磁器の諸性質に及ぼす種々の形態の珪酸の影響 (第3報)

焼成による諸性質の変化 (2)

素 木 洋 一

(東京工業大学)

Effect of Various Forms of Silika on the Properties of Porcelain, (III)

Change of Properties by Heating, (2)

By Yoichi SHIRAKI

(Tokyo Institute of Technology)

緒 言

本報では、焼成した素地の強度、荷重軟化性状および色調について述べ、得られた諸結果から明かになった事項を結論として示す。

実験結果の考察 (続)

5) 焼成温度による曲げ強さの変化 磁器の最も重要な性質として強度と透光度があげられており、両者とも、ガラス部分、ムライトと残留石英の量比が特に影響し¹⁾、後者ではさらに鉄化合物(チタン鉄スピネルをも含む)や気泡の量とが影響してくる。

Fig. 12. Effect of Heat Treatment on Modulus of Rupture of Bodies.

(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

いま、強度だけを問題にすると、Fig. 12 から容易に理解できるように、1200°C焼成で最高の強度を示す素地はH(石英+クリストバライト)で、1250°C焼成で最高値をとるものは、A, B, G, I 素地、1300°Cまで強度の増加を示すものはC, D, E, F 素地となっている。しかし、強度も他の諸性質と同じく1100°Cから急激に増加していく。一般に磁器の強度は“シンタ

ー”を始めるときから急に増加することは古くから知られているところであり、しかも Rieke¹⁾によると生成されるムライトの量ばかりでなく、ムライトの結晶が針状にこまかく発達することが大切であることを認めており、Geller, Evans と Creamer²⁾の研究では石英の粒度がこまかいほど焼成強度が大となり、Riek³⁾と Navratil³⁾, Shelton と Meyer⁴⁾らの研究では熱膨脹係数がたとえ非常に小さくても強度が弱い素地では、膨脹が大きくても強度の強い素地と比較して熱衝撃に対して弱いことを認め、Rieke³⁾らはまた、珪酸原料がこまかい程熱衝撃に強いことをみている。また Singer⁵⁾は多くの研究から推論して、完全に熔化する直前の焼成が最も強度の大きな磁器をつくることをムライトとガラスとの量比によって理由づけている。

いま、9種類の素地について見るにH素地では真比重が1200°Cで2.46、1250°Cで2.48、真気孔率1.2%で組成から考えてこの温度附近でムライトの生成量が最大になるものと思われるが最大になると断定することはできない。³⁾しかし、ムライト量が多いだろうということは近藤、茂木⁶⁾の研究や Tuttle と Cookの結果⁴⁾からも想像される。しかし強度が全素地中で1300°C焼成のC素地と共に最も大きいことは、クリストバライト素地や石英素地の両者よりも大きいことから見て必ずしもムライト量のみとはいえず、ガラス相との接触面積すなわち結晶の混り方^{1)a)}も重要な要素であろう。A, B, G, Iの4素地では1250°Cで真気孔率が最低となり強度も最高となる。C, E, Dの3素地では1300°Cで最高の強度を示すが、真気孔率はむしろ1250°C焼成物よりも大きくなっている。

この両群を比較して考えると、真気孔率が最小となる強度すなわち最も素地が密になる所が最高の強度を示すとはいえない。この事実もムライトとガラス相との量のみならず混り方が強度に大きく影響することが考えられる。C, D, E素地は原料調合物の表面係数が他の素地よりも大きいので、もし珪酸原料が同じ反応

を示すとすれば Sane ら⁷⁾の結論すなわち珪酸が過度に微細となればガラス生成量が多くなり、したがって強度は弱くなる⁵⁾という結果と一致しない。Tuttle と Cook⁴⁾の研究結果とも考え合せ、結局磁器の強度は簡単に推論することもできないということになる。しかし、珪酸の種類によって異なることはほぼ確実であろうと思われる。なお、D素地を除いて 670 kg/cm² から 850 kg/cm² の間にあり、特に別府白土を用いた C素地が最も強い値を得たこととクリストバライト素地も 1300°C まで焼成すると 750 kg/cm² という相当強い値を示し、標準素地の A素地が 1250°C で 790 kg/cm² という値と比較して著しく小さいということにはならない。これは Bennett⁹⁾ や Simpson¹⁰⁾ 等の得たようなほとんど 1/2 程度の値とは結果的にかなり異なるが、両氏の研究素地特に、Simpson の報告では気孔率が 30% 程度の焼成温度で行った値であるため本実験素地で見られる吸水率 30% 程度を示す 1100°C 焼成物では Simpson らの得た値とほとんど同じになっている。しかし、本研究によってクリストバライト素地でも焼成温度を高くしていき、熔化素地となってくると強度は標準素地とほとんど同じになってくることが判明した。融熔石英素地では Simpson らの結果と筆者の結果とは著しく異なり彼の標準素地の 3 倍近くの強さという値は得られなかった。

珪藻土を用いた D素地は 1100°C まではクリストバライト素地および石英+クリストバライト素地よりもかなり大きい値を示すが、高温になるにしたがってそれらは D素地に比して著しく増加する。

ここで面白い点は、いわゆる無定形の珪酸原料（ただし融熔石英を除外して）素地では収縮率¹¹⁾を問題にしなれば、磁器化が進んだ方が強度が強くなるということである。無定形の珪酸原料は福島珪石に比較して灼熱減量が非常に多く、これは含有している不純物によるものと考えても全体としての含水量（結晶水）が素地によってかなり異なっている。すなわち、水蒸気はよく知られているように高温における強力な還元剤であり、したがってこの水分が多いほど熔化がより低温で完了するわけである¹¹⁾。使用原料中では珪藻土が最大で 4.50%、ついでクリストバライトが 3.87%、別府白土が 2.93% となり、これがもし磁器素地中で同じく反応を起すとする素地 D, E, C の順に何等かの性質が平行してもよい。ここではこれが強度に逆の関係としてあらわれてきているが、強度を問題にすると容易に流水で失われる（流水速度 0.005 mm/sec.）微細珪酸粒子の多いものほど強度は大きくなる¹²⁾から、素地 D, C,

E の順に強くなってよいとおもわれるし、さらに融熔石英、石英、ならびに珪酸混合素地をひっくり回して考えると気化率の最小になる焼成温度でもそれより高温で焼成した素地でも、灼熱減量の差というものは雰囲気中の還元性にあまり問題としなくてもよいということになる。すなわち珪酸粒子の気体による活性化¹³⁾は、使用した素地ではこのような物理性にまでは影響をおよぼさないと結論してよいと思われる。

6) 焼成素地の荷重軟化性状 1300°C に焼成した直径 2 cm、高さ 2 cm の試験体について 2 kg/cm² の荷重下における軟下状態をしらべた。実際にはこの圧力は大きすぎるのであるが、生成されているガラス相の粘性を判断するには差支えないと思はれる。用いた装置は筆者の考案になるもので、膨脹あるいは収縮は 1/100 mm のダイヤル・ゲージで測定した。炉は

Fig.13 Deformation-under-load curves of 1300°C fired Bodies (Load: 2 kg/cm²)

マッフル電気炉であるため雰囲気はほとんど中性である。測定結果を Fig.13 に示す。

長石の高温における軟化性状¹⁴⁾や磁器素地の軟化性状¹⁵⁾は磁器焼成上の基本的性質であるため多くの研究がなされている。磁器素地は長石の存在のためにその磁器化を促進し、強度を増大し、透光性を発現するもので、特に根本的な問題は長石の熔融物が著しい高粘度を有し、しかもこの温度範囲が長いことである。したがって磁器としての特性も大部分長石ガラスに帰因

するわけである。

いま磁器素地を焼成して長石が熔けてくると、一方では熔融した長石の粘度が低下し始め、したがって素地全体が軟化の傾向をとる。同時に温度の増大と共に熔融した長石に珪酸や、カオリンから生成されるアルミナが熔解し始め、長石ガラスの粘度を増加させ、その結果素地の安定性が得られるようになる。この珪酸やアルミナの熔融量は焼成温度のみならず、温度上昇速度に影響するから、もし調合が同一で温度上昇速度などの焼成条件が同じであれば、軟化がおこりにくい素地となるためには珪酸の熔解度が大きいことも最も大きな原因の一つとなる。

いま、荷重軟化試験からみて素地中の生成ガラスの粘度の小さいものは、ある温度に至って急激に収縮が起る筈である。このような見解から、試験素地についてみると Fig.10 から明かなようなE素地（クリストバライト）とC素地（蛋白石）は軟化温度が極めて低く、生成ガラスの粘度は小さいことがわかる。またD素地（珪藻土）は最も大きく、A素地（熔融石英）とB素地（石英）は不連続的に軟化して中間の値を示し、珪酸混合素地はかなり大きい。長石ガラスの粘度を著しく低下さす酸化物としては CaO 、 MgO 、アルカリ¹⁶⁾があるが、用いた珪酸の内では $\text{CaO} + \text{MgO}$ の最も多いものが珪藻土で、アルカリの最も多いものは別府白土である。したがってC素地が粘度が小さいことはアルカリとアルカリ土金属の影響であることが推定され、E素地が小さいのは長石との反応がおこっていないことが説明できる。このことは、熔融素地を高温で焼成するとクリストバライトが生成されることから明かである。珪藻土を用いた素地の粘度が著しく大きいのは、珪藻殻が非常にアルカリと反応しやすい無定形の珪酸であること、粘度が小さいことのために最も多量に長石ガラスの中に熔解しているためである。

珪酸原料混合素地では、各単独素地よりも軟化を起す温度が著しく高くなっている。例えばF素地（熔融石英+クリストバライト）ではA素地とE素地の中間を示すことはないが、A素地と同じく軟化の形状が階段的となっている。G素地（熔融石英+石英）でも同じことがいえる。また4者を比較するとH素地とI素地とが最も粘度が小さい。これを9素地全体にわたってみると、ガラス量、ムライト量、ガラスの粘度、気孔率などを総合して考えても判然とした推論を下すことはほとんど不可能であり、これらの要素が一体となつたいわゆるつまり方の状態の如何が問題となることが想像される。したがって珪酸原料による熔解度の差異ということはこのような試験からは全然判定することが不可能である。

7) 磁器の色と透明性 この研究では初めに述べたように、使用した原料の純度が著しく異なっているため、色調特に透明性は肉眼的にはやや差異を示してはいたが、問題の対象にならないので測定は行わなかった。クリストバライト素地や別府白土あるいは珪藻土素地はその差異が認められたが、例えば Thompson¹⁷⁾ の研究にも見られるようにほとんど同じ純度でも珪酸質原料の差異によって透明性のみは著しく異なり、珪岩を用いた素地を10とすると、いわゆる珪石を用いた素地は3という低い値を示し、この素地は明かに見た眼にも不透明であるということを示している工合である。彼はこの原因を顕微鏡観察の結果から、長石に熔け込む珪酸の量の違いによるのではないこと、またトリポリを用いた素地では微細な結晶質の珪酸がガラス中に不透明になって散在していることなどの理由から、素地の透明性の差異を使用した珪酸原料それ自体の透明性によることを説明の理由としている。本研究に使用した素地についても大体の程度ではあるが同じようなことがいえる。

色調についてみてかなりの相違があり、A、B素地は割合に白く、珪藻土は灰赤色を帯びた白色を示し、最も色調が悪かった。

本研究は最近多量に産出することが明かにされた指宿カオリン¹⁸⁾を磁器素地として使用し得るかどうかという点をも問題にしたのであるが、B素地でも一般磁器素地に比較してかなり灰色がかっているために、そのままでは色調を問題にする磁器には不適当であることが判明した。しかし、完全に磁器化する前の温度で焼成された素地では白色で、したがって陶器素地としては可塑性も大きく、鋳込みも極めて容易であるために充分使用が可能である。

結 論

標準磁器素地（カオリン 50、長石 30、珪石 20）を用い、このうち珪石を熔融石英、石英、蛋白石、クリストバライト、珪藻土、熔融石英+石英、石英+クリストバライトおよび石英+蛋白石の9種類で置換した素地について、生素地については可塑性、乾燥収縮、曲げ強さ、35% 泥漿の粘性、ならびに熱膨脹を測定し、1000°C 以上 1300°C までの焼成素地については、収縮率、気孔率、曲げ強さ、真比重、熱膨脹の変化、および 1300°C 焼成物については 2 kg/cm^2 の荷重下における軟化性状を測定し、珪酸の種類によって如何なる差異が生ずるかを研究し、あわせて磁器素地の諸性質を明かに、特に最近詳細に調査された指宿カオリンの磁器への利用性をしらべ、次に示す結論を得た。

1) 可塑性は石英素地が最小で珪藻土素地が最も多い。線収縮率はクリストバライト素地が最小で、可

塑水量と収縮率との間には一定の関係は認められない。

2) 乾燥素地の曲げ強さはクリストバライト素地が最も小さく、蛋白石素地が最も大きい。珪酸混合素地は各珪酸素地の値と何等関係がない。

3) 泥漿の粘性はクリストバライト素地が最も小さく、蛋白石素地が最も大きい。混合素地は各珪酸素地の粘性の相加性を示さない。

4) 生素地の膨脹は各珪酸原料の膨脹を再現する。

5) 焼成温度による収縮率の変化は珪酸原料によって異なり、乾燥収縮と無関係である。しかして、ある温度からは収縮を起さないものと、徐々に増加するものとの2種に分けられ、1100°C から 1200°C の間で著しい。また、珪藻土素地が最も大きな収縮を示し、クリストバライト素地が最も小さい。

6) 吸水率、気孔率などは珪酸原料の種類によって相当の差があり、蛋白石素地が 1200°C で吸水率がほとんど0になるのに反し、クリストバライト素地は 1300°C で初めて0となる。1250°C で0になる素地は熔融石英、石英、珪藻土、熔融石英+石英、石英+クリストバライトの各素地であるが、これらの素地の真気孔率は 0.4~10.8% の間にある。

7) 各素地の焼成温度による真比重の変化も徐々に低下するもの、ある温度で最小値をとるもの、およびある温度から増加していくものの3種に大別できる。

8) 曲げ強さも真比重の変化の状態と同じく3種に大別でき、特に熔融石英を除く他の無定形珪酸素地は焼成温度が高くなるにしたがって増大する。焼成温度を除外し、最大の強さを示すものは蛋白石素地、ついで石英+クリストバライト素地で、最小値を示すものは珪藻土素地である。

9) 荷重軟化試験では熔融石英+クリストバライト素地が最も強く、クリストバライト素地が最も弱い。

10) 素地の透明性はクリストバライト素地が最も悪く、大体において原料珪酸の不透明のものが透明性は悪い。

11) 焼成温度による素地の膨脹係数の変化は珪酸の種類によって異なる。また、低膨脹素地としては熔融石英素地の他珪藻土素地がある。

12) 素地の物理的諸性質は粒度その他珪酸原料の特性から判断することは全く不可能で、なんら関係をつ

けることはできない。

13) したがって、焼成物の物理的諸性質から比較的低温で長石ガラスに溶解する珪酸の種類を推論することは不可能である。

14) 磁器の諸性質はガラス相、クリストバライト、不溶解珪酸など構成要素の量比もさることながら、それらの配列状態も大きな影響をおよぼす。

文 献

- 1) (a) R. Rieke, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **6**, 144 (1925)
(b) F. Singer, *Keram. Rund.*, **38**, 167/183/216 (1930)
(c) 野口, 浜野, 窯協, **60** [674] 309—12 (1952)
- 2) R.F. Geller, D.N. Evans, and A. C. Creamer, *Bur. Std. Jour. Res.*, **11** [3] 327—40 (1933)
- 3) R. Rieke und H. Navratil, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **11** 231 (1930)
- 4) G.R. Shelton and W.W. Meyer, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **21** [11] 371—85 (1938)
- 5) Felix Singer, *Trans. Ceram. Soc.*, **40** [4] 119—49 (1941)
- 6) 近藤, 茂木, 窯協, **41** [488] 453—68 (1933)
- 7) S.C. Sane and Raph L. Cook, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **34** [5] 145—51 (1951)
- 8) M.A. Tuttle and R.L. Cook, *ibid.*, **32** [9] 279—94 (1949)
- 9) P.M. Bennett, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **16** [7] 296 (1937)
- 10) T. Simpson and H.W. Webb, *Trans. Ceram. Soc.*, **38** [3] 226—44 (1939)
- 11) A.E. Badger, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **16** [2] 107—17 (1933)
- 12) R.G. Harris, *Trans. Ceram. Soc.*, **38** [6] 396—409 (1939)
- 13) J.A. Hedvall und O. Runehegen, *Naturwiss.*, **28** [27] 429—30 (1940)
- 14) (a) R.F. Geller and A.S. Creamer, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **14** [1] 30—71 (1931)
(b) C.R. Amberg and J.L. Gallup, *ibid.*, **14** [10] 733—38 (1931)
- 15) F.H. Norton, *ibid.*, **19** [5] 129—34 (1936)
- 16) R. Rieke und L. Mauve, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **12** [8] 379—400 (1931)
- 17) C.L. Thompson, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **17** [9] 268—71 (1934)
- 18) 村岡誠, 地質調査所月報, **2** [2] 74—84 (1951)

(2/3/53 受付)

日本学術振興会第103委員会第6分科会編

耐火煉瓦及び断熱煉瓦の熱恒数の調査表

附：炉材に関する実験研究設備一覧表

頒価 550 円 (送料不要)

残部僅少につき購入希望の向は至急協会宛お申込み下さい。