

無焼成セラミックスの強度に及ぼす気孔率の影響

井上幸司*, 富村哲也*, 谷澤之彦**

Effect of Porosity on Strength Property of the Non-Fired Ceramics

Koji INOUE, Tetsuya TOMIMURA and Yukihiko TANIZAWA

Various methods such as the addition of liquid phase additive agents, hot-press sintering, spark plasma sintering and microwave sintering have been proposed for reducing the sintering temperature. However, these methods have not resulted in sufficiently low sintering temperatures. In a response to the situation, recently, the development of non-fired ceramics with mechanical strength comparable to that of conventional ceramics fired at high temperatures is urgently needed as a countermeasure against global warming. In this report, fabrication of non-fired ceramics and the effect of Cellulose Nanofiber (CNF) additive and the porosity on the strength were investigated. It was found that the timing of adding CNF to the non-fired ceramics affected the porosity, and the strength of the non-fired ceramics depended on the porosity.

Keywords: Non-firing, Ceramic, Cellulose Nanofiber, Strength, Porosity

1. はじめに

現在、陶磁器業界を中心に、タイル、衛生陶器、食器、瓦、磚子、珫瑯などのセラミックス製品は我々の生活に広く普及したものの、プラスチックや金属製品の普及により、企業間で商品は次第にコモディティ化され、国内での陶磁器業界の市場規模は縮小傾向である^{1,2)}。また、セラミックスの製造には 800~1,200 °C という高温での焼成が必須であり、多くのエネルギーが消費されており、エネルギー資源やコスト、さらにはカーボンニュートラルの観点で焼成プロセスに変革が求められている。そこで、無焼成でセラミックスを製造できるようになれば、焼成工程に要する多くのエネルギーを削減することができる³⁻¹²⁾。それだけでなく、木材・樹脂・アルミニウム等の異材料とのハイブリッド化が可能となり、耐久性・意匠性・機能性を付与できれば商品の差別化を図ることも可能となる。

このように、焼成工程ゆえに不可能であった木材・樹脂等の「可燃物の付与」が可能となり、多くの意匠材（低温熔融金属や有機系加飾材）や機能材（断熱材や発光材、蓄光材等）を、単一で、あるいは複合・積層して活用できるようになり、これまでにない製品価値の提供が可能となる。

本研究では、セラミックスタイルや衛生陶器などの素地の無焼成化技術の実用化を目指して、無機材料で一般的な酸化ケイ素（シリカ）を主成分とする無焼成セラミックス材料を作製し、強度特性に及ぼす気孔率の影響について評価したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

原料として無焼成で硬化できるセラミック粉末（合同会社 F-Plan 製：“無焼成セラミックス”と称する）を用いた。予備調査として組成を粉末 X 線回折により同定したところ、図 1 の結果のとおりシリカが主成分であった。

* エネルギー技術研究課

** ものづくり研究課

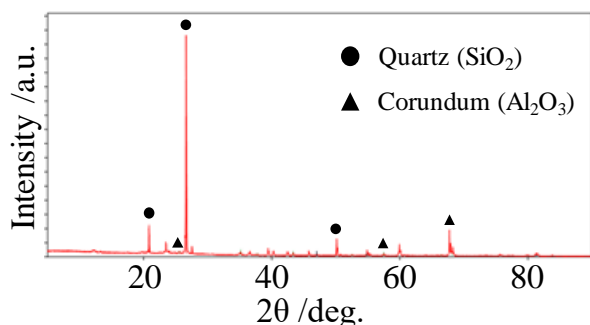


図 1 無焼成セラミックスの粉末 XRD パターン

遊星ボールミル（フリッチェ製 P-6）を使って 300 rpm で 30 分粉碎処理を施した無焼成セラミックス粉末に所定のアルカリ溶液（水酸化カリウム水溶液：0.1 N）、セルロースナノファイバー（第一工業製薬（株）製 TEMPO 酸化 CNF（固形分 2.1 wt%）、以下 CNF と表記する）および蒸留水を添加し十分に均一混練することで原料を調製し、所定サイズの型に振動機で振動を加えながら流し込み、室温で 30 分、60 °C で 2 時間、80 °C で 8 時間の順で乾燥し、型から離型することでサンプルを作製した。なお、作製フローは図 2 のとおりであり、無焼成セラミックスに CNF を混合する異なるタイミングで以下の二つのパターンを検討した。

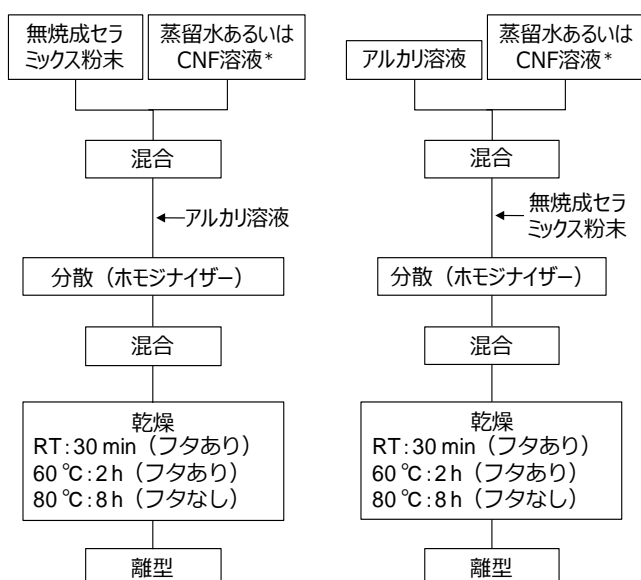


図 2 無焼成セラミックスの作製フロー
（左：パターン A 右：パターン B）

- ・ パターン A：無焼成セラミックス粉末に蒸留水または CNF 溶液を混合してから乾燥、アルカリ溶液の混合、乾燥、離型の順に進めるものであり、端的には、無焼成セラミックスと CNF 溶液を混合してからアルカリ溶液を混合するもの。
- ・ パターン B：アルカリ溶液と蒸留水または CNF 溶液を混合してから、分散、無焼成セラミックス粉末の混合、乾燥、離型、の順に進めるものであり、端的には、アルカリ溶液と CNF 溶液を混合してから無焼成セラミックスを混合するもの。

なお、あらかじめ CNF 固形分が 0.25 wt% および 0.5 wt% になるように蒸留水を添加し、ホモジナイザーを用いて分散した溶液（ただし、CNF 0wt% は CNF が無添加の蒸留水）とした。

また、CNF の分散は攪拌機（ホモジナイザー：IKA 社製 ULTRA-TURRAX T 25 basic）を用いて、CNF 固形分が 0.25 wt% および 0.5 wt% になるよう蒸留水で調製（30 mL）し、ホモジナイザーで回転速度：8000 rpm で 10 分間攪拌した後、脱泡のため、1 時間安静にすることで CNF 溶液とした（外観写真：図 3 参照）。



図 3 ホモジナイザーによる分散およびアルカリ添加後の CNF 溶液の外観写真
（左：分散直後、中央：分散後 1 h 安静後、右：分散後 1 h 安静後にアルカリ溶液を添加した後（パターン B））

なお、CNF 固形分が 0 wt% の場合は蒸留水のみであるが、本報告では CNF の組成に注目して分かり易く整理できるように、CNF 0 wt% と表記した。

2.2 微構造観察

2.1 節で試作したサンプルの破断面について、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製 JSM-6510M）により SEM 観察を行い、微構造を観察した。

2.3 3点曲げ強度試験および気孔率測定

3点曲げ強度試験および気孔率測定の試験片として精密カッターにより4 mm × 3 mm × 40 mmのサイズで10個切り出し、気孔率はアルキメデス法により測定した。

次に、3点曲げ強度試験は図4に示すとおり、強度試験機((株)島津製作所製 AG-100 kN Xplus)を用いて試験速度:0.5 mm/min, ロードセル:5 kNの条件で3点曲げ試験を行った。

なお、3点曲げ強度試験は、JIS R1601に準じて実施した。

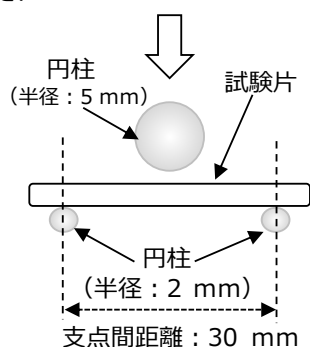


図4 3点曲げ強度試験条件(JIS R1601に準ずる)
* 試験片の長さ:40 mm, 幅:4 mm, 厚さ:3 mm

3. 結果と考察

3.1 サンプルの外観

パターンAおよびBのそれぞれで作製したサンプル(CNF 0.5 wt%)の外観写真を図5に示す。

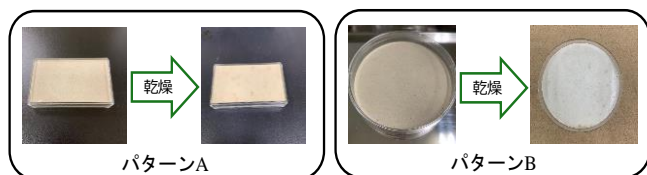


図5 異なる作製フローでのサンプル(CNF 0.5 wt%)の外観写真(左:パターンA 右:パターンB)

パターンAでは乾燥後のサンプル表面の色に変化はなかったが、パターンBではサンプルの色が白く変色した。これらは、パターンAにおいて、CNF溶液は先に無焼成セラミックス粉末と反応することで化学的に安定化されたため、変性しづらかったものと考えられる。一方で、パターンBにおいて、CNF溶液は無焼成セラミックスと安定化する前にアルカリ溶液に晒されることで、CNFが変性し変色したものと考えられる。

また、パターンAではサンプルが型に貼りついて離型が困難なほど、乾燥による収縮は観察されなかった。パターンBでは乾燥による収縮が観察され、離型が容易であり、表面が緻密であった。なお、得られたサンプルから試験片を切り出すことから、容器の違いによるサンプルの差異は見られなかった。

3.2 微構造観察

パターンAおよびBでCNFの添加量を変えて作製したサンプル(1)パターンA CNF 0 wt%, (2)パターンA CNF 0.25 wt%, (3)パターンA CNF 0.5 wt%, (4)パターンB CNF 0 wt%, (5)パターンB CNF 0.25 wt%, (6)パターンB CNF 0.5 wt%のそれぞれについて、破断面のSEM写真を図6に示す。(4)パターンB CNF 0 wt%が最も緻密で、(5)パターンB CNF 0.25 wt%, (1)パターンA CNF 0 wt%, (2)パターンA CNF 0.25 wt%, (3)パターンA CNF 0.5 wt%, (6)パターンB CNF 0.5 wt%の順で気孔が多く観察された。パターンAでは、無焼成セラミック粉末とCNF溶液の混合体に生じた空隙が、アルカリ溶液との混合後も試料内に残留した状態で乾燥・固化したことでサンプル中に気孔として残留したものと考えられる。

また、パターンBでは、乾燥時に収縮したことから、試料内の水分が揮発して緻密になったと推測される。しかし、パターンBでCNFを添加した際は、CNFの変性により空隙が発生し気孔としてサンプル中に残留した。このことは、CNFを添加しない場合、パターンA CNF 0 wt%では蒸留水が無焼成セラミックス粉末とアルカリ溶液との反応を阻害したことで、気孔がサンプル中に残留し、緻密化が進まなかったものと考えられる。それに対して、パターンB CNF 0 wt%ではホモジナイザーによって無焼成セラミックス粉末とアルカリ溶液がよく分散されて反応が促進したことで組織が緻密になったものと考えられる。

次に、CNFを添加した場合は、パターンBではパターンAよりも気孔に加えて粒界状の構造が観察された。これは、CNF溶液が無焼成セラミック粉末の固化に作用する前に、アルカリ溶液と反応し分解され、さらにそれが乾燥工程で揮発することで、粒界状の構造が観察されたものと考えられる。

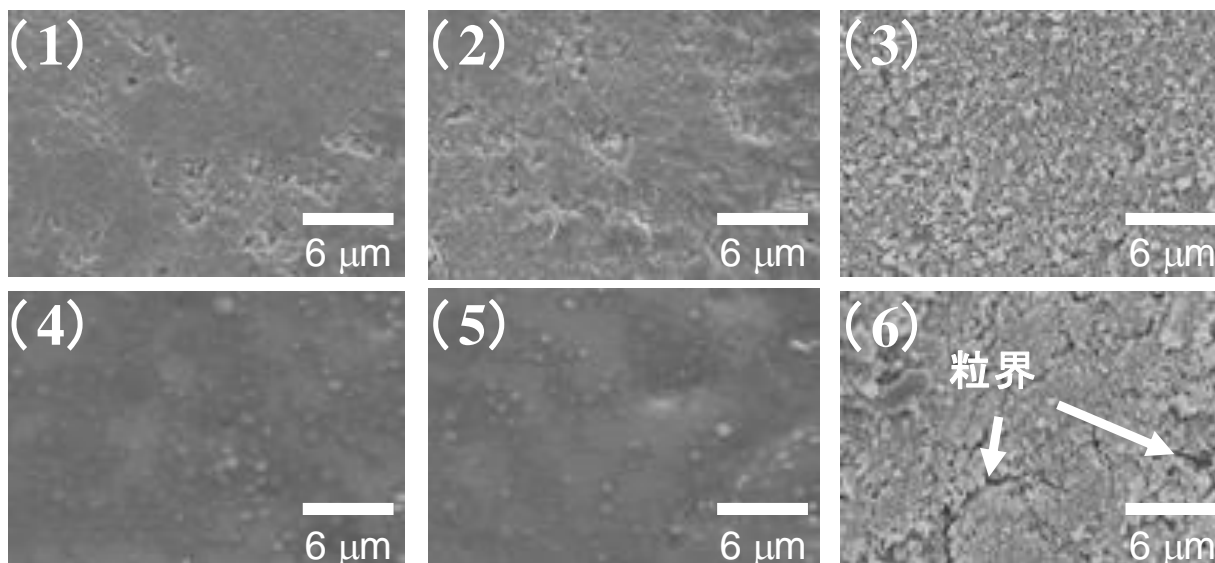


図 6 サンプルを破断した面の SEM 写真 ((1) パターン A CNF 0 wt%, (2) パターン A CNF 0.25 wt%, (3) パターン A CNF 0.5 wt%, (4) パターン B CNF 0 wt%, (5) パターン B CNF 0.25 wt% , (6) パターン B CNF 0.5 wt%)

3.3 3点曲げ強度および気孔率

3点曲げ強度試験結果を図 7 および表 1 に示す。

パターン A で作製したサンプルでは、CNF 無添加の試料では 3点曲げ強度が 8.71 MPa であり、CNF の添加量が増えるほどわずかであるが強度が低下し、CNF を 0.5 wt% 添加した試料の 3点曲げ強度では 6.89 MPa になった。図 6 で観察されたとおり、パターン A では内部の気孔が強度を低下させたものと考えられる。パターン B では、CNF 0 wt% の試料では 3点曲げ強度が 17.80 MPa であり、今回のサンプルの中では顕著に大きな値を示した。

また、CNF の添加量が増えるほど強度は低下し、CNF を 0.5 wt% 添加した試料の 3点曲げ強度では 4.20 MPa になった。これは、セラミックス材料において一般的に、気孔は荷重が加わっている部分の断面積を減少させるばかりでなく、応力集中をさせる原因として働くことから、強度が減少する重要な要因であり、強度は実験的に気孔率に対してほぼ指数関数的に減少すると言われて¹³⁾。具体的に、強度と気孔率との関係は、Ryskewitsch らが以下の式(1)を提唱している¹⁴⁾。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP)$$

σ : 強度 σ_0 : 気孔率 0 % での強度 (1)

n : 4 から 7 の自然数 P : 気孔体積分率

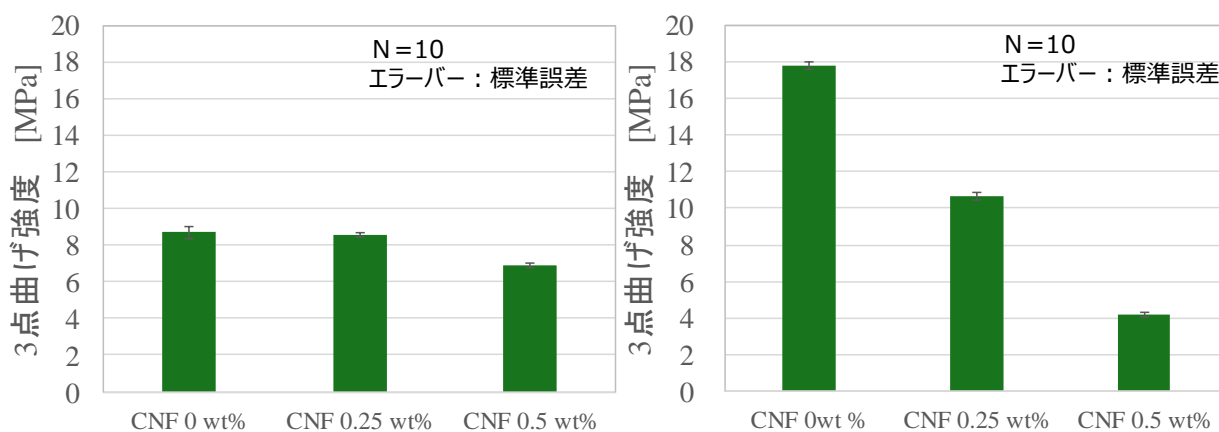


図 7 3点曲げ強度試験の結果 (左 : パターン A 右 : パターン B)

表 1 各サンプルの 3 点曲げ強度と気孔率との関係

パターン	CNF添加量 /wt%	気孔率(P) /体積分率	SEM番号 (図6参照)	3点曲げ強度 (σ^{*1})/MPa	3点曲げ強度 (σ_0^{*2})/MPa
A	0.00	0.220	(1)	8.71	32.61
	0.25	0.224	(2)	8.53	32.71
	0.50	0.260	(3)	6.89	32.79
B	0.00	0.101	(4)	17.80	32.63
	0.25	0.186	(5)	10.70	32.57
	0.50	0.341	(6)	4.20	32.49

* 1 : 3 点曲げ強度の実験値

* 2 : (1) 式で気孔率が 0 % の時 (P=0) の 3 点曲げ強度の理論

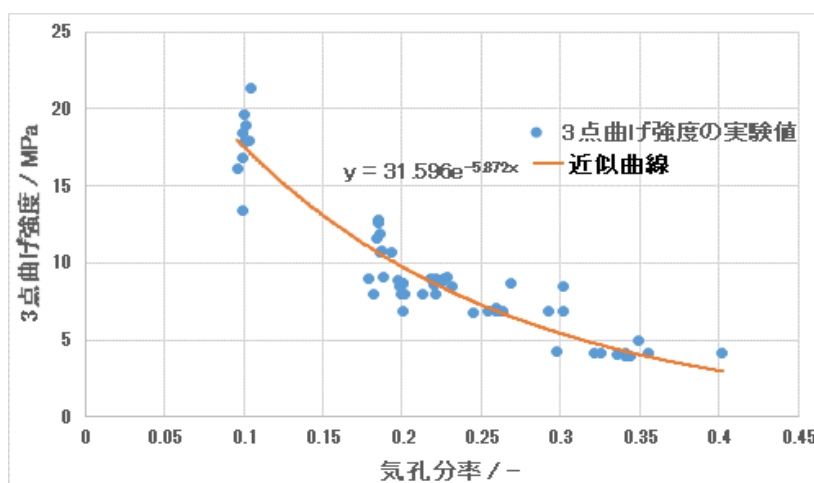


図 8 気孔分率に対する 3 点曲げ強度試験の変化

式 (1) には製法や組成比を表すパラメータがないことから、作製条件に関わらず全てのデータを用い、式 (1) を近似モデルとし、 P を説明変数、 σ を目的変数、 n と P を係数として最小二乗法で近似した。横軸：気孔分率、縦軸：3 点曲げ強度とし、全ての強度データと算出した近似曲線を図 8 に示す。

図 8 より $\sigma_0=31.596$ および $n = 5.872$ となった。よって、本研究で使用した無焼成セラミックス単味で気孔率が 0 % の場合の理論強度は、約 32 MPa であると推察することができた。

また、Ryskewitsch らが提唱した、無機物のとき $n = 6$ となることに合致した。この関係式から例えば、約 10 % ($P=0.1$) の気孔率を有する材料は気孔がない材料の強度のほぼ半分にまで減少すると言え、強度は図 6 に示す気孔を含む微構造と強く相関することがわかった。

次に、CNF を添加した場合に強度が低下した理由は次のとおり考えられる。パターン A は、図 6 の微構造写真で CNF が観察されなかったことから、マトリックスである無焼成セラミックス粉末の粒径に対して CNF の長さが短すぎたと考えられる。すなわち一般に、ファイバーによる強度向上を図るにはマトリックスの粒径とファイバー長さとの適当なスケール制御が必要とされている¹⁵⁾。

しかるに、本実験では無焼成セラミックス粉末の粒径に対して CNF の長さは短すぎであり、ファイバーによる強度向上に繋がらなかったものと考えられる。また、パターン B は、図 3 のとおり、アルカリ溶液と CNF を混合して 45 °C で放置したところ、体色が黄色に変化したことから、CNF が変性し CNF の効果を発揮できなかったものと推測される。

4. まとめ

本研究では、無焼成セラミックスの作製において、2種類のCNF添加方法を検証し、試料の3点曲げ強度の変化について評価した。パターンAおよびBともに、CNFの添加量が増えるほど強度が低下した。パターンAでは内部に気孔が多く存在したことで、気孔率が大きくなるほど強度が低下した。

また、パターンBでは、CNF無添加の試料で3点曲げ強度が最大(17.80MPa)を示したが、アルカリ溶液によりCNFが変性し、乾燥により気孔がより成長した粒界状の構造となり、強度が低下することがわかった。

そして、気孔率と強度との近似曲線から、本研究で使用した無焼成セラミックスの気孔率が仮に0%であった場合、理論強度は約32MPaと推測できた。

以上のことから、無焼成セラミックスの作製では、乾燥およびアルカリ溶液が無焼成セラミック粉末の固化に作用し、無焼成セラミック粉末にアルカリ溶液を添加するタイミングが試料の強度に影響することがわかった。また、本研究ではCNFによる強度向上を期待したものの、強度が低下する結果となったが、無焼成セラミック粉末の粒径をコントロールすることでCNFの長所(ファイバーによる強度向上)を活かすことができるものと推測される。

謝辞

本報告の一部は、内藤 拓真 氏(令和5年度工業研究所エネルギー技術研究課に配属)の助言を得て執筆された。ここに謝辞を述べます。

参考文献

- 1) 経済産業省生産動態統計 : <http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html#menu10>
- 2) 経済産業省工業統計調査 : <<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kougyo/index.html>>
- 3) H.T. Thi Thu et al.: "An advanced fabrication route for alkali silicate glass by non-firing process". *Advanced Powder Tech.*, 25, p360–364 (2014)
- 4) H. R.-Khosroshahi(Sena) et al.: "High strength non-firing ceramics by mechanochemical treatment". *Advanced Powder Tech.*, in press
- 5) Y. Nakashima et al.: "Non-firing ceramics: Activation of silica powder surface by a planetary ball milling". *Advanced Powder Tech.*, 29, p1900–1903 (2018)
- 6) Y. Nakashima et al.: "Non-firing ceramics: Activation of silica powder surface by a planetary ball milling". *Advanced Powder Tech.*, 30, p461–465 (2019)
- 7) Y. Nakashima et al.: "Non-firing ceramics: Effect of adsorbed water on surface activation of silica powder via ball milling treatment". *Advanced Powder Tech.*, 30, p1160–1164 (2019)
- 8) H. R.-Khosroshahi et al.: "Non-firing solidification a new room temperature ceramic processing". *Advanced Powder Tech.*, 31, p2020–2024 (2020)
- 9) B. Peng et al.: "Effect of CNTs on morphology and electromagnetic properties". *Advanced Powder Tech.*, 29, p1865–1870 (2018)
- 10) B. Peng et al.: "Effect of silane modification on CNTs silica composites fabricated a non-firing process to enhance interfacial property and dispersibility". *Advanced Powder Tech.*, 29, p2091–2096 (2018)
- 11) A. S. Lee et al.: "UV curable antibacterial ionic polysilsesquioxanes: Structure property relationships investigating the effect of various cations and anions". *European Polymer J.*, 95, p323–334 (2017)
- 12) Y.Y. Jo et al.: "Multi crosslinkable self-healing polysilsesquioxanes for the smart". *Polymer*, 124, p78–87 (2017)
- 13) 小松平蔵ら: "セラミック材料科学入門(応用編)". 内田老鶴圃. p779–782 (1997)
- 14) E. Ryskewitsch: "Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, 36(2), p65–68 (1953)
- 15) 日本セラミックス協会編集委員会基礎工学講座小委員会: "セラミックの複合化—科学と技術—". 日本セラミックス協会. p190–197 (1997)