アルミナ強化磁器素地の強度とワイブル分布

小林雄一・大平 修・大橋康男・加藤悦朗*

(土岐市立陶磁器試験場
*名古屋工業大学 工学部 材料工学科)

Strength and Weibull Distribution of Alumina Strengthened Whiteware Bodies

Yuichi KOBAYASHI, Osamu OHIRA, Yasuo OHASHI and Etsuro KATO*

(Toki Municipal Institute of Ceramics
1556-2, Dachi-cho, Toki-shi 509-54
*Nagoya Institute of Technology)

A whiteware body composition containing 30% alumina was investigated to study the effects of milling and sieving raw materials on bending strength and Weibull distribution of fired bodies. Test bars were formed by slip casting into a rectangular shape (10 b×5 b×70 mm) and fired at 1350°C for 1 h in a reducing atmosphere. Mean bending strength of the fired specimens increased with milling time, almost proportionally to time. Weibull modulus, however, decreased with milling time, because of a small amount of coarse grains which remained in the slip even after long milling. Removing the coarse grains in the slip through a finer sieve resulted in increased strength and higher Weibull modulus. It was found that quartz grains included in the raw feldspar were more effective as fracture sources than feldspar itself. A mean bending strength of 240 MPa and Weibull modulus of 21 were obtained from the slip milled for 24 h and sieved through 350 mesh.

[Received January 13, 1987; Accepted April 21, 1987]

Key-words : Whiteware bodies, Alumina addition, Bending strength, Weibull distribution, Maximum grain size, Sieving

1. 緒 言

現在東濃地方で大量に生産されている日常食器等の一般磁器製品は、ケイ石-長石-粘土系の素地がほとんどである。著者らが長年にわたり多数の磁器素地試料に対し測定した結果では、無釉素地の曲げ強度は多くは60～80 MPaであり、最高値でも120 MPaを超えるものはない。最近食器の分野でも、機械洗浄による「ふちがけ」などの発生から強度向上の要望が高まり、ケイ石成分をアルミナで置換した強化磁器が学校やホテルの食堂用に生産され始めている。

このアルミナ強化磁器については、既に1946年、Austinら¹⁾が原料中の石英粒子をアルミナ粒子で置換することにより高強度化できることを発表して以来、電磁器あるいは食器の強度向上を目的とする多数の研究が行われた^{2)～7)}。しかしアルミナ添加率30%程度の磁器素地では、曲げ強度200 MPa以上のものはないようである。またこのような磁器素地に対してワイブル係数を加味して検討した報告も見当たらない。

本報では、原料コスト、坯土の成形性等、食器として通常の工業生産に完全に適合できるアルミナ添加率30%の配合素地を用い、統計的手法で製造工程を検討した結果、長石質原料からの極めてわずかな粗粒子の混在が焼成後の磁器素地の強度を劣化させていることを見

だし、これを除くことにより240 MPa以上の高強度磁器素地をワイブル係数20以上で製造することが可能となったので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料及び試験片の作製

用いた原料の化学分析値を表1に示す。蛙目粘土はカオリナイトを主として、X線回折の結果約3%の石英微粒子を含んでいる。N.Z.チャイナクレイはハロイサイトを主成分とし、X線回折の結果及びノルム計算から、石英とクリストバライトの微粒子を合計で約7%含んで

Table 1. Chemical composition of raw materials.

	(wt%)			
	Ohira Feldspar	Gairome clay	N.Z.China clay	Alumina
SiO ₂	66.56	48.30	49.78	0.012
Al ₂ O ₃	18.21	34.73	35.72	99.6
Fe ₂ O ₃	0.06	1.24	0.26	0.010
TiO ₂	0.01	0.66	0.12	
CaO	1.10	0.19	tr.	
MgO	0.01	0.39	tr.	
K ₂ O	10.37	0.99	tr.	
Na ₂ O	3.50	0.25	0.06	0.35
Ig.loss	0.22	12.82	14.05	
Total	100.04	99.57	99.99	
Blending ratio	30	10	30	30

いる。いずれも $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える粗粒子を含有しない微細な水簾物である。アルミナは日本軽金属製の汎用アルミナ A 32 で、比表面積平均径は約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ であるが、いくらか凝集し、粒度分析では平均粒子径が約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ である。長石質原料としては、現在工業的に製造されている市販の大平長石（風化花コウ岩の乾式脱鉄精製物）を用いた。これは純粋な長石ではなく、石英を約 4% 含んでおり、 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下が約 50% の粒度のものである。これらの原料を通常の工業生産プロセスに対応させて、 α -アルミナ 30%，長石質原料 30%，カオリン質原料 40% の一般的な配合割合で 1 kg 調合し、内容積 3 l の磁製ポットとボールにより所定時間湿式ボールミル粉碎した。この泥漿を、粗粒子を除去するためのふるいの目開き径を変えふるいに通した後脱水し、解膠剤として 0.15 wt% の水ガラスを加えて水分約 27% の鑄込み用泥漿とし、真空脱泡後 $10\times 5\times 70\text{ mm}$ の角柱状試験片を固形鑄込み成形した。試験片は十分乾燥の後ガス炉により 1000°C までは約 200°C/h で、 1000°C 以上は約 100°C/h の速度で 1350°C まで昇温し、1 時間保持してから炉冷した。このとき 1000°C 以上では CO 濃度約 2~5% の還元雰囲気とした。

2.2 測定

湿式ボールミル粉碎後のふるい残査量は、泥漿をふるいに通し、軽く水洗、乾燥した後秤量して求めた。原料及び粉碎物の粒度分布は島津製作所製 RS-1000 を用い、解膠剤としてピロリン酸ソーダを加え、超音波洗浄器により 10 分間以上分散処理後測定した。真密度は、試料をアルミナ乳鉢で指頭に感じなくなる程度に粉碎し、ピクノメーター法により測定した。かさ密度、気孔率等は、水中にて 3 時間煮沸した後水中重量等を測定し、そのときの水の密度を考慮して計算した。測定値のばらつきは真密度では $\pm 0.002\text{ g/cm}^3$ 以内、かさ密度では $\pm 0.001\text{ g/cm}^3$ 以内（5 点測定値による）であった。

曲げ強度は米倉製作所製 CATY 2002 S 型万能試験機により測定した。曲げ強度の分布をどのような関数で近似するかについては種々議論⁸⁾されているが、最も一般的に用いられることの多い、2 変数ワイブル統計により整理⁹⁾した。詳しい曲げ強度の測定方法については結果及び考察の部分で述べる。

3. 結果及び考察

3.1 曲げ強度の測定方法の検討

曲げ強度の分布を知るためには測定数が多数必要となるので、時間を節約するために焼成後試験片を研磨加工せずに直接曲げ強度測定を正確に行える方法について検討した。

ここで試験片は鑄込み法により成形しているため、JIS R 1601 などに規定されている程度の平行度は得られ

Fig. 1. Two methods for measurement of 3-point bending strength.

ず、強度測定に際し試験片に均一に荷重が加わらない恐れがある。そこで荷重台には鋼球を挟み、支持台側は図 1 に示すような二つの方法により予備試験を行った。A 方法は試験片を支持用ロールの上にそのまま静置する通常の方法である。B 法では試験片と支持用ロールの間に硬度 60、厚さ 3 mm の生ゴム製の板を挟み、試験片に均一に荷重が加わるようにした。焼成後の試験片の寸法は約 $8.4\times 4.2\times 60\text{ mm}$ である。スパンは 30 mm とし、クロスヘッドスピードは A 法の場合は 0.5 mm/min とした。B 法の場合、ゴム板により変位が吸収され応力負荷速度が小さくなるので 3 mm/min とした。破断点近くにおける応力負荷速度は、A、B 法共に約 $3\text{ kg/mm}^2/\text{s}$ であった。試験片は、24 時間湿式ボールミル粉碎した後目開き径 $44\text{ }\mu\text{m}$ (350 mesh) 及び $32\text{ }\mu\text{m}$ (425 mesh) のふるいに通した各泥漿から成形、焼成した。焼成したままのもの、及び焼成物を # 1000 の砥粒を用い研磨仕上げた試験片約 40~50 本に対し曲げ強度を測定した結果を図 2 に示す。なおワイブル係数は最小二乗法により計算した。図 2 (a) から分かるように、350 mesh の試料を比較すると、A 法による通常の測定では平均曲げ強度が 218 MPa、ワイブル係数が 13.7 で共に小さく、これに対し B 法では平均曲げ強度が 243 MPa、ワイブル係数が 21.8 であった。B 法ではゴム板を使用することにより明らかに平行度の不備をカバーできるが、平行度が良好な場合には面接触することによりスパンがいくらか短くなる可能性があり、平行度が良くない場合には支持中心が試験片の対角線方向にずれ、結果的にスパンが長くなる可能性もある。したがって測定結果へのこれらの影響を検討する目的で、425 mesh の試料について研磨した試験片を A 法で、研磨しない試験片を B 法で測定した。その結果、図 2 (b) のように両者はかなり良い一致を示した。研磨した試験片と焼成したままの試験片では、試料の表面状態も異なるので、個々の試験片に対しては同一の条件での測定とは言えないが、強度分布の測定結果の良い一致から、統計的にはほぼ同一の破壊源に起因する破壊を測定したことになると思われる。以後の曲げ強度の測定結果は B 法により行ったものである。

Fig. 2. Comparison of Weibull plots for strength measured by two methods. Specimens were obtained from slips milled for 24 h and passed through (a) 350 mesh and (b) 425 mesh.

3.2 粉碎時間の影響

粒度と曲げ強度の関係について調べるために、湿式ボールミル粉碎の時間を6, 12, 18, 24 hと変え、それぞれ目開き径 $63 \mu\text{m}$ (250 mesh) のふるいに通し、鋳込み成形後焼成して多数の試験体を得た。このときのふるい残査量を表2に、粒度分布を図3に示す。この結果は比重の異なる混合物を測定したものであるが、長石質原料以外はすべて微粒子原料を出発原料としているので、変化は主に長石質原料の粒度分布の変化を示していると考えてよい。粉碎時間とともに粒度は細くなり、それに対応してふるい残査量も減少する。残査は光学顕微鏡観察の結果、雲母（外形は雲母であるが、風化のため一部緑泥石に変質している）と長石及び少量の石英であり、いずれも長石質原料からのものである。また微量ではあるがアルミナの2次粒子、凝集体が短時間粉碎の場合に

Table 2. Amount of residue remained on 250 mesh sieve after milling.

Milling time hour	Residue (over $63 \mu\text{m}$) ppm
6	1320
12	121
18	22
24	14.6

Fig. 3. Particle size distribution of milled materials.

認められた。粉碎時間の異なる泥漿から作製した各試験片の焼成後の物理的性質を表3に示す。どの場合も相対密度約99%に達しており密な焼成素地である。真密度は時間とともにわずかに小さくなる傾向が認められ、かさ密度もそれに伴って小さくなる。またX線回折によれば、焼成素地の構成相は、おおそ α -アルミナ 30%、ムライト 12%、残りはガラス相であった。

Table 3. Physical properties of specimens fired at 1350°C for 1 h.

Milling time (hr)	True density (g/cm^3)	Bulk density (g/cm^3)	Relative density (%)	Apparent porosity (%)	Total porosity (%)
6	2.871	2.842	98.99	0.13	1.01
12	2.869	2.836	98.85	0.06	1.15
18	2.865	2.833	98.88	0.06	1.13
24	2.864	2.830	98.81	0.07	1.20

Fig. 4. Effect of milling time on Weibull distribution of fired bodies. Materials were passed through 250 mesh sieve.

Fig. 5. Effect of milling time on bending strength and Weibull modulus.

粉碎時間を異にした各焼成素地の試験片に対する曲げ強度の測定値の分布は図4に示すようである。粉碎時間とともに強度は増大することが明らかである。一方ワイブル係数は図5に示すように減少する。このワイブル係数の減少は、粉碎時間の増大による高強度試料群の強度増加が、低強度試料群のそれより顕著であることによるものである。セラミックスの強度の分布がflaw sizeの分布に依存していることは多くの研究¹⁰⁾の結果知られている。本研究結果も曲げ強度が粒子径に依存しており、粒界もしくは相境界がflaw sizeとして作用し、強度を支配していると言ってよいであろう。本研究においては粉碎時間を長くすることにより微粒子部分を増大させ、ふるいを通すことにより粗粒子を残査として除去している。したがって、最高強度の増大は粉碎時間の増大による焼成素地組織の微細化を示すものであり、また最低強度の増加は粉碎時間の増大による素地中の粗粒子の含有量の減少によってもたらされたものと考えられる。

3.3 ふるい目開き径の影響

ワイブル係数に影響する因子を更に明確にするため、粉碎時間が24 hの場合について、ふるいの目開き径を変えて調製した泥漿からの試料の焼成素地に対し曲げ強度及びその分布を測定した。この場合の焼成素地の平均曲げ強度及びワイブル係数等を図6、図7に示す。平均曲げ強度は目開き径が小さくなるに従って少しずつであるが増大している。また目開き径が63 μm 以上の場合ではワイブル係数はあまり変わらず、12から13.5の値を示すが、44 μm 以下の場合には20以上の値を示す。このとき残査量は表4に示すように、目開き径が小さくなると対数的に増えるが、わずか50~140 ppmの粗粒子を除くことによりワイブル係数は著しく増大することが分かる。これらの結果は、粉碎時間が24 hの場合では44 μm 以上の粒度分布が強度、特に強度の分布を支

Fig. 6. Effect of sieving for slip of raw materials milled for 24 h on Weibull distribution of fired bodies.

Fig. 7. Effect of sieving for slip of raw materials milled for 24 h on Weibull modulus and bending strength of fired bodies.

Table 4. Amount of residue remained on sieves after milling for 24 h.

Opening size μm	Residue ppm
32	137
44	43
63	14.6
125	2.0
250	0.7

配していることを示している。表4のふるい残査量は、図3の粒度分布曲線では分からないほど微量含有されている粗粒領域の粒度分布曲線に相当する。したがってこれと表2の粉碎時間によるふるい残査量の変化を比較すると、粉碎時間の効果とふるい目開き径の効果を同一の尺度で比較検討することができる。これをワイブルプロットの概念図とともに図8に示して考察を加える。

粉碎時間の変化に対し、粒度分布は粗粒領域の狭い範囲ではほぼ平行に変化すると仮定すれば、250 mesh ふる

Fig. 8. Relation between coarse particle content and Weibull distribution of fired bodies.

い(目開き径 $63\ \mu\text{m}$)を通した泥漿中に含まれる $44\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒子は粉碎時間とともに指数関数的に減少する。いま焼成素地中に平均粒径 $r\ (\mu\text{m})$ の球状粗粒子が $50\ \text{ppm}$ 均一に分布している場合、 $1\ \text{mm}^3$ 中に含まれる粗粒子数 N は、密度をすべて同じと近似すれば、

$$N = \frac{50 \times 10^{-6}}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{r}{2} \times 10^{-3}\right)^3} \\ = 9.5 \times 10^4 \cdot \frac{1}{r^3} \quad [\text{個}/\text{mm}^3] \quad (1)$$

である。 $r = 45\ \mu\text{m}$ とすると $N = 1.04\ \text{個}/\text{mm}^3$ 、 $r = 60\ \mu\text{m}$ とすると $N = 0.44\ \text{個}/\text{mm}^3$ となる。松尾と北上¹¹⁾によれば、ワイブル係数が大きくなるほど破壊位置は荷重点直下の狭い領域に制限されるとしており、その領域は文献11)における(13)式を用いて図から読み取ると、ワイブル係数が20以上の場合には最大応力の0.9倍以上の応力が作用している部分である。本研究における試験体寸法(断面積約 $8 \times 4\ \text{mm}^2$ 、スパン $30\ \text{mm}$)において、

Fig. 9. Relation between amount of residue removed with sieve and Weibull modulus of fired bodies.

最大応力の0.9倍以上の応力が作用している部分の体積は約 $8 \times 0.2 \times 3\ \text{mm}^3 = 4.8\ \text{mm}^3$ となり、ここに含まれる粗粒子数は約2~5個となる。すなわち $50\ \text{ppm}$ 程度の非常に少ない量でもすべての試験体の強度に影響を与えるに足りる量であることが分かる。粉碎時間の短い場合には、 $44\ \mu\text{m}$ 以上($44 \sim 63\ \mu\text{m}$)の粗粒子は $1000\ \text{ppm}$ を超え、全試料の強度がこの影響を受けて弱くなり、ワイブル係数はむしろ大きくなる。しかし粉碎時間が長くなるに従って、これは指数関数的に減少して $50\ \text{ppm}$ 以下となり、この影響を全く受けない試料による高強度の測定値が出現するが、影響される測定値も存在することからワイブル係数はかえって小さくなる。これに対し、 $350\ \text{mesh}$ ふりを通した泥漿は、全試料が $44\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒子を全く含まないものとなり、平均強度が高いばかりでなくワイブル係数も大きくなるとして説明される。すなわち、ふるいにより粗粒子を残査として除くことにより粗粒子領域の粒度分布が変わり、除去される残査が多い場合には、そのふるい目開き径近辺において密な分布を示し、少ない場合には疎な分布を示す。そしてこの分布が密なほどワイブル係数は大きくなる。また除去された残査量とワイブル係数の関係は図9に示されるように良い相関性を示しており、これを裏づけている。

3.4 長石質原料中のケイ石成分

本実験で使用した長石質原料(大平長石)は、東濃地方での陶磁器生産を考慮した工業原料であるが、既に述べたように約4%の石英を含有しており、ふるい残査にも長石とともに石英を観察している。したがって本実験結果において顕著な効果を示した極めて微量の $44\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒子のうち、実際に影響したのは長石であるか、石英であるかは、長石質磁器の強度向上と品質安定化を一般的に考察するうえで、明らかにする必要があると思われる。

これを確認する目的で、上述した $44\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒

Fig. 10. Effect of coarse feldspar (44-63 μm) on Weibull distribution of fired bodies.

Fig. 11. Effect of coarse quartz (44-63 μm) on Weibull distribution of fired bodies.

子を篩別除去した泥漿に対し、44~63 μm の範囲にある純度の高い長石又はケイ石を微量の一定量を加え、同様の強度測定を行った。前者はインド産正長石 (X線回折及びノルム計算の結果からケイ石は含んでいない)、後者はサラワク産ケイ砂 (99.5% SiO_2) を用いた。測定結果を図 10, 図 11 に示す。図から明らかなように長石粗粒子は 1000 ppm 混入しても、平均強度は低下するが最高強度部分はあまり低下せず、結果としてワイブル係数が小さくなる。一方ケイ石粗粒子はわずか 50~100 ppm でワイブル係数を非常に小さくし、1000 ppm ではすべての試料が強度を低下してワイブル係数が再び大きくなり、本試験での長石質原料の場合に得られた結

果と良く対応している。これらの結果は、長石粗粒子よりケイ石粗粒子の方が破壊源としての作用が強いことを示している。すなわち、ケイ石は 44 μm 付近で著しく強度を低下させるのに対し、長石はそれよりいくらか大きい粗粒子によって同等の効果を生じさせると結論することができる。

4. 総 括

食器として通常の工業生産に適合できるアルミナ強化磁器素地として、 α -アルミナ 30%, 長石質原料 30%, カオリン質原料 40% の配合組成比を選び、湿式ボールミル粉碎の時間及び粉碎後のふるいの目開き径を変えて調製した泥漿を鋳込み法により成形し、1350°C にて 1 時間還元焼成した種々の角柱状試験片に対し曲げ強度を測定した。

(1) 平均曲げ強度は粉碎時間の増大とともに大きくなり、粉碎時間とはほぼ比例関係にある。

(2) しかし粉碎時間の増大とともに強度測定値のワイブル係数は小さくなる。これは長時間粉碎によっても 44 μm 以上の粗粒子が微量残留し、その分布により低強度試料が発生するからである。

(3) 長時間粉碎に対しては、ふるいの目開き径を更に小さくすれば、強度増加とともにワイブル係数も大きくすることができる。

(4) 混入粗粒子としては長石自体よりも長石質原料中に含まれる微量のケイ石の効果が大きい。

(5) 24 時間粉碎後、目開き径 44 μm のふるいを通過させ、50 ppm 程度の粗粒子を除くことにより、平均強度 240 MPa, ワイブル係数 21 の磁器素地を得ることができた。

文 献

- 1) C. R. Austin, H. Z. Schofield and N. L. Haldy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 29, 341-54 (1946).
- 2) C. J. Allen, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 77-89 (1964).
- 3) J. R. Floyd, *Ceram. Age*, 82, 61-74 (1966).
- 4) J. R. Floyd, D. V. Royce, Jr. and A. Lippman, Jr., *Ceram. Ind.*, 88, 108-39 (1967).
- 5) S. I. Warshaw and R. Seider, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 337-42 (1967).
- 6) S. K. Khandelwal and R. L. Cook, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49, 552-26 (1970).
- 7) A. Dev and R. L. Cook, *Ceram. Ind.*, 98, 24-26 (1972).
- 8) 加瀬滋男, セラミックス, 17, 545-48 (1982).
- 9) 阿部 弘, セラミックス, 17, 940-50 (1982).
- 10) R. W. Davidge 著, 鈴木弘茂・井関孝善共訳, “セラミックスの強度と破壊”, 共立出版 (1982) p. 145.
- 11) 松尾陽太郎, 北上浩一, 窯協, 93, 757-61 (1985).