

岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE
2018

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 (第2報)	・・・ 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3報)	・・・ 8
3. ローラーマシン用練土における成形能の測定 (第3報)	・・・ 13
4. 未利用粘土の活用可能性調査	・・・ 18
5. セラミックス製品の各種情報を製品から直接入手するシステムの構築	・・・ 24
6. 再利用マグネタイトを使用したバルク体の作製 (第2報)	・・・ 27
7. 美濃焼ブランドの新たな付加価値開発 (第3報)	・・・ 31
8. リジェネバーナーに用いる炭化ケイ素蓄熱体の評価	・・・ 34

ゾルゲル法を用いた金型保護膜の作製 (第2報)

茨木靖浩・安達直己・林亜希美・大矢豊*・今正大*

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

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

PVD法で作製したTiN膜と、ゾルゲル法により製膜したTiO₂を還元窒化処理(900℃)することで作製したTiN膜の耐摩耗性について、摩擦摩耗試験により評価を行った。その結果、ゾルゲル法で作製したTiN膜は、PVD法によるTiN膜より摩擦係数の上昇を抑制できた。また、冷熱衝撃を付与した場合、衝撃前後における摩擦特性の差が少ない結果となった。TiN膜を低温で作製することを検討した結果、昨年度までは900℃であった窒化処理温度を700℃に下げることができ、熔融アルミニウムに対して耐食性を示すことを確認した。ゾルゲル法でTiN/Y₂Ti₂O₇多層膜を検討したが、熱処理工程の増加に起因したと推察される基板の変形が生じた。

1. 緒言

アルミダイカスト法は寸法精度が高く、生産性に優れていることから、輸送機器部品の製造に広く利用されている。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、鑄造数の増加に伴い金型に焼き付きが発生する¹⁾。これにより製品の寸法精度の低下や離形性の悪化を招き、不良品の増加要因になっている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TiNやCrNを金型にコーティングすることが多くなっている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℃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、膜のつき回り性が悪いこと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、装置が安価で操作が簡便、膜のつき回りが良好という長所を有している⁴⁾ことから、昨年度から我々はゾルゲル法を用いたTiN単層膜、TiN/Y₂Ti₂O₇多層膜コーティングを検討している。Y₂Ti₂O₇はSKD61とTiNの中間の熱膨張係数を示すことから、SKD61とTiNとの膨張差に起因した応力を緩和するためのバッファー層としての役割が期待できる。昨年度はTiO₂をコーティングした後に還元窒化処理を行うことでTiN膜が得られた

ことを報告した⁵⁾。今年度はTiN単層膜(ゾルゲル膜、PVD膜)の特性を調査し、金型コーティングの応用への可能性を検討した。また、昨年度は900℃での還元窒化処理によってTiN膜が得られたが、900℃では金型自体の強度低下の懸念がある。そこで、より低温での還元窒化を検討した。また、TiN/Y₂Ti₂O₇多層膜の特性評価を行った。

2. 実験方法

2-1 TiN単層膜の評価

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(チタンテトライソプロポキシド)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0.5Mとした。これを24h攪拌したものをTiO₂ゾルとした。

基板には、一般的な熱間工具鋼であるSKD61を用いた。表面は鏡面研磨を施した。これは市販のSKD61基板は研削痕があるため、正確な表面粗さや摩擦測定試験が難しいためである。

TiO₂ゾルにSKD61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、700℃で30分加熱した。700℃で加熱したのは、TiNと結晶構造が近いルチル型のTiO₂を生成させることで、窒化後の膜とSKD61基板との密着性を維持させるためである。PVD法で作製されているTiN膜は約

*岐阜大学 工学部

1 μ m であるが、これよりも薄い膜の方が寸法精度の保持に効果的と考え、500、250nm の膜厚を目標としてコーティングした。目標とする膜厚を得るためにコーティング、乾燥、加熱の工程を繰り返し TiO₂ 膜を得た。得られた膜の還元窒化処理は電気炉に NH₃-H₂ ガスを流しながら、900°C で 2h 行った。また、PVD 法で作製された TiN 単層膜(膜厚約 5 μ m) を準備し、ゾルゲル膜との比較を行った。

2-1-1 結晶構造と表面粗さの評価

得られた膜の結晶構造については XRD で評価した。膜の表面粗さの測定には株式会社東京精密製 Surfcom を用いた。膜の表面状態は光学顕微鏡を用いて観察した。

2-1-2 摩擦摩耗試験及び冷熱衝撃試験

膜の摩擦摩耗特性を調べるために、レスカ(株)製のボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機(FPR-2100 型)を用いた。SKD61 に対する一般的な試験条件を参考とし、ボールは超硬(WC-Cr)を用い、荷重 200g、摺動直径 5mm、摺動サイクルは 200rpm とした。また、鋳造の際の金型には急熱と急冷による熱衝撃が繰り返し加わるため、膜に特性の変化が生じる可能性がある。そこで冷熱衝撃試験を行い、その後の摩擦摩耗特性を評価した。冷熱衝撃試験については、520°C の電気炉中に膜を 5 分間保持し、その後直ちに水中で急冷した。これを 10 回繰り返した。

2-1-3 ダイカスト実証試験

TiN 単層膜(TiO₂ を 4 回コーティングし、700°C で熱処理し、窒化処理は 900°C で 2h) をコーティングした金型ピンを、1 回鋳造で 2 個の製品が得られる金型に設置し、40 ショットの鋳造を行った(一方に TiN 単層膜コーティングピン、もう一方に焼き入れ SKD61 鋼)。鋳造後におけるそれぞれのピンの断面を SEM と EDS で観察した。

2-2 低温窒化 TiN 単層膜の評価

2-1 と同様の手順で TiO₂ 膜を SKD61 基板(鏡面)にコーティングした。還元窒化処理は 700°C で 2、8h 行った。

2-2-1 結晶構造の評価

得られた膜の結晶構造については XRD で評価した。

2-2-2 アルミニウム浸漬試験

窒化処理時間を変化させて SKD61 基板上に作製した TiN 単層膜を 680°C の熔融アルミニウム合

金 ADC12 中に 3h 浸漬させた。取り出した基板の下から 1.5cm の部分を切断し、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。

2-3 TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜の評価

Y₂Ti₂O₇ ゼルは昨年度と同様の手順で作製した⁹⁾。水と L 乳酸を混合し、そこに TIP を加えて攪拌し、チタン溶液とした。次に Y(NO₃)₃・6H₂O 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 のモル比が 1:1 となるように混合した。さらに Y のモル濃度を 0.33~0.67M 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 0.1vol% 添加し、Y₂Ti₂O₇ ゼルとした。

Y₂Ti₂O₇ ゼルを用いて 2-1 と同様に SKD61 基板(鏡面)にディップコーティングした。熱処理温度は 550 及び 750°C とした。熱処理温度を 550°C とした理由は SKD61 の焼き入れ効果が消失しない温度である。また、750°C は Y₂Ti₂O₇ の結晶化が確認できる温度である。

2-3-1 Y₂Ti₂O₇ 膜の表面状態の評価

ゼル濃度を 0.33~0.67M まで変化させ、750°C で 1、3、5 回コーティングしたときの表面状態を光学顕微鏡で観察した。

2-3-2 TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜の結晶構造の評価

0.33M の Y₂Ti₂O₇ ゼルを用いて SKD61 基板にコーティングした後に、2-1 の手順で TiO₂ 膜を作製し、900°C で 2h の還元窒化処理を行うことで TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜を作製した。サンプル名とその作製条件は表 1 の通りである。得られた膜の結晶構造は XRD で評価した。

表 1 TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜の作製条件

サンプル名	Y ₂ Ti ₂ O ₇ 膜の作製条件		TiO ₂ 膜の作製条件	
	コーティング回数	熱処理温度	コーティング回数	熱処理温度
S1	2回	550°C	2回	700°C
S2	4回	550°C	2回	700°C
S3	2回	550°C	5回	700°C
S4	4回	550°C	5回	700°C
S5	2回	750°C	2回	700°C
S6	4回	750°C	2回	700°C
S7	2回	750°C	5回	700°C
S8	4回	750°C	5回	700°C

3. 結果及び考察

3-1 TiN 単層膜の評価

3-1-1 結晶構造と表面粗さの評価

ゾルゲル法で作製した TiO₂ 膜は 1 回あたり約

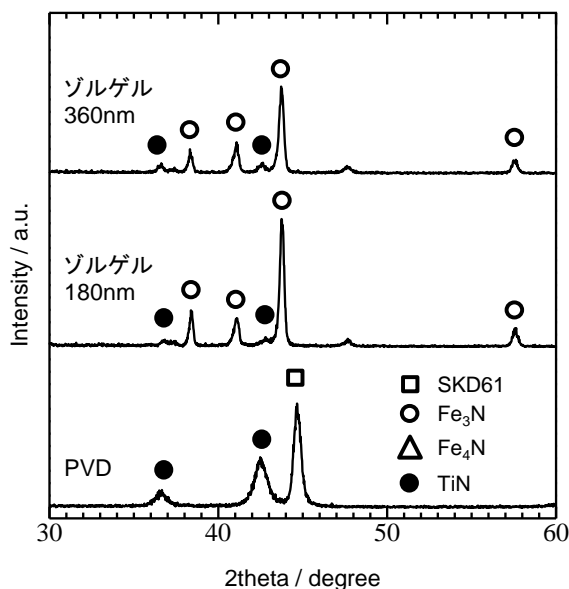


図1 TiN 単層膜の XRD

90nm の厚みが得られることを確認した。図1にゾルゲル法でTiO₂を2,4回コーティングし、900°Cで2h窒化処理した膜のXRDを示す。また、PVD法で作製されたTiN膜も示す。ゾルゲル法で作製した場合は、TiNの他にFe₃N、Fe₄Nのピークが観測された。コーティング回数とともにTiNの回折強度が増加したのは膜厚の増加に起因していると推察できる。また、Fe₃N、Fe₄Nが観測されたのは、TiO₂膜が薄く、窒化処理温度が高いため、基板として用いたSKD61の主成分であるFeも同様に窒化されたと考えられる。PVD法で作製した場合はTiNとSKD61に起因するピークが観測された。図2はPVD法、ゾルゲル法で作製した膜を光学顕微鏡で観察した写真である。PVD法の場合は平滑であったが、ゾルゲル法の場合は表面に凹凸が観察された。表面粗さをそれぞれ測定した結果、PVD法では12nm、ゾルゲル法では2回コートした膜が510nm、4回コートした膜が590nmであった。予備試験として、基板のみを900°Cに加熱した場合、加熱前は12nmだった表面粗さが5μmまで増加することを確認している。ゾルゲル法の場合、900°Cで窒化したため、基板であるSKD61にサーマルエッチングの効果が発生し、基板に歪みが生じたため、膜厚よりも大きな表面粗さを示したと考えられる。

3-1-2 摩擦摩耗試験、冷熱衝撃試験

図3にゾルゲル法(厚み180nm、360nm)とPVD法で作製したTiN膜の摩擦摩耗試験の結果を示す。

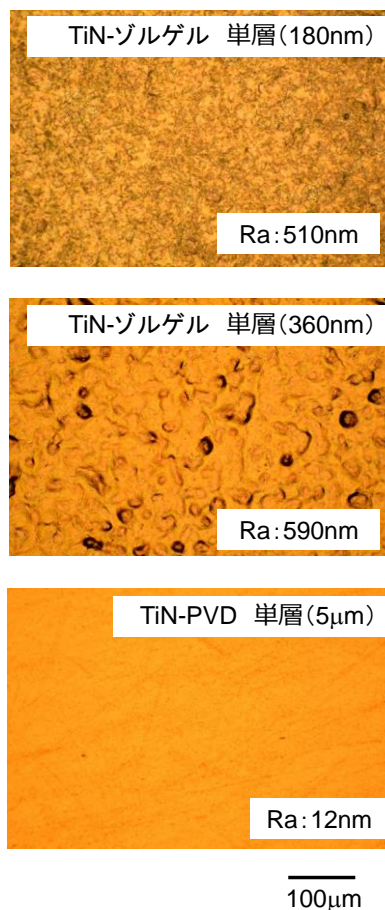


図2 PVD法、ゾルゲル法で作製したTiN単層膜

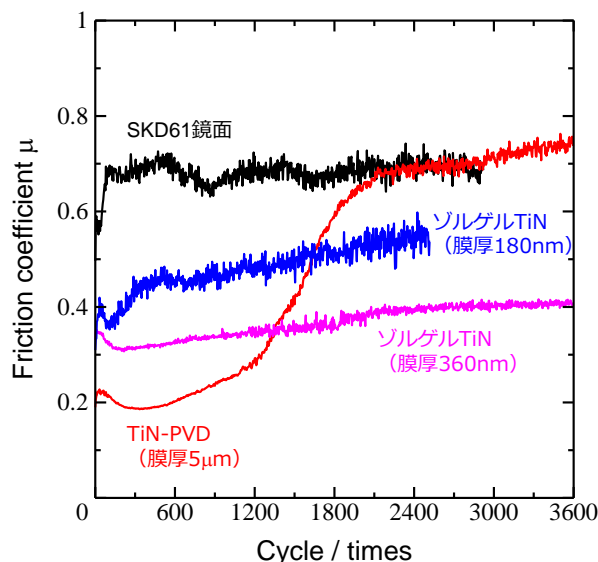


図3 TiN 単層膜の摩擦係数の変化

比較のために未処理(コーティング無し)のSKD61基板(鏡面)のみの結果を示す。未処理の場合は摩擦係数が急激に増加した。これはSKD61の硬さが超硬ボールよりも小さいため、表面に傷がついたためと考えられる。PVD法で作製されたTiN

膜は測定開始から 1200 サイクル程度までは低い摩擦係数を示したが、これ以降で急激に増加し、その後ほぼ一定となった。これに対し、ゾルゲル法で作製した厚み 180nm の膜は、測定開始から約 1400 サイクルまでは PVD 膜より高い摩擦係数を示したが、これ以降は低い摩擦係数を維持し、耐久性が高いことがわかった。また、TiN の膜厚が大きいほど低い摩擦係数を維持するサイクル数が大きくなった。摩擦試験後の基板の上に TiN が残っているかどうかを調べるために元素分析を行った。図 4 は摩擦試験の際に超硬ボールが通過した部分の SEM 像と Fe および Ti の元素分布である。コーティング膜とこれが損失したと推察できる図中の

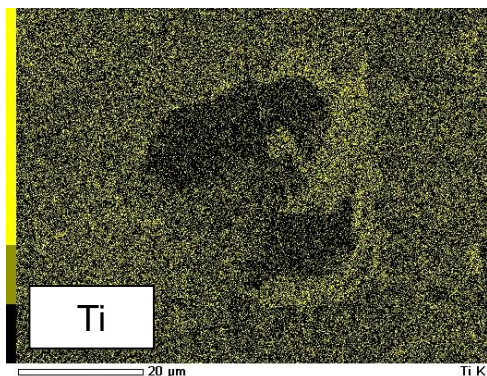
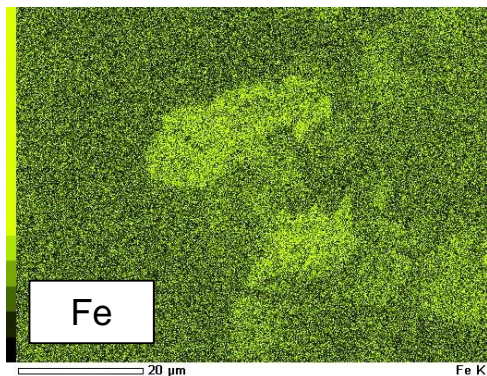
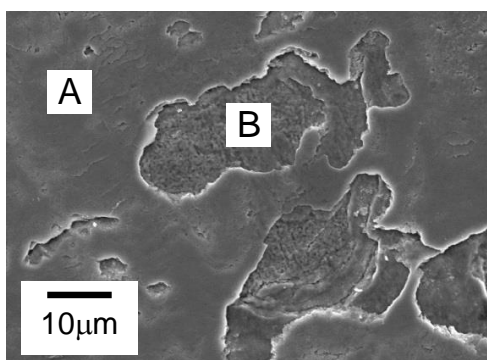


図 4 摩擦摩耗試験においてボールが通過した部分の拡大図と元素分布

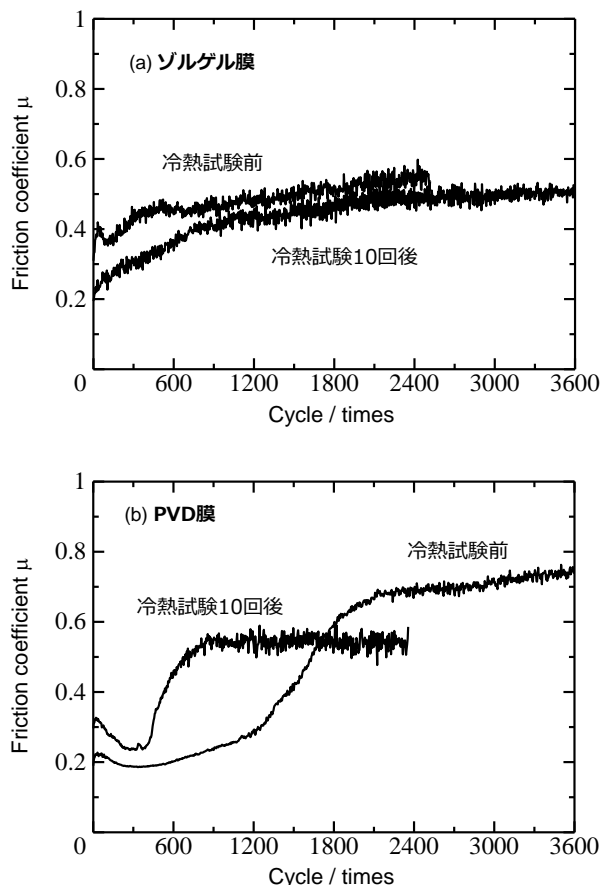


図 5 冷熱衝撃試験前後における摩擦係数の推移

A、B の部分をそれぞれ観察した。これらの部分の元素分析を行うと、A の部分には Ti が多く、B には Fe が多く存在することが明確となった。このことから、ゾルゲル膜で低い摩擦係数を示したのは TiN 膜が残存していたことに起因していると考えられる。試験後の PVD 膜で同様の観察を行ったところ、Ti、Fe の分布に差が見られなかった。このことから、PVD 膜は摩擦係数は増加したが、膜が完全に損失したことはないことがわかった。PVD 法で TiN 膜を作製した場合、基板近傍では密度の低い柱状構造となり、表面近傍は密度の高い微細粒子構造になるという報告がある⁶⁾。今回の試験では、最表面の微細粒子構造が摩耗するまでは低い摩擦係数を示し、柱状構造が現れたことで摩擦係数が増加したのに対し、ゾルゲル膜は全体が微粒子構造であるため低い摩擦係数を保持するサイクル数が大きかったと考えられる。

図 5 (a)、(b)に、それぞれゾルゲル膜 (膜厚: 180nm)、PVD 膜の冷熱衝撃試験前後の摩擦係数測定の結果を示す。ゾルゲル膜では試験前後にお

ける大きな差は確認できなかった。試験後の摩擦係数の方が若干小さな値を示したが、測定箇所による特性のバラつきであると考えられる。これに対し、PVD膜では、試験後において低摩擦を維持する時間が減少した。XRD測定の結果、結晶構造に変化は見られなかったが、膜を構成する粒子の構造に変化が生じたと考えられる。

3-1-3 ダイカスト実証試験

実際の金型にTiNコーティングピンを組み込みでの試験では、 casting 40回目でTiNコーティングピンに顕著な焼き付きが発生したのに対し、未処理のピンはわずかな焼き付きであった。40回 casting 後におけるそれぞれのピンの断面図とEDS分析の結果を図6に示す。未処理の場合は、ピン表面に若干の凹凸が見受けられ、Alの層が観察された。これに対し、TiNをコーティングした場合はピン自体の表面に高さ5mm程度の凹凸があり、その上に付着物が堆積していた。EDS分析の結果、堆積物からFe、Al、Siの信号が検出されたことから、ピンとアルミニウム溶湯との反応物であると推察できる。また、堆積物とピンとの境界面を拡大し

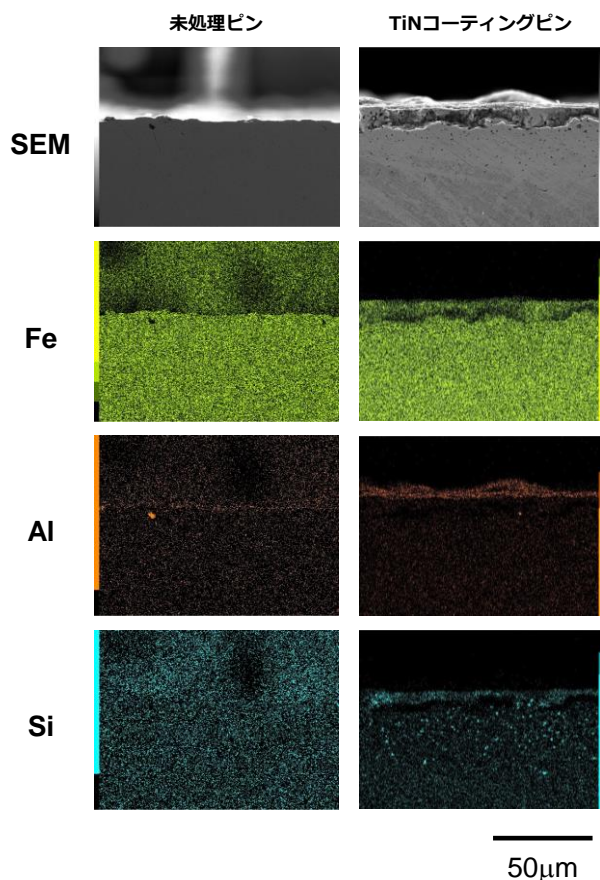


図6 鑄造後のピンの断面図と元素分布

て分析した結果、Tiの信号は検出されなかった。未処理の場合よりもコーティングピンに顕著な焼き付きが発生したのは、窒化処理温度が900°Cと高く、SKD61にサーマルエッチングの効果(凹凸)が発生したため、鑄造の脱型時の摩擦によりTiN膜が剥がれ、溶湯が付着しやすくなったことに関係していると考えられる。

3-2 低温窒化TiN単層膜の評価

3-2-1 結晶構造の評価

SKD61基板にTiO₂膜を作製し、700°Cで2hおよび8h窒化処理を行った膜のXRDを図7に示す。700°Cで2hの窒化ではTiO₂のピーク強度はほとんど変わらずにわずかに窒化物のピークが現れ、8h窒化処理をすると明確なTiNのピークが確認できた。8h窒化後の膜は若干金色を帯びた黒い膜であった。

3-2-2 アルミニウム浸漬試験

TiN(700°Cで窒化)をコーティングしたSKD61基板を溶融アルミニウムに浸漬させ、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8は浸漬前の厚みを100%としたときの変化率を示す。900°Cで2h窒化処理した基板の厚み変化は昨年度の結果であり、浸漬前後で変化がなかった。700°Cで2h窒化処理したコーティング基板では、厚みが約半分まで減少している部分があった。これは窒化が膜全体に進んでおらず、TiO₂が部分的に残存しているため、耐食性が小さかったと考えられる。これに対し、700°Cで8h窒化処理した基板は2hの場合に比べて耐食性を示したことから、窒化条件をさらに検討することで窒化が促進されると考えられる。

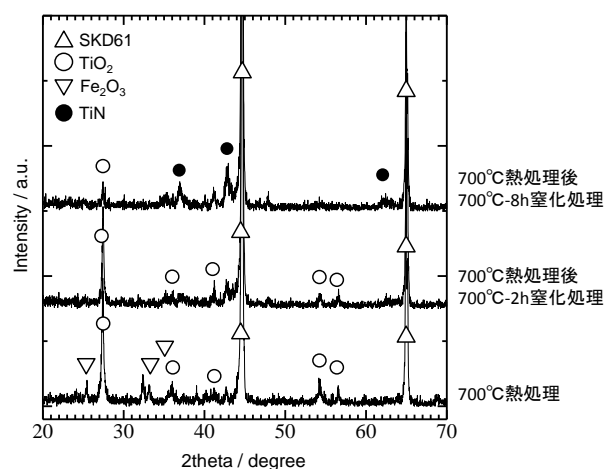


図7 窒化条件を変化させた時のXRD

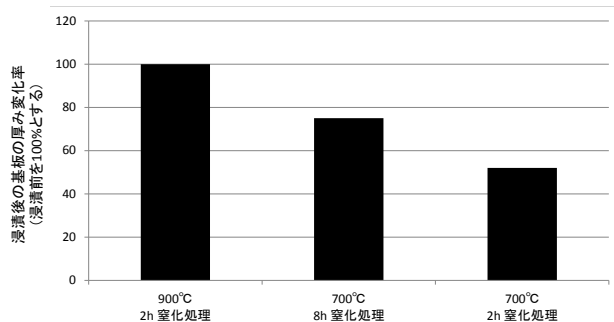


図8 窒化条件と耐食性の関係

3-3 TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜の評価

3-3-1 Y₂Ti₂O₇ 膜の表面状態の評価

図9に Y₂Ti₂O₇ のゾル濃度とコーティング回数を変化させて作製した膜の光学顕微鏡写真を示す。昨年度はゾル濃度を 0.67M として作製した結果、表面にクラックが発生したが、0.50M でも同様の結果となった。ゾル濃度をさらに 0.33M に低下させると、コーティング回数に関わらずクラックが発生した様子は見られなかった。低濃度にするこゝで、1回あたりのコーティングの厚みが小さくなり、これに伴いゲルの乾燥収縮時における上面と下面との差が小さくなることで、クラックが抑制できたと考えられる。コーティング1回で得られる膜厚は 0.67M が 190nm、0.33M が 64nm である。このため、クラックが抑制できる 0.33M においては、膜厚を大きくするためにコーティング回数が増やす必要がある。

3-3-2 TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜の結晶構造の評価

図10にサンプル S1~S4 の窒化処理後の XRD 測定結果を示す。S1、S2、S3 は Fe₃N、Fe₄N、TiN のピークが観測された。TiN 単層膜と同様に 900°C

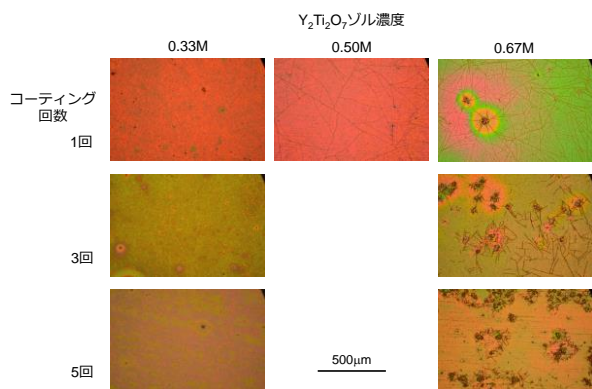


図9 ゾル濃度とコーティング回数による表面状態の変化

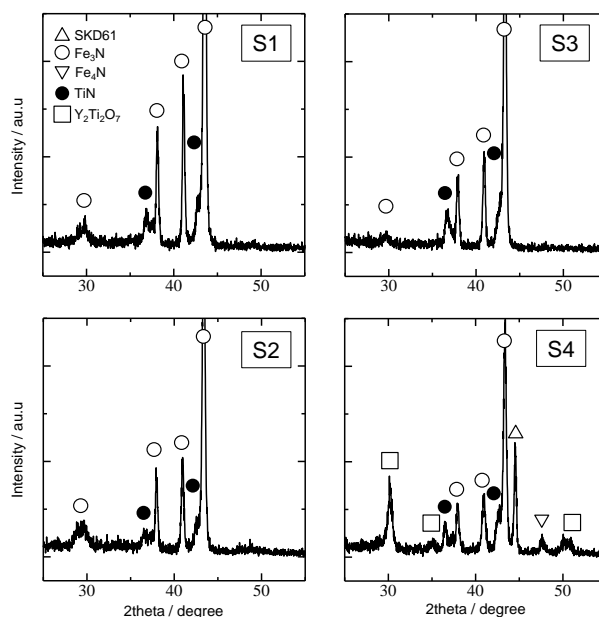


図10 S1~S4 の XRD

の窒化処理によって、TiO₂ が還元窒化され、基板である SKD61 中の Fe も窒化されたと考えられる。しかしながら、Y に起因するピークは確認できなかったことから、膜中にどのように存在しているのかの検証が必要である。S4 はこれらのピークに加え、SKD61、Y₂Ti₂O₇ に起因するピークが観測された。S4 は S1~S4 の中で最も膜厚が大きく、S1~S3 よりも Fe の窒化が進まなかったため、SKD61 のピークが観測されたと推察できるが、Y₂Ti₂O₇ のピークが現れたことに関しては不明である。図11に S5~S8 の XRD 測定結果を示す。いずれのサンプルも SKD61、Fe₃N、TiN、Y₂Ti₂O₇ のピークが観測された。S1~S4 に比べて Fe₃N のピークが極端に減少した。これは Y₂Ti₂O₇ の熱処理温度を 750°C としたことで Y₂Ti₂O₇ が結晶化し、窒化処理に用いた窒素が基材の SKD61 に到達しにくかったことに関係していると考えられる。しかしながら、多層膜においては窒化後に基板の変形が生じた。これは TiN 単層膜の作製工程に比べて熱処理の回数と時間が増えたため、焼きなましの効果が現れ、焼き入れ時の応力が開放されたことが要因と考えられる。本研究では TiN 単層膜、TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜の作製を検討したが、ダイカストにおいては金型の変寸は不良品の発生につながるため、熱処理回数が少ない TiN 単層膜の作製が有効であると考えられる。

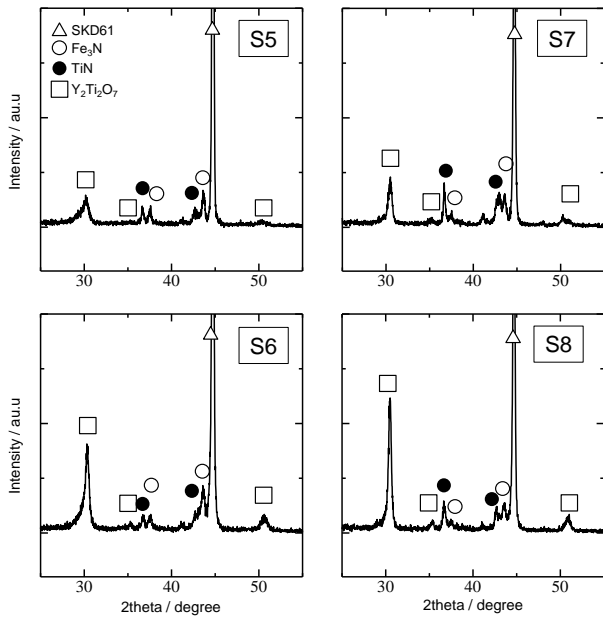


図 1.1 S5~S8 の XRD

4. ま と め

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 単層膜を作製し、PVD 法で作製された膜との特性差を摩擦摩耗試験、冷熱衝撃試験により比較した。この結果、ゾルゲル法で作製した膜は高い耐久性を示した。また、TiN 膜を低温で作製することを検討した結果、昨年度は 900°C だった窒化温度を 700°C まで下げることができた。ゾルゲル法で TiN/Y₂Ti₂O₇ 多層膜を作製したが、基板の変形が生じた。

【参考文献】

- 1) 山田銃一ら、*鑄造工学* 79 (2007) 291
- 2) 若月健ら、*電気製鋼* 85 (2014) 13
- 3) 河田一喜、*素形材* 2 (2008) 11
- 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 TiO₂ 薄膜の成膜と NH₃-H₂ 雰囲気での窒化処理*、岐阜大学工学部卒業論文 (2017)
- 6) 西村ら、*表面技術* 43 (1992) 78

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3報)

立石賢司・尾畑成造

Development of Ceramic Forming Technique Using Ultraviolet Curable Resin (III)

Kenji TATEISHI and Seizo OBATA

セラミックスの三次元積層造形の内、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・積層する方法に着目し、アルミナを分散させたスラリーについて、硬化時における反りの改善や積層造形物の脱脂・焼成についての検討を行った。硬化時における反りについては、樹脂の混合試験により反りを改善できる樹脂を見出した。大気雰囲気中の脱脂では、200°C付近に発熱ピークと重量減少が観測され、この温度域で積層面に沿った亀裂が発生することが分かった。一方、窒素雰囲気中では亀裂の発生が抑制され、比較的良好的な脱脂ができることが分かった。1600°Cで焼成した積層造形物の嵩密度は3.89(3)g/cm³、吸水率は0.03(3)%、曲げ強さは349(54)MPaであり、比較的緻密な焼成体が得られた。

1. 緒言

近年注目を浴びている三次元積層造形技術は型を必要としないため、型の製作工程削減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、特異な機能を有する複雑構造体が得られる。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¹⁻¹⁴⁾も進められている。国内においては、液槽光重合 (Vat photopolymerization) による装置が販売されている他、最近では結合剤噴射 (Binder jetting) や粉末床熔融結合 (Powder bed fusion) での成果が新聞や展示会等でも発表され始めている。

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て研究を進めている。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が得られたが、クラックや歪等の課題が多く残っている¹⁵⁾。平成28年度については、分散剤の検討により、使用できる紫外線硬化樹脂の種類を増加させることに成功し、スラリー中のアルミナ

粉体の高濃度化や見掛け粘度およびチキントロピー性を向上させることができた¹⁶⁾。平成29年度については、硬化時における反りの改善や積層造形物の脱脂・焼成についての検討を行った。

2. 実験方法

硬化時の反りの改善を検討するため、平成28年度に報告したモノマーDに対して表1に示す物性のモノマーE、F、G、Hの4種を混合した樹脂を調整した。重合開始剤を加えた後、光造形装置 (ムトーエンジニアリング製ML-48) を用いて45×25×0.5mmの試験体を積層ピッチ25μmで作製した。本装置による積層造形方法の概略を図1に示す。初めに、スラリーを満たしたバット中に金属プレートを透明フィルムとの隙間が積層ピッチに一致するように降下する。次に、下面から透明フィルムを通して紫外線を照射し、金属プレートに造形物を密着させる。その後、金属プレートを積層ピッチ分上昇させ2層目を造形する。この操作を繰り返して積層造形物を作製する。反りの評価は、図2に示すように25mmの辺の1/2の場所にガラスの重りを置き、下面からの高さで評価した。

脱脂および焼成体の評価には40vol%のアルミナスラリーを用いた。スラリーの調整は、ポリブ

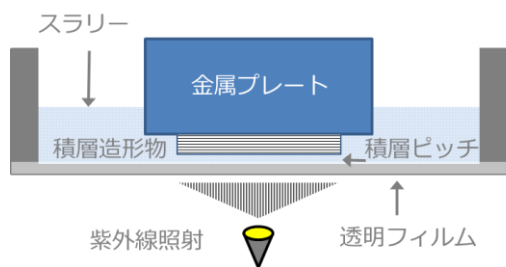


図1 積層造形方法の概略図



図2 反りの評価方法

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、ボールミリングにより行った。積層造形は重合開始剤を加えた後、ML-48 を用いて $50 \times 10 \times 5\text{mm}^3$ の積層造形物を $25 \mu\text{m}$ ピッチで作製した。脱脂条件を検討するため、TG-DTA を用い積層造形物の熱的特性を調べた。焼成体の評価は、嵩密度、見掛け密度、吸水率、曲げ強さ、電子顕微鏡観察により評価した。曲げ強さは積層造形方向に対して図3に示す方向に荷重を加えて測定し、その破断面の電子顕微鏡観察を行った。

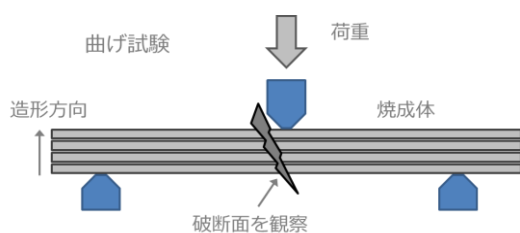


図3 曲げ試験の荷重方向

3. 結果および考察

表1に示すとおり、平成28年度の結果では、モノマーDを用いたアルミナスラリーの見掛け粘度およびチキソトロピー性が最も良いことが分かっている。しかしながら、モノマーDは硬化時の反りが大きい。そこで、モノマーDに種々の樹脂を混合することで反りの改善を試みた。これまでの実験より、モノマーDにモノマーA、BまたはC

を混合した場合、脱脂時に形状を保持できず、積層造形物が著しく変形してしまうことが分かっている。一方、モノマーEは脱脂時に形状を保持できる。そこで反りの改善には、モノマーEと新たに選定したアクリル系モノマーF、G、H(いずれも脱脂時に形状を保持できる)を用いた。初めに、モノマーDに対しEの混合量を40~100mass%で変化させた混合樹脂について、反りの評価を行った。結果を表2に示す。反り量は、混合量が増加するに従って減少した。また $25 \mu\text{m}$ の積層ピッチあたりの紫外線照射時間を10秒から40秒の間で変化させたが、反り量に照射時間の依存性は観測されなかった。次にモノマーFからHを40mass%混合したものについて反り量を評価した結果、表3に示すとおりモノマーFが最も反りが改善することが分かった。アルミナ含有量を40vol%、モノマーDに対しEまたはFを20mass%とした混合樹脂でスラリーを作製し、積層造形したものを図4に示す。モノマーEに比べ、モノマーFの反りが大幅に改善できることが分かった。

表1 見掛け粘度のずり速度依存性 (アルミナ濃度 20vol%)

モノマー種	見掛け粘度 (mPa・s、25°C)		
	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
モノマーF	101.0	87.9	88.9
モノマーG	190.5	175.6	178.5
モノマーH	1000	1000	1000

表2 混合量および1層あたりの紫外線照射時間が反り量に与える影響

混合量* (mass%)	10s (mm)	20s (mm)	30s (mm)	40s (mm)
40	4.5	4.5	4.5	4.5
60	1.5	1.5	1.5	1.5
80	0.5	0.5	0.5	0.5
100	0.0	0.0	0.0	0.0

※モノマーDに対するモノマーEの混合量

表3 混合モノマーの違いが反り量に与える影響

混合樹脂	反り (mm)
モノマーE	4.5
モノマーF	1.0
モノマーG	2.0
モノマーH	1.5

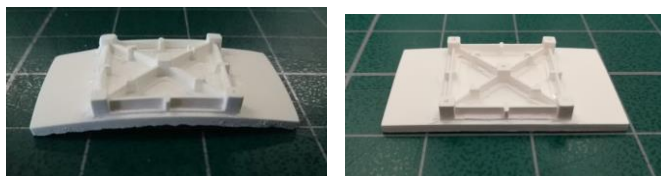


図4 混合樹脂が成形体の反り量に与える影響 (左:モノマーEを混合、右:モノマーFを混合)

脱脂工程における硬化した樹脂の熱特性を調べるため、窒素および大気雰囲気中で 10°C/min の等速加熱にて TG-DTA 測定を行った。測定サンプルは図4(右)と同一組成である。結果を図5に示す。TG 曲線からは、何れの雰囲気でも 400°C 付近までの急激な質量減少と、それに続く 650°C 付近までの比較的緩やかな質量減少が起こることが分かった。また 650°C での重量減は 28.2mass% (アルミナ濃度換算で 38.9vol%) であり、この温度でほぼ樹脂成分は消失していることが分かった。大気雰囲気中では 200°C 付近に発熱ピークが観測され、重量減少が始まる。目視により試料を観察したところ、この温度域で積層面に沿った亀裂が発生していた。一方、窒素雰囲気中では積層面に沿った亀裂は大幅に改善しており、窒素雰囲気での脱脂が効果的であることが分かった。窒素雰囲気中で得られた質量減少 (%) を時間 (min) で微分した値を図6に示す。等速加熱した場合、質量減少速度は、測定開始から 32.8 分後(390°C)に極小値の -3.4%/min となった。これは等速加熱で脱脂した場合、除去速度に大きなムラが発生することを示している。脱脂工程において、試料からの樹脂の除去速度を一定にし、発生ガスを均一に逃散させることが良好な脱脂体を得る条件と考えられる。従って、図6において観測された極小ピークを平滑化する必要がある。そこで質量減少を等速 (0.05%/min) に制御した TG 測定¹⁷⁾を行った。結果を図7に示す。その結果、均一な質量減少を実現するためには、①室温~276°C、②276°C~365°C、③365°C~512°C、④512°C以上の各温度帯で昇温速

度を制御すれば良いことが分かった。

焼成体は、650°Cで脱脂を行った後、大気雰囲気にて 1600°Cで焼成した。得られた焼成体の物性を表4に示す。嵩密度は 3.89(3)g/cm³ (相対密度 97.4(8)%)、吸水率はほぼゼロ%と比較的緻密な焼成体を得られた。積層造形時の積層ピッチは 25 μm であり、スラリー濃度からの収縮を考慮すると、層間隔は 18.2 μm となる。図8に曲げ強さを測定した際の破断面の SEM 写真を示す。破断面には 18 μm 間隔の層構造が観測されており、造形方向については、スラリー濃度のとおり収縮することが分かった。また層構造が観測されることから、積層界面付近の微構造には何らかの違いがあると考えられた。

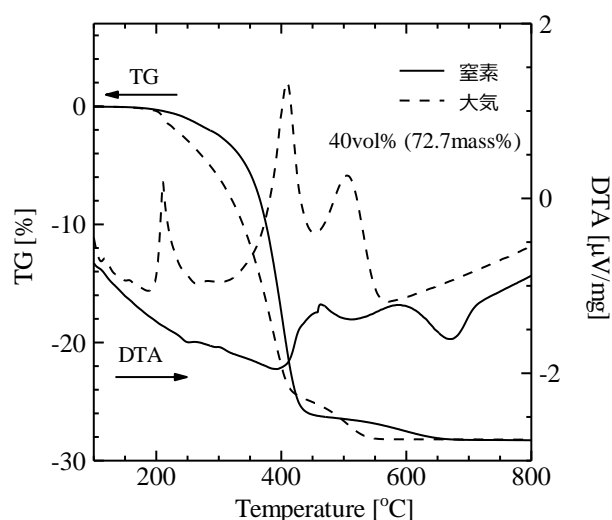


図5 アルミナスラリー硬化物の TG-DTA 曲線

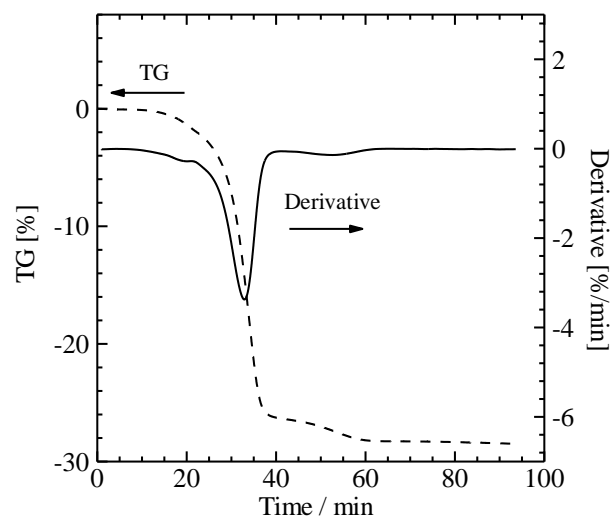


図6 脱脂速度の時間依存性

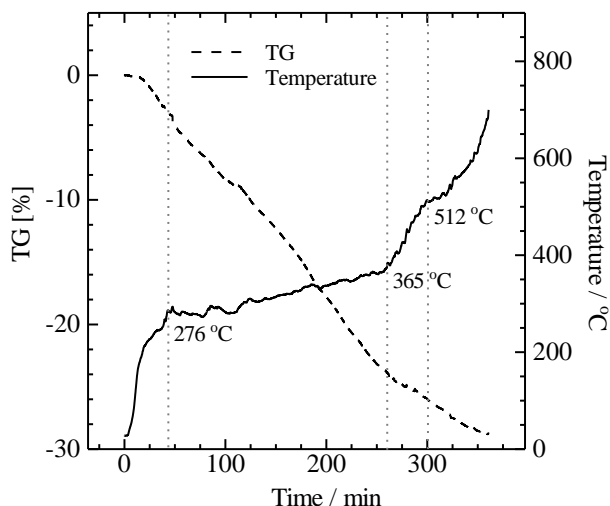


図7 質量減少を等速制御した TG 測定の結果

表4 焼成体の各物性値 (サンプル数 10)

項目	物性値
嵩密度	3.89(3) g/cm ³
見掛け密度	3.89(3) g/cm ³
吸水率	0.03(3) %
曲げ強さ	349(52) MPa

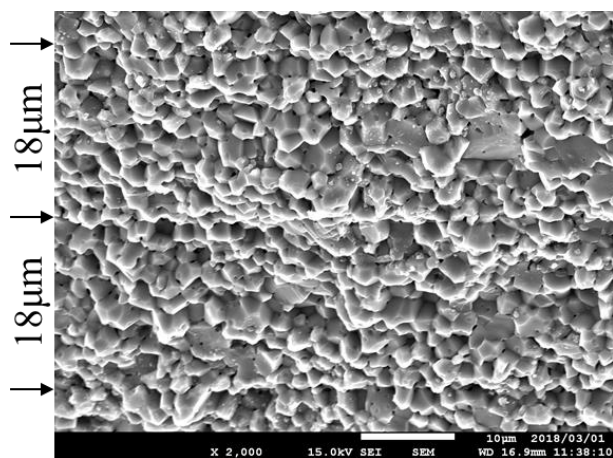


図8 破断面の電子顕微鏡写真

4. まとめ

紫外線硬化樹脂中にアルミナを分散させたスラリーについて、硬化時における反りの改善や積層造形物の脱脂・焼成技術についての検討を行った。

硬化時における反りについては、反りを改善できる樹脂を見出した。脱脂工程については、大気および窒素雰囲気下での熱特性を把握することで、亀裂等が発生しない脱脂条件を見出した。焼成体の嵩密度は 3.89(3)g/cm³、吸水率は 0.03(3)% と比較

的緻密な焼成体が得られた。

【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. Chapat: "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) 大司達樹: "セラミックス 3D 造形技術", *セラミックス*, **52**, No.10, 683-686 (2017)
- 7) 木村禎一, 三浦秀士, 後藤孝: "レーザーを用いたセラミックス直接造形技術の開発", *セラミックス*, **52**, No.10, 692-695 (2017)
- 8) 桐原聡秀: "微粒子ペーストを用いた造形と溶射", *セラミックス*, **52**, No.10, 696-699 (2017)
- 9) 近藤直樹, 堀田幹則, 嶋村彰紘, 大司達樹: "セラミックス粉末積層造形技術の開発", *セラミックス*, **52**, No.10, 700-702 (2017)
- 10) 川原彰広: "3D 積層造形によるセラミックコアの作製技術開発", *セラミックス*, **52**, No.10, 707-709 (2017)
- 11) 佐藤洋介, 藤裕輔: "スラリー積層造形法およびハイブリットエアロゾルデポジション法によるセラミックフィルターの開発", *セラミックス*, **52**, No.10, 710-712 (2017)
- 12) 佐藤元彦, 大塚淳: "スラリー積層造形技術によるカスタムメイド人口骨の開発", *セラミックス*, **52**, No.10, 713-715 (2017)
- 13) 安藤正美, 井出貴之, 時園岳朗: "粉末積層造形法による半導体製造装置用セラミックス部材の開発", *セラミックス*, **52**, No.10, 716-718 (2017)
- 14) 内田貴光: "粉末積層法によるセラミックスの新規成形技術の開発" あいち産業科学技術

総合センター研究報告, 42-45 (2017)

- 15) 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)
- 16) 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 (第2報)”

岐阜県セラミックス研究所研究報告, 6-8 (2017)

- 17) 有井忠: ”熱分析法によるセラミックス脱バインダの最適条件の検討” セラミックス, 52, No.1, 4-8 (2018)

ローラーマシン用練土における成形能の測定 (第3報)

水野正敏・篠田安弘*・加藤弘二

Study on the Evaluation Method for Formability of Tableware Dough Used for Roller-Head Machine (III)

Masatoshi MIZUNO, Yasuhiro SHINODA* and Koji KATO

飲食器のローラーマシン用坯土3種類について種々な含水率の練土を調製し、練土の一軸圧縮試験を行った。流動性を降伏点、保形性を応力-変位曲線の傾き(初期)から検討した結果、どちらも含水率によって大きく変化するが、本実験に用いた坯土においては練土が示す降伏点と傾きの間には一次の相関があることがわかった。また、圧縮試験とペッファールコルン法の落錘試験による「のび」の評価においては、等価な結果が得られることが確認された。

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¹⁾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、②成形した後の形態を保つ能力、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。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。

平成27、28年度は複数の飲食器メーカーから提供されたローラーマシン用練土について、試験が比較的容易であるペッファールコルン法に準じた落錘試験により、成形能の「のび」について評価し

た。その結果、落錘試験における試験体寸法を、ペッファールコルン法の基準であるφ33mm×H40mmからφ17mm×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²⁾。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を示した³⁾。

ロクロ成形などの可塑成形法では、練土は低応力で変形し(流動性:のび)、成形終了後は形状を維持する(保形性:腰)ことが重要となる。この二つの性質は相反するものであるが、流動性は変形中の、保形性は変形開始時の性質に関係するため、両者の性質を分けて評価することが行われている。伴野ら⁴⁾は原蛙目粘土、区山木節粘土、ジョージアカオリンなどのカオリン質粘土について、練土の成形中の挙動が塑性的であれば成形中の練土内の応力は降伏点の影響を受け、降伏点の比較から流動性を評価できることを報告している。また、川合ら⁵⁾は、練土の圧縮試験から得られる応力-ひずみ曲線における変形初期の曲線の傾きが粘土の保形性を表すことを報告している。

そこで本年度は、ローラーマシン用練土について一軸圧縮試験を行い、上記の評価方法をもとに練土の流動性を降伏点、保形性を応力変位曲線の傾き(初期)から検討した。

2. 実験方法

圧縮試験には、ローラーマシン用坯土3種類(以下、D①、D②、D③と記す)を用いた。水分調整

* 岐阜県商工労働部航空宇宙産業課

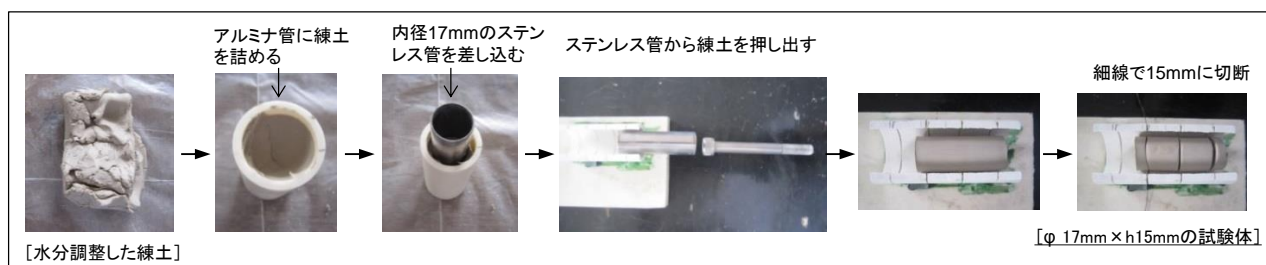


図1 試験体の作製手順

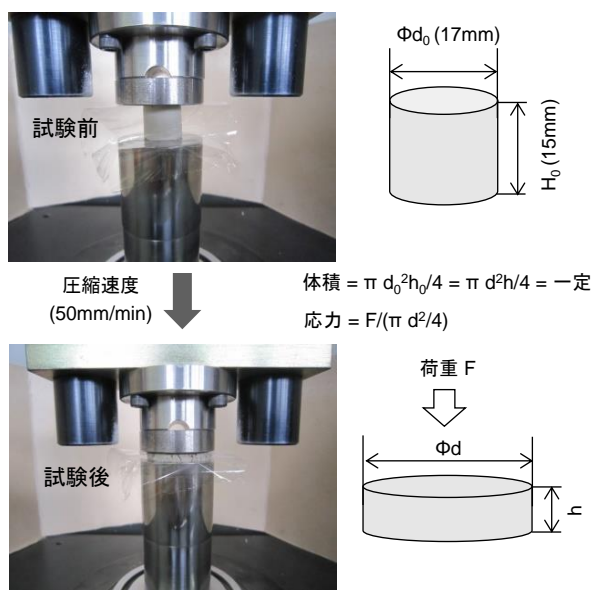


図2 圧縮試験前後の試験体の状態

によって得られた様々な含水率の練土について、図1の手順によりφ17mm×H15mmの円柱状試験体を作製した。一軸圧縮試験にはAuto com C型万能試験機((株)ティー・エス・イー製)を用いた。圧縮試験は伴野ら^{4,6)}と同程度の圧縮速度(50mm/min)で、初期の高さの約20%(15mm→約3mm)になるまで圧縮し、変形抵抗として生じた荷重値を測定した。図2に圧縮試験前後の試験体の状態を示す。応力には圧縮試験中の試験体密度(体積)が一定で、円柱形状を維持するものと仮定し、各測定点での円柱断面積を求め、そのときの荷重値をその面積で割った値を使用した。練土の含水率は試験終了後の圧縮試験体を110℃で乾燥し、そのときの重量減少から求めた。

また、圧縮試験に用いた坏土-D①、D②、D③について、含水率を種々変化させた同様な試験体を作製し、ペッファーコロン法による落錘試験を行った。

3. 結果及び考察

図3(a)は坏土-D①、(b)はD②における種々な含水率をもつ練土の応力-変位曲線である。各2回の測定を行っており、それぞれ実線と破線で示した。なお、図中の数値は含水率(%)である。図から同一坏土の場合、含水率が小さい練土ほど応力が大きく、わずかな水分が練土の変形特性に大きく影響することが分かる。応力は変位の増加に対して、増加→停滞→増加の曲線を示し、この傾向は含水率が小さくなるほど顕著であった。D①とD②を比べると、D②の方が水分を多く含む練土であるにもかかわらず、大きな応力が生じていることが分かる。図3(C)はD③の応力-変位曲線である。比較のため、D②-1(低含水率の試験体)も示した。D③の応力変位曲線は応力の大きさは異なるが、D①、D②と同様な挙動を示した。

伴野ら^{4,6)}は練土の変形挙動が、塑性材料に対して圧縮板と試験片間に固着現象が起き、円柱試験片を圧縮したときの式、

$$p_m = \{1 + 1/(3 \cdot 3^{1/2})(d/h)\} Y \cdot \cdot (1)$$

(P_m :軸方向の平均面圧、 d :試験片の直径、 h :試験片の高さ、 Y :材料の降伏点)で近似され、応力と試験片のアスペクト比(直径/高さ)とは比例関係を示すこと、この式が成立する場合、直線部の延長とアスペクト比0との交点は降伏点を示し、直線の傾きを降伏点で除した値は $1/(3 \cdot 3^{1/2})$ となる、としてこれを用いた解析を行っている。この解析では圧縮後半の良好な直線、例えばφ20mm×H10mmの試験体でアスペクト比5以降、φ33mm×H10mmでアスペクト比8以降の近似直線を使って降伏点を求めている。本実験においても、応力-アスペクト比の関係から降伏点を求めた。図4は図3の応力-変位曲線を応力-アスペクト比曲線に変換したものである。しかし図4からわかるように、いずれの曲線も応力が急激な増加から緩やか増加に転じた後の部分において、応力の増

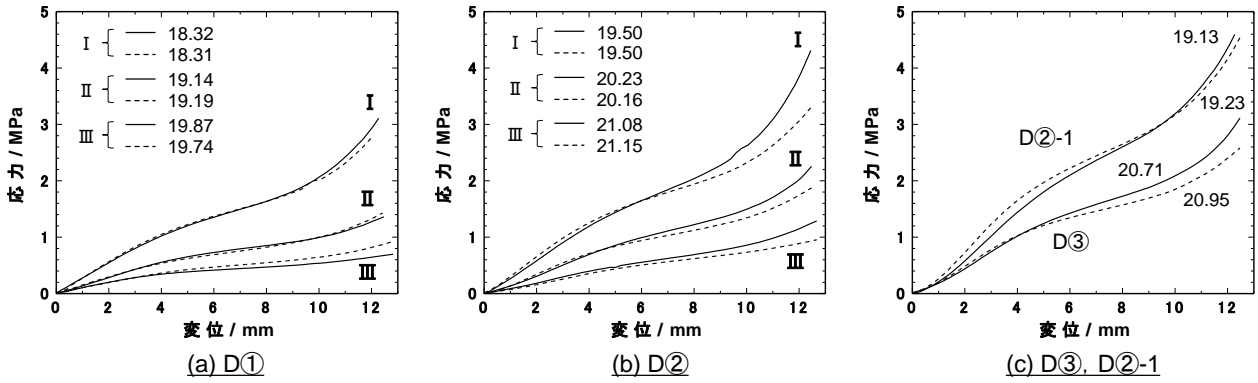


図3 練土の応力-変位曲線

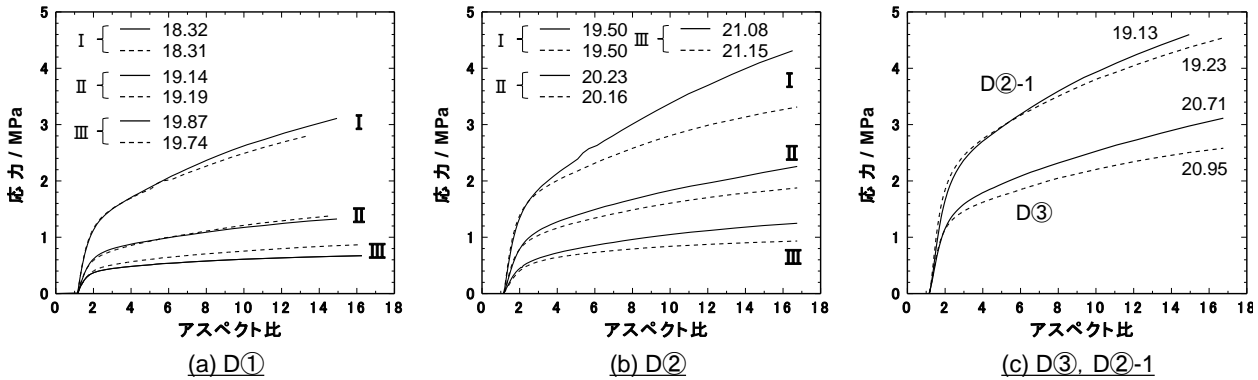


図4 練土の応力-アスペクト比曲線

加は一次的でなく二次的である。そのため、アスペクト比を範囲-1(アスペクト比3~7)、範囲-2(4~10)に分けて、この範囲における近似直線から降伏点と傾きを求めた。(1)式が成立する場合、直線の傾きを降伏点で除した値は $1/(3 \cdot 3^{1/2})$ となる。図5は直線の傾き/降伏点を含水率に対してプロットした結果であるが、範囲-1と2におけるほとんどが $1/(3 \cdot 3^{1/2})$ よりも小さい値を示している。伴野らのカオリン質原料を用いた実験では、傾き/降伏点はどの粘土においても $1/(3 \cdot 3^{1/2})$ 近傍にプロットされている。本実験における傾き/降伏点が小さく

なる理由の詳細は不明であるが、伴野らはカオリン質原料の単体を用いているのに対し、本実験の練土は石英や長石などの非可塑性原料を多く(50mass%以上)含む坏土から調製したものであり、その違いが結果に現われた可能性がある。なお、本実験の降伏点として、 $1/(3 \cdot 3^{1/2})$ の値からかなり小さいが、範囲-1の近似直線から得られた値を用いることにした。

図6はD①および②における練土の含水率と降伏点の関係を示したものである。図にはD②の曲線をD①近傍まで移動(含水率を1.5%減)させた曲線も併せて示した。D①、D②ともに高含水率になるほど降伏点が小さくなった。すなわち、「のび」が悪くなっている。また、移動させたD②の曲線とD①の曲線はよい一致を示し、坏土が異なるにもかかわらず、含水率の変化に対する降伏点の変化がほぼ同じであることが興味深い。図7にD①およびD②におけるペッフアーコルン法による落錘試験結果を示す。ここでも、D②の直線をD①近傍まで移動させた直線を併せて示した。この図でも、移動させたD②の直線とD①とがかなり一致することから、含水率の変化に対する変形体面

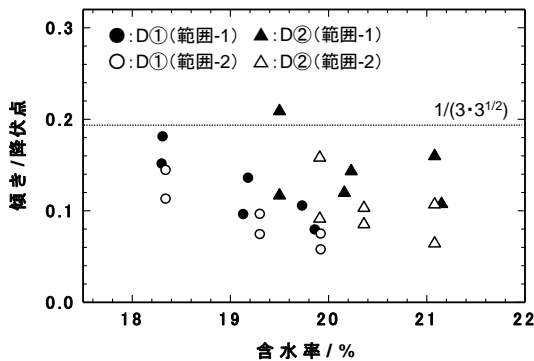


図5 応力-アスペクト比曲線から求めた傾き/降伏点

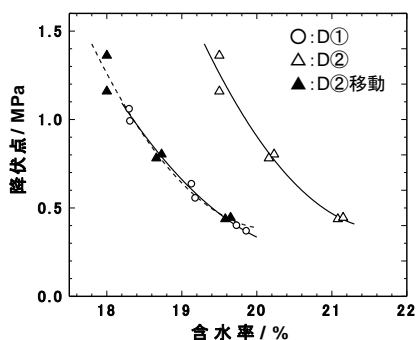


図6 応力-アスペクト比曲線から求めた降伏点と含水率の関係

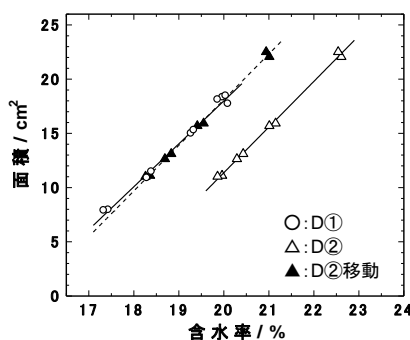


図7 落錘試験における変形体面積と含水率の関係

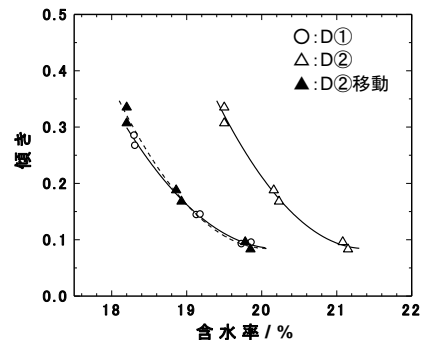


図8 応力-変位曲線の傾きと含水率の関係

積の変化は、降伏点の場合と同様に両者でほぼ同じであると言える。このことは、一軸圧縮試験とペッカーコルン法の落錘試験とでは試験方法が異なるが、降伏点と変形体面積による「のび」の評価に対して、等価な結果が得られることを示している。

練土は降伏点をを超えた後は塑性的に変形することから、降伏点が小さければ変形に必要な力は小さくなり、容易に変形する。しかし、高含水率になるほど成形後の形状維持が困難になるため、降伏点の評価だけでなく形状維持(保形性)についても考慮する必要がある。保形性については、練土の圧縮試験から得られる応力-ひずみ曲線の初期の傾きが練土の保形性を示すとする川合ら⁵⁾の報告をもとにして、検討を行った。初期の傾きは図3の応力-変位曲線から求めた。図8にD①およびD②における傾きと含水率の関係を示す。図にはD②の曲線をD①近傍まで移動させた曲線も併せて示した。D①およびD②いずれも含水率の増加にともない傾きが小さくなった。すなわち、保形

性が低下した。含水率の変化に対する傾きの変化は、降伏点と同様にD①とD②でほぼ同じであった。以上のことから、D①とD②とでは流動性と保形性を発現させるための含水率は異なるが、両練土ともに水分変化に対する挙動はほぼ同じであることが分かった。

次に、含水率の影響を除くために、応力-変位曲線から求めた傾きと降伏点の関係について調べた。図9に応力-変位曲線の傾きと降伏点の関係を示す。D①、D②、D②-1、D③の練土のすべてがほぼ同一直線上にプロットされ、3種類の坏土においては練土が示す傾きと降伏点の間には一次の相関があることがわかった。この直線が意味するところは、傾き(腰)と降伏点(のび)のバランスを表していると考えられる。練土の腰とのびは相反する特性であり、両者の妥協点をこの直線は指し示しているものと思われる。坏土-D①、D②、D③は現在ローラーマシン成形用坏土として使用されている、つまり普通に成形されているものであり、また製土メーカーが長年蓄積した技術データに基づき製造しているものである。すなわち、長年の経験にもとづいて同じような練土特性をもつ坏土が作られているということである。

本研究の一軸圧縮試験では3種類の坏土に対する測定にとどまったが、今後さらに多くのローラーマシン用練土の圧縮試験を行い、美濃焼における傾き(腰)と降伏点(のび)の関係の基準範囲を把握する予定である。これによって、代替原料を用いた坏土が美濃焼の基準範囲内であるのか、あるいは外れているのかが明確になるとともに、その改良すべき方向性も指し示されるものと考えられる。

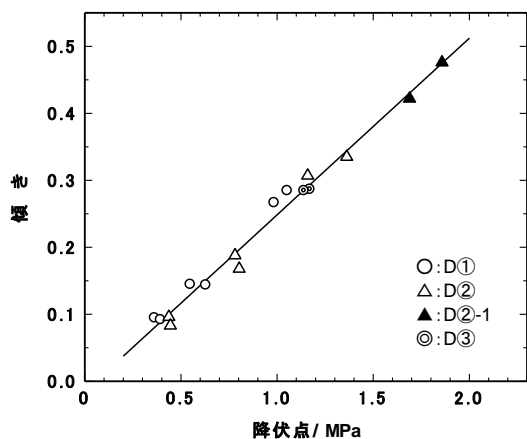


図9 応力-変位曲線の傾きと降伏点の関係

4. ま と め

飲食器のローラーマシン用坏土3種類について、種々な含水率をもつ練土を調製し、その一軸圧縮試験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

練土の降伏点および応力-変位曲線の傾き(初期)どちらも、練土の含水率によって大きく変化した。また、本実験に用いた3種類練土においては、練土が示す降伏点と傾きの間には一次の相関があることがわかった。

圧縮試験とペッフアーコルンの落錘試験による練土の評価において、「のび」に関して等価な結果が得られることが示された。

【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)水野正敏ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, 9-11 (20117)
- 4)伴野巧ら, J. Ceram. Soc. Japan, 105, 1131-1135 (1997)
- 5)河合秀治ら, J. Ceram. Soc. Japan, 107, 54-59 (1999)
- 6)伴野巧ら, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 1147-1150 (1996)

未利用粘土の活用可能性調査

加藤弘二・水野正敏

Feasibility Study on Unutilized Pottery Clay

Koji KATO and Masatoshi MIZUNO

愛知県瀬戸地域に埋蔵されている未利用粘土「青サバ」の陶磁器原料資源としての活用可能性を探るため、青サバおよびそれを一部使用した青サバ坏土とそれを成形焼成した試作品の特性について評価した。

飲食器に関して、青サバ坏土を用いて成形した試作品の物理的な特性は、並土坏土を用いたものと同等であった。しかし、青サバ水簸からの脱鉄処理した青サバ粘土は、並土粘土のレベルまで Fe_2O_3 の含有量を下げるには至らなかった。また、今回試作された飲食器用青サバ坏土は、並土坏土と比較し平均粒径が大きかったこと、カオリン鉱物量が多く、長石分が少なかったことから乾燥及び焼成後の吸水率、収縮率、かさ密度に違いが生じたが、原料の配合割合、粉碎時間の調整により並土坏土と同程度の特性を見出すことは可能と考えられる。

一方、タイル原料に関しては、試作品の諸特性が従来の並土タイルと同等であり、成形時の課題もないことから、実用化が可能であることが確認できた。

1. 緒言

美濃焼業界の発展は、岐阜県東濃地域および愛知県瀬戸地域において豊富に産出される良質な蛙目粘土、木節粘土の存在により支えられてきた。しかしながら近年、鉱山を取り巻く環境の変化などから主要粘土鉱山の閉山が相次ぎ、粘土鉱山は年々減少傾向にある。また、環境・経済面などから新規粘土鉱山の開発は難しく、将来の粘土原料の安定供給に懸念が生じている。

このような中、地域の窯業原料関係事業者である岐阜県窯業原料協同組合、愛知県陶磁器工業協同組合、愛知県珪砂鉱業協同組合、合資会社丸藤鉱山、および産業技術総合研究所(鉱物資源グループ)によって、平成27年9月から2年間にわたり「未利用資源の窯業原料化に関する研究」¹⁾が実施された。この研究では、瀬戸地域の粘土鉱山において粘土層・珪砂層の下位に存在し、従来は利用されてこなかった「青砂婆(サバ)」の脱鉄処理を中心に陶磁器への利用に向けた検討がなされた。

本研究では上記研究の成果を踏まえ、岐阜県窯業原料組合および岐阜県陶磁器工業協同組合連合会と共同して、青サバ粘土の特性およびそれを一部原料として使用した飲食器用坏土・タイル用原料の特性とそれらを用いた試作品の物理特性を評価した。

2. 実験方法

2-1 青サバ粘土の特性調査

試験に供した試料は、文献1)の成果を活用し、青サバ原鉱を水簸して得た①青サバ水簸、①を脱鉄処理(磁選機使用)し、その時に回収した②磁選カス、カスを取り除いた③青サバ粘土の3種類を用いた。試料の化学組成(定量)を蛍光X線分析装置 ZSX100e(株リガク製)、鉱物の同定をX線回折装置 ULTIMA IV(株リガク製)により行った。なお、比較のため、代表的な粘土である本山木節粘土(水簸物)および原蛙目粘土(水簸物)についても同様の測定を行った。

2-2 青サバ粘土を使用した坏土の特性調査

試験用坏土として、飲食器製土企業が青サバ粘土を使用し試作した機械ロクロ用および鑄込み用坏土を用いた。なお、機械ロクロ用坏土には凝集効果を高めるために苦汁が添加されている。

2-2-1 練土およびスラリーの特性調査

機械ロクロ用坏土については、種々な含水率の練土に対してペッフアーコルン法に準じた落錘試験^{2,3)}を行い、試験後の変形体面積を求めた。また、各練土の硬度を粘土硬度計(日本ガイシ(株)製)により測定した。現在美濃焼で使われている並土坏土についても同様な試験を行い、青サバ坏土と比較した。

鑄込み用坯土では、スラリー特性を把握するために分散剤などの添加量を変化させたスラリーを調製し、付着量試験にて評価した。具体的には、スラリー中にφ15.5mmの試験管を50mmの深さまで差し込み、それを引き上げた後、流れ落ちるスラリーを除去するため2分間保持した。その後、試験管に付着したスラリーの重量を測定し、付着量の多少によってスラリーの粘度を評価した。

2-2-2 成形体および焼成体の特性評価

鑄込み用青サバ坯土を用いて、スラリー固体濃度71.6mass%、分散剤(SN ディスパーサント5040：サンノプロ(株)製)添加量0.6mass%のスラリーを調製し、固形鑄込み成形により100×50×5mmの成形体を作製した。並土坯土についても、スラリー固体濃度74.9mass%、分散剤(5040)添加量0.3mass%のスラリーから同形寸法の成形体を作製した。成形体の乾燥収縮率(幅方向)およびかさ密度(寸法より算出)を測定し、両者の特性を比較した。

成形体を電気炉により、酸化雰囲気にて100℃/hで昇温し、所定温度で1時間保持する条件で行った。また、設定温度1320℃での還元焼成も行った。焼成体の吸水率を真空脱気法、かさ密度をアルキメデス法により測定した。また焼成体を8mm幅に切断し、その試験片を荷重速度5mm/min、スパン30mm、試験片下部にゴム板使用の条件で3点曲げ試験を行った。

2-3 青サバ原鉱を添加したタイル用原料の特性

タイル製土企業が、通常の並土タイル用の調合に対して青サバ原鉱を4mass%添加した顆粒粉を試作した。これを用いて、圧力20MPaで100×50mm寸法のタイルを成形し、成形体を1250℃酸化雰囲気中で焼成した。焼成体の吸水率、焼成収縮率およ

び曲げ強度を測定し、同様にして作製した並土タイルと各種特性を比較した。

3. 結果及び考察

3-1 青サバ粘土の特性調査

表1に①青サバ水簾、②磁選カス、③青サバ粘土、本山木節粘土および原蛙目粘土の化学組成を示す。②磁選カスは、①青サバ水簾に比べて、Fe₂O₃とTiO₂が多く、脱鉄処理の効果が認められる。しかし、脱鉄処理工程を経た③青サバ粘土のFe₂O₃量は本山木節粘土や原蛙目粘土よりも多く、焼成素地の有色化が危惧される。

図1に③青サバ粘土、本山木節粘土および原蛙目粘土のX線回折結果を示す。いずれも主要鉱物はカオリン鉱物(カオリナイト主体)であるが、③青サバ粘土には、他の粘土にはない雲母鉱物及び長石が存在する。また、石英のピークは他の粘土よりも高い。さらにカオリン鉱物のピーク強度は配向の影響を受けない20°近傍の強度と、表1の化学組成から、③青サバ粘土に含有されるカオリン鉱物は比較用の2つの粘土に比べて少なく、青サバ粘土を使う場合にはこれを加味した素地調合が必要となる。

3-2 青サバ粘土を使用した坯土の特性調査

本実験に用いた青サバ坯土および並土坯土の化学組成を表2に示す。並土坯土に比べて青サバ坯土は、使用した青サバ粘土に由来して、Fe₂O₃の含有量が多い特徴がある。表3は化学組成から求めた(ノルム計算)青サバ坯土および並土坯土の鉱物組成である。なお、雲母鉱物及びカリ長石に含まれるK₂O量の振り分けができないため、雲母鉱物の含有量を5%または10%と仮定して、他の鉱物量を算出した。表3から、青サバ坯土は並土坯

表1 青サバ、本山木節粘土および原蛙目粘土の化学組成 (mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
①青サバ水簾	52.6	29.6	2.27	0.69	0.09	0.36	1.99	0.12	10.34
②磁選カス	41.3	27.4	9.33	5.50	0.40	0.89	1.75	0.02	10.39
③青サバ粘土	58.1	25.6	1.74	0.48	0.09	0.26	2.70	0.20	8.54
本山木節粘土	47.9	34.1	1.08	0.94	0.19	0.29	0.68	0.16	15.38
原蛙目粘土	48.9	35.2	1.43	0.83	0.23	0.19	0.74	0.12	12.67

表2 青サバ坯土および並土坯土の化学組成 (mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
青サバ坯土	63.3	22.2	1.11	0.39	0.20	0.19	3.33	0.70	6.64
並土坯土	68.5	19.7	0.65	0.29	0.47	0.12	4.05	1.42	4.47

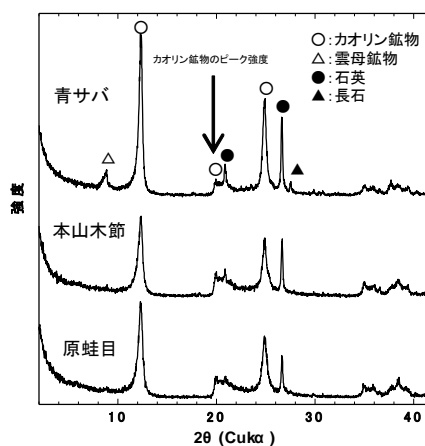


図1 青サバ粘土などのX線回折結果

表3 青サバ坏土および並土坏土の鉱物組成 (mass%)

	カオリン鉱物	正長石	(曹+灰)長石	石英	雲母鉱物	その他	平均粒径
青サバ坏土	40.0	16.2	6.9	27.4	5.0*	2.5	11.1 μ m
	36.7	12.7	6.9	29.0	10.0**	2.5	
並土坏土	30.7	24.0	14.3	29.4		1.2	8.6 μ m

* 雲母鉱物を5%含有と仮定 ** 10%含有と仮定

土に比べてカオリン鉱物が多く、逆に長石が少ない。また、表の右欄にそれぞれの平均粒径を示したが、青サバ坏土は並土坏土と比べて平均粒径が30%ほど大きい。

このような特徴をもつ青サバ坏土の諸特性を並土坏土と比較し、評価した結果を以下に述べる。

3-2-1 練土およびスラリーの特性評価

図2に青サバ坏土および並土坏土における練土の硬度と含水率の関係を示す。硬度を13→7まで減少させるための水分増加量は、青サバ坏土で4.7% (20.7→25.4%)、並土坏土で2.4% (17.9→20.3%)であり、並土坏土に比べ青サバ坏土の方が含水率の変化に対して硬度の減少率(傾き)が小さく、水分に対して鈍感な坏土と言える。同一硬度を維持するための含水率は、例えば硬度11の場合青サバ坏土で22.2%、並土坏土で18.7%の値を示し、青サバ坏土の方が水分を3.5%多く必要とする。

図3に青サバ坏土および並土坏土におけるペツファーコルン法による落錐試験後の変形体面積と含水率の関係を示す。青サバ坏土および並土坏土どちらも、面積と含水率は一次関数で表され、直線の傾きは前者で3.1cm²/%、後者で3.8cm²/%である。含水率の変化に対する面積の変化は、硬度の場合と同様に青サバ坏土の方が緩やかである。硬度11の場合の変形体面積は、青サバ坏土で13.8cm²、並土坏土で11.5cm²であり、青サバ坏土の方が20%大きい値を示し「のび」がよいことがわかる。これは、今回使用した青サバ坏土中のカオリン鉱物量が並土坏土よりも多かったこと(表3)、また青サバ粘土由来の雲母鉱物(図1)を含むことに起因していると考えられる。実際に青サバ坏土を使って、食器をロクロ成形により試作した複数のメーカーからは、「のび」がよいとの意見が出されており、本実験の結果とも一致する。

しかしながら、前述したように同一の硬度の練土を得るためには、青サバ坏土の方が並土坏土より水分を多く必要とするため、成形後の乾燥などの工程管理には並土以上の注意が必要と思われる。

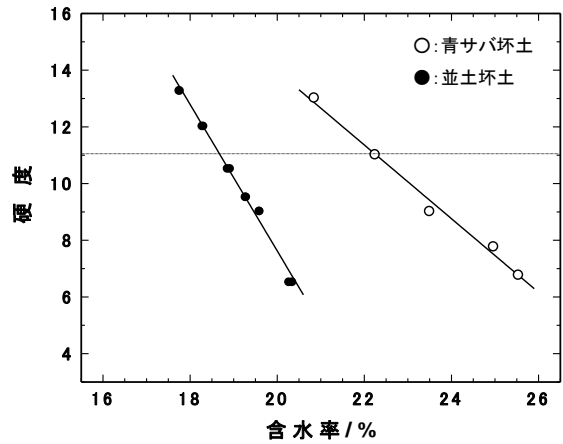


図2 練土の硬度と含水率の関係

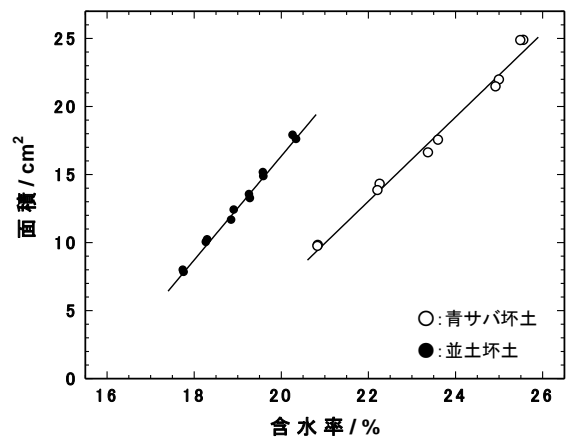


図3 変形体面積と含水率の関係

実際に試作したメーカーから、乾燥キレが生じた意見があったことは、このことが起因していると思われる。

次に、鋳込み成形用スラリーの特性について評価した。通常、鋳込み用スラリーの調整には解膠剤として水ガラス(珪酸ソーダ)が用いられる。鋳込み用青サバ坏土でも実験当初、水ガラスを添加してスラリー調整を行ったが、スラリー固体濃度69mass%に対して水ガラスを0.3~0.6mass%添加しても、良好なスラリーを得ることができなかった。これは、水ガラスは粘土の分散に効果があるが、珪石、長石などの砂分には効果がないため、砂分に効果がある解膠剤に変更した。解膠剤にディスパーサント5040(以下「5040」と呼ぶ。)を用いて、解膠剤添加量とスラリーの粘度(付着量)の関係について調べた(図4)。この時の固体濃度は71mass%であり、スラリーを攪拌してから1分および30分静置した後に試験管を差し込む操作を行った。また、夏場の暑い時期と冬場の寒い時

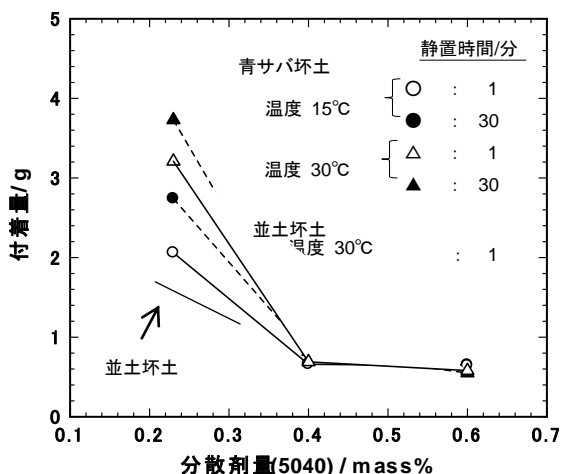


図4 解膠剤添加によるスラリーの付着量の変化

期では、スラリーの水分量、解膠剤量を変化させることから、スラリー温度 15°C、30°C と変化させて、その影響を評価した。いずれの測定条件においても、5040 を 0.4 mass% 添加した時に付着量の急激な減少が起こり、粘度は小さくなった。

0.6mass% の場合、静置時間とスラリー温度を変化させても付着量はほぼ同じであり、スラリーが最も安定した状態にあることがわかる。成形体密度の測定など他の特性評価においても 0.6 mass% 添加の結果が最もよく、青サバ坏土の分散のよいスラリーを調整できた。

3-2-2 成形体および焼成体の特性調査

成形体の乾燥収縮率は青サバ坏土で 3.5%、並土坏土で 1.6% であり、青サバ坏土の方が約 2% 大きい。このことは、前述したように並土坏土と同様の乾燥では切れや変形を起こす恐れがあることを示している。成形体のかさ密度は青サバ坏土で 1.76g/cm³、並土坏土で 1.87g/cm³ であった。

図 5(a) は青サバ坏土および並土坏土の焼成温

度に対する焼成体の吸水率曲線、(b) はかさ密度曲線、(c) は焼成収縮率曲線である。焼成温度は、酸化焼成では 1125°C から 1275°C まで 25°C 刻みで、還元焼成では、1300°C の 1 点のみとした。なお、各測定値はリファサーモ (JFCC 製) の指示温度に対してプロットした。吸水率がほぼ 0 を示す焼成温度 (酸化焼成) は青サバ坏土で 1275°C、並土坏土で 1231°C であった。並土坏土の場合、かさ密度および焼成収縮率はどちらも 1261°C で最高値に達した後減少に転じており、1275°C では過焼気味である。一方、青サバ坏土は両特性ともに 1275°C でも増加傾向を示しており、並土坏土に比べて焼結温度が高いことがわかる。これは表 2 に示したように、青サバ坏土の長石分が並土坏土に比べて少なく、さらに平均粒径が大きいことに因るものと思われる。焼成温度 1311°C の還元焼成体では、青サバおよび並土坏土の焼成収縮率は、それぞれ 8.9%、7.9% であり、乾燥収縮率と合わせると前者は 12.4% 後者は 9.5% となり約 3% の違いが生じる。

図 6 は青サバ坏土および並土坏土を鋳込み成形して得た円筒容器の酸化焼成 (1250°C) 後 (a)、還元焼成 (1250°C) 後 (b) の外観写真である。図中の数字はハンター白色度を示す。青サバ坏土は並土坏土に比べて白色度が低く、坏土に含有される Fe₂O₃ 量 (表 2) の影響が顕著に現れている。

表 4 に青サバ坏土及び並土坏土を用いた試作品の曲げ強度を示す。鋳込み成形品は、成形後焼成した素地を、機械ろくろ試作品は、成形後施釉し、焼成した試作品を用い測定した。

鋳込み試作品、機械ろくろ試作品ともに曲げ強度は同等であった。これにより、青サバ坏土を用いた場合でも、並土坏土と同等の物理的特性を有する製品が製作可能であることが確認できた。

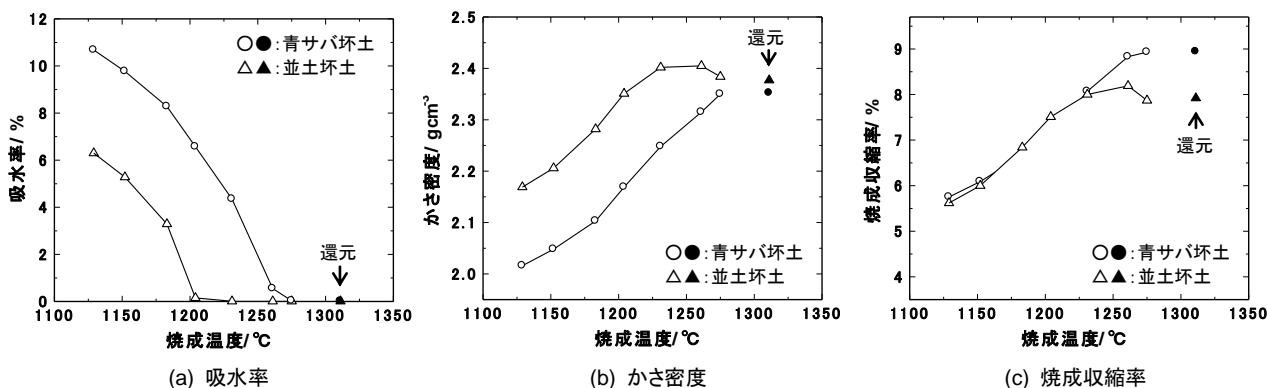


図 5 焼成温度に対する吸水率、かさ密度、焼成収縮率の変化



(a)酸化焼成



(b)還元焼成

図6 青サバ及び並土坏土から作製した円筒容器の焼成形状

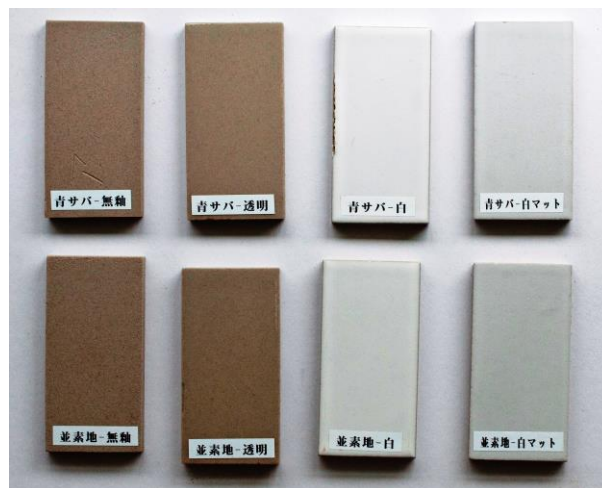


図7 タイルの外観写真

表5 青サバタイルおよび並土タイルの特性

	焼成収縮率(%)	吸水率(%)	曲げ強度(MPa)
青サバタイル	10.2	0.1	41
並土タイル	10.1	0.1	47

表4 青サバ坏土及び並土坏土の曲げ強度 (MPa)

	1275℃酸化	1320℃還元
鑄込み用		
青サバ坏土	65	75
並土坏土	79	70
機械ロクロ用		
青サバ坏土	—	100
並土坏土	—	80-100

3-3 青サバ原鉱を添加したタイル用原料の特性

表5に青サバタイルおよび並土タイルの特性を示す。焼成収縮率および吸水率は、両タイルともにほぼ同じ値を示している。また、青サバタイルの曲げ強度は並土タイルよりも小さいが、通常の磁器タイルの曲げ強度 30~60MPa⁴⁾の範囲内にある。図7は釉薬を施釉後焼成したタイルの外観写真である。青サバタイルは並土タイル同様に変形もなく、また釉面の状態も特に問題はなく良好であった。

これらのことから、青サバ原鉱を4%添加したタイルは、並土タイルとほぼ同等な特性をもち、十分に実用化が可能であることが確認できた。

4. ま と め

「青サバ」の陶磁器原料資源としての活用を目的に、その特性について評価した。

1) 飲食器に関して、青サバ坏土を用いて成形した試作品の物理的な特性は、並土坏土を用いたものと同等であった。しかし、青サバ水簸からの脱鉄処理において、並土粘土のレベルまで Fe₂O₃ の含有量を下げるには至らなかった。

また、試作された飲食器用青サバ坏土は、並土坏土より平均粒径が大きかったこと、カオリン鉱物量が多く、長石分が少なかったことから、乾燥後及び焼成後の収縮率、吸水率、かさ密度に違いが生じた。しかしながら原料の配合割合、粉碎時間の調整により並土坏土と同程度の特性を見出すことは可能と考えられる。

2) タイルに関して、青サバ原鉱を用いたタイルの特性は、従来の並土タイルと同等であり、成形特性も課題がなく、実用化が可能であることが確認できた。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、原料の提供やご助言など様々なご協力を頂きました岐阜県窯業原料協同組合や岐阜県陶磁器工業協同組合連合会の関係各位に謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 岐阜県窯業原料協同組合、愛知県陶磁器工業協同組合他、未利用資源の窯業原料化に向けた共同研究報告書(2017)
- 2) 水野正敏ら、岐阜県セラミックス研究所報告、1-5 (2016)

3)水野正敏ら, 岐阜県セラミックス研究所報告,
9-11 (2017)

4)(社)日本セラミックス協会編, セラミック工学ハ
ンドブック第2編[応用], 746(2002)

セラミックス製品の各種情報を 製品から直接入手するシステムの構築

岩田靖三・渡辺博己*・安達直己

Development of The Information Providing System Based on Potter's Mark on Ceramics Products

Seizo IWATA, Hiroki WATANABE and Naoki ADACHI

作り手である製造業者が使い手である消費者へ製品に関する各種情報を直接発信する手段として、スマートフォンやタブレットなど(以下スマートデバイス)を利用したシステムを構築することを考えた。製品意匠を損なうことなく消費者へ製品の情報提供を可能にする方法として、セラミックス製品の裏印を画像認識して特定の製品情報へ誘導することを目指した。多種多様な裏印を認識するために、畳み込みニューラルネットワーク(以下、CNN)を利用した画像分類による認識方法について検討し、学習させる画像の撮影環境条件が読取時と類似していれば、高い読取精度で裏印画像を分類することが可能であることを確認した。

1. 緒言

近年、スマートデバイスの普及によるインターネット利用者の増加に伴い、消費者の製品の購入形態は大きく変化している。従来、消費者は百貨店やスーパーマーケットなどの実店舗に赴いて実際に商品を目で確認し、手で感触を確かめてから購入する機会が多かった。現在は、インターネットで仕様・性能・価格・購入者評価などの製品に関する情報を入手し、それを頼りに購入する消費者が増加している。インターネットを利用して多くの情報を入手する消費者は、製品に対する見方がより一層厳しくなっており、提供情報の欠落は消費者の購入意欲を減退させる要因となっている。つまり、製品の情報がより詳しく説明されていたり、関連する情報や役に立つ情報が提示されていたりするほど、消費者への訴求力が高まり、消費者の購入意欲は増していく。

セラミックス製品に対しても同様のことが言える。同一シリーズや類似シリーズの買い替えや買い足し時において、充実した製品情報が提示されれば、消費者の購入意欲は増加し、製品の売上向上につながる。しかし、化粧箱の劣化や説明書の紛失など、時間の経過とともに製造業者や製品に

関する情報は分からなくなっていく。また、土産や祝いなど他者からの贈答により手に入れたものでは、購入店舗や製造業者が簡単には判明せず、製品から情報を得ることは困難である。即ち、消費者が情報収集の機会を失った時点で、消費者の購入意欲が低下し、消費行動が阻害される恐れが出てくる。そのため、スマートデバイスを活用して手軽に情報提供を享受できる手段を確立することで、これらの不安要素を払拭することができると考えられる。

過去においては、バーコードやQRコードなどを製品に直接印刷して、製品に関する情報を提供する構想があったが、余分な工程の追加が必要であることと美観を損ねるという欠点があった。本研究では、製品意匠を損なうことなく、製品に関する情報を消費者へ直接提供することができる方法を検討した結果、製品に元々印刷されている裏印を読取ターゲットとし、スマートデバイスに付属するカメラを読取機器として利用することで、裏印の種類を認識させるシステム(以下、情報提供システム)を提案した。このシステムであれば、製造業者は余分な工程を追加したり、製品的美観を損ねたりすることなく消費者へ情報を提供することが可能となる。

* : 岐阜県情報技術研究所

2. システム概要

2-1 情報提供システム

構築する情報提供システムの機能の概要を以下に示す。また、その概略図を図1に示す。

1. スマートデバイスのカメラ機能を用いて、セラミックス製品の裏印を撮影し取得する。
2. 別に撮影された画像と予め取得した裏印画像とのマッチングを図り、マッチング度合いの高い画像に関連付けられた URL を返す。
3. スマートデバイス上でブラウザを起動し、返された URL に対応した Web サイトを表示する。

2-2 裏印画像の取得

スマートデバイス(ASUS 製 Nexus7)を用いて裏印画像を撮影して取得する Android アプリを作成した。撮影する画像は撮影者によって位置や大きさにばらつきが生じるため、図2のようにカメラプレビュー画面の中心に枠を表示することで位置や大きさを一定に揃える工夫を施した。

3. 裏印画像の認識手法の検討

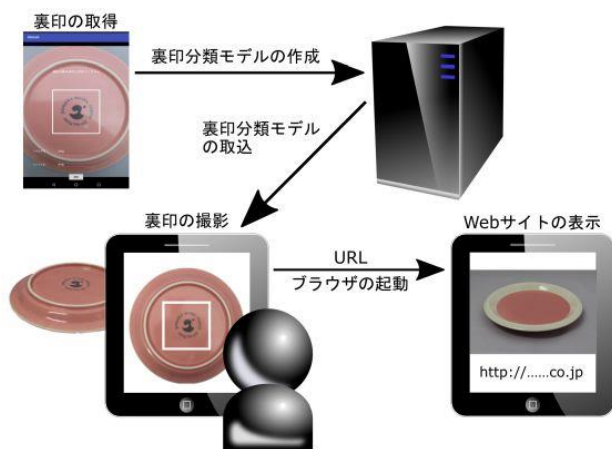


図1 情報提供システムの概略図



図2 裏印取得時のプレビュー画面

3-1 認識手法

機械学習を用いた画像認識分野において、すでに標準的な手法となっている CNN¹⁾を用いて、裏印画像を学習・認識させることとした。

3-2 学習精度の評価

学習精度の評価を実施するために、図3に示す5種類の裏印を用意して、256×256サイズの画像を撮影した。その際、撮影対象を回転させながら、表1に示すとおり、照明や距離・角度を変えた a から h の8つの条件で200枚ずつ、合計1600枚を裏印ごとに撮影した。撮影環境の一例を図4に示す。

(1) 実験1

予測不可能な環境条件下において撮影された評価データが認識可能かどうかを調べるために、各環境で撮影した条件の1つを評価データとし、それ以外の条件を学習データとして、画像を認識する実験を実施した。例えば、セットAでは、撮影条件aのデータを評価データとし、それ以外のbからhの条件で撮影されたデータを学習用データとした。図5にはそれぞれの条件で撮影したデー



図3 分類する裏印画像データ

表1 撮影環境の条件

条件	内容
a	室内、間接光、真上から、ズームイン
b	室内、間接光、真上から、ズームアウト
c	室内、間接光、斜め約45度から、ズームイン
d	室内、間接光、斜め約45度から、ズームアウト
e	室内、直接光(蛍光灯)、真上から、ズームイン
f	室内、直接光(蛍光灯)、斜め約45度から、ズームイン
g	屋内、照明無、真上から、ズームイン
h	屋外、自然光、真上から、ズームイン

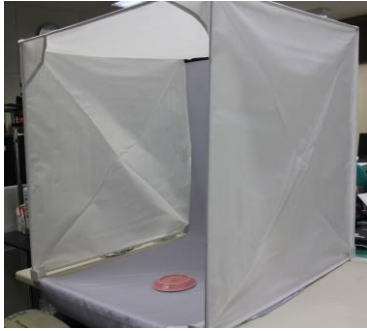


図4 間接光による撮影環境

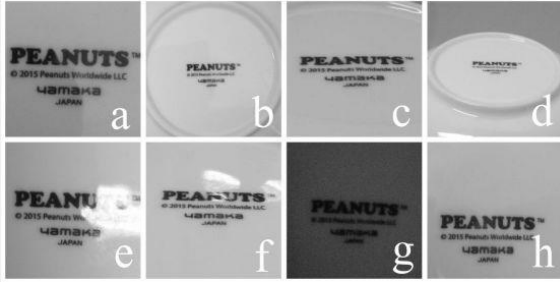


図5 条件を変えた裏印画像データ

タの例を示す。

(2) 実験2

予測可能な環境条件下において撮影された評価データが分類可能かどうかを調べるために、全画像データのうちファイル名の連番が奇数のものを学習用、偶数のものを評価用としたセット I、学習用と評価用を入れ替えたものをセット J として、I と J に関して画像を分類する実験を実施した。

3-3 評価結果

実験1の結果を表2に示す。表2の結果から、90%以上の精度を示す条件が得られる一方、30~40%程度の低い精度しか得られない条件もあった。精度が低かったセット B、D に着目すると、いずれもズームアウトで撮影した条件 b、d を評価データとしていた。条件 b、d はズームアウトで撮影していたため、食器の裏印だけでなく、高台の部分も写っており、この画像中のエッジ部分とスケール変化が精度を低くした原因として考えられる。セット G と H はいずれも 70%程度と少し低い精度であった。セット G は評価データ(条件 g)が照明なしで撮影された結果、光量が少なくコントラストの低い画像データとなったため精度が低くなったと考えられる。また、セット H は評価データ(条件 h)が自然光で撮影されており、その他の条件(gを除く)と比較して光源が異なったことから精度が低くなり、予測不可能な撮影環境下では、

表2 撮影条件別のセットでの学習精度

セット	精度
A	0.989
B	0.320
C	0.985
D	0.449
E	0.964
F	0.947
G	0.684
H	0.714

表3 撮影条件を混合したセットでの学習精度

セット	精度
I	0.999
J	0.996

条件によっては精度が低くなると考えられる。

次に、実験2で得られた結果を表3に示す。実験2からは、いずれのセットについても精度の高い結果が得られた。

以上から、予め様々な撮影環境条件下で取得したデータを学習し、類似した画像を読み取ることで、読取精度を高めることが可能であることを確認した。

4. まとめ

本研究では、与えられた裏印画像が、保存された数種類の裏印画像のうちどの種類に該当するかを決定する、画像認識部分の開発を行った。CNNを使用して学習した裏印画像に基づいて、評価用裏印画像を分類する際に、学習させる画像の撮影環境条件が読取時と類似していれば、高い読取精度で裏印画像を分類することが可能であることを確認した。

今後の課題としては、より多種類の裏印画像や類似した裏印画像についての学習精度についても調査していくことである。

謝辞：本研究において、裏印画像の提供についてご協力いただきました(株)山加商店に謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 人工知能学会監修、神畷敏弘編、「深層学習」(近代科学社)

再利用マグネタイトを使用したバルク体の作製 (第2報)

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、その際に副産物として発生するマグネタイトの有効活用が課題となっている。マグネタイト自体は水質浄化剤として利用されていることから、水質浄化剤での利用を目的としたバルク体の作製を検討するとともに、ヒ素吸着性能の評価を行った。その結果、水分量 10~12%で添加剤を 5%添加した時にバルク体を作製することができた。リサイクルマグネタイトは粉末で 0.9mg/g~2.4mg/g、バルク体で 0.9mg/g~1.3mg/g のヒ素吸着性能を有することが分かった。

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、副産物としてマグネタイトが大量に発生するが、大半が埋め立て処理されている。一方、マグネタイト自体は、そ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)}

本研究ではネオジム磁石のリサイクル過程で副産物として発生したマグネタイトの有効活用を目的として、水質浄化材への活用の可能性について検討を行った。その1つとしてバルク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、バルク体の作製およびバルク体のヒ素吸着性能の測定を行った。また、成形時の焼成が何度まで可能であるかを検討するためにマグネタイト粒子の加熱による性状変化を X 線回折により測定した。

2. 実験方法

材料とするマグネタイトは (再生原料粉末) はネオジム磁石のリサイクル時に副産物として発生したマグネタイトを 110℃で乾燥後、乳鉢を用いて粉碎したものをを用いた。粉碎した粉末は平均粒径 4.1 μm であった。

2-1 マグネタイト粒子の温度変化特性

マグネタイト (再生原料粉末) を最高温度 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃、1100℃の各温度で 1 時間保持にて加熱処理し、加熱後の結晶構造を X 線回折測定にて評価した。最高温度までの昇温速度は 100℃/h r とした。

2-2 バルク体の成形条件の検討

100g のマグネタイト (再生原料粉末) 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 2、3、5 wt% 添加し、250mL 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 60rpm で 24 時間回転した。得られたバルク体は室内で自然乾燥し、吸着試験のテストサンプルとした。

2-3 ヒ素吸着試験

ヒ酸水素 2 ナトリウム 7 水和物から 3 種類の濃度 (9.5mg/L、44mg/L、87mg/L) で水溶液を作製した。その溶液に各種マグネタイトを添加して吸着試験を実施した。試験体はマグネタイト (再生原料粉末)、市販マグネタイト試薬 (関東化学製)、及び試作したマグネタイトバルク体 3 種類 (水分量 10、11、12wt%、各結合剤 5%) とし、各ヒ素水溶液 (300mL) にそれぞれ 3g 入れ 24 時間回転させた。24 時間後に濾液を分離し、ヒ素濃度を ICP 発光分光分析-水素化物発生装置使用による測定を行った。

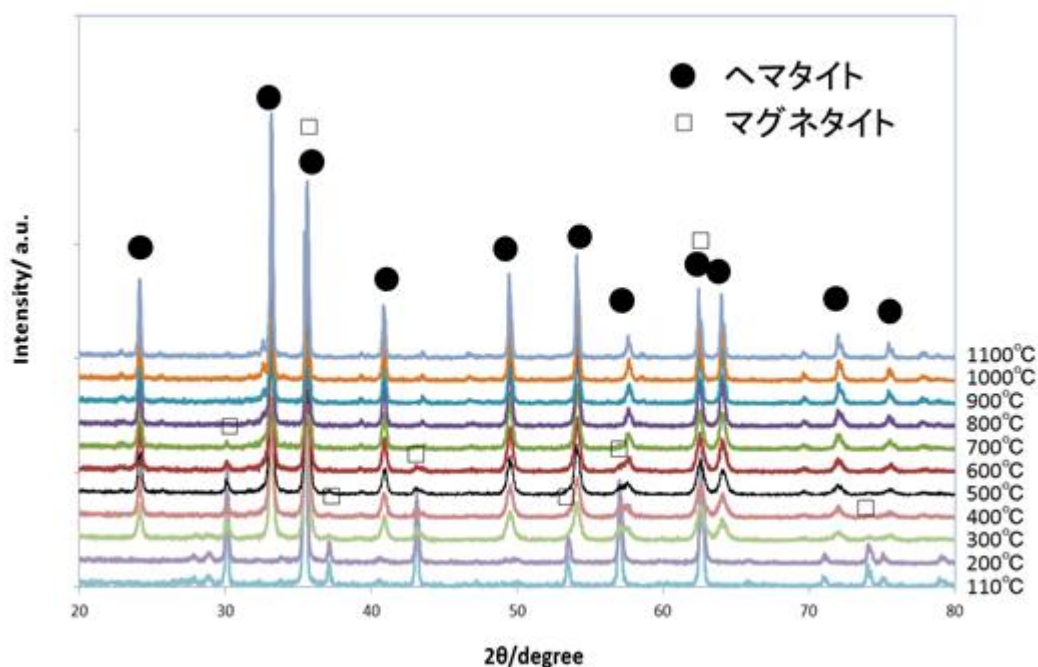


図1 リサイクルマグネタイトを110°C～1100°C加熱後のX線回折図

3. 結果及び考察

3-1 マグネタイト粒子の温度変化特性

マグネタイト（再生原料粉末）について、各最高温度でのX線回折結果を図1に示す。

●がヘマタイト□がマグネタイトのピークを示している。300°Cまでは原料のマグネタイトのみのピークであったが400°Cからはヘマタイトのピークが現れ、700°C以降ではヘマタイトのみのピークとなった。このことから、本研究で用いたマグネタイト（再生原料粉末）を熱処理する場合は300°C以下の加熱に限られることが確認された。

3-2 バルク体の成形条件の検討

表1にバルク体作成実験の結果を示す。表1の内○で示した条件では、数mm程度の粒状の成形体を得られた。△の場合は水分の少ない場合は

1mm以下の細かい顆粒状になり、水分の多い場合には壁面に張り付くようになり、成形体の得られる量が少なくなった。×は水が多い場合にはスラリー状で成形体を得られず、水が少ない場合には粉末状のままであった。結合剤の添加量が2及び3wt%のときは水分量12wt%で球体を作製可能であったが、球体径のバラツキが非常に大きくなった。また、結合剤の添加量5wt%のときは水分量10～12wt%で球体を作製可能であり水分量13wt%のときは容器の壁面にマグネタイト（再生原料粉末）が付着し、球体を得られなかった。これらの結果から結合剤量を減らしても、成形することは可能であるが、成形可能な水分の領域が小さくなることが分かった。

表1 水分量・結合剤量と球状成形体の作製結果

水分量 (wt%)	結合剤量 (wt%)	9	10	11	12	13	14
2		×	△	△	○	△	×
3		×	×	△	○	△	×
5		△	○	○	○	△	×

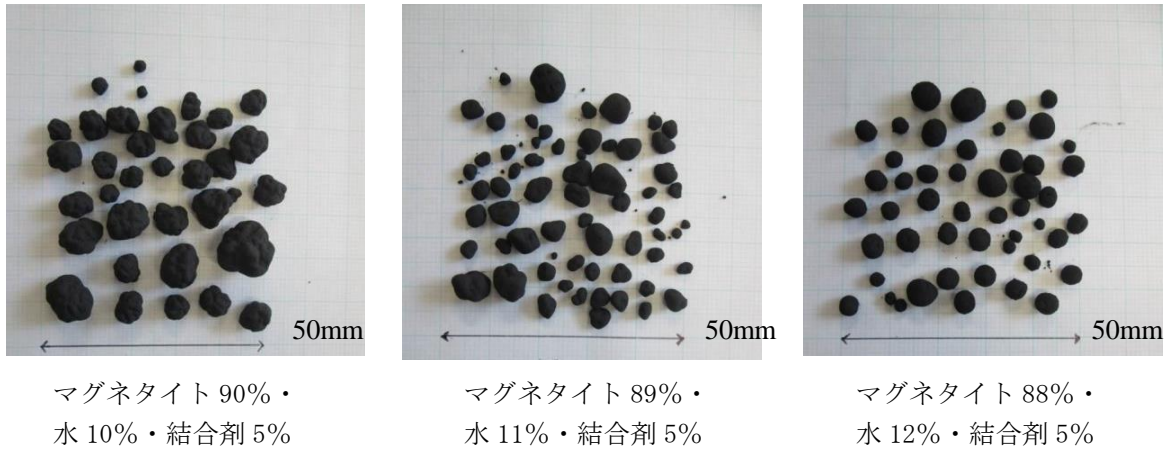


図3 リサイクルマグネタイトのバルク体写真

図3に、24時間の転動によって成形が可能であった条件について得られたバルク体を示す。図3に示したように、水分10%の場合には金平糖のような少しでこぼこしたような状態になった。11%の時は少しボタン状になった。12%の時は球状に近いものができた。

3-3 ヒ素吸着試験結果

表2~4にヒ素水溶液の濃度を種々変化させて行った吸着試験の結果を示す。吸着率としてはヒ素の濃度が低い条件で吸着試験ヒ素初期濃度 9.5mg/Lの場合、市販マグネタイト試薬は吸着率34%、マグネタイト（再生原料粉末）及び再生バルク体は、いずれも吸着率70%以上であった。ヒ素初期濃度 44mg/Lの場合には市販マグネタイト試薬の吸着率は9.1%であったがマグネタイト（再生原料粉末）の吸着率は粉末で55%、バルク体で25~30%であった。ヒ素初期濃度が87mg/Lの場合は市販マグネタイトの吸着率は1.1%、マグネタイト（再生原料粉末）の吸着率は粉末で26%、バルク体の吸着率は9.2~10%であった。

表2 ヒ素吸着試験結果—1

	原液	関東マグ 粉末	再生 原料 粉末	再生 10wt% バルク体	再生 11wt% バルク体	再生 12wt% バルク体
初期ヒ素濃度 (mg/L)	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
試験後の濃度 (mg/L)	—	6.2	0.19	0.19	2.5	0.36
吸着率 (%)	—	34	98	98	92	96
吸着量 (mg/g)	—	0.33	0.93	0.93	0.70	0.91

表3 ヒ素吸着試験結果—2

	原液	関東マグ 粉末	再生 原料 粉末	再生 10wt% バルク体	再生 11wt% バルク体	再生 12wt% バルク体
初期ヒ素濃度 (mg/L)	44	44	44	44	44	44
試験後の濃度 (mg/L)	—	40	20	31	33	31
吸着率 (%)	—	9.1	55	30	25	30
吸着量 (mg/g)	—	0.4	2.4	1.3	1.1	1.3

表4 ヒ素吸着試験結果—3

	原液	関東マグ 粉末	再生 原料 粉末	再生 10wt% バルク体	再生 11wt% バルク体	再生 12wt% バルク体
初期ヒ素濃度 (mg/L)	87	87	87	87	87	87
試験後の濃度 (mg/L)	—	86	64	79	79	78
吸着率 (%)	—	1.1	26	9.2	9.2	10
吸着量 (mg/g)	—	0.1	2.3	0.8	0.8	0.9

図4に表2~4についてヒ素初期濃度を横軸に吸着量を縦軸にまとめたグラフを示す。市販マグネタイト試薬よりもマグネタイト（再生原料粉末）の方が吸着量が多い傾向にあり、高濃度になるにしたがい初期濃度が大きくなっても吸着量が増えなくなる。これは吸着量が限界に達したためとも考えられるが、固液比などの他条件や今回行った濃度以外でも吸着試験を行わないと原因ははっきりしない。また、今回の実験での吸着量は単位重量当たりであるため、山下ら⁴⁾が示しているように吸着性能の評価においては比表面積での比較が必要であると考えられる。

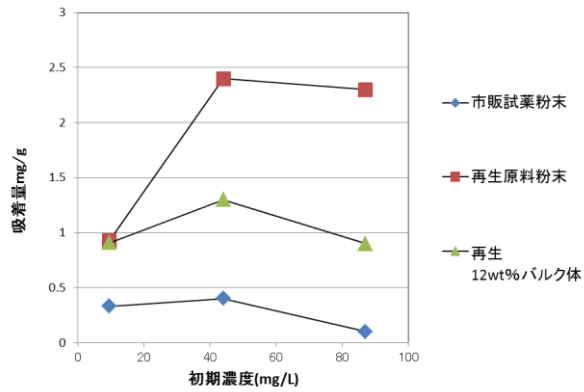


図4 ヒ素初期濃度に対する吸着量

4. ま と め

マグネタイト（再生原料粉末）を加熱処理する場合、300℃以下での加熱に限られる。

粉末を球体に成形する条件としては、水分率 12 wt %において結合剤添加量（外割）2～5%が適当であった。

ヒ素吸着能力についてはマグネタイト（再生原料粉末）及び再生球体とも市販マグネタイト試薬と同等以上と考えられるが、比表面積あたりでの比較検討をする必要がある。

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。

【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
- 3) 植松ら 第18回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2012年) p78-83
- 4) 山下ら 環境化学 Vol.19, No2, p215-220,2009

美濃焼ブランドの新たな付加価値開発（第3報）

小稲彩人

Development of Artistic Ceramic Designs for New Mino Brand（Ⅲ）

Ayato KOINE

訪日外国人観光客が増加している。訪日外国人の一部は、民泊を利用して地方の文化や「食」を楽しもうとする傾向がある。海外では「和食」を提供する店舗が増加し、ユネスコ無形文化遺産にも登録され「和食」の認知度は年々向上している。そこで、訪日外国人をターゲットに和食と関連づけた美濃焼の土産製品の開発を行なった。開発には二つの研究会「Gifu-陶研究会」と「美濃和陶器研究会」を発足させた。Gifu-陶研究会では県内観光地で販売する箸置を試作した。美濃和陶器研究会では一汁三菜を美濃焼のみで構成する製品試作を行った。

1. 緒言

訪日外国人数は2013年と2017年を比較すると2.8倍に増加し、2800万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、訪日外国人数はさらに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、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2015年度から2017年度の増加割合を比較するとアジア圏内では5割増、北米圏内では微増、ヨーロッパ圏内では2割増、中東圏内では6割増となっており、日本国外にある和食店舗を合計すると11.8万店舗となっている。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」の文化を感じられる製品をコンセプトとして付加価値の高い製品開発を目指し（1）Gifu-陶研究会では箸置きの試作を、（2）美濃和陶器研究会では一汁三菜の概念を基とした和食器膳の開発に向けた1次試作を行ったので報告する。

2. 箸置の試作

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「Gifu-陶研究会」を立ち上げて箸置を試作した。昨年度はかがみがはら航空宇宙博物館をターゲットに戦闘機の箸置きを開発した。今年度は岐阜県、関ヶ原町が観光客の誘致を推し進めている関ヶ原合戦跡地をターゲットとして箸置きの試作を行った。この合戦跡地は、訪日外国人だけでなく、歴女など、歴史好きの日本人観光客も増加しており、このことを考慮して合戦の代表的な7武将の家紋が入った箸置と販売用ケースを兼ねた収納木箱の試作を行った。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（図1）。

3. 美濃和陶器研究会コンセプト

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、「和食」ブームと関連付けた商品開発が有効と考えられる。

美濃焼には、安土桃山時代に茶の湯と共に開花

した特徴ある伝統釉を施す陶器がある。しかし陶器の生産性や価格の問題から、磁器と比較すると国内外で普及しているとは言えない。そこで今回、伝統的な美濃焼の良さを訪日外国人に理解してもらうため、美濃焼伝統工芸士を中心に「美濃和陶器研究会」を発足させ、伝統釉を使用した美濃焼で構成した膳を提案することとした。コンセプトを検討するにあたり、「伝統的工芸品産業の振興に関する法律」に基づいて指定された伝統的工芸品を扱う店舗と、伝統工芸士に認定された作家、関西大手百貨店のバイヤーに販売傾向の聞き取りを行った。その結果、「訪日外国人は美濃焼の伝統釉薬に興味がある」「シンプルな色数と柄を好む」「特に鼠志野釉、志野釉を好む」「湯呑など大きな目の寸法を好む」「手工芸品の販売額は伸びている」という情報が得られた。これらの情報を基に美濃和陶器研究会においてコンセプトを検討した。この結果、以下の3つをコンセプトとして試作を行うこととした。

- 1 和食器の種類や使い方を外国人に理解してもらえるような膳とする。
- 2 美濃焼の多彩な釉を組み合わせることが出来るような膳とする。
- 3 国内外高級和食店舗での使用や、外国人の家庭における使用を前提とした製品とする。

4. 美濃和陶器膳の試作

コンセプトを基に具体的な器のデザインを研究会において検討した。まず、外国人の食事量を考慮し、従来の和食器よりも形状を大ぶりにした。欧米人がサラダプレートや取り皿として頻繁に使用する洋食器21インチプレートのサイズに準じて主菜の皿の寸法を7寸とすることで、外国人が使用する上で違和感のないサイズとした。副菜、副副菜の皿の寸法は段階的に小振りのサイズに設定した。

食中食後を楽しむ器として、日本酒用酒器、抹茶碗と箸置を加えることとした。これらの大振りな器を載せられる膳の寸法を検討した結果、400mm×500mmとした。膳はテーブルに置いて食事を楽しめるが、取り外し式の脚をセットする事で、床（畳）の上で食事を楽しめるようにした。

美濃焼の釉薬の美しさを活かすため、余分な加飾（絵）は省き、釉薬の変化を楽しめるシンプル

な表現にした。

今回試作した各器の寸法と食器以外の器類を次に示す。

○器の寸法

- ・主菜は角型7寸～8寸
- ・副菜は5寸～6寸
- ・副副菜は4寸以下
- ・飯椀は4寸

○食器以外の器

- ・酒器
- ・抹茶碗
- ・箸置

試作した器を組み合わせ膳に模した紙に配置して撮影した写真を図2に示す。この写真から、織部、志野、黄瀬戸、瀬戸黒を膳上で分散し寒色、暖色、無彩色がバランスよく配置でき、一産地でありながら、多彩な雰囲気を感じさせる構成になっていることがわかる。これにより、一汁三菜の概念を反映した大振りな外国人向けの和陶器膳を試作することが出来た。

5. ま と め

海外に広まりつつある日本文化の一部として、ユネスコ無形文化遺産にも登録され「和食」の認知度の向上とともに、和食がのる器も世界から注目されることが期待できる。

一方、国内においては、訪日外国人観光客が増加している。訪日外国人の一部は、民泊を利用して地方の文化や「食」を楽しもうとする傾向がある。

これらに注目し、訪日外国人をターゲットに和食と関連づけた美濃焼の土産製品の開発を行った。開発には二つの研究会「Gifu-陶研究会」と「美濃和陶器研究会」を発足させ、前者ではでは県内観光地で販売する箸置を試作した。後者では、一汁三菜を美濃焼のみで構成する和陶器膳の試作を行った。

今後の課題としては、試作した和陶器膳の使用感を外国人から聞き取って完成度を高めるなど、新たな展開を図って、将来的に海外販路の開拓にもつなげていく必要がある。



図1 7種箸置と飾箱



(a) 例1



(b) 例2

図2 一次試作結果

リジェネバーナーに用いる炭化ケイ素蓄熱体の評価

尾畑 成造・立石 賢司・清木 晋*・高木 修*

Evaluation of SiC Heat Reservoirs for Regenerative Burner

Seizo OBATA, Kenji TATEISHI, Susumu SEIKI and Osamu TAKAGI

工業加熱炉に使用されるリジェネレーティブバーナー用蓄熱体の特性改善を目的として、蓄熱体室及び空気の加熱に影響を与える蓄熱体の熱輻射を比較検討した。その結果、炭化ケイ素 (SiC) は従来使用されるアルミナと比較して、赤外線放射率特性に優れていた。加えて熱伝導特性に優れた SiC は加熱開始後すぐに温度が上昇し、赤外線放射率が向上することから、熱輻射によって周囲の SiC 蓄熱体を加熱させる効果も示唆された。

1. 緒言

国内エネルギー消費量の約 18% を占めている金属溶湯用坩堝や鍛造炉、ガラス、石灰など熱処理を要する工業炉では、エネルギー使用量低減対策の一つとして、リジェネレーティブバーナー(以下リジェネバーナー)やレキュペレータを導入し、NO_x 低減、エネルギー消費量低減を実現した。これらのシステムは高温の排気ガスから排熱を蓄熱体にて回収するとともに、蓄熱体に空気を通すことによって空気を予熱して高温空気燃焼を行い、温度及び圧力の変動低減を実現している^{1),2)}。

これらシステムで重要な役割を担っている蓄熱体は、炉内から排出される約 1000°C の高温排ガスにさらされることから、セラミックス製のハニカムやボールが使用されている。その材質は一般的にハニカムにおいてはコーディエライトやアルミナ、ボールにおいてはアルミナが用いられている。しかし、この蓄熱体において使用中に炉内からくるダストやアッシュ付着による目詰まりや、熱衝撃による破損、蓄熱機能の向上といった点が課題となっている。

これらの背景から我々は、これら蓄熱体に熱伝導率、耐熱性、耐化学性等に優れた炭化ケイ素 (SiC) が使用できないかと考えた。このことに関して、工業加熱炉にて SiC ボールの使用検討がなされ、熱効率が向上したことが報告されている³⁾。さらに、この熱効率向上にかかるメカニズムを解明すべく、蓄熱体ボールを並べて加熱冷却した時

の熱応答特性が評価されている⁴⁾。

本研究では、さらにリジェネバーナーで使用されるアルミナ蓄熱体と SiC 蓄熱体の熱応答特性を比較し、SiC 蓄熱体の有効性について検討することを目的とした。特に今回は熱伝導率、熱容量の他、蓄熱体としての特性の一つにあげられる熱輻射について評価した。

2. 実験方法

リジェネバーナー用蓄熱体として用いられる市販アルミナボール及び SiC ボールを対象とし、測定にはこれらと同等の材質を有する試料を使用した。これらの物性を表 1 に示す。またこれらに実際に使用する際に塗布する酸化防止剤をアルミナ及び SiC にコーティングしたものを使用した。これら材料についてフーリエ変換赤外分光光度計 (IRTracer-100, (株)島津製作所製) を用いて、400°C に加熱した際の赤外線放射率を測定することにより評価した。

3. 結果及び考察

材料の違いが熱輻射に与える影響を評価するため、ボールと同等の材質を有するアルミナおよび SiC 板を作製し、これを 400°C に加熱して赤外線放射率特性を評価した。図 1 に 400°C に加熱したアルミナ及び SiC の赤外線放射特性を示す。6~11 μm の波長においてはアルミナがやや高い放射率を示しているものの、SiC の方が総じて高い放射

*株式会社 TYK

表1 使用した蓄熱体の特性

	密度	気孔率	熱伝導率	ボール径
アルミナボール	3.85 g/cm ³	2 %未満	22 W/m K	約 13 mm
炭化ケイ素ボール	1.75 g/cm ³	55 %	65 W/m K	約 13 mm

率を示した。この測定した波長の範囲での積分放射率はアルミナが 69.4%、SiC が 82.7%であり、SiCの方が優れた放射率を示した。これは SiCの方が蓄熱した熱を放射する特性に優れることを示唆している。次に加熱開始してからの赤外線放射率の挙動を評価するため、400℃ヒーターに乗せた直後からの赤外線放射率の経時変化を測定した。図2にアルミナ及び SiC 板を 400℃に加熱開始直後からの積分放射率の時間変化を示す。SiC は測定開始 60 秒後には積分放射率は約 86%を示し、その後ほぼ一定の値を示した。これに対して、アルミナは 60 秒後まで急激に増加するものの、その後 200 秒まで徐々に増加している。但し、200 秒後においても積分放射率 78%であり、SiC と比較して低い値であった。このことから SiC の高い熱伝導率が反映して SiC 蓄熱体が素早く加熱されやすい上、熱輻射がより高くなることで、周囲の空気や蓄熱体が加熱され、より早く蓄熱体全体が加熱されると考えられる。今後は、今回得られた知見がリジェネレーターの蓄熱体の加熱挙動どれくらい影響を及ぼすか、モデル装置を作製して蓄熱体の加熱挙動に与える影響を明確にする予定である。

4. まとめ

工業加熱炉に使用されるリジェネレーティブバーナー用蓄熱体の特性改善を目的として、蓄熱体室及び空気の加熱に影響を与える蓄熱体の熱輻射を比較検討した。その結果、SiC は従来使用されるアルミナと比較して、赤外線放射率特性に優れていた。加えて熱伝導特性に優れる SiC は加熱開始後すぐに温度が上昇し、赤外線放射率が向上することから、熱輻射によって周囲の SiC 蓄熱体を加熱させる効果も示唆された。

謝辞：本研究で使用した遠赤外線放射率測定について、三重県工業研究所 窯業研究室の支援をいただきました。ここに感謝の意を表します。

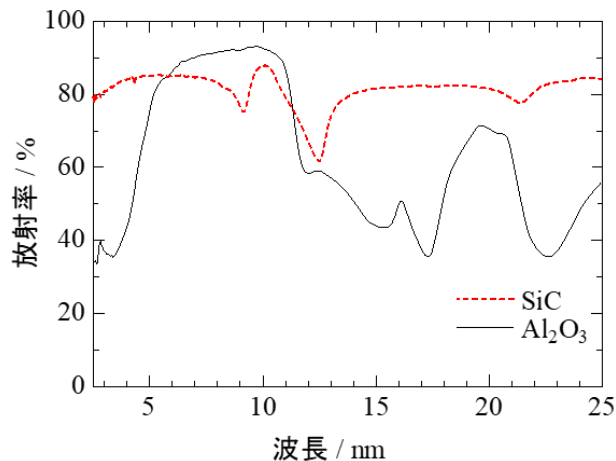


図1 400℃に加熱したアルミナ及び SiC の赤外線放射率

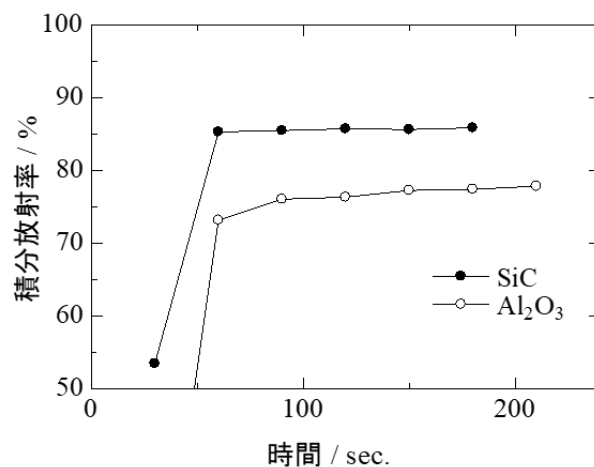


図2 400℃に加熱したアルミナ及び SiC の積分赤外線放射率の時間変化

【参考文献】

- 1) N. Rafidi and W. Blasiak, Appl. Therm. Eng. 26-16, p2027-2034 (2006)
- 2) W. Blasiak, W. H. Yang and N. Rafidi, Combust. Flame 136-4, p567-569 (2004)
- 3) 青山 明友 他, 日本製鋼所技報 68, p76-83 (2017)
- 4) 岡部 誠仁 他, 第 56 回燃焼シンポジウム要旨集 C331 (2018)

岐阜県セラミックス研究所研究報告

2 0 1 8

発行日 平成 30 年 12 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