

# 岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL  
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE  
2019

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3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4報)	・・・ 7
3. 粘土練土における成形能の評価	・・・ 11
4. 未利用粘土の活用可能性調査 (第2報)	・・・ 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 (第2報)	・・・ 22
6. カップハンドルの評価手法に関する研究 (第1報)	・・・ 25
7. 美濃焼ブランドの新たな付加価値開発 (第4報)	・・・ 27
8. 粒子充填性を考慮した無焼成固化体の作製	・・・ 30
9. 静電吸着法を用いた SiC-BN 複合粒子の作製	・・・ 34
10. ジルコニア/窒化ホウ素複合体の焼結	・・・ 36
[テクニカルノート]	
11. 高断熱セラミックスに関する調査研究	・・・ 38
カラー写真	・・・ 41



## ゾルゲル法を用いた金型保護膜の作製 (第3報)

茨木靖浩・安達直己・林亜希美・渡辺悠太郎\*・今正大\*・大矢豊\*

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

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

ゾルゲル法を用いて SKD61 基板にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$ 、Al 添加  $\text{TiO}_2$  を製膜し、 $600^\circ\text{C}$  で還元窒化処理することで TiN、TiAlN 膜が得られた。TiN 膜は基板面に不均一な分布であったが、TiAlN 膜は均一であった。ゾルゲル法、PVD 法で作製された TiAlN 膜の耐摩耗性を摩擦摩耗試験により評価した。その結果、ゾルゲル法で作製した TiAlN 膜は、PVD 法で作製された TiAlN 膜より摩擦係数の上昇を抑制できた。TiAlN 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たところ耐食性を示した。また、ゾルに PVP (ポリビニルピロリドン) を添加することで実用上 (PVD 法) と同程度の厚膜が得られた。

## 1. 緒言

溶融アルミニウムを金型に射出して成形するダイカスト法は寸法精度と生産性が高く、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、鋳造数の増加に伴い金型とアルミニウムが反応し焼き付きが発生する<sup>1)</sup>と、寸法精度や離型性の悪化を招き、不良品の増加要因となる<sup>2)</sup>。この課題に対して、溶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<sup>3)</sup>。

主なコーティング手法には PVD 法がある。しかしながら、PVD 法は膜の密着性や膜の回り込みに課題があり、複雑形状の金型には適さない。これに対し、ゾルゲル法は装置が安価で操作が簡便、膜の回り込みが良好という長所を有している<sup>4)</sup>このことから、我々はゾルゲル法を用いた金型保護膜の作製を検討している。昨年度は SKD61 基板にルチル型の  $\text{TiO}_2$  膜を形成し、還元窒化処理を行うことで TiN 膜を得ることができた。しかしながら、TiN 膜を生成するための温度が  $900^\circ\text{C}$  と高く、SKD61 基板の表面粗さの増加と硬度の低下が生じた。今年度はルチル型よりも反応性の高いアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  膜を形成し、低い温度での TiN 膜

の生成を検討した。また、Al を添加することによる TiAlN のコーティングと PVP (ポリビニルピロリドン) の添加による厚膜化を検討した。

## 2. 実験方法

2-1  $\text{TiO}_2$  窒化膜の評価

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  $\text{TiO}_2$  ゾルとした。また、1 回あたりのコーティング膜厚を増加させるために PVP を Ti に対してモル比 0~2 の範囲で添加した。

基板にはガラス基板および一般的な熱間工具鋼である SKD61 を用いた。SKD61 基板の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。

$\text{TiO}_2$  ゾルに SKD61 基板を 30 秒浸し、引き上げ速度を 6、12、24cm/min としてディップコートした。コーティング後、 $110^\circ\text{C}$  で 10 分乾燥させ、 $600^\circ\text{C}$  で 30 分加熱した。 $600^\circ\text{C}$  で加熱したのは、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  を得るためである。PVD 法で作製されている TiN 膜は約  $1\mu\text{m}$  であるため、これと同

\*岐阜大学 工学部

程度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 TiO<sub>2</sub> 膜を得た。得られた膜の還元窒化処理は電気炉に NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> ガスをそれぞれ 1 分間に 50ml、37.5ml、12.5ml 流しながら 600°C で 24h 行った。

### 2-2 Al 添加 TiO<sub>2</sub> 窒化膜の評価

2-1 と同様の手順で TiO<sub>2</sub> ゼルを作製した。TIP の濃度は 0.4M および 0.5M とした。Al の原料としてアルミニウムブトキシドを用いた。Ti:Al=1:0.5、1:0.2 の場合は 0.4M の TiO<sub>2</sub> ゼルに添加し、Ti:Al=1:0.1、1:0.05 の場合は 0.5M の TiO<sub>2</sub> ゼルにそれぞれ外割で添加した。これはゼル中の金属イオン濃度が高くなると白濁し、透明で安定なゼルが得られないからである。コーティング(引き上げ速度は 6cm/min 一定)、乾燥、加熱の方法は 2-1 と同様である。また、厚膜化のために PVP を Ti に対してモル比 0.5~3 の範囲で添加した。

得られた膜の還元窒化処理は電気炉に NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> ガスをそれぞれ 1 分間に 50ml 流しながら 600°C で 24h 行った。

### 2-3 結晶構造、表面粗さ、硬度の評価

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。基板のビッカース硬度は株式会社アカシ製 MVK-H2 を用いて測定した。

### 2-4 摩擦摩耗試験

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。

### 2-5 アルミニウム浸漬試験

ゾルゲルコーティングした SKD61 基板を 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。

### 2-6 ダイカスト実証試験

ゾルゲルコーティングした金型ピンを、1 回の鋳造で 2 個の製品が得られる金型に設置し、150 ショットの鋳造を行った(一方にコーティングピン、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。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 TiO<sub>2</sub> 窒化膜の評価

図 1 に 600°C で 5 回コーティング(PVP/Ti=0.5、引き上げ速度:24cm/min)した膜の XRD を示す。アナターゼ型に起因する TiO<sub>2</sub> のピークを観測した。また、SKD61 に起因する Fe とこれが酸化したと推察できる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークを観測した。

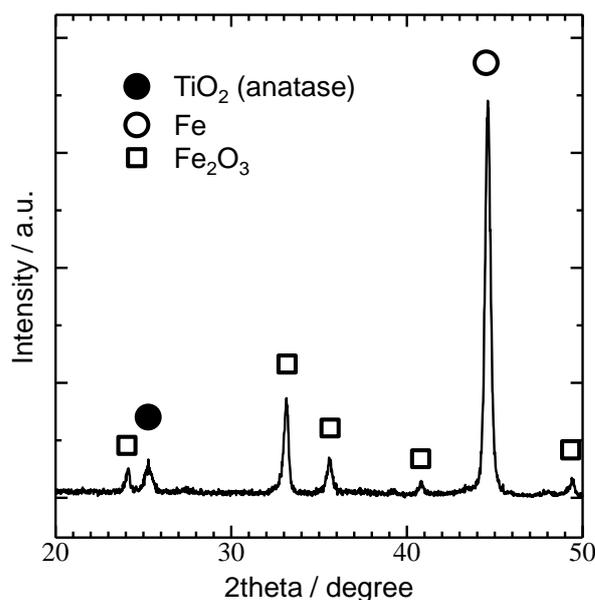


図 1 SKD61 に製膜した TiO<sub>2</sub> 膜の XRD

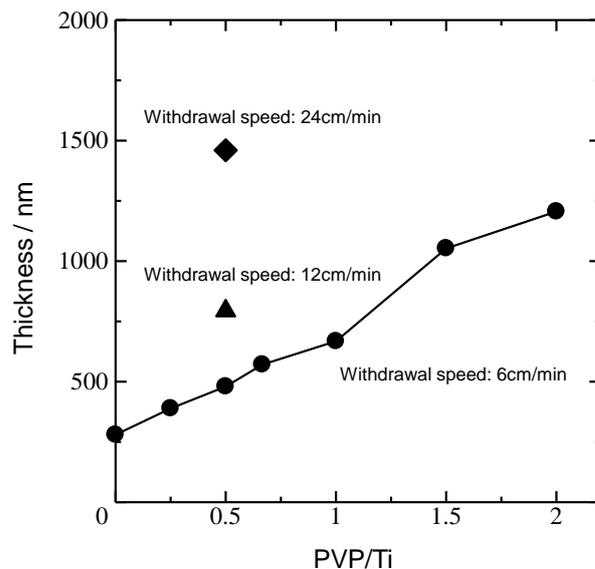


図 2 PVP 添加量、引き上げ速度を変化させた時の膜厚変化

図2に、PVPの添加量を変化させたゾルを用い、ガラス基板にコーティング、乾燥、加熱(600°C)の工程を5回繰り返して作製した膜の厚みを示す。また、PVP/Ti=0.5とし、引き上げ速度を変化させた場合の厚みも示す。PVPを添加しない場合は約250nmであったが、PVP/Ti=1.5以上で1μmを超える膜厚となった。また、引き上げ速度を増加させることでも膜厚は増加した。

図3に、PVP/Ti=0.5、引き上げ速度24cm/minでSKD61基板に作製したTiO<sub>2</sub>膜を窒化処理したときの(a)光学顕微鏡写真、(b)XRDを示す。窒化処理後の膜は不均一な島状であった。また、金属で擦ると剥離することから基板との密着性に課題があった。XRDの結果から、TiN、Fe、Fe<sub>3</sub>N、Fe<sub>4</sub>Nに起因するピークが観測された。アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>を窒化処理することにより600°CでTiN膜を得られることが確認できた。アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>

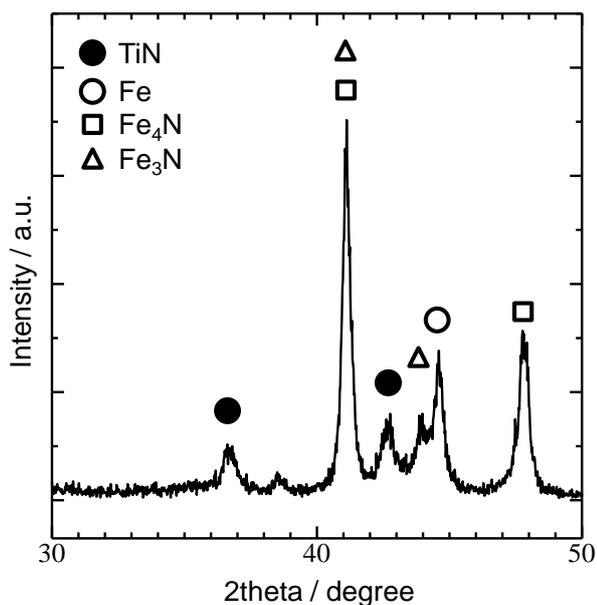
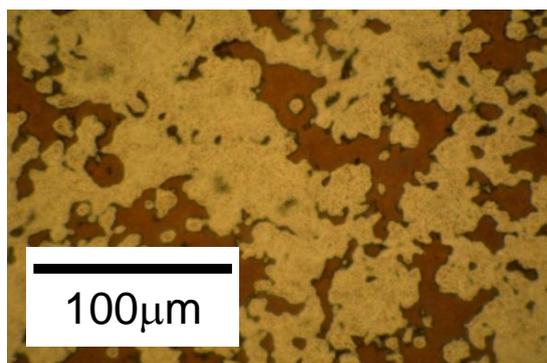


図3 窒化処理後の膜の表面とXRD

はルチル型のTiO<sub>2</sub>に比べて反応性が高いため、低温で窒化したと考えられる。

### 3-2 Al添加TiO<sub>2</sub>窒化膜の評価

図4に、Ti:Al=1:0.5のゾル(PVP/Ti=1.5)を用いてSKD61基板にコーティングと600°Cでの加熱処理を繰り返した膜のXRDを示す。Alを添加していない場合と同様にFe、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>のピークが観測された。Alに起因するピークは観測されなかった。図5に膜の断面における元素分布を示す。Ti、Al、Feの元素分布はSEM像中の点線で示した部分に対応している。添加成分であるAlが膜中に均一に分布していることが確認できた。

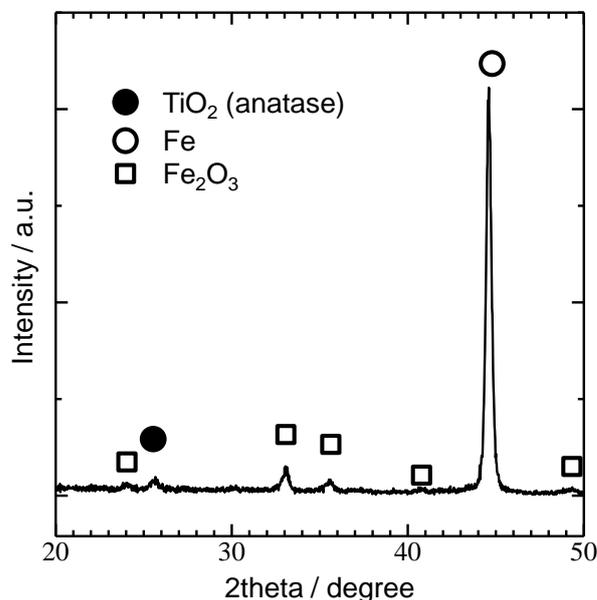


図4 Ti:Al=1:0.5のゾルを用いて600°Cで5回コーティングした膜のXRD

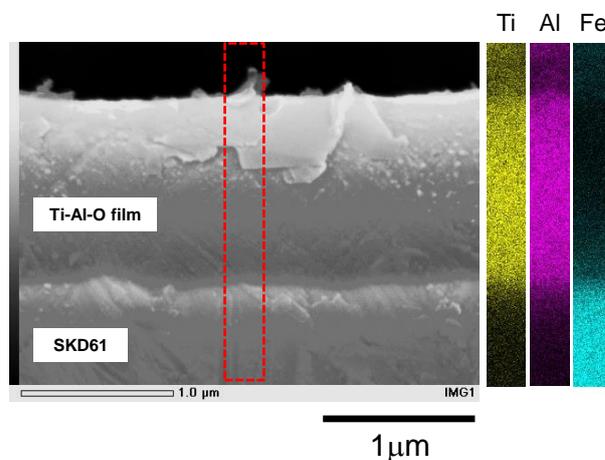


図5 Ti:Al=1:0.5のゾルで作製した膜の断面構造と元素分布

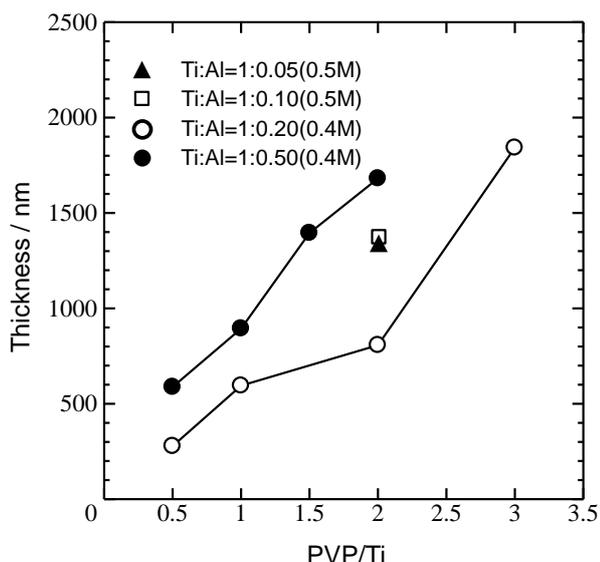


図6 Al の添加量を変化させたゾルに PVP を加えた場合の膜厚

図6に PVP 添加量を変化させた場合の膜厚変化を示す。PVP 添加量の増加に伴い膜厚は増加した。図7に図4のサンプルを窒化処理したときの(a)光学顕微鏡写真、(b)XRD を示す。窒化後の膜は均一であり、ピンセットのような尖った金属で擦っても剥離することはなかった。XRD の結果から、TiAlN、Fe<sub>3</sub>N、Fe<sub>4</sub>N のピークが観測された。

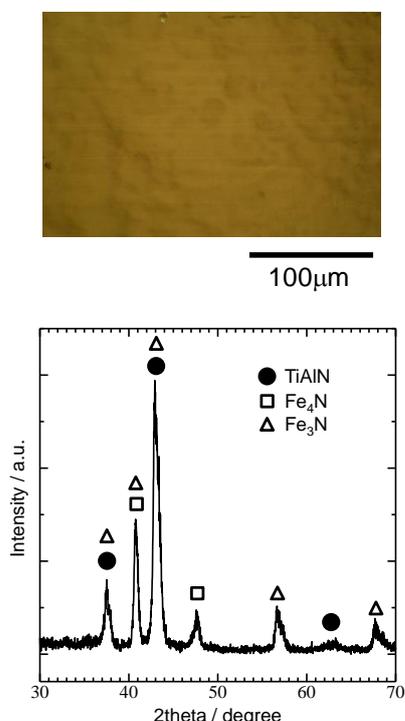


図7 Ti:Al=1:0.5 ゾルで作製した膜を窒化処理したときの表面と XRD

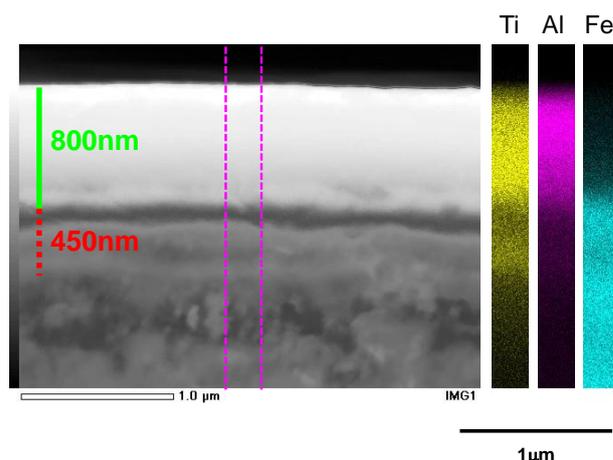


図8 Ti:Al=1:0.5 のゾルを用いて作製した TiAlN 膜の断面元素分布

Al を添加したことによって剥離が抑制された原因については今後詳細に調査する。

図8に、Ti:Al=1:0.5 のゾル (PVP/Ti=1.5) を用いてSKD61 基板にコーティングと 600°Cでの加熱処理を 5 回繰り返す (窒化前の膜厚は 1400nm)、その後、窒化処理した時の断面元素分布を示す。Ti 濃度は最表面から 800nm まで高く、800~900nm の範囲で減少し、基板表面では高くなった。また、800~900nm では Fe の濃度が高かった。このことから、SKD61 中の Fe 成分が窒化処理中に膜に拡散したと考えられる。

窒化処理後における基板のビッカース硬度 Hv は 666 であり、未処理 (Hv550) よりも増加した。これは窒化処理によって Fe<sub>3</sub>N、Fe<sub>4</sub>N が生成したことに関係していると考えられる。昨年度は 900°Cの窒化処理温度によって Hv が 240 程度まで減少したが、温度を 600°Cまで低下できたことから、今回の基板の硬度はダイカストで十分利用できる範囲である。窒化処理後の基板の表面粗さ Ra は 185nm であり、窒化前 (Ra:13nm) よりも増加した。これは Fe<sub>3</sub>N、Fe<sub>4</sub>N の生成による体積変化に関係していると考えられる。

図9に Ti と Al の比を種々変化させて窒化処理した膜の摩擦摩耗試験の結果を示す。また、比較のために、SKD61 のみと PVD 法で作製された TiAlN の場合も図中に示す。ゾルゲル法で作製した膜は、測定開始後に摩擦係数は増加したが、これ以降はほぼ一定となり、SKD61 のみや PVD 法によるコーティング膜の場合に比べて低い摩擦係

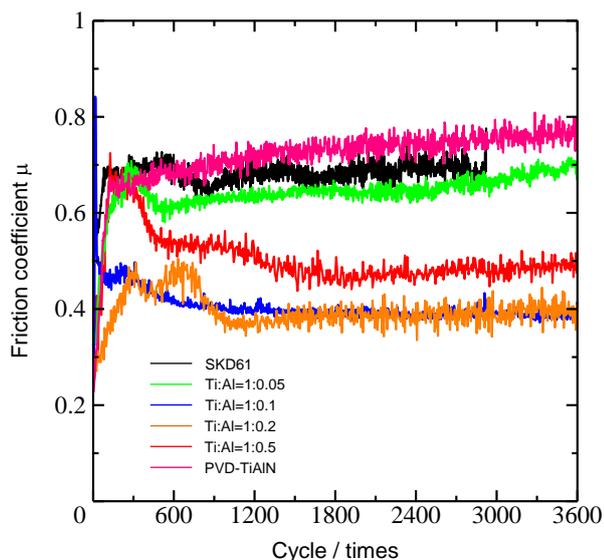


図9 Al 添加量を変化させた時の摩擦係数

数を示し、耐久性が高いことがわかった。また、Ti:Al=1:0.1、Ti:Al=1:0.2 の組成において摩擦係数が最も低くなる傾向が得られた。

TiAlN をコーティングしたSKD61 基板を熔融アルミニウムに 3h 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 は浸漬前の厚みを 100 としたときの変化を示す。コーティングしていない基板は、厚みが約 60% にまで減少した。これに対し、コーティングした基板では浸漬前の厚みと変化がなく、熔融アルミニウムに対して優れた耐食性を示した。

実際の金型に未処理ピン(焼き入れ SKD61 鋼)、TiAlN コーティングピン (Ti:Al=1:0.5 ゾルを用いて 600°C で 5 回コーティング後に窒化処理) を組み込んだの casting 試験を行った。コーティング後の

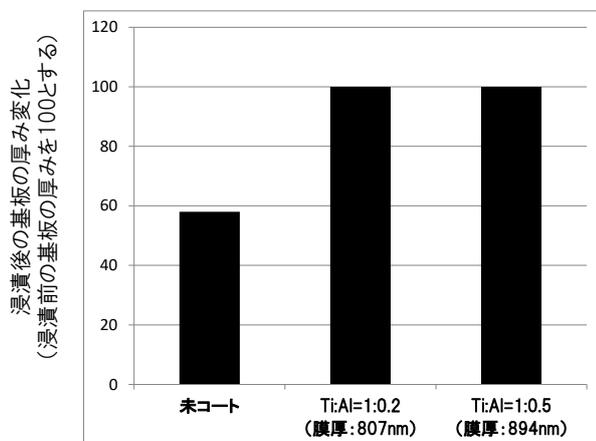


図 10 Al 浸漬後の基板の厚み変化

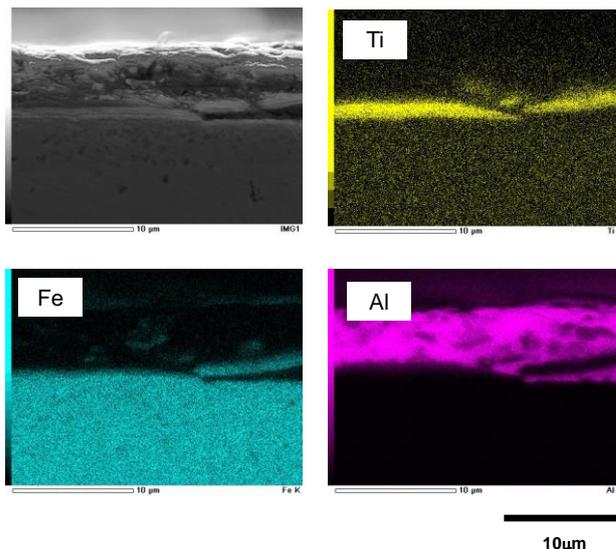


図 11 焼き付きが発生した部分における断面元素分布

金型ピン表面の表面粗さ Ra は 270nm、未処理ピンの Ra は 210nm である。コーティングピンは casting 150 回目で部分的 (射出されたアルミニウム溶湯が直接当たる部分) に顕著な焼き付きが生じた。これに対し、未処理ピンはわずかな焼き付きであった。図 11 はコーティングピンの焼き付きが発生した部分における断面元素分析である。図中の右側の方が溶湯の流れを強く受ける部分である。全体的にアルミニウムが付着しているが、左側の方はピンの表面に Ti が均一に分布していることから膜が残存していると推察できる。これに対し、右側においては、剥離した膜とピン表面との間に Al が入り込んでいる様子が確認できる。射出され

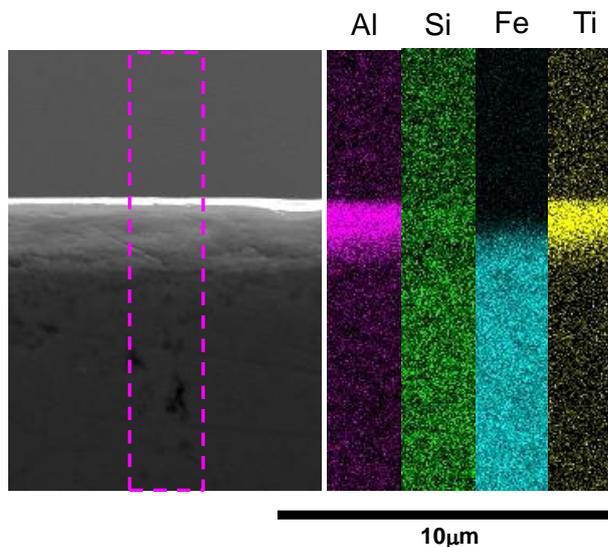


図 12 溶湯が回り込む部分の断面元素分布

たアルミニウム溶湯の持っている運動エネルギーを受けた部分の膜が剥がれ、焼き付きが生じたと考えられる。図 1 2 は射出された溶湯が回り込む部分である。表面に焼き付きが生じた様子はなく、膜が残存していることが確認できた。離型時における製品との摩擦に対しては耐久性を示すことが確認できた。

#### 4. ま と め

アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  膜を金型基板 (SKD61) に形成し、窒化処理することによって基板の硬度が劣化しない  $600^\circ\text{C}$  の低温で  $\text{TiN}$  膜を得た。 $\text{TiO}_2$  ゼルに  $\text{Al}$  を添加することによって基板との密着性が向上した。また、ゼルに  $\text{PVP}$  (ポリビニルピロリドン) を添加することで実用上 ( $\text{PVD}$  法) と同程度の厚膜を得られることが確認できた。摩擦係数測定、アルミニウム溶湯への浸漬試験を行った

結果、ゾルゲル法で作製した膜は高い耐久性を示した。実際の金型ピンに  $\text{TiAlN}$  をコーティングし、ダイカスト実証試験を行ったところ、射出されたアルミニウム溶湯が直接当たる部分は焼き付きが生じたが、溶湯が回り込む部分は焼き付きが生じなかった。

#### 【参考文献】

- 1) 山田銃一ら, 鑄造工学, **79**, 291 (2007)
- 2) 若月健ら, 電気製鋼, **85**, 13(2014)
- 3) 河田一喜, 素形材, **2**, 11(2008)
- 4) 作花済夫, ゼル・ゲル法の科学
- 5) 今正大, ゼル・ゲル法による  $\text{TiO}_2$  薄膜の成膜と  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  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**, 78 (1992)

# 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4報)

立石賢司・尾畑成造

## Development of Ceramic Forming Technique Using Ultraviolet Curable Resin (IV)

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、陶磁器素地粉末を分散させたスラリーから陶磁器の焼成体を作製した。陶磁器素地粉末の粉碎方法を検討し、イソプロパノール中で粉碎することで、硬い凝集物のない粉末が得られた。この粉末を紫外線硬化樹脂に 40vol% 分散させたスラリーを作製し、造形、脱脂、焼成によりクラックや歪みのない焼成体を得られた。

### 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<sup>1-14)</sup>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、結合剤噴射 (Binder jetting) や粉末床熔融結合 (Powder bed fusion) での発表がされ始めている。

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を得られたが、クラックや歪等の課題が多く残っている<sup>15)</sup>。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末の高濃度化や見掛け粘度およびチキソトロピー性を向上させることができた<sup>16)</sup>。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い、大気および窒素雰囲気下での熱特性を把握し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/cm<sup>3</sup>、吸水率は 0.03(3)% と比較的緻密な焼成体を得られた<sup>17)</sup>。

平成 30 年度はアルミナで得られた知見をもとに陶磁器材料について検討し、光造形により焼成体を作製した。

### 2. 実験方法

図 1 に本研究で用いた三次元積層造形による陶磁器の作製工程を示す。初めにカオリナイト、長石、石英を 1233°C で焼成し、ボールミルにより粉碎して造形用の陶磁器素地粉末を作製した。陶磁器材料を紫外線硬化樹脂中に分散させ、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) を用いて造形し、脱脂・本焼成により陶磁器質の焼成体を得た。

陶磁器素地粉末の調合は、本山木節粘土 20mass%、ニュージーランドカオリン 20mass%、インド長石 30mass%、珪石 30mass% とし、成形体を種々の温度で焼成して、収縮率、吸水率、見掛け気孔率、嵩密度、熱膨張係数を測定した。紫外線硬化樹脂中に分散させる陶磁器素地粉末は、1233°C で焼成した粉末を水系ボールミル、水系アトライタ、イソプロパノール中ボールミルで粉碎して作製した。

3Dプリンタによる陶磁器の作製工程

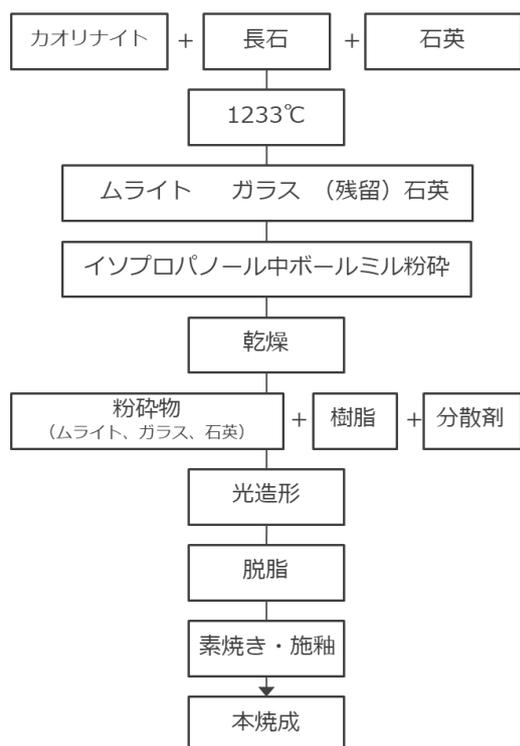


図1 三次元造形による陶磁器の作製工程

3. 結果および考察

カオリナイト、長石、石英の混合物について、紫外線硬化樹脂中への分散を試みたところ良好なスラリーを作製することができなかった。そのため、焼成により鉱物組成をムライト-ガラス-石英系にしたものを粉砕してスラリーを作製した。作製した陶磁器素地の各温度における収縮率、吸水率、見掛け気孔率、高密度、熱膨張係数は表1に示すとおりである。作製した陶磁器素地は1233°Cで吸水率がほぼゼロとなり磁器化していた。一方、1321°Cではブローチング現象と呼ばれる発泡により密度が低下していた。坯土および各温度で焼成した素地の粉末X線回折図形を図2に示す。坯土の鉱物組成はカオリナイト、石英、長石であり、焼成によりムライト、(残留)石英、ガラスとなる。作製した陶磁器素地成形体は、1121°Cでムライト、石英、ガラスと一般的な陶磁器組成になっており、焼成温度の上昇により、ムライト量(X線回折ピーク強度)の増加、石英量の低下、ガラス量(ガラスの長距離秩序に由来する $2\theta=22^\circ$ 付近のブロードなピーク)の増加が見られた。それに伴い熱膨張係数も7.2から $4.3 \times 10^{-6}/K$ に減少した。美濃焼の一般的な焼成温度である約1300°Cでの熱

表1 陶磁器素地の物性

焼成温度 (°C)	収縮率 (%)	吸水率 (%)	見掛け気孔率 (%)	高密度 (g/cm <sup>3</sup> )	線熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/K$ )
1121	9.24	6.03	12.9	2.14	7.2
1170	10.6	3.57	8.14	2.28	6.9
1233	12.0	0.01	0.02	2.43	6.4
1278	12.0	0.01	0.02	2.43	5.3
1321	11.0	0.02	0.05	2.28	4.3

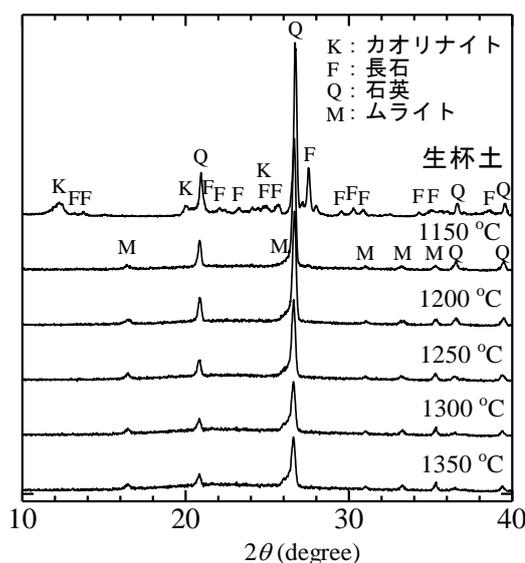


図2 坯土および陶磁器素地のX線回折図形の温度依存性

膨張係数は $5.0 \sim 5.5 \times 10^{-6}/K$ 程度であり、美濃焼素地とほぼ同様な物性を示す素地が得られた。

1233°C焼成した粉末について、磁製ポットを用いて、水系、20mmφの磁製ボールで40時間粉砕した。粉砕後の平均粒子径 $5.9 \mu m$ であったが粉砕物には数ミリ程度の硬い凝集体が見られた。この粉砕物をアトライタを用いて、5mmφジルコニアボール、回転数255rpmの条件で粉砕を行った。粉砕時間と粒子径の関係を図3に示す。120分の粉砕により平均粒子径は、 $5.9 \mu m$ から $1.7 \mu m$ に減少した。しかしながら、粉砕物には数mm程度の硬い凝集体が残った。凝集の原因をアルカリイオンの溶出であると推察し、アルカリイオンの溶出を抑制するためイソプロパノール中で10mmφのアルミナボールを用いて粉砕を行ったところ、平均粒子径は $0.8 \mu m$ で硬い凝集物の無い粉末を得ることができた。

この粉末を用いて光造形用のスラリーを作製した。紫外線硬化樹脂の調査や脱脂条件は、平成29

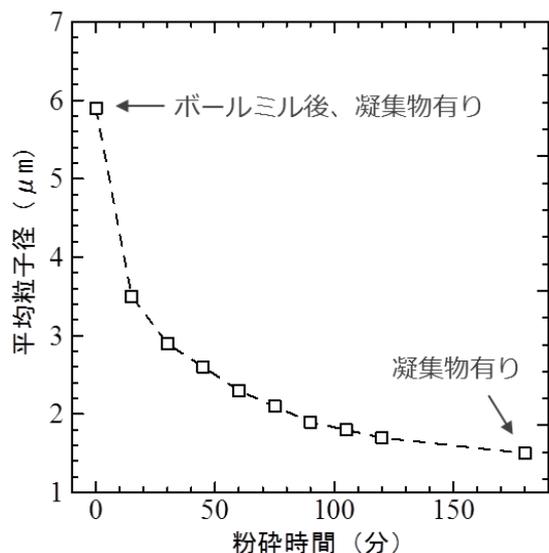


図3 水系アトライタ粉碎による粒度分布の時間依存性

年度に報告したアルミナスラリーと同様で、光造形が可能な粘度を考慮しつつ、陶磁器素地粉末の割合は40vol%まで高めることができた。作製した焼成体は図4に示すとおりでクラック等は観察されなかった。また焼成時の歪みの評価として、底面の直径を10°刻みで測定したところ、平均20.93mmに対して標準偏差は0.06と歪みの少ない焼成体が得られた(表2)。

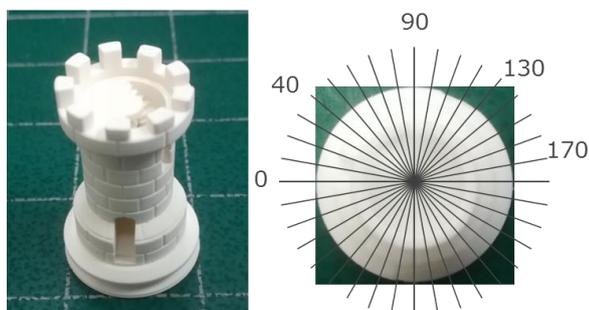


図4 三次元造形で作製した陶磁器質のチェス外観および歪みの評価方法

#### 4. まとめ

三次元造形装置を用いて陶磁器の焼成体を作製した。陶磁器素地粉末について、粉碎方法の検討を行い、平均粒子径 0.8 μm の粉体を得た。この粉末を紫外線硬化樹脂に40vol%分散させたスラリーを作製し、造形、脱脂、焼成によりクラックや歪みのない焼成体を得られた。

表2 作製したチェス形状の底面の直径

角度 (°)	底面の直径 (mm)
0	20.93
10	20.89
20	20.89
30	20.88
40	20.86
50	20.87
60	20.87
70	20.88
80	20.88
90	21.03
100	21.04
110	20.92
120	21.01
130	21.04
140	20.92
150	20.91
160	20.91
170	20.92
平均	20.93
標準偏差	0.06

#### 【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) 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) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 5-6 (2016)
- 16) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 6-8 (2017)
- 17) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 8-12 (2018)

# 粘土練土における成形能の評価

水野正敏・加藤弘二

## Study on the Evaluation Method for Formability of Clay Green Bodies

Masatoshi MIZUNO and Koji KATO

5種類のカオリン質粘土を用いて、練土の落錘試験、圧縮試験、引っ張り試験などを行い、粘土の成形能に関する比較・評価を行った。練土の落錘試験では練土の含水率に対する敏感性を、圧縮試験では可塑成形の難易を、引っ張り試験ではねばりの優劣を評価した。その結果、各項目における粘土の順位付けが可能となった。また、評価に用いた特性値を使ってレーダーチャートを作成し、各粘土の長所・短所を視覚化した。

### 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。素木は、坏土の成形能には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<sup>1)</sup>。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。

当研究所では平成 27~29 年度にローラーマシン用練土(坏土)に対して、ペップァーコルン法に準じた落錘試験および圧縮試験を行い、その成形能の一つである「のび」について評価してきた<sup>2,3,4)</sup>。平成 30 年度は 5 種類のカオリン質粘土を用いて、これらの練土に対する落錘試験など種々な試験を行い、粘土の成形能に関する評価項目および手法の検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 使用粘土および練土の調製

カオリン質粘土として①本山木節粘土(以下 M 粘土と記す)、②原蛙目粘土(H 粘土)、③ニューゼーランドカオリン(NZ カオリン)、④青サバ粘土

(A 粘土)、⑤C 蛙目粘土(C 粘土)の 5 種類を使用した。なお、⑤C 粘土は瀬戸地域産出の粘土である。これら粘土の化学組成を表 1 に、X 線回折図形を図 1 に、粒度分布曲線を図 2 に示す。化学組成からノルム計算により求めたカオリン量は①M 粘土で 83%、②H 粘土で 86%、③NZ カオリンで 93%、⑤C 粘土で 89%である。カオリン鉱物種は③NZ カオリンのメタハロイサイトの他はカオリナイト主体である。④A 粘土は雲母鉱物を含有するため、他の粘土よりもカオリン量は少ない。粘土の平均粒径は①から順に 2.6、3.6、0.84、15、2.4 $\mu\text{m}$ であり、特に④A 粘土は粗い粒子を多く含む。

これらの粘土粉体に適量の水を加えて十分に攪拌・混合した後、スラリーを水鉢に移して余分な水分を除去し、さらに混練して含水率の異なる数種類の練土を調製した。

#### 2-2 試験体の作製および練土の硬度測定

調製した練土を用いて、図 3 の手順により $\phi 17\text{mm}\times\text{H}15\text{mm}$ の円柱状試験体を作製した。練土の硬度は、練土の状態を作製した試験体と同じにするため、同様な手順で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 により測定した。

#### 2-3 練土の落錘試験

ペップァーコルン法に準ずる落錘試験は既報<sup>2,3,4)</sup>と同様に、 $\phi 17\text{mm}\times\text{H}15\text{mm}$ の試験体を用いて行い、落錘後の変形体の投影面積および含水率を測定した。含水率(mass%)は変形体を 110 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間以上乾燥し、そのときの重量減少から求めた。

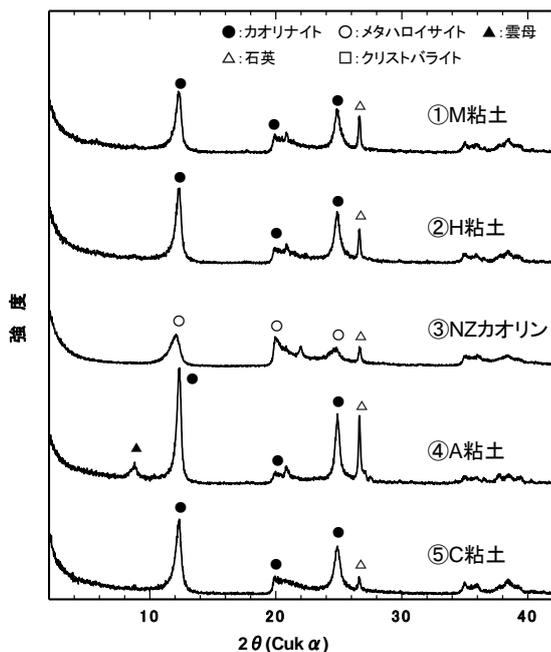


図1 使用した粘土のX線回折図形

表1 使用した粘土の化学組成 (mass%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.Loss
①M粘土	47.9	34.1	1.08	0.94	0.19	0.29	0.68	0.16	15.38
②H粘土	48.9	35.2	1.43	0.83	0.23	0.19	0.74	0.12	12.67
③NZカオリン	47.8	36.8	0.31	0.09	0.01		0.01		14.33
④A粘土	53.1	30.4	2.28	0.72	0.09	0.37	1.91	0.16	10.60
⑤C粘土	46.6	36.1	1.35	0.72	0.18	0.21	0.40	0.06	13.49

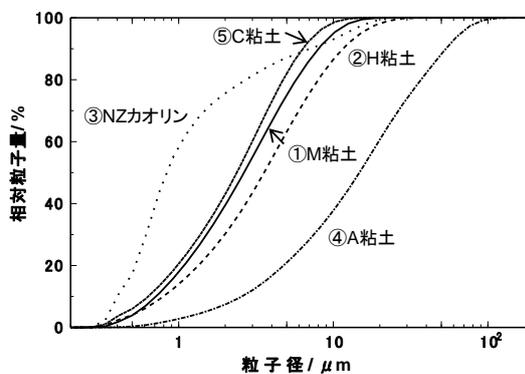


図2 使用した粘土の粒度分布曲線

### 2-4 練土の圧縮試験

φ17mm×H15mmの試験体を用いて、Auto com C型万能試験機(株ティー・エス・イー製)により一軸圧縮試験を行った<sup>4)</sup>。試験体を初期の高さの約20%になるまで荷重速度50mm/minで圧縮し、変形抵抗として生じた荷重値を測定した。そして、圧縮試験中の試験体体積が一定で、円柱形状を維持しながら変形するものと仮定して円柱断面積を求め、各測定点での荷重値をその時の断面積で除して応力を算出した。

### 2-5 練土の圧縮・引っ張り試験

φ17mm×H15mmの試験体を用いて、Auto com C型万能試験機(株ティー・エス・イー製)により圧縮・引っ張り試験を行った。試験体を直径20mm(高さ11.1mm)になるまで荷重速度5mm/minで圧縮し、直ぐに上部圧縮板を50mm/minの速度で引き上げ、この一連の過程で生じる荷重変化を測定した。試験体が接する上下板はステンレス鋼(鏡面仕上げ)を用いた。

### 2-6 乾燥体の強度

曲げ強度測定は、鋳込み成形により作製した幅約9mm、厚さ約4mmの短冊状試験片を用いて、荷重速度5mm/min(試験片下部にゴム板使用)で行った。鋳込み成形時のスラリー固体濃度は①M粘土、②H粘土、③NZカオリン、④A粘土、⑤C粘土でそれぞれ62.9、63.3、63.1、61.1、59.0mass%であり、分散剤(SNディスパーサント5040:サンノプロ(株)製)添加量は0.86、0.83、0.83、0.75、0.97mass%であった。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 練土の含水率と硬度

陶磁器用坯土の含水率の増加は成形体密度の減少、乾燥収縮や焼成収縮の増加に繋がるため、製品の品質安定化には使用する粘土における含水率特性の把握が重要となる。図4に5種類の粘土練土の含水率と硬度の関係を示したが、同一硬度における練土の含水率は様々である。例えば、硬度

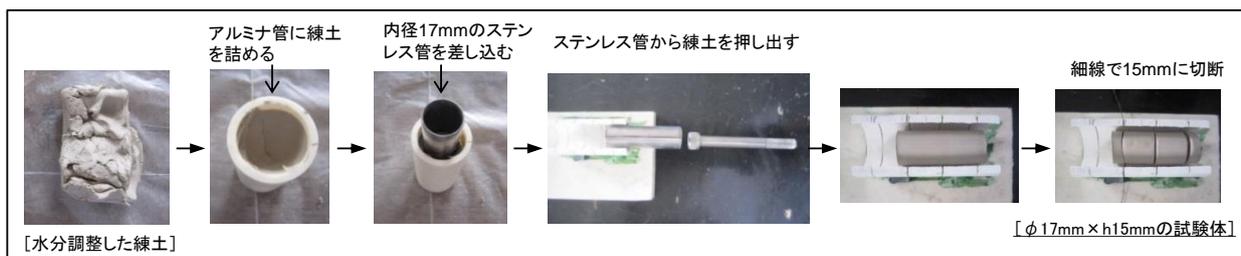


図3 試験体の作製手順

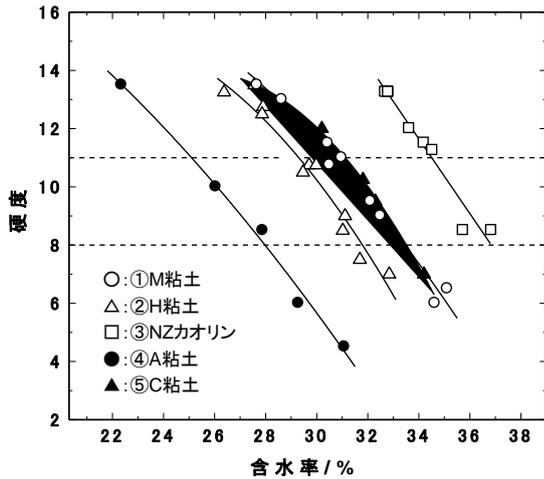


図4 練土の含水率と硬度の関係

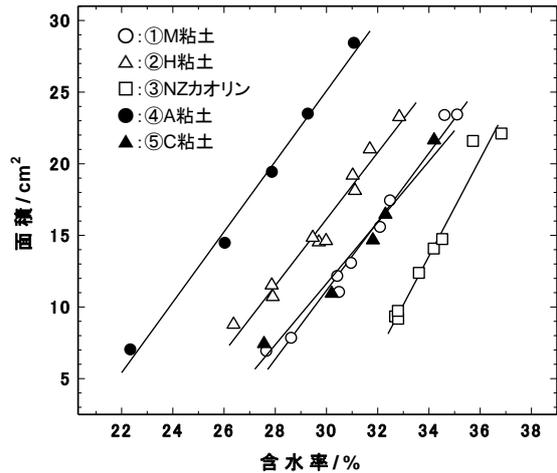


図5 練土の含水率と変形体面積の関係

11 の場合、①M 粘土で 30.7%、②H 粘土で 29.3%、③NZ カオリンで 34.5%、④A 粘土で 25.1%、⑤C 粘土で 31.1%であり、③と④で約 10%の違いが生じている。これは、③NZ カオリンが他に比べて最も微粒であること、また非常に強い凝集性を示す(スラリーの沈降試験結果から)ことに起因すると考えられる。一方、④A 粘土は他に比べて粗粒分が多く、また粘土分(カオリン量)も少ないため、最も低い含水率になったと考えられる。

### 3-2 練土の落錘試験

図5に5種類の練土の含水率と落錘試験後の変形体面積の関係を示す。いずれの粘土も、相関係数 0.98 以上の1次の相関関係にある。この直線の傾きは含水率の変化に対する変形特性の安定性を現すものであり、傾きが大きいほど水分に対して敏感な土であると言える。1次回帰直線の傾き (cm<sup>2</sup>%)は①M 粘土で 2.40、②H 粘土で 2.32、③NZ カオリンで 3.39、④A 粘土で 2.46、⑤C 粘土で 2.14 であり、③NZ カオリンが最も大きい。

### 3-3 練土の圧縮試験

可塑成形に影響を及ぼす練土の保形性(腰)および流動性(のび)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(以下、S-S 曲線と記す)による解析・評価が報告されている<sup>5,6,7)</sup>。河合らは練土の圧縮試験を行い、この測定から得られる S-S 曲線の変形初期の傾きが練土の保形性を表し、変形後期の応力増加範囲で必要とされる仕事が練土の流動性を表すとして、両者によって練土の可塑性を評価している<sup>9)</sup>。また、伴野らは圧縮開始直後の S-S 曲線の傾き(保形性)と応力-アスペクト比曲線(以下、S-A 曲線)から得られた降伏点(流動性)の関係は粘土によって異なり、粘土練土の成形の指標になると述べている<sup>9)</sup>。

本研究では、まず S-S 曲線から変形初期の傾きを求め、5種類の粘土練土の保形性を比較・評価した。図6(a)、(b)に③NZ カオリンと④A 粘土の S-S 曲線を示す。図中の数字は練土の含水率である。両粘土ともに、含水率のわずかな違いで応力が大きく変化しており、含水率が練土の変形特性に及ぼす影響が大きいことが分かる。粘土にはそ

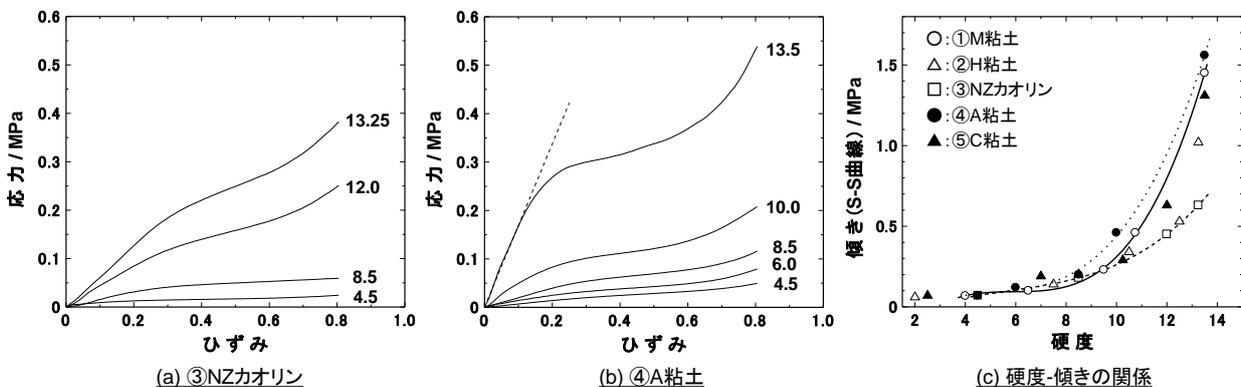


図6 練土の応力-ひずみ曲線(S-S曲線)および練土の硬度と傾き(保形性)の関係

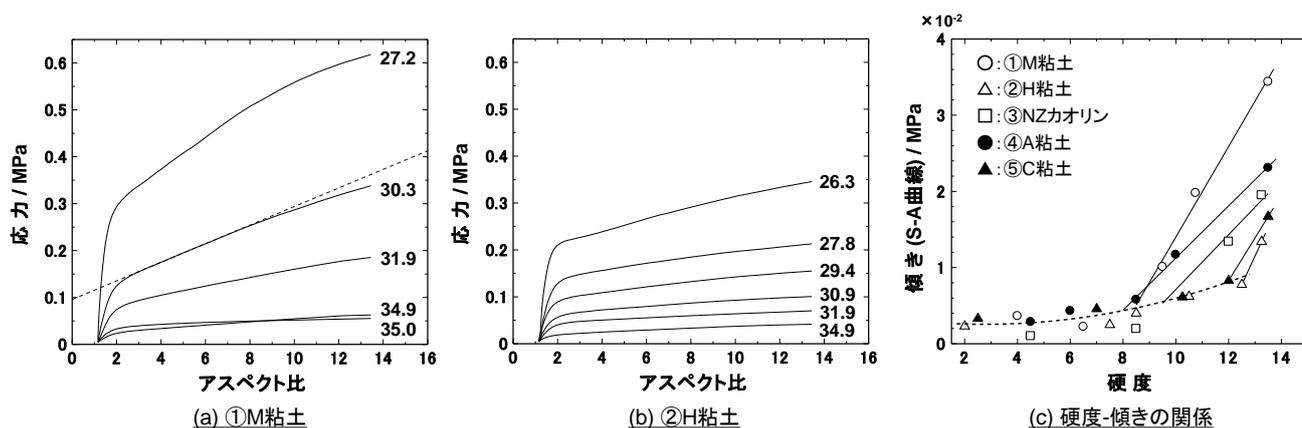


図7 練土の応力-アスペクト比曲線 (S-A曲線) および練土の硬度と傾き (流動性) の関係

それぞれ良好な練土が調製できる含水率の範囲をもつが、粘土によってその範囲が異なるため、含水率を基準とした場合、統一的な比較・評価ができない。そこで、陶磁器用坯土の管理に使用される硬度を基準として、粘土練土の保形性の検討を行った。図6(c)は各練土のS-S曲線から得られる傾きを硬度に対してプロットしたものである。図には①M粘土、③NZカオリンおよび④A粘土の回帰線も示した。傾きは、いずれの粘土も硬度が2から9に達するまでは緩やかに増加し、この硬度範囲では粘土の種類による大きな違いはみられない。すなわち、硬度が9以下では保形性はいずれの粘土もほとんど同じであると言える。硬度9前後を境にして、傾きは急激な増加に転じ、粘土によってその増加の程度は異なる。傾きの増加が大きい順に④A粘土>①M粘土>⑤C粘土≒②H粘土>③NZカオリンであり、硬度9以上の練土ではこの順に大きな保形性を示すことになる。

流動性の評価については、前述したようにS-S曲線の変形後期での仕事<sup>5)</sup>やS-A曲線から導かれる降伏点<sup>6)</sup>などによる評価が行われている。図7(a)、(b)に①M粘土および②H粘土のS-A曲線を示す。図中の数字は含水率である。含水率の減少にともなって、両粘土ともに曲線が高応力側に移行している。また、圧縮初期における応力の急激な増大の後に続く緩やかな上昇は、練土が降伏点を越えた後の塑性変形の領域のものであり、①M粘土と②H粘土ではその傾きに大きな相違がみられる。素木は、練土に力を加えたとき、わずかな力でも変形の大きな粘土があり、変形するのに大きな力が必要な粘土もある。つまりのびのよい粘土と腰の強い粘土とがある。あるいは腰が強い<sup>7)</sup>のびのよい粘土もありその逆の性質を示すものも

ある、と述べている<sup>7)</sup>。ここで言う腰が強い<sup>7)</sup>のびのよい粘土とは、S-A曲線での降伏点が大きく、塑性変形領域での応力上昇が小さい粘土を表しているものと考えられる。そこで、本研究では流動性(のび)をS-A曲線におけるアスペクト比3~7の範囲の傾きで評価することにした。図7(c)は、S-A曲線から得られた傾きを練土の硬度に対してプロットしたものである。傾きは、いずれの粘土も硬度が8前後になるまでは徐々に増加し、粘土の種類による大きな違いはみられなかった。硬度が8以上になると、傾きが急激に増加する粘土が現れ始め、そのときの硬度は①M粘土と④A粘土で約8、③NZカオリンで約9、②H粘土と⑤C粘土で約12である。これらから、練土の流動性は硬度が8以下ではほぼ同じであるが、硬度が8以上になると流動性の低下(傾きの増加)がみられ、その低下の程度は粘土の種類によって異なる、と結論付けられる。なお、本実験において、最も流動性の良い粘土は②H粘土と⑤C粘土の蛙目粘土であり、練土の幅広い硬度範囲で安定した流動性を示している。

粘土練土の成形性を保形性(腰)と流動性(のび)の両面から評価するため、S-S曲線での傾きとS-A曲線での傾きとの関係を調べた(図8)。練土の成形性は、保形性が大きく(S-S曲線傾き:大)流動性が高い(S-A曲線傾き:小)ほど良好である。この条件に従えば、図8に示した直線および曲線の傾きが大きい粘土ほど成形性が良好な粘土であると言え、その順は②H粘土=⑤C粘土>④A粘土>③NZカオリン>①M粘土になる。

一般的に、木節粘土は可塑性が大きいと言われる。また、①M粘土と④A粘土の練土とを触診した場合、④A粘土はパサついた感じがあり、①M

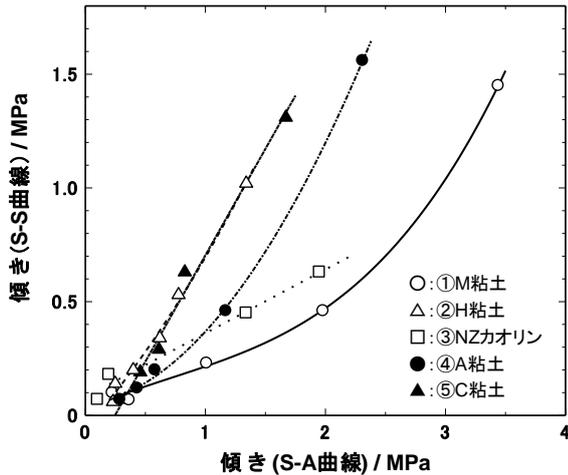


図8 練土の保形性と流動性の関係

粘土に比べて可塑性が大きいとは感じられない。上記の結果では、木節粘土である①M粘土が最も劣り、矛盾があるように感じられるかもしれない。しかし、上記の結果は練土の可塑性を評価しているのではなく、可塑成形への適性を評価したものであり、また変形の難易を判断する指標を示すものである。

可塑性の定義のなかに、「可塑性が大きいというのは、降伏値が大きく、破壊(亀裂、切断)がなかなか起こりにくく塑性変形量が大きい<sup>8)</sup>」いう表現がある。つまり、練土の可塑性は、亀裂などの破壊が発生するまでの最大変形量を含めた評価が必要であり、上記の結果とは一線を画すものである。

### 3-4 練土の圧縮・引っ張り試験

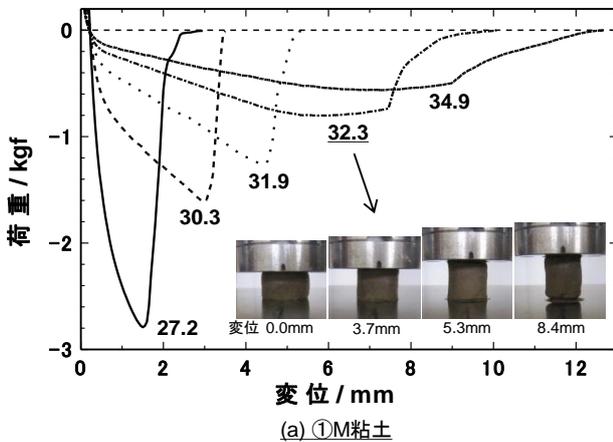
図9(a)、(b)に①M粘土および④A粘土練土の圧縮・引っ張り試験における荷重曲線を示す。また、図中には、引き上げ時における試験体の外観変化の写真も示した。なお、荷重曲線下部に示した

た数字は練土の含水率である。

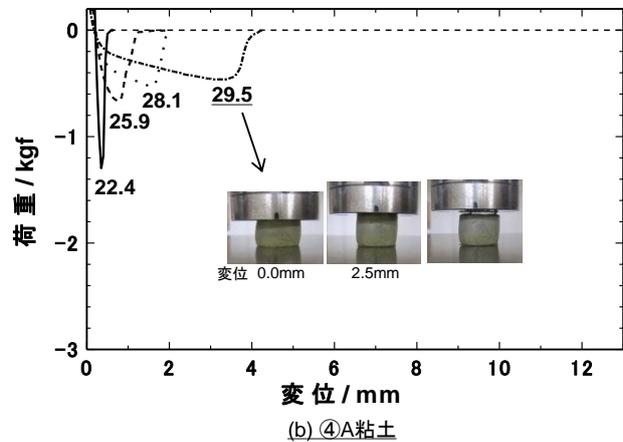
この圧縮・引っ張り試験においては、圧縮板に接着した試験体が、引き上げ操作によって、圧縮板もしくはその近傍で剥離するもの、試験体が伸長しながら切断されるものが混在していた。前者の場合に測定される最大引っ張り荷重は練土の粘着力を示すものであり、後者の場合は練土の凝集力を示すものと考えられる。しかし、この試験において両者を厳密に区別することは難しく、本試験での最大引っ張り荷重は粘着力を表すものとした。また、白あんのねばりの評価<sup>9)</sup>を参考に、圧縮板と試験体が剥離・切断する時の負の荷重領域面積(仕事量)を粘着性として評価した。

図9(a)、(b)から、両粘土ともに含水率が増すほど負の最大荷重が低下し、また最大荷重を示す変位が増加している。これは練土の含水率が大きくなるほど、低荷重の引っ張りでも容易に試験体が伸長し(図中の写真)、その後剥離に至るためと考えられる。両粘土を比較すると、①M粘土の方が最大引っ張り荷重(粘着力)および荷重領域面積(粘着性)ともに著しく大きく、①M粘土と④A粘土で顕著な違いがみられた。

圧縮・引っ張り試験は高さ15.0mmの試験体を11.1mmまで圧縮し、その後引っ張り上げる試験である。3-3の圧縮試験の結果からわかるように、試験体にかかる圧縮荷重は粘土の種類や練土の含水率によって異なる。そこで、練土の圧縮荷重と最大引っ張り荷重の関係について調べた。図10(a)に①M粘土および④A粘土における両者の関係を練土の含水率に対してプロットした。最大引っ張り荷重は絶対値である。圧縮荷重が引っ張り荷重に反映される割合は、④A粘土よりも①M粘土の方が大きく、粘土の種類が影響を及ぼすこと



(a) ①M粘土



(b) ④A粘土

図9 練土の圧縮・引っ張り試験における荷重曲線

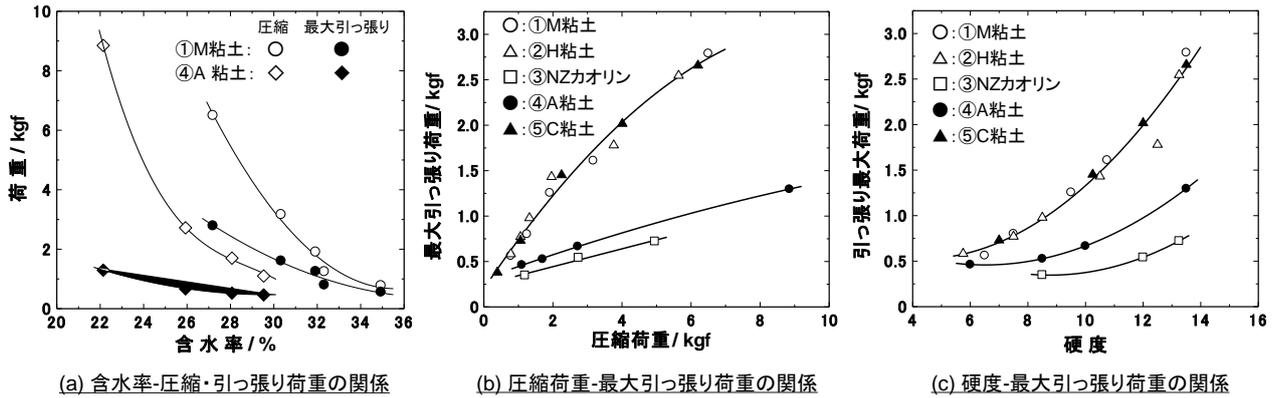


図 10 引っ張り試験から得られた種々な関係

が分かる。図 10(b)は 5 種類の粘土における圧縮荷重と最大引っ張り荷重 (絶対値) の関係を示したものである。①M 粘土、②H 粘土および⑤C 粘土における最大引っ張り荷重はほぼ同一曲線上にプロットされた。また、この曲線の傾きは他の二つの粘土に比べて大きく、最大引っ張り荷重が圧縮荷重の影響を大きく受けることが分かる。一方、③NZ カオリンおよび④A 粘土は、圧縮荷重が増加しても最大引っ張り荷重の増加は少なく、練土を強く押してもあまり粘着力が発現しない粘土であると言える。図 10(c)は最大引っ張り荷重と練土の硬度の関係である。練土の硬度の増加とともに、いずれの粘土も最大引っ張り荷重が増加している。このことは、練土の硬度を大きくすれば粘着力も増加することを示している。粘着力が大きい順は①M 粘土=②H 粘土=⑤C 粘土>④A 粘土>③NZ カオリンである。

図 11 に練土の硬度と荷重領域面積の関係を示す。いずれの粘土においても、荷重領域面積は硬度の低下とともに増加する傾向がみられた。粘着

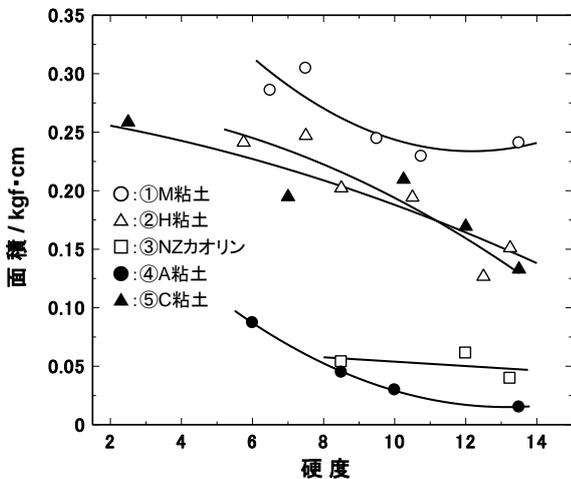


図 11 練土の硬度と面積 (粘着性) の関係

性が大きい順は①M 粘土>②H 粘土≒⑤C 粘土>③NZ カオリン>④A 粘土である。ここでは粘着力が②H 粘土、⑤C 粘土と同等である①M 粘土の粘着性に対する優位性が示された。

### 3-5 乾燥体の強度

乾燥による亀裂発生を抑えるため、乾燥強度の強い粘土が望まれる。鑄込み成形によって得た乾燥体の曲げ強度 (MPa) をその数値 (N=10 の平均値) とともに順に記すと、①M 粘土 (6.5) > ②H 粘土 (5.8) > ⑤C 粘土 (5.2) > ④A 粘土 (4.3) > ③NZ カオリン (1.9) であり、③NZ カオリンの曲げ強度が著しく小さいことが分かる。

### 3-6 粘土のレーダーチャートの作成

以上の試験で得た種々な特性の比較を容易にするため、粘土の成形能に関するレーダーチャートの作成を試みた。評価項目として、練土の含水率、含水率に対する敏感性、保形性、流動性、粘着力、粘着性、乾燥強度の 7 種類とした。作成に際しては、各項目の数値軸 (数値が増加) 方向を成形能の優位な方向として統一した。各項目の数値は、①M 粘土の特性値を基準値 (100) として、他の粘土の特性値を換算したものを使用した。

5 種類の粘土の成形能に対するレーダーチャートを図 12(a) に示す。図は練土の硬度が 11 の場合を示し、硬度によって特性値が変動する項目については下線を引いた。図 12(b) は、①M 粘土における硬度 11 と 8 の練土を比較したレーダーチャートである。レーダーチャートにより粘土の長所・短所がより明確になり、代替粘土の評価に対して有効な手段となり得ると思われる。

## 4. まとめ

①本山木節粘土、②原蛙目粘土、③ニュージー

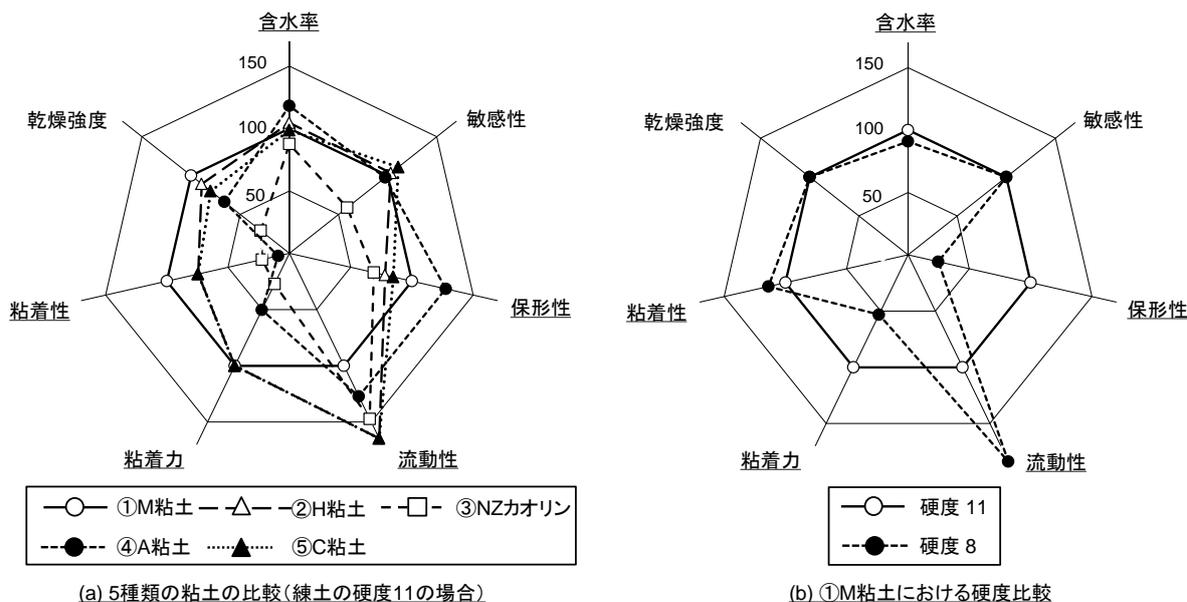


図 12 粘土のレーダーチャート

ランドカオリン、④青サバ粘土、⑤C 蛙目粘土を用いて、これらの練土に対する種々な試験を行い、粘土の成形能に関して、以下の知見を得た。

練土の落錘試験から、練土の含水率と試験後の変形体の面積の関係から、③ニュージーランドカオリンが含水率の変化に対して敏感な粘土であることが分かった。練土の圧縮試験から、可塑成形に最も適した粘土は②原蛙目粘土と⑤C 蛙目粘土であり、①本山木節粘土が最も劣るという結果が得られた。練土の引っ張り試験から、粘着力は①本山木節粘土、②原蛙目粘土、③C 蛙目粘土でほぼ同じであったが、粘着性が①本山木節粘土は優れていることが分かった。

粘土の種々な特性値を用いて、成形能に関するレーダーチャートを作成した結果、各粘土の長所・短所がより明確になった。

【参考文献】

1) 素木洋一, セラミック概論(1), 56-70 (1962)

2) 水野正敏ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, 10-13 (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) 水野正敏ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, 9-11 (2017)

5) 河合秀治ら, J. Ceram. Soc. Japan, 107, 54-59 (1999)

6) 伴野巧ら, J. Ceram. Soc. Japan, 105, 1131-1135 (1999)

7) 伴野巧ら, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 1147-1150 (1999)

8) 窯業協会編, セラミックスの製造プロセス-粉体調製と成形-, 170(1984)

9) 小宮山誠一ら, 北海道立農試集報, 86, 65-72 (2004)

## 未利用粘土の活用可能性調査 (第2報)

加藤弘二・水野正敏

## Feasibility Study on Unutilized Pottery Clay(II)

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の試作および成形焼成した試作品の特性について評価した。

「青サバ」は、飲食器用に使用される蛙目粘土に比べ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量が多いため、磁選機による脱鉄処理が有効であるが、設備導入コスト増から、より簡略化したふるい分けによる脱鉄を試みた。しかしながら、ふるい径  $63\mu\text{m}$  を用いても、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量を下げるには至らなかった。

また、今回試作した、飲食器用青サバ坏土は、並土坏土の組成分析から、粘土-長石-珪石の割合を算出し、ほぼ同等の割合になるように青サバ坏土を試作した。結果、従来の並土坏土にて成形焼成した試作品と同等の特性を得ることができた。ただし、測色に関しては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{TiO}_2$ の含有量が多いため、呈色を帯びていた。

## 1. 緒言

近年、陶磁器用粘土鉱山の閉山が相次ぎ、岐阜県内の粘土鉱山は減っている。また、隣県の愛知県瀬戸地域の粘土鉱山に関しても、同様の傾向が見られている。さらに、新規鉱山の開発は、環境対策や近隣住民への理解など問題が多く、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、平成27年から2年間にわたり、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。その結果、昨年度から、青サバ原土をタイルに利用するなどその試みが広がりつつある。飲食器では、磁選機にて脱鉄処理をした青サバ粘土を用い、成形は可能であったが、試作品の焼成後の吸水率、収縮率、かさ密度に従来使用していた坏土と違いが生じた。さらなる配合調整が必要であること、また、使用した磁選機は出力が大きく、新たに導入するコスト増への対応など課題は多い。<sup>1)</sup>

本研究では上記研究の成果を踏まえ、①青サバ中の呈色成分である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{TiO}_2$ の除去を磁選機による脱鉄工程でなく、ふるい分けによる除

去の可能性を試みた。また②青サバ坏土の調査を並土を参考に配合割合を見直し、坏土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

試験に供した試料は、青サバ原鉱を目開き  $400\mu\text{m}$  ふるいを使用し、水簸して得た青サバ水簸を用いた。試料の化学組成は蛍光X線分析装置 ZSX100e(株式会社日立製作所製)、により行った。使用したふるいは、目開きを150、105、74、 $63\mu\text{m}$ とした。

## 2-2 青サバ水簸を使用した坏土の特性調査

試作した坏土は、並土坏土の化学分析結果から、粘土-長石-珪石の割合を算出した。配合に使用した原料は、青サバ水簸の他、蛙目粘土、藻珪、珪砂の4種類とした。これをもとに、青サバの割合を変化させた2種類の坏土を試作した。

## 2-3 成形体および焼成体の特性調査

試作した坏土の成形をローラーマシン(新栄機工(株)製)を用い、ろくろ成形を行った。成形時の坏土の「のび」、「キレ」を観察し評価した。

また、試作した坏土を用いて、たたら成形により  $50\times 50\times 5\text{mm}$ の成形体を作製し、乾燥収縮を測定した。さらに成形体を焼成炉により酸化雰囲気

気にて 100°C/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°C での還元焼成も行った。焼成体の吸水率を真空脱気法、かさ密度はアルキメデス法、曲げ強度は、荷重速度 5mm/min、スパン 30mm の条件で 3 点曲げ試験を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 ふるい分けによる脱鉄処理調査

表 1 にふるい分けにより得られた試料の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub> の化学分析値および得られた試料の収率を示す。青サバ水簸の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、そのほとんどが 63 μm 以下に集中しており、TiO<sub>2</sub> に関しては、ふるい分けの効果がなかった。これは、63 μm 以下の粒子径に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が集中しており、これを除去

表 1 ふるい分け試験による化学分析および収率

目開き	青サバ 水簸	105- 150 μm	74-105 μm	63-74 μm	63 μm 以下
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.27	0.735	0.926	0.747	2.172
TiO <sub>2</sub>	0.69	0.405	0.417	0.503	0.626
収率		0.3%	3.7%	4.3%	91.7%

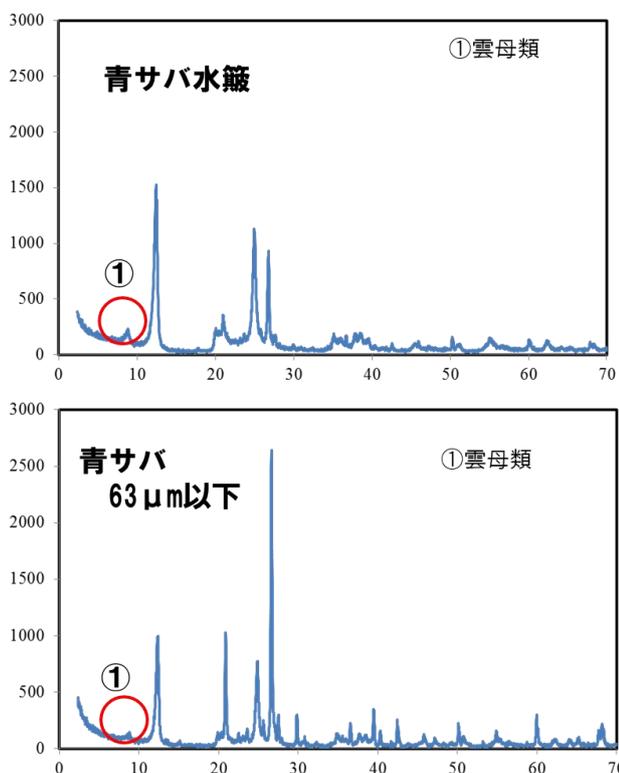


図 1 ふるい分けした青サバの X 線回折結果

表 2 使用した原料のノルム計算

ノルム計算	粘土分	長石分	石英分
並土	31.2	38.9	29.9
青サバ水簸	54.4	19.1	21.4
蛙目粘土	67.6	7.8	4.6
藻珪	2.9	70.3	26.8
珪石	0	0	100

\* 青サバ水簸は雲母分を 5%と仮定する。

表 3 青サバを用いた坏土の調合割合

	調合 1	調合 2
青サバ水簸	3	40
蛙目粘土	32	9
藻珪	51	42
珪石	14	9
粘土分	31.2	31.5
長石分	39.0	38.7
石英分	29.8	29.8

するためには、これ以上のふるいが必要であるが、坏土の製造工程の中で、これ以上のふるいを使用することは、必要な粘土等も除去することから適切ではない。さらに図 1 に青サバ水簸および 63μm ふるい通過後の X 線回折結果を示す。いずれも Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由来の雲母鉱物が存在しており、ふるいによる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 除去は難しい結果となった。

#### 3-2 青サバ水簸を使用した坏土の特性調査

本実験に用いた青サバ水簸および並土坏土のノルム計算値を表 2 に示す。並土は窯業原料組合傘下の企業より提供を受けた。また、本来は磁選機使用後の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の少ない青サバ粘土を使用すべきであったが、高価な磁選機を使用せず、安価な青サバ水簸を活かした製品試作の要望が業界からあったため、青サバ水簸を使用した。さらに蛙目粘土以下の 3 種類の原料は、並土原料作製時に一般的に使用されている原料を使用した。並土のノルム計算値を、粘土-長石-石英で表すと、その割合は、31.2-38.9-29.9%であった。この比を元に青サバ水簸の調合割合を全体の 3 及び 40%となるよう、ほかの原料の調合割合を計算しつつ、表 3 に示す 2 種類の調合を決定した。最終的に作製する練土の条件は、平均粒径 7-8 μm、硬度 10.5 において含水率を 19-21%とした。さらに、坏土作製時の条件は以下のとおりとした。

① 藻珪、珪石をボールミルにて湿式粉碎する。

表 4 乾燥時の収縮率、かさ密度、曲げ強度  
および硬度 10.5 における坏土の含水率

	調合 1	調合 2	並土
乾燥収縮率(%)	2.0	2.3	1.9
かさ密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.79	1.76	1.87
曲げ強度(MPa)	2.3	2.5	2.5
含水率(%)	19.3	20.1	19.0

- ② 22 時間後に青サバ水簸および蛙目粘土を投入する。
- ③ 3 時間後にフィルタプレスを行う。
- ④ 真空土練機にて練土を作製する。

表 4 に並土および青サバを使用した調合 1 及び 2 の乾燥時の乾燥収縮率、成形体のかさ密度および曲げ強度を示す。昨年度の研究では、試作した青サバ坏土は並土坏土よりカオリン量が多いことに起因する含水率の変化に対して硬度の減少率が小さく、水分に対して鈍感な坏土であったが、今回の試作では、カオリン量をほぼ同等の青サバ坏土を試作したため、昨年の結果よりはその傾向は小さくなっている。ただし、青サバの調合量が増加すると、並土に比べ乾燥収縮率は大きく、かさ密度は小さくなる。これは、粘土を構成するカオリン以外に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む雲母鉱物および粘土も保水するためと考えられる。ただし、雲母鉱物は粘土より可塑性が低いことから、のびなどの成形性が悪くなるため、昨年度は粘土配合量を多くし成形性を向上させた。その分坏土中の含水率は多くなり、その分乾燥・焼成収縮率が並土より大きくなった。今回もその傾向は見られたが、昨年度より硬度 10.5 の含水率を持つ青サバ坏土が 22.7 から 20.1%と並土坏土 19.0%に近くなった。

### 3-3 成形体および焼成体の特性調査

図 2、3、4 に焼成温度を変化した時の青サバ調合 2 (青サバが全体の 40% 配合) と並土の焼成収縮率曲線、吸水率曲線及びかさ密度曲線を示す。なお、焼成温度は 1150-1250℃までは酸化焼成であり、1300 及び 1320℃は還元焼成である。

昨年度は、1200℃酸化焼成にて青サバ坏土の吸水率は 0 ではなく、まだ焼結に至っていなかったが、今回の調合では、並土と同等に 1200℃酸化焼成で 0%となった。還元焼成では、1300、1320℃ともに吸水率は 0%であった。また、乾燥時の坏土の曲げ強度は、並土、青サバ坏土ともに同等の数値であった。

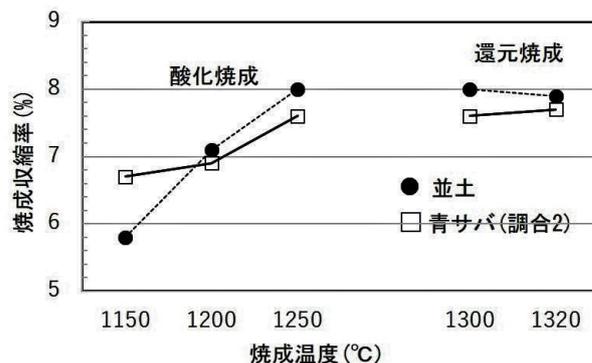


図 2 焼成温度に対する焼成収縮率

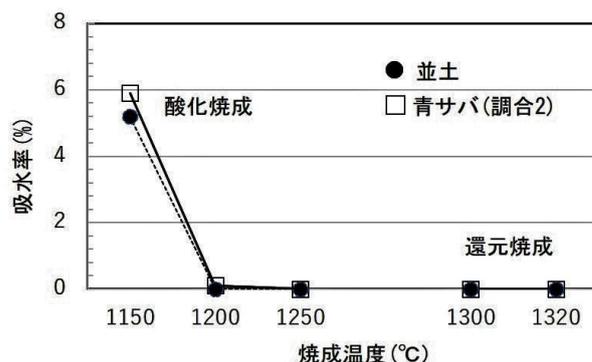


図 3 焼成温度に対する吸水率

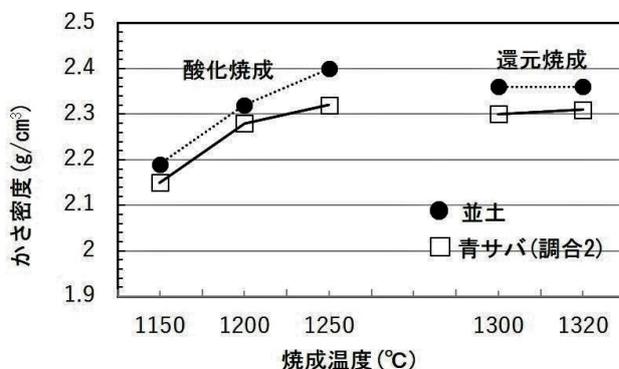


図 4 焼成温度に対するかさ密度

表 4 の乾燥収縮率と図 2 の焼成収縮率を合わせた全体の収縮率は並土 9.9% (乾燥収縮 1.9%、焼成収縮 8.0%) に対し、青サバ調合 2 は 9.9% (乾燥収縮 2.3%、焼成収縮 7.6%) とほぼ同等であった。ただし、乾燥収縮および焼成収縮を見ると、それぞれで違いが見られる。乾燥収縮では、坏土の含水率の違いがそのまま収縮率に影響し、青サバ調合 2 が並土より乾燥収縮は大きくなった。焼成収縮では、青サバ調合 2 が並土に比べ小さかった。これは、並土と同等の粘土-長石-石英量となるよう

に青サバ坏土の調合をしたが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む雲母鉱物を粘土-長石-石英のノルム計算値から除外したため、焼結に影響しない雲母鉱物の存在が焼成収縮を小さくしたと思われる。

試作した坏土のうち、表3の調合2の成形をローラーマシン(新栄機工(株)製)を用い、ろくろ成形試験を行った。試作形状は5寸鉢である。成形の結果、成形ののびが市販陶磁器坏土より悪く、亀裂が発生しており、乾燥後、試験体は破損した。同様に市販陶磁器並土も同様の試験を行ったが、亀裂、破損はなかった。

#### 4. ま と め

「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の試作および成形焼成した試作品の特性について評価した。

- 1) 青サバ中の呈色成分である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{TiO}_2$  の除去を磁選機による脱鉄工程でなく、ふるい分けによる除去の可能性を試みた。その結果、ふるい径  $63\mu\text{m}$  通過後のサンプルを確認

したが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 由来の雲母鉱物が存在しておりふるいによる  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  除去は難しい結果となった。

- 2) 並土坏土の粘土-長石-石英の割合と同等の割合になるように青サバを調合し、青サバが全体の40%となるように調合した坏土の特性を評価した。その結果、乾燥時、焼成時の収縮率に違いが生じたが、全体の収縮率はほぼ同等であった。また焼成温度に対する吸水率及びかさ密度も酸化・還元焼成ともに並土と比較し同等の傾向であった。

**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) 加藤弘二ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, 18-23 (2018)

# 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 (第2報)

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 (II)

Seizo IWATA, Hiroki WATANABE and Naoki ADACHI

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。このとき、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)を用いる上で、学習画像として1枚の画像から幾つかの撮影条件に対応するような画像処理を施した画像を使用した。更に、学習画像の種類(以下、クラス)を増やした場合にも使用した認識方法が一定の層までは適応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、消費者の製品購入形態が大きく変化している。例えば、消費者は予めインターネット上で得られる仕様・性能・価格・購入者評価などの製品関連情報を入手し、それを頼りに購入の如何を判断している。そこで、製品情報のより詳しい説明や関連情報、お役立ち情報などが提示されているほど、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と思われる。

セラミックス製品に対しても同様のことが言え、同一シリーズ・類似シリーズの買い替え・買い足し時において、充実した製品情報が提示されれば、消費者の購入意欲が増加し、製品の売上向上につながる考えた。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、これらの情報提供の促進を試みた。

過去における構想例として、バーコードやQRコードを製品に直接印刷して、製品情報を提供する案があったが、余分な工程の追加や美観の損失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。その結果、製品に元々印刷されている裏印を読取対象とし、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)を提案することにした。このシステムであれば、製造業者は余分な工程の追加や、製品の美観の損失を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。

第1報<sup>1)</sup>ではCNN<sup>2)</sup>を利用した画像分類による認識方法について検討した。その結果、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できた。本報ではCNNを用いる上で、学習画像として1枚の画像から幾つかの撮影条件に対応するような画像処理を施した画像を使用した。更に、学習画像のクラスを増やした場合にも使用した認識方法が適応可能であるかどうかを確認した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 学習画像の自動作成

第1報では、1クラスに対して1600枚の学習画像を用いたが、毎回これだけの数の学習画像を準備することは困難である。そのため、1枚の画像を一定角度ずつ回転させた画像と、その各々に対して幾つかの撮影条件に対応するような画像処理

\* : 岐阜県情報技術研究所

を施した画像を自動生成するプログラムを作成した。具体的には、256×256サイズの1枚の元画像を3°ずつ回転した各画像に対して図1の様に、コントラストの強調・低減、輝度値の上昇・低下、平滑化、ヒストグラム均一化、ノイズ付加(ガウス分布、ソルト&ペッパー)の画像処理を行い、元の回転画像と合わせて9種類を準備した。1クラスについて、計(360°÷3°)×9種=1080枚の学習画像を自動生成するプログラムを作成した。但し、回転画像の生成時には図2の様に画像の隅に穴(黒色部分)が発生するため、あらかじめ周辺範囲を含めて撮影したサイズの画像全体を回転した後、周囲をトリミングする方法を用いた。

### 2-2 クラスの増加

第1報では5クラスの画像分類を実施したが、本研究では140クラスの画像分類を実施した。その際、自動作成した1080枚の画像を訓練画像とテスト画像の半分に分けた。

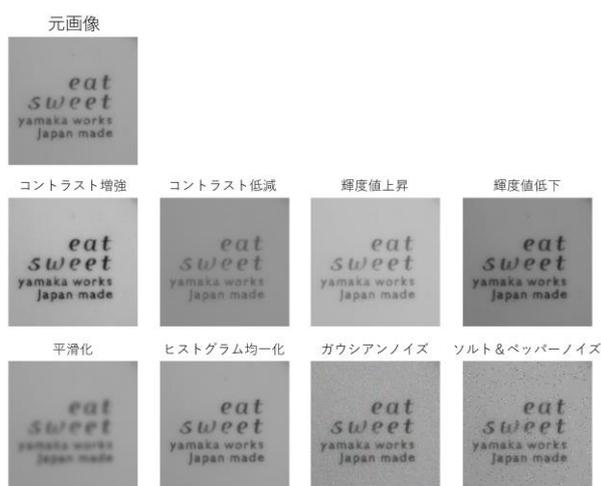


図1 様々な撮影条件に対応する学習画像

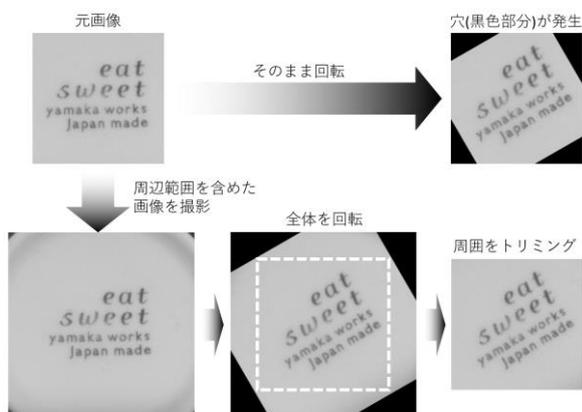


図2 一定角度ずつの回転例

### 3. 結果および考察

CNNにおける層の増加による精度向上を確認するために、140クラスの画像分類を、4層・6層・8層・12層・16層・20層で実施した。その結果を表1に示す。表1から、CNNにより画像分類した結果、4層から12層までは精度が1.00となり、高い精度で画像認識をすることができた。一方で、16層や20層になると精度が0.01となり、全く精度が出ていないことが分かる。

この結果への過程を見るために、精度が高かった場合の4層と精度が低かった場合の20層について、学習回数に対する精度と誤差の推移を確認した。4層の場合を図3に、20層の場合を図4に示す。なお、図中の破線は訓練画像、実線はテスト画像についての結果を表示している。図3からは、学習回数に対して誤差と精度が収束している様子が見てとれるが、図4からは、学習回数を繰り返しても誤差・精度とも値の変化がほぼ見られなかった。渡辺ら<sup>3)</sup>の報告によると、どのような画像データを何種類に分類するかにより、適した層の深

表1 140クラスに対する画像分類結果

CNNの層	精度
4	1.00
6	1.00
8	1.00
12	1.00
16	0.01
20	0.01

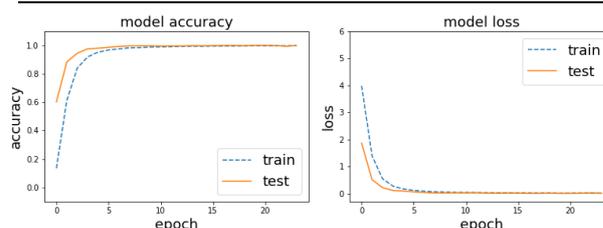


図3 4層CNNでの学習回数に対する精度と誤差の収束例

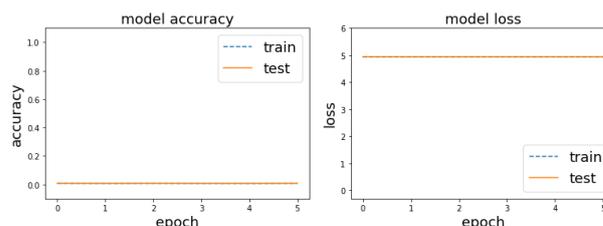


図4 20層CNNでの学習回数に対する精度と誤差の非収束例

さがあると考えられ、本実験の場合では4層から12層のCNNの構成が適切であることが分かる。更に、16層及び20層で収束しなかった原因として、層を深くした場合に増加するパラメーター数に対して学習データ数が少なかったことで、モデルが学習しきれなかったことが考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、1つのクラスに対して1枚の画像から1080枚の学習画像を自動生成した画像をもとにCNNを用いて画像分類を行った。その結果、12層までの構成では、良好な精度で画像認識できることを確認した。

**謝辞**：本研究において、裏印画像の提供についてご協力してくださいました(株)山加商店、(株)フタダ、丸新製陶(有)、(株)三峰陶苑、(協)土岐高根製陶、大東亜窯業(株)に謝意を表します。

#### 【参考文献】

- 1) 岩田靖三他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告書, 24-26 (2018)
- 2) 人工知能学会監修, 神寫敏弘編, 「深層学習」(近代科学社)
- 3) 渡辺博己他, 岐阜県情報技術研究所研究報告, 6-9(2018)

# カップハンドルの評価手法に関する研究 (第1報)

林亜希美・伊藤正剛・尾畑成造

## Study of Test Method for Cup Handle of Porcelain (I)

Akemi HAYASHI, Sadataka ITO and Seizo OBATA

本研究ではマグカップハンドルの強度評価に関する調査及び試験治具の試作を行った。ISO8442-8 6.2 Attachment strength に規定されている方法に対応した試験治具の設計試作を行ったが試料の固定方法に課題があり、うまく評価することができなかった。

### 1. 緒言

陶磁器の強度は曲げ強度と衝撃強度が知られている。曲げ強度は現在日本国内では、日本セラミックス協会規格 JCRS203 1996<sup>1)</sup> に規定された方法で行われている。衝撃強度の測定は JIS S 2402<sup>2)</sup> に規定された方法で行われている。JIS S 2402 規格は適応範囲を皿や碗などの円形の食器とし、打撃の位置を縁部としている。しかし、カップハンドルの強度測定の要望が、陶磁器製造業者や、流通業者・レストランなどから寄せられている。現在国内では陶磁器製食器のカップハンドルに関する強度試験の規格はなく、独自の方法で行っている試験機関もあるが、その方法は公開されていない。これまでに我々は、平成 25 年にカップハンドル強度評価に関する調査研究を行い<sup>3)</sup>、引張及び衝撃の試験を行い、打撃方向と強度の関係等について検討を行った。本年度は海外規格の再調査及び調査結果を踏まえた治具試作を行うことを目的とした。

### 2. 規格調査

規格に関する海外の調査を行ったところ、ISO8442-8 Materials and articles in contact with foodstuffs-Cutlery and table hollowware Part 8 Requirement for silver table and decorative holloware<sup>4)</sup> があることが分かった。この規格は我々が平成 25 年に試作した引張試験方法と種々異なる点がある。

ISO8442-8・AnnexD には「attachment 部の測定方法として、attachment 部に金属製の 10Kg の錘を紐で吊りさげ、その後回転させ破損がないかを記録する」と記載されている。そこで、市販のマグ

カップハンドルに 10Kg の錘を吊り上げることが可能かどうかを市販のバイスを用いて確認した。用いたカップは高さ 85mm・直径 90mm・ハンドル部幅 15mm・ハンドル部厚み 6.2mm である。図 1 に示すように ISO に規定されているように荷重をかけることができ、今回用いたカップでは破損は見られなかった。しかし、この方法では ISO に規定されている回転を行うことができない。



図 1 マグカップハンドル 10Kg 吊さ下げ

### 3. 治具設計試作

#### 3-1 試作 1

図 2 に試作 1 の写真を示す。両脇からアジャスター部品を用いてはさみ込み、マグカップを固定する。枠は木材を用いて作製した。

図 2 に示したように試作 1 では挟み込むことはできたが、固定時に強く抑え込もうとすると、ねじ部が取れてしまった。また枠を木材で作製したため、強くはさみ込もうとすると木枠がそり、安定したはさみ込みが難しくなった。また、錘をつりさげた場合に 10Kg の錘の力でハンドル部分が下になるように回転してしまった。固定の軸と回転の軸が同じであるために、うまく回すことが

できなかったと考えられる。このように、固定及び回転ともに改良が必要なが分かった。

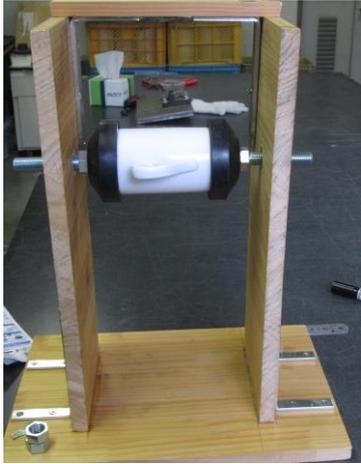


図2 試作1の写真

回転台をジャッキにのせ、その上にカップを設置する。アルミパイプで錘をつりさげる枠を作製し、上部中央部に滑車を取りつける。回転盤上のカップハンドル部と錘を滑車に通してつなぐ。錘はジャッキを使って上下させる。実際に組み立てた状況を図4に示す。

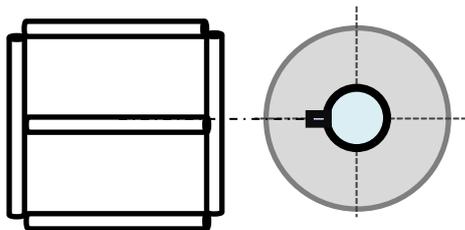


図4 試作2の写真

### 3-2 試作2

試作1の場合に10Kgの錘をハンドルに吊るすと錘の重量が大きいために、持ち上げる機構を改良しないと、人力での持ち上げ及び一定速度での回転が困難であり、作業も危険であることが分かった。滑車を持ちいて、カップハンドルにかかる荷重の方向を変えることにより回転が行いやすくなると考えた。図3にその概略図を示す。

上面図



側面図

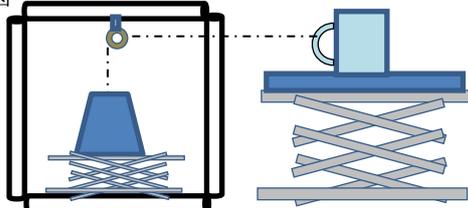


図3 試作2の概略図

ジャッキと回転盤は簡易的にC型バイスで固定した。またカップの固定はマグネットで行った。実際に錘を吊り下げると、10Kgのおもりの重さがマグネットの固定の力を超えて、カップが動いてしまい、固定することができなかった。カップの回転台への固定方法を改良することができれば、この構造がよいのではないかと考えられる。

### 4. まとめ

試作1、試作2と行い、ISOに規定された試験機の作製を試みた。試作1では固定軸と回転軸が同じであったため固定ができて、回転がうまくできなかった。試作2では錘のつりさげ、回転はできたがカップの固定に検討を残した。次年度以降に改善を進めていく。

### 【参考文献】

- 1) JCRS203-1996
- 2) JIS S 2402
- 3) 林亜希美ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 17-22 (2014)
- 4) ISO8442-8

# 美濃焼ブランドの新たな付加価値開発 (第4報)

小稲彩人

## Development of Artistic Ceramic Designs for New Mino Brand (IV)

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「美濃和陶器研究会」を発足させ、一汁三菜を美濃焼のみで構成する製品試作を行い、展示会を開催した。

### 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、世界から和食が着目され、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美濃和陶器研究会において一汁三菜の概念を基とした和食器膳の開発に向けた試作を行い、岐阜駅にある文化商業施設アクティブGにおいて展示会を開催したので報告する。

### 2. 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4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て楽しむ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 一汁三菜の「一汁」を「一献」に変えて酒器を加え「一献三菜」膳とする。

### 3. 美濃和陶器膳「一献三菜」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。膳上で7寸の皿は大きく場所をとることから角皿とした。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。一汁三菜の「一汁」を「一献」にすることで、酒器を膳に加える事とし「一献三菜」とした。膳の寸法は大きめの食器をのせることを考慮して、400mm×500mmとした。膳には取り外し式の脚を付属させ、テーブル上で使用する場合と畳の上で使用する場合の二通りの機能を持たせた。

膳の試作と生産は岐阜県高山市の作家に依頼し、脚付きの有無の写真を図1に示す。

美濃焼の釉薬の美しさを活かすため、加飾(絵)は少なく、釉薬の変化を楽しめるシンプルな表現を心掛ける事とした。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
- ・飯碗は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て膳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「一献三菜」膳、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。

### 4. 美濃和陶器膳「一献三菜」の展示

今回試作した「一献三菜」膳をJR岐阜駅にある文化商業施設アクティブGにおいて展示を行い、作品の感想を来客に聞き取った。

・日時：平成31年2月13日～28日

・場所：岐阜市橋本町10-1 アクティブG3F

会場はJR岐阜駅3F改札口に近い店舗で通行人が多い。展示予告を見て来店した客の他、通りすがりの客であった。外国人と日本人を合わせた来客数は507人、展示の様子を図3に、来客の年代分布を図4に示す。

聞き取れた外国人の感想を下に示す。

- ・大き目の食器が使いやすいそう
- ・お膳のデザインが良い
- ・和の雰囲気が良い(膳の展示)

今回の展示に合わせて外国人用にコンセプトを説明する資料を作成したところ、外国人の感想は概ね好感を抱いている事が分かった。

### 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。開発には研究会「美濃和陶器研究会」を発足させ、一汁三菜を美濃焼のみで構成する美濃和陶器膳の試作を行い展示会を開催した。今後は料理店や多くの外国人が訪れる場所での感想の聞き取り、結

果を製品に反映させる予定である。



図1 膳脚あり (左) 脚無し (右)



試作 (1)



試作 (2)  
図2 試作品



展示の様子 (2)  
図3 展示の様子

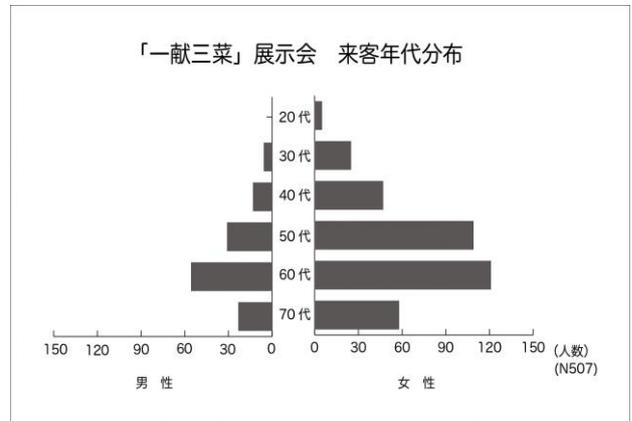


図4 来客年代分布



展示の様子 (1)

# 粒子充填性を考慮した無焼成固化体の作製

尾畑 成造・立石 賢司

## Fabrication of Non-firing Ceramic in Consideration of Packing State of Particles

Seizo OBATA and Kenji TATEISHI

異なる粒径を有する粉末を使用して充填性向上させた無焼成固化体を得る条件を検討した結果、粗粒(珪砂)、微粒(メタカオリン)に加えて微粒(シリカフェーム)を添加し、3成分系の粒度配合を行うことで、最も充填性が向上するとともに、圧縮強度も向上させることができた。特に珪砂:メタカオリン:シリカフェーム=60:20:20 ~ 60:10:30 で約120MPaという高い圧縮強度の無焼成固化体を得ることができた。

### 1. 緒言

一般的にセラミックスの緻密体を得るために成形後、融点以下の温度で焼成され、焼結させている。ここで焼成前の成形体の密度は、理論密度の約60%程度に過ぎず多くの気孔が存在している。これらの気孔は強度低下につながるため、気孔を除去させる手法として様々な焼成方法が検討されてきた。この焼成には常圧焼結、ガス圧焼結、ホットプレス焼結、熱間等方圧加圧焼(HIP)、パルス通電加圧焼結や反応焼結などがある<sup>1)</sup>。しかし、これらの手法はコストが高い上、焼結には長時間が必要である、また製造できる形状・大きさに制約があるといった問題もあり工業的に様々な工夫がなされている。また焼結温度も課題となっており、低温焼結の一つであるコールドシンタリングも提案されている<sup>2)</sup>。このように様々な検討がなされている工程ではあるが、この工程はセラミックス製造におけるエネルギーの半分以上を消費している。さらに焼結工程を介することでセラミックス/ポリマー・金属の複合化などが困難となっている課題もある。

一方、焼結工程を経ない無機材料の固化方法が、セメント、石膏など幾つか実用化されている。しかしながら、セメント組成は幾つかの原料に限定されており、物性的にもセラミックス系工業材料には成り得ない。石膏や水ガラスで固化する方法もあるが、やはり材料が限定されることや強度不足などから、その用途は制限されている。これらを解決するため、無機粉末を100°C以下で固化

するジオポリマー技術も報告されており、セメントの代替技術として注目されている。しかしながら主に用いる原料がフライアッシュや溶融スラグであり、セメントと同様でいくつかの原料に限定される。また、ジオポリマーは、硬化剤として高濃度(10~12 mol/l)のアルカリ溶液を使用するとともに長時間の養生が必要となる。このような現状を解決する手段の一つとして、焼結工程を経ないセラミックス固化体の作製が報告されている<sup>3)</sup>。この技術の特徴は、原料の表面摩砕によって表面を活性化させることより強固な結合を得る無焼成固化法であり、温度・圧力をほとんど必要としないことから省エネ、低コスト、CO<sub>2</sub>削減や環境に優しい観点から最近注目を集めている。

本研究では、この技術を用いて無焼成固化体を作製するための種々条件を検討した。特に使用する原料の粒度配合を考慮して高強度な無焼成固化体の作製を検討した。

### 2. 実験方法

本研究ではジオポリマーの作製で検討されている原料を使用した。原料として、粗粒粉体に9号珪砂を63μmでふるい分けした粉末、微粒粉体にニュージーランドカオリンを750°Cで焼成し、乾式粉碎したメタカオリン(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)粉末、シリカフェームを使用した。また、これら原料を所定の比率で混合して使用した。メカノケミカル(MC)処理は乾式粒子複合化装置(ノビルタ NOB-130、ホソカワミクロン(株))を用い、2800 rpmにて70

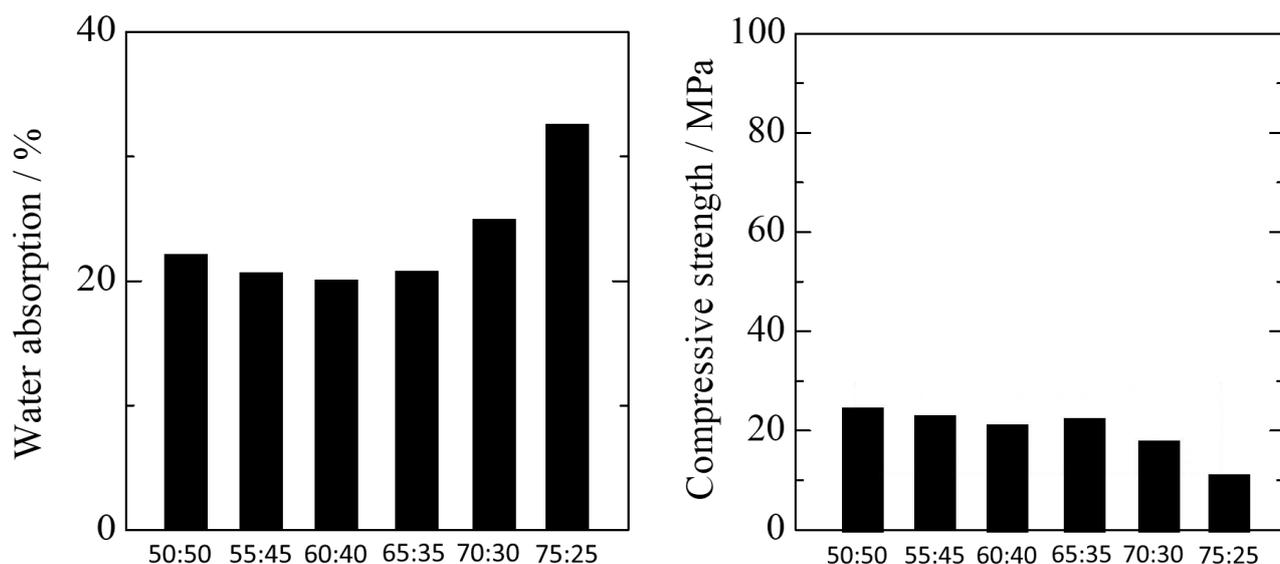


図1 珪砂(粗粒) : メタカオリン(微粒)を所定比で混合した無焼成セラミックスの吸水率と圧縮強度

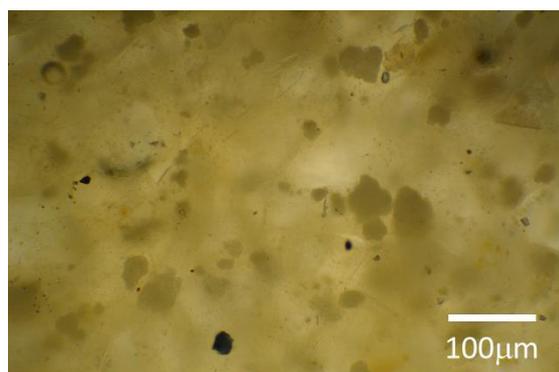


図2 珪砂(粗粒)60%メタカオリン(微粒):40%混合した無焼成セラミックスの微細構造

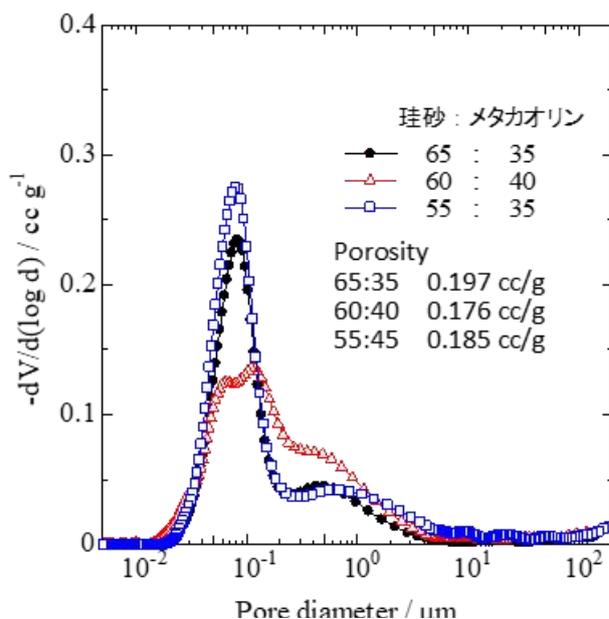


図3 珪砂とメタカオリンを所定比で混合した無焼成セラミックスの細孔径分布

分間行った。MC 処理後の粉体の評価には、SEM 観察(JSM-7000F、日本電子(株)製)及び粉体密度測定(アキュピック 1330、(株)島津製作所製)をおこなった。MC 処理を行った粉体に KOH を所定量添加して混練した後鑄込み成形及びプレス成形し、温度 60℃、湿度 95%の恒温恒湿機中で 24 時間養生して無焼成固化体を作製した。得られた無焼成固化体について圧縮試験、細孔径分布測定を行った。

### 3. 結果及び考察

図1に粗粒(珪砂):微粒(NZ カオリン)の混合比を変化させて作製した無焼成固化体の吸水率と圧縮強度を示す。図1より粗粒の比率を増大させていくにしたがって徐々に吸水率が増加していることが分かる。その一方で圧縮強度は低下している。特に最も気孔が少なくなる粗粒:微粒=60:40よりも粗粒の比率が高い粗粒70%、75%においては著しく強度が低下した。また粗粒割合が75%よりも高いサンプルにおいては、ハンドリングが

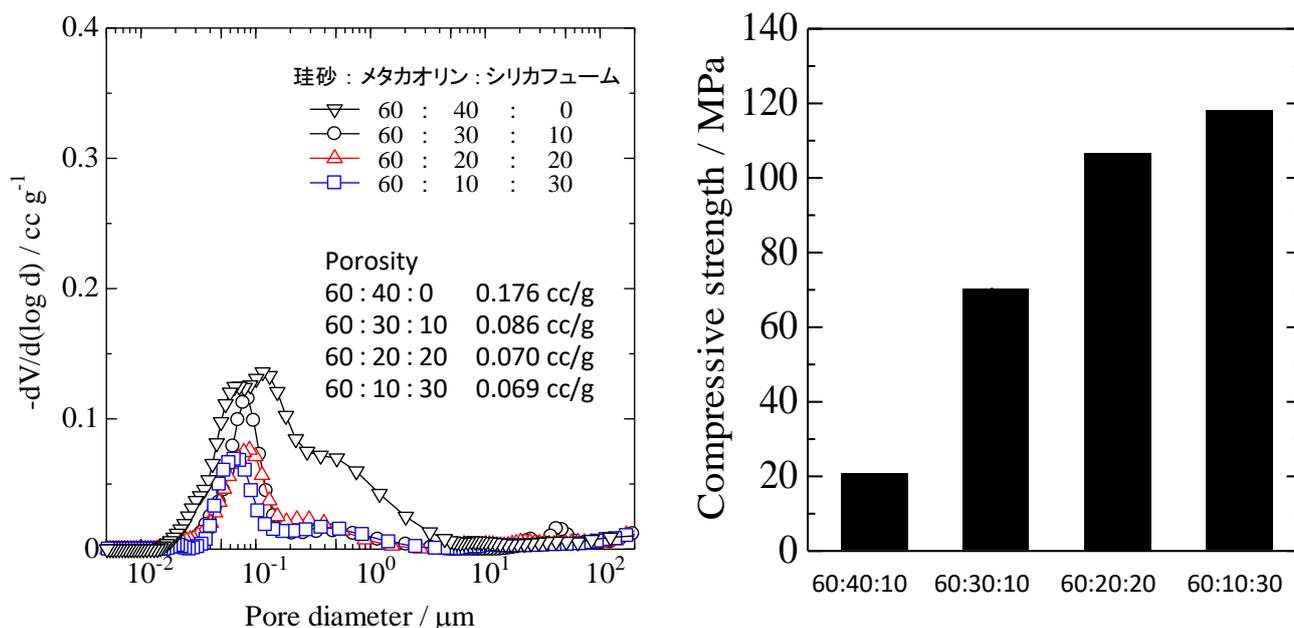


図4 珪砂：メタカオリン：シリカフュームを所定比で混合した無焼成セラミックスの細孔径分布，圧縮強度

できない程であった。図2に浸液透光法を用いて粗粒：微粒=60:40の無焼成固化体における微細構造観察結果を示す。気孔や粒子間の欠陥についてはその界面で屈折率が変化するため暗くなっている。気孔は数十 $\mu\text{m}$ 程度のものが点在していることが分かる。55:45、60:40、63:35以外の組成では試料加工時の強度が低く観察が困難であった。特に粗粒：微粒=75:25以上で粗粒を多くしたサンプルでは浸液透光法用のサンプルの作製および評価ができなかった。

次に比較的強度があった粗粒と微粒の比が55:45~65:35となるように混合して得た無焼成固化体の細孔径分布を図3示す。細孔径分布については粗粒:微粒=60:40の組成で細孔径0.02~0.1 $\mu\text{m}$ 付近の細孔量が減少し、最も細孔体積が低くなっており充填率が高くなることが分かる。しかしながら先に示したように圧縮強度の増加がみられなかった。これは使用している粗粒珪砂と微粒メタカオリンとの結合が弱い、または粒子間の結合点が少なく強度増加が図れていないことが原因と考えた。

そこで次に粗粒：微粒の比を6:4に固定し、使用している微粒のメタカオリンをさらに細かいシ

リカフュームに置換して緻密化、高強度化を図った。図4にメタカオリンをシリカフュームに一部置換して作製した無焼成固化体の細孔径分布、圧縮強度を示す。図4よりシリカフュームの置換量が増大するにしたがって、どの細孔径においても細孔量が小さくなっており、細孔体積が低くなっていることが分かる。またシリカフュームに置換するにしたがって圧縮強度が増大しており、珪砂：メタカオリン：シリカフューム=60:10:30において、約120MPaという高い圧縮強度を示した。さらにこの組成について成形圧を100kNで行ったところ、圧縮強度が160MPaまで向上することが分かった。この時の気孔率について評価した結果、全気孔率は60kNでの成形体で、約10%程度まで減少させることができた。また100kNでの成形では6%程度まで低下しており、焼成することなく緻密な固化体を得ることができた。同様の組成で検討されているウォームプレスなどしていない一般的な加圧成形したジオポリマーの研究報告では、圧縮強度約30~35MPaと報告されている。これの結果と比較して、今回得られた120MPaという圧縮強度は非常に高い結果となった。

このことから、MC処理により粒子表面が活性化

され、活性化された粒子表面が溶解析出過程を経て粒子間の結合が強化されることで、より高強度な無焼成固化体を得ることができることがわかった。

#### 4. まとめ

異なる粒径を有する粉末を使用して充填性向上を図った結果以下の知見が得られた。

2 成分系の粒度配合により充填性向上を図った結果、粗粒(珪砂):微粒(メタカオリン) = 60 : 40 の比率で混合することで、気孔率及び吸水率が低下し、充填性が向上した無焼成固化体を得ることができた。しかしながら、圧縮強度は 20~25MPa と低い値を示した。

そこで微粒で使用しているメタカオリンの一部をシリカフェームに置換して添加した3成分系の粒度配合を行った結果、さらに充填性が向上するとともに、圧縮強度を大きく向上させることができた。このうち珪砂:メタカオリン:シリカフェーム = 60 : 20 : 20 ~ 60 : 10 : 30 で最大圧縮強度 120MPa という高い圧縮強度の無焼成固化体を得ることができた。

#### 【謝 辞】

本研究は研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産業ニーズ対応タイプによる支援を受けておこなったものです。ここに感謝の意を表します。

#### 【参考文献】

- 1) M. N. Rahaman、CRC Press、Boca Raton、Florida、2008.
- 2) J. Guo、H. Guo、A. L. Baker、M. T. Lanagan、E. R. Kupp、G. L. Messing、C. A. Randall、Angewandte Chemie International Edition、55 (2016) 11457-11461.
- 3) Y. Nakashima、H. R-Khosroshahi、C. Takai、M. Fuji、Advanced Powder Technology、29 (2018) 1900-1903.

# 静電吸着法を用いた SiC-BN 複合粒子の作製

尾畑 成造・立石 賢司・横井 敦志\*・Tan Wai Kian\*・武藤 浩行\*

## Fabrication of SiC-BN Composite Particles via Electrostatic Assembly Method

Seizo OBATA, Kenji TATEISHI, Atsushi YOKOI\*, Tan Wai Kian\* and Hiroyuki MUTO\*

静電吸着法を用いて SiC-BN 複合粒子を作製することを目的として、pH 制御及び高分子電解質による SiC 粒子及び BN 粒子の表面電荷の制御を行った。その結果、SiC 粒子は pH 制御を行うとともに BN 粒子の表面を親水処理した後、複数層高分子電解質を被覆することでそれぞれの粒子の表面電位制御が可能となった。それぞれのスラリーの pH を約 10 に調整し、SiC 表面を負に帯電、BN 粒子を正に帯電させたスラリーを混合することで SiC-BN 粒子の作製が容易に得られた。

### 1. 緒言

パソコンやスマートフォンなどの情報家電や自動車に用いられる電子部品においては小型化・高性能化が進み、内蔵されるデバイスへの負荷も高くなっている。このため高い温度が発生しやすく、放熱部材の使用やこれら材料の高効率化が望まれている。特に放熱の高効率化に貢献する絶縁性高熱伝導シートの作製が求められている。この高熱伝導シートに用いられるフィラーとして、窒化ホウ素(BN)や窒化アルミニウム(AIN)などといった高熱伝導フィラーが検討されている。この他に熱伝導の高い材料として炭化ケイ素(SiC)が挙げられるが、AIN や BN と比較して硬度が高いことから混錬や成形時の機械部品の摩耗が激しいことが課題となり使用を敬遠されてきた。そこで我々は SiC 表面に滑り性、熱伝導特性に優れた BN を被覆することによって、樹脂中に分散した際に耐摩耗性を改善した高熱伝導フィラーとしての活用を期待できると考えた。本研究では、高分子電解質を用いた静電吸着法により BN 粒子表面の電荷を制御し、SiC 粒子表面に BN 粒子を被覆させた複合粒子作製を目的として最適な調製条件について検討した。

### 2. 実験方法

複合粒子の母粒子として炭化ケイ素(GC#1000, ナニワ研磨工業製)、子粒子として窒化ホウ素

(AP-20S, maruka 製)を用いた。BN 粒子は、疎水性の特性を持つため界面活性剤(デオキシコール酸ナトリウム(SDC))を用いて親水性処理を施して使用した。また BN 粒子はカチオン性高分子電解質(ポリジアリルジメチルアンモニウム(PDDA))とアニオン性高分子電解質(ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS))を吸着させ、表面電荷を調整して使用した。母粒子と子粒子の懸濁液をそれぞれ作製し、硝酸、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いて種々 pH に調整し、ゼータ電位を測定した。調製した SiC 懸濁液と BN 懸濁液を種々の割合で混合し、スターラーを用いて 30 分攪拌して複合粒子の懸濁液を調製した。得られた複合粒子の懸濁液は遠心分離を行った後、イオン交換水で洗浄、再び遠心分離して母粒子に未吸着の BN 粒子を除去、洗浄して SiC-BN 複合粒子を作製した。

### 3. 結果及び考察

図 1 に SiC のゼータ電位の pH 依存性を示す。SiC は pH 3 付近で等電点を示し、それよりも低い pH 領域では正、またそれよりも高い pH 領域では負に帯電し、pH を高くするにしたがってゼータ電位は低下し続け、pH10~11 付近で最も低い値を示した。図 2 に高分子電解質を用いて表面電荷を制御した BN 粒子のゼータ電位を示す。親水性処理を施した BN 粒子のゼータ電位は -10mV 程度を示し、凝集状態であった。この BN 粒子を 50 g/L の PDDA 溶液に浸漬したところ、BN 粒子の表面電荷を正に帯電し

\* : 豊橋技術科学大学

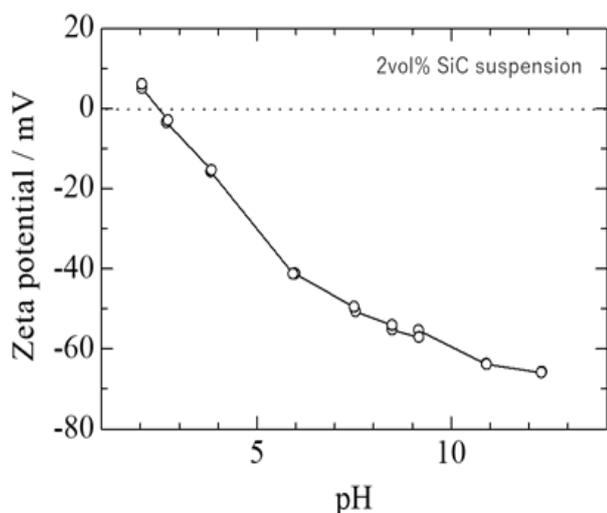


図1 pHを変化させた際の SiC 粒子の表面電荷の変化

たことから、PDDA が BN 粒子表面に吸着し表面改質したことがわかる。さらにこの正に帯電した粒子を 10 g/L の PSS 溶液に浸漬することで負に帯電

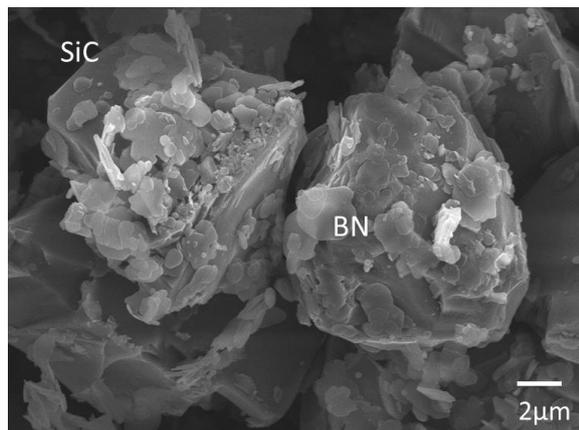


図3 静電吸着により作製した SiC-BN 複合粒子

した BN 粒子を得た。さらに、この操作を繰り返すことで BN 粒子の表面電荷を制御した。その結果、ゼータ電位の絶対値は高くなり、約±40 mV と安定した値を示した。ここで調整した BN 粒子は pH 10-11 付近の溶液においてもゼータ電位は 40mV 程度を示した。

この結果から、SiC 懸濁液を pH 10-11 に調整して負に帯電させるとともに、BN 粒子を PDDA 溶液及び PSS 溶液にそれぞれ 2 回以上浸漬し、最後に PDDA 溶液にて正に帯電させることで、互いに異なる電荷をもつ懸濁液を調整できることを確認した。

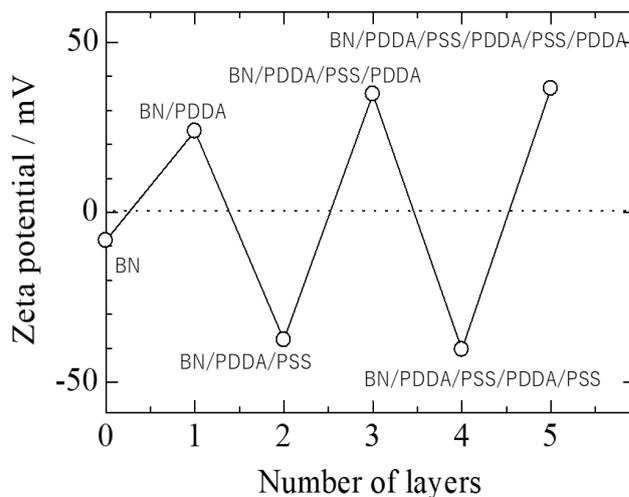


図2 各種高分子電解質を添加した際の BN 粒子の表面電荷の変化

これらの懸濁液を別々に調製した後、スターラ一攪拌下で、SiC と BN の重量比が 5 : 5 になるようにそれらの懸濁液を混合したところ、図 3 に示すとおり SiC 粒子表面に BN 粒子が被覆した粒子を作製することに成功した。

#### 4. まとめ

pH 制御及び高分子電解質による SiC 粒子及び BN 粒子の表面電荷の制御を行った。その結果、SiC 粒子は pH 制御を行うとともに BN 粒子の表面を親水処理した後、複数層高分子電解質を被覆することでそれぞれの粒子の表面電位制御が可能となった。SiC 表面を負に帯電、BN 粒子を正に帯電させたスラリーを混合することで容易に SiC-BN 粒子の作製が可能となった。

#### 【謝 辞】

本研究は戦略的イノベーション創造プログラムによる支援を受けておこなったものです。ここに感謝の意を表します。

# ジルコニア/窒化ホウ素複合体の焼結

水野正敏

## Sintering Behavior of Zirconia / Boron Nitride Composite

Masatoshi MIZUNO

ジルコニア(YSZ)に粒径の異なる窒化ホウ素(h-BN)を 3mass%添加した複合体を作製し、かさ密度などの物性を比較した。その結果、BNの粒子径は複合体の焼結特性、また曲げ強度にも影響を及ぼすことが分かった。

### 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。

当研究所では平成26~28年度の3年間にわたり、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、セラミックス複合体の研究を進めてきた。この研究においては、高強度材料であるジルコニアに自己潤滑性を有する黒鉛を添加した複合体、および窒化ホウ素を添加した複合体を作製し、これらの焼結挙動や諸物性を評価した<sup>1, 2, 3)</sup>。

本研究ではジルコニアに粒径の異なる窒化ホウ素を添加した複合体(以下、Z/BN複合体と記す)を作製し、焼結体のかさ密度や強度等を比較した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 出発原料および成形体の作製

ジルコニア( $ZrO_2$ )粉体として、第一稀元素化学工業(株)HSY-3.0(YSZ)、窒化ホウ素(BN)として、昭和電工(株)UHP-S1(h-BN:平均粒径 0.5 $\mu m$ )および(株)MARUKAAP-10S(h-BN: 3.0 $\mu m$ )を用いた。

成形体の作製を鋳込み成形により行った。 $ZrO_2$ 、BN(外割り 3mass%添加)、水および分散剤を24hボールミル混合して固体濃度約79mass%のスラリーを調整した。この際、分散剤としてポリアクリル酸ナトリウム塩(サンノプロ(株) ディスパーサント 5040)を $ZrO_2$ 粉体量に対して0.4mass%、ポリス

チレンスルホン酸ナトリウム塩(ライオン(株) PS-1900)をBN粉体量に対して3mass%添加した。調整したスラリーを真空脱気した後、アクリル系エマルジョンのバインダーを2mass%添加し、石膏型を用いて100mm×50mm×5mmの角板および80mm×10mm×5mmの短冊状の成形体を作製した。

#### 2-2 焼成

Z/BN複合体の焼成は、焼成時におけるBNの酸化を防ぐため、アルミナ容器内に充填させた黒鉛粉末に成形体を埋め込んで行った<sup>1)</sup>。焼成は1450、1500、1550、1575 $^{\circ}C$ の各温度で1h保持する条件で行った。この際の昇温速度は最高温度まで100 $^{\circ}C/h$ 、降温速度はアルミナ容器の割れを防ぐため最高温度から900 $^{\circ}C$ までを100 $^{\circ}C/h$ とした。

#### 2-3 測定

成形体のかさ密度を寸法と重量から算出し、焼結体のかさ密度を真空脱気によるアルキメデス法により測定した。焼結体の強度を、焼成したままの短冊状試験体を用いて3点曲げ試験により求めた。測定は荷重速度5mm/min、スパン30mm、試験体下部にゴム板使用の条件で行った。焼結体断面の微構造(鏡面研磨)をSEMにより観察した。

### 3. 結果及び考察

2種類のZ/BN複合体の緻密化曲線を図1に示す。ここでは平均粒径0.5 $\mu m$ のUHP-S1を添加した複合体をZ/BN-0.5、3.0 $\mu m$ のAP-10SをZ/BN-3.0と表記した。Z/BN-3.0のかさ密度は1550 $^{\circ}C$ でほぼ最高値に達しているのに対し、Z/BN-0.5の場合1575 $^{\circ}C$ でも上昇傾向にあり、Z/BN-3.0に比べて焼結の進行が遅いことが分かる。成形体のかさ密度

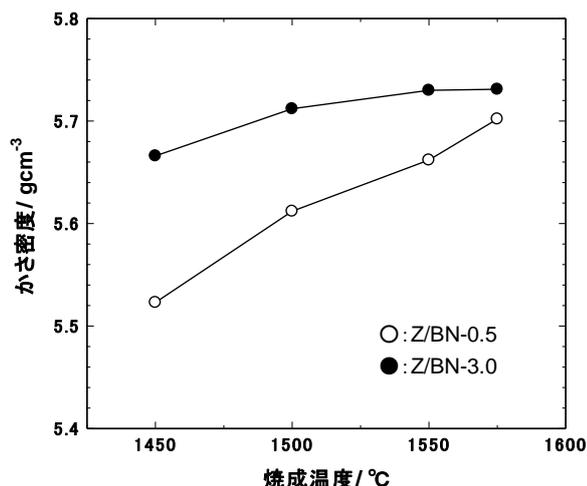


図1 Z/BN複合体の緻密化曲線

は Z/BN-0.5 で 3.11g/cm<sup>3</sup>、Z/BN-3.0 で 3.27g/cm<sup>3</sup> であり、Z/BN-0.5 の方が約 5% 小さい。この密度の違いが、焼結特性に影響を及ぼしたものと考えられる。

図 2(a)、(b) は 1450、1500°C 焼成した Z/BN-0.5 および Z/BN-3.0 表面の X 線回折図形である。どちらの温度も、ZrO<sub>2</sub> の正方晶のピーク (30°) は Z/BN-3.0 の方が高く、逆に単斜晶のピーク (28°) は Z/BN-0.5 の方が高い。粒径の異なる BN の添加によって、Z/BN 複合体における ZrO<sub>2</sub> の結晶系に相違が生じることが分かった。なお、両複合体いずれも BN のピークはみられなかった。

図 3(a)、(b) は、1500°C 焼成した Z/BN-0.5 および Z/BN-3.0 断面の SEM 写真である。黒く見えるものが BN 粒子である。Z/BN-3.0 よりも Z/BN-0.5 の方が気孔量が多く、一部 5µm 程度の気孔もみられる。この観察結果は密度の結果とも一致する。BN 粒子は複合体の表面近傍 (10µm 程度) でほとん

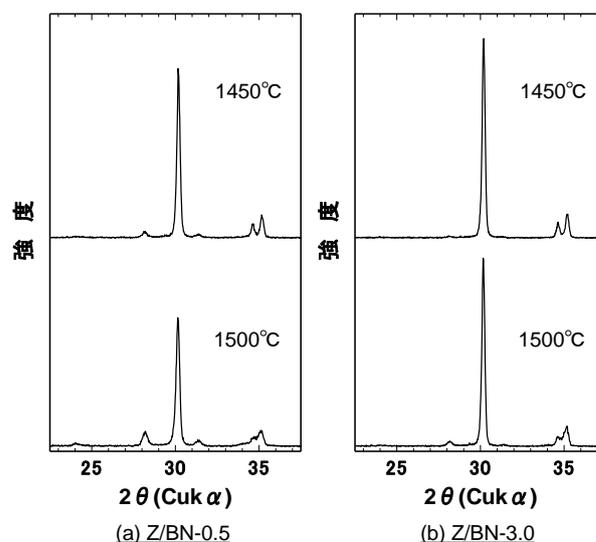


図2 Z/BN複合体のX線回折図形(表面)

どみられず、黒鉛中での焼成とはいえ BN が酸化されることが示された。

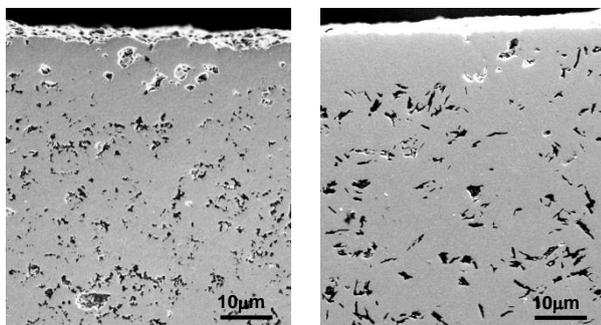
複合体の曲げ強度は、1550°C 焼成した Z/BN-0.5 で 545MPa、Z/BN-3.0 で 611MPa、1575°C の Z/BN-0.5 で 707MPa、Z/BN-3.0 で 748MPa であった。両者の曲げ強度の違いは焼結体の密度差によるものと考えられる。

#### 4. ま と め

Z/BN 複合体の焼結特性および曲げ強度は添加する BN の粒子径に影響されることが分かった。

#### 【参考文献】

- 1) 水野正敏ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、5-10 (2015)
- 2) 篠田安弘ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、14-17 (2016)
- 3) 篠田安弘ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、12-15 (2017)



(a) Z/BN-0.5

(b) Z/BN-3.0

図3 Z/BN複合体のSEM写真(断面)

# 高断熱セラミックスに関する調査研究

伊藤正剛・尾畑成造

## Research on High Insulation Ceramics

Sadataka ITO and Seizo OBATA

セルロースナノファイバー（以下、CNF）をタイル原料に添加し、焼成した場合の効果について検討を行った。タイル原料に CNF を外割りで 3% 添加した結果、プレス成形性は無添加の場合とほぼ同じであった。また、1250℃で焼成した結果、変形や反りは発生しなかったが、焼成後のかさ密度は無添加の場合とほぼ同じで、CNF 添加による微細気孔発現効果は確認できなかった。

### 1. 緒言

近年脚光を浴びている CNF は、環境にやさしいバイオマス原料として多くの用途での活用が期待されている。ナノ単位までの微細化により、鋼鉄の 1/5 の軽さでありながら、鋼鉄に匹敵する強度を有し、さらには増粘剤やゲル化剤、分散安定剤などとしても利用できる特徴を有している。

一方、エネルギー資源の多くを海外に依存しているわが国において、従来の性能を超える高断熱性セラミックスなどの省エネに資する材料開発が求められている。その手法の一つとして、気孔制御技術があげられる。

そこで、本調査研究では、タイル原料に CNF を添加することにより、成形性や気孔による軽量化に与える影響について検討を行った。

### 2. 実験方法

タイル原料は、タイル原料メーカーから提供された顆粒粉を使用した。CNF は、セルフィム(CNF) (モリマシナリー(株)) を用いた。タイル用顆粒粉に、CNF を外割りにて 0、0.5、2、3mass%、水を種々量添加し、3 時間かけスラリー調整を行った。その後、スラリーを乾燥、粉碎し、篩分けにて 300~500 μm の粒径のものを調整顆粒粉とした。成形体の厚みが約 5mm になるように調整顆粒粉の投入量を調整し、58.8MPa でプレス成形を行った。焼成は、1250℃、1h 保持にて行い、真空法により見掛け気孔率及びかさ密度を求めた。

### 3. 結果および考察

CNF を添加した調整顆粒粉のプレス成形性は、一般的なタイル原料の顆粒粉とほぼ同じであった。また、CNF を添加し焼成しても、変形や反りは発生しなかった。得られた各焼成体の物性値を表 1 に示す。CNF を 3mass% 添加しても、見掛け気孔率は 0.3% と小さく、またかさ密度は CNF の添加量に関わらずほぼ同じ値を示した。CNF の添加が軽量化や断熱性を向上させるような気孔を生じさせないことが分かった。CNF の添加量が増加するに従い、焼成収縮率も増加していることから、成形時に CNF が存在した場所は焼成時には CNF が焼失しても気孔として残存していないことになる。これは、タイル素地の焼結が液相焼結であるため、CNF の焼失によって生じた微細な気孔が、液相の粘性流動によって埋まってしまうためと考えられる。

表 1 各焼成体の物性値

CNF 添加量 (mass%)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	見掛け気孔率 (%)	焼成収縮率 (%)
0	2.38	1.7	7.7
0.5	2.39	0.2	8.4
2	2.39	0.5	9.4
3	2.39	0.3	10.1

一方、セラミックスの成形プロセスに、CNF が使用され始めている<sup>2)</sup>。スラリーの分散安定性や石膏型からの離型性向上等が添加効果としてあげ

られている。セラミックスの製造過程として高温での焼成を伴うことが多いため、熱分解して焼失してしまう CNF を、いかにその特徴を把握して効果を引き出すかが重要になってくると考えられる。

#### 4. まとめ

CNF をタイル原料に添加、焼成し、プレス成形性、かさ密度、見掛け気孔率、吸水率を測定した。CNF を外割りで 3% 添加しても、成形性は無添加の場合とほぼ同じであり、焼成しても変形や反りは発生しなかった。また、焼成後の見掛け気孔率は、CNF を添加してもほぼ変わらず、軽量化や断熱性に寄与しなかった。

セラミックス成形のプロセスにおいて、CNF を添加する場合は、使用する用途をよく吟味、見極めて使用することが重要であることが示唆された。

**謝辞：**本研究を実施するにあたり、株式会社ヤマセにはタイル原料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) ナノセルロースフォーラム編：「図解よくわかるナノセルロース」、20-21 (2015)
- 2) 高石大吾ら、京都市産業技術研究所報告、60-62 (2018)

