

高靱性高強度磁器素地の開発

水野 修 荒木次夫 久野 徹

Improvement of Mechanical Toughness and Strength of Porcelain Bodies by Additives
by
Osamu MIZUNO, Tsugio ARAKI, and Toru KUNO

陶磁器の機械的特性（曲げ強度、衝撃強度等）の向上は、陶磁器の高品質化、高機能化への重要な因子として、種々のアプローチが実施されている。本研究では陶磁器素地に異種の原材料を第二相として添加し、素地の改質を試み、以下の結果を得た。

- (1) 異種の原料粒子を添加する粒子分散強化法による複合セラミックスは、添加粒子と構成マトリックスとの間の熱膨張係数の差による内部応力の発生に伴う強度向上（プレストレス効果）が期待されるため、マトリックス部よりも熱膨張係数の高いアルミナ、ジルコニア、フォスフェライト、スピネルを添加した。その結果、焼成温度の変化を伴うものの曲げ強度は添加しないオリジナル試料よりも、かなり増加した。
- (2) 曲げ強さが最も高い値を示す焼成温度は、シャルピー衝撃値の最大値を示す温度よりも、0～25℃高い温度であった。
- (3) 粒子分散による磁器素地の改質は耐衝撃性にも有効で、分散粒子によって、破壊面の伝播の抵抗として作用する。
- (4) 添加材料としてのフォスフェライト、スピネルは焼成温度を50～75℃低下させる作用があった。
- (5) ファイバー添加複合セラミックスのうち、ジルコニアファイバーは、特にシャルピー衝撃値に関して添加効果が認められた。
- (6) アルミナは、マトリックスの種類とは関係なく、容易に強度を高める有効な添加材である。

1. 緒 言

陶磁器素地の機械的特性の向上とりわけ高強度化及び脆さの克服はセラミック材料技術の主要な命題として追及されている。また、理論的な面でも破壊現象の解明はセラミック材料の場合かなり複雑とされており、確立されたものがない状態である。工業的には、磁器素地中の石英粒子のアルミナ粒子への置換添加は機械的強度の大幅な改善¹⁾が認められ、ひろく行われている。これは粒子分散による強化法といわれるもので、分散粒子が破壊面の伝播を阻止及び迂回させる。したがって破壊面の進行が妨げられ、強度及び耐衝撃性の向上が実現できるというメカニズムが考えられている。²⁾

ここでは、このアルミナ粒子と同様に、各種粉粒体^{3) 4)}及びファイバー状物質⁵⁾を添加置換することによって材料の機械的物性を改善する可能性を検討した。

なお、添加物に対する構成マトリックスとして、1300℃焼成用市販並素地と、1100℃焼成用市販低火度素地の二つの磁器化温度の異なったマトリックスに対して各種の添加物の挙動を検討した。

2. 実験方法

2.1 各種添加材及び磁器素地の調製

1300℃焼成用市販並素地（N素地；平均粒径 $D_{50}=3.0\mu\text{m}$ ）と1100℃焼成用市販低火度素地（L素地； $D_{50}=2.5\mu\text{m}$ ）の磁器化温度の異なる二つのマトリックス中に、粉粒体添加物として先の実験⁶⁾で使用したアルミナ（昭和電工製A-173； $D_{50}=1.8\mu\text{m}$ ）、ジルコニア（東ソー製3 YSB； $D_{50}=0.35\mu\text{m}$ ）、フォスフェライト（丸ス製FF-200； $D_{50}=2.0\mu\text{m}$ ）、またはスピネル⁷⁾（内外耐火製NSP-70； $D_{50}=25.0\mu\text{m}$ ）は粉砕し $D_{50}=15.0\mu\text{m}$ として添加した。また、ファイバー状添加物として、アルミナファイバー（イソライト製；繊維径 $2.8\mu\text{m}$ 、繊維長 $\sim 250\text{mm}$ ）、ジルコニアファイバー（品川白煉瓦製、CERF-Y 7 Z；繊維径約 $10\mu\text{m}$ 、繊維長 $1\sim 50\mu\text{m}$ ）、カオウール（イソライト製繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、繊維長 $\sim 200\text{mm}$ ）またはAl-B-Oウイスカ（四国化成工業製アルボレックス⁸⁾；繊維径 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 、繊維長 $10\sim 30\mu\text{m}$ ）を添加した。N系素地およびL系素地の泥漿調製及び機械的特性評価法のプロセスフローは図1に示すとおりである。

2.2 原料および焼結体の特性性状試験

(1) 粒度試験

使用した磁器素地用原料および粉粒体添加物の粒度分布

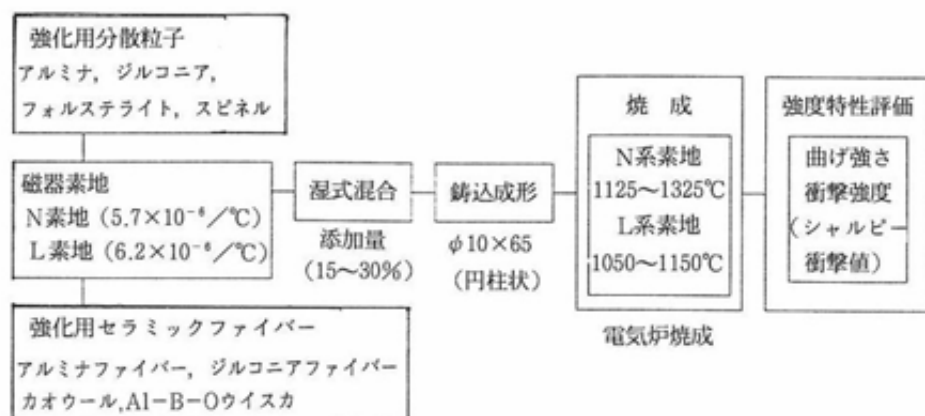


図1 複合磁器素地の素地調製と機械的特性評価のフロー

表1 各種原材料の熱膨張係数

試料名	熱膨張係数 /°C
N素地	5.74×10^{-6}
L素地	6.21
アルミナ	8.38
ジルコニア	11.30
フォステライト	11.80
スピネル	8.00

をX線透過式粒度分析計(セディグラフ)で測定した。

(2) 調合試験

N素地、L素地を基本に粉粒体を重量比15%(一部30%)、ファイバー状添加物を重量比15%を、外割添加によって調製した。乾燥坯土に水分37%(乾量基準)、水ガラス(1+1)を0.3%添加調製し、回転ポットにて均一混合の後、鋳込み成型をした。

(3) 熱膨張試験

測定は通常のTMAにより行ない、今回実験に用いた磁器素地及び添加材の熱膨張係数(R.T.~800°C)を表1に示す。

それらの結果より、添加する粉粒体の熱膨張係数はN素地、L素地のそれよりも大きな値を有することを確認し、選択の目安とした。

添加粒子と構成マトリックスの関係は、マトリックス部分と添加結晶粒子の熱膨張係数の違いによって、内部応力が発生し、全体の強度に大きな影響を与える。マトリックス部の熱膨張係数を α_m 、添加結晶粒子のそれを α_c としたとき、 $\alpha_m < \alpha_c$ の場合、マトリックス部に圧縮応力が

発生し強度向上が期待される。⁹⁾

また、逆の場合は¹⁰⁾マトリックス部に引張り応力が生じる。甚だしい場合は粒子の周辺に強度の影響を与えるクラックとなる。

(4) 強度試験

鋳込み成形(φ10×65円柱状)の後、所定の温度で焼成し、スパン50mm、クロスヘッド速度0.5mm/minの測定条件で三点曲げ強さを試験した。

衝撃強度試験はシャルピー衝撃試験機を使用して、振り上げ角度20°に設定して実施した。

3. 試験結果及び考察

3.1 磁器素地への添加粒子と機械的性質

(1) 粒子添加による焼成温度と曲げ強さ

各種の粒子添加物を15%添加したときのN素地、L素地への曲げ強度に及ぼす添加の効果を図2に示す。

アルミナ粒子はN系、L系素地ともジルコニア等の他の添加材より曲げ強さを大きく向上させている。N素地への曲げ強さの向上の添加効果はアルミナ、ジルコニア、フォ

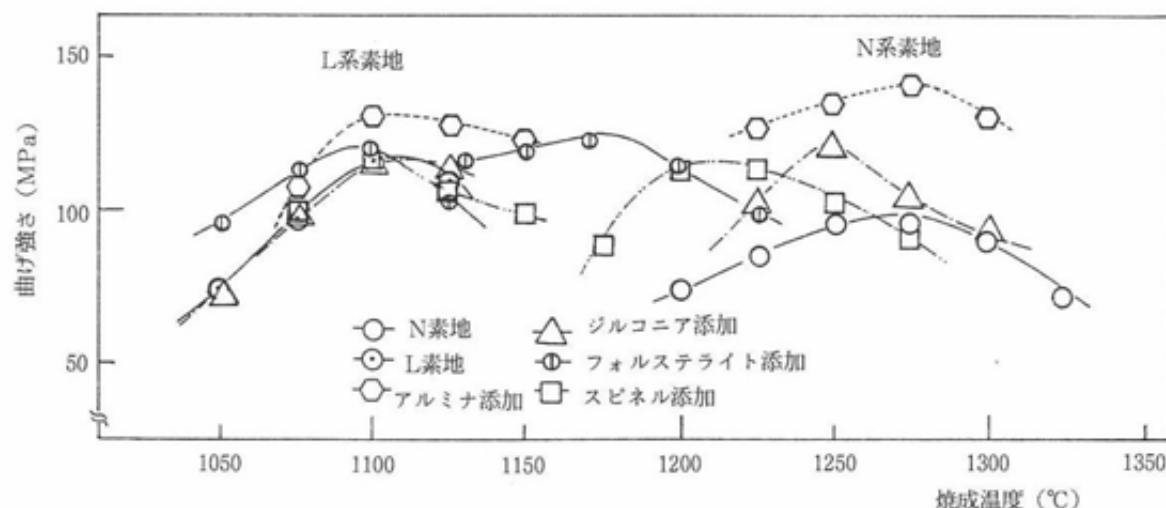


図2 分散粒子添加(15%)による各焼成温度の曲げ強さの変化

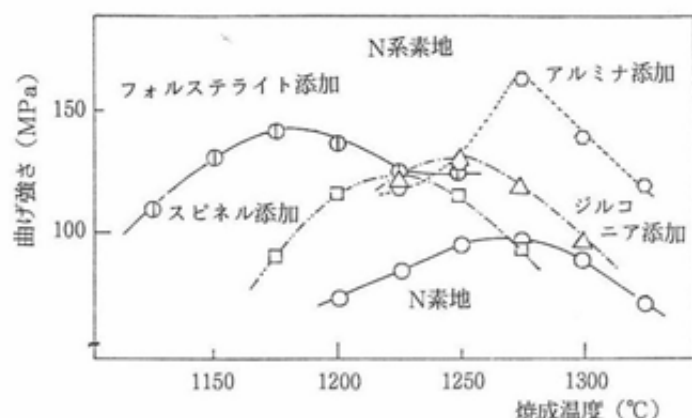


図3 分散粒子添加（30％）による各焼成温度の曲げ強さの変化

ルステライト、スピネルの順で最大曲げ強さを示す温度はそれぞれ1275、1250、1180、1200°Cで添加物の種類により異なっている。L素地への添加効果はアルミナのみが有効で他の種類の添加の効果はあまりなかった。

N素地については各種の添加物の効果が認められたので添加量を30%にした時の結果を図3に示す。曲げ強さは、アルミナ30%添加で170MPaと15%時の140MPaに比べて上昇が認められた。焼成温度もアルミナは1275°C前後が最高値を示し、添加量による変化はなかった。

ジルコニアは15%から30%に添加量の増加によっても曲げ強さはほとんど変化がなかった。

フォルステライト粒子の添加量の増加によって緻密化・磁器化を大きく促進し、焼成温度はN素地単体よりも低温側にシフト（70～90°C）した。曲げ強度もフォルステライト粒子の添加によって高くなる傾向を示す。

スピネル-N素地焼結体の挙動はフォルステライト粒子の場合と同様に、焼成温度が50°C程度低温側へシフトし、曲げ強さもN素地単体試料よりも強度向上の効果がみられた。L素地への添加効果はN素地に対するほど効果はないが、焼結性は低温側へ移行する。曲げ強度については、顕著な添加効果は示さず、若干の増加もしくは同程度であっ

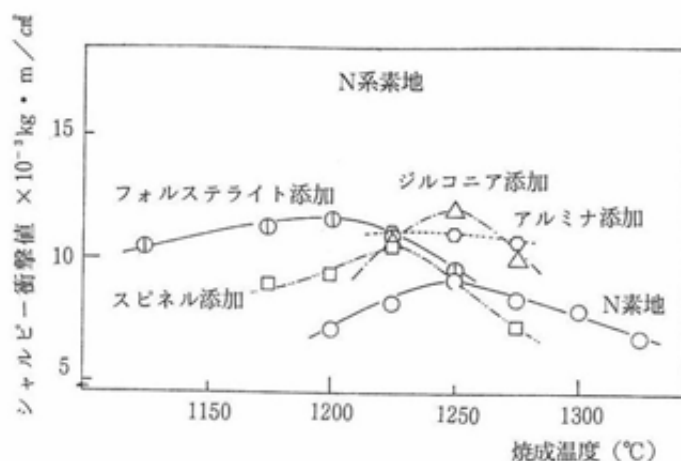


図5 分散粒子添加（30％）による各焼成温度のシャルピー衝撃値の変化

た。

(2) 粒子添加による焼成温度とシャルピー衝撃強さ

各種粒子を15%添加したときのN素地、L素地によるシャルピー衝撃強さを図4に示す。図5はN素地に各種粒子を30%添加したときのシャルピー衝撃強さを示す。

アルミナ粒子の添加はN系、L系素地とも他の添加材より衝撃強さを向上させていることが分かる。

特に、N素地への添加の場合、15%、30%の添加量ともシャルピー衝撃強さは、20～30%上昇した。

部分安定化ジルコニアの添加によるN素地ジルコニア系の衝撃強さは添加量の増加にともない、大きく上昇した。しかし低火度L素地へのジルコニア粒子添加は、衝撃強さを低くする結果となった。

フォルステライト粒子のN素地への添加は曲げ強さとの関係と同様に有効であり、特に焼成温度の低い範囲に顕著であった。L素地への添加は焼成温度1100°Cより低い温度で焼成された試料群については添加効果がみられたが、焼成温度が高くなるにつれ、溶化・ガラス化の進行により衝撃値は低下した。

スピネル-N素地焼結体の挙動はフォルステライト粒子の場合ほど顕著ではないが、焼成温度の低温側ほど衝撃強

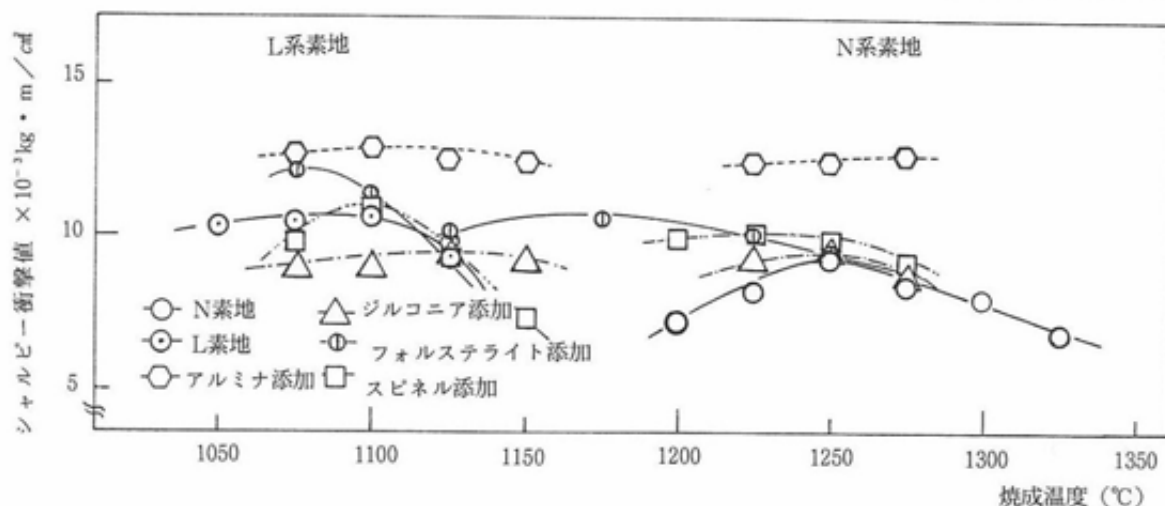


図4 分散粒子添加（15％）による各焼成温度のシャルピー衝撃強さの変化

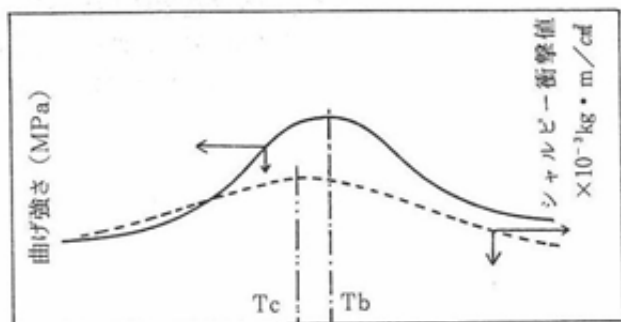


図6 曲げ強さ、衝撃強さと焼成温度の関係

度も高くなり、無添加試料よりも衝撃強度向上の効果がみられた。L素地へのスピネル粒子の添加は、効果はなかったが、焼結性は低温側へ移行する。この傾向についてはフォーステライト粒子と同じであった。

衝撃強さに関しては、スピネル、フォーステライトともに顕著な添加効果は示さず、無添加試料と同程度であった。

(3) 焼成温度と曲げ強さ及び衝撃強さとの関係

各種添加粒子による焼成温度-曲げ強度の関係には曲げ

強さが図6の示すように、曲げ強度が最大となる焼成温度が存在する。ここで、その焼成温度を T_b とする。 T_b 以下の温度域は焼結が不完全な領域であり、 T_b 以上の温度域は溶化が進み、一部ではガラス化が起こりつつある温度域と考えられる。同様に、衝撃強度についても焼成温度-シャルピー衝撃値関係において、図6に示すように、衝撃強度が最大となる焼成温度が存在する。曲げ強度における T_b と同様にシャルピー衝撃値が最大となる焼成温度を T_c とする。

T_b と T_c との関係は、 $T_b \geq T_c$ であつ。今回の実験では T_b と T_c との差は $0 \sim 25^\circ\text{C}$ であった。

耐衝撃性は素地が溶化、ガラス化の状態となる前段階の温度域で最も高い値を示すと思われる。しかし、衝撃強度を評価する方法は他にも多くの種類が存在するため普遍的な法則かどうかは他の方法での検証が必要である。

3. 2 磁器素地へのセラミックスファイバー、ウイスカ添加と機械的性質

(1) セラミックスファイバー、ウイスカ添加による焼成温度と曲げ強さの関係

各種ファイバーを15%添加したときのN素地、L素地の曲げ強さと焼成温度との関係を図7に示す。

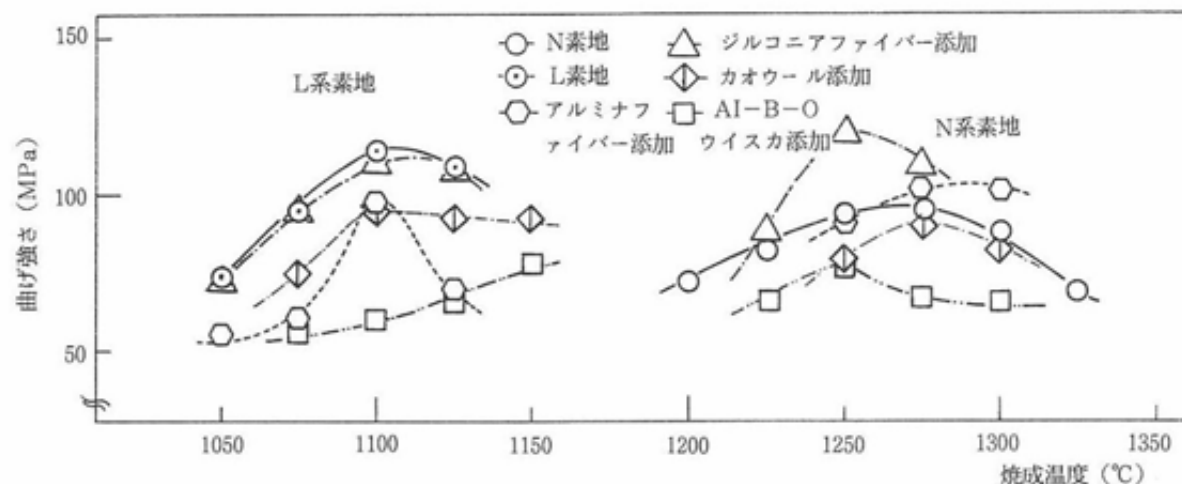


図7 セラミックスファイバー添加(15%)による各焼成温度の曲げ強さの変化

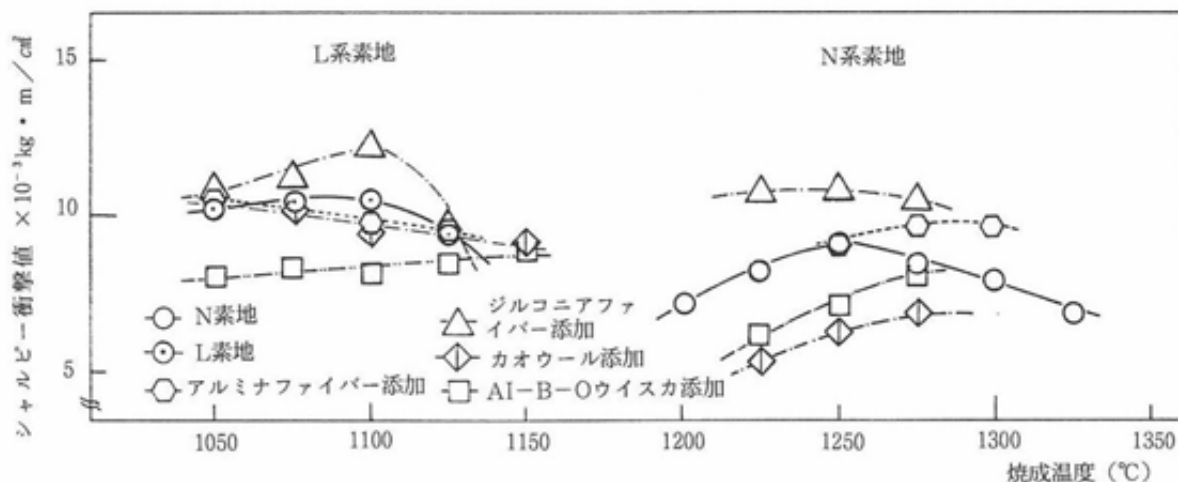


図8 セラミックスファイバー添加(15%)による各焼成温度のシャルピー衝撃強さの変化

アルミナファイバーのN素地への添加は、アルミナファイバーとマトリックスとの焼成中に反応あるいは共融状態となり気孔を生成する。¹¹⁾ そのため強度の向上はアルミナ粒子の時とは異なり、余り大きなものではなかった。また、L系素地は、素地の化学組成のためと考えられるが、N素地よりアルミナファイバーとの反応が活性で、溶化が進みファイバー部分が気孔・空孔となり、強度は低下した。

一般的にはファイバー・ウイスカ材料は表面がかなり活性なため焼結反応の際、表面張力によって収縮し空孔の生成がおこり、強度が弱められる場合があった。¹²⁾

ジルコニアファイバーは、図7から分かるように、アルミナファイバーをはじめ他のファイバー種よりも、N素地への添加効果が顕著であり、曲げ強度は高い値を示した。ファイバー添加の素地で、素地の機械的特性の改質効果が得られた数少ない種類のひとつである。L素地への添加は、無添加の時とはほぼ同様な値を示し、顕著な添加効果はなかった。

また、カオウルを添加材料として使用した場合、マトリックスとの反応性が高く溶融が進みガラス化のため強度は低下した。

材料強化材として、数少ない酸化物系の市販ウイスカA1-B-Oウイスカは各方面での利用が試みられており、分解溶融温度1400℃以上の耐熱性が実証されている。¹³⁾ しかし、ファイバーよりもサイズが小さいため、引き抜き効果はなく、また、フラックスの作用を示すため気孔が生成した。 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の組成式で示されているように、アルミナ成分の含有量が高いため、Tb、Tc温度は無添加試料よりも高い値を示した。このウイスカの添加効果はプラスチックや金属中への混入で認められている効果ほどにはセラミックスでは認められなかった。

(2) セラミックスファイバー、ウイスカ添加による焼成温度と衝撃強度の関係

曲げ強さの場合と比較して図8に示したように添加材料の種類毎の変化は大きい、気孔・空孔の生成によって、曲げ強さは低下の傾向を示すが、衝撃強度は気孔・空孔が緩衝作用として働く場合があり、衝撃強さが上昇するというような複雑な傾向を示す場合もあった。ジルコニアファイバーは耐衝撃性に対して比較的有效な材料である。アルミナファイバーはN素地に対しては有効な焼成領域もあるが、L素地に対してはその添加効果は低下した。カオウルおよびA1-B-Oウイスカは先に述べたとおり気孔・空孔の生成が対衝撃の緩衝として作用するため、衝撃値としてはN素地、L素地単体より低い値を示すが、焼成温度とともに上昇を示すことがある。

4. 結 論

磁器素地の改質技術として、従来の磁器坯土に異種の材料の置換、添加によって機械的特性（特に、曲げ強度、衝撃強度）の向上を試みた結果、次のような成果を得た。

(1) 曲げ強さが最も高い値を示す焼成温度と、シャルピー衝撃値の最大値を示す温度を、それぞれTb、Tcとすれば、TcはTbよりも0～25℃低い値を示す。

(2) 粒子分散強化法による複合セラミックスは、分散粒子が破壊面伝播の阻止作用のため、強度及び耐衝撃性の向上も認められ、アルミナ粒子のN素地への添加においては、曲げ強さでは100MPaが170MPaに、シャルピー衝撃値においても20～30%上昇できた。

(3) 添加材料としてのフォーステライト、スピネルは焼成温度を30～70℃低下させる。

(4) ジルコニアファイバー添加磁器素地は、シャルピー衝撃値に関し、添加効果が認められた。

(5) 磁器強化に有効とされているアルミナ粒子は、マトリックスの種類によらず広範囲に効果的であった。

文 献

- 1) 小林雄一、大平修、大橋康男、加藤悦朗、窯業協誌、95、887-892 (1987)
- 2) 堀三郎、“強靱ジルコニア”、内田老鶴園 (1990) pp.31-42
- 3) 渡辺修、平岡泰典、石田秀輝、セラ協会誌100、1448-1452 (1991)
- 4) 大田浩平、鳥飼紀雄、渡孝則、松田鷹作、セラ協会誌99、712-714 (1991)
- 5) 新原皓一、工業材料、37、17、78-83 (1989)
- 6) 深谷英世、水野修、田中愛造、名和正博、伊藤政己、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、15、21-27 (1986)
- 7) 江副正信、耐火物、43、29-36 (1991)
- 8) 四国化成工業㈱、商品カタログ“アルボレックス”
- 9) 浜野健也、セラミックス3、171-179 (1968)
- 10) 浜野健也、“セラミックス化学”窯業協会 (1974) pp.270-271
- 11) 奥田博、平井敏雄、上垣外修己、“構造材料セラミックス”オーム社 (1987) pp.150-151
- 12) 同上 pp.203-204
- 13) 名和正弘、植尾圭造、石原政行、神谷晶、中野喜久男、セラ協会誌100、784-790 (1992)