

気孔含有磁器素地の機械的特性

水野 修^{*1}、 光松正人^{*2}

Evaluation of Impact Strength of Strengthened Porcelain Included Porosity

Osamu MIZUNO and Masato MITSUMATSU

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

飲食器用磁器素地にアルミナ粉末を混入し、強度・耐衝撃性の特性を向上させ、更に気孔形成材を添加し、軽量化と断熱性を付与した新たな磁器素地の開発を試みた。気孔形成材として、焼成中に分解する有機系・無機系気孔形成材を添加した。その結果、気孔形成材を0~10mass%添加したとき重量が10~30%軽減し、かさ密度が $2.7\sim 1.9\text{g/cm}^3$ 、衝撃値は最高 3.9kJ/m^2 、曲げ強度 240MPa の特性を有する磁器素地を得ることができた。曲げ強さ対衝撃値の相関関係は高く、正の相関関係を示した。

1. はじめに

近年、強度をはじめセラミックス材料の機械的特性を評価する技術は、ソフト・ハードともに、急速に進歩している。特に、曲げ強さについては、数多く測定され、再現性も良く規格化もなされ、認知度も高い。一方、衝撃強さについては、日常的に割れや欠け等、よく見かける現象である。陶磁器製品をはじめセラミックス材料はいわゆる脆性材料として、高分子材料・金属材料より弱く、耐衝撃特性の向上が望まれている。しかも、衝撃強さに関する試験法ならびに特性値の表現は複雑で、信頼性に欠ける点が多く、容易なものとは言い難い。特に陶磁器食器等は、実物製品による評価試験が多く、材質試験としての評価方法の確立が要望されている。

本研究は、飲食用磁器素地について¹⁾、焼成温度の変化および気孔形成材混入による空隙気孔の増加にともなう曲げ強さの変化と衝撃破壊時の吸収エネルギーを表すシャルピー衝撃値について検討し、両者を比較して、その相関関係の検証を目的として実施したものである。

従来、瀬戸地域の磁器食器の製造現場では、地元産の蛙目粘土と砂婆と称する石英・長石質原料を古くから使用してきた。多くの強化磁器素地は、この砂婆立て素地等に、アルミナの添加もしくは石英組成分をアルミナ分への置換で強度を向上させたものである²⁾。

一方では、密度の高いアルミナの添加により、かさ密度が従来の磁器素地より大きくなる欠点があり、改良・改質が求められている。

本実験ではアルミナを添加した白色強化磁器の強度を低下することなく、重量を一般陶磁器と同程度にするた

めに素地中に微細な気孔を形成した。気孔形成材としては、メラミン樹脂系有機気孔形成材をはじめ、水酸化アルミニウム、ドロマイト等無機系気孔形成材を利用した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

使用した原料はい土は、市販の標準的な白色強化磁器土の中から Al_2O_3 組成量の異なる2種(,)の磁器素地を選択した。

構成鉱物は蛙目粘土・カオリン・セリサイト・長石・珪石・アルミナ系で、化学組成の Al_2O_3 組成量は :35.4%、 :41.4%となっている。

ポットミルによりそれぞれ所定の調合により湿式粉砕混合を行った。

気孔形成材の種類として有機系物質(メラミン樹脂、クルミ殻)、無機系物質(水酸化アルミニウム、ドロマイト、窒化珪素、炭化珪素)を選択した。添加量は0~10%の量にて調整し、水分約40%、水ガラス0.3%量の鑄込成形用の泥しょうを調製した。試験片を $10\times 90\text{mm}$ の円柱状に成形し、成形後乾燥した試験片をそのままの状態、3~5秒間の間、釉しょう中に浸漬して施釉試験片を得た。その後成形された試験片は、乾燥の後、電気炉により $1150\sim 1300$ にて1時間焼成した。

2.2 特性測定試験

添加された気孔形成材の熱分解特性は、示差熱・加熱重量測定(DTA・TGA)によって分解消失過程を観察した。

焼結特性は、かさ密度、吸水率等を減圧水中脱気によ

*1 瀬戸窯業技術センター 応用技術室

*2 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

るアルキメデス法により測定した。また、焼成体の真比重はピクノメーターにより測定した。

円柱状試験片の3点曲げ強度は、万能強度試験機（米倉製作所製：CATY-200BL）を使用して測定した。スパンは50mmとし、クロスヘッドスピードは0.5mm/minとした。

衝撃値はシャルピー衝撃試験機によって得た。試験試料は前述の3点曲げ強度を測定後の破壊片の残部を用い両者の相関関係を検討した。アンビルスパンは40mmとし、ハンマー打撃速度を低速で実施するLow blow test³⁾を採用し、振り上げ角40度とした。

焼結体内部の気孔生成状況は走査型電子顕微鏡（日立製作所製：S-2360N）により、磁器素地の研磨面から微構造を、倍率40倍から250倍で観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 添加気孔形成材の種類による生成気孔の検討

添加気孔形成材粉末は先に述べた無機系・有機系併せて数種類について検討したが、それぞれの熱分解特性の観察結果から、有機系は燃焼による発熱分解温度を示した。これは後で述べる無機系材料と異なり、加熱分解の後は単に空孔を形成することを示す。これに対し無機系気孔材は加熱分解物の種類も多種多様で通常吸熱反応を呈する。水酸化アルミニウムは300℃付近で脱水反応による吸熱ピークを示し、30%の重量減があった。ドロマイトは800℃前後で40%もの重量減を示した。この特性は従来より軽量陶器の「白雲素地」として利用されているものである。この他にも釉薬中に添加して発泡剤として利用されている炭化珪素・窒化珪素について加熱特性を検討した結果、単味では焼成温度の1300℃までには明確な分解および重量減少を示さなかった。実際、これらを磁器素地に混入し焼成体を観察した結果、分解物による呈色、釉のブローティングが発生し、適当な施釉磁器素地が得られず、今回の気孔形成材としては不相当であった。また、無機系気孔形成材を使用した場合、気孔生成の後、残留母塩の影響（加熱軟化性、耐火性、強度変化等）を考慮することが重要である。

3.2 気孔形成材添加素地の焼成特性

焼成後、気孔形成材添加素地の空隙生成を検討するため、試験片破断面を電子顕微鏡により観察した。その結果、空隙気孔は有機系気孔形成材の添加量の増加とともに、一様に拡大することを把握した。一方、無機系気孔形成材は種類によって挙動が異なり、ドロマイトを混入した場合、生成した気孔は球状を呈し、母塩の影響でガラス化が促進されること、水酸化アルミニウム混入の場合は、気孔形状は複雑微細で三次元網目模様を呈し

ていることが観察できた。

気孔率の定量的な検証は{1 - (高比重 / 真比重)}によって行った。

各試料の真比重は次のようである。（強化磁器；2.75，；2.84）（+水酸化アルミ；2.81，+水酸化アルミ；2.82）（+ドロマイト；2.76，+ドロマイト；2.80）

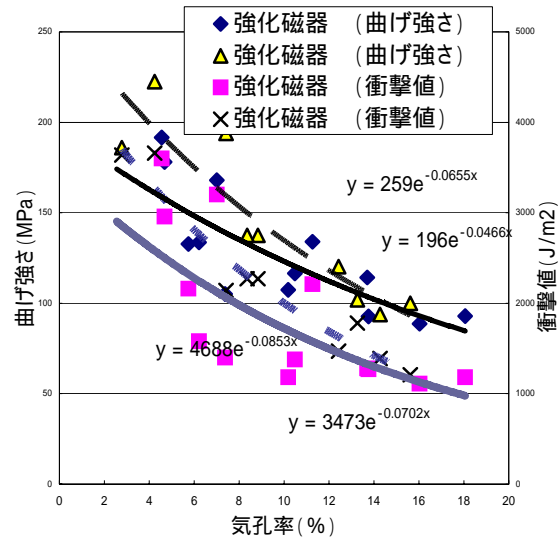


図1 気孔率と曲げ強さ及び衝撃値の関係

3.3 気孔形成材添加による磁器素地の衝撃強度の変化

焼成磁器素地試料として実験に供した試料は、先に示した曲げ強度が180MPaの強化磁器と強化磁器にアルミナを10%添加して、焼成曲げ強度が220MPaに増加した強化磁器で実施した。シャルピー衝撃値に関する測定結果は2.9kJ/m²が3.5kJ/m²となった。次に、これらの磁器素地に、先の気孔形成材を0~10%添加し、円柱状に鑄込み成形し、焼成したものの曲げ強さ、並びにシャルピー衝撃値を測定した。その結果、気孔形成材添加により気孔率が高くなるにつれて、有効体積の減少にもなって、それぞれ曲げ強さ・衝撃値とも漸減した。言い換えると、アルミナ粉末添加による曲げ強さ・衝撃値の特性向上は気孔率の小さい領域では、認められるが、気孔率の増加にもなって、その効果は小さくなる。一般的に、曲げ強さは、数多く測定され、再現性も良く規格化もなされており、認知度も高い。一方、衝撃による破損は日常的によく見かける現象であるが、特性値の表現に関しての複雑さ、信頼性に欠ける点が多く、特性評価は容易なものとは言い難い。特に陶磁器等のセラミックス材料は衝撃強度の評価に関して高分子材料・金属材料に比べて扱いにくいと言われている。今回は先に述べた磁器素地の気孔率の変化による曲げ強さとシャルピー

衝撃値について検討した。その結果、衝撃値についても、既報の¹⁾ 曲げ強さと同様の、図1に示すように、よく使用される一般的な指数関数 $[s = s_0 \exp(-cP)]$ の実験式で近似して整理した。衝撃値 s 、気孔率 P 、 s_0 c は定数で c 値は 4~10 が得られた。

3.4 焼成温度の変化が曲げ強さ及び衝撃値等の機械的特性の変化におよぼす影響

「焼成温度 - 曲げ強さ」の関係は、図2に示すように、曲げ強さが最大となる焼成温度(域)が存在する。したがって、「焼成温度 - 曲げ強さ」の関係を二次曲線 $y = -aT^2 + bT + C$ で近似し、ピークを示す温度 T を算出した。

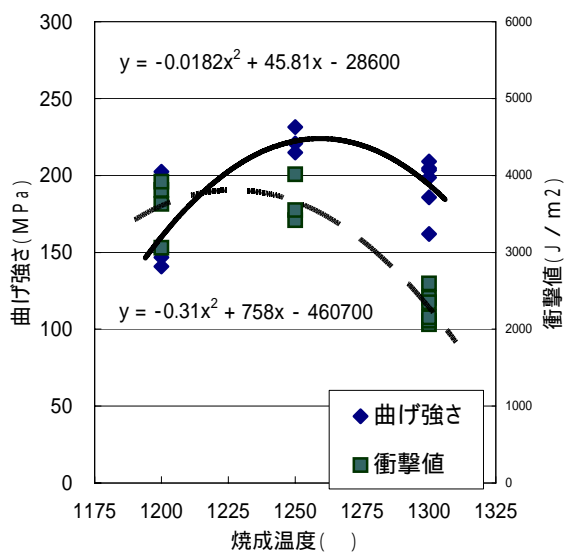


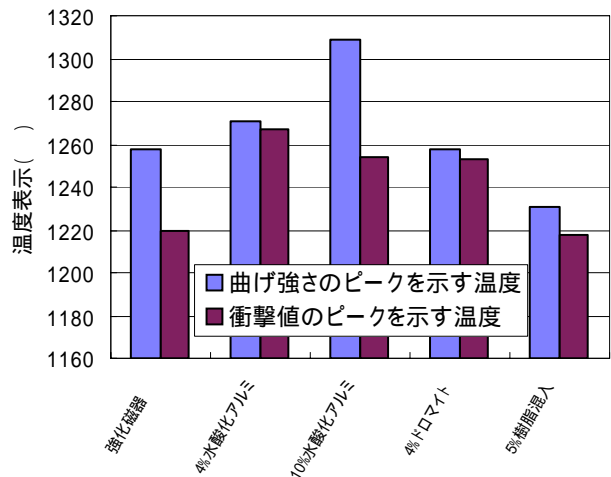
図2 焼成温度に対する曲げ強さ・衝撃値の変化

曲げ強さが最大値を示す焼成温度 T_b とすると、 T_b より低い温度域では焼結が不完全な領域であり、 T_b より高い温度域では溶化が進行、また一部ではブローティングが認められつつある温度域と考えられる。同様に衝撃値についても「焼成温度 - シャルピー衝撃値」関係で衝撃値が最大となる焼成温度(域)が存在し、 T_b 値と同様に、シャルピー衝撃値が最大となる焼成温度(域) T_c についても二次曲線で近似し、ピークを示す温度を算出した。

ここで T_b と T_c との関係を検討した結果、図3に示すように T_b T_c でその差は 0~50 あった。耐衝撃性は完全に焼結・溶化過程の前段階の温度域で最も高くなると思われる。

しかしながら、衝撃強度を評価する方法はシャルピー試験法以外にも実施されており、それらの検証が必要な場合もある。

3.5 曲げ強さと衝撃値の相関関係



衝撃強度としてシャルピー試験法すなわち衝撃破壊時の吸収エネルギーによる評価を行った。陶磁器製品をは

図3 T_b 及び T_c がピークを示す焼成温度

じめセラミックス材料はいわゆる脆性材料として耐衝撃性に関しては、他の材料種より劣っており、衝撃特性の把握も正確性を欠く状況である。しかも陶磁器製飲食器の場合、実物製品試験法によるところが多く容易ではない。しかしながら、材質試験としての衝撃強度⁴⁾の評価方法の確立の必要性は高いことから、すでに認知度の高い曲げ強さと比較し相関関係を検討した。

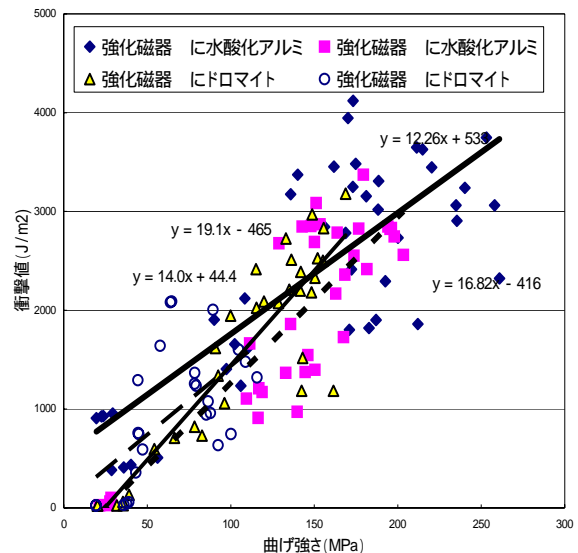


図4 衝撃値及び曲げ強さの相関関係

「曲げ強さ - 衝撃値」の相関関係は、図4のように、ほぼ正の相関関係を有し、相関係数も 0.8~0.9 を示し曲げ強さと衝撃値との間の相関関係は高いと言える。しかし、なかには曲げ強さが同程度の値を示すものの、衝撃

値が大きく変動するものも認められ、概して衝撃値の再現性はやや劣る。衝撃試験に関しては、試験片の形状・寸法および試験方法等によって異なる値をとるため、今回実施した陶磁器素地をはじめセラミックスの衝撃値は同一材料でも、今後データを蓄積し、適正な試験方法を定める必要がある。

4. 結び

高強度磁器素地に気孔形成材として、メラミン樹脂をはじめ種々の有機系加熱分解物、また水酸化アルミニウム、ドロマイト等の無機系分解物を添加混入し、軽量化を図りながら、曲げ強さおよび耐衝撃性の高い機械的特性を有した磁器素地について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 有機系気孔形成材は加熱分解後、気孔率だけがパラメータとなり気孔形成材の添加量のみで制御が可能であった。一方、無機系気孔形成材は母相の影響は大きく強度特性、焼結特性に変化があった。

その結果、気孔形成材 0~10mass% 添加したとき気孔率が 3.5~30%、かさ密度が 2.7~1.9g/cm³、曲げ強さ 240~60MPa、衝撃値は最大 3.9kJ/m² まで有する広い範囲の特性値を得ることができた。

(2) 無機系気孔形成材の種類の中で、水酸化アルミニ

ウムは網目状の気孔形態を示し、強度特性は向上し、焼結温度は上昇した。ドロマイトは球形気孔を示し、低温焼結は可能となった反面、強度特性は低下した。

(3) 有機系気孔形成材は加熱分解する際、悪臭対策が必要となるが、無機系気孔形成材の中には、水蒸気および無臭の二酸化炭素だけの場合があり、特別な悪臭防止策を必要としない。

(4) 曲げ強さと衝撃値には統計的な相関関係があり、曲げ強さから衝撃値を推定する回帰線を導くことができた。

(5) アルミナ添加による強度向上は気孔率の小さい領域で有効で、気孔率の増加にともない、強化向上の添加効果は小さくなる。衝撃値についても同様な結果を示した。

文献

- 1) 水野 修、林 直宏、不二門義仁：愛知県産業技術研究所研究報告, 3, 82(2004)
- 2) C.R.Austin, H.Z.Schofield and N.L.Haldy, J.Am.Ceram. Soc., 29, 341-54(1946).
- 3) 小林俊郎著「材料強靱学」アグネ技術センター (2001) p259~ p279
- 4) 日本学術振興会編「ファインセラミックス技術ハンドブック」内田老鶴圃 (1998) p77~ p87