

新規陶磁器材料の用途開発に関する研究

嘉村 翔太郎
佐賀県窯業技術センター

平成 28 年度に当センターで開発した世界最高強度磁器、高精度陶磁器という今までにない性質を持つ新しい材料について、食器の分野だけでなく、工業用製品など他分野への応用の可能性を調べるため、機械的特性、熱的特性、化学的特性等の各種物性評価を行った。また、高精度陶磁器について、原料や製造条件が気孔特性に与える影響を調べ、1200℃付近の低温焼成でも十分な気孔容積が得られる条件を見出した。

Research on the development of new ceramic material applications

KAMURA Shotaro
Saga Ceramics Research Laboratory

In order to investigate the applicability of new materials such as most strengthened porcelain and high precision ceramics, which Saga Ceramics Research Laboratory developed in 2016, to other fields such as industrial products as well as tableware, various properties like mechanical, thermal and chemical properties were evaluated. We also investigated the effects of raw materials and preparing conditions on the porous characteristics of high precision ceramics, and found the conditions under which a high pore volume can be obtained even by low temperature firing at around 1200°C.

1. はじめに

平成 28 年度に当センターで開発した世界最高強度磁器及び高精度陶磁器¹⁾は、県内外の消費者、商社、窯元などから高い関心を集め、商品化が進んでいる。世界最高強度磁器はアルミナに匹敵する高い曲げ強度を持つことが明らかとなっており、アルミナ代替材料として期待される。また、高精度陶磁器は焼成変形や焼成収縮がほとんどない全く新しい陶磁器である。そのため、高精度の製品の製造が可能であり、さらに多孔質であるという特性を生かした新たな製品の開発が期待される。

二つの新しい陶磁器は、一般の有田焼と同じプロセスで製造が可能であるという特徴を有する。このため、一般的に高純度原料や厳密な製造条件の管理、1400℃以上の高温焼成が必要なファインセラミックス材料と比較し、低コスト、省エネルギーでの製造が可能である。また、一般的なファインセラミックス材料に比べると可塑性が高いため、成形性や加工性に優れ、バインダーや可塑剤を用い

る必要が無いことも利点として挙げられる。しかしながら、これらの新規陶磁器材料は物性が未評価であったため、工業用製品に要求される機械的特性、熱的特性、耐食性などの各物性を把握することが必要である。

本研究では、世界最高強度磁器及び高精度陶磁器の材料について、食器だけでなく幅広い用途への利用を促進するため、基礎的な物性を評価し、成形方法の確認や工業用製品としての用途開発及び更なる高機能化のための指針を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 世界最高強度磁器の物性試験

世界最高強度磁器(以降、強化磁器と表記)についてはアルミナやジルコニアのようなファインセラミックス材料と比較するため、機械的特性を主として評価した。また、その他の物性についても一部評価を行った。物性試験において、強化磁器は、まず強化磁器陶土に適量の蒸留

水及び分散剤としてアクリル系ポリマー (A6012, 東亜合成製) を 0.2mass% 添加して含水率 25% の強化磁器泥漿を調製した。これを石膏型に流し込んで鑄込み成形し、乾燥後に 1300°C で焼成 (昇温速度: 100°C/h, 1 時間保持) して得られた焼成体をテストピースとした。なお、得られたテストピースは各物性試験ごとに適正な形状に成形あるいは試料切断機 (MARUTO 製 MC-171) で加工して試験を行った。

2.1.1 機械的特性

・ビッカース硬さ試験

焼成体 5 つを 5mm×5mm×厚さ 3mm (±0.5mm) 以下のサイズに加工したのち、測定面を鏡面研磨機 (ムサシノ電子株式会社製 MA-150) で研磨処理を行った。その後、ビッカース硬さ試験機 (島津製作所製 HMV MICRO HARDNESS TESTER) を用いて硬度を測定し、平均値を算出した。

・曲げ強度試験 (JCRS 203, JIS R 1601)

試験は JCRS 203 (食器用強化磁器の曲げ強さ試験方法)²⁾ 及び JIS R 1601 (ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法)³⁾ の規格に基づいた二種類の方法で行った。

JCRS 203 では、原料を鑄込み成形した生の試料を 900°C で素焼き (昇温速度: 150°C/h) し、強化磁器用タルク釉 (線熱膨張係数 $6.57 \times 10^{-6} / K$) を施釉したのち 1300°C で焼成したものをテストピースとした。また、JIS R 1601 では、原料を鑄込み成形した試料を無釉のまま 1300°C で焼成したものをテストピースとした。試料は、それぞれの規格²⁾³⁾ に準じた形状に成形又は加工したものを測定試料とし、試験は卓上精密万能試験機 (島津製作所製 autograph AG-X 10kN) を用いて、クロスヘッドスピード 5mm/min の条件で測定を行った。得られた破壊荷重データと試料サイズから曲げ強度を算出し、それぞれ 10 サンプル試験による平均を測定値とした。

・圧縮強度試験

焼成体を 10mm×10mm×厚さ 10mm 以下のサイズに加工したのち、万能材料試験機 (島津製作所 UH-1000kNC) を用いて圧縮試験を行った。得られた破壊荷重から圧縮強さを算出し、5 サンプル試験による平均を測定値とした。

・ヤング率、ポアソン比測定

焼成体を 20mm×100mm×厚さ 2mm (面平行度 0.01) に加工した試料を、一般財団法人ファインセラミックスセンターに依頼して、共振法 (曲げ、ねじり) による測定を行った。

・破壊靱性試験

焼成体を 3mm×4mm× (厚さ 36~40mm) に加工した試料を、一般財団法人ファインセラミックスセンターに依頼し、SEPB 法による測定を行った。

2.1.2 熱的性質

・熱膨張率試験

焼成体を丸棒状 (5mm φ × 約 20mm) に加工した試料を、熱機械分析装置 (NETZSCH 製 TMA4000SE) を用いて 50~900°C の温度範囲で線熱膨張係数を測定した。

・熱伝導率試験

焼成体を 10mm×10mm×厚さ 1mm の角形板状に加工して測定試料とした。なお、安定した測定値を得るために、前処理として板状試料の上下面に卓上スパッタ装置 (サンヨー電子製 Quick Coater SC-701Mk II ADVANCE) を用いて金 (Au) コート、及びスプレーによるカーボンコートを行った。試料は、レーザーフラッシュ法熱伝導率測定装置 (NETZSCH 製 LFA457) を用いて熱伝導率及び比熱容量を測定した。

2.1.3 耐薬品性

JIS R 1503 (化学工業耐酸磁器の試験方法)⁴⁾ に基づき試験を行った。試料は焼成体をアルミナ製乳鉢で粉碎し、500 μm の標準網ふるいを用いてふるい分け、超音波洗浄で表面の微粉末を除去した後、99.5% エタノール (富士フィルム和光純薬 特級) で洗浄し、105°C の空気浴中で 1 時間乾燥させた。この試料について耐酸、耐アルカリ性試験を行い、得られた結果から耐薬品性を表す指標として質量減少率 (%) を算出した。

耐酸 (アルカリ) 度 (質量減少率) (%) =

$$\frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100$$

m_1 : 処理前の試料の質量

m_2 : 処理後の試料の質量

・耐酸性試験

粉碎処理した試料を 10g 秤量し、塩酸(36%)、硝酸(61%)、硫酸(95%) (すべて富士フィルム和光純薬製)の各 10 mass %の等量混液 100mL に加え、30 分おきに振とうし、90℃の水浴中で 5 時間加熱した。その後、上澄み液を静かに流出させ、その残渣を温水とともに傾斜法で pH 試験紙を利用しながら中性となるまで反復洗浄し、99.5% エタノールで洗浄したのち 105℃の空気浴中で 1 時間乾燥させ秤量した。

・耐アルカリ性試験

アルカリ溶液として水酸化カリウム(和光純薬工業製)で 10 mass%の KOH 溶液を調製し、耐酸性試験と同様の手順で耐アルカリ試験についても行った。

2.1.4 その他の物理的性質

・真密度測定

焼成体をアルミナ乳鉢で微粉碎し、ゲーリュサック型比重瓶を用いてピクノメーター法で測定を行った。

・吸水率、嵩密度測定

試験は水中重量法(アルキメデス法)を用いた。重量の変化がみられなくなるまで乾燥させた焼成体を 3 個用意し、それらを 3 時間煮沸して室温まで冷却後、乾燥重量、飽水重量、水中重量の値から吸水率と嵩密度を算出した。

2.2 高精度陶磁器の物性試験

高精度陶磁器(以降、多孔質陶器と表記)は多孔質材料であるため、気孔特性及びその他の物性について評価を行うこととした。物性試験において、多孔質陶器は、まず原料粉末に適量の蒸留水及び分散剤として珪酸ナトリウム(水ガラス 3 号, 日本化学工業製)を 0.2mass%添加して含水率 27%の多孔質陶器泥漿を調製した。これを石膏型に流し込んで鑄込み成形し、乾燥後に 1300℃で焼成(昇温速度:100℃/h, 1 時間保持)して得られた焼成体をテストピースとした。なお、得られたテストピースは各物性試験ごとに適正な形状に加工して試験を行った。

2.2.1 気孔特性

焼成体を乳鉢で 5~10mm 程度に粉碎し、以下の測定を行った。

・細孔分布測定

自動水銀ポロシメータ (Micromeritics 製 AutoPoreIV)を用いて水銀圧入法で測定した。

・比表面積測定

ガス吸着アナライザー (Quantachrome 製 QUADRASORB SI)を用いてガス吸着法で行った。

2.2.2 機械的特性

・曲げ強度試験

無釉で、JCRS 203 の方法で行った。

・圧縮強度試験

強化磁器と同様の方法で行った。

2.2.3 熱的性質

・熱膨張率試験:強化磁器と同様の方法で行った。

・熱伝導率試験

多孔質材料はレーザーフラッシュ法では測定が難しいため、熱線法による測定とし、迅速熱伝導率計(京都電子工業製 Kemtherm QTM-D3)を用いて行った。なお試料は、測定プローブのヒータ線が試料と十分に接触するように 48mm×129mm×厚さ 20mm に加工したものをを用いた。

2.2.4 化学的性質

耐酸、耐アルカリ性試験について強化磁器と同様の方法で行った。

2.2.5 その他の物理的性質

真密度、吸水率、嵩密度試験について強化磁器と同様の方法で行った。

2.3 高精度陶磁器の改良試験

・気孔特性のコントロール

多孔質陶器の気孔特性をコントロールすることができれば、さまざまな用途へ応用できる可能性がある。一般的に、多孔質セラミックスの気孔をコントロールする際にはいくつかの方法があるが、有田で作られているような一般的な磁器と同じ工程で製造すること考慮して、原料を変更することで気孔サイズの調整ができないか検討を行った。多孔質陶器陶土の原料は天草陶土、蛙目粘土、石灰、ア

ルミナを使用しているが、今回はアルミナ及びその粒子径に注目し、試験を行った。試験する陶土は、原料として、天草陶土、蛙目粘土及び石灰石に、粒径が異なる8種類のアルミナ(表1を参照。AES-11, A20(住友化学製)、SA31, SA32, SA34(日本軽金属製)、AL13KT, AL43A, AL170(昭和電工製))をそれぞれ混合することとし、これに適量の蒸留水及び分散剤として珪酸ナトリウム(水ガラス3号, 日本化学工業製)を0.2mass%添加して含水率28%の泥漿を調製した。これを石膏型に流し込んで鑄込み成形し、乾燥後に各温度(1200°C, 1250°C, 1300°C)で焼成(昇温速度:100°C/h, 1時間保持)して得られた焼成体をテストピースとした。

表1 使用したアルミナの中心粒径

アルミナ	中心粒径(μm)
AL13KT	97
AL43A	50
A20	29.5
SA31	5
SA34	4
AL170	1.8
SA32	1.7
AES-11	0.43

・焼成条件について

多孔質陶器の気孔特性と、焼成温度や昇温速度等の焼成条件との関連性ははっきりとわかっていないため、その条件について検討した。過去の研究結果⁵⁾からAnorthite(CaO・Al₂O₃・2SiO₂)の生成がガラスの生成より早ければ変形しにくいことが分かっている。このことから、昇温速度の違いによる変形量の変化について試験した。試料は、多孔質陶器の原料である天草陶土、蛙目粘土、石灰、アルミナの4種類の原料割合を変化させ、珪酸ナトリウム(水ガラス3号)を0.2mass%添加した含水率27%の泥漿で鑄込み成形を行い、複数のテストピースを作成した。その後、ベンディング用架台にそれらのテストピースを乗せ、電気炉を用いて1300°Cまで各昇温速度(50°C/h, 100°C/h, 200°C/h, 300°C/h)の条件で焼成を行い、焼成変形の量を確認した。

多孔質陶器は1200°C台前半のような比較的低温領域

での焼成では中央細孔径が小さく1300°C焼成のものと比較してディフューザーとしての吸い上げ特性が低下する。そこで、低温域での焼成でもディフューザーとしても十分に使用できるように改良試験を行った。ここでは既存の原料を用いて天草陶土を35~55%、蛙目粘土を5~20%、石灰を20~35%、アルミナを10~20%の範囲で調合割合を変化させテストピースを作成することとした。既存の原料に珪酸ナトリウム(水ガラス3号)を0.2mass%添加し、含水率27%の泥漿でテストピースを鑄込み成形し、電気炉を用いて各温度(1200°C, 1225°C, 1250°C)で焼成(昇温速度:100°C/h, 1時間保持)した。得られた焼成体のアルミナの粒子径の違いによる気孔特性を自動水銀圧ポロシメーター(2.2を参照)で評価した。また一部の材料においては、電解放出型走査電子顕微鏡(JEOL製JSM-7500f)を用いて組織構造の表面観察を行い、また生成物については全自動多目的X線回折装置(Rigaku製SmartLab)を用いて結晶層の同定を行った。

2.4 世界最高強度磁器と高精度陶磁器の成形試験

強化磁器と多孔質陶器を利用した製品は、現在、主に鑄込み成形やローラーマシン成形が行われているが、これらの素材の食器以外の分野への応用の可能性を探るためには、他の成形方法による成形性の評価を行う必要がある。そこで、以下の方法を用いて成形試験を行った。

・プレス成型

はじめに、強化磁器と多孔質陶器の陶土を乾燥させ、粉末になるまで磁器製乳鉢で粉碎した。その後、約10gずつ15mm×60mmの金型に入れ、ハンディ油圧プレス機(ENERPAC製SEFW-20)を用いて約2tonの荷重で30秒間プレス成型を行い、成形性について評価した。

・押出成形

強化磁器陶土(含水率20%)と多孔質陶器陶土(含水率19%)で、混練一体押出成形機(宮崎鉄工製FM-P30H)を用いて押出成形を行った。成形に使用した押出用金型は、角柱状(8mm×8mm)、円柱状(φ3mm, φ10mm)、パイプ(外形φ10mm、内径φ1mm)、ハニカム(24mm×24mm、ピッチ径2mm×2mm、壁厚1mm)の5種類を使用し、成形のしやすさについて評価した。

3. 結果と考察

3.1 世界最高強度磁器の物性試験結果

2.1 の強化磁器に関する物性試験で得られた結果を表2に示す。また、強化磁器と当初の比較対象であったアルミナの物性⁶⁾⁷⁾⁸⁾と、ジルコニアの物性⁷⁾⁸⁾⁹⁾について合わせて表記した。機械的特性について注目すると、多くの評価項目で強化磁器はアルミナとジルコニアに比べて値が低い傾向があったが、曲げ強度に関してはアルミナに匹敵することがわかった。アルミナやジルコニアのようなファインセラミックス材料は一般的に1500℃以上の高い温度で焼成され、製造に多くのエネルギーを必要とする。また、原料自身に可塑性が無いためバインダーを添加する必要があり、製造における工程数が多く、硬い材料であるため加工コストもかかる。これと比較し、強化磁器は通常の磁器と同じ1300℃で焼成が可能で、原料自体に可塑性があるためバインダーも不要である。また、製造工程が少なく、アルミナやジルコニアに比べると切削加工が容易であるなど、エネルギーや製造コストの面でメリットがある。このため、アルミナやジルコニアのような高い機械的特性

を要求しない用途への利用については十分に代替として利用できる可能性があると考えられる。また、熱伝導率以外の熱的性質、化学的性質、物理的性質について本強化磁器は比較的アルミナに近い値であった。このことから、特にアルミナの代替材料として利用の可能性が示唆された。

3.2 高精度陶磁器の物性試験

細孔分布測定で得られた分析結果を図1に示す。この結果から多孔質陶器は細孔径が約8μmの非常にシャープな細孔分布を有することが明らかとなった。また、2.2 の多孔質陶器に関する物性試験で得られた結果を表3に示す。現在、この材料の用途としてはアロマディフューザーが多いが、多孔質材料は気孔サイズによって適した用途があるため、材料の各種物性が明らかになったことで酵母や触媒の担体やフィルター、散気材等、ディフューザー以外の用途への応用につながると考えられる。また、化学的性質について見ると、酸にとっても弱く、アルカリにも注意が必要な結果となった。これは、材料成分中には

表2 強化磁器(1300℃酸化焼成、昇温速度100℃/h、保持時間1h)とアルミナ、ジルコニアの物性表.

	試験項目	単位	材質		
			強化磁器	アルミナ	ジルコニア
機械的 性質	ビッカース硬さ	GPa	7.86	18.6	10.7~12.7
	曲げ強度(JCRS203)	MPa	351	-	-
	曲げ強度(JISR1601)	MPa	281	294~392	900~1500
	圧縮強度	MPa	531	2700~3000	-
	ヤング率	GPa	153	350~400	210
	ポアソン比	-	0.22	0.25	0.31
	破壊靱性	MPa·m ^{1/2}	1.8	4.5	8~12
熱的 性質	平均線熱膨張係数	×10 ⁻⁶ /K	7.0	8.0	9.2~9.8
	熱伝導率(室温)	W/(m·K)	5.3	25~31	3.3
	比熱容量	J/(g·K)	0.69	0.79~0.84	0.46
化学的 性質	耐酸度	%	0.03	0.03~0.65	0~0.04
	耐アルカリ度	%	0.49	0.03~0.91	0.08
物理的 性質	真密度	g/cm ³	3.1	3.6~3.9	6.05
	吸水率	%	0.02	0	0
	嵩密度	g/cm ³	3.1	3.9	6.0~6.1

CaO 成分が多いためであると考えられ、強い酸やアルカリ条件中で使用する場合は注意が必要であることがわかった。

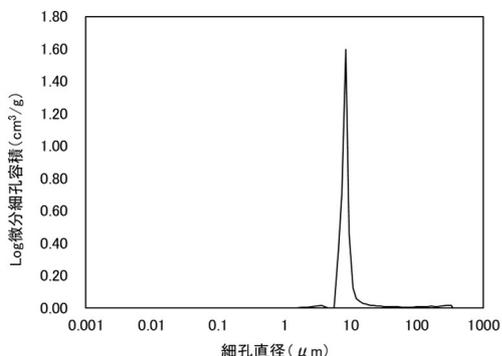


図1 多孔質陶器の最高分布(焼成温度 1300°C、酸化焼成、昇温速度 100°C/h、保持時間 1h).

表3 多孔質陶器(1300°C焼成、昇温速度 100°C/h、保持時間 1h)の物性表.

	試験項目	単位	結果
気孔特性	気孔率	%	33
	全細孔容積	cm ³ /g	0.19
	中央細孔径	μm	8.2
機械的性質	曲げ強度(JCRS 203)	MPa	48
	圧縮強度	MPa	17
熱的性質	平均線熱膨張係数	10 ⁻⁶ /K	5.4
	熱伝導率	W/(m·K)	1.9
化学的性質	耐酸度	%	47
	耐アルカリ度	%	0.97
物理的性質	真密度	g/cm ³	2.8
	吸水率	%	18
	嵩密度	g/cm ³	1.7

3.3 高精度陶磁器の改良試験

・気孔特性のコントロールについて

異なる粒径のアルミナを用いた焼成試験結果を図2に示す。この結果から、中心粒径が29.5 μm以上のような大きい粒径では焼成変形が大きく、それ以下の粒径を持つアルミナを用いた試料ではほとんど焼成変形をしないという結果が得られた。これは、粒径が小さいものは表面積が大きいことから反応性が高く、早い段階で Anorthite が生成したことが要因となったと考えられる。また、焼成変形

が小さかったテストピース(SA31, SA32, SA34, AL170, AES-11)の全細孔容積及び中央細孔直径を図3、図4に示す。

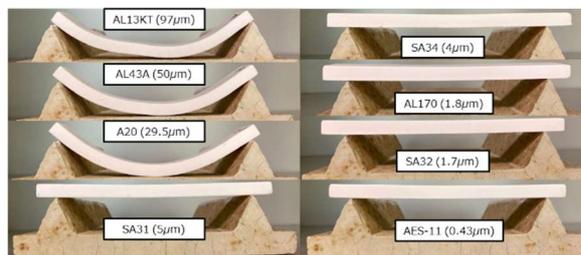


図2 異なる粒径のアルミナと焼成変形の関係(焼成温度 1300°C、酸化焼成、昇温速度 100°C/h、保持時間 1h).

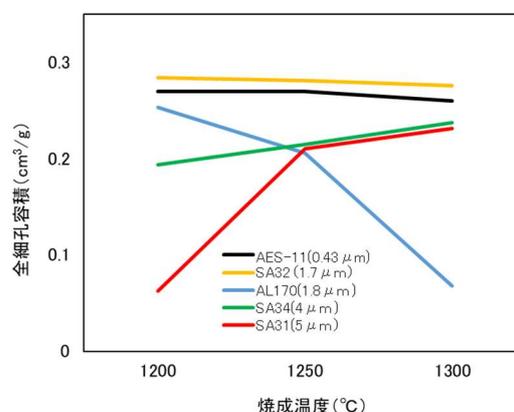


図3 異なる粒径のアルミナと焼成温度、全細孔容積の関係(酸化焼成、昇温速度 100°C/h、保持時間 1h).

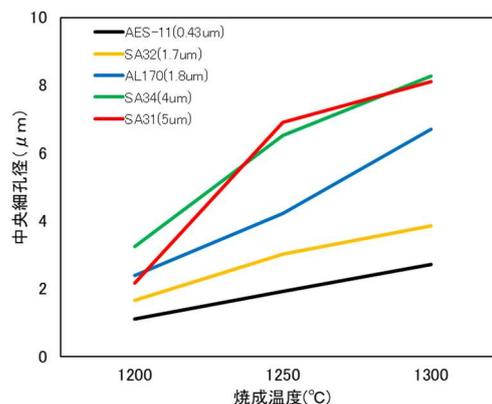


図4 異なる粒径のアルミナと焼成温度、中央細孔径の関係(酸化焼成、昇温速度 100°C/h、保持時間 1h).

全細孔容積の結果からはアルミナの粒径、焼成温度との明確な関連性はみられなかったが、中央細孔直径については 1200°C~1300°Cの焼成温度の範囲では大きくなる傾向が確認でき、さらに粒子の大きなアルミナの方が、細孔径が大きくなる傾向が明らかとなった。このことから、原料を変更することによって一定の範囲内ではあるが気

孔特性のコントロールが可能であることが示唆された。これらの中で SA32(中心径 1.7 μm)と AL170(中心径 1.8 μm)では中心径の差が 0.1 μm しかないにもかかわらず、温度依存性が大きく異なる。これらの違いについて詳しく確認するため、それぞれのアルミナについて粒度分布測定装置(セイシン企業製 LMS-2000e)を用いて粒度の測定を行い、その結果を図 5 に示す。

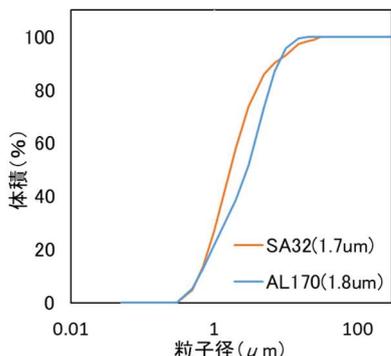


図 5 アルミナ(SA32とAL170)の粒度分布.

粒度分布の測定結果では、粒子径に大きな違いはなかったが、AL170 は低い焼結温度でも焼結しやすいという特性を持つため、1300℃の焼成温度では焼結が進むことでガラス化が早まり、全細孔容積が減少し、結晶の成長により中央細孔径が大きくなったのではないかと考えられる。

・焼成条件について

焼成体の中では焼成変形が小さいテストピースもあったため、比較しやすいように変形量が大きかった試料 A (天草陶土 40%、蛙目粘土 10%、石灰 30%、アルミナ(SA34) 20%)、試料 B(天草陶土 40%、蛙目粘土 18%、石灰 24%、アルミナ(SA34) 18%)について焼曲試験を行った結果を図 6 に示す。

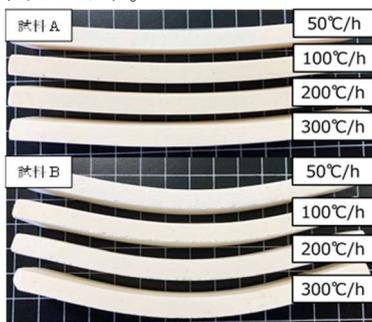


図 6 昇温速度と焼成体 AB の焼成変形量の関係(1300℃酸化焼成、昇温速度は図中記載、保持なし).

焼成変形が大きなテストピースは昇温速度にかかわらず変形してしまい、今回試験を行った昇温速度の範囲(50℃/h~300℃/h)では焼成変形量と昇温速度の関連性は小さいという結果が得られた。

次に低温域での焼成について 1200℃、1225℃、1250℃の焼成で焼曲がほとんどなかったものについて4つピックアップした。その調合割合(%)を表 4 に示す。

表 4 改良した高精度陶磁器の調合割合表.

原料	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4
天草	35	32	40	40
蛙目	20	18	10	18
石灰	25	30	30	24
アルミナ	20	20	20	18

これらの調合割合で作成した焼成後の試料について全細孔容積及び中央細孔直径を図 7、図 8 に示す。

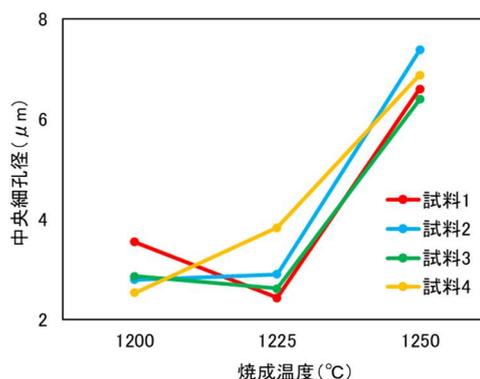


図 7 試料 1~4 の全細孔容積と焼成温度の関係 (酸化焼成、昇温速度 100℃/h、保持時間 1h).

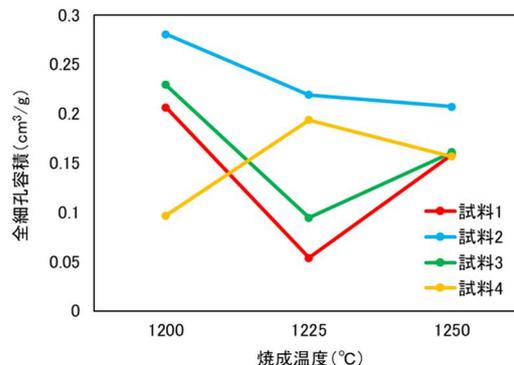


図 8 試料 1~4 の中央細孔径と焼成温度の関係 (酸化焼成、昇温速度 100℃/h、保持時間)

全細孔容積について、1200℃ではばらつきがみられたが、1250℃ではその差が小さい結果であった。また、中

中央細孔直径については焼成温度依存性が強く、焼成温度が高くなるにつれて細孔径も大きくなることが明らかとなった。

得られた試料1、2、3、4のSEM像を図9(低倍率)及び図10(高倍率)に示す。250倍のSEM像を見ると、焼成温度が高くなるにつれてすべての試料で気孔径が大きくなっている傾向がみられ、細孔分布測定による細孔径の結果と一致した。低倍率のSEM像では、焼成温度が高くなるにつれてすべての試料で気孔径が大きくなっている傾向が見られ、細孔分布測定による細孔径の結果と一致し

た。また、高倍率のSEM像からは焼成温度からは焼成温度が高くなるにつれて Anorthite と思われる結晶(図中矢印箇所)が晶出していることを確認できた。次に図11にX線回折パターンによる焼成温度による変化を示す。試料の主な結晶相は Quartz、Corundum、Gehlenite、Anorthite であった。以前の研究⁵⁾により、多孔質陶器陶土の焼成反応では原料中の Quartz や Corundum、Lime 等が反応し Gehlenite から Anorthite が晶出し、成長すると考えられている。そこで、X線回折パターンの中で特に強く表れている Quartz(26.6°)、Corundum(35.2°)、Gehlenite(31.4°)、

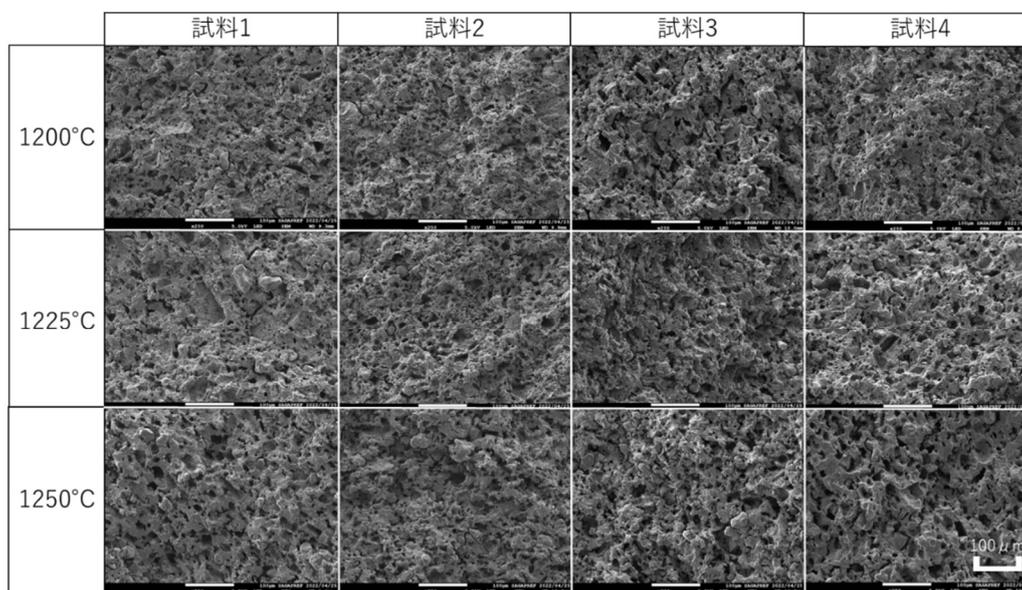


図9 試料1~4の各焼成温度におけるSEM像(エッチング処理無、250倍)。

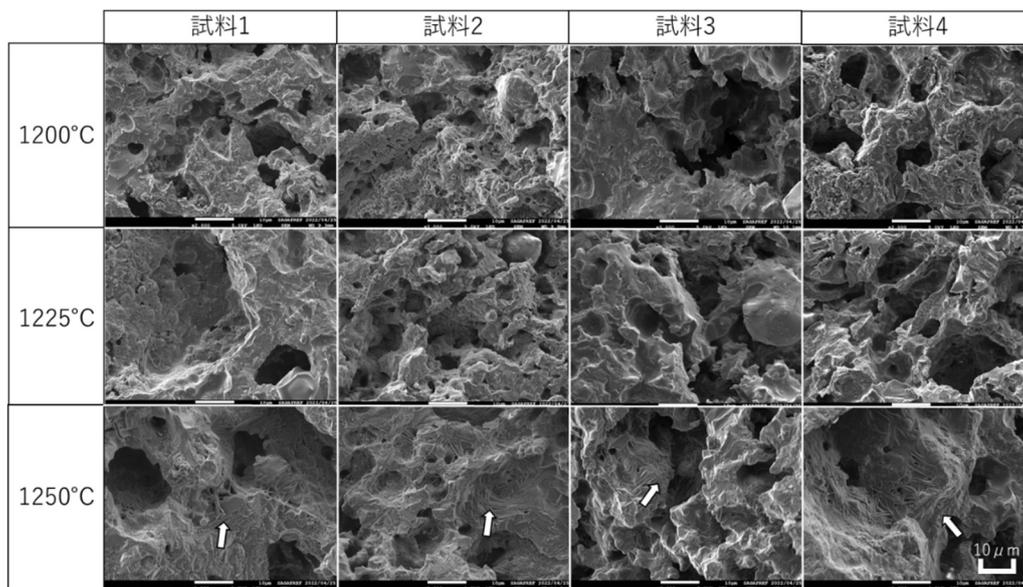


図10 試料1~4の各焼成温度におけるSEM像(エッチング処理無、2000倍)。

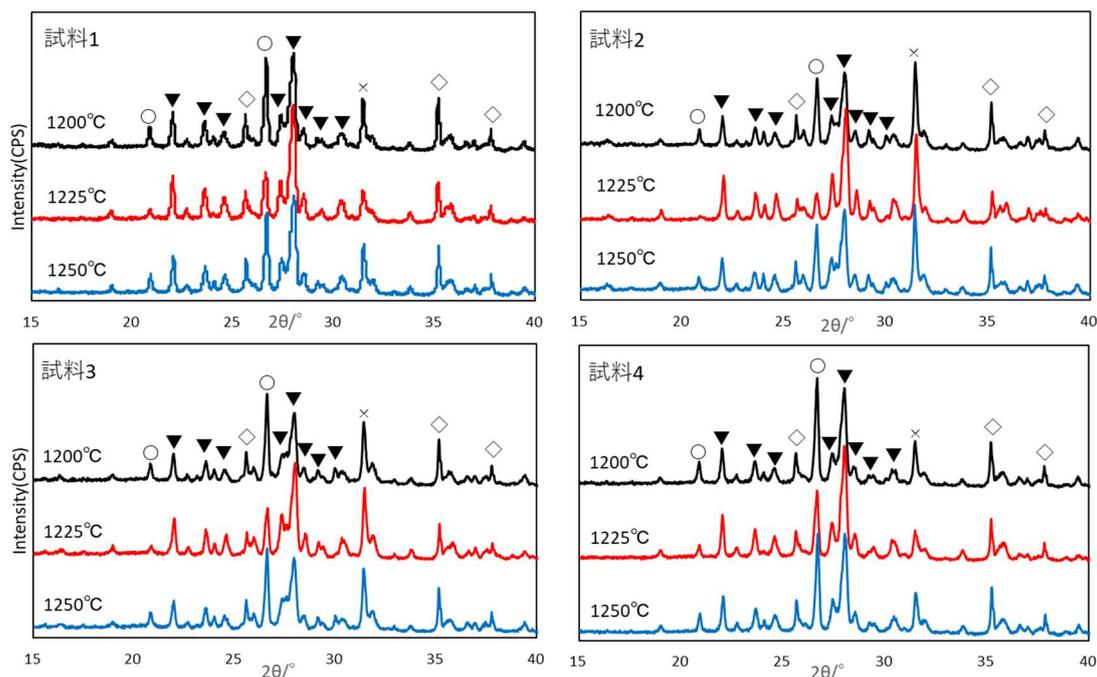


図 11 試料 1~4 の各焼成温度における XRD 測定結果 (○:Quartz、◇:Corundum、×:Gehlenite、▼:Anorthite)。

Anorthite(28°)の第一ピークに着目し、ピーク強度の変化を表5に示す。Quartz、Corundumについてはすべての試料で焼成温度が高くなるにつれてピーク強度が減少し、Anorthiteのピーク強度が強くなっていることがわかりAnorthiteの成長が確認された。しかし、Gehleniteの強度については、試料1、試料4は焼成温度が高くなるにつれて減少しているが試料2、試料3については減少していなかった。このことから、1200°C付近でGehlenite結晶が十分晶出していると、図7で示したように全細孔容積が大きくなるのではないかと考えられる。よって、低い焼成

温度帯で大きな気孔容積を有する焼成体を得るにはGehlenite結晶の晶出が重要ではないかと考えられる。Gehleniteが既に多く成長していた試料2、3では試料1、4に比べ1200°C焼成でのQuartzとAnorthiteのピーク強度が比較的低かった。このことからGehleniteとAnorthiteが成長するために十分な量のQuartzが存在していればよりGehleniteが増加するのではないかと考えられ、さらなる改良の余地が示唆された。

表 5 試料 1~4 の各焼成温度におけるピーク強度 (CPS)

Sample	Quartz (26.6°)	Corundum (35.2°)	Gehlenite (31.4°)	Anorthite (28°)
試料 1	1200°C	2050	1210	1200
	1225°C	1840	1150	1180
	1250°C	1175	965	802
試料 2	1200°C	1609	1109	1942
	1225°C	1575	1106	1984
	1250°C	720	757	1944
試料 3	1200°C	1984	1057	1413
	1225°C	1831	1024	1421
	1250°C	1155	833	1566
試料 4	1200°C	2334	1037	1057
	1225°C	2180	1090	977
	1250°C	1551	978	744

3.4 世界最高強度磁器と高精度陶磁器の成形試験結果 ・プレス成型

強化磁器、多孔質陶器共に乾粉は水やバインダーを用いずに成型が可能で、焼成前の成形体はハンドリングが可能な強度であった。成形体を電気炉で1300°C、昇温速度200°C/hの条件で焼成したものを図12に示す。

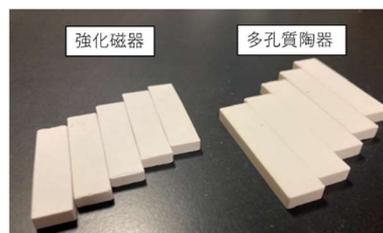


図12 プレス成形のテストピース(1300°C酸化焼成、昇温速度200°C/h、保持時間1h)。

焼成体について、多孔質陶器はほとんど収縮がなかったが、強化磁器では焼成前のサイズから26%小さくなっていた。このため、強化磁器を用いる際は特に焼成収縮について注意する必要がある。

・押出成形

成形体を電気炉で1300℃、昇温速度200℃/hの条件で焼成したものを図13に示す。



図13 押出成形のテストピース(1300℃酸化焼成、昇温速度 200℃/h、保持時間 1h).

強化磁器、多孔質陶器共に、角柱、円柱、パイプについてはバインダーを添加せずに問題なく成形が可能であった。しかしながら、ハニカムについては陶土が押し出されたのち裂けてしまい成形することができなかった。したがって、ハニカムのような複雑な形状を成形するには、強化磁器及び多孔質陶器についてそれぞれ適したバインダーを検討し、可塑性の増加及び原料粒子同士の密着性の向上をはかる必要があると考えられる。

4. まとめ

世界最高強度磁器と高精度陶磁器について物性表を作成した。これらの材料の詳細な物性が判明したことにより、他分野への応用の可能性が広がった。

多孔質陶器について改良試験を行うことで原料と気孔特性の関係性や焼成温度の影響について知見を得ることができた。また、1200℃周辺の低温領域の焼成でも高い気孔容積が得られる条件を発見し、更なる改良の余地が見いだされた。

強化磁器と多孔質陶器について、食器以外の分野での応用の可能性を探るため、プレス成型と押出成形について実施した。ハニカムのような複雑な形状については課題が残ったが、円柱、角柱、パイプについては問題なく成形が可能であることがわかった。

参考文献

- 1) 蒲地伸明 他, 佐賀県窯業技術センター平成 29 年度 研究報告書, 1-3(2017).
- 2) JCRS 203:1996.
- 3) JIS R 1601:2008.
- 4) JIS R 1503:1991.
- 5) 蒲地伸明, 山崎加奈 佐賀県窯業技術センター令和元年度研究報告書, 40-44(2020).
- 6) 檜垣寅雄(1983). エンジニアリングセラミックス,176-210.
- 7) 日本セラミックス協会(1989). セラミック工学ハンドブック, 2006-2009.
- 8) KYOCERA FINE CERAMICS 材料特性表 (<https://kyocera.co.jp/prdct/fc/material/property/material/comparison/index.html>)
- 9) 宗宮重行(1983). ジルコニアセラミックス 1,175.