- 107, 308-14 (1960).
- 4) G.A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321-35 (1973).
- 5) T. Sakai, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 335-40 (1978).
- 6) The TPRC Data Series, Thermophys. Properties of Matter, Vol. 5, Plenum, N.Y. (1970).
- 7) JANAF, Thermochemical Table, 2nd. ed. (1971) Horikosi Lab., Tokyo.
- 8) T. Tanaka, T. Sakai and M. Iwata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81**, 399-400 (1973).
- 9) T. Sakai and M. Iwata, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1659-65 (1977).
- 10) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 787-92 (1961).
- 11) R.L. Coble, *ibid.*, **41**, 4798-807 (1970).
- 12) W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 42 (1954).

論文・Paper

ボーンチャイナ素地の焼成過程

市 古 忠 利

(鳴海製陶(株) 研究室)

骨リン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に、ボーンチャイナ素地の焼成過程を等温収縮の測定及びX線回折、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡による観察によって速度論的、微構造的に考察した。また焼成素地のかさ比重、弾性率、抗折強度、透光度、膨張係数も測定した。

昇温熱膨張収縮の結果から 920°C 付近と 1200°C 付近に明確な収縮が認められた。920°C 付近の収縮は拡散反応機構によると推測できた。1200°C 付近の収縮は粘性流動機構と結晶の溶解過程の複合した収縮過程と推測できた。弾性率と抗折強度は 1200°C 以上でマトリックス部の熔融相の発達に伴い増大し、気孔の発達に伴い減少した。透光度はマトリックス部の熔融相の発達に伴い増大し、膨張係数は結晶の溶解に伴い減少した。

骨リンを使用した素地と骨灰を使用した素地を比較すると、920°C 付近の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成過程の違いを除いては、焼き締め過程、微構造、焼成素地の特徴に顕著な差は認められなかった。

(1977 年 9 月 29 日受付)

Firing Process of Bone China Bodies

Tadatoshi ICHIKO

(Narumi China Corporation, Nagoya-shi, 458)

In order to collect fundamental data for manufacturing bone china by using bone phosphate, firing process of bone china bodies was investigated by conventional methods kinematically and microscopically. And bulk specific gravity, modulus of elasticity, transverse strength, translucency, and expansion coefficient for fired bodies were measured.

The results of linear thermal expansion and shrinkage in the specimens showed two distinct stages which shrank at about 920°C and 1200°C or higher temperature. The shrinkage occurred at about 920°C seemed to accompany with diffusion sintering process. The shrinkage observed at about 1200°C might be related to the densification process occurred by both viscous flow mechanism and melting process of crystal grains in bodies. Modulus of elasticity and transverse strength increased with spreading of melt through matrix phase and decreased with expansion of the pores at 1200°C or higher temperature. Translucency increased with spreading of melt through matrix phase and expansion coefficient decreased with melting of crystals.

In comparison with bone china body of using bone phosphate and that of using bone ash, the vitrification behaviour, microstructure, and natures of fired bodies were not so markedly

changed except the process of producing $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and anorthite at about 920°C .

[Received September 29, 1977]

1. 緒 言

ボーンチャイナを骨灰を用いずに、セラチン製造工程で副生する骨リンを用いて製造するための基礎研究を行った。骨灰を用いた素地の研究はいくつか報告されており^{1), 2)}, また骨リンを用いた素地の焼成反応については既に著者らが報告した^{3)~5)}。今回は骨リン使用素地と骨灰使用素地の焼成過程について速度論的な考察を行い、両素地を比較し、更に微構造と焼成素地の物性変化の関係についてあわせ検討した。

両素地の間には結晶相生成の過程に差が認められたが、 1200°C 以上の焼き締りの過程は類似しており、得られた素地も類似した結晶相と物性を示すことが明らかにできたのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

本研究に用いた原料は既報^{3)~5)}で使用したのと同じ骨リン、赤坂石灰石、十勝カオリン、振草セリサイト、村上粘土、瀬戸蛙目(がいろめ)粘土、中国ケイ石、インド長石である。骨灰は牛骨の仮焼物の粉砕物³⁾で化学分析値は表1に示した。

試験試料は各原料をひょう量混合し表1に示した組成の素地配合物を調製した。A, B, C 素地は骨リンを使用し、D素地は骨灰を使用した素地である。それぞれの素地配合物は5% (重量比) のパラフィンを混合し、 $10 \times 80 \times 5.5 (\pm 0.3) \text{mm}$ を金型で 1000 kg/cm^2 の乾式プレス成形し試験片とした。透光度測定用試料は別途に $\phi 30 \times 2 \text{mm}$ を金型で 1000 kg/cm^2 の乾式プレス成形した。

2.2 実験方法

2.2.1 熱膨張収縮の測定 成形試験片を用いて昇温熱膨張収縮を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から測定し

た。更に 700°C , 30 分仮焼した試験片を用いて $890 \sim 950^\circ\text{C}$ 間の等温収縮を測定した。また 1000°C , 30 分仮焼した試験片を用いて $1170 \sim 1245^\circ\text{C}$ 間の等温収縮を測定した。

2.2.2 反応率の測定 骨リン使用素地(A素地)と骨灰使用素地(D素地)について $900 \sim 960^\circ\text{C}$ 間における $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成率をX線回折の内部標準法(Si 使用)を用いて測定し、反応率を求めた。標準物質及び検量線は既報⁶⁾と同一のものを使用し、試験方法も準拠した。

2.2.3 焼成試料の物性測定 $1220 \sim 1250^\circ\text{C}$ 間の各温度で所定時間保持し、焼成した各々の試験片についてかさ比重、共振法によるたわみ弾性率、万能試験機による抗折強度、光透過法による透光度、膨張係数を測定し、焼成温度と保持時間による変化を調べた。また偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡の観察とX線回折を行い、微構造変化との関係も調べた。

3. 結 果

3.1 収縮過程と反応率

A, B, C, D の各素地の昇温熱膨張収縮を測定し、その結果を図1に示した。この図から各素地とも 920°C 付近と 1200°C 付近に収縮を示す特徴が認められた。この結果をもとに $890 \sim 950^\circ\text{C}$ 間の等温収縮を測定し、更にその結果を両対数プロットし、A 素地について図2, 3に示した。また A, B, C, D の各素地の 920°C の等温収縮の両対数プロットを図4に示した。両対数プロット

Fig. 1. Thermal expansion and shrinkage curves of bone china bodies.

Table 1. Chemical composition of bone china bodies and bone ash (fired at 1240°C for 1 h).

	Bone ash	A-Body	B-Body	C-Body	D-Body
SiO_2	0.45	35.77	33.36	36.29	36.84
TiO_2	0.01	0.21	0.21	0.18	0.34
Al_2O_3	0.13	15.60	15.56	15.49	17.84
Fe_2O_3	0.01	0.43	0.48	0.46	0.29
P_2O_5	41.10	18.75	20.27	18.79	17.79
CaO	54.50	26.45	27.34	25.95	23.13
MgO	0.75	0.38	0.37	0.37	0.60
K_2O	0.30	1.69	1.59	1.79	2.44
Na_2O	1.60	0.39	0.36	0.34	0.81
Ig. loss	1.11	0.36	0.33	0.32	0.24
Total	99.96	100.03	99.87	99.98	100.32

はいずれも良い直線関係を示し、傾向も類似していた。すなわち等温収縮率 $\Delta l/l_0$ と保持時間 t との間に $(\Delta l/l_0)^P = B't$ の関係が存在し、この直線のこう配は 920°C 付近では $0.21 \sim 0.36$ の範囲であった。更にこの収縮過程に

Fig. 2. Isothermal shrinkage curves of bone china body of using bone phosphate at $890 \sim 950^\circ\text{C}$.

Fig. 3. $\log \Delta l/l_0 - \log t$ of bone china body of using bone phosphate at $890 \sim 950^\circ\text{C}$.

Fig. 4. $\log \Delta l/l_0 - \log t$ of bone china bodies at 920°C .

Fig. 5. Arrhenius plots for shrinkage process occurred around 920°C of bone china bodies.

Fig. 6. Relation between the firing time and quantity of produced $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in bone china body of using bone phosphate at $900 \sim 960^\circ\text{C}$.

Fig. 7. Relation between the firing time and quantity of produced $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in bone china body of using bone ash at $900 \sim 960^\circ\text{C}$.

ついて A 素地と D 素地の速度定数を算出し Arrhenius プロットをすると図 5 のように直線関係が得られた。この関係から見掛けの活性化エネルギーを算出すると、A 素地は 109 kcal/mol, D 素地は 173 kcal/mol となった。

またこの収縮過程に対応する 素地内の反応として既報⁹⁾の結果から $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイト¹⁾の生成反応が考えられるので、A 素地と D 素地について反応率と見掛けの活性化エネルギーを求めて 図 6, 7 に反応率の測定結果の一部と、図 8 に速度定数の Arrhenius プロットを示した。見掛けの活性化エネルギーを計算すると、A 素地の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成は 58 kcal/mol, アノーサイトの生成は 138 kcal/mol, D 素地の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成は 42 kcal/mol, アノーサイトの生成は 69 kcal/mol となった。

図 1 から 1200°C 付近にもう一つの大きな収縮が認められ、1170~1245°C 間の等温収縮を測定した。図 9, 10 に A 素地の測定結果と両対数プロットを示した。A, B, C, D の各素地の 1200°C の等温収縮の両対数プロットは図 11 に示した。両対数プロットはいずれも良い直線関係を示し、直線のこう配は 1200°C 付近では 0.43~0.68 の範囲であった。更に収縮過程について速度定数を算出し Arrhenius プロットすると図 12 のように直線関係が得られた。この関係から見掛けの活性化エネルギーを求めると、A 素地は 504 kcal/mol, D 素地は 603 kcal/mol となった。

Fig. 8. Arrhenius plots of velocity constant of reaction occurred around 920°C for bone china bodies.

Fig. 9. Isothermal shrinkage curves of bone china body of using bone phosphate at 1185~1245°C.

Fig. 10. $\log \Delta l/l_0 - \log t$ of bone china body of using bone phosphate at 1185~1245°C.

Fig. 11. $\log \Delta l/l_0 - \log t$ of bone china bodies at 1200°C.

3.2 焼成試料の物性測定

1200°C 以上の素地の 焼き締め度合と微構造と諸物性の関係を調べた。A 素地と D 素地の成形試験片を電気炉中で 10°C/min で昇温し、所定の温度と時間に到達後、炉中で放冷したものを種々の測定に供した。

各々の測定結果は骨リン使用の A 素地と骨灰使用の D 素地を比較して、図 13 にかさ比重の測定結果を示した。焼成温度の上昇と保持時間の延長に伴い値が小さくなる傾向が認められた。図 14, 15 に弾性率と抗折強度の測定結果を示した。いずれも類似した傾向を示し、焼成温度の上昇と保持時間の延長に伴い値が小さくなっている。図 16 に透光度の測定結果を示した。透光度は透過率 T ($T=I/I_0$, (入射光: I_0 , 透過光: I)) を測定し、単位厚さ (1 mm) の透光度 δ を Goodman⁷⁾ による関係式から $\log \delta = \log T/d$ (試料厚さ: d mm) により算出した。焼成温度の上昇と保持時間の延長に伴い大きくなる傾向が

Fig. 12. Arrhenius plots for shrinkage process occurred around 1200°C of bone china bodies.

Fig. 13. Bulk specific gravity of fired bodies.

Fig. 14. Modulus of elasticity of fired bodies.

Fig. 15. Transverse strength of fired bodies.

Fig. 16. Translucency of fired bodies.

Fig. 17. Expansion coefficient of fired bodies.

認められた。図 17 に焼成素地の膨張係数の測定結果を示した。焼成温度の上昇と保持時間の延長に伴い値が小さくなっていく傾向が認められた。図 18, 19 に偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡の写真を示した。焼成温度の上昇に伴いマトリックス部のガラス質の増加と結晶質部の微細均一化が偏光顕微鏡写真に認められ、また気孔のわずかな拡大の傾向が走査型電子顕微鏡写真で認められた。X線回折図にはいずれの試料の結果にも顕著な変化及び比較差は認められなかった。

4. 考 察

4.1 920°C 付近の焼成過程

ボーンチャイナ素地の昇温熱膨張収縮の測定結果を図 1 に見ると 920°C 付近と 1200°C 付近に収縮を示す特徴がある。カオリン質素地に見られる 500°C 付近の収縮がカオリンを使用しているにもかかわらず認められないのも特徴であるが、これは長石、骨リン、石灰石による膨張で収縮が吸収された結果と推定できる⁹⁾。

920°C 付近の収縮について等温収縮の測定によって検

Fig. 18. Polarization microphotographs of bone china bodies.

A1, A2, A3 : A-Body D1, D2, D3 : D-Body

Fig. 19. Scanning electron microphotographs of bone china bodies.

A1, A2, A3 : A-Body D1, D2, D3 : D-Body

討する一方、素地中の反応について検討した。反応は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成が行われていることは既に明らかにされているので^{4)~9)}、骨リン使用の A 素地と骨灰使用の D 素地について結晶相生成過程について $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの反応率を測定してその機作を検討した。測定から得られた反応率と時間を Jander の式に応用したところ直線性が得られ、拡散過程が律速になる反応が推定できた⁹⁾。見掛けの活性化エネルギーを比較すると A 素地の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成反応と収縮過程に対する値に相互関係を認めることができたが、D 素地には同様の相互関係は認め難く、むしろこの場合の収縮過程については浜野らの報告しているメタカオリンの粒界拡散機構による収縮過程の測定値⁸⁾に近い値を示し、水酸アパタイトの分解による $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成反応の値とは差が大きいと考えられる。すなわち A 素地では石灰成分の拡散による $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成に律速される素地の収縮過程が推測できるが、D 素地では水酸アパタイトの分解による石灰成分の拡散によるアノーサイトの生成とメタカオリンの粒界拡散の複合した素地の収縮過程が推測できる。

4.2 1200°C 付近の焼成過程

ボンチャイナ素地の 1200°C 付近の収縮は急速で、かつ大きい特徴がある。この収縮過程を等温収縮の測定によって検討した。各素地の測定から得られた収縮率と時間との両対数プロットの直線のこう配は 0.43~0.68 の値を示した。焼成素地を偏光顕微鏡下で観察すると熔融物が生成していることが認められ、熔融物による粘性流動機構による収縮過程が推測できるのであるが、等温収縮測定の結果による直線のこう配は 1 にならず、完全な粘性流動機構による収縮過程は考え難い^{8), 9)}。図 16, 17, 18 の透光度、膨張係数、偏光顕微鏡写真から結晶物の溶解が認められ、特に $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の溶解が膨張係数の減少現象から推測でき、これらの熔融液内への溶解が考えられる。また偏光顕微鏡観察から推定したマトリックス部の熔融液の増加速度から、この素地中の結晶物の熔融液への溶解速度はかなりの急速度で、素地の焼き締め過程にも大きく作用していると推測できる⁸⁾。したがって 1200°C 付近の収縮過程は熔融液生成に伴う粘性流動機構も考えられ、また溶解過程も考えられ、両者の複合によるものと推測できる。

1230°C 付近になると素地の等温収縮は保持時間の延長に伴い逆に膨張を示す傾向が認められた。偏光顕微鏡の観察ではマトリックスの熔融液の増加は認められるが、再結晶化及び結晶の成長は認められず、また走査型電子顕微鏡の観察によれば素地中の気孔が膨張して大きくなっている傾向が認められる。素地のわずかな膨張の傾向はこの気孔の発達が生じた結果であると推測でき

る。

4.3 焼成過程と物性変化

1200°C 付近以上で起こる急速な収縮による素地の焼き締め過程について微構造と物性変化の関係を検討した。1220~1250°C の焼成素地は偏光顕微鏡下では焼成温度が上昇するに伴いマトリックス部のガラス質が発達していることが観察された(図 18)。また走査型電子顕微鏡による観察では温度上昇による素地のち密化と同時に気孔の膨張が認められた(図 19)。また保持時間の延長によっても同様の傾向が認められ、素地の微構造は温度の上昇と保持時間の延長に伴いマトリックス部のガラス質の増加とそれに伴うち密化が進行すると同時に気孔の発達も徐々に進行し、素地全体としては図 13 に見られるようにかさ比重の低下が進み、いわゆる過焼成の状態へと進行することが推測できる。弾性率、抗折強度の測定結果もこの微構造の変化を反映し^{10)~12)}、弾性率はマトリックス部のガラス質が均一に増加している間は増大し、気孔の発達が顕著に進行するとガラス質の増加にもかかわらず減少を始めた。抗折強度は素地のち密化とガラス質の発達に伴い増大し、やはり気孔の発達と同時に減少を始める傾向を示した。

透光度は、素地中に均質にガラスが発達すると増加し^{13), 14)}、更にボンチャイナ素地の場合、ガラス相にリン成分が富化すると結晶とガラスとの屈折率の差が改善され、更に透光度が増加する傾向がある¹⁵⁾。本実験の場合もよく一致した傾向を示し、気孔の発達にもかかわらず温度上昇と保持時間延長に伴い増加を示した。

膨張係数は結晶の溶解により減少し、特に高膨張結晶の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の溶解が影響しているようである。しかしこの結晶の溶解は X 線回折に顕著な減少が示されていないことから溶解量はわずかであることが推定できる。偏光顕微鏡の観察で見られるマトリックス部のガラス質の発達は、他の組成物から生成した熔融液とその拡散による均一化による現象が主であると推測できる。

素地の焼成温度と物性値の変化を検討した場合、上述した考察からボンチャイナ素地の焼成は最大収縮温度で短時間に焼成するのは良い方法でなく、若干低温度で保持時間を長くする焼成方法が良い物性値を示すと推測できる。

4.4 骨リン式素地と骨灰式素地の比較

骨リンを使用した素地(A素地)と骨灰を使用した素地(D素地)を比較すると 4.1 で述べたように 920°C 付近の結晶相生成の過程に大きな差異が認められるが、その他の焼成過程に本質的な差異は認められなかった。すなわち 1200°C 以上の焼成過程においては組成の違いによる最大収縮温度の差にもとづく差以上の差は認め難く、収縮過程の見掛けの活性化エネルギーや諸物性値の変化の傾向は同一であった。また素地組成も $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

とアノーサイトとガラス相で同一であることが確認できた。ただ物性値の絶対値については抗折強度、透光性に若干の差が認められ、骨リン使用素地の方がやや優れた値を示したが、これはマトリックス部のガラス質の発達の差によるものと推測される。

5. 総 括

骨リンを使用したボーンチャイナ素地の焼成過程を検討し、あわせて骨灰使用素地の焼成過程と比較検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 素地は 920°C 付近と 1200°C 付近で収縮し、920°C 付近は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とアノーサイトの生成を主とした収縮過程である。

(2) 1200°C 付近は融液生成による素地のマトリックス部のガラス相の発達に伴う収縮過程であり、粘性流動機構と結晶溶解過程の複合した収縮過程が推測できた。

(3) 1200°C 以上の素地の焼き締め過程により焼成素地の物性が特徴づけられるが、その主な要素はガラス質の生成条件によって律せられる。すなわち弾性率はガラス質が素地マトリックス中に均質に発達すれば大きくなるが、素地中の気孔の発達により、ガラス質の増加にもかかわらず小さくなる。抗折強度は素地の密化とガラス質の発達によって大きくなるが、素地中の気孔の発達により小さくなる。透光度はガラス質の均一発達により大きくなり、わずかな気孔の発達は影響がないことがわかった。また素地中の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の結晶が溶解し減少すると膨張係数は小さくなる傾向があることが明らかにできた。

(4) 素地の焼成は焼成収縮及び物性変化の傾向から、最大収縮温度から若干低く、保持時間を長くする焼成方法が良い素地物性が得られることがわかった。

(5) 骨リン使用素地と骨灰使用素地は 920°C 付近

の結晶相生成の過程が骨リン使用の場合はピロリン酸カルシウムに石灰石からの石灰成分が反応して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を生成し、また同様にケイ酸塩鉱物と反応してアノーサイトを生成するのに対して、骨灰使用の場合は水酸アパタイトの分解により $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成し、分解生成した石灰成分とケイ酸塩鉱物が反応してアノーサイトを生成するというように異なっており、素地の収縮過程もその影響を受けていると推測できた。1200°C 付近の収縮過程は両素地に顕著な差は認められなかった。したがって焼成素地は微構造的にも物性変化も類似した傾向を示した。

謝 辞 本研究に発表の機会をいただいた鳴海製陶 株式会社 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。更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、また御協力を賜りました鳴海製陶 株式会社 研究室の方々に感謝の意を表します。

文 献

- 1) W.A. Weyl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, 245-47 (1941).
- 2) P.D.S.St. Pierre, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 217-22 (1955).
- 3) 市古忠利, 窯協, **84**, 185-93 (1976).
- 4) 市古忠利, 磯野超夫, 望月敬一, 窯協, **85**, 1-8 (1977).
- 5) 市古忠利, 磯野超夫, 望月敬一, 窯協, **85**, 218-25 (1977).
- 6) 市古忠利, 石膏と石灰 [152] 3-7 (1978).
- 7) G. Goodman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 66-72 (1950).
- 8) 浜野健也, 李忠相, 窯協, **81**, 64-76 (1973).
- 9) W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, **30**, 301-06 (1959).
- 10) A. Dinsdale and W.T. Wilkinson, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **6**, 119-39 (1966).
- 11) 浜野健也, 表面, **12**, 503-17 (1974).
- 12) 浜野健也, エレクトロニクセラミクス, [1] 25-34 (1975).
- 13) 野口長次, 浜野健也, 窯協, **60**, 181-84 (1952).
- 14) 野口長次, 浜野健也, 窯協, **60**, 309-12 (1952).
- 15) 野田稲吉, 稲田 博, 深沢 力, 窯協, **66**, 91-97 (1958).

論文・Paper

Microvoids in Pitch-based and Lignin-based Carbon Fibres as Observed by X-ray Small-angle Scattering

Isao TOMIZUKA and David J. JOHNSON*

(National Research Institute for Metals, Meguro-ku, 153
* Department of Textile Industries, University of Leeds, England)

X-ray small-angle observation on some lignin-based and pitch-based carbon fibres is discussed with reference to the results of high-resolution electron microscopy, which have