
ほうろう加工における泡構造の検討

A Study of Bubble Structure in Porcelain Enamel

中里 嘉夫(Yosho Nakazato) 久々湊 英雄(Hideo Kuguminato) 副田 直彦(Naohiko Soeda) 園部 徹夫(Tetsuo Sonobe) 永石 博(Hiroshi Nagaishi)

要旨：

ほうろう層、特に下引層内の泡構造のほうろう品質の及ぼす影響を調べた結果、泡が大きいとチッピング欠陥が発生しやすくなり、衝撃強度も低下した。しかし、密着性については泡の大小との関係が測定法により逆転し、決定的な結論は下せなかった。つぎに泡構造を支配するほうろう加工要因について調べた。泡はフリット粒界から発生し、フリット粒度が細かいと小さくなり、焼成時の熱供給量が多くなると成長して浮上分離する。融点の高い硬質フリットは軟質フリットより泡が小さく、フリットの配合比を考慮することによって泡の大きさを制御できることを確認した。また、ミル添加物としての粘土や珪石の量によっても泡の大きさが変化することがわかった。

Synopsis：

Through an investigation into the effect of bubble structure in ground coat on the quality of enameled products, it was found that an increase in bubble size tends to cause chipping and reduce impact resistance of the products. But no conclusion was reached as to the effect of an increased bubble size on adhesion properties since the test results varied with the types of measuring methods. Further study of factors governing bubble structures revealed that bubbles occur from the frit boundaries, and that smaller frit size makes smaller bubbles. Bubbles grow bigger along with an increased heat supply during firing before they surface and disperse in the air. It was also found that hard type frit of high fusion point makes smaller bubbles than in the case of soft type frit, and the bubble size can be controlled by changing combination of frits mixed in slip. Also, the bubble size changes with the amount of clay and silica as mill additions.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

ほうろう加工における泡構造の検討

A Study of Bubble Structure in Porcelain Enamel

中 里 嘉 夫*

Yoshio Nakazato

副 田 直 彦***

Naohiko Soeda

永 石 博****

Hiroshi Nagaishi

久々湊 英 雄**

Hideo Kuguminato

園 部 徹 夫****

Tetsuo Sonobe

Synopsis:

Through an investigation into the effect of bubble structure in ground coat on the quality of enamelled products, it was found that an increase in bubble size tends to cause chipping and reduce impact resistance of the products. But no conclusion was reached as to the effect of an increased bubble size on adhesion properties since the test results varied with the types of measuring methods. Further study of factors governing bubble structures revealed that bubbles occur from the frit boundaries, and that smaller frit size makes smaller bubbles. Bubbles grow bigger along with an increased heat supply during firing before they surface and disperse in the air.

It was also found that hard type frit of high fusion point makes smaller bubbles than in the case of soft type frit, and the bubble size can be controlled by changing combination of frits mixed in slip. Also, the bubble size changes with the amount of clay and silica as mill additions.

1. 緒 言

ほうろう層には無数の泡が存在し、それらがいろいろな泡構造(bubble structure)をなしている。この泡はほうろう焼成中に生成するもので、そのガス供給源は、鋼板中の炭素や水素、フリットに含まれる水、粘土に含まれる水や有機物、粘土以外のミル添加物およびミル引きの水、酸洗液、焼

成雰囲気中の水分などである。

泡構造のほうろう品質に及ぼす影響については古くから研究されており、たとえばほうろう層内で鋼板表面から 25μ 内にある泡の断面積とつまと抵抗力とは強い相関があることが確認されている^{1,2)}。また、仕上層に使用される透明釉については、泡が多くなると透明度や光沢度が悪くなる^{3,4)}。

一方、ほうろう器物の製造過程でも、泡構造に起因すると考えられる 2, 3 の現象がみられる。

* 千葉製鉄所管理部部長代理
*** 人事部付(掛長待遇)川鉄金属工業(株)出向
(昭和52年8月16日原稿受付)

** 千葉製鉄所管理部薄板管理課
**** 川鉄金属工業(株)習志野工場技術管理室

たとえば、チップング欠陥の発生、衝撃強度の劣化、そして密着不良である。そこでこれらの現象と泡構造との関係を明らかにし、泡構造が形成される過程を観察するとともに、それを支配するほうろう加工上の要因について検討を加えた。

2. ほうろう品質に及ぼす泡構造の影響

2-1 チッピング欠陥

ほうろう加工の研究にとって、ほうろうの剝離を防止することは最も重要な課題である。ほうろう剝離の発生形態には2種類あり、一つは自然に、あるいはわずかな衝撃で起こる剝離で、チップング欠陥と称されているものであり、もう一つは外部からの強い衝撃によって起こる剝離である。

チップング欠陥が発生する理由としては、一般に次のように言われている。ガラス質の材料は抗压力は大きい抗張力が小さいので、ほうろうの膨張係数を鋼板より小さくし、焼成後のほうろう層内に圧縮応力が残存するように設計されている。この応力が適当な場合は強度の高いほうろうが得られるが、大きすぎると焼成冷却中またはそれ以後にほうろうが破壊し剝離を起こしやすい。このような理由から、また長い経験によってほうろう釉の膨張係数に注意がはられ、近年ではチップング欠陥の発生は非常に少なくなっている。

しかし、ほうろうパネルは、角部がいろいろな曲率半径で曲げられたり、溶接されたりした箱型をしており、チップング欠陥が発生する場合がある。その発生頻度の最も高いのは溶接部で、次

は曲率半径が小さく、かつ曲げ角度の大きい角部である。

溶接部の欠陥は溶接法の不備に起因するのでここではさておき、溶接部以外の角部に発生するチップング欠陥について検討する。欠陥部と正常部のほうろう泡構造を比較して **Photo. 1** に示す。欠陥部には下引層に大きな泡が存在しているが、正常部には大きな泡はみられず、小さな泡が分散している。剝離の起点は仕上層との境界に近い下引層にある大きな泡で、肉眼観察できるほど大きな泡が存在する場合もある。

次に、角部の折り曲げ角度を 90° 、 70° 、 45° に加工したパネルに、泡構造に差を生ずる下引釉を用い2回掛ほうろうパネルをつくり、チップング欠陥の発生頻度を求めると **Fig. 1** のようになる。これは曲げ角度が鋭角になるほど残留応力が集中するためチップング欠陥が起こりやすいこと、また、下釉中の泡が大きいとほうろう強度を弱くしチップング欠陥を助長することを示唆している。したがって、チップング欠陥を防止するため

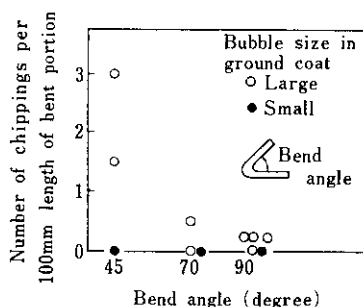


Fig. 1 Influences on chipping of bend angle and bubble size in ground coat

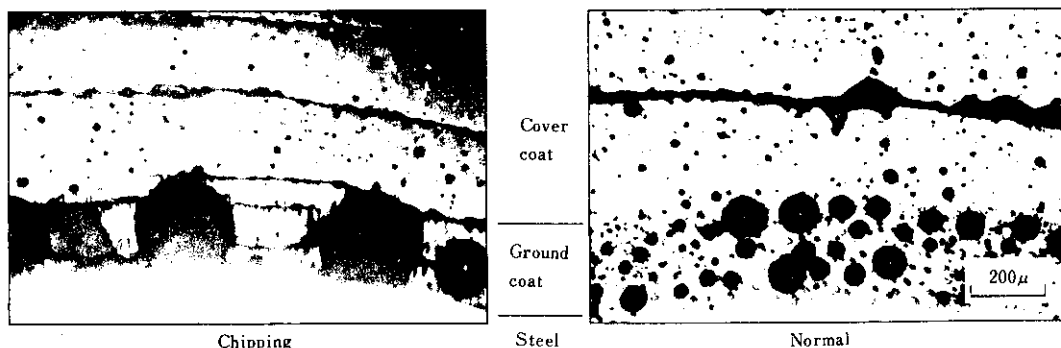


Photo. 1 Bubble structures in the cross-section of enamel layer

には、ほうろうの膨張係数を調節すると同時に、下引層中に小さな泡が分散するようにほうろう加工することが重要である。

2-2 耐衝撃性

外部の強い衝撃によるほうろうの剝離は、製品の形状、鋼板やほうろうの強度、ほうろうと鋼板の密着強度⁵⁾ およびほうろうの残留応力など多くの要因に影響される。これらの要因を抽出して評価することは非常に困難であるが、Andrews ら⁶⁾は、鋼球落下法 (ASTM 284-51T) によりほうろう器物の衝撃強度を調べ、次のような結論を下している。すなわち衝撃強度は、

- (1) ほうろう層および鋼板が厚くなると増加する。
- (2) 製品曲げ加工部の曲率半径が大きくなると増加する。
- (3) 下引釉の膨張係数が小さくなると若干増加する傾向にあるが、仕上釉の膨張係数とはほとんど関係がない。

製品の形状や鋼板厚さは、器物のデザイン、プレス限界、取扱い上の重量制限および経済的な理由などにより制約される。そこで、ほうろう層の強度を高めることによって、製品としての衝撃強度をより高くすることを検討した。とくに衝撃強度とほうろうの泡構造との関係について調査した。

Photo. 2 に 2 回掛ほうろう試片の下引層の泡構造を示す。下引釉の種類によって泡構造が異なり、また同一釉でもほうろうが厚くなると泡が大きくなる傾向にあることがわかる。

この試片を用いて鋼球落下法 (JIS A 5532 に準ずる) で衝撃強度を比較した結果を **Fig. 2** に示す。ここでは鋼球落下後のほうろう面の変化を次の 4 段階に分類して評価した。すなわち、①落下面のほうろうが剝離するもの、②落下面中心が約 1mmφ に盛り上がるもの、③落下面が平坦かやや凹状になっていて一見大きな変化はないが、その部分を鉄片でたたくとほうろう層内で分離を起こしているために異音を発するもの、④表面はほとんど変化なく正常なもの、の 4 段階である。さらに剝離が生じる最小落下高さを“剝離限界値”(fracture limit)、また②と③の境界に相当する落下高さを“不良限界値”(internal crack limit) と定義し、図中に実線と破線で示した。

このような判定をした場合、いずれの試料ともほうろうが厚くなるにしたがって強度は高くなる。しかし、ほうろうの厚さが同じでも強度は下引釉により異なり、下引釉 A のものより B が高くなっている。そこで下引層の厚さを 2 水準に変えた場合の剝離および不良限界値と泡占有率との関係を **Table 1** に示す。ほうろうが同一厚さでも 40μφ 以上の大きな泡が多い A よりも、その少ない B が強度は高くなっている。すなわち、衝撃強度を高くするには、Andrews らの指摘したほうろう厚みの増加のみならず、さらにほうろう層、特に下引層内の大きな泡の減少も重要であるという新たな知見が得られた。

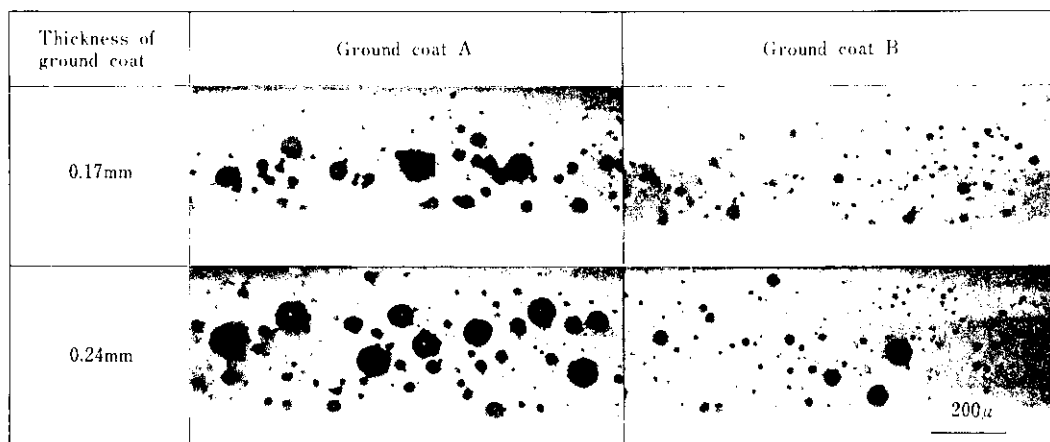


Photo. 2 Bubble structures in the cross section of impact test specimens

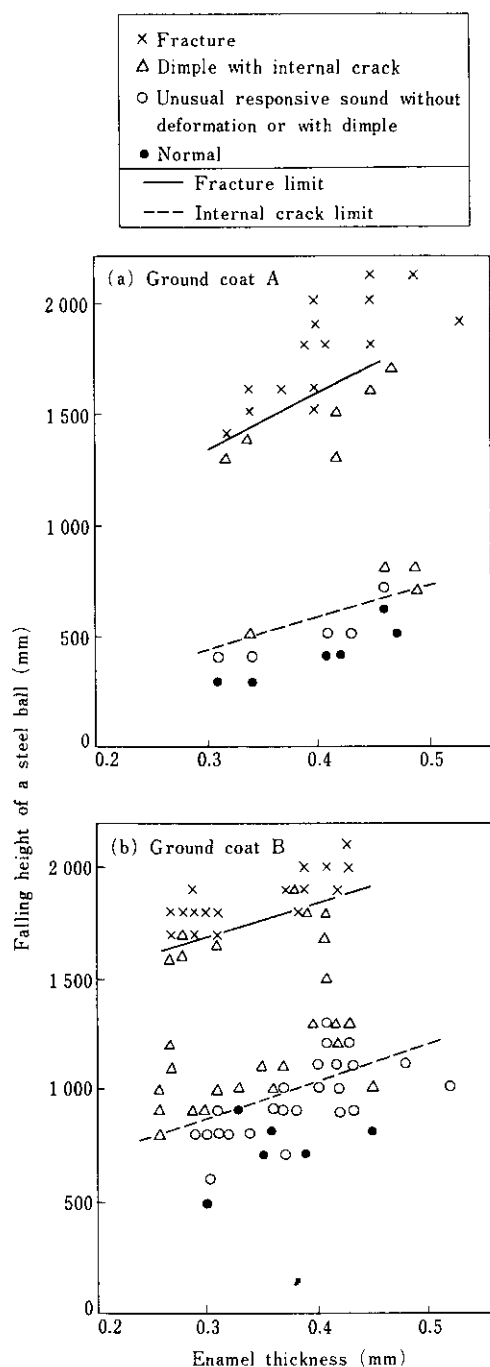


Fig.2 Influence of total enamel thickness on impact resistance

2・3 ほうろうと鋼板の密着性

ほうろうと鋼板の密着性に影響を及ぼす要因については、すでに多く検討され明らかにされている。

Table 1 Effect on impact resistance of thickness of and large bubbles in ground coat

Type of ground coat slip	A		B	
Enamel thickness(mm)	0.30	0.50	0.30	0.50
Ground coat thickness(mm)	0.17	0.24	0.17	0.24
Occupation ratio of large bubbles(%)	8.2	17.2	0	2.5
Internal crack limit(mm)	400	700	900	1200
Fracture limit(mm)	1300	1800	1700	2000

る。たとえば、密着強度には化学的結合と物理的結合の二つの要因があり、下引釉薬組成、鋼板の前処理、焼成条件などがこれらに影響を及ぼす。通常の脱炭ほうろう用鋼板で2回掛ほうろうを行う場合には、酸洗減量が $1\text{g}/\text{ft}^2$ 以上となるように処理して表面あらさをととのえ、さらにニッケル浸漬を適当な条件で行えば、十分な密着性が得られる⁷⁾とされている。

密着性評価方法の代表的なものとして、JIS 試験法 (JIS A 5532) と P. E. I. (Porcelain Enamel Institute) 試験法⁸⁾がある。

JIS 試験法は前節の耐衝撃性試験と同じく200gの鋼球落下方式であり、密着強度も泡が小さいほど向上することは Table 1 から明らかである。

ところが、P.E.I. 試験法で測定すると次のような現象がみられた。すなわち、酸洗処理を基準どおり行った鋼板に、ほうろう強度を高くする目的で泡が小さくなる下引釉をかけたところ P.E.I. 指数が悪化した。そこで、P.E.I. 指数に及ぼす泡構造と酸洗減量の影響を調べてみた。Fig. 3 に示すように、酸洗減量が少なくなるにしたがい、さらに下引層に存在する大きな泡が少なくなるにつれて P.E.I. 指数は低くなり、密着性の評価としては悪くなった。しかし P.E.I. 試験機により試片を圧縮変形させ、ほうろうを強制的に剥離させた面を観察すると、酸洗減量不足による密着不良と泡が小さい場合の不良とは明らかな相違がみられた。すなわち酸洗減量不足の場合、ほうろうは広い面積で剥離し鋼素地が露出するが、泡が小さい場合は輪状剥離となり下引釉が散在・残留する。これ

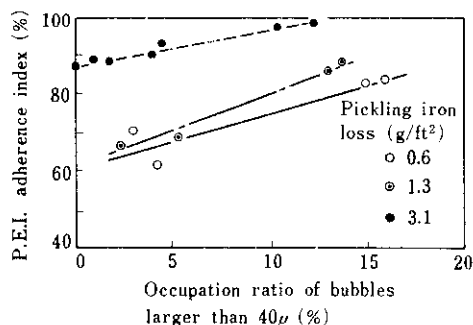


Fig. 3 Influences on P.E.I. adherence index of pickling iron loss and large bubbles in ground coat

らの所見からして、P.E.I. 密着試験法においては、圧縮変形によって生じるき裂伝播が大きな泡で阻止されてほうろうの全面剥離が抑止されるため、泡の大きいものはP.E.I.指数が大きくなるものと思われる。したがって、本来のほうろうと鋼板の密着性をP.E.I.試験法で評価するためには、泡構造で分類して判断する必要がある。

3. 泡構造に及ぼすフリットの影響

ほうろう下引層の泡構造はほうろう品質に大きく影響を及ぼすので、品質の優れたほうろう器物を製造するためには泡構造に及ぼすほうろう要因の検討が重要である。泡を発生させるガス供給源としては、前述のように各種要因が知られているが、まずフリットの影響をとりあげ実験を行った。

3-1 フリット粒度の影響

ほうろうの施釉にはミル引き工程で目的の粒度分布に調整したスリップ(slip)を用いるが、フリット粒度と泡構造との関係を調べるため次のような実験を行った。ガス供給源を限定するため、フリットは乾式粉碎し電気炉で焼成した。また試片としての焼成板はチタン釉を施釉し、850°Cでほうろう焼成したものを用いた。この方法によって、フリット以外からの水分や鋼板表面の酸化反応によって生ずるガス、鋼中に含まれるガスおよびミル添加物から発生するガスなどの影響を無視することができる。フリット粒度は粗粉(0.42~0.125mm)と微粉(0.043mm以下)にふるい分けした2

種類を用意した。

800°Cで焼成した試片について、焼成時間の経過に伴う泡生成・成長過程の実体顕微鏡写真をPhoto. 3に示す。また、単位面積あたり、大きき別の泡発生量の焼成時間による変化をFig. 4に示す。角張った形状の粗粉フリットは、1.25min焼成すると表面から融解して丸くなり、粒子同志がその接触面で溶着するが、まだ泡はみられない。1.5min焼成するとフリット粒子の粒界から約50μのだ円形の泡が発生し、またPhoto. 4に示すような空洞が多数みられた。そして2min焼成するとだ円形の泡は約200μに成長し、そのほかに小さな真円の泡が発生している。さらに4min焼成ではだ円形の泡が消え、だ円形の泡の半分以下の小さい真円の泡が存在し、焼成時間が6minになるとその泡は約200μφに大きくなる。しかし、10min焼成したものでは、6min焼成材にみられた大きな泡はなくなって、最大100μφ程度の泡となった。

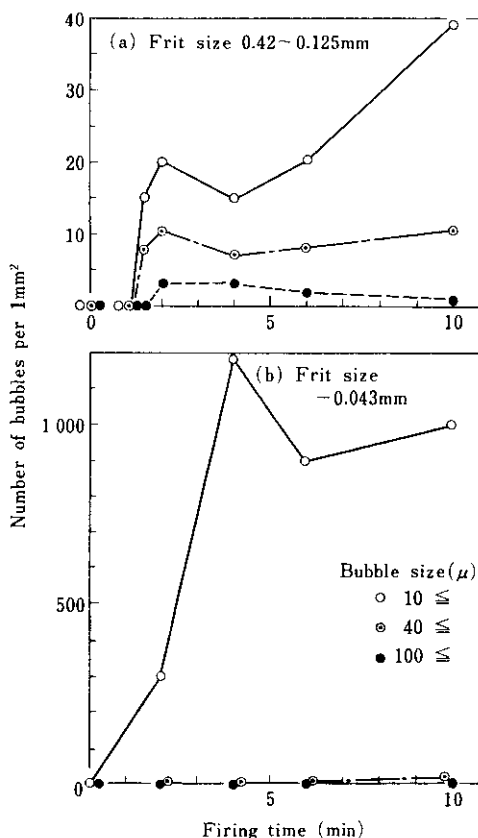


Fig. 4 Change in bubble size with firing time at 800°C

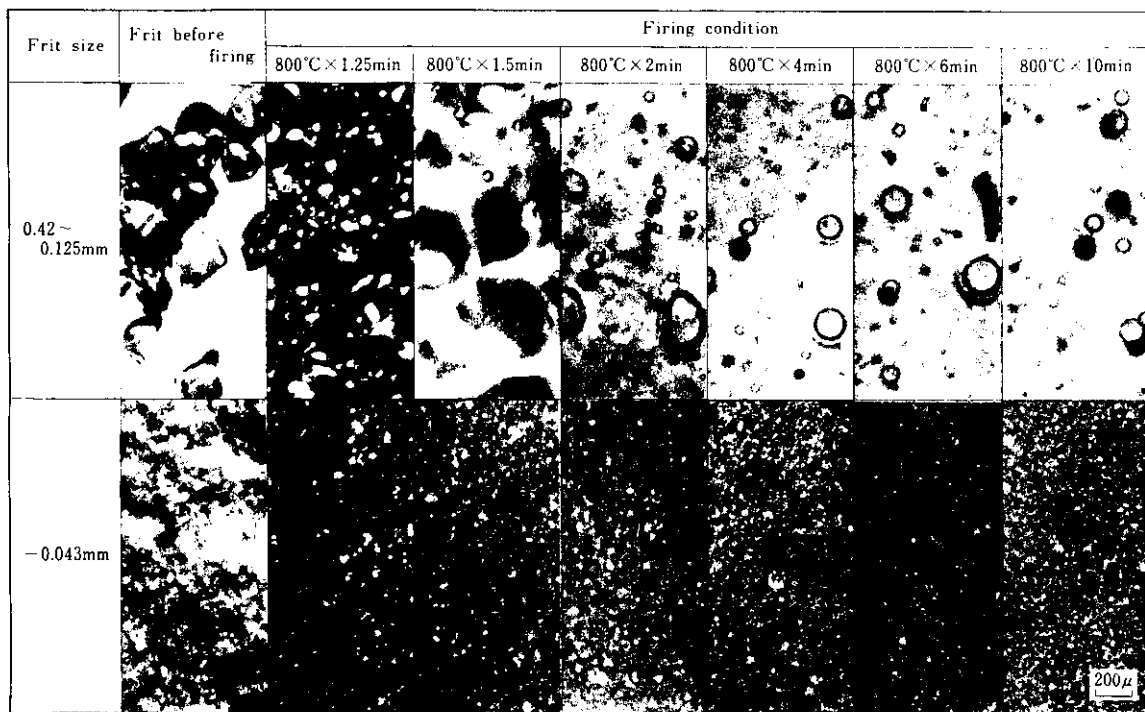


Photo. 3 Surface microstructure showing formation of bubbles

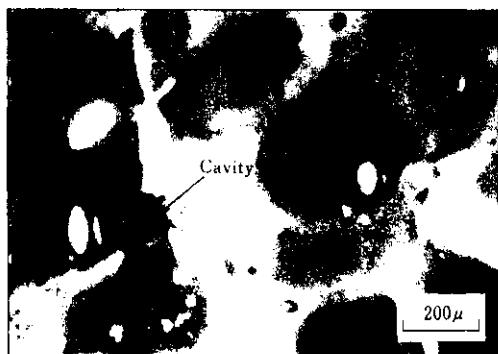


Photo. 4 Microstructure showing cavities after 1.5min firing

一方、微粉の場合は 1.5min 焼成後に約 $5\mu\phi$ の泡がほぼ全面に発生し、それ以上焼成時間を長くしても泡は球状のままで徐々に成長するのみで、10min 焼成しても平均泡径は約 $30\mu\phi$ にすぎない。すなわち、泡の発生量、大きさともフリット粒度によって明らかに差があり、粗粉を焼成したものは大きな泡が粒界にそって部分的に発生しているのに対し、微粉の場合は粗粉に比べ小さな泡がその約 50 倍も多く全面に発生している。

以上の結果から、ガスの主な発生源はフリット

粉末のすき間の空気と考えられる。言いかえると、粒子が小さいフリットでは焼成初期に表層部が容易に溶融し空気を封じこめるが、そのすき間の数が多いために小さな泡が全面に発生する。逆に粒子が大きいフリットではすき間の数は少ないが、その間隔が大きいため大きな泡が散在する。また、焼成時供給熱量が多くなると泡が大きく成長するのは、ほうろうの粘性が小さくなるためと考えられる。

3・2 フリット配合の影響

2 回掛ほうろうの仕上釉は、ほうろう表面の耐食性などの向上を考慮すれば必然的に SiO_2 や TiO_2 などの配合比が増して高融点となり焼成温度も高くなる。ところが仕上焼成温度を下引より高くすると、下引層の泡が仕上層に浮上してきてピンホール欠陥が発生する。一方、下引釉を鋼板の変態点以上で焼成すると焼成垂が大きくなり、さらに鋼板への水素吸収量が多くなってつまとびも発生しやすくなる。したがって、下引釉は仕上釉よりも融点が高く、鋼板の Ac_3 変態点を越えず、かつ仕上焼成より $20^\circ\sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度で焼成できるも

のが望まれるが、その範囲は非常に狭くなるので調合にあたっては十分な検討が必要である。

また、下引釉はほうろうと鋼板の密着強度を高めるという下引釉本来の役割を効果的に果たすように調合されている。すなわち、酸化コバルトなどが配合されたフリットがこれであり、焼成過程で鋼板とほうろうの境界の酸化反応を制御することによって密着強度を高めている。しかし、釉薬の調合には単一のフリットのみが用いられることはなく、基本的には高融点の硬質、低融点の軟質および中質フリットが組み合わせられる。硬質フリットは過剰反応を抑制し、軟質フリットは低温で溶融することにより鋼板素地の直接酸化を抑制し、さらに中質フリットは融点が大きく異なる硬軟フリットの仲介的役割りを果たす。したがって、下引釉の調合は仕上釉を考慮した焼成条件で焼成することが可能で、かつほうろうの密着強度が高く、小さな泡が分散したほうろう強度の高いものが得られるようにしなければならない。そのためにはフリット単体の特徴を明確にする必要がある。そこでまずフリット単体でほうろう焼成し、それをもとにスリップ（混合フリット）をつくり実際にほうろう加工をして泡構造の違いを調査した。

3・2・1 フリット単体焼成時の泡構造

基準焼成温度が 900°C、860°C、800°C および 760°C の硬、中、軟の代表的な 4 種類のフリットを選び、粉碎後ふるい分けをして得られた微粉 (0.043mm 以下) を試料とし、それぞれについて 800°C、860°C、900°C の温度で焼成を行った。微粉フリットに限定したのは、3・1 に示したようにフリット粒度が泡構造に大きな影響を及ぼすこと、また通常のボールミルでミル引きして得られる粒度は、微粉が全体の約 85% を占めることなどのためである。焼成に先立って各フリットの F.F.I.⁹⁾ (Fusion Flow Index) を測定したが、それを基準焼成温度の高い順に示すと 26mm、33mm、52mm、53mm であり、基準焼成温度が高くなるにしたがって F.F.I. が小さくなる、すなわち溶融点が高くなる傾向がある。また、基準焼成温度をもとに硬、中、軟質の 3 グループに分類されたフリットは、F.F.I. では 26mm と 33mm の硬質フリット、52mm と 53mm の軟質フリットの 2 グループに分

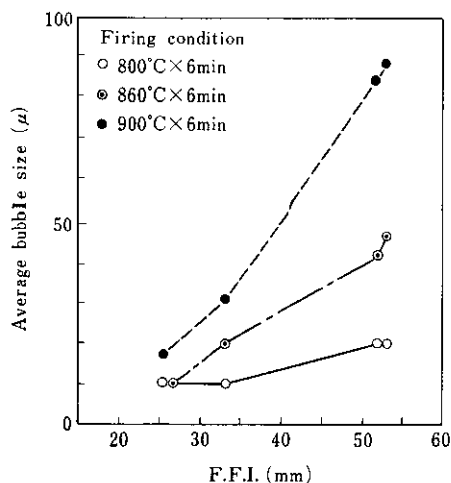


Fig. 5 Relations between fusion flow index (F.F.I.) and average bubble size for fine frit under 0.043mm

類できる。実質的には基準焼成温度より F.F.I. によってフリットを分類することが好ましい。

泡構造を実体顕微鏡で観察し、F.F.I. と平均泡径との関係を Fig. 5 に示す。泡径は、F.F.I. が小さく硬質になるにしたがって小さくなり、焼成温度が低くなるほど小さくなった。硬質と軟質のフリットを同一条件で焼成した際に硬質のものの泡が小さくなる理由は、フリットの溶融温度が相対的に高いため焼成時の空気封じこみが遅れ泡の発生が遅れること、さらには溶融後のフリットの粘性が高いために泡の成長が抑制されるためと考えられる。

以上の結果から、泡を小さくするためにはフリット粒度を細かくすることのほかに、硬質フリットを用いること、さらに焼成温度を低くすることが有効であることがわかった。しかし粒度が小さすぎると、乾燥膜にき裂が生じて欠陥となるので、粒度を小さくすることには限度がある。また下引釉は仕上釉との関係から高温焼成できるものが好ましいので、焼成温度を低くすることにも限度がある。したがって、許される範囲内なるべく硬質のフリットを配合することが、小さな泡の分散した泡構造をもつほうろうを得るのに不可欠な条件となる。

3・2・2 スリップ焼成時の泡構造

3・2・1 でフリットの特徴を調べるためにフリッ

Table 2 Constituent and F.F.I. of ground coat slip

				Hard type slip	Soft type slip
Constituent	Frit	No.	Standard firing temp. (°C)		
		1	860	30(%)	20(%)
		2	840	45	
		3	770		30
		4	750	25	50
	Mill additions	Clay 1		5(%)	Same as in hard type
		Silica		5	
Borax		0.3			
NaNO ₂		0.1			
H ₂ O		40			
F.F.I. of slip (mm)				35	43

ト単体を用いて泡構造との関係を調べたが、これをもとにフリット配合の違うスリップを実製造の条件でつくり、泡構造を比較した。

Table 2 に示すようにフリット配合のみをかえて、ミル添加物の種類と添加量を一定とした硬質と軟質の2種類の下引釉をつくった。仕上釉は市販の一般チタン釉を用いた。上下釉のミル引後粒度は同等にした。鋼板は脱炭ほうろう用鋼板を用い、それに通常の前処理をし、吹き付け施釉、乾燥後トンネル炉にて焼成した。下引焼成温度は、780°C、820°C、860°C および 880°C の4水準、また仕上焼成はすべて 820°C で行い、焼成速度は 1.9 m/min とし約 4min の均熱時間をとった。泡構造は、下引および仕上焼成後サンプルのほうろう断面を顕微鏡観察し、40 μ 以上の泡の合計断面積を求め、そのほうろう断面積に対する比を下引層内に占める泡占有率(occupation ratio of large bubbles)とした。この泡占有率は大きな泡が分散しているとき高くなり、数は多くても小さな泡が分散しているときは小さくなる。

硬質と軟質釉の泡占有率と焼成条件との関係を比較して Fig. 6 に示す。硬質釉の 820°C 焼成では、泡占有率は軟質釉のそれの約 1/10 以下であり、観察結果からしても硬質フリットを多く配合した硬質釉の泡は小さくなっている。

また硬質釉は、焼成温度が高くなるにしたがって泡の占有率が増加し、さらに仕上焼成を行うと

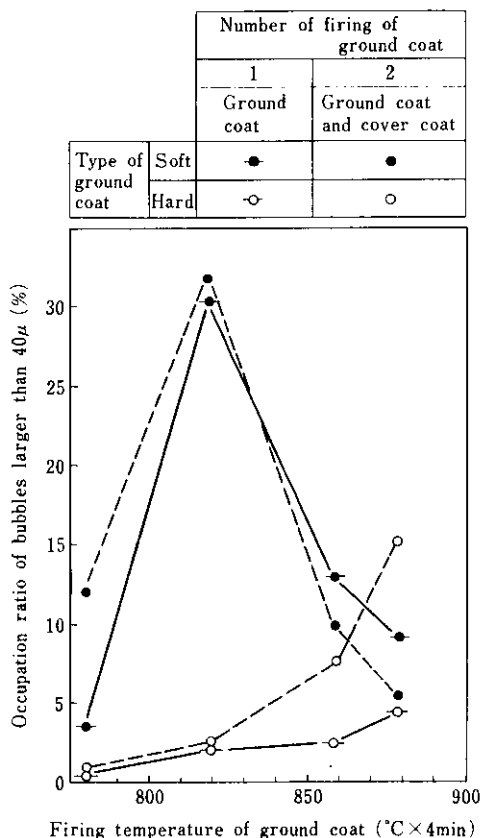


Fig. 6 Influences of firing condition and type of slip on occupation ratio of bubbles in ground coat larger than 40 μ

いっそう増加する。一方、軟質釉で下引焼成のみを施した試片の泡占有率は、焼成温度が 780°C から 820°C に上昇すると約 9 倍に増加するが、それ以上の高温焼成を行うと逆に占有率は低くなる。さらにこれに仕上焼成を施すと、下引焼成温度が 780°C と 820°C のものは、泡占有率が下引焼成のみのものより大きくなるが、下引焼成温度が 860°C 、 880°C と高くなるにつれ、下引焼成のみのものより減少してくる。これは、軟質釉では 820°C までは泡の成長がつづくが、それ以上高温焼成すると肥大し上浮分離してほうろうから抜けてしまうためである。

Fig. 6 によれば、泡占有率の小さな下引層は、硬質釉、軟質釉のいずれの場合でも下引を 860°C で焼成することによって得られる。しかし、軟質釉を 860°C で焼成することは前述のように必ずしも泡を小さくすることにならず、また過焼成となり、そのため酸化鉄の異常成長による褐色の欠陥コッパーヘッド (copperhead) が発生するし、密着強度も極端に低くなるので避けなければならない。

以上を総合すると、仕上焼成条件が決まれば下引焼成温度が決まり、その温度に適したフリット配合を選べば泡を小さくすることができる。すなわち、よい泡構造を得るためにはフリットの選択が基本的要件となる。

4. 泡構造に及ぼすミル添加物の影響

下引釉は、フリットに粘土、珪石、止めぐすりおよび水を添加しミルで粉碎してつくるが、フリット以外をミル添加物と総称している。粘土は懸濁剤や乾燥膜強化剤として使用されるが、その組成の主体が強火性成分 (SiO_2 , Al_2O_3 など) であり、ほうろうの融点を高くする。また粘土に含まれる有機物の炭素によって泡をつくることも知られている¹⁰⁾。珪石は強火性成分でフリットの主要成分であるが、ミル添加物としても使用され、焼きびけを防ぎ、焼成温度範囲をひろげ、つまとびに対する有効泡を多くすることが知られている²⁾。止めぐすりは、フリットを水に適度に懸濁させるために粘土の補助剤の役目をし、主に電解質が用いられる。この電解質の添加によっても泡の数が若干増加する¹⁰⁾。以下ミル添加物のうち、とくに粘土と珪石が泡構造に及ぼす影響を調べた。

4.1 粘土の影響

下引釉はフリット、珪石、止めぐすりおよび水を一定にし、粘土のみ 2 種類を選びミル引きしてつくった。これを脱炭ほうろう用鋼板に施釉、乾燥後、トンネル炉にて 860°C で焼成し、泡構造を前述した泡占有率で評価した。下引釉組成とその F.F.I., 泡占有率を Table 3 に示す。粘土の種類

Table 3 Effect of clay on bubble structure

				I	II	III
Constituent of ground coat slip	Frit	No.	Standard firing temp. (°C)			
		1	900	33.3(%)	Same as in I	Same as in I
		2	860	33.3		
		3	750	33.3		
	Mill additions	Clay 1			5(%)	7(%)
		Clay 2		5(%)		
		Silica		15	15	15
		Borax		0.3	0.3	0.3
		NaNO ₂		0.1	0.1	0.1
H ₂ O		40	40	40		
F.F.I. of ship (mm)				33	33	33
Occupation ratio of bubbles larger than 40μ in ground coat (%)				13.8	2.9	4.2

によって泡占有率は大きくかわり、粘土 2 を 5% 配合した下引釉は、粘土 1 を 5% 配合した下引釉の約 5 倍の泡占有率を有する。また粘土 1 の添加量が多くなると泡占有率も多くなった。すなわち、粘土の種類および添加量によって泡構造は大きくかわる。このことから粘土添加によるほうろう層の泡構造の変化は、粘土が釉の融点を高める効果よりも粘土中に含まれる有機物に依存するものと考えられる。

4・2 珪石の影響

Table 3 の II を基本組成として、ミル添加の珪石量のみを 5, 10, 15% に変化させた 3 種類の下引釉をミル引きし実験に供した。それぞれの下引釉の F.F.I. は、珪石添加量の少ない順に示すと 33mm, 32mm, 30mm であり、珪石添加量が多くなるにしたがって F.F.I. は小さくなった。脱炭ほうろう用鋼板に施釉、乾燥後トンネル炉にて 860°C で下引焼成したが、仕上焼成は泡の浮上を調べるために 820°C で 2 回掛焼成を行った。あわせて 3 回施釉、3 回焼成を行ったこの試片の下引層の泡占有率と下引層および 1 回目の仕上層の泡占有率を求め、珪石量との関係を Fig. 7 に示す。下引および 1 回目の仕上層の泡占有率は、珪石添加量が多くなるにしたがって低下し、珪石添加量が 5%

多くなると泡占有率は下引層では約 2%, 下引層および 1 回目の仕上層では平均約 8% 減少する。すなわち、下引釉への珪石のミル添加量が増加すると下引層および仕上層の泡占有率は小さくなり、観察結果からして泡自体も小さくなる。この結果は、珪石添加量が多くなるとつまとびに対する有効泡が多くなる²⁾ことと同じ現象である。珪石は釉の融点を高くする効果が大きいため、高融点フリットを用いた場合に相当して泡占有率を減少させると考えられる。一方、未融解物としての珪石が泡発生時の核となり、珪石添加量が多くなるにしたがって小さな泡が多くなることも考えられる。したがって、軟質下引釉に珪石を多量に添加すれば小さな泡が分散した泡構造が得られることになる。しかし、珪石を多量にミル添加すると割れ欠陥が発生しやすくなるので好ましくない。珪石添加量は経験的には 15% 以下にする必要があると言われている。

5. まとめ

ほうろう層、特に下引層の泡構造はほうろう品質に大きな影響を及ぼす。たとえば、泡が大きなほうろうでは鋭角に折り曲げ加工されたパネル類などの角部にチッピング欠陥が発生しやすく、また衝撃強度も低くなった。これらは泡が大きいためにはほうろう強度が小さくなることに起因するものと考えられる。また、ほうろうの密着性は、鋼球落下法で判定すれば泡が大きいほど低下するが、P.E.I. 密着指数によれば泡が大きいほど逆にその数値が向上するので決定的なことはいえない。

ほうろう層中の泡を小さくするため種々の検討を行った結果を以下に要約する。

- (1) フリット単体で焼成した実験によれば、ほうろう層中に生成する泡はフリット間に存在する空気に起因する。フリット間の空げきを小さくすること、たとえばフリット粒度を小さくすることによって小さな泡が分散した泡構造にすることが可能である。
- (2) 硬質フリットは軟質フリットより生成する泡が小さい。フリットの硬軟は F.F.I. によって表すことができる。
- (3) ミル添加物としての粘土は、種類や量により

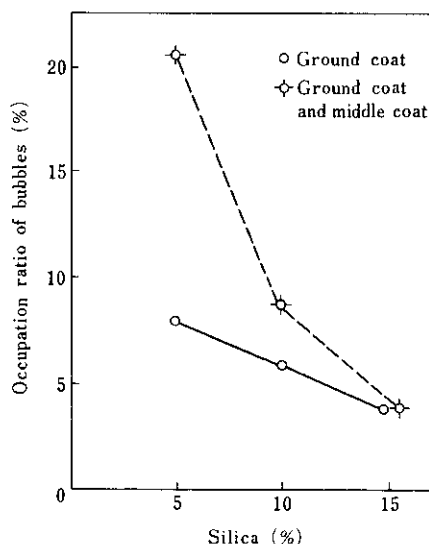


Fig. 7 Influence of silica content on occupation ratio of bubbles larger than 40 μ

泡の大きさを著しく左右する。またミル添加の珪石の添加量が増すにつれて泡が小さくなる。

参 考 文 献

- 1) C. G. Bergeron : J. Amer. Ceram. Soc., 36 (1953) 11,373
- 2) 高橋, 安田, 伊藤, 大橋 : 川崎製鉄技報, 7 (1975) 2,189
- 3) 森 : 珪瑯工業, (1937), 101, [修教社書院]
- 4) 素木 : 釉とその顔料, (1955), 172, [技報堂]
- 5) R. R. Danielson : Trans. Amer. Ceram. Soc., 18 (1916), 343
- 6) A. Peterson and A. I. Andrews : J. Amer. Ceram. Soc., 28 (1945), 102
- 7) ASTM C313-59 (Reapproved, 1972)
- 8) 原田 : 川崎製鉄技報, 5 (1973) 2, 84
- 9) ASTM C374-60 (Adopted, 1960)
- 10) W. King, H. D. Carter and H. C. Draker : J. Amer. Ceram. Soc., 27 (1944) 9, 253