

酸化系セラミックス粉末を添加した粘土焼成体の強度特性について

芳賀 武* 青木博夫** 宮尾芳一***

Mechanical Properties of Sintered Clay Containing Oxidize Ceramic Powders

Takeshi HAGA, Hiroo AOKI and Yoshikazu MIYAO

This study researched the bending strength of next 2step stage Shigaraki clays, the temporary sintered clay and the sintered clay of which were contained oxidize ceramic powders at a fixed rate. In the previous study, we used Al_2O_3 ceramic powders. But in this study, we used ZrO_2 ceramic powders. As the result, the temporary sintered clay declined the bending strength as we increased content of ZrO_2 . On the contrary, when the clay was sintered at $1230^\circ C$, the addition rate of ZrO_2 ceramic powders at 25wt% showed maximum the bending strength $\sigma = 66.5 [MPa]$ However, the increase of the bubble accompanied by the addition rate increase was observed.

キーワード：粘土焼成体，ジルコニア，アルミナ，強度

1. まえがき

構造用セラミックスは酸化物系と非酸化物系に分類されている。一般に、酸化物系セラミックスの構成原子は、イオン性にとんだ結合をしているため、原子の拡散が容易となり焼結し易い。一方非酸化物系セラミックスは、その構成原子が共有結合になるため焼結しにくい、機械的性質の優れたものが得られると、言われている^{1)~3)}。

代表的な酸化物系セラミックスであるアルミナは高強度（曲げ強度=400MPa）、高硬度（*モース硬度=9）、耐熱性（融点=2050℃）耐食性、耐磨耗性、光学的透明性、科学的安定性、電気絶縁性（抵抗率=1014Ωcm、禁制帯幅=9.5eV）、生体適合性等に優れ、古くから工業用材料として使用されてきている⁴⁾。特に、自動車用には耐熱性、絶縁性を利用したスパークプラグに広く使われている。

本研究において粘土へ添加する、酸化系セラミックスジルコニアは、高強度（曲げ強度=1200MPa）、硬度（*モース硬度6.5）、耐熱性（融点2677℃）で、常温での機械的強度と破壊靱性が大きく、耐磨耗性に優れている。また、熱膨張が金属に近いという特徴

がある。しかし、高温強度が期待できないことから室温付近での高強度、高靱性、高耐磨耗性、高耐食性等を利用した用途に限られ、例えばセラミックス製ハサミが実用化されている。

本研究では安価で豊富な資源である粘土に各種セラミックス粉末を添加することにより、環境的にも経済的にも良い粘土を主体としたセラミックス材料を作り、その強度特性を調査することを目的とした。

2. 試験片の作製方法と実験方法

試験片の作製方法と実験方法はつぎの手順で行った。

- ①信楽粘土の粉末を乳鉢ですり潰し、細かくなった粉末をガーゼに通して粒子の大きさを均一にする。
- ②その粉末に一定の割合ごとのジルコニア粉末を添加し、水とともに良く混ぜ合わせてポットミルへ入れる。添加率(wt%)を次に示す。
0,3,5,8,10,13,15,18,20,23,25,30,50
- ③ポットミルを約24時間回し、その後中身を平らな容器へ流し込んで160時間から240時間乾燥させる。
- ④乾燥した材料を(1)と同様の手順で細かくし、少量の水を加え良く手で混ぜ合わせる。その後、添加率ごとに粘土をビニル袋に入れ、濡らした新聞紙とともに密封し、160時間ほど材料を保持する。
- ⑤保持しておいた材料を再び軽く揉み直し、材料の中の空気を抜くとともに粘土を均一化する。

* 電子制御工学科教授

** 電気工学科教授

*** 機械工学科教授

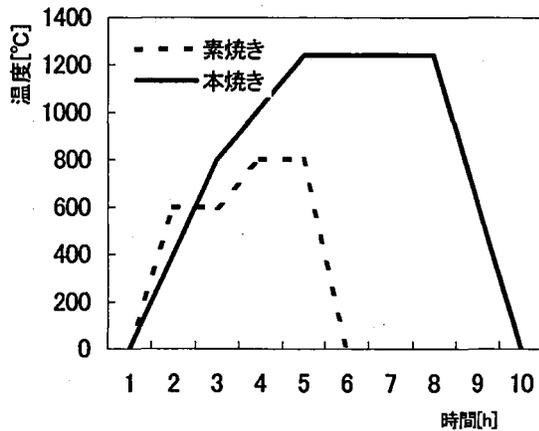


図1 焼結パターン

- ⑥ 適当な硬さになったところで試験片の形にし、室温で約 160 時間乾燥させる。乾燥後、素焼きと本焼きを行う。焼結パターンは図 1 に示す。素焼きではまず 1 時間かけて 600°C まで温度を上げ、それを 1 時間保持し、さらに 1 時間で 800°C にして、1 時間保持する。その後 1 時間で 0°C にする。また本焼きでは、2 時間かけて 800°C まで上げ、そのままもう 2 時間で 1230°C にし、それを 3 時間保持する。そして 2 時間かけて 0°C まで温度を下げる。
- ⑦ 試験片の幅と高さをそれぞれ各 4 箇所ノギスで測定し、平均を取って幅 W と高さ H を決定する。
- ⑧ 引張(圧縮)試験機に 3 点曲げ試験用の装置と試験片を取り付け圧縮速度 0.5 (mm/min) で試験片に荷重を加える。試験片が破断した時の最大荷重 P の値と⑦で求めた幅 W と高さ H の平均値を次式に代入して、曲げ強度を算出する。

$$\sigma = \frac{3Pl}{2WH^2} \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

P : 最大荷重 [N] W : 試験片の幅 [mm]

H : 試験片の高さ [mm] l : 支点間距離 [mm]

- ⑨ 試験片の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、倍率を 500, 1000, 1500, 2000 倍に設定して破断面の写真を撮影する。

・試験片の作成方法

本研究において最も大切なことは、一つ目に粘土の練り方である。これにより本焼き後の曲げ強度に大きな差が生じてしまう。そして、二つ目に試験片の作成方法である。

今回、2 種類の試験片作成法を試みた。一つは、試験片の大きさの型を作り、その中に粘土をはめ込むという作成方法である。この作成方法では一つ一つの試

験片の大きさが一定になるというメリットがある。しかし、粘土を型から取り出す時に、うまく取り出せない。また、最大の難点は時間がかかりすぎるということである。時間がかかってしまうと、粘土がどんどん乾燥してしまうので、型に入れるのが難しくなる。

そして、もう 1 つの作成方法は、鉄板や平らな木片の上に粘土をおき、へらで伸ばしてある程度の厚さになったら、カッターなどで切り、そのまま乾燥するまで待つという作成方法をとった。この作成方法では、時間が大幅に短縮できるが、粘土が含んでいる水分に気をつけなければならない。水分が無すぎても粘土はうまく伸びないし、逆に水分を含みすぎていると、粘土を乾燥しているときに試験片が割れてしまう。しかし、この方法が現時点で最も有効な試験片作成方法だと思われる。

3. 結果および考察

図 2, 図 3 は実験方法⑧の(1)式より求めた曲げ強度 (σ) をセラミックスの添加率により区別し、それぞれは 7 個の平均を表したものである。図 2 は、素焼きをした後の試験片を破断したときのものであり、図

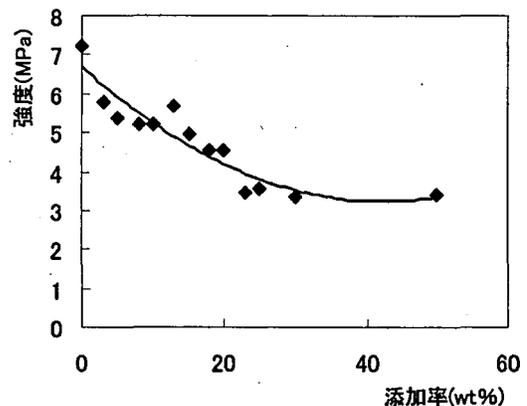


図2 添加率ごとの曲げ強度(素焼き)

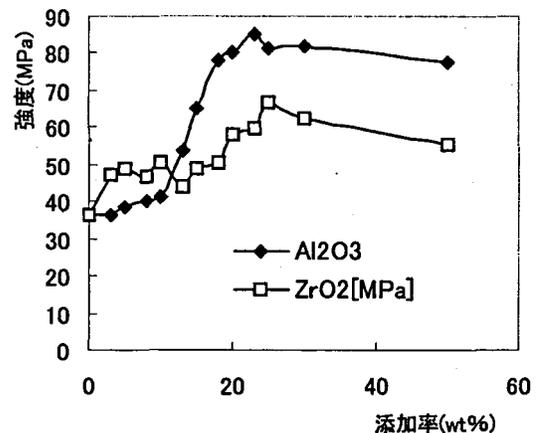


図3 添加率ごとの曲げ強度(本焼き)

3は、本焼きをした後の試験片を破断したときのものである。

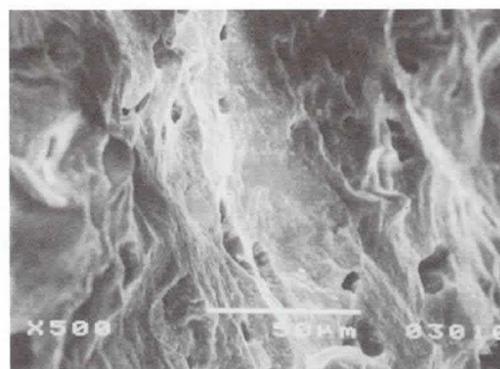
3-1 曲げ強度

図2のグラフから素焼きの場合、添加率増加に伴い強度が次第に低下している。これはあくまで素焼きというものが、粘土中の水分を十分に抜くために行う焼きであるからである。粘土は多少焼結しているが、ジルコニアはほとんど焼結していないために、このような結果に結びついたと考えられる。

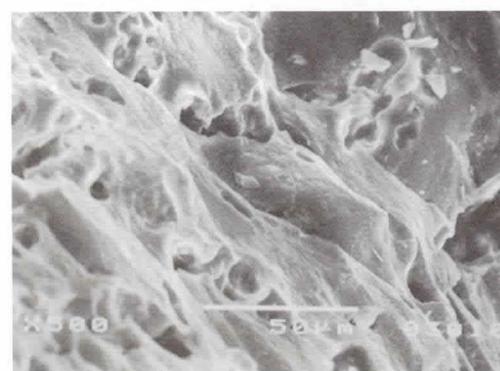
アルミナの場合、図3から分かるように添加率10%前後まで変化はあまりなく、その後13%~15%あたりから強度に著しく変化が現れ始め、20%~23%、25%と曲げ強度(σ)が頂点になり、その後は $\sigma=85[\text{MPa}]$ 前後で飽和している。このことから、10%以下のアルミナの添加ではあまり強度には変化がなく、20%付近でのアルミナの添加は材料に好影響を及ぼし強度は改善され、またそれ以上になるとあまりアルミナ添加の効果がないと考えられる。

本研究のジルコニアの場合、添加率3%で曲げ強度は $\sigma=10[\text{MPa}]$ も上がりその後18%前後までは飽和状態となり、そして20%~25%で強度に変化が現れ、 $\sigma_{\text{max}}=66.5[\text{MPa}]$ を示し、その後は低下している。また、アルミナと同様に20%付近でのジルコニアの添加は材料に好影響を及ぼし強度は改善され、またそれ以上になるとあまりアルミナ添加の効果がないと考えられる。

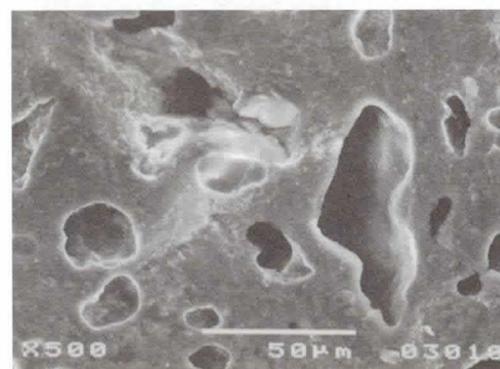
また、図2の素焼き後の曲げ強度は、添加率増加にともない少しずつではあるが低下している。これはアルミナからいえることだが、素焼きの場合焼結パターンの最高温度は 800°C であるため、セラミックスが十分に焼結しなかったためと考えられる。



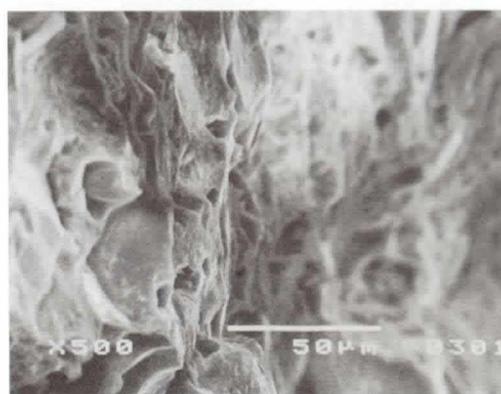
(b)20wt%



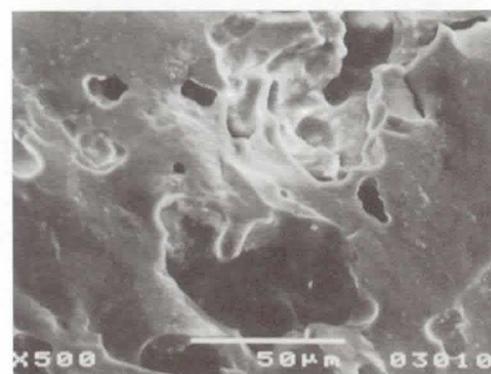
(c)15wt%



(d)10wt%



(a)25wt%



(e)5wt%

写真1 ジルコニアの添加率 (a)25wt% (b)20wt% (c)15wt% (d)10wt% (e)5wt%

3—2 SEM 写真

写真 1 はそれぞれ添加率 25%, 20%, 15%, 10%, 5% のもので、走査型電子顕微鏡を用いて、強度試験後のジルコニアの破断面を倍率 500 倍で撮影したもまた図 2 の素焼きの曲げ強度は、添加率増加にともない少しずつではあるが低下している。これはアルミナからもいえることだが、素焼きの場合焼結パターン の最高温度は 800°C であるため、セラミックスが十分に焼結しなかったためと考えられる。

4. 結論

以上の結果から次のような結論を得た。

(1) 図 3 においてジルコニアは、添加率 0% と最大値 25% の値を比較した結果、曲げ強度(σ)は約 1.84 倍になり、ジルコニアによる添加率増加にともない、強度改善は認められたと考えられる。

(2) アルミナとジルコニアの曲げ強度(σ)の結果を比較すると、ジルコニアの場合、低い添加率 10% までは値が大きくなっていった。また、高い添加率においてはアルミナほど値が増加していない。逆にアルミナの場合、低い添加率ではあまり大きな値を示していないが、10%以降から急激に値が増加している。しかしながら、ジルコニアは低い添加率、アルミナは高い添加率においてその強度に変化をもたらしていることが分かった。

(3) 破断面観察の結果、添加率が多くなるにしたがって気泡は小さくなっているのが確認できた。このことから、気泡は曲げ強度(σ)に大きな影響を及ぼすと考えられる。また、材料を良く混ぜ合わせることによって、材料中の空気をまったく抜くことは、難しいと思われる。また、注意点として、材料を混ぜ合わせたらただちに試験片を作成せずに室温に 160 時間ほど保持しておくことが重要である。その結果、材料に水分がよく馴染み、さらに混ぜ合わせることでより良く

材料の中の空気を抜く事ができ、試験の結果も正確になると思われる。

5. 今後の課題と展望

今回の研究は曲げ強度特性からの考察であるので、今後の課題としては、硬度引張強度、耐熱性、電気絶縁性、化学的安定性の面から検討、考察することが必要である。酸化系セラミックス粉末として、前研究⁵⁾ではアルミナ、本研究ではジルコニアを粘土焼成体へ添加したが、この 2 つとは異なった酸化系セラミックス粉末を添加することは、あまり現実的ではないと思われる。

本研究で粘土へ添加したジルコニアの耐熱性は 2677°C であり、前研究のアルミナは、耐熱性 2050°C である。このことから今後、焼結パターンの最高温度 1230°C からさらに温度を上げることにより曲げ強度が上がるということも考えられる。数パターンの焼結方法による粘土焼成体の機械的特性の相違から最適な焼結方法を検討したい。

上記のような課題から、更なる機械的特性の向上を期待したい。

参考文献

- 1) 澤岡昭, 西永項: 未来をひらくニューマテリアル, p.185 (1991 年)
- 2) 水田進, 河本邦仁: セラミック材料, p.14, p.28 (1986 年)
- 3) 一ノ瀬昇: ニューセラミックス, p.3 (1989 年)
- 4) 境野照雄: ニューセラミックスの世界, p.28 (1985 年)
- 5) 高杉優貴: 「Al₂O₃ セラミック粉末を添加した粘土焼成体の機械的特性について」, 平成 11 年度卒業研究論文