陶磁器用粘土の分類と評価

——特に含水系を中心にして——

芝崎 靖雄・前田 武久・渡村 信治

(名古屋工業技術試験所)

可塑性粘土とその構成鉱物との関係を明らかにする目的で、日本の陶磁器素地に用いられている20種の粘土について、鉱物種の同定と可塑性の測定を行った。構成鉱物種の組み合わせから、堆積成因のもので、①モンモリロナイトを含む木節粘土系、②モンモリロナイトをほとんど含まない木節粘土系、③有機物とモンモリロナイトをほとんど含まない蛙目粘土系に、熱水成因のもので、④カオリナイトを含む混合層粘土系、⑤カオリナイトを含むセリサイト質粘土系、の五つに分類した。

一方、粘土粉体から比表面積、Ig. lossを、また、Pfefferkornの可塑性試験法から粘土(練土)の含水量を測定し、可塑含水率、保水率、可塑性値及び粘土粒子表面の水膜の厚さをそれぞれに算出した。これらの可塑性表示法の中で、可塑性値による粘土の分類と鉱物的な分類が最もよく一致した。この可塑性値は、また、従来から可塑性の指標と言われている水膜の厚さよりも、可塑性の表示法としてはるかに優れていることを明らかにした。

(1983年7月29日受付)

Classification of Clays for Ceramic Bodies by Water Content

Yasuo SHIBASAKI, Takehisa MAEDA and Shinji TOMURA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
(1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)

To clarify the relation between constituent minerals and plasticity of clays, identification of constituent clay minerals and measurement of plasticity were carried out on 20 clays for ceramic bodies of Japan. These clays were classified into 5 categories according to their constituent minerals as (1) sedimentary kaolinite which contains organic materials and montmorillonite, (2) sedimentary kaolinite which contains organic materials but does not contain montmorillonite, (3) sedimentary kaolinite containing neither organic material nor montmorillonite, (4) hydrothermal mixed layer clay minerals containing kaolinite, and (5) hydrothermal sericite containing kaolinite. The mineralogical classification mentioned above is consistent with the classification based on the water content evaluated by the Pfefferkorn plasticity index, water retentivity, characteristic value of plastic clay (CV), ignition loss, specific surface area and thickness of water film on clay particles. Among them, the CV is exceedingly consistent with the mineralogical classification, and the value is considered to be more adequate to estimate the plasticity of ceramic bodies than any other values.

[Received July 29, 1983]

Key-words : Classification, Plastic clay, Ceramic body, Water content, Plasticity

1. 緒 言

陶磁器用粘土(粘土鉱物-水-長石、ケイ石等)の可塑(塑性変形)現象を明らかにすることは、古くて新しい問題である。例えば、1950年ころ学協会を中心に、可塑性粘土の中心的役割を果たす諸特性解明に向けて集中的な

研究¹⁾が行われたが、その粘土の可塑性現象に対しては十分に解明されていない点が多い。この粘土特性解明に対する要求は強く、その後も各専門分野で奥田²⁾、桑原³⁾、須藤⁴⁾らが、それぞれ優れた総説を行っている。

各陶業地における各粘土の可塑性に関する性格把握の

ための一般法則はいまだ確立されておらず、経験的な判断に頼っているのが現状である。著者らは、粘土の練土の可塑性現象を数値的に表現するために、その可塑性の支配要因を粘土鉱物と水素結合している水分と仮定し、練土のような含水系の水分の中で、強い結合水（束縛水）の占める割合を見積もることとした。その束縛水（水素結合水＋層間水等）は温風乾燥器中で $40^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で逃げる水分量であると仮定した。この水分量と Pfefferkorn 試験法によって得た可塑含水率との比を可塑特性値と呼び、練土中の水分量の表示方法を提案した⁵⁾。本研究では、この表示法を可塑性粘土の瀬戸産粘土、伊賀産粘土、天草陶石系粘土、ボールクレイ、黒泥に適用し、練土中に含まれている粘土鉱物種の違いによって、粘土種を分類できることを明らかにした。更に、この特性値と比表面積及び Ig. loss との関係について考察した。

2. 実験方法

2.1 供試粘土

陶磁器用の白色可塑性粘土には、主に堆積成因のカオリナイト質粘土と熱水成因の陶石系粘土が使用されている⁶⁾。本研究では、堆積成因のカオリナイト質粘土⁷⁾として瀬戸・東濃地域で市販されている次の12種類を選んだ。有機物を多く含んでいる伊賀地区の伊賀木節粘土 (Ig)、瀬戸地区の本山木節粘土 (KN, Ks)^{8), 9)}、枝下木節粘土 (Sh)、輸入した中国産黒泥 (B)^{10), 11)}の水簾物と英国産ボールクレイ (E) の原土、そして有機物含有量が少ない蛙目粘土^{12), 13)}として、東濃地区の原蛙目粘土 (GH)、瀬戸地区の本山黒B蛙目粘土 (GB)、本山白B蛙目粘土 (GW)、西山蛙目粘土 (GN)、加仙蛙目粘土 (GK)、品川A級蛙目粘土 (Gsh) の水簾物を試料とした。また、熱水成因の陶石系の粘土は次の8種類で、出石陶石 (Iz)¹⁴⁾、大峠陶石 (Oo)¹⁵⁾、松前陶石 (Ma) の原土を実験室で水簾分級して細かい部分を回収したものと、天草陶石坯土 (Ab) 及びそれを水簾分級して得た天草陶石粘土 (Ac)¹⁶⁾、村上粘土水簾物 (MA, MB, MC) を試料とした。

これらの粘土の構成鉱物を調べるために、粉末X線回折法（島津製作所製、自記X線回折装置VD-2型、CuK α 線、Niフィルター）、赤外線吸収スペクトル法（島津製作所製、赤外分光光度計IR-430¹⁷⁾）、熱分析（理学電機製、サーモフレックス・ミクロTG-DTAユニット）及びIg. loss (JIS-M 8854) を測定した。また、粘土粉体の細かさを見積もるために、N₂ガス吸着によるBET法（Carlo Erva社製、Sorptomatic-1800）で比表面積 (S) を測定した。

2.2 粘土の練土の調製法

各陶業地の粘土乾粉 500 g に対して、200～300 g の純

水を添加してビニール袋中でよく練った後に封をし、 40°C の恒温槽内で4日間保持した。この間、1日に1回、ビニール袋の上から練った。恒温保持した試料は、恒温槽から取り出して室温で1日放置したものを練土として使用した。

2.3 練土の可塑性測定法

粘土鉱物-水系の練土中の含水量と塑性変形量を表示する方法は多く提案されている¹⁸⁾。その中でも、土質工学関連の Atterberg 法とドイツの窯業界で用いられている Pfefferkorn 法¹⁹⁾の2方法がよく利用されている。両方法の相関関係は、著者ら²⁰⁾により明らかにされている。

Pfefferkorn 法は、高さ $H_0=40\text{ mm}$ の練土の成形体 ($\phi=33\text{ mm}$) を作り、一定の高さ ($h=186\text{ mm}$) から 1192 g の円板を落下せしめ、この変形した高さ H_1 を測定し、変形比 (H_0/H_1) = 3.3 における含水率で表示する方法である。本研究では、成形体を変形させた後にその試料の一部をすばやくひょう量瓶に分取し、作業温度下（室温）での試料重量 (W_{RT})、 40°C の温風乾燥器中で3～4日乾燥させて恒量になった試料重量 (W_0)、 100°C で1日乾燥させた後の試料重量 (W_{100}) をそれぞれ測定した。変形比 (H_0/H_1) = 3.3 における 100°C 乾燥時の含水率を可塑含水率 (Pfefferkorn plasticity index = $\overline{PI}$)、また、 40°C から 100°C の乾燥で逃げる水分 (束縛水に相当すると考えられる水分) を保水率 (water retentively = WR)、そして、保水率と可塑含水率の比を可塑特性値 (characteristic value of plastic clay = CV) と呼ぶことにし、下記の式で計算した。

$$PI = [(W_{RT} - W_{100}) / W_{RT}] \times 100 \quad (1)$$

$$WR = [(W_0 - W_{100}) / W_{RT}] \times 100 \quad (2)$$

$$CV = (WR / PI) \times 100 \\ = [(W_0 - W_{100}) / (W_{RT} - W_{100})] \times 100 \quad (3)$$

なお、含水率測定に使用した温風乾燥器の温度調節範囲は、各設定値の $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ (40°C)、 $\pm 3.5^{\circ}\text{C}$ (100°C) であった。

また、得られた各数値から、Ig. loss、比表面積 (S)、 CV 、 PI 、 WR 間の相関係数を求めて相互の関係を検討した。

3. 実験結果

3.1 粘土の構成鉱物

粘土の構成鉱物は、木節粘土、蛙目粘土類ではカオリナイトが主鉱物であるが、陶石類ではセリサイト又は白雲母、トスダイトが主鉱物であった。そのほかに長石、石英及び微量のイライトが含まれており、主な粘土鉱物を表1に示し、粘土鉱物種間の相対量は不等記号で表示した。

堆積成因のカオリナイト質粘土では、カオリナイトと有機物（腐植）が多く含有されていて、粉末X線回折か

Table 1. Constituent clay minerals and organic material of each sample.

Sample notation	Constituent clay minerals and organic material	
Sh	K >> M	Org
Ig	K >> M	Org
B	K >> M > G > S	Org
KN	K	Org
Ks	K	Org
E	K > S	Org
GH	K	
Gsh	K	
GB	K	Org
GK	K	
GW	K	
GN	K	
Iz	T >> K	
Oo	M/I >> K	
Ma	S >> K	
Ab	S >> K	
Ac	S >> K	
MA	S >> K	
MB	S >>> K	
MC	S >>>> K	

K:kaolinite, M:montmorillonite
 G:gibbsite, S:sericite
 T:tosudite, M/I:montmorillonite/
 illite mixed layer clay mineral,
 Org:organic material

らモンモリロナイトの認められた (Sh), (Ig), (B) の木節粘土系グループ①, モンモリロナイトがほとんど認められなかった (KN), (Ks), (E) の木節粘土系グループ②, モンモリロナイト, 有機物ともにほとんどない (GH), (GB), (GW), (GN), (GK), (Gsh) の蛙目粘土系グループ③, の三つに区分できた。この中でボールクレイ (E) にはセリサイト, 黒泥 (B) にはギブサイトが混在した。

熱水成因の陶石系粘土では, 混合層粘土が主体でカオリナイトを少量含む (Iz), (Oo) のグループ④, セリサイト (又は白雲母) が主体で少量のカオリナイトを含有する (Ma), (Ab), (Ac), (MA), (MB), (MC) のグループ⑤, の二つに区分できた。この中で, 村上粘土はカオリナイトの含有量に差があり, (MA), (MB), (MC) の順に少なかった。また, 天草陶石粘土 (Ac) は, もとの天草陶石坯土 (Ab) に比べて石英の含有量は少なく, 比表面積は大きくなったが, カオリナイトとセリサイトの含有割合にはほとんど差はなかった。

3.2 粘土粉体の比表面積 (S) と Ig. loss

カオリナイトとセリサイトの Ig. loss の理論値は,

Table 2. Parameters of plasticity for 20 samples.

Sample	Ig. loss (%)	S (m ² /g)	PI (%)	WR (%)	CV (%)	Hpi (Å)	H40 (Å)
B	14.87	34.9	35.2	1.51	4.28	155	6.68
Sh	14.23	47.7	36.9	1.80	4.88	122	5.97
Ig	13.10	29.5	30.3	1.43	4.72	147	6.95
E	10.30	27.8	28.4	0.98	3.46	142	4.91
KN	15.34	39.5	35.3	1.29	3.65	137	5.05
Ks	15.43	32.6	33.2	1.16	3.49	152	5.32
GH	11.64	37.0	31.9	1.34	4.20	126	5.31
Gsh	12.50	37.1	32.8	1.38	4.20	131	5.53
GB	13.47	42.3	32.7	1.34	4.08	115	4.71
GK	11.96	32.9	32.9	1.28	3.89	149	5.79
GW	13.05	40.8	34.5	1.22	3.54	129	4.56
GN	13.84	43.8	33.8	1.22	3.59	117	4.21
Iz	3.73	11.3	23.4	0.59	2.51	270	6.82
Oo	2.86	13.6	26.7	0.59	2.21	268	5.91
Ma	5.17	34.6	39.7	0.63	1.60	190	3.00
Ab	3.57	11.6	23.7	0.31	1.32	268	3.49
Ac	6.92	29.2	37.0	0.49	1.32	201	2.66
MA	3.34	22.2	26.2	0.49	1.86	159	2.99
MB	3.30	19.0	26.3	0.42	1.58	187	3.01
MC	2.87	15.1	27.8	0.37	1.34	255	3.38

S:specific surface area, PI:Pfefferkorn plasticity index, WR:water retentivity, CV:characteristic value of plastic clay, Hpi:thickness of water film on clay particle at PI, H40:thickness of water film on clay particle at 40°C.

14.0%, 4.5% であり, 構成鉱物種の差異によって粘土の Ig. loss は大きく左右されるが, 含有量によっても影響される。試料粘土の Ig. loss は, 水簸分級の度合によって多少の差は生じているが, 総体的に堆積成因のカオリナイト質粘土では 10.3~14.8% の範囲にあってカオリナイトの理論値 14.0% に近く, 陶石系粘土では 2.86~6.90% とセリサイトの理論値 4.5% 付近に分布した (表 2)。

比表面積 (S) は, 粘土鉱物粒子の細かさとその含有量によって左右される。このため比表面積 (S) は, Ig. loss に比較して水簸分級の度合の差が現れやすい数値である。堆積成因のカオリナイト質粘土のそれは 27.8~48.8 m²/g であり, 陶石系粘土では 11.3~34.6 m²/g であった。しかし, 実験室で水簸した試料 (Ma), (Ac) を除外すれば, 陶石系粘土の比表面積 (S) は 11.3~22.2 m²/g となり, 堆積成因のカオリナイト質粘土に比べて細かい粒子が少ないのが特徴であった。

比表面積 (S) と Ig. loss の相関係数 R は 0.851 と高い値を示した。更に, 各データの分布状態は図 1 のように陶石系粘土と堆積成因のカオリナイト質粘土に区分でき, 木節粘土系は有機物含有量が多いため, 蛙目粘土系よりも Ig. loss の多い側に分布する。

Fig. 1. Relation between specific surface area (S), and ignition loss of each clay.

R : Correlation coefficient, Open circle: Sedimentally kaolinitic clay without organic material nor montmorillonite, Solid circle: Sedimentally kaolinitic clay with organic material, Slashed solid circle: Sedimentally kaolinitic clay with montmorillonite and organic materials, Concentric double circle: Hydrothermal origin sericitic clay with kaolinite, Circle with dot in center: Mixed layer clay minerals with kaolinite

3.3 含水系の測定結果

3.3.1 可塑含水率 (PI)

可塑含水率 (PI) は、堆積成因のカオリナイト質粘土では 28.4~36.9% を示し、熱水成因のセリサイト質 (陶石系) 粘土では 23.4~39.7% の範囲の値を示した。しかし、陶石系粘土では実験室で水簾した試料 (Ma) と (Ac) を除けば PI は 23.4~27.8% となり、 PI の違いから堆積成因のカオリナイト質粘土と陶石系粘土の二つに区分できそうである。比表面積 (S) と PI の相関係数 R は 0.830 と高く、Ig. loss と PI では $R=0.622$ と低い値を示した。

比表面積 (S) と PI の関係は図 2 のようで、この分布状態から陶石系粘土、木節粘土系、蛙目粘土系の 3 帯に区分できることが分る。 PI の大きさの違いから、同一の塑性変形量を得るには、蛙目粘土 $\leq$ 木節粘土 $\ll$ 陶石系粘土の関係で多くの水分を必要とすることが分る。また、試料 (MA), (MB), (MC) の関係は、カオリナイトの含有量が増加するに従って PI が低下する傾向にあることが推定される。

3.3.2 保水率 (WR)

保水率 (WR) は、堆積成因のカオリナイト質粘土では 0.98~1.80% であり、陶石系粘土では 0.31~0.64% で両者は明確に区分できる。比表面積 (S) と WR の相関係数は $R=0.832$ であり、両者の関係を図 3 に示した。

Fig. 2. Relation between specific surface area (S) and Pfefferkorn plasticity index (PI).

Fig. 3. Relation between specific surface area (S) and water retentivity (WR).

この図から、堆積成因のカオリナイト質粘土では、モンモリロナイトを含む木節粘土グループ①とモンモリロナイトをほとんど含まない木節粘土グループ②及び蛙目粘土グループ③の三つに区分でき、一方、陶石系粘土が混合層粘土グループ④とセリサイト質粘土グループ⑤の二つに区分できることが分る。

WR の大きさの関係は、グループ①>②, ③>④>⑤の関係にあり、含有粘土鉱物種の差が現れている。しかし、図 3 のように各粘土グループの測定値の帯状分布状態は比表面積 (S) に対して傾斜しており、 WR と比表面積 (S) との相関も若干存在することを示している。

3.3.3 可塑特性値 (CV)

可塑特性値 (CV) は、含有粘土鉱物種による分類とはほぼ対応した結果が得られた (表 2)。堆積成因のカオ

Fig. 4. Relation between specific surface area (S) and characteristic value of plasticity (CV).

リナイト質粘土の CV は、3.64~4.88% の範囲になり、可塑性値 (CV) から保水率 (WR) で区分したようなグループ①, ②, ③に分けられ、陶石系粘土の CV は 1.33~2.51% で、やはりグループ④, ⑤に分類できることが分った。

可塑性値 (CV) と比表面積 (S) との相関係数は、 $R=0.719$ で相関性はあるが、両者の測定値を図 4 でみると、各粘土グループと比表面積 (S) とには相関性はなく、試料全体としては相関があることを示している。しかし、試料 (MA), (MB), (MC) の間では、カオリンの含有量の変化に対応して比表面積 (S) と CV とに相関があるが、試料 (Ab) とそれを実験室で水簸した試料 (Ac) の両者には、 CV の値に変化はなく、比表面積 (S) のみに差があった。

3.4 比表面積 (S) 及び Ig. loss と含水系の関係

各測定項目 (PI , WR , CV , Ig. loss, S) 間の相関係数を求めて表 3 に示した。Ig. loss は PI とは $R=0.622$ と低い値を示したが、他の WR , CV , S とは $R=0.8$ 以上であった。比表面積 (S) は CV とは $R=0.719$ を示したが、他の PI , WR , Ig. loss とは $R=0.8$ 以上であった。 PI は S と強い相関はあったが、他の測定項目との間のそれは弱かった。

4. 考 察

実験結果には多くの情報を含んでいるが、ここでは可

塑性値 (CV) により可塑性粘土の分類が可能になった原因について考察する。

CV の定義に S を導入して変形すると、

$$\frac{CV}{100} = \frac{WR}{PI} = \frac{\left(\frac{W_{40}-W_{100}}{W_{RT}}\right)/S}{\left(\frac{W_{RT}-W_{100}}{W_{RT}}\right)/S} = \frac{(W_{40}-W_{100})/S}{(W_{RT}-W_{100})/S}$$

になり、 CV は塑性変形時の室温から 100°C 乾燥までの試料の水分重量と 40°C から 100°C 乾燥までの水分重量をそれぞれの比表面積で割った値の比、つまり試料の室温時と 40°C 乾燥時の水膜の厚さの比であることが分る²¹⁾。これは粘土鉱物種の表面と結合している水分量を異なる 2 点の温度で測り、両者の水分量の比で表していることになる。各々の粘土の CV は、粘土を構成する粘土鉱物種の表面状態に左右されていると考えられる。例えば、粘土の練土中に 2 種以上の粘土鉱物種が存在する場合、それらの粘土鉱物の含有割合が変動しないときは CV は一定となるだろう。これに対してそれらの含有割合が変わると CV の値も変動すると考えられる。前者の例では、試料 (Ab) と (Ac) の関係にみられるように、比表面積 (S) に差があっても CV が一定になっていること、後者の例では、試料 (MA), (MB), (MC) のようにカオリンの含有量が少なくなるに従って CV の値が低下することからも証明される。このような原因によって、表 1 及び表 2 のように CV の値に基づいた各々の粘土の配列順が、構成粘土鉱物種に対応したものになったと考えられる。

一方、従来からよく可塑性の指標の一つとして用いられる粘土粒子表面の水膜の厚さ (H)²²⁾ は、 PI , WR , CV 及び S を用いて以下のように表すことができる。

可塑性試験時 (室温) における可塑含水率に基づいた粘土粒子表面の水膜の厚さ (H_{PI}) は、

$$H_{PI} = PI / \{(100 - PI) S\}$$

であり、40°C 乾燥のときの水膜の厚さ (H_{40}) は、

$$H_{40} = WR \cdot CV / \{100(CV - WR) S\}$$

のように表される。上式を用いて計算した水膜の厚さ H_{PI} , H_{40} を表 2 に示す。40°C 乾燥時の水膜の厚さ (H_{40}) は、有機物の多い粘土グループ①, ②の場合は $5.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 、蛙目粘土グループ③の場合は約 $4.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 、陶石系で混合層粘土グループ④では $5.5 \text{ \AA}$ 以上、セリサイト系のグループ⑤では $3.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ となり、大きな区分ができ、ほぼ可塑性の順序と一致している。しかし、混合物の多い粘土と少ない粘土 (例えば $Ab \leftrightarrow Ac$, $MA \leftrightarrow MB \leftrightarrow MC$) とを比較すると、いわゆる可塑性の良否の順序と逆転しており、水膜の厚さからは単純に説明できない。この原因は、比表面積 (S) の少ないものを粘土に混合した場合、粘土の比表面積 (S) の値は比較的に減少するが、粘土鉱物表面と結合した水の量は、

Table 3. Matrix of correlation between five parameters.

	Ig. loss	S	PI	WR	CV
Ig. loss	-	0.851	0.622	0.925	0.880
S	0.851	-	0.830	0.832	0.719
PI	0.622	0.830	-	0.566	0.388
WR	0.925	0.832	0.566	-	0.974
CV	0.880	0.719	0.388	0.974	-

比表面積の大きい粘土鉱物の含有量とその種に強く支配されており、あまり変化しないことになる。結果的には、比表面積の少ない粘土の系（混合物の多い粘土）の方が見掛け上、水膜が厚いかのように算出されてくる。つまり、純粋な粘土鉱物から構成されていない一般の混合系の粘土の場合、この水膜の厚さによる可塑性の議論はできないと言える。

これに比べて上述の CV 値は、比表面積で分子、分母を除いた値の比に相当し、比表面積の効果を打ち消しているために、一般の粘土のような混合系に適用できる有効な指標であると言える。

5. まとめ

(1) 各種粘土間で水簸分級の度合いに違いがあっても、Ig. loss-比表面積 (S) の関係から、粘土は堆積成因のカオリナイト質粘土と熱水成因の陶石系粘土に大別できることが分った。

(2) 可塑含水率 (PI)-比表面積 (S) の関係から、堆積成因のカオリナイト質粘土を蛙目粘土と木節粘土に区分でき、陶石系粘土と併せて三つに区分できた。

(3) 保水率 (WR)-比表面積 (S) の関係から、陶石系粘土がセリサイト系粘土と混合層系粘土に区分でき、堆積成因のカオリナイト質粘土は、モンモリロナイトを含む木節粘土系とモンモリロナイトをほとんど含まない木節粘土系及び蛙目粘土系の 5 グループに区分できた。

(4) 可塑性値 (CV)-比表面積 (S) の関係からは、保水率 (WR)-比表面積 (S) からの区分よりも更に明確に区分でき、それぞれの粘土グループの水簸度合 (比表面積 (S) として間接的に表現される) に関係なく可塑性値 (CV) が与えられる。

(5) 可塑性値 (CV) による粘土グループの分類と X 線回折等から調べた構成鉱物種の組み合わせからの分類がよく合致した。

(6) 可塑性値 (CV) による可塑性粘土の評価法は、従来使用されてきた水膜の厚さからのものよりも、はるかに広範な粘土に適用できることが明らかになった。

謝 辞 本研究に当たり、有益な御助言を頂いた名古屋工業技術試験所第 6 部第 3 課長・金岡繁人博士に感謝すると同時に、Pfefferkorn 試験等を手伝って頂いた丸仙陶器原料 (株) 牧 繁伸氏、大沢耐火 (株) 石川正臣氏、中島碍子 (株) 熊沢重憲氏、石川製陶 (株) 中川定信氏に感謝します。

文 献

- 1) 素木洋一, “窯業原料第 4 集”, 硯学書房 (1952) p.99-106.
- 2) 奥田 進, 粘土科学, 8, 14-23 (1968).
- 3) 桑原 徹, 粘土科学, 10, 12-28 (1970).
- 4) 須藤清次, 粘土科学, 8, 8-13 (1968).
- 5) 芝崎靖雄, 前田武久, 金岡繁人, 昭和 54 年窯業協会年会講演予稿集, 62 (1979).
- 6) N. Fujii, Y. Togashi and T. Igarashi, “An Outline of Kaolin, Pyrophyllite and Sericite Clay Deposits in Japan”, Geological Survey of Japan (1976).
- 7) 藤井紀之, 粘土科学, 18, 90-104 (1978).
- 8) 芝崎靖雄, 前田武久, 金岡繁人, 昭和 53 年窯業協会年会講演予稿集, 37 (1978).
- 9) 芝崎靖雄, 前田武久, 中原佳子, 昭和 53 年窯業協会年会講演予稿集, 38 (1978).
- 10) 前田武久, 芝崎靖雄, 山田武雄, 昭和 55 年窯業協会年会講演予稿集, 73 (1980).
- 11) 前田武久, 芝崎靖雄, 山田武雄, 昭和 55 年窯業協会年会講演予稿集, 74 (1980).
- 12) 前田武久, 芝崎靖雄, 金岡繁人, 昭和 54 年窯業協会年会講演予稿集, 61 (1979).
- 13) 前田武久, 芝崎靖雄, 昭和 54 年窯業協会年会講演予稿集, 60 (1979).
- 14) 金岡繁人, 加藤悦三, 窯協, 89, 119-23 (1981).
- 15) 種村光郎, 堀内恵彦, 地調月報, 9, 247-61 (1958).
- 16) 前田武久, 芝崎靖雄, 金岡繁人, 昭和 53 年窯業協会年会講演予稿集, 34 (1978).
- 17) 加藤悦三, 金岡繁人, 稲垣貞子, 名工試報告, 26, 203-09 (1977).
- 18) A. Atterberg, *Inter. Mitt. Bodenk.*, 1, 4-37 (1911).
- 19) K. Pfefferkorn, *Sprechsaal*, 57, 297-99 (1924).
- 20) 金岡繁人, 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 照屋善義, 神野好孝, 粘土科学, 21, 37-46 (1981).
- 21) 芝崎靖雄, 金岡繁人, 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 粉体および粉末冶金, 27, 256-60 (1980).