カオリン-長石系素地の焼き締め過程に関する研究

李 應 相・浜 野 健 也

(東京工業大学 工業材料研究所)

Studies on the Densification Process of Kaolin-Feldspar Bodies

By

Eung Sang LEE and Kenya HAMANO

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

Densification processes of the bodies consisting of kaolin and feldspar were investigated kinematically by means of isothermal shrinkage measurement, and microstructurally by X-ray diffraction method and observation with polarization microscope and scanning electron microscope.

Results of thermal shrinkage measurement of the specimens showed three distinct shrinkages occurred at about 500°, 900° and 1100°C or higher temperatures. The shrinkage occurred at about 500°C seemed to be caused by the decomposition of kaolin minerals, so that the shrinkage decreased with the increase of feldspar content of the bodies. The shrinkage observed at about 900°C seemed to occur with diffusion sintering process of metakaolin grain boundary. Apparent activation energy of the shrinkage process was increased with the increase of the feldspar content. The increase might be caused by interruption of the grain boundary diffusion with the presence of feldspar particles incorporated into the bodies. The rate constant of the shrinkage process at 900°C decreased with the increase of the feldspar content. The decrease seemed to be interpreted by the decrease of metakaolin content in the bodies.

The shrinkage observed at about 1100°C might be associated with densification processes occurred by viscous flow of spinel type intermediate phase grains with small amount of the melt formed from a little impurities contained in the kaolin and feldspar fine particles. Apparent activation energy for the shrinkage process increased appreciably with the increase of feldspar content. The increase seemed to be caused by the increase of fusion products of the feldspar with rising temperature. The rate constant of the shrinkage process at 1060°C was increased with the increase of feldspar content. The increase seemed to be caused by the same reason mentioned just above.

It was inferred that the shrinkage occurred at higher temperatures than 1100°C was also caused by the viscous flow mechanism. The shrinkage diminished when most pores in the body were closed in the glassy matrix. When the bodies were fired at 1500°C, all bodies showed bloating, that is, the bodies became an over firing stage. Further, changes of the constituent minerals and microstructure of the bodies with the densification process were described.

[Received April 15, 1972]

1. 緒 言

陶磁器素地の焼き締め過程を定量化する基礎資料を得るため、すでにカオリン単味素地¹⁾およびカオリン-石英系素地²⁾について検討を行ない、これらの天然原料を用いた複雑な素地についても速度論的な検討が可能であることを示した。

カオリンや石英から成る素地は、不純物を無視して考えると Al_2O_3 - SiO_2 二成分系から成るため、平衡状態においても 1595°C まで熔融物を生成しないので焼き締め

にくい。そのため陶磁器素地には、比較的低温度で熔融物を生成するような媒熔材原料を配合する。この目的で最も広く使われているのはカリ長石である。カオリンにカリ長石を配合すると化学成分的には K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 三成分系となるため、平衡状態では 980°C 付近の低温度で熔融物が生成するようになり、低い温度範囲から焼き締めが促進されるようになる。このような長石の添加は工業的には古くから行なわれているが、この添加がカオリンの焼き締めの過程に対してどのように作用するか

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

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss
Hadong kaolin (24 h grinding)	45.81	0.09	38.45	0.70	tr	0.35	0.25	1.14		13.21
Indian potash feldspar (<10 μ)	65.24	0.0	18.96	0.06	—	0.1	0.0	2.66	12.43	0.24

という問題についてはまだ明らかにされていない点が多い。本研究では主としてカオリン素地の焼き締り過程に対するカリ長石添加の影響を検討した。

2. 使用原料および前処理

カオリンはすでに報告したものと同じ、韓国河東産カオリン水簾物を 24 h アルミナ製ポットミルで湿式粉碎したもので、その化学分析値は 表-1 に、また粒度分布は 図-1 に示した。組成鉱物はカオリナイト、加水ハロイサイトを主体とし、少量雲母質粘土鉱物をとめない、さらにわずかに石英や長石を含んでいる。長石はインド産カリ長石を使用した。粗砕後アルミナ製ポットミルで乾式粉碎し、さらに水簾法によって 10 μ 以下の粒子を採取した。化学分析値は 表-1 に併記した通りで、ソーダ分を少量ともなうカリ長石であり、偏光顕微鏡観察からパーサイト構造を有するものと認められた。粉碎試料の粒度分布は 図-1 に併記した。

これらの原料を 表-2 に示したように配合した。混合はアルミナ製ポットミルにゴムボールを使用し、湿式で 24 h 行なった後、汙過、乾燥し、瑪瑙乳鉢で軽く粉碎してから、金型を用い、油圧プレスで 10 mm×80 mm×約 5 mm の棒状に 800 kg/cm² の圧力で成形して試験片とした。また熱膨脹測定用には別に油圧プレスで 5 mm×40 mm×約 5 mm の棒状に 300 kg/cm² の圧力で予備成形し、さらに 800 kg/cm² の圧力で静水圧プレス

成形して試験片を作成した。

3. 昇温熱膨脹・収縮の測定

まずカオリン—長石系の各素地の焼き締り状態を概略検討するため、それぞれの試験片について熱膨脹、収縮の測定を行なった。得られた結果を 図-2 に示した。いずれの素地も図中に併記したカオリン単味素地の場合と同様に、500°C 付近、900°C 付近および 1100°C 以上、と明らかに区別できる 3 段階の顕著な収縮を示している。この収縮が起る温度は長石配合量によってほとんど変化しない。しかし配合量が多くなると、500°C 付近、900°C 付近の収縮は規則的に小さくなり、また 600°C~900°C 付近のゆるやかな収縮も規則的に小さくなる。これはカオリンの収縮に、図中に併記したカリ長石の膨脹が重なるためと思われる。

以上の結果からこの系の素地の焼き締りの過程を上記の 3 つの段階に分けて、以下それぞれの段階における収縮の過程を、等温収縮測定、さらに焼き締り度合、組成鉱物の変化、微構造組織の変化などを検討することによって究明した。

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

Table 2. Compositions of the kaolin-feldspar bodies. (%)

No.	1	2	3	4	5	6
Kaolin	99	98	95	90	80	70
Feldspar	1	2	5	10	20	30

Fig. 2. Thermal expansion and shrinkage curves of bodies consisting of kaolin and feldspar. (heating rate: 10°C/min)

4. 500°C 付近で起る収縮についての検討

この収縮は、カオリン単味素地で認められる収縮と全く同じ温度範囲で起り、長石配合量が増加すると次第に小さくなる。この収縮の起る温度範囲では、X線回折結果から、組成鉱物はカオリンが無定形なメタカオリンと推定されるものになるほか、長石には変化がなく、また偏光顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察から、カオリン部分*と長石粒子とが反応している徴候も認められない。それ故この 500°C 付近で起る収縮は、カオリン単味の場合と同様に、カオリン鉱物の脱水に由来するものと推定される。長石配合量が増加すると収縮量が減少するのは、長石配合量が増加するほどカオリン量が減少するためである。

5. 900°C 付近で起る収縮についての検討

5.1 等温収縮の測定

次に 900°C 付近で起る収縮過程を検討するため、等温収縮の測定を行なった。予備実験の結果から、まず試験片を 700°C で 2 h 煅焼して、500°C 付近で起る収縮を完了させた後、850°, 870°, 890°, 910° および 930°C の 5 点を選んで、それぞれ等温収縮を測定した。得られた収縮曲線の 1 例を図-3 に示した。この曲線に対してすでに報告した方法で補正を行なった後、時間と収縮率との関係を両対数プロットすると、例えば図-4 のようになり、良好な直線関係が得られた。他の配合量の素地についても同様であり、等温収縮率 $\Delta l/l_0$ と保持時間 t との間に

$$(\Delta l/l_0)^p = B't \dots\dots\dots (1)$$

の関係が存在していることがわかる。さらにこの初期の直線の勾配、 $1/p$ はいずれもほぼ 0.25~0.35、一部

Fig. 3. Isothermal shrinkage curves of bodies consisting of 80% kaolin and 20% feldspar at 850°~930°C.

*. 初めカオリンであった部分を、その状態では変化していない、"カオリン部分"と略称することとする。

Fig. 4. $\log \Delta l/l_0$ - $\log t$ plot of the bodies consisting of 80% kaolin and 20% feldspar at 850°~930°C.

0.38~0.39 の範囲にある。この勾配の値はカオリン単味およびカオリン-石英系素地についての値と大体一致している。

5.2 組成鉱物および微構造組織の変化

次にこの温度範囲で起る収縮の前後での組成鉱物の変化をX線回折法によって検討した結果、測定前の試料では配合した長石および不純物の少量の石英のほかメタカオリンと思われる無定形物が認められるのみで、また 910°C 以下の温度では、2 h の等温収縮の後の試料も全く変化していない。しかし 930°C 以上の温度で 2 h 保持した後はスピネル型中間相が生成しているのが認められる。偏光顕微鏡下でも走査型電子顕微鏡観察の結果からも、この温度範囲での等温収縮の前後では、幾分緻密化が進んでいるほかにはほとんど変化は認められなかった。

5.3 考察

以上の結果から、この温度範囲では、カオリンはメタカオリンに変化しているが、このメタカオリンと長石とは互いに反応している徴候は認められず、また等温収縮測定結果の両対数プロットの直線勾配がカオリン単味素地の場合とほとんど同じ 0.25~0.35 位の範囲に入ること、また長石単味素地ではこの温度範囲で収縮を起さないことから、この収縮もカオリン単味素地やカオリン-石英系素地の場合と同様に、メタカオリン粒子の粒界拡散による焼結にともなうものと推定することができる。長石配合量の多い素地で収縮が少なくなることも、この収縮がカオリン部分で起っていることを示している。

さらにこの収縮過程について速度定数を算出し、アレニウス・プロットすると図-5 のように、一部乱れてはいるが、直線関係が得られる。この関係から、この収縮過程に対する見掛けの活性化エネルギーと度数因子、さらに参考のため 900°C における速度定数値を算出し、長石配合量に対してプロットすると図-6 のようになる。値は幾分乱れているが、見掛けの活性化エネルギー値は、長石量が多くなると大きな値を示すことがわかる。この傾向は石英添加の場合と同じで、その物理的意

味は明確でないが、多分メタカオリン粒子間に、この温度ではまだ不活性な長石粒子が入ることによって、粒界拡散が阻害されることに関係するのではないかと推定される。参考のために算出した 900°C における速度定数は長石配合量の多くなるほど急減している。これはカオリン量が減少するため、試験片中でこの機構による焼結を起こす部分が減少することに関係していると考えら

Fig. 5. Arrhenius plots for the shrinkage process occurred around 900°C of kaolin-feldspar bodies.

Fig. 6. Apparent activation energy, frequency factor and rate constant at 900°C for the shrinkage process occurred around 900°C of kaolin-feldspar bodies.

れ、このような長石配合量の影響も、石英配合の場合と一致している。

930°C 以上になるとスピネル型中間相が生成するようになるため、焼結の機構にも変化が起ることが考えられる。930°C での等温収縮測定結果の両対数プロットの直線勾配が幾分か大きくなり、変化してくるのは、このためと思われる。このように温度が高くなると収縮を起こす機構が変化してくるとともに、収縮も次第に小さくなる。

6. 1100°C 付近で起る収縮についての検討

6.1 等温収縮の測定

次に 1100°C 付近で起る顕著な収縮について、同じようにまず等温収縮の測定法によって、その機構を検討した。試験片は、図-1 の昇温収縮曲線から、長石 1, 2% 配合の試験片については 960°C、5% 以上配合した試験片については 980°C で、それぞれ、あらかじめ 2 h 坂焼して、それまでの温度段階で起る収縮を終了させた後、1000°, 1020°, 1040°, 1060° および 1080°C の各温度で等温収縮を測定した。得られた収縮曲線の 1 例を図-7 に示したが、他の配合量の素地についてもほとんど同様で、長石配合量が増加するにつれ、特に高温になると収縮が急速に大きくなるのが認められた。これらの曲線に対して、すでに述べた方法で補正を行ない、時間と収縮率との関係を両対数にプロットすると 図-8 の例のようになり、良好な直線関係が得られた。これらの直線の、初期の勾配はいずれもほとんど 1 に近い値となる。この値はすでに報告したカオリン単味素地やカオリン-石英系素地について得られた値と一致している。

6.2 組成鉱物および微構造組織の変化

この温度範囲で起る収縮の前後での組成鉱物を X 線回折法で検討した。収縮開始前のものには長石、不純物の少量の石英およびスピネル型中間相が認められ、収縮後

Fig. 7. Isothermal shrinkage curves of bodies consisting of 80% kaolin and 20% feldspar at 1000°~1080°C.

Fig. 8. $\log \Delta l/l_0$ - $\log t$ plot of the bodies consisting of 80% kaolin and 20% feldspar at 1000°~1080°C.

980°C

1020°C

Fig. 9. Scanning electron-microphotographs of test specimen bodies consisting of 80% kaolin and 20% feldspar, after 2 h soaking of the isothermal shrinkage measurement.

の試料でも長石の量が減少しているのみで、そのほかにはほとんど変化が認められなかった。また試験片の偏光顕微鏡観察から、すでにこの温度範囲で、少量のガラスが生成しているのが認められ、また試験片破面の走査型電子顕微鏡観察でも、図-9 に示したように、収縮測定後の試料の粒子は全体に丸味を帯びており、部分的には熔融物が生成していたことが推定される。

6.3 考 察

この温度範囲で起る収縮過程は、X線回折および微構

造観察の結果から試験片中に熔融物が存在していることが認められ、また等温収縮測定の結果からも勾配がほとんど1に近く、Frenkel¹³⁾によって導かれた粘性流動による焼結のモデルから誘導された収縮速度式の関係と一致することになり、結局カオリン単味素地の場合と同様に、熔融物の作用による粘性流動的な機構による緻密化過程であろうと推定される。長石の配合量が増加するにつれ、特に高温では収縮率が著しく増大するが、これは高温になるほど長石の熔融によって生成する熔融物の量が増えるので、粘性流動がより一層顕著に進行するようになるためと思われる。

さらにこの収縮過程に対する速度定数を算出し、これをアレニウス・プロットすると図-10のような、乱れてはいるが、ほぼ直線とみなせる関係が得られた。この関係からこの段階の収縮過程に対する見掛けの活性化エネルギーと度数因子を算出し、長石配合量に対してプロットすると図-11 のようになり、長石を少量配合するとこれらの値は幾分小さくなるが、それ以上長石量が増加すると値は急速に大きくなる傾向がある。このことは長石配合量が多いほど、収縮速度定数の温度依存性が大きくなることでもあるが、これは先に述べたように、長石配合量の多い素地ほど、高温でこの長石が熔けて熔融物の量が増加する割合が大きくなることと関係しているようである。

Fig. 10. Arrhenius plots for shrinkage process occurred around 1100°C of kaolin-feldspar bodies.

さらに参考のために 1060°C における速度定数を図-11 中にプロットしたが、この値は素地の長石配合量が多いほど大きくなる傾向を示す。この傾向は石英添加の場合と逆になっているが、長石配合量が多いほど、長石粒子自体が熔けることによって素地の粘性流動を促進することを示しているものと思われる。

Fig. 11. Apparent activation energy, frequency factor and rate constant at 1060°C for shrinkage process occurred around 1100°C of kaolin-feldspar bodies.

結局この温度範囲で起る収縮は、素地中のカオリン部分、さらに主として長石粒子熔融物の作用に関係する粘性流動に基づくもので、高温度になるほど長石の熔ける量が増加するため、この粘性流動が促進される。その効果はこの収縮過程に対する速度定数の温度依存性を表わす、見掛けの活性化エネルギーの増大となって認められることなどがわかった。

7. 1100°C 以上の高温度範囲における緻密化

前章で述べた収縮に引続いて、1100°C 以上の高温度になると、さらに急激な収縮が起っているが、この収縮は余り急激なため、前章までのような速度論的な検討ができなかったため、その緻密化を、焼成素地の焼き締りの度合、組成鉱物、微構造組織の変化から検討した。

7.1 焼成素地の焼き締り度合

各配合素地の成形試験片を、電気炉を用い、1100°~1500°C の 100°C 間隔の各温度に、6°C/min の速度で加熱し、それぞれ 2h 保持した後、1000°C までは 6°C/min、その後さらにゆっくりと炉冷し、種々の測定に供した。

まず、試験片の長さ方向で測定した線収縮率の結果を図-12 に示した。値は 5 個の測定値の平均である。カオリン単味の素地は 1500°C まで焼成温度の上昇とともに収縮率が增大するが、長石を配合した素地はいずれも 1400°C で収縮率が最大となった後、1500°C になると逆に減少する。この減少は長石配合量の多いものほど著しい。また収縮率は 1200°~1400°C の間では、1% の長石の添加によって相当に増加する。そして 1500°C の場合を除き、長石配合量とともに幾分増加するのみであるが、1500°C になると逆に相当顕著に減少する。

Fig. 12. Linear firing shrinkage of the fired specimens consisting of kaolin and feldspar.

Fig. 13. Bulk density of the fired specimens consisting of kaolin and feldspar.

また嵩比重の測定結果は図-13 に示したが、焼成収縮率の測定結果とほとんど一致していることがわかる。図-14 は見掛け気孔率の測定結果をまとめたものである。いずれの素地も焼成温度の上昇とともに見掛け気孔率は著しく減少する。これを同一温度で比較すると長石配合量の多くなるほど小さくなり、長石 20, 30% 配合のものでは 1300°C で、それ以下のものでも 1400°C で、ほとん

Fig. 14. Apparent porosity of the fired specimens consisting of kaolin and feldspar.

ど0となる。

結局、いずれの素地も焼成温度の上昇とともに収縮率、嵩比重が増大し、見掛け気孔率は減少し、焼き締りが進む。この傾向は長石配合量の多い素地ほど著しい。しかし 1500°C になると逆に収縮率も嵩比重も減少し、明らかに過焼成状態となるが、この傾向もまた長石配合量の多い素地の方が著しいことがわかった。

7.2 組成鉱物および微構造組織の変化

a) X線回折法による組成鉱物の変化

長石を配合した素地の焼成試験片の組成鉱物をX線回折法によって検討した結果、1100°C で認められるのは、長石のほか、クリストバライトとムライトで、長石は1100°C ですでに僅かしか認められない位に減少しており、1200°C になると認められなくなる。クリストバライトはいずれの素地にも極くわずかしか認められず、少なくとも 1400°C になると全く認められなくなる。ムライトの含有量については、その (110) の回折ピークの強さを、内部標準として 10% 配合した BaCO₃ の (111) 回折ピークの強さと比較してその量的変化を算出した。図-15 はその結果を示したものであるが、長石配合量の少ない素地では 1400°C、5% 以上の素地では 1200°C まで、それぞれ焼成温度の上昇とともにムライト量は増加するが、それ以上の温度では余り変化しなくなる。また 1200°C 以上の温度で焼成した場合には長石配合量の多いほどムライト含有量は減少するが、しかし 1100°C で焼成した場合には、長石配合量が増加しても、結局カオリン配合量が減少してもムライト含有量がほとんど変化せず、むしろ幾分増加する傾向のあることが注目される。低温範囲においては、長石がカオリンのムライト化を促進することが推定される。

Fig. 15. Mullite content of the fired specimens consisting of kaolin and feldspar.

b) 偏光顕微鏡観察

次に素地の組成鉱物や組織の変化を検討するため、各焼成試験片の薄片について偏光顕微鏡観察を行なった。図-16 は 1 例としてカオリン 70%、長石 30% 素地についての顕微鏡写真を示したものである。1100°C に焼成した素地ではカオリン部分は低複屈折の微粒子の集合

状態で、この中に、大きな長石粒子は周囲が幾分熔ける位で複屈折や双晶を保っているが、小さな粒子は全く熔けて点々とガラス粒子となって分布している。1200°C になると長石はほとんど熔けてガラス化し、またマトリックス中に不規則に伸びた亀裂が少数認められるようになる。1300°C になるとほとんどの長石ガラスがマトリッ

(a) 1200°C

(b) 1300°C

(c) 1400°C

(d) 1500°C

Fig. 16. Polarization microphotographs of the fired specimens consisting of 70% kaolin and 30% feldspar. ($\times 500$)

クス中に拡がりはじめ、そのため相当にガラス化したカオリン部分には、高複屈折のムライトと思われる微結晶が相当に発達し、同時に丸味のある気泡も認められるようになる。1400°C になってもこのような変化が継続し、素地全体が次第に均質になってくるとともに亀裂状のものも丸味を帯びて太くなり、気泡も幾分大きくなる。さらに 1500°C に焼成した素地では長石配合量によって異なるが、全体にムライト結晶が発達し、特に長石量の多い素地では素地全体が均質にガラス質となるため、ムライトも素地全体、一様に数 μ から 5 μ 位に発達する。さらに丸味のある気泡も大きくなるが、これも長石配合量の多い素地ほど大きく、5~10 μ 、時に数十 μ の大きさに達している。しかし数は逆に幾分減少する傾向がある。

c) 走査型電子顕微鏡観察

さらに焼成素地の細部の組織変化を検討するため、試験片の破面を走査型電子顕微鏡で観察した。図-17 はカオリン 80%、長石 20% 素地についての二次電子線像を示したものである。1100°C 焼成の素地ではまだ全体に粗い組織を示しているが、部分的に熔融物が生成しているように思われる丸味を帯びた部分が、長石配合量の多い素地ほど多くなる。1200°C になると相当に緻密になるとともに、空隙は大部分数 μ 大の閉塞気孔となる。1300°C になると素地は急に均質化して緻密になり、閉塞気孔はやや大きくなるとともに丸味を帯びるが、数は急速に減少し、1400°C になるとさらに均質になり、気孔も減少するようになる。図-18 は 1400°C に焼成した素地の気泡中に発達しているムライトと思われる針状結晶である。一見気相で発達したようにも考えられるが、針晶の間にガラス質が付着しているように見えることから、一度長石質熔融物中に針状のムライト結晶が発達した後、例えば近くにあった気泡が急に大きくなるなどの作用の結果、熔融物が追い出され⁹⁾後に大きな針状結晶のみが残ったものではないかと推定される。Lundin も透過型電子顕微鏡によって同じような状態を観察している⁵⁾。また図-19 は 1500°C に焼成した素地を弗酸処理してガラス質を除いたものの電子顕微鏡写真であるが、素地中に縦横に針状のムライト結晶が発達しているのがわかる。

7.3 考 察

前章で述べた収縮に引続き起る、この段階での収縮は著しく急激で、焼き締りの度合も急速に大きくなる。1100°C~1200°C の温度範囲ではX線的にクリストバライト、ムライトが認められるほか、X線的にも顕微鏡的にも長石が減少すること、偏光顕微鏡下ですでに少量ではあるがガラスの存在が認められ、その量は長石配合量の多い素地ほど多くなっていることなどから、この温度範囲ではますます多量の熔融物が存在していることがわか

(a) 1100°C

(b) 1200°C

(c) 1300°C

(d) 1400°C

Fig. 17. Scanning electron microphotographs of the fired specimens consisting of 80% kaolin and 20% feldspar. ($\times 900$)

り、この段階での急激な収縮も、前段階と同じように、これら熔融物の存在による粘性流動的な緻密化にともなうものであろうと推定される。1200°C~1300°C でムライト量は増加するが、クリストバライトは極く少量のみであり、長石は全く熔けて認められなくなる。そのため長石配合量の多いほど熔融物の量が多くなり、またその粘

Fig. 18. Scanning electron microphotograph of mullite needles developed in void of the specimen consisting of 70% kaolin and 30% feldspar, and fired at 1400°C. (×9000)

Fig. 19. Scanning electron microphotograph of the specimen consisting of 70% kaolin and 30% feldspar, fired at 1500°C and etched with HF. (×4500)

性なども低くなるため、緻密化が促進され、30% 配合の素地では 1200°C、20、10% 配合のものでは 1300°C、5% 以下の素地でも 1400°C になると、ほとんど見掛け気孔率 0 となる。

見掛け気孔率がほとんど 0 になると素地中の空隙はいずれも閉塞気孔となり、温度上昇とともに丸味を帯びた、幾分大きなものとなり、数は徐々に減少する。このような状態となると、それ以上の緻密化は停滞するようになる。1300°C~1400°C 以上になってもムライト量はほとんど変化しないが、結晶は次第に成長する。

さらに 1500°C になると、線収縮率、嵩比重が逆に小さくなり、気孔の数は減少するが、大きさは急速に大きくなり、さらに試験片の表面にも明らかに発泡が認められるようになるなど、素地は過焼成状態となる。このような傾向は長石配合量の多い素地ほど著しいが、これはこのような素地ほど熔融物の量が多く、また見掛けの粘性も低いいため、気孔の膨脹、合体が起り易くなるためと

思われる。

8. 総 括

陶磁器素地の焼き締め過程を定量化する基礎資料を得ることを目的として、カオリン—長石系素地の焼き締め過程を、等温収縮の測定による速度論的な面と、焼き締め度合と微構造的な面とから検討した。まず焼き締めの変化を概略検討するために行なった昇温熱膨脹収縮の測定から、この素地もカオリン単味やカオリン—石英系素地と同様に、500°C 付近、900°C 付近および 1100°C 以上の 3 段階にわかれた顕著な収縮を示すことを認めた。500°C 付近で起る収縮はカオリン鉱物の分解に由来するものと考えられ、長石配合量の多くなるほど収縮を起すカオリン量が減少するため、素地の収縮量は小さくなる。

900°C 付近で起る収縮は、メタカオリン粒子の粒界拡散による焼結にともなうものと推定され、その機構は長石粒子の存在によって変らないと認められた。しかしこの収縮過程に対する見掛けの活性化エネルギーは長石配合量が多くなると大きくなる。この傾向は石英添加の場合と同じで、長石粒子がメタカオリン粒子間の拡散を阻害することに関係するものと推定した。また 900°C における収縮速度定数は長石配合量が多くなるほど急減するが、これは拡散を起すメタカオリン量の減少によるものと思われる。

1100°C 付近で起る急激な収縮は、カオリン中の不純物によって生ずる熔融物と長石微粒子の、多分メタカオリン部との共融による熔融物との存在に主として関係する粘性流動的な緻密化によるものと推定され、この過程に対する見掛けの活性化エネルギーは、長石量が多いものでは相当に大きくなる。これは長石の熔融が温度が高くなるほど急速に増加することによるものと思われた。1060°C における速度定数も長石配合量が多いほど大きくなるが、これも長石粒子が多いほど生成する熔融物の量が多くなることに関係するものと推定される。

さらに 1100°C 以上の高温度で起る急速な収縮も、ますます増加する長石質熔融物による粘性流動による緻密化によるものと推定される。しかしこの急激な収縮も素地中の気孔が閉塞された状態になると急に遅くなり、ほとんど停止するようになる。1500°C の高温度になるとガラス質になった素地中に含まれていた気泡が互いに合体し、数は少なくなり、また急に大きく膨脹し、さらに発泡し、過焼成状態になる。この傾向は長石配合量の多

い素地ほど著しい。さらにこれらの緻密化過程での組成鉱物や微構造組織の変化について説明した。

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。また原料をご提供下さいました鳴海製陶(株)，研究の遂行にあたって種々協力下さった東京工業大学助手 秋山 豊氏，浅賀喜与志氏，田村信一氏，大塚 正氏，その他研究室の方々に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 浜野健也，李 應相，窯協 80 [3] 93-104 (1972).
- 2) 李 應相，浜野健也，窯協 80 [10] 405-416 (1972).
- 3) Y.I. Frenkel, *J. Phys.* (USSR) 9, 385 (1945).
- 4) 浜野健也，窯協 67 [6] 208 (1959).
- 5) S.T. Lundin, "Studies on Triaxial Whiteware Bodies", Almqvist & Wiksell, Stockholm (1959) p. 197.

(4/15/1972 受付)