

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04753

研究課題名(和文)天草陶石を原料とするアルミナ強化磁器の強化メカニズムの解明と高強度化設計

研究課題名(英文)Strengthening of alumina-strengthened porcelain made of Amakusa clay

研究代表者

赤津 隆 (AKATSU, Takashi)

佐賀大学・芸術地域デザイン学部・教授

研究者番号：40231807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：アルミナ強化磁器の強度は、磁器マトリックスとアルミナ粒子の熱膨張率差に起因するプリストレスにより強度が向上するものの、それだけでは十分に強化分を説明できないことが明らかとなった。さらなる強度向上は、磁器焼成の冷却過程で生じる石英粒子の相転移に伴う亀裂発生を、アルミナ粒子添加が抑制するため、であることがわかった。マイクロメカニクス計算で推定したプリストレスと、ラマン分光の応力シフトから算出されたプリストレスが一致し、強化メカニズムの妥当性が定量的に検証できた。さらに、焼成変形が抑制されるように設計された磁器においても、残存アルミナ量によって強度が支配されていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミナ強化磁器の強化メカニズムを明らかにしたことにより、その強化メカニズムに基づいて新たな強化磁器を材料設計することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：We have revealed that strengthening of alumina strengthened porcelain is owing to, 1: Compressive prestress on porcelain matrix, and 2: Prevention of microcracking around quartz grains due to the addition of alumina particles with large thermal expansion coefficient. The validity of the prestress estimated with micromechanics calculation is confirmed by the prestress measurement with raman scattering spectroscopy. In the case of other porcelain containing alumina particles, the strength of porcelain is basically controlled by the amount of residual alumina particles in fired porcelain.

研究分野：セラミックス

キーワード：磁器 アルミナ 強度 応力 亀裂発生 焼成変形

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

陶磁器は、不均質なガラス質マトリックスに、溶けきれないで残った石英・クリストバライト結晶、晶出したムライト結晶、添加したアルミナ結晶などのセラミック結晶粒子と気泡などが分散した、非常に複雑な複合材料とみなすことができる。陶磁器の機械的強度に関する研究は、1900年初頭から行われているが、1946年に Austin ら (*J.Am.Ceram.Soc.*, 29, 341-354 (1946)) が原料中の石英粒子を α -アルミナ粒子で置換することで高強度化できることを発表して以来、碍子用など、磁器の強度向上を目的とした研究が多数行われた。当時、陶磁器の強度向上のメカニズムには、フェルトのように複雑に絡み合っているムライト針状結晶によるという考え、「ムライト説」と、ガラス質マトリックス中のセラミック結晶粒子周囲に発生する圧縮残留熱応力(図1)によるという考え、「pre-stress 説」が対立していた。1962年に山本 (*日経レビュー*, No.25, 17-22 (1962)) が、高強度磁器がクリストバライト質であることを明らかにしたことにより、「pre-stress 説」が有力なメカニズムとして認知されるようになった。

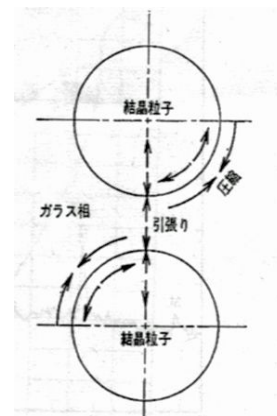


図1. アルミナ粒子周囲の pre-stress

注：クリストバライトは、同じ SiO_2 の多形である石英やトリジマイトと比較して、降温時の高温型 低温型の相転移に伴う体積収縮が大きい(図2の矢印)ので、ガラスマトリックスに大きな圧縮応力が残留すると考えられている。

その後、我が国においても、濱野ら (例えば、*J.Ceram.Soc.Japan*, 102, 665-669 (1996) など) や小林ら (例えば、*J.Ceram.Soc.Japan*, 111, 872-877 (2003) など) などによって、原料の微粒子化や化学組成の調整など、精力的な研究がなされた結果、通常の磁器素地の強度が、無釉で 60 ~ 90MPa であるのに対し、**250MPa 以上の強度**を有する強化磁器素地が作製できるようになった (連携研究者である蒲地伸明(佐賀県窯業技術センター)が「世界最強の磁器」(施釉で 350MPa) を 2016 年 12 月 21 日に発表 (<http://www.pref.saga.lg.jp/kiji00352487/index.html>))。

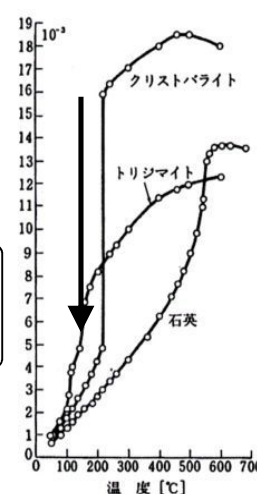


図2. SiO_2 系結晶の熱収縮曲線

これまでの学術的な強化磁器研究では、化学組成の調整や再現性確保の容易さから、主に配合陶土 (可塑性原料であるカオリン、非可塑性原料である石英、高温で溶解してガラス質を形成する長石などを適当な割合で配合してつくる陶土) が原料として用いられてきた。しかし、肥前地域 (佐賀県、長崎県) で生産される磁器は、配合陶土が多く用いられる他地域の磁器 (美濃焼、九谷焼など) とは異なり、天然原料である**天草陶石** (図3) が**主原料**として用いられている。したがって、厳密に言えば、これまでの強化磁器の強度向上に対する考え方 (例えば、pre-stress 説) が、肥前磁器に対してそのまま当てはまるかどうかは、現実に強化磁器が作製できる事実 (例えば、上述した「世界最強の磁器」) はあるが、学術的には必ずしも明らかではない。



図3. 採掘された天草陶石

さらに、肝心の強化メカニズムである「pre-stress 説」は、配合陶土を原料とする磁器においても、定量的な検討はこれまでなされておらず、強度向上に対する考察においては、「こういう組織・組成なら、大きな圧縮応力がガラス質マトリックスに残留するだろうから、強度が向上したのだろう」といった

推測の域から出ることができていない。つまり、「強化磁器はなぜ強いのか？」の問いに対する答えはまだ明らかではない。そのため、磁器の強度向上に対する多くの取り組みは、現状でも経験・ノウハウに頼った手探り状態にある。

2. 研究の目的

肥前磁器において飛躍的な強度向上のブレークスルーを実現するためには、先ず、どのようなメカニズムによって強度向上が実現するのか、といった**基礎的で学術的な研究が必要不可欠**である。本研究では、天草陶石を原料とするアルミナ強化磁器において、「pre-stress 説」による強度向上を定量的に検証する（**pre-stress を実測する**）ことを通して、強化メカニズムを理解・把握し、それに基づいた材料設計により、肥前磁器の飛躍的な強度向上を目指すことを目的とする。



図4. 業務用洋食器として用いられる肥前磁器

このような強化磁器に対する学術的アプローチ（pre-stress 説の実証とそれに基づく材料設計）は、これまで行われてこなかった独自のものであり、先進複合材料のような強化メカニズムに基づいた材料設計の発想を、経験・ノウハウ・勘に頼ってきた強化磁器の開発に取り込むことにより、より高性能な強化磁器を、効率よく開発することが可能になる。このことにより、飛躍的に強度向上した肥前磁器は、業務用食器（図4）に限らず、比較的高い強度と信頼性が要求される工業的な用途展開も視野に入れることができるので、地域創生・地域活性化に貢献できると考えられる。

3. 研究の方法

本研究は、「プリストレス説が本当に正しいのか？」を確かめることからスタートした。そのためには、プリストレスを変化させて、それに対応して強化磁器の強度が変化するか、どうかを確かめる必要がある。コーディエライトが結晶化しないように、アルミナ強化磁器の原料にタルク（滑石）を微量添加することで磁器マトリックスの熱収縮量を変化させた（このとき、天草磁器土：（益田長石+タルク）= 6:1 となるように調整した）。タルク添加量によって強度がどのように変化するかを調査し、プリストレスが強度に及ぼす影響を考察した。

4. 研究成果

図5（アルミナ無添加磁器の熱膨張・収縮曲線）に示すように、タルク添加量が 0.1mass% までは熱収縮量は増加する（ Mg^{2+} による SiO_4 四面体ネットワークの切断）が、それ以上の添加では熱収縮量は減少する（促進された石英の溶解によるガラス相の増加）という、一見奇妙な変化を示すことがわかった。一方、磁器の強度はタルク添加によって図6のように変化する。タルク添加による熱収縮量の変化（図5）と強度変化（図6）は対応するのであろうか？それを確認するため、アルミナ添加による強度向上分 $\Delta\sigma$ をミスフィットひずみ $\Delta\varepsilon$ に対してプロットしてみた（図7）。問題となるのは、冷却過程において $\Delta\varepsilon$ が何°Cから発生するか？がハッキリしないことである。図5の冷却曲線において、マイクロクラック（微小亀裂）発生・進展によると思われる段差が 700°C 付近で明確に観察されることから、 $\Delta\varepsilon$ 発生温度は少なくとも

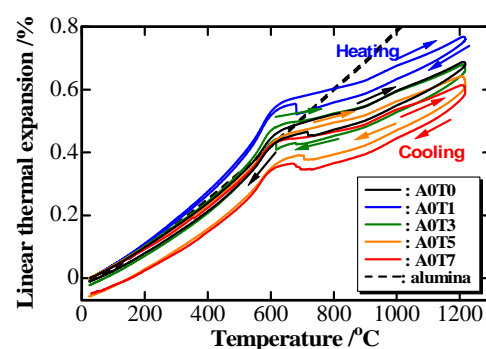


図5. アルミナ無添加磁器の熱膨張・収縮曲線
 A_xT_y : x は添加したアルミナの mass%、
 y は添加したタルクの mass% の 1/10

700°C 付近で発生すると思われる段差が 700°C 付近で明確に観察されることから、 $\Delta\varepsilon$ 発生温度は少なくとも

700°C以上である。本研究では、図 5 において、ガラス転移による屈曲と思われる現象がおよそ 850°Cに微かに見て取れることから、 $\Delta\varepsilon$ 発生温度を 850°Cとして $\Delta\varepsilon$ を見積もった。その結果（図 7）、 $\Delta\varepsilon$ の増加とともに $\Delta\sigma$ が増加することから、タルク添加による熱収縮量の変化が強度変化をもたらすことが明らかとなった。 $\Delta\varepsilon$ が見積もられると、マイクロメカニクス計算により、プリストレスが推定できる。その結果を図 7 の実線（黒はアルミナ 15mass% 添加、赤がアルミナ 30mass% 添加に対応）で示した。 $\Delta\sigma$ の $\Delta\varepsilon$ 依存性とアルミナ添加量依存性が非常によく表現されていることから、アルミナ強化磁器の強度向上は主にプリストレスによってもたらされていることが明らかとなった。しかし、特にアルミナ 30mass% 添加磁器の強度において、推定したプリストレス（実線）は実際の $\Delta\sigma$ （プロット）より小さい。このことは、プリストレスだけでは、アルミナ強化磁器の強度向上は説明しきれていないことを意味している。

プリストレスに重畳する強化メカニズムは一体何なのか？ここで、図 5 に振り返ってみる。冷却曲線の 700°C付近に段差が見て取れるが、これは多数のマイクロクラックの発生・開口によるものであると考えられる。マイクロクラックは主に石英粒子周囲に発生するが、 β -石英がこの温度付近でほとんどゼロに近い熱収縮を示すため、石英粒子周囲のガラス相に引張応力が作用することで発生する。図 8 に示すように、アルミナを添加すると、段差が発生する温度が低下する、もしくは段差そのものが消失することがわかった。このことは、熱収縮の大きなアルミナ粒子添加がガラス相の引張応力を減少させたことを意味する。つまり、アルミナ粒子添加がマイクロクラック発生・進展を抑制することによって、プリストレス以上の強度向上をもたらしたことが明らかとなった。ちなみに、アルミナ無添加磁器の潜在亀裂サイズは強度と破壊靱性から 37 μm と見積もられるが、アルミナ 15mass% 添加では 3.0 μm 、アルミナ 30mass% 添加では 10.5 μm 、潜在亀裂サイズが減少すれば（クラック進展が抑制されれば）、図 7 における推定したプリストレス（実

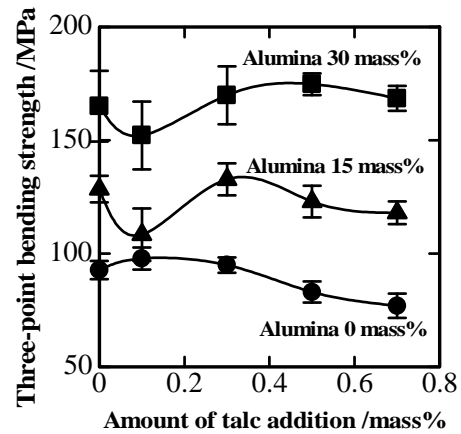


図 6 . 磁器の強度のタルク添加量依存性

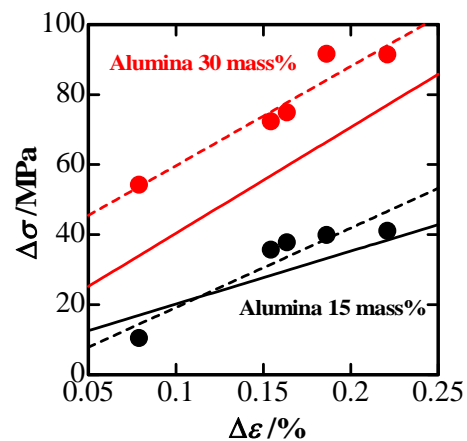


図 7 . アルミナ添加による磁器の強度向上 D_s とアルミナ粒子と磁器マトリックスのミスマッチひずみ D_e の関係

D_e は 850 から 35 への冷却過程で生じるとして算出した。

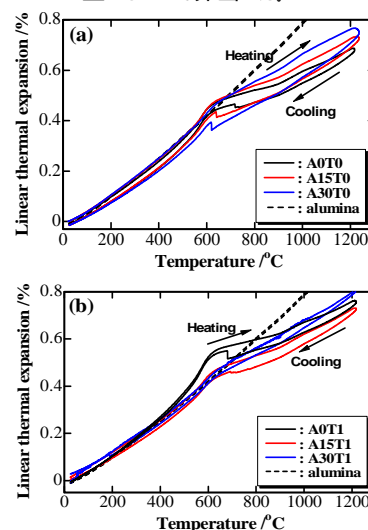


図 8 . アルミナ強化磁器の熱膨張・収縮曲線

- (a) : 収縮曲線上の段差が生じる温度が低下、
- (b) : 収縮曲線上の段差が消失

AxTy: x は添加したアルミナの mass%、
y は添加したタルクの mass% の 1/10

線)と実際の $\Delta\sigma$ (プロット)の差は解消される。さらに、高強度のデータほどワイブル係数が大きくなる(データの信頼性が高くなる)傾向が認められたが、これもアルミナ粒子添加によってマイクロクラック発生・進展が抑制されたことで説明できる。

アルミナ粒子添加によるプリストレス発生とマイクロクラッキング抑制がアルミナ強化磁器の強化メカニズムであるということを実験で定量的に証明した。それでは、他の強化メカニズムは強度向上に貢献しないのであろうか? 先ず、ムライト結晶化が強度に及ぼす影響であるが、タルク添加量を変化させても、アルミナ粒子添加量を変化させても、磁器全体に占めるムライト結晶の割合はほぼ同じであることをX線回折により明らかにした。このことは、ムライト結晶化ではタルク添加やアルミナ粒子添加による強度変化を説明できないことを意味する。走査型電子顕微鏡観察により、アルミナ粒子添加量を増加させても磁器の組織が顕著には微細化しないことが明確になり、組織微細化もアルミナ強化磁器の強度向上を基本的に説明できないことがわかった。最後に、アルミナ/磁器素地の弾性率差によるアルミナ粒子への応力伝達が強度に及ぼす影響をマイクロメカニクス計算で推定したところ、強度向上の約10%に過ぎないことが明らかとなった。

本研究の取り組みによって、長年の謎であった「アルミナ強化磁器はなぜ強いのか?」という疑問を定量的に明らかにすることができた。端的に言えば、熱膨張率の大きな粒子添加によって、圧縮のプリストレスが磁器マトリックスに作用する、石英粒子周囲のマイクロクラックの発生・進展を抑制する、ことが原因である。この知見を基に、新しい強化磁器の材料設計を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takashi AKATSU, Masashi UNNO and Tomotsumi FUJISAWA	4. 巻 in press
2. 論文標題 Prestress in alumina-strengthened porcelain as estimated with Raman scattering spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takashi AKATSU, Dong HAO, Anna HUBAREVICH and Katsumi YOSHIDA	4. 巻 129
2. 論文標題 Flexural strength of alumina-strengthened porcelain with both small water absorption and small pyroplastic deformation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 195-199
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takashi AKATSU, Miho TOMIYASU, Takahito SHINGAE and Nobuaki KAMOCHI	4. 巻 128
2. 論文標題 Strengthening in porcelain reinforced with alumina particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1045-1054
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 HAO Dong, AKATSU Takashi, KAMOCHI Nobuaki	4. 巻 128
2. 論文標題 Evaluation of the water absorption and pyroplastic deformation of alumina-strengthened porcelain with talc-addition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 194 ~ 200
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.19211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 赤津 隆、蒲地伸明
2. 発表標題 アルミナ強化磁器はなぜ強いのか？
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤津 隆、蒲地伸明
2. 発表標題 アルミナ強化磁器の強化機構
3. 学会等名 日本機械学会 2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 AKATSU, Takashi, HAO, Dong, KAMOCHI Nobuaki
2. 発表標題 Suppression of the pyroplastic deformation of alumina-strengthened porcelain with talc addition
3. 学会等名 The 11th Asian Ceramic Materials Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 HAO, Dong, AKATSU, Takashi, KAMOCHI Nobuaki
2. 発表標題 Exploring the influence of talc on the water absorption and pyroplastic deformation of alumina strengthened porcelain
3. 学会等名 The 13th pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------