

世界最高精度・世界最高強度磁器の開発

世界最高強度磁器の開発 -強化磁器曲げ強さ測定に与える施釉状態の影響-

蒲地 伸明、藤 靖之、志波 雄三、桑田 和文、山崎 加奈、西山 勝章
佐賀県窯業技術センター

本研究では、従来に比べ強度の高い強化磁器素材及び焼成時に変形の少ない磁器素材の開発に取り組んでいる。強化磁器の開発において、その評価方法は重要であるが、過去の研究において従来の底面施釉の試験片で行う曲げ強さ試験と、製品で行う衝撃試験の試験結果に整合性が取れない場合があった。そこで、強化磁器素材の開発に必要な不可欠な評価手段である両試験の整合性について、改めて検証を行った。その結果、釉中の圧縮応力の効果が曲げ強さに与える影響が試験片の施釉状態によって異なることが確認され、底面に加え側面まで施釉した3面施釉試料を用いた曲げ強さ試験結果が衝撃試験との整合性が高いものとなった。

Development of new strengthened porcelain.

Influence of glaze state on flexural strength of strengthened porcelain

Nobuaki KAMOCHI, Yasuyuki, FUJI, Yuzo, SHIWA, Kazufumi KUWATA,
Kana YAMASAKI and Katsuaki NISHIYAMA
Saga Ceramics Research Laboratory

Two types flexural test specimens were tested and the results were compared with impact strength of tableware. Most of the bottom surface glazed specimens were fractured from side surface when they had sufficient compressive stress in glaze layer. The fracture from side surface reduced the residual compressive stress effects. The three surfaces glazed specimens fractured from bottom surface and showed the same tendency with the result of impact test.

1. はじめに

強化磁器の素材強さを評価する方法として日本セラミクス協会規格 JCRS 203「食器用強化磁器の曲げ強さ試験方法」が1996年に規定され広く利用されている¹⁾。一方で強化磁器食器の製品強さを評価する方法として JIS S2402「強化磁器食器の縁部衝撃試験方法」が2010年に規定され JCRS 203と同様に広く利用されている²⁾。我々は以前 JIS S2402による強化磁器食器の破損を解析し、衝撃試験における強化磁器の破損は打撃時の食器の変形により打撃点裏面付近に生じる引っ張り応力を原因とするもので破壊機構は曲げ強さ試験と同じであることを明らかにした³⁾。

一方で、磁器の強さは釉と素地の熱膨張差によって大きく変化することが知られている。釉の熱膨張を素地より小さくすることで釉層に圧縮応力が生じ、破壊の原因となる引っ張り応力を相殺することが可能となり製品強さが20%程度まで増加する。しかし、釉層の過剰な圧縮応力

は曲げ強さを低下させることも同時に報告されている⁴⁾。我々はこれまで様々な釉を施した強化磁器について曲げ強さ試験や衝撃試験を行ってきた。破壊機構が同じである曲げ強さ試験と衝撃試験は同様の傾向を示すはずであるが2種の試験において、釉の熱膨張が結果に及ぼす影響について整合性が取れないことがあった。具体的には曲げ強さが低下するような低い熱膨張をもつ釉においても、衝撃強さが低下せずむしろ増加する現象が観察された。そこで、強化磁器を新たに開発するに先立ちこの原因を明らかにすることとした。

衝撃試験に用いる強化磁器製品の破壊起点付近はすべて釉に覆われているのに対し曲げ強さ試験片では側面は無釉状態である。本研究では曲げ強さ試験片の側面も施釉状態とした試料を作成し側面の釉の有無による曲げ強さの違いを検証するとともに、衝撃試験結果と比較した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

市販の強化磁器陶土を用いローラーマシンにて衝撃試験用のボウル(焼成後寸法φ132×h57mm)を成形した。同じ陶土から鑄込み成形により曲げ強さ試験片(焼成後寸法8×4×50mm)を成形した。それぞれ900℃で素焼後、熱膨張の異なる3種類の釉薬を施釉した。曲げ強さ試験片に関しては曲げ強さ試験時に底面となる面のみを施釉したJCRS 203標準試験片と、底面と両側面の3面を施釉した試験片の2種類となるように釉仕上げを行った。釉3種、施釉状態2種の計6種の施釉試験片に無釉試験片を加えた7種の曲げ強さ試験片と、釉3種と無釉試料の計4種類のボウルをガス窯にて1300℃還元焼成を行い測定用の試料を得た。

2.2 評価

焼成後、ボウルに関しては衝撃試験をJIS S2402により行い(リサーチアシスト有限会社製:衝撃試験機 RA115型)、曲げ強さ試験はJCRS 203によって実施した(島津製作所製:AUTOGRAPH AG-10kNX)。強さ試験後の試料に対して、金属顕微鏡(オリンパス株式会社製:BX-51)を用いて破面解析をおこなった。釉及び素地の熱膨張は熱分析装置(MAC Science Co Ltd.製 TMA4000)にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 釉及び素地熱膨張

3種の釉と陶土の熱膨張曲線を図1に示す。今後3種の釉を想定した線膨張係数からそれぞれG6釉、G5釉、G4釉と表記する。なお線膨張係数(30-650℃)の実測

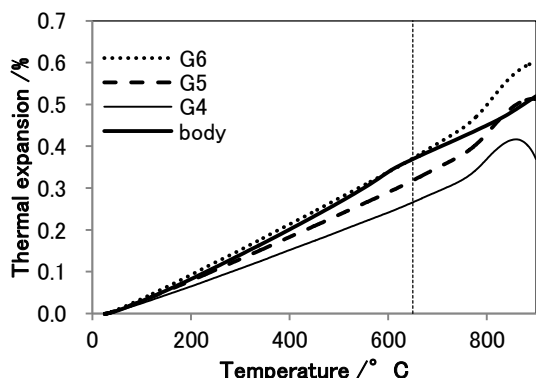


図1 釉及び素地の熱膨張曲線

値は、G6 釉、G5 釉、G4 釉および素地でそれぞれ 6.0, 5.1, 4.3 および $5.9 \times 10^{-6}/K$ であった。

3種の釉のゼーゲル式は次の通りである。

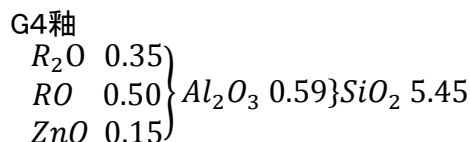
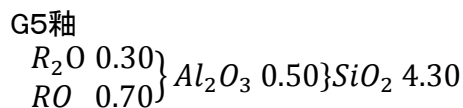
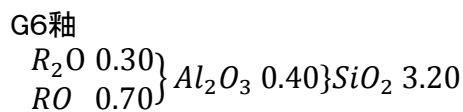


図1より、G6 釉を施した試料では釉と素地の熱膨張差がほとんど無いため釉中応力がほとんど存在せず、G5 釉、G4 釉と釉の説膨張が低下するにしたがい釉中の圧縮応力が増加すると推察された。

3.2 衝撃試験結果

図2に釉の線熱膨張係数と強化磁器ボウルの衝撃強さの関係を、合わせて無釉試料の衝撃強さを示す。なお試料数はそれぞれの20個であり、エラーバーは95%信頼区間を示している。

無釉試料の衝撃強さ平均は0.23Jであった。釉と素地の熱膨張差はほとんどないにもかかわらずG6 釉試料で衝撃強さは0.28Jと約20%増加した。釉に圧縮応力が発生するG5 釉試料では衝撃強さは大きく増加し0.34Jとな

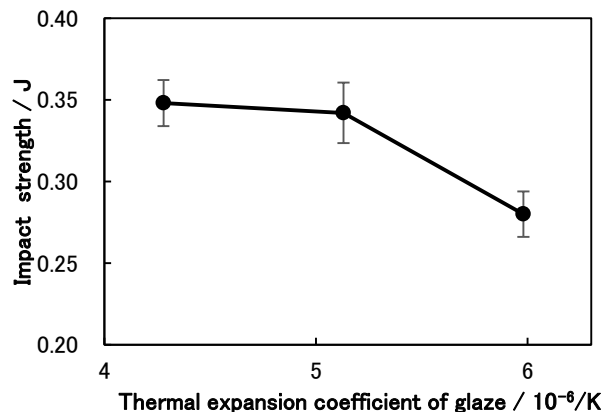


図2 釉の熱膨張と衝撃強さの関係

った。もともと熱膨張の低い釉と素地の組み合わせである G4 釉試料では 0.35J と最大の平均衝撃強さを示した。しかし、信頼区間から判るように G5 釉試料と G4 釉試料の衝撃強さに有意差は認められない。G5 釉と G4 釉の熱膨張差による釉中圧縮応力増加の効果は確認できないが、少なくとも G4 釉試料で衝撃強さの低下は認められない結果となっている。

3.3 曲げ強さ試験結果

図 3 に片面施釉と 3 面施釉の試験片 30 本で実施した強化磁器の曲げ強さ平均と釉の線膨張係数の関係を示す。なお、無釉試料の曲げ強さ平均は 169MPa であった。側面も施釉した試料において曲げ強さは衝撃試験と同様の傾向が確認され、釉の熱膨張が小さくなるに従い曲げ強さが増加した。一方、JCRS 203 で規定されるように底面のみを施釉した試料では G5 釉試料で曲げ強さは最大を示し、最も釉中に圧縮応力がかかる G4 釉試料では G5 施釉体よりも曲げ強さが低い結果となった。なお、衝撃試験と同様に、素地と熱膨張がほとんど変わらない G6 釉試料においても曲げ強さは大きく向上していたことから、稲田の方法によって釉中応力を確認した⁵⁾。結果、G6 釉においても釉中には若干ではあるが圧縮応力が発生していることが確認された。素地表面に薄く施釉された状態の釉の熱膨張は、釉塊から切り出して測定した熱膨張とは必ずしも一致しないことが確認された。

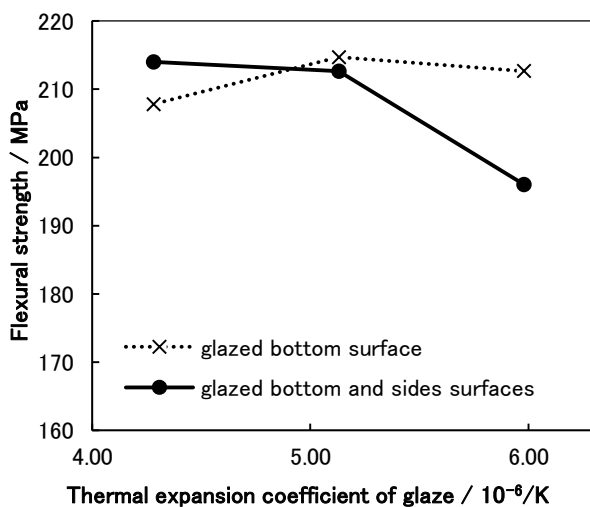


図 3 釉の熱膨張と曲げ強さの関係。
(●:底面側面施釉試料、×:底面施釉試料、▲:無釉試料)

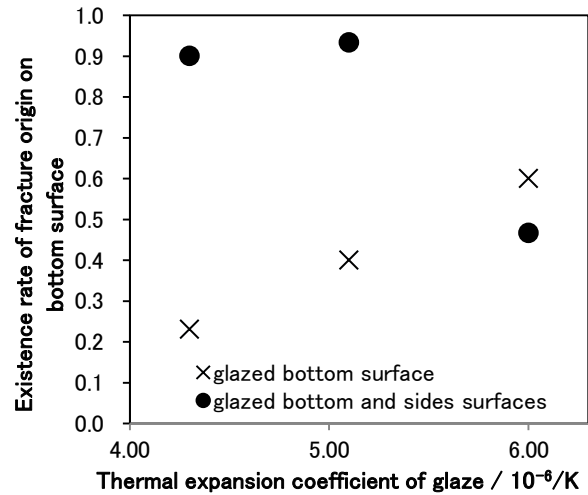


図 4 釉の熱膨張と破壊起点が底面にある確率。
(●:底面側面施釉試料、×:底面施釉試料)

施釉状態によって曲げ強さと釉の熱膨張の関係に異なる傾向がみられたことから、その原因を明らかにするため、全試料に対して破面解析を行い破壊起点の確認をおこなった。図 4 に釉の熱膨張と曲げ試験における破壊起点が底面に存在した割合を示す。曲げ試験における正常な破壊は荷重時に最大の引っ張り応力が発生する底面を起点とするものであるが、底面のみを施釉した試料においては釉の熱膨張が低下するに従い、施釉底面からの破損の割合が直線的に低下し、無釉の側面及び角からの破損が増加した。底面のみを施釉した G4 釉試料では底面から破損した試料はわずか 23%でありほとんどの場合、試料側面付近から破損が発生していた。釉と素地の熱膨張差により釉層に圧縮応力を発生させた場合、その反力として素地側には引っ張り応力が発生する。側面が無釉状態の試料においては素地の引っ張り応力が側面で開放状態にあり、側面が破壊起点となりやすくなる。釉の熱膨張が小さくなった場合、素地中に発生する引っ張り応力も大きくなることから、より小さな荷重で側面からの破損が生じる可能性が高くなる。これが、素地に比べ熱膨張が極端に低い釉を用いた場合に曲げ強さが低下する原因と考えられる。

一方、側面まで施釉した試料では G5 釉において底面からの破損割合が 40%から 93%へ、G4 釉において 23%から 90%と変化しており、正常な破損の割合が大きく増加した。結果、釉中の圧縮応力の効果が曲げ試験の結果に

素直に反映され、G4 釉が最大の曲げ強さを示す結果となったと考えられる。ボウルに対して行う衝撃試験において、破壊起点付近は全面に施釉されており、3 面施釉の曲げ強さ試験片と似た状態にある。従って製品に対して実施する衝撃試験と曲げ強さの整合性は底面だけでなく側面まで施釉した試料で実施したほうが高いと考えられる。

一方で、G6 釉試料では 3 面施釉の試料のほうが正常な底面からの破壊が少ない結果となった。もし、釉層に引っ張り応力が発生しているのであれば、側面に釉が存在するほうが、引っ張り応力が角部に集中しやすくなり、このような現象が発生するものと考えられる。しかしながら、今回は、G6 釉においても若干の圧縮応力が確認されており、今回の原因に関しては更なる試験、検討が必要である。

4. まとめ

施釉状態の違いが曲げ強さ試験結果に与える影響について確認した。結果、通常の底面施釉試料と比較して、側面も施釉した 3 面施釉試料が、衝撃試験と整合性の高い結果となった。今後は、衝撃試験に用いたボウルから切り出した試験片を用いた曲げ強さ試験を行い衝撃試験結果との比較を行う予定である。

参考文献

- 1) JCRS 203: 1996.
- 2) JIS S 2402: 2010.
- 3) N. KAMOCHI, H. KATSUKI and T. WATARI, J. Ceram. Soc. Japan, 117, 724-28 (2009).
- 4) 山本 登, セラミックス, 16, 282-284 (1981).
- 5) 稲田博, 窯業協会, vol.85, 485-496 (1977).