

強化磁器陶土の開発を行った結果、通常の磁器と同じ 1300℃の焼成で 230MPa を超える曲げ強さを持つ強化磁器陶土の開発に成功した。また釉薬も同時に開発した。これらの陶土釉薬を用いて製品を作り衝撃強さ試験を行い衝撃強さの測定結果の分布や試料数と精度の関係を調査した。その結果、製品の衝撃強さの測定値は正規分布することが明らかになった。また試料数は 10 個以上が適切であることが明らかとなった。

1.はじめに

学校給食の現場において強化磁器はアルマイト、プラスチックに変わる素材として普及が進んでいる。この背景には磁器素材の化学的な安定性への評価や、情操教育への関心の高まりがある。しかしながら強化磁器食器の普及に伴いアルマイト食器やプラスチック食器に比べ破損が多く、重いという問題点が注視されるようになり、強化磁器製食器の強度への関心が高くなってきている。現在行われている強化磁器に関する強度試験は、主に素材の強度に関する曲げ強さ試験と製品に関する衝撃強さ試験の 2 つがある。このうち曲げ強さに関する試験は日本セラミックス協会規格 JCRS 203 「食器用強化磁器の曲げ強さ試験法」に規定されており、測定精度などに関する論文も多く報告されている。¹⁻⁵⁾ 一方製品強度に関する衝撃強さ試験は国内に規格はなく米国材料試験協会規格 ASTM C368 に準じた方法が用いられることが多い。しかしながら製品衝撃強さの測定精度に関する報告はなく試料数と精度の関係が明確ではない。

そこで本年度は従来よりも曲げ強度の高い強化磁器陶土の開発を行うとともに、多数の製品を試作し衝撃試験を行うことにより試料数と衝撃強さの精度の関係を調査した。

2. 実験方法

2.1 坯土調製

表 1 に使用原料と調合割合を示す。表中の天草陶石は乾式ボールミルによってあらかじめ粉砕されたものを用いた。各原料を所定の調合割合となるように秤量した後、ポットミルに解膠剤および水を共に投入し粉碎混合した。得られた泥漿は真空脱法後 2 時間以上静置したのち鑄込泥漿として使用した。

ローラーマシン成形用坯土は各原料を所定の割合で 50kg 調合し同重量の水と共に 50kg ボールミルにより 13 時間粉碎混合した。得られた泥漿は 200 メッシュの振動篩を通した後フィルタープレスにより脱水した。含水率を 21% に調整した後、真空土練機を用いて混練しローラーマシン成形用坯土とした。

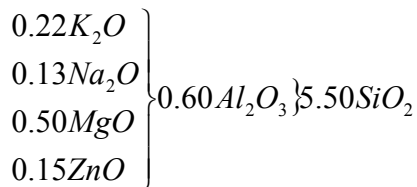
表 1 使用原料と調合割合

原料名	調合割合 wt%
天草陶土	20～40
蛙目粘土	10～20
ニューゼーランドカオリン	0～10
SP カオリン	0～10
益田長石	20～30
アルミナ(AL-170)	30～40

2.2 成形および焼成

曲げ強さ試験用の試料は鋳込成形によって曲げ強さ試験用試料(9×5×80mm)を成形した。乾燥後、水ブキ仕上げを行い、電気炉を用いて1300℃で焼成した。

衝撃強さ試験用の試料はローラーマシン成形により直径164mm高さ67mmの碗を成形した。使用した型の図面を図1に示す。成形体は乾燥後に縁仕上げを行った後電気炉を用いて900℃の素焼きを行った。施釉後強制対流式ガス炉を用い1300℃16時間の本焼成を行った。なおリファサーモ測定による温度分布は1277℃～1297℃であった。また使用した釉薬のゼーゲル式を下に示す。



2.3 曲げ強さ測定

曲げ強さの測定はJCRS 203によって行った。

2.4 衝撃強さ測定

衝撃強さの測定はASTM C368型衝撃試験機(RA-112型：リサーチアシスト製)をもちいて行った。使用ハンマーは軸長さ377mmハンマー

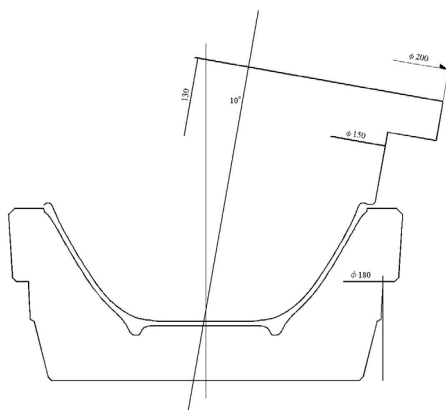


図1 碗図面

モーメント0.576Jである。試料への打面は円柱面を用い、試験開始時の初期衝撃値0.100J、衝撃値増分は0.010Jの条件で試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 曲げ強さ

表2に比較的良好な曲げ強さを得ることのできた試料の調合および曲げ強さを示す。酸化焼成でかつ無釉状態の試料で180MPa以上の曲げ強さを持つこれらの調合は、施釉し還元焼成を行えば

表2 調合割合と曲げ強さ

原料名	KY10	KY11	KY15
天草陶土	30	25	
蛙目粘土	15	20	30
ニューゼーランドカオリン			5
益田長石	20	20	25
アルミナ(AL-170)	35	35	40
曲げ強さ (MPa)	183	194	190

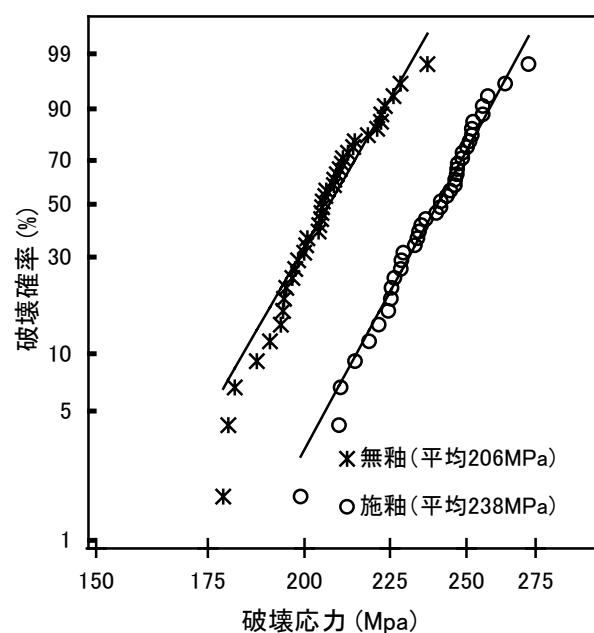


図2 曲げ強さのワイブルプロット

200MPaを超える曲げ強度を有すると期待される。この3種調合のうち強度と可塑性の優れたKY11を衝撃試験用の坯土とした。一般にファインセラミックスにおける曲げおよび引張試験データはワイブル統計解析法（JIS R1625）によって解析される。図2にKY11を50kg調合したときの曲げ強さのワイブルプロットを示す。試料は施釉、無釉それぞれ40本用意し試料の焼成条件および使用した釉薬は衝撃試験用試料を作成した条件と同様である。還元焼成時の曲げ強さは無釉試験片で206MPa、施釉試験片で238MPaであった。ワイブルプロットも比較的直線的であり今回の試験の精度に問題はないと考えられる。なお無釉、施釉試験片の標準偏差はそれぞれ13.0、15.8、ワイブル係数はそれぞれ15.8、16.8であった。

3.2 衝撃強さ

図3に碗試料100個に対して行った衝撃強さの測定結果のワイブルプロットを示す。一般にセラミックスの曲げ強度の場合ワイブルプロットはS型の曲線となることが多いが衝撃値のプロットは凸型の曲線となっている。データが正規分布に近い形をしている場合ワイブルプロットにこのような傾向が表れる。例を図4に示す。

図5に図3の衝撃強さ測定結果の正規確率用紙へのプロットを示す。図より明らかなようにほぼ直線となっており測定結果は正規分布していると仮定出来る。確認のため χ^2 検定による数値検定を行った結果、有意水準5%の条件において正規分布とみなしてさしつかえないという結果が得られた。今後、衝撃強さの測定結果は正規分布とみなして検討を進める。

衝撃値がワイブル分布よりも正規分布に近い分布となったのは曲げ強度以外に製品の厚みのばらつきなどの要因が衝撃強さに大きな影響をあたえ

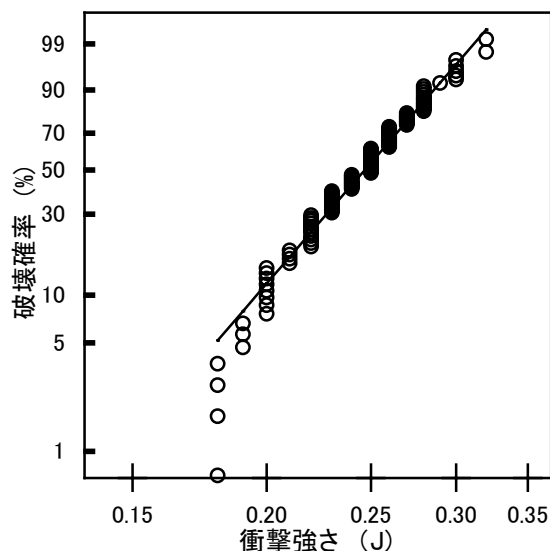


図3 衝撃強さのワイブルプロット

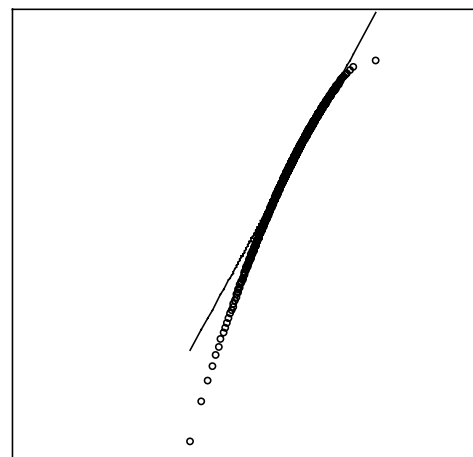


図4 正規分布を持つデータのワイブルプロット

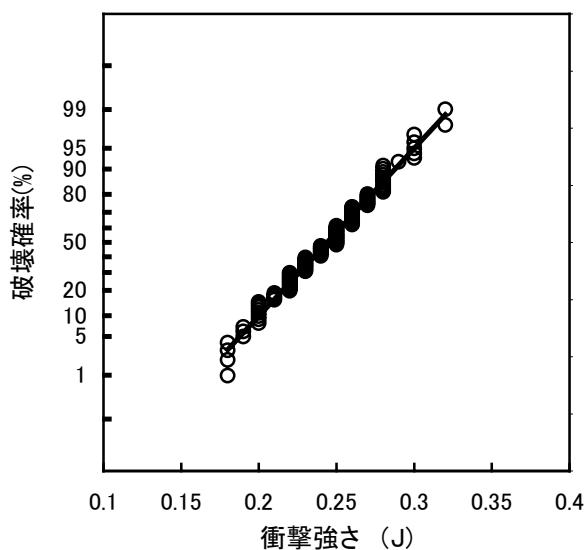


図5 衝撃強さの正規確率紙プロット

ているためと推測される。

3.3 衝撃強さの区間推定

今回の試験では試料数が約 100 と度数分布が取れるほどの数がある。このような場合母集団と標本間での平均値の差はほとんど無いのでそのまま平均値を母平均と考えてよい。なお信頼率 99% の母平均の信頼区間を推定は標本平均 \pm 0.01 (J) であった。

3.4 測定数と試験結果の精度

測定試料の個数と試験結果の関係についてシミュレーションを行った。今回の測定データ 100 個より 3 個、5 個、7 個、10 個を抜き出す作業を 200 回繰り返し平均値の最大値、最小値の比較を行った。結果を図 6 に示す。図から明らかなように標本数が 3 の試験においては平均値の最大値と最小値の間に 0.1J 近くの開きがあった。標本数が大きくなるに従い最大値と最小値の差は小さくなり標本数が 10 の場合は 0.056J となった。一般的な衝撃試験の標本数は 3~5 個であるが試料の選び方によってこの程度のばらつきがあることは考慮すべきである。

実データを用いた場合母数に限界があるので、コンピューターを用いて標本数と平均値の関係のシミュレーションをおこなった。母集団分布 N (0.25,0.033²) (平均 0.25 : 標準偏差 0.033) から 2000 個のデータを作成し $0.027+n \cdot 0.014$ ($n=0,1,2,\dots$) の単位で切り上げるによりシミュレーション用データを作成した。このデータより標本数 3,5,7,10,30,50,80,100 の抽出をそれぞれ 200 回繰り返し標本数と平均値の関係を調べた。図 7 にシミュレーションの結果を示す。平均値の最大値と最小値は標本数が 3 から 10 へ増えるに従い急激に全体平均へと近づき、その後も標本数の増

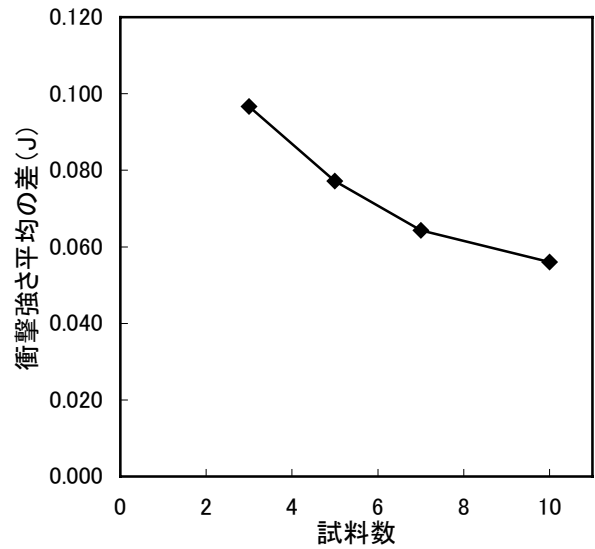


図 6 試料数と衝撃値平均の差

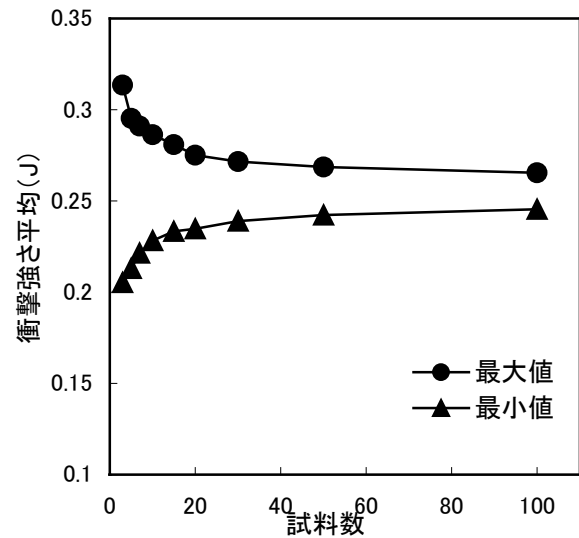


図 7 試料数と衝撃値平均の最大、最小値

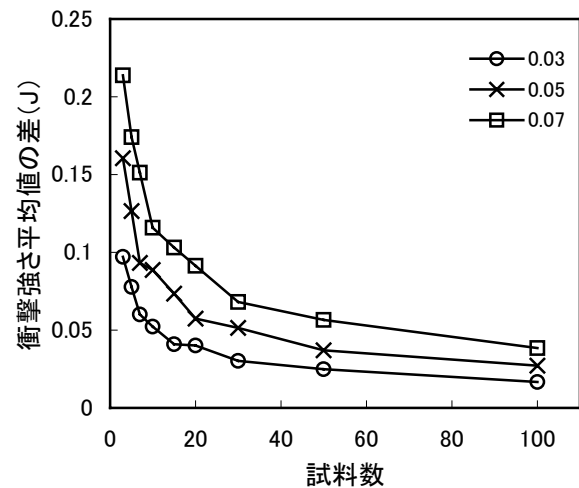


図 8 試料の標準偏差と測定精度

加と共に緩やかに平均値付近へと収束していくのがわかる。100回抽出時の平均値は母集団の平均0.257Jから±0.01Jの範囲に全て含まれており標本数100個の衝撃試験データは十分な精度を持っていると改めて確認できた。

同様のシミュレーションを標本数2000、母標準偏差が0.03、0.05、0.07の場合においても行った。結果を図8に示す。母標準偏差が大きくなるに従い同じ試料数での平均値の差が大きくなっているのが判る。これは母集団のばらつきが大きい場合衝撃試験結果の精度には限界があることを示している。しかしながらいずれの母標準偏差においても試料数の増加と精度の関係は同じ様な曲線を示しており経済性と精度の観点から10個程度の試料数が衝撃強さの測定で有効な試料数であると考えられる。統計処理に関する詳細は関連資料1も参照のこと。

4.まとめ

本年度は強化磁器陶土の開発を行い、1300℃焼成で施釉曲げ強さ230MPaを超える陶土の開発に成功した。

またこの陶土を用いて製品の衝撃強さ測定値に統計を用いて検討を加えた結果、製品衝撃強さの測定値は正規分布を示すことが明らかとなった。また試料数と精度の関係の調査では、衝撃強さを精度よく求めるためには試料数は最低でも10個程度必要であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Kobayashi, Y. and Kato, E., J. Ceram. Soc. Japan, Vol.106 pp. 938-941 (1998)
- 2) Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y. and Kato, E., J. Ceram. Soc. Japan, Vol.99, pp. 495-502 (1991)

- 3) Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y. and Kato, E., J. Ceram. Soc. Japan, Vol.95, pp. 887-92 (1987)
- 4) Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y. and Kato, E., J. Ceram. Soc. Japan, Vol.98, pp. 504-09 (1990)
- 5) Kobayashi, Y., Hirai, T., Ohira, O., Isoyama, H. and Kato, E., J. Ceram. Soc. Japan, Vol.104, pp. 604-609 (1996)

関連資料

- 1) Kamochi, N., Terasaki, M., Katsuki, H., Kobayashi, Y., J. Ceram. Soc. Japan, Vol.112, pp.229-233 (2004)