

導電性無機材料を活用した導電性釉薬の開発に関する調査

新島聖治*, 橋本典嗣*, 庄山昌志*

Investigation on Development of Conductive Glaze Using Conductive Inorganic Material

Seiji NIIJIMA, Noritsugu HASHIMOTO and Masashi SHOYAMA

1. はじめに

電気絶縁体であるセラミックス・陶磁器に導電性を付与することは、新たな用途開発につながる。とりわけ、陶磁器業界においては、従来のステンレス板、上絵銀転写や金属溶射方式に加えて、電磁調理器 (IH) に対応する新たな技術・方式・材料が求められており、導電性セラミックスの開発も一つの課題である。

陶磁器への導電性付与は素地自体あるいは素地表面 (上述の転写や溶射, 釉薬) に分けられる。これまでに当室では、素地自体が導電性を有する低熱膨張セラミックスの開発に取り組んできた^{1,2)}。本研究では、導電性無機材料を活用した導電性釉薬の開発について調査を行った。今回は、固体酸化物形燃料電池の空気極材料として知られる $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ に着目し、基礎釉薬との反応性や電気抵抗率について調べたので報告する。

2. 実験方法

導電性無機材料として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (以下、LSM と称す) を用いた。LSM 粉末と表 1 示す石灰透明釉薬粉末を重量比で 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 95:5, 100:0 となるように秤量し、乳鉢により蒸留水を媒体として湿式混合することにより釉薬を得た。以後、サンプル名は LSM_x ($x = \text{LSM}$ の重量比) と表す。なお、 LSM_{100} については、バインダーとしてアラビアゴムを 10wt% 溶解させた蒸留水を用いて釉薬を調合した。得られた釉薬を半磁器素地に施釉し、電気炉で酸化焼成した。焼成プログラムは、 900°C まで 6 時間、 1180°C まで 5

時間、 1180°C で 1 時間保持とした。

得られたサンプルの室温における電気抵抗率を 4 端子法により測定した。また、LSM と釉薬の反応性を確認するために、各重量比の混合物及び LSM と SiO_2 または Al_2O_3 の等量混合物 (重量比) を同様のプログラムで焼成し、粉末 X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$ 線) を行った。

表 1 石灰透明釉の原料調査

原料	wt%
釜戸長石	62
鼠石灰	14
亜鉛華	4
炭酸バリウム	6
福島珪石	8
蛙目粘土	6
合計	100
フリット #12-3614 [外割]	10

3. 結果と考察

得られたサンプルの外観は、全てマット質なものであり、LSM 含有量の減少とともに光沢感が増し、黒色から茶色へと変化した。図 1 に室温における電気抵抗率を示す。LSM 含有量が 90 wt% 以上で導電性が確認でき、その電気抵抗率は $10 \sim 10^2 \Omega\text{cm}$ であった。しかし、LSM 含有量による相関関係は見られなかった。これはサンプルの表面状態 (平滑性、クラックの有無) の差によるものと考えられる。

* 窯業研究室

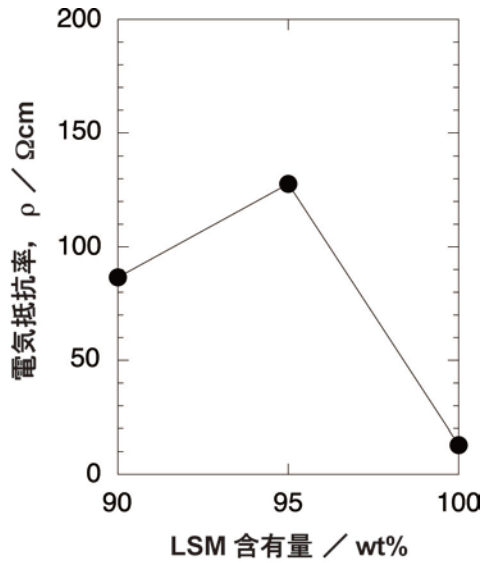


図1 LSM_xの室温における電気抵抗率

図2にLSMとSiO₂及びAl₂O₃の等量混合物のX線回折パターンを示す。LSM-Al₂O₃では、LSMとAl₂O₃の回折ピークが見られ、両者はほとんど反応していないことがわかる。一方、LSM-SiO₂では、LSMの回折ピークは消失し、SiO₂とLa₂Si₂O₇の回折ピークが現れる。そのため、SiO₂とは非常に反応性が高いことが推察される。

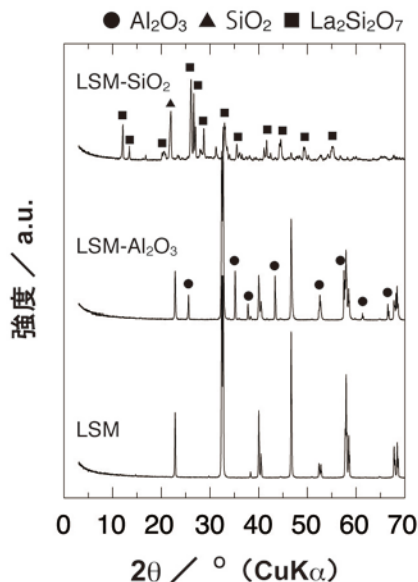


図2 LSMとSiO₂, Al₂O₃等量混合物のX線回折パターン(1180°C焼成)

図3にLSM_xのX線回折パターンを示す。LSMに帰属されるピーク強度は、その含有量の減少に伴い低下し、含有量70wt%以下でそのピークは消失

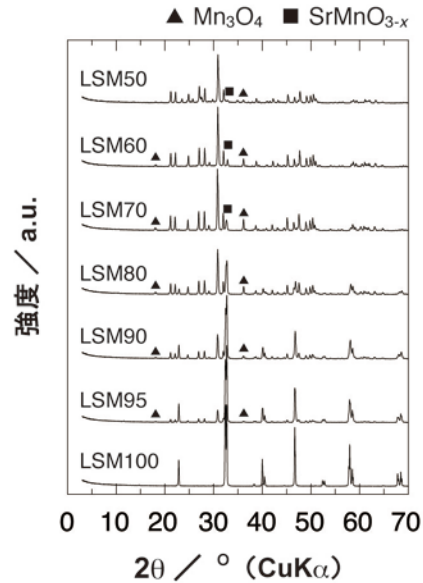


図3 LSM_xのX線回折パターン(1180°C焼成)

した。それに代わり、Mn₃O₄, SrMnO_{3-x}, La₂O₃-SiO₂系化合物に帰属される回折ピークが現れた。LSM含有量が減少すると主結晶相はNa, K, Caを含むLa₂O₃-SiO₂系化合物となった。図2及び図3より、釉薬のようなSiO₂を含む多成分系では、LSMはSiO₂と容易に反応し、共存するNa, KやCaを取り込みながら、様々なLa₂O₃-SiO₂系化合物に変化することがわかった。以上の結果は、前述のLSM含有量が90wt%以上で導電性が確認できたことに矛盾しない。LSM含有量80wt%ではLSMは残存しているが、導電性が発現する程の量はなく、LSM含有量70wt%以下では、LSMは存在していない。

また、陶磁器素地もSiO₂が主成分の多成分系であるため、釉薬との界面付近では素地との反応が進んでいると思われる。今後、詳しく調査していく。

4. まとめ

導電性無機材料であるLa_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}(LSM)を活用した導電性釉薬の開発について検討した結果、以下のことがわかった。

- 1) LSMを90wt%以上含有させることにより、10~10²Ωcmの電気抵抗率をもつ導電性釉薬が得られた。
- 2) LSMは釉薬中のSiO₂との反応性が非常に高く、Mn₃O₄, SrMnO_{3-x}, La₂O₃-SiO₂系化合物へと変化した。

参考文献

- 1) 伊藤隆ほか：“セラミックス製発熱体の開発－各種発熱体の誘導加熱特性－”．三重県科振工研報, 26, p87-91 (2002)
- 2) 伊藤隆ほか：“炭素系セラミックス製発熱体の開発”．三重県科振工研報, 28, p34-38 (2004)