

岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE
2017

岐阜県セラミックス研究所

目 次

1. ゼルゲル法を用いた金型保護膜の作製	・ ・ ・ 1
2. 紫外線硬化樹脂を用いたセラミックス固化技術の開発 (第 2 報)	・ ・ ・ 6
3. ローラーマシン用練土における成形能の測定 (第 2 報)	・ ・ ・ 9
4. 高潤滑性セラミックス素材の開発 (第 3 報)	・ ・ 1 2
5. 赤外線反射タイルの開発 (第 3 報)	・ ・ 1 6
6. AR 技術を使用した陶磁器製品のプロモーション手法の提案(第 3 報)	・ ・ 2 0
7. セルフグレース化磁器の実用化研究と その特長を活かした製品展開 (開発) (第 3 報)	・ ・ 2 3
8. 再利用マグネタイトを使用したバルク体の作製	・ ・ 2 7
9. 美濃焼ブランドの新たな付加価値開発 (第 2 報)	・ ・ 2 9
1 0. ゼルゲル法を用いた陶磁器へのコーティング膜の作製	・ ・ 3 2
カラーページ	・ ・ 3 5

ゾルゲル法を用いた金型保護膜の作製

茨木靖浩・安達直己・林亜希美・今正大*、大矢豊*

Preparation of Protective Films on Die Steel by Sol-gel Method

Yasuhiro IBARAKI, Naoki ADACHI Akemi HAYASHI, Masahiro KON and Yutaka OHYA

ゾルゲル法を用いてアルミダイカスト用金型金属 (SKD61) に TiN 、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜をコーティングし、熔融アルミニウムに対する耐食性を評価した。この結果、いずれの膜においても侵食を抑制できた。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ については、コーティング回数、熱処理温度を上昇させることで耐食性が向上することが分かった。熔融アルミニウムに侵食されている部分は $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜の亀裂から発生している様子が観測された。今後、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ゾルの金型金属への濡れ性を改善し、亀裂の発生を抑制することで、耐食性の向上が期待できる。 TiN については熔融アルミニウムに対して優れた耐食性を示すことを確認できたことから、急熱急冷試験を行い耐久性の評価をしていく予定である。

1. 緒言

ダイカスト法は生産性、寸法精度に優れており、自動車や航空機部品の製造に多く利用されている。しかしながら、熔融アルミニウムは反応性が高いことから、これに接触する金型と反応し、 Al-Si-Fe からなる物質が金型に付着することがある¹⁾。これにより、寸法精度のズレや離形性の悪化を招き、生産性が低下することが課題である²⁾。この課題に対して、熔融アルミニウムとの反応性が低い物質を金型にコーティングすることが試みられている³⁾。

主なコーティング手法には PVD 法、CVD 法がある。しかしながら CVD 法は熱処理温度が約 1000°C と高いため、金型の寸法変化が生じやすい。また、PVD 法は膜の密着強度が弱いことや、膜の回り込みが悪いため複雑形状の金型には適さない。これに対し、ゾルゲル法は熱処理温度が低い、装置や操作が簡便、つき回りが良好という長所を有しているが、1 回のコーティングで厚膜を得るのが難しいという短所がある⁴⁾。本研究ではゾルゲル法を用いて金型表面にセラミック膜をコーティングすることにより金型部材の耐久性向上を検討した。ダイカスト金型は急熱と急冷の工程が繰り返されることから、コーティングするセラミック膜には金型との熱膨張差が少なく、熔融アルミニウムとの反応性に乏しい素材が求められる。 TiN は熔融アルミニウムと反応しにくく、硬度が高い

素材であるが、金型素材との熱膨張差が大きいことから、金型素材との間に中間程度の熱膨張率を示す $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ を緩衝層としてコーティングすることとした。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ はアルミニウムとの反応性も低いため、耐久性の向上が期待できる。また、 TiN 膜はゾルゲル法でまず TiO_2 膜を作製し、その後の還元窒化処理により作製した。本研究では、ゾルゲル法を用いて TiN 、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜を金型素材にコーティングし、熔融アルミニウムに対する耐久性を評価した。

2. 実験方法

2-1 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ゾルの作製

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ゾルの作製については、文献 5 で報告されている手順を参照した。水と L 乳酸を混合し、そこに TIP (チタンテトライソプロポキシド) を加えて、攪拌し、チタン溶液とした。次に $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水に溶解させイットリウム溶液とした。チタン溶液とイットリウム溶液を Y と Ti の比が 1:1 となるように混合した。さらに Y のモル濃度が 0.67M となるように水を添加した。また、コーティング時に基板への濡れ性を向上させることを目的とし、界面活性剤エマルゲン 108 を $0.1\text{vol}\%$ 添加し、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ゾルとした。

2-2 TiO_2 ゾルの作製

2-プロパノールとジエタノールアミンを混合後 3 時間攪拌し、そこにチタン源として TIP をジエ

タノールアミンと TIP のモル比が 1:1 になるように加えた。TIP のモル濃度は 0.5 M とした。これを 1 日攪拌したものを TiO_2 ゼルとした。

2-3 膜の作製方法

基板には、一般的なダイカスト用金型金属である SKD61 (35mm×15mm×1.25mm) を用いた。膜厚を測定するための基板としてガラス基板を用いた。これは市販の SKD61 基板は研削痕があるため、断面観察の際に凹凸が生じ、正確な膜厚の測定が難しいためである。ゼルに基板を 30 秒浸し、引き上げ速度を 6cm/min とし、ディップコートした。コーティング後、110℃で 10 分乾燥させた。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ については、550 もしくは 750℃で 30 分加熱した。熱処理温度を 550℃とした理由は、SKD61 の焼き入れ効果が焼失しない温度であるからである。また、750℃は $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の結晶化が確認できる温度である。 TiO_2 については 700℃で加熱した。コーティング、乾燥、加熱の工程は 1~6 回繰り返した。作製した TiO_2 膜の還元窒化処理は電気炉に $\text{NH}_3\text{-H}_2$ ガスを流しながら 700℃~900℃の範囲で行った。

2-4 膜の評価方法

得られた膜の結晶構造については XRD で評価した。アルミニウム合金 (ADC12) を 680℃で溶解し、この中でコーティング処理した SKD61 を 3 時間浸漬させた(実際の金型の温度はショット後、急激に温度が減少するため、単純な比較にはならないが 1 ショット当りの時間を 40 秒とすると、270 ショットに相当する)。取り出した SKD61 の表面状態、元素分布を SEM で観察した。また、基板の下から 2cm の部分をカットし、浸漬前後の厚み変化を測定した。浸漬後の厚みは金属光沢を示す最も薄い部分とした。

3. 結果及び考察

3-1 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜の評価

図 1 に 750℃でガラス基板に製膜した場合の断面図を示す。厚みが一様にコーティングされていることを確認した。また、膜は比較的ポーラスな充填状態であった。5 回のコーティングで約 930 nm の膜が得られた。ゾルゲル法は、コーティング回数と膜厚とがほぼ比例の関係を持つとされている⁴⁾ことから、1 回でのコーティング厚さは約 190 nm と算出した。

図 2 に製膜後の XRD を示す。550℃では SKD61

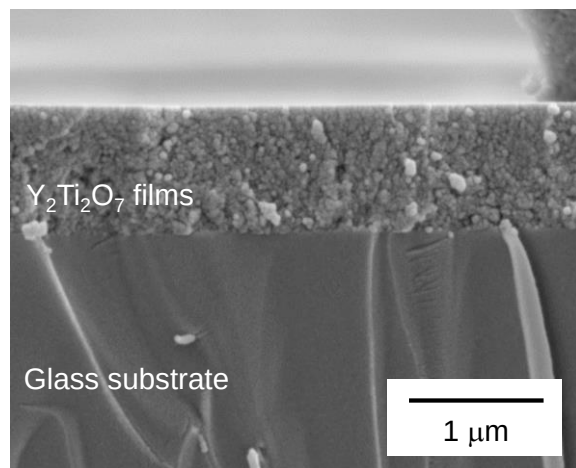


図 1 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜の断面図

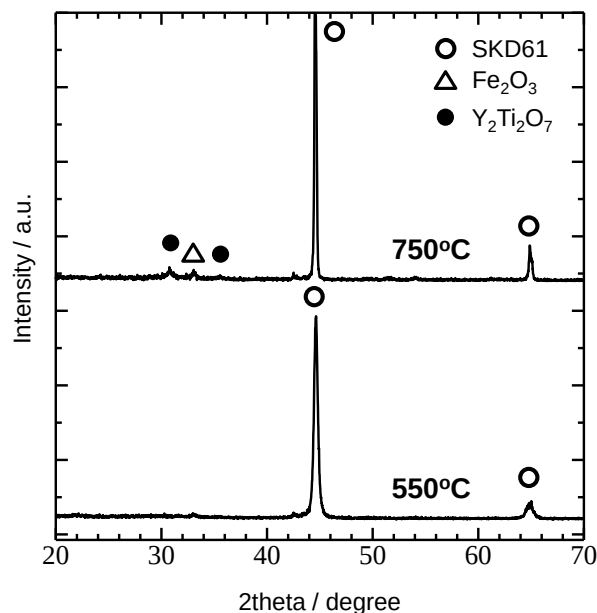


図 2 薄膜の XRD

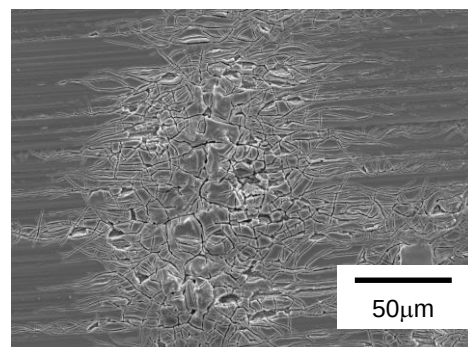


図 3 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜に発生したクラック

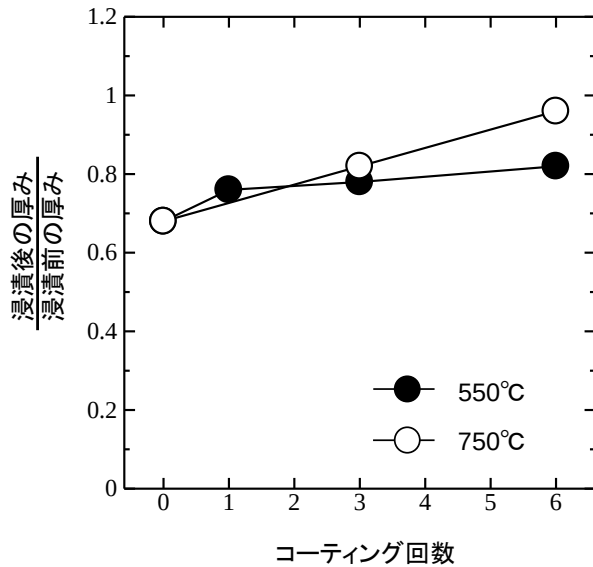


図4 浸漬試験前後の厚み変化

のみのピークであった。750℃では Fe_2O_3 と $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に起因するピークを観測した。SKD61 に含まれている Fe、Mn、Mo とゾルとの生成物は観測されず、目的とする $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜を得ることができた。

図3にSKD61基板上に製膜した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 膜の拡大図を示す。部分的にクラックが発生していた。

これは1回あたりのコーティング厚さが大きく、ゲルの乾燥収縮時に上面と下面での体積変化に差が生じたため亀裂が発生したと考えられる。今後、ゾル濃度を低下させ、1回あたりのコーティング厚みを減らすことで亀裂の抑制を検討する。

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ をコーティングしたSKD61板を溶融アルミニウムに3時間浸漬させ、表面に付着したAlをNaOHで除去した後の厚み、表面状態について調べた。図4はコーティング回数を変化させた時の厚み変化である。コーティングの有無に関わらず、浸漬後は厚みが減少した。未コートの場合(0回コーティング)、厚みが減ったのはSKD61が溶融アルミニウム中に溶解したためと推察される。これに対し、コーティングを施した場合は、膜が溶解したのではなく、溶融アルミニウムがクラックの隙間から徐々に入り込んだことに関係していると考えられる。コーティング回数を増やすことによって厚みの変化が減少した。このことから、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の厚みが増加するほど溶融アルミニウムによる浸食を抑制できることが分かった。また、550℃で製膜した場合においても、浸食を抑制できていた。薄膜の原料となる溶液のTG-DTAを測定したところ、約400℃で分解反応が終わっていた。XRDでは、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークは観測されなかった

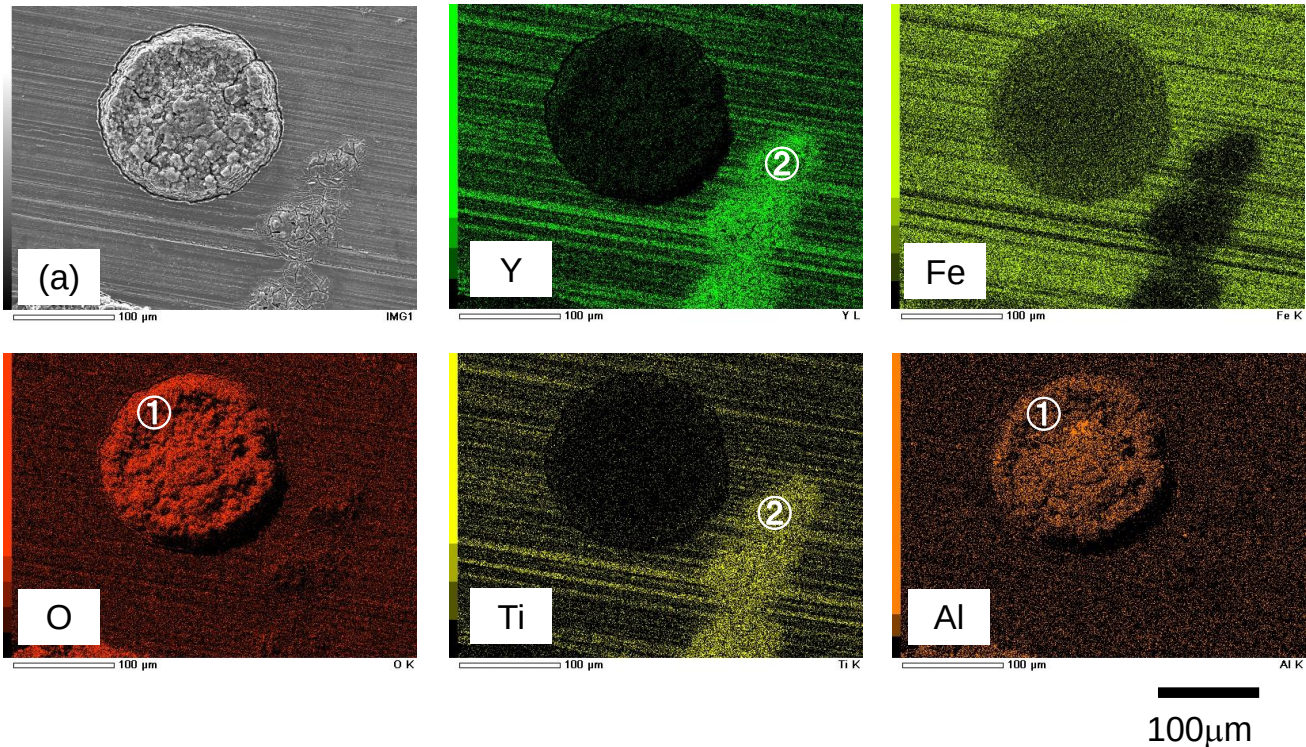


図5 溶融アルミニウム浸漬後の元素分布

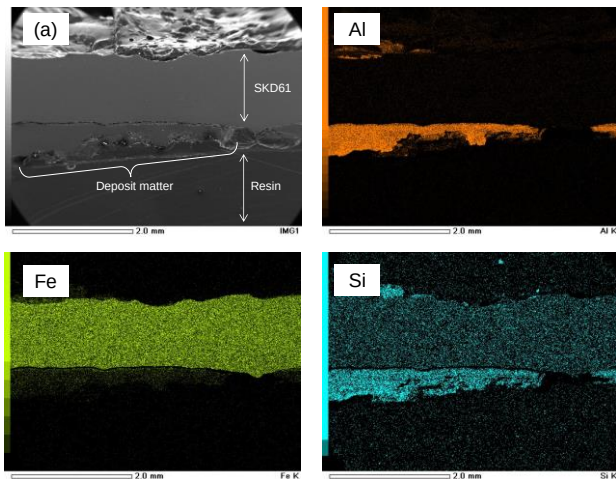


図6 SKD61 と付着物の断面図

が、Y、Ti を含む非晶質の膜が生成し、侵食の抑制に寄与したと考えられる。

図5に浸漬後の表面の元素分布を示す。浸漬後の表面には部分的に図5(a)のような円状の物質が付着していた。付着物からはAl、O(図中の①)に起因する信号を観測した。実際のダイカスト用金型部材は生産数の増加に伴い、Al-Fe-Si からの金属間化合物が付着する。図6はSKD61と付着物の断面の元素分布である。付着物からはAl、Fe、Siの信号が検出されており、本試験でも同様の物質の付着と考えられる。しかしながら、Al-Fe-SiはNaOHで除去できるが、本試験では残留していた。NaOHで除去後の基板表面をXRDで解析した結果、 FeCr_2O_4 に帰属するピークが観測された。付着物が残留していたのは、この表面にNaOHに溶解されない FeCr_2O_4 が形成されたことに関係していると考えられる。また、図5中にYとTiが凝集している部分があり(図中の②)、この部分に亀

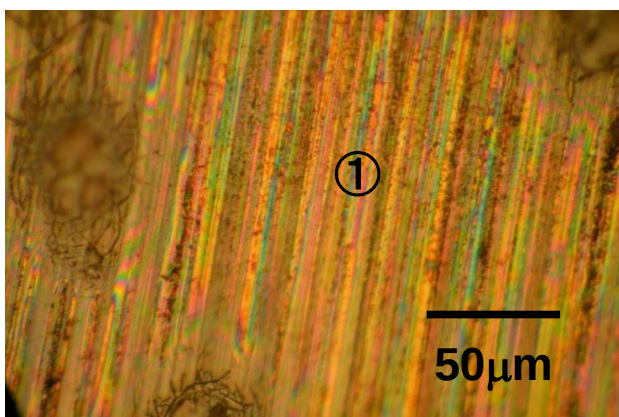


図7 浸漬後の表面の様子

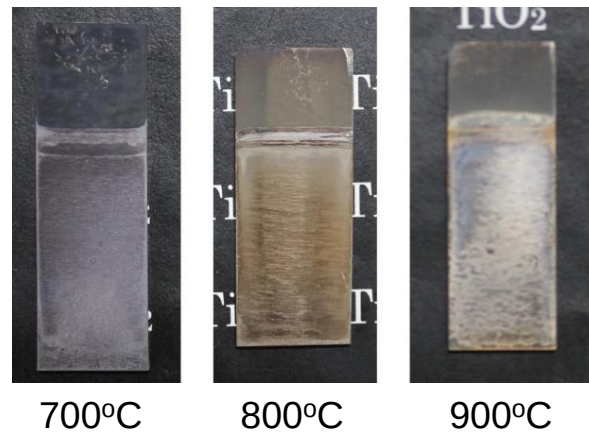


図8 窒化後のSKD61基板の外観

裂が生じていることがわかる。付着物はこの亀裂部分を起点に生じている可能性がある。アルミニウム浸漬前にも凝集した部分に亀裂が発生している部分があり、成膜工程における欠点であると考えられる。これはディップコート時にゾルが基板に均一に濡れないため、厚みにムラのあるコーティングになったと考えられることから、今後、好適な界面活性剤を添加するなどして濡れ性の改善を検討していく予定である。浸漬試験から取り出した試験片には浸漬前とほぼ変化していない部分(図7中の①)もあり、全面に亀裂の無いコーティングができれば付着物の抑制に寄与できる可能性が示されている。

3-2 TiN膜の評価

SKD61基板に TiO_2 ゾルを5回コーティングし、700°Cで加熱したところ、XRDによってアナターゼとルチルに起因するピークを確認した。その後、 $\text{NH}_3:\text{H}_2$ の比を1:1にして電気炉で700~900°Cの範囲で2時間熱処理した。図8に熱処理後の外観写真を示す。700°Cではグレーであったが、温度の上昇に伴い茶色が濃くなった。図9に得られた膜のXRDを示す。800°C以上でTiNに起因する明確なピークが認められた。このことから、窒化に必要な熱処理温度が明らかになった。

TiNをコーティングしたSKD61基板を熔融アルミニウムに3時間浸漬させ、表面に付着したAlをNaOHで除去し、浸漬前後の厚み変化を調べた。図10はコーティングの有無による断面の様子である。TiNコーティングを施した場合は浸漬前と変わらない様子であったが、コーティングが無い場合は、基板が薄くなるだけでなく、角の部分が

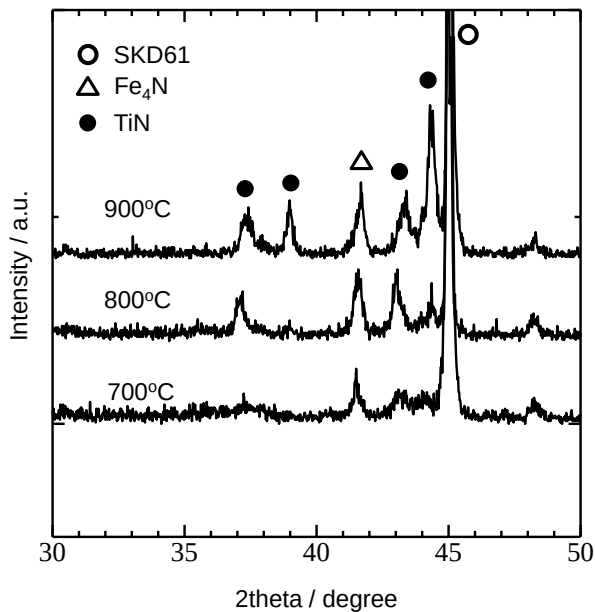


図9 窒化温度を変化させた時のXRD

丸くなっていた。薄くなったのは基板が熔融アルミニウムに溶解したためと考えられ、角の部分は平面部分に比べ、溶湯に接触する面積が大きいため溶解が顕著に進んだ結果だと推察される。図11に浸漬前の厚みを100%としたときの変化率を示す。コーティングが無い場合は約25%厚みが減少していた。これに対し、TiNコーティングした基板は変化がなかった。TiNコーティングによって基板の熔融アルミニウム中への溶解を抑制できたことから、TiNコーティングが耐食性の向上に有効であることが確認できた。

4. ま と め

ゾルゲル法を用いて、保護膜 (TiN と $Y_2Ti_2O_7$) をSKD61上に製膜した。熔融アルミニウムに対する耐食性を評価した結果、保護膜をコーティングすることで侵食を抑制できることを確認した。 $Y_2Ti_2O_7$ についてはコーティング回数の増加、熱処理温度の上昇によって耐食性が向上することが確認できた。部分的に亀裂が発生し、そこを起点に

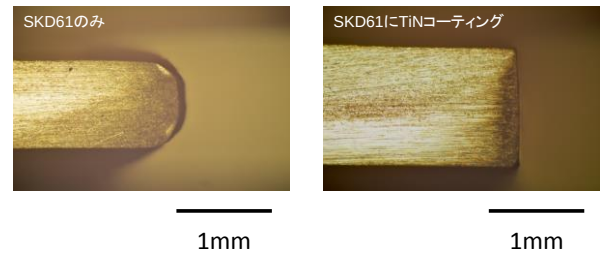


図10 浸漬後のSKD61

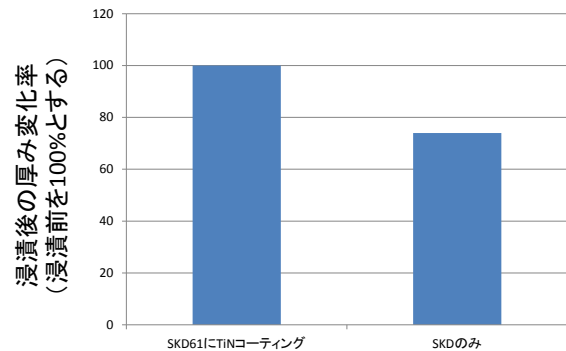


図11 浸漬前後における基板の厚み変化

侵食が始まった可能性があり、ムラのない成膜を実現するゾルの調製が課題となった。今後、ゾルの金型金属への濡れ性を改善し、亀裂の発生を抑制することで、耐食性の向上が期待できる。TiNについては熔融アルミニウムに対して優れた耐食性を示すことが確認できたことから、急熱急冷試験を行い耐久性の評価をしていく予定である。

【参考文献】

- 1) 山田銃一ら、鑄造工学 79 (2007)
- 2) 若月健ら、電気製鋼 85 (2014)
- 3) 河田一喜、素形材 2 (2008)
- 4) 作花済夫、ゾルゲル法の科学
- 5) 今正大、ゾル・ゲル法による TiO_2 薄膜の成膜と NH_3-H_2 雰囲気での窒化处理、岐阜大学工学部卒業論文 (2017)

紫外線硬化樹脂を用いた セラミックス固化技術の開発 (第2報)

立石賢司・尾畑成造

Development of Ceramic Forming Technique using Ultraviolet Curable Resin (II)

Kenji TATEISHI and Seizo OBATA

セラミックスの成形方法として紫外線硬化樹脂を用いた固化技術を開発するにあたり、紫外線硬化樹脂中にアルミナ粉末を分散させたスラリーの物性向上試験を行った。分散剤の検討により、前年度に比べスラリーの見掛け粘度およびチキソトロピー性を低下させることができた。最も見掛け粘度が低くなったアクリルモノマーDについては、見掛け粘度は $269\text{mPa}\cdot\text{s}$ (分散剤 A) から $9.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ (分散剤 B) に低下した。また分散剤 A を使用したスラリーにおいて、ずり速度 5s^{-1} 、 90s^{-1} 、 1000s^{-1} での見掛け粘度はそれぞれ、 2185 、 269 、 $49.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるのに対し、分散剤 B を使用したスラリーでは、それぞれ 12.6 、 9.2 、 $8.6\text{mPa}\cdot\text{s}$ とチキソトロピー性も大幅に改善することができた。

1. 緒言

陶磁器、タイル、衛生陶器のみならず、電子部品、非鉄金属などの幅広い分野で使用される耐火物製品（窯道具）において、焼成時に必要なエネルギーを低減することを目的として窯道具の緻密化・薄肉化が検討されている。また、窯道具は焼成物を均一に加熱させるために、焼成物の形状やサイズに合わせた複雑な窯道具の作製が望まれている。これまで、これに対応すべく複雑形状を成形しやすいゲルキャスト、鋳込み成形などの方法が実施されている。しかし、これらの方法は金型や石膏型などが必要であり、製品化までの時間として型の設計を考慮しなければならない上、型からの離型を考慮する必要があるため形状の自由度が制限されている。

一方、近年注目を浴びている3次元積層造形技術は型を必要としないため、型の製作工程や成形の自由度が高くなる上、通常では実現できないような成形体、得意な機能を有する複雑構造体を得られる。造形材料としては樹脂が先行しており、現在ではセラミックスに関する研究開発¹⁻⁵⁾も進められているが、国内において製品化事例が極めて少ないのが現状である。

熱溶解積層法、粉末接着法、インクジェット法、光造形法等の3次元積層技術の内、我々は造形精

度や焼成体の密度等の観点から紫外線硬化樹脂中にセラミックス粒子を分散させたスラリーを紫外線照射により固化・積層して立体成形する方法に着目した。平成27年度については、紫外線硬化樹脂中へのアルミナ粒子の分散や固化方法など基礎的評価を行い、紫外線硬化樹脂中へのアルミナ粒子の単分散、紫外線照射による固化・成形を可能とした。 1600°C で焼成後の相対密度は95.6%と比較的緻密な焼成体を得られたが、クラックや歪等の課題が多く残っている⁶⁾。これらの課題を解決するためには、脱脂条件の緩和のため、スラリー中のアルミナ粉末を高濃度化する必要がある。更に積層造形工程においては、スラリーの見掛け粘度を低粘度でかつ流動性を向上させる必要がある。そこで平成28年度については、スラリー中のアルミナ粉体濃度および流動性の向上を目的として研究開発を実施した。

2. 実験方法

紫外線硬化樹脂には比較的低粘度のアクリルモノマー（表1に示すアクリルモノマーAからEの5種類）、アルミナ粉末には平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の α -アルミナを用いた。

アルミナスラリーの調整は、ポリプロピレン製ポットにジルコニアボール、アクリルモノマー、

アルミナ、分散剤を所定量入れ、ボールミリング混合により行った。

分散性の評価は、見掛け粘度測定により行った。見掛け粘度は、分散剤を種々量添加した 20vol% のアルミナスラリーを用いて、HAAKE 製レオメーター MARS II で評価した。

3. 結果および考察

平成 27 年度は、表 1 に示すアクリルモノマー A および分散剤 A の組合せによりアルミナ粒子を単分散させたスラリーの作製および固化が可能であることを報告した。アクリルモノマー A の見掛け粘度は $7.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。分散剤 A を使用し、アルミナ粉末を 20vol% 添加した場合のスラリーの見掛け粘度は $50.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。アクリルモノマー B～E と分散剤 A の組合せでは、アルミナを 20vol% 添加した場合の見掛け粘度が 163～ $468 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と大きく、これらの値では本研究で想定している積層造形ができない。従って、これまでは選択できるアクリルモノマーはモノマー A の 1 種類に限られていた。そこで、分散剤の検討を行い、複数のアクリルモノマーに対して見掛け粘度を低く維持できる分散剤を見出した。表 1 に分散剤 B を使用した場合のスラリーの見掛け粘度を示す。全てのアクリルモノマーについて見掛け粘度が大幅に低下しており、選択可能なアクリルモノマーを大幅に増加させることができた。また、アクリルモノマー A と分散剤 B の組合せにおいて、アルミナ添加量を増やして見掛け粘度測定したところ、35vol% において $53.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と分散剤 A の 20vol% の値 ($50.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) と同等であり、低粘度を維持した状態でアルミナ添加量も大幅に増加できることがわかった。アクリルモノマーおよびその重合体の物性は、スラリーの見掛け粘度だけでなく、紫外線照射による硬化時の硬化収縮、硬化速度、歪、脱脂工程における熱的挙動等にも大きく影響する。そのため今後の積層造形試験において、各紫外線硬化樹脂の物性を考慮しながら樹脂の選定を行う予定である。

一般に、水系または非水系にセラミックス粒子を分散させたスラリーは、剪断応力とずり速度が比例しない非ニュートン流体であり、ずり速度の増加とともに見掛け粘度が低下するチキソトロピー性（擬塑性）を示す。図 1 に 20vol% において最

も見掛け粘度が低いアクリルモノマー D の剪断応力および見掛け粘度のずり速度依存性を示す。分散剤 A を用いたスラリーでは非ニュートン流体であるのに対し、分散剤 B を用いたスラリーではニュートン流体に近くなっている。また、チキソトロピー性も低下している。分散剤 A を用いた場合、ずり速度 5 s^{-1} の見掛け粘度は $2185 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるのに対し、ずり速度 1000 s^{-1} の見掛け粘度は $49.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と、ずり速度の増加とともに見掛け粘度が大幅に低下するのに対し、分散剤 B を用いた場合には、それぞれ $12.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $8.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とその低下割合は小さい。その他のアクリルモノマーについては表 2 および表 3 に示すとおりあるが、何れも同様な傾向を示しており、スラリーの流動性を大幅に改善させることができた。

表 1. アクリルモノマーおよび分散剤の違いがアルミナスラリーの見掛け粘度に与える影響（単位： $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、ずり速度 90 s^{-1} 、 25°C ）

モノマー種	アルミナ濃度		
	20vol%		0vol%
	分散剤 A	分散剤 B	-
モノマー A	50.4	21.1	7.0
モノマー B	163	9.9	2.3
モノマー C	468	30.2	9.6
モノマー D	269	9.2	3.1
モノマー E	359	35.1	12.8

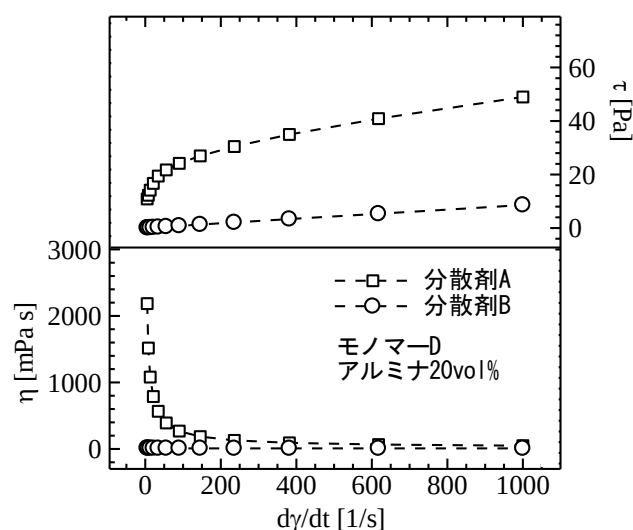


図 1 剪断応力および見掛け粘度のずり速度依存性

表2 見掛け粘度のずり速度依存性 (分散剤 A)

モノマー種	見掛け粘度 (mPa・s、25℃)		
	5s ⁻¹	90s ⁻¹	1000s ⁻¹
モノマーA	305	50.4	22.9
モノマーB	1459	163	34.1
モノマーC	4236	468	102
モノマーD	2185	269	49.0
モノマーE	3215	359	91.5

表3 見掛け粘度のずり速度依存性 (分散剤 B)

モノマー種	見掛け粘度 (mPa・s、25℃)		
	5s ⁻¹	90s ⁻¹	1000s ⁻¹
モノマーA	26.0	21.1	20.0
モノマーB	13.1	9.9	9.2
モノマーC	36.3	30.2	29.6
モノマーD	12.6	9.2	8.6
モノマーE	42.8	35.0	34.1

4. まとめ

紫外線硬化樹脂を用いた固化技術を開発するにあたり、紫外線硬化樹脂中にアルミナ粉末を分散させたスラリーの物性向上を行った。新たな分散剤の検討により、平成 27 年度に検討していた分散剤 A に比べスラリーの見掛け粘度およびチキソトロピー性をともに大幅に改善できる分散剤 B を見出した。分散剤 B については、検討したアクリルモノマー 5 種全てについて、見掛け粘度およびチキソトロピー性が改善された。見掛け粘度を低下したことでスラリー中のアルミナ粉末濃度を 20vol% から 35vol% まで増加させることができた。アクリルモノマーの物性やスラリー中のアルミナ粉末の濃度は、積層造形工程における硬化収縮や脱脂工程における熱的挙動等に大きく影響をするため今後は、各工程におけるアクリルモノマーの物性を考慮しながらスラリーの調整を進める予定である。

【参考文献】

- 1) 阿部浩也, 近藤光, 内藤牧男 : ”コロイドゲルのダイレクトインクライティング” セラミックス誌, **49**, 871-874 (2014)

- 2) 桐原聡秀 : ”セラミックス微粒子ペーストを用いた光造形 3D プリンティング” セラミックス誌, **49**, 880-883 (2014)
- 3) J. Deckers, J. Vleugels, J.-P. Kruth : ”Additive Manufacturing of Ceramics: A Review”, *J. Ceram. Sci. Tech.*, **05**, 245-260 (2014)
- 4) T. Chartier, C. Dopas, M. Lasgorceix, J. Brie, E. Champion, N. Delhote, Chr. Chaput : ”Additive Manufacturing to Produce Complex 3D Ceramic Parts”, *J. Ceram. Sci. Tech.*, **06**, 95-104 (2015)
- 5) 横田耕三, 高原茂幸 : ”DLP 式光造形法によるアルミナ 3 次元積層造形緻密体の作製” *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **53**, 492-498 (2016)
- 6) 立石賢司, 尾畑成造 : ”紫外線硬化樹脂を用いたセラミックス固化技術の開発” 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 5-6 (2016)

ローラーマシン用練土における成形能の測定 (第2報)

水野正敏・加藤弘二・安達直己

Study on the Evaluation Method for formability of Tableware Dough used for Roller-Head Machine (II)

Masatoshi MIZUNO, Koji KATO and Naoki ADACHI

飲食器用のローラーマシン用練土5種類について、ペッファーコルン法に準じた方法で落錘試験を行った。その結果、練土の含水率と変形体の面積の関係が同じ場合でも、練土の含水率と硬度の関係には相違が生じた。この相違は練土の分散・凝集状態の違いに起因し、同一含水率の場合、分散傾向にある練土の硬度の方が小さくなることがわかった。また、練土の硬度と変形体の面積(「のび」)の関係から導き出される回帰直線の傾きが、練土における成形能の評価指標の一つになり得ることが示唆された。

1. 緒言

近年、陶磁器用粘土鉱山の閉山および良質粘土の減少により、陶磁器業界においてはその代替原料の確保が急務となっている。粘土は陶磁器の重要な原料の一つであり、特にロクロ、手びねり、手起こしなどの塑性成形をするためには不可欠な原料である。岐阜県東濃地域(美濃焼)において、食器の皿や碗などの円形製品には、主にロクロ成形の一種であるローラーマシン成形が用いられている。成形の自動化ラインに設置されたローラーマシンを使って、円柱状練土→一部切断→切断練土の石膏型上への配置→成形→乾燥→脱型という手順で碗、皿等の成形体が連続して作られている。そのため、ローラーマシン用の練土には特に安定した成形能が求められる。

素木は、成形能には①「腰」の強さや「のび」すなわち変形の難易のほかに、②成形したのちの形態を保つ能力、③乾燥中に亀裂を生ぜず乾燥強度の強いこと、④粒子相互の凝集力、⑤練土と他物体との粘着力などが含まれると述べている¹⁾。既存原料において、これらの特性を総合的に評価しておくことは、代替原料のもつ成形能を判断するうえで重要な指針となるものと考えられる。

昨年度は成形能の①「のび」について、2種類のローラーマシン用練土に対して、試験が比較的容易であるペッファーコルン法に準じた落錘試験により評価した。その結果、落錘試験における試験体寸法を、ペッファーコルン法の基準であるφ

33mm×H40mm からφ17.2mm×H15mm に小さくしても、精度のよい測定ができることが確認できた。また、試験体の作製方法の違いによって、同一含水率の試験体の硬度、および落錘試験後の変形体の面積・高さが顕著に影響を受けることがわかった²⁾。

そこで、本年度はローラーマシン用練土の成形能をより詳細に検討するため、5種類の練土を使用して昨年度と同様な方法で落錘試験を行った。

2. 実験方法

練土として、3社の飲食器メーカーから提供された並土、白磁など4種類の練土(以下、練土A、B、C、Dと記す)および当所で開発したエコ食器用練土(以下、練土Eと記す)の5種類を用いた。いずれも真空土練機を通したローラーマシン用の練土である。練土A、B、C、Dはカオリン鉱物、石英、長石が主要鉱物であり、一部の練土でセリサイトを含有する。練土Eはカオリン鉱物、石英、長石の他、廃食器粉碎物(強化磁器40mass%、一般10mass%配合)に含有されるムライトおよびコランダムからなり、さらに非晶質相としてガラスが含まれる。練土A、B、C、D、Eが含有する原料の平均粒径はそれぞれ7.9、6.4、8.6、8.6、3.5μmである。

落錘試験は昨年度と同様に、φ17.2mm×H15mm寸法の試験体を用いて行った。試験体は、ローラーマシン用の円柱状練土から直接抜き取って得た

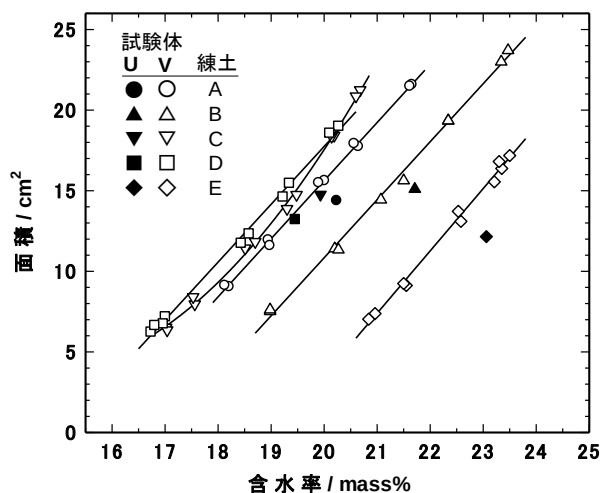


図1 練土の含水率と変形体の面積の関係

試験体(以下、U 試験体と記す)、および円柱状練土から一部を分取し、その含水率を種々変化させた試験体(以下、V 試験体と記す)の2種類とした。

練土の硬度は、練土の状態を落錘試験に供する試験体と同じにするため、試験体作製と同様にしてステンレス管内に充填させた練土に対して、日本ガイシ(株)製の CLAY HARDNESS TESTER を用いて測定した。

3. 結果及び考察

図1に練土A、B、C、D、Eにおける含水率と変形体の面積の関係を示す。いずれの練土(V 試験体)も含水率の増加とともに変形体の面積は増加し、練土A、B、D、Eは一次の相関関係、練土Cでは二次の相関関係にあった。この練土Cが二次相関を示す理由として、後述するように練土Cだけが強い分散状態にあり、これが起因したものと考えられる。相関係数はいずれも0.99以上であり、前報と同様に練土の含水率と変形体の面積の関係には強い正の相関がみられた。今回試験した練土においては、この関係が原料の平均粒径の増加にともなって低含水率側に移行する傾向にあった。これは、練土中の原料の粒径変化が、練土の粒子充填構造に影響を及ぼしたためと考えられる。次に、U 試験体とV 試験体の比較では、試験体の含水率が同じ場合、いずれの練土もV 試験体の面積の方がU 試験体よりも大きくなっており、前報を補足する結果となった。

図2に練土A、B、C、D、Eにおける含水率と硬度の関係を示す。練土の含水率の増加とともに

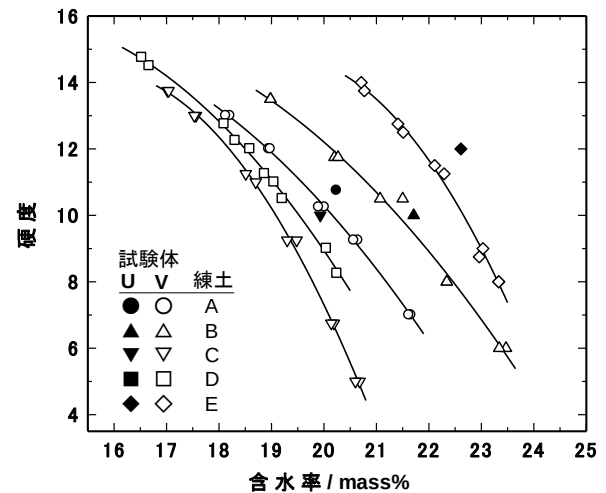


図2 練土の含水率と硬度の関係

硬度が減少し、二次の負の相関関係(相関係数0.99以上)にあることがわかる。含水率の変化にともなう硬度の変化は練土C、Eで大きく、練土Bで最も小さい。例えば、硬度10の含水率から±0.5mass%含水率を変化させた場合における練土の硬度差(含水率差1%)は、練土Cで2.6、練土Eで2.8、練土Bで1.8である。飲食器メーカーなどにおいて、練土を硬度で管理する場合には、上記のような特性を把握しておく必要があると思われる。次に、練土CおよびDは図1に示したように含水率と面積の関係はほぼ同じであるのに対して、図2の含水率と硬度の関係に違いがみられる。同じ含水率ならば、練土Dの硬度の方が練土Cよりも大きい。両者の化学組成、鉱物組成および粒度分布はほぼ同じであるため、この違いが生じる理

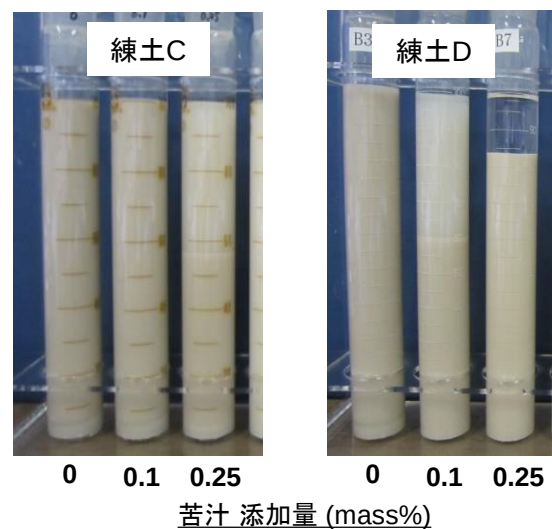


図3 スラリーの沈降状態

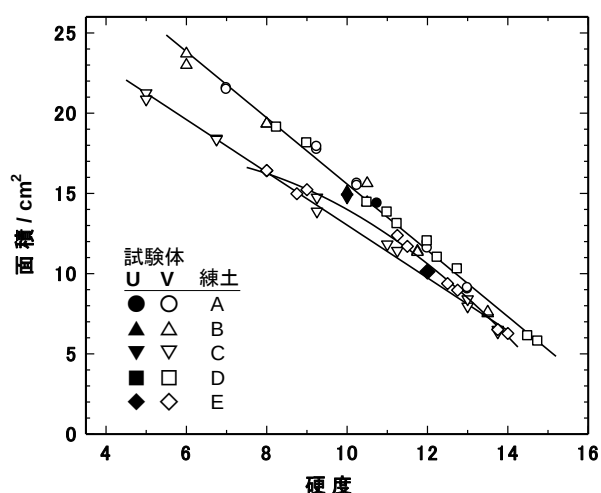


図4 練土の硬度と変形体の面積の関係

由について検討した。練土の硬度については、含水率だけでなく練土中の粒子の集合状態によっても左右され、同一含水率の場合、凝集スラリーから得られた練土の硬度は分散スラリーから得られた練土の硬度よりも大きくなるとの報告がある³⁾。そこで、練土CおよびDの分散・凝集状態を沈降試験により調べた。沈降試験は10mass%(固分)に調整したスラリーに苦汁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を固分に対して0、0.1、0.25mass%添加・攪拌し、3時間15分静置した後、スラリーの状態を観察した。図3に練土CおよびDのスラリーの状態を示す。練土Dの苦汁0.25mass%では、スラリー上部が透明であるのに対し、練土Cの0.25mass%では懸濁状態のままである。このことは、練土Cのスラリーの方が練土Dのスラリーよりも分散傾向にあることを示している。そのため、練土Dに比べて練土Cの硬度の方が小さくなったと考えられる。この結果は前述の報告とも一致する。なお、両練土の分散・凝集状態の違いは、フィルタープレス操作時(ケーキ作製時)における凝集剤の添加量に起因していると思われる。

図4に練土A、B、C、D、Eにおける練土の硬度と変形体の面積の関係を示す。図1および図2において、異なる一次および二次の回帰線を示した練土A、B、Dが、硬度と面積の関係ではほぼ同じ一次の回帰直線上(相関係数0.995、傾き-2.06)にプロットされた。すなわち、これらの練土は硬度を一定にすれば同じ「のび」を示すことになる。3種類の練土が同一回帰直線上にくる理由は不明であるが、この回帰線の傾きは練土の「の

び」を評価するうえで有効な指標になるものと考えられる。練土Cも一次の負の相関関係(相関係数0.998)にあるが、この回帰直線の傾き(-1.64)は練土A、B、Dの傾きよりも小さく、同じ硬度ならば「のび」が悪いことを示している。すべての練土の沈降試験を行った結果、分散傾向にある順は $C > E > D > A = B$ であり、練土Cが最も強い分散状態にあることが「のび」の悪さに影響しているものと考えられる。練土Eは他の練土に比べて硬度が小さくなるに従って、面積が小さく(「のび」が悪く)なった。練土Eは平均粒径が他に比べて極端に小さいために、ダイラタントな特性が現れ、硬度と面積の関係が二次の相関になったものと推察される。

以上のように、練土の含水率と硬度の関係、硬度と「のび」(面積)の関係などに対して、分散・凝集が影響することが把握できた。今後は、分散・凝集状態と練土の「ねばり」などの成形能との関係について定量的に検討する予定である。

4. ま と め

飲食器用のローラーマシン用練土5種類について、ペッファーコルン法に準じた方法で落錘試験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

練土の含水率と変形体の面積の関係が同じ場合でも、練土の含水率と硬度の関係には相違が生じた。この相違は練土の分散・凝集状態の違いに起因し、同一含水率の場合、分散傾向にある練土の硬度の方が小さくなることがわかった。

また、練土の硬度と変形体の面積(「のび」)の関係から導き出される回帰直線の傾きが、練土における成形能の評価指標の一つになり得ることが示唆された。

【参考文献】

- 1) 素木洋一, セラミック概論(1), p56 (1962)
- 2) 水野正敏ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, 1-5 (2016)
- 3) 木村隆俊, 粉体技術, 3(11), 45-50 (2011)

高潤滑性セラミックス素材の開発 (第3報)

篠田安弘・水野正敏

Development of Highly Self-Lubricating Ceramic Materials (III)

Yasuhiro SHINODA and Masatoshi MIZUNO

3mol%イットリアで部分安定化させたジルコニアに自己潤滑性粒子である鱗片状黒鉛を添加した複合体と窒化ホウ素を添加した複合体を作製し、常圧焼成体と加圧焼結体の曲げ強さ及び摩擦係数の測定、X線回折法による分析を行った。ジルコニア/黒鉛複合体は加圧焼成による強度向上が困難であるが、ジルコニア/窒化ホウ素複合体では焼成温度を高くすることでジルコニア並の強度とジルコニアより低い摩擦係数の素材とすることが出来た。

1. 緒言

セラミックスは軽量、硬質で、耐熱、耐摩耗性および耐食性などに優れているため、摺動用部材として窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア、アルミナなどが使われている。しかし近年、現状の材料では対応できない、無給油環境・腐食環境・高温環境での利用が求められている。

本研究は無給油環境下で使用可能な自己潤滑性セラミックスの開発を目標に、平成26～28年度の3年間にわたり実施した。これまでに、高強度セラミックスの代表例である3mol%イットリア部分安定化ジルコニア(Yttria-stabilized zirconia 以下、YSZと記す)に自己潤滑性を有する黒鉛を添加した複合体(以下、Z/C複合体と記す)を作製し、その焼結挙動や黒鉛の添加量・粒径と曲げ強度、摩擦係数との関係について報告した¹⁾。この研究の中で、常圧焼成のZ/C複合体は黒鉛添加量の増加に伴い焼結が抑制され、緻密化が十分に進まなくなることが明らかにした。その結果として強度が上がらないため、加圧焼成の有効性検討の必要性が示唆された。そこで28年度はZ/C複合体を常圧の予備焼成後に熱間等方圧加圧焼結させた加圧焼結体の作製およびその物性の評価を行った。さらに、黒鉛以外の自己潤滑性粒子として窒化ホウ素をYSZに添加した複合体(以下、Z/BN複合体と記す)の作製および物性評価も行ったので、これらを併せて報告する。

2. 実験方法

2-1 Z/C複合体の加圧焼結体の作成及び評価

(1) 熱間等方圧加圧加工 (HIP 処理)

予備焼成は常圧の黒鉛埋め込み焼成で実施した。熱間等方圧加圧加工 (HIP 処理) 装置は神戸製鋼(株)製の O2-Dr.HIP を使用した。処理条件はアルゴン雰囲気下、圧力を装置上限の 196 MPa とし、最高温度は常圧において YSZ 緻密化が完了する 1400℃から 50℃刻みで 1550℃までの範囲とした。加熱はグラファイトヒーターを用いて室温から最高温度まで毎時 600℃で昇温してから最高温度で 1 時間維持し、冷却は炉内放冷で行った。ルツボは CIS 成形のカーボン製 (IGS-743) を使用し、HIP 処理時には試料間にカーボンシートまたは黒鉛粉末を挟むことで、試料間の圧着を防止した。

(2) 曲げ強度測定

ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法 (JIS R1601:2008) に従い、3 mm × 4 mm × 40 mm の試料を面取りしたのち、外部支点間距離 30 mm で 3 点曲げ強度を測定した。試料片は一種類当たり 10 本を基本としているが、HIP 処理した試料については得られた試料の数と大きさから 10 本の試料片を確保できなかったため、10 本未満の試料片で測定した。

(3) 摩擦係数測定

摩擦係数は新東科学株式会社製の直線往復運動式摩擦試験機 (TRIBOGEAR TYPE:14) を用いてピン・オン・プレート方式で測定した。測定条件

は、相対速度を 20 mm/sec、移動距離を 30 mm、荷重を 200 g とした。測定には材質が SUJ2 で直径 5 mm の角を丸めてある円柱型のピン（レスカ社製）を使用した。摩擦係数の数値は、約 1600 msec の測定時間に対して中央の 1000 msec の平均値から算出し、200 回の繰り返し測定を行った。

2-2 Z/BN 複合体の作製および物性評価

Z/BN 複合体の作製は、ジルコニア粉体として Z/C 複合体と同じく第一稀元素化学工業株式会社製の HSY-3.0 (3mol% イットリア部分安定化ジルコニア: YSZ)、窒化ホウ素としてデンカ株式会社製のデンカボロンナイトライド粉 SP-2 (六方晶窒化ホウ素: h-BN) を用いて作製し、窒化ホウ素の添加量は YSZ 粉体量に対して外割りで 3 mass% とした。以下、鑄込み成形体を平成 26 年度の研究報告における Z/C 複合体の成形体の作製と同様の方法で作製し、黒鉛粉末中に埋め込み最高温度 1400 ~ 1550°C で焼成した。この際の温度プログラムは、室温から最高温度まで毎時 100°C で昇温、最高温度 1 時間保持、最高温度から 800°C まで毎時 100°C で徐冷しその後炉内放冷とした。また、曲げ強度や摩擦係数を 2-1 (2) 及び (3) と同様の方法で測定した。

3. 結果及び考察

3-1 Z/C 複合体の加圧焼結

(1) 熱間等方圧加圧加工 (HIP 処理)

1450°C で常圧焼結した試料とその後更に 1500°C で HIP 処理した試料とを比較すると、相対密度は 1-2% の向上にとどまった。これは黒鉛添加量が 3mass% 以上の常圧焼成段階で十分に緻密化が進まない試料では内部の気孔を十分取り除くことが出来ないことを意味する。加えて、吸水率などの測定後に約半数の試料において亀裂が発生した。この際、黒鉛添加量の多いものほど高い割合で亀裂が発生していた。HIP 処理直後や吸水率測定時の目視確認では亀裂が確認できなかった点から、残留応力によるものであると推定した。この応力の発生原因として、鑄込み成形時の密度むら以外に、黒鉛埋め込み(常圧)焼成時及び HIP 処理

時において Z/C 複合体表層の黒鉛が脱離した可能性が考えられる。

黒鉛埋め込み焼成では試料周囲に酸素がわずかに存在する。この酸素は主に試料周囲の黒鉛粉末と反応するが、一部が試料表層の黒鉛と反応するとその分の黒鉛割合が低減し、試料表層で内部よりも緻密化が進む。また、同時に黒鉛のガス化により表層の黒鉛量が減少し緻密化が進む。埋め込み焼成前後の重量を比較すると、焼成温度を上げることで重量減少が大きくなることも黒鉛消失の推測を裏付けている。このため、常圧焼成体では表層と内部で密度の差が生じ、これが残留応力発生要因になったと考えられる。

この焼成体を更に HIP 処理すると密度差が一層大きくなった。藤川らはヒーターにグラファイトを使用し、圧媒ガスにアルゴンを使用して HIP 処理するとジルコニアは黒く変色し、この黒変したジルコニアからは ESCA により炭素が検出されたと報告している²⁾。また、楠瀬は表層に厚さ 0.2-0.5µm 程度の炭化ジルコニウム (ZrC) の生成を指摘している³⁾。カーボンとの反応は圧媒ガスの種類が影響することからガスと接する表層面で優先的に進むと推測され、試料表層では黒鉛が消失し内部よりも緻密化すると考えた。その検証のため HIP 処理した試料について、未加工で吸水率を測定した後に表層を削り、内部の吸水率を測定することで内外の吸水率の比較を行った。その結果、試料内部の吸水率の方が高く、気孔量が多いことが分かった。このように HIP 処理により試料内部よりも表層部でより緻密化が進み、その応力によってひび割れ等が発生したと推測した。

ZrC 層は 1500°C 以上でカーボンヒーターやカーボンルツボから発生するカーボンガスと表面の ZrO₂ の反応によってできたものと楠瀬は述べている。この報告を参考に、カーボンガスの発生を抑制するために HIP 処理の温度を下げた結果、1400°C と 1450°C で処理した試料には亀裂の発生はなかった。黒鉛とジルコニアの反応が抑制されたものと考えられる。

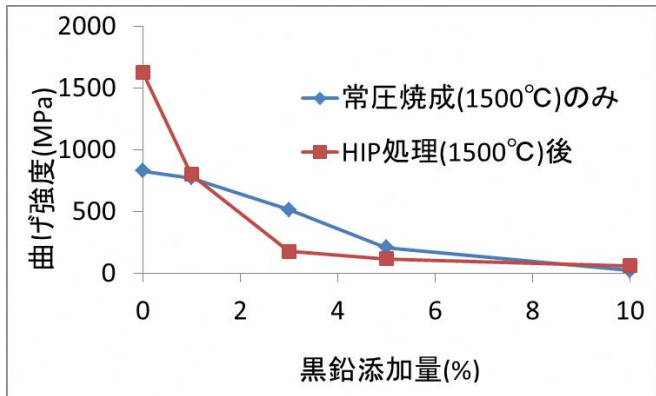


図1. 黒鉛添加量と曲げ強度の相関

(2) 曲げ強度の測定

1500℃で常圧焼成した試料と常圧焼成後に1500℃でHIP処理した試料の曲げ強度を比較した。黒鉛粒径を3 μm に固定して添加量を横軸にとった図1を見ると、黒鉛を添加していないYSZはHIP処理により曲げ強度が約2倍となっているが、1%の添加ではほぼ同じ強度となり、3%や5%添加ではHIP処理によって強度が下がる結果となった。

一方、添加量を3%に固定して粒径と曲げ強度の関係を調べた図2から、黒鉛の粒径はHIP処理後の強度にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。強度回復を目指して行ったHIP処理であったが、上記のように密度むらとそれに由来する応力により亀裂が生じ、HIP処理によって強度は逆に下がる結果となった。

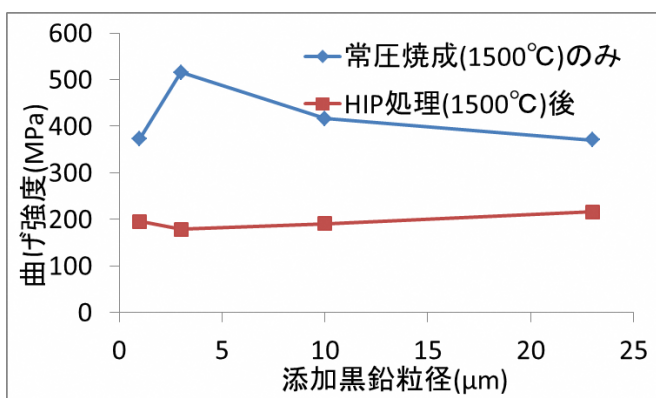


図2. 添加黒鉛の粒径と曲げ強度の関係

(3) 摩擦係数測定

常圧焼成の試料と比較すると黒鉛による潤滑性が良く表れる結果となった（図3）。YSZのみの場合と添加黒鉛3%（3 μm ）の場合は測定範囲内でほぼ同じ摩擦係数になり、5%では往復回数約100

回から同程度、10%では往復回数約100回からYSZより低摩擦となった。全体として黒鉛の添加量が多い試料ほど摩擦係数は低くなる傾向があった。なお、今回の測定結果と前報の結果の傾向に違いがみられたことは、前年度までは市販のピンをそのまま使用していたが、本年度の測定では直前にピンの錆止めオイルをエタノールで拭き取り除去したためと考えている。

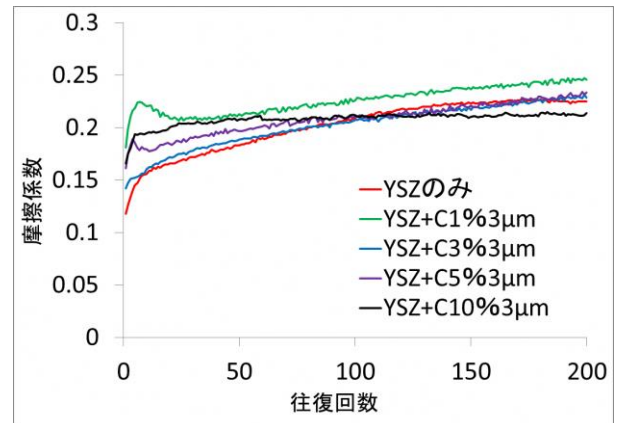


図3. 黒鉛添加量と摩擦係数の関係

3-2 Z/BN複合体の作製および物性評価

Z/BN複合体について、1450℃以下で焼成した試料は亀裂が発生しやすく内部まで白色のままであったが、1500℃以上で焼成した試料は内部が淡黄色に変化した（図4）。この原因を調べるため、1500℃で焼成した試料の白色表面と黄色内部のX線回折測定を行った。

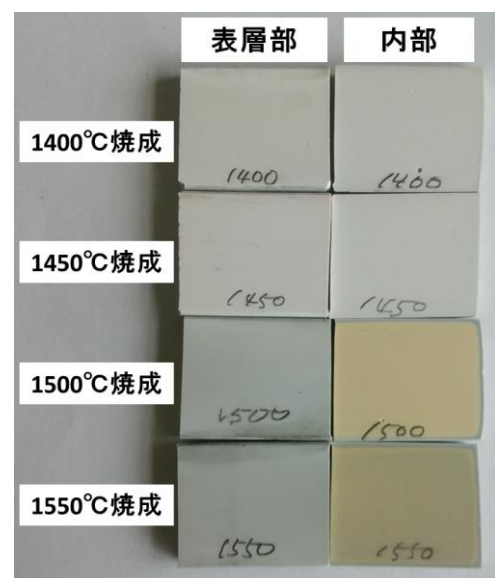


図4. Z/BN複合体の内部変色

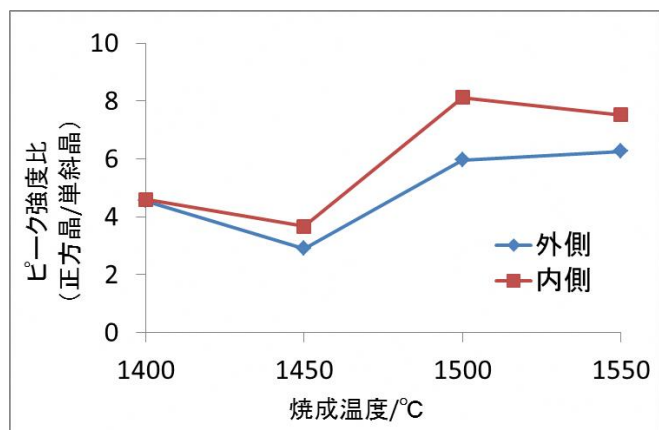


図5. 焼成温度と結晶相の関係

その結果、白色部と黄変部で検出されたピークは両者とも主に ZrO_2 の単斜晶と正方晶に由来するピークのみであったが、黄変部では正方晶のピーク強度が大きく、内外の差も大きいという特徴が見つかった (図5)。Z/BN 複合体と同じ焼成条件で YSZ のみを焼成した場合には変色が起こらないことから窒化ホウ素の存在が影響していると推定される。Z/C 複合体では黒鉛の添加量が 1% でも黒色化するため目視による黄変の確認は出来ない。X 線回折測定からは、Z/BN 複合体と同じく内部で正方晶のピーク強度が大きい傾向が見られるものの、内部と表層部の差は Z/BN 複合体に比べてわずかであることが分かった。黒鉛と窒化ホウ素は同じ結晶構造 (六方晶) を持ち、密度もほぼ同じであるためジルコニアの相転移を促した原因は窒化ホウ素の物理構造的要素ではなく、化学物質的要素であると推測される。

また、これらの試料の曲げ強度を測定すると、1450°C 以下で焼成して内部まで白色のままであった Z/BN 複合体 (BN3%) は黒鉛を 3mass% 添加した Z/C 複合体と同程度 (500MPa 前後) の曲げ強度であったが、変色した 1500°C 以上の焼成体は曲げ強度が高く、潤滑性粒子を添加していないジルコニアと同程度であった (図6)。すなわち、潤滑性粒子を添加することによって生じた強度低下を高い焼成温度によって回復できた。

これら焼成温度を変えた Z/BN 複合体 (BN3%) について摩擦係数を測定した結果、強度が回復している 1550°C で最も低摩擦となり、往復回数 200 回時点で約 2 割低減した (図7)。すなわち、YSZ と同程度の強度でより低摩擦な複合体を得ることが出来た。

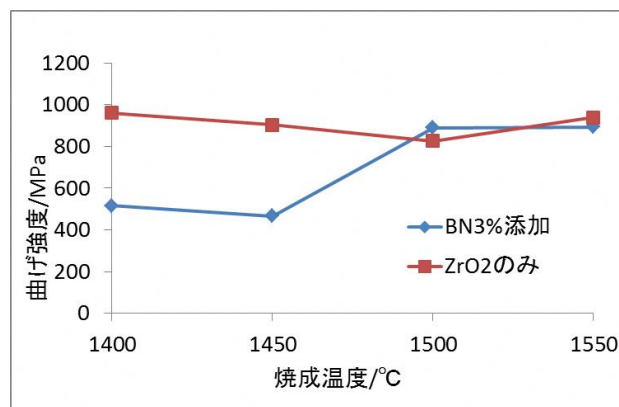


図6. 焼成温度と曲げ強度の関係

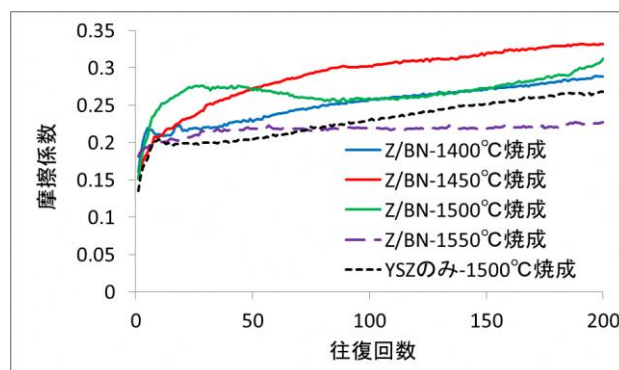


図7. Z/BN 複合体の摩擦係数

4. ま と め

加圧焼成 (HIP 処理) によるジルコニア/黒鉛複合体の強度回復を試みた結果、処理温度が高いと亀裂が発生しやすく、逆に強度が下がることが分かった。また、このひび割れは処理温度を 1450°C 以下にすることで、抑制することが出来た。

1450°C 以下で焼成したジルコニア/窒化ホウ素複合体についてはジルコニア/黒鉛複合体と同様に潤滑性粒子の添加によって強度が下がるが、1500°C 以上で焼成すればその強度低下は防ぐことが出来、YSZ 並の強度とより低摩擦な素材を開発することが出来た。

【参考文献】

- 1) 篠田安弘ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p5-10 (2015)
- 2) Takao FUJIKAWA, Yasuo MANABE and Yutaka NARUKAWA, セラミックス 25(1990)No.11, p1067-1070
- 3) 楠瀬尚史, ANNUAL REPORT OF THE MURATA SCIENCE FOUNDATION 2010 No.24, p506-508

赤外線反射タイルの開発 (第3報)

加藤弘二・茨木靖浩

Development of Tiles with High Infrared Reflectance (II)

Koji KATO and Yasuhiro IBARAKI

アノーサイトを主成分とする赤外線反射率が約 80%のタイル用白色釉薬を開発した。開発した釉薬は、同程度の明度を持つ釉薬に比べ、約 2℃程度の温度低下が認められた。また種々の市販タイル用顔料の添加から高い赤外線反射率を維持する顔料を特定した。

1. 緒言

建物の外壁部分に使用されている素材は、太陽光から放射される可視光線や赤外線を吸収し、それ自体が熱源となり、周りの空気や、室内の温度を上昇させる。このため遮熱塗料などが多く用いられているが、それらの素材は、紫外線などによる耐候性などの問題から塗り替え作業が必要でありコスト増に繋がっている。これに対して、タイルは、表面素材を開発することにより半永久的な機能を維持できるという点で塗料に対して優位性がある。このような背景から、当研究所では、赤外線反射タイルの開発に取り組んでいる。

これまでの研究で、配合原料を鼠石灰、アルミナ、粘土、長石とした時に、粘土中に含まれる SiO_2 と石灰中のカルシウム、アルミナが反応することで生成されるアノーサイト ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) が 90% を超える高い赤外線反射率を有することを突き止めた¹⁾。また、開発したタイルが白色であったため、外装材として利用するには「眩しい」ことから、赤外線反射率が高い有色タイルの要望があり、二酸化マンガンを顔料とする茶色のタイルに高い赤外線反射率があることを確認した²⁾。しかしながらこれらの素材は、粉末プレス成形したものであり、また吸水率が 5%と高い。製造工程から、タイル下層と表層を二度プレス成形することは製造コストが上がることから、タイル表層を釉薬化することが今後の課題として残されている。

本年度は、1. タイルの下層素地と膨張率の整合のとれた磁器化された釉薬の素材調合を探索すること。さらに、2. 白、茶色以外の高い赤外線反射率を有する顔料を探索すること。の2点について検討した。

2. 実験方法

2-1 赤外線反射素材の釉薬化

釉薬の原料として、鼠石灰、アルミナ、蛙目粘土とし、融剤は福島長石、フリット（東罐マテリアル・テクノロジー(株)製 3641）を使用した。これらの原料を、原料 1、水 1、玉石 1 の重量比に調製し、ボールミルにて解砕した。その後、タイル乾燥素地に施釉し、1250℃酸化焼成を行った。吸水率はアルキメデス法、釉薬部分の鉱物組成は、(株)リガク製 X 線回折装置 Ultima IV を用いた。赤外線反射率は、日本分光(株)製分光光度計 V-670 を用いた。

2-2 高い赤外線反射率が得られる顔料の探索

2-1 で得られた釉薬に永大化学(株)製市販タイル用顔料 15 種を添加し、焼成品の赤外線反射率を測定し、高い反射率の素材を探索した。

2-3 表面温度の評価

図1に2-1及び2-2で得られた試作タイルを太陽光に模した白熱電球または IR ランプにて加熱し、比較した白マット釉タイルの表面温度が 40℃になったときの試作タイルの表面温度測定の模式図を示した。

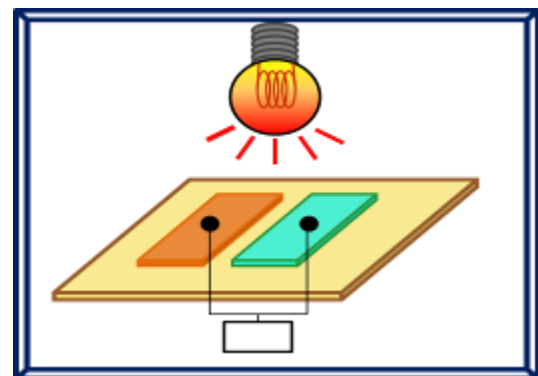


図1 電球による加熱実験

3. 結果及び考察

3-1. 赤外線反射素材の釉薬化

鼠石灰 20g、アルミナ 20g、珪目粘土 20g、長石 20g を混合したのち、フリットを 30g 添加した（以下「フリット 30」と呼ぶ。）混合物とフリットを 40g 添加した（以下「フリット 40」と呼ぶ。）混合物をボールミルにて 24 時間粉碎した釉薬をタイル成形体に施釉し、1250℃にて酸化焼成した。これらの試験体の赤外線反射率を図 2 に示す。

フリット 30 とフリット 40 を比較すると、フリット 30 の方が赤外線反射率は増加した。これは、フリット 30 の方が、赤外線反射に有効なアノーサイトの生成量が多いためと思われる。ただし、双方とも目標とする 80%より下回っていたこと、また釉薬の表面がほぼ透明であり光沢であった。表面を光沢にすると太陽光の反射により眩しくなること、また、透明であることからタイル下層の色が見えてしまうことから、白色マット釉薬を目標に調合試験の見直しを行った。赤外線反射に有効なアノーサイトの生成量を最大とするため、理論調合に近い鼠石灰 21.8g、アルミナ 22.1g、珪石 26.1g、フリット 30.0g の重量割合で調合（以下「フリット 30 白色」と呼ぶ。）し、赤外線反射率が約 80%の白色試作タイルを作製した。

図 3 にフリット 30 白色の釉薬の厚みを変えた時の赤外線反射率を示す。図中の一層、二層とは、釉薬の厚みを変えるため、施釉工程を一度掛けした時の一層と、施釉した後すぐにもう一度施釉し、二層とした時であり、焼成後の厚みはそれぞれ約 200 μm 、350 μm であった。なお、さらにもう一層釉薬を掛けた場合、釉薬に亀裂が生じ、これ以上の厚みはできなかった。一層、二層ともほぼ同程度の赤外線反射率を有することから、釉薬の厚みを増やしてもこれ以上の反射率の増加は期待できないと考えられる。

図 4 にフリット 30、フリット 30 白色の鉱物組成結果を示す。どちらもアノーサイトを主成分とするピークが確認できた。他には、未反応のアルミナのコランダム、珪石の石英のピークが確認できた。さらに 25~28° 近辺にブロードのピークが確認された。これは非晶質な回折図形であり、素地に密着させるには必要な成分であるが、一昨年及び昨年の粉末成形時¹⁾には、非晶質成分が確認されなかった。これは、タイル下層素地と膨張率の整合をとるため使用したフリットの添加量が多

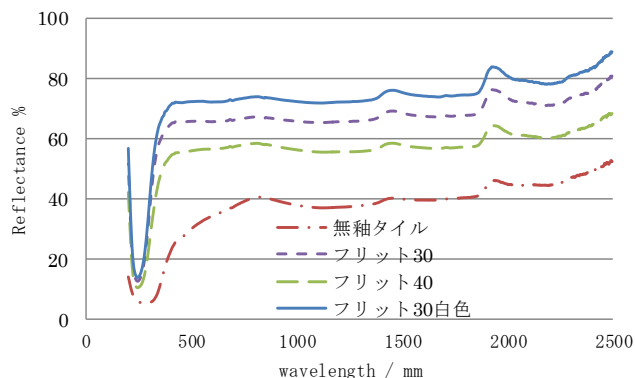


図 2 試験体の赤外線反射率

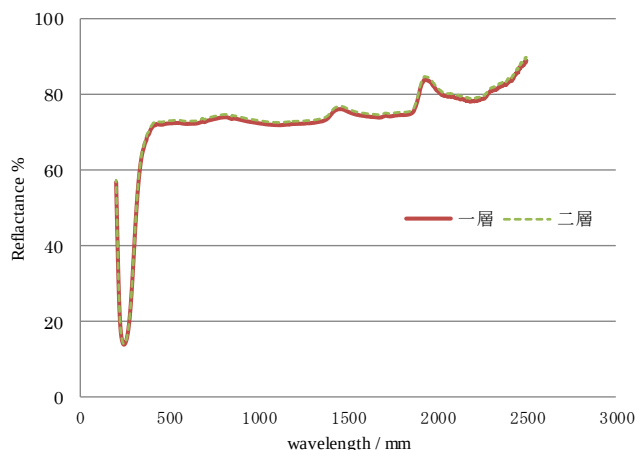


図 3 釉薬の厚さを変えた時の赤外線反射率

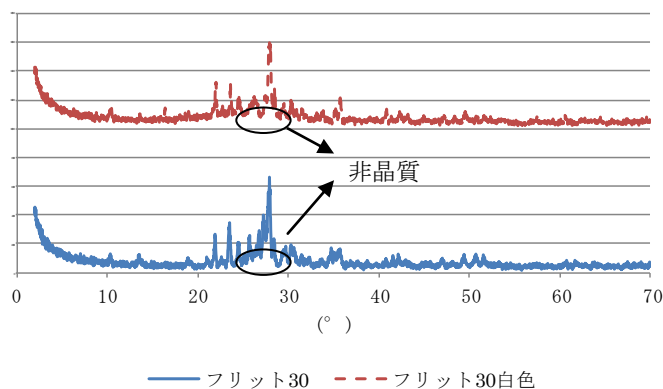


図 4 試験体の X 線回折測定結果

く、生成されるアノーサイトの量が少なくなったためと推定される。

3-2 高い赤外線反射率が得られる顔料の探索

表1に使用した市販タイル顔料の色と主成分を記載する。また、図5、6、7に市販タイル顔料を乾燥した釉薬粉末の重量に対し3%添加したときの赤外線反射率を示す。図5では、赤外線領域の700~2000 μm の波長において反射率の低下が少なく、図6では、同領域の反射率が低下し、図6では、反射率が大きく低下した。反射率の低下が少ない1~4には、酸化チタンが含まれており、遮熱塗料などで広く使用されていることから高い反射率を維持していると考えられる。それ以外の顔料については、酸化鉄、酸化コバルト、酸化バナジウム等が含まれており、特に酸化鉄は安価で調合により様々な着色が可能であり、顔料の種類も多いが、赤外線反射率を大きく低下させる³⁾。このことから、高い反射率を維持する物質は酸化チタンであることから、ブラウン、オレンジ、イエローの3色のタイル試作品を作製した。

表1 使用した市販タイル用顔料

	色	主成分		色	主成分
1	ブラウン	Ti-W-Cr	9	ブラック	Fe-Cr
2	オレンジ	Ti-Sb-Cr	10	ブルー	Al-Co
3	イエロー	Ti-Sb-Cr	11	チョコ	Zn-Cr-Fe
4	イエロー	Ti-Sb-Cr	12	トルコ青	Zr-Si-V
5	グリーン	Al-Cr	13	弁柄	Fe
6	ピンク	Al-Mn	14	クロマイト	Fe-Cr
7	赤茶	Zn-Cr-Al-Fe	15	クロマイト	Fe-Cr
8	バナ黄	Zr-V			

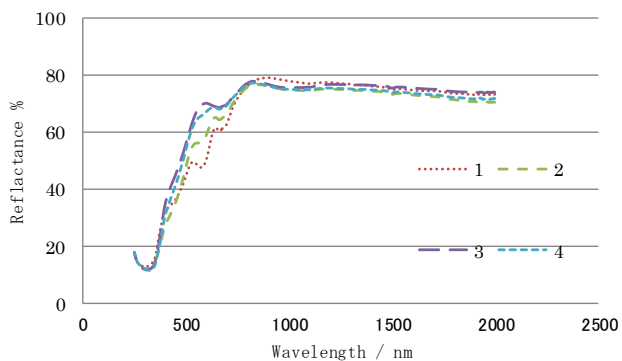


図5 顔料添加による赤外線反射率(減少小)

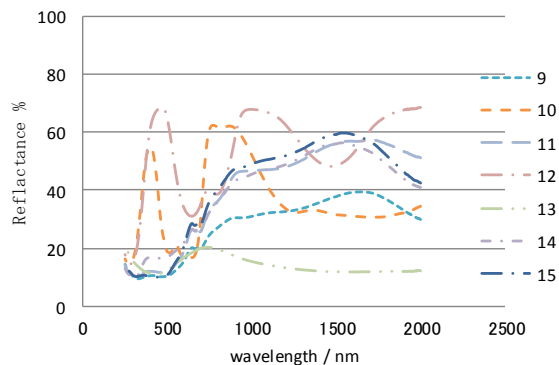


図6 顔料添加による赤外線反射率(減少中)

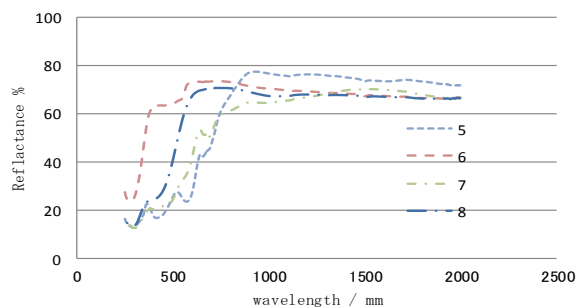


図7 顔料添加による赤外線反射率(減少大)

3-3 タイル表面温度の評価

表2に白熱電球、IR ランプ加熱により、比較した白マット釉タイルの表面温度が40℃になったときの試作タイルの表面温度を示す。選択した市販タイル顔料は、表1から赤外線反射率が高かった1~4とした。使用した白熱電球は、太陽光を模した電球であり、可視光、赤外線領域のエネルギーがほぼ同等である。一方、IR ランプは、赤外線領域のエネルギーの割合が多く、可視光領域のエネルギーが少ない。

フリット30白色の表面温度は、白熱電球、IR ランプともに市販白マット釉薬より表面温度は低くなった。白熱電球は2.2℃、IR ランプは1.5℃であった。また、赤外線反射率の低下が少ない1~4も、市販白マット釉薬より表面温度は低くなった。これにより、フリット30白色及び赤外線反射率の低下が少ない市販タイル用顔料1~4については、赤外線反射に有効であることが確認できた。

表2 タイルの表面温度

	白熱電球	IR ランプ
市販白マット釉薬	40.0℃	40.0℃
フリット 30 白色	37.8℃	38.5℃
1. ブラウン 3%添加	38.0℃	38.7℃
2. オレンジ 3%添加	38.3℃	38.8℃
3. イエロー3%添加	38.2℃	39.1℃
4. イエロー3%添加	38.4℃	39.5℃

【参考文献】

- 1) 茨木靖浩ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p 16 (2015)
- 2) 茨木靖浩ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p 20 (2016)
- 3) 水野正敏ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p 9 (2014)

4. ま と め

赤外線反射率の高いタイルの試作を行い、以下の成果を得た。

- 1) アノーサイトを主成分とする赤外線領域における反射率が約 80%のタイルを試作した。
- 2) アノーサイトを含む釉薬としてタイルに使用する場合、タイル下層素地と膨張率の整合をとるため、フリット、長石などの融剤が必要となるが、それにより、アノーサイトの生成量が少なくなり、赤外線反射率が低下した。
- 3) 酸化チタンを含む市販タイル用顔料を試作した釉薬に添加した場合、赤外線領域の反射率低下は少なかった。

AR 技術を使用した陶磁器製品のプロモーション手法の提案 (第 3 報)

岩田靖三、岩田芳幸、尾畑成造

Proposal of Promotion for Ceramic Ware Product by AR Technology (III)

Seizo IWATA, Yoshiyuki IWATA and Seizo OBATA

陶磁器製品の販売促進場面において具体的な使用例・イメージングをサポートすることを目標として、AR 技術を使用した陶磁器製品のプロモーションシステムを提案した。このシステムは、スマートデバイス(OS: android)上で動作するソフトウェアであり、画面上で認識した皿の上にあらかじめ登録した料理の 3D モデルに基づいて、料理を盛りつけた時の様子を表示することができる。本ソフトウェアには、料理を拡大・縮小する機能や自在に回転させる機能などが搭載されている。

1. 緒 言

飲食器用の陶磁器製品を購入する際には、盛り付ける料理との組み合わせをイメージして購入を判断することが多い。これまでの盛り付けイメージはカタログが主であり、盛り付けられている料理は固定されているため、異なる料理で盛り付けた際にイメージするしかなく、リアリティーに欠ける状態であった。そこで、本研究では近年注目されている AR (Augmented Reality: 拡張現実) 技術¹⁾を取り入れ、実際の飲食器製品の上に仮想現実上で作成された料理を盛り付けて表示することで販売促進につなげることを提案する。そこで、図 1 に示すようなプロモーションシステムのプロ

トタイプを作成することでこれを実現する。

近年利用が拡大されつつある AR 技術は、現実を拡張する環境から大きく 2 つに分けることができる²⁾。1 つは GPS などから取得した位置情報を利用して情報提示を行う「ロケーションベース AR (Location based AR)」であり、もう 1 つは画像認識・空間認識などの技術を応用して直接目の前にある環境を認識・解析することで情報提示を行う「ビジョンベース AR (Vision based AR)」である。更に、ビジョンベース AR には、特殊な 2 次元データである「AR マーカー」と呼ばれる定型図形を認識することにより情報提示を行う「マーカー型」と、現実環境に実在する特定の物体・図形や空間を認識・識別して情報提示を行う「マーカーレス型」がある。これらのうちどの方法を使用するかは、適用する場面や目的によって適切に選択されることになる。

本研究では、スマートデバイスのカメラ機能で取り込まれた実在する飲食器の映像にデバイス内にデータとして保存してある料理の 3D モデルを重ね合わせて表示するシステムを提案する。このシステムは、対象とする物体(飲食器)を画像認識させることから「ビジョンベース AR」であり、対象物体(飲食器)をマーカーの付与なく認識させることから「マーカーレス型」の AR システムである。飲食器の認識は形状の特徴点を自動検出し認識するライブラリーを使用することで、飲食



図 1 本研究で提案するシステム(イメージ)

器に目印などを付帯することなく認識できるシステムを構築した。

2. 開発内容

2-1 プロモーションシステムの開発

プロモーションシステムの動作ハードウェアは、消費者が容易に使用することができることを考慮して、スマートデバイスとした。OS に関しては、ソフトウェアの配布が容易にできる android とし、プログラミング言語は android の標準的な開発言語である java を使用した。統合開発環境には Eclipse を使用し、java プログラムの開発環境である JDK と android アプリの開発環境である android SDK を使用した^{3), 4)}。AR 技術を活用したソフトウェアを開発するために、統合開発環境に AR ライブラリーである metaio 社の「metaio SDK」を使用した。

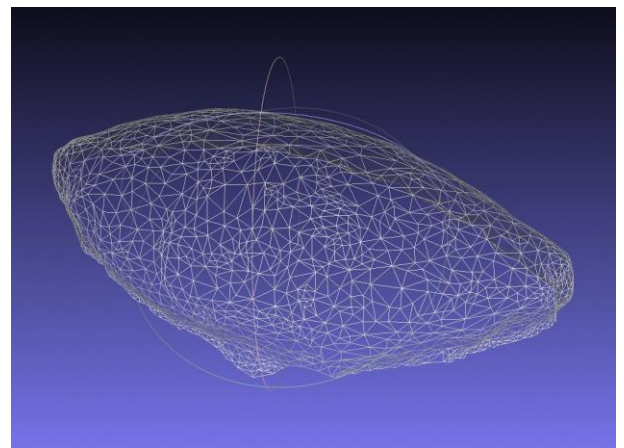
対象となる飲食器を認識するために、ライブラリーに備わっている「3D オブジェクト・トラッキング」を活用した。これは、図 2 に示すように、3次元の物体の特徴点を何点か抽出し、カメラをわずかに移動させることでその時に発生する移動のずれを計算し、物体を認識させる機能である。この機能をプログラムに組み入れることによって、スマートデバイス搭載のカメラで映し出した実際の飲食器をターゲットとして認識できるようにした。また、様々な食品を表示できるように、画面上に食品を選択することのできるボタンを追加した。これによって、どの食材が撮影している飲食器に合っているかを短時間に判断できる工夫を行



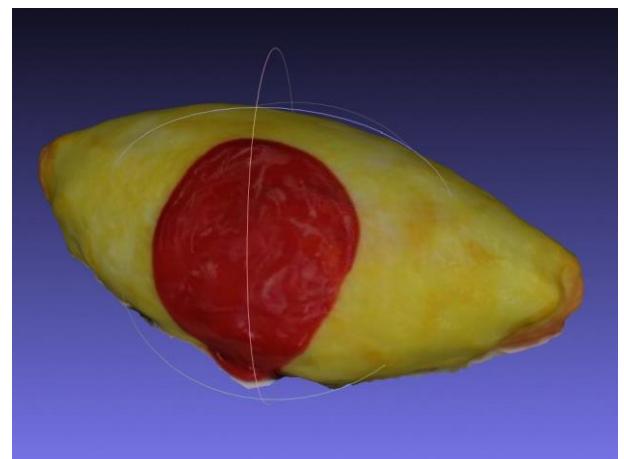
図 2 3D オブジェクト・トラッキング機能の活用



(a) 使用した食品サンプル(オムライス)



(b) 作成した 3D モデル(ワイヤーフレーム)



(c) 作成した 3D モデル

図 3 食品サンプルと取り込んだ 3D モデル

った。作成したソフトウェアは「ceram AR」と名付けた。



図 4 開発した「ceram AR」のデモ

2-2 3D モデルの作成と登録

飲食器の上に乗せる料理の 3D モデルデータは Autodesk 社の 123D Catch を使用して、デジタルカメラで全方向から対象物を撮影し、画像ファイルを結合することで作成した。食品の 3D データは、株式会社いわさき製の食品サンプルを用いた。図 3 には実際に食品サンプル(オムライス)を 3D モデル化した際の結果を示す。図 3(a)は実際に 3D モデル化した食品サンプルであり、これを全方向からデジタルカメラで 24 枚撮影し、123D Catch を用いて 3D モデル化した。123D Catch の機能により、形状データとテクスチャデータ(画像データ)を組み合わせ、実際に近い 3D モデルを作成した。実際に取り込んだ結果を図 3(b)、(c)に示す。元の食品サンプルを忠実に再現し、違和感のない 3D モデルを作成することができた。

2-3 3D モデルの組み込み

2-2 の 3D モデルを 2-1 の「ceram AR」に組み込むプログラムを作成した。「ceram AR」は ASUS 社製の Nexus 7 のタブレットにインストールして動作確認を行った。取り込んだ 3D モデル

は「3D オブジェクト・トラッキング」で認識した飲食器の上に表示させるようにプログラムし、飲食器のサイズに合わせて拡大・縮小や回転、移動などの機能を組み込んだ。

2-4 「ceram AR」の実装テスト

登録した 3D モデルは和食や洋食のレストランで一般的に提供される料理を想定し、ハンバーグ、オムレツ、寿司、焼魚、煮物、ミックスフライ、天ぷら、カレーライス、カツ丼、おでん、サンドウィッチを採用した。

「ceram AR」を用いて実際の皿に表示させた結果を図 4 に示す。タブレットのカメラで皿を認識させ、ディスプレイで提示された皿の上へサンドウィッチの 3D モデルを表示させることができた。タブレット画面の右側にあるボタンは料理の種類であり、タップで食材を切り替えることができる。

3. ま と め

AR ライブラリーを活用して、ターゲットとなる飲食器の認識を行い、そこへ様々な 3D モデルである料理を表示させることができる android 用ソフトウェア「ceram AR」を作成した。これにより、陶磁器飲食器の販売において、容易に料理を盛りつけた時のイメージを提示することが可能となり、新たなプロモーションツールとしての活用が期待できる。

【参考文献】

- 1) 田上ら, 情報管理, 59 [8], p 526-534 (2016)
- 2) <http://www.atmarkit.co.jp/ait/articles/1109/26/news136.html>
- 3) Joseph O'Neil 著, "独習 Java 第3版", 翔泳社
- 4) 堀切堤著, "スマートにプログラミング Android 入門編第3版", リックテレコム

セルフグレーズ化磁器の実用化研究と その特長を活かした製品展開 (開発) (第3報)

安達直己・小稲彩人・水野正敏

Product Development of Self-glazed Porcelain (III)

Naoki ADACHI, Ayato KOINE and Masatoshi MIZUNO

セルフグレーズ化磁器を圧力鋳込み成形にて作製する方法について検討した。昨年度の第1報ではローラーマシン成形法の調合にて試作品の作製を行ったが、本年度は多品種少量向けの生産が可能な圧力鋳込み成形による製品化に向けて検討を行った。従来組成をベースとして水分量と調合組成をコントロールすることで良好に成形し、焼成時の変形を抑えたセルフグレーズ化磁器を作製することができた。この調合にて試作品の作製を行った結果、196 mm×297 mm×40 mmのセルフグレーズ化した複雑形状の試作品を作製することができた。

1. 緒言

セルフグレーズ (自己施釉) とは、原料坯土中にアルカリ成分を通常の磁器製品よりも多く含ませることで、素地をガラス化し光沢を与え、かつ平滑 (なめらか) にする技術である。通常の陶磁器製品は、素焼き後に釉薬を施釉し本焼成することで、表面にガラス層を形成する。そのことで表面は光沢を得るとともに平滑になり、耐摩耗性、防汚効果、漏水防止などの効果を得ることができる。

本研究で開発するセルフグレーズ化磁器は一度で本焼成を行い、素地をガラス化させることで通常の磁器製品と同じ効果を得ることを目的とする。セルフグレーズの特徴として、素焼き工程を行う必要がなく釉薬を必要としないことから、低コストで生産できるということが挙げられる。さらに、セルフグレーズ化磁器は施釉してガラス層を形成しないことから、表面にエンボス加工を行った場合に絵柄がはっきりとした凹凸を保ったまま表現できることも特徴として挙げられる。

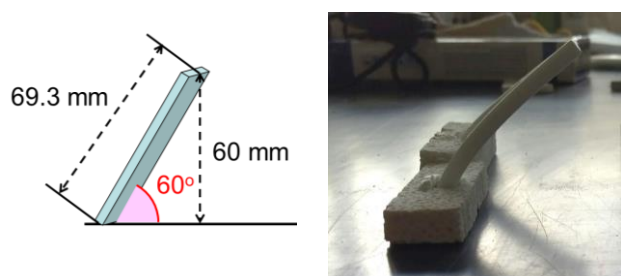
これまでにセルフグレーズ化技術が実用化された例としてパリアン磁器¹⁾がある。パリアン磁器は18世紀頃に人形などの装飾品を主として作製された経緯があり、長石を75 wt%以上含有し、たえず窯の中の温度を管理する必要があった。そのため流通量は少なく、手にすることが難しい高級

品であった。その他に、マグネシア系材料を添加して1300 °Cで焼成して作製した報告²⁾や素地中にフリットを15 wt%添加して作製した報告³⁾など、いろいろな手法でのアプローチがなされている。しかし、アルカリ成分の添加量や種類、焼成温度によって製品が変形することやセルフグレーズ化しないなど政策が非常に難しい。このため汎用品として広く普及するには至っていない。

昨年度の報告では、ローラーマシン成形法にて作製した成形体を焼成することで、セルフグレーズ化した製品を作製できることを示した。しかし、多品種少量でさらに複雑な形状に対応するには鋳込み成形で行うことが有効であるため、本年度は圧力鋳込み成形法に対応可能な原料組成や泥漿の調製条件などを検討する。

2. 実験方法

リン酸カルシウムをセルフグレーズ化するためのガラス成分(CP)として使用し、珪石(SI)と粘土(CL)およびベースとなる素地土(BA)を混合して調合を行った。これらに分散剤および水を添加して、24時間ボールミリングを行って泥漿を作製した。作製した泥漿は真空脱泡機にて脱気したのち、圧力鋳込み成形機を用いて石膏型に1kgf/cm²にて30分間加圧し鋳込みを行った。その後、直ちに脱型し成形体を作製した。成形体は乾燥した後、還



(a) 試験片の設置方法 (b) 焼成後の試験結果

図 1 焼成腰の試験方法

元雰囲気にて 1280 °C で 1 時間焼成し、セルフグレーズの試作品を作製した。成形段階でのキレなどの欠点について観察するとともに、焼成時の変形などについて評価し、最適な原料組成を検討した。

焼成時の変形の評価は図 1 に示す試験方法にて行った。この試験方法はゼーゲルコーンを用いた耐火度試験を参考にした。

$$\text{焼成腰 (\%)} = 100 - (H - h) / H \times 100$$

$$H = 69.3 \text{ mm} \times (1 - a / 100) \times \sin 60^\circ$$

ここで H は収縮率を考慮した元の高さ、 h は焼成後の高さ、 a は寸法収縮率 (%) である。試験片を図 1 (a) のように設置し、実際の焼成条件で焼成し、高さを測定することで焼成変形 (焼成腰) を評価した。図 1 (b) に示す通りに焼成後は収縮と同時に焼成垂れが生じ、この高さを測定することで焼成腰の評価を行った。焼成腰は 100% に近いほど強いことを示している。



(a) 成形体

(b) 焼成体

図 2 従来の原料組成で作製した試作品

原料組成において焼成腰が強く、セルフグレーズ化する条件を見出し、複雑形状の皿の作製を行った。

3. 結果と考察

昨年度に見出したローラーマシン用の原料組成を元に、泥漿を調製し圧力鋳込み成形を行った。従来の組成は BA : 49.0 wt%、CP : 12.7 wt%、SI : 32.3 wt%、CL : 6.0 wt% である。これに内割にて分散剤を 0.4 wt%、水を 20 wt% 添加して泥漿を調製し圧力鋳込み成形にて試作品の作製を行った。図 2 には作製した成形体とそれを 1280 °C の還元雰囲気中で焼成した試作品を示す。圧力鋳込みを行った成形体は良好であり、割れや変形などは見られなかった。しかし、この成形体を還元焼成した結果、図 2 (b) に示すように、表面の光沢が確認され試作品はセルフグレーズ化しているが、外周部分が下に垂れ下がる焼成変形を生じてしまった。この要因として、焼成腰が弱いために成形時の状態を保つことができず変形したと考えた。そこで、原料組成を変えて焼成腰を強くすることを試みた。

焼成腰の強さは素地をガラス化する CP と骨材の役割をする SI の割合が大きく影響すると考えられる。検討した原料組成について表 1 に示す。従来の原料組成を試料番号 1 として、CP と SI の割合のみを変化させ調合した。その理由として、従来の原料組成では CP による熔融が進み焼成腰が低下したと考え、CP の割合を減らし SI の割合を増やすことで焼成腰を強くすることを試みた。

焼成後のサンプルの写真を図 3 に示し、その結果から算出した焼成腰の結果を図 4 に示す。焼成腰は SI が 34wt% 以上になると焼成腰が強くなり、34.5 wt% で 85%、35wt% で 92% となった。この結果から、ガラス成分をより多く含み高い焼成腰を得られる 34.5wt% の原料組成 (調合 7) で試作品の皿を圧力鋳込み成形にて作製した。調合 7 で試

表 1 焼成腰の改善試験の原料組成

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8
BA	49	49	49	49	49	49	49	49
CL	6	6	6	6	6	6	6	6
SI	32.3	32.5	32.8	33	33.5	34	34.5	35
CP	12.7	12.5	12.2	12	11.5	11	10.5	10

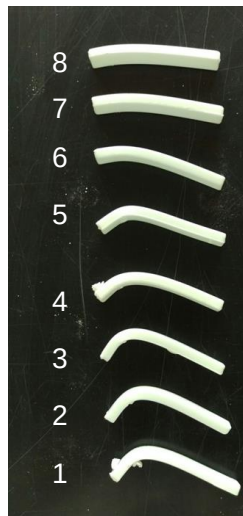


図3 焼成後の試験後の試料

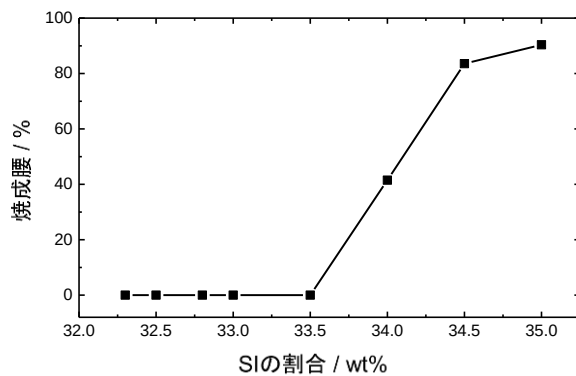


図4 SI と CP の割合と焼成率の関係



図5 試作した焼成体 (調合 7)

作した皿の写真を図5に示す。写真で示すとおり、焼成時の変形を抑えることができ、成形体の形状を保持した状態で焼成することができた。しかし、

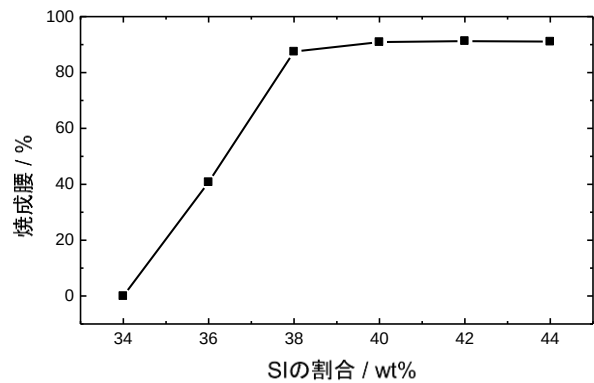


図6 SI の割合と焼成率の関係 (CP 13 wt%)

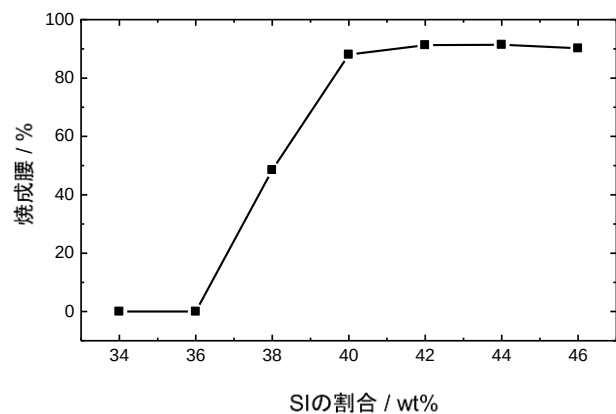


図7 SI の割合と焼成率の関係 (CP 14 wt%)

表面の状態がセルフグレイズ化しておらず、光沢が得られなかった。

そこで、光沢を得るために CP の割合を従来の原料組成と同等の 13wt%とし、SI の割合を増やしてベースとなる素地の BA を減らして検討を行った。CP の割合を 13wt%に固定して、SI の割合を 34wt%から 44wt%まで変化させそれに伴って、BA を 47wt%から 37wt%まで減少させて焼成率の試験を行った結果を図6に示す。

SIが38wt%以上で焼成率は90%以上となることが分かった。この原料組成にて圧力鋳込み成形で試作を行った結果、光沢はローラーマシンで作製したよりも少なく、若干ざらざらした状態であった。さらに作製した焼成体にいくつかキレが発生するといった問題が生じた。この原因を骨材となる SI が増えて BA の割合が減少したことにより、素地の粘性が下がり成形性が悪くなったためと考えた。そこで、素地の粘性を増やすために CL を 6wt か



図8 最適条件で試作した焼成体

ら 9wt%まで増加させるとともに、より光沢を得るために CP を 14wt%まで増やして SI と BA の割合を変化させて調合を行った。その際の SI の割合と焼成腰の関係を図 7 に示す。SI が 43wt%以上になると焼成腰は 90%を超える結果となった。以上の結果から、BA : 34wt%、CL : 9wt%、SI : 43 wt%、CP : 14wt%で試作の皿を作製した結果を図 8 に示す。図 8 から確認できるとおり、試作した皿の表面の光沢は非常に高くキレや割れの生じない製品を作製することが可能となった。

本研究の原料組成において複雑形状の成形性を確認するために複雑形状の大皿を用いて試験を行った。その結果、成形時に歪みやシワなどの不具合を発生することなく良好に成形体を得ることができた。この成形体を 1280 °C で還元焼成して作製した皿を図 9 に示す。作製した皿は縦 196 mm × 横 297 mm × 高 40 mm であり、これまでに試作していた皿よりも大きい形状である。作製した試作品は高い光沢をもち、表面が滑らかであり、セルフグレーズ化が確認できた。このことから、焼成時の変形や垂れなどの欠点を生じることなく、複雑な形状を作製できることを確認した。

以上の結果から、圧力鋳込み成形でセルフグレーズ化することができる製品の原料組成を見出すことができた。



図9 作製した複雑形状の皿

4. まとめ

昨年度に実施したローラーマシンで作製したセルフグレーズ素地の原料組成をベースに圧力鋳込み成形法で作製可能な原料組成の条件を検討した。従来の原料組成では焼成腰が弱いために焼成時に変形が生じたことから、骨材である SI の割合とガラス成分である CP の割合を中心に組成を検討し、BA : 34 wt%、CL : 9 wt%、SI : 43 wt%、CP : 14 wt%でセルフグレーズ化しさらに焼成腰の強い原料組成であることが分かった。この原料組成で複雑形状の皿を試作したところ、セルフグレーズ化し焼成変形が起こらない製品を作製することができた。

謝辞：本研究を実施するにあたり、株式会社 山加商店の皆様には多大なるご指導とご助言をいただきました。ここに記して謝意を表します。

5. 参考文献

- (1) 加藤唐九郎編 「原色陶磁器大辞典」 p768
- (2) A. Goleanu, *Ceramic Industry*, **151**, p40 (2001)
- (3) B. Baran et al., *Com. Fac. Univ. Ank. Ser. B*, **47**, p1-8 (2001)

再利用マグネタイトを使用したバルク体の作製

林亜希美・安達直己

Fabrication of bulk bodies of Recycled Magnetite

Akemi HAYASHI, Naoki ADACHI

県内企業においてネオジム磁石のリサイクルが行われており、その際に発生するマグネタイトの有効活用が課題となっている。これに関して水質浄化剤としてのバルク体の作製を検討した。粉末状態ではなく、成形体とすることによって吸着処理後のマグネタイトの回収が効率的であると考えられることから、粒状成形体を得るために検討を行った。種々の水分量を検討した結果、1mm～20mm 程度の粒状の成形体を得ることができた。

1. 緒 言

強力磁石で知られるネオジム磁石は、ハイブリッド自動車や家電製品に使用されており、需要が拡大している。近年、希少金属であるネオジムはその多くがリサイクルされ、再利用されている。その際に、マグネタイトが大量に発生し、大半が埋め立て処理されている。一方、マグネタイトの磁性を利用した水質改善の研究が進んでおり、ヒ素などの毒性物質の除去などの研究がなされている。^{1), 2)}

県内企業がネオジム磁石のリサイクルを行っており、その際に発生するマグネタイトの有効活用を目的に、水質浄化材の検討を行うこととした。成形体とすることによって磁石による、吸着処理後のマグネタイトの回収が効率的になると考え、本年度は数 mm 程度の球状成形体の作製を行った。

2. 実験方法

粉末は県内企業から提供を受けたリサイクルマグネタイトを使用した。提供されたリサイクルマグネタイトは 110℃で乾燥したのち、乳鉢を用いて粉碎し、成形実験に用いた。粉碎した粉末の粒度分布は平均粒径 4.1 μm である。

成形実験は 40 g のマグネタイトに対して溶媒に水を種々量添加し、結合剤として DIC 社製の NCB

を外割にて 5 wt% 加え、100mL のポリプロピレン製の容器に入れてボールミル装置にて 40rpm で 24 時間転動した。作製した球体は室内で自然乾燥した。

3. 結果及び考察

表 1 に水分割合及び成形の結果を示す。水分量が 14% 以上である×は粒状の成形ができなかった。水分が多い場合にはマグネタイトがペースト状となり容器壁面にほとんどが貼りついていた。水分量が減ってくると、壁面への張り付きは少なくなってくる。数ミリ程度の粒状成形体が作成できたのは○印をつけた 13% の～10% の場合であった。成形実験結果のうち 13%～9% 水分量を図 1 に示す。

作製した成形体水分量 13% では図 1-a にしめしたように球状ではなく、三角錐のような形状になっていた、また成形直後は表面が濡れたような状態になっていた。水分量 12% (図 1-b) では 1mm～20mm 程度の塊になった。水分量 11% (図 1-c) では 1mm～10mm 程度の塊で、扁平状のものも見られた。水分量 10% では図 1-d に示すような球状に突起のあるこんぺいとうのような形状になった。大きさは 1mm から 15mm 程であった。この場合には成形終了時にも表面が濡れているようなこと

表 1 水分割合と球体作製の関係

水分割合 / wt%	20	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9
球体の作製	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	△

はなかった。水分量 9% の場合には 1mm 以下の細かい顆粒状になった。そのため△とした。

4. ま と め

県内企業において磁石からリサイクルされている、マグネタイトについて再利用マグネタイトを用いた粒状成形体を得るために検討を行った。種々の水分量を検討した結果、1～10mm 程度の粒状の成形体を得ることができた。

【参考文献】

- 1) 馬場ら SCEJ 75th Annual Meeting B116 p50
- 2) 山梨ら 東芝レビュー Vol.65 No.5 (2010) p55-59

謝辞：本研究を実施するにあたり、カネキ工業株式会社にはマグネタイト粉末の提供をいただきました。心より御礼申し上げます。

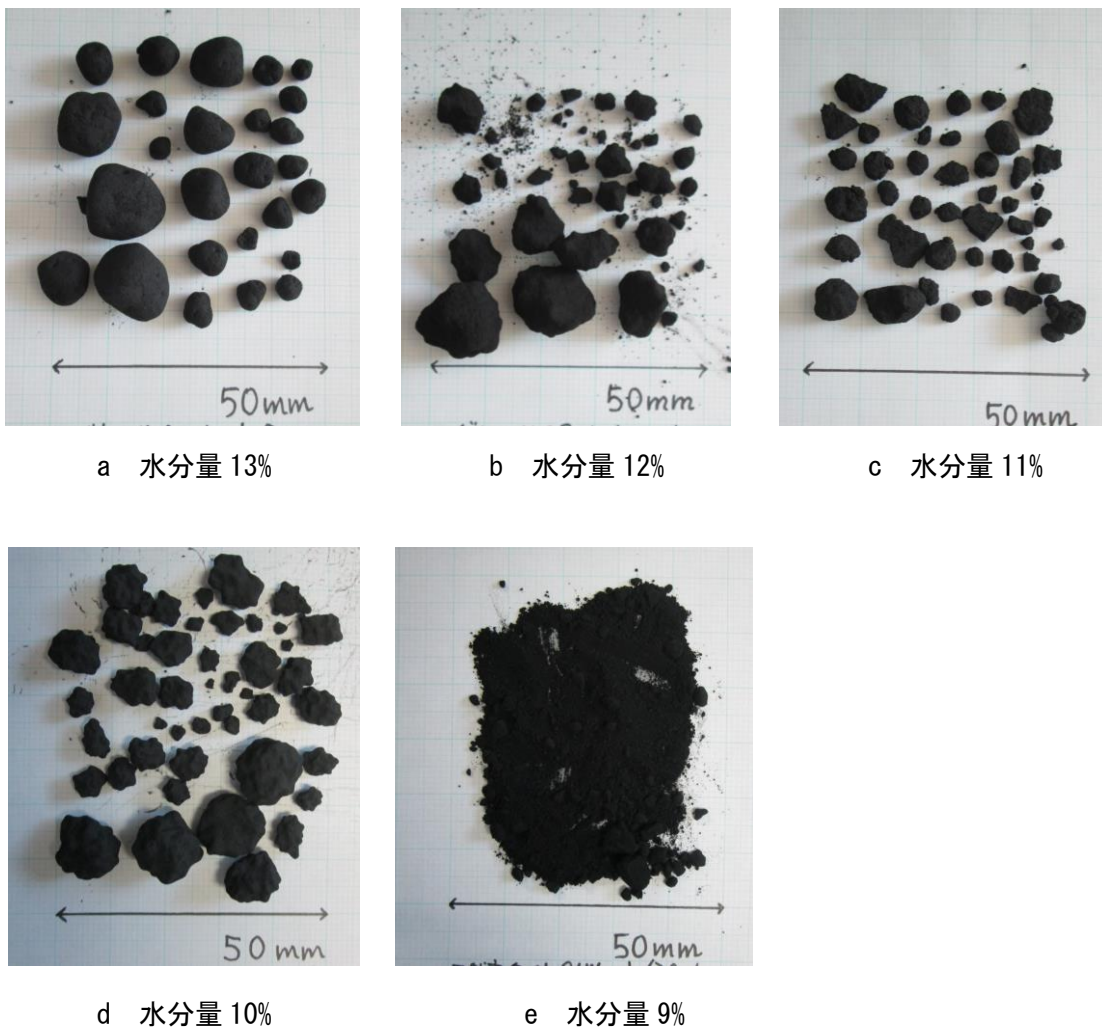


図 1 成形実験後の写真

美濃焼ブランドの新たな付加価値開発（第2報）

小稲彩人

Development of Artistic Ceramic Designs for New Mino Brand

Ayato KOINE

増加する訪日外国人観光客をターゲットとしたお土産を美濃焼製品で開発することを目的とした。企業間での連携した開発を行う為に Gifu-陶研究会を発足させ、地元のメーカーを中心にメンバーを構成した。この研究会にて検討した結果、開発コンセプトをユネスコ無形文化遺産に登録された「和食」を認知できる製品とし、岐阜県内の観光施設とコラボレーションした箸置きを試作した。

1. 緒言

訪日外国人数は2012年と2015年を比較すると2.4倍に増加し、速報値では平成28年度に初の2000万人を突破していることが報告されている。さらに、2020年には東京オリンピックなどのイベントが控えており、さらに訪日外国人数は増加すると考えられている。新聞などによれば、訪日外国人（特に中国人）の消費意欲(インバウンド)は陰りが見え始めているものの、日本国内の観光を目当てとする訪日外国人は依然として増加傾向を示し、新訪日外国人の購買品目は家電や高級品から日本の伝統工芸品や親族・友人向けのお土産へと移行しているとのことである。そこで訪日外国人をターゲットとした製品開発を目的とした研究会を立ち上げて、お土産として持ち帰りやすく、日本文化が感じられるものをコンセプトとして商品開発を行うこととした。

「和食」は2013年にユネスコの世界無形文化遺産に登録されたことから、世界から和食が注目され、その認知度も高まっている。その結果、世界各国で和食レストランが増加しており、新聞によれば和食を提供する店舗は2013年度から2015年度の増加割合を比較するとアジア圏内では1.7倍、北米圏内では1.5倍、ヨーロッパ圏内では1.8倍であるように、世界的な健康ブームも相まって和食は健康的な食文化との認知も広まっており、今後は海外での更なる「和食」ブームの拡大が予想される。

これらの状況を踏まえて、2020年のオリンピックの開催時期を目標に訪日外国人向けに「和食」を代表とする食文化を認知できるようなお土産をコンセプトとして、付加価値の高い製品の開発と

その普及を促進することを念頭に岐阜産地にある観光施設で販売することを前提とした特色のある箸置きの検討を行った。

2. コンセプトの設定

訪日外国人がお土産として持ち帰ることが容易で、さらに「和食」文化を連想されるものをコンセプトとして製品開発に取り組むために、Gifu-陶研究会を発足させ、製品開発を行った。この研究会にて、販売ターゲット、製品コンセプトについて検討し、これに沿った製品開発を行った。

東京オリンピックが開催される2020年には訪日する外国人が観戦を兼ねて国内旅行するなど相乗効果が期待できることから、岐阜県内の観光地とタイアップ可能な製品について検討した。その結果、お土産の要件として次のような項目が必要であるとの意見がだされた。

- 1) 外国人がお土産として持ち帰りやすいこと。
- 2) 価格的に購入しやすい製品であること。
- 3) 家族や友人との一体感が得られるセット化しやすいこと。
- 4) 安定して生産及び供給が可能なこと。

これらの要件を満たす製品について検討した結果、「和食」文化が感じられ、各種製品に特長やバリエーションを付与しやすい箸置きが良いという結論に達し、これを開発することとした。

箸置きの開発にあたっては、その販売方法として観光客が集まる県内施設とコラボレーションすることが良いのではないかと考え、これが可能な県内施設を検討した。この結果、新たに建設が計画されている関ヶ原合戦ミュージアムと、現在リ

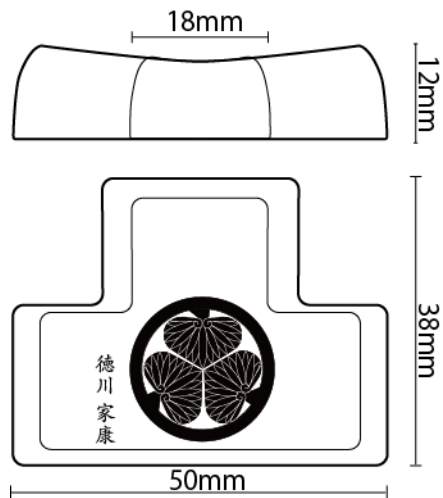


図 1 合戦箸置図面

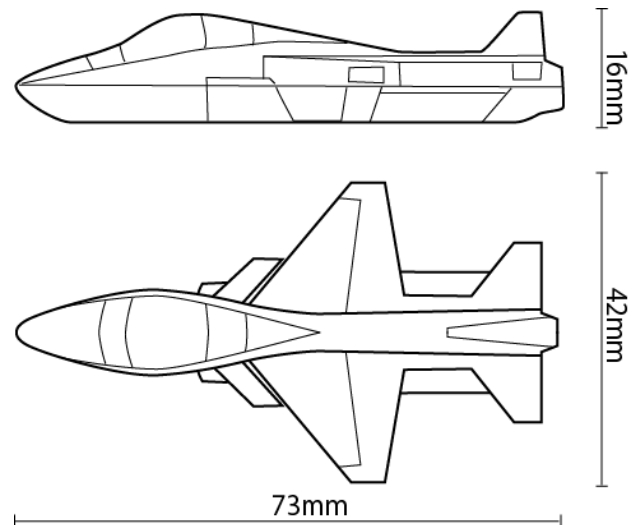


図 3 飛行機箸置図面



図 2 合戦箸置試作品



図 4 飛行機箸置試作

ニューアル中の各務ヶ原航空宇宙博物館を選定した。そこで、各施設の特徴を考慮し、シンボリックなデザインを検討した結果、関ヶ原合戦ミュージアムでは東軍と西軍の各武将の家紋が入った合戦箸置きを各務ヶ原航空宇宙博物館が収蔵し人気である飛行機をベースに箸置きをデザインすることとした。

3. 試 作

関ヶ原合戦ミュージアム向けに開発する合戦箸置きのデザインについて考案した。この合戦箸置きのマーケティングターゲットは訪日外国人だけ

でなく、近年急増している歴女などの歴史好きの観光客も含んでいる。この箸置きの形状は合戦図で現される図形をベースにデザインした。このコンセプトとして考案した箸置きの図面を図1に示す。箸が落ちないように両端を高くするなどの箸置きとしての機能が保たれるように配慮した。また、各武将が徳川家康をはじめとする東軍か石田三成をはじめとする西軍のどちらに所属していたかが分かるように釉薬の色を変えることでわかるような工夫をおこなった。各軍の配色は倒幕派史観に基づいて東軍は鉄赤釉（赤色）とし、西軍は瑠璃釉（青色）として試作した。

実際にこの図面から作成した試作品を図2に示す。各武将は家紋にて表現し、転写された家紋がはっきりとわかるように釉薬の濃度を調整した。この箸置きと当時の関ヶ原の地形を表現したランチョンマット（提案中）を使って、当時の風景を想像して楽しんでいただくことを想定し作製した。

次にリニューアルを行っている各務原の航空宇宙博物館向けの箸置きのデザインを検討した。航空宇宙博物館向けの箸置きは、博物館が収蔵している人気の飛行機T2CCVをモチーフにデザインを行った。箸置きとして利用する事を考え、実機に忠実な縮尺で作製すると破損などが問題となるために、強度的に補完した形状で各飛行機をデフォルメして箸置きを試作した。図3には試作した飛行機T2CCVの箸置き図面を示す。飛行機は丸みを帯びた形状にデフォルメしつつもT2CCVの特徴である胴体の長さを強調することでT2CCVとわかるように設計を行った。

このT2CCVの図面をもとに、作製した試作品を図4に示す。今回は図4に示ように異なる色釉を用いて試作を行った。T2CCVの胴体を長くすることでT2CCVの特徴は再現され、箸置きとしての機能は長くした胴体にくびれを持たすことで保たれている。

今回の試作はいずれの形状も押型成形法で作製した。この試作品を量産に移行する場合は生産能力やコストの観点から圧力鋳込成形が望ましいと考えられる。

4. ま と め

新たな美濃焼の魅力を発信するために、Gifu-陶研究会を発足させ、訪日外国人をターゲットとしたお土産品の製品開発を行った。海外の「和食」ブームをうけ、さらにお土産としての手頃さやバリエーションの豊富さから箸置きを作製した。本研究会では、岐阜県内の観光施設とコラボレーションし、各施設に見合った箸置きの試作を行った。関ヶ原合戦ミュージアム向けには合戦箸置きのデザインを考案し、航空宇宙博物館向けには人気の飛行機T2CCVをモチーフにデザインを行った。

ゾルゲル法を用いた陶磁器へのコーティング膜の作製

尾畑 成造・立石 賢司・吉田 道之*・櫻田 修*

Preparation of coating layer on porcelain by sol-gel method

Seizo OBATA, Kenji TATEISHI, Michiyuki YOSHIDA* and Osamu SAKURADA*

アルミナおよびジルコニア前駆体水溶液を用いて陶磁器表面にコーティングし、洗浄性向上について検討した結果、アルミナ前駆体水溶液にジルコニア前駆体水溶液を添加していくことで、陶磁器へのコーティング膜の耐久性が向上し、塗布回数が1回でも撥水性が向上した。ただし前駆体水溶液中のジルコニウム濃度が高くなる、もしくは前駆体溶液のイオン濃度が高くなると膜のムラや若干の色変化が認められた。溶液の濃度を調整し、アルミナ 50% - ジルコニア 50% の溶液でコーティングすることによって陶磁器製品の耐アルカリ性が著しく向上した。

1. 緒 言

陶磁器製品や琺瑯製品は、これまで比較的汚れがつきにくく落としやすいという優れた特徴を有していることから食器等に長い間広く利用されてきた。しかしながら、近年の日本の生活様式や食文化の変化から、その使用方法が変わり、汚れの種類が増加し、落ちにくくなりつつある。さらに食器類については自動食器洗浄機の普及に伴う耐アルカリ性等の耐久性の向上が求められるようになってきている。フライパンやグリル等のトレイとして使用される琺瑯製品は汚れの焼き付きなどが課題となっている。これら汚れの落ちやすさの評価や付着防止技術については、さまざまな研究がなされてきた。実際に、湯呑などへの茶渋の付着の要因¹⁾、食器洗い乾燥機や調味料などの液だれ防止のためのコーティング技術²⁾に加えて、食器とは異なるが水だけで汚れを取り除くための研究^{3,4)}が報告されている。しかしながら、焼成温度や釉組成、素地とのマッチング、熱処理温度などを検討した場合、汎用性が十分だとはいえない。

そこで我々は、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)にギ酸を添加して得られる無色透明なアルミナ前駆体水溶液を 1000℃で加熱することにより α -アルミナが得られることに着目し⁵⁾、アルミナ前駆体溶液を使用して、陶磁器製品に均質な膜を成膜することを検討した⁶⁾。その結果、アルミナ膜を成

膜することで撥水性が向上することが分かった。ただし、熱処理により析出したアルミナ粒子は、釉の軟化点以上の温度では釉と反応してしまうため、撥水性の効果は低下した。撥水性の低下を抑制するには、1 μm 程度まで厚膜化させなければならないことがわかった。この 1 μm の厚膜を成膜するには1回の成膜処理では対応できないため非常に煩雑な作業工程となる。

そこで本研究では、アルミナ前駆体水溶液に加えてジルコニア前駆体水溶液を使用することで、1回の成膜処理で陶磁器表面にコーティング膜を形成させ、撥水特性が得られる条件を検討した。

2. 実験方法

硝酸アルミニウム9水和物(ナカライテスク(株)製)を水に溶解させ2 mol/lの硝酸アルミニウム水溶液を作製した後、アンモニア水(ナカライテスク(株)製)を使用して pH6 に調製することで沈殿物を生成させた。その後、遠心分離・デカンテーションを繰り返して洗浄し、沈殿物である水酸化アルミニウムゲルを得た。この水酸化アルミニウムゲルにギ酸をアルミニウムに対し、モル比率で3倍量添加し、1時間攪拌することで無色透明なアルミナ前駆体水溶液を調製した。ジルコニア前駆体水溶液については、酢酸ジルコニウム水溶液(シグマ-アルドリッチ製)を使用した。これらを所定濃度に調整した溶液にエタノールを体積比で

* 岐阜大学 工学部

8:2 となるように混合してコーティング用溶液とした。さらに塗布時に撥水を防止するため、湿潤剤を 1% 添加した。この溶液を用いて市販陶磁器製品から切り出した試料にコーティングし、所定温度で 1 時間焼成した。コーティング方法についてはディップコートを行った。得られた試料について接触角測定を行った。

3. 結果及び考察

3-1 前駆体水溶液の熱的特性

図 1 にアルミナ前駆体水溶液およびジルコニア前駆体水溶液の熱分析結果を示す。アルミナ前駆体水溶液の DTA 曲線から $\sim 100^{\circ}\text{C}$ までの水の脱水に起因する吸熱ピークを示したのち $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ でアルミナを溶解させるために使用しているギ酸の分解にもとづく発熱ピークを示した。また TG 曲線から、水の脱水、ギ酸の熱分解による減少が起こったあと $\sim 400^{\circ}\text{C}$ までで減量が完了し、一定の値を示していることが分かる。一方、ジルコニア前駆体水溶液は、TG 曲線から 530°C まで徐々に減量し続け、その後ほぼ一定の値を示した。DTA 曲線から 360°C 、 500°C 付近に発熱ピークを示しており、酢酸の熱分解が起こっていることが分かる。これらの結果から、今回使用するこれらの溶液の熱的特性から、アルミナ-ジルコニア膜として使用するには 550°C 以上の温度で熱処理する必要があることがわかる。

3-2 アルミナ-ジルコニア膜の撥水性

図 2 にアルミナ前駆体水溶液とジルコニア前駆体水溶液を種々濃度で混合して作製した溶液を使用して陶磁器製品に成膜し、 800°C で加熱した膜の接触角を示す。図 2 より前駆体水溶液中のジルコニウムの濃度を高くしていくにしたがって接触角は徐々に増加していくことが分かる。また溶液の濃度を高くすることで接触角は増大することが分かる。未処理時の接触角が 35° であったことからコーティングによって撥水性が向上していることが分かる。またこの 60° という結果は先に報告したアルミナ前駆体水溶液コーティングの結果⁶⁾と比較すると、同じ濃度のアルミナ前駆体水溶液で 6 回コーティングし 800°C で熱処理した時の接触角と同等の結果となった。この結果から、ジルコニアを添加することで形成させたコーティング膜と釉との反応が抑制され、加熱後も安定した膜を形成することを示唆している。図 3 にアルミナ前

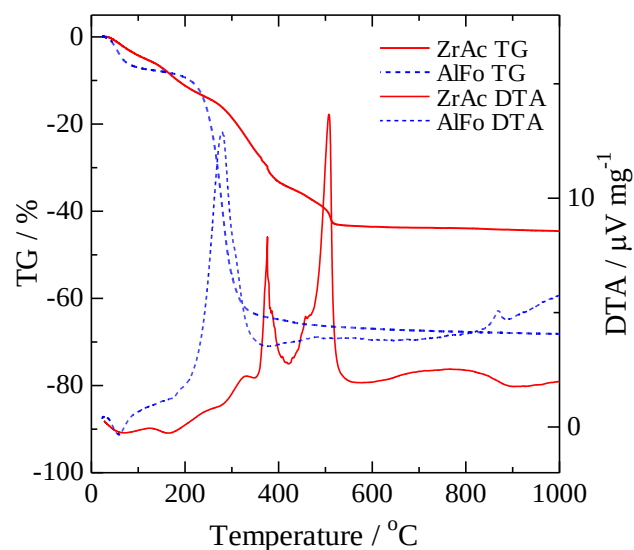


図 1 アルミナ前駆体水溶液 (Al-Fo) およびジルコニア前駆体水溶液 (Zr-Ac) の熱分析結果

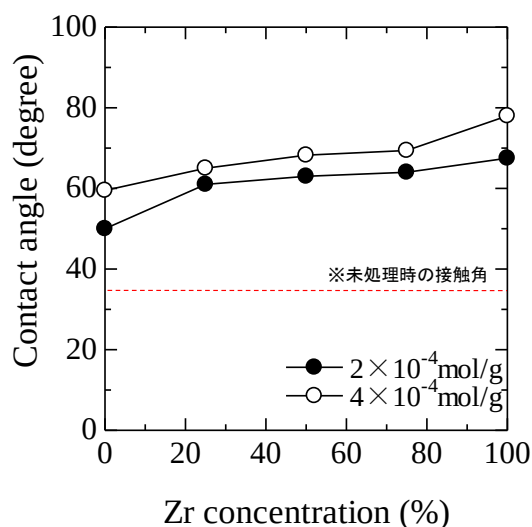


図 2 アルミナ-ジルコニアの濃度を変化させ 800°C で熱処理した陶磁器表面のコーティング膜の接触角

駆体水溶液、ジルコニア前駆体水溶液、これらを 1:1 で混合したアルミナ-ジルコニア前駆体水溶液を 800°C で加熱して得た粉末の X 線回折結果を示す。図 3 よりアルミナ前駆体水溶液からは結晶性の低い遷移アルミナのピークが認められた。ジルコニア前駆体水溶液からは正方晶および単斜晶のジルコニアのピークが認められた。そしてアルミナ-ジルコニア前駆体水溶液からは結晶性の低い正方晶ジルコニアのピークが認められた。これまで報告されているアルミナおよびジルコニアの相図からこれらの化合物は生成されないことから、

膜の組成は結晶性の低い遷移アルミナとジルコニアナノ粒子が存在しているものと考えられる。

3-3 コーティング膜の評価

表1にアルミナ前駆体水溶液およびジルコニア前駆体水溶液を種々濃度で混合し成膜したアルミナ-ジルコニア膜の目視による評価を示す。この結果から前駆体水溶液中のアルミニウムおよびジルコニウムの濃度を高くするにしたがって形成させた膜にムラや欠点が生ずることが分かる。またジルコニウムの濃度を高くするにしたがって若干の色変化が起こり、ムラや干渉膜が形成されることが視認できた。この色変化や干渉膜については陶磁器製品と膜の屈折率の違いによるものと考えられる。ジルコニアの屈折率は $n = 2.2$ であり、アルミナの屈折率 $n = 1.76$ と比較して高い。陶磁器

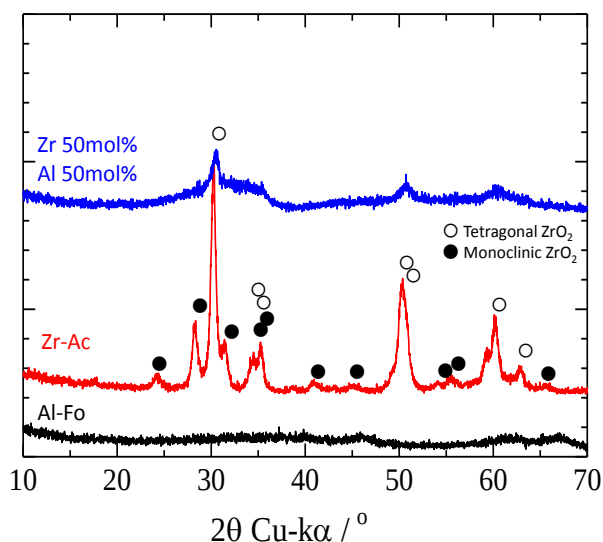


図3 アルミナ前駆体水溶液、ジルコニア前駆体水溶液およびこれら混合溶液を800℃で加熱して得た粉体のX線回折結果

表1 種々濃度で成膜したアルミナ-ジルコニアコーティング膜の評価

Al : Zr	[mol/g]		
	2×10^{-4}	4×10^{-4}	1.0×10^{-3}
100 : 0	○	○	△
75 : 25	○	○	△
50 : 50	○	△	△
25 : 75	○	△	×
0 : 100	○	×	×

○ : 表面に色変化や膜のムラが見られない

△ : 表面に膜のムラを視認

× : 表面に色変化、膜のムラを視認

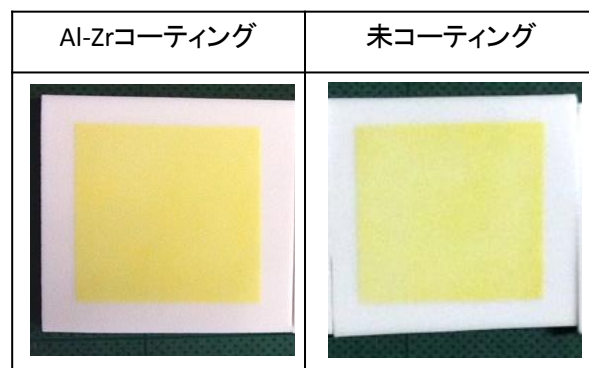


図4 コーティング処理/未処理した陶磁器製品の耐アルカリ性試験結果

の釉を形成するガラスはその組成や熔融状態により大きく異なるが、屈折率はジルコニアよりもアルミナに近い値を示す。このことからジルコニア濃度が増大することによって屈折が増大して干渉膜や色の変化が起こると考えられる。図4に上絵付した陶磁器製品にアルミナ-ジルコニア膜処理したもの、未処理のものにアルカリ試験 (BS EN 12875 Part 5) の試験を行った結果を示す。未処理のものに比較してコーティング処理したものはほとんど退色しておらず、コーティングによって耐アルカリ性が向上したことが分かった。

4. まとめ

アルミナ-ジルコニア前駆体水溶液を用いて陶磁器表面にコーティングし、洗浄性向上について検討した結果、アルミナ-ジルコニア前駆体水溶液をコーティングすることで、塗布回数が1回で撥水性が向上した。ただし前駆体水溶液中のジルコニウム濃度が高くなると、また前駆体溶液のイオン濃度が高くなると膜のムラや色変化がみられるようになった。溶液の濃度を調整し、アルミナ50%-ジルコニア50%の溶液で陶磁器製品にコーティングすることで耐アルカリ性が著しく向上した。

【参考文献】

- 1) 稲垣 順一、セラミックス、p864-869 (2011)
- 2) 桑田 和文 ら、セラミックス、p870-874 (2011)
- 3) 一木 智康、セラミックス、p875-878 (2011)
- 4) 井須 紀史 ら、セラミックス、p879-882 (2011)
- 5) 吉田 道之 ら、J. Soc. Powder Technol., Japan, 53, p571-576 (2016)
- 6) 尾畑 成造 ら、岐阜県セラミックス研究所研究報 (2016), p27-30.

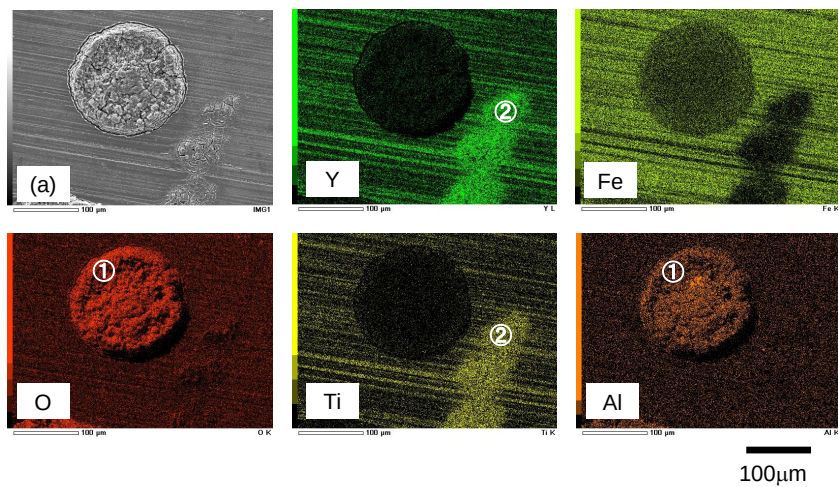


図5 溶融アルミニウム浸漬後の元素分布

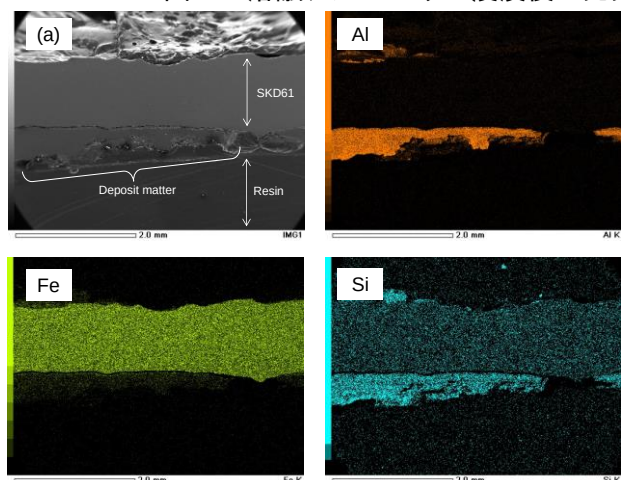


図6 SKD61 と付着物の断面図

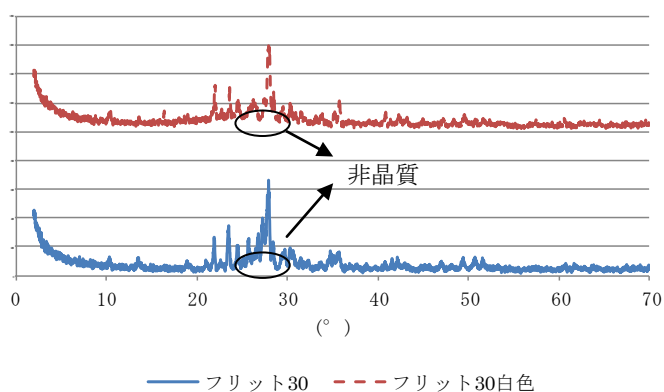


図4 試験体の X 線回折測

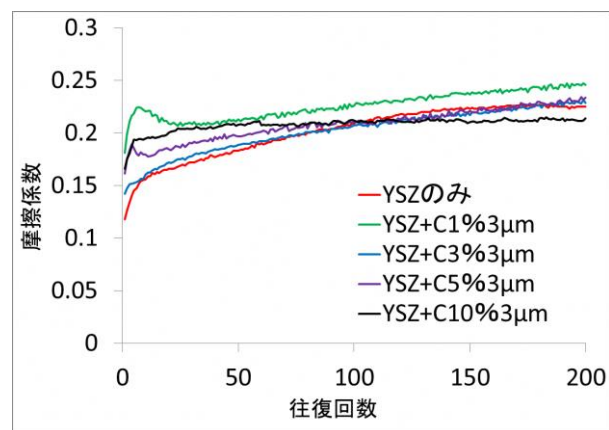


図3 黒鉛添加量と摩擦係数の関係

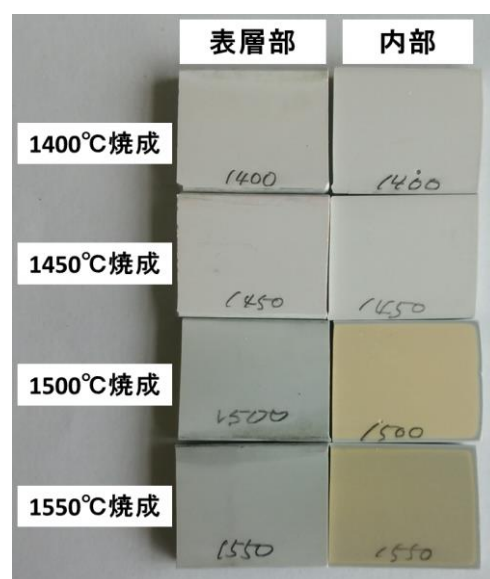


図4 Z/BN 複合体の内部変色

岐阜県セラミックス研究所研究報告

2 0 1 7

発行日 平成 2 9 年 1 2 月

編集 岐阜県セラミックス研究所
発行 〒507-0811 岐阜県多治見市星ヶ台 3-11
TEL (0572) 22-5381 FAX 25-1163