14.5  | 15.4  | 103                        | 126   | 154   | 193   | 12.1  | 11.1  | 9.1   | 5.5   |
| 13    | 13.6  | 14.9  | 16.1  | 16.3  | 140                        | 188   | 204   | 235   | 12.1  | 8.1   | 5.9   | 2.8   |
| 2 B 4 | 14.7  | 15.8  | 16.4  | 17.4  | 198                        | 248   | 334   | 388   | 8.8   | 5.3   | 2.0   | 0.4   |
| 11    | 12.6  | 14.6  | 15.5  | 16.2  | 177                        | 219   | 267   | 340   | 11.1  | 6.6   | 3.7   | 0.6   |
| 13    | 12.7  | 14.1  | 15.6  | 15.9  | 152                        | 207   | 224   | 313   | 11.1  | 6.2   | 3.1   | 0.5   |
| 2 C 4 | 13.2  | 14.5  | 15.0  | 15.7  | 201                        | 227   | 245   | 345   | 10.9  | 7.6   | 4.5   | 0.7   |
| 6     | 14.7  | 16.0  | 17.6  | 16.0  | 201                        | 247   | 297   | 260   | 8.6   | 6.1   | 1.2   | 4.5   |
| 11    | 9.9   | 10.8  | 11.7  | 13.3  | 135                        | 160   | 182   | 254   | 15.7  | 13.5  | 11.0  | 6.3   |
| 13    | 11.4  | 13.1  | 14.3  | 15.2  | 158                        | 196   | 222   | 244   | 13.8  | 11.0  | 7.5   | 3.0   |
| 15    | 13.7  | 15.4  | 16.0  | 16.4  | 148                        | 231   | 267   | 320   | 11.2  | 7.3   | 2.6   | 0.5   |
| 2 D 1 | 14.2  | 16.2  | 17.6  | 17.1  | 220                        | 253   | 343   | 401   | 8.9   | 4.9   | 1.7   | 0.4   |
| 2     | 12.4  | 14.1  | 15.5  | 16.1  | 174                        | 233   | 283   | 334   | 10.9  | 7.0   | 3.7   | 0.9   |
| 3     | 13.2  | 14.5  | 15.3  | 16.0  | 175                        | 230   | 252   | 296   | 10.8  | 6.9   | 3.4   | 0.7   |
| 3 A 4 | 13.0  | 15.2  | 16.2  | 16.6  | 186                        | 201   | 329   | 356   | 9.9   | 4.8   | 1.4   | 0.3   |
| 11    | 10.7  | 13.2  | 14.3  | 15.1  | 134                        | 193   | 214   | 242   | 12.8  | 8.2   | 4.2   | 1.0   |
| 13    | 11.4  | 13.2  | 14.6  | 15.3  | 151                        | 183   | 210   | 240   | 12.4  | 7.6   | 3.5   | 0.8   |
| 3 B 4 | 13.1  | 15.1  | 16.1  | 16.4  | 197                        | 264   | 253   | 391   | 10.2  | 5.2   | 2.3   | 0.2   |
| 11    | 11.2  | 13.5  | 14.9  | 15.5  | 190                        | 197   | 239   | 308   | 12.1  | 7.0   | 3.9   | 0.5   |
| 13    | 11.6  | 13.8  | 14.5  | 15.3  | 167                        | 215   | 242   | 311   | 12.0  | 6.7   | 3.4   | 0.5   |
| 3 C 4 | 12.5  | 14.2  | 14.1  | 15.5  | 191                        | 212   | 304   | 333   | 10.5  | 5.9   | 2.5   | 0.4   |
| 6     | 13.6  | 15.4  | 16.0  | 16.0  | 199                        | 260   | 293   | 360   | 8.6   | 4.5   | 1.1   | 0.3   |
| 11    | 9.1   | 10.0  | 11.0  | 12.2  | 144                        | 172   | 188   | 215   | 14.0  | 11.5  | 8.8   | 5.6   |
| 13    | 10.9  | 12.4  | 13.2  | 14.4  | 168                        | 216   | 193   | 285   | 12.2  | 8.4   | 4.8   | 1.6   |
| 15    | 12.5  | 14.4  | 15.4  | 15.7  | 177                        | 209   | 294   | 290   | 10.7  | 5.8   | 2.3   | 0.4   |
| 3 D 1 | 12.6  | 15.1  | 17.0  | 16.9  | 189                        | 258   | 288   | 394   | 10.3  | 5.0   | 1.8   | 0.3   |
| 2     | 12.2  | 14.2  | 15.5  | 16.9  | 166                        | 224   | 277   | 310   | 12.7  | 7.5   | 3.9   | 0.5   |
| 3     | 11.6  | 14.0  | 15.2  | 15.7  | 169                        | 214   | 250   | 327   | 11.8  | 6.5   | 3.2   | 0.6   |

土の劣性を補うために、適宜、山土 (No.13, 17 20-2), 珪砂廃土, 山砂利廃土, 赤シャモット, 頁岩粘土および鉍滓等を加える素地調合試験を実施した。素地調合例は表6, 図2に示す。今後図2に示した山土No.16を中心とした素地調合を①シリーズ, No.22のそれを②シリーズ, No.24のそれを③シリーズと呼ぶ。

### 3. 2. 2 成形性と乾燥性

3. 1. 1より, 液性限界と塑性指数の間に正の相関があり, 塑性指数の代用として液性限界が使えることがわかった。ここでは液性限界と感覚的な可塑性により成形性を検討した。砂目の山土赤シャモットの調合量が増加すると成形性は小さくなり, ②, ③シリーズの方が①シリーズよりも成形性が比較的大きい。

成形試料の乾燥収縮率と曲げ強度を表7に示す。いずれのシリーズにおいても粘土質の山土 (No.16, 22, 24) が減少するにつれて, 収縮率と曲げ強度は共に減少する。

### 3. 2. 3 焼結性

表8に全収縮率, 曲げ強度, 吸水率を示す。ほとんどの素地において, 焼成温度の上昇に伴って全収縮率と曲げ強度は増加し吸水率は減少する。焼成温度1100℃のとき, 吸水率が6%以下の素地は2B4, 2D1, 3A4, 3B4, 3C4, 3C6, 3C15および3D1である。これら試料は曲げ強度が200kgf/cm<sup>2</sup>以上あり焼結性が良好である。逆に吸水率が10%以上の試料は①シリーズ (A11, A13, B11, C4, C11, C13, D2, D3), ②シリーズ (2A11, 2C11, 2C13), ③シリーズ (3C11) 等であり曲げ強度も低く, 焼結性は不良である。吸水率が6%以下の試料は②③シリーズの試料であり①シリーズの試料は一つもない。これは1100℃では①シリーズ試料は十分焼締らないことを意味し主成分である山土No.16の影響である。特にシャモット調合素地は吸水率が大い値を示す。

1100℃において, 全収縮率が15%以上の試料は①シリーズ (A4, B4, C6, D1), ②シリーズ (2A4, 2B4, 2C6, 2C15, 2D1), ③シリーズ (3A4, 3B4, 3C6, 3D1) である。これらの試料は寸法精度の面から問題があるが, シャモット一砂目の原料の添加量を増やすことにより, 改善をはかることも可能である。収縮率の低下に最も効果があるのはシャモット

の添加である。

ここでは焼成温度1100℃について焼結度を検討したが, 1100℃において焼結度が不良である試料も焼成温度の上昇により, 焼結度が改善される例もある。

そこで物性が良好である試料として, 全収縮率が15%以下, 吸水率が10%以下であると共に, 焼成曲げ強度が200kgf/cm<sup>2</sup>以上ある試料を選び出す。

(1) 焼成温度1050℃

②シリーズ (2C6, 2D1)

(2) 焼成温度1100℃

②シリーズ (2B11, 2B13, 2C4, 2D2, 2D3)

③シリーズ (3B13, 3C4, 3C13, 3C15, 3D2, 3D3)

(3) 焼成温度1150℃

①シリーズ (C4)

②シリーズ (2C13)

③シリーズ (3A11, 3A13, 3B11, 3B13, 3C4)

(4) 焼成温度1200℃

①シリーズ (C13)

②シリーズ (2C11)

③シリーズ (3C11, 3C13)

ここにあげた以外の試料の中にも適当な焼成温度を選べば, 先の条件を満足するものもあることは自明のことである。

表9 焼成色調

| 試料        | 1100℃      | 1150℃              |
|-----------|------------|--------------------|
| Y1 明るい茶   | 4-16-4     | にぶだいたい 4-17-3.5    |
| 2 明るい茶    | 4-16-3.5   | 明るい茶 4-16-3.5      |
| 3 うす茶     | 5-18-3.5   | うす黄茶 6-18-3.5      |
| 4 うす黄茶    | 6-18-3.5   | にぶ黄だいたい 6-17-4     |
| 5 にぶだいたい  | 4-18-4     | 明るいだいたい 4-18-4.5   |
| 6 にぶだいたい  | 4-17-4.5   | だいたい 4-17-4.5      |
| 7 にぶだいたい  | 4-18-4     | だいたい 4-17-4.5      |
| 8 明るいだいたい | 4-18-5     | 明るいだいたい 4-18-5     |
| 9 明るいだいたい | 4-17.5-5   | だいたい 4-17-5.5      |
| 10 うすだいたい | 5-19-3.5   | うすだいたい 5-19-3.5    |
| R1 明るい茶   | 4-15-3.5   | 茶色 4-14-4          |
| 2 茶色      | 4-14-3     | 茶黒色 4-11-1.5       |
| 3 にぶだいたい  | 5-17-4.5   | にぶだいたい 5-17-3.5    |
| 4 うす茶     | 5-17-3.5   | うす黄茶 6-17-3.5      |
| 5 明るい茶    | 4-16.5-5   | にぶ赤味だいたい 3-15-6    |
| 6 にぶだいたい  | 4-17-4     | 明るい茶 5-16-3.5      |
| 7 だいたい色   | 4-16.5-5.5 | にぶ赤味だいたい 3-15-6    |
| 8 明るいだいたい | 4-17.5-5   | 明るい赤味だいたい 3-16.5-6 |

表10 1100°C焼成体の焼成色調、摩耗減量

| 試料    | 焼 成 色     | 摩耗減量(g)  |      |
|-------|-----------|----------|------|
| A 4   | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.03 |
| 11    | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.05 |
| 13    | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.04 |
| B 4   | だいたい色     | 4-17.5-5 | 0.03 |
| 11    | うすだいたい    | 5-19-4   | 0.03 |
| 13    | だいたい色     | 4-17.5-5 | 0.03 |
| C 4   | だいたい色     | 4-17-5   | 0.03 |
| 6     | だいたい色     | 4-17-5   | 0.02 |
| 11    | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.06 |
| 13    | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.04 |
| 15    | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.03 |
| D 1   | だいたい色     | 4-17.5-5 | 0.02 |
| 2     | にぶだいたい    | 4-18-4   | 0.03 |
| 3     | だいたい色     | 4-17-5   | 0.03 |
| 2 A 4 | 暗いだいたい    | 4-15-5.5 | 0.03 |
| 11    | 暗いだいたい    | 4-15-5.5 | 0.05 |
| 13    | 暗いだいたい    | 4-15-5.5 | 0.04 |
| 2 B 4 | だいたい色     | 4-17-5   | 0.02 |
| 11    | だいたい色     | 4-17.5-5 | 0.02 |
| 13    | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.02 |
| 2 C 4 | 暗いだいたい    | 4-15-5.5 | 0.02 |
| 6     | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.02 |
| 11    | 暗いだいたい    | 4-15-5.5 | 0.05 |
| 13    | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.04 |
| 15    | 暗いだいたい    | 4-15-5.5 | 0.02 |
| 2 D 1 | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.01 |
| 2     | だいたい色     | 4-17-5   | 0.02 |
| 3     | 明るい茶      | 4-16-5   | 0.02 |
| 3 A 4 | うすだいたい    | 5-18.5-4 | 0.01 |
| 11    | うす黄だいたい   | 6-19-3.5 | 0.02 |
| 13    | にぶだいたい    | 5-18-4.5 | 0.02 |
| 3 B 4 | うす黄だいたい   | 6-19-3   | 0.01 |
| 11    | うす黄だいたい   | 6-19-3   | 0.01 |
| 13    | うすだいたい    | 5-19-3.5 | 0.01 |
| 3 C 4 | うすだいたい    | 5-19-3.5 | 0.01 |
| 6     | 明るい黄味だいたい | 5-18-4.5 | 0.01 |
| 11    | にぶだいたい    | 4-17-4.5 | 0.02 |
| 13    | にぶだいたい    | 4-17-4.5 | 0.02 |
| 15    | にぶだいたい    | 4-18-4   | 0.01 |
| 3 D 1 | うすだいたい    | 5-19-3   | 0.01 |
| 2     | うすだいたい    | 5-19-3   | 0.01 |
| 3     | 明るい黄味だいたい | 5-18-4.5 | 0.01 |

表11 1100°C焼成体の摩耗減量

| 試料    | 摩耗減量(g) |
|-------|---------|
| 13    | 0.06    |
| 16    | 0.01    |
| 20-2  | 0.38    |
| 22    | 0.01    |
| 24    | 0.01    |
| 珪砂廃土  | 0.07    |
| 山砂利廃土 | 0.04    |
| 頁岩粘土  | 0.04    |

### 3. 2. 4 焼成色調と耐摩耗性と耐寒性

焼成色調について表9, 10に示す。

焼成色はうす黄だいたい（クリーム色）から茶黒（黒褐色）まで変化する。

鉄化合物の影響については、3. 1. 4で述べたように、鉄化合物の量の多い素地は赤味を帯びている。赤シャモット、頁岩粘土の調合例がその例である。酸化チタンは素地の発色に大いに影響する。表6に示すように、3 A 11に酸化チタンとしてチタン鉱滓を添加したとき、素地は黄味を増す。A 11にチタン鉱滓を添加したとき、素地は赤味を薄くして黄味を増す。酸化マンガンとしてマンガン鉱を添加した場合、焼成色は褐色を帯びてくる。酸化マンガンの量が増すにつれて、黒褐色に近くなる。石灰として、水滓、徐冷滓を加えたが余り変化しなかった。

摩耗減量は表10, 11に示すように、0.01~0.38gの範囲にある。吸水率を小さくすれば減量はそれに伴って小さくなり、吸水率を6%以下にすれば減量は0.02 g以下におさえることができる。

耐寒試験によれば、耐寒性が不良である試料はB 11, 山土No.13, 20-2, 珪砂廃土および山砂利廃土である。これらの試料は吸水率が10%以上と大きく、曲げ強度が小さい試料である。これらの素地調合例においては、吸水率を8%以下になるよう焼成すれば耐寒性はまず良好であるといえる。

### 3. 3 良好な素地調合と製造条件

前項までの結果を総合し、良好な素地調合とその製造条件について検討する。窯業建材品として適している押出成形用素地調合例として、焼成色がクリーム色である3 B 11, 黄色であるY 4, 赤色である2 C 13, 黒褐色であるR 2が代表例としてあげられる。

1) 3 B 11 (山土No.24 60%, 珪砂廃土40%)

成形性、乾燥性ともに良好で白華の発生もなく、焼成温度1100℃でクリーム色、全収縮率は約13%であり、焼結性、耐寒性、耐摩耗性ともに優れている。類似例として若干赤味であるが3 D 2があげられる。

2) Y 4 (山土No.24 60%, 山土No.13 40%, 外割りでチタン鉱滓10%)

成形性、乾燥性ともに良好であり、焼成温度1100℃で全収縮率約13%であり、焼結性は優れている。白華の危険性があるので、炭酸バリウムの添加等の防止対策をとるのが望ましい。類似例として3 B 13, 3 D 2にチタン鉱滓を配合したものがあげられる。

3) 2 C 13 (山土No.22 60%, 赤シャモット20% 頁岩粘土20%)

成形性は良好で焼成温度1150℃で全収縮率は約14%であり、焼結性、耐寒性ともに優れている。白華の危険性があるので防止対策をとるのが望ましい。また収縮率が若干大きめであるが、赤シャモットの配合量を増やすことにより、低収縮率が可能になる。C 4が類似例としてあげられる。

4) R 2 (山土No.16 60%, 山土No.20-2 40%, 外割りでマンガン鉱7%)

成形性は良好で、焼成温度1150℃で黒褐色、全収縮率は14%前後で若干大きめなので、シャモット等の収縮防止原料の添加を考慮する必要がある。焼結性も良好である。C 4にマンガン鉱の添加により同様の試料が得られる。

#### 4. む す び

山土、鉱滓、珪砂廃土等の未利用資源の資源化が未利用資源同士の素地調査あるいは他種の原料(赤シャモット、頁岩粘土)との組合せにより可能になり、原料の枯渇化対策の一助とすることができた。

黄色の焼成色は珪砂廃土、山砂利廃土、山土No. 13, 24およびチタン鉱滓の配合により、黒褐色の焼成色はマンガン鉱の添加により得られ、クリーク色から黒褐色まで幅広い色調の多様化が図れた。また、耐摩耗性、耐寒性等物性に優れた素地の開発が図れ、品質の向上が可能になった。

#### 謝 辞

本研究実施に当たり、終始適切な助言をいただいた名古屋工業技術試験所第6部西村幸雄課長、並びに原料の調査、採取にご協力をいただいた関係業界の各位に深謝致します。