カオリン素地の焼き締め過程に関する研究

浜野 健也・李 応 相

(東京工業大学工業材料研究所)

Studies on the Densification Process of Kaolin Bodies

By

Kenya HAMANO and Eung Sang LEE

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Densification processes and microstructural changes of kaolin bodies during firing were examined and their co-relations were discussed.

From the results of the firing shrinkage, bulk density and apparent porosity measurements, following results were obtained. Degree of densification increased with the temperature. The longer the grinding time of the kaolin, the lower the densification of the bodies when fired at 1000°C. However, when fired at temperatures higher than 1100°C, the effect of grinding time on the densification of kaolin resulted inversely.

Shrinkage behaviours were also examined kinematically, and the following results were inferred. The kaolin body shrank at about 500°C, 900°C and 1100°C. Shrinkage occurred at about 900°C might be due to the diffusion sintering process of metakaolin grains. Shrinkage occurred at slightly lower temperatures than 1100°C might be attributed to the viscous flow mechanism and partly diffusion process in the spinel intermediate phase.

Microstructural changes of the fired bodies were also examined by means of X-ray diffraction, polarizing microscope and scanning electron microscope. Further, it was shown that the densification processes and accompanied phenomena of the fired bodies were clearly explained by these microstructural observations.

[Received July 12, 1971]

1. 緒 言

酸化物などを加熱した場合の焼き締め、特に焼結の過程については最近多くの研究が行なわれ、次第に明らかにされてきつつある。しかしこの場合にも、液相の共存した場合の焼結過程については、まだ研究が始められたばかりの段階のように思われる。一方、実際にセラミック工業で使われている原料の多くは、天然の、より複雑なものが多いので、このようなものについての加熱過程はまだほとんど解明されていないのが現状である。

本研究はこのような観点から、セラミック工業の基本的な原料の一つであるカオリンについて、これを加熱した場合の焼き締めの状態を再検討し、セラミック素地の焼成過程を定量化する一資料を得ようとしたものである。

2. 使用原料および前処理

試料として、わが国の陶磁器業界で広く使われている韓国河東産カオリン水簾物を使用した。この試料は、粉末X線回折の結果、ほとんど加水ハロイサイトで、わずかに石英、長石をとまなうものである。これらの石英や

長石は、さらに水簾を試みたが除去することができなかったため、そのまま実験に使用した。この試料の示差熱分析結果は図-1、また化学分析値は表-1の通りである。

Fig. 1. DTA curve of Korean kaolin.

Fig. 2. Particle size distribution curves of the kaolin.

Table 1. Chemical composition of korean kaolin (Hadong area) elutriated. (%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss
45.81	0.09	38.45	0.70	tr.	0.35	0.25	1.14		13.21

試料カオリンの粒度は島津製自動粒度測定器で測定した。その結果を図-2 に併記したが、5 μ 以下 25%，20 μ 以下 70% 位で相当に粗粒である。焼き締りは粒度によっても影響されると考えられるので、さらにこれをアルミナ製ポットミルで 12, 24, 48, 96, 192 および 384 hrs 湿式粉碎して試料とした。粉碎後の試料の粒度分布測定結果も 図-2 に示したが、粉碎時間の長いものほど粒子が細かくなっていることがわかる。これらの試料はアルミナ製ポットミルで粉碎しているため、Al₂O₃ が混入している可能性があるので、各試料の Al 量を蛍光 X 線分析してみた。図-3 はその結果を示したものである

Fig. 3. Al content of ground kaolin by X-ray spectrometer vs. grinding time.

が、384 hrs 粉碎後の試料でも、Al 量は測定値のパラッキ範囲内の变化を示すのみで、ほとんど増加している様子はなく、結局ポットミルからの Al₂O₃ の混入は無視できるようである。

これらのカオリン試料をそれぞれ単味で 2 種類の試験片に成形した。1 つは金型を用い、油圧プレスで 5×10×80 mm の試験片 (試験片 (I) と呼ぶ) に 800 kg/cm² の圧力で乾式成形した。もう 1 つはベークライト内張り型を用いて、まず油圧ハンドプレスで 5×5×40 mm の試験片に 300 kg/cm² の圧力で乾式成形した後、さらに 800 kg/cm² の圧力でハイドロスタティックプレス成形した (試験片 (II) と呼ぶ)。

3. カオリン試験片の焼き締め

まずこれらカオリン試料の焼き締め状態を概略検討するため、試験片の焼成収縮率、嵩比重、見掛気孔率を測定した。試験片 (I) を電気炉中で、加熱速度 6°C/min で 1000°~1400°C の所定温度に加熱し、それぞれ 2 hrs 保持した後、炉冷して測定試験片とした。試験片の長さ方向について測定した焼成収縮率の結果を図-4 に示す。値は 5 本の試験片についての結果の平均値である。図から焼成収縮率は焼成温度の上昇とともに増大することがわかる。しかしカオリンの粉碎時間が 48 hrs 以上にな

Fig. 4. Linear shrinkage of the fired kaolin bodies.

ると、1350°C 位で収縮率はほぼ平衡に達し、それ以上温度が高くなってもほとんど増大しないか、逆に幾分低下するようになる。また焼成温度が 1000°C の場合には粉碎時間の長くなるほど焼成収縮率は、わずかに減少するが、少なくとも 1100°C 以上では、粉碎時間の長くなるほど収縮率が増大することがわかり、1000°C 付近の温度を境にして焼き締めに対する粉碎の効果が異なることがわかる。

同じようにして得られた 嵩比重の測定結果は 図-5 の

Fig. 5. Bulk densities of the fired kaolin bodies.

通りである。この値は 5 ケの測定値のうち、最小値を除いた残り 4 ケの平均である。未焼成試験片の嵩比重はカオリンの粉碎時間とともに大きくなり、24 hrs 粉碎のもので最大となった後、さらに粉碎時間が長くなると次第に小さくなり、充填が悪くなることを示している。1000

℃ 焼成の場合にも同じ傾向を示すが、1100℃ 以上になると、粉碎時間の長くなるほど嵩比重は顕著に増大するようになる。

1000℃ 焼成の試験片の嵩比重が、未焼成のものにくらべ幾分低下しているが、これはカオリンの脱水によるものである。1000℃ 以上になると温度の上昇とともに嵩比重は急速に増大する。焼成収縮率の場合と異なり、高温度になっても嵩比重の増大が止まる傾向は余り顕著でなかった。

図-6 は見掛気孔率の測定結果をまとめたもので、値は5ヶの測定値から最大値を除いた、残り4ヶの平均である。気孔率は温度上昇とともに急激に規則正しく減少

Fig. 6. Apparent porosity of the fired kaolin bodies.

する。この減少の傾向は粉碎時間の長いカオリンほど急激である。また粉碎時間 48 hrs の場合は 1350～1400℃、96 hrs では 1300～1350℃、192 hrs 以上では 1300℃ の焼成で、結局粉碎時間の長くなるほど低温度で、見掛気孔率はほぼ0になることがわかる。1000℃ で焼成した場合には粉碎時間の長くなるほど気孔率は大きくなる。しかし 1100℃ 以上で焼成した場合は逆に粉碎時間の長いほど気孔率は低下する。

以上の焼成収縮率、嵩比重および見掛気孔率の測定結果から粉碎時間を変えた場合のカオリン素地の焼き締りをまとめてみると、1000℃ 焼成の場合には、粉碎時間の長いものほど焼成収縮が小さく、見掛気孔率も大きくなり、明らかに焼き締りが阻害されていることがわかる。1100℃ 以上になると焼成温度の上昇とともに収縮率も嵩比重も急速に増大し、また見掛気孔率も著しく減少し、焼き締りが急速に進行することがわかる。またこの

温度範囲になると、粉碎時間の長いカオリンほど焼き締りが急速に進行し、同時に緻密化もより大きくなる。その結果 48 hrs 以上粉碎したカオリンの成形試験片は、1350℃ 以下の温度でほぼ見掛気孔率 0 となり、収縮率も平衡値に達する傾向を示すようになる。

4. カオリン素地焼成物の組成鉱物

素地の焼き締り状態についてはほぼ明らかにできたので、次にこのような焼き締り状態の変化を生ずる原因を究明するため、まず焼成素地の組成鉱物を粉末X線回折法で検討した。カオリン鉱物を加熱した場合の変化についてはすでに多数の研究が行なわれているが^{1)～6)}、今日では、ほぼ次のように変化すると認められている^{7), 8)}。

結局最後にはムライトとクリストバライトに変わる。

実際の焼成試験片の場合には如何なる組成鉱物が存在しているかを検討するため、試験片(I)を前と同じ条件で 700～1400℃ に焼成して粉末とし、X線回折を行なった。さらに 1100℃ 以上の試料については組成鉱物の相対量比を検討するため BaCO₃ を 10%、内部標準として添加して測定した。その結果認められた組成鉱物は、不純物としてカオリン中に含まれていた微量の石英と長石のほか、900～1100℃ でスピネル型中間相鉱物、さらに高温度範囲でムライト、クリストバライトである。スピネル型鉱物は 900℃ では極くわずかに認められるのみであるが、1000℃ では結晶相のほとんどを占めるようになる。しかし 1100℃ になると急に減少して、少量残存しているくらいになる。また例外もあるが、このスピネル鉱物は粉碎時間が 24, 48 hrs では 900℃ でも相当量認められるが、それよりも粉碎時間が短かくても長くても急激に少なくなる傾向を示している。

クリストバライトの、ピーク面積から算出した相対含有量の変化は図-7 に示した通りである。クリストバライトは 1100～1200℃ で認められるようになり、1200～1300℃ では相当量存在するが、1350℃ になると急激に減少し、1400℃ 焼成の素地中にほとんど認められなくなる。また大体の傾向として、粉碎時間の長いほどクリストバライトの生成量が多くなり、また生成温度もわずかではあるが低温度にずれてくることがわかる。

同じくピーク面積から算出したムライトの相対含有量は図-8 のようである。ムライトは 1200℃ 以上になると認められるようになるが、それ以上焼成温度が高くなっても規則的な変化を示さず、少なくとも 1400℃ まで

Fig. 7. Relative amounts of cristobalite in fired kaolin bodies.

Fig. 8. Relative amount of mullite in fired kaolin bodies.

は認められる。また粉碎時間との間にも余り規則的な相互関係が認められず、ただ 24 hrs 粉碎のものが幾分ムライト量が多く、また 384 hrs 粉碎のものでは焼成温度の高くなるほどムライト量が減少する傾向があるようである。

以上の結果から、この試料の組成鉱物は、不純物として含まれている微量の石英、長石のほか、次のようなものである。900°C、2 hrs 焼成の試料中に一般には極く少量認められるようになるスピネル型鉱物、このものは 1000°C で最も多くなるが、1100°C になると急減し、1200°C では全く認められなくなる。スピネル型鉱物の

急減する 1100°C~1200°C 付近からクリストバライトが認められるようになり、1200°C~1300°C では相当に存在するが、1350°C になると急速に少なくなり、1400°C では全く認められなくなる。カオリンの粉碎時間の長いほど、クリストバライトの生成温度が低下し、生成量も多くなる。また 1200°C 以上になると、ムライトも認められるようになるが、その生成量などは焼成温度やカオリンの粉碎時間と余り規則的な関係を示さず、少なくとも 1400°C でも同じくらい含まれている。

このように実験に使ったカオリン素地の組成鉱物の変化は、Brindley ら^{7),8)}の述べているカオリナイトの加熱変化とほぼ一致しているが、1350°C 以上になるとクリストバライトが急減し、1400°C になると全く認められなくなる点は著しく異なっている。

5. 焼き締め過程の速度論的検討

以上でカオリン単味素地の焼き締めの傾向と、焼成素地の組成鉱物などが明らかになったので、次にこのような素地の焼き締めの過程を検討した。まず焼き締め過程の概略を見当付けるため、試験片(Ⅱ)を用いて昇温速度 10°C/min で熱膨脹収縮の測定を行なった。得られた結果を図-9 に示す。カオリン試験片は 500°C 付近(Ⅰ)、900°C 付近(Ⅱ)、1100°C 付近(Ⅲ)と3段階に

Fig. 9. Shrinkage curves of the kaolin bodies.

顕著な収縮を有する。これらの収縮に対する粉碎時間の効果は概して不規則であるが、1200°C 以上になると明らかに粉碎時間の長いカオリンほど収縮率が大きくなる。3段階に分かれた顕著な収縮のうち 500°C 付近の収縮はカオリンの脱水に起因することが明らかなので検討を省略し、残りの2段階の収縮に対して実験を行なった。

このように何段階かに分れて収縮を起す試験片の収縮を検討する場合、各段階で起る収縮を他の段階での収縮と区別して測定する必要がある。そのためには前の段階で起る収縮を完全に終了させてから次の段階の収縮を測定すればよい。予備実験から 500°C 付近から始まる (I) の収縮は 700°C で 2 hrs 保つとほとんど終了し、試験片の長さは一定となり、また 900°C で始まる (II) の収縮も 1000°C で 2 hrs 保つとほとんど終了することがわかったので、(II) の収縮を検討する試験片は予め 700°C で 2 hrs また (III) の収縮を検討する試験片は 1000°C で 2 hrs 加熱してから使用することとした。

収縮過程は無荷重式の熱膨脹計⁹⁾を使用して等温収縮の測定によって検討した。(II) の収縮の検討には $840^{\circ}\sim 965^{\circ}\text{C}$ 、また (III) の収縮の検討には $1020^{\circ}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を用い、各 5 点の温度について測定した。得られた等温収縮曲線の一例を図-10 に示す。さらにこの

Fig. 10. Isothermal shrinkage curves of the kaolin bodies at 880°C .

曲線に対し、時間と試験片の初期長さ l_0 に対する補正を行なった後、時間と収縮率との関係を両対数プロットすると図-11, 12 の例のような、いずれもほぼ良好な直線関係を示す。図-11 は (II) の段階での結果であるが、この図から $840^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$ くらいの範囲では直線の勾配は $0.29\sim 0.22$ の範囲に入りいちようであるが、 920°C 以上になると勾配は次第に小さくなり、収縮の過程が変化してくることを推定させる。それ故この $840^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に対して、直線の勾配から収縮速度定数 B' を算出し、アレニウス・プロットすると図-13 のような直線関係が得られる。この関係から (II) 段階での収縮過程に対する見掛けの活性化エネルギー値 (E) と度数因子 (A) を算出し、カオリンの粉砕時間に対してプロッ

Fig. 11. $\log (\Delta l/l_0)$ vs. $\log (\text{time})$ for ground kaolin body for 24 hrs.

Fig. 12. $\log (\Delta l/l_0)$ vs. $\log (\text{time})$ for ground kaolin body for 24 hrs.

Fig. 13. Arrhenius plot (for $840^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$).

Fig. 14. Apparent activation energy and frequency factors for shrinkage occurred at about 900°C for kaolin bodies vs. grinding time.

トすると図-14 のようになる。これらの値はともに 24 hrs 粉碎で急に小さくなり、その後、粉碎時間とともに徐々に減少する傾向を示している。

図-12 は (Ⅲ) の段階での収縮率と時間との両対数プロットであるが、この範囲の勾配は大部分 1.0~1.3 の範囲に入るが、384 hrs 粉碎の場合のみは 0.7 前後と、他の粉碎時間の場合と異なり小さな値となっている。これから前と同じようにして速度定数 B' を算出し、これをアレニウス・プロットすると図-15 のような直線関係が得られる。この関係から (Ⅲ) の収縮過程に対する見掛けの活性化エネルギー値と度数因子を算出し、プロットすると図-16 のようになる。粉碎時間 192 hrs までは規則的な傾向がみられず、384 hrs になると急に大きな値を示すようになる。

以上の結果、カオリン素地の焼き締りは 500°C 付近のカオリンの脱水にともなうものにつづき、900°C 付近と 1100°C 付近の 3 段階に分かれて起ること、900°C 付近を中心とする収縮は等温収縮測定の結果、収縮率と時間との両対数プロットが勾配 0.29~0.22 の直線関係を示し、その勾配の大きさから、ほぼ粒界拡散と思われる拡散焼結と推定され、また 1100°C 付近で起る収縮は、同じように収縮率と時間との両対数プロットが直線関係を示すが、その値は 1.0~1.3 くらいとなり、多分、粘性流動機構による収縮であろうと推定される。しかし 384 hrs 粉碎の試料の場合のみは勾配が 0.7 と小さく、粘性流動機構のみではなく、一部体積拡散による焼結機構も重複して起っていることが推定される。さらに加熱収縮曲線から 1200°C 以上になると明らかに粉碎時間の長いカオリンの方が収縮が大きくなることなども明らかになった。

Fig. 15. Arrhenius plots (for 1020°~1100°C).

Fig. 16. Apparent activation energy and frequency factors for shrinkage occurred at about 1100°C for kaolin bodies vs. grinding time.

6. 焼成試験片の偏光顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察

以上の結果から明らかになった、カオリン素地の焼き締り過程が温度範囲によって異なることの原因を究明し、さらに 1200°C 以上の高温範囲で起る緻密化の過程を検討するため、各温度に焼成した試験片について偏

光顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察を行ない、その組成鉱物や組織の変化を観察した。

6.1 偏光顕微鏡観察

観察は主として薄片について行なったが、一部粉末試料についても観察した。図-17, 18, 19 に顕微鏡写真の一部を示す。

未粉碎カオリンの成形試験片の 700°C 焼成物では、カオリンは数 μ 大の単離したものもあるが、多くは 5~35 μ 位の集束状の集合となり、まだ暗灰色から灰色位の干渉色を保っている。この中に多くは数十 μ 、時に数百 μ 大の雲母状着色鉱物が少なからず分布し、さらに少量であるが数~数十 μ 大の石英や長石粒子が含まれている。顕微鏡的にはまだ加熱による変化は認められない(図-17(a))。900°C になると全体に幾分干渉色が低下し、またカオリン集団中の粒界や周囲などに極くわずかに低屈折率部分が生じる。1000°C になるとマトリックス部全体に点々と 0.5 μ 大の微粒子状の低屈折率ガラスが生成し始める。カオリン部分*の干渉色は 1100°C に

Fig. 17. Polarizing microphotographs of fired bodies prepared from unground kaolin.
(crossed nicols; $\times 350$)

なると非常に低くなり、1200°C になるとほとんど等方体となり、粒子も 0.5 μ 位の微粒子の集合となる。粒界などに生じていた低屈折率ガラス部分も幅が 0.5 μ 台、点在しているガラス粒子も 1 μ くらいと大きくなる。同時に雲母鉱物の大部分も微粒子の集合状に変化し始める(図-17(c))。この温度くらいになるとマトリックス中に幅 1 μ くらいの曲りくねった形の、後述する走査型電子顕微鏡から亀裂と判定されたものが全体に認められるようになる。同種のものの分布の一例を図-19(d)に示す。

1300°C になるとカオリン部分のガラスがさらに増加し、また着色雲母状鉱物も急に色が淡くなり、ガラス質の中に相当によく発達したムライトが多数含まれているものになる。このような部分にはときどき大きな気泡ができていく(図-17(d))。1350°C になるとカオリン部分は低い複屈折を有する 1 μ 位の微粒子が、初めの集団に支配されたような形の集合となり、ガラス相も極く少量のようではあるが全体に連続相として分布している状態となって、緻密化してくる。1400°C になるとカオリン部分の微粒子は 1~3 μ とやや大きくなり、同時に複屈折も幾分高く、多分ムライトとして密に発達し、低屈折ガラスと共存することによって図-17(e)のように、もやとした外観を呈する集団状に発達してくる。

* 実際にはカオリン仮像であるが、初めカオリンであった部分を簡単にカオリン部分と仮称することにする。

カオリンの粉碎時間を長くすると、当然のことではあるが、特に粗粒子が減少し、組成鉱物が全体に細くなる。図-18 (a) は 384 hrs 粉碎したカオリン素地を 700°C に焼成したもので、未粉碎の 図-17 (a) と比較するとよくわかる。しかし細かいカオリン部分については 700°C では大差ないように見える。しかし粉碎時間の長くなるほど、低屈折率ガラスの生成、亀裂の発生、もやとした外観を呈するようになる温度などが、いずれも低温度側にずれ、さらに高温で焼成されたものは素地がより均質な外観を呈するようになる (図-18)。

(a)
700°C

(b)
1000°C

(c)
1200°C

(d)
1300°C

(e)
1400°C

Fig. 18. Polarizing microphotographs of fired bodies prepared from kaolin ground for 384 hrs. (crossed nicols; $\times 350$)

6.2 走査型電子顕微鏡観察

さらに組織的な変化を検討するため、試験片の破面について日立製作所製 HSM-2 型走査型電子顕微鏡による 2 次電子像の観察を行なった。図-20, 21, 22 はその一部を示したものである。

図-20 は未粉碎カオリンの試験片についての写真であるが、未焼成の試験片では、不規則な形状のカオリン集合体と思われるものの粗な集団で、多数の空隙が含まれている。この状態は 900°C くらいまでは大差なく、

(a)
1000°C

(b)
1100°C

(c)
1200°C

Fig. 19. Polarizing microphotographs of fired bodies prepared from kaolin ground for 24 hrs. (open nicol; $\times 350$)

1000°C になってもカオリン集団が細かいものになり、粒子が互いに幾分焼き付いている感じを与えるくらいである。しかし 1100°C になるとカオリン集団自体が焼き締って丸味を帯びたものとなると同時に、これらが互いに焼き付いて、多分ガラス相の生成のため大きな集合体を形成するようになり、今までの空隙は相当に少なくなり緻密化するが、代って上記の集合体の境に幅の狭い不規則に走った小さな亀裂を生じ始める (図-20 (c))。

1200°C になると焼き締りはさらに進み、大きな空隙はほとんど認められなくなり、またカオリン部分は大きな緻密な集合体となり、この集合体と集合体の境に上記の不規則な亀裂が多数入るようになる (図-20 (d))。

さらに焼成温度が高くなるとともにカオリン集合体はますます緻密になり、さらにこの集合体間も互いに焼き付いて連続した形となり、その中に不規則な亀裂が全くとり込まれて残る状態となる。この亀裂も温度の上昇とともに数が少なくなるが、同時に1つ1つの亀裂はやや丸味を帯びた幅も広がった大きなものとなる (図-20 (e, f))。図-21 はこの亀裂部分を拡大したものであるが、熔けたように丸味を帯びた形がよくわかる。1400°C の図-21 (b) では大きく広がった亀裂の一部に幾分方向性を持ってムライト結晶と思われるものが多数発達しているのが見られる。しかしその大きさは著るしく小さく、長さ 0.4~1 μ 位のものである。

図-22 は 384 hrs 粉碎したカオリンの試験片の写真であるが、当然のことであるが、粒子や組織が全体に細かくなっている。電子顕微鏡観察の結果からも、カオリンの粉碎時間の長くなるほど変化が少しずつ低温度にずれ

ることが認められる。たとえば 384 hrs 粉碎したカオリンでは 1000°C (図-22 (b)) ですでにカオリン集団の焼き付きが進み、やや丸味を帯びた集合体となり、未粉碎の場合の 1100°C に近い状態となり、またカオリン集合体間の不規則な亀裂も 1200°C ですでに幅が広がり丸味のあるものになる。

1350°C 以上になると未粉碎のものと相当に異なった組織を示すようになる。1350°C ですでに素地全体が全く連続した均質なものとなり、その中に点々と、少数のむしろ丸味のある気孔が分布している状態となる。

(e)
1350°C

(a)
unfired
body

(f)
1400°C

(b)
1000°C

(c)
1100°C

(a)
1350°C

(d)
1200°C

(b)
1400°C

(e)
1350°C

Fig. 20. Scanning electron-microphotographs of fired bodies prepared unground kaolin. ($\times 700$)

Fig. 21. Scanning electron-microphotographs of fired bodies prepared from unground kaolin. ($\times 7,000$)

Fig. 22. Scanning electron-microphotographs of fired bodies from kaolin ground for 384 hrs. ($\times 700$)

7. 考 察

以上の測定、観察結果から、まず焼き締りの微構造的な変化過程を総括してみると次のようになる。

このカオリン試料の成形試験片は数～数十 μ 大の不規則な形状のカオリン集団の集合状で、生状態では多数の大きな空隙をともなっている。このような外観はカオリンの脱水過程でも見掛け上余り変化なく、多分急速な収縮と同時にカオリン部分が多孔質になる。X線的にはこの過程でカオリンは無定形になるが、偏光顕微鏡下では依然として複屈折を示し、それが温度の上昇とともに徐々に低下するのみである。

900°C になるとカオリン集団の粒界などに低屈折率部分が生成し始めるが、X線的にはスピネル型中間相の生成も始まる。その量は 1000°C になると相当量を占めるようになる。この温度になると電子顕微鏡下でも粒子間の焼き付きがわずかに認められるようになり、さらに点々と 0.5 μ 位の極く小さなガラス粒子が生成し始める。1100°C になるとスピネル相は急に減少し、代ってクリストバライトが認められるようになり、同時にカオリン仮像部分の複屈折も急に低下するとともに、急速に焼き締った状態となって大きな集合体となる。これら集合体の間には小さな亀裂が不規則に入り始めるようになる。

1200°C になるとムライトも X 線的に認められるようになるが、カオリン仮像は全く等方体となる。そしてこの仮像の焼き締りは一段と進み、緻密な集合体となり、大きな空隙は認められなくなるが、小亀裂は多くなり、同時にカオリン仮像粒子間の低屈折率ガラスも増加する。1300°C になるとガラス相はさらに増加し、カオリン仮像部分はますます緻密になって連続相を形成し、その中に亀裂は次第にとり込まれた状態となってくる。

1350°C になると急にクリストバライトが減少し、同時にガラス相自体も少量ではあるが連続相を形成するようになり、とり込まれた亀裂部分も次第に埋められて形も丸味を帯び、数は減少してくる。1400°C になるとクリストバライトは全く認められなくなり、結晶相はムラ

イトのみとなる。このムライトは光学顕微鏡下でも認められるくらいに発達してくるが、その大きさは 0.4～1 μ くらいのもので、多分初めのカオリン集団に支配された形で、幾分方向性を示しながら集団をなして分布している。

カオリンを粉碎すると、特にカオリン集団の大きな塊が細かくなる。そのため全体に均質な組織を示すようになるが、同時に低屈折率ガラスの生成し始める温度やクリストバライトの生成し始める温度、小さな亀裂が不規則に入り始める温度など、全体の変化が幾分低温にずれ、同時にクリストバライト生成量も増加する。1350°C 以上になると微粉碎したカオリン素地の均質性は特に著るしくなり、全く連続した相の中に、点々と少数の小さな丸味のある気孔が分布している状態となる。

この素地の組成鉱物の変化は、カオリンの加熱変化として認められているものと大体一致している。しかしクリストバライトが 1350°C で急激に減少し、1400°C で認められなくなる点が著るしく異なる。この温度は素地中のガラスが連続相を形成し始める温度と一致しており、このカオリンが着色雲母鉱物や長石などの不純物を含んでいるため、高温度で熔融相を生成し、その中にクリストバライトが溶け込むため減少するものと思われる。

このような微構造的な変化に対応して、素地の緻密化の変化はつぎのようになる。カオリン素地は 500°C 付近からカオリンの脱水によると思われる顕著な収縮を起こすが、これにつづいて 900°C 付近からも急激な収縮が起る。この収縮は、速度論的な検討から一応粒界拡散と推定される拡散焼結にともなうものと思われる。この焼結はメタカオリン粒子間での固相焼結に対応する。この拡散焼結にともなう収縮に対しては、粉碎時間の長いカオリンの方が、その過程に対する見掛けの活性化エネルギー値が小さくなる。これは粉碎によってカオリン粒子の構造が破壊され、粒子境界の拡散が容易になることによるものと推定される。

さらに 1100°C 付近、実際には 1020°C くらいから 3 回目の急激な収縮が起る。この収縮は同じく速度論的な検討から粘性流動機構によるものと推定される。この温度範囲はスピネル型中間相のみの存在している範囲であるが、この相中では多分拡散焼結も起っていると推定されるが、実際の素地ではこの温度ですでに相当量の熔融物が生成していることがわかっている。粘性流動機構は主としてこの熔融物に原因するものである。900°C 付近での拡散焼結による収縮は粉碎時間の長いカオリンほど起り易い。そのため 1100°C 付近の温度に達した段階ではより緻密な状態になっているため、これにつづく粘性流動的な緻密化は比較的起りにくく、そのため、この過程に対する活性化エネルギーは、長時間粉碎した場合ほど大きくなるものと思われる。しかし熔融物は粉碎時間

の長い方が低温度で生成し、その量も多いので、1200°C 以上の高温になると粉碎時間の長いカオリンの方が全体の収縮が大きくなる。結局粉碎時間の長いカオリンの方が低温度範囲での収縮が起り易く、1100°C 付近の収縮は起りにくくなるが、高温になると結果的には収縮が大きくなるため、全体に粉碎時間の長いカオリンほど急速に収縮することになる。

カオリン相が互いに焼き付いて連続相を形成するようになると素地の収縮は急に遅くなり、同時に亀裂状物も中にとり込まれた形になってくるため気孔率も急速に低下してくる。粉碎時間の長いカオリンほど低温度からこのような状態になるため、収縮もより低い温度から停止し、見掛け気孔率も 0 に付近くようになる。

このようにカオリン素地の焼き締め過程は、その微構造的な変化によって相当によく説明することができることがわかった。

8. 総 括

カオリン素地の焼き締め過程と、それにとりなう微構造変化を観察し、それらの相互関係を考察した。

まず素地の焼き締め状態を焼成収縮率、嵩比重、見掛け気孔率の変化から概略検討した。その結果、1000°C 以上の温度範囲で、焼成温度とともに素地の焼き締めが増大すること、カオリンを長時間粉碎すると 1000°C 焼成の試験片の焼き締めは悪化するが、1100°C 以上では逆によくなることなどがわかった。

さらに速度論的な測定結果から、カオリン素地の収縮は 500°C 付近、900°C 付近、1100°C 付近と 3 段階で起ること、900°C 付近の収縮は拡散過程によるもの、1100°C 付近の収縮は主として粘性流動機構によるもの

と推定した。

さらに焼成試験片の X 線回折、偏光顕微鏡観察および走査型電子顕微鏡による観察によって素地の微構造変化を明らかにし、また焼き締め過程におけるいろいろな問題が、これら微構造変化の観察結果によって相当によく説明できることを明らかにした。

本研究の実施にあたって大倉和親記念財団の研究助成を得たことを記し感謝の意を表します。また実験に使用した原料を御提供下さった鳴海製陶(株)にも感謝申し上げます。さらに研究の遂行にあたって種々御協力下さった本研究所助手 畑野東一氏、また研究室の皆さん、特に走査型電子顕微鏡の観察にあたっては助手秋山豊氏、顕微鏡用試料の作成にあたっては大塚正氏の多大の助力を得たことを感謝します。

なお本研究の一部は昭和 45 年 4 月 22 日窯業協会年会において報告したものである。

文 献

- 1) J.F. Hyslop, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **43** [3] 49 (1944).
- 2) E.B. Colegrave, G.R. Rigby, *ibid.* **51** [6] 355 (1952).
- 3) J.E. Comeforo, R.B. Fischer, W.F. Bradley, *J. Am. Ceram. Soc.* **31** [9] 254 (1948).
- 4) R. Roy, D.M. Roy, E.E. Francis, *ibid.* **38** [6] 198 (1955).
- 5) H.M. Richardson, F.G. Wilde, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **51** [7] 387 (1952).
- 6) W.F. Bradley, R.E. Grim, *Am. Mineral.* **36** [3/4] 182 (1951).
- 7) G.W. Brindley, M. Nakahira, *Nature*, **181** [4619] 1333 (1958).
- 8) G.W. Brindley, M. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.* **42** [7] 311 (1959).
- 9) 浜野健也, 東工大学術ニュース, No. 37. p. 1 (Aug. 1967).

(7/12/1971 受付)