

独立気孔の導入による強化磁器の軽量化

Lightening of High-Strength Porcelain by Introducing Isolated Pores

小林雄一[†], 井上雅人[†], 戸澤奈菜子[†], 増田暁司^{††}

Yuichi Kobayashi[†], Masato Inoue[†], Nanako Tozawa[†] and Atsushi Masuda^{††}

Abstract Lightening of high-strength porcelain body was achieved by introducing isolated pores with the aid of released oxygen gas from CeO₂ at high temperatures. Pore volume can be controlled through the addition of CeO₂ powders to ceramic bodies followed by subsequent thermal decomposition. Released oxygen gas at high temperature was trapped as small pores in body during heat-treatment from 1200 to 1350°C.

1. 緒言

従来小中学校では、安価であるためにアルマイト製給食用食器¹⁾が多数使用されてきた。しかし、アルマイト製食器は傷つきやすく変形しやすいため、美観を損なう。また、暖かい食材を入れると熱くて持てず、「犬食い」と言われる食事風景が散見され、マナーの点で問題の多い食器であった。硬さに優れるステンレス製食器を使用する例もあったが、熱くて持てないことはアルマイトと大差がなく、大きな弱点となっていた。時代と共に、メラミン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂製食器が使用されるようになってきたが、様々な社会問題から樹脂製食器は敬遠されるようになった。

1985年、磁器原料中の石英粒子を30%のアルミナ微粒子で置換して微粉碎し、釉によって強度を飛躍的に高めた高強度磁器が開発され、全国の学校や病院、保育園、幼稚園などで使用されるようになった^{2,3)}。

文部科学省による1985年(昭和62年)の調査によれば、陶磁器製食器(強化磁器や高強度磁器を含む)は全国約30,000校の公立小中学校でほとんど使用されていなかったが、徐々に採用例が増加し、2003年(平成15年度)の実態調査では9231校(30.1%)の学校で使用されるまでに増加した。2005年度における東京都の調査によれば、公立小中学校の約70%で高強度磁器または強化磁器が使用されており、強化磁器または高強度磁器の普及は顕著である。

一方、原料として使用するアルミナ(正しくは α -アルミナであるが、ここでは単にアルミナと記す)の密度が高いので、その添加量が30mass%程度の強化磁器の密度は $2.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を越える⁴⁾。一般の磁器の平均密度 $2.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ に比較して高くなるので食器の重量が増加し、学校給食用食器として採用される上での制約になっている。強化磁器を学校給食用として使用するには、機械洗浄時の衝撃に耐えられる強度が必要である。厚く作ると重くなり、重量を軽減するために薄く作ると破損の原因となる。このため、密度が低く、薄く軽量化で、しかも高強度な磁器の開発が望まれている。¹⁾

軽量化のためには、使用するアルミナの配合量を減らす、低密度の結晶を析出させる、気孔を導入する等の方法が検討されている。著者らは、アルミナ強化磁器にデンブレン粒子

を配合し、燃焼消失した後に球形の気孔を形成することに成功している⁵⁾。またガラスバルーンとデンブレン粒子を同時に配合し、一層の軽量化にも成功している⁶⁾。しかし、デンブレン粒子は湿式成形行程で膨潤するため成型方法に制限がある。一方、アルミナの添加量を15%に抑え、微粒子石英を密度の低いクリストバライトに析出・転移させて高強度化と低密度化を共に達成させることが可能であることも既に報告した^{7,8)}。この方法では密度を $2.55\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ まで低くするのが限界であった。本研究では、さらに軽量化を図るため、アルミナを15%添加してクリストバライトを析出させた軽量化強化磁器素地中に高温加熱時に気体を放出する酸化セリウム CeO₂(セリア)を配合して気孔を導入する方法について検討した。その結果強化磁器素地中に微細な気孔を導入することに成功し、密度を $2.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ まで下げることができたので報告する。

2. 実験

2.1. 原料

カオリン質原料として蛙目粘土・ニュージーランドカオリンを使用した。長石質原料として、風化花崗岩の脱鉄精製物である大平長石SS150を使用した。石英原料として、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子石英を使用した。アルミナは、住友化学(株)製のローソーダアルミナALM44(平均粒子径が $2\mu\text{m}$ のコランダム、以後単にアルミナと呼ぶ)を使用した。

2.2. 試料調製

前報において、アルミナを配合した強化磁器の長石配合量が15mass%以下、アルミナ配合量が10~20mass%の組成でクリストバライトが析出し、200MPa以上の曲げ強度が得られることがわかった。本研究では、長石配合量を6から14mass%まで変化させ、密度の増加を抑えるためにアルミナ添加量を15mass%に固定し、前報同様可塑成形を可能とするためカオリンと蛙目粘土の配合量を合計で40mass%と固定した。石英はこれらのバランスから30~40mass%までの配合量となった。原料を合計で700g秤量し、アルミナポットにより12時間湿式粉碎混合を行った。目開き径 $32\mu\text{m}$ の篩に通してからフィルタープレスにより水分約22mass%まで

[†] 愛知工業大学工学部応用化学科(豊田市)

^{††} (株)リタケカンパニーリミテド

脱水した。解膠剤としてポリアクリル酸アンモニウム D-305 (中京油脂(株))を1-2mL加えて水分約 30 mass%の泥漿を作製し、目開き径 250 μm の篩で未分散の凝集粗粒子を除去した。真空脱泡の後、5 \times 10 \times 70mmの角柱状試験片を鑄込み成形した。乾燥の後、試験片の表面をカッターナイフで平滑にした。大気雰囲気電気炉により室温から1000 $^{\circ}\text{C}$ までは3.5時間で、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上では毎分2.5 $^{\circ}\text{C}$ で昇温し、所定の温度で1時間保持した後、炉内放冷した。

2-3 測定方法

粒度分布は、遠心沈降式粒度分布測定装置(島津製作所製:SA-CP3L)により測定した。かさ密度および見掛け気孔率は水中煮沸によるアルキメデス法で測定した。焼成後の曲げ強度は、島津製作所製オートグラフを使用し、スパン30mmの条件で測定した。なお、本研究では焼成したままの試験片を使用したため、試験片の平行度が不十分で、曲げ応力が均一に加わっていない可能性がある。これを補正するため試験片と支持ロールの間に硬度60、厚さ3mmのゴム板を挟んで測定した²⁾。荷重負荷速度は約10 MPa/secであった。

3. 結果と考察

3.1. セリアの加熱変化

Ceは低温では4価のイオンが安定であるが、高温では徐々に3価へと変化する。その際、以下の式に従ってわずかに酸素を放出する。放出された酸素が焼結途中の強化磁器素地中にトラップされて気孔を形成することが期待される。



図1に、セリア粉末を所定の温度で1時間熱処理したときの質量減少を示す。1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下ではほとんど質量変化を示さないが、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上では温度とともに徐々に質量減少が観察された。1300 $^{\circ}\text{C}$ の質量減少は0.383%と少ないが、1gのCeO₂から発生する気体の酸素が占める容積は15.4cm³に相当する。添加量1%によって生成する酸素が全て気孔形成に寄与し、素地の密度を2.6gcm⁻³として計算すると、素

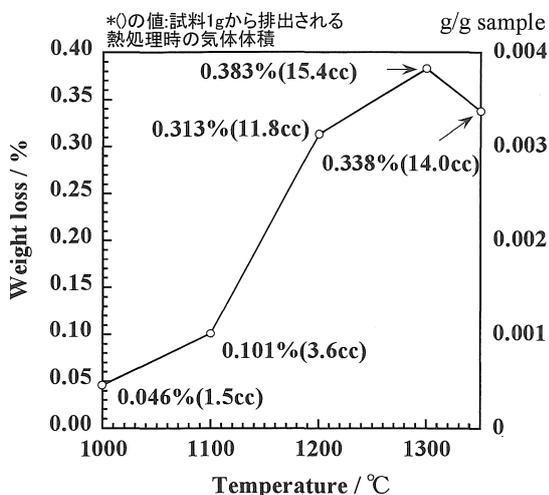


Fig.1. Thermal gravimetric analysis of CeO₂ powders

地 100g(体積 38.5cm³)当たり 15.4cm³の気孔を導入することができる。気孔率に換算すると28.5%に相当する。これらの計算により、セリアは気孔形成剤として十分な気体酸素を放出することが確認できた。

3.2. セリア添加による気孔生成

図2に、長石配合量が6%から14%までの素地H6~H14の熱処理後の嵩密度と見掛け気孔率を熱処理温度に対してプロットした。1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上で密度の増加が観察された。一

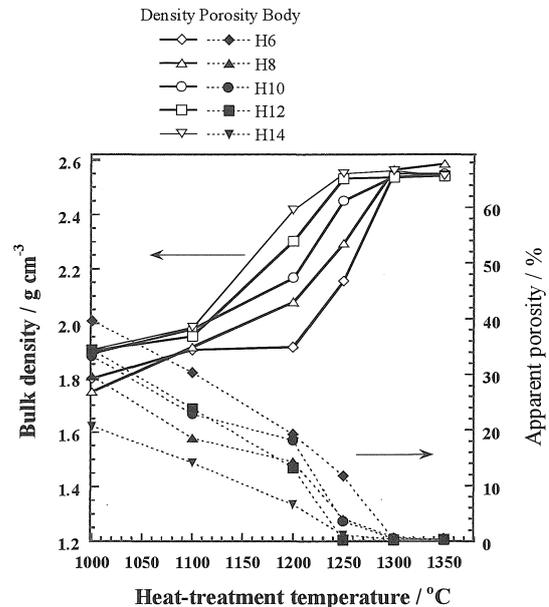


Fig.2. Densification curves of bodies milled for 6hr.

方、長石配合量の増加と共に緻密化温度は低くなり、その効果は顕著である。焼結・緻密化が進行するに従って見掛け気孔は徐々に減少して気孔が消滅するか又は閉気孔に変化する。見掛け気孔率がほとんどゼロになる温度は長石配合量の増加と共に1300 $^{\circ}\text{C}$ から1250 $^{\circ}\text{C}$ まで低下した。見掛け気孔が多い状態では気孔が相互に連結し、気孔形成剤としてのセリアから分解生成する酸素はこの連結した気孔を通して外部に排出されると考えられる。従って、焼結・緻密化温度が高い素地ではセリアから生成する酸素によって気孔を形成するには不利であると推察される。焼結・緻密化温度がこれらの素地の中でも低いH12およびH14にセリアを添加配合して実験を行った。

H12素地にセリア粉末を1.0%まで添加し、1300 $^{\circ}\text{C}$ 及び1350 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した結果を図3に示す。1300 $^{\circ}\text{C}$ では、セリア添加量が0.5%以下の場合、かさ密度は2.56g \cdot cm⁻³のまま、気孔は生成しなかった。一方、セリアを1.0%添加すると密度が2.23g \cdot cm⁻³まで低下した。このとき、見掛け気孔率は約1%であることから、生成した気孔は密閉気孔で、全気孔率は約13%であると推察された。H12素地の長石配合量が少ないので焼結温度が高く、1300 $^{\circ}\text{C}$ までに生成した酸素が連結した気孔を通して試料外に排出されるために、生成する気孔が少ないものと推察された。

1350 $^{\circ}\text{C}$ では、セリア添加量に比例して密度が低下した。1.0%添加試料の密度は約2.1g \cdot cm⁻³まで低下したが、見掛け気孔率も5%まで増加した。無添加時の密度2.56g \cdot cm⁻³との比から、全気孔率は約18%と計算された。磁器の耐久性や外観から見掛け気孔率はほとんどゼロであることが要

求されるので、過剰な CeO₂ 添加による気孔増加は避ける

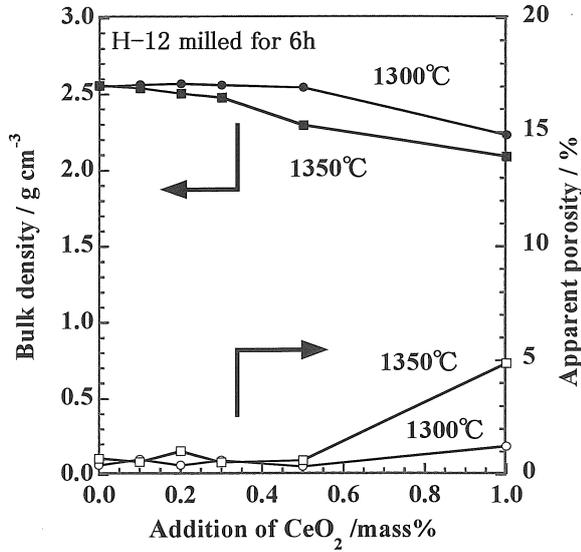


Fig.3. Bulk density and apparent porosity of H12 bodies heat-treated at 1300 and 1350°C.

独立気孔の導入による強化磁器の軽量化

べきであろう。

H14 素地にセリア粉末を 1.0%まで添加した試料の嵩密

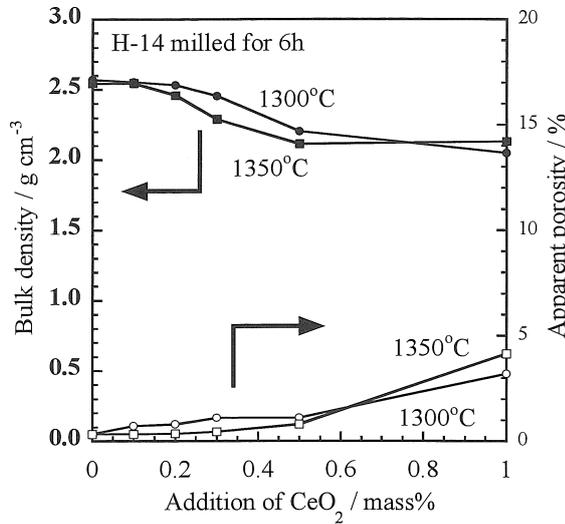


Fig.4. Bulk density and apparent porosity of H14 bodies heat-treated at 1300 and 1350°C.

度と見掛け気孔率を図4に示す。H12 素地と比較してセリアの少ない添加量でも生成した気孔は多いことがわかる。1300°Cでは、0.3%の添加によって密度が 2.57g・cm⁻³ から 2.46g・cm⁻³ まで低下し、4.5%の気孔を導入することができた。0.5%の添加によって密度は 2.20g・cm⁻³ まで低下し、約 14%の気孔を導入することができた。見掛け気孔率は約 1%以下で、ほとんどが密閉気孔であることがわかった。H14 素地では 1250°Cの熱処理でほとんど見掛け気孔率がゼロにまで緻密に焼結するため、1350°Cの結果は 1300°Cの結果と概ね同様の傾向を示した。図5に、(1)発生する酸素が

全て気孔生成に寄与する場合の気孔率 (Maximum porosity), (2)嵩密度の比から求められる全気孔率, (3)見掛け気孔率を示す。H14 素地では、セリア添加量が 0.5%以下の場合、分解生成する酸素の多くが素地中にトラップされて気孔生成に寄与し、独立した密閉気孔として存在する。0.5%以上添加しても気孔率約 20%以上には増加しなかった。

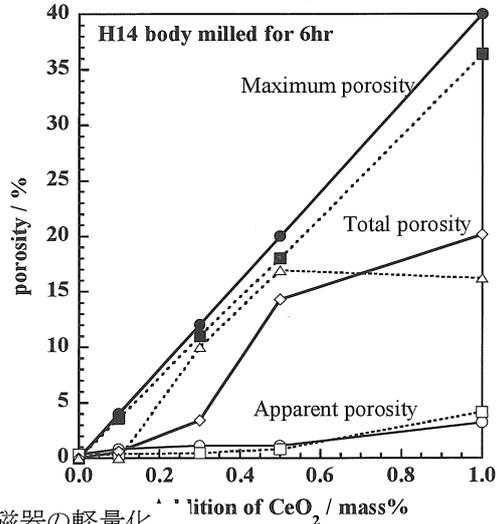


Fig.5. Effect of CeO₂ addition on porosity of heat-treated bodies.

3.3. 微構造

H14 素地焼成体の微構造写真を図6に示す。1300°C焼成された無添加試料では、数 μm以下の小さい気孔が観察されるものの、十分に焼結し、緻密であることがわかる。1350°Cで焼成された試料では気孔が幾分大きくなってはいるものの最大で5 μm程度である。

セリアを添加して 1300°Cで熱処理した試料の微構造写真を図7に示す。セリアを 0.3%添加した試料では直径が 5~20 μmの気孔が多数生成していることがわかる。隣接する気孔同士は互いに独立しており、連結する様子は見られない。実際、図4の見掛け気孔率はほとんどゼロを示しており、ほとんどが閉気孔である。セリアを 0.5%添加した試料では気孔の数が急激に増加し、明らかに大きくなった。隣接する大きな気孔は一部連結していることがわかる。嵩密度が急激に低下(図4から)している結果とよく一致している。一方、気孔が連結しているにもかかわらず見掛け気孔率は 1%程度である。

セリアを添加して 1350°Cで熱処理した試料の電子顕微鏡写真を図8に示す。セリアを 0.3%添加した試料では、1300°Cと比較して気孔はさらに大きくなり、丸みを帯びている。微細な気孔は独立しているが、隣接する大きな気孔は連結している。セリアを 0.5%添加した試料では気孔がさらに大きく成長していることがわかる。気孔表面はほとんど丸みを帯びており、内部に向かって連結している様子がわかる。

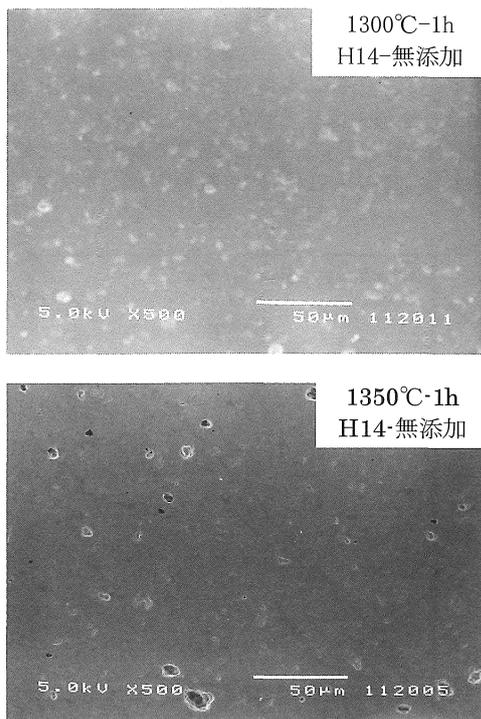


Fig.6. Photographs of undoped bodies H14 heat-treated at 1300°C.

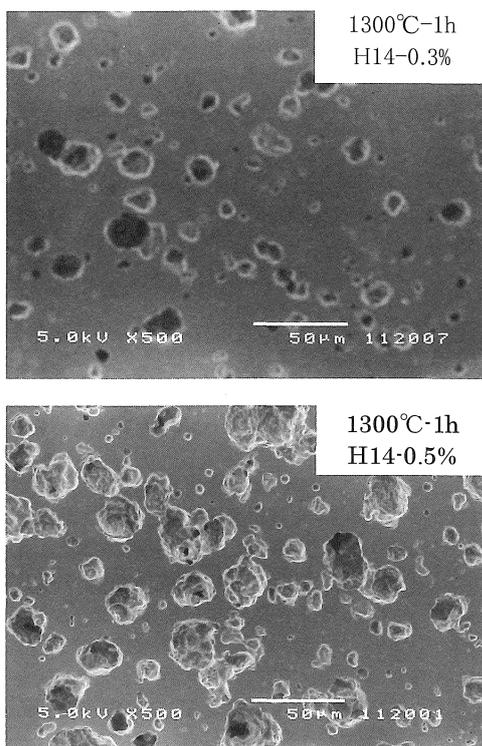


Fig.7. Photographs of CeO₂-doped bodies H14 heat-treated at 1300°C.

1300°Cの場合と同様に見掛け気孔率は1%程度であることから、内部の気孔同士は連結しているが熱処理したままの試料表面に形成される緻密層によって水の侵入が抑えられていると考えられる。

3.4. 曲げ強さ

セラミックスの3点曲げ強さは、試験片の寸法から次の式で求められる。

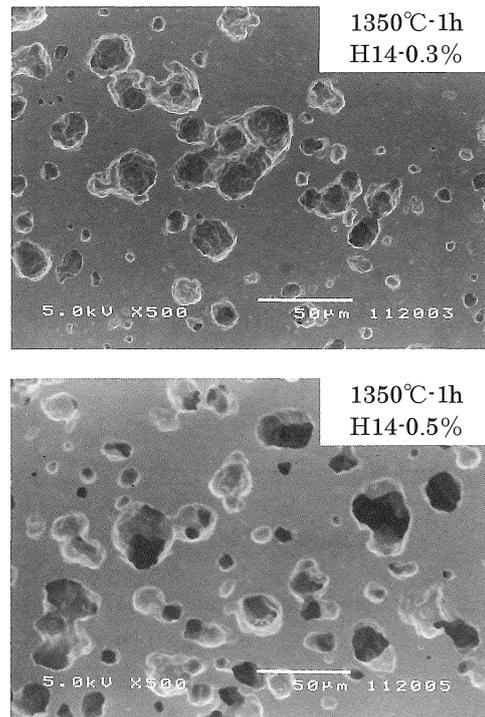


Fig.8. Photographs of CeO₂-doped bodies H14 heat-treated at 1350°C.

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (1)$$

ここで、 σ 曲げ強さ、 P 負荷される荷重、 L =スパン長さ、 w =試験片の幅、 t 試験片の厚さである。曲げ強さは荷重と試料寸法のみによって計算され、重さに関する因子は入っていない。ここで、同一質量 M と同一面積(幅 w ×長さ L)を有し、密度 ρ 、厚さ t が異なる二種類の板状磁器試験片の曲げ強さ σ を比較すると、次式を得る。

$$M = \rho_1 \cdot t_1 \cdot w \cdot L = \rho_2 \cdot t_2 \cdot w \cdot L \quad (2)$$

したがって、試験片の厚さと密度は反比例する。

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (3)$$

曲げ強さの比又は破壊加重の比は、(3)式を(1)に代入して、

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\frac{3P_2L}{2wt_2^2}}{\frac{3P_1L}{2wt_1^2}} = \frac{P_2}{P_1} \cdot \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^2 = \frac{P_2}{P_1} \cdot \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^2 \quad (4)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot \frac{\rho_1^2}{\rho_2^2} \quad (5)$$

を得る。密度の異なる磁器が破壊する際の荷重の比は(5)式で示され、荷重は曲げ強さを密度の二乗で割った値に比例する。従って、密度が異なる磁器の曲げ応力下における

強さを比較するには、曲げ強さのみでは不十分である。金属材料は引っ張りモードで破断するため、ジュラルミン、超ジュラルミンなど航空機に使用される金属材料の軽さを含めた強度の比較には、強度を密度で割った値である比強度 (Specific strength) が一般に引用される。

曲げ強さを密度の二乗で割った値を換算強度 (Reduced strength) と定義し、現在市販されている一般磁器について、横軸に密度、縦軸に曲げ強さを取り図9に示す。一般の磁器 (無軸) の密度は $2.30 \sim 2.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、曲げ強さは $50 \sim 80 \text{ MPa}$ で、換算強度として概ね $10 \sim 15$ である。一方、H14 組成の6時間粉碎試料では、セリア無添加では密度が 2.55 、曲げ強さが 130 MPa 、換算強度として約 20 であった。セリアの添加により密度が $2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ まで低下したとき、換算強度が約 17 で、一般磁器より幾分高い値を得た。セリアをさらに添加した試料では、密度が $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ まで低下したが強度の低下が著しいために換算強度は 15 以下であった。

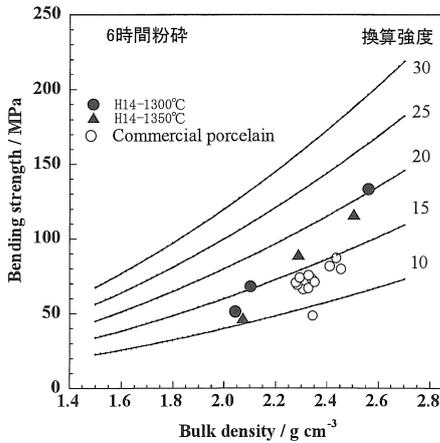


Fig.9. Relation between bending strength and bulk density of sintered bodies H14 milled for 6h.

曲げ強さを改良するため、H14 の粉碎時間を長くした試料についての結果を図10に示す。セリア無添加時の強度は幾分高くなった。セリア添加試料についてもばらつきが大きいものの、いずれの試料も強度がわずかに増加した。密度を加味した強度として優れた結果は、密度が $2.09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、曲げ強さが 80.3 MPa を示した試料で、換算強度は 18.4 であった。

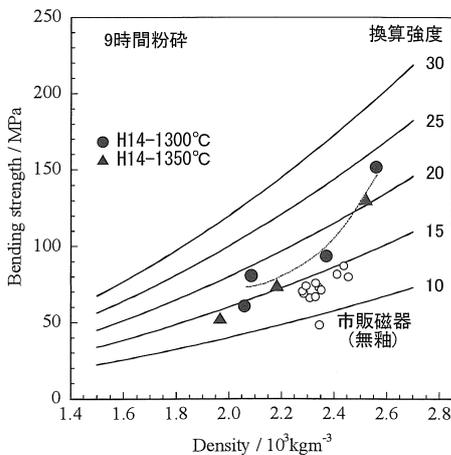


Fig.10. Relation between bending strength and bulk density of sintered bodies H14 milled for 9h.

曲げ強さを測定した後の試験片を使用してアルキメデス法により密度と気孔率を測定した結果、一部の試料の見掛け気孔率が異なる結果が得られた。この結果を図11に示す。

密度が $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下の試料ではその差が顕著で、破断面から水を吸収していると推察された。この結果は、球形気孔が内部で連結している様子が電子顕微鏡で観察されていることとよく一致した。

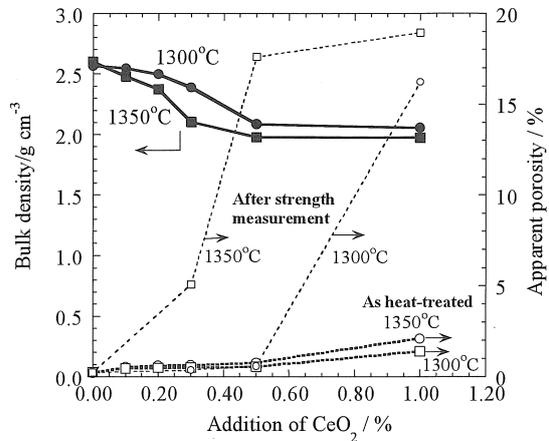


Fig.11. Density and porosity of heat-treated specimens

4. 結論

クリストバライトを析出させた軽量強化磁器にセリアを添加して熱処理し、微細な気孔を素地中に導入することに成功した。熱処理時にセリアから分解生成するわずかな気体の酸素が焼結過程で微細な気孔としてトラップされたものである。見掛け気孔率をほとんどゼロのまま高密度を約 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ まで下げることができた。気孔率は約 18% まで導入できたが、 15% を超えると気孔が連結して吸水性を持つようになった。

参考文献

- 小林雄一, “食器用強化磁器-学校給食食器を中心として”, セラミックス, **32**, [12], 993-996(1997)
- 小林雄一, 大平修, 大橋康男, 加藤悦朗, “アルミナ強化磁器素地の強度とワイブル分布”, 窯業協会誌, **95**, [9] 887-92 (1987)
- 小林雄一, 大平修, 大橋康男, 加藤悦朗, “高強度磁器素地の曲げ強度に及ぼす施釉の効果”, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, [5] 504-09 (1990)
- 小林雄一, 大平修, 大橋康男, 加藤悦朗, “アルミナ-長石-カオリン系磁器素地の緻密化”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, [5] 743-49 (1992)
- 小林雄一, 加藤悦朗, “気孔制御によるアルミナ強化磁器の軽量化”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, [9], 938-941 (1998)
- 公開特許公報・特願 2001-199664「高強度の軽量多孔質磁器及びその製造方法」(特許出願公開番号特開2003-12384)
- Y. Kobayashi, O. Ohira and H. Isoyama, “クリストバライトの生成がアルミナ強化磁器の強度に及ぼす影響”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**, [2] 122-125 (2003)
- Yuichi KOBAYASHI, Mitsunori YAMADA, Mikio NAKAYAMA, Osamu OHIRA and Hirofumi ISOYAMA, "Strength and Thermal Shock Resistance of Alumina-Strengthened Porcelain Containing Cristobalite", *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**, [12], pp.872-877 (2003)