

# 低火度磁器素地の強靱化に関する研究

水野 修<sup>\*1</sup>、今井敏博<sup>\*1</sup>

## Improvement on Mechanical Property of FRC Materials by adding ZrO<sub>2</sub> Fiber

Osamu MIZUNO<sup>\*1</sup> and Toshihiro IMAI<sup>\*1</sup>

Seto Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*1</sup>

低温焼成可能な素地として、ジルコニアファイバーを添加したガラスおよびフリット - 陶磁器系の低火度素地を検討した。さらに、それぞれ磁器化温度の異なった素地に ZrO<sub>2</sub> ファイバー添加の FRC 材料を開発した。

その結果、750 前後の焼結温度のフリット添加磁器素地を製造することが可能となり、ZrO<sub>2</sub> ファイバー添加によって、衝撃値は 15% 向上した。

### 1. はじめに

陶磁器素地の強度・靱性をはじめとする機械的特性を向上させるため、種々の方法が検討されている。例えば、陶磁器素地中の石英粒子のアルミナ粒子へ置換添加させる方法が提案されており、磁器素地の機械的強度の大幅な改善が認められている。

また、構成マトリックス中へファイバー状物質を添加する、いわゆる繊維強化セラミックス (FRC: fiber-reinforced ceramics) による改質技術も提案されている。

一方、近年の省エネルギー化への関心と、地球温暖化への危機意識、原油高に対する産業活動の熱効率の観点より、陶磁器製造においても、低温焼成可能な素地の開発も重要な検討事項となっている。このようなことを背景としてガラス - セラミックス複合体による焼結温度の低温化を可能にする材料の開発が望まれている。

そこで本研究では、ガラス - 陶磁器、フリット - 陶

磁器、さらに従来の白磁と言われる 1300 焼成用素地等のそれぞれ磁器化温度の異なったマトリックスに対して、ファイバー状材料としてジルコニアファイバー (以後 ZrO<sub>2</sub> ファイバー) を添加して機械的特性の改善を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 低温焼成用磁器マトリックス試料の FRC 材料開発のスキーム

磁器マトリックスとして白磁素地 (焼成温度 1200 ~ 1300)、ガラス添加低火度素地 (L 素地: 950 ~ 1000) 及びフリット添加素地 (低火度 (LL) 素地: 750 ~ 800) の磁器化温度の異なる 3 つのマトリックス中に、ファイバー状添加物として ZrO<sub>2</sub> ファイバーを添加した。各々の原料試料について原料調整および機械的特性評価法のプロセススキーム<sup>1)</sup>は図 1 に示すとおりである。

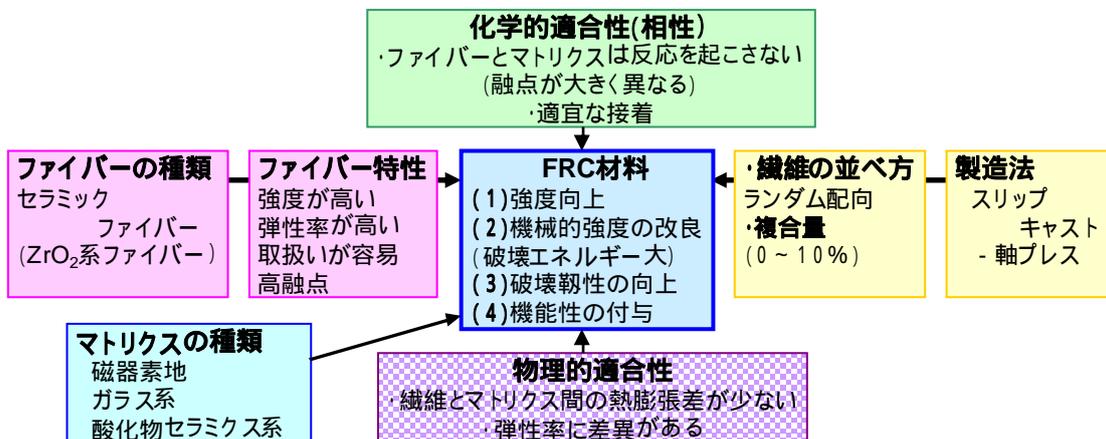


図 1 ファイバー強化セラミックス製造プロセススキーム

\*1 瀬戸窯業技術センター 応用技術室

## 2.2 素地原料の化学組成について

粉体プレス成形体について、蛍光X線による定量分析をおこなった。素地のゼーゲル式を次に示す。

白磁素地{ (0.157 KNaO/ 0.044 CaO/ 0.102 MgO) · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2.65 SiO<sub>2</sub> }

L素地{ (0.876 KNaO/ 0.686 CaO/ 0.029MgO/0.796 PbO) · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2.65 SiO<sub>2</sub>/0.041 TiO<sub>2</sub>) }

L L素地{ (0.582 KNaO/ 0.479 CaO/ 0.042 MgO) · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (4.16 SiO<sub>2</sub>/2.03 TiO<sub>2</sub>/0.073 ZrO<sub>2</sub>) }

## 2.3 原料および焼結体の特性性状試験

### 2.3.1 試験体の成形条件

各素地を基本に ZrO<sub>2</sub>ファイバーを重量比 0 ~ 10% の外部添加の範囲で調整した。水分約 40%(乾量基準)、水ガラス(1+1)0.3%を添加調製し、円柱状に鋳込み成形した。

### 2.3.2 機械的特性試験方法

鋳込み成形(10 × 65mm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 0.5 mm/min の測定条件で三点曲げ強さを測定した。衝撃強度はシャルピー衝撃試験機を使用して、衝撃値を測定した。試験は振り上げ角度 40° アンピルスパン 40mmに設定して実施した。

### 2.3.3 原料ファイバーの形状観察

原料として使用した ZrO<sub>2</sub>ファイバーの形状およびアスペクト比をSEM(堀場製、EMAX3A型)によって写真1のように観察撮影した。撮影倍率は60倍で行った。

## 3 . 試験結果及び考察



写真1 ZrO<sub>2</sub>ファイバーの電子顕微鏡観察

## 3.1 各種磁器素地マトリックスと ZrO<sub>2</sub>ファイバーの焼結体における機械的特性の関係

セラミックスファイバー添加セラミックス(FRC)は、添加されたセラミックスファイバーによって、破壊面の伝播の阻止もしくは迂回現象を誘発し、破壊面の進行を妨げる作用が期待され、その結果、靱性すなわち耐衝撃性の向上が実現できる。

今回の実験は、磁器素地スラリー中にセラミックスファイバーを分散させ、石膏型で鋳込成形する通常の製造プロセスで行なった。この方法によればファイバーを混入した泥漿は混合操作によってアスペクト比が大きい、長径の長い、いわゆる形状異方性の大きなものは切断されて短繊維型となり、方向もランダムなセラミックスファイバー強化セラミックスとなる。これらは成形形状の制約はない利点があるが素地自体は緻密なものを製造することは困難である<sup>2)</sup>。また、ファイバー状材料は表面が活性なため、焼結中に空孔が生成しやすく、この現象も曲げ強度が弱められる原因となる。

しかしながら、いろいろな種類のファイバーのなかで、ZrO<sub>2</sub>ファイバーはファイバー自身の熔融温度も高く、弾性率も大きい。また、鋳込成形が可能で、素地の機械的特性の改質効果が得られる数少ないファイバー種である。

この ZrO<sub>2</sub>ファイバーを種々の磁器素地に添加した結果、衝撃値は、図2、図3、図4に示すように添加量 2 ~ 5% の範囲内の添加量の変化に対して、増加する傾向を示した。

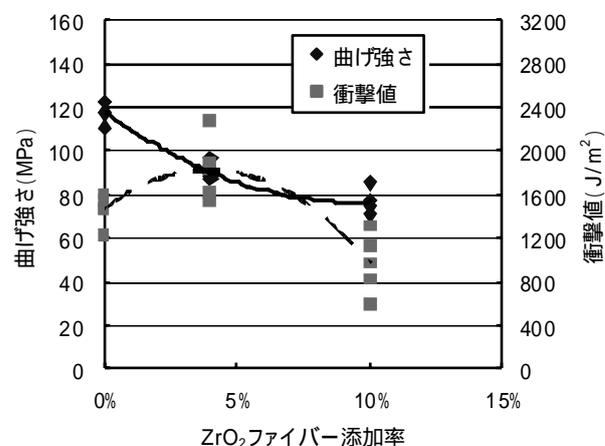


図2 白磁素地の焼成温度(1280)および ZrO<sub>2</sub>ファイバー添加率の変化による機械的特性の推移

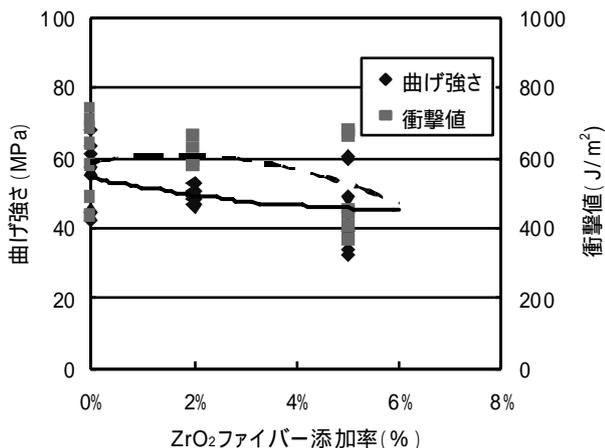


図3 ガラス添加低火度素地 (L素地) の  $ZrO_2$  ファイバー添加率の変化による機械的的特性の推移

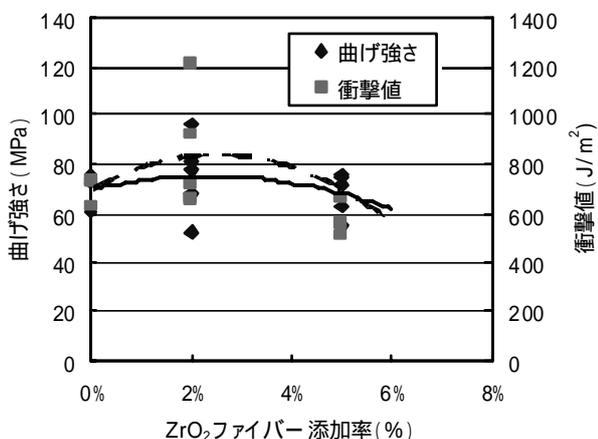


図4 低火度 (LL) 素地の 780 焼成における  $ZrO_2$  ファイバー添加率の変化による機械的的特性の推移

これは Claussen ら<sup>3)</sup>による、 $ZrO_2$  粒子を分散添加の場合、試料に微細クラックが発生するため、 $ZrO_2$  粒子の添加によって強度はほとんど変化しないが、靱性値はある添加量で増加することが報告されており、今回も、これと同様の結果が示され、衝撃値に代表される靱性についてはファイバー添加によって向上した。

一方、曲げ強さはファイバー添加の効果は無添加時と同様かもしくは低下する傾向を示した。

### 3.2 セラミックファイバー添加セラミックスの焼成温度による機械的的特性の変化

焼成温度が機械的的特性の変化に及ぼす影響は図5、図6、図7に示すように、今回の FRC 材料においての焼成温度と曲げ強さおよび焼成温度と衝撃値とは先の報告<sup>4)</sup>の粒子分散素地、気孔分散素地と異なり、曲げ強さや衝撃値が最大となる焼成温度の明確な特定は

困難であったが、顕著ではないものの曲げ強さが最大となる焼成温度は衝撃値が最大となる焼成温度よりも高かった。衝撃値は完全に溶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。特に本実験のような焼成温度域が低く、焼成温度中の狭い低火度素地の場合、当初からガラス状態の原料の含有率が高く、焼成温度に敏感で機械特性にも大きな影響を与える。曲げ強さ及び衝撃値についての焼成温度との関係では、今回の原料を調整する場合注意を要する。なお、衝撃値の評価は種々の方法で行われており、今後シャルピー試験法以外の方法での検討が必要である。

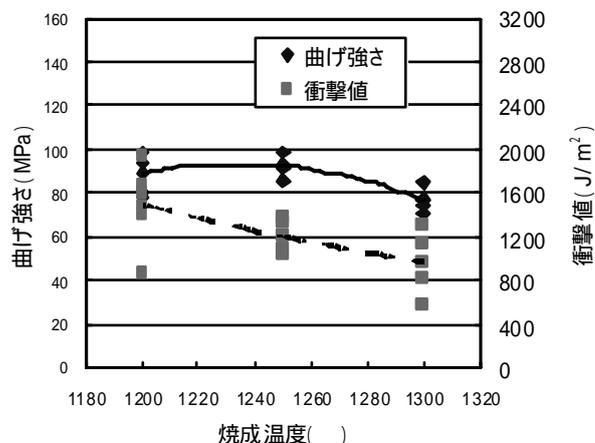


図5 白磁素地 ( $ZrO_2$  ファイバー5%添加) の焼成温度変化による機械的的特性の推移

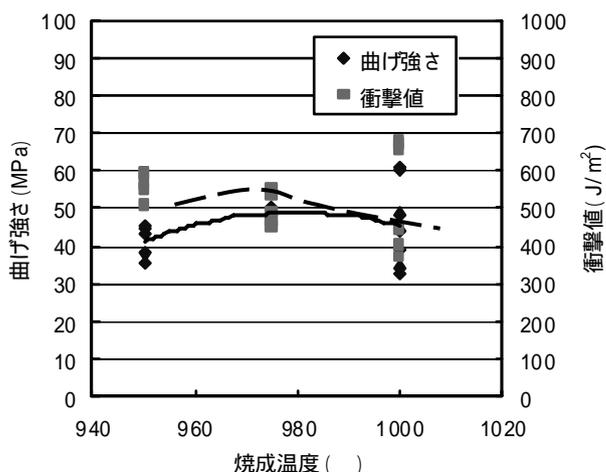


図6 ガラス添加低火度素地 (L素地) ( $ZrO_2$  ファイバー5%添加) の焼成温度変化による機械的的特性の推移

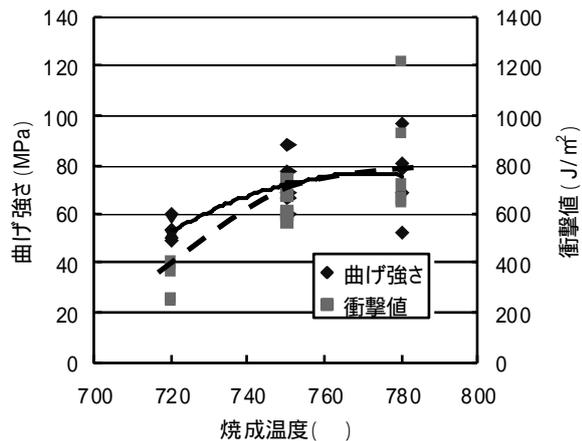


図7 低火度 (LL) 素地 (ZrO<sub>2</sub> ファイバー2% 添加) の焼成温度変化による機械的特性の推移

#### 4. 結び

磁器素地の改質技術として、各種添加物の調整によって、焼結温度をコントロールする技術を試みるとともに、低温焼成が可能となった磁器坯土にZrO<sub>2</sub>ファイ

バーの添加によって機械的特性 (曲げ強さ、衝撃値) の向上に取り組んだ結果、次のような成果を得た。

- (1) 各種の焼結温度の異なる白磁素地 (焼成温度 1200 ~ 1300 )、ガラス添加低火度素地 (L素地: 950 ~ 1000 ) およびフリット添加素地 (低火度 (LL) 素地: 750 ~ 800 ) の各焼成温度磁器マトリックスが調製できた。
- (2) ZrO<sub>2</sub>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。
- (3) 曲げ強さが最大となる焼成温度は衝撃値が最大となる焼成温度よりも高かった。

#### 文献

- 1) 奥田 博, 平井敏雄, 上垣外修巳: 構造材料セラミックス P147, P150-151 (1987), オーム社
- 2) N. Claussenn, J. Steeb and R.F. Pabst: J. Am. Ceram. Soc. Bull., 56(6), 559-62 (1997)
- 3) 水野 修, 光松正人, 名和正博: 愛知県産業技術研究所研究報告, 5, 20-27 (2005)