劣化したステアタイトの加熱異状伸縮特性と その化学組成について

ステアタイトの劣化現象に関する研究 (第1報)

保 野 福 太 郎

(日本化学陶業株式会社)

On the Thermal Expansion of Deteriorated Steatite Bodies and Their Chemical Compositions

Studies on the Deterioration of Steatite Bodies, Part I

By Fukutaro YASUNO

(Nihon Kagaku Togyo Co. Ltd.)

Abstract

Although the studies of steatite body were made by a number of investigators, those on the basic problem of deterioration phenomena are only a few. The author has carried out the experiments on the expansion characteristics of steatite with the following results:

(1) The deteriorated steatite showed two abnormal expansions in the temperature range $950^{\circ}\sim 1350^{\circ}\text{C}$, i.e., the first at $950^{\circ}\sim 1200^{\circ}$, and the second at $1200^{\circ}\sim 1350^{\circ}\text{C}$.

(2) The steatite without deterioration showed only one abnormal expansion at $1200^{\circ}\sim 1350^{\circ}\text{C}$.

This difference in the expansion characteristics is attributed by the author to the occurrence of devitrification in the glassy phase formed during the maturing process.

緒 言

ステアタイトの研究は極めて多くの研究者によって行われているが、ステアタイトの劣化現象に関する基本的な研究は極めて少ない。

Hans Thurnaure と A.R. Rodriguez¹⁾らはステアタイトの試料を作成しトンネル窯を用いて数回の反復焼成を行ない、結晶粒子の大きく成長した試料ほど劣化現象が大であることを指摘した。また W.R. Foster²⁾はトンネル窯を用いて、ステアタイトの主要鉱物であるメタ珪酸マグネシウム (MgSiO_3) を合成し、高温 X 線回折を行ないステアタイトの劣化現象は高温安定晶のプロトエンスタタイト (MgSiO_3) が冷却過程において低温安定晶のクリノエンスタタイト (MgSiO_3) に転移するためであることを指摘した。

しかしながら、これらの人々はいずれもステアタイト磁器中に共存するガラス相の特性についてはなんらの言及もしなかった。

ステアタイトは高周波絶縁材料としてアルカリ成分の共存を嫌うために、塩基性成分としてアルカリ土類が使用されている。そのために、素地内に生成したガ

ラス相は冷却過程において失透し易い特性を有している。

従ってステアタイトの劣化現象を明らかにするためには素地内に共存する結晶とガラス相の相平衡について十分な研究がなされなければならない。

ここに著者は、本報においてステアタイトの劣化作用に重要な関連性のあるものと考えられる結晶とガラス相の特性を明らかにする目的をもって焼成されたステアタイトの加熱伸縮特性に関する検討を行なった。また、劣化現象の程度を異にするステアタイトの化学組成について検討し、興味ある 2, 3 の事項を明らかにした。

I. 劣化したステアタイトの概要

著者がステアタイトの組成決定に関する実験中に観察した劣化現象は次のようなものであった。

ステアタイトの試料を焼成し、窯内で放冷した後これを窯内より取出したとき、試料は透光度の優れた良好な状態にあったが、約 6 時間の後には試料の一部に白色を呈する数本の細い亀裂が発生し、約 20 時間後

には完全に白色不透明の状態に変化した。

また技術指導を行なった工場で多数の製品に白色斑点を発生し、透光度の低い不良品となったことがある。なおこの製品は約1年の後には前者と同様に製品全体が白色不透明になってしまった。前者は全く素地の化学組成と焼成技術に基因し、後者は坯土の調製に際して滑石の粒子が粗粒であったためである。従って後者の場合は焼成後1週間以上を経過して劣化する場合が多く、しばしば製品検査中に発見された。このような場合は坯土の粒子を細かくすることによって劣化現象を解消したが、前者の場合には簡単に劣化現象を防止することができなかった。

また添加剤の種類と添加量によって劣化作用の進行度に差異を生ずるものであって、著者の実験によれば、BaO成分を添加した場合は8%を越すことによって劣化現象を発生することを認めた。またCaO成分を添加した試料はその添加量が1~2%であったため、研究中にはほとんど劣化現象を発生しなかったが、工業化試験の場合に特に高温(SK16)に焼成し、比較的徐冷したときにやや細かい白色斑点を示したものがあつた。さらに劣化した試料を同一温度に再焼成したとき劣化現象の進行した場合もあった。

以上のようにステアタイトの劣化現象は白色不透明に変化し、極端に劣化した場合は試料全体が白色となり吸水性を示すほど多孔質に変化する。従って一種のダステング(Dusting)に類似した現象である。

II. 実験用試料

本実験に用いた試料はステアタイトの組成研究中に劣化現象を示したものの、及び全く劣化現象を示さないで安定な状態を保持した良質のステアタイトよりそれぞれ長さ約65mm、径約5mmの棒状試料を切り取り、両端をとがらして加熱伸縮率の測定に供した。また別に劣化現象の再現性を確認し、その加熱伸縮特性を検討するために、あらかじめ調製した坯土の粉末試料を金型を用い250 kg/cm²の圧力を加えて板状に成形し、この試料より棒状試料を切り取り、径約6mm、長さ約65mmの円柱状試料とし、両端をとがらして倒焰式石炭窯を用いてSK14~16に焼成し劣化現象の発生を確認したのち加熱伸縮率の測定を行なった。

III. 加熱伸縮率の測定装置

測定に使用した装置は横型コンパレーター式膨脹計であつて、その主なる構成は次のようである。

- (1) 横型シリット電気炉
- (2) オートトランス (100 V. iv)
- (3) コンパレーター (望遠鏡2個並列, 1/1000 mm)
- (4) 光源 (電球)

(5) 温度計 (Pt-Pt.Rh)

備考 本膨脹計は横型コンパレーター式であるため試料に加わる外部圧力は存在しない。従って磁器素地、釉薬等の軟化温度を越して熔融状態に達する温度まで測定することが可能である。

IV. 実験結果とその考察

前記の膨脹計を用いて6°C/minの速度で炉内温度を上昇し、試料の加熱膨脹率を測定した結果をそれぞれFig. 1~3に示した。

1) ステアタイトの加熱伸縮特性 Fig. 1に示したSMG系試料①, ②, ③, ④はいずれも同一試験窯を用いてSK16に焼成し、放冷後窯出しを行ない、その後6~7時間で白色斑点を認め、約24時間の後には全く透光性を失ひ白色化した試料である。けれども劣化を開始した順位は②→④→①→③の順であり、①と③は僅に透光性を残していた。なお、この順位は劣化の程度を示す順位とよく一致している。

また試料に見られた他の異状現象には次のような現象が認められた。各試料中①, ②, ③, ④はいずれも引砂(Placing Sand)が熔着したが、試料⑤は特にSK15に焼成し、焼成終了直後窯内より取出し急冷したもので、全く引砂の熔着と劣化視象を認めなかった。本試料⑤は10年以上を経過して今なお安定な状態を保持している。

Fig. 1に示した試料について、その伸縮特性を表示すればTable 1のようである。

Fig. 1 Variations of the thermal expansion coefficient of deteriorated steatite bodies.

①, ③-deteriorated (Hard); ②, ④-deteriorated (Very Hard); ⑤-Fine Quality

Fig. 1とTable 1において、室温より900°Cまでの伸脹率は良質試料⑤が最も低く、劣化試料②が最も高い。さらに900~1100°Cの間に起る異状膨脹は試料⑤には全く認められない。また試料③は950°C附近

でわずかに異状膨脹を示したが、試料①,②,④はいずれも 900°~950°C 附近より急激に大きな異状膨脹を示した。1100°~1250°C の間に起る異状収縮については試料⑤はほとんどゼロであるが試料④は最も大きな異状収縮を示した。また各試料が示す収縮限界温度は試料⑤が最も低く試料②が最も高い値を示した。この場合、試料⑤は収縮現象を示さなかったので異状膨脹の開始温度が収縮限界温度と一致するものと仮定した。

Table 1 Thermal expansion and contraction of the specimens

Specimen	Expansion (%) (RT~900°C)	Unusual Expansion (%) (900°~1150°C)	Contraction (%) (1100°~1250°C)	Critical Temperature of Contraction (°C)
SMG-1	0.90	0.26	0.09	1220
SMG-2	1.12	0.90	0.95	1240
SMG-3	0.93	0.15	0.06	1210
SMG-4	1.11	0.91	1.05	1235
B-3	0.85	~	~	1200

以上の結果を考察するに当り、劣化試料の示す加熱伸縮曲線において低温部分に現われるピークを第一次伸縮曲線、高温部分に現われるピークを第二次伸縮曲線と呼び、試料⑤の示す加熱伸縮曲線は高温部分においてただ1つのピークを示すのみであるが、これを第二次伸縮曲線と呼ぶことにした。

上記のように劣化試料は再加熱によって完全な液相に変化する前に第一次、第二次の異状伸縮を示すことが明らかとなった。これに反して良質試料は第一次の異状伸縮を示さず第二次の異状伸縮を示したに過ぎない。

両試料の間に見られるこのような加熱伸縮特性の相違は素地の組成を異にするためであるとも考えられるが、前者は窯内で放冷され、後者は焼成後急冷された試料であるから、焼成後の冷却過程において受けた熱履歴の相違により、素地内に存在するガラス相の微構造に大きい差異を生じたためと考える。

特に劣化試料①,②,③,④に明らかのように第一次と第二次の異状膨脹はその発生する温度からプロトエンスタタイト²⁾の示す転移作用に基づく異状膨脹とは考えられない。従って、SK 16 に焼成したとき素地内に生成した融液(ガラス相)について考えれば、この融液はステアタイトの主要結晶であるプロトエンスタタイトと平衡の状態にある MgO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の融液である。この4成分系融液が過冷性に乏しい場合には徐冷を受ければ上記の平衡は低温において安定な平衡状態に達するために変移し、プロトエンスタタイトまたは他の結晶を晶出して新しい組成のガラス相(融液)が生成しなければならない。従って、この低温における平衡系が再加熱されたときに、新しいガラス相はその転移温度においてガラス試料の呈するような異状膨脹⁵⁾⁷⁾を示し、さらにその軟化点に達すれば液

相への転移が始まり、温度の上昇と共に次第に表面張力を増大して普通のガラス試料に見られるような収縮現象⁹⁾⁸⁾が現われるものと考えられる。もし、上記の軟化温度附近において平衡系の結晶が軟化を開始したガラス相中に溶解を開始すればガラス相の化学組成に変化を生じ、温度の上昇に伴う急激な粘度の低下が起らないので新しい組成のガラス相の表面張力には余り変化が起らないため急激な収縮現象は起らない。

このような状態は試料②と④において、第一次の異状膨脹の限界点附近において一般に純粋のガラスに見られるような急激な収縮が現われないことによって明らかである。しかしながら、温度の上昇に伴ない結晶の溶解が進行し、続いて溶解すべき結晶が減少すれば、ガラス相の粘度は低下し表面張力⁶⁾⁸⁾の増加によって試料は収縮しなければならない(ガラス糸⁸⁾の場合は長さに収縮が起ったとき径は太さを増すものである)。さらに温度が上昇して、冷却過程に晶出した結晶の溶解が完了すれば、試料の収縮はその限界点に達し、再び焼成終了時に存在したガラス相(融液)の組成に等しい状態に達して、再び第二次異状伸縮を現わす段階に入ることとなる。

また上記のように、マトリックス部分を構成するガラス相が焼成終了と同時に急冷を受ければ過冷して劣化試料に見られる第一次の異状伸縮を示さず、第二次の異状伸縮を示すこととなる。これは Fig. 1 に示した試料⑤の膨脹率曲線によって明らかである。

Table 1 によれば、収縮の限界温度は 1200°~1240°C の間にあるが、試料①,②,③,④について MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系平衡図⁴⁾を用いて検討すれば、その熔融温度の高い組成の試料(Table 3 参照)は明らかに高い収縮伸縮限界温度を示した。その他 Table 1 に示す伸縮率、異状膨脹率、収縮率等もこれと同様の傾向を示した。

なお本実験では、急冷した良質試料⑤はクリノエンスタタイトがプロトエンスタタイトに転移するためには発生すると考えられる異状膨脹は全く見られず、1000°~1200°C の間において直線的な膨脹を示したのみである。従って、ステアタイトの素地内に存在するプロトエンスタタイトは過冷する性質を有することが明らかである。

本実験の結果よりステアタイトの劣化現象は素地の化学組成と焼成終了後の冷却条件が不調和のときに発生するものと考えられる。特に劣化現象の大小は冷却過程において焼成終了時素地内に生成した融液(ガラス相)より晶出した結晶の晶出率の大小に支配されるものと推定した。

2) 再加熱による伸縮特性の変化 前項 1) で認められたように、ステアタイトの劣化現象の発生が冷

却過程におけるガラス相の再結晶化作用に基づく結晶の晶出率によるものとすれば、急冷した良質試料⑤についても焼成終了後窯内において徐冷すれば SMG 系試料と同程度の劣化現象を発生せしめることができない。また劣化現象を発生した試料の加熱膨脹率を測定したのち急冷して結晶の晶出を制御した試料を作り、その加熱膨脹率を測定すれば前者の場合と全く異なった伸縮曲線を示し、急冷試料⑤の異状曲線に近い状態を示さなければならない。

著者は上記の推論を確認する目的で、Fig. 1 に示した良質試料⑤と同一組成の素地を焼成後徐冷を行ない、新たな焼成試料を作製して、その加熱膨脹率の測定を行ない、その結果を Fig. 2 に示した。

本実験によって、前項 1) において良質のステアタイトであった試料⑤と同一組成の素地も上記のように異なる熱履歴を与えた場合に顕著な劣化現象を発生しステアタイトの劣化現象がその冷却速度に支配されるものであることを確認した。すなわち、ステアタイトの劣化現象は焼成後の徐冷によって発生することが明らかとなった。

Fig. 2 Influence of the repeated heatings on the thermal expansion of deteriorated steatite Bodies. ⑥ Heating once, ⑦ 2 times, ⑧ 3 times

Fig. 2 に示した曲線⑥は徐冷によって劣化した試料の加熱膨脹曲線であり、曲線⑦は試料⑥の測定温度を 1200°C に止め、炉内で急冷した後再測定を行なったときの曲線である。

劣化現象を示した試料⑥の場合は試料⑤ (Fig. 1) と同一組成であるにもかかわらず、予期したように顕著な第一次異状伸縮を示した。しかしながら 1200°C の加熱ではガラス相の増加は認められたがなお白色斑点がわずかに存在していた。このように、再加熱急冷によって劣化現象が減少したことは、ガラス相より晶出した結晶が再加熱によって再び残存するガラス相中に

溶解した結果である。

また試料⑦では第一次転移温度の上昇が認められた。これは試料⑥の加熱温度を 1200°C に止めたためと考えられるが、前記のように結晶の一部が残存ガラス中に溶解し、転移温度の高い新しい組成のガラス相が生成したことを示すものである。さらに試料⑦の伸縮曲線は 920°C 附近において試料⑥の曲線と交わり、この温度より低い温度の場合は試料⑥の曲線より高い伸脹率を示し、またこれより高い温度の場合には却って低い伸脹率を示した。なお次に説明する試料⑧の曲線と比較すれば試料⑦は室温より 1220°C までは高い伸脹率を示しているが、 1220°C 以上では収縮現象を起して却って低い伸脹率を示した。このように試料⑦は試料⑥と⑧の間における加熱伸縮特性を示し、劣化試料が再加熱急冷をすることによってさらに安定な良質試料の加熱伸縮特性に近づくことが明らかとなった。

また、試料⑦の測定後急冷したものは劣化現象を示す白色斑点が完全に消滅し、良質試料と同様の透光性を示した。この試料をさらに再加熱し、その伸脹率を測定した結果を Fig. 2 の曲線⑧ (試料⑧) に示した。この曲線は Fig. 1 に示した良質試料⑤の示す曲線によく類似している。

以上のように劣化試料⑥はその再加熱急冷を反覆することによって劣化しない良質ステアタイトの示す加熱伸縮特性を示すように変化した。従って再加熱急冷を行なうことによって劣化試料を良質試料に変化することが可能である。すなわち、ステアタイトの製造工場ではしばしば用いる再焼成による劣化製品の復活方法は、素地内のガラス相に現われた失透状態の消滅作業にほかならない。またこれは劣化状態にある相平衡を高温の相平衡に復帰せしめ、この状態をそのまま常温に過冷せしめる作業であると解釈することができる。

しかるに Hans Thurnauer¹⁾らの行なった実験はトンネル窯を用いて反復焼成を行なったので、冷却過程における急冷は全く不可能である。従って、却ってガラス相の失透作用を促進せしめ、素地内のメタ珪酸マグネシウムを成長せしめる結果になったものと推定する。もし、このとき急冷することが可能であれば、結晶粒子の大きさが、劣化作用を支配するとする結論には達しなかったであろう。

上記のように本実験の結果、ステアタイトの劣化作用は素地内に生成したガラス相の失透作用によって発生し、さらにこのガラス相より晶出した結晶と残存するガラス相との間にも相平衡の関係が成立するものと推論した。ただし、本実験ではガラス相より晶出した結晶が MgSiO_3 であるか否かについては検討しなかった。

3) 常温において劣化したステアタイトの加熱伸縮特性について

一般にステアタイトの劣化現象は試料の窯出し後に発生する場合が多いので、本実験では同一組成の試料を同一試験窯で焼成し同一熱履歴の試料を作り、窯出後の経過日数にしたがい劣化現象がどのような経過を経て進行するかを観察し、さらにこの経過日数とその加熱伸縮特性にどのような影響を及ぼすかを検討し、その結果を Fig. 3 に示した。

本実験における試料の常温劣化の進行状況について述べれば次の通りである。

Fig. 3 Influence of the various ageings at room temperature on the thermal expansion of steatite bodies. Age of specimens as following, ⑨-2 hrs, ⑩-16 days, ⑪-40 days.

焼成を終了した試料を窯内で放冷（やや徐冷）した後、同時に窯出しを行なった。このときの各試料はいずれも透光性を有する良質の試料であったが、室内に保存中経過日数を増すごとに僅ずつ透光度の減少することを観察し、窯出し後 16 日を経過したとき僅に白色斑点の発生を確認した。その後この白色斑点の数は次第に増加し、さらに斑点の大きさを増しつつ 40 日を経過したときほとんど試料全体が白色不透明に変化した。

Fig. 3 にこれらの試料の加熱伸縮曲線を示したが、曲線⑨は窯出し直後の膨脹率曲線である。また曲線⑩と⑪はそれぞれ窯出し後 16 日と 40 日を経過した試料の膨脹率曲線である。

曲線⑨は急冷した良質試料⑤の伸縮曲線によく類似しているが、第一次の転移温度を比較すれば曲線⑨の A 点の温度は Fig. 1 に示した曲線⑤の転移点より約 38°C 低い温度を示した。この現象は、試料⑨が窯内で放冷されたため急冷試料⑤よりも多くの冷却時間を要したので、焼成終了時の素地の相平衡が変移し、ガラス相に僅に再結晶化作用が現われ、残存するガラス相が僅に低温転移を示す組成に変化したためと考えられる。また曲線⑩は Fig. 2 に示した試料⑦の曲線に類似している。従って、試料⑩は窯出し後 16 日を経過する間に相平衡の変移が進行し、ガラス相の失透作

用がよく進行し、ちょうど劣化試料⑥を 1200°C に加熱した場合の試料⑦と同じ状態に達したことを示し、試料⑤ (Fig. 1) と試料⑥ (Fig. 2) の間における状態にあることが明らかである。けれども、反射顕微鏡検査の結果によればなお多くのガラス相の残存することが認められた。

曲線⑪は Fig. 2 の曲線⑥によく類似し、第一次および第二次の顕著な異状伸縮を示している。本曲線を曲線⑨、⑩と比較すれば第一次転移温度が極めて低くよく徐冷された劣化試料⑥ (Fig. 2) の場合とほとんど一致している。従って、試料⑪のガラス相は常温においてよく再結晶化し、残存するガラス相の組成が低温において転移する新たな組成に変化したことを示している。

本実験によって、ステアタイトは常温においても逐次失透し劣化現象が逐次進行することを確認した。またこのような常温劣化の発生する機構はよく徐冷されたステアタイトの劣化作用と一致することが明らかとなった。

さらに試料⑨、⑩、⑪について第一次および第二次の転移点の温度とその温度差を示せば Table 2 のようである。

Table 2. Temperature at the transformation points

Specimens	1st Transformation Point (A)	2nd Transformation Point (B)	Temp. Difference between (A) and (B)	Age of Specimens
⑨	1165°C	1200°C	35°C	2 hrs
⑩	1160°C	1220°C	60°C	16 days
⑪	1000°C	1250°C	250°C	40 days

Table 2 によれば第一次転移温度の差は試料⑨と⑩では僅に 5°C であるに対し、試料⑩と⑪では 160°C の大差を生じた。このような大きな差異を生じたとは窯出し後の経過日数を増すごとによって相平衡の変移が進み、素地内に生成したガラス相の転移点が降下したことを示すものであって、焼成終了直後素地内に存在したガラス相が常温において逐次結晶を晶出し、日数を増すごとに低温で転移するガラス相に変化したことを示している。従ってガラス相は日数の経過するに伴ない常温においても失透現象の進行することを示唆するものである。

また、第一次転移点と第二次転移点の温度差でも経過日数の増加と共に増加することが明らかであり、特に試料⑪では 250°C の大差を示した。これは試料⑪が常温において 40 日を経過したために他の試料に比較してはるかによく失透作用が進行したことを示すものである。

また Fig. 3 によって明らかなように各試料の組成が同一であるにもかかわらず、第二次転移温度が経過日数の増加と共に高くなったことは、常温において晶

出する結晶量が日数の経過とともに増加したため、膨脹率測定の場合における一定速度の温度上昇に対して上記のように晶出した結晶が再び残存するガラス中に溶解して、第二次の転移現象を出現するに必要な粘度を有するガラス相（融液）となるためには多くの時間と熱量を必要とするからであると考えられる。

上記のとおり、窯出し直後に全く劣化現象を示さないステアタイトであっても、その後の経過日数を増すにしたがい常温において

次第に劣化現象の進行する

場合があるのである。

このように常温において長時間を要して劣化する現象が一般のステアタイ

トに見られる劣化現象であるが、この場合もまた第一次焼成の際に素地内に生成したガラス相が冷却過程において失透するためである。しかるに、このような場合における失透作用の進行は試料が窯内にあるとき開始され、常温に達してもなお継続して進行するためであると考えられる。すなわち岩瀬、福田³⁾らによって示されたように一般に冷却過程において過溶解（Supersoluble）の状態にある系は準安定な状態（Metastable state）にあるのであるが、この場合の状態は最も安定な状態ではないが一種の安定系平衡に属する状態を呈しているのである。従って、系の温度が降下して一度失透作用が発生すれば準安定な状態にある相平衡は破れていわゆるラビル状態（Labile state）となり、この失透作用は系の安定化のために継続して進行するのである。すなわち本実験で、各試料が示した加熱伸縮曲線は各試料が室温において安定化しつつある途上の状態を加熱伸縮曲線の形で現わしたに過ぎない。

従って、ステアタイトの素地内に生成するガラス相が特に失透性に富むものであれば容易にラビル状態が成立し、ガラス相の失透作用は著しく進行することとなる。よって、ステアタイトの劣化現象には試料の化学組成もまた重要な関係を有することが推定される。

V. 劣化したステアタイトの化学組成

加熱膨脹率の測定実験の結果、ステアタイトの劣化現象には素地の化学組成もまた重要な関係があることを知った。著者は Fig. 1 で顕著な劣化現象を示した SMG 系試料が、化学組成上どのような関係にあるかを検討するために $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系平衡図⁴⁾を用いて各試料の基礎組成より 1460°C における融液の組成とその生成量を計算によって求め、これを Table 3 に示し、さらに MgO , BaO , Al_2O_3 成分と SiO_2 成分との関係を求めてこれを Table 4 に示し、ステアタイトの劣化現象と組成との関係について検討した。

Table 3 Chemical compositions of the deteriorated steatite bodies

Specimens	Foundamental composition (%)				Composition of liquid (%)				Total liquid at 1460°C (%)
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	BaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	BaO	
SMG-1	56.96	3.14	31.17	8.74	51.09	7.51	20.48	20.91	43.31
SMG-2	55.93	3.22	32.13	8.72	50.20	7.84	20.76	21.20	40.51
SMG-3	56.26	4.30	30.74	8.70	52.48	8.30	21.80	17.41	51.43
SMG-4	55.23	4.40	31.67	8.68	50.30	9.15	22.60	17.96	47.89

SMG 系の試料はさきに SK 16 (1460°C) の焼成で引砂に熔着したので各試料を SK 15 (1435°C) に焼成した。その結果、SMG-2, 4 は窯出し後 7 日目に白色斑点の発生を開始し、10 日目にはほとんど白色不透明に変化した。また SMG-1, 3 は前者とほとんど同時に白色斑点を発生し、逐次白色斑点を増加したが、前記の試料 SMG-2, 4 のように極端な劣化現象を示さなかった。

各試料が示した劣化作用の開始順位と劣化の進行速度の順位はよく一致し、いずれも SMG-2, 4, 1, 3 の順であった。しかるに上記の順位と Table 3 に示した基礎組成との関係について検討すれば、 MgO 成分の含有量の多いものが顕著な劣化現象を示すことが明らかである。また融液の組成については SiO_2 成分の少ない試料ほどよく劣化し、 SiO_2 成分の含有量について逆の関係にあることが明らかである。従って SiO_2 成分は Al_2O_3 を含む他の塩基性成分に対する酸性成分として劣化現象の発生に対して特に重要な成分であることを示唆している。

次に各試料について MgO , BaO , Al_2O_3 成分と SiO_2 成分との比を求め、これを各試料の示す塩基度（Basicity）と呼ぶことにした。

Table 4. Basicity of the specimens

Specimens	Body	Liquid (at 1460°C)	
	$\text{MgO}+\text{BaO}/\text{SiO}_2$	$\text{MgO}+\text{BaO}/\text{SiO}_2$	$\text{MgO}+\text{BaO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
SMG-1	0.70	0.81	0.96
SMG-2	0.73	0.84	0.99
SMG-3	0.70	0.75	0.91
SMG-4	0.73	0.81	0.99

Talbe 4 によれば、素地と融液の組成から求めた $\text{MgO}+\text{BaO}/\text{SiO}_2$ の値は、素地の場合には劣化順位とよく一致している。しかるに融液の場合には試料 1 と 4 とが同一値であるにもかかわらず劣化状態には顕著な相違があるので、劣化現象に密接な関係のある塩基度と考えることはできない。けれども $\text{MgO}+\text{BaO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の値は試料の劣化順位とよく一致している。従って、素地の組成から劣化現象を判定する場合は $\text{MgO}+\text{BaO}/\text{SiO}_2$ の値を知れば充分であるが、融液の場合には $\text{MgO}+\text{BaO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の値を知ることが必要である。

以上のようにステアタイトの劣化現象の大小は塩基度の大小によって判定することができるものであるから、もし安定度の高いステアタイトを得ようとするれば

SiO₂ 成分に富み、塩基度の小さい組成を選ばなければならぬ。このような関係は一般に塩基性に富むガラスや釉薬が極めて失透し易い事実と一致し、ステアタイトの組成が劣化現象に大なる関係のあることを示すものである。

結 言

本報では劣化したステアタイトの加熱伸縮特性について検討し、さらに顕著な劣化現象を示したステアタイトの化学組成について検討を加えてその結果を報告した。

加熱膨脹率を測定した結果、劣化したステアタイトは低温および高温において2回にわたる顕著な異状伸縮特性を示し、劣化しないステアタイトは高温においてただ1回の異状伸縮特性を示し、両者の特性に極めて顕著な相違のあることを明らかにした。

さらに、劣化しないステアタイトが W.R. Foster の指摘するメタ珪酸マグネシウムの転移温度(1100°C)において何等の異状現象も示さなかったことは、ステアタイトの素地内におけるプロトエンスタイトは急冷することによって過冷する特性があるものと推論した。

劣化試料が低温で示す第一次の異状伸縮曲線は再加熱後急冷することによって消滅し、またこれと反対に良質試料は焼成後徐冷することによって第一次および第二次の異状伸縮特性を示すようになることを明らかにした。従って、劣化試料の示す顕著な特性である第一次の異状伸縮曲線は試料を徐冷することによって発生するものであるから、ステアタイトは焼成後徐冷を受けることによって劣化することが明らかである。

また、劣化試料の示す第一次転移点と第二次転移点について検討を加え、第二次転移点はステアタイトの焼成終了時素地内に生成したガラス相(融液)の示す転移点に該当し、また徐冷によって素地の相平衡が変移し、これに伴ってガラス相(融液)に再結晶化作用が発生すれば、残存するガラス相は新しい組成となる。この新しい組成のガラス相の示す転移点が第一次の転移点に該当するものと推定し、ここにステアタイトの劣化現象は、素地内に生成した結晶とガラス相の相平衡の変移に伴ない発生する失透作用によって発生するものと推論した。しかしながら、本報では失透作用によって晶出する結晶がどのような種類のものでは

るかにについては検討を加えなかった。

またステアタイトの劣化現象は、一般に焼成を終り窯出しを行なったのちに発生する場合が多いのであるが、特に長時間を経過したのち劣化した試料の加熱特性について検討し、その特性が窯出し後短時間にして劣化したステアタイトと全く同様であることを確認し、窯内で放冷したステアタイトの相平衡は常温においても炉内にある場合と同様に変移することを指摘した。

また熱履歴が同一であっても、その組成が異なればそれぞれ異なった劣化現象を示すことを認め、さらに劣化現象の差異と基礎組成との関係を検討し、特に塩基度の高い組成の試料が劣化し易いことを明らかにした。

以上を総括すればステアタイトの焼成終了直後の素地中に共存する結晶とガラス相の間に成立する相平衡がそのまま保持されれば劣化現象は発生しない。けれども冷却過程において変移すれば劣化現象を発生し、その加熱膨脹曲線は異状な伸縮特性を示し、その傾向は塩基度の高いものほど大である。

従って、ステアタイトの劣化機構を解明するためには素地を構成する結晶とガラス相の相平衡に関する研究が最も必要であると考えらる。

本研究の遂行に当り終始貴重な助言を賜わった東京工業大学学長山内俊吉博士、東京工業大学教授河嶋千尋博士、同森谷太郎博士に対し深甚の謝意を表するとともに、本研究に協力された通産省名古屋工業技術試験所技官森田四郎、金岡繁人の両君に対し衷心より感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) Hans Thurnauer, A.R. Rodriguez. *J. Am. Ceram. Soc.*, **25** [15] 443-50 (1942)
- 2) W.R. Foster. *J. Am. Ceram. Soc.*, **34** [9] 255-59 (1951)
- 3) 岩瀬慶三. 砂鉄の研究, 289-90 (1942)
- 4) G.A. Rankin, H.E. Merwin. *Am. J. Sci.*, 4th Ser., **45**, 322 (1918); modified according to J.W. Greig, *ibid.*, 5th Ser., **13**, 1-44 (1927)
- 5) 窯業協会. 窯業工学ハンドブック, 855-56 (1952)
- 6) 上田清, 宮崎雄一郎. 硝子(上巻), 84-6(1957)
- 7) 同 上 186-91(1957)
- 8) Morey. *Property of Glass* 197-211 (1938)

(12/19/58 受付)