磁器の透光度におよぼす滑石添加の影響 (第1報)

磁器の透光度と微構造

野田稲吉・大野喜好・大森 修

(名古屋大学工学部)

Effect of Talc Content on Translucency of Porcelain Bodies, (I)

Translucency and Microstructure of Porcelain Bodies

By Tokiti NODA, Kiko ONO and Osamu OMORI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

Specimens of porcelain bodies containing various contents of talc (ref. to Table 2.) were prepared by heating to 1300°C in a reducing atmosphere. The translucencies of the specimens of the thickness of 0.2mm were measured by a spectrophotometer. The translucency of the specimen increased with the talc content. The amounts of heterogeneous glass phases and of quartz particles in the porcelain bodies decreased as the talc content increased. The amount of mullite was largest in the specimen B and then decreased as the talc content increased. Small amount of pseudo-hexagonal prism crystals was observed in the specimen C. The amount of the pseudo-hexagonal prisms increased with the talc content and was about 30% in the specimen E. Refractive indices of the heterogeneous glasses became lower as the talc content increased, but those of homogeneous glasses remained almost constant. The pseudo-hexagonal prism was identified as cordierite from its optical constants and X-ray powder pattern.

It was concluded that the increase of the amount of homogeneous glass phases and the decrease of the amount of heterogeneous glass phases were the main factors of the increase of translucency of porcelain bodies with the addition of talc.

ま え が き

長石質磁器の透光度を増すために少量の滑石を添加することは広く行われている事実であるが、その理由についてはなお明らかでないものが多いように思われる。この実験では長石、珪石、粘土の調合物に滑石を

種々の割合に添加したものを焼成磁化し、その透光度を測り、微構造との関係を追求めたものである。

実験方法と結果

試料の調製 調製用原料の化学組成を第1表に示す。

第1表 原料の化学組成

原料名	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	Ig.loss %	湿分 %
Feldspar 福島長石	66.45	22.60		—	1.12	0.21	11.25	—	0.54	—
Flint 珪石	98.96	0.24	0.06	0.006	0.04	0.002	0.22	0.09	0.19	—
Kaolin 朝鮮カオリン	43.67	38.51	0.71	0.06	1.16	0.82	0.90	0.10	14.57	—
Talc 満州滑石	55.71	0.33	0.46	—	0.35	33.00	—	—	9.85	0.19

長石質磁器の基礎調合は長石 34, 珪石 24, カオリン 40 の割合とし、これに滑石を 0, 2, 5, 10 および 20% となるように添加した。したがって各試料の調合組成は第2表のようになる。

試料は湿式混合して泥漿とした。泥漿水分は滑石混合量によって調節し、同程度の稠度となるようにした。約24時間小形ポットミル中で混合細磨した後、真空デシケーター中で振動を与えつつ脱気し、石膏型

第2表 調合比

Specimen 試料	Feldspar 長石	Flint 珪石	Kaolin カオリン	Talc 滑石
A	34.7	24.1	40.9	0
B	34.0	24.0	40.0	2.0
C	33.0	22.9	38.8	5.0
D	31.2	21.2	36.7	10.0
E	27.8	19.3	32.7	20.0

に流込んで長方形板状に成形し、乾燥後 30 mm×11

mm×3 mm の板状試片に仕上げ、その上面に 21 mm の距離に 2 本の平行線を引き、焼成収縮率測定用の基準とした。この試片をシャモット質耐火物台にのせ、電気炉中で 1100°C までは窒素气流（流速 30 cc/min）中 300°C/hr の割合で加熱し、1100°C からは窒素中に 8 cc/min の割合で一酸化炭素を混合したガス气流（20 %CO に当る）中 100°C/hr の割合で加熱し、1300°C になった時その温度に 1 時間保ち、放冷し、1100°C となったとき一酸化炭素を通ずるのを止め、窒素气流中で 500°C 前後まで冷した後窒素も止めて冷却後取出した。使用一酸化炭素は蟻酸を濃硫酸で分解して製した

第 3 表 焼成試料の収縮率と吸水率

試料名		A	B	C	D	E ₁₁₅₀	E ₁₂₀₀	E ₁₃₀₀
Shrinkage	収縮率 %	15	16	14	15	13	16	変形著しく測定不能
Water Absorption	吸水率 %	0.00	0.01	0.00	0.01	—	0.01	—

収縮率は同一試料の 3~4 ケ試片についての測定値の平均値を示し、E₁₁₅₀以外の各試料については測定誤差内で有意差を認め難く、吸水率もほとんど零で充分磁化した状態にあることが知られる。

透光度の測定 透光度は Beckman 分光光度計で測定した。測定用試料はアラシダマ粉で厚さ 0.2 mm に磨り、これを顕微鏡用台ガラスに杉油ではり、その上にカバーガラスを同じく杉油ではり、これを紙で台ガラスに固定し、台ガラスには 3.0 mm×4.0 mm の矩形孔をあけた黒色紙をはりつけてこの部分だけ光を透過させるようにした。ガラス面での反射およびガラス、杉油の吸収の補正をするために台ガラス、杉油、カバーガラスだけのものもつくり白試験用とした。白試験用試片と試料試片を厚紙製の同一ケースに取付け、これを光度計の取枠に取付けた。各試料共 400 mμ より 700 mμ までの範囲を 25 mμ 間隔で測定した。測定結果を第 1 図に示す。試片の厚さは 0.20 mm よりわずかにかたよったものがあるので、各試片の厚さを附記してある。透光度の数値は ±0.5 の誤差が入り得るものである。試片の厚さと透光度との関係について

Fig. 1 Spectrophotometric Transmission Curve of Specimens

もの、窒素は高压容器入りのもので、共に酸素、炭酸ガス、水分等は十分に洗滌除去して用いた。また焼成用電気炉の温度は千野製対時温度調節器で調節した。使用炉内の最高温度部分は約 6 cm の間の温度は 10°C 以内で一定であって、長さ 3 cm の試片は十分均一な温度で加熱し得た。

各試料共 4 ケの試片を焼成した。E 試料のみは 1300°C 焼成物の変形が著しいので 1150°C、1200°C 焼成物も調製した。

焼成試料の収縮率と吸水率 測定結果を第 3 表に示す。

Fig. 2 Effect of Talc Content on Translucency of Specimens

は別に報告する予定である。試料の透光度と滑石含有量との関係を第 2 図に示した。滑石含有量にほぼ比例して透光度の増大することが知られる。

焼成試料の微構造 磁器素地組織は残存石英、長石質反応ガラス相、粘土質分解物相、ムライト結晶等よりなるが、滑石添加量の増すにしたがって均質ガラス相が増し、ムライト結晶は減じ、六角柱状結晶があらわれ、その量を増してくる。すなわち A 試料では組織は不均質で残存石英、長石質反応ガラス相、粘土質分解物相が相接し、長石質反応ガラス相は比較的均質で、その中に相当によく発達したムライト針状晶がみられた。粘土質分解物相は極めて不均質にみえ、時としてムライト微小晶が群生しているのがみられた。B 試料の組織は A 試料と大体同様な外観を呈するが、ムライト晶の量がやや増し、均質ガラス相も増している。C 試料では均質ガラス相は急に増し、残存石英の熔蝕も目立って来、ムライト晶は前 2 試料よりやや減っているようにみられ、少量の六角柱状結晶が認められるようになった。D 試料では均質ガラス相が C 試料よりさらに増し、ムライト晶はより減少し、六角柱状結晶が全体の 10% 近く存在するようになった。残存石英はさらに熔蝕されて丸味を帯びていた。E₁₃₀₀ 試料ではガラス相はすべて均質の同一相となり、ガラス中

に熔蝕されて丸味を帯びた残存石英と六角柱状晶が散在している組織となった(第3図参照)。六角柱状晶は全体の30%以上を占めているようにみえた。ムライト晶はほとんど全く姿を消したが、時としてカオリンからとみられる微細ムライト群がみられることがあった。E₁₂₀₀ 試料ではなお相当不均質な組織を示し、

Q : Quartz
C : Hexagonal prism (Cordierite)
G : Homogeneous glass

Fig. 3 Microphotograph of E₁₃₀₀(×450)

A, B 試料とは一見して異なる不均質ガラス相と角隕性残存石英が多くみられた。六角柱状晶は比較的均質なガラス相中にわずかにみられた。

以上各試料中のガラス相、鉱物等の分布状態を顕微鏡視野に占める面積を大体目測した結果から百分率で示したものが第4図である。大体10ケの視野につい

● : Homogeneous glass, × : Heterogeneous glass
◎ : Quartz, △ : Hexagonal prism

Fig. 4 Effect of Talc Content on Microstructure of Specimens.

て行った測定結果の平均値である。

ガラス相の屈折率 各試料を100メッシュ/in²篩を通過する程度に粉砕し、浸液法によってガラスと結晶の屈折率を測定した。粘土質分解物から由来すると思われる不均質ガラス相の屈折率は1.51附近、長石質反応ガラス相から由来する均質ガラス相の屈折率は1.50附近であった。滑石添加量が増すと不均質ガラス相の量は減ると共にその屈折率も低くなり、遂にはすべてが均質ガラス相となるようにみられた。均質ガラス相の屈折率は滑石添加量によってほとんど変化しなかった。ガラスの屈折率と滑石添加量との関係を第5図に示す。

○ : Homogeneous glass
× : Heterogeneous glass

Fig. 5 Effect of Talc Content on Refractive Indices of Glasses

六角柱状鉱物 滑石添加試料中にみられた六角柱状晶は極めて微弱な複屈折を呈する。油浸法で屈折率を測定し $\beta = \gamma = 1.528 \sim 1.533$ を得た。伸長方向に負の結晶で、偽六方晶である。これに相当するものとしては、試料組成からみて董青石が最も近いものである¹⁾、カリ霞石 (KAlSi₃O₈) も同様な性質を有している²⁾。よってX線粉末写真をとった。まず CuK α $\lambda = 1.539$ 半径 44.0 mm のカメラを用い滑石無添加試料 A と 20% 添加試料 E₁₃₀₀ について写真を得た。その結果を第6図1, 2に示す。A, E 試料共に共通な強い線は α -石英に相当するものでA試料にない、E試料のみにある 8.3 Å (比強度 0.8), 3.13 Å (0.3), 3.03 Å (0.3) およびA試料にある石英の 4.2 Å (0.2) の弱い強度に対しE試料の 4.1 Å (0.8) の強度の大き

1. Specimen A 2. and 3. Specimen E
4. Mullite 5. Quartz 6. Cordierite

Fig. 6 X-ray Powder Diagram of Specimens

いことから石英以外の結晶よりの廻折線の重ったことが知られ、これらは董青石の強度大なる線8.3 Å(1.0) 4.03 (0.7), 3.10 Å (0.7) 3.00 Å (0.7) と大体一致することが判る。さらに、E試料のみは同じく CuKの線を用い半径 57.3 mm の大形カメラで撮影した。その結果を第6図3に示す。参考のために既知文献よりムライト³⁾、石英¹⁾、董青石^{5,6)} についての線図をも示してある。4.18~4.00 Å(0.8) および 3.35~3.26 Å (1.0) はそれぞれ石英の 4.21 Å (0.7), 3.35 Å (1.0) および董青石の 4.03 Å (0.7), 3.34 Å (0.8) か相接し、あるいは重ったもので、そのすぐ近くにある 3.10 Å (0.7), 3.01 Å (0.8) は董青石の 3.10 Å (0.9), 3.00 Å (1.0) に相当するもの、また 2.63 Å (0.5), 1.69 Å

(0.7) はそれぞれ 董青石の $2.62 \text{ \AA}$ (0.4), $1.68 \text{ \AA}$ (0.5) に相当するものである。以上よりみて、滑石添加試料中にみられた六角柱状晶は董青石であることを確認し得た。

考 察 と 総 括

長石質磁器素地調合物に滑石を添加して得た磁器素地の透光度は滑石添加量の大きなる程増大する。しかし、これら磁器素地の微構造をみると滑石添加量が増すと均質ガラス相が増し、残存石英と不均質ガラス相は減ずる。滑石添加量がある量以上になると六角柱状結晶が生成し、ムライトは減少する。この六角柱状晶は光学の性質とX線廻折線よりみて董青石であることが確認された。これら各相の量と $550 \text{ m}\mu$ における透光度との関係を示すと第7図のようになる。磁器中を

● : Homogeneous glass, × : Heterogeneous glass
◎ : Quartz, ○ : Cordierite

Fig. 7 Amounts of Minerals in Porcelain Bodies and Transmission at $550 \text{ m}\mu$

通る光の消滅は主として相の不均質による光の散乱によるものであるから、均質ガラス相量の増大、不均質ガラス相、残存石英等の減少は当然透光度を増大せしめる筈である。董青石の屈折率 1.53 は均質ガラス相の屈折率 1.50 と近いこと、結晶が比較的大きいこと、その量も余り多くないこと等のために、その量の増大は透光度に特に大きい影響はないものと考えらるべきであろう。透光度増大の最大原因は不均質ガラス相の減少、均質ガラス相の増大による磁器素地組織の均質化によるものと思われる。

附記 本研究を行うに当り、日本陶器株式会社特に同社岩橋保氏より多くの便宜を得た。またX線写真撮影には名古屋工業技術試験所伊藤幸人氏、顕微鏡写真撮影には日本陶器株式会社研究部と日本特殊陶業株式会社研究部の援助を得た。記して謝意を表する。

文 献

- 1) A.N. Winchell and R.C. Emmons, The microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals, p.317 (1931)
- 2) 同上, p.308
- 3) G.W. Brindley, X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, p.135 (1951)
- 4) 同上, p.312
- 5) W.R. Foster, *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, **33** 73 (1950)
- 6) 杉浦孝三, 窯協, **59** 323 (1951)

(7/10/53 受付)

Jahrbuch für Keramik • Glas•Email 1953

発行所 : Sprechsaal, Müller & Schmidt, Coburg

工学関係に必要な数値、例えば原子量、燃料、原料の産地と分析表、酸化物等の熔融温度と転移温度等、比重、節、ゼーゲル錐、成分系等で 240 頁、陶磁器と耐火物関係が文献の抄録を入れて 191 頁、ガラス関係が文献、製造上の欠点等を入れて 70 頁、ホーロー関係が 48 頁、その他の一般部門が接着剤や特許等を合せて 72 頁、索引 152 頁、原料、機械、装置の会社案内 148 頁の内容をもつ、いわゆる技術家用の手帳である。本書が特にわれわれの興味を引く部門は 1921 年から 1951 年までに Sprechsaal 誌に出た質疑応答の一覧表が出ていること、特許の表題が明記されていること、さらに現用の窯業原料、窯業機械等が詳細に記載されているために、以前のカレンダーと比較して

ドイツが如何なる点を問題として研究しているかを大體見当づけることができる点である。

また、本書を使用する面では、重要な数値が手ぎわよく配列されていて簡単に引出せること、最近の文献のうち重要と思われる（もちろんドイツで）ものが要領よく分類されていること、所々に最近の問題、すなわち、サーメット (Metalkeramik)、粘土-水系の特性、ガラスにおける硼酸の問題等が挿入されていて、その概略を知りうることなどがわれわれにも大いに役立つものである。

なお、表紙はビニールがけで汚れないのがよい。アメリカで出版されている同種の本として Ceramic Data Book があるが、ここに紹介する Jahrbuch はポケット版であるため活字が小さい欠点はあるが、印刷が鮮明なために読みづらいということはない。

本書を手にするたびに感ずることであるが、日本でも一日も早くこの程度の本がどんどん売れるような状態にしたいものである。15.5 D.M. (Y.S.).