ゼラチン製造の副生物としての燐酸水素カルシウム を利用したボーンチャイナ素地の焼成反応

市古 忠利・磯野 起夫・望月 敬一

(鳴海製陶株式会社)

ゼラチン製造工程からの副生物である骨燐を使用したボーンチャイナの製造のための基礎資料を得ることを目的として、骨燐を使用したボーンチャイナの焼成反応を検討した。

骨燐-石灰石-粘土-長石系素地の焼成において得られた実験結果の検討から、石灰石の分解生成物である CaO 成分は骨燐の変化した $\beta\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ と反応し、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ で $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を生成し、さらに粘土鉱物の分解物の一部と反応してアノーサイトを生成した。 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ で素地の磁硝化が急速に発達し、その結果生ずる熔融物に因る粘性流動機構的素地の緻密化が行われ、 $1250\sim 1300^\circ\text{C}$ でこの素地は $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、アノーサイト、ガラスの組成を持ち磁器化した。また抗折強度は素地の緻密化に伴って上昇し、弾性率は磁硝化に伴って上昇することが明らかになった。

(5/11/1976 受付)

The Firing Reaction of Bone China Body in Use of Calcium Hydrogen Phosphate as a By-product of Gelatin Production

Tadatoshi ICHIKO, Takeo ISONO and Keiichi MOCHIZUKI

(Narumi China Corporation, Nagoya-shi, 458)

In order to collect fundamental data for manufacturing bone china using bone phosphate which is a by-product of gelatin production, the firing reaction of bone china in use of the bone phosphate was studied.

DTA and thermal expansion and shrinkage curves for the mixtures of bone phosphate, limestone, clay, and feldspar were obtained. The fired test-powder and test-pieces were observed with aid of polarization microscope and scanning electron microscope, and analysed by means of X-ray diffraction. Bulk density, transverse strength, and modulus of elasticity for the fired bodies were measured.

CaO component from the decomposed limestone reacted with $\beta\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ obtained from the phosphate, transforming itself into $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ at $800\sim 1000^\circ\text{C}$. At the same time, CaO component, reacting with a part of decomposed kaolinite and sericite, transformed itself into anorthite. At 1200°C , $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and anorthite thus formed began to dissolve into the melt formed in the body matrix. The vitrification made a very rapid progress, and the densification, resulting from viscous flow of glassy matter from during firing, occurred at $1200\sim 1300^\circ\text{C}$. Fired at $1250\sim 1300^\circ\text{C}$, this body was vitrified and consisted of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, anorthite, and glass. The transverse strength of this body increased with the progress of densification. The modulus of elasticity of this body increased with the progress of vitrification.

[Received May 11, 1976]

1. 緒 言

ボーンチャイナを骨灰を用いずに、ゼラチン製造工程で副生する骨燐*を用いて製造するための基礎研究とし

て、既に骨燐-粘土-カリ長石系素地の加熱反応過程について検討を行い、磁器素地の製造の可能性をみいだした¹⁾。

一般的なボーンチャイナ素地は $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、アノーサイトおよびガラスからなっている^{2),3)}。骨燐を原料と

* 牛骨を塩酸分解し、ゼラチン成分を抽出後石灰乳で中和沈澱させた、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を主成分とする燐酸塩。

した場合は化学組成上石灰成分が不足になると考えられるので、この石灰成分を石灰石で補ったり、骨燐-石灰石-粘土-カリ長石系の磁器素地について検討した結果、特に石灰成分と骨燐および粘土との間の反応によりポーンチャイナ素地が生成されることを明らかにすることができた。本報告はこれをポーンチャイナ素地の焼成過程の研究としてまとめたものである。

2. 実 験

2.1 使用した原料

本研究に用いた原料は既報¹⁾で用いた物と同質の骨燐、勢多カオリン、振草セリサイト、インド長石と新たに用いた石灰石である。石灰石は岐阜県赤坂産の石灰岩をアルミナ製ポットミルで微粉碎した 10 μm で 92% の粒度組成の物で、X線回折では方解石であり、不純物は認められなかった。化学分析値は表 1 に示した。

Table 1. Chemical composition of limestone (wt %).

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss	Total
Limestone	0.73	<0.01	0.14	0.07	55.18	0.20	-	-	43.43	99.75

2.2 実験方法

2.2.1 配合物の加熱変化について 各原料を室温にて乾燥後、各原料をそれぞれ端成分とした骨燐-カオリンナイト系、骨燐-セリサイト系、骨燐-カリ長石系、石灰石-カオリンナイト系、石灰石-セリサイト系、石灰石-カリ長石系および骨燐-石灰石系の 7 種の二成分系について、その各成分を各 5% 間隔で秤量し、自動乳鉢で乾式混合して試料とした。各試料は通常はアルミナ製ポートを、熔融を伴う反応温度域では白金製ポートを用いて、主に 1000°C から 1400°C までについて各温度に加熱し、所定温度到達後直ちに空冷し、粉末X線回折と偏光顕微鏡にて組成鉱物およびガラスの生成を同定した。

2.2.2 成形素地の焼成過程について 骨燐-カオリンナイト-カリ長石系、骨燐-セリサイト-カリ長石系、石灰石-カオリンナイト-カリ長石系、石灰石-セリサイト-カリ長石系および骨燐-石灰石-カオリンナイト-セリサイト-カリ長石系の 5 種の室温乾燥粉末の等重量混合物と、さらにこれらを金型で 10×80×5.5(±0.3)mm に 800 kg/cm² の圧力で乾式プレス成形したものを試験片とした。

まず混合粉末について DTA と TGA の測定を行い、その加熱反応過程を調べ、さらにプレス成形試験片を用いてその熱膨脹収縮の過程を 10°C/min の昇温速度で測定した。これらの結果をもとに、プレス成形試験片を電気炉で 10°C/min の昇温速度で加熱した後、種々の所定温度に 30 分間保持し、炉内放冷したものにつき微構造と組成鉱物の変化を偏光顕微鏡と走査電子顕微鏡観察およびX線回折試験によって検討した。さらに焼成物の共

振法によるたわみ弾性率および抗折強度と嵩比重の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 二成分系配合試料の加熱反応の検討

骨燐と珪酸塩鉱物の反応については既報^{1),5)}で詳述したので、ここでは石灰石と珪酸塩鉱物および骨燐の反応を主に検討した。

3.1.1 石灰石と珪酸塩鉱物の反応 石灰石と珪酸塩鉱物との反応については、まず石灰石-カオリンナイト、石灰石-セリサイト、石灰石-カリ長石の各等重量混合物について検討した。石灰石および各組合せの試料の DTA と TGA の測定結果は図 1 の a, b, c, d に示した。この結果と種々の温度で加熱した試料のX線回折と

Fig. 1. DTA and TGA curves.

偏光顕微鏡での検討の結果、石灰石は 700~800°C で分解し、分解生成した CaO 成分はカオリンナイトとセリサイトの加熱分解物と反応しゲーレンナイトとアノーサイトを生成した。この場合 CaO 成分の反応性は石灰珪酸化合物の生成量が 950°C 付近から急激に増加することから、この温度付近から活発になると推測できる^{6),7)}。またカリ長石とは約 1050°C 以上で反応し、熔融液とゲーレンナイトを生成することが認められた。

図 2 は石灰石-カオリンナイト系の加熱反応生成物の生成関係を示したものである。約 800°C 付近の反応初期の段階ではアノーサイトの生成が顕微鏡下で極くわずかに認められたが、温度上昇に伴いだちに消滅し、図 2 に示される関係になった。

図 3 は石灰石-セリサイト系に 関した図であるが、前

述の系と同様に約 800°C 付近の反応生成物にわずかにアノーサイトが認められた。

図 4 は石灰石-カリ長石系に関する図である。加熱反応生成物はカリ長石の融解の段階に伴って変化をしてい

る。すなわち融液と CaO 成分の反応を示していると考えられる。

石灰石と粘土との固相反応は W.L.De. Keyser⁸⁾ や井上⁹⁾の報告しているように、石灰石の分解生成物の CaO 成分はカオリナイトとセリサイトの脱水格子中に拡散し、反応初期ではアノーサイトを生成し、次第に CaO 成分の拡散量の増大に伴いゲーレンナイトに変化するようである。この場合 CaO 成分の供給がゲーレンナイト組成に満たなければアノーサイトが生成し、ゲーレンナイト組成より多く供給されれば、ゲーレンナイト組成から過剰の CaO 成分と SiO₂ 成分で β -2 CaO·SiO₂ を生成すると考えられる⁹⁾。しかし 2 CaO·SiO₂ は M.A.Bredig¹⁰⁾によれば 850°C 以上では α' -2 CaO·SiO₂ であると報告されている。本研究の急冷試料ではすべて β 型が同定されているが、 α' 型と β 型の転移速度は非常に急速であり空气中急冷では α' 型が保ちきれなく β 型に転移するとされており¹⁰⁾、従って図 2~4 中の β -2 CaO·SiO₂ は 850°C 以上の温度では恐らく α' 型であったであろうことが推測される。

石灰石とカリ長石の場合は図 4 の関係から融液と CaO 成分の反応が主になり、生成融液中への CaO 成分の溶解による成分変化の結果アノーサイトが結晶相として晶出するものと考えられる。これは融液の生成するセリサイトの高温領域の場合も図 3 の関係から同様と考えられる。

3.1.2 骨磷と石灰石の反応

骨磷-石灰石の等重量混合物の DTA と TGA の測定結果を図 5 に示した。この結果と種々の温度で加熱した試料の X 線回折と偏光顕微鏡での検討の結果から、石灰石の分解が起こる 750°C 付近から骨磷の CaHPO₄·2H₂O の変化した β -Ca₃P₂O₇ の他に顕微鏡下で、 β -Ca₃P₂O₇ の集塊と石灰の集塊の接する境界に屈折率の異なる結晶の生成がわずかに認められた。さらに加熱されて反応の進行した試料での検討から、この境界に β -Ca₃(PO₄)₂ が生成されていることが確認されていることから、 β -Ca₃(PO₄)₂ の生成が推測された。温度が上昇し石灰石の分解が進行すると遊離の

Ge: gehlenite, β C₂S: β -Ca₂SiO₄, Li: liquid, Mu: mullite, Cr: cristobalite

Fig. 2. The diagram showing the phase constitution of limestone-kaolinite system during firing.

Ge: gehlenite, β C₂S: β -Ca₂SiO₄, Le: leucite, Li: liquid, CO: CaO, DS: dehydrated sericite, An: anorthite

Fig. 3. The diagram showing the phase constitution of limestone-sericite system during firing.

CO: CaO, β C₂S: β -Ca₂SiO₄, Li: liquid, Ge: gehlenite, Or: orthoclase, Mi: microcline, Ab: albite, Le: leucite

Fig. 4. The diagram showing the phase constitution of limestone-feldspar system during firing.

Fig. 5. DTA and TGA curve of the mixture of bone phosphate and limestone.

β C₃P: β -Ca₃P₂O₇, α C₃P: α -Ca₃P₂O₇, β C₃P: β -Ca₃(PO₄)₂, α C₃P: α -Ca₃(PO₄)₂, Li: liquid, CO: CaO, HAP: hydroxyapatite, C₄P: Ca₄P₂O₉

Fig. 6. The diagram showing the phase constitution of bone phosphate-limestone system during firing.

CaO が認められるようになるとともに、800°C 以上では水酸アパタイトが合成されていることが確認された。

図 6 は骨燐-石灰石系の加熱反応生成物の生成関係を示したものである。骨燐と石灰石の混合物で $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ が 3 以下では $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が生成し、3~4 の範囲では $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と水酸アパタイトが生成する。しかし 4~5 になると水酸アパタイトのみ生成し、5 以上になると遊離の CaO が共存するようになる。しかし 4 以上で、1350°C 以上になると水酸アパタイトは分解し、X線回折の結果から CaO の分離が認められ、このことから $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の生成が推測された。また $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の β 型から α 型への転移はいずれも文献値¹¹⁾より高い温度となった。

骨燐と石灰石の固相反応は石灰石の分解生成物である CaO 成分が骨燐の加熱生成物である β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の格子中に拡散し、 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ および水酸アパタイトが生成すると考えられている^{12)~15)}。これは反応の初期に石灰石の分解物である CaO が β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と共存していること、CaO 量の増加に伴い β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ から水酸アパタイトへ構造変化が起こることからも類推できる。

水酸アパタイトの生成は Riboud¹⁶⁾ や金沢ら¹⁵⁾ によれば、通常の空気中の水蒸気圧であれば可能であり、さらに水蒸気分圧が 25 mmHg 程度であれば 1400°C 付近まで熱安定性があるとされている。通常の空气中で 20~25 mmHg の水蒸気圧は見込めるので、本図の関係は成り立つことになる。水酸アパタイト生成の $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ の拡大については諸説¹⁴⁾があるが本研究では十分な結論が得られなかった。

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の β 型から α 型への転移温度が文献値¹¹⁾より高くなっているのは、既報¹⁾で述べた理由と同様に昇温速度が転移速度より急であったためと推測できる¹³⁾。

3.2 三成分系成形素地の焼成温度の検討

以上の実験結果をもとにしてさらに磁器組成に近い配合での素地の焼成過程を調べるために骨燐-粘土-カリ長石系素地と石灰石-粘土-カリ長石系素地についての検討を行った。

3.2.1 骨燐質素地について 骨燐-カオリナイト-カリ長石系素地（以下 BKF 素地と記す）と骨燐-セリサイト-カリ長石系素地（以下 BSF 素地と記す）についての詳細は既に報告した¹⁾が、ボーンチャイナ素地の焼成反応の検討の資料として、熱膨脹収縮の測定結果を図 7 の 1, 2 に、また嵩比重、抗折強度、弾性率の測定結果を図 8、図 9、図 10 にそれぞれ示した。

焼成過程についても既報¹⁾で詳述してあるのでここには特に以後の記述に必要と思われる事項を簡単に再録すると、骨燐はその主構成結晶である $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に変化した後、1000°C 以上で磷酸成分の一

Fig. 7. Thermal expansion and shrinkage curve of the china bodies.

1. BKF body, 2. BSF body, 3. LKF body, 4. LSF body, 5. Bone china body

Fig. 8. Bulk specific gravity of the fired bodies.

部が粘土鉱物の加熱分解物中に移動し、 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に変化する。粘土鉱物はこの影響で融解が促進される。またカリ長石の融解に伴い β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は融液中に磷酸成分の一部を移動し、 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に変わる。骨燐の脱水による素地の焼成収縮への影響は小さく、BKF 素地では 900°C 付近に収縮が見られる。李らは 900°C 付近の収縮をメタカオリン粒子の粒界拡散に因るものと報告している^{17), 18)}。さらに 1100°C 付近に BKF 素地、BSF 素地ともに融液生成による粘性流動的緻密化が顕著になった。すなわち BKF 素地では 1000°C 付近から骨燐中に β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成し、磷酸成分が分離し、その磷酸成分の作用でカオリナイトの融解が促進

1. BKF body, 2. BSF body, 3. LKF body,
4. LSF body, 5. Bone china body.

Fig. 9. Transverse strength of the fired bodies.

1. BKF body, 2. BSF body, 3. LKF body,
4. LSF body, 5. Bone china body.

Fig. 10. Modulus of elasticity of the fired bodies.

された。さらに温度が上昇するにしたがって、カリ長石の微粒子との共融による熔融物の生成が急速に増加し、緻密化が急速に進行し、1150°C で緻密化は最大となった。BSF 素地では燐酸成分によって促進されたセリサイトとカリ長石の共融による融液生成と、そのための緻

密化が顕著であり、1100°C 以上になると融液は BKF 素地よりも多量に生成され、これも 1150°C 付近で緻密化は最高に達した。嵩比重、抗折強度、弾性率はともに融液生成に伴って増加している。

3.2.2 石灰質素地について 石灰石-カオリナイト-カリ長石系素地（以下 LKF 素地と記す）と石灰石-セリサイト-カリ長石系素地（以下 LSF 素地と記す）についての熱膨脹収縮の測定結果を図 7 の 3, 4 に示した。この結果と種々の温度に加熱した試料について粉末 X 線回折と走査電子顕微鏡および偏光顕微鏡で検討した結果から次の変化が推定された。

石灰石は 700~800°C で分解した後、カオリナイト、セリサイトの脱水格子中に拡散し¹⁷⁾、約 800°C 付近からアノーサイトおよびゲーレンナイトを生成し始めた。1050°C 付近以上になるとカリ長石が融解し、その融液と CaO 成分が反応し、アノーサイトおよびゲーレンナイトを晶出するものと推定される。素地の熱膨脹収縮との関連については、両素地とも 850~900°C に収縮があり、これは粉末混合試料の反応温度より高いが、生成鉱物の検討結果から、石灰石の分解とアノーサイトおよびゲーレンナイトの生成に因るものと推測された。900°C から 1200°C 付近に膨脹が見られるが、井本⁶⁾によると素地中に存在するアノーサイト、ゲーレンナイト等の石灰珪酸塩鉱物に因るものと報告されている。両素地とも 1100°C 付近から熔融物の生成が認められ、1180°C 付近からの急激な収縮は融液生成に伴う粘性流動的緻密化であろうと推測できる。しかし融液生成はきわめて急速で、素地は 1200°C 付近で既に素地全体が熔融軟化してしまった。

両素地の嵩比重、抗折強度、弾性率の測定結果は先に説明した図 8、図 9、図 10 にそれぞれ併記した。嵩比重は両素地とも融液生成の始まる 1100°C までは高くなり、融液生成量の増加に伴い急速に増加する傾向にある。セリサイトを含む LSF 素地はセリサイト粒子が大きく、生密度が小さく、その影響で焼成による嵩比重の増加も小さいと推測できる。抗折強度も嵩比重の関係と類似した傾向を示している。一方、弾性率については余り明らかな傾向は認められないが、ガラス相の生成に伴う弾性率の増大は認められるが、素地が熔融化すると逆に低下する傾向もあるようである。

3.3 骨燐-石灰石-粘土-長石系ボーンチャイナ素地の焼成過程の検討

以上の実験結果をもとにして、さらに骨燐-石灰石-カオリナイト-セリサイト-カリ長石系の配合によるボーンチャイナ素地の焼成過程を、各々の原料の等重量混合試料を用いて検討した。

3.3.1 緻密化過程と結晶相生成の変化 等重量混合素地（以下 BC 素地と記す）の熱膨脹収縮の測定結果を図 7 の 5 に、DTA と TGA の測定結果を図 11 に

Fig. 11. DTA and TGA curve of the bone china body.

示した。これらの結果をもとに種々の温度で焼成した試料についてその組成結晶相と微構造を粉末X線回折と走査電子顕微鏡および偏光顕微鏡で検討した。図12のa~fに走査電子顕微鏡写真と図13のa~fに偏光顕微鏡写真を示した。焼成に伴う素地中の結晶生成関係の検

討の結果をまとめて表2に示した。これらの結果を素地の緻密化過程と関連づけて検討すると、図7の5に見られる820°C付近から900°C付近の収縮は石灰石の分解と、分解生成物のCaO成分の拡散による β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成に因るものと推測される^{7), 8), 13)}。CaO成分は3.1および3.2の検討の結果、反応性は磷酸塩の方が珪酸塩より低温側で優先しているため、約800°C付近からの反応は β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成が主となり、アノーサイトの生成は900°C以上1000°C付近にかけて活発となると考えられる^{6), 7), 12)~15)}。1000°C以上になると熱膨脹収縮には変化が見られないが、1200°Cまでの間に素地構成粒子の融着が進行していることが図12のa~dの写真からも認められる。さらに図13のa~d

Fig. 12. Scanning electron microphotographs of the fired bone china body.

Fig. 13. Polarization microphotographs of the fired bone china body.

Table 2. Constituents of the bone china body fired to various temperatures for 0.5 h.

Temp. (°C)	Notes on constituents
Unfired	bone phosphate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) limestone- (CaCO_3) kaolinite sericite feldspar-(microcline, albite, orthoclase)
200°C	CaHPO_4 , CaO , CaCO_3 , kaolinite, sericite, microcline, albite, orthoclase $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
500°C	$r\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaO , CaCO_3 , kaolinite, sericite, microcline, albite, orthoclase $2\text{CaHPO}_4 \xrightarrow{420^\circ\text{C}} r\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
900°C	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaO , anorthite, metakaolin, dehydrated sericite, microcline, albite, orthoclase kaolinite $\xrightarrow{530^\circ\text{C}}$ metakaolin sericite $\xrightarrow{700^\circ\text{C}}$ dehydrated sericite $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{760\sim 780^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ $r\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaO} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ metakaolin + $\text{CaO} \xrightarrow{800^\circ\text{C}}$ anorthite dehydrated sericite + $\text{CaO} \xrightarrow{800^\circ\text{C}}$ anorthite
1100°C	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, microcline, anorthite, liquid metakaolin, dehydrated sericite, orthoclase, albite and microcline began to melt and form matrix ^g glass
1250°C	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, anorthite, liquid microcline, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, and anorthite melted to form matrix glass
1350°C	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, liquid anorthite and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ melted to form glass phase

の写真からもマトリックス部の熔融化が進行していることが見られ、長石の微粒子やセリサイトの一部が融解を始めていることが推測できる。また DTA の曲線にも融解に因ると推測されるゆるやかな吸熱が観察できる。1200°C 付近から素地は収縮を始め 1250°C から 1300°C 付近にかけて粘性流動的機構に因ると考えられるきわめて急激な収縮を行い、急速な緻密化と磁硝化および熔融化の過程を示している。図 12 の e, f および図 13 の e, f に素地の急速な磁硝化の過程を見ることができる。生成結晶との関連では、1250°C 付近から $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの融液への溶け込みがみられ、融液相の Ca, P 元素の作用で融液生成が加速度的に進行し、きわめて急激な素地の熔融化が起こったと考えられる³⁾。

また一方前述の骨燐質素地と石灰質素地と異なり、BC 素地の焼成火度は 100~150°C 程高くなっており、素地の磁硝化に対して磷酸成分や石灰成分が少なくとも 1200°C 付近迄はフラックスとしての作用をしなかったと推測できる。すなわち石灰成分は $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ とカオリナイト、セリサイトの加熱分解生成物と反応し、 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトを生成し、さらに $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は石灰成分と

反応して $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に変化し、素地組成中で 1200°C 付近迄は安定結晶として存在しているため、骨燐質素地での磷酸成分の移動や石灰質素地での石灰質ガラスの生成のような低融点ガラスの生成が起こらないためと考えられる¹⁾。

1250~1300°C にかけての焼成素地の組成は表 2 に示されるように $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトとガラスで、一般的なボンチャイナ素地の組成と全く同一のものであった^{2), 3)}。

3.3.2 焼成に伴う微構造の変化と強度変化 図 8 の 5 に嵩比重、図 9 の 5 に抗折強度、図 10 の 5 に弾性率の測定結果を示した。嵩比重は 1200°C 付近までは変化なく、その後増大する傾向を示している。これは骨燐質素地も石灰質素地にも共通の傾向である。抗折強度は融液生成によるガラス相の生成に伴って増大するが緻密化の始まりとともにさらに急速に増大する。弾性率も抗折強度と類似した傾向を示している。BC 素地は 3.3.1 に記したように低融点ガラスの生成が認められないため、緻密化の始まる 1200°C 付近までは一般の磁器素地に見られる変化に類似した傾向を示している^{17)~19)}。しかし素地の磁硝化が進み急速に緻密化が進行する 1250~1300°C になるとボンチャイナ独特とみられる急速な抗折強度の増加が観察された。また弾性率はガラス質の増加に伴い高くなる傾向を示しているが、1150~1200°C では図 12 の走査電子顕微鏡写真に見られるようにガラス質の発達が少ない、従って弾性率の発達は一時的に停滞している。しかしガラス質が急速に増加する 1250~1300°C 付近では急速に上昇する傾向を示した。また弾性率の増加は緻密化の発達度合に比較して小さく、従って素地構造の緻密化とはそれほど密接に関連していないことが推測される。

4. 総 括

骨燐を利用したボンチャイナ素地の焼成過程に於いて、石灰石は 700~800°C で分解し、分解生成物の CaO 成分は約 800°C 付近から骨燐の主結晶である $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の変化した $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と反応して、 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成を始める。また同時に CaO 成分はカオリナイトやセリサイトの加熱分解物と反応してアノーサイトの生成も始める。1100°C 付近ではカリ長石が融解を始め、カオリナイトの分解物やセリサイトの分解物とともに素地のマトリックス部の熔融物を生成するようになる。1250°C 以上になると生成した $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ やアノーサイトも融液にとり込まれて、熔融速度も急速になり、素地全体が急速に熔融化し、1350°C 以上になると熔融物中に $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の結晶をわずかに残すのみとなる。

焼成に伴う素地の微構造と強度の変化は、素地の磁硝化に因る緻密化が始まる 1200°C 付近までは嵩密度も増

大しなく、抗折強度もマトリックスのゆるやかなガラス化に伴う増加であるが、1250°C 付近から 1300°C 付近にかけての急激な素地の磁硝化で嵩比重も急激に増加し、抗折強度も増大した。弾性率は素地の磁硝化に伴い増大するが、緻密化との相関関係は余り密接でない。

骨磷-石灰石-粘土-カリ長石系の素地配合で 1250~1300°C の焼成により、ボーンチャイナ素地として一般に記載されている、 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトとガラスから構成される同一質のボーンチャイナ素地ができることが明らかになった。

謝 辞 本研究に発表の機会をいただいた鳴海製陶(株)石原列専務取締役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沢孝文教授、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東京工業大学工業材料研究所中川善兵衛博士、地質調査所高田康秀氏、および鳴海製陶(株)研究室の方々に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 市古忠利, 窯協, **84**, 23-31 (1976).
- 2) P.D.S. St. Pierre, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 147-50 (1956).
- 3) 磯野超夫, 市古忠利, セラミックス, **10**, 83-88 (1975).
- 4) 磯野超夫, 特公 昭 46-28404.
- 5) 市古忠利, 第 14 回窯業基礎討論会 (1976).
- 6) 井本米蔵, 窯協, **79**, 28-35 (1971).
- 7) 井上圭吉, 奥田進, 窯協, **81**, 67-72 (1973).
- 8) W.L. De. Keyser, "Proc. 8th Conf. on the Silicate Ind." *Akadémiai kiadó* 132-47 (1966).
- 9) 柿谷悟・藤坂正良, 窯協, **86**, 63-69 (1958).
- 10) M.A. Bredig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 188-92 (1950).
- 11) A.O. McIntosh and W.L. Jabloski, *Anal. Chem.*, **28**, 1424-27 (1956).
- 12) 金沢孝文, セラミックス, **1**, 97-101 (1966).
- 13) 金沢孝文, 片山幸士, 植田稔, 井上茂樹, 工化, **72**, 1253-58 (1969).
- 14) 金沢孝文, 門間英毅, 化学の領域, **27**, 22-32 (1973).
- 15) 金沢孝文, 門間英毅, 化学の領域, **27**, 28-37 (1973).
- 16) P.V. Riboud, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, (Spec. No.) 1701 (1968).
- 17) 李応相, 浜野健也, 窯協, **81**, 7-16 (1973).
- 18) 浜野健也, 李応相, 窯協, **81**, 26-38 (1973).
- 19) 浜野健也, 表面, **12**, 503-17 (1974).

論文・Paper

石灰珪酸系水熱反応速度に及ぼす生成物の 微細構造の影響

李 卿 喜・大門 正 機・浅賀喜与志・
西 川 直 宏・後 藤 誠 史・近 藤 連 一

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -石英系および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -石英-カオリン系の水熱反応生成物硬化体について、破断面の走査型電子顕微鏡観察、ならびに窒素ガス吸着測定を行い、水熱反応速度に対する生成物の微細構造の役割について次のような知見を得た。

未反応石英の周囲をとりまいて内部水和物が石英の反応厚みの約 2 倍の厚みを持つ層として生成することを確認した。石英の反応速度は内部水和物層中の物質移動により支配されていると考えられる。さらにこの内部水和物層は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在する間は密化が進行し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費し尽されると疎になる。

カオリンが添加されると、水和物は石英粒子の近傍に比較的密に生成する。この現象はカオリンの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -石英系水熱反応に対する遅延作用の原因の一つとなっていると考えられるが、遅延作用をこれだけで完全に説明することは未だできない。

(7/15/1976 受付)