

低温焼成赤萬古急須坏土の開発

稲垣順一*

Development of the Low Temperature Firing Purple Clay Banko Kyusu

Jun-ichi INAGAKI

Purple clay Banko Kyusu (Japanese tea pot) had been popularly produced from the end of the Edo era to the Meiji era, and is continuing as a traditional art work at the present. With decreasing of raw materials around Yokkaichi, the Banko Kyusu clay was replaced by body clay mainly composed of kaolin. As a result, the fault generated by cristobalite came to be seen, depending on a high reduction firing method. This study was aimed at a drop of firing temperature, by 30 °C, that of a thermal expansion coefficient, and an improvement of cristobalite-generation restraint property. Iron-cordierite contributed to low thermal expansion: the thermal expansion coefficient becomes $5.8 \times 10^{-6}/K$. It enables to make conventional products so that the body of Banko Kyusu does not change the texture of object surfaces.

Key Words : Purple Clay Banko Kyusu, Low Temperature Firing, Cristobalite, Iron-cordierite, Thermal Expansion Coefficient

1. はじめに

江戸末期に四日市で創成された萬古急須をはじめとする煎茶具は、当初四日市産の白色粘土および褐色粘土が用いられてきた。その後の煎茶具の需要に対して、明代から造られている宜興紫砂急須¹⁾に倣い、含鉄粘土を還元焼成した紫泥急須が製造されるようになった。

萬古急須には、主に朱泥急須および紫泥急須があるが、本研究では紫泥急須を対象としている。以降、業界の通称に従い、赤萬古と表現する。

伝統工芸品である赤萬古急須は、窯業研究室創設当時から研究されていた。当初の研究は、生素地を長期間放置すると黒変することへの対策^{2,3)}であった。そのほか、四日市産原料の枯渇対応、欠点对応等さまざまな研究⁴⁻¹¹⁾が行われた。近年では、筆者らが呈味成分に注目した研究¹²⁻¹⁴⁾も実施した。

赤萬古急須は、強還元焼成を行うことにより、素

地中の鉄分を還元させるので、独特の紫泥色を呈する。その焼成方法は、焼成炉の煙道ダンパーを閉鎖し、供給ガス圧を上げることにより、空燃比を燃料過多になるように調整することで実現している。そのため、1100 °Cを超えた辺りから多量に燃料ガスを消費するが、温度上昇が緩慢になる。ここで、最高焼成温度を、1180 °Cから1150 °Cへ、30 °Cの低温焼成化を実現することにより、燃料消費量を劇的に抑え、窯の焚き上げに掛る作業時間の短縮が期待できる。一方、従来の焼成温度では、鉄コーゼライトが生成するが、同時にリストバライトも生成する。しかも、鉄コーゼライトの生成が安定しないという課題もあった。さらに、鉄コーゼライトが生成しなければ、素地の熱膨張が高くなる、といった課題がある。また、現行赤萬古坏土の低温焼成は、クリストバライトの生成を抑制できるが、焼成品の緻密化が達成できない。

本研究では、熱膨張を上昇させるクリストバライトの生成抑制と、低膨張化に寄与する鉄(固溶)コ

* 窯業研究室

ージェライトの安定生成を促しながら、低温で焼成できる坏土の開発を目指した。

2. 実験方法

2. 1 材料設計と試験体作製

現行赤萬古坏土と物理的な特性(吸水率)が変わらずに熱膨張係数を下げられる低温焼成赤萬古坏土を作製するため、現行赤萬古坏土に添加剤を加える手法で材料設計を検討した。試験に使用した現行赤萬古坏土の分析値は表 1¹⁵⁾のとおりである。

低融点化添加剤は、カオリナイトの分解により放出される石英のクリストバライト化を抑制する効果が期待できるインド長石を選択した。クリストバライトの生成は、焼結体の熱膨張を高くする。

服部ら¹⁴⁾の報告によれば、現行赤萬古坏土で鉄コージェライトが生成するのは、温度の高い領域(1180℃還元焼成時の炉内高温部)である。そこで、低温焼成でも低膨張化を実現するためのシードとして、鉄コージェライトと同じ結晶構造であるMgコージェライト(鉄コージェライトと区別するためMgコージェライトと表現)を添加した。鉄コージェライトを生成させるためのMgコージェライトをシードとして添加することは、有効な手段である¹⁶⁾。

また、鉄コージェライトそのものをシードとして添加すれば、焼成中に生成させるより容易に低膨張化を図ることができる。そこで、水砕スラグから鉄コージェライト組成になるように調整した原料を、900℃、1時間で、土状黒鉛中でブリージングを行い¹⁷⁾、鉄コージェライトの合成を試み、添加材の一つとして検討した。実際には、後述するように鉄コージェライトにならなかったが、前駆体になる可能性もあるので、鉄化合物として使用した。各々の添加剤の効果を調べるため、実際に坏土に添加したものを焼成し、焼結体で評価を行った。

今回1150℃焼成を実現するための低融点化と、カオリナイトの分解によるクリストバライトの生成を抑制し、熱膨係数を低下させるためのインド長石、Mgコージェライトおよび鉄化合物を、それぞれ現行赤萬古坏土の全体量に対し、1, 2, 4 mass%

添加した。

赤萬古急須用坏土は、光沢を得るため微粉碎を行っている。通常200メッシュのふるい(目開き75μm)全通である。各添加剤も磁製ボールミルで48時間湿式粉碎し、200メッシュ全通のものを利用した。200メッシュふるい全通の現行赤萬古坏土のメジアン径は6.07μmであった。

それぞれの原料は、105℃で48時間乾燥し、所定の調合後、ボールミルで1時間湿式混合し、脱水した後、含水率23~25%の練土を調製した。

還元焼成は、電気炉にLPガスを導入することにより実現した。ガス炉では、煙道ダンパーの開閉により空燃比制御を行うので、温度が高くなればなるほど昇温が緩慢になる。電気炉還元条件もその実態に合わせ、高温域では昇温をゆるやかに設定した。昇温条件は、室温~850℃まで酸化焼成、昇温速度100℃/h、850℃でLPガスを導入し還元焼成に入った。850~1000℃、同50℃/h、ガス圧は0.015MPaとした。1000~1100℃、30℃/h、0.025MPa。1100~1150℃、25℃/h、0.025MPa、1150℃で30分間保持した後、炉冷した。その際に、外気流入により酸化状態に戻りにくくするため、LPガス導入口、炉壁-炉蓋の隙間をふさいだ。

2. 2 評価方法

2.1で設計し調製した坏土を、目的とする1150℃で還元焼成し、得られた焼結体を以下の方法で評価した。

吸水率の評価は、蒸留水中で真空含浸(30分浸漬)によるアルキメデス法で実施した。

粒度分布はレーザー式粒度分布測定装置((株)堀場製作所製LA-920)を用いた。X線回折((株)リガク製RINT-2500)は、CuKα、150kV、40mA(結晶化度も確認するためモノクロメータで単色化)で測定した。熱膨張測定は、押し棒式横型熱膨張測定装置(アドバンス理工(株)製DLY-9600)を用い、昇温速度7℃/minで室温~620℃まで測定した(評価は石英の転移が終了する600℃の熱膨張係数)。試料の表面観察には、SEM((株)日立ハイテクノロジーズ製TM3030Plus)を用いた。可視光の分光測

表 1 実験に使用した現行赤萬古坏土の分析値¹⁵⁾

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg.loss
現行赤萬古坏土(%)	64.55	18.37	3.87	0.35	0.36	0.64	2.36	0.68	8.56

色は分光光度計 ((株)島津製作所製 UV-3100PC, 大型積分球 MPC-3100 付) を用いた。

3. 実験結果と考察

3. 1 単独添加材の効果

3. 1. 1 インド長石添加効果

図 1 にインド長石を添加した焼結体の X 線回折結果を示す。添加量が増加するに従い、クリストバライトの生成が減少し、4 mass%の添加では、クリストバライトが析出しなくなった。表 2 にインド長石を添加した場合の吸水率、熱膨張を示す。インド長石の添加では、カオリナイトを用いた高温反応で、 K_2O の添加により DTA (示差熱分析) の 2nd. Exo-therm (2 次発熱ピーク) が低下することが報告¹⁸⁾されていることから、添加量を増やすとクリストバライトが消失したと一致する。

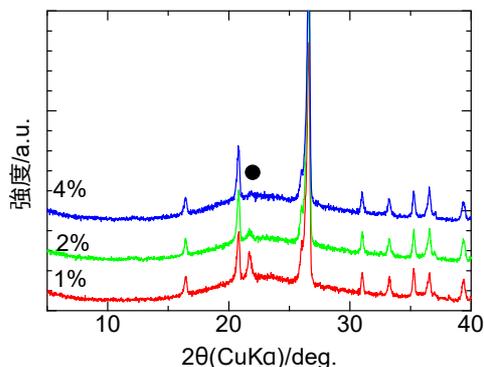


図 1 インド長石を 1, 2, 4 mass% 添加した焼結体の X 線回折, (●) クリストバライト。

表 2 インド長石添加焼結体の物性値

添加量	なし	1%	2%	4%
吸水率(%)	0.08	0.05	0.06	0.02
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	6.6	6.2	6.1	5.7

熱膨張を増加させるクリストバライトの生成が抑制されるため、4 mass% 添加では、熱膨張係数が $5.7 \times 10^{-6}/K$ になり、吸水率も 0.02% まで低下した。

クリストバライト生成量 (Y) とアニール時間 (t) の関係 (K ; 定数) は、式(1)のように Avrami プロットを行うと、 $n=3$ で直線関係にあることが報告されている¹⁹⁾。現行赤萬古坏土を 1150 °C および 1180 °C で焼成させた焼結体のクリストバライト生成量を図 2 に示す。1180 °C を 1150 °C にすることにより、高温域の滞留時間が短くなったことが、クリストバライト生成の抑制に効果を与えてい

る。

$$Y = 1 - e^{-K \cdot t^n} \quad (1)$$

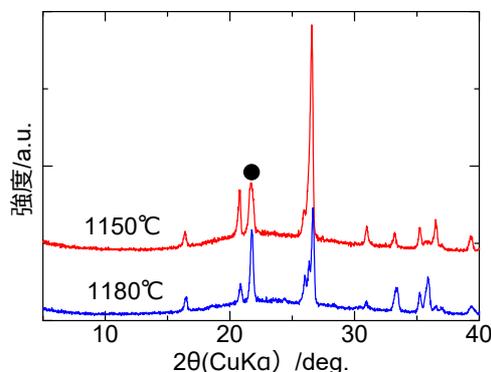


図 2 1150 °C と 1180 °C で焼成した現行赤萬古坏土。(●) クリストバライト。

吸水率は、いずれも 0.1% 以下であった。緻密焼結体の吸水率測定は、被測定物の表面水を堅く絞った湿布で拭うことになっており、測定室内の温湿度条件等、外乱の影響が大きい。そのため、ほぼ 0% であると考えられる。

3. 1. 2 Mg コージェライト添加効果

Mg コージェライト ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) をシードとして添加した結果を図 3 に示す。添加量の増加につれ、鉄固溶コージェライト (同定根拠の詳細は、3.1.4 で述べる) 生成量が増加した。しかしながら、クリストバライトの生成量も増加した。

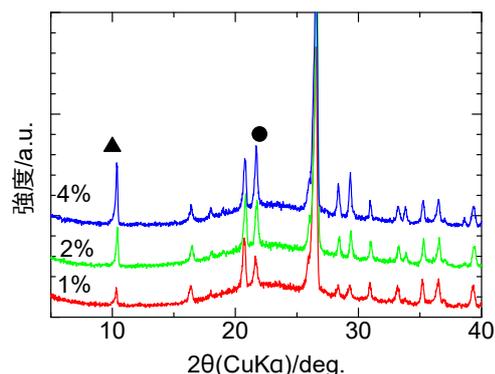


図 3 Mg コージェライトを 1, 2, 4 mass% 添加した焼結体の X 線回折, (●) クリストバライト, (▲) 鉄固溶コージェライト。

表 3 Mg コージェライト添加焼結体の物性値

添加量	なし	1%	2%	4%
吸水率(%)	0.08	0.04	0.08	0.07
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	6.6	6.1	6.0	5.6

表 3 に吸水率および熱膨張係数の測定結果を示す。Mg コージェライトを加えると、添加量の増加につれ、熱膨張係数が低下した。Mg コージェライトは耐火性の高い材料であるにも関わらず、吸水率は、いずれも 0.1%以下で、大きな増加はなかった。

3. 1. 3 鉄化合物添加効果

水砕スラグ由来の鉄コージェライト合成は、理論組成に調整したにもかかわらず、合成できなかった。生成物は、石英の他、鉄化合物としてハーシナイト (Hercynite; FeAl_2O_4) とファイヤライト (Firelite; Fe_2SiO_4) であった。鉄を含むフライアッシュからコージェライトを作製した場合、鉄コージェライトが共存する¹⁷⁾。本実験では、出発原料のカオリナイトの分解や金属鉄の混在による阻害が考えられる。図 4 に鉄化合物を添加した効果を示す。微量の鉄コージェライトが生成したため、熱膨張係数が低下し前駆体としての効果が認められた。クリストバライト生成量には変化が認められなかった。表 4 に吸水率および熱膨張係数を示す。坏土に対する鉄の含有量が増加するため、焼結しやすく、吸水率は 0.1%以下であった。

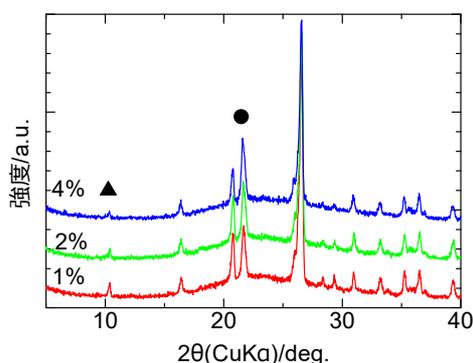


図 4 鉄化合物を 1, 2, 4 mass%添加した焼結体の X 線回折, (●) クリストバライト, (▲) 鉄コージェライト。

表 4 鉄化合物添加焼結体の物性値

添加量	なし	1%	2%	4%
吸水率(%)	0.08	0.08	0.04	0.07
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	6.6	6.7	6.2	5.7

3. 1. 4 鉄コージェライトの生成条件

従来の 1180 °C 焼成では、不安定ではあるが鉄コージェライトが生成され、低膨張化に貢献している。鉄コージェライトは、図 5 の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

—FeO 系状態図が示すように、還元雰囲気下 (FeO として存在) の非常に狭い範囲でしか生成しない。

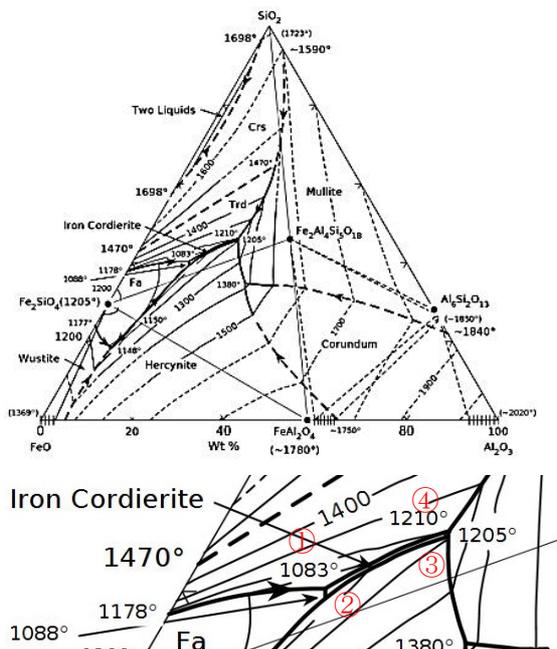


図 5 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系状態図. ²⁰⁾ ©American Ceramic Society

図中で、鉄コージェライトの生成する温度領域は、①~④の共融点で、

- ① 1083 °C; $\text{Fe}_{0.167}\text{Al}_{0.062}\text{Si}_{0.170}\text{O}_{0.601}$
- ② 1088 °C; $\text{Fe}_{0.163}\text{Al}_{0.064}\text{Si}_{0.168}\text{O}_{0.600}$
- ③ 1210 °C; $\text{Fe}_{0.111}\text{Al}_{0.054}\text{Si}_{0.181}\text{O}_{0.614}$
- ④ 1205 °C; $\text{Fe}_{0.113}\text{Al}_{0.054}\text{Si}_{0.180}\text{O}_{0.613}$

となり、現行赤萬古坏土の鉄分 (約 5 mass%) より相当多く含まれなければ、低温で鉄コージェライトは生成しない。また、鉄含有量の少ない領域では、1200 °C のような高温でなければ生成しない。

熱膨張係数の低下は、3.1.2 で同定した鉄固溶コージェライト ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$; Cordierite ferron) および、3.1.3 で同定した鉄コージェライト ($\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$; Sekaninaite) の生成が貢献している。Mg と Fe は全率固溶するため²¹⁾、3.1.2 で生成したコージェライトは、鉄固溶コージェライトであると考えられる。また、3.1.3 の焼結体には Mg が含まれていないので、鉄コージェライトである。X 線回折のみでは同定が難しい。ピークマーク (▲) は、石英、ムライト、クリストバライトのピークと重なるため、(200)または(020)のみ示した。

結晶化度を示す指数は、式(2)のように、Distortion Index(ねじれ指数)、 $\Delta^{22)}$ で表される。

$$\Delta = 2\theta_{131} - \frac{2\theta_{511} + 2\theta_{421}}{2} \quad (2)$$

インディアライトや Mg コージェライトのような不整の無い六方晶では、全てのピークが重なるため $\Delta = 0$ となる。本実験では、正確な六方晶ではないが、 $2\theta_{511}$ と $2\theta_{421}$ は、分離されておらず、図 6 のように不整は小さい。 $\Delta \approx 0.05$ であった。また、(Fe, Mg)固溶体であるため、ピークシフトが認められた。

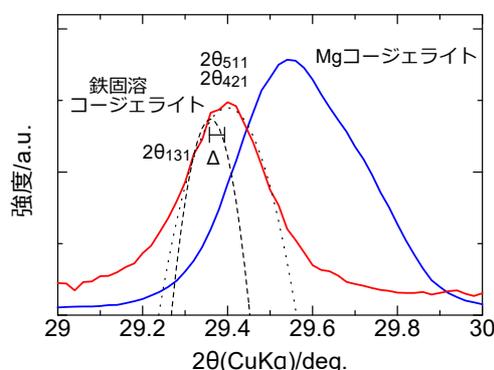


図 6 Mg コージェライトと鉄固溶コージェライトの結晶化度。

コージェライト系結晶は、結晶方位ごとに異なる熱膨張率を持つ。図 7 に示すように、a 軸に対して正の熱膨張、c 軸に対して負の熱膨張を示し、温度上昇に従い負からゼロへと変化する。急須坯土焼結体のように結晶がランダムに存在する場合でも、低膨張化に寄与している²³⁾。

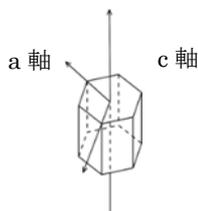


図 7 コージェライト結晶。

3. 2 複合添加剤の効果

以上の結果より、3.1.3 で作製した鉄化合物は、前駆体としての効果はあったが、鉄コージェライトを生成させるシードとして使いにくいと判断した。そこで、インド長石および Mg コージェライ

ト各 2 mass% ずつ添加した坯土を選抜した。添加剤を多量に入れば特性は改善される傾向にあるが、非可塑性材料のため成形性に影響を及ぼす。そこで、総量を 4 mass% とした。

図 8 に示すように、インド長石と Mg コージェライトの両方を添加すると、鉄固溶コージェライトが生成し、クリストバライトの生成が抑制された。

表 5 にインド長石および Mg コージェライト添加による物性値の変化を示す。複合添加材を加えた開発品は、現行赤萬古坯土に比べ熱膨張がやや低下した。吸水率は、単体の添加剤の効果とそれほど変わらず、0.1% 以下であった。

これにより、熱膨張を低下させるだけでなく、焼成時の冷め割れや、長時間還元焼成によるガラス化 (XRD 上でハローが大きくなる) による、冬季に熱湯を注ぐと割れる、といったリスクが減少すると考えられる。

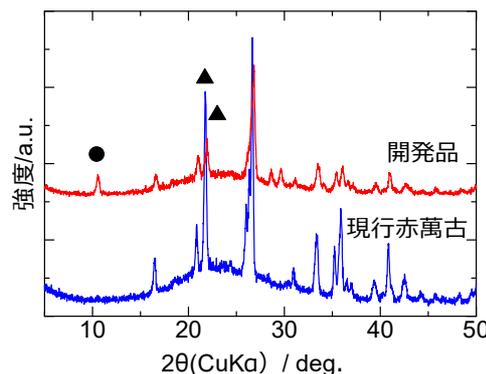


図 8 インド長石、Mg コージェライトを各 2 mass% 添加した焼結体の X 線回折。(●) クリストバライト、(▲) 鉄固溶コージェライト。

表 5 現行赤萬古坯土焼結体と開発品焼結体の物性値比較

	現行赤萬古坯土	開発品
吸水率(%)	0.08	0.03
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	6.6	5.8

図 9 にインド長石と Mg コージェライトを各々 2 mass% 添加した坯土の熱膨張曲線を示す。現行赤萬古坯土に見られる 230 °C 付近のクリストバライト特有の異常膨張の微かな凸部も認められない程度のクリストバライト生成量に抑制され、良

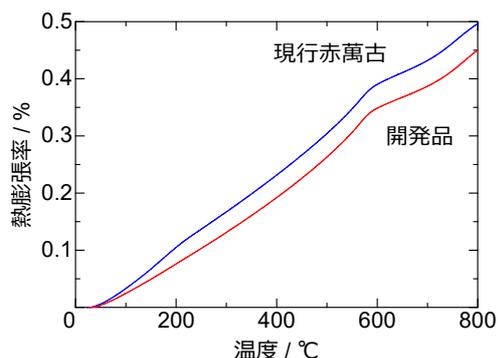


図 9 インド長石, Mg コージェライトを各 2 mass%添加した開発坯土および現行赤萬古坯土焼結体の熱膨張曲線.

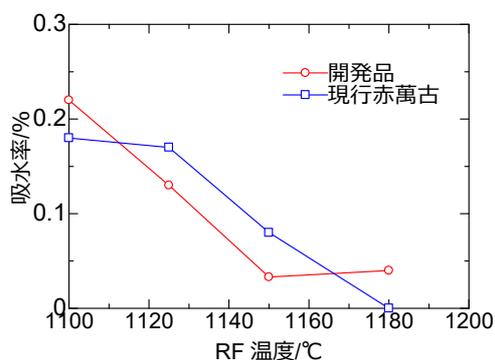
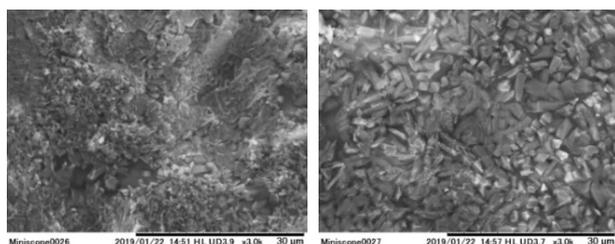


図 10 還元焼成温度を変化させた現行赤萬古坯土および開発坯土焼結体の吸水率.

好な結果が得られた。

図 10 に還元焼成 (RF) 温度を変化させた時の現行赤萬古坯土と開発品の吸水率比較を示す。いずれも温度の上昇に従い、吸水率が減少する傾向を示す。

図 11 に現行赤萬古坯土および開発品焼結体の電子顕微鏡像を示す。開発品では、数 μm の六角柱状コージェライト結晶が晶出していることが観察された。本開発品で吸水率が 0%にならないのは、入り組んだ六角柱状結晶構造のため微細気孔が残存する可能性が示唆された。



現行赤萬古坯土焼結体 開発坯土焼結体

図 11 現行赤萬古坯土および開発坯土焼結体の電子顕微鏡像.

本研究では、伝統的な赤萬古急須のため風合いが現行赤萬古坯土と同様でなければならない。分光測色結果を図 12 に示す。目視では、並べて比較しても遜色のない結果であった。また、CIE2000; $|L^*|=2.8$ となり、数値上も良好な結果であった。

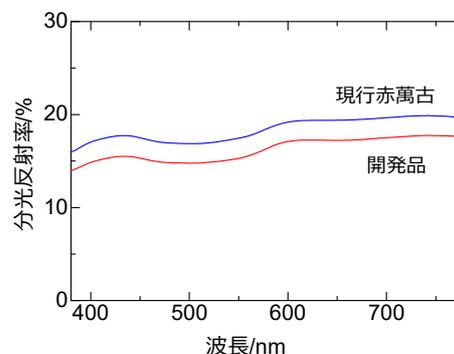


図 12 現行赤萬古坯土および開発坯土焼結体の分光測色結果.

現行赤萬古坯土焼結体より分光反射率が低下するのは、図 13 に示すように、鉄固溶コージェライトの六角柱状結晶が表面に析出するため、乱反射の影響による²⁴⁾ものであると考えられる。

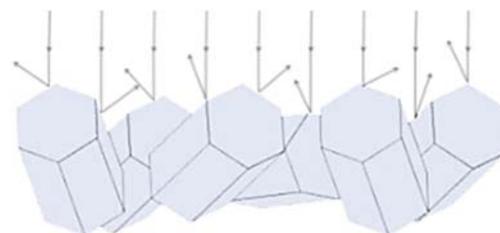


図 13 凹凸のある表面での可視光の乱反射.

昭和初期の赤萬古急須でクリストバライトが比較的に出にくかったのは、垂坂や鶯の焙器粘土が豊富に産出されていたころであり、スメクタイト系粘土が含有⁵⁾されていた影響も大きい²⁵⁾。クリストバライトの生成エネルギーを比較すると、Kaolinite-Wüstite 系より、Montmorillonite-Wüstite 系の方が有利²⁶⁾であるといわれている。

本実験の結果、現行のカオリナイト含有坯土では、インド長石の添加によるクリストバライト生成の抑制と、低膨張結晶である鉄固溶コージェライトの生成を促すことが適切と考えられる。

4. まとめ

現行赤萬古坏土に、単体でインド長石を添加した場合、クリストバライトの生成が抑制された。

Mg コージェライトをシードとして添加した場合、鉄固溶コージェライトが生成された。また、スラグ由来の鉄化合物添加は、鉄化合物自体が鉄コージェライトにならなかったが、低温焼成で鉄コージェライトを生成させる前駆体として、若干の効果が認められた。

インド長石と Mg コージェライトの複合添加物により、風合いを損ねることなく、現行赤萬古坏土より 30 °C 低い温度で焼成することが可能な坏土が得られた。

開発された坏土を焼成すると、若干のクリストバライトが生成しているにもかかわらず、鉄固溶コージェライトの効果により、熱膨張係数が現行赤萬古坏土の $6.6 \times 10^{-6}/K$ を下回り、 $5.8 \times 10^{-6}/K$ かつ、吸水率がほぼ 0 % になった。

低温焼成で熱膨張を低下させる鉄コージェライトを生成させることは、相平衡図が示すように、含有する鉄分が少ないため非常に難しい。シード添加による Fe-Mg 固溶コージェライトを生成させることが最適な方法であることがわかった。

強還元焼成を行う赤萬古急須の製造にとって、1150 °C からさらに 30 °C 昇温させるための、3 時間の操業時間短縮と燃料ガス使用量の大幅な削減に寄与する意義は大きい。

ただし、全体で 4 % の非可塑性原料の添加は、現行赤萬古坏土に比べて可塑性の低下が免れない。伝統的成形技法であるろくろ成形時に、薄く引くことができるかどうか、坏土の腰について検討する必要がある。

謝辞

本研究の一部は、環境省「平成 30 年度 CO₂ 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業（製造プロセスの省エネルギー化による CO₂ 低排出型陶磁器製造技術の開発・実証）委託業務」として実施された。

参考文献

- 1) Jiang Xia, et al.: "Study of material properties of purple pottery clay in YiXing". *Jiangu Ceramics*, 44[3], p20-25 (2011) in

Chinese

- 2) 小沢卯三郎ほか: “朱泥焼”生素地の黒変防止に関する研究”. 三重県窯業試験場年報, 1, (1966)
- 3) 後藤繁策: “朱泥焼”生素地の黒変問題について”. 三重県窯業試験場年報(兼)陶磁器生産技術講習会テキスト, 2, p11-23(1966)
- 4) 後藤繁策ほか: “赤萬古原料土および素地土の物性について”. 三重県窯業試験場年報, 3, p35-51(1967)
- 5) 熊野義男ほか: “三重県内における未利用鉱物資源の活用研究, 1-3 赤萬古焼素地への利用”. 三重県窯業試験場年報, 4, p43-56(1970)
- 6) 熊野義男ほか: “未利用(鉱物)資源の活用による(進取)陶磁器の開発指導”. 三重県窯業試験場年報, 6, p7-14(1970)
- 7) 水谷了介ほか: “1-3 朱泥焼坏土の調整”. 三重県窯業試験場年報, 6, p15-23(1970)
- 8) 伊濱啓一ほか: “炆器粘土の焼成性状と乳濁釉について”. 三重県窯業試験場年報, 12, p30-36 (1977)
- 9) 小林康夫: “炆器素地の改良”. 三重県窯業試験場年報, 15, p11-13(1980)
- 10) 水谷良介: “急須用炆器坏土の改良”. 三重県窯業試験場年報, 17, p6-7(1982)
- 11) 服部正明ほか: “萬古急須の特性解明の研究, 萬古急須素地の物性試験”. 科学技術振興センター工業研究部研究報告, 31, p120-124(2007)
- 12) 稲垣順一ほか: “急須の材料が緑茶の渋味強度へ及ぼす影響の考察”. 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 31, p125-128(2007)
- 13) 稲垣順一ほか: “急須の表面状態が緑茶の呈味成分に与える影響”. 三重県工業研究所研究報告, 34, p 53-61(2010)
- 14) 稲垣順一ほか: “急須の表面状態が緑茶の呈味成分に与える影響(第 2 報)”. 三重県工業研究所研究報告, 35, p92-94(2011)
- 15) 新島聖治ほか: “テラヘルツ時間領域分光法を用いた陶磁器素地の焼結性の評価”. 三重県工業研究所研究報告, 41, p53-61(2017)
- 16) J. F. Schairer: “The system FeO-Al₂O₃-SiO₂,” *Am. J. Sci.*, Bowen vol., p471-512(1952), または “FeO-Al₂O₃-SiO₂系”. 岩石鉱物鉱床学会

- 誌, 37[3], p83-102, [5]p193-208 (1953)
- 17)S. Kumar, et al.: "Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties". J. Mat. Sci. Letters, 19, p1263-1265(2000)
- 18)S. M. Johns et al.: "Influence of impurities on high-temperature reactions of Kaolinite". J. Am. Ceram. Soc., 65[1], p31-35 (1982)
- 19)S. Buming et al.: "A experimental study of ferro-Cordierite synthesis by quenched power-station slug". Scientia Geologica Sinica (Chinese J. of Geology), 12[1], p83-91 (1977) in Chinese (_は, 原文のまま)
- 20)E. F. Osborn et al.: "Phase diagram Fig. 696-system FeO-Al₂O₃-SiO₂ composite (Oxide phases in equilibrium with metallic iron)". Am. Ceram. Soc.
- 21)B. Gottesmann et al.: "Sekaninaite from the Satzung granite (Erzgebirge, Germany): magmatic or xenolithic?". Eur. J. Mineral, 16, p 483-491(2004)
- 22)都城秋穂: "インド石結晶に関する一考察: 反論". 岩石鑛物鑛床学会誌, 40[5], p203-206 (1956)および A. Miyahiro: "Cordierite-Indialite relations". Am. J. Sci., 255[1], p43-62(1957)
- 23)宇田川重和ほか: "低膨張セラミックス - 熱膨張と結晶構造".セラミックス, 14, p967-976 (1979)
- 24)R. A. Eppler, et al.: "Glazes and glass coatings". Am. Ceram. Soc., p 273(2000)
- 25)井上圭吉ほか: "カオリナイトからクリストバライトの生成におよぼす吸着一価陽イオンの影響".窯業協会誌, p31-36, 1[1] (1973)
- 26)A. N. Emil'yanov: "Thermodynamics of the chemical reactions between clay minerals and iron oxides". Glass and Ceramics, 53 [11-12], p370-372 (1996).
- (本研究は, 法人県民税の超過課税を財源としています.)