ボーンチャイナ素地の焼成過程における細孔組織変化の水銀圧入法及びSEMによる測定

栗田 毅・大津賀 望・浅賀喜与志・藤本久和*

帝京科学大学環境マテリアル学科, 409-0193 山梨県北都留郡上野原町八ッ沢 2525

*ニッコー株式会社, 924-0022 石川県松任市相木町 383

Measurement of Pore Structure of Bone China Body during a Heating Process by Mercury Intrusion Porosimeter and SEM

Tsuyoshi KURITA, Nozomu ÔTSUKA, Kiyoshi ASAGA and Hisakazu FUJIMOTO*

Engineering Materials, Teikyo University of Science and Technology,

2525, Yatsuzawa, Uenohara-machi, Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-0193

*NIKKO Company, 383, Ainoki-cho, Matto-shi, Ishikawa 924-0022

Changes in the pore structures of compacts of bone china during a heating process were discussed. A rollerhead-machine was used to form the compacts in a dish shape. The compacts were heated in the range 400–1280°C, for 2 h. Pore volume and pore size distribution of the samples were measured by means of mercury intrusion porosimeter. Pore structure was also characterized by scanning electron microscopy (SEM) observation. The amount of pores measured by mercury intrusion porosimeter in the bone china green body was about 93% of the open pore fraction measured by Archimedes' method. The pore diameter of maximum distributions frequency was 0.18 μm , and the majority of the pores existed in the diameter range 0.02–0.35 μm . Pore volume of the compact increased according to the decomposition of clay minerals and lime stone during heating process up to 800°C. Pore volume became maximum at 800°C, and then it decreased with heating temperature above 800°C. The pore diameter of maximum frequency increased with increasing the heating temperature and, concurrently the number of small pores decreased. The pore diameter of maximum frequency experienced the largest value at 1200°C, and then it decreased with temperature above 1200°C. The size of the open pores perpendicular to the direction of the dish plate was smaller than that with parallel orientation, which suggested a flat shape for the pores. The open pores become close pores at elevated temperatures, the shape of close pores approaching that of a sphere. The pore diameter measured by the mercury intrusion porosimeter was smaller than that measured by SEM. In the case of this experiment, the pore diameter with maximum frequency measured by mercury intrusion porosimeter was a half of the mean length of smaller direction of pore measured by SEM.

[Received December 7, 1998; Accepted February 19, 1999]

Key-words : Bone china body, Sintering, Porosity, Pore structure, Pore size distribution, Shrinkage, Mercury intrusion porosimeter, SEM

1. 緒 言

ボーンチャイナは、JIS¹⁾では“素地は少なくともリン酸三カルシウム、灰長石及びガラス質からなり、かつリン酸三カルシウムの含有率が30%以上であるもの”と定められている。普通、成形体は酸化雰囲気中で1200~1300°Cの温度で焼成され、フリット釉を施し、釉焼は焼成温度より低い1000~1150°Cで行われる²⁾。ボーンチャイナ成形体の見掛け気孔率は一般的に30~35%であり、加熱により減少する。焼成体素地は透光性で吸水性を示さない。素地を構成する微細組織の一部である細孔は素地の性質を評価するうえで重要な要素の一つである。

前報では、硬質陶器素地成形体の乾燥物の水銀圧入法によって得られた細孔量はアルキメデス法によって得られた値の96%以上に相当することを明らかにし、硬質陶器素地の加熱に伴う細孔組織の変化を水銀圧入法によって検討した³⁾。

本報では、ボーンチャイナ坯土をローラーマシンを用いて皿状に成形し、加熱に伴う細孔組織の変化を水銀圧入と走査型電子顕微鏡(SEM)観察により検討し、併せて成形方向による細孔の形状についても考察したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

試料は、ローラーマシンにより成形した直径約25 cmの皿状

の成形体を用いた。その素地は我が国の一般的なボーンチャイナ素地²⁾と同様な、カオリン、セリサイト、長石、骨灰及び石灰石を主な原料とするものである。試料は皿状の成形体の平坦部から切り出した。切り出したものを電気炉を使用して400~1260°Cの各温度でそれぞれ2 h加熱した。加熱速度は5°C/minとした。

2.2 粒度分析

成形体から切り出し解砕して粉末としたものを試料とした。粒度分析装置はHelos & Rodos社製レーザー回折式粒度分布装置を使用した。解膠剤はヘキサメタリン酸ナトリウムを用い、その1 mass%溶液に試料を入れ超音波で分散して測定した。

2.3 熱分析

成形体から切り出し粉碎したものを試料とした。示差走査熱量測定(DSC)及び加熱質量分析(TG)はセイコー電子工業製、DSC-220型、TG/DTA-320型を用いた。DSCは室温から650°Cまで、TGは1260°Cまで測定した。加熱速度はいずれも10°C/minとした。

2.4 熱膨張収縮

熱膨張は、セイコー電子工業製TMA320を用いて、1260°Cまで測定した。測定は成形体から切り出した5×5×5 mmの試験体を用いて行った。加熱速度は10°C/minとした。これと

(a) fired body

(b) sketch of pore

Fig. 1. Scanning surfaces of SEM observation in the fired bone china body (a), and measurement of pore size by SEM photograph (b).

は別に、高温での詳細な寸法変化について調べるため成形体の平坦部から $45 \times 45 \times 5$ mmの試験体を切り出し、ボンチャイナの通常製品の焼成温度を考慮して $1200 \sim 1280^\circ\text{C}$ の各温度でそれぞれ2 h加熱し、焼成収縮を測定した。加熱速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

2.5 細孔量及び細孔径分布

開気孔の細孔量及び細孔径分布はFisons社製水銀圧入ポロシメーター2000型により測定した。成形体及び焼成体から切り出した小片を粗砕し、 $3.35 \sim 5.60$ mmの大きさに篩分けしたものを測定試料とした。乾燥 $\sim 1150^\circ\text{C}$ 加熱物の試料量は約1 g、 $1200 \sim 1260^\circ\text{C}$ 加熱物の試料量は約2 gとした。各試料ともそれぞれ4回測定し、その平均値を求めた。測定の最高圧力は 100 MPaとした。測定される細孔の範囲は直径 $0.015 \sim 150$ μm である。

2.6 SEM観察

図1に示すように加熱後の試験体からA, B, C三方向の試料を切り出した。C面は加熱表面の影響を避けるため、 1.0 mm荒削りした。これらの試料を更に 1 μm のダイヤモンド砥粒を用いて研磨後、日本電子製、SEMにより細孔を観察し、その写真から、細孔の最大長(D_{max})とそれに垂直方向の長さ(D_p)を測定した。またその平均値 $\bar{D}_{\text{max}}$ と $\bar{D}_p$ の比も計算した。

3. 実験結果と考察

3.1 粒度分布

図2に素地粉体の粒度分布曲線を示す。直径 2 μm 以下の粒子は約28%, 10 μm 以下は約86%, 平均粒径 D_{50} は 4.2 μm である。前報の硬質陶器素地に比べ粗粒がやや少なく微細な粒子が僅かに多い。

3.2 DSC-TG

図3にDSC及びTG曲線を示す。粘土鉱物の結晶水の離脱は 400°C を超える温度から始まり、吸熱反応の最大ピークは

Fig. 2. Particle size distribution of the green body of bone china.

Fig. 3. DSC and TG curves of the bone china body.

493°C であることが分かる。また、 573°C 付近にみられる吸熱ピークは石英の低温型から高温型への転移によるものである。TG曲線では、 400°C 以上になると粘土鉱物の結晶水の離脱に伴う質量減少が認められた。600°Cでは約2.6%の減量であった。更に600°Cを超えると微細な石灰石の熱分解による CO_2 の放出に伴う質量減少が認められ、800°Cでは約5.5%の減量であった。

3.3 TMA

図4に成形体から切り出した試料のTMA曲線を示す。600°Cで約0.3%の膨張が認められ、更に加熱すると900°Cまではほとんど変化は見られないが、その後徐々に収縮し、1000°Cでは約0.6%の収縮となる。1200°Cを超えると磁器化が進み急激に収縮する。1200~1260°C間で6~7%の収縮が起こる。

3.4 細孔量と細孔径分布

3.4.1 成形体乾燥試料

110°C で24 h乾燥した試料の細孔量と細孔径分布を図5に示す。乾燥試料の細孔量は 161 mm^3/g であった。細孔径分布の最大頻度ピークを示す位置の細孔直径は約 0.18 μm であり、平均粒径 D_{50} の値の約1/20である。また、細孔のほとんどは $0.02 \sim 0.35$ μm に存在する。前報の素地組成の異なる硬質陶器成形体乾燥物に比し、細孔量はわずかに多く、細孔径の分布は狭い。素地粉体の粒度分布と比較して細孔径が小さい。樽田ら⁴⁾は粒度の異なるアルミナ成形体中の細孔組織を水銀圧入法で測定した結果、細孔径は微細な粒子に支配されることを明らかにしている。また、市川ら⁵⁾や河合ら⁶⁾は粘土やアルミナの

Fig. 4. Thermal expansion curve of the bone china body.

Fig. 5. Pore size distribution of the green compact of bone china body.

可塑性と成形性について、水銀圧入法を用いて練土の細孔組織を測定して検討している。粘土の練土は bimodal な細孔組織を有するが、乾燥によって大きな細孔は減少することを示している。平均粒径 D_{50} の値が $0.3 \mu\text{m}$ の蛙目粘土の乾燥後の成形体の細孔径分布の最大頻度ピークを示す位置の細孔直径は約 $0.03 \mu\text{m}$ であり、粒径の約 $1/10$ である。本実験の値と比較するとその比は小さい。ポーレンチャイナの素地は粘土より大きな粒子を含むため平均粒径が大きく粒度分布も広い。細孔径分布はおもに小さい粒子に支配されるためこの比が大きいものと考えられる。

3.4.2 加熱試料

図 6 に $400 \sim 1150^\circ\text{C}$ で加熱した試料の細孔量及び細孔径分布を示す。 400°C 加熱物の細孔量は乾燥物とほとんど変わらない。 600°C 加熱物の細孔量はやや増加して $182 \text{ mm}^3/\text{g}$ となり、 800°C 加熱物では更に増加して $194 \text{ mm}^3/\text{g}$ となった。この細孔

Fig. 6. Pore size distribution curves of the bone china body heated at $400 \sim 1150^\circ\text{C}$ for 2 h.

量は乾燥物の細孔量より約 20% 増加している。その後細孔量は減少し、 1000°C 加熱物では $185 \text{ mm}^3/\text{g}$ となり、 1150°C では $171 \text{ mm}^3/\text{g}$ となった。

$400 \sim 800^\circ\text{C}$ における細孔量の増加は粘土鉱物の結晶水の離脱や石灰石の分解に伴う質量減少があるにもかかわらず試験体の大きさがほとんど変わらないためである。 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ における細孔量の減少は $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ で起こるポーレンチャイナ特有の収縮⁷⁾ によるためである。

乾燥物から 600°C 加熱物までの試料では細孔径分布の変化は小さい。 800°C 加熱物ではわずかに微細な細孔が減少し、大きな細孔径の量が増加し、全体として細孔径分布は大きな方にわずかにシフトする傾向を示した。 1000°C 加熱物では、細孔径分布は大きな方に大きくシフトして、最大頻度のピークは大きくなり、ピークを示す位置の細孔直径は $0.7 \mu\text{m}$ となり、乾燥物のそれより約 $0.5 \mu\text{m}$ も大きい。更に加熱した試料では、細孔径分布は大きな方にシフトして、 1150°C 加熱物ではピークを示す位置の細孔直径は $0.9 \mu\text{m}$ となった。

図 7 に $1150 \sim 1215^\circ\text{C}$ で加熱した試料の細孔量及び細孔径分

Fig. 7. Pore size distribution curves of the bone china body heated at 1150–1215°C for 2 h.

布を示す。加熱温度が1150°Cを超えると細孔量は大幅に減少し、1215°C加熱物の細孔量は19 mm³/gとなり、開気孔はわずかなことを示している。

これに対し細孔径分布では、最大頻度のピークを示す位置の細孔直径は1150°Cより更に増大し、1200°Cでは1.1 μmとなった。しかし、更に加熱温度が上昇するとピークの細孔直径は減少する傾向を示し、1210°Cでは約0.7 μm、1215°Cでは約0.6 μmとなった。

1215°C加熱物の細孔量と同程度の細孔量の硬質陶器加熱物

の場合の細孔直径は約0.06 μmであり、ボンチャイナの細孔直径は硬質陶器のそれよりかなり大きい。この理由は次のような焼結過程の違いに基づくものと考えられる。ボンチャイナ素地中では1200～1215°Cの加熱温度範囲で急激に多量の液相が生成する。このため再配列による焼結が急速に進み細孔の大きさが十分小さくなる前に閉気孔が生成する。これに対して、硬質陶器ではゆっくりと焼結が進行して細孔径が小さくなった後に閉気孔になる。

3.5 焼成収縮, 見掛け気孔率, 真気孔率, 吸水率, かさ密度

図8に45×45×5 mmの大きさの試料の1200～1280°C加熱における収縮率を示す。加熱温度1200～1220°Cの温度範囲で大きな収縮が認められる。1280°Cで加熱すると収縮率が減少するのは発泡現象によると思われる。

見掛け気孔率, 真気孔率, かさ密度及び吸水率をアルキメデス法によって求めた結果を表1に示す。乾燥物の見掛け気孔率及び真気孔率は32.8%及び33.0%であった。見掛け気孔率は真気孔率の99.4%で気孔はほとんど開気孔であることを示している。先に述べた水銀圧入法により得られた乾燥物の細孔量161 mm³/gはアルキメデス法により得られた値から求めた細孔量の約93%に相当する。存在する開気孔の多くは水銀圧入法で十分測定できることが確認された。

1200°C加熱物の見掛け気孔率及び真気孔率は17.0%及び21.0%であり、1240°Cではそれぞれ0%と4.0%となった。すなわち、1200°C加熱物では開気孔率17.0%, 閉気孔率4.0%となり、1240°C加熱物では開気孔率0%, 閉気孔率4.0%となる。吸水

Fig. 8. Shrinkage of the bone china body heated at 1200–1280°C for 2 h.

Table 1. Measured Values of True Density, Apparent Porosity, True Porosity, Bulk Density and Water Absorption of the Green and Heated Bone China Bodies

sample	true density (gcm ⁻³)	apparent porosity (%)	true porosity (%)	bulk density (gcm ⁻³)	water absorption (%)
Green	2.83	32.8	33.0	2.40	—
1200°C	2.82	17.0	21.0	2.23	7.84
1240°C	2.76	0	4.0	2.65	<0.1

率も同様な傾向であった。

3.6 SEM 観察

1100, 1150, 1200 及び 1240°C 加熱物に存在する細孔を SEM で観察した。1200°C 以下では細孔の形状は複雑である。比較的観察しやすい開気孔率約 17% の 1200°C 及び閉気孔のみの 1240°C 加熱物について細孔の大きさを SEM 写真から求めた。図 1 に示した三方向に存在する測定可能な細孔約 1000 個について最大長 ($D_{\max}$) とそれに垂直の大きさ (D_p) を測定し、それぞれの平均値 ($\bar{D}_{\max}$, $\bar{D}_p$) を求めた。写真の一例として図 9 に 1200°C 加熱物 C 面及び B 面を示す。測定結果を表 2 に示す。1200°C 加熱物では各面とも平均最大長は 5~6 μm の範囲にあり、それに垂直な大きさの平均は 2.5~3.3 μm の範囲であり、 $\bar{D}_{\max}/\bar{D}_p$ 値は 1.8~2.2 となり、細孔形状は細長い形をし

ていることが分かった。しかし、いずれの直径も水銀圧入法で測定された細孔直径 1.1 μm よりかなり大きい。細孔の形状が複雑である場合、水銀圧入法で測定される細孔直径は細孔の入口又は連結部分の大きさであり、実在する細孔の直径より小さい。この焼成体では、入口又は連結部分の細孔の大きさは、SEM による細孔の大きさの約半分の大きさであることが分かった。1200°C 加熱物では、C 面の $\bar{D}_{\max}$ 及び $\bar{D}_p$ は A 及び B 面のその長さより大きく、また B 面の SEM 写真の細孔は C 面に平行な方向に延びている形状のものが多く観察された。これらのことから細孔は皿の面に垂直な方向の長さが小さく扁平な形状を示していると考えられる。

図 10 に C 面の 1220°C と 1240°C 加熱物の SEM 写真を示す。

Fig. 9. SEM photographs of the bone china body heated at 1200°C for 2 h at scanning surface C (a) and B (b).

Fig. 10. SEM photographs of the bone china body at scanning surface C (a) heated at 1220°C for 2 h, (b) heated at 1240°C for 2 h.

Table 2. Pore Size Measured by SEM Photographs in the Bone China Body Heated at 1200°C for 2 h

SEM scanning surface	$\bar{D}_{\max}$ (μm)	$\bar{D}_p$ (μm)	$\bar{D}_{\max}/\bar{D}_p$
A	5.0	2.5	2.0
B	5.7	2.6	2.2
C	6.0	3.3	1.8

Table 3. Pore Size Measured by SEM Photographs in the Bone China Body Heated at 1240°C for 2 h

SEM Scanning surface	$\bar{D}_{\max}$ (μm)	$\bar{D}_p$ (μm)	$\bar{D}_{\max}/\bar{D}_p$
A	4.9	3.3	1.5
B	5.6	4.0	1.4
C	5.6	3.9	1.4

1220°C加熱物ではほとんどの細孔が閉気孔になっているがその形は球形のものは少ない。表1に示したように1240°C加熱物の気孔率は4%で、すべて閉気孔である。また、表3に示すように各面における細孔の $\bar{D}_{\max}$ は1200°Cよりわずかに小さな値であるが大きな変化は観察されない。しかし、 D_p は各面とも増大し、B面での増大が顕著である。 $\bar{D}_{\max}/\bar{D}_p$ の値は小さくなり1.4~1.5の範囲になる。各面とも細孔は丸みを帯びた形状で球形に近づく。

1200°Cより1240°Cの閉気孔の平均値が大きくなって球形に近づく理由は温度が上昇すると液相の粘度が低下することと閉気孔中の気体が膨張するためと考えられる。

4. 結 論

加熱に伴うボーンチャイナ素地の細孔組織の変化を検討した。ローラーマシンによりボーンチャイナ皿状の成形体を作製した。成形体を400~1280°Cで2h加熱し、細孔量と細孔径分布を水銀圧入法で測定した。細孔組織はSEM観察でも検討した。以下に示す結果を得た。

(1) 水銀圧入法により求めた成形体乾燥物の細孔量は、アルキメデス法で測定した見掛け気孔率から求めた値の約93%になった。

(2) 水銀圧入法により求めた成形体の細孔径分布の最大頻度を示す位置の細孔直径は $0.18\mu\text{m}$ であり、細孔はほとんど $0.02\sim 0.35\mu\text{m}$ の大きさである。

(3) 加熱による素地中の粘土鉱物の結晶水の離脱及び石灰石の熱分解に伴い細孔量は増加し、800°Cで最大になる。更に加熱すると細孔量は温度とともに減少する。

(4) 最大頻度ピークを示す位置の細孔直径は加熱温度とともに大きくなり、微細な細孔は減少する。最大頻度ピークを示

す位置の細孔直径は1200°Cで最大となる。更に加熱すると小さくなる。

(5) 開気孔は皿の面に垂直な方向の長さが皿の面に平行な方向の長さより小さい。そのことは開気孔が扁平な形状であることを示唆している。加熱温度が高くなり、閉気孔になると、その形状は球状に近づく。

(6) 水銀圧入法で測定される細孔直径は細孔の入口又は連結部分の大きさであり、SEMにより測定される細孔直径より小さい。実験に用いた焼成体で水銀圧入法で測定される最大頻度ピークを示す位置の細孔直径は、SEMで測定される細孔の最大長に対して垂直な方向の大きさの平均値の約半分であった。

謝 辞 本研究を行うに当たり、大倉和親記念財団の助成金の援助を受けました。ここに、心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) JIS S2401 (Bone China Ware).
- 2) M. Tanaka, "Ceramic Kougaku Handbook," Ceram. Soc. Japan ed., Gihodo-Shuppan (1989) pp. 1541-43 [in Japanese].
- 3) T. Kurita, M. Fujiwara, N. Ōtsuka and K. Asaga and H. Fujimoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 1206-09 (1998) [in Japanese].
- 4) S. Taruta, K. Okada and N. Ōtsuka, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, 98, 29-35 (1990) [in Japanese].
- 5) Y. Ichikawa, H. Ishida, Y. Shibasaki and K. Oda, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 1227-31 (1998) [in Japanese].
- 6) S. Kawai, Y. Ichikawa, H. Ishida, Y. Shibasaki and K. Oda, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 54-59 (1999) [in Japanese].
- 7) T. Ichiko, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 86, 179-86 (1978) [in Japanese].