

2. 窯 業 部

2.1 高純度アルミナセラミックの着色及び焼成条件の検討

中重 朗, 肥後盛英, 国生徹郎, 藺田徳幸

The Investigation of Coloring and Firing of High Purity Alumina
Ceramics

Akira NAKASHIGE, Morihide HIGO, Tetsurō KOKUSHŌ and Tokuyuki SONODA

非可塑性である、高純度アルミナを原料として、有機質の分散剤やバインダーを添加し、ロクロまたは鑄込によって成形した器物は脆弱で加工性に乏しい。加工性の向上を図るためには素焼を行う必要があり、その条件を把握するために、熱分析、曲げ破壊、表面硬度等の測定をした。その結果、加工に適した素焼温度範囲は900℃～1,000℃、発色に適した温度範囲は1,700℃～1,800℃が最適であることが判明した。

1. はじめに

透光性アルミナセラミックで、工芸品を製作する場合、表面仕上げ、着色、サンドブラスト等による加飾が必要である。これらの諸条件を把握するためにロクロ用としてアルミナAL-160SG、鑄込用として市販アルミナAを用い各試験に適した試料を調整し、熱分析、表面硬度、吸水率、発色試験等を行い諸条件を決定した。

2. 実験方法及び結果

2.1 生素地の熱分析

素焼の昇温速度を決定するため示差熱分析、熱膨張を測定した。

(1) 示差熱、熱重量測定

理学電機製サーモフレックス8100データ処理装置DPS8150で昇温速度10℃/min、DTA RANGE 50 μVでロクロ坏土、鑄込素地を測定した。TG-DTA曲線を図1、図2に示す。

図1のロクロ坏土においては、277℃と322℃に有機物の燃焼と思われるピークと、それに伴う

重量減も見られ、500℃付近ではほぼ終了している。

図2の鑄込素地においては346℃をピークトップとする燃焼と重量減が見られ、ロクロ坏土と同様に500℃付近で燃焼がほぼ終了している。この事は500℃付近までの昇温速度を緩かにする必要があることを示している。

(2) 熱膨張測定

試料の長さ約10mm、径5mm、昇温速度5℃/min 15℃～1,450℃までの熱膨張を理学電機製サーモフレックス8100にて測定した。その結果を図3、図4に示す。

ロクロ坏土においては60℃～200℃に僅かな収縮(約0.05%)が見られるが1,000℃までは膨張を続け(1,000℃0.84%)1,000℃以上で収縮を始め1,200℃付近から急激な収縮に入り、1,440℃で6.37%の収縮が見られた。

鑄込素地においては、低温での収縮は見られず、1,000℃まで膨張し(1,000℃0.48%)ロクロ坏土と同様な収縮がある(1,440約10%)

2.2 素焼温度別の表面硬度と曲げ破壊強度

(1) 表面硬度（ビッカース硬度）

焼込素地を昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、所定温度での保持時間 30 min で素焼を行った試料を佛明石製作所製システム硬度計 SM-5 を用い、試験荷重 50 gf でビッカース硬度を測定した。その結果を表 1 に示す。

表 1 各温度別ビッカース硬度

素焼温度 $^{\circ}\text{C}$	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
※ 700	3.10	2.99	3.05	3.12	3.10	3.07
800	5.93	5.99	5.99	6.48	5.86	6.05
900	10.96	10.95	10.58	11.81	11.74	11.208
1,000	15.33	17.20	14.36	12.77	12.68	14.47
1,100	21.97	20.14	21.22	24.43	22.69	22.29

※：700 $^{\circ}\text{C}$ の試料は試験荷重 50 gf では破壊するため荷重を 25 gf で測定した。

(2) 曲げ破壊強度

焼込素地を表面硬度測定と同一条件で素焼後、巾 20 mm、厚み 3 mm、長さ 60 mm に研磨成形し、佛島津製作所製オートグラフ AG-10TA にて試験速度 0.5 mm/min スパン 50 mm で三点曲げを行った。結果を表面硬度と共に図 5 に示す。

当然のことではあるが、素焼温度が高くなると表面硬度、曲げ強度共上昇するが、曲げ強度においては 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度になると急激に強度が増す。

2.3 素焼温度別吸水率の測定

表面硬度測定と同一条件で素焼した 50 mm $\times$ 50 mm $\times$ 3 mm の試料各 3 個を 100 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間乾燥後清水に 24 時間浸漬した。その結果を図 6 に示す。

吸水率測定の結果 700 $^{\circ}\text{C}$ 20.97%，800 $^{\circ}\text{C}$ 21.01%，900 $^{\circ}\text{C}$ 21.25%，1,000 $^{\circ}\text{C}$ 20.96%，1,100 $^{\circ}\text{C}$ 20.40% となり、その差は 1% 以内ではあるが 900 $^{\circ}\text{C}$ 焼成が最大の吸水率を示した。このことは素地の膨張収縮とも関係があるのではないと思われる。

以上の測定結果を総合し素焼の条件は以下のようにした。

昇温速度 RT $\sim$ 600 $^{\circ}\text{C}$ $1^{\circ}\text{C}\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

600 $^{\circ}\text{C}$ 以上 $2^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

最適温度範囲 900 $^{\circ}\text{C}\sim$ 1,000 $^{\circ}\text{C}$

なお、900 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度では強度が小さくて破損し易く、また 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 以上では硬くなり表面仕上げや加工が困難であった。

2.4 着色試験

(1) 着色法及び着色金属の選定

着色の方法としては、次の 3 つの方法が考えられる。

①原料アルミナに直接、金属または金属酸化物を混合し成形する方法。

②原料アルミナを金属溶解液で着色、乾燥後に成形する方法。

③焼込またはロクロ成形後素焼を行い、素焼素地を金属溶解液に浸漬し着色する方法。

①の方法は着色金属、または酸化物が少量の場合均一混合が困難で、焼成物の色斑が多い。

②の方法は乾燥の段階で色斑になり易く、焼成物も色斑がある。

③の方法は溶液が浸漬し均一な着色ができ、焼成物もほぼ均一である。

以上のことから③の方法を採用し着色を行った。着色金属の選定条件として 1,700 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で気散せず、試薬として市販されている物の中から選定した。

◦ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ◦ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

◦ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ◦ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

◦ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ◦ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

◦ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ◦ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

上記の試薬を金属濃度が 0.1%，0.5%，1%，5% になるようにイオン交換水で溶液を作り、テストピースを浸漬し仮焼後（硝酸、塩酸、アンモニウムを気散させるため）真空炉、またはガス炉で焼成し発色を検討した。

(2) 着色する場合の浸漬時間の検討

着色液に器物を浸漬する時間を決定するため、テストピースを清水に浸し、3分毎に重量増の割合を測定した結果、表2のように最初の3分ではほとんど吸水しており、以後は微かに増加する程度であった。このことから着色液への浸漬時間は3分以上であれば良いことがわかった。

表2 浸漬時間と重量増加率 (%)

試料 浸漬時間	1	2	3	$\bar{x}$
3 分	20.72	20.53	20.75	20.67
6 分	20.72	20.56	20.75	20.68
9 分	20.76	20.56	20.77	20.70
12 分	20.77	20.58	20.80	20.72
15 分	20.79	20.62	20.81	20.74

(3) 着色金属による発色試験

イオン交換水に金属濃度が0.1%, 0.5%, 1%, 5%になるように着色溶液を調整し、各々の液にテストピース(径40mm)を浸し、乾燥、仮焼(1,100℃)後真空炉にて1,750℃で焼成し、測色色差計で測定した結果を表3に示す。

表3 マンセル表示

試料	マンセル表示	色 相	明 度	彩 度
Co	0.1%	4.01 PB	4.17	9.95
Co	0.5	5.93 PB	3.17	8.33
Co	1.0	5.27 PB	2.00	10.91
Co	5.0	6.66 PB	1.75	8.36
Cr	0.1	0.37 RP	5.70	4.34
Cr	0.5	1.99 RP	3.82	6.79
Cr	1.0	5.10 RP	2.69	6.80
Cr	5.0	4.51 RP	3.29	6.41
Ni	0.5	1.14 GY	5.45	3.86
※ Ni	5.0	4.90 G	5.02	3.10
※ Ni	5.0	7.02 B	3.66	7.36
Mn	0.1	4.74 RP	6.13	3.25
Mn	0.5	6.44 RP	4.57	3.66
V	0.5	2.34 GY	5.20	0.82

※ 真空炉で焼成した後再度ガス炉で焼成

測色の結果濃度別で多少バラツキが認められる。このことは金属の種類による気散の度合や、真空炉焼成の時の真空度等に影響されたためと思われる。真空炉焼成では、コバルト系は青紫、クロム系は赤紫、マンガン系は黄味のある赤紫、ニッケル系は青色を呈し、真空炉焼成後ガス炉で再度焼成することによりニッケル系は緑色に変化する。

2.5 素焼品の熱膨張測定と本焼成条件の設定

高密度で透光性を持つ焼結体を得るには、出発原料の性状に起因することは前報¹⁾で述べたとおりであるが、他に焼成における昇温速度、保持温度、焼成雰囲気なども重要な因子となる。

鑄込素地を900℃、1,000℃、1,100℃の各温度で焼成した試料について、生素地の熱膨張測定と同様な方法で、熱膨張の測定を行った。その結果を図7、図8、図9に示す。いずれも室温より1,030℃付近までは膨張(0.80~0.86%)を示すが、1,100℃付近から急激な収縮に入る。このことは焼成において1,100℃付近からの昇温速度を緩やかにする必要がある。一方、焼結温度については、1,800℃以上の高温で焼成すると、透光性は向上するが、炉の寿命やエネルギー面からは好ましくない。また、焼成雰囲気については、焼結体粒界に存在する気孔の除去促進のため、真空または水素雰囲気中で通常行われている。

本研究では、製品の歩留まりや発色等の諸条件を考慮し、真空炉(0.07m³)、ガス炉(0.5m³)の焼成条件を次のように設定した。

- 真空炉 (真空雰囲気, 最高 10^{-5} Torr)
 - 昇温速度 RT~1,100℃ 3℃~5℃/min
 - 1,100℃以上 1℃~3℃/min
 - 最高温度 1,700℃~1,800℃
- ガス炉 (酸化雰囲気)
 - 昇温速度 RT~900℃ 4℃~5℃/min
 - 900℃~1,200℃ 3℃~4℃/min
 - 1,200℃以上 1℃~2℃/min
 - 最高温度 1,650℃~1,700℃

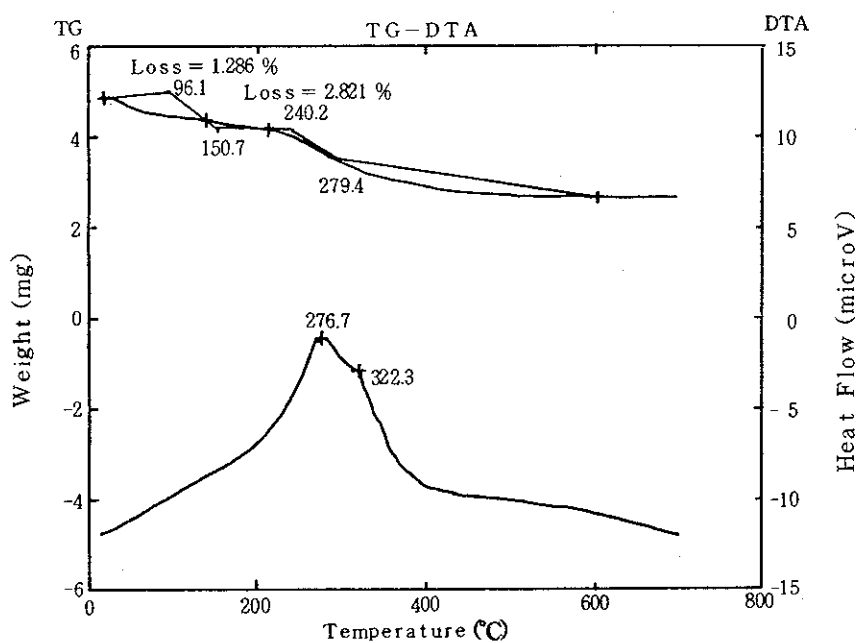


図 1. ロクロ坏土のTG-DTA

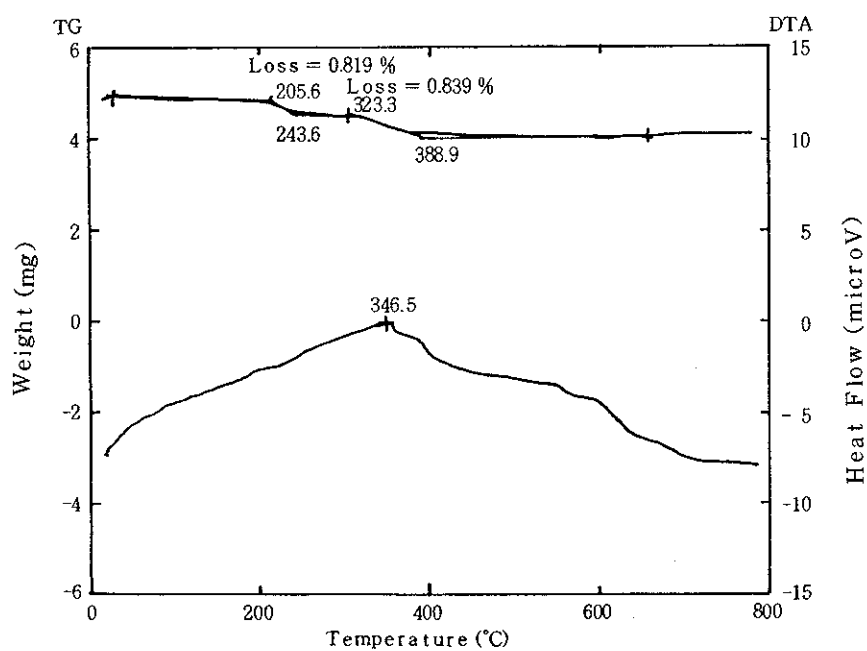


図 2. 鑄込素地のTG-DTA

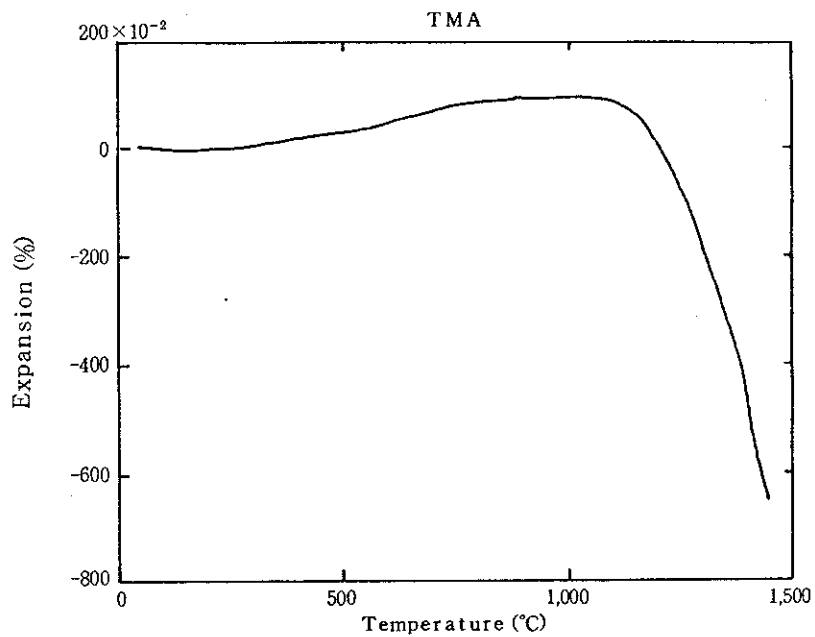


図 3. ロクロ坏土の熱膨張曲線

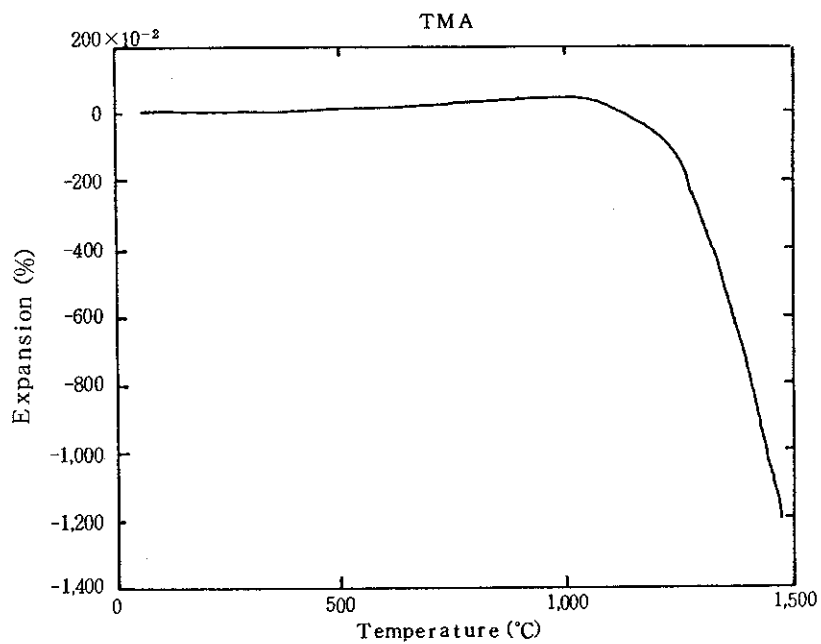


図 4. 鑄込素地の熱膨張曲線

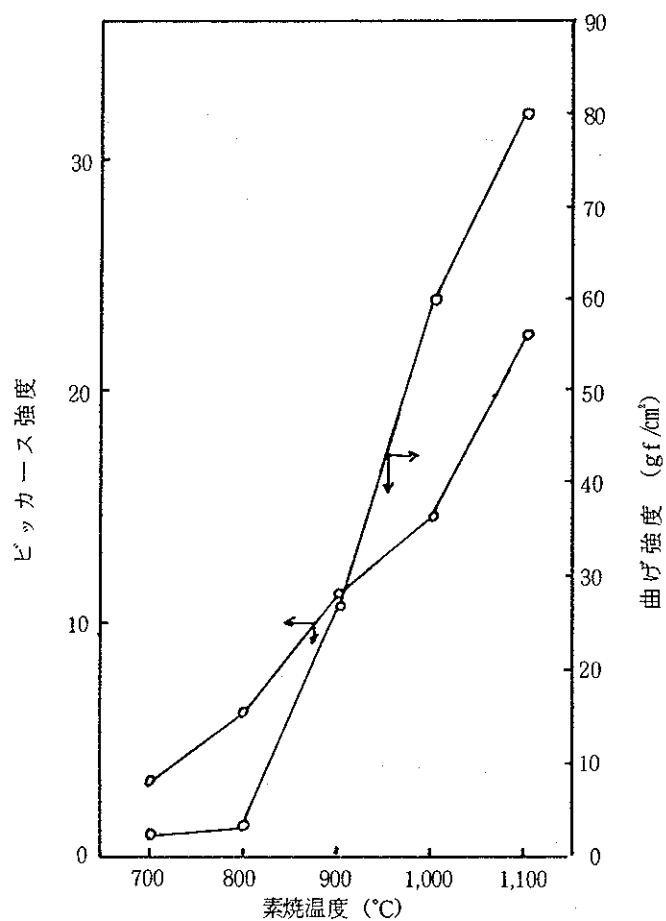


図 5. 表面硬度と曲げ破壊強度

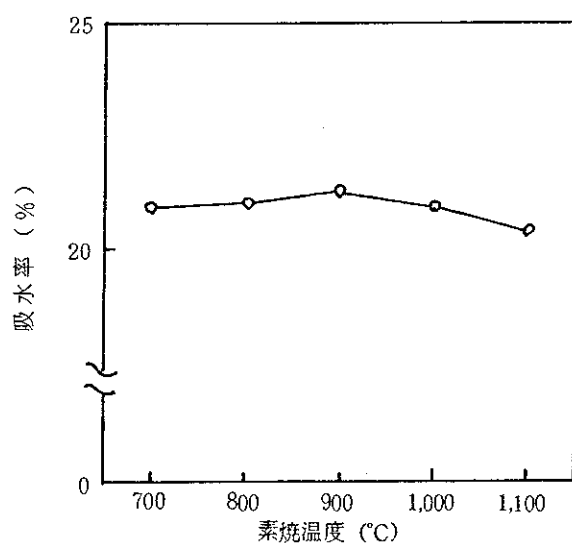


図 6. 素焼温度別吸水率

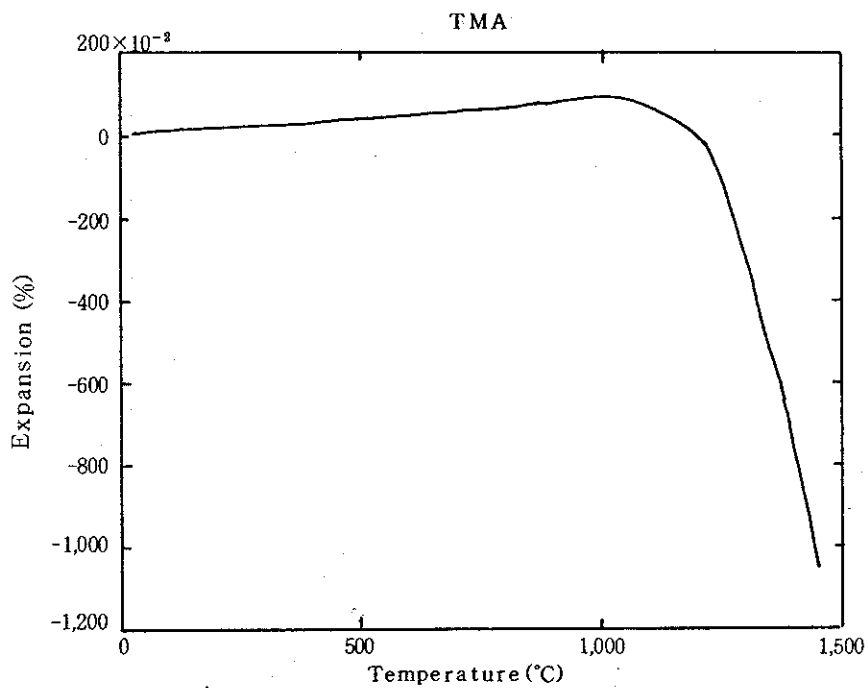


図 7. 素焼 (900 °C) 熱膨張曲線

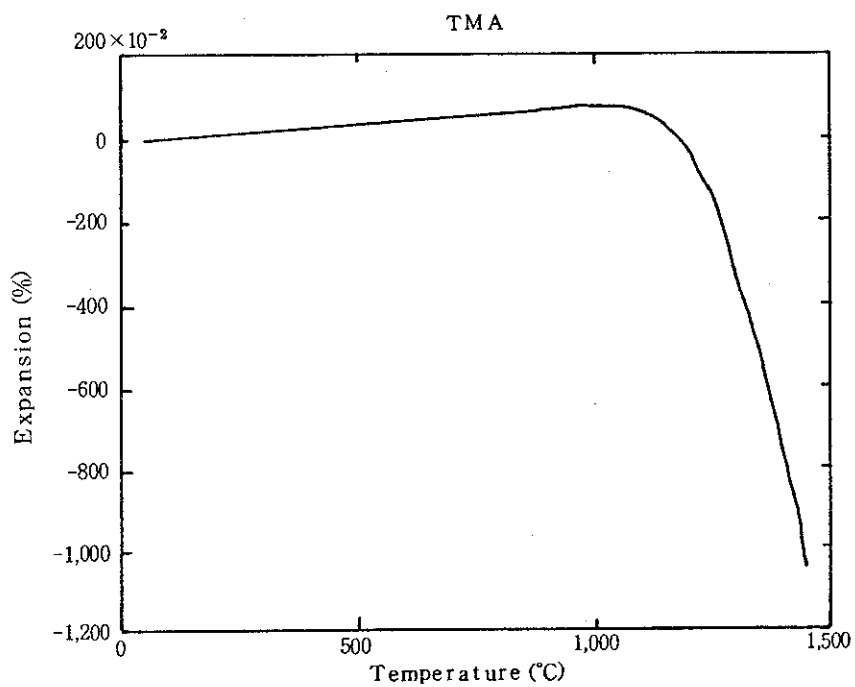


図 8. 素焼 (1,000 °C) の熱膨張曲線

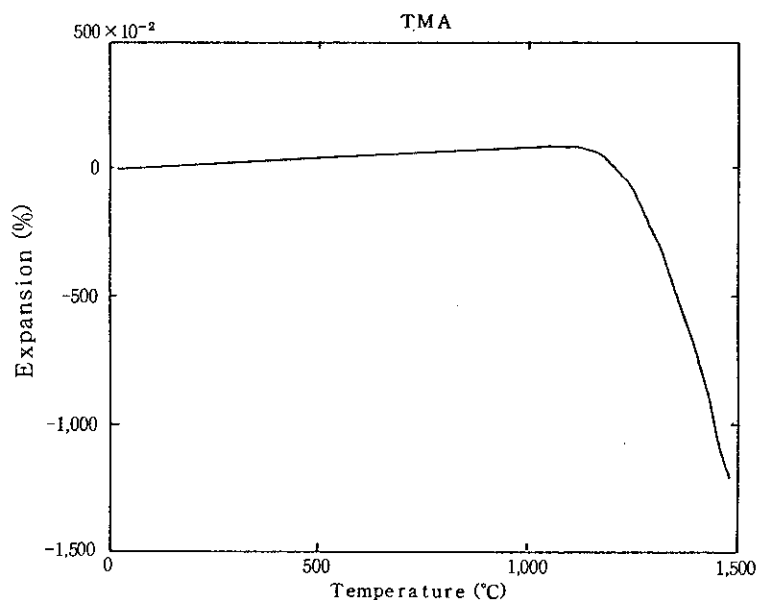


図 9. 素焼（1,100 °C）の熱膨張曲線

3. おわりに

素焼温度は、表面仕上げや、ブラスト加工及び着色金属の吸着と密接な関係があり、素焼温度が低いと仕上げや加工は容易であるが、破損率が高くなり、また高すぎると仕上げや加工が困難になり、着色金属の吸着率も低下した。

表面硬度、曲げ破壊、吸水率等の測定結果を総合すると、最適温度範囲は 900 °C ~ 1,000 °C が良いことが判明した。また昇温速度については添加した分散剤や結合剤（バインダー）等の分解、燃焼の起こる温度では昇温速度を緩やかにする必要がある、600 °C 付近までは 1 ~ 2 °C/min 600 °C 以上では 2 ~ 5 °C/min が最適であった。

本焼成温度については、金属の発色及び透光性との関係から 1,700 ~ 1,800 °C が最適であり、昇温速度については、熱膨張で急激な収縮が始まる約 1,100 °C 付近からの昇温速度は 1 ~ 3 °C/min が最適であった。

参考文献

- 1) 中重 朗, 間世田春作, 藺田徳幸, 鹿工試年報 **32**, 31 (1985)