

高精度陶磁器の製品化技術研究

(1) 高精度陶磁器の焼結機構の確認

蒲地 伸明、山崎 加奈
佐賀県窯業技術センター

焼成時の収縮変形が極めて小さいという特徴を持つ高精度陶磁器の焼結機構の確認を行った。SEM 観察により本高精度陶磁器では 1100 °C 付近ではガラスマトリックスの存在が確認されるものの、同時にガラスマトリックス中によく発達した Ca 系の結晶も確認され、液相焼結による高密度化を阻害していることが明らかになった。昇温に伴い平均気孔直径は大きくなり組織観察ではブローティングの様な現象が確認できたが、気孔間の骨格構造にはアノサイト結晶がよく発達しており、急激なブローティング及び焼成変形の進行を抑制していることが確認できた。

Technological development for diversification of high precision ceramics products

(1) Sintering behavior and pore properties of high precision ceramics

KAMOCHI Nobuaki, YAMASAKI Kana
Saga Ceramics Research Laboratory

High precision ceramics were investigated to study the sintering behavior and pore properties. When the firing temperature exceeds 1100 °C, Ca-based crystals were crystallized and increased along with the increase in temperatures. These crystals prevented the firing shrinkage in the liquid sintering stage. The average pore diameter increased with firing temperature rise. The microstructure of fracture surface indicated that bloating like phenomena occurred, however Anorthite crystals well developed in the bone structure and restrained rapid bloating and firing deformation.

1. はじめに

佐賀県窯業技術センターが平成 29 年に発表した高精度陶磁器は、磁器のような見た目を持ちながら焼成時の収縮、変形が極めて小さいという特異な焼結特性を持ち従来の有田焼と同じ製造工程で高精度の製品を得ることが出来る¹⁾。焼成収縮が殆どないことから、焼結体は多孔質セラミックスとなり、気孔特性を生かしたディフューザーを中心に多くの製品が開発・販売され、新市場の開拓に成功している。

一方で、容易に高精度の製品を得ることが出来、かつ高密度が低い特徴を利用し従来の磁器のような食器の開発を行いたいという希望も多い。磁器食器の代替素材としての利用のためには、防汚等の点から表面の開気孔の

封孔技術の開発が必要である。本研究は高精度陶磁器用の釉開発や高台部分の封孔技術の開発を効率よく行うために高精度陶磁器の焼結機構の確認を行った。

2. 実験方法

実験には市販の高精度陶磁器用陶土の同等品を用いた。表 1 に実験に用いた陶土の化学分析値を示す。陶土に分散剤としてケイ酸ナトリウム(日本化学工業製)0.20%と水を加え攪拌することで含水率 25%の泥漿を得た。得られたスラリーを石膏型へ流し込み板状(120×20×7 mm)の試料を得た。試料を乾燥後、電気炉を用い設定温度 1100、1200、1250、1300、1350 °C で焼成を行った。各設定温度まで 200 °C/h で昇温し最高温度で 1h 保持し、焼

表 1 高精度陶磁器用陶土の化学組成 (mass%)

| L.OI | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Total |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------|------------------|-------|
| 12.92 | 38.52 | 34.27 | 0.39 | 0.11 | 11.68 | 0.14 | 0.07 | 1.63 | 99.73 |

成温度はリファサーモ(JFCC 製;type L,M)で確認した。

焼曲試験は幅 100 mm の焼曲げ試験用架台に試料を載せ焼成し、その後焼成変形量により評価した(図 1)。見かけ気孔率、嵩密度の測定は ASTM C373-88 によって測定した。細孔特性は水銀圧入法による細孔分布測定装置(島津製作所製:オートポアIV9520)によって測定した。破砕試料の組織観察は走査電子顕微鏡(JEOL 社製:JSM-7900F)を用いて行い。X 線回折測定(リガク製:SmartLab)により試料の結晶相を同定した。

3. 結果と考察

焼曲試験結果を図 2 に示す。焼成変形量はいずれの焼成温度でも極めて小さいものの焼成温度の上昇と共に徐々に増加し、1300 °C 以上で大きくなった。また、試料の長さを比較すると 1298 °C、1355 °C 焼成体では、全長が増加しており素地の膨化が明確に認められた。

焼成温度と見かけ気孔率、嵩密度の関係を図 3 に示す。見かけ気孔率は焼成温度 1200 °C で 38% まで上昇した後 1300 °C までは、38% 台とほぼ一定となり 1350 °C で再び上昇に転じた。嵩密度は焼成温度の上昇と共に低下するが 1300 °C 以上で大きく低下しており図 2 で認められた膨化を裏付けるものとなった。

各焼成体及び焼成前素地の細孔分布測定の結果を図 4 に示す。グラフより細孔直径は焼成温度の上昇と共に大きくなっていくことが明らかとなった。一方、細孔容積は 1094 °C の焼成により 0.23 cm³/g 付近へ増加するが、1260 °C で大きく減少し、焼成前試料より低い値となった。その後更なる昇温により再び増加し 1355 °C では 0.24 cm³/g を超え、今回の焼成温度範囲では最高値を示した。

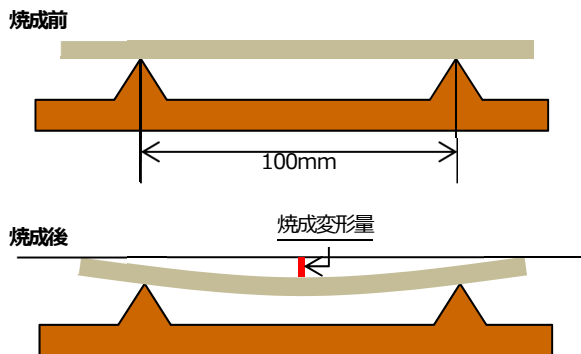


図 1 焼曲げ試験の模式図。

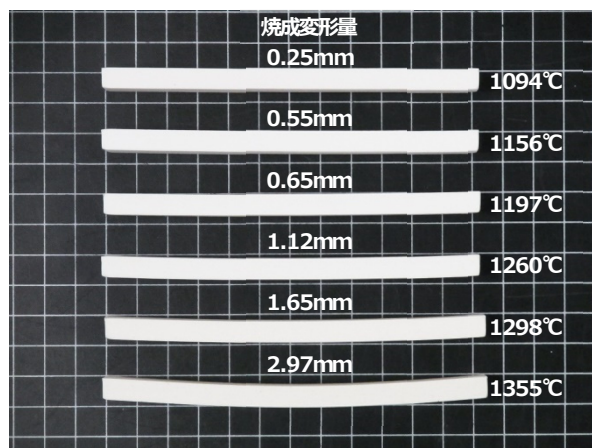


図 2 焼曲試験結果。

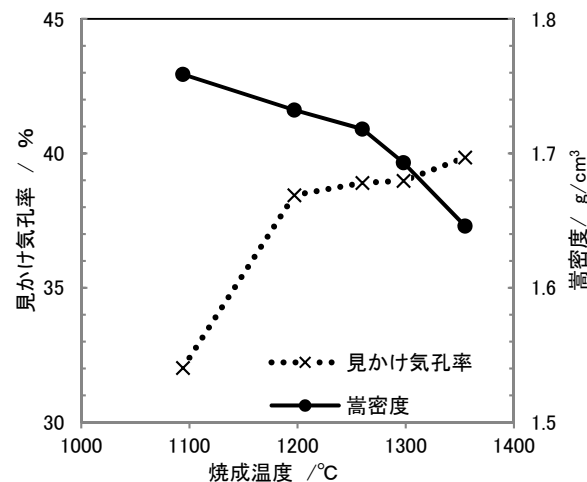


図 3 焼成温度と見かけ気孔率、嵩密度の関係。

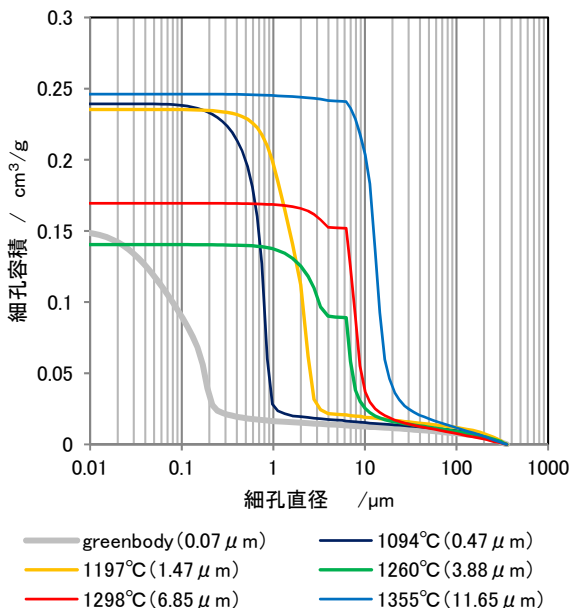


図 4 焼成温度と細孔分布の関係 (凡例の括弧内は平均細孔直径)。

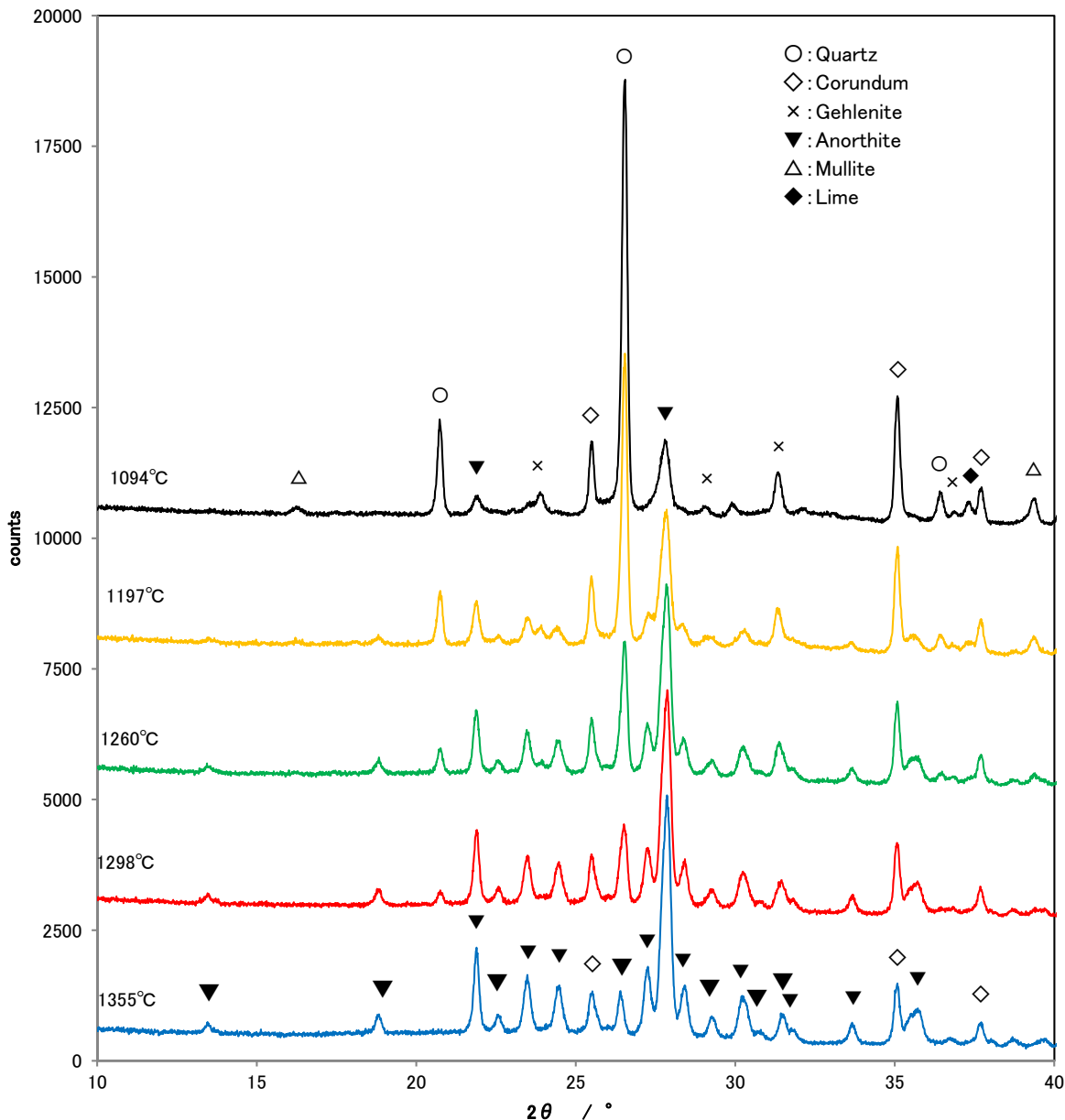


図5 焼成温度によるXRD パターンの変化.

図 5 に焼成温度による XRD パターン変化を示す。1094 °C 焼成体の主な結晶相は Quartz、Corundum、Gehlenite、Anorthite、Mullite、Lime(CaO)であった。特筆すべきは CaO の存在である。CaO は空気中の水分等と反応し水和膨張により、時間差での製品割れを引き起こすため 1100°C の焼成は焼成不足であることが明らかになった。なお、CaO は 800 °C、900 °C 仮焼体でも確認されており、本高精度陶磁器は従来の陶磁器のような素焼き状態での保存には適さないことが明らかとなった。1197 °C 焼成体では Lime のピークは殆ど確認できず

1200 °C 以上が本陶磁器の適正焼成温度であることが判る。焼成温度の上昇と共に原料に含まれていた骨材である Quartz や Corundum のピークは急激に低下しているが、同時に 1094 °C 焼成体で確認された Gehlenite や Mullite のピークも消失しており焼結初期に生成したこれらの結晶相も最終的には Anorthite の晶出、成長に寄与していると考えられる。1355 °C 焼成体の主要結晶相は Anorthite であり Corundum も確認された。

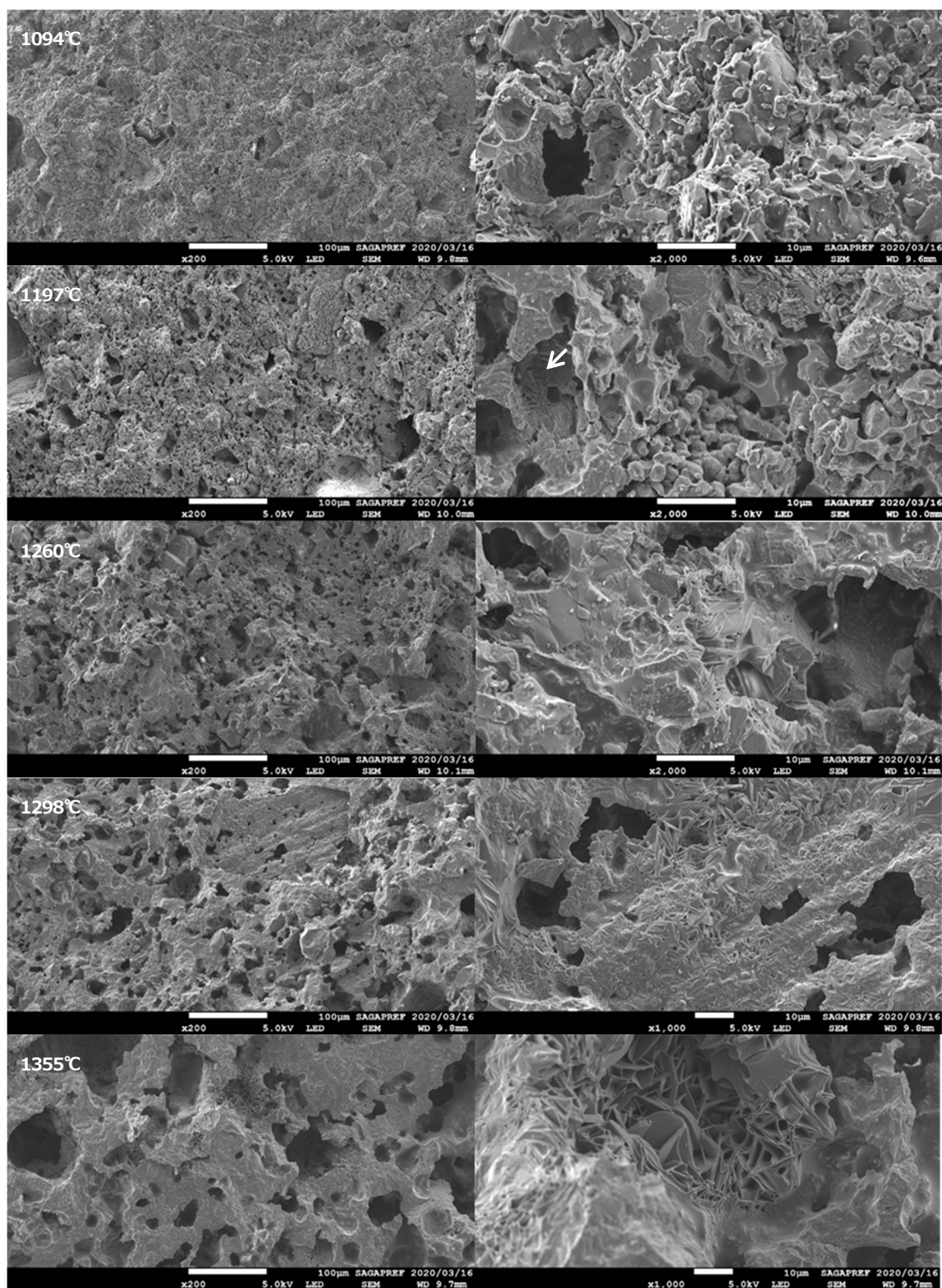


図6 焼成温度による組織変化(破断面、エッチング処理無).

各焼成温度における焼成体の破断面の組織を図6に示す。左列はすべて200倍、右列は1094～1260℃焼成体は2,000倍、1298℃、1355℃焼成体は1,000倍であり、すべての試料でエッチング処理は行っていない。左

列の写真から明らかのように昇温と共に気孔径は徐々に大きくなり、1298～1355℃の間で急激に膨化が進行する。右列の拡大写真において1197℃までは原料粒子に起因する隙間が多く残存する一方で、熔融したガラスマトリ

ックスの破面も確認でき、比較的低温からガラスが生じることが明らかになった。また、1197 °Cの右写真に矢印で示したように、ガラスマトリックス中に板状の結晶が成長していることも確認できた。1260 °Cで微細な隙間はほぼ消失し 1298 °Cでは原料由来の骨材はほとんど確認することが出来ない。一方で気孔間では Anorthite の板状結晶が複雑に絡まった骨格構造が成長していることが判る。1355 °Cでは大きくなった気孔の間にさらに成長した Anorthite の骨格構造が確認できる。

以上の結果により本陶磁器では比較的低温でガラスマトリックスが生成するが、ガラスマトリックス中に Ca 系の結晶がすぐに晶出することで、液相焼結による高密度化を阻害し無収縮、低焼成変形の特性を発現していることが明らかとなった。1260 °C付近では原料由来の隙間がガラスマトリックスで満たされることでほとんど消失し、細孔容積はいったん低下する。更なる昇温に伴い途中で晶出した Gehlenite や Mullite を消費しながら Anorthite 結晶が複雑に絡み合った骨格構造がガラスマトリックス中から大きく成長することで新たな空隙が生じ細孔容積は再び増加することが明らかとなった。

4. まとめ

高精度陶磁器の焼結機構について焼結機構や素材特性の確認を行った。XRD 及び組織観察の結果から本素材の無収縮、低変形という特異な焼結特性はガラスマトリックスからのCa系の結晶晶出によって発現していることが明らかとなった。1100～1350 °Cの焼成において、焼成体の見た目はほとんど変化しないものの平均細孔径、細孔容積は大きく変化することが確認できた。焼成温度の設定により細孔特性を範囲内で制御できるが、1200 °C以下の焼成ではCaOが残存することで、時間差での製品割れが生じる可能性があり注意を要する。

本研究で得られた結果は、今後高精度陶磁器の釉開発や封孔技術の開発などに生かしていく予定である。

参考文献

- 1) 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター平成 29 年度 研究報告・支援事業報告書, 1-3 (2018)