

IX. 応 用 例

IX.1 陶磁器素地と釉との熔着

陶磁器素地に施釉して製品とするばあい、とくに多孔性素地では貫入、釉とび、および釉めくれが問題になり、これらは素地と釉との膨脹係数の差異およびそれが焼成温度によって異なることが第一の原因である。また急激な温度変化、機械的な要求、あるいは湿った空気中から湿気を吸収することのために素地に歪が生じ、このために時間が経過してから上記の欠点があられるばあいがある。水和膨脹については別項で述べる。

素地と釉との密着は両者の熱膨脹係数のみで決定されるものではなく、とくに多量の遊離石英を含んでいる陶器素地の上に釉を熔着させることは不可能である。釉は素地と同様に、固化し始める温度から室温まで収縮する。室温で歪を生ぜず釉が素地に密着しているばあいでも、加熱すると両者の間の膨脹係数が異なって増加するために再び歪があられることがある。これは素地と釉の引張り強度、弾性率および中間層の作用が問題なことを示している。

釉を素地に密着させるための要素は、素地のばあいではその鉱物組成、化学組成、原料の粉碎度および焼成温度であり、釉のばあいではその化学組成、使用する原料の状態—必要成分をとるのに酸化物を用いたか、珪酸塩を用いたか、あるいはフリットを用いたか、焼成温度および焼成と冷却の条件によるものである。

磁器では素地と釉とが同じ温度でしかも高火度で焼成されるために中間層の生成が多く、弾性率も引張り強度も大きくなるので熔着には膨脹係数だけを考慮しておけばよい。釉の量は素地に比較して1~3%程度しかないが、これが素地と一体になると引張り強度をさらに増し温度急変に対する抵抗性を増す。たとえば曲げ強度で約37%、耐圧強度では100%も大きくすることが可能である。

いま種々の原料を用いて膨脹係数の異なった釉を調整

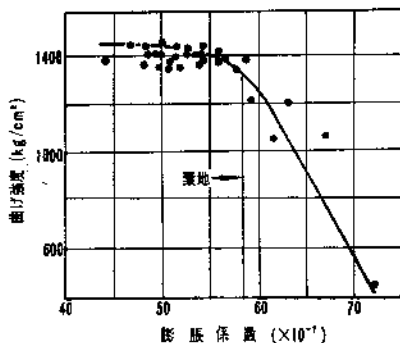


図-1 釉の膨脹係数と施釉磁器の曲げ強度との関係

し、規定の膨脹係数を有する磁器素地に施釉して曲げ強度を測定すると 図-1 のような結果が得られる。すなわちこの事実から次のことが云える。

- (i) 釉さえ適していれば曲げ強度は釉の厚さが素地の1/80にすぎなくても約30%増加する。
- (ii) 曲げ強度の変化は素地と釉との膨脹係数の差に関係し、釉の膨脹係数が素地のそれよりも小さいときには曲げ強度は大きくなり、この逆のばあいには曲げ強度は無釉素地のそれと等しいかあるいは小さい。貫入が発生するようになると施釉素地の曲げ強度は無釉素地の1/2以下になる。
- (iii) もし釉が完全にガラス化していないときには、施釉素地の曲げ強度は同じ温度で焼成した無釉素地よりもはるかに小さくなる。
- (iv) 釉の組成が釉自体の引張り強度に影響を及ぼせばあいには、釉の組成は釉と素地との膨脹係数の差異と比較してその影響は比較的少ない。
- (v) 図において曲げ強度のばらつきがみられるのは膨脹係数以外に釉自体の引張り強度、弾性率および中間層の關係が釉成分によって異なることを示している。

磁器釉の原料は素地原料とほとんど同じで、高温焼成するために相互反応と拡散で生成された中間層をもち、そこである程度の物理的、化学的平衡が発達して歪を最小限にして貫入や剥裂の発生を少なくする。

図-2~3 に標準磁器坯土と原料の熱膨脹を示し、図-4

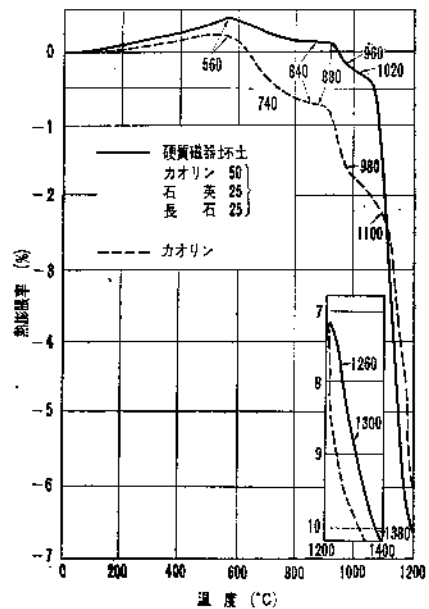
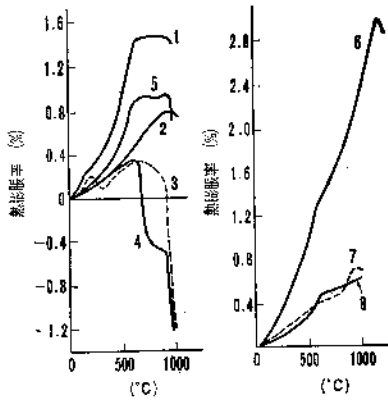


図-2 硬質磁器坯土の熱膨脹



1. 粉碎石英；2. 粉碎長石；3. 粘土；4. カオリン；5. 礎器坯土；
6. 長石原鉱；7. 粉碎長石 1100°C 焼成物；8. 焼成磁器素地

図-3 磁器原料の熱膨脹曲線

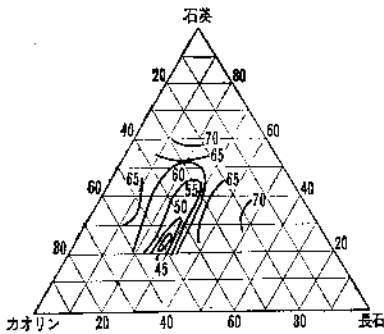


図-4 石英-長石-カオリン系磁器素地の熱膨脹係数 (α × 10⁻⁷)

に磁器の組成と熱膨脹係数との関係を示す。

陶器は一般に多孔性であり、釉の組成からみて素地の膨脹を高くしたり低くしたりする。従って膨脹の関係は複雑であるが、素地を構成する成分の効果は次のようになる。

IX. 1.1 石 灰

粘土質陶器素地は SK 07 a 焼成物では膨脹係数が小さく $\alpha = 44 \times 10^{-7}$ 程度であるが石灰が入ると $\alpha = 83 \times 10^{-7}$ に増大し、低温で熔融する硼酸鉛釉を用いても貫入が生じない。石灰が素地に入ると粘土と 900°C で反応して素地の熱膨脹率を高める。一般に 10~30% 用いる。長石 5% を含む陶器素地では石灰を 5% 加えると素地の熱膨脹率を高める。しかし長石の入った陶器素地では石灰を 2~10% 加えて 1250°C で焼成すると膨脹係数は 137×10^{-7} から 90×10^{-7} に低下する。

IX. 1.2 マグネシア

粘土とマグネシアとの反応は 900°C ぐらいから始まり 1100°C で完了する。陶器素地にマグネシアを添加する素地の膨脹係数は低下するので、石灰との置換は釉を変えなければ貫入発生の傾向を強くする。

IX. 1.3 シリカ

シリカ原料としては石英、珪砂、フリントが用いら

れ、これらは素地の膨脹係数を大きくする。陶器素地の石英量が増すと膨脹係数は次のように変化する。

石英添加量 (%)	0	20	30	40	60
940°C 焼成素地の膨脹係数 × 10 ⁻⁷	42.7	48.1	51.5	59.4	87.3
1230°C " " " "	47.2	51.0	56.3	63.2	89.8

IX. 1.4 長 石

粘土-長石-石英系の陶器素地では多孔性の間はどこだけ長石を増しても貫入を発生する。この理由はガラス化されない長石の膨脹はカオリンのそれと同じぐらいで、ガラスになると始めて膨脹は大きくなる。したがって高温焼成した素地では長石は一部ガラス化しこれが共融物をつくって高膨脹率となり、そのために低温焼成した素地では貫入を生じてもこのときには発生しにくくなる。なおソーダ長石とカリ長石との差異はほとんどない(図-3 参照)。

IX. 1.5 ム ラ イ ト

多孔性素地にムライトを加えると膨脹率が低下し貫入発生を促進する。それできやの粉砕物でも石英の少ないものでは役に立たない。

IX. 1.6 セ ル ベ ン

セルベンを素地に用いると組成を変えなくても貫入を防止する効果がある。貫入防止にはセルベンは多い方がよい。図-5~8 に陶器素地の熱膨脹を示し、表-1 に普通陶器釉の化学組成と熱膨脹係数との関係を示す。

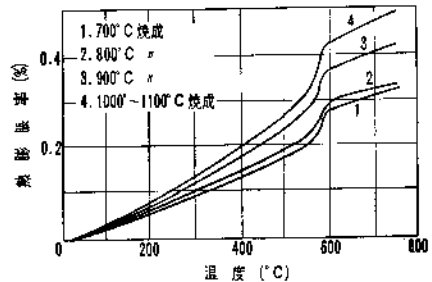


図-5 石灰を含め粘土-石英質陶器素地の焼成温度と熱膨脹との関係

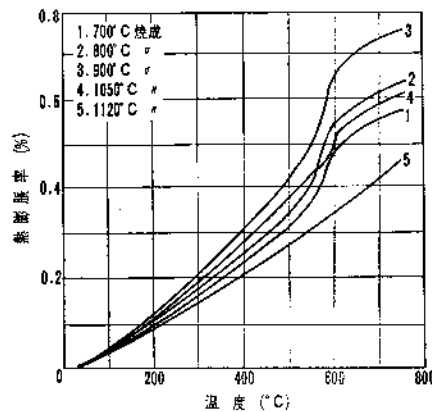
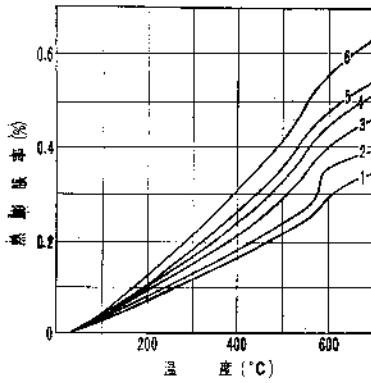


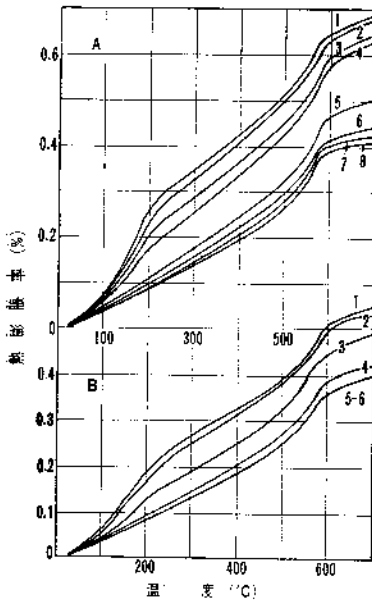
図-6 粘土-石灰質陶器素地の焼成温度と熱膨脹との関係



調合比率

粘土	100	80	70	60	50	40
石灰	0	0	10	20	30	50
珪砂	0	20	20	20	20	20

図-7 粘土-石英系陶器素地に及ぼす石灰の影響素地焼成温度 SK 07 a (960°C)



- A: 30 時間焼成
1. 1280°C (SK 9)
 2. 1250°C (SK 8)
 3. 1230°C (SK 7)
 4. 1200°C (SK 6 a)
 5. 1160°C (SK 4 a)
 6. 1100°C (SK 2 a)
 7. 1060°C (SK 02 a)
 9. 855°C (SK 012 a)
- B: 8 時間焼成
1. 1280°C (SK 9)
 2. 1250°C (SK 8)
 3. 1230°C (SK 7)
 4. 1160°C (SK 4 a)
 5. 1100°C (SK 2 a)
 6. 1060°C (SK 02 a)!

図-8 陶器素地の焼成温度、焼成時間による熱膨脹の変化

釉の熱膨脹係数は形成酸化物の量と種類とによって大略の値が求められる。いま α を 20° から 100°C までの線膨脹係数とし、 P_1, P_2, \dots, P_n を酸化物の含有率とし、 a, b, c, \dots, n をそれぞれの酸化物 1% の熱膨脹係数の値とすると

$$\alpha = aP_1 + bP_2 + cP_3 + \dots + nP_n$$

で求められる。a, b, c, ..., n の値は研究者によって異なっている。表-2 に数例を示す。

表-1 普通陶器釉の化学組成と熱膨脹係数

No.	化学組成									平均線膨脹係数 $\times 10^{-7}$	
	PbO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	BaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	B ₂ O ₃ (%)	SnO ₂ (%)	20~300°	20~400°
	1	15.7	6.7	—	7.8	—	8.7	51.2	9.9	—	52
2	44.8	—	—	4.8	—	5.9	36.4	8.1	—	57	57
3	61.2	—	—	—	—	7.1	31.7	—	—	57	59
4	16.3	—	4.5	8.2	—	9.0	52.9	9.1	—	59	59
5	22.5	1.6	2.8	6.6	—	8.3	46.9	11.3	—	64	62
6	20.6	5.2	2.3	10.3	—	5.6	50.8	5.2	—	73	72
7	24.3	7.5	1.5	3.0	—	5.4	43.8	3.3	11.2	72	71
8	70.6	—	—	—	—	4.4	24.8	—	—	79	72
9	58.5	—	2.6	—	—	—	20.5	18.4	—	77	45
10	71.7	—	—	—	—	—	28.3	—	—	81	70
11	—	7.6	7.5	—	—	10.3	60.5	14.1	—	83	79
12	24.9	6.0	4.9	3.6	—	9.1	40.4	11.1	—	86	89
13	33.0	13.9	—	—	—	1.5	42.7	—	8.9	88	88
14	—	8.5	6.6	9.0	—	11.0	49.8	15.1	—	92	93
15	—	7.6	5.0	—	24.8	8.3	42.9	11.4	—	102	102

表-2 線膨脹係数の因子

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
SiO ₂	0.1	0.28	0.04	変化	0.27
TiO ₂	—	—	—	—	1.33
ZrO ₂	—	—	—	—	0.70
SnO ₂	0.7*	—	—	—	0.67
B ₂ O ₃	0.5	-0.60	-0.4+0.1P	0.20	0.03
Al ₂ O ₃	0.4	0.24	0.2	0.50	1.67
AlF ₃	—	—	—	—	1.47
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	1.33
Sb ₂ O ₃	1.0*	—	—	—	1.20
Cr ₂ O ₃	1.5*	—	—	—	1.70
Mn ₂ O ₃	0.9*	—	—	—	1.05
As ₂ O ₃	0.8*	—	—	—	—
Na ₂ O	4.4	3.86	5.1-0.033P	3.86	3.33
K ₂ O	3.6	3.20	4.2-0.0333P	3.00	2.83
Li ₂ O	—	—	—	—	0.7~3.5
NaF	—	—	—	—	2.43
MgO	0.7	0.73	0	0.20	0.35
FeO	—	—	—	—	0.55
CaO	2.0	1.36	0.75+0.035P	1.50	1.67
MnO	—	—	—	—	0.73
ZnO	1.0	—	0.775-0.025P	1.00	0.60
CdO	—	—	—	—	1.15
BaO	1.6	1.08	0.91+0.014P	1.20	1.00
CuO	0.7*	—	—	—	0.73
PbO	1.3	—	1.15-0.005P	0.75	1.00
CoO	1.0*	—	—	—	1.47
NiO	1.0*	—	—	—	1.33
SrO	—	—	—	—	1.5
Rb ₂ O	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	1.0	—	—	—	—
CaF ₂	—	—	—	—	0.83
BeO	—	—	—	—	—
CeO ₂	—	—	—	—	—
TbO ₂	—	—	—	—	—

- [注] 1. Dauvalter, *印は実験値不十分
 2. Silverman
 3. Gilard と Dubrul, P は重量 % を示す。
 4. Hall, SiO₂ の因子に次の数値を入れる。
 SiO₂ (%) 20 60 76 87 96 100
 因子 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 0.04
 5. Lehnhauser

上記の数値は線膨脹係数を $\alpha = \frac{10^7}{l} \frac{dl}{dt}$ とする。体積膨脹係数になおすには各因子を 3 倍する。

なお、古くから有名な Winkelmann-Schott, English-Turner, Danzin, Mayer-Havas の因子については“ガラスおよび磁器の熱膨脹”の項を参照されたい。このう

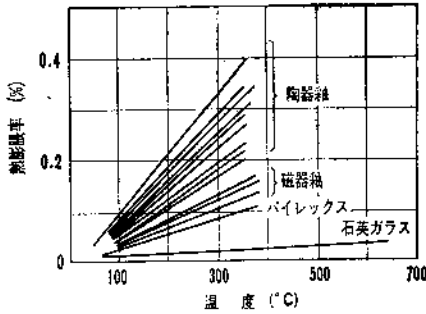


図-9 陶磁器釉の熱膨脹曲線

ら Mayer-Havas の因子は長石ガラスによくあてはまる。また上表の Hall の因子はとくに陶磁器釉で研究されたもの、Lehnhäuser の因子は各々の因子のうち釉に比較的によく適合する値をとったものである。

陶磁釉の熱膨脹の範囲を 図-9 に示す。

[東京工業大学 素木洋一]

IX. 2 窯業製品の急熱急冷破壊と熱膨脹

窯業製品の多くは急冷あるいは急熱により容易に亀裂を生じ、はなはだしいときは表面から小片がカケ落ちたりいくつかに割れたりする。すなわちスポーリングをおこす。

金属のように靱性のある材料では、降伏点を超える熱応力をうけても塑性流動をおこしてわずかに変形するだけで直ちに破壊することはない。急熱急冷サイクルによって漸次劣化し遂には破壊するが、それまでには数拾万回以上の繰返しに耐えるものも少くない。

これに対して窯業製品のような脆性材料では1回の急冷あるいは急熱によっても、もしそのとき、限度以上の応力が発生すれば直ちに亀裂を生ずるに至るから問題はきわめて重大である。

窯業製品も厳密に見ると必ずしも全部が完全弾性体ではなく、いろいろのものがあるし品物の種類や用途によっても問題はことなる。転移温度以下のガラスや磁器（高純度の酸化物、炭化物、窒化物などの理論密度に近い焼結体を含む）などは、限度を超えた温度の急変に一度遭遇しただけで亀裂あるいは剥裂を生じ、それによって製品としての生命を失うに至る。

しかし、大部分の耐火物あるいは陶器のような多孔性の材料やサーメットのよう材料では大きな温度勾配によって表面に微少なクラックが生じても気孔、結晶粒界あるいは金属膜によってその生長が阻止され完成に破損しないで済むことも多い。微少なクラックにより弾性率や膨脹係数が低下して、同程度の温度変化を引続いて受けても簡単には破壊が進行しないことがあるのである。しかも耐火物では、そのように微細なクラックを生じてもその機能をほとんど失わない場合が多く、煉瓦のカケラが飛散する——これを(熱)スポーリングという——こ

とさえなければ問題とされないものもある。また、多くの耐火物や陶磁器ではある程度以上高温になると、その結合部分は軟化し塑性あるいは粘性的流動をおこしやすくなるからスポーリングはもちろぬ亀裂の発生などもおこりにくくなる。

以上のように、窯業製品の急熱急冷破壊の現象は複雑で、それに対する抵抗性を1義的に規定することはきわめて困難であるが、いずれにおいても温度変化に伴う膨脹あるいは収縮が原因となり、それが弾性率に対応した内部応力と化しておこる現象であるから、本講においてもこれを重視し応用例の中に取上げられたわけである。

IX. 2.1 熱膨脹収縮と熱応力

前述のように物体を破壊する熱応力は、それ自身の熱膨脹あるいは熱収縮性に起因するから、両者の関係を定量的に知ることはこの場合まず第一に必要なである。

例えば、いま温度 100°C に保たれた長さ 10 cm のマグネシア磁器の棒を 0°C に冷却したとすれば 100 mm × 0.001 = 0.1 mm (ただし、MgO 焼結体の熱膨脹を率 100°C で 0.1% とした) 収縮する。もし棒が固定されていなくて自由に収縮し、温度もゆっくり下げられ、全体が 0°C になればその中には全く応力は残らない。しかし両端を強く固定し収縮できないようにして冷却すれば、その中に大きな応力を発生させることができる。その状態での軸方向の応力、 σ_z は一度収縮 (0.1 mm) させた後に引張って元の長さに戻したと仮定したときの応力と等しいから次式で計算できる。

$$\begin{aligned} \text{応力} = \sigma_z &= \text{ヤング率} \times \text{歪} \\ &= \text{ヤング率} \times \text{熱膨脹率} \\ &= \text{ヤング率} \times \text{平均熱膨脹係数} \times \text{温度差} \\ &= 20,000 \text{ kg/mm}^2 \times 0.001 = 2 \text{ ton/cm}^2 \end{aligned}$$

この大きさはマグネシア磁器の常温の引張り強さ約 1 ton/mm² より遥かに大きいから棒は切断するはずである。もしこの棒を常温より 500°C に加熱した場合には両端が固定されていれば同様に約 11 ton/cm² の圧縮応力が働く、磁器の圧縮強さは数 ton/cm² であろうがそれでも十分破壊するだけの応力である。

これがもし石英ガラスであれば例え 1000°C から 0°C に冷却しても

$$\sigma_z = 7000 \text{ kg/mm}^2 \times 0.00054 = 378 \text{ kg/cm}^2$$

石英ガラスの引張り強さは 700 kg/cm² 以上あるから、このために切断することはまずない。このように石英ガラスに誘起される熱応力の小さいのはヤング率の小さいことにもよるが、それよりも熱膨脹率が約 1/25 というように小さいことの影響が大きい。このように熱膨脹の小さいことは熱応力の発生を抑制するための第一の要因である。

耐火煉瓦積みにおける膨脹代に関係した現象は、両端固定下での膨脹の実例の一つであるが、さらに次項で扱