論文・Paper

カルシウム燐酸塩とアルミノ珪酸塩との固体反応

市 古 忠 利

(鳴海製陶株式会社)

ボンチャイナの焼成過程を究明するための基礎資料を得ることを目的に、カルシウム燐酸塩とアルミノ珪酸塩との固体反応において、主として拡散成分と拡散方向を白金マーカー法と EPMA で決定し、また反応による各種結晶相生成過程を粉末 X 線回折法で調べた。

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から生成した $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ はその燐酸成分の一部が、また水酸アパタイトはその石灰成分の一部がそれぞれアルミノ珪酸塩中に拡散して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に変化した。生成した $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は固相反応ではアルミノ珪酸塩と反応せず構造変化は認められなかった。固相反応において拡散成分のうち燐酸成分は粘土鉱物中に拡散してその融解を促進し、また石灰成分は同様に粘土鉱物中に拡散してアノーサイトを生成した。拡散は被拡散物質の結晶構造の影響を受け、カオリナイトが最も拡散を受け易かった。石灰成分と粘土鉱物の反応によるアノーサイトの生成における初期生成反応性はパイロフィライト、セリサイトがカオリナイトより優れていた。(3/4/1977 受付)

Solid State Reactions of Calciumphosphates with Aluminosilicates

Tadatoshi ICHIKO

(Narumi China Corporation, Nagoya-shi, 458)

In order to collect fundamental data on mechanism of vitrification occurring in bone china bodies during firing, solid state reactions of calciumphosphates with aluminosilicates were investigated. Pt-marker method and EPMA method were used for examining the species and diffusing direction of diffusive elements, and X-ray diffraction method was also used for determination of crystalline phases formed in the reaction.

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ which was a decomposition product of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ released a part of its P_2O_5 -component and made it diffuse into the aluminosilicate layer, while the remainder was transformed into $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Hydroxyapatite released a part of its CaO-component and made it diffuse into aluminosilicates, while the remainder was also transformed into $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. The $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was not reacted with aluminosilicates in solid state reaction and persisted stably in it. The diffusion might be affected appreciably by crystal structure of host-minerals, and the clay minerals were more reactive than the other aluminosilicates. In the solid state reactions, P_2O_5 -component and CaO-component preferentially diffused into the clay minerals and the former facilitated melting and the latter reacted with the clay minerals and formed anorthite. Kaolinite was much more reactive than the other clay minerals. In the case of forming anorthite, pyrophyllite and sericite were more reactive with CaO-component than kaolinite.

[Received March 4, 1977]

1. 緒 言

ボンチャイナの焼成過程を究明するための基礎資料を得ることを目的として実験を進めている過程で、カルシウム燐酸塩の二三のタイプと、主に粘土鉱物を中心に数種のアルミノ珪酸塩との間で特徴ある固相反応が認められた。カルシウム燐酸塩とアルミノ珪酸塩との固相

反応については既に著者ら^{1),2)}も一部反応温度と生成結晶相の関係を報告したが、その他には余り研究されていないようである。本研究は基礎的知見を得る目的で燐酸水素カルシウム二水塩-アルミノ珪酸塩系、燐酸三カルシウム-アルミノ珪酸塩系、水酸アパタイト-アルミノ珪酸塩系の三種の系についての固相反応を検討し、主とし

てその間で起こる拡散について考察したのでその結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

カルシウムリン酸塩として、リン酸水素カルシウム二水塩 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 以下 CHPH と略記), リン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 以下 C_3P と略記), 水酸アパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, 以下 HAp と略記) を, またアルミノ珪酸塩として, カオリナイト, セリサイト, パイロフィライト, 長石と, 他に石英とアルミナを使用した。

CHPH は, 和光純薬特級試薬を使用し, C_3P および HAp は CHPH と CaCO_3 (沈降製, 和光純薬特級試薬) から 1100°C 加熱により乾式合成したものを使用した^{3), 4)}. カオリナイトは北海道勢多産のカオリンの水産物で極微量のアナターゼと石英の微粒子を含むのみの六角板状結晶である。セリサイトは愛知県振草産のセリサイトの水産物で高純度である。パイロフィライトは韓国莞島産の原石の粉砕物で石英の混在が認められる。長石はインド産カリ長石の粉砕物でマイクロクリーン-アルバイットのパーサイトと微量のオルソクレスである。これらの試料は既報¹⁾と全く同一のものをういたので調製法などの詳細は省略し, 成分の比較のために化学分析値のみ表 1 に示した。石英として和光純薬特級試薬の沈降製無水珪酸を使用した。X 線回折では α -石英であった。アルミナはアルコア社製 99.99% 純度の α -アルミナを使用した。

アルミノ珪酸塩系試料の窒素ガス吸着による BET 法

Table 1. Chemical composition of the raw materials (wt%).

	Tokachi kaolin	Furikusa sericite	Wando pyrophyllite	Indian potash-feldspar
SiO_2	46.21	47.85	73.09	65.33
TiO_2	1.00	0.40	0.46	—
Al_2O_3	38.09	33.71	21.95	18.72
Fe_2O_3	0.37	1.42	0.13	0.06
CaO	0.08	0.33	0.06	0.11
MgO	0.06	0.68	<0.01	—
K_2O	0.14	9.59	0.06	12.07
Na_2O	0.03	0.50	0.12	2.78
Ig. loss	14.05	5.12	4.11	0.39
Total	100.03	99.60	99.98	100.06

Table 2. Specific surface area determined by BET method.

	Specific surface area (m^2/g)
Tokachi kaolin	15.53
Furikusa sericite	5.36
Wando pyrophyllite	10.50
Indian potash-feldspar	2.10
quartz	0.52
alumina	9.02

Fig. 1. Grain size distribution of the raw materials.

1: Tokachi kaolin, 2: Furikusa sericite, 3: Wando pyrophyllite, 4: Indian potash-feldspar, 5: Quartz, 6: Alumina.

比表面積の測定結果を表 2 に示し, これと対比するために沈降法による粒度分布測定結果を図 1 に示した。

2.2 結晶相生成過程の X 線法による定性的検討

CHPH, C_3P , HAp の各々をアルミノ珪酸塩試料の各々に, それぞれ 50 wt% 加えて自動乳鉢で 1 時間乾式混合を行った。この混合粉末を電気炉で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し, あらかじめ行った DTA, TGA の検討結果に基づく各々の所定温度まで加熱後炉外空气中で急冷を行い, 粉末 X 線回折法により生成結晶相の推移および生成量の変化を, 各結晶相の最強ピーク強度の変化から定性的に調べた。

2.3 拡散性の吟味

各原料間での成分の拡散は白金マーカー法で調べた。錠剤は図 2 に示した順序で作製した。まずアルミノ珪酸塩試料の各々を $800 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で $20 (\phi) \times \text{約 } 10 (\text{高}) \text{ mm}$ にプレス成形し (A), 直径 0.1 mm の白金線のループを境界を正しく示すように設置後 (B), カルシウムリン酸塩試料粉末を入れ $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で総合 $20 (\phi) \times \text{約 } 20 (\text{高}) \text{ mm}$ にプレス成形し (C) 2 層錠剤を作製した。この 2 層錠剤は加熱中の接着状態を良くするために, 10 g の荷重をかけた状態でマッフル電気炉内にセットし, 1150°C , 1250°C , 1300°C の各温度に加熱し, 各々 1 時間保持後炉内放冷した。この加熱試料はエポキシ樹脂中に包埋し, 固化後図 2 の D に示したような断面を作製し, EPMA による測定を行った。さらに断面の薄片を作製し, 偏光顕微鏡で生成結晶相の状態を調べ

Fig. 2. The diagram showing the process of making tablet.

た。さらに錠剤の境界面に対して平行に切断研磨面を繰返し作製し、X線回折法で生成結晶相の変化を定性的に調べた。

3. 結 果

3.1 X線による結晶相生成過程の検討

カルシウムリン酸塩とアルミノ珪酸塩系試料の各々の等重量混合物を 2.2 の方法で各種結晶相の生成過程について調べた結果をまとめて、それぞれ CHPH との系については図 3 に、 C_3P との系については図 4 に、HAp との系については図 5 に示した。

図 3 の CHPH の 500°C 以下の変化については既に報告した¹⁾ように $CaHPO_4$ を経て $\gamma-Ca_2P_2O_7$ (以下 $Ca_2P_2O_7$ を C_2P と略記) に変化している。 C_2P と粘土鉱物との反応では C_2P から P_2O_5 相当成分を放出して $\beta-C_3P$ に変化し、粘土鉱物の融解が促進されている。粘土鉱物のうちではカオリナイトとの反応が最も進行が速く、ついでセリサイト、パイロフィライトの順に反応速度は遅くなっている (図 3-a, b, c)。長石とは固相反応は明確には認められず、長石の融解に伴って C_2P の C_3P 化が進行している (図 3-d)。石英とは固相反応は明確には認められず、1400°C まで液相の生成はなかったが、

Fig. 3. The diagram showing the phase constitutions of the $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -aluminosilicates system during heating.

$\gamma-C_2P$: $\gamma-Ca_2P_2O_7$, $\beta-C_2P$: $\beta-Ca_2P_2O_7$, $\beta-C_3P$: $\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-C_3P$: $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, K: kaolinite, Mk: metakaolin, Sp: spinel, M: mullite, Cr: cristobalite, L: liquid, S: sericite, Ds: dehydrated sericite, Le: leucite, Py: pyrophyllite, Q: quartz, Dpy: dehydrated pyrophyllite, Mi: microcline, Ab: albite, Or: orthoclase, Al: alumina, AP: $AlPO_4$.

a: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -kaolinite, b: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -sericite, c: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -pyrophyllite, d: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -feldspar, e: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -quartz, f: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -alumina.

Fig. 4. The diagram showing the phase constitutions of the $Ca_3(PO_4)_2$ -aluminosilicates system during heating.

$\beta-C_3P$: $\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-C_3P$: $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, K: kaolinite, Mk: metakaolin, Sp: spinel, M: mullite, L: liquid, S: sericite, Ds: dehydrated sericite, Le: leucite, Py: pyrophyllite, Q: quartz, Dpy: dehydrated pyrophyllite, Mi: microcline, Ab: albite, Or: orthoclase, Al: alumina.

a: $Ca_3(PO_4)_2$ -kaolinite, b: $Ca_3(PO_4)_2$ -sericite, c: $Ca_3(PO_4)_2$ -pyrophyllite, d: $Ca_3(PO_4)_2$ -feldspar, e: $Ca_3(PO_4)_2$ -quartz, f: $Ca_3(PO_4)_2$ -alumina.

1200°C 付近からクリストバライトの生成と一部 C_2P の C_3P への変化が認められた (図 3-e)。アルミナとは 1050°C 付近から C_2P の C_3P への変化に伴いアルミナの一部がリン酸と反応してリン酸アルミニウムを生成した (図 3-f)。

図 4 の C_3P との反応の結果にはいずれの場合も固相反応が起こったと考えられる明らかな結果は認められなかった。しかし C_3P とアルミノ珪酸塩が熔け始める温度の低下が認められた。一方石英とアルミナとは反応は認められなかった。

図 5 の HAp との反応では粘土鉱物との反応で約 1000°C 以上で HAp の CaO 相当成分の放出に相当する C_3P 化と、さらにアノーサイト生成が認められた (図 5-a, b, c)。またアノーサイトの生成反応はカオリナイトが最も早い時期に始まるが、初期反応速度はパイロフィライト、セリサイトが急速であった。長石との反応でも C_3P の生成とアノーサイトの生成が認められたが、長石の融解によるアノーサイトの再結晶化によるものか固相反応によるものかは明らかにできなかった (図 5-d)。石英およびアルミナとは反応は認められず、1100°C 付近から HAp の $\beta-C_3P$ と $Ca_3P_2O_9$ (以下 C_4P と略記) への分離のみが認められた (図 5-e, f)。

Fig. 5. The diagram showing the phase constitutions of the hydroxyapatite-aluminosilicates system during heating.

HAp: hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), $\beta\text{-C}_3\text{P}$: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-C}_3\text{P}$: $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, C_4P : $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, K: kaolinite, Mk: metakaolin, An: anorthite, M: mullite, L: liquid, S: sericite, Ds: dehydrated sericite, Py: pyrophyllite, Dpy: dehydrated pyrophyllite, Q: quartz, Cr: cristobalite, Mi: microcline, Ab: albite, Or: orthoclase, Le: leucite, Al: alumina.

a: hydroxyapatite-kaolinite, b: hydroxyapatite-sericite, c: hydroxyapatite-pyrophyllite, d: hydroxyapatite-feldspar, e: hydroxyapatite-quartz, f: hydroxyapatite-alumina.

3.2 固相反応における拡散

CHPH, C_3P , HAp の各々とアルミノ珪酸塩系試料の固相反応における拡散成分を白金マーカ法で調べた。図 6, 7 に CHPH-アルミノ珪酸塩系についての EPMA による線走査の結果を示した。CHPH とカオリナイトの反応では図 6-A と図 7 に示したように明らかに燐成分のカオリナイト側への拡散が認められた。固相-液相反応では EPMA の線走査の結果から石灰成分のカオリナイト側への拡散も認められた。セリサイト、パイロフィライトとの結果もカオリナイトに類似した結果を示しているが、拡散成分の拡散量はいずれもカオリナイトより少なかった。長石との反応は固相間では認められず (図 6-B), 長石の熔融に伴う液相の発達に伴って、石灰成分と燐成分が長石側へ拡散している。石英との反応は図 6-C に示したように認められなかった。アルミナとは図 6-D に示したように燐成分のアルミナ側への拡散が認められ、アルミナ側接触面に AlPO_4 の生成が X 線回折により認められた。CHPH 側の変化は上述したように粘土鉱物とアルミナへの燐成分の拡散により C_3P が生成し、接触面に近いところでは C_3P のみが存在し、接触面から離れるに従い C_2P と共存し、ついには未反応と推測される C_2P のみの存在層が認められた。図 8 はカ

Fig. 6. EPMA scans for $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -aluminosilicates contact.

オリナイトとの反応により生成した C_3P の樹枝状結晶の偏光顕微鏡写真である。1300°C では約 0.1 mm に層は発達した。長石の場合は固相-液相反応による C_3P のみの層は認められず、接触面から C_3P と C_2P の共存

Fig. 7. EPMA photographs of back-scattered electron image and X-ray images of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -kaolinite contact in the specimen heated at 1150°C for 1 h.

Fig. 8. Polarization microphotograph of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -kaolinite contact in the specimen heated at 1300°C for 1 h.

層から C_2P 層への変化が認められた。石英とは反応がなく、従って C_2P 層のみが存在した。

図 9 には C_3P -アルミノ珪酸塩系についての EPMA の結果を示した。図 9-A, B に代表されるように、この系においては固相反応による成分移動は認められなかった。

図 10 には HAp -アルミノ珪酸塩についての EPMA の結果を示した。 HAp は図 10-A に代表されるようにカオリナイト、セリサイト、パイロフィライトとの間で石灰成分の粘土鉱物側への拡散が起こっていることが認められ、粘土鉱物側でのアノーサイト生成が X 線回折によって認められた。また長石とは図 10-B に示したように固相反応での石灰成分の拡散は認められなかったが、長石熔融化に伴う固相-液相反応下で石灰成分の長石側への拡散が認められた。石英、アルミナとの間には図 10-C で代表されるように固相反応による成分移動は認められなかった。また HAp とアルミノ珪酸塩との反応で固相-液相下の反応では石灰成分の他に燐成分の液相への拡散が認められた。

HAp 側の変化は固相反応による石灰成分の拡散により HAp は C_3P に変化し、 CHPH の場合と同様に接触面付近に C_3P の層を形成し、接触面から離れるに従って HAp が共存し、 HAp のみの層に移行している。また HAp は温度が上昇 (約 1300°C 以上) すると

Fig. 9. EPMA scans for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -aluminosilicates contact.

C_4P と C_3P に分離した。固相-液相間による石灰成分と燐成分が拡散する場合は C_3P のみの層は存在せず、 C_3P と HAp の共存になり、これも CHPH の場合と類似した傾向を示した。

4. 考 察

4.1 CHPH とアルミノ珪酸塩における固相反応

CHPH とアルミノ珪酸塩との反応では粘土鉱物およびアルミナとの間に固相反応による成分移動が認められた。すなわち C_2P とカオリナイト、セリサイト、パイロフィライトの脱水物およびアルミナとの間の燐酸成分の拡散である。この現象は既報⁷⁾で燐酸成分の移動の推測で一部報告しているが、本実験により実証されたことになる。

Fig. 10. EPMA scans for hydroxyapatite-aluminosilicates contact.

C₂P から拡散する磷酸成分は被拡散物質の結晶構造の違いによって反応に差異が生じていると考えられる⁵⁾. すなわち化学成分的に類似しているセリサイトと長石では固相反応でセリサイトに反応が認められ、長石に認められないことから、粘土鉱物に代表される層状珪酸塩への拡散が推測でき、さらにカオリナイトとパイロフィライトは共にアルミナ-珪酸系層状珪酸塩であるが、1:1型構造のカオリナイトの方が、2:1型構造のパイロフィライトより反応性が大きく、結晶構造の違いが反応に影響することが推測できる. 磷酸成分の拡散の違いをタイプ分けすると図11に示すようになる. タイプBのアルミナは別として、タイプAについては上述したように被拡散物質の結晶構造の違いにより反応はカオリナイトが最も大きく、セリサイト、パイロフィライトはやや劣っている.

カオリナイトの脱水物であるメタカオリンの単位胞中

Fig. 11. The diagram showing the type of reactions for $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -aluminosilicates system. CHPH: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C₂P: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, C₃P: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. As: unfired, Bs: solid state reaction, Cs: solid-liquid reaction.

の原子の配列様式は $\text{O}_6\text{Si}_4\text{O}_6\text{Al}_2\text{O}_6^{6)}$ でさらに 1000°C 付近では一部 Si-Al スピネルの生成が認められ、この生成に伴って SiO_2 成分が放出される.

一方パイロフィライトは脱水によって $\text{Al}(\text{O},\text{OH})$ 八面体が僅かに再配列されるだけでその単位胞中の配列様式は $\text{O}_6\text{Si}_4\text{O}_5\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_6^{7),8)}$ であり、その構造はメタカオリンよりも安定と考えられる⁵⁾. またセリサイトは層間イオンの相違はあるけれど、基本構造はパイロフィライトに類似している. 従ってこの被拡散物質の構造の安定性の相違が反応性に影響していると推測できる.

4.2 HAp とアルミノ珪酸塩における固相反応

HAp とアルミノ珪酸塩の固相反応は CHPH の場合と同様に粘土鉱物に代表される層状珪酸塩との間に認められた. HAp との反応をタイプ分けすると図12に示すようになる.

HAp から拡散する石灰成分は 4.1 の記述と同様に被拡散物質の構造の相違によってその反応性は影響を受けているようである. 石灰成分の拡散の開始時期については 4.1 で述べた構造の相違によりカオリナイトが比較的早くから反応しているが、初期反応における反応性は傾向を異にしているようである. すなわち拡散成分である

Fig. 12. The diagram showing the type of reactions for hydroxyapatite-aluminosilicates system. HAp: hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), C_3P : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, C_4P : $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, An: anorthite, As: unfired, Bs: solid state reaction, Cs: solid-liquid reaction.

石灰成分は被拡散成分である粘土鉱物の脱水物と反応してアノーサイトを生成するのであるが、この場合、井上らの石灰とディッカイト、パイロフィライトの固体反応の報告⁵⁾で、被拡散物質とアノーサイトの間の結晶学的関連において、よりアノーサイトの原子配列に近い構造を持つものが石灰成分を捕捉しやすく、パイロフィライトが反応性に優れていると言っていることから、本研究の場合も同様にパイロフィライト、セリサイトがカオリナイトより初期反応の反応性が優れていたものと推測できる。

4.3 アルミノ珪酸塩中でのカルシウム燐酸塩の熱安定性

CHPH, C_3P , HAp の各カルシウム燐酸塩とアルミノ珪酸塩との反応の検討の結果、CHPH は C_2P に変化した後、アルミノ珪酸塩中およびアルミナに燐酸成分の一部が拡散し、 C_3P に変化し¹⁾、また HAp もアルミノ珪酸塩中に石灰成分の一部が拡散し、 C_3P に変化している³⁾。また C_3P は反応によって構造変化をしていない。 C_2P , C_3P , HAp はいずれも単独では熱的に安定な結晶であるが^{1), 4)}、層状珪酸塩との共存下では C_2P および HAp は熱的に安定性を失い、それぞれ固相反応下で燐酸成分

又は石灰成分の一部を放し、 C_3P に変化するようであり、 C_3P が最も安定な構造を持っていることが推測される。

5. 総括

カルシウム燐酸塩とアルミノ珪酸塩との固相反応における拡散成分の拡散方向を白金マーカー法で決定し、また各配合物の反応を粉末X線回折法で調べ結晶生成の変化を調べた。

得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 燐酸水素カルシウム二水塩はピロリン酸カルシウムに変化後、層状珪酸塩側に燐酸成分を一方拡散させ、燐酸三カルシウムを生成する。

(2) 水酸アパタイトは層状珪酸塩側に石灰成分を一方拡散して燐酸三カルシウムとなり、石灰成分は被拡散物質と反応して、粘土鉱物の場合はアノーサイトを生成する。

(3) カルシウム燐酸塩はアルミノ珪酸塩中では燐酸三カルシウムが熱的に最も安定な結晶構造であると推定できる。

(4) 拡散による拡散成分の反応性は被拡散物質の結晶構造の影響を受ける。燐酸成分の拡散はカオリナイトが優先し、反応性も大きい²⁾、石灰成分の拡散は拡散の開始温度はカオリナイトが早い³⁾、初期反応の反応性はパイロフィライト、セリサイトの方が大きいようである。

謝 辞 本研究に発表の機会をいただいた鳴海製陶(株)石原専務取締役をはじめ関係の方々に感謝の意を表します。また研究をまとめるにあたり終始御指導を賜りました東京工業大学工業材料研究所 浜野健也教授に心から感謝します。さらに研究遂行にあたって御助言を賜りました東京都立大学工学部 金澤孝文教授ならびに名古屋大学理学部 都築芳郎博士、また御協力を賜りました鳴海製陶(株)研究室の方々に感謝の意を表します。なお EPMA 装置は名古屋大学理学部を利用させていただいた。重ねて感謝の意を表します。

1976 年 第 14 回窯業基礎討論会で一部発表。

文 献

- 1) 市古忠利, 窯協, **84**, 186-93 (1976).
- 2) 市古忠利, 磯野超夫, 望月敬一, 窯協, **85**, 218-25 (1977).
- 3) 金澤孝文, セラミックス, **1**, 583-87 (1966).
- 4) 市古忠利, 石膏と石灰, 投稿中.
- 5) 井上圭吉, 奥田 進, 窯協, **81**, 507-12 (1973).
- 6) G.W. Brindley, R. Wardle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 314-18 (1959).
- 7) G.W. Brindley, R. Wardle, *Am. Mineral.*, **55**, 1259-72 (1970).
- 8) R. Wardle, G.W. Brindley, *ibid.*, **57**, 732-50 (1972).
- 9) P.D.S. St. Pierre, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 217-22 (1955).