

素地微構造改質技術による高性能白色磁器の開発

水野 修^{*1}、林 直宏^{*1}、不二門 義仁^{*2}

Lightening and Degrading Thermal Conductivity of Strengthened Porcelain by Controlling Porosity

Osamu MIZUNO, Naohiro HAYASHI and Yoshihito FUJITO

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1,2}

アルミナを添加した白色強化磁器の強度を低下することなく、重量と熱伝導性を一般陶磁器と同程度にする試みをした。このため、焼成中に分解する樹脂類を混合して、素地中に微細な気孔を形成することを検討した。その結果、気孔形成剤を0～10mass%添加したとき気孔率が4～20%、かさ密度が2.6～2.2g/cm³、曲げ強度200～90MPaの範囲の特性の磁器素地を得ることができ、所望の強度・熱伝導特性を有した磁器素地が得られた。

1. はじめに

磁器の高強度化にアルミナ粒子の添加が有効であることをAustin¹⁾らが発表して以来、この技術は磁器の高強度化に多数の研究および製造に利用されてきた。同時に、従来の製造技術も改善され、強度向上をはじめとする磁器製品の品質は着実に向上している。

瀬戸地域の磁器の製造現場では、原料に地元産の砂婆と称する石英・長石原料を古くから使用してきた。この砂婆立て素地では曲げ強さ70～90MPa程度だったものが、アルミナ添加を施すことで容易に強度を上げることを実現している。一方、このアルミナを添加した強化磁器は、従来の陶磁器に比べて、高強度になるものの、重量が増す、また、熱伝導性に関しても、熱いスープ等を盛った時に、持つ手が熱くなる欠点もあり、一般陶磁器と同程度のかさ密度と断熱性を有した高強度化が望まれていた。

最近この高強度化に関して、原料微粒化技術の発達によって、より微細なアルミナ微粒子は、もとより長石および珪石を微粉碎原料に調製することにより、230～270MPa程度の曲げ強度を有する磁器も登場している。

しかしながら、実際、流通している強化磁器食器としては、成形性等の問題から10～35%のアルミナ粒子を含む曲げ強度150～200MPa前後のものが強化磁器として生産されている。それらが自動食器洗浄機などを使用する給食用食器として、アルマイト製やポリカーボネート製の食器に替わって使用されている。

一般にアルミナ添加強化磁器は、通常の磁器が、かさ

密度2.2～2.4g/cm³であるのに対して密度の高いアルミナの添加により、かさ密度が2.8g/cm³前後と大きくなっている、そのことが使用時には重く、違和感が指摘されている。

本研究ではアルミナを添加した白色強化磁器の強度を低下することなく、密度を一般陶磁器と同程度にする試みをした。その方法として、素地中に微細な気孔を形成することを検討した。²⁾このため、素地中に微細な気孔を形成するために、気孔形成剤としては、瓦用原料土に有効な結果が報告されているメラミン樹脂系気孔形成剤をはじめ、くるみ殻、PET樹脂の粉碎物を利用して、磁器素地の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料調製

使用した原料坯土は、Al₂O₃組成量の異なる市販の標準的な白磁強化磁器土をはじめ3種類(, ,)を選択して行った。

構成鉱物は蛙目粘土・カオリン・セリサイト・長石・珪石・アルミナ系で、化学組成のAl₂O₃組成量は(: 35.4% , : 41.4% , : 44.1%)となっている。なお、試料は気孔形成剤入りの市販品である。

ポットミルによりそれぞれ所定の割合により湿式粉碎混合を行った。

気孔形成剤の添加量は0～10%の量にて調整し、水分約40%、水ガラス0.3%量の鑄込成形用の泥しょうを作製した。10×70の施釉用および無釉素地の円柱状試験片を成形した。熱伝導率測定用の板状試験片も成形

*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

*2 瀬戸窯業技術センター長

した。成形した試験片は、乾燥の後、電気炉により 1200 ~ 1300 にて 1h 保持し、焼成した。施釉試験片は、成形後、乾燥した試験片をそのままの状態、3 ~ 5 秒間の間、釉のスリップに浸漬して得た。その後の焼成条件は無釉試験片と同様である。

2.2 特性測定試験

添加された気孔形成剤の熱分解特性は示差熱・加熱重量測定 (DTA・TGA) によって分解消失の過程を観察した。

焼結特性は、かさ密度、吸水率等を減圧水中脱気によるアルキメデス法により測定した。焼成体の真比重はピクノメーターにより測定した。

円柱状試験片の 3 点曲げ強度は、万能強度試験機 (米倉製作所製: CATY-200BL) を使用して測定した。スパンは 50mm とし、クロスヘッドスピードは 0.5mm/min とした。

焼結体内部の気孔生成状況は走査型電子顕微鏡 (日立製作所製: S-2360N) により、磁器素地の研磨面から微構造を、倍率 40 倍から 250 倍で観察した。

熱伝導率測定は非定常熱線法 (京都電子工業製: TC-31) により常温にて、釉面での測定を実施した。

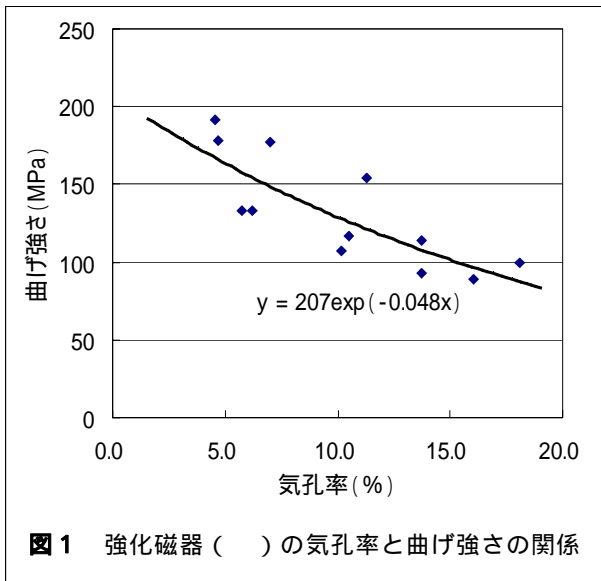


図1 強化磁器 () の気孔率と曲げ強さの関係

3. 実験結果および考察

3.1 添加気孔形成剤の選択基準の検討

添加気孔形成剤粉末は先に述べた 3 種類で、それぞれの熱分解特性の観察結果よりメラミン樹脂およびクルミ殻は単一の分解温度を示したが、PET 樹脂は複数の発熱ピークを示し分解温度も他の樹脂種より高い。PET 樹脂粉末は加熱分解前の溶融状態の時間が長く、表面の釉薬が液滴状を呈し、うまく施釉磁器素地が得られない。この点において、気孔形成剤としては不適當であった。な

お、他の粉体性状としては、水と密度が同等か少し大きいこと、水中でよく分散することが重要である。

3.2 気孔形成剤添加素地の焼成特性

気孔形成剤添加素地が焼成後の空隙生成の状況把握のため試験片破断面を電子顕微鏡により観察した結果、気孔形成剤 (メラミン樹脂) の添加量の増加にともなって、空隙気孔が顕著に変化した。気孔生成による気孔率の定量的な議論は { 1 - (嵩密度 / 真密度 (強化磁器 ; 2.75 , ; 2.84 , ; 2.93) } の真気孔率 (気孔率) によって行った。

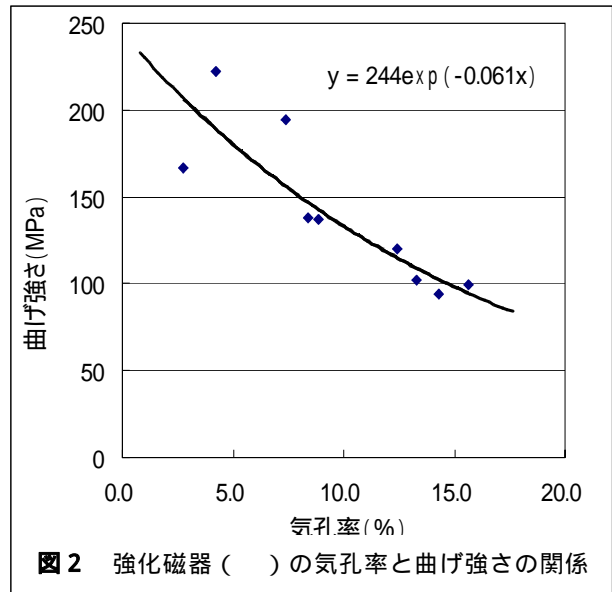


図2 強化磁器 () の気孔率と曲げ強さの関係

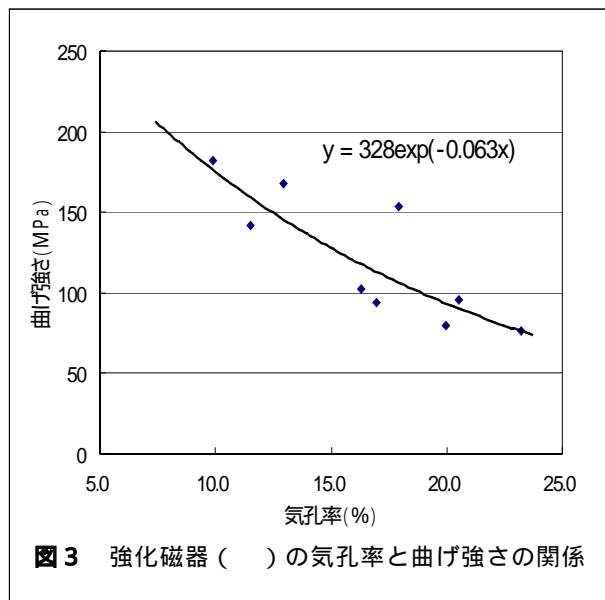


図3 強化磁器 () の気孔率と曲げ強さの関係

3.3 気孔形成剤添加による焼成磁器素地の強度の変化

焼成磁器素地試料として実験に供した 3 種は、気孔形成剤無添加時の焼成曲げ強度が 180MPa の磁器 (強化磁器)、強化磁器 に微粒アルミナを 10 % 添加した強化磁器 素地および、他にアルミナと樹脂の発泡体を混

合して空隙を生成させた軽量強化磁器として市販されている強化磁器の3種である。先の気孔形成用樹脂を0～10%添加し、円柱状に鋳込成形し、焼成したものの曲げ強さを測定した。

その結果、曲げ強さと気孔率との関係は空隙気孔の増加にともなって、実効体積の減少から曲げ強さは小さくなる。このことについて多くの実験式が提案されているが、図1～3に示すように、よく使用される一般的な指数関数[$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$]に近似して整理した³⁾。強度、気孔率P、定数bでb値は4.8～6.3が得られた。

強化磁器()と()について検討した結果、曲げ強度は()で180MPaが()で210MPaとなり、強度は増加した。気孔形成剤を添加して気孔率を高くするにつれて、アルミナ粒子添加による強度増加の効果は小さくなることが認められた。言い換えると、図4に示すモデル図のように、気孔率の小さい領域では、アルミナ粉末による強度向上は認められるが、気孔率の増加にともないアルミナ粉末の添加の高強度の効果は小さくなる。先の実験式中の係数bがより大きな値を示すことから理解される。

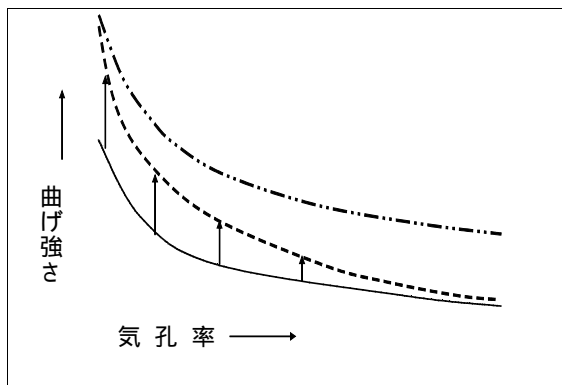


図4 気孔を包含した磁器素地におけるアルミナ粒子添加による強度変化のモデル図

3.4 気孔形成が焼成磁器素地の熱伝導率の変化に及ぼす影響

耐火断熱レンガの特性からも理解されるように、一般的に気孔率の増加とともに熱伝導率は低下する⁴⁾。強化磁器素地(, ,)は、図5に示すように、気孔形成樹脂類の添加量とともに、熱伝導率は小さくなった。気孔率と熱伝導率の定量的な関係も他で多く議論され、図6に示したように単純な直線で近似できる場合が多い。提出されている実験式 $K_m = K_c(1 - P)$ で近似し、ここで K_m は系全体の熱伝導率、 K_c は気孔率0%の時の熱伝導率、 P は気孔率で、本実験では $K = 1.28(1 -$

1.81P) が得られた。Pの係数の値(2～5程度)から気孔率の変動に対して、熱伝導率の変化は少ない部類に属すると思われる。以上のように、気孔形成剤を添加することで、所望する熱伝導率をコントロールが可能である。しかし、食器に熱い汁、スープ等を入れたときの人間の感覚との関連は今後の検討が必要と思われる。

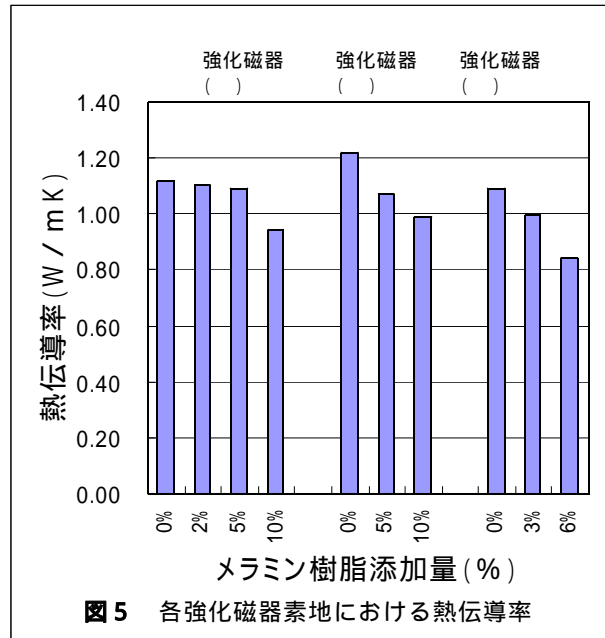


図5 各強化磁器素地における熱伝導率

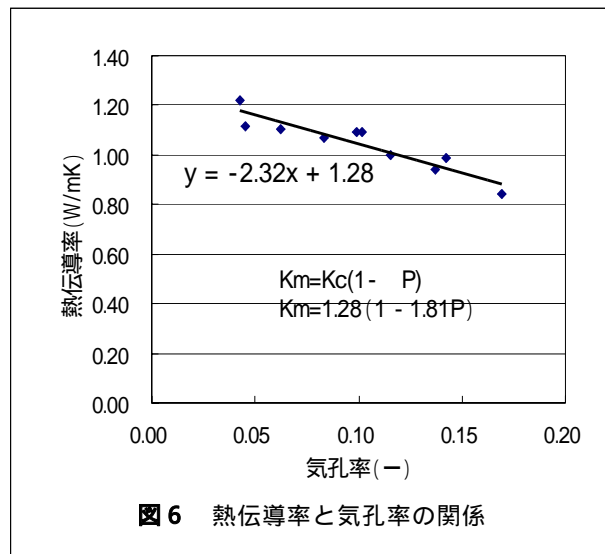


図6 熱伝導率と気孔率の関係

4. 製品化への検討

実操業にいたる製品化への実証検討のため、製土工程から製品完成まで、操業中の生産現場で実施した。

強化磁器()にメラミン樹脂粉末4%、クルミ殻1%を添加し調製した原料坯土で、図7に示すプレートを作した。

5 . 結び

-アルミナを配合した高強度磁器に気孔形成剤として、メラミン樹脂をはじめ種々の加熱分解物を添加し、高強度を維持しながら軽量化・低熱伝導率化を達成する方法について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。



図7 気孔形成剤を添加した製品試作例

- (1) 気孔形成剤を 0 ~ 10mass% 添加したとき、気孔率が 4 ~ 20%、かさ密度が 2.6 ~ 2.2g/cm³、曲げ強度 220 ~ 90MPa の広い範囲の特性値を得ることができた。
- (2) 気孔形成剤の必要特性要件 (親水性・密度・粒度・熱分解特性 (分解温度・融解温度)) の把握ができた。

- (3) 気孔率の増加とともに熱伝導率は直線的に小さくなり 1.22 ~ 0.85 W/mK の特性値が得られ、断熱性が期待できる。
- (4) アルミナ添加による強度向上は気孔率の小さい領域で有効で、気孔率の増加にともない、強化向上の添加効果は小さくなる。
- (5) 気孔形成剤添加による素地調製法について、強度・熱伝導特性の管理は可能となったが、元来、軽量化・高強度化・低熱伝導化は磁器素地剤料では相反する特性であるため、製品化に関して、どの特性を発現させる必要があるのか判断が必要である。

付記

本研究は新分野進出等共同研究事業として有限会社 香石陶苑とともに実施したもので、代表取締役 加藤夕太佳氏に多大なご協力をいただきました。厚く感謝いたします。

文献

- 1) C.R.Austin, H.Z.Schofield and N.L.Haldy, J.Am.Ceram. Soc.29,341-54(1946).
- 2) 小林雄一: 加藤悦朗,窯協 106, 938-941 92(1998).
- 3) 近藤連一: 多孔材料,技報堂 (1973) pp168 ~ 174
- 4) 近藤連一: 多孔材料,技報堂 (1973) pp255 ~ 258