度の変動や、また再熱のくり返しによる単位格子の大きさの変動はないと考えられるが、実際にもそれらの変動はほとんど見られない。

V. 結 論

本研究結果より結論として主なものをあげるとつぎのようである。

1. ダイカルシウムシリケートの Si^{4+} に置換固溶し得る不純物成分として、それよりイオン半径のかなり大きい Al^{3+} や Fe^{3+} は、高温からの水冷によって β を常温で安定化することができる。しかし、これらが単独で α または α' を安定化させることはない。

2. Cr を 5 価イオンと仮定すると Cr^{5+} , V^{5+} , P^{5+} のイオン半径はいずれも Si^{4+} に近似し、置換モル数の少ないものは徐冷で β を、また多いものはやはり徐冷によってたやすく α を安定化させることができる。 β , α 格子の大きさはいずれもイオン半径の大きさに順に比例する。

Cr イオンは、本研究における実験的根拠から 5 価イオンとして Si^{4+} に置換することが認められた。 V^{5+} , P^{5+} などの作用との比較および置換量の多い範囲においての Cr, V, P の作用の類似点、同形な結晶の生成、また α 格子や β 格子の大きさの比較等から、Cr を 5 価イオンとして考えることが間違いでないことの確信を得た。また E.F. Osborn の新化合物なるものについては Cr, V, P 置換系においてそれと同形な化合物が認められ、Cr, V, P はいずれも同様な作用によって β や α を安定化するものであることがわかった。

3. B の作用は、 Si^{4+} に比べてイオン半径が小さいので、他のものとは異なった固溶形態をとっていることが想像される。また、これのみは α' を安定化するが、B により生成した α' や β 格子の大きさの固溶による変化は見られない。

4. Ti, Mn の安定化作用はほとんどないと考えてよく、安定剤としては効果のないものである。

5. Al, Fe, Ti, Mn 置換の場合に生成する τ についてはそれら不純物成分の固溶は全然認められなかった。

6. 不純物成分の固溶による β 格子の膨脹は、Nurse の説にもあるように、三軸いずれの方向にも同じように膨脹するのではなくして、 b 軸方向への膨脹が特に目立っている。 c 軸への膨脹はほとんど見られない。 Si^{4+} に比べてイオン半径の大きい Al, Fe が置換するときは、 b 軸方向の膨脹が特に大きく、 β として安定させるが、 Si^{4+} と近似したイオン半径をもつ Cr^{5+} , V^{5+} , P^{5+} は置換によって六方的な対称をもつ α を生成し、また Si^{4+} よりはるかに小さい B^{3+} は β から軸角のわずかな変移によってたやすく斜方晶 α' を安定させることができるが、これらの安定化作用は、A. Dietzel がイオン半径の関係から誘導した理論と一致している。

参 考 文 献

- 1) 山口悟郎, 鈴木一孝, 宮部久子, セメント技術年報 (XI) (1957)
- 2) E.S. Newman, L.S. Wells. *J. Res. Natl. Bur. Standards.*, **36**, 137-58 (1946)
- 3) H.M. Davis, S. Zefos. *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 302 (1943)
- 4) A. Dietzel, L. Tscheischvili *Ber. d. Keram. Ges.*, **30**, 151-54 (1953)
- 5) R.W. Nurse, Proc. of the 3rd International Symposium on the Chem. of Cement, London 59-90 (1952)
- 6) E.F. Osborn, F.P. Glasser, *J. Am. Cer. Soc.*, **41**, 358-67 (1958)
- 7) 山口悟郎, 宮部久子, 天野勝江, 小松進. 窯協, **65** [737] 99-104
- 8) G. Yamaguchi, H. Miyabe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 219-24 (1960)
- 9) 山口悟郎, 宮部久子. セメント技術年報, (XII) (1958), (XIII) (1959)
- 10) 桜井敏生, セメント技術年報, (XIII) (1959)
- 11) G.E. Seil, *J. Am. Ceram. Soc.*, **24** (1941)
- 12) M.D. Burdick. *J. Res. Natl. Bur. Stands.*, **25**, 475 (1940)
- 13) B. Phillips, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 413-23 (1959)
- 14) M.D. Burdick, *J. Phys. Chem.*, **46**, 747, 801 (1942), **40**, 587 (1943)

(1/18/61 受付)

カリ長石の熔融と白榴石問題

陶磁器素地の微構造に関する研究 (第 12 報)

浜 野 健 也

(東京工業大学地質鉱物教室)

Fusion of Potash Feldspar and the Leucite Problem Studies on the Microstructure of Porcelain Bodies, XII

By Kenya HAMANO

(Mineralogical Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Abstract

It is said that under the equilibrium condition, potash feldspar decomposes into leucite and melt at about 1150°C, which is within the temperature range for the firing of porcelain. Therefore, it is an important problem to know whether the leucite is actually formed in porcelain bodies containing potash feldspar during the firing process.

Potash feldspar specimens fired at 1150°~1450°C, or soaked at 1260°C for 4 hrs and kept at 1300°C for 10.5 hrs, were examined by means of polarization microscope and X-ray diffraction (Fig. 1.), but with a result that no leucite was detected in the fired specimens. Furthermore, specimens consisting of potash feldspar and quartz and -or kaolin were examined by the same way without being able to detect in their fired specimens either.

From the results obtained it was concluded that the potash feldspar does not decompose into leucite and melt, but melts completely into glass, so far as it is fired with the schedule used in the porcelain bodies.

The fact can be explained as follows: If the potash feldspar begins to melt at higher temperature than T_2 (Fig. 3 A), it does not decompose into leucite and melt which are coexisting in the most stable condition, but usually melts into a glass, the only one which is the next stable. These relations between the phases formed with temperature and time are inferred as Fig. 3 B.

The compositions of porcelain bodies containing potash feldspar are usually in the shadowing range of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ diagram (Fig. 4.). From the diagram it is apparent that the leucite is formed only in the very high potash feldspar bodies which are higher in K_2O than that of $N-Z$ line in Fig. 4. Therefore, in the porcelain bodies, leucite is hardly formed even if they are fired under the equilibrium conditions.

I. 緒 言

カリ長石が熔けてガラスになる過程についてはすでに報告¹⁾したが、Bowen ら²⁾はカリ長石は 1150°C 位³⁾で熔融相と白榴石とに分解熔融すると報告している。この温度は陶磁器の焼成温度範囲内にあるので、陶磁器を焼成する場合に、実際に素地中の長石がこのような分解熔融し、白榴石を生成するか否かという問題は陶磁器の焼成過程を考える上に興味ある問題である。この報告は特にこの問題について検討し、少なくとも陶磁器の焼成条件範囲内では白榴石は生成しないと考えられることを明らかにしたもので、その結果を総括して報告する。

II. カリ長石の熔融についての従来の報告

石川カリ長石は、すでに報告したように^{1), 4)}、1150°C 位から熔融し始め、1300°C 位までにほとんど熔け終り、少くとも顕微鏡で観察される範囲内では全く等方質なガラスになる。しかし前述のように Bowen ら^{2), 3)}によるとカリ長石は 1150°C 前後で熔融相と白榴石とに分解熔融するはずである。さらに文献について検討してみると、Norton⁵⁾ はカリ長石を 1230°C で 1000 分保ったものについて鏡検し、それが少量の熔け残った石英のほかはガラスのみから成ることを認め、仲井、深見⁶⁾ もガラスのみで白榴石を見出すことができず、Tuttle と Cook⁷⁾ は 1400°C で 3~12 時間保ったものについてX線回折を行い、それが完全に無定形物のみであると報告し、さらに Weymouth⁸⁾ も研究室や工場での処理条件下では白榴石は認められないと結論している。さらに磁器素地中の長石ガラス粒子中にもムライト結晶のほかには、一、二の明らかに誤解して推定されたと思われるもの^{9), 10)}を

除いて白榴石の存在を認めている報告はない。ではカリ長石は実際に分解熔融し、白榴石を生じるのであろうかという疑問が生じる。

III. 使用原料、処理および実験法

実験に使用したカリ長石は既報の実験に使用したものと同じ福島県石川産のものを精選したもので¹¹⁾、微斜長石約 90%、曹長石約 10% から成り、1~1.5% の石英、微量の黒雲母をとまなっている。石川珪石、関白カオリンも少量使用したが、これらの鉱物組成はすでに報告¹²⁾してあるので省略する。表-1 はこれら原料の化学成分を示す。

Table 1. Chemical compositions of raw materials used (%)

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Ishikawa Feldspar	0.29	64.67	19.51	0.16	0.28	0.53	9.75	4.29
Kanpaku Kaolin	18.7	40.4	40.6	0.3	0.1			
Hongkong Kaolin	11.96	48.42	36.79	0.39	0.03	0.05	1.23	0.93

これらの微粉末は 5% アラビアゴム水溶液少量を結合剤として加え、油圧式ハンドプレスにより約 850 kg/cm² の圧力で径 20 mm、厚さ約 5 mm の小円板状試験体に成形した後、第一段階として炭化珪素発熱体電気炉で、加熱速度 60°C/hr で 1150°~1450°C に焼成、また 1260°C で 0.5~4 時間保持した後、それぞれ直ちに炉外に出出して急冷した。

焼成した試験片は粉末とし、一部は偏光顕微鏡下で浸液法により観察し、また一部はガイガー計数管付きX線分光装置により回折を行なった。回折は銅対陰極を用い 30 kV, 10 mA で行なった。

IV. 長石熔融物についての検討

まず全試料粉末を入念に鏡検したが白榴石は全く認められなかった。白榴石の屈折率は 1.508, 1.509 で、カリ長石ガラスの屈折率 1.488 に比較的近く、複屈折は非常に小さい。それ故、もしこの結晶が小さいものであれば、存在するとしても顕微鏡下では認め難いということも考えられる。

Bowen ら²⁾の平衡状態図によれば、カリ長石の分解熔融点から数百度の範囲では相当量の白榴石を含んでいるはずである。それ故鏡検できない位に結晶が小さいとしても、量が多ければX線回折像は得られるのではないかと期待される。この目的で行なったX線回折の結果を図-1 に総括して示した。長石の回折線は 1220°~1240°C で急に弱くなり、1280°C ではわずかに認められるのみとなり、長石が急速に熔けていることがわかる。この結果はすでに報告した顕微鏡観察結果と一致している。そして 1300°C 以上に焼成した試料、1260°C に 4 時間保持した試料には全く回折線が認められず、結局白榴石の存在は認めることができなかった。

Bowen ら²⁾によればカリ長石熔融物中に白榴石が認め

られるような大きさに発達するには数日から 1 週間位の長時間を要するようである。しかしこの時間は温度が高くなると急に短くなる。また一方高温度になると白榴石の生成量が減少する。また白榴石の存在する温度範囲はカリ長石にソーダ長石が加わる程狭くなり、同時に温度も低くなる。これらの点を考慮して、平衡状態では相当量の白榴石が存在すると考えられる温度として 1300°C、保持時間も陶磁器焼成時の条件を考えて 10.5 時間を選び、再度検討することとした。

試験片は前項の場合と全く同じで、ただ結合剤としては蒸留水のみを用いた。この試験片を上記によって熱処理したものについてまず入念に鏡検したが、この場合にも遂に白榴石と認められるものは全く見出すことができず、さらにX線回折結果(図-1 に併記)からも全く回折線が認められず、白榴石の最強線の附近にもバックグラウンドの高まりはなく、結局微細な白榴石もX線で検出される量は存在しないことが明らかとなる。

結局、普通の陶磁器焼成の条件下ではカリ長石熔融物中に、顕微鏡やX線に認められるような白榴石は、少くとも生成しないと結論できる。

V. 石英、カオリン添加の影響

長石単味の加熱物中には白榴石は認められなかったが、これを陶磁器素地に配合する場合に共存する石英やカオリンの影響についても検討する必要がある。試験片はまず下記の 2 系列に配合し、前述と同じように成形し、1300°C に 3 時間保持して焼成した後、X 線回折を行なった。

カリ長石-石英系は

石川長石 97 95 90 85 80 75%

石川珪石 3 5 10 15 20 25

カリ長石-カオリン系は

石川長石 95 90 85 70 50%

関白カオリン 5 10 15 30 50

(1) カリ長石-石英系 ガラスによるバックグラウンドの山のほかは、いずれの試料にも石英の回折線のみが認められ、長石はもちろん、白榴石もクリストパライトも全く認めることができない。試料の石英添加量と焼成試料の石英の(100)と(101)面の回折線の強さとの関係は図-2 の通りで、石英の添加量に正比例して熔け残っている石英量が増加することがわかる。

(2) カリ長石-カオリン系 この系の回折線も非常に単純で、ガラスの存在によるバックグラウンドの山のほかには、カオリン添加量 10% 位から、その量に比例して強くなるムライトの回折線が認められるのみで、ほかに何の回折線も認められず、結局この系にも白榴石は認められない。

(3) カリ長石-石英-カオリン系 さらにカリ長

Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of potash feldspar fired, and unfired.

Fig. 2. Intensity of diffraction of quartz of specimens consisting of feldspar and quartz, fired at 1300°C for 3 hrs.

石に石英，カオリンの両者を添加した場合についても簡単に検討した。配合はカリ長石を 10% 間隔で石英，カオリン両者で置換したもので，成形法などは前述の場合と全く同じであり，焼成は電気炉で 1400°C で 3 時間保持して行なった，焼成素地を同じように検討したが，この三成分系素地のいずれにも石英，クリストバライト，ムライトなどのほかには X 線回折結果からも鏡検結果からも白榴石は全く見出すことができなかった。

VI. カリ長石の熔融についての考察と総括

以上の結果からカリ長石の熔融過程を総括して考察してみよう。カリ長石は 1150°C 位に加熱されると粒子の

表面や劈開，亀裂面に沿って熔け始め，初め徐々に，1250°C 位からは急速に熔け，粒子はこの熔融相によって次第に井桁状に分断され，1300°C 位でほとんど完全に熔け終る。

熔融物中に熔け残っているカリ長石は熔融するまで光学的に認められるような変化を示さない，そしてその熔融物中には，平衡状態下では生成するはずの白榴石は，普通の陶磁器焼成の温度，時間の範囲内では，少くとも X 線や顕微鏡に認められる状態では存在していない，平衡状態から推定される白榴石の生成量は相当に多いはずである。それ故もし普通結晶と考え得る程度の微小な配列でもあるならば回折線を認めるはずであるが，ブロードな回折線はもとより，バックグランドの山も白榴石の最強回折線の位置には認められない，それ故長石熔融物中には微小な白榴石も，結晶と考えられる大きさでは存在せず，完全なガラスのみから成っていると考えるべきである。

このようなカリ長石の熔融状態を状態図を用いて検討してみる。まず実験に使用した長石の成分から，その分解熔融温度，熔融完了温度を求め，さらに各相の蒸気圧関係を推定すると図-3A のような温度-蒸気圧曲線が得られる。この A 図について考えてみるに，平衡状態でカリ長石を加熱して行く場合にはその分解熔融温度 T_1 において長石は白榴石と熔融相とに移るはずである。しかし平衡状態からずれて， T_1 ではカリ長石の熔融が始まらず，カリ長石と熔融相との蒸気圧曲線の交点に相当する T_2 以上の温度，実験結果からは 1150°C になって長石が熔け始めると，熔融相と白榴石とが共存している最安定な状態にならず，次に安定な熔融相のみの状態になるということが考えられる。もしこれを長時間加熱すると，Bowen ら²⁾ によって報告されているように，最も

安定な熔融相と白榴石とが共存している状態になるものと思われる。これらの相関係を，さらに時間を函数として推定してみると図-3B のようになる。

さらにカリ長石に石英，カオリンを 1 種または 2 種添加した場合にも普通の陶磁器焼成の温度，時間の範囲内ではやはり白榴石は生成しない。この関係をまた $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系平衡状態図図-4 について考えてみる。普通の陶磁器の組成は A 点を中心として斜線を付した範囲に入る。今素地の成分がムライト Z-三成分共融点 M より SiO_2 側にあるとすると，この素地を加熱して行く場合には 985±20°C になると

Fig. 3. Phase relations of potash-feldspar.

Fig. 4. System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

M組成の共融物を生じ、カリ長石がまず熔け終った後、温度の上昇とともに熔融物の組成は SiO_2 -ムライト境界線に沿って変化し、ついで SiO_2 が消失して素地はムライトと熔融物が共存する状態になる。素地の成分がもう少し高 K_2O 質でM-Z線とN-Z線の間にある場合には同じようにM組成の共融物を生じ、次いでまず SiO_2 が熔け終った後、熔融物の組成はカリ長石-ムライト境界線に沿って変化し、ついでカリ長石が消失して素地はムライトと熔融物が共存する状態になる。しかしさらに素地が高 K_2O 質でN-Z線より K_2O 側にある場合を考えると、この場合には前述の熔融物の組成がカリ長石-ムライト境界線に沿って変化するところまでは同じであるが、その変化がNに達すると、ここでカリ長石が消失

し、代わって白榴石が現われ、白榴石-ムライト境界線に沿って熔融物の組成が変化していくことになる。しかしこの素地の成分は前述のように著しく高 K_2O 質で実際このような成分範囲に入る陶磁器素地はほとんど無いといえる。結局普通の陶磁器素地の場合には準安定状態下ばかりでなく、平衡状態下でも白榴石は生成しないことになる。

以上の結果を総括すると、普通の陶磁器焼成に用いられるような条件範囲内では長石は直接熔けてガラスとなり、白榴石を生ずることはなく、また普通の陶磁器素地中の長石の場合にも白榴石を生ずることはない結論できる。

付記 本研究を実施するにあたり種々指導を賜った本学山田久夫教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 浜野. 窯協, **64** [726] 167 (1956)
- 2) G.W. Morey, N.L. Bowen. *Am. J. Sci.*, 5th Series, **4** [19] 1 (1922)
- 3) J.F. Schairer, N.L. Bowen. *Am. J. Sci.*, **245** [4] 193 (1947)
- 4) 浜野. 窯協, **64** [731] 236 (1956)
- 5) C.L. Norton. *J. Am. Ceram. Soc.*, **14** [3] 192 (1931)
- 6) 仲井, 深見. 工化, **38** [7] 810 (1935)
- 7) M.A. Tuttle, P.L. Cook. *J. Am. Ceram. Soc.*, **32** [9] 279 (1949)
- 8) J.H. Weymouth, W.O. Williamson. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **52** [6] 311 (1953)
- 9) 重宗. 窯協, **35** [420] 615 (1927)
- 10) G.R. Shelton. *J. Am. Ceram. Soc.*, **31** [2] 39 (1948)
- 11) 浜野. 窯協, **63** [712] 432 (1955)
- 12) 浜野. 窯協, **65** [740] 193 (1957) (1/26/61 受付)

ガラスタンク窯の素地流れに及ぼす加熱条件の影響

功 刀 雅 長・高 橋 克 明・沢 井 郁 太 郎

(京都大学工学部) (岡山大学工学部)

Studies on the Flow of Molten Glass in a Glass Tank by Model Techniques

By Masanaga KUNUGI, Katsuaki TAKAHASHI and Ikutarô SAWAI

(Department of Ind. Chem., Kyoto University, Kyoto)

Abstract

A model of a bridge-wall tank was made from plastics to the scale 1/50. Molten glass was replaced by 82% glycerin and its flow in the model under conditions satisfying as far as possible the law of similitude was studied by the following method. Grains of plastics covered with aluminium powder, whose specific gravity was made as nearly as possible the same as that of glycerin, were introduced as tracer. Illumination with a thin sheet of light across the tank made the motion of the tracer particles visible, and the velocity distribution in the flowing glycerin was estimated from photographic records of the tracks. The tempe-