磁器の諸性質に及ぼす種々の形態の珪酸の影響 (第2報) 焼成による諸性質の変化 (1)

素 木 洋 一
(東京工業大学)

Effect of Various Forms of Silica on the Properties of Porcelain, (II) Change of Properties by Heating, (1)

By Yoichi SHIRAKI
(Tokyo Institute of Technology)

緒 言

第1報(本誌, 62 [691] 10 (1954))では種々の珪酸原料が乾燥までの諸性質にどのような差異を与えるかを, 進行研究者の発表と対比して詳述した。本報では焼成中におこる物理的な変化を研究し珪酸の種類が如何なる変化を示すかを明かにした。

実験と実験結果

第1報に示した方法で作製した素地を, 電気炉を用いて 1000°C から 1300°C までそれぞれ 50°C おきに焼成した。温度上昇速度と最高温度保持時間は物理的性質に大きな影響を与える¹⁾ ので充分注意し, 2.7°~2.8°C/min. の割合で加熱し, 各最高温度に1時間保持した。冷却は自然に行ったが 600°C まで低下するのに4時間を要した。

焼成物の諸性質 各温度に焼成した素地の物理的性質を Table 7 に, 熱膨脹を Fig. 6~9 に示す。なお, 収縮率は乾燥素地を基準にとった。原料から判断できるように, 使用した珪酸原料中には透光度に大き

な影響を与える鉄化合物など, 色調に作用するチタン鉱物などの含有量の差が大きいので, これらの測定は行わなかった。

Fig. 7 Thermal Expansion Curves of 1200°C fired Bodies.

Fig. 6 Thermal Expansion Curves of 1000°C Calcined Bodies.

Fig. 8 Thermal Expansion Curves of 1250°C fired Bodies.

Fig. 9 (a) Thermal Expansion Curves of 1300°C fired Bodies.

Fig. 9 (b)

Table 7 Physical Properties of Bodies Tested

Body	Linear Firing Shrinkage(%)						Apparent Porosity (%)					
	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
A	1.06	1.40	5.40	13.8	14.4	14.4	33.8	31.0	2.24	0.36	0	0
B	1.06	2.80	6.40	13.4	14.0	14.0	35.5	30.8	2.23	1.43	0	0
C	1.68	8.40	9.00	15.6	15.9	16.0	37.4	23.7	17.2	0.20	0.18	0
D	1.06	4.58	10.6	17.2	17.3	17.4	41.7	28.9	22.9	10.6	0	0
E	1.46	1.89	5.80	12.2	12.4	12.5	40.3	36.5	28.0	8.27	0.58	0
F	1.16	1.80	7.90	14.0	14.0	14.0	38.4	22.2	1.91	0.24	0.40	0
G	1.06	2.00	6.20	13.6	13.7	13.7	37.5	35.1	1.95	0.68	0	0
H	1.10	1.40	5.80	12.6	12.6	12.6	37.5	34.8	23.6	1.84	0	0
I	1.28	3.96	7.91	14.6	14.9	14.9	36.8	25.1	16.6	0.32	0.02	0

Table 7 (continued)

Body	Apparent Density						Bulk Density					
	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
A	2.47	2.48	2.64	2.28	2.32	2.32	1.63	1.71	2.04	2.27	2.32	2.32
B	2.80	2.69	2.66	2.40	2.54	2.47	1.81	2.04	2.06	2.36	2.54	2.47
C	2.78	2.52	2.39	2.26	2.31	2.24	1.73	1.92	1.98	2.25	2.31	2.24
D	2.89	2.38	2.41	2.48	2.14	2.16	1.68	1.69	1.87	2.12	2.14	2.16
E	2.70	2.49	2.60	2.56	2.43	2.12	1.16	1.58	1.87	2.36	2.42	2.12
F	2.63	2.20	2.32	2.51	2.34	2.35	1.62	1.71	1.88	2.45	2.32	2.35
G	2.82	2.58	2.48	2.345	2.44	2.41	1.76	1.87	2.18	2.33	2.44	2.41
H	2.56	2.38	2.34	2.48	2.36	2.45	1.60	1.56	1.78	2.43	2.36	2.45
I	2.79	2.59	2.42	2.30	2.39	2.29	1.76	1.94	2.02	2.29	2.39	2.29

Table 7 (continued)

Body	Modulus of Rupture (kg/cm ²)						True Specific Gravity					
	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
A	259	286	465	568	788	721	2.546	2.515	2.494	2.451	2.468	2.479
B	183	263	540	722	757	673	2.663	2.578	2.528	2.480	2.548	2.527
C	241	468	554	757	822	847	2.575	2.501	2.482	2.444	2.442	2.460
D	171	263	351	490	543	567	2.503	2.491	2.445	2.405	2.402	2.422
E	107	163	315	546	629	752	2.538	2.580	2.506	2.448	2.434	2.436
F	151	349	546	706	713	723	2.557	2.515	2.503	2.445	2.445	2.455
G	172	207	461	736	831	689	2.645	2.558	2.524	2.476	2.482	2.498
H	131	155	355	842	822	764	2.630	2.572	2.544	2.456	2.477	2.464
I	210	383	549	721	824	797	2.628	2.563	2.515	2.478	2.500	2.498

Table 7

Body	True Porosity (%)						Absorption (%)					
	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
A	36.0	32.0	18.2	7.4	0.6	6.5	20.7	18.0	1.09	0.16	0	0
B	32.1	20.8	18.6	4.8	0.4	2.4	19.7	16.5	1.08	0.61	0	0
C	32.9	23.2	20.3	8.0	5.4	8.9	21.6	12.3	8.71	0.09	0.08	0
D	32.9	32.2	23.6	11.8	10.8	10.7	24.8	17.1	12.2	5.01	0	0
E	36.6	38.8	25.5	3.7	0.5	3.6	25.1	23.1	15.0	3.51	0.24	0
F	36.6	32.1	24.9	0	5.5	4.5	23.7	13.0	1.02	0.10	0.17	0
G	33.5	29.3	14.3	5.8	1.7	3.5	21.2	21.0	0.98	0.29	0	0
H	39.2	39.4	30.1	1.2	4.6	0.5	23.4	22.4	13.2	0.76	0	0
I	33.1	24.3	19.7	7.6	4.4	8.3	20.9	12.9	8.21	0.14	0.01	0

実験結果の考察

1) 焼成素地の膨脹 各温度に焼成した素地の膨脹係数と温度との関係を Fig. 10 に示す。A素地、すなわち熔融石英を用いたものでは 1300°C までの焼成では膨脹係数が非常に小さく、また異常膨脹も示していない。この事実は既に古くから知られており、Baum⁽²⁾、Moore⁽³⁾、Westman⁽⁴⁾、吉岡⁽⁵⁾等が研究している。しかし、いずれも 1300°C 以下の焼成温度に対しては極めて良好であり、特に Westman⁽⁴⁾ は熔融石英を含む磁器を“fusilain”と呼ぶことを提案している。彼は同時に、この素地は焼成中の雰囲気によって著しい性質の差異を示し、還元焼成を行うと気孔率が減少するといっている。

本研究で特に明かとなった点は 1200°C 焼成が 1300°C 焼成よりも温度に対する膨脹係数が小さいことで、これは強く焼成すると珪石は長石にとけ込み、長石ガラスの膨脹を大きくするという Geller⁽⁶⁾等の研究結果から推定して、熔融石英もやはり同ず挙動をとるものと思われる。しかし 1250°C よりも大きいことは長石に由来し⁽⁷⁾、いまだ反応が進行しないためではなかろうかと考えられる。

B素地、すなわち石英を使用した基本調合素地では 1250°C までの焼成温度では残留石英の膨脹が比較的明瞭に現われ、1300°C 焼成に至って非常にめづらくなっている。しかもこの温度ではまだクリストバライトの生成は明瞭ではない。1000°C～1250°C までの焼成温度では膨脹は大きな差異が認められず、1300°C 焼成に至ってかなり低下してくる。Morgan⁽⁸⁾の研究によると、磁器素地中で 565°～620°C 間の膨脹係数は未反応の石英が多くなると傾向として直線的に増加することを結論しているが、石英と同じ位の含有量、例えば 15% 附近でも 0.04% から 0.10% の間に広く膨脹係数の値が分散しているところから見て、本実験の結果が未反応石英の量によるとは断定できない。

C 素地、すなわち 別府 白土を用いた素地では 1250°C までの焼成温度範囲で未だクリストバライト

の膨脹が明かに認められるが 1300°C 焼成物ではこれが消失して 1000°C までの膨脹係数も著しく小さくなる。すなわち、Fig. 2 (a) に示したように、別府白土は蛋白石であるため⁹⁾加熱により直ちにクリストバライト化をおこすものであるが、可溶性珪酸が 78% にもおよび活性の強い珪酸である¹⁰⁾ので、これが高温に焼成されると、長石ガラスに容易にとけこむことが考えられる。この点は E 素地のクリストバライトとかなり異なっている。

D 素地、すなわち珪藻土を用いた素地では、やはり 1200°C 焼成物の膨脹係数が最も大きく、1300°C 焼成物は 1250°C 焼成物とほとんど同じになる。1000°C～1100°C 焼成素地が最も小さいことは熔融石英の場合

Fig. 10 Expansion Coefficient derived from Fig.6~9

(A) Fused Quartz (B) Quartz (C) Opal (D) Diatomite
(E) Cristobalite (F) Fused Quartz + Cristobalite
(G) Fused Quartz + Quartz (H) Quartz + Cristobalite
(I) Quartz + Opal

Fig. 11 Effect of Heat Treatment on True Specific Gravity of Bodies Tested.

と類似する。本研究に用いた珪藻土はほとんどクリストバライトの核¹¹⁾を含有しておらず、各温度焼成物も膨脹係数は極めて小さく、特に 1300°C 焼成物では A 素地よりも膨脹は小さい。珪藻土を磁器素地に用いる可能性については Simpson 等¹²⁾の論文にも見られる

が、練土の可塑性が少く、焼成収縮が極めて大きいので実際的でないといっているが、膨脹の問題についてはふれていない。その他 Zubchaninov 等¹³⁾の研究もあるようであるが、やはり収縮が大きいという点が強調されているようである。

E 素地は天然のクリストバライトを使用した素地であるため、人工的につくられたクリストバライトとどの程度差異が生ずるかは興味のある問題であるが、クリストバライト添加素地については多くの報文が見られるけれども、焼成温度を変えた場合におこる膨脹の変化については発表が見られないので比較検討することができない。この場合、1000°~1100°C 焼成物の膨脹係数が最大で 1250°C 以上ではかなり膨脹係数が小さくなって来るが、1300°C 焼成でもまだ完全に長石ガラスに熔融するとは考えられない。この点は Opal と異なる特長であるように思われる。これは粒度の影響によるとも思われない。

珪酸の種類を混合した F, G, H および I 素地については各単味の珪酸原料を加えた素地と大体において相加的といえるが、G 素地(熔融石英+石英)と F 素地(熔融石英+クリストバライト)とが 1300°C 焼成では最も膨脹の小さな素地となり、I 素地(石英+蛋白石)は石英の膨脹のために蛋白石の影響が相殺されたような結果となっている。いずれも 1200°C 焼成物が大体最も大きな膨脹係数を示し、1300°C 焼成で低下する。

以上の膨脹だけの結果から見ると、1250°C 焼成では熔融石英、珪藻土、熔融石英+クリストバライト素地、1300°C 焼成では蛋白石含有素地が最も良好といえる。

2) 焼成温度による収縮率の変化 各素地とも 1100°C から収縮率が急激に増加してゆき、目立った変化は 1200°C で終了する。1100°C までの収縮は別府白土を用いた素地が最大で、石英とクリストバライト混合素地が最も少ない。1150°C から 1250°C の間でさらに収縮をつづけ、ここで休止する素地は A, B, I の 3 素地で、1300°C まで収縮をつづける素地は C, D, E 素地、1200°C で休止する素地は B, G, H 素地である。しかし 1300°C で最大の収縮率を示す素地は D で、他素地に比較してかなり大きく、E 素地が最も小さい。もちろん、各素地を構成している粒度の割合が異なっているために、収縮率から反応過程を推定することは無理であるが、珪藻土素地が最大の収縮を示すことは Simpson¹²⁾ や Zubchaninov¹³⁾ も明かにしており、クリストバライト素地が最も収縮率が少ないことは、クリストバライトが長石と実験を行った範囲内の温度では極めて反応しにくいということ¹²⁾を考えればある程度反応によることも想像される。しかし、珪藻土素地が収縮が著しいということは無定形コロイド質

珪酸としての反応ももちろんではあるが、珪藻殻自体の収縮が同時におこることに帰因することは種々の実験¹⁴⁾から明かである。

C素地の収縮率が大きいことは、別府白土の形態がやはり無定形のものであるために、長石と反応しやすいことが最も大きな原因であろうと思われる。なお、A素地の方がB素地よりも収縮率が大きいことはWestman⁴⁾の結果と一致している。

3) 焼成温度による吸水率の変化 ごく一般的に見れば、収縮率との関係は、焼結の始まる温度範囲で丁度逆の関係になり、大ざっぱには収縮の急激に始まる温度、すなわち吸水率が急激に低下する温度をもって焼固温度としている。Table 7 に明示したように、1200°C で最小値を示すC素地(別府白土)は1250°C でも大体同じ値を示し、1300°C で0となる。これに反し、珪藻土素地は1200°C で最も大きな値を示すが1250°C で0となり、また、珪石素地も1200°C では割合に大きな値をとるが、1250°C で0となる。このように、単に吸水率からだけでは焼固という現象は説明できない。吸水率はいうまでもなく開孔の量であるため、これが問題となる。しかし、いずれの素地も1300°C では0となり、吸水性はなくなるが、後述の真の気孔率を考えに入れなければ明確な説明はできない。

4) 焼成温度による比重と真気孔率との変化 嵩比重は1000°C 焼成物ではB素地が最大で、H素地が最小であるが、この関係は焼成温度が高くなるにしたがってくずれてくる。最終焼成温度ではE素地が最小となる。この2.12という値は磁器素地としては非常に小さく、一般磁器素地と同じ値を示しているのはB, H, G素地の3者で、熔融石英素地A素地はやや小さく2.32を示している。しかし、この素地では既に1250°C で磁器化反応は終了して、試験した9素地のうちで最も低火度素地ということが出来る。Westman⁴⁾ はボール・クレー 20%, カオリン 30%, 長石 30%, 熔融石英 20% の試験素地で研究を行い、還元焼成では cone 5~8 で既に気孔率は極めて小さくなり、酸化焰焼成では低気孔率にはならないが、cone 11 では発泡を起し始めることを示し、熔融石英をフリントで置換した素地では酸化、還元による影響は認められず、高温になるにしたがって収縮が大きくなることを認めているが、本研究でもガスの影響を除外して考えれば同じ結果となっている。この事実はさらにF素地、すなわち熔融石英とクリストバライト混合物が1200°C で真気孔率がほとんど0となることから明かである。

1300°C 焼成で嵩比重の小さいD, E, I素地は真比重が大体一般磁器素地と同じく2.4~2.5の間にある

ので真気孔率が大きいことが考えられるが、特にE素地では3.6%で異常に小さい。この事実はクリストバライトがほとんど長石と反応せずに素地中に残存していると考えざるを得ない。

真気孔率は1000°C 焼成物で32~39%で、吸水率が20~25%を示しているので、各素地ともこの温度で既に閉孔が相当生成されていることが理解できる。1200°C で既にかかなりの低下を示し始めるが、1200°C ~1300°C でほとんど変化を示さないD素地(珪藻土素地)が11%程度で、これは珪藻殻内の微細気孔が極めて大きな影響を与えているわけである。また、完全に気孔が消失することのないのは珪酸の種類や素地の組成によるというのではなく、素地の調製方法から来る原因の方が大きいからである。

Sane と Cook¹⁵⁾ の研究によると石英は微細なほど低温で磁器化しガラス部分を増加するが、逆にムライト量は減少することを結論している。すなわち、もし珪酸の種類が長石との反応に対して同じ影響を示すと見ると、素地または珪酸原料の表面係数の大きいものほど低温で磁器化するわけであるが、Table 5あるいはTable 6(第1報)からも明かなように、珪酸の種類が磁器素地中で別個の行動をとっていることは明瞭である。

いま、各素地の各焼成温度における真比重の変化を見ると、各素地とも1200°C までは例外なく低下していくが、磁器化を始める1200°C 以上になると上昇していくもの、さらに低下し増加するものなど、いろいろの変化を示してくる。一般にこの附近の温度になってくるとガラス量の増加と同時に調合によってムライト生成やクリストバライト化などが結果として起り、したがって真比重も低下したり増加したりする。D素地はいずれの温度でも最も小さな値をとり、珪藻土がたとえクリストバライトに変化したとしても真比重は小さいままであるのであるが膨脹曲線からみても珪藻土素地ではクリストバライトはそう多くは生成されていないから(膨脹曲線からクリストバライトの生成がわかるのは大体10%以上である)、真比重や真気孔率の値から判断して一部無定形のままだり、残部は長石ガラスとなっているものと思われる。これはSane等¹⁵⁾の詳細な研究からも肯定できる。A素地とG素地は熔融石英を含むものであり1200°C で最小値をとっている。この詳細はFig. 11から明かである。

む す び

本報告では焼成物の諸性質のうち、焼成収縮、熱膨脹、吸水率および比重の検討を行った。

文 献

- 1) (a) H.H. Sortwell, *Jour. Am. Ceram.*

- Soc., 6 [8] 915-36 (1923)
- (b) A.A. Klein, *ibid.*, 3 978-83 (1920)
- (c) A.B. Peck, *ibid.*, 2 [3] 175-94 (1919)
- (d) F.H. Norton and F.B. Hodgdon, *ibid.*, 14 [3] 177-91 (1931)
- (e) C.L. Norton, Jr., *ibid.*, 14 [3] 192-206 (1931)
- (f) A.S. Watts, *ibid.*, 19 [6] 175-76 (1936)
- (g) W.W. Meyer, *ibid.*, 21 [3] 75-79 (1938)
- (h) G.R. Shelton and W.W. Meyer, *ibid.*, 18 [10] 289-96 (1935)
- 2) F. Bauml, "Studien über das Verhalten verschiedener Formen von Kieselsäure in Porzellanmassen", (Thesis) München, 1912
- 3) B.J. Moore, *Trans. Ceram. Soc.*, 20 93-104 (1921)
- 4) A.E.R. Westman, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 11 [2] 82-89 (1928)
- 5) T. Yoshioka, *Proc. World Eng. Congr.* [Tokyo, 1929] 31 435-51 (1931)
- 6) R.F. Geller and A.S. Creamer, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 14 [1] 30-71 (1931)
- 7) H. Salmang, "Die Keramik" Julius Springer 1933, S.213
- 8) W.R. Morgan, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 17 [5] 117-21 (1934)
- 9) 湊秀雄, 鉱物活用研究委員会研究報告 (IV) 昭 27.
- 10) 近藤・山内・越川, 窯協, 43 [551] 596-602 (1938)
- 11) E. Rogall, *Planta*, 29 279-91 (1939)
- 12) T. Simpson and H. W. Webb, *Trans. Ceram. Soc.*, 38 [3] 226-44 (1939)
- 13) V.P. Zubchaninov i L.A. Vikhueva, *Keram. Sbornik*, 666-78 (1940)
- 14) 河島・素木, "本邦産珪藻土の基礎的研究" 未発表
- 15) S.C. Sane and R.L. Cook, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 34 [5] 145-51 (1951)
- (4/3/53 受附)

訂 正

第 62 集 昭和 29 年 1 月 1 日 第 691 号

誤

- p. 11 下から 1 行 真比重 Diatomite 3.155
- p. 12 下から 13 行 Table 4 の Per Cent. Linear Shrinkage
- p. 13 上から 13 行 カオリンと
- p. 13 Fig. 5 Viscosity
- p. 20 上から 1 行 $Mg_2O \cdot Al_2O_3$

正

2.155

Shrinkage

カオリンとの

Viscosity

$MgO \cdot Al_2O_3$

陶 器 慢 想

河 合 多 志

日本がどうか世界に誇り得る物の中に、陶器がある。

昨年も暮に近い頃、週間朝日だったかに苗代の土ピンがアメリカのグッドデザインコンクールに一等入選したニュースが出ていた。土くさい居酒屋土ピンであるが、アメリカでヒットしたとあって民芸派の諸先生の鼻を高からしめたことであろう。何しろ、「アメリカで……」。というのが薬屋のキャッチフレーズに飛び出す世の中、気の早いのが九州は苗代まで走ったことだろう。

この土ピン、たしかにそこらにあるバタ臭い輸出食器よりは、いただける。造る方の都合からか、百年一日のように洗面器型をでかしてござる輸出屋には薬になる。売れることばかり気にして、一向売れない名古屋あたりの業者は視角の転換をしてみても如何？

しかし、あわててはいけない。何も土ピンを造れというのではない。アメリカで珍しがられただけのことである。

民芸といえば、昨年は浜田、リーチ、河井の 3 先

生が海の向うの電波に感じてか大活躍された。中でも河井寛次郎氏は、東京と大阪で作陶 40 周年記念展をされた。民芸のワクの中での仕事とて、平板的であったがエネルギーのあるところを見せた。ただ、民芸という宗教的なワクを作らずに 40 年自在な仕事をして来られたらと惜しまれる。

どうも話しが民芸に片よかったが、日展の工芸よりはいくらかましだろう。

京都の日展も今日で終るが、大変な人を動員したらしい。金のかからん時間潰しいうわけか。

日展の工芸はどれもこれも結構で、勲章でもやったら喜びそうなものばかりである。とても芸術上の問題にはならない。日展もこれでは、「文化の敵」といわれてもしかたあるまい。

新しい年は、陶芸、産業陶器にも、とかく問題の多い年であろう。(1954年 年頭に当り)

註：陶器とは陶・磁を含めた古称。本来陶も磁も同意。

(筆者は陶芸家、本名は紀)