磁器素地の透光性と微構造 (第2報)

野口長次・浜野健也

(東京工業試験所)

Studies on Translucency and Microstructure of Poacelain Bodies, II.

By C. Noguchi and K. Hamano

1. 緒言

第1報でカオリン系素地と陶石系素地の透光度の測定結果を報告した。引続き第2報として、同一試片の微構造観察の結果と、透光性と微構造との関係について検討した結果について報告する。

使用試片は第1報で透光度の測定に用いたものと同一の試片で、一部を薄片として検鏡し、又一部を粉末として浸液法により屈折率の測定を行い、更に X 線粉末写真の結果をも併せて検討した。

2. 薄片による素地の微構造観察結果

(1) カオリン系素地の主な構成成分は残留石英、ムライト、少量のクリストバライト、多量の硝子質から成るマトリックス、および黄色斑点、気泡、その他から成っている。

(2) 陶石系素地は残留石英、ムライト、および多量のクリストバライト、多量の硝子から成るマトリックス、黄色斑点、気泡のほかコーディエライトらしきものとトリジマイトらしきもの、その他から成っている。

(3) 石英は、SK 10 焼成の素地中では鋭い外形を残しており、焼成温度が高くなるに従って溶けて丸味を帯びて小さくなるが、SK 17 焼成の素地中でも石英のまゝで残留している。陶石系素地では、陶石中の多量の石英が入ってくるので、当然残留石英が多いが、この陶石中の石英はやゝ純度の低い物のようで、そのある物は内部に小さな柱状、低屈折率、負の伸長方向を有するトリジマイトと思われる結晶を含み、又一部はクリストバライト化するようで、これは屈折率測定と X 線粉末写真からも認められた。

(4) 大粒の石英粒子の囲りに生成する反応硝子層は SK 10~12 位から認められるようになり、焼成温度が高くなると共に層厚を増し、粘性も低下してくるようで、高温で焼成された素地中のものはマトリックス中に拡がり、混入してくる。更に、これは長石、陶石の量の多くなる程発達し、特に陶石系素地中では発達が大きく、粘性も相当に低下していたようである (Fig. 1(a) 参照)。

(5) 長石は SK 10 で既に完全に硝子化し、小粒のものはマトリックス部分を構成し、又大粒のものは焼成温度の低い素地中では大体元の角張った外形を保っているが、焼成温度の上昇、および長石、陶石の添加量の増加と共に変形の度合いが増し、次第にマトリックス中に拡がり、且つ互に混入してくる。この傾向は一般に陶石系素地で著しい (Fig. 1(b) 参照)。

(6) この長石硝子中には針状結晶が発達しているが、これは測定し得た光学性、その他からムライトと認められる。この結晶の発生は大体 SK 10 位から、カオリン系素地中では長石硝子粒内のマトリックスと接する部分から大体元の劈開と思われる方向に、平行に小さな針状として発達するが、陶石系素地中では概して硝子粒全面に小さな粒、又は柱状として発生してくる。焼成温度の上昇と共に、平行に発達する針状結晶のほか、硝子粒自体の変形につれ、その縁に垂直に発達する物等が交叉してき、遂には全く不規則に発達してくる。しかし、一般に陶石系素地では、(5) で述べたように長石硝子粒子の変形が早く大きいため、内部のムライト針状結晶の発達も一層不規則である。又この発達は高温で焼成されたものでは、カオリンの多い素地では小さいが、長石、特に陶石の多い素地中のものでは数は少ないが、大きく良く発達している (Fig. 1 (b) 参照)。

(7) マトリックスの変化は一般的な傾向のみを述べると、低温で生成した硝子によつて互に熔着されている形のものが、焼成温度の上昇と共に小粒の石英、および粘土分解生成物が溶けて減少し、マトリックス自体の硝子化が進むと共に粘性が下り、流動性を生じてくるようで、その結果として組織が均一化してくる。以上の傾向は長石、陶石の多い素地程早く大きい。特に陶石系の素地で著しい。又、このマトリックス中に、カオリン系の素地では SK 12 位から小さな塊状の複屈折の小さな屈折率が $1.55_2 \sim 1.56_2$ 位の未決定鉱物が生成してき、又陶石系の素地では特に目立つてクリストバライトが、陶石含有量に比例し、又焼成温度の上昇と共に増加してくる。

(8) マトリックス中、特にカオリンの多い素地で

少数、針状の平行集束、時には 60° の角度で格子構造をなす、長さ 20μ 位の結晶が発達している。これらは光学性からムライトと認められる。このほか、粘土の分解生成物から再結晶すると考えられている微小なムライトは、特にマトリックス硝子部分の、粘性の低いと考えられる陶石の多い素地で、SK 16 位から顕微鏡的に認められるようになってくる。しかし、X線粉末写真では SK 10 焼成の素地中に、既にあきらかにムライトの存在を示すので、結晶の微細なため顕微鏡に認め得るまで発達しなかつたものと思われる。

(9) 気泡は焼成温度が高くなると球状になつてくるが、特に高温で焼成された陶石量の多い素地では急激に気泡の量を増し、大きさも大きくなり、SK 17 焼成の No. 24 の素地中では径が 150μ 位にも達するものが非常に多数分布している。

(10) 黄色斑点はカオリン系素地中のものは焼成温度と共にやゝ減少するが、陶石系素地中のものは陶石量の増加、焼成温度の上昇と共に数を増し、又形も大きく、球状に近くなつてくる。

(11) 陶石を含む素地中でのみ見出される、暗褐色乃至黄緑色の $5\sim 50\mu$ の塊状鉱物がある。複屈折は比較的強く、多くは波状消光を示し、屈折率は $1.55_3\sim 1.55_5$ を中心として $1.54\sim 1.56$ 、又ほとんどのものが内部に粒、柱、又は束状、時には 60° の角度で格子構造を示す光学性からムライトと思われる結晶を伴っている (Fig. 1(c) 参照)。存在量は焼成温度には無関係で陶石量と共に増加し、例えば No. 24 の素地で約 3 %位である。この鉱物は更に検討を要するが、屈折率等からコーディエライトではないかと推定された。

Q = 石英粒子, R = 反応硝子, F = 長石系硝子
M = ムライト針状結晶, M' = ムライト結晶と考えられるもの
Fig. 1.—Changes of quartz and feldspar grains with rising firing temperatures, and cordierites formed in fired bodies.

3. 焼成素地における硝子質物の屈折率測定結果

薄片と同一試片の一部を粉末にし、浸液法によつて屈折率の測定を行つた。Fig. 2 はその結果の一部を、特に長石硝子、にマトリックス部分および均一硝子相についてのみ定性的な分布量を図示したもので、図示された分布量の関係は、結晶相の一部の量的関係を完

全に測定することが不可能であつたため、単に同一試片素地内での分布割合のみを示すものであつて、異なつた試片の間の分布量の関係は定量的なものとして出すことができなかった。又主な測定結果は次の通りである。

(1) 長石硝子粒の屈折率は、カオリン系素地中のものは素地の配合成分、焼成温度で相当に変化し、一般にカオリンの多い素地程、又焼成温度の高くなる程屈折率は高くなる傾向がある。その値は、内部にムライトの発達の少ないものは 1.49_{0-5} 、ムライトの発達の多いものでは $1.49_5\sim 1.51_0$ 、高いものは 1.52 位になるが、ムライト結晶の存在によつてやゝ高めに測定されたようである。陶石素地中の物の屈折率は、特にカオリンの多い素地中の物の他は余り変化せず、焼成温度にはほとんど無関係で、陶石量の増加と共にやゝ低くなる傾向がある。大体の屈折率の値は 1.49_8 位である。

(2) カオリン系素地のマトリックスの屈折率は、一般に相当地に広い範囲に拡がっているが、カオリン量の多くなる程、其の分布範囲は狭くなり、 $1.53\sim 1.54$ を中心とした範囲に集中してくる。又焼成温度が高くなるとマトリックスの屈折率は分布が低い方に拡がってくるが、特に長石の多い素地では $1.53\sim 1.54$ 附近のものが減り、より低い $1.50\sim 1.52$ 位の範囲のものが増加してくる。

(3) 陶石系素地のマトリックスの屈折率は、カオリンの多いものでは著しく広い分布範囲を示すが、陶

Fig. 2.—Distributions of refractive index of glassy materials in fired bodies.

石量の増加と共に分布範囲は狭くなり、屈折率も低くなる。又焼成温度の上昇によつても屈折率は低下し、特に硝子質な部分の屈折率は 1.50~1.51 位、又その他の均一硝子相の値は 1.47~1.49 で、共に焼成温度の上昇と共に量を増し、その屈折率の分布範囲も互に重つてきて、次第に両者の区別ができなくなつてくる。

(4) その他、既に 2 の (7) と (11) で述べたように、カオリン系素地中で、未決定の小さな塊状、低複屈折、屈折率が 1.55₂~1.56₃ の鉱物が測定され、又陶石系素地中のコーディエライトと推定して鉱物の屈折率は 1.54~1.56 で、中心は 1.55₃~1.55₅ である。

4. 微構造観察結果の綜括

以上の結果を綜括すると、カオリン、陶石両系統の素地の微構造的相違は、成分的に当然な結果として、カオリン系素地では粘土の分解生成物が多く、陶石系素地では陶石に伴つて残留石英が多いことが観察されるが、最も重要な相違は素地の主要部分を成しているマトリックス部分にあるようである。

概して陶石系素地におけるセリサイトを主とするマトリックスは、カオリン系素地のカオリン分解物からの物に比し、硝子化が早く、粘性の低下も早く、又大きいようで、このため、より低温度でマトリックス中に流動性部分を生じ、その結果、単にマトリックスの組織の均一化が早く進むのみでなく、他の成分をも良く溶解し、更に長石硝子相、反応硝子相も早く変形してマトリックス中に混じてくるようになる。

これが過度に激しくなると、特に陶石の多い高温度で焼成された素地に見られるように、急速な温度上昇によつてマトリックス中の硝子部分の粘性が急激に低下し、そのため素地中の気体が脱出する時間が無く、多数の大きな気泡を残した、いわゆる過焼成類似の状態を呈するようになる。

5. 素地の透光性と微構造の関係についての総合的考察

以上第 1 報、第 2 報として透光度の測定結果と素地微構造の観察結果を報告したが、更に透光性と微構造の関係について総合的な考察を加えて見たいと思う。

磁器素地の透光性問題は重要な問題であり、古くから多くの研究があるが、関係する因子が多く、且つ複雑なため、今までにも充分な解決が得られず、困難な問題であることは既に第 1 報でも述べたが、今磁器素地の透光性に影響する因子の内で、素地の微構造の面から考えられる主なものをあげると次の三つになる。

- (1) 磁器化進行の度合。
- (2) 焼成素地中に存在する相の光学的不均一性。

(3) その他光線の全部、又は一部を遮断又は吸収する因子——例えば不透光性な相や着色相の存在。

(1) の磁器化進行の度合は、磁器化の進むに従つて素地中に生成する硝子相が増加し、これに伴つて透光性の良くなることは当然考えられることで、本実験の結果でも、長石や陶石の多い素地は、微構造的にあきらかに生成硝子量が多く、又焼成温度が高い程、同じく硝子化が進み、透光度もこのような素地で著しく増加している。又、この磁器化の進行によつて、このほかに石英、粘土分解生成物を溶解減少させ、又一方では逆に大きなライト結晶等を新たに晶出する。粘土の分解生成物からの微細なムライトの存在は、透光性に著しく悪影響をおよぼすようで、カオリン配合量の多い、結局その分解生成成分である微小ムライトの多い素地の透光性ははなはだしく悪い。これらの点については、多くの研究者によつて同様な結果が報告されている。^{1), 2), 3)} 石英もまた、これが硝子相にある場合透光性に悪影響をおよぼすことが考えられる。更に存在する結晶の大きさも相当に透光性に関係のあること、又特に微細な結晶は更に透過光の色調にも関係するのではないかと、いうことが考えられる。このようにこの因子は外的には素地の配合成分、焼成温度、および雰囲気、添加剤等に左右され、又内的には次の (2) の因子に密接に関連するものである。

(2) の素地中の光学的不均一性は、非常に複雑な、しかも最も主要な問題のようである。光学的密度の異なる二物質の境界面での反射についての Fresnel の式 $I_r = I_i (n_2 - n_1 / n_2 + n_1)^2$ から考えても、相接する二物質の屈折率の差 ($n_2 - n_1$) の大きいことは透過光を非常に減ずることが判る。一般的に磁器素地の主な構成成分は石英、ムライトおよび硝子相であるが、これらの内で石英とムライトの屈折率はほとんど変化できないものであるが、これらを囲んでいる硝子相の屈折率は相当に広い範囲を持ち、又成分的にある程度変化し得るものである。この結晶相および硝子相と透光度との関係について、最近 G. Goodman³⁾ が硝子相の代りに調粘性の液を用いた磁器素地の模型で興味のある報告を行つている。彼の結果によると液、すなわち硝子相と考えるものゝ屈折率を石英又はムライトのそれに近付けることによつて、素地の透光性が 2 倍以上に増加することを報告し、最後に磁器の硝子相の屈折率を高めることによつて、安全にその透光性を増加し得る可能性のあることを述べている。

しかし、この Goodman の報告は、素地中の硝子相を均一なものとして取扱つたものであるが、実際には屈折率の測定の結果で、素地の屈折率が相当に広い分布範囲を持つということからも判るように、硝子相内には複雑な屈折率の差異、すなわち光学的不均一性

が存在するのである。焼成された素地中には硝子相として、長石系硝子、反応硝子、粘土の分解による生成硝子、セリサイト系硝子、その他媒熔作用によつて生じた硝子等が混じているのみでなく、これらのそれぞれがその成分や隣接する他の成分との関係等によつて、更にその屈折率を異にしている。その結果、非常に複雑な、多くの光の散乱が素地中で起り、結局透光性ははなはだしく低下するであろうということが当然考えられる。

本実験で「焼成温度が低い場合は、陶石配合量を増加しても透光性の増加は極めて少い。」という透光度測定結果は、微構造観察の結果から次のような原因によるものと考えられる。陶石中のセリサイトはSK 10で既に硝子化している。しかるに、このセリサイト系硝子が増加するにともなわず透光性が僅かしか増加しないのは、これらの硝子化した小さな単位が、焼成温度が低いため粘性が高く充分な流動性を持たない為、それぞれ屈折率の異なるまゝ互に熔着した形になり、この硝子相内での光学的不均一性が上述のように透光性を著しく害しているものと考えられる。このような不均一性も焼成温度が高くなり、硝子相の粘性が下つて流動性になり、互に成分移動が起り得るようになれば漸次減少すると考えられ、微構造的に均一化の進んだ素地の透光性が、実験結果でも著しく増加している。更に、透光性の良い素地の屈折率分布が、種々の相のものが単純な分布範囲に入つてくるということもこれを裏書している。

以上のように、本実験の結果から、焼成素地の主要構成成分である硝子相自体の不均一性が、透光性に最も重要な関係を持つ因子の一つであるということが結論される。

このほか、素地に少数存在する気泡も、屈折率がマトリックス部分とははなはだしく違うため、同じような影響が考えられ、特に微小な気泡の存在は透光性をはなはだしく害するが、大きい気泡も量が多くなると非常に影響するものであることが報告されており³⁾、本実験の結果でも、既に述べたように高温で短時間で焼成された、相当量の陶石を含む素地で急激に気泡が増大、増加することが観察され、これらの素地は又透光性も低下してくる現象が見られた。

(3) の不透光性物質と着色相による光の吸収の因子は、高級磁器では小さな因子で、本実験でも少量の黄色斑点および陶石系素地中の黄緑色を呈するコーディエライトと推定した鉱物等のほか問題にならないようであるが、可視光線範囲内の光の吸収によつて、単に透光性を害するのみでなく、透過光の色調にも影響するものと考えられる。

以上簡単に検討してきた透光性に関係する因子は、

たゞ素地の微構造の面からのみのものであるが、この微構造自体を支配する外的因子が又多数あるわけで、例えば配合成分、粒度、処理法、不純物、添加剤、焼成の温度、時間、雰囲気等々が数えられるが、これらが皆、直接には素地の微構造を、その結果として透光性を左右する因子であることは実験結果に報告した通りである。

以上の考察によつて、磁器素地の透光性に対して、微構造的に素地の硝子相内での光学的不均一性が重要な関係を有することが結論されたが、これを改善するためには、マトリックスの粘性を下げ、流動性を増加すること、すなわち焼成温度を高め、長石を増し、媒熔剤を添加する等が有効であることはもちろんであるが、陶石、結局セリサイト系の原料が微構造観察の結果から、マトリックスの硝子化、粘性の低下が早く、その流動性によつて早く硝子相が均一化する等の著しい効があることが認められた。この点から日本磁器の特徴である高透光性が、主原料の一つとしてほとんどの磁器に陶石を用いていることに原因しているのではないかということが考えられる。

しかし、このマトリックスの粘性の低下は、器物の変形等に又非常に大きな関係を有するもので、極めて重要な問題であるが、これについての報告もまた、まだ確定したものが無いようで更に検討しなければならない問題である。

6. 結 言

透光性問題について、以上述べてきたことは、実際問題としては、その他の関係から種々の限定を受けるものであることはもちろんであり、又本報告はこの問題に対する予備的な実験として、大体の傾向のみを得ることを目的とした為、考察にも多くの推定、および文献に発表されている種々の結果を参照することが多かつたことを附言しなければならない。この透光性と微構造については、更に基礎的な研究を継続する筈である。

本報告を終るにあたり、素地の顕微鏡観察について種々の御指示を賜りまして東京工業大学、山田久夫助教授に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. Rieke, *Ber. deut. keram. Ges.*, 1928, **9**, 156~68.
- 2) W.A. Weyl, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 1941, **24**, [8] 245~47
- 3) G. Goodman, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 1950, **33**, [2] 66~72

(10/31/51 受附)