

# 陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合に関する研究 — 釉薬組成の影響 —

研究開発科 山口典男  
新潟大学 大橋 修

## 要 約

陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における釉薬の組成の影響を明らかにすることを目的とし、種々の組成からなる釉薬を施した陶板とアルミニウム箔を陽極接合し、その接合性を評価した。テープ剥離試験で接合性を評価した結果、電圧印加に伴うイオン伝導種となる網目修飾イオンは、接合性に著しく影響したが、シリカやアルミナなどの網目形成イオンは、ほとんど影響しないことが分かった。特にNaは、KやCaよりも接合性に直接影響するイオン種であることが分かった。また、釉薬組成および接合条件にかかわらず、接合性は接合時に流れる金属箔の単位面積当たりの電荷量に依存し、 $20\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上の接合条件で強固な接合が達成された。

キーワード：陶磁器、釉薬、ガラス、ゼーゲル式、金属箔、陽極接合、電荷量

## 1. はじめに

陶磁器製品への金属のコーティングや接合は、一般的に高温での焼付けが主である。例えば、加飾のひとつである金彩は、金液を用い $600\sim 750^\circ\text{C}$ で焼き付けることで得られる<sup>1,2)</sup>。また、電磁誘導加熱(IH)用土鍋などでは、銀転写紙を用い、約 $850^\circ\text{C}$ で焼き付ける<sup>3)</sup>。このように陶磁器表面を覆う釉薬(ガラス相)と金属との異種材料接合には高温での焼成(焼付け)が必要となる。

ガラスと金属を $300^\circ\text{C}$ 程度の低温で接合する技術に陽極接合があり、インクジェットプリンタヘッドや加速度センサーといった電子デバイスを製造する際に利用されている<sup>4)</sup>。この接合方法は、ガラスと導体を加熱下で電圧を印加して接合する方法で、一般的にアルカリイオンの移動度が高くなる約 $300^\circ\text{C}$ 以上で接合が行なわれる<sup>5)</sup>。

陶磁器に施されている釉薬層がガラス相であることに着目し、陽極接合の適用の可能性について検討した。これまで、温度、電圧、時間などの接合条件の影響<sup>6)</sup>について検討し、接合時に流れる電荷が $20\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上で良好な接合体を得られることを明らかにした。そこで、本研究では、釉薬の化学組成に注目し、最適な釉組成の検討を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 陶板作製

釉薬を構成する網目修飾イオン(アルカリおよびアルカリ土類イオン)と網目形成イオン(Si, Alイオンなど)に注目し、図1、図2に示す石灰釉を調合した。網目修飾イオンの影響を検討するために、釉のゼーゲル式を $x\text{K}_2\text{O}\cdot y\text{Na}_2\text{O}\cdot z\text{CaO}\cdot 0.55\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5.00\text{SiO}_2$ ( $0.1\leq x\leq 0.4$ ,  $0.1\leq y\leq 0.4$ ,  $0.5\leq z\leq 0.8$ )とした。また、網目形成イオンの検討では、釉のゼーゲル式を $0.10\text{K}_2\text{O}\cdot 0.30\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.60\text{CaO}\cdot s\text{Al}_2\text{O}_3\cdot t\text{SiO}_2$ ( $0.45\leq s\leq 0.65$ ,  $4.0\leq t\leq 6.0$ )とした。調合には、天草陶土、多以良長石、益田長石、石灰石、朝鮮カオリン、珪石、ネフェリン、炭酸カリウムを原料として用い、各組成ごとに必要な原料を選択した。

原料を所定量秤量し、水を加えて乳鉢で粉碎しスラリーを調製した。調製したスラリーに一辺約 $30\text{mm}$ 、厚さ $4\text{mm}$ の素焼き陶板を浸漬し釉薬を片面のみ塗布した。試験片はSK10により還元焼成した。得られた陶板の構成相を薄膜X線回折により測定した。

### 2.2 陽極接合

各陶板の上に一辺約 $20\text{mm}$ 厚さ約 $1\mu\text{m}$ のAl箔を載せ、図3に示すような配置で陽極接合装置にセットした。

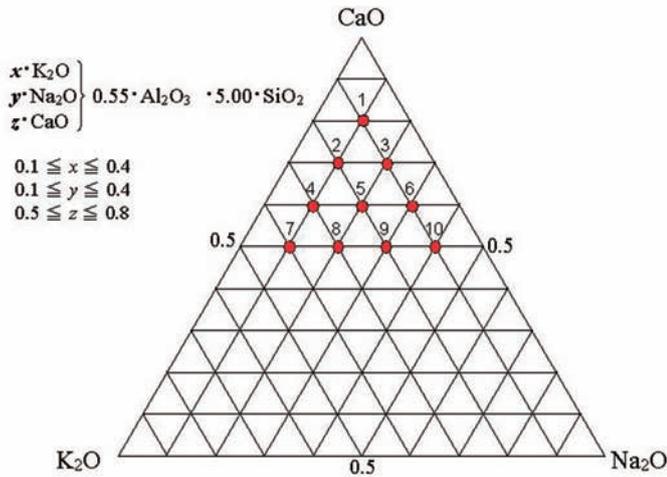


図1 網目修飾イオン量比を変えて調合した石灰釉の組成

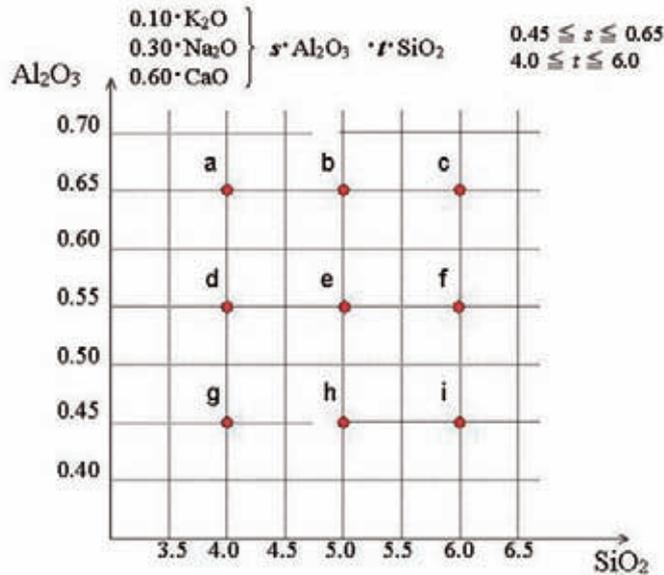


図2 網目形成イオン量比を変えて調合した石灰釉の組成

ヒーターを350℃に加熱し、接合試験片の温度が均一となるようにするため、30分経過後、電圧を500V、15分間印加した。また、接合時に試験片に流れる電流を測定するために、抵抗(1kΩ)を直列に挿入し、その両端の電位差を計測した。

### 2.3 テープ剥離試験

接合したサンプルの剥離しやすさを評価するために、テープ剥離試験を行なった。粘着力が22N/25mm幅のテープ（寺岡製作所製、P-カットテープNo.416）をAl箔側に貼り付け、10秒間指で押さえつけた後50秒間静置してから、接着面に対して180°の方向にゆっくりとはがした。残存しているAl箔の面積（剥離面積）を

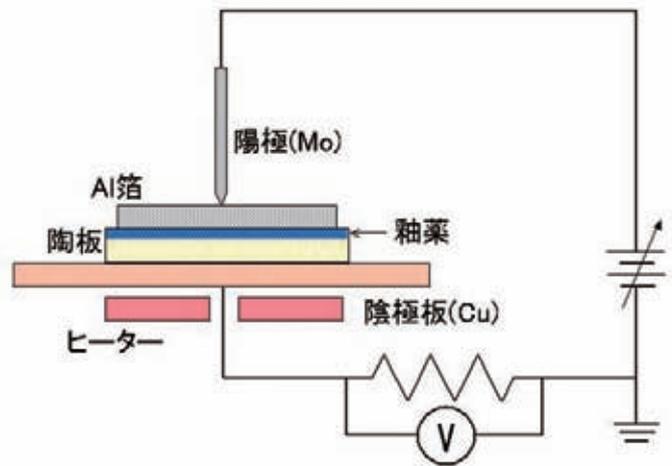


図3 接合装置概略図

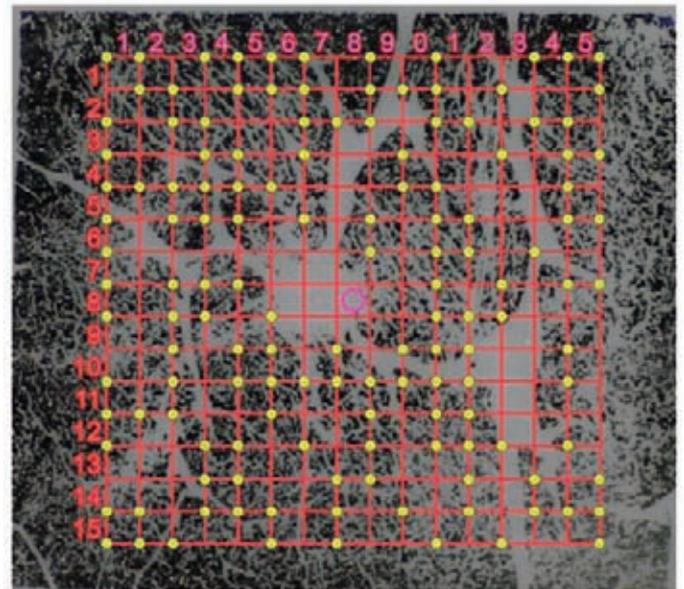


図4 点算法による面積計測方法

点算法<sup>7)</sup>にて計測した。点算法におけるメッシュは一辺15mmの1mm間隔とした(図4)。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 構成元素の影響

網目修飾イオンを変化させたサンプルのXRDパターンを図5に示す。どのサンプルにおいてもガラス相の形成および石英の残存が確認された。また、網目形成イオンを変化させたサンプルにおいても同様な結果であり、主にガラス相から構成されていた。このことから、陽極接合に利用できることを確認した。

網目修飾イオンの量を変えたサンプルの剥離試験後の概観写真を図6に、剥離面積割合を図7に示す。Ca

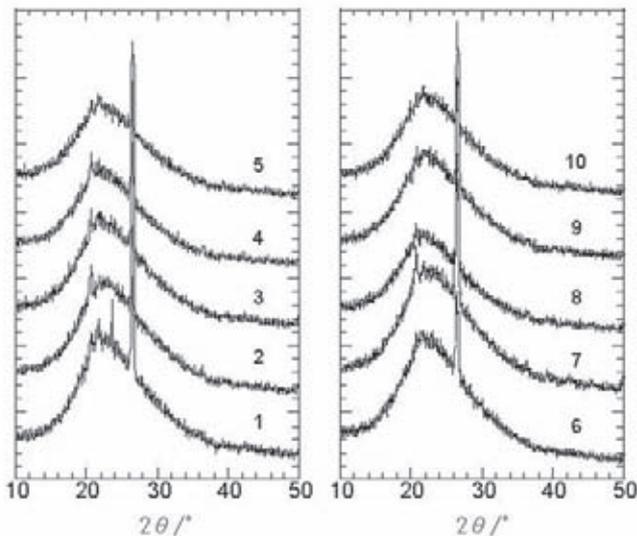


図5 合成した石灰釉(網目修飾イオン)のXRDパターン

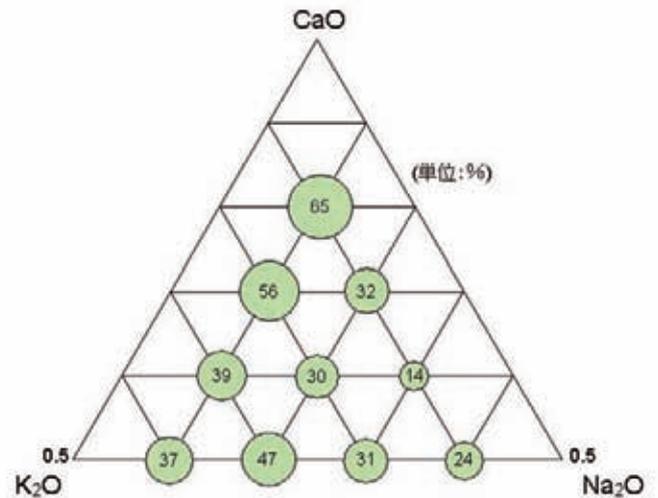


図7 網目修飾イオン量比を変えた接合サンプルの剥離面積割合

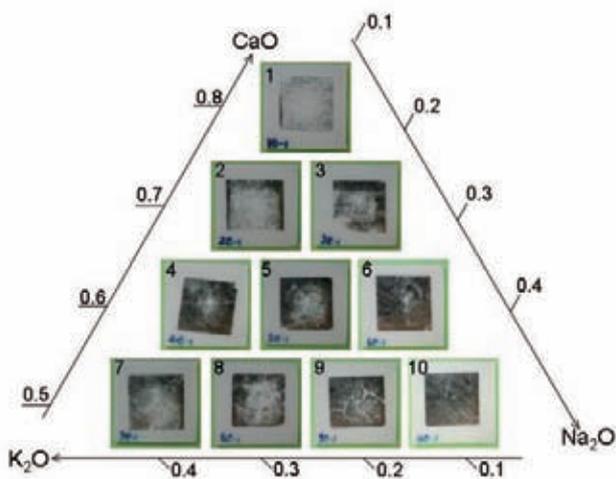


図6 網目修飾イオン量比を変えた接合サンプルの剥離試験後の概観写真

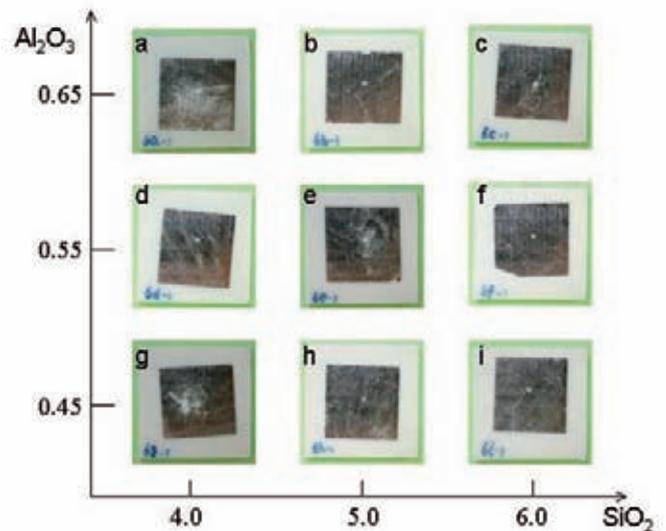


図8 網目形成イオン量比を変えた接合サンプルの剥離試験後の概観写真

Oの多い釉薬では、剥離面積が約65%と多く、接合強度が弱いことが分かった。一方、Na<sub>2</sub>Oが多い釉薬では、剥離面積が少ない傾向にあり、接合が強固になることが分かった。このことから、石灰釉の網目修飾イオンの接合への影響は、Na<sub>2</sub>Oが最も大きいことが明らかとなった。陽極接合では、高電圧の印加によりガラス中のアルカリイオンが移動することで金属との間に静電的引力の作用と、アルカリイオンが欠損したガラス表面が金属を陽極酸化することで接合が達成されると考えられており、高電圧印加によるアルカリイオンの移動は重要である。NaとKのイオン半径はそれぞれ0.102nm<sup>8)</sup>と0.138nm<sup>8)</sup>であり、NaはKよりもイオン半径が小さく、電圧印加により移動しやすい。一方、Caのイオン半径は0.100nm<sup>8)</sup>であり、Naとほぼ同じであるが、Naの価数は1価であるために、2価であるCa

イオンよりも周囲の酸素イオンとの相互作用が小さく、電圧印加による移動が生じやすいと考えられる。

網目形成イオンの量を変えたサンプルの剥離試験後の概観写真を図8に、剥離面積割合を図9に示す。網目形成イオンであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>は、網目修飾イオンと異なり、その量によって剥離の様子に明瞭な傾向は見られず、剥離面積割合は約10~15%であることが分かる。これらは、どのサンプルにおいても、網目修飾イオンの組成は同じであり、電圧印加によるイオン伝導に大きな差が生じていないためであると推測される。

以上のように、電圧印加による強制的なイオン伝導により、接合を行なうため、網目修飾イオンが重要であることが確認され、特にイオン伝導に寄与したと考えられるNaイオンが重要であることが分かった。

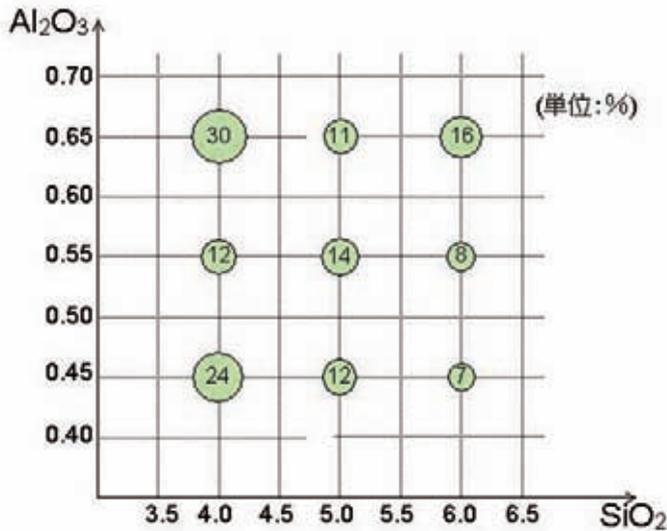


図9 網目形成イオン量比を変えた接合サンプルの剥離面積割合

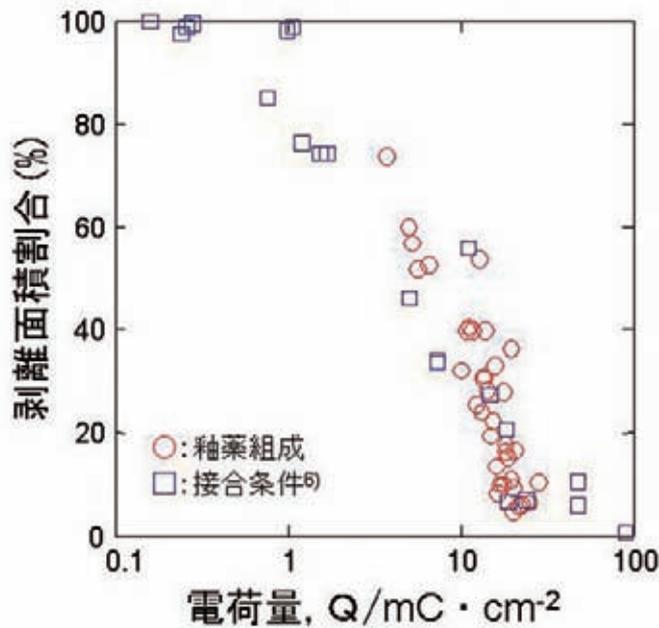


図10 電荷量と剥離面積割合の関係

### 3.2 接合性に及ぼす電荷量とイオン伝導種の関係

接合時にサンプルに流れる電流から、電荷量を（1）式により見積もった。

$$Q = \int I(t) dt \quad (1)$$

ここで、 $Q$ は電荷量(C)、 $I(t)$ は電流の時間変化である。単位面積あたりの電荷量と剥離面積割合の関係を図10に示す。また、既に報告している接合条件の影響<sup>6)</sup>のデータも併せて図示する。接合条件および釉薬の組成

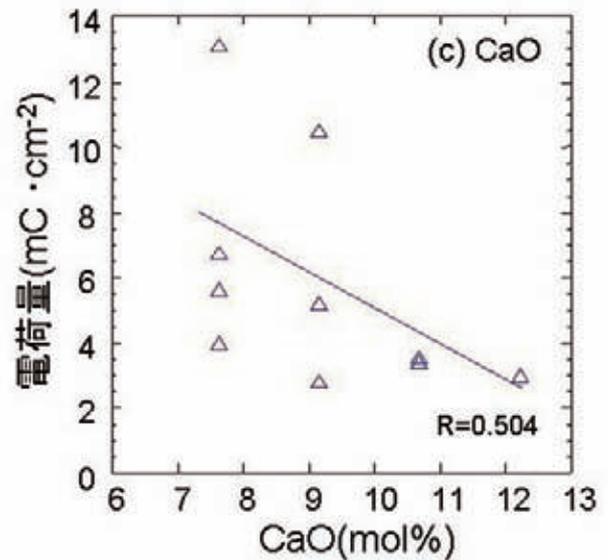
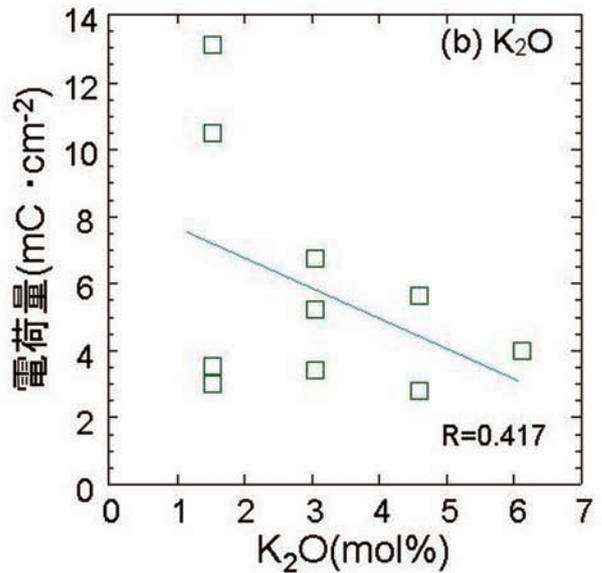
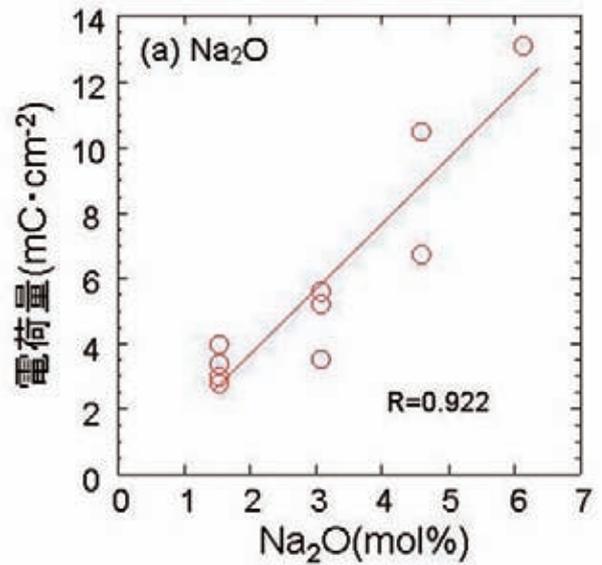


図11 釉薬中の各アルカリ量と電荷量の関係

に関係なく、電荷量が増加するにつれて、剥離面積割合は減少しており、金属箔の単位面積当たりの電荷量が約20mC/cm<sup>2</sup>以上で強固な接合が達成されることが分かった。このように、接合性は材料の組成や接合条件が異なっても、接合時に流れる電荷量が同じであれば、同程度の接合性を得られることが明らかとなった。

以上のように、接合性は電荷量と密接な関係があることが分かった。そこで、網目修飾イオンの種類・濃度と電荷量の関係から、接合性を向上させるために重要なイオン種の検証を行なった。各アルカリ量に対する単位面積あたりの電荷量の間接関係を図11に示す。K<sub>2</sub>OとCaOを横軸にとった場合、相関係数はそれぞれ、0.417と0.504となり、電荷量とイオン濃度の相関性はあまり高くないことが分かった。これに対し、Na<sub>2</sub>Oと電荷量の間接関係のみが比例関係になっており、またその相関係数も0.922と高くなっていることが分かった。このことから、イオン伝導に寄与しているアルカリ成分は、Naであることが推察された。以上のことから、釉薬中のNa量を増やすことで、接合中に流れる電荷量は多くなり、接合条件の低温化、低電圧化、短時間化を図ることが出来ると考えられた。

#### 4. まとめ

陶磁器とAl箔の陽極接合を行ない、釉薬の組成の影響について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 網目修飾イオンの構成割合は、接合性に著しく影響したが、網目形成イオンは接合性にほとんど影響しないことが明らかとなった。

(2) 網目修飾イオンにおいて、Naイオンがイオン伝導に主として寄与しており、接合性に最も影響を及ぼすことが分かった。

(3) 釉薬の組成および接合条件にかかわらず、接合時に流れる電荷量と接合性に相関があることが分かった。また、20mC/cm<sup>2</sup>以上で良好な接合を達成できることが分かった。

#### 文 献

- 1) 浜野健也他編、窯業の事典、朝倉書店(1995) p.250.
- 2) 素木洋一、陶芸セラミック辞典、技報堂出版(1982) p.1032.
- 3) 小林康夫ら、高機能土鍋の開発研究、平成10年度三重県工業技術総合研究所研究報告、No.23、pp.143-146(1999).
- 4) 前田龍太郎ら、MEMSのはなし、日刊工業新聞社(2005) pp.55-82.
- 5) 最新「異種材料」の接着・接合 トラブル対策事例集、技術情報協会(2006) pp.313-338.
- 6) 山口典男、大橋修、陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における接合条件の影響、長崎県窯業技術センター平成19年度研究報告55、pp.36-38(2009).
- 7) JIS G0555、鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法(2003).
- 8) 乾利成ら、化学物質の構造、性質および反応、化学同人(1992) pp.178.