

長石質磁器の緻密化と強度発現

杉山紀幸・原田隆介・石田秀輝

(株)INAX 基礎研究所, 479 常滑市港町 3-77

Densification Process and Mechanical Strength of Feldspathic Porcelain Body

Noriyuki SUGIYAMA, Ryusuke HARADA and Hideki ISHIDA

Basic Research Center, INAX Corporation, 3-77, Minato-machi, Tokoname-shi, Aichi 479

Densification process, phase component and mechanical strength of the feldspathic porcelain bodies were investigated. Packing ratio and flexural strength showed a linear correlation and its gradient (k -value) indicated a degree of the effect for the reinforcement during densification. The k -value was greatly influenced by mullite/glass ratio, and needlelike crystals of mullite was considered to accelerate the reinforcement of bodies. Fracture toughness increased with the residual amount of quartz. It is considered that, although the mechanisms are different, mullite and quartz strengthen the body.

[Received August 21, 1995; Accepted December 7, 1995]

Key-words : Feldspathic porcelain, Flexural strength, Packing ratio, Mullite, Quartz, Fracture toughness

1. 緒 言

長石-石英-粘土からなる長石質磁器では、一般にガラス質が構成相の半分以上を占め、残りはムライト、石英などの結晶粒子からなっている。また空隙も多く、発現強度に対してこれらすべてが複雑に作用していると考えられる。

陶磁器の強度を支配する要因としては、ムライト針状結晶による強化¹⁾、あるいは粒子とガラス相との熱膨張差がもたらす圧縮応力によるプレストレス効果²⁾が有力とされている。また、石英の影響については、高強度化に最も効果的な粒度と量が明らかにされており³⁾、強度発現メカニズム解明の一つの方向が示されている。更に、緻密化に伴い発現強度が増加する過程において、ガラス-ムライト-石英それぞれが相互に影響し合った結果を総合的に解析することで、強度発現メカニズムの解明へつながるばかりでなく、工業プロセスに適用できる強化指針を得ることが可能である。

そこで、本研究では長石質素地を用い、緻密化に伴い強度が増加する傾向を解析し、この傾向の違いが結晶の量や組織構造によりどのように影響されるかを考察した。また、強度の評価に関してはこれまでほとんどが3点曲げ強さ等の静的な破壊強度を用いて議論されている。本研究

では破壊靱性の測定結果を合わせて破壊力学的観点からの考察も加えた。

2. 実 験

2.1 試料の調製

実験に用いた原料及びその化学組成及び50%粒径をを表1に示す。石英はインド産ケイ石を用い、ほとんどが石英から成るSiO₂ 99%以上の高純度品である。長石原料には、オーストラリア産長石を用いた。主要鉱物組成は微斜長石である。石英、長石共に湿式ボールミルでおのおの粉碎したものを用いた。粘土原料として用いた岐阜県瑞浪産の蛙目粘土は、カオリナイトを主成分とし、X線回折による分析の結果、微量の石英を含有している。各原料の配合は表2に示すとおりとし、長石、石英、粘土の混合比が30:30:40となる配合を基準に、7調合で実験した。各調合物の平均化学組成は、K₂O-Al₂O₃-SiO₂系平衡図において、すべてムライト初晶域にある。

所定の配合で秤量した原料は、全量1kgを水0.6l、ポリカルボン酸アンモニウム系解膠剤0.4gとともに容量2.4lの樹脂製ポットミルに投入し2h混合後、スプレイドライヤーにて造粒を行った。造粒した粉末を100MPaで単軸プレスし、10mm×40mm×5mmに成形した。な

Table 1. Chemical Compositions (mass%), Mineral Assemblage and Mean Diameter of Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig-loss	Total	Mineral	D ₅₀ (μm)
Quartz ¹⁾	99.6	0.2	tr	tr	0.1	-	-	-	0.1	99.2	Quartz	6.0
Feldspar ²⁾	67.3	17.9	0.1	0.1	tr	10.2	3.2	tr	0.4	100.0	Microcline	10.0
Clay ³⁾	50.7	30.8	2.3	0.4	0.5	2.0	0.1	0.6	12.4	99.8	Kaolinite	1.0

1) Indian quartz 2) Australian feldspar 3) Japanese Gaerome clay

Table 2. Compositions of the Bodies

Sample No.	Raw materials, mass%		
	Quartz	Feldspar	Clay
1	30	30	40
2	50	20	30
3	35	20	45
4	20	20	60
5	20	35	45
6	20	50	30
7	35	35	30

お、試料の粒子充填率は約70% (max.69%~min.72%)であった。焼成は大気中で行い、昇温速度5°C/min, 所定温度(1100~1350°C)で1h保持した後、炉冷した。

2.2 評価

焼成体の吸水率、見掛け気孔率、かさ密度をアルキメデス法により、真密度をピクノメーター法により測定し、素地の固体含有率を嵩密度と真密度との比から求め、これを緻密度と定義して評価した。強度は焼成体の端面を研削加工後、スパン30mm, クロスヘッドスピード0.5mm/minにて3点曲げ強さを測定し、5試料の平均を代表値とした。また、JIS R1601に準拠して加工した試験片に、幅200 μ m, 深さ1mmのノッチを入れSENB法⁴⁾により破壊靱性 K_{IC} を測定した。更に、組織・微構造の観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。

結晶の定量は粉末X線回折を用い、内部標準法で行った。内部標準にはフッ化カルシウム(蛍石)を使用した。定量値は、石英(112), ムライト(220)と蛍石(220)の回折線の積分強度比から算出した。

3. 結果と考察

3.1 緻密化挙動

図1は焼成温度に対する緻密度の変化を示す。温度の上昇に伴い緻密度が上がり、ある温度(critical point)以上になるとプロローピングを起し緻密度は低下する。長石量が多いほどcritical pointは低温側にあり、また石英が多い配合では高温側にあり、原料の配合比が緻密化に強く影響している。高温域における長石質磁器の緻密化については、液相の粘性流動が支配的であるとの報告があり^{5),6)}、液相の粘性が低く量が多いほど緻密化は促進される。

原料配合の違いが液相の性質に及ぼす影響を明らかにするため、焼成温度の上昇に伴う生成相の変化を調べた(図2)。石英残留量はいずれも焼成温度の上昇とともに減少し、石英の配合が最も多い素地(No.2)で変化量が最も大きい。これは、液相へSiO₂分が供給されるため、

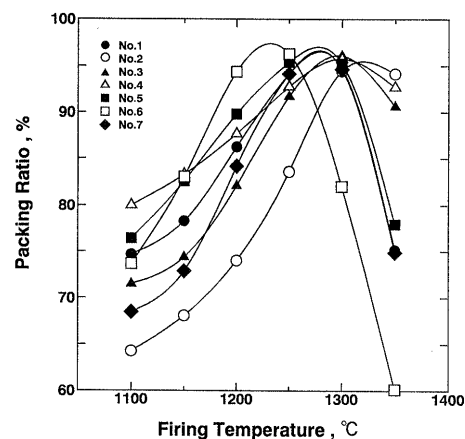


Fig. 1. Variation of packing ratio as a function of firing temperature.

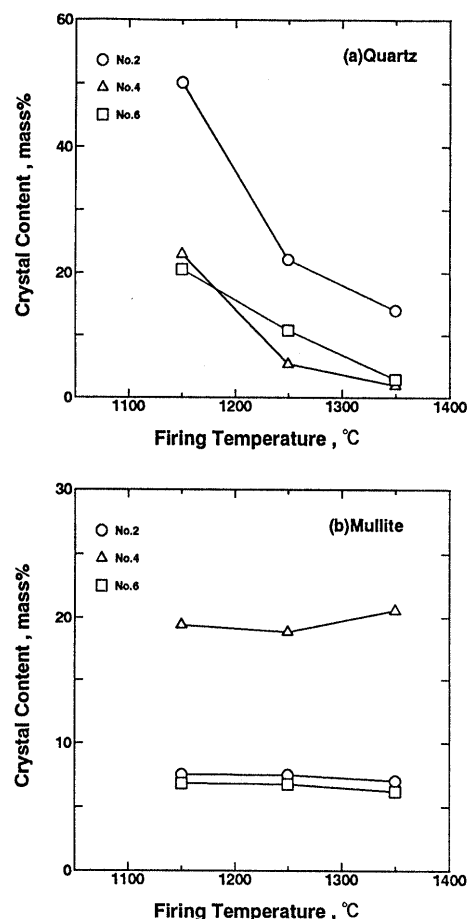


Fig. 2. Variation of crystal content as a function of firing temperature.

石英の多い素地では液相中のSiO₂量が多いことを意味する。R₂O-Al₂O₃-SiO₂の3成分系ガラスにおいては、SiO₂量が増加するほど融液の粘性が増す⁷⁾ことから、液相への石英の熔融は液相の粘性流動を抑制し、緻密化を遅らせる一因になっていると考えられる。ムライト量は、粘土の多い素地(No.4)で最も多いが、温度に対する変化は他の素地と同様に少なく、1150°C以上の高温域ではムライト

生成量に変化がないとする石田と渡辺の結果⁸⁾と一致している。ただし粘土の配合量は、critical point との相関が明瞭でなく、緻密化に対する影響は明確にできなかった。また、結晶質以外を液相と見なすと、長石の多い素地 (No. 6) では、残留石英、ムライト共に少なく液相量が最も多い。長石はフラックス成分となることで、緻密化を促進すると考えられる。

3.2 緻密化と発現強度

曲げ強さは焼成温度とともに増加し (図 3)、ある温度でピークをむかえた後、更に高温では低下し、図 1 に示す焼成温度に対する緻密度変化と同じ傾向を示している。また、強度が最大となる温度は緻密度が最大となる温度とはほぼ一致していることから、素地の緻密化が強度発現を律速していることは明らかである。そこで、緻密度を基準に強度変化を調べることで、焼成温度の影響を除外し緻密化に対する強度発現の敏感性を比較できると考え両者の関係を解析した。ここで、critical point 後のブローティングにより欠陥を生じていく過程は除外し、緻密化とともに充填が増していく過程についてのみ検討した。焼結初期から緻密度が最大となるまでの範囲で、緻密度変化に対する強度増加の関係を調べたところ (図 4)、図に示す代表的な 3

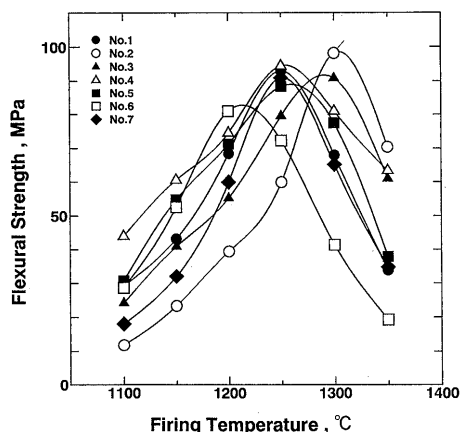


Fig. 3. Variation of flexural strength as a function of firing temperature.

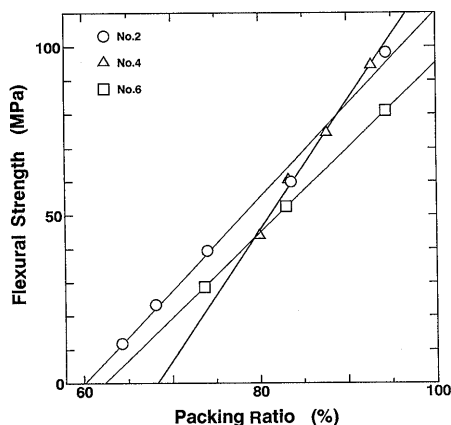


Fig. 4. Relation between packing ratio and flexural strength.

配合を含め、No. 1~No. 7 いずれも直線関係にあることが分かった。直線の勾配はおのおの異なっており、素地を構成する要素が配合間で異なることが影響を及ぼしていると考えられる。よって、緻密度 P と曲げ強さ F との間に得られる関係

$$F = k \cdot P + c \quad (1)$$

$$(k = \Delta F / \Delta P)$$

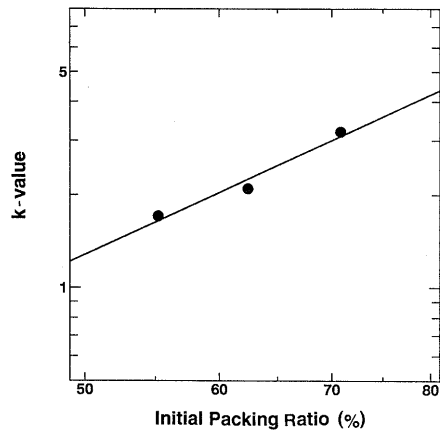
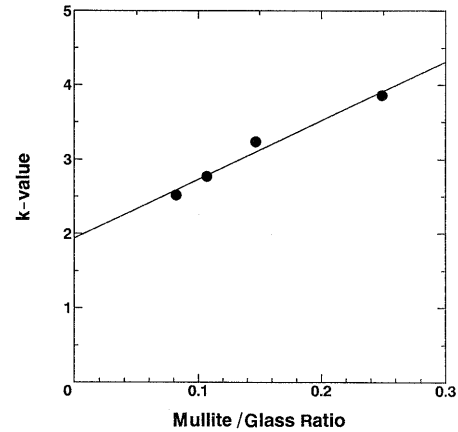
において、緻密化に伴う強度発現の敏感性を定数 (k) として仮定することで、焼成温度の影響を除外して、異なる素地の強度を高める効果を比較できる。配合の違いによる k 値の比較をすると (表 3)、粘土の多い素地で大きな値を示し、長石の多い素地では小さな値となり、石英の多い素地では中間の値を示している。素地配合の違いが強化機構に影響を及ぼしていることは明らかである。また、長石の多い配合では最も低温で緻密化するものの k 値は最も小さいなど、critical point と k 値の間には必ずしも相関は認められず、 k 値が焼成温度の影響を除外した指標であることが分かる。

直線関係が得られた理由について物理的な意味を明確にするデータは得られていないが、以下のことが考察される。粒子充填率と強度との関係については、Knudsen⁹⁾や渡辺¹⁰⁾が球形粒子の充填をモデル化し、両者に指数関数があるとする定量式を提案しているが、本研究で得られた関係はこれとは異なる規則性を示している。本実験では緻密度が60%以上での議論にはなるが、この範囲で考える限り、液相拡散により緻密化する素地の強度発現は、空間が粒子によって充填された結果に必ずしも従わない可能性がある。更に、陶磁器の緻密化過程では素地構成相が複雑に変化し¹¹⁾、Studt と Fulrath¹²⁾がムライト-ガラス系で示したように、液相と結晶の量及び組成の変化が強度に対して複雑に影響する。したがって直線関係が得られたのは、焼成過程での複雑な変化に伴う相互作用が総括された結果であると考えられるが、そのコントロール因子に関しては今後更に検討が必要である。

k 値は、ある緻密度を出発点とした素地が更に緻密化し

Table 3. The Effect for Reinforcement (k -value) of Specimen

Sample No.	k -value
1	3.24
2	2.77
3	2.54
4	3.86
5	2.49
6	2.52
7	2.79

Fig. 5. Relation between initial packing ratio and k -value.Fig. 6. Relation between mullite/glass ratio and k -value.

たときに、どこまで強度を高めることができるかを示す指標であり、成形時の緻密度が異なれば影響を受けることが予測される。図5は長石-石英-粘土の比が30:30:40の配合を用い、成形体の緻密度を変化させ、 k 値との関係を調べた結果を示す。緻密度はプレス荷重を変化させることで変えた。データ数は十分でないが、 k 値との間に明瞭な対数直線相関が認められ、成形体の緻密度が強化機構に影響する因子となることが分かる。この結果は両者の関係が定量化できることを示しており、同一の素地であれば、異なる緻密度に成形されても発現強度が予測できることを示唆している。

3.3 組織構造の影響

表3の結果では粘土の配合量が多いほど k 値が大きかった。粘土の最も多い配合ではムライトが最も多い。そこで、強度発現の敏感性に対するガラスマトリックス中のムライト量の影響を評価するため、ムライト/ガラス比に対する k 値の変化を調べた(図6)。ガラス量は焼成過程で変化するため、緻密度が最大となった試料の分析値から求めた値を代表値として用いた。ムライト/ガラス比と k 値とは正の相関が明瞭であり、ムライト量が強度を高める一因であることが定量的に示された。ムライト量が強度発現に及ぼす影響が大きいことは、実際の組織構造の観察結果からも認められる。観察試料には、石英、粘土、長石のそれぞれ最も多い配合(試料No. 2, 4, 6を便宜上、石英系、粘土系、長石系と呼ぶ)で95%の緻密度が得られた試

料を用いた。焼成体を鏡面研磨し、5 mass% HF 溶液に30 min 浸漬し、エッチングを行った後のSEMによる観察結果を図7に示す。粘土系では、ムライト針状結晶が交錯する構造が密に広く分布しており、ガラスマトリックスを強化していると推察される。また長石系では、残留石英量は図2の結果から粘土系と同量と判断されるが、ガラス相中でのムライトの分布がまばらで少なく、 k 値の低下に影響していると考えられる。

一方、石英系では残留石英粒子が多く見られ、ムライトの分布は不連続である。 k 値は粘土系ほど大きくなく、残留石英量が k 値に及ぼす影響をムライトの場合と同様に調べたが、有意な相関関係は得られなかった。石英はプレストレスにより素地を強化する効果があると言われているが、本実験の範囲内では k 値に対する影響は明確には現れなかった。実験に用いた石英の50%粒径は6 μm であるが、図7で見られるように10 μm 以上の粒子も多く、粒子間に欠陥を生じ強度を低下させる可能性がある。一般的な工業原料では精密な粒径制御ができない場合も多く、必ずしも最適な強度を得られず、 k 値を用いた評価による石英粒子の影響の比較が難しいことを示している。また、焼成温度に対する結晶量変化(図2)で、ムライト量はほぼ一定であるのに対し、石英は液相中に溶解するため減少していた。石英系では他の配合に比べ焼成後の残留石英が最も多いことで最高強度を有し、強化に対して石英の存在は効果的であると考えられる。しかし、緻密化に至る過程で

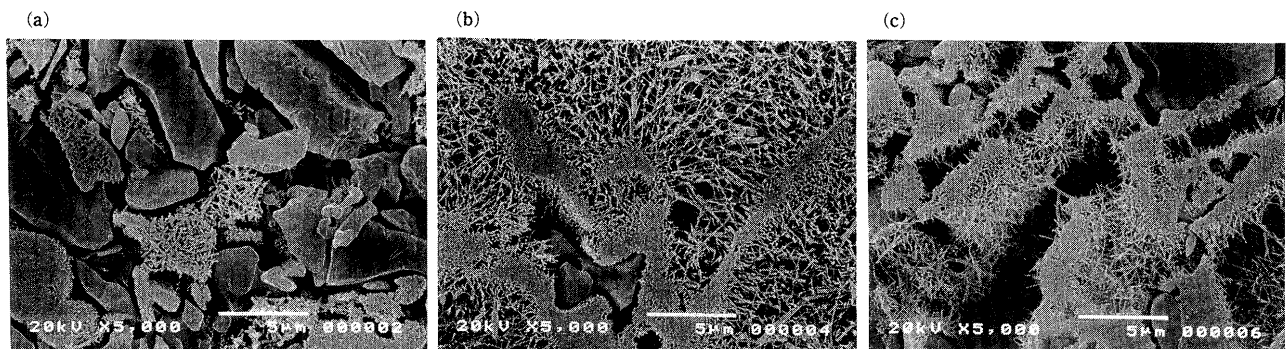


Fig. 7 SEM photographs of the polished and HF etched surface of fired bodies. (a) quartz rich, (b) clay rich and (c) feldspar rich.

Table 4. Fracture Toughness of Specimen Measured by SENB Method

Sample No.	Fracture toughness K_{IC} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
1	1.37
2	1.50
3	1.54
4	1.31
5	1.32
6	1.28
7	1.33

は石英量が減少し、本来有している効果を緻密化とともに減退する懸念があり、強度発現を敏感性 (k 値) を指標として評価しても、必ずしも明瞭な関係が得られないと考えられる。

更に詳細な考察を進めるため、組織構造が破壊抵抗性に及ぼす影響を調べた。表 4 に同一充填の得られた試料を用いて測定した破壊靱性値 K_{IC} を示す。石英の多い配合で大きな値を示しており、破壊に対する抵抗性が大きいことを示している。一般に、ガラス-粒子分散系において亀裂進展時の線張力効果が靱性に影響を与え、線張力が大きいほど靱性は向上する¹³⁾。石英系では残留石英が最も多く、プレストレスが効果的であれば、粒子周辺の圧縮応力の存在で亀裂進展時の線張力が増大し破壊抵抗性が増すことが靱性を高める一因と考えられる。また、繊維状結晶の存在が K_{IC} を向上させることも知られている¹⁴⁾ が、粘土系では石英系より小さく、今回実験を行った範囲では、 K_{IC} に対しては石英粒子の寄与が優位であると考えられる。

以上の結果より、ムライト、石英ともに強度に対して影響を及ぼしていることが分かった。ムライトは緻密化により強度を高める効果 (k 値) に対する影響が大きく、石英は K_{IC} に対する影響が大きい。ムライトと石英とは、素地を強化するメカニズムが異なると言える。

4. 結 言

長石-石英-粘土の 3 成分系において配合比を変えて、緻密化挙動、組織構造と発現強度との関係を検討した。焼結挙動は典型的な液相拡散型を示し、緻密度の最大となる critical point は長石の多い配合が最も低温にあり、石英の多い配合で最も高温にあった。これは、液相量が少なく、 SiO_2 量が増加するほど緻密化が遅れるためと考察された。

焼成温度に対する発現強度の変化は、緻密度変化と傾向が一致しており、最大強度を発現する温度は critical point とほぼ一致した。また、緻密度と曲げ強さとの間には直線関係が認められ、その傾き (k 値) は緻密化により強度を高める効果の大きさを示し、焼成温度の影響を除外して強度発現の敏感性を比較することができた。

k 値はムライト量に大きく影響され、ムライト/ガラス比と k 値との間には明瞭な正の直線相関が認められた。 K_{IC} (破壊靱性) に対しては石英の影響が大きく、プレストレスにより亀裂進展時の線張力を増大させていると推察され、ムライトと石英とは、それぞれ異なったメカニズムで素地を強化していると考えられる。

文 献

- 1) S. J. McDiwell and E. J. Vachuska, *J. Am. Ceram. Soc.*, **10**, 64-74 (1927).
- 2) L. Mattyasovszky-Zsolnay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 299-306 (1957).
- 3) 濱野健也, 呉 岳峰, 中川善兵衛, 長谷川美憲, セラミックス論文誌, **99**, 153-57 (1991).
- 4) ASTM Standard E-399-81, Annual Books of ASTM Standards, Part 10 (1981).
- 5) S. T. Rasmussen and I. B. Cutler, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **71**, 5-10 (1972).
- 6) 渡辺 修, 平岡泰典, 石田秀輝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1448-52 (1992).
- 7) N. P. Bansal and R. H. Doremus, "Handbook of Glass Properties", Academic Press (1986) pp.223-305.
- 8) 石田秀輝, 渡辺 修, セラミックス論文誌, **98**, 1356-60 (1990).
- 9) F. P. Knudsen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 376-87 (1959).
- 10) 渡辺信彦, 窯協, **80**, 233-38 (1972).
- 11) 濱野健也, 窯協, **81**, 64-76 (1973).
- 12) P. L. Studt and R. M. Fulrath, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 182-88 (1962).
- 13) F. F. Lange, *Phil. Mag.*, **22**, 983-92 (1970).
- 14) K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Metall.*, **31**, 565-76 (1983).