磁器の材料特性に及ぼす長石質原料の影響*

平 林 正 也** 新 谷 祐 弘**

The Role of Feldspars in the Hard Porcelain Bodies for High Tension Electrical Insulation

by

Masaya HIRABAYASHI and Sukehiro SHINTANI
(Shofu Ind. Co., Ltd.)

The effects of feldspars incorporated as principal raw materials in the batches on the mechanical strength and thermal expansion of the hard porcelain electrical insulators were studied.

The feldspars used were of four types containing sodium and potash in different proportions, and were incorporated, respectively, in different amounts in the batch of the composition which was similar to that of the ordinary hard porcelain electrical insulator. Tests were made of glazed and unglazed specimens both fired at 1350°C for three hours in a Harop type tunnel kiln.

The results obtained were:

(1) For the unglazed bodies, the mechanical strength decreased with increased feldspar content, and in the case of comparatively small content of feldspar the soda-rich feldspar seemed to have somewhat superior effect in increasing the strength of bodies than the potash-rich feldspar.

(2) For the glazed bodies, the type of feldspar affected the mechanical strength of bodies remarkably especially when the content of feldspar was small; the soda-rich feldspar had much more effect in increasing the strength than the potash-rich feldspar.

(3) Ratios of the mechanical strengths between the glazed and the unglazed bodies of the same composition passed a maximum in every case when the content of feldspar was increased. When the content of feldspar was small, the soda-rich feldspar also had much more effect in increasing the value of this ratio than the potash-rich feldspar. The values of ratio may be used as the data for the judgement of the adaptability of glaze to the body.

(4) The thermal expansion of the unglazed body decreased with increased feldspar content. The body with the soda-rich feldspar showed higher expansion than that with the potash-rich feldspar. Quartz grains were found to change into cristobalite during firing much easier in the bodies containing the soda-rich feldspar than in those containing the potash-rich feldspar.

(Received May 10, 1958)

1. 緒 言

磁器の材料特性に及ぼす長石質成分の効果については、従来より種々の角度からの検討がなされて来たが、一般的にみて長石成分と磁硝化温度との関係、あるいは機械的強度や電気的性質との関係などについて、それぞれ単独に研究されたものが多く、それらの間の相関関係を求めたものは比較的少ない現状である。

筆者らは電力用磁器絶縁物部門における長石質磁器を対象として、長石中のカリ成分とソーダ成分との比率を異にする4種の長石原料を選び、試料の調製条件、焼成条件などの組成以外の因子をすべて一定にして、高圧ならびに特別高圧碍子の分野で一般に採用されて

いる磁器材質の調査範囲内の組成を主体に、その機械的、熱的および電気的諸特性を比較検討し、その相関関係を求めることを目標として一連の研究を行った。

本報においては機械的・熱的特性について検討した結果を報告する。

2. 使用原料、調合および焼成

1) 使用原料

調合に使用した各原料の化学分析結果は Table 1 に示すとおりである。

これら諸原料の中、長石は数種の端成分の組み合わせよりなる複雑な固溶体で、そのおもな端成分は、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ カリ長石 (Orthoclase, 記号 Or), $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ソーダ長石 (Albite, 記号 Ab), $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 灰長石 (Anorthite, 記号 An) で

* 原稿受付 昭和34年5月10日

** 正会員 松風工業株式会社技術部研究課

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

Composition Kind	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Igloss	total
Amakusa pottery stone	78.89	0.02	14.68	0.56	tr.	0.33	0.01	2.52	0.31	2.97	100.29
Taishu feldspar	79.56	0.08	12.29	0.88	tr.	0.67	0.03	0.46	6.38	0.53	100.88
Mikumo feldspar	77.38	0.06	13.59	0.08	tr.	0.52	0.07	2.67	4.68	1.05	100.10
Hiratsu feldspar	69.69	tr.	17.50	0.09	tr.	0.60	0.02	5.71	5.47	1.12	100.20
Fukushima feldspar	65.28	tr.	19.41	0.04	tr.	0.21	0.05	12.10	2.60	0.40	100.08
Fukushima quartz	99.53	tr.	0.04	0.03	tr.	0.09	0.10	tr.	tr.	0.13	99.92
Chōsen kaolin	44.71	0.33	38.40	0.38	tr.	0.51	0.20	0.24	0.85	14.77	100.39
Hara gairome clay	48.88	0.70	35.55	1.38	tr.	0.35	0.22	0.23	0.30	13.29	100.90
Shidare kibushi clay	48.01	0.92	34.82	1.50	tr.	0.23	0.17	0.32	0.26	14.20	100.43
Onada kibushi clay	51.03	0.55	32.78	1.90	tr.	0.31	0.33	0.88	0.52	12.30	100.60

Table 2 Mineral compositions of feldspars (wt %)

Composition Kind	Or	Ab	An	Feldspar substance	Quartz substance
Taishu feldspar	4	90	6	60	40
Mikumo feldspar	27	68	5	60	40
Hiratsu feldspar	40	56	4	85	15
Fukushima feldspar	76	23	1	96	4

あるが、天然産の長石は大部分 Or-Ab-An 三成分系に属し、一般には $Or_x-Ab_y-An_z$ なる示性式で表されている。

Table 1 中の長石を成分的に示せば、Table 2 のとおりである。

2) 調 合

前記の各原料を配合して各長石ごとに、Fig. 1 のような鉱物組成を有するそれぞれ 9 種の素地を調製した。

粉碎はボットミルを用いて湿式で行い、粒度を 10μ 以上の粒子量が 23~26%， 74μ 以上の粗粒子量が 0.03~0.04% となるようにした(いずれも重量率)。

これらの試験素地中に占めるカリ成分とソーダ成分

Fig. 1 Mineral compositions of bodies

との比率は Table 3 のとおりである。

なお、施釉強度測定のためには、下記組成の白色釉薬(記号: G-A)を使用した。

粉碎度は 10μ 以上の粒子量が 23% である。

Table 3 Ratio of K₂O and Na₂O in body compositions (%)

Body No. Kind		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Series of taishu feldspar	K ₂ O	54	51	47	43	40	37	34	31	28
	Na ₂ O	46	49	53	57	60	63	66	69	72
Series of mikumo feldspar	K ₂ O	65	63	61	58	56	54	52	50	48
	Na ₂ O	35	37	39	42	44	46	48	50	52
Series of hiratsu feldspar	K ₂ O	69	68	67	65	64	62	61	60	59
	Na ₂ O	31	32	33	35	36	38	39	40	41
Series of fukushima feldspar	K ₂ O	82	82	82	82	82	82	82	82	82
	Na ₂ O	18	18	18	18	18	18	18	18	18

3. 抗 折 力

機械的強度の測定には抗折試験を選んだ。

1) 試験体の作成

試験体は前記各調査合坯土を直径18mm, 長さ130mmの丸棒に押出成形し, 24時間室温乾燥の後, さらに50~70°Cで24時間乾燥して半数の試験体に施釉し他はそのまま焼成した。

施釉は前記 G-A 釉を使用して浸漬法により各試験体に施釉した。

焼成方法はハロップ式トンネル窯を使用し, 焼成条件を一定にする目的で台車の火前中段に焼成位置を限定し, 釣焼状態で一般スケジュールに従って焼成した。焼成温度は SK 12 (1350°C) である。

2) 測定方法

焼成後の試験体をオルゼン型万能強度試験機で, 支点間距離を70mm, 加重速度を5mm/minとして曲げ強度を測定した。

3) 抗折力測定結果

測定結果は Fig. 2~5 に示したとおりである。

これらの結果をまとめると Fig. 6 のようになり, さらに各調査ごとに施釉強度比(施釉強度/無釉強度)に換算すると Fig. 7 のとおりになる。

この結果を検討すると, 磁器の強度はどの長石系においても長石量の増加に伴って明かに低下する傾向があり, 比較的長石量の少ない組成の範囲では, その傾きが大きい。

アルカリ成分による差違は長石中のソーダ成分の比率の高いもののほうが, カリ成分側のものより相対的に強度が高くなっているが, その差はあまり顕著ではない。

前記 G-A 釉を施釉したものの抗折力はいずれも無釉強度よりも高く, 釉薬はいわゆる Compression glaze の役割を果たしている。しかし, どの長石系も長石量の増加に伴ってその程度が低くなる傾向がある。

施釉強度は磁器の無釉強度に比べて, 長石の種類による強度の差異, および長石量の増加による強度の低下傾向に興味ある相違が認められた。

対州長石系においてその強度は No. 1 から No. 4 までは漸減し, No. 5, No. 6 とややその傾斜を増し, No. 7 以上ではさらに急激に低下し, No. 9 の強度は No. 1 の

Fig. 2 Modulus of rupture of taishu feldspar series

Fig. 3 Modulus of rupture of mikumo feldspar series

Fig. 4 Modulus of rupture of hiratsu feldspar series

Fig. 5 Modulus of rupture of fukushima feldspar series

強度の約75%になっている。

三雲長石系の強度は No. 1 から No. 5 までは、対州長石系の No. 4 から No. 6 への強度低下とほぼ平行な傾斜で漸減するが、No. 6 以上ではその傾斜はやや緩かとなり、No. 9 の強度は No. 1 の強度の約81%となる。

平津長石系の強度は、三雲長石系の No. 1 から No. 5 への低下曲線とほとんど平行に No. 9 までほぼ直線的な低下の傾向を示し、No. 9 の強度は No. 1 の約76%となる。

福島長石系の強度は No. 1 から No. 7 までは他の長石系より若干緩やかな低下曲線を示すが、No. 8 以上ではややその傾斜が急となり No. 9 は No. 1 の約81%である。

この傾向は第7図の施釉強度比曲線の比較によりさらに明瞭に示され、ソーダ長石量の多いものほど低アルカリ側の値が高くなり、また、その変化が顕著であった。

逆にもっともカリ長石の多い福島長石系では、No. 1 から No. 6 までの試料は完全な等値直線となった。これらの各曲線のいずれにも程度の差こそあれ、それぞれに施釉強度比の最高値が認められることは非常に興味深いことであり、素地—釉薬の組み合わせ効果における最適合状態を求める際の一つの目安になしうものと考えられる。

各長石系の施釉強度を比較すると長石量が少ない範囲では、各長石系の間には相当の差異があり、長石中のソーダ成分の比率が高いもののほうが、カリ成分側のものより強度が高くなっており、ソーダ成分がもっとも多い対州長石系では強度が一番高く、しかも長石量の増加による強度の低下率も少ない。しかし、長石量の多い範囲においては、各長石系の強度の差は縮まり、アルカリ成分の違いによる強度の差も長石量の少ない範囲の場合ほどに明瞭な相違は認められなかった。

4. 熱 膨 張

熱特性の検討には熱膨張率の測定を選んだ。

1) 試験体の作成

長さ 50 mm、直径 6 mm の丸棒を石膏型で押型成形し、充分乾燥させた後、抗折力の試験体と同一条件で焼成した。

2) 測定方法

熱膨張はダイヤルゲージ式(測定精度 1/

Fig. 6 Modulus of rupture of four feldspar

Fig. 7 Ratio of glazed strength to unglazed strength

1000 mm) の測定炉で温度上昇速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ に調節して、各温度ごとにおける伸びから膨張率を算出した。

測定炉の概略を Fig. 8 に示す。

試料①は温度上昇に伴って膨張し、その伸びは石英ガラス棒③によってゲージ④に伝えられ直読できる。

3) 測定結果

対州長石系、三雲長石系、平津長石系、福島長石系、それぞれの No. 2, 5, 8 の熱膨張率を測定した結果を Fig. 9 (a)~(d) に示した。

この結果を検討すると次のとおりである。すなわち、

Fig. 8 Sectional view of dilatometer

熱膨張率は長石量の増加に従って一般に小さくなる傾向があり、対州長石系では長石量の少ない範囲においては方珪石 (Cristobalite) の生成量が多く熱膨張率も高いが、長石量の増加に従って方珪石のピークも弱くなり、熱膨張率も低くなっており、その低下率は他の長石系におけるよりも大きい。

三雲長石系においては、素地中の珪石は全部が方珪石化せず、方珪石と石英との共存が認められた。

平津長石系では、さらに方珪石化が弱まり長石量が増加するに従って直線的な熱膨張性を示した。

福島長石系においては、石英型のピークのみが認められ、方珪石の存在は熱特性的には認められなかった。

これらの結果からみると、磁器中のアルカリ成分の中ではソーダ成分の比率の高い

ものほど膨張率は高くなり、また、磁器中の珪石が方珪石化しやすくなると考えられる。

5. 総 括

磁器の材料特性に及ぼす長石質成分の効果を検討するために、長石中のカリ成分とソーダ成分との比率の異なる4種の長石、すなわち、対州長石、三雲長石、平津長石、福島長石を用いて高圧碍子部門で一般的に使用されている調査範囲内で、それぞれ9種の磁器素地を調製し、焼成後の無釉ならびに施釉強度をオルセン型万能強度試験機で測定し、また、炭化珪素発熱体を使用した管状炉で熱膨張を測定して、その結果を検

Fig. 9 Thermal expansion curves

討した。

(1) 磁器の無軸強度は長石量の増加に伴って漸減する傾向があり、アルカリ成分の差異による影響は顕著には認められなかったが、長石量の比較的少ない範囲のものではソーダ成分側の長石を使用した素地のほうが、カリ成分側のものより幾分強度が高い傾向を示した。

(2) 施釉強度はアルカリ成分によって明らかに差があり、長石量が比較的少ない範囲ではもっともソーダ側にある対州長石系がもっとも高く、三雲長石系がこれに次ぎ、平津長石系、福島長石系の順に低くなる傾向を認めた。この傾向は概して長石量の少ない調合範囲において顕著であり、長石量が比較的多くなるとその差は少なくなるようである。

(3) 施釉強度比曲線においても(2)の順序は変わらないが、この場合には各系ともに低長石側に近く各曲線の途中に強度比の頂点が認められ、素地と釉薬との組み合わせ効果を判断する一つの目安になると考えら

れる。

(4) 膨張率は長石量の増加に従って一般に小さくなる傾向があり、また、ソーダ成分の比率の増加に伴って磁器の熱膨張も増加し、同時に磁器中の珪石が方珪石化しやすくなる傾向をも併せて認めた。

最後に、本研究に当り種々御協力頂いた研究課員橋本和夫、松田艶子および加納民恵の諸君ならびに種々御助言を賜った田中裕、青山政次および大家元常の各氏に付記して深甚なる謝意を表する。

参考文献

- R.F. Geller and A.S. Creamer, J. Am. Ceram. Soc., **14**, 30 (1931)
- H.J. Orlowski and C.J. Koenig, J. Am. Ceram. Soc., **24**, 80 (1931)
- I.C. McDowell and W. Vose, Ceramics, **4**, 114 (1952), Brit. Ceram. Abst. 413 A (1952)
- P.R. Bundnikov and K.O. Gevorkyan, Stek. Keram., **9** [3], 19 (1952), Brit. Ceram. Abst. 414 A (1952)
- 河嶋千尋, 窯業工学ハンドブック, 448 (1952)
- J.C. Kyonka and R.L. Cook, Bull. Am. Ceram. Soc., **32** [7], 233~38 (1953)