

着色アルミナ系セラミックスの熱膨張について

中重 朗, 蘭田徳幸

Thermal Expansion of Coloring Alumina Ceramics

Akira NAKASHIGE, Tokuyuki SONODA

アルミナ系セラミックスにクロム, コバルト, マンガン, ニッケル, バナジウムの金属塩で着色しRT~1500°Cまでの熱膨張を測定した結果, マンガンでは濃度が増すに従い膨張から収縮に入り収縮開始温度が低温へ移行し, 又金属塩の種類ではクロム, バナジウムが高い膨張を示した。

1. はじめに

高純度アルミナを用いて高級工芸品を製造する際, 製品の高付加価値化, 高品質化を図るため, 素焼素地に各種の金属塩溶液で着色し1750°C~1800°Cで焼結し発色させるが, この時膨張率, 融点の異なる金属塩溶液で近接して文様を描写したものは焼結体に歪が生じ欠陥となる。

そこでアルミナ試験片を濃度別に調整した各種の金属塩溶液で着色しRT~1500°Cまでの線膨張を測定しその挙動について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

1) 純度99.99%のアルミナ原料に分散剤を加え泥漿を作り, 石膏型を用い排泥鑄込で肉厚が5mmになるように成形し, 脱型乾燥後1000°Cで素焼を行ない, 器物から3cm×5cmの大きさで試験片を切り取った。

2) 市販試薬の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, VCl_4 をそれぞれ金属濃度で0.1%, 0.5%, 1.0%, 5.0%になるようにイオン交換水で調整し着色液とした。

3) 着色は2)で調整した各々の着色液に1)の試験片を5分間浸漬した後取り出し乾燥後1100°Cで仮焼し熱膨張の試料とした。

2.2 熱膨張測定

試料長約10mm径5mm昇温速度5°C/min, 15°C~1500°Cまでの熱膨張を理学電機(株)サーモフレックス8100にて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 各金属塩濃度別熱膨張

1) クロム

図1によると, 着色濃度が0.1%, 0.5%, 1.0%, 5.0%と増すに従い, 膨張率も1050°Cで0.82%, 0.86%, 0.88%, 0.89%と大きくなり, 又収縮を開始する温度も1070°C, 1090°C, 1150°C, 1150°Cと高くなる。このことはクロム元素の融点が1890°Cと高いことにも起因するものと思われる。又1495°Cでの膨張率は-12.03%, -11.18%, -11.94%, -11.12%であった。

2) コバルト

1050°Cでの膨張率はクロムよりやや小さく, 0.85%, 0.84%, 0.78%, 0.87%であるが, 図2で見ると, 収縮を開始する温度がクロム程濃度間の差がなく, 1080~1095°Cであり, 1495°Cでの膨張率は-11.78%, -12.26%, -12.05%, -11.88%であった。

このことはコバルト元素の融点が1494°Cとクロムに比し低い事と, アルミナと正スピネル

(CoAl_2O_4) を作ることに起因するものと思われる。

3) ニッケル

1050°Cでの膨張率は0.74%, 0.89%, 0.86%, 0.88%と濃度によるバラツキはあるが, 収縮を開始する温度は1095°C~1100°Cと差が小さい。(図3参照)又1495°Cでの膨張率は-11.64%, -10.99%, -11.20%, -11.20%であった。

ニッケル元素の融点は1455°Cであり, アルミナと逆スピネル(NiAl_2O_4)を作るとされている。

4) マンガン

マンガンは濃度による差が大きく1050°Cでの膨張率は0.1%着色で0.95%, 0.5%で0.76%, 1.0%で-0.11%であり, 収縮を開始する温度も各々1085°C, 1055°C, 675°Cで, その時の膨張率は0.97%, 0.76%, 0.43%であった, このことはマンガン元素の融点が1244°Cと低いためと思われる。マンガンはアルミナと中間スピネルを作ると言われている。尚5%着色は変形が大きく試料を作成することが困難であった。膨張曲線については図4参照

5) バナジウム

図5では, 着色濃度が増すに従い収縮が小さくなる傾向にある。1050°Cでの膨張率は各々0.29%, 0.86%, 0.84%で収縮を開始する温度は775°C, 1100°C, 1110°C, その時の膨張率は0.56%, 0.90%, 0.86%であり, 1495°Cでの膨張率は-12.38%, -9.05%, -6.11%であった。この事はバナジウム元素の融点が1890°Cと高いことによるものと思われる。

尚, 各着色金属濃度の膨張と温度の関係を表1に示す。

表1 膨張率と温度の関係

	1050°C時の 膨張率(%)	膨張率最大		1495°C時の 膨張率(%)	備 考
		温 度(°C)	膨張率(%)		
クロム 0.1%	0.8159	1065	0.8283	-12.0330	融 点 1890°C
" 0.5%	0.8640	1090	0.8868	-11.1764	
" 1.0%	0.8733	1140	0.9463	-11.9345	
" 5.0%	0.8858	1140	0.8964	-11.1209	
コバルト 0.1%	0.8540	1095	0.8754	-11.7810	融 点 1495°C 正スピネル CoAl ₂ O ₄
" 0.5%	0.8354	1090	0.8354	-12.2558	
" 1.0%	0.7794	1080	0.7821	-12.0456	
" 5.0%	0.8732	1095	0.8865	-11.8842	
ニッケル 0.1%	0.7442	1090	0.7650	-11.6347	融 点 1495°C 逆スピネル NiAl ₂ O ₄
" 0.5%	0.8918	1090	0.9100	-10.9916	
" 1.0%	0.8565	1090	0.8724	-11.2043	
" 5.0%	0.8842	1100	0.8955	-11.2030	
マンガン 0.1%	0.9476	1085	0.9706	-11.7173	融 点 1244°C 中間スピネル
" 0.5%	0.7597	1055	0.7643	-13.0320	
" 1.0%	-0.1056	675	0.4323	-13.4660	
バナジウム 0.1%	0.2856	770	0.5567	-12.3854	融 点 1890°C
" 0.5%	0.8641	1095	0.8962	-9.0517	
" 1.0%	0.8354	1105	0.8575	-6.1094	
アルミナ(無着色)	0.7939	1030	0.7890	-11.7612	

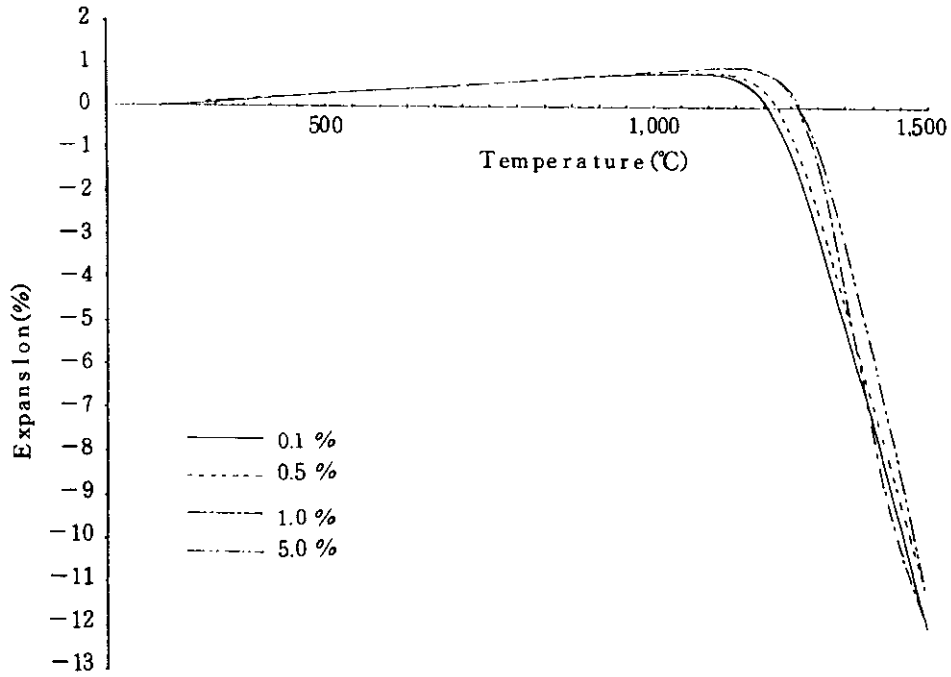


図1 クロム着色の濃度別熱膨張曲線

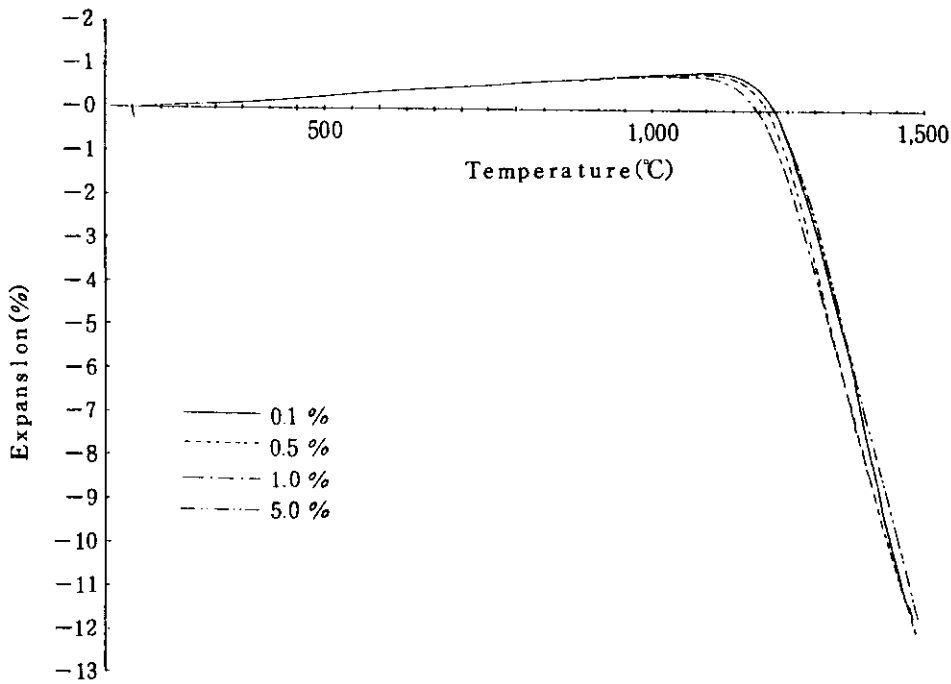


図2 コバルト着色の濃度別熱膨張曲線

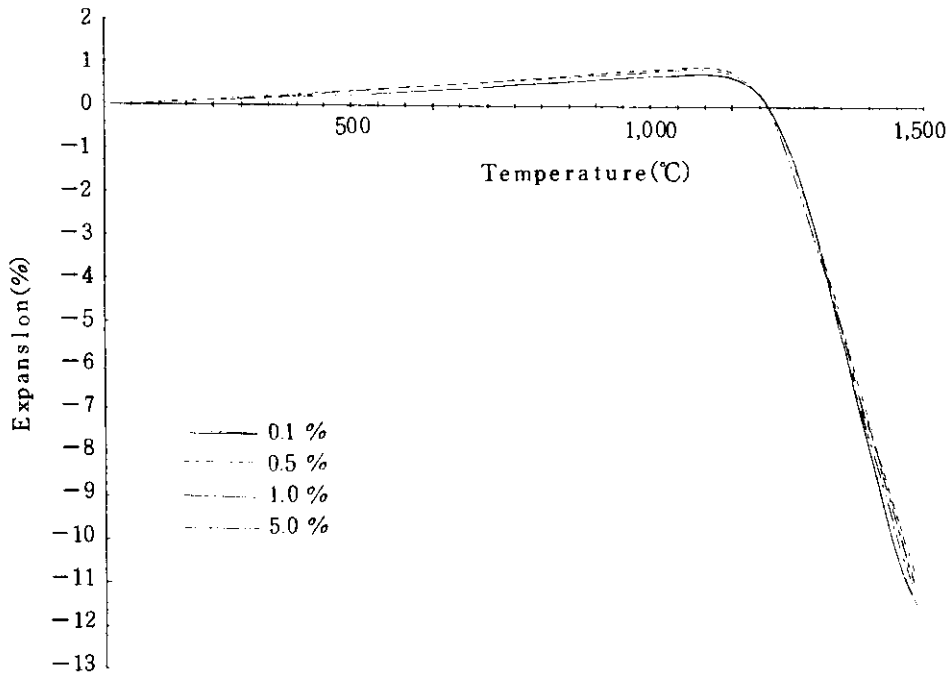


図3 ニッケル着色の濃度別熱膨張曲線

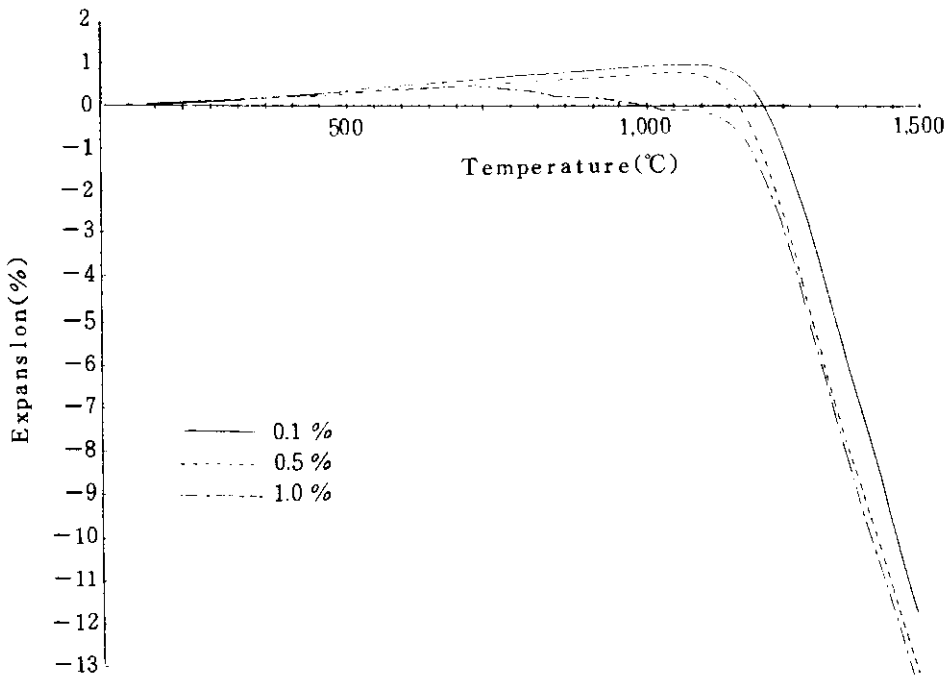


図4 マンガン着色の濃度別熱膨張曲線

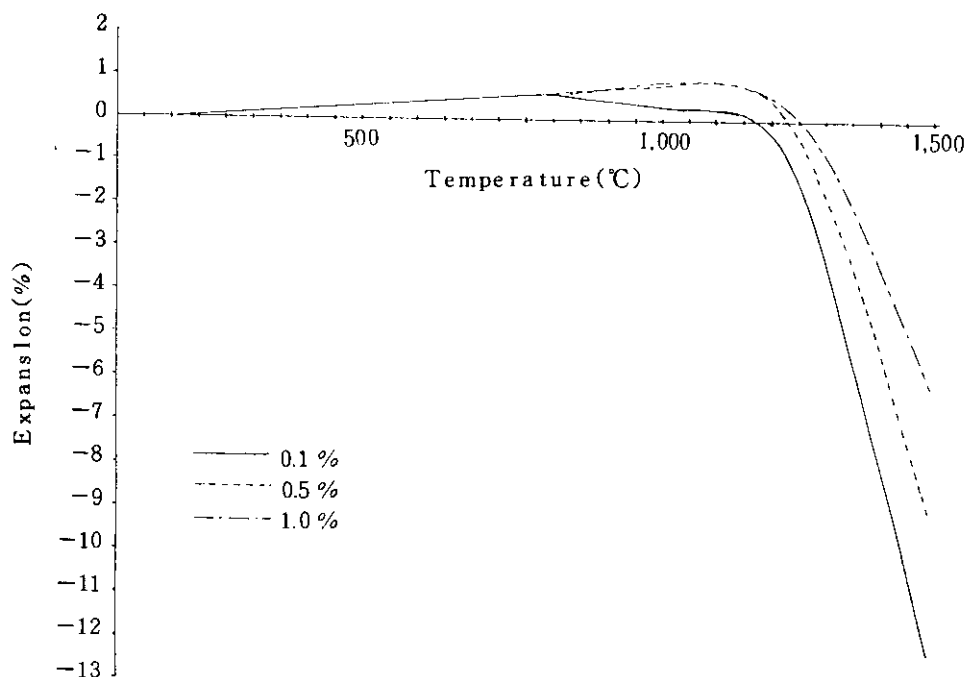


図5 バナジウム着色の熱膨張曲線

3.2 各着色濃度別の膨張率

着色濃度別に各金属と膨張率との関係を図6～図9に示す。

着色濃度0.1%の場合1050°Cでの膨張率を比較してみるとV, Ni, Cr, Co, Mnの順になり、その時の膨張率が各々0.2856, 0.7442, 0.8159, 0.8540, 0.9476であった。

0.5%の場合Mn, Co, Cr, V, Niの順になり膨張率は0.7597, 0.8354, 0.8640, 0.8641, 0.8918であった。

1.0%の場合Mn, Co, V, Ni, Crの順で膨張率は-0.1056, 0.7794, 0.8354, 0.8565, 0.8733であった。

5.0%の場合Co, Ni, Crの順であり膨張率は0.8732, 0.8842, 0.8858であった。

このことから着色濃度が低い場合は金属元素の融点等の影響より素地アルミナの膨張の影響が強く着色濃度が増すに従い金属元素の融点やスピネル等の影響が現われている。表2にその結果をす。

表2 各着色濃度別膨張率の比較

着色濃度 (%)	膨張率小→大 (%)	V	Ni	Cr	Co	Mn
0.1	1495°での膨張率 (%)	0.2856	0.7442	0.8159	0.8540	0.9476
0.5	1495°での膨張率 (%)	-12.385	-11.635	-12.033	-11.781	-11.717
1.0	1495°での膨張率 (%)	Mn	Co	Cr	V	Ni
	膨張率小→大 (%)	0.7597	0.8354	0.8640	0.8641	0.8918
	1495°での膨張率 (%)	-13.032	-12.256	-11.176	-9.052	-10.992
5.0	1495°での膨張率 (%)	Mn	Co	V	Ni	Cr
	膨張率小→大 (%)	-0.1056	0.7794	0.8354	0.8565	0.8733
	1495°での膨張率 (%)	-13.466	-12.046	-6.109	-11.204	-11.935
	膨張率小→大 (%)	Co	Ni	Cr		
	1495°での膨張率 (%)	0.8732	0.8842	0.8858		
	1495°での膨張率 (%)	-11.884	-11.203	-11.121		

注：膨張率は1050°Cでの比較である。

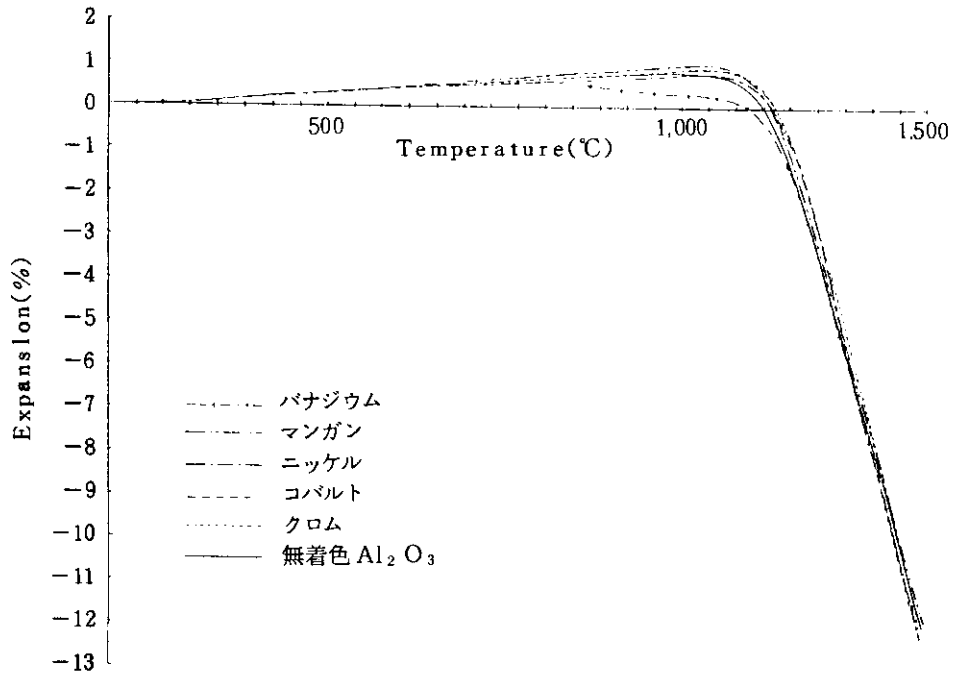


図6 0.1%着色の金属別熱膨張曲線

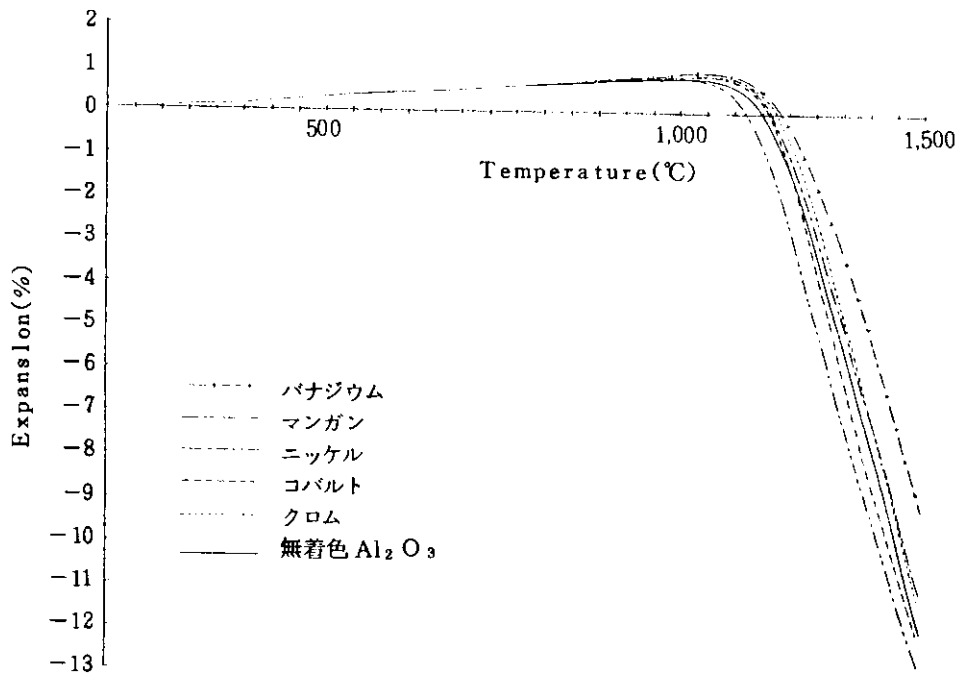


図7 0.5%着色の金属別熱膨張曲線

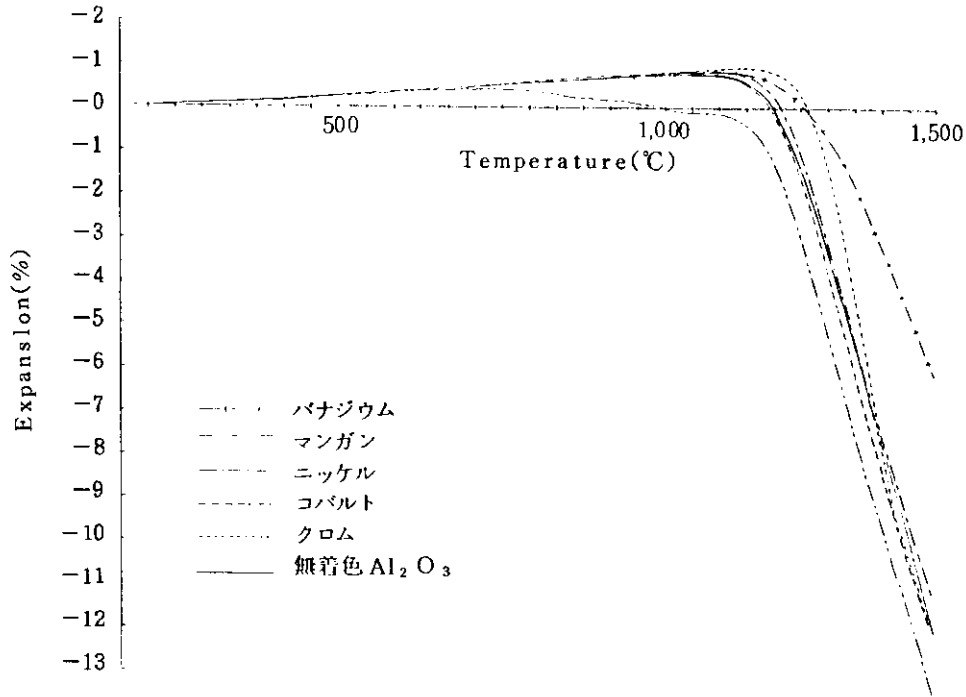


図8 1.0%着色の金属別熱膨張曲線

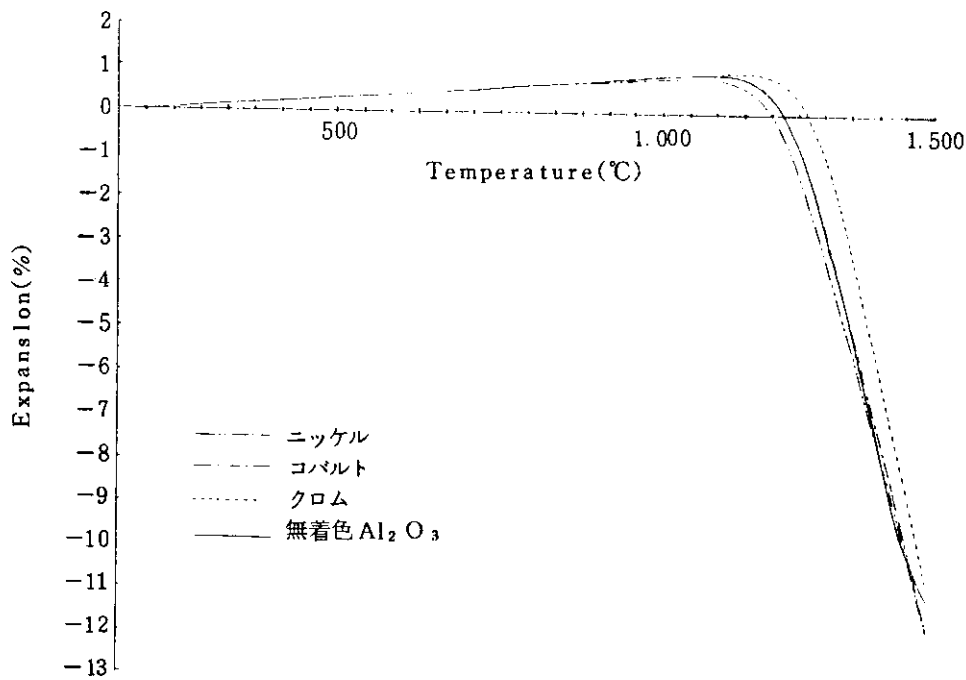


図9 5.0%着色の金属別熱膨張曲線

3.3 無着色アルミナの膨張率と着色アルミナとの熱膨張率の比較

無着色アルミナの膨張率を基準にし各金属塩で着色した試料との膨張率の差を求めた結果、Coは、0.1%、0.5%、1.0%で温度の上昇に従い1180~1250°Cで膨張率の差が大きくなり、1370~1445°Cで小さくなりその後再び差が大きくなる。5.0%では1270°Cで差が大きくなり、その後差が小さくなる傾向にある。

Crについては0.1%と0.5%が各々1295°C、1315°Cで差が大きくなりその後差が小さくなる。0.5%と1.0%においてはCoと同じ傾向を示す。

NiはCoと同様に差が大きくなりその後小さくなり再び大きくなる傾向にある。

Mnの0.1%と0.5%はCoと同様の傾向にあるが1.0%においては675°Cで一旦差が大きくなりその後はアルミナの膨張率より小さくなる。

Vは温度上昇と共に膨張率の差が大きくなる傾向にある。尚温度と膨張率の関係を表3に、無着色アルミナに対する1%着色物の膨張率比較曲

線を図10~図14に示す。

表3 無着色アルミナに対する膨張率の比較

		膨張率の差が大		膨張率の差が小		1495°Cの膨張率 (%)
		温度 (°C)	膨張率 (%)	温度 (°C)	膨張率 (%)	
クロム	0.1%	1295	1.624			1.274
	0.5%	1315	2.041	1400	1.396	2.416
	1.0%	1285	1.003	1430	0.716	1.346
	5.0%	1315	3.455			2.098
コバルト	0.1%	1250	1.697	1445	0.480	1.257
	0.5%	1220	1.372	1390	0.425	1.157
	1.0%	1180	0.933	1370	0.304	0.855
	5.0%	1270	1.713			1.038
ニッケル	0.1%	1290	1.629	1445	0.642	1.371
	0.5%	1265	1.461	1365	1.391	2.125
	1.0%	1275	1.434	1355	1.338	2.202
	5.0%	1270	1.568	1435	0.709	1.692
マンガン	0.1%	1250	1.346	1395	1.094	1.259
	0.5%	1085	0.839	1340	-0.575	0.190
	5.0%	675	0.423	1355	-0.881	-0.231
バナジウム	0.1%	775	0.552	1015	0.320	0.885
	0.5%					4.289
	1.0%					7.243

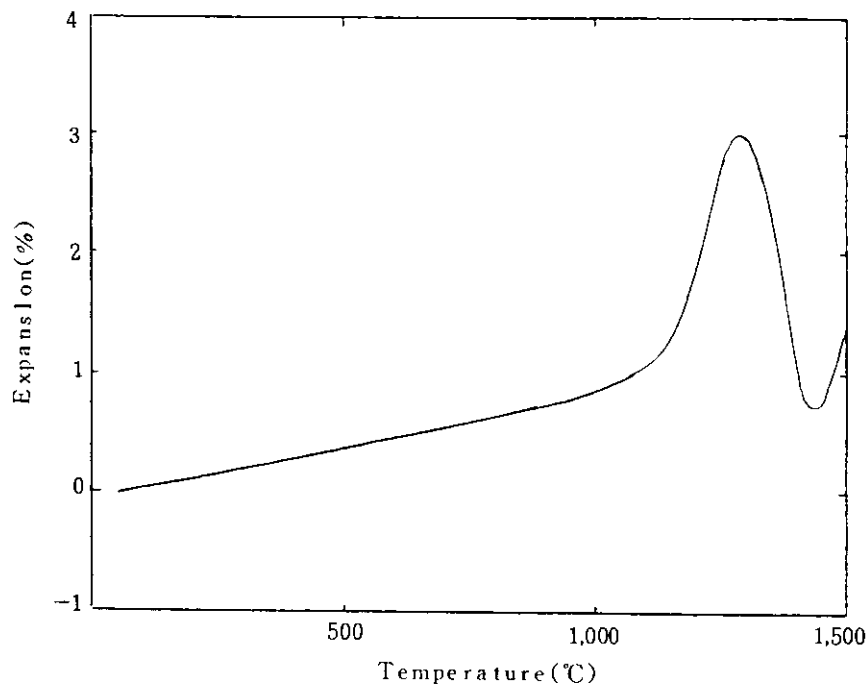


図10 無着色アルミナに対するクロム1%着色物の膨張差

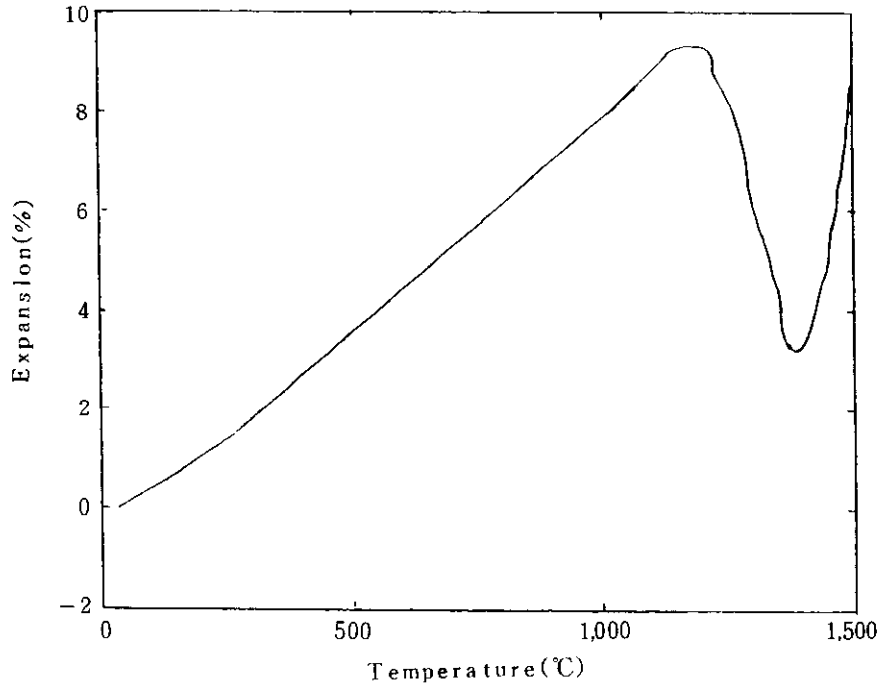


図11 無着色アルミナに対するコバルト1%着色物の膨張差

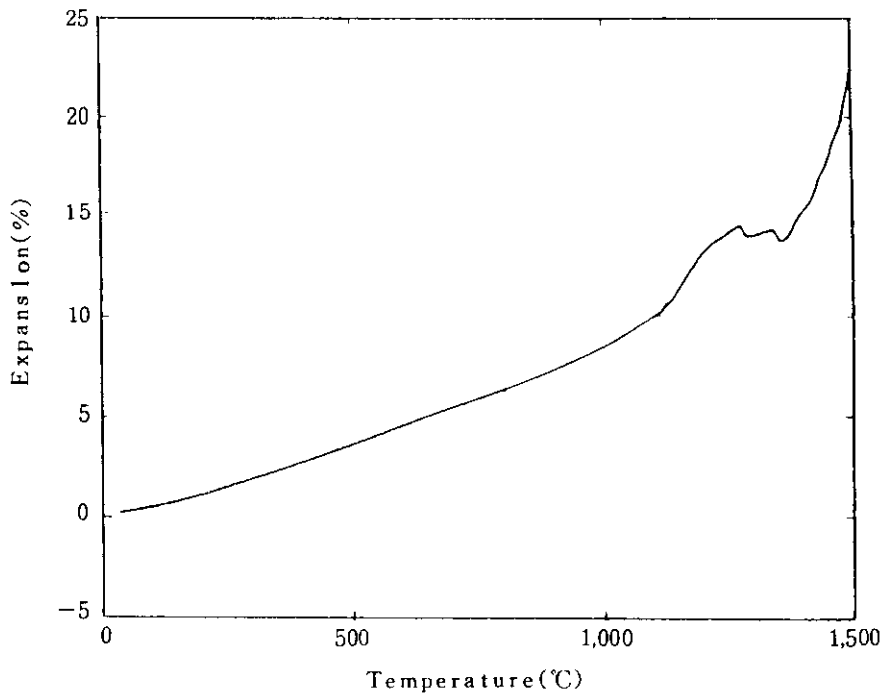


図12 無着色アルミナに対するニッケル1%着色物の膨張差

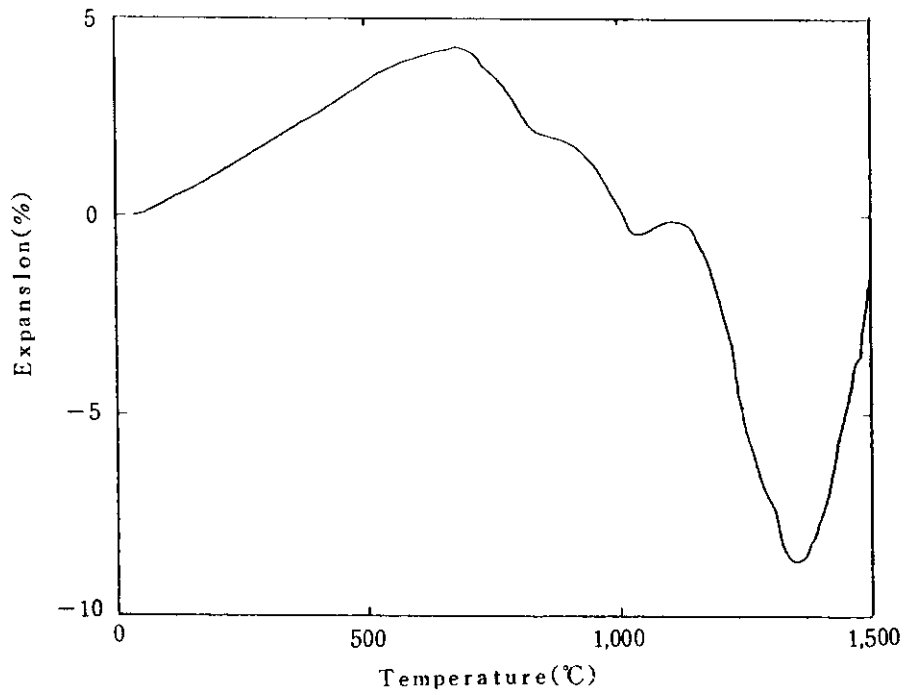


図13 無着色アルミナに対するマンガン1%着色物の膨張差

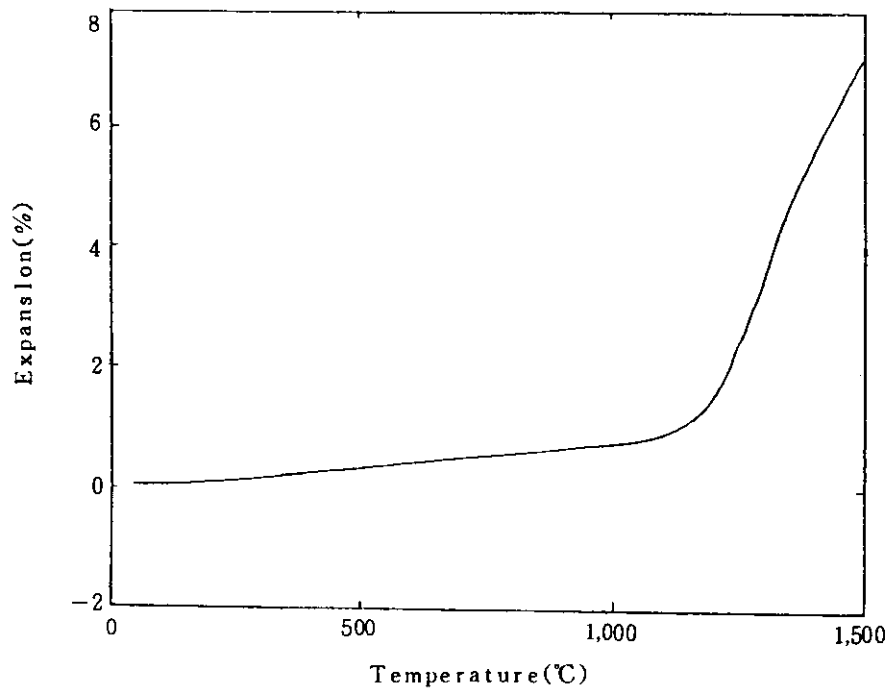


図14 無着色アルミナに対するバナジウム1%着色物の膨張差

4. おわりに

金属塩の濃度や金属塩の種類を変えアルミナ成形体を着色し各々の熱膨張率を測定した結果各金属の特性を知ることができた。各金属ごとに要約すると次のようになる。

- ・クロム：着色濃度が増すに従い膨張率、収縮を開始する温度共高くなり、無着色アルミナに対する膨張では1300℃前後で約1～3.5%の差を生じる。
- ・コバルト：着色濃度間での差は殆ど見られず、無着色アルミナに対する膨張率は約1.5～1.7%であった。
- ・ニッケル：着色濃度間での差は他の金属塩に比べ最も小さい。無着色アルミナに対する膨張率は約1.4～2%程度であった。

・マンガン：着色濃度を増すに従い膨張率に差を生じ収縮を開始する温度は濃度に反比例する。無着色アルミナに対する膨張率も1%着色物では-0.88%となる。

・バナジウム：着色濃度が増すに従い膨張率も大きくなり濃度間の差も大きい。又無着色アルミナに対する膨張率の差も大きく1%着色物では7%になる。

これらの結果からアルミナ成形体を金属塩等で着色する場合、低膨張率の金属と高膨張率の金属が近接しない様に、又着色金属の種類、濃度、着色面積等を充分考慮して彩色を施す必要がある。

今後更に着色金属の種類や発色の機構等についても検討して行く予定である。