

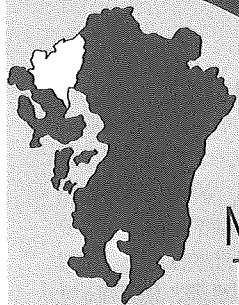


佐賀県

# 工業技術情報

佐賀県工業試験場

佐賀県窯業試験場



No.78

1990-9

## 異業種交流によって 新しい時代への飛躍を…

田中鉄工所代表取締役 田中辰美



本県では、従来から農林水産業の第一次産業が活発で、主流をなしてきましたが、昭和60年度の総生産を産業別にみますと、一次産業の比率が徐々に低下し、三次産業の台頭が目立つようになっていきました。また、二次産業、なかでも製造業の比率は、21.3%と全国29.8%に対し著しく小さく、製造業の成長が進んでいないのが現状のようです。このように製造業や卸小売業などの産業集積が少なく、本県の今後を考えると経済発展から取り残されることが危惧されます。

さて、昨今の経済環境は消費者ニーズの多様化と高級化の進展に伴い、市場の細分化・高度化へと移行しつつあります。この細分化された市場においては、小回り性に富み、高水準な要求に応えることができる中小企業の役割が見直され、我々中小企業も活躍の場を広げる可能性が増大しつつあります。

したがって、市場ニーズを的確に、また、迅速に吸収し、商品企画（製品企画）に直結する「情報力」、市場の高水準な要求に応えるための「技術力」、商品（製品）と市場との連結を図る「マーケティング力」、これらの支柱となる「人材の確保・育成」が重要な課題であります。

そこで、我々中小企業が高水準な事業活動を展開するにあたっては、企業の総体的な力を表わす付加価値生産性において、大企業との格差が増大している今日、加えてソフトな経営資源の蓄積も劣っている中で、いかにして大企業との差を克服するかが新たな課題となっております。こうした新たな経済環境の中で、我々中小企業にとっては、特に努力と創意工夫が必要であるといえましょう。

さて、21世紀まで余すところ10年となりました。今日の世界の動きをみますと、東西ドイツの統合あるいはイラク軍のクウェート侵攻にみられる通り、世界各国は政治・経

済において正に激動の時代を迎えようとしております。

我が国は戦後45年を経過した今日、幸いにも経済面において世界をリードする立場まで発展しましたが、前にもふれたように依然として企業間の格差は拡大傾向にあり、経済構造は不安定さを露呈しています。こうした経済発展の下支えとなった中小企業が厳しい経済環境の中で、21世紀を迎えるにあたりどうあるべきか、国・県において各種の支援事業が展開されていますが、その一つに、中小企業の多くは経営活動範囲の狭さから、他企業との接触の機会も日頃の取り引き関係に限られがちであり、県において中小企業の異分野の経営資源との接触・交流を促進し、技術問題・市場問題について意見交換・情報交換等を行う「技術・市場交流プラザ開催事業」が実施されています。

これは、異業種の中小企業者（経営者・後継者及び管理者）の交流に始まり、新たな製品やサービスを生み出すための研究開発を経て、事業化に至るといった息の長い活動である「融合化」を目標に、その段階ごとに支援措置が講ぜられるもので、本県でも平成2年度の会員37社が交流を深めております。また、来る11月29日と30日には佐賀市文化会館において、九州・沖縄各県で積極的に活動を行っている異業種グループ関係者等が一同に会し、九州地域の特性を生かした多面的な技術・市場交流の方策に関する研究・討議を通じ、地域経済の活性化を図ることを目的に「平成2年度九州・沖縄ブロック技術・市場交流プラザ佐賀大会」が開催される予定です。異業種グループ関係者だけでなく、企業間交流に熱意のある方のご参加を期待します。

我々中小企業は、異分野・異業種の「人」、「技術」、「市場」等の経営資源を有機的に組合せることによって弱点を相互に補完し合い、新しい時代へ飛躍発展したいものです。

目

次

異業種交流によって新しい時代への飛躍を…………… 1  
通気性多孔質型の開発研究（その1）…………… 2

技術文献抄録紹介…………… 7  
お知らせ…………… 8

### 1. まえがき

一般にプラスチック製品製造業界では、金型を用いた製品の成形・製造を行っている。しかし、金型では、①成形時におけるキャビティ内の空気及び発生ガスによる気泡、製品表面のくもり、ガス焼け等の不良現象、②ガスを逃がすベント部のバリ取り作業によるコスト増、③金型製作に時間を要し、コスト高あるいは多品種少量生産への障害等多くの問題を抱えている。

従って、これらの問題点を解決するためには、従来の金型にない下記の特性が必要である。

- ①型の設計製作が短時間で容易にできること。
- ②転写性に優れ、高付加価値製品に対応できること。
- ③型表面及び製品内のガスが確実に除去できること。
- ④型の強度、耐摩耗性、耐腐食性が優れること。

そこで、本開発では、金属粉末とセラミック粉末を複合、焼結するという新しい観点に基づき、以下のような内容で開発研究を行った。

- ①金属・セラミック粉末及びバインダーの種類、配合比の選定。
- ②成形方法、焼結条件の確立。
- ③焼結素材の評価（強度、気孔率、通気度、形状変化率等）
- ④開発素材のプラスチック成形への応用とその実用性の評価

本開発で得られた通気性多孔質型をプラスチック成形に応用した結果、型の製作コスト及び製作日数の低減、ガス欠陥をはじめとする不良現象の解消、形状転写性向上による高品質化及び多品種少量生産への対応が可能となった。

### 2. 素材開発

素材開発は表1に示す開発のフローに従って行った。

表1 素材開発のフロー

開発のフロー	内 容
原 材 料	金 属 粉 末 鉄、ニッケル、クロム、銅
	セラミック粉末 アルミナ、ムライト、ジルコニア
	バインダー エチルシリケート、ベントナイト等
	強 化 材 アルミナファイバー、炭化ケイ素ウイスカ
配合調整	所定の配合比に原材料を調整する
混 練	ブレンダー、ボールミル、又はスターラー
成 形	石膏型等による鋳込み成形、金型によるプレス成形
脱型乾燥	成形品を型から取外し、一定時間乾燥する
焼 成	温度：600～1500℃、保持時間：2～15時間 雰囲気：大気中（酸化雰囲気）
素材評価	曲げ・圧縮強さ、気孔率、気孔径、通気度、寸法変化率 表面アラサ等

得られた試験片について、強度、気孔率、通気度、寸法変化率等の測定を行い、通気性多孔質型の素材としての評価を行った。

#### 2-1. 原材料

##### 2-1-1. 金属粉末

金属粉末は、焼成時に酸化焼結し、通気性多孔質素材の強度を基本的に左右する原材料であり、焼成時の酸化・膨張により形状変化特性や気孔率等にも大きく影響する。用いた金属粉末は99.9%以上の純度を持ち、中心粒径は鉄：20 $\mu$ m、ニッケルA：13 $\mu$ m、ニッケルB：4 $\mu$ m、クロム：40 $\mu$ m、銅：21 $\mu$ mである。

##### 2-1-2. セラミック粉末

セラミック粉末は、金属粉末と共に通気性多孔質素材の骨材となるもので、粉末の粒径、形状等は素材の気孔径、気孔率、強度等に大きく影響する。用いたセラミック粉末の中心粒径は、アルミナA：0.3～4 $\mu$ m、アルミナB：4 $\mu$ m、ムライト：2 $\mu$ m、部分安定化ジルコニア：240 $\text{\AA}$ である。実験には、これら以外に、粒径の素材特性に及ぼす影響を見るため、中心粒径、0.3、16、34、48、68、150 $\mu$ mを持つアルミナ粉末6種（C～H）を用いた。

##### 2-1-3. バインダー

バインダーは、①成形助剤として鋳込み成形、プレス成形を容易にし、成形体に強度を与える、②乾燥、焼成時に消失し、気孔を生成、通気性を与える、③焼成時の焼結助剤として働く、等の作用がある。

本開発では、バインダーとしてエチルシリケートの加水分解液とベントナイトの2種類を用いた。なお、エチルシリケートの場合、硬化剤として20%酢酸アンモニウムを、ベントナイトの場合、セラミック粉末、金属粉末の分散剤としてポリカルボン酸系アンモニウム塩、結合剤としてアクリル系エマルジョンを用いた。

##### 2-1-4. 強化材

強化材は、成形体、焼成体の強度補強材として働く他に、き裂防止、変形防止に対しても効果的に作用する。本開発では、アルミナファイバ（直径3～10 $\mu$ m、長さ20～150 $\mu$ m）、炭化ケイ素ファイバA（直径0.5 $\mu$ m、長さ35 $\mu$ m）及び炭化ケイ素ファイバB（直径0.5 $\mu$ m、長さ30 $\mu$ m）の3種を強化材として用いた。

#### 2-2. 配合調整及び混練

##### 2-2-1. バインダーとしてエチルシリケートを用

### いた場合

金属粉末とセラミック粉末を7:3~3:7の配合比で乾式混合し、その混合粉末にエチルシリケート加水分解液(20% SiO<sub>2</sub>)を添加し、一定時間混練する。その後、前項で示した硬化剤を加水分解液に対し7~10%、強化材を粉末に対し0~5%加え、さらに混練する。ここで、加水分解液の配合比は混練後の粉末の性状を考慮して、プレス成形用では粉末に対し10~18%、鑄込み成形用では16~24%とした。又、硬化剤添加後の混練時間はゲル化開始時間との関係から約3分間とした。

### 2-2-2. バインダーとしてベントナイトを用いた場合

まず、ベントナイト、分散剤、結合剤、純水を混合した溶液をブレンダーでジェットミキシングした。次に、金属粉末、セラミック粉末を添加し、ボールミル又はスターラーで混練した。ここで、予備実験の結果から、分散剤、結合剤の配合比は、金属粉末、セラミック粉末、強化材及びベントナイトの合計量に対し、各々0.5%、1.0%とした。純水の配合比は全体の30%を基準とし、混練後、得られたスラリーの粘度が500~600 cp になるように適宜調整した。

ベントナイトの配合比は粉末に対し、実験結果から素材の圧縮強さ、形状変化特性に優れる5%とした。

### 2-3. 成形及び脱型・乾燥

混練後、バインダーとしてエチルシリケートを用いた場合は、金型によるプレス成形及び常圧鑄込み成形を行った。プレス成形では50、100、200kgf/cm<sup>2</sup>の3通りの加圧力で30分間保持した後、脱型した。常圧鑄込み成形では、硬化後の乾燥収縮に伴う割れの発生を防ぐため強化材を添加したスラリーを用い、真空脱泡後、注型、成形した。その後2時間保持し脱型した。

ベントナイトを用いた場合は、離型液を塗布した石膏型で常圧鑄込み成形し、着肉後、型ごと乾燥を行い脱型した。ここで用いた離型液はアルギン酸ソーダ0.3%、ろ紙粉0.6%溶液である。

### 2-4. 焼成

各種金属粉末の示差熱分析の結果をもとに、焼成温度並びに温度パターンを決定した。図1に代表的温度パターンとしてニッケル粉の場合の一例を示す。又、表2に成形体の各種金属粉末ごとの焼成温度の範囲、保持時間を示す。

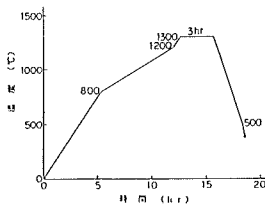
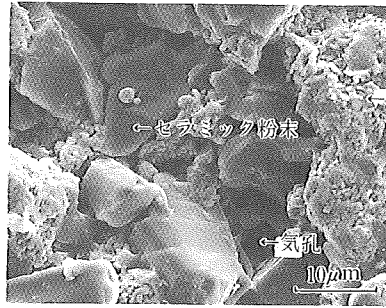


図1 焼成温度パターンの一例

表2 焼成温度の範囲、保持時間

金属粉末の種類	焼成温度(°C)	保持時間(h r)
鉄	600~1500	2, 3, 4, 6
ニッケル	800~1500	2, 3, 4, 6
クロム	1300~1600	3
銅	400~700	3

写真1に焼成後の通気性多孔質素材の代表的組織を示す。酸化焼結した金属粉末がセラミック粉末を取り囲むように連結している様子や気孔等が観察される。



なお、焼成は大気中(酸素濃度:約20%)及び酸化雰囲気中(酸素濃度:30~70%)で行ったが、本開発の条件範囲では、焼成後の素材の特性に酸素濃度の影響は見られなかった。

### 2-5. 素材評価

#### 2-5-1. 曲げ・圧縮強さ

曲げの強さの評価は、直径10mm×長さ80mmの試験片を用い、支点間距離60mmの三点曲げ試験で行い、圧縮強さの評価は直径30mm×高さ30mmと直径10mm×高さ20mmの2種類の試験片を用いて行った。クロスヘッドのスピードは曲げ・圧縮試験共に0.5mm/minとした。

#### a) 金属粉末の種類・配合比の影響

図2、図3に金属粉末の種類・配合比と圧縮強さとの関係を示す。金属粉末の種類によらず、金属の配合比が増加するに従い、圧縮強さも増加する傾向にある。このことは、写真1で示したように、素材の強度が酸化焼成した金属の強度とその連結で基本的に支配されることで説明される。ただし、金属の配合比がおおよそ80%以上になると、圧縮強さは、急激に低下する。これは、配合比が極端に高くなると、素材の心部に未酸化領域が残ることと、一部に溶融現象が現れることによると考えられる。なお、銅粉については、予備実験を行った結果、他の金属粉末と比較して型材料に用いるには強度が著しく低かった。

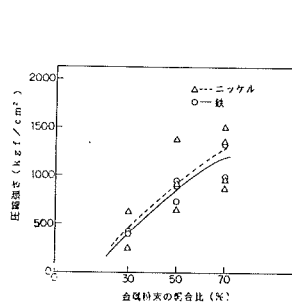


図2 金属粉末の種類・配合比と圧縮強さとの関係 (バインダー: エチルシリケート)

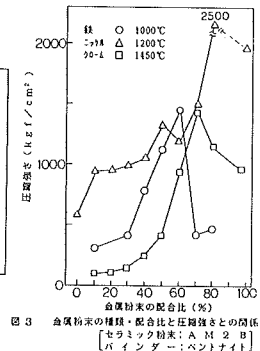


図3 金属粉末の種類・配合比と圧縮強さとの関係 [セラミック粉末: A M 2 B (バインダー: ベントナイト)]

b) セラミック粉末の種類の影響

図4、図5にセラミック粉末と圧縮強さとの関係を示す。金属粉末の種類によらず、セラミック粉末の粒子径が小さくなるのに従い、圧縮強さも増加する傾向にある。このことは、気孔率、気孔径の項目で詳しく述べるが、粒子径が小さくなるにつれて素材のかさ密度が大きくなるためと考えられる。ここで、アルミナAの圧縮強さがとりわけ大きくなっているのは、この粉末が他の粉末に比べ粒度分布に広がりを持つことと関係する。すなわち、粒度分布が広いために中心粒子径が同じであっても素材のかさ密度がより大きくなるためと考えられる。なお、強度に対するセラミックの材種の影響は、粒子径の影響に比べ著しく小さかった。従って、アルミナ粉末、ムライト粉末に比較し原料単価の著しく高いジルコニア粉末を用いるメリットは存在しなかった。

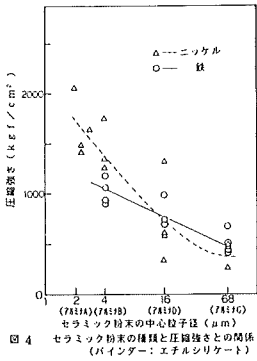


図4 セラミック粉末の種類と圧縮強さとの関係 (バインダー：エチルシリケート)

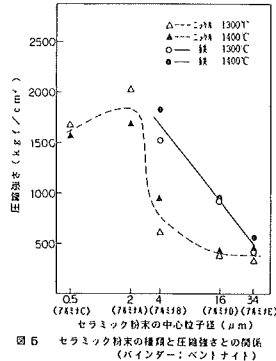


図5 セラミック粉末の種類と圧縮強さとの関係 (バインダー：ペントナイト)

c) 焼成温度と保持時間の影響

図6、図7に焼成温度と圧縮強さとの関係を示す。ニッケル粉末の場合、600°C~1200°Cと焼成温度が上昇するにつれ、直線的に圧縮強さは増加しているが、1200°Cを越える温度では焼成温度に関係なくほぼ一定である。クローム粉末の場合も同様に、酸化が終了する1300°C以上では焼成温度に関係なく圧縮強さはほぼ一定である。一方、鉄粉末の場合、1200°Cまでは900°Cに圧縮強さのピークが存在する。これは、焼成温度が高温になると酸化反応が激しくなり試験片表面部にち密な酸化層(厚さ5~10mm)が形成され、直径30mmの試験片を用いると心部に未酸化領域が残ることによると考えられる。この傾向は鉄粉の配合比が高くなることより顕著である。しかし、1200°C以上では焼成温度の上昇と共に圧縮強さは増加しており、セラミック粉末の粒子径が小さいほどその傾向は著しい。粒子径が小さくなるほど鉄粉のセラミック粉末の焼結に対する助剤効果が強まるためと考えられる。

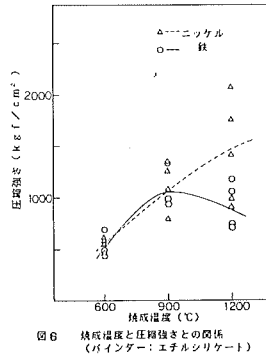


図6 焼成温度と圧縮強さとの関係 (バインダー：エチルシリケート)

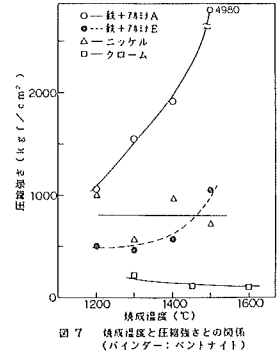


図7 焼成温度と圧縮強さとの関係 (バインダー：ペントナイト)

保持時間の影響については特に顕著な傾向は見られなかった。このことは、鉄粉(直径30mm)の場合を除きどの試験片も内部まで十分に酸化していたためと考えられるが、成形体がより大きくなると保持時間の影響が考えられる。

d) 成形方法の影響

図8にプレス成形における加圧力と圧縮強さとの関係を示す。又、常圧鑄込み成形の結果も示す。プレス成形では加圧力が50kgf/cm²~200kgf/cm²へと増加するに従い、圧縮強さも直線的に増加している。加圧力が増加するにつれ成形体のかさ密度が上昇し、焼成後の圧縮強さが増加したと考えられる。また、常圧鑄込み成形における圧縮強さはプレス成形の加圧力100kgf/cm²の圧縮強さとほぼ同等である。常圧鑄込み成形では成形前の混練体がスラリー状で、かさ密度が高くなり易いためである。

e) 曲げ強さと圧縮強さとの関係

図9に曲げ強さと圧縮強さとの関係を示す。金属粉末、セラミック粉末の種類などの影響は見られず、曲げ強さと圧縮強さには式(2)の関係が得られた。

$$\sigma_c = 2.5\sigma_B \quad (2)$$

$\sigma_c$ : 圧縮強さ、 $\sigma_B$ : 曲げ強さ

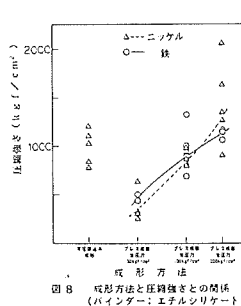


図8 成形方法と圧縮強さとの関係 (バインダー：エチルシリケート)

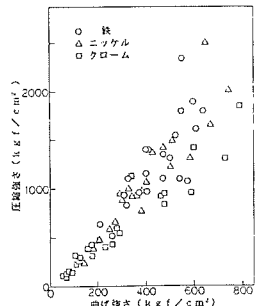


図9 曲げ強さと圧縮強さとの関係

2-5-2. 気孔率及び気孔径

気孔率と気孔径の評価はポロシメーターによる水銀圧入法で行った。圧力、細孔直径及び水銀の表面張力、

接触角との間には式(3)の関係がある。

$$P \cdot r = -4 \cdot \phi \cdot \cos\theta \quad (3)$$

P: 加圧力, r: 細孔直径

$\phi$ : 水銀の表面張力,  $\theta$ : 水銀と個体の接触角

従って、細孔直径(気孔径)と加圧力は反比例の関係となり、加圧力が大きくなるに従い、より小さな気孔径まで水銀が圧入される。このことを利用して加圧力を0.5psia~30000psiaまで段階的に変化させ、逐次水銀量を測定し、気孔径の分布及び気孔率を求めた。併せて、電子顕微鏡による観察を行った。

#### a) 金属粉末及びセラミック粉末の種類・配合比の影響

図10に金属粉末の配合比と気孔率との関係を示す。金属粉末の種類によらず、金属の配合比が増加するに従い気孔率は低下する傾向にある。これは焼成時に酸化により金属粉末の容積が増加するためと考えられる。

なお、図中「◇」は金属粉末の配合比が0%の場合の気孔率を示している。図11に、セラミック粉末の中心粒子径と気孔率及び気孔径との関係を示す。粒子径が小さくなるに従い、気孔率は低下し、気孔径は小さくなる。これは、粒子径が小さくなるとかさ密度が上昇し、又粒子の間隙が小さくなるためと考えられる。

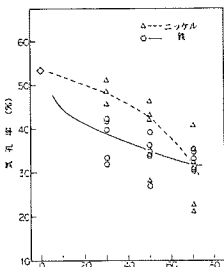


図10 金属粉末の配合比と気孔率の関係 (パインダー: エチルシリケート)

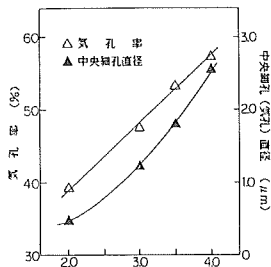


図11 セラミック粉末の中心粒子径と気孔率及び気孔径との関係

図12に、ポロシメーターで測定した気孔径の分布の代表例を示す。気孔径の分布及び中央細孔直径はセラミック粉末の粒子分布及び中心粒子径でほぼ決定される。中央細孔直径はセラミック粉末の中心粒子径の約1/2となる。このことは図11で示した結果とよく一致する。

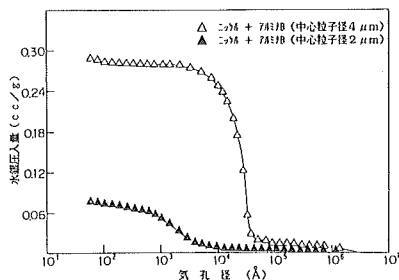


図12 気孔径の分布の代表例

#### b) 顕微鏡観察

電子顕微鏡により、図11で示した結果と同様、セラミック粉末の粒子径が小さくなるに従い、形成される気孔径も小さくなっているのがよく観察された。

#### c) 強度との関係

図13に気孔率と圧縮強さとの関係を示す。気孔率が小さくなるに従い強度は大きくなる。ここで気孔率が小さくなると強度のバラツキが大きくなるのは、強度に対する最大欠陥寸法の影響が大きくなるためと考えられる。一般のセラミックスでは気孔率と強度との関係に

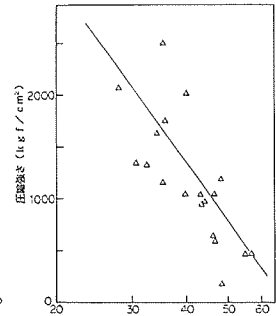


図13 気孔率と圧縮強さとの関係 (ニッケル系)

ついて、Duckworth が式(4)を提唱している。

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-bP) \quad (4)$$

$\sigma_0$ : 気孔率=0の時の強度, P: 気孔率

b: 材料により異なる定数

本開発の実験結果も(4)式の関係がほぼ成り立つ。また、気孔径と圧縮強さとの関係は気孔率の場合と同様に、気孔径が小さくなるに従い、強度は大きくなる。

#### 2-5-3. 通気度

通気度の評価は直径30mm×長さ30mmの試験片を用い、図14に示す測定装置で行った。すべてのバルブを解放すると、ガスが受器に流れ、試験片の開口気孔率に比例してガスが通過する。これが試験片に対する圧力差をもたらす。定常状態でのマンメーターの目盛りとガスの通過量を測定することにより通気度を算出する。使用したガスはアルゴンで、基準圧力は0.5kgf/cm<sup>2</sup>とした。なお、受器でのガス洩れを防ぐためOリング及び真空グリースで十分密封した。

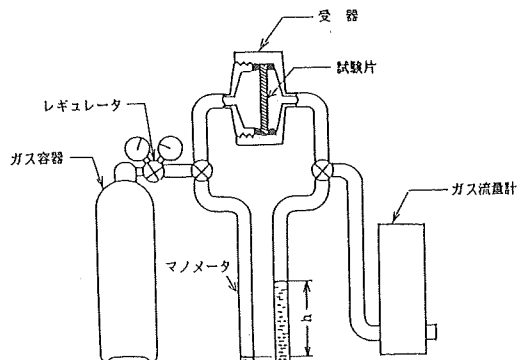


図14 通気度測定装置

a) セラミックス粉末の種類の影響

図15にセラミック粉末の中心粒子径と通気度との関係を示す。中心粒子径が小さくなるに従い通気度も小さくなる。これは図11で示したように、中心粒子径が小さくなると気孔率及び気孔径が小さくなることに関係する。

b) 気孔率との関係

図16に気孔率と通気度との関係を示す。気孔率が小さくなるに従い通気度も小さくなる。気孔率と通気度には式(5)の関係が得られた。

$$T = a \cdot \exp(P) \quad (5)$$

T: 通気度 (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・sec・0.1Mpa)  
a: 係数、P: 気孔率 (%)

本研究では、係数aの値は6.5であった。

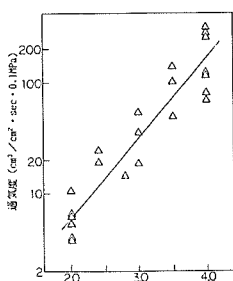


図15 セラミック粉末の中心粒子径と通気度との関係

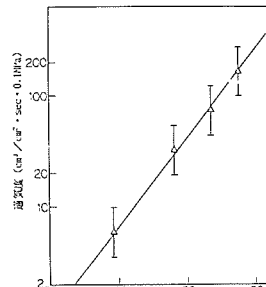


図16 気孔率と通気度との関係

2-5-4. 形状変化率及び表面粗さ

形状変化率の測定は、直径30mm×長さ30mmの試験片では直径方向で、直径10mm×長さ80mmの試験片では長さ方向で寸法変化を測定することにより行った。測定はマイクロメータで行った。

表面粗さの測定は、試験片の上下面を触針式表面粗さ計を用いて行った。

a) 成形時の形状変化率

図17にバインダーとしてベントナイトを用いた時のセラミック粉末の中心粒子径と成形時の形状変化率との関係を示す。図中「△」はニッケル粉Aを、「▲」はニッケル粉Bを用いた場合の形状変化率を各々示す。ニッケル粉A、ニッケル粉B共にセラミック粉末の中心粒子径が小さくなるに従い形状変化率は大きくなっていく。又、鉄粉の場合も同様な傾向を示した。粒子径が小さくなると、同一粘度のスラリーを得るに

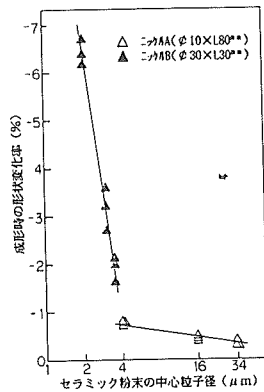


図17 セラミック粉末の中心粒子径と成形時の形状変化率 (バインダー: ベントナイト)

はより多くの水を必要とすること、成形体のかさ密度が上昇するためと考えられる。又、中心粒子径4μmを境に直線の傾きが異なっている。これは、4μmより小さいセラミック粉末は粒度分布の幅が4μm以上のセラミック粉末のそれに比べ相当広いと、成形体のかさ密度が容易に上昇することによると考えられる。つまり、成形時の形状変化率には、中心粒子径の大きさと粒度分布が大きく影響する。なお、バインダーとしてエチルシリケートを用いた場合の形状変化率は常圧鑄込みではベントナイトの場合と同様な傾向を示した。しかし、使用するバインダーの量が少ないため、形状変化率の絶対値は小さかった。又、プレス成形では成形方法の性質上0であった。

b) 焼成時の形状変化率

図18に焼成温度と焼成時の形状変化率との関係を示す。焼成温度が上がるに従い形状変化率も大きくなる。1200°C以下の焼成温度ではニッケルに比べ鉄の、1300°C以上の温度ではニッケルに比べクロムの形状変化率が大きくなる。金属の種類により形状変化率が異なるのは形成される金属酸化物の種類(1価、2価等)によると考えられる。なお、鉄の場合、焼成温度が1500°C以上では、セラミック粉末の焼結が完全に起こり、大幅な収縮をもたらす。これは鉄がセラミックの焼結助剤として作用するためと考えられる。又、クロムの場合、成形時の収縮に比べ焼成時の形状変化率(膨張)が大きすぎることで、前述の強度不足のため、型素材としての実用化は難しい。

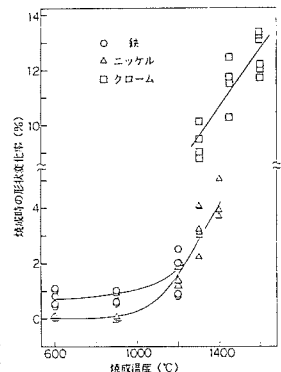


図18 焼成温度と焼成時の形状変化率との関係

c) 全形状変化率

全形状変化率は成形時と焼成時の形状変化率の和である。

表3 全形状変化率の小さい製造条件の代表例

	原 材 料	成形条件	焼成条件	寸法変化率(%)
1	ニッケルA 41%, アルミナA 41%, エチルシリケート 13% アルミナファイバー 3%, 硬化剤 1%	常圧鑄込み	1300°C×3hr	-0.15
2	鉄 42%, アルミナA 42%, エチルシリケート 11% アルミナファイバー 3%, 硬化剤 1%	常圧鑄込み	850°C×4hr	+0.1
3	ニッケルB 44%, ムライト 44%, エチルシリケート 11% 硬化剤 1%	200kgf/cm <sup>2</sup> プレス成形	1200°C×3hr	-0.3
4	ニッケルA 13%, ニッケルB 13%, アルミナ 19% アルミナB 19%, ベントナイトバインダー-総量 37%	常圧鑄込み	1400°C×3hr	-0.2
5	鉄 13%, アルミナB 51% ベントナイトバインダー-総量 37%	常圧鑄込み	1350°C×3hr	-0.3
6	ニッケルB 13%, アルミナB 51% ベントナイトバインダー-総量 37%	常圧鑄込み	1200°C×3hr	-0.2

求められる。原材料の組合せ、成形条件、焼成条件などを適宜制御することにより全形状変化率を小さくすることができる。表3に全形状変化率の小さい製造条件の代表例を示す。

#### d) 表面粗さ

図19にセラミック粉末の中心粒子径と表面粗さとの関係を示す。中心粒子径が大きくなるほど、表面粗さは大きくなる。又、ニッケル粉末に比べ鉄粉末の方が表面粗さは大きい。原料粉末の粒子径の影響の他に、気孔率、気孔径等の影響が考えられる。

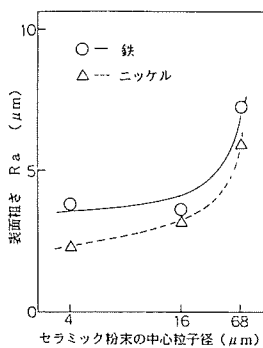


図19 セラミック粉末の中心粒子径と表面粗さとの関係

### 3. まとめ

素材開発で得られた成果をまとめると以下のようである。

- ①気孔率は5～50%に、気孔径は25μm以下に制御することができた。
- ②通気度は、目標値の20cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・sec以上を達成し、最大200cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・secを得た。
- ③強度は、目標値の1500kgf/cm<sup>2</sup>以上を達成し、最大4984kgf/cm<sup>2</sup>を得た。
- ④体積収縮率は目標値の1%以下を、形状変化率は目標値の0.3%以下を達成し、最小形状変化率0.05%を得た。

今回は、開発した通気性多孔質素材をプラスチック成形用型として応用した実用化試験について報告する。

## 技術文献抄録紹介

### ～窯業試験場～

#### ◆ポーンチャイナ(骨灰磁器)の製造と科学

セラミックス 1975—7

セラミック外論(3) 窯業協会

ポーンチャイナ(骨灰磁器)は、骨灰〔3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・Ca(OH)<sub>2</sub>〕を媒溶剤とした軟磁器で、乳白色を帯び、温雅な色調と優れた透光性をそなえ、高級磁器として食器や美術品等に使用されている。

ポーンチャイナの発祥の地、英国の陶業連盟によれば、「ポーンチャイナとは、動物の骨から得られる燐酸3石灰〔Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>〕を最低30%含有する透光性のある磁器」と定義されている。Josiah Spode II (1755～1827)が創始者と言われているが、原料に骨灰を用い

る方法は、彼以前からあったと言われる。

英国では、1770年頃、カオリンとチャイナストーンと呼ばれる風化花崗岩から硬質磁器が作られ、1800年頃、この硬質磁器素地に骨灰を添加して作るポーンチャイナの製造技術が確立された。英国では、当初、中国の白磁の原料が分らず、焼いて白くなり、透光性を期待できそうな原料を試験している間に、骨灰の可能性を見出したと言われる。

我国では、19世紀末頃から、ポーンチャイナが研究され始め、1933年(昭和8年)、N陶器(株)が初めて商品を市場に出荷した。現在、ポーンチャイナの大部分は、不純物が少ないという理由で、牛骨を仮焼して作った骨灰を原料にして製造される。

ポーンチャイナの標準的原料は、骨灰、カオリン、チャイナストーンとされて居り、組成鉱物で言うと、アパタイト(燐酸三石灰)、カオリン、長石、珪石である。

大凡の組成は、骨灰、20～50%、カオリン、15～45%、長石、8～22%、珪石、0～20%位の割合で、配合された坯土を、SK6a～10(1200～1300°C酸化焙)で締焼き後、フリット釉を施し、SKO5aO2a(1000～1060°C酸化焙)で釉焼きする。

骨灰は、1000～1200°C付近で分解され、石灰(CaO)と燐酸三石灰〔β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>〕が生成する。石灰(CaO)は、カオリン分解物と反応して灰長石(CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>)を生成する。

1150°C以上になると、アルカリ長石は熔融し始め、カオリン分解物や石英を熔し込む。1200°C以上になると、燐酸三石灰や灰長石は、熔融物とマトリックスを構成する。

N製陶(株)は、ポーンチャイナ素地の骨灰の代りに、骨灰からゼラチンを作る際の副産燐酸石灰〔CaHPO<sub>4</sub>2H<sub>2</sub>O・Ca(OH)<sub>2</sub>〕を1000～1250°Cに仮焼した、メタ燐酸石灰(Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)を用いている。これは、牛骨を塩酸に浸漬し、ゼラチンを分離した溶液に石灰乳〔Ca(OH)<sub>2</sub>〕を加えて中和し、水洗乾燥して得られたものは、副産燐酸石灰でこれを仮焼すれば、メタ燐酸石灰(Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)となる。原料は、陶石、カオリン、長石、石灰石及びメタ燐酸石灰を配合して素地を作る。

石灰石(CaCO<sub>3</sub>)は、950°C付近で石灰(CaO)となり、メタ燐酸石灰(Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)と反応して燐酸三石灰〔β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>〕を生成する。更に、950～1150°C付近で石灰(CaO)は、カオリン分解物と反応して灰長石(CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>)を生成する。1200°C以上になると、アルカリ長石の熔融物は、燐酸三石灰や灰長石とマトリックスを構成する。

素地の焼成は、完全酸化でSK7～9(1230～

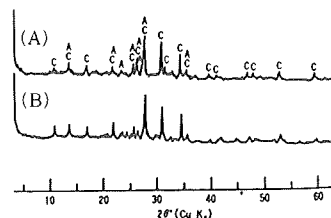
1280°C)で締焼きを行なう。還元焰にすると黒変する。通常、締焼きの際、皿物はクランクの上に乗せて焼成する。異形の鋳込品は珪砂の粉末中に埋め焼きする。締焼きした半製品は、全面をバフ仕上げ等の研磨を行ない、水洗乾燥後施釉する。釉は、一般には、硼珪酸鉛釉であるが、最近では、無鉛釉が使用されている。施釉後、SKO 3 a~3 a(1040~1140°C)、完全酸化で釉焼きする。装飾法としては、上絵付、下絵付、エッチング、吹き付け等の技法がある。一般には、硬質磁器と同様に、転写を主体とした上絵技法(700~800°C酸化焰焼成)が多い。

ボンチャイナは、燐酸三石灰 [ $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] と灰長石 ( $\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) の微結晶とガラスからなる比較的均質な組織をもち、温雅な乳白色を呈し、透光性も良好である。曲げ強度は、普通の軟磁器よりやや高く、1300~1500kg/cm<sup>2</sup>である。佐賀県内では、西有田町と伊万里市(誘致企業)で、4社によりボンチャイナ、セミボンチャイナが製造されている。

(表1) ボンチャイナ素地の化学分析値

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	lg. loss	Total
A 社	32.20	0.05	13.27	0.21	28.96	0.64	1.43	1.04	21.84	0.18	99.82
B 社	35.77	0.21	15.60	0.43	26.45	0.38	1.69	0.39	18.75	0.36	100.03

(図1) ボンチャイナ素地の粉末X線回折図



C:  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  A: 灰長石

(A) 英国A社 (B) 日本B社

お知らせ

## 平成2年度 九州地方発明表彰及び

## 発明協会佐賀県支部創立50周年記念式典

■期 日 平成2年10月29日(月)

■場 所 「はがくれ荘」佐賀市天神2丁目1番36号

## 佐賀国際産業デザインセミナー'90

■期 日 平成2年10月23日(火)~24日(水)

■場 所 佐賀市文化会館(イベントホール)

## 平成2年度 中小企業技術者研修(短期)

◆期 日 平成2年10月22日(月)~平成2年11月26日(月)

◆目 的 C言語プログラミング技術の修得

◆研修計画 ●座学 24時間(3時間\*8日) ●実習 12時間(3時間\*4日)

C言語とは、プログラム構成、関数の種類  
関数の作り方、制御文、配列、ポインタデ  
ータ型、演算子、標準ライブラリ関数、フ  
ァイル入出力関数、構造体、共用体

Cプログラミング演習