

岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE
2020

岐阜県セラミックス研究所

目 次

1. 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5報)	・・・ 1
2. 美濃焼ブランドの新たな付加価値開発 (第5報)	・・・ 6
3. リジェネバーナー用 SiC 蓄熱体の特性評価	・・・ 10
4. 複合粒子作製のための表面改質制御に関する研究	・・・ 13
5. 繊維を添加した無焼成固化体の作製	・・・ 16
6. カップハンドルの評価手法に関する研究 (第2報)	・・・ 19
7. 未利用粘土の活用可能性調査 (第3報)	・・・ 22
8. 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3報)	・・・ 25
9. 高付加価値食器の開発 -気孔を含んだ泥漿の作製とそれを用いた軽量素地の開発-	・・・ 30
10. 高付加価値食器の開発 -メタルマーク発生要因の解明-	・・・ 34
11. 陶磁器原料性状の変化に対応するための鑄込み条件設定に関する研究	・・・ 37
カラー写真	・・・ 40

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5報)

立石賢司・尾畑成造

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

Kenji TATEISHI and Seizo OBATA

光造形により作製する磁器の三次元造形物について、紫外線硬化樹脂を用いたスラリー、成形体および焼成体の評価を行った。磁器素地粉末を紫外線硬化樹脂中に分散させる際の分散剤の最適添加量は 3.0mass% であること、スラリーの特性は粉体濃度が 45vol% 程度でもニュートン流体に近く光造形に利用可能であることがわかった。焼成体は 1150°C で吸収率が 0.15%、嵩密度が 2.44g/cm³ であり、これらの値は既存の鋳込み成形により作製した焼成体と同様であることがわかった。光造形により作製した焼成体には積層界面に 1~3 μm の空孔が存在し、これらは脱脂工程におけるムラもしくは成形工程における密度ムラが原因であると考えられた。

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¹⁻¹⁵⁾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 (液槽光重合) 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¹⁶⁾。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キソトロピー性を向上させることができた¹⁷⁾。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¹⁸⁾。平成 30 年度はアルミナで得られた知見をもとに、ムライト-ガラス-石英系の磁器素地粉砕物を紫外線硬化樹脂中に 40vol% 分散させたスラリーを作製し、クラックや歪みの少ない焼成体を得られた¹⁹⁾。

今年度については、磁器素地スラリーの評価や光造形で作製した成形体および焼成体の評価、既存の成形方法である鋳込み成形との比較を行った。

2. 実験方法

磁器素地粉末は、本山人節粘土 20mass%、ニューゼランドカオリン 20mass%、インド長石 30mass%、珪石 30mass% を 1250°C で焼成したものをイソプロパノール中でボールミル粉砕し、平均粒子径 0.8 μm に調整したものをを用いた。紫外線硬化樹脂は、平成 29 年度に報告したアクリルモノマー D と F を 8:2 に混合したものを、分散剤は平成 28 年度に報告した分散剤 B をを用いた。磁器素地スラリーの評価は、分散剤を粉末重量に対して 1.5~7.0mass% 添加したスラリーについて、粘度計を用いて行った。

光造形による成形体の作製には、35vol% (比重

2.45 で計算) の磁器素地スラリーを使用した。このスラリーに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 ML-48) を用いて積層間隔 $100\ \mu\text{m}$ 、一層あたりの紫外線照射時間 10 秒で造形を行った。成形体は窒素雰囲気下で脱脂 (410°C 、昇温 5°C/h 、6 時間保持) した後、大気雰囲気下で本焼成することで焼成体とした。焼成体は吸水率、嵩密度、電子顕微鏡、レーザー顕微鏡により評価した。

光造形との比較のため水系スラリーを作製し、石膏型を用いた鋳込み成形体を作製した。水系スラリーは、水分量 25.5mass%、その内水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液 2.3mass% (10%水溶液、ナカライテクス株式会社)、ポリカルボン酸ナトリウム (SN ディスパーサント 5040、サンプロ株式会社) を粉末に対して 0.9mass% 添加し、ボールミル混合により調整したものを用いた。

3. 結果および考察

図 1 に分散剤添加量とスラリーの見掛け粘度との相関を示す。分散剤を添加するに従ってスラリー粘度は急激に減少し、3.0mass% で極小となった後、緩やかに上昇することがわかった。図 2 に分散剤添加量を 3.0mass% とし、粉体濃度を 35、40、45vol% としたスラリーのレオロジー特性を示す。光造形で利用する範囲において、何れのスラリーも剪断応力は剪断速度に対して線形的に増加するニュートン流体に近く、粉体濃度は 45vol% まで高濃度化できることが確認できた。

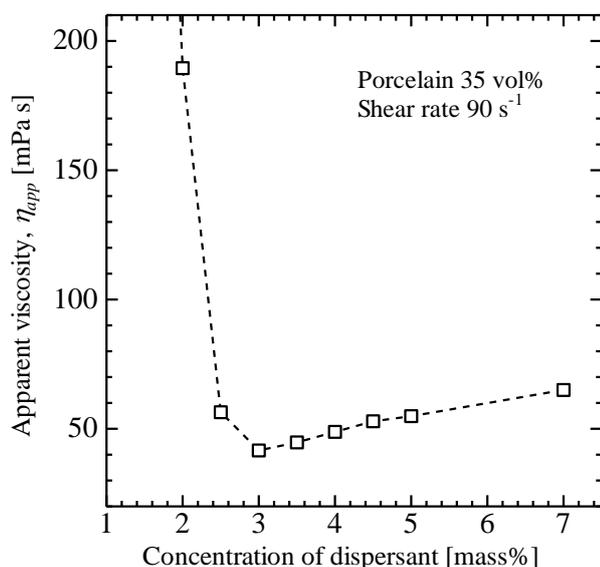


図 1 分散剤添加量と見掛け粘度の相関

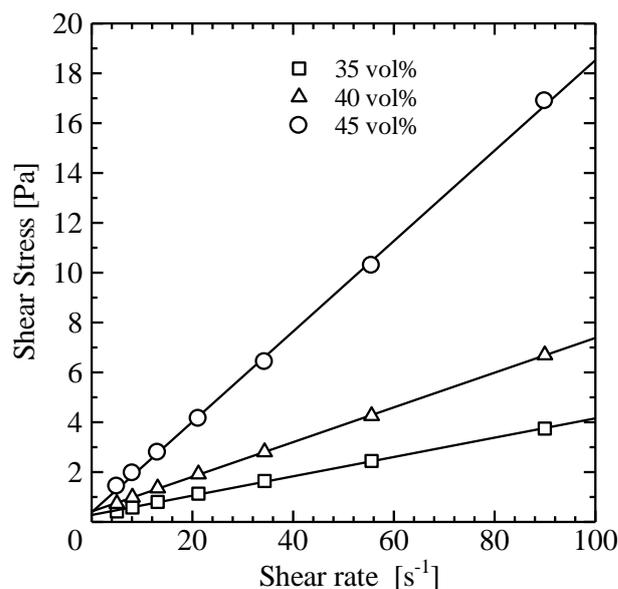


図 2 粉体濃度とスラリーのレオロジー特性

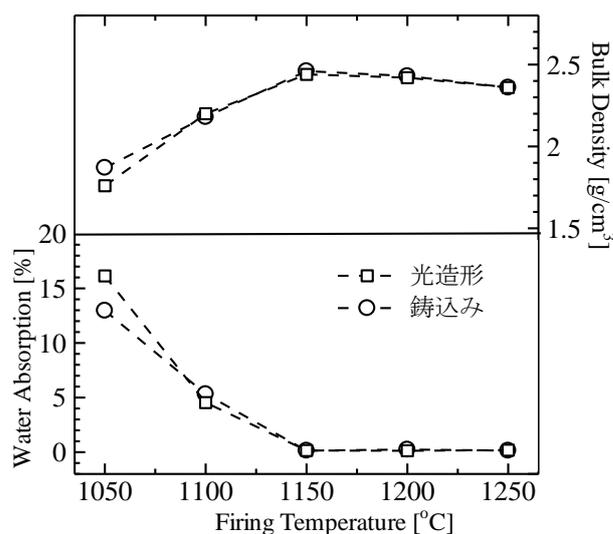


図 3 光造形および水系鋳込み成形により得られた焼成体の吸水率 (下) と嵩密度 (上)

図 3 に 35vol% のスラリーを光造形した後、脱脂・焼成により得られた焼成体の吸水率と嵩密度を示す。吸水率は 1150°C で 0.15% とほぼゼロとなり緻密化していた。嵩密度は 1150°C で 2.44g/cm^3 と最大を示した後、ブローチング現象と呼ばれる発泡により低下していた。鋳込み成形により作製した焼成体も同様の傾向を示していることから、光造形により既存の鋳込み成形法と同様の物性をもつ焼成体が作製できることがわかった。

図 4 に光造形により作製した成形体および 1150°C 焼成体断面の電子顕微鏡写真を示す。成形

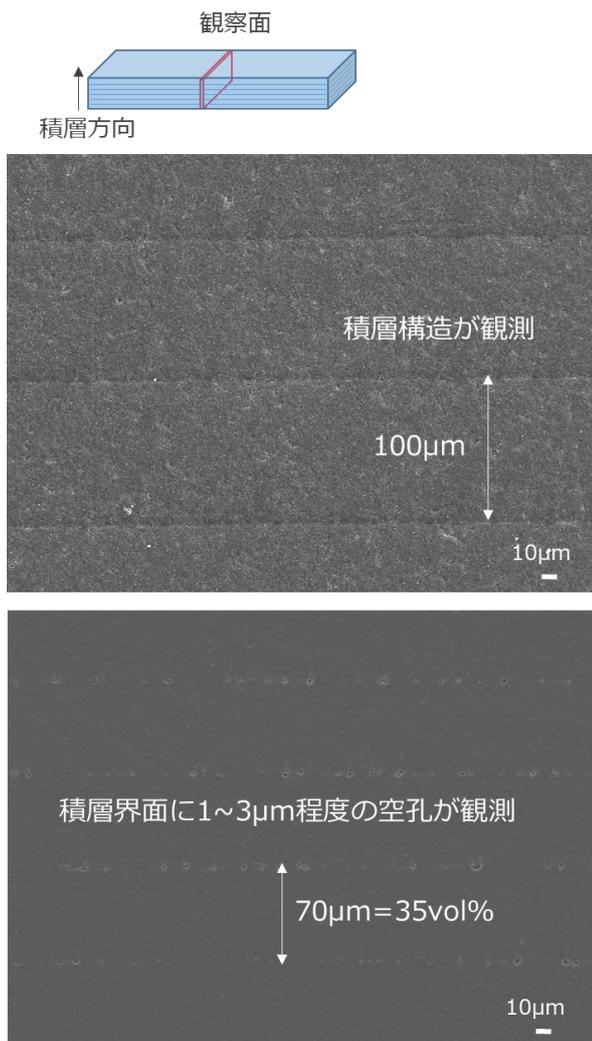


図4 光造形により作製した成形体(上)および1150℃焼成体(下) 断面の電子顕微鏡写真

体には積層間隔 100 μm と一致する積層構造が観測された。35vol%というスラリー濃度から積層間隔は焼成によって 70 μm に収縮すると計算できるが、1150℃焼成体の積層間隔は 70 μm 程度なのでほぼ計算とおりに収縮していることがわかった。また、1150℃焼成体には積層界面沿って 1~3 μm の空孔が多く観測されている。図5に光造形および鑄込み成形により作製した焼成体の微構造を示す。光造形と鑄込み成形とを比較してみると、鑄込み成形には 1150℃以下に空孔は観測されなかった。1200℃以上になるとブローチング現象により空孔が大きくなるが、その大きさはほぼ同様で、積層界面の空孔以外に微構造の違いは観測されなかった。

光造形で発生している積層界面の空孔について、成形、脱脂、焼成の何れの工程で発生するかを微構

造により調べた。図6に各工程での電子顕微鏡写真を示す。成形体には積層界面に特徴的な空孔は観測されなかった。1050℃以上では積層界面付近に空孔が観測された。図7に窒素中で脱脂した後の積層

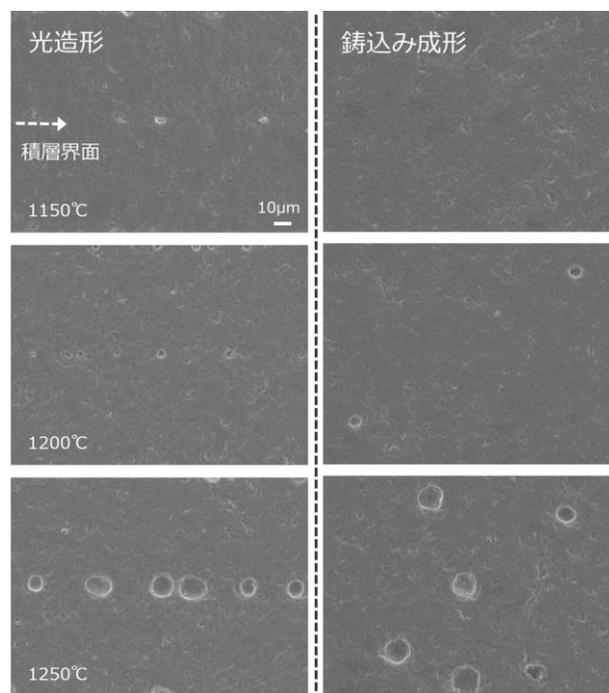


図5 光造形(左)および水系鑄込み成形(右)により作製した焼成体の微構造の違い

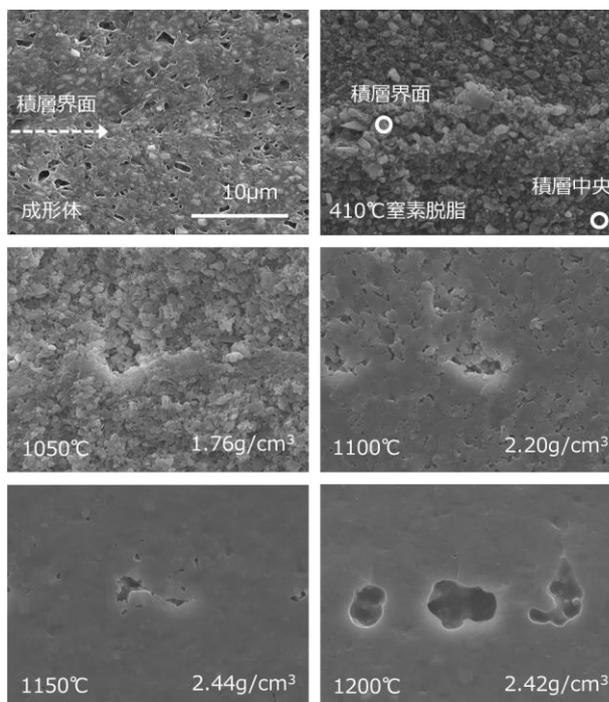


図6 光造形により作製した成形体の各加熱工程における微構造の変化

界面付近および積層界面から離れた積層中央部分の電子顕微鏡写真を示す。窒素中で脱脂した後の微構造を見てみると、積層界面付近では、粒子間を埋めるかたちで残存炭素が多く見られた。一方、積層界面から離れた積層中央部分には残存炭素は少なかった。これらの結果は、積層界面で起こる脱脂ムラまたは、成形段階での密度ムラのどちらかを示唆していて、焼成後にみられる空孔はこれらが原因ではないかと考えられた。

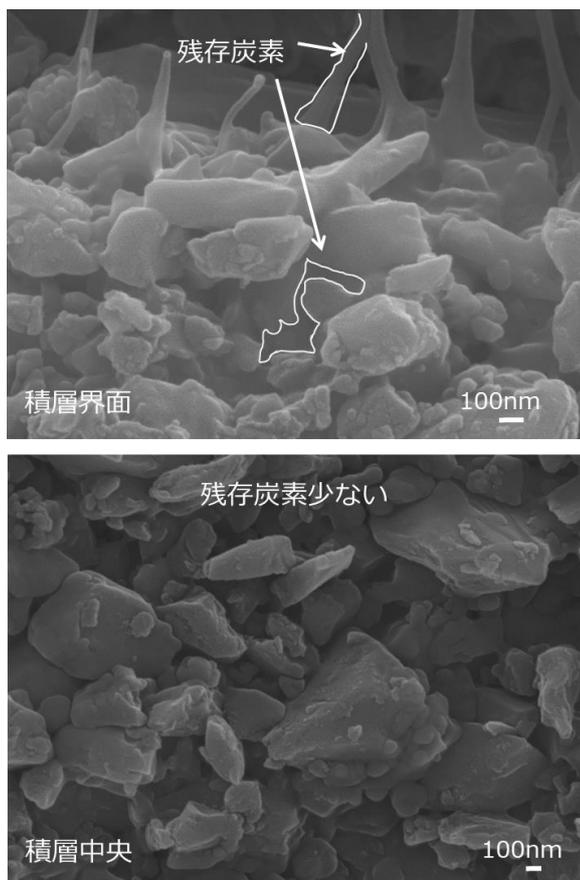


図7 窒素中で脱脂した後の積層界面付近(上)および積層界面から離れた積層中央部分(下)の微構造

図8および表1に光造形により作製した焼成体のレーザー顕微鏡による形状測定の結果を示す。チェス形状の内部にはらせん状の階段が設計されていて各段差は0.91mmである。光造形で作製した成形体の段差の平均は0.89mm (N=4) で標準偏差0.05mm、焼成体は平均0.58mm (N=7) で標準偏差0.04mmであることから、比較的微細な構造でも作製でき、焼成後の歪みも少ないことが分かった。

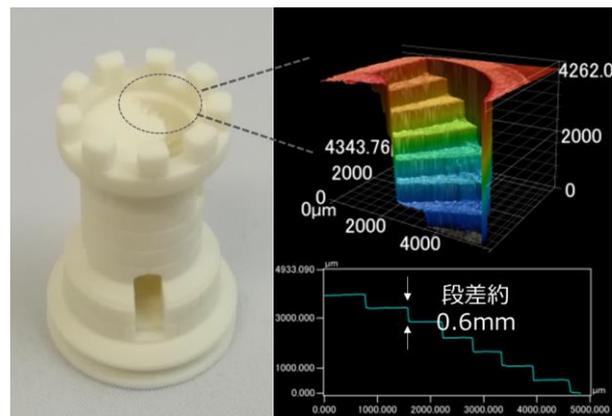


図8 光造形により作製した焼成体とレーザー顕微鏡による形状測定

表1 レーザー顕微鏡による測定結果

	段差(mm)
段差1	0.56
段差2	0.57
段差3	0.66
段差4	0.59
段差5	0.57
段差6	0.57
段差7	0.52
平均	0.58
標準偏差	0.04

4. まとめ

光造形により作製する磁器の三次元造形物について、紫外線硬化樹脂を用いたスラリー、成形体および焼成体の評価を行い、下記の知見を得た。

- ・スラリーの最適分散剤量は3.0mas%。
- ・45vol%程度まで濃厚化可能（ニュートン流体、光造形で使用可能）。
- ・焼成体の吸水率、嵩密度は鋳込み成形と同様。
- ・光造形では積層界面に沿った1~3μmの空孔が見られ、その原因は脱脂ムラもしくは成形ムラであると考えられた。

【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. 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) 横田耕三, 片岡良考 : "DLP 式光造形法による 3 次元積層造形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ セラミックスの作製" *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **56**, 261-266 (2019)
- 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" 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 5-6 (2016)
- 17) 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)
- 18) 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 3 報)" 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 8-12 (2018)
- 19) 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 4 報)" 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 7-10 (2019)

美濃焼ブランドの新たな付加価値開発 (第5報)

小稲彩人

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

Ayato KOINE

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伝統釉で構成する製品試作を行って展示会を開催した。また、試作に対するアンケート調査を行ったので報告する。

1. 緒言

「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た。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。

また、2021年の東京オリンピックには多くの訪日外国人が見込まれており、伝統工芸品を周知する機会と捉えている。

これらの状況を踏まえて、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、美濃和陶器研究会を立上げて、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展示を行った。昨年度報告した岐阜駅での展示に加え、今年度は東京都港区にある青山スクエアにおいて展示会を行い、訪日外国人客に対し今回の開発に対するアンケート調査を行ったので報告する。

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2021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。コンセプトは以下の4つを柱として行った。調査先などは昨年度報告したので割愛する。

- 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 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デザインを研究会において検討した。デザインのポイントは以下の通り。

- ・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、取り皿として使用する21インチプレートに準じ、寸法を7寸、膳上で邪魔にならないように角皿とする。

- ・副菜、副副采の皿の寸法は段階的に小振りのサイズに設定する。
- ・食中食後を楽しむ器として酒器に加え抹茶碗と箸置を加える。
- ・大振りになった食器を考慮し膳の寸法は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。図1に示す。
- ・美濃焼の釉薬の美しさを活かすため、加飾(絵)は少なくする。

各器の寸法と食器以外の器類は昨年度報告したので割愛する。

完成した試作は、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した。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. 「一献三菜」膳の展示

昨年度、試作を岐阜駅で展示し聞き取り調査を行った。今年度は試作した「一献三菜」膳を東京都青山にある伝統的産業振興協会が運営する店舗において展示を行った。図2に示す。展示期間中、訪日外国人に試作に関するアンケート調査を行ったので報告する。

今回の試作のコンセプト、伝統的な美濃焼の説明、陶器の扱い方、一献三菜の説明など、試作の理解が深まるようなパンフレットを作成し、展示期間中に配布した。

- ・日時：令和1年11月11日～13日
- ・場所：東京都港区赤坂8-1-22

アンケートに回答した外国人は15カ国、計49人であった。図3に示す。

まず、美濃焼の代表的な伝統釉の写真から好きな釉薬を選択してもらった(複数回答可)。図4に示す。志野、織部、瀬戸黒、黄瀬戸の順番で人気が高く、特に志野、織部で人気を分け合う結果となった。

次に、好きと感じた理由を、色、形、雰囲気の3つから選択してもらった(複数回答可)。図5

に示す。雰囲気が好き：38%、形が好き：34%、色が好き：28%であった。

次に、試作の一献三菜膳の中から、好みの器を選択してもらった(複数回答可)。図6に示す。志野角皿：41%、織部向付：23%、酒器：23%、ぐい呑：0.9%、小鉢：0.5%であった。(1)志野角皿は使いやすそうな大きさとの回答であった。(2)織部向付は形と色の雰囲気がよいとの回答であった。(5)黒釉酒器は日本酒を入れて使ってみたいとの回答であった。

(4)黄瀬戸猪口はお酒を飲むには小さすぎ実用的でないとの回答が複数いた。(3)鼠志野の小鉢は何を盛りつけるのか解らないとの回答であった。

次に、和食について質問した。自国において和食を食べているかとの問いには100%の外国人が食べていると回答。図7に示す。月に2回：40%、1回：25%、3回：17%、4回：10%の回答であった。

次に自国で摂る和食の品目について質問した。図8に示す。鮭：41%、ラーメン：16%、天婦羅：11%、蕎麦：8%、唐揚げ：6%、刺身：5%、うどん：3%、焼肉：2%であった。

5. まとめ

訪日外国人をターゲットに美濃焼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、美濃焼のみで構成した美濃和陶器「一献三菜」膳の試作を行って展示会を開催し、展示内容と、和食についてのアンケート調査を訪日外国人に対して行った。

均一な施釉ではないことが多い志野、織部に関して外国人は好意的で、施釉で景色を作り出す美濃焼のよい雰囲気を理解していることが解った。

今回試作した和食器の形状に関して、回答者は使用する立場での回答が多く、角皿プレートは使いやすいそうとの回答が多かった。織部器にも関心が高い。その反面、小鉢やぐい呑は小さすぎるとの回答であった。

回答者は消費者目線で実用的な食器の選択をしていて自国の料理を乗せる事を想像しアンケートに回答していた。

今回のアンケートで外国人が自国で多岐に渡る和食を摂っている事がわかった、今後は鮭をはじめとする人気メニューに焦点を充てた食器開発が

行える可能性が広がった。

アンケート調査から和食が日常に入り込んでいる事が確認できたが、和食文化に対する理解は進んでおらず、「一汁三菜」という言葉を知っている外国人が殆どいなかった。小皿や小鉢等の使い方がわからないといった回答が多かった。

美濃焼の釉（志野、織部、黄瀬戸、瀬戸黒）のテクスチャーに対し、外国人は好感を持ち、アンケート調査に協力してくれた人では100%が美濃和陶器「一献三菜」膳を使って食事がしたいと回答した。

今後、研究会はネットショップや実店舗などを通して外国人の目に触れる活動を継続し、伝統的な美濃焼の良さを理解してもらう事、和食器の分類や使い方を理解してもらう事などが海外で和食器展開を促進させる重要な要素であると考えているが、野菜と肉類、発酵類をバランスよく摂る和食文化も併せて発信する事が大切ではないかと思う。美濃焼製品のみではなく、和食文化を紹介する文章を製品に添付して販売することにより、食材と器との関係をより明確にし、和食器への理解に繋がって、海外でも深く和食器が生活の道具として認知されるのではないかと考える。

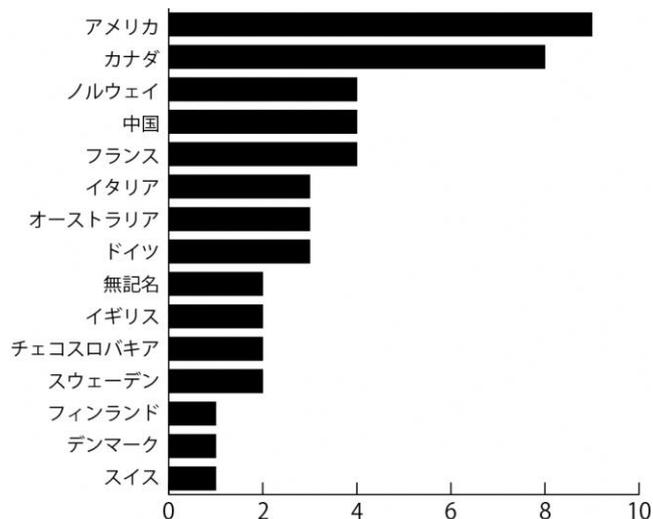


図3 アンケートに回答した外国人数と国



図1 膳脚あり (左) 脚無し (右)

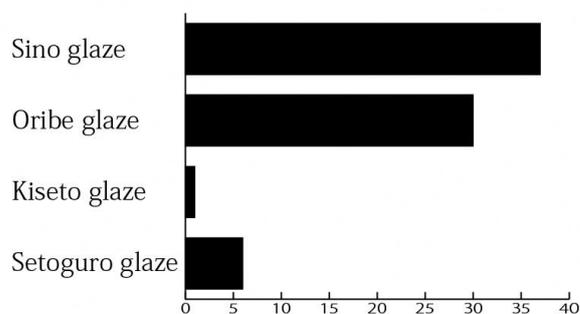


図4 訪日外国人の好きな美濃焼の釉薬



図2 青山スクエアでの展示

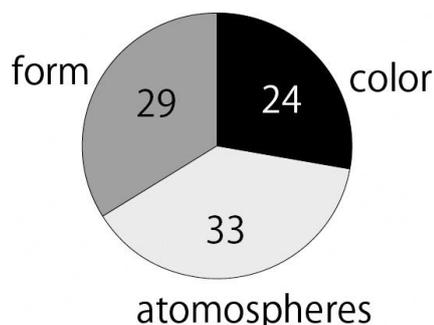


図5 美濃焼の釉薬を気に入った理由



number

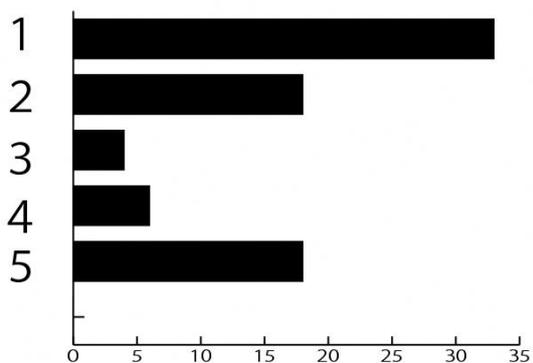


図6 気に入った器

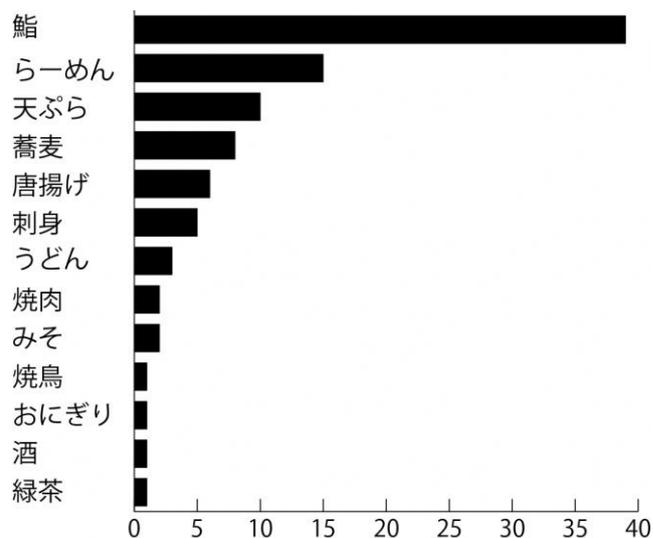


図8 自国で摂る和食の品目

times

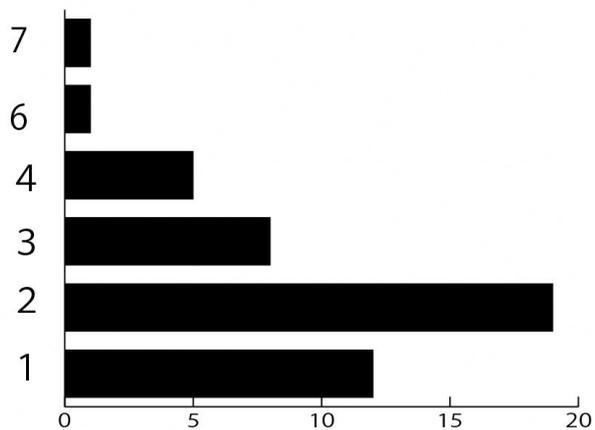


図7 月に和食を摂る回数

リジェネバーナー用 SiC 蓄熱体の特性評価

尾畑 成造・立石 賢司・清木 晋*・高木 修*

Evaluation of SiC Thermal Storage Materials 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バーナー用蓄熱体の特性評価を目的として、従来使用されるアルミナ蓄熱体と SiC 蓄熱体の熱交換特性を比較検討した。その結果、SiC 蓄熱体はアルミナ蓄熱体と比較して、加熱までに要する時間及び冷却に要する時間が 60%程度であり熱交換特性に優れることを明確にした。また、実際のリジェネバーナーの使用条件に近い加熱冷却のサイクル試験においても熱交換特性に優れていることを確認した。

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、NOx 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蓄熱体にて排熱を効率良く回収するとともに、排熱によって加熱された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℃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、ボールにおいてはアルミナが用いられている。しかし、蓄熱体においては、使用中に炉内から飛散してくるダストやアッシュ付着による目詰まりや、熱衝撃による破損により定期的な交換が余儀なくされている。また燃焼効率の向上の観点から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、蓄熱体に熱伝導率、耐熱性、耐化学性等に優れる炭化ケイ素(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⁾。しかしながら従来使用されているアルミナ蓄熱体と開発した SiC 蓄熱体の蓄熱/放熱特性について比較検討した報告はほとんどない。そこで我々はアルミナ蓄熱体と SiC 蓄熱体の特性比較をこれまで行ってきた⁵⁾。

本研究では、リジェネバーナーで使用される試験環境に近い条件でアルミナ蓄熱体と SiC 蓄熱体を加熱/冷却してこれらの熱交換特性を比較し、SiC 蓄熱体の有効性について検討することを目的とした。

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直径約 13mm の市販アルミナボール及び開発した SiC ボールを使用した。使用した蓄熱体について、30 個ずつサンプリングしてボールサイズ、かさ密度を算出した。これらの測定値に加えて評価試験に使用したボールの投入量及び個数について表 1 に示す。また、リジェネバーナーの使用環境に近い条件での試験において図 1 に示す蓄熱槽を有する試験装置を使用した。熱源についてはガス炉を使用した。ガス炉中を約 1,050℃まで加熱し、ガス炉内の高温空気をブローにより吸引して蓄熱槽内を加熱した。一定時間後、経路を切り替え、もう一方のブローを用いて室温空気を蓄熱槽に送ることで蓄熱槽内を冷却した。この試験中、蓄熱槽上部、蓄熱槽内の上部、中部、下部、蓄熱槽下部の温度について、熱電対を用いて测温した。

*株式会社 TYK

SiCボール		外観
平均ボール径 / mm	13.91	
ボール重量 / g	2.73	
かさ密度 / g cm ⁻³	1.93	
蓄熱槽投入量 / kg	13.0	
推定ボール個数 / 個	4762	

アルミナボール		外観
平均ボール径 / mm	13.55	
ボール重量 / g	4.64	
かさ密度 / g cm ⁻³	3.56	
蓄熱槽投入量 / kg	24.0	
推定ボール個数 / 個	5172	

表1 使用した蓄熱体の形状及び使用量

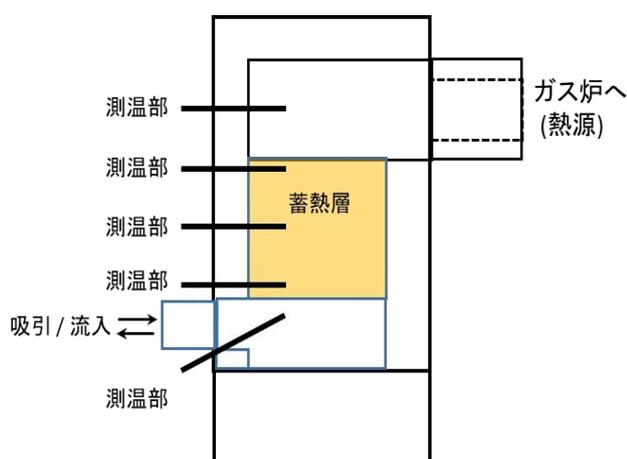


図1 蓄熱体特性評価試験装置の外観と模式図

3. 結果及び考察

3-1 蓄熱体の加熱冷却特性

それぞれの蓄熱体の加熱/冷却挙動を評価するため、アルミナボール及びSiCボールを蓄熱槽に充填し、約1050℃の高温空気を吸引して蓄熱槽内上部の温度を約800℃に到達させた後、室温空気を流入させて100℃まで冷却した。その結果を図2に示す。図2よりアルミナおよびSiC蓄熱槽内上部が約800℃までに達する時間はそれぞれ50分、30分となった。また約800℃に到達した後100℃まで冷却されるのに要する時間はアルミナ蓄熱体で50分、SiC蓄熱体で30分となっていることがわかる。この結果から、SiC蓄熱体はアルミナ蓄熱体に比較して約60%の時間で加熱/冷却することがわかる。前報⁵⁾に報告したとおりSiCは多孔体であるにもかかわらず、アルミナよりも熱伝導率が高いことからSiC蓄熱体はアルミナと比べて加熱冷却の応答に優れていたと考えられる。

3-2 使用環境に即した蓄熱体の加熱冷却特性

次にリジェネレーターの使用環境に即した試験として、1分間及び3分間のインターバルにて高温空気の吸引、室温空気の流入を繰り返し、それぞれの蓄熱特性を評価した。図3にSiC蓄熱体における加熱冷却のサイクル試験結果の一例を示す。なお今回は、蓄熱体の温度変化が一定になるまで1分間のインターバルにて加熱冷却を繰り返し、その後3分間のインターバルにて高温空気を排気した際の温度と室温空気を流入したときの温度の平均を算出した。算出した平均値を用いて加熱及び冷却時の温度差を比較することで蓄熱体の熱交換特性を評価した。その結果を表2に示す。蓄熱槽上部においてはアルミナよりもSiCの方が約15℃程度高くなっており加熱冷却によって生ずる温度差が大きくなることがわかる。この結果を反映するように蓄熱槽内上部の温度差はSiC蓄熱体の方がアルミナと比較して約25℃大きくなっている。一方で蓄熱槽内下部においてはSiC蓄熱体のほうがアルミナよりも約30℃低くなっている。このボール下部の結果はアルミナよりもSiC蓄熱体の方がより高温空気の熱を吸収していることを示唆している。

これらの結果からリジェネレーター使用環境下においてもSiC蓄熱体はアルミナ蓄熱体と比較して熱交換特性に優れることが示唆された。

この試験結果をもとに工業炉に使用されるリジ

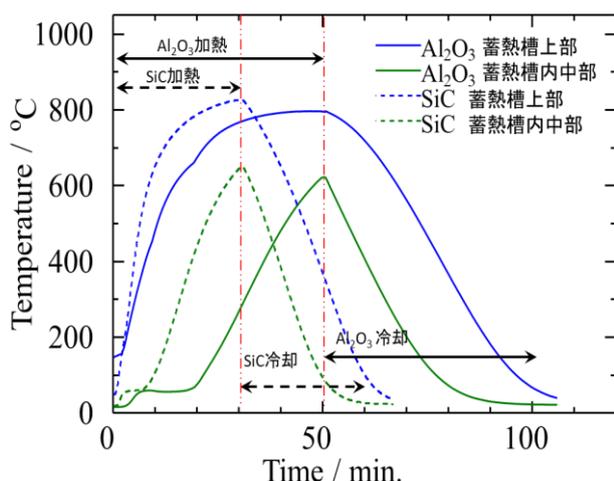


図2 アルミナ及び SiC 蓄熱体の加熱/冷却挙動

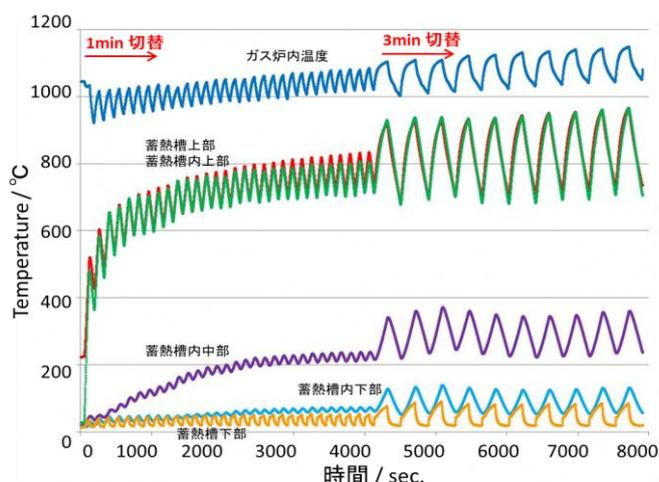


図3 SiC 蓄熱体の加熱/冷却サイクル試験 例

表2 アルミナ及び SiC 蓄熱体の加熱/冷却サイクル試験における各箇所の温度変化

	蓄熱槽上部		蓄熱槽内上部		蓄熱槽内下部	
	温度差 / °C	高温 or 室温空気 流入時温度 / °C	温度差 / °C	高温 or 室温空気 流入時温度 / °C	温度差 / °C	高温 or 室温空気 流入時温度 / °C
SiCボール	230.8	(高温) 928~968	253.2	(高温) 939~967	65.7	(高温) 85.9~88.0
		(室温) 701~737		(室温) 695~706		(室温) 19.8~19.8
アルミナボール	214.5	(高温) 926~949	227.4	(高温) 925~937	96.5	(高温) 112~120
		(室温) 715~725		(室温) 698~705		(室温) 19.8~21.5

エネバーナーに用いる蓄熱体を SiC に交換して一定期間運転した結果、使用燃料が約 5%低減することが可能となった。

4. まとめ

工業加熱炉に使用されるリジェネバーナー用蓄熱体の特性評価を目的として、従来使用されるアルミナ蓄熱体と SiC 蓄熱体の熱交換特性を比較検討した。その結果、SiC 蓄熱体はアルミナ蓄熱体と比較して、加熱までに要する時間及び冷却に要する時間が 60%程度であり熱交換特性に優れることを明確にした。また、実際のリジェネバーナーの使用条件に近い加熱冷却のサイクル試験においても熱交換特性に優れていることを確認した。リジェネバーナーでの実試験においても使用燃料が低減できたことから SiC 蓄熱体はリジェネバーナー用蓄熱体として優れた特性を有することが分かった。

【謝 辞】

本研究で使用したリジェネバーナー用蓄熱体試験装置についてニイミ産業株式会社の支援を得ました。ここに感謝の意を表します。

【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)
- 5) 尾畑 成造 他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 34-35 (2018)

複合粒子作製のための表面改質制御に関する研究

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

Study on Surface Improvement for Fabricating of Composite Particles

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

静電吸着法を用いた複合粒子を作製するにあたって、界面活性剤添加後の洗浄工程を省力化するため、粒子の表面電荷の変化をスラリーの粘度の変化を用いて評価した。この方法を活用した結果、粒子表面に界面活性剤を一層被覆が可能であるばかりでなく、異なる界面活性剤を使用して複数層の界面活性剤の被覆することが可能であることが分かった。スラリーの粘度を評価して表面電荷制御した2種類の粒子を用いて複合粒子を作製した結果、安定して複合粒子の作製が可能であることを確認した。

1. 緒言

セラミックス製造技術において使用される粉体は、目的とする組成を得るための合成技術の他、高純度化、微細化など、セラミックス焼結体の特性向上のためにさまざまな研究が盛んに行われてきた。セラミックス構造材料を例に挙げた場合、如何にして低温で焼結させ、高強度、高破壊靱性を有するセラミックス材料が得られるか等の研究がなされてきた。その結果、優れた特性を有するセラミックス材料が開発、製造され、セラミックスが先進材料として注目されるようになった。しかしながら粉体を用いて成形、焼成するセラミックスプロセスにおいて、まだまだ経験的な要素も少なくなく、安定した機能を有する材料を製造するためには使用する粉体に関して検討の余地がある。例えば、非酸化物などセラミックスを低温焼結させるために添加する焼結助剤や、高特性化のための機能付与材料を、マトリックスとなるセラミック粉末と混合する場合、一般的にボールミルに代表されるような機械的混合が行われてきた。しかし近年、高機能化のためナノ粒子が使用されるようになり、従来法では対応できない幾つかの技術的な問題が顕著化している。その一つとしてナノ粒子は凝集しやすく分散安定化が困難な点がある。十分に溶媒に分散できていない状態で粒子混合した場合、良好な微細構造を得ることが困難となるため、想定した微構造が得られず、

特性を十分に引き出せない。このようなことから材料開発において、良好な混合状態を再現性良く実現する技術が重要となる。より具体的には「均質性」「再現性」を実現した混合を行うためには、粒子レベルで混合、複合化を検討する必要がある。

我々はこれまで、ソフトプロセスによる粒子設計の手法として、粒子表面状態を制御し異なる表面状態の粒子同士を静電吸着させることでより均質な複合粒子を作製することを試みてきた¹⁾²⁾。

本研究では、スケールアップを想定した粒子の表面状態制御手法の試験を実施するとともに、粒子表面制御を行った粒子の複合化試験を行ったのでこれを報告する。

2. 実験方法

使用した粒子は住友化学製アルミナ(AKP-20)、MARUKA 製窒化ホウ素(AP-10S)を使用した。またマイカ粒子には株式会社自然化粧品研究所の化粧品用セリサイトを、被覆粒子としてCIK ナノテック社製酸化亜鉛を使用した。また各スラリーのpH調整には硝酸、酢酸及び水酸化テトラメチルアンモニウムを使用した。界面活性剤としてデオキシコール酸ナトリウム(SDC)、ポリジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)を使用した。各種粒子の表面改質に関する評価として、Dispersion technology 社製ゼータ電位測定装置の他、セコニック社製振動式粘度計(VM-10A)を使用した。

*：豊橋技術科学大学

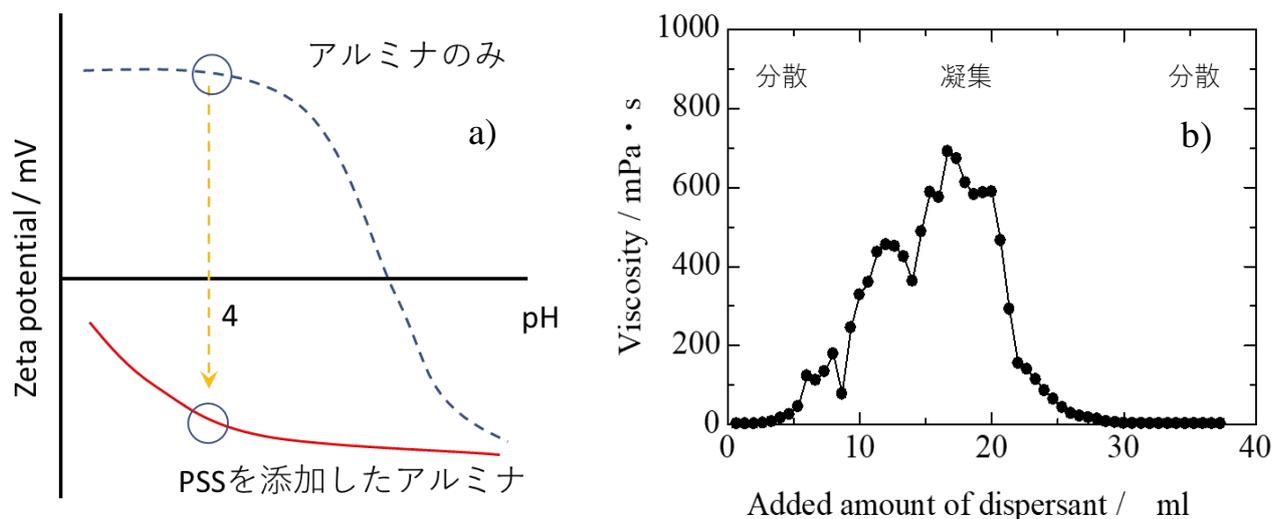


図1 アルミナ粒子のゼータ電位と界面活性剤を添加した際のスラリー粘度の変化

- a) 界面活性剤添加及び無添加アルミナ粒子のゼータ電位
 b) pH4 に調整したアルミナスラリーに界面活性剤を添加した際のスラリー粘度の変化

3. 結果及び考察

静電吸着により複合粒子を作製する場合、一般的に粒子の表面改質は界面活性剤を粒子表面に吸着させて行う。ただし界面活性剤の最適添加量は粒子の表面状態や比表面積によって大きく変わることから、粒子の特性に左右される。また添加量が少ない場合は凝集しやすく、添加量が多い場合は未吸着の界面活性剤が溶媒に残存するため、そのあとの工程に大きな影響を及ぼす。過剰に添加した界面活性剤はデカンデーションして取り除くこととなるが、工程が煩雑になる課題がある。そこで、分散安定化させたスラリーに界面活性剤を添加して表面改質させる際に、粒子が凝集することでスラリーの粘度が高くなることに着目し、ゼータ電位による表面電荷の確認ではなくスラリー粘度の変化で表面電荷制御を試みた。図1にPSS 添加したアルミナと未添加のアルミナのゼータ電位と酢酸により pH4 に調整したアルミナスラリーに PSS を徐々に添加したときの粘度の変化を示す。図1のゼータ電位より pH4 のアルミナスラリーではアルミナ粒子は正に帯電し、その絶対値も高いことから、静電反発力により分散良好なスラリーとなることがわかる。このスラリーに PSS を徐々に添加すると PSS がアルミナの粒子表面に吸着し、徐々に PSS がもつスルホン酸基の負の電荷に支配され、ゼータ電位の絶対値が低下しゼータ電位が等電点に近づく。さらに PSS を添加する

とアルミナ粒子は PSS の吸着によって負に帯電し PSS による静電反発力及び立体安定化によって分散する。このときの PSS の添加量変化に対するスラリー粘度の変化をプロットすると、ゼータ電位が低下し等電点に近づくことでスラリーの粘度が一度高くなり、さらに添加すると吸着した PSS の影響によりゼータ電位の絶対値が高くなることで低くなっていることがわかる。

この手法を用いて、昨年度報告²⁾した窒化ホウ素の表面改質処理を行う際の粘性とゼータ電位の変化を測定した。その結果を図2に示す。図2より SDC を使用して親水処理した窒化ホウ素スラリーに PDDA を添加したとき、徐々に粘度が増大しゼータ電位が等電点付近を示す 3ml 程度添加したときにほぼ最大を示し、さらに添加することで粘度は徐々に低下していることがわかる。粘度が大きく変化しなくなった 7ml 付近ではゼータ電位が正の値を示していることがわかる。これに PSS を添加すると急激に粘度が高くなり、最大を示した後、粘度が低くなっている。粘度が最大を示した付近ではゼータ電位は等電点を示しており、粘性が低下して粘度が変化しなくなったスラリーは負に帯電していることがわかる。さらに PDPA、PSS の添加を交互に繰り返すことで窒化ホウ素粒子の表面電荷を制御でき、制御過程を粘度で評価することができることが分かった。

この手法を用い、豊橋技術科学大学 武藤教授ら

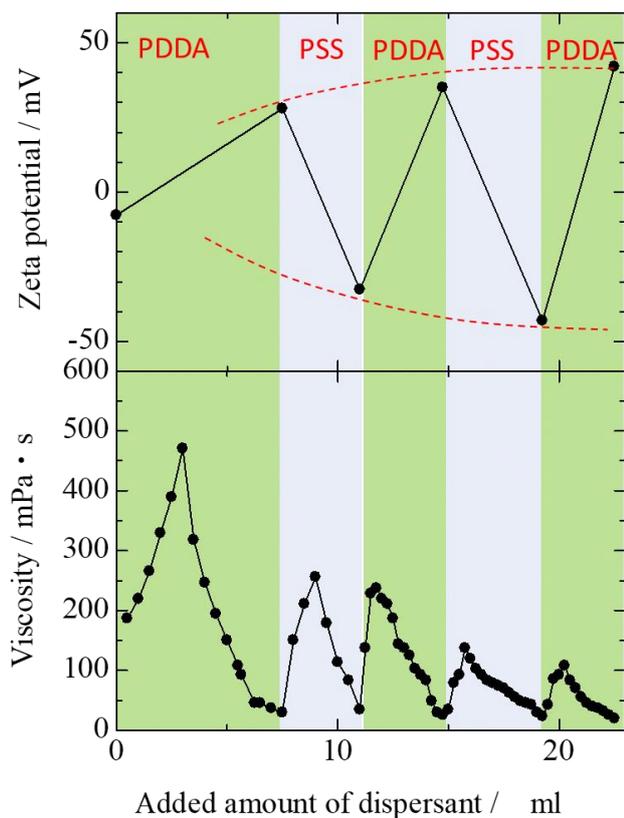


図2 界面活性剤を用いた窒化ホウ素粒子の表面電荷制御過程での窒化ホウ素スラリーの粘度変化



図3 表面電荷制御装置の外観

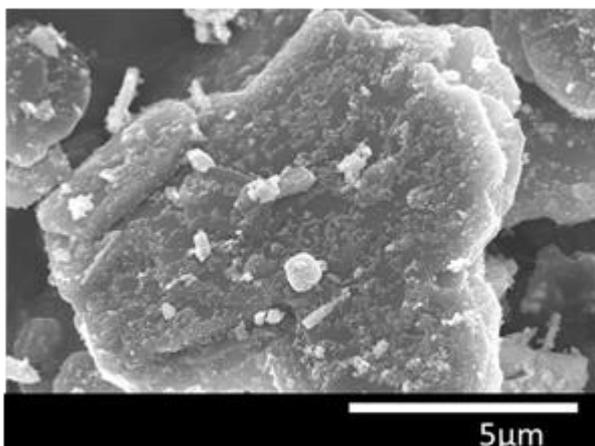


図4 静電吸着法により作製したマイカ-酸化亜鉛複合粒子

た酸化亜鉛被覆マイカ粒子を図4に示す。図に示すとおり $10\mu\text{m}$ 程度のマイカ粒子に酸化亜鉛ナノ粒子が均質に被覆していることがわかる。

4. まとめ

静電吸着法を用いて複合粒子を作製するにあたって、工程が複雑になりやすい粒子の表面電荷制御において、スラリーの粘度変化を評価することで界面活性剤の添加量を制御できることを確認した。またこの手法を用いて複数層の界面活性剤の被覆することが可能であることも分かった。さらに粘度を評価しながら表面電荷制御したスラリーを用いて複合粒子を作製した結果、安定して複合粒子の作製が可能であることを確認した。

【参考文献】

- 1) 横井他, セラミックス 53, p782-785 (2018).
- 2) 尾畑他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 34-35 (2019).

が開発した表面電荷制御装置によりスラリー調製を行った。図3に開発された表面電荷制御装置の外観を示す。本装置によりマイカ粒子と酸化亜鉛粒子をそれぞれ負、正に帯電させたスラリーを調製し、スラリーを徐々に混合することで複合化し

繊維を添加した無焼成固化体の作製

尾畑 成造・立石 賢司・齋藤祥平

Fabrication of non-firing ceramic with fiber and its characterization

Seizo OBATA, Kenji TATEISHI, Shohei SAITO

珪砂：メタカオリン：シリカフェーム＝60：20：20の組成比で粒度配合を行い、セルローズファイバー(CF)及びセルローズナノファイバー(CNF)を添加して無焼成固化体を作製した結果、CFの添加量を増大させるとともに圧縮強度は低下した。CNFを添加した場合においても、強度低下は抑制されたものの強度増加は見られなかった。メタカオリン：シリカフェーム＝60：40の組成比で粒度配合を行い、CNFを添加して無焼成固化体を作製した結果、CNFを0.5%添加したことによって、圧縮強度は約10%程度増加した。

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¹⁾。しかし、これらの手法はコストが高い上、焼結させるために長時間の焼成が必要、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。また焼成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²⁾。このように様々な検討がなされている焼成工程ではあるが、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。さらに焼成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、焼成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提案されている。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、焼結プロセスを経ないセラミックス固化体の作製が報告されている³⁾。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、CO₂削減や環境に優しい観点から最近注目を集めている。

我々はこの方法に着目し、これまで主にせん断力を用いてメカノケミカル(MC)処理を行う乾式粒子複合化装置を利用して粒子表面を磨砕し固化させることを検討してきた⁴⁾。本研究では、これまで検討した無焼成セラミックスの組成に各種繊維を添加した複合材料を作製するとともに、得られた無焼成セラミックスの特性評価について検討した。

2. 実験方法

原料として、粗粒粉体に9号珪砂を63 μ m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(NZカオリン)を750°Cで焼成し、乾式粉砕したメタカオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)粉末、シリカフェームを使用した。また繊維として市販セルロー

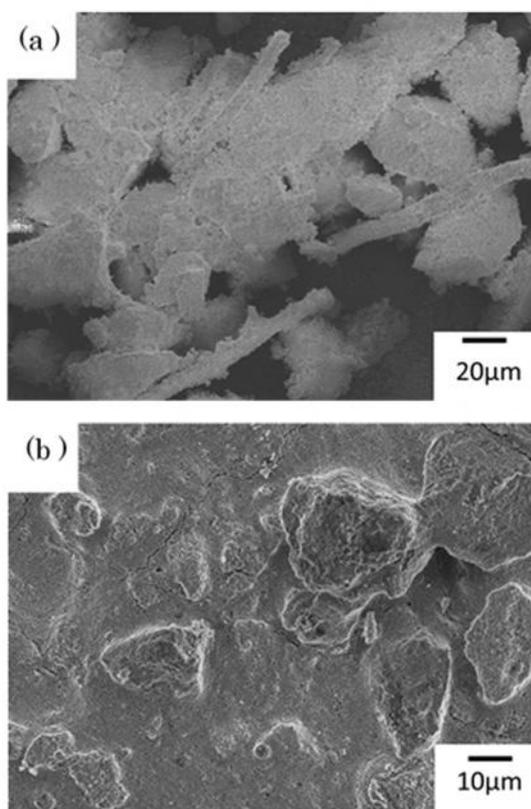


図1 MC 処理して得られた a) CF 添加複合粉末とこれを用いて作製した b) 無焼成固化体の表面状態

スファイバー(CF)及びセルロースナノファイバー(CNF)を使用した。これら原料を所定の比率で混合して使用した。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 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)をおこなった。MC 処理を行った粉末に KOH 溶液を所定量添加して混練した後、20mmΦの金型を用いてプレス成形した。得られた成形体を密閉容器に入れて、乾燥機中で 60℃、24 時間保持した後、容器のふたを開けて 80℃で 24 時間乾燥させて無焼成固化体を得た。得られた無焼成固化体について圧縮試験、微細構造観察を行った。

3. 結果及び考察

6 : 2 : 2 となるように珪砂、メタカオリン及びシリカフェームを混合した粉末に、さらに CF を重量比で 1%添加して MC 処理し、無焼成固化体を作製した。図 1 に調製した粉末とこれを用いて作製した無焼成固化体の SEM 観察結果を示す。粉

末については MC 処理により CF が短くなっていたものの、粗粒珪砂のみならず CF にもシリカフェームが均質に付着していた。この効果もあり無焼成固化体については圧密時に形成される珪砂や CF 間の空孔にシリカフェームが充填されており緻密な表面となった。しかし、このサンプルの圧縮試験を行ったところ、CF 無添加固化体が約 90MPa であったのに対して 1%CF 添加固化体が 88MPa であり、ほとんど強度が増加しておらず、繊維の添加効果がほとんど見られなかった。さらに CF の種類や添加量、添加方法を検討したが、CF が非常にかさ高く MC 処理する際に添加できる CF 量は 1~2%までであり、複合化させることが困難であった。

そこで、CF や CNF が KOH 溶液と親和性が高いことに着目し、CF や CNF と KOH 溶液を十分に混合・分散させた溶液を MC 処理した粉体に添加し、混練した後プレス成形して試料調製することとした。図 2 に種々量 CF 及び CNF を添加した無焼成固化体の圧縮強度を示す。CF を添加した無焼成固化体については CF の添加量を増大にしたがって徐々に圧縮強度が低下していくことがわかる。CF を添加した無焼成固化体の微細構造観察を行ったところ、CF と粉体の界面に空孔が存在しており、CF の添加量を増加させるとともに空孔が多くなった。この空孔は CF が KOH 溶液中に添加することで膨潤しており、固化体を養生させた後の乾燥過程で CF が収縮することによって空孔が発生していると考えられる。

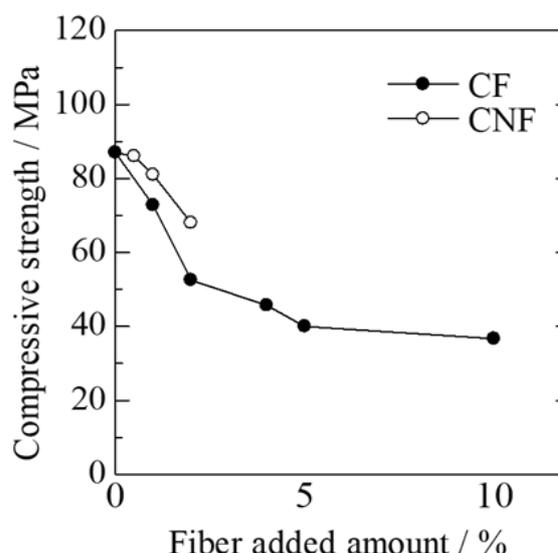


図2 種々量 CF 及び CNF を添加した無焼成固化体の圧縮強度

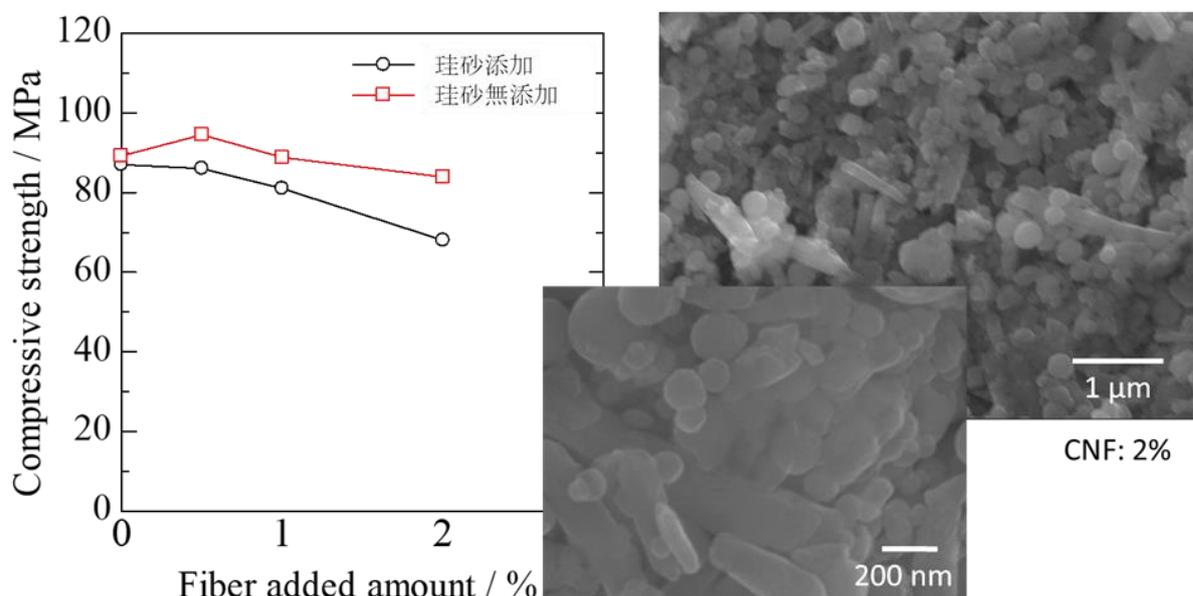


図3 種々量 CNF を添加した無焼成固化体の圧縮強度と固化体の微細構造

一方、CNF を用いた無焼成固化体については、添加量を増大させるにしたがって圧縮強度が低下しているものの CF ほど急激に低下しなかった。この原因を検討するため、同様に微細構造観察を行った結果、CNF とシリカフェーム及びメタカオリンとの親和性は良好であったものの珪砂と CNF、シリカフェーム、メタカオリンの固着が良好でなく剥離などが起こっている部分が見られた。そこでメタカオリン-シリカフェームに CNF を添加した無焼成固化体を作製し圧縮強度を比較した。その結果を図 3 に示す。CNF 0.5% 添加では圧縮強度が 10% 程度増加したが、1%、2% と CNF 添加量を増加させるにしたがって圧縮強度が緩やかに低下していく傾向となった。図 3 に示す微細構造観察結果より、粒子間については固着できているもののサブミクロンレベルの空孔が形成されていることがわかる。この空孔は CNF を増加させるにしたがって増大していることから、CNF 添加により成形時にボイドが発生し、これが強度低下を招いていることが推察された。今後、成形時にボイドを形成させない CNF の添加方法を検討する必要がある。

4. まとめ

珪砂 : メタカオリン : シリカフェーム = 60 : 20 : 20 の組成比で粒度配合を行い、さらに CF 及び CNF を添加して無焼成固化体を作製した結果、CF の添加量を増大させるとともに圧縮強度は低下した。

CNF を添加した場合、強度低下は抑制されたものの強度増加は見られなかった。

メタカオリン : シリカフェーム = 60 : 40 の組成比で粒度配合を行い、CNF を添加して無焼成固化体を作製した結果、CNF を 0.5% 添加したことによって、圧縮強度は約 10% 程度増加した。しかし、0.5% 以上 CNF を添加したところ、緩やかに強度低下を示した。

【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行ったものです。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.
- 4) 尾畑他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 30-33, (2019).

カップハンドルの評価手法に関する研究 (第2報)

林亜希美 加藤弘二

Study of Test Method for Cup Handle of Porcelain (II)

Akemi HAYASHI ,Koji KATO

昨年度に引き続き、カップハンドル試験方法について治具の試作を行った。試作した治具は、試料固定・回転部・上下駆動・荷重の吊り下げ部から構成されている。回転台にはトグルクランプを用いてカップの固定を行う構造とした。この治具で昨年度課題であった、カップの固定の課題を解決できた。また、衝撃打撃によるカップハンドル試験について、本年度から始めた依頼試験での方法も含め4種の固定・打撃により市販のカップ2種について打撃試験を行った。その結果、打撃法によって試験結果に差がみられることが示唆された。

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 1996¹⁾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 2402²⁾に規定された方法で行われている。この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。しかしこの JIS の適用外である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³⁾、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。昨年度行った研究においては規格調査及び、治具作成試作を検討した⁴⁾。本年度は治具の改良および衝撃型強度の測定を行った結果について報告する。

2. 治具改良

昨年度の試作⁴⁾において市販の回転台を使い回転を試みたが、本年度は回転部にベアリング・アルミ板等の部品を組み立てて自作した。また、カップの固定にはトグルクランプを用いることを試み、回転部上部板はトグルクランプをカップ固定に用

いるための固定穴などを加工した。作製した回転及び固定部を図1・図2に錘吊り部を含めた全体を図3に示す。回転部下部板はラボジャッキに固定した。回転部上部板はトグルクランプを固定した。トグルクランプの押さえ部はゴム板をつけカップの固定を安定させることができた。しかし、カップハンドルに直径 1mm のステンレスワイヤーロープを通して錘 (10Kg) を吊ると、ラボジャッキを含めた試料保持部全体が錘に引っ張られ、傾いてしまうことが分かった。

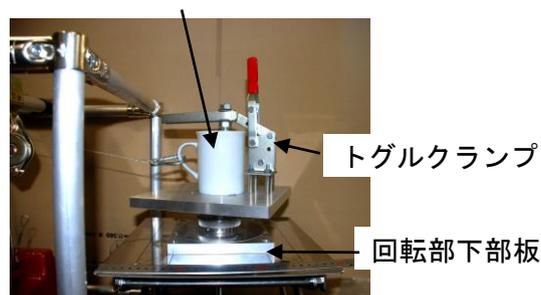


図1 カップ回転部写真



図2 カップ固定部写真

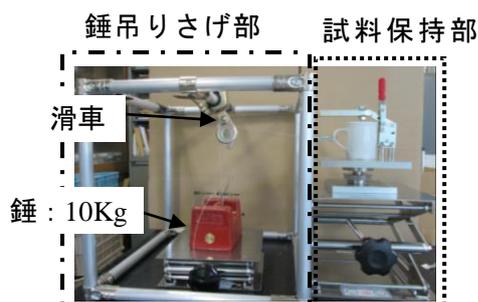


図3 治具全体写真

また、今回の試作品においてはトグルランプ位置とカップとの距離が近いために直径 80mm 以上のカップの固定ができなかった。上記の点については更に改良が必要である。

3 衝撃打撃試験

3-1 実験方法

衝撃試験装置（リサーチアシスト社製インパクト試験機 RA112）を用いて試験を行った。試験装置の全体図を図4に示す。衝撃試験装置は本来は皿などの円形状の陶磁器製食器を試験するための装置であるが、図5-1～4に示すように治具の位置やハンマーの横位置を変更し、カップハンドルの打撃ができるように調整した。

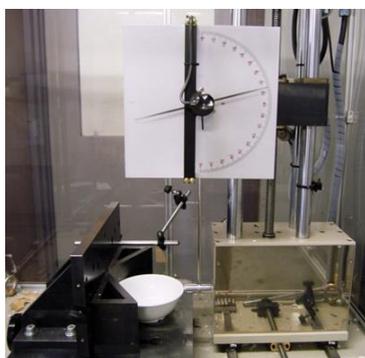


図4 衝撃試験装置



図5-1 カップハンドル衝撃試験
試料固定方法 1



図5-2 カップハンドル衝撃試験
試料固定方法 2



図5-3 カップハンドル衝撃試験
試料固定方法 3



図5-4 カップハンドル衝撃試験
試料固定方法 4

図5-1に示す試料固定方法1は、現在依頼試験において行っている方法である。円形状の食器を試験する場合に使用する後部支持具にてカップを保持し、ハンドルは支持具に接している。固定方法2はハンドルを本体方向に向かって打撃する。固定方法3はハンドル上部から、固定方法4はハンドル横からの打撃とした。

表1 平均試料サイズ/mm

	カップ1	カップ2
上面径	80	73
底面径	77	43
高さ	89	81
ハンドル幅	15	10
ハンドル厚	7	5

試験は初期振り上げエネルギー0.04J、1回ごとのエネルギーの増分は0.02Jとし、試験体に破損が生じた時点（欠け、割れ）を衝撃値とした。衝撃試験には市販の2種類のカップを用いた。試験料数はそれぞれの方法について10個とした。表1に平均の試験料サイズを示す。

3-2 結果および考察

衝撃打撃試験の結果を図6及び図7に示す。試験結果はそれぞれ10個の平均値を示す。

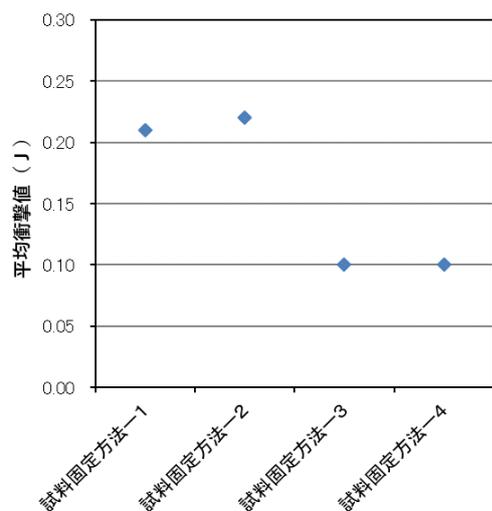


図6 カップ1 試験結果

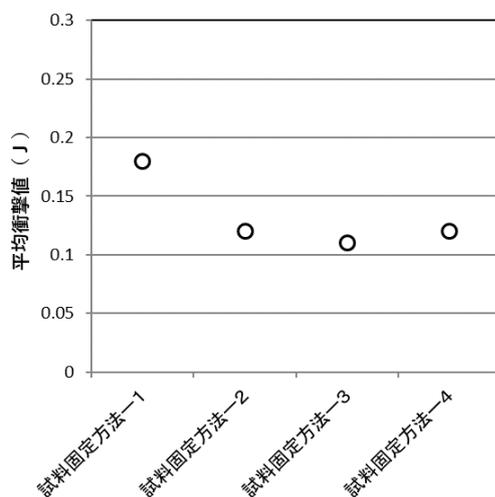


図7 カップ2 試験結果

カップ1においては、固定方法1・2が固定方法3・4に比べて平均の衝撃値が大きかった。カップ2では固定方法1が固定方法2・3・4に比べて衝撃値が大きかった。

今回行った2種類の結果は打撃方向によって試験結果に差があることが示唆されたが、試験体ごとに強度や傾向が異なった。今回は試験体の種類が少ないために固定方法と強度の関係を論じるにはデータが足りないといえる。さらに種々の大きさ、形状のカップの試験を行う必要がある。

4. まとめ

試作した治具は、試料固定部・回転部・上下駆動・錘吊り下げ部から構成されている。回転台にはトグルクランプを用いてカップの固定を行う構造とした。この治具で昨年度課題であったカップの固定の課題を解決できた。しかし、荷重吊り下げ部と試料部が一体でないため、不安定であったことが今後の課題である。また、衝撃打撃によるカップハンドル試験について、本年度から始めた依頼試験での方法も含め4種の固定・打撃により市販のカップ2種について打撃試験を行った。その結果、打撃法によって試験結果に差がみられることが示唆された。

【参考文献】

- 1) JCRS203-1996
- 2) JIS S 2402
- 3) 林亜希美、横山貴弘、山口貴嗣” 陶磁器製カップハンドル部の強度測定方法について” 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p17-22 (2014)
- 4) 林亜希美、伊藤正剛、尾畑成造” カップハンドルの評価手法に関する研究 (第1報)” 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p25-26 (2019)

未利用粘土の活用可能性調査 (第3報)

加藤弘二・小稲彩人

Feasibility Study on Unutilized Pottery Clay(III)

Koji KATO, Ayato KOINE

排泥・圧力鑄込み成形が可能な青サバ粘土を含む陶磁器食器用坯土の作製を試みた。青サバ粘土 39%、蛙目粘土 9%、藻珪 40.5%、珪石 8.5%、陶石 3%の配合にて坯土を作製し、排泥鑄込みでは、水分量 28%、水ガラス 0.3%、ディスパーサント 5040 0.2%、圧力鑄込みでは、水分量 24%、ディスパーサント 0.6%にて成形可能であった。市販で使用される並土と比較し、水、分散剤量ともに多くなった。これは青サバ粘土が、通常使用している蛙目粘土より分散が悪いことに起因すると思われる。これにより、焼成体の寸法精度（乾燥収縮率及び焼成収縮率の制御）に影響すると思われる。

1. 緒言

近年、陶磁器・タイル用粘土鉱山の相次ぐ閉山により、岐阜県内及び愛知県瀬戸地域の粘土鉱山は減っている。粘土を確保するため、新規鉱山の開発が叫ばれているが、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、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、一昨年度から、青サバ原土をタイルに利用するなど試みが広がりつつある。¹⁾一方、飲食器では、呈色成分である Fe_2O_3 及び TiO_2 の除去のため、出力の大きな磁選機を使用し、試作を重ねたが、市販並土程度の白色度に劣る。また使用した磁選機は、従来陶磁器業界で使用しているものより出力が大きく、新規導入コストも含め課題は多い。

昨年度は、青サバが坯土全体の 40%となるように調合した坯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。さらに、ローラーマシン成形試作を行い、市販並土程度の成形体を試作することができた。²⁾

本年度は、排泥・圧力鑄込み成形に適応する青

サバ粘土を用いた坯土の配合調整及び水分量、分散剤量などの成形条件を検討した。

2. 実験方法

2-1 排泥・圧力鑄込み成形時の原料配合

使用した坯土の調合割合は、青サバ粘土をできるだけ多く使用することを前提とし、昨年作製した坯土と同様に、青サバ粘土 39%、蛙目粘土 9%、藻珪 40.5%、珪石 8.5%、陶石 3% した。(この坯土を以下「青サバ坯土」と呼ぶ) これらをボールミルにて 24 時間湿式攪拌粉碎したのち、200 メッシュ(目開き $74\mu m$)ふるいにて全通させたものとした。

2-2 排泥・圧力鑄込み成形時の泥漿

上記坯土を自然乾燥し、粉体にしたのち、水及び分散剤を適量添加し、泥漿とした。排泥鑄込みでは、泥漿状態、石膏型への着肉度合い、離型性を確認した。圧力鑄込みでは、一般的に排泥鑄込みより水分量を少なくするため、鑄込み後の成形体の離型性、乾燥等によるキレの有無の確認に絞り、鑄込みに最適な水及び分散剤量を検討した。

2-3 鑄込み成形及び焼成体の評価

上記の条件の成形体を乾燥し、所定温度にて焼成したのち、焼成収縮率、かさ密度、吸水率を測定した。なお、焼成収縮率は、乾燥後及び焼成後の寸法割合から評価し、かさ密度はアルキメデス法、吸水率は、真空脱泡機を使用し、真空法にて評価した。

3. 結果と考察

3-1 排泥鑄込み成形条件

市販並土の排泥鑄込み成形で良好な条件であった水分量 26%、水ガラス 0.3%を基準に、青サバ坏土も同様に、泥漿とし、鑄込んだのち、20 分間放置後、50mm×50mm×5mm の矩形を成形した。石膏型への着肉度合いは、市販坏土と同程度であった。しかし、20 分間放置後、石膏型と成形体が密着しており、また、放置時間を増加し、離型を試みたが、乾燥収縮による歪みから、キレが発生していた。これは、調合に用いた青サバ粘土の粘土成分が、蛙目粘土より少なく、水ガラスが粘土成分の分散に寄与することを踏まえると、粘土成分以外の成分である SiO₂ を多く含む砂成分を分散させる分散剤を追加する必要があると思われた。そのため、ポリカルボン酸ナトリウムを主成分とするサンノプロ(株)製ディスパーサント 5040 (以下「5040」とする。)を追加し、結果、水分量 28%、水ガラス 0.3%、5040 0.2%にて良好な矩形を成形することができた。また図 1~3 に市販坏土、配合した坏土の排泥鑄込み成形体を所定温度で焼成し、結果得られた焼成収縮、かさ密度、吸水率を示す。酸化雰囲気 1150℃から 1250℃までの3点で比較したが、市販坏土と同程度の数値を示した。

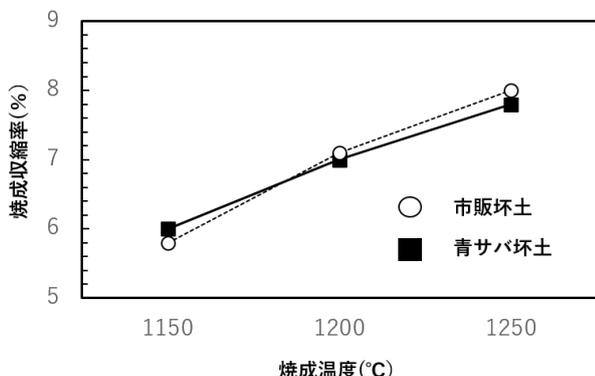


図 1 焼成温度に対する焼成収縮率

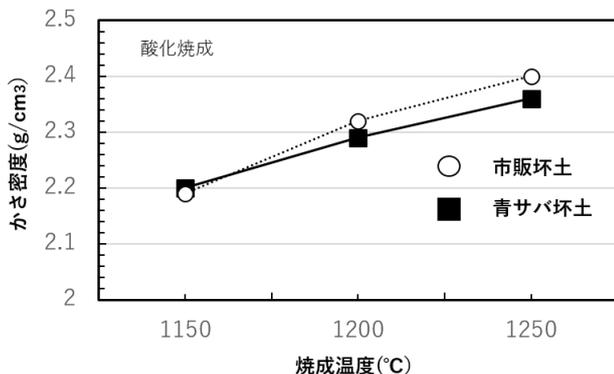


図 2 焼成温度に対するかさ密度

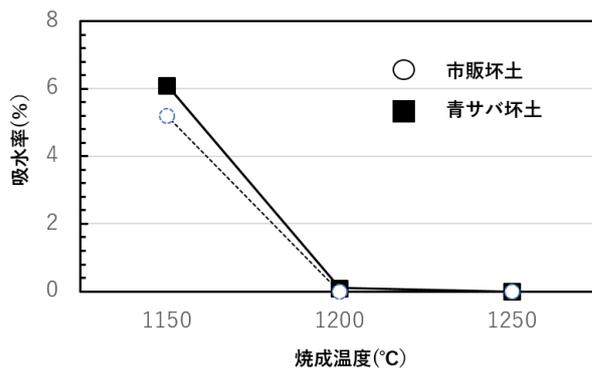


図 3 焼成温度に対する吸水率

3-2 圧力鑄込み成形条件

青サバ坏土に、排泥鑄込み条件から水分量を減らした条件として、水分量 26%、水ガラス 0.3%、5040 0.2%の排泥鑄込み成形条件の泥漿を用い、圧力鑄込み成形を行った。その結果、離型が悪く、エアで吹きつけるとその部分が剥がれた。この状態を図 4 に示す。また、1 回の成形で石膏型に色成分が付着した。泥漿にした状態ですでに泥が流れる状態であり、明らかに水分量が多かった。また型に色成分が付着するのは、泥漿分散度の不均一、分散剤など様々な原因が考えられる。これらのことから、より水分量を減らすこと、分散剤添加量の最適化を試みた。水分量は 24%と固定し、分散剤は、最大添加量を 0.6%と設定し、最も粘性が低くなる条件を検討した。この結果、5040 のみを 0.6%添加した時の泥漿の粘度が最も小さく、圧力鑄込み成形後の石膏型へ色成分の付着もなかった。図 5 に改良後の圧力鑄込み試験による成形品を示す。さらに、水分量を少なくすることを試み



図 4 圧力鑄込み試験失敗例

た。水分量 23%では、あきらかに水分量が足らなかったのか、泥漿とはならなかった。圧力鑄込み時の一般的な水分量は、企業への聞き取り調査により、約 21-23%程度と青サバ坏土と比べると小さい。これは、一昨年の研究報告から、青サバ粘土を含む坏土は、水分に鈍感な土である。つまり水分を多くしないと所定の硬度にならない。これは泥漿でも同様であり、水分を多くしないと鑄込み成形に良好な泥漿にならないと考える。



図5 圧力鑄込み試験成功例

4. まとめ

青サバ粘土を含む陶磁器坏土を用い、排泥・圧力鑄込み成形条件を検討した。

- 1) 青サバ粘土を含む坏土の配合割合は、昨年と同様に、青サバ粘土 39%、蛙目粘土 9%、藻珪 40.5%、珪石 8.5%、陶石 3%とした。
- 2) 上記坏土の排泥鑄込みでは、水分量 26%、水ガラス 0.3%、5040 を 0.2%の条件にて成形品を得ることができた。
- 3) 圧力鑄込みでは、水分量 24%、5040 0.6%にて成形品を得た。

2)、3)の条件は一般的な市販並土に比べ、水分量が多い。これは、青サバ粘土が水分に対し鈍感であり、ローラーマシン成形による練土の硬度や、鑄込み成形などで必要な泥漿濃度(粘度)を市販並土程度にするためには、多くの水を必要とするためである。

【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)
- 2) 加藤弘二ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, 18-21 (2019)

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3報)

岩田靖三・渡辺博己*・安達直己・棚橋英樹

Development of the Information Providing System Based on Potter's Mark on Ceramics Products (III)

Seizo IWATA, Hiroki WATANABE, Naoki ADACHI and Hideki TANAHASHI

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。今回は、裏印分類プログラムとデータ送受信プログラム、更にユーザーインターフェース(以下UI)プログラムを作成して実装しWebサーバー上で統合することで、Webアプリケーションとしてシステム全体を構築した。その後、この構築したシステムの動作確認を兼ねて、協力企業においてデモを試みた。

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、消費者が製品を購入する形態は大きく変化している。以前では、消費者は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、場合によってはカタログの閲覧や店員から説明を受けた後に、購入する機会が多かった。しかし現在では、実際に商品を目の前にしながらも、スマートデバイスを使って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。これらの方法の比較を図1に示す。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いると考えられ、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。

陶磁器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も、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、消費行動を停止する恐れが出てくる。そのため、スマートデバイスを活用して、製品から手軽に情報提供が可能な手段を確立することで、販売者は新たなユーザーを獲得することが期待出来る。

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

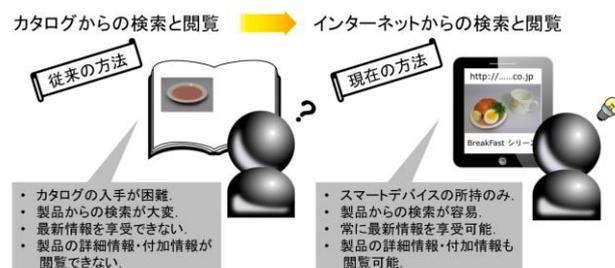


図1 従来の方法とインターネットを用いた方法の比較

*：岐阜県産業技術総合センター情報技術部

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や美観を損ねるといった欠点があった。

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。そこで、図2に示すような、製品に元々印刷されている裏印を読み取ターゲットとし、スマートデバイスに付随するカメラを読み取機器として利用することで、裏印の種類を認識させる情報提供方法(以下、情報提供システム)を提案する。この方法であれば、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。また、消費者はスマートデバイスを所持するだけで、製品から情報を得ることが可能となる。

第1報²⁾では、CNN²⁾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み取時と類似していれば、高い読み取精度で裏印画像を分類することができた。第2報³⁾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。本報では、裏印分類プログラムとデータ送受信プログラム、更にUIプログラムを作成して実装しWebサーバー上で統合することで、Webアプリケーションとしてシステム全体を構築した。

その後、構築したシステムの動作確認を兼ねて、協力企業においてデモを試みた。

2. システムの構築

第1報と2報ではクラス数を増加させた場合や、前処理を施して学習画像を増加させた場合に、CNNを利用した画像分類を実施した。このような

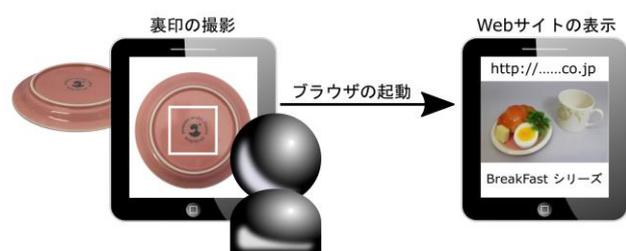


図2 提案する情報提供の方法

裏印画像の学習過程で作成する裏印分類モデルファイルをシステムの一部として用いることでシステムを構築した。

ここでシステムを中心となる Web サーバーとして新たに PC を用意し、Apache と MySQL をインストールすることにより、システム的环境を構築・設定した。

2-1 システムの概要

今回作成したシステムは、以下の動作によって機能を実現する。初めにユーザーがスマートデバイスのブラウザを起動すると、スマートデバイスに付随するカメラが連動して起動し、ブラウザ上に映像を表示する。この映像に目的の裏印をターゲットとして表示画面中のボタンを押下すると裏印画像が撮影され、スマートデバイスは撮影した画像ファイルを Web サーバーへ送信する。そして、画像ファイルを受信した Web サーバーは、裏印を分類・認識して、分類されたクラスに該当する URL をデータベースのテーブルから特定する。その後、特定された URL をスマートデバイスへ送信する。最後に、スマートデバイスは URL を受信し、URL に対応する Web サイトをブラウザ上に表示する。

提案する情報提供システムは、図3に示す様に、これら一連の動作を実行することによって、裏印に該当する製品情報をスマートデバイス上に提示することを可能にした。

2-2 裏印分類プログラムの作成

python を用いて裏印分類プログラムを作成したのち Web サーバーへ配置した。この時、裏印分類プログラムには GPU サーバーで作成した裏印分類モデルファイルを組み込んだ。

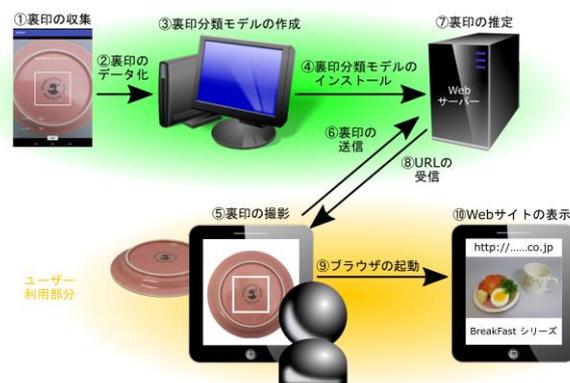


図3 システム概略図

2-3 データ送受信プログラムの作成

PHPを用いてデータ送受信プログラムを作成したのち Web サーバーへ配置した。ここで、データ送受信プログラムは、画像ファイルを受信した Web サーバーが裏印分類プログラムを呼び出して実行し裏印を分類した後、分類されたクラスに該当する製品情報を掲載している URL をスマートデバイスへ送信する役割を果たす。この時、クラス名と URL の対応テーブルを MySQL で作成し、裏印分類プログラムからデータベース処理により呼び出すようにした。

2-4 UI プログラムの作成

システムの UI プログラムは、HTML を用いて作成した画面表示プログラムと JavaScript を用いて作成した操作プログラム、更に CSS を用いて作成した画面調整プログラムから構成されている。これらの UI に関する各プログラムを作成したのち Web サーバーへ配置した。UI プログラムは HTML5 を用いて記述することで、図 4 のようにスマートデバイスのカメラ機能をブラウザから操作できる仕様とした。

2-5 プログラムの統合とシステムの構築

ここまで解説した裏印分類プログラムとデータ送受信プログラム、更に UI プログラムを実装し Web サーバー上で統合することで、Web アプリケーションとしてシステム全体を構築した。

3. 実験内容

構築したシステムの動作を確認するために、協力企業においてデモを試み、内容を提案した。



図 4 UI 画面

そのために今回のデモでは、図 5 に示す 5 種類の裏印を分類対象のクラスとして、CNN を用いて前もって学習させた。その後現場で、図 6 に示す 5 種類の実物の食器に印刷されている各裏印をスマートデバイス(ASUS 製 Nexus7)で撮影すると、各食器に対応する製品掲載 Web サイトを表示するという一連の流れを実演した。その際に、画像取得について以下の 3 つの方法を採用した。

3-1 画像取得

・画像取得方法 1 :

スマートデバイス(ASUS 製 Nexus7)を使用して裏印画像を連続撮影して取得する 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 3 で示した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。様々な画像を取得するために、撮影対象を回転させながら 256×256 サイズの画像を 1 度の操作で 200 回連続撮影した。1 種類の裏印について、200 枚×6 度=1200 枚の評価画像を用意した。このうちトレイン(以下、訓練)・バリデーション(以下、検証)用画像を 1080 枚抜き出しデータセット A とし、テスト(以下、検定)用画像を残りの 120 枚でデータセット B とした。

・画像取得方法 2 :

方法 1 で作成した各画像を画像処理して水増ししたデータを評価画像として使用した。そのために、方法 1 で作成した各画像に対して図 7 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、ごま塩)の画像処理を行い、各画像に対して元画像と合わせて 9 種類を作成した。1 種類の裏印について、データセット A から計 1080×9 種=9720 枚の訓練・検証用画像を作成してデータセット C とし、データセット B から計 120×9 種



図 5 分類対象の裏印



図 6 裏印の印刷された食器

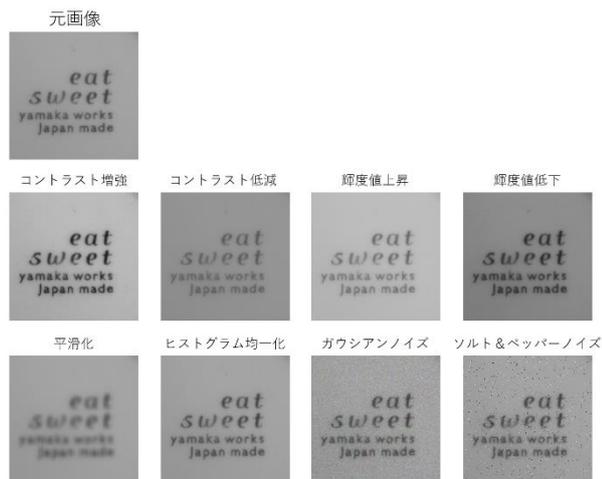


図7 画像処理により水増しした画像

=1080 枚の検定用画像を作成してデータセット D とした。

・画像取得方法 3 :

上記の 2 方法とは異なる実環境での裏印撮影を再現するために、10 人の被験者に協力を得て、Web アプリを使用して 1 種類の裏印について 10 枚ずつ撮影した。1 種類の裏印について、検定用画像として 10 枚×10 人=100 枚の画像セットを作成してデータセット E とした。

3-2 モデルの分類実験

学習精度の評価を実施するために、図 5 で示した 5 種類の裏印について、実験 1 と 2 に関しては 4 層、実験 3 に関しては 8 層、実験 4 に関しては 12 層の CNN で学習・認識させて分類する以下の実験を実施した。

(1) 分類実験 1

Android アプリで連続撮影して作成した評価データに関する分類モデルの精度を調べるために、訓練・検証用データセットに A、検定用データセットに B を用いて分類を実施した。

(2) 分類実験 2

実験 1 に加えて画像処理により水増し作成した

評価データに関する分類モデルの精度を調べるために、訓練・検証用データセットに C、検定用データセットに D を用いて分類を実施した。

(3) 分類実験 3

CNN の層の深さを 4 層から 8 層へした場合の分類モデルの精度を調べるために、訓練・検証用データセットに C、検定用データセットに D を用いて 8 層での分類を実施した。

(4) 分類実験 4

CNN の層の深さを 8 層から 12 層へした場合の分類モデルの精度を調べるために、訓練・検証用データセットに C、検定用データセットに D を用いて 12 層での分類を実施した。

3-3 実環境での分類実験

3-2 で作成した各分類モデルに関して、未知データを用いた実環境での分類可能性を評価するために、上記の各実験で得られた其々の分類モデルに対して検定用データセットとして E を用いた分類実験を実施した。

4. 結果および考察

3-2 と 3-3 から得られた実験の結果を表 1 に示す。実験 1 の結果から、分類モデルの精度が 1.0 となり、裏印画像について分類が出来ていると考えられる。しかし、実環境での精度は 0.63 となり、精度が低下した。この理由として、検定用データセット B は事前に想定した裏印画像と言えるが、検定用データセット E は何人かの被験者による撮影のため、事前に想定した範囲から外れた裏印画像が入ってきてしまったことが考えられる。そこで、データセット A を水増ししたデータセット C を訓練・検証用データセットとして用いることで、より大量のデータセットを学習させることにより精度向上を試みたが、実験 2 の結果から、分類モデルの精度は 1.0 のまま安定しているものの、実環境での精度は 0.62 とほぼ変化がなかった。

表 1 各分類実験における条件と精度

実験番号	CNN の層の深さ	訓練・検証用データセット	分類モデルの精度 (括弧内は用いた検定用データセット)	実環境での精度 (用いた検定用データセットは E)
1	4	A	1.00 (B)	0.63
2	4	C	1.00 (D)	0.62
3	8	C	1.00 (D)	0.82
4	12	C	1.00 (D)	0.75

この理由として、訓練・検証用データセットのデータ数を増加させたのに比較して、CNNの層の深さが4層では浅いために特徴が捉えきれいていないと考えられる。そこで、CNNの層の深さを4層から8層へ深くした場合の精度向上を試みたところ、実験3の結果から、分類モデルの精度が1.0で安定したまま、実環境での精度は0.82と向上した。更に、CNNの層の深さを深くすることで精度向上が期待されたので、CNNの深さを8層から12層へ深くしたところ、実験4の結果から、分類モデルの精度は1.0のまま安定しているものの、実環境での精度は0.75と8層の場合よりも低下してしまった。この理由として、CNNの層を深くすることで、計算過程でより多くのパラメーターが出現するのに対し、水増しした訓練・検証用データセットCだけでは、データ数が不足しており、パラメーターを充足させることが出来なかったことが考えられる。更に、総じて実環境での精度が低い傾向にあるのは、検定用データセットEが何人かの被験者による撮影のため、実際の裏印を含めた広範囲に撮影された画像なども含まれており、食器の高台部分までが映り込んでいる場合があるなどの、事前に想定した範囲外の裏印画像が入ってきてしまったことが考えられる。この対策として、事前の学習画像に広範囲に撮影した画像を含めることや、実環境で裏印を撮影する場合に、裏印だけをクローズアップして撮影するような注意書きを入れて裏印画像だけの取得を誘導するなどの工夫を施すことが考えられる。

こうして作成した実験のうち、実環境での精度が最も良好であった実験3の裏印分類モデルファイルをWebサーバーへ配置し、裏印分類プログラムから呼び出すように設定し、現場でデモを実施した。

5. まとめ

本研究では、裏印分類プログラムとデータ送受信プログラム、更にUIプログラムを作成して実装し、WebアプリケーションとしてWebサーバー上で統合することで、システム全体を構築した。その後、構築したシステムの動作確認を兼ねて、協力企業においてデモを実施することで内容を提案した。

CNNを使用して学習したモデルに基づいて裏印を分類する際に、学習画像の撮影環境や条件が読取時と類似し、学習画像データ数に対してCNNの層が適切であれば、ある程度の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。しかし、それでも読取精度は0.82と実用に耐え得るには、まだまだ低く、今後の改良が必要となる。

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)、更に情報提供システムのデモにご協力してくださいました(株)山加商店に謝意を表します。

【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, p24-26 (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) 岩田靖三他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告書, p22-24 (2019)
- 4) 渡辺博己他, 岐阜県情報技術研究所研究報告, p6-9(2018)

高付加価値食器の開発

-気孔を含んだ泥漿の作製とそれを用いた軽量素地の開発-

安達直己・加藤弘二・伊藤正剛

Development of Porcelain with New Added Value - Development of Lightweight Porcelain Body Using Slurry Including Pore -

Naoki ADACHI, Koji KATO and Sadataka ITO

高圧条件下でガスをセラミックス泥漿に注入することで、気孔を含むセラミックス泥漿を調製し、この泥漿を固形鑄込み成形することで多孔質な成形体を作製することを試みた。注入するガスは、水への溶解度が高い亜酸化窒素ガスを選定し、濃厚な磁器土の泥漿に 2MPa まで加圧注入し、振とう回数と静置時間による気孔発生を確認するとともに、焼成してどれだけ軽量できているかを確認した。その結果、50 回以上振とうすると焼成体に気孔が残存し、15%程度の軽量を達成することができた。

1. 緒言

多品種少量生産・個性的消費へと時代が進む中で、消費者は求めるニーズを満足する機能や付加価値があれば、高価であっても購入する傾向にある。陶磁器業界においても同様で、他にはない機能や性能を有する食器の開発が地場産業から求められている。その中で食器を軽量化することは、食器を使う人に負担をかけず、生産する作業能力をアップするといったメリットが大きい。

軽量化の方法は、気孔付与剤を添加する方法が一般的であるが、有機物などを燃焼したときのガスを利用する方法は、ガスの臭いなど作業性の問題があり、無臭の気体を発生させる方法や直接充填する方法が有効とされている。例えば、クエン酸に重曹を加えることで化学反応によって二酸化炭素を発生させて炭酸水を作製する方法や高圧下で二酸化炭素を水溶液に注入することによって炭酸水を作製する方法が用いられている。さらに、近年ではスペイン・カタルーニャの料理店「エル・ブジ」の料理長フェラン・アドリアによって「エスプーマ」と呼ばれる調理法が開発された。「エスプーマ」は、亜酸化窒素 (N_2O) を高圧下でソース（水溶液）に含ませることで、ムース状に泡を仕立てる技法である。液体の粘性や増粘剤の添加、高圧下での攪拌状態などで生成する泡の大きさが変わり、炭酸水のような発泡飲料から生クリーム

のような固形状の泡まで提供することができる。

本研究では、高圧ガスによる気孔付与技術の応用として、「エスプーマ」技術をセラミックス泥漿に応用することを考えた。事前に調製したセラミックス泥漿に N_2O を高圧下で注入することで、気孔を含んだセラミックス泥漿を作製し、この泥漿を用いて鑄込み成形法にて成形体を作製するとともに、食器を想定した温度で焼成することで食器の素地の軽量化を試みた。

2. 実験方法

本研究は、高付加価値を目的とした磁器飲食器の開発であることから、ベースの素地として白磁の磁器土（ヤマカ陶料(株)製、85号土）を選定した。泥漿調製として、原料に所定量の水と分散剤（SN ディスパーサント 5040）を 0.5mass% 添加し、24 時間ボールミリングを行うことで調製した。事前の試験として、泥漿濃度の濃厚化試験を行ったところ、鑄込み成形が可能な泥漿の濃厚化限界は固体濃度が 78mass% であった。高圧ガス注入下での気孔付与に関しては、液体の粘性により気孔の発生が異なることが知られており、粘性が高いほどより細かくムース上になることが分かっている。セラミックス泥漿においては大きな気孔を付与すると、気孔に偏析が生じ、曲げ強度などの物性を低下させることが懸念されるため、より細かく均



図1 実験で使用したガス圧入装置

一に泡を充填することが必要であると考えた。そのため、鑄込み成形が可能で最も濃厚な 78mass% の泥漿をベースに研究を行うことにした。

高圧ガスを注入するために、図1に示す高圧ガス注入装置（エスプーマアドバンス、エスプーマ社製）を使用し、充填ガスは N_2O を選択した。 N_2O ガスを選定した理由として、水中で充填できる量に特徴がある。通常、気泡付与するために用いられる炭酸ガスは、水 1L に対して $25^\circ C$ で約 70mL の気体を充填することができるのに対して、 N_2O ガスは水 1L に対して $25^\circ C$ で 608mL の気体を充填することができる。この結果、高粘性の液体に N_2O を使用するとムース状の泡を付与することができる。このエスプーマ装置を用いて、事前に 24 時間ボールミリングして調製した 78mass% の磁器土の泥漿を事前に真空脱泡し、エスプーマのディスペンサーに 300g 秤量し流し込んだ。ディスペンサーに N_2O を 2MPa の圧力で加圧して、種々条件でディスペンサーを振とうし、静置した後に気泡を含んだ泥漿を噴出して鑄込み成形を行った。作製した成形体は $1250^\circ C$ で焼成し、吸水率や密度の測定を行った。また、作製したサンプルを 5mm 角で切り出して、曲げ強度の測定を行った。

3. 結果および考察

エスプーマ処理を行う際に、振とう（攪拌）の

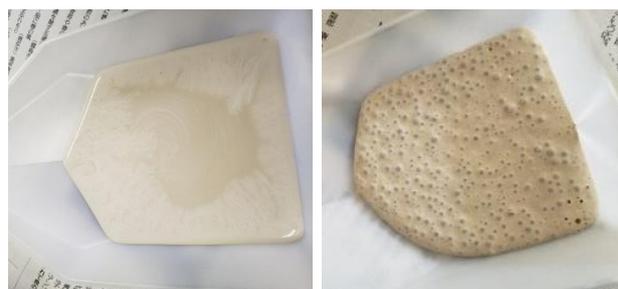


図2 噴射して得られた泥漿
左 50 回、右 200 回

条件で気孔の付与状況が大きく変わる。そこで、 N_2O ガスを充填してからの振とう回数の違いによる気孔付与状態について観察した。攪拌回数が増えるに従って、気孔径が大きくなる傾向が得られた。図2には 50 回振とうして噴射した泥漿と 200 回振とうして噴出した泥漿の違いを示す。50 回振とうして噴射した泥漿は、写真で確認することが困難なくらい非常に微細な気孔の泥漿を得ることができた。一方で図2の右図に示すように 200 回振とうすると、大きな気孔が発生した泥漿となる。これら気孔を含んだ泥漿は、ガス充填前とほとんど流動性が変わらず、石膏型に鑄込むことができ、成形体を作製することができた。

各振とう回数で作製した成形体は $1250^\circ C$ で焼成し、テストサンプルを得た。それぞれの振とう回数で作製したサンプルを図3に示す。攪拌回数が増えるにしたがって、気孔径が大きくなる傾向を示した。また、外観を観察すると、石膏型と接している部分は緻密になっており、内部だけに気孔があることが特徴的である。これらサンプルの線収縮率、吸水率、嵩密度、3 点曲げ強度を測定

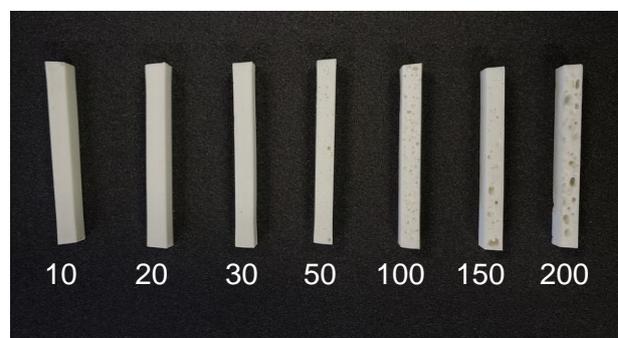


図3 各振とう回数で作製したサンプル

した結果、線収縮率は振とう回数が 50 回までは約 9%であったのに対して、200 回の振とうでは 10.1%の線収縮率を示した。また、吸水率は、振とう回数が 50 回までは 0.1~0.2%の吸水であったのに対して、100 回を超えると徐々に吸水率は高くなり (100 回の時は 0.4%)、200 回では吸水率は 1.2%となった。この結果から、気孔軽が大きくなるにつれて連通気孔が増えるため吸水率が高くなったと考えられる。嵩密度は振とう回数が 50 回を超えると急激に低下する傾向を示した。30 回までは 2.43 g/cm³であったのに対して、50 回で 2.15 g/cm³、200 回で 2.05 g/cm³であった。これらをもとに焼成体の軽量化を算出したところ、振とう回数 50 回で 12%、振とう回数 200 回で 17%軽量することが可能であった。最後にそれぞれの 3 点曲げ強度を測定した結果、振とう回数 30 回までは約 100 MPa の曲げ強度を示し、50 回では 67 MPa、100 回では 47 MPa、200 回では 44MPa と振とう回数が 50 回を超えると顕著に曲げ強度は低下する傾向を示した。これらの結果から、振とう回数 30 回までは、泥漿調製時に入れた微細な気孔は焼成収縮により消失するが、振とう回数 50 回以上では焼成収縮後も気孔として残留することが明らかとなった。ただし、振とう回数が増えると気孔は急激に大きくなり、連通気孔を有するほどの気孔となることが明らかとなった。

気孔を付与した泥漿を調製する際に、同じ振とう回数でも振とう後に加圧状態で静置すると気孔径が大きくなる傾向を示したことから、先ほどの振とうで最も細かい気孔を焼成体に付与することができた振とう回数 50 回をベースに、振とう後 1 分から 10 分間静置して泥漿を調製しこれをベー

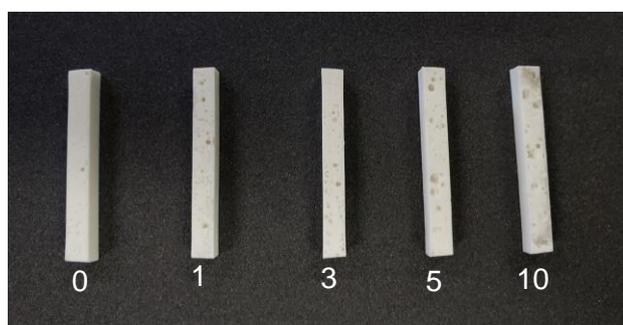


図 4 50 回振とうし、一定時間静置して作製したサンプル

スに焼成体の作製を行った。作製した焼成体は先ほどと同様に物性評価を行った。図 4 には、50 回振とうした後に、1 分から 10 分間静置した泥漿を用いて作製した焼成体の断面写真を示す。図 4 から焼成体の気孔径は、静置時間が長くなるにつれて大きくなる傾向を示した。そこで、物性を測定して評価を行った。線収縮率を測定した結果、静置時間が増えると若干収縮率が大きくなる傾向を示すが、振とう直後 (0 分後) が 9.1%に対して、10 分後が 9.5%とほとんど変わらない結果となった。次に吸水率を測定した結果、0 分後が 0.24%であったのに対して、10 分後は 2.0%と吸水率は高くなった。これは、図 4 が示すとおり、静置時間が長くなるにつれて気孔径が大きくなることで連通気孔が増えたためと考えられる。それに伴って、嵩密度 (0 分後→10 分後 : 2.15→1.90 g/cm³)、3 点曲げ強度 (0 分後→10 分後 : 67→45 MPa) は物性が低下した。以上のことから、加圧中は微細な気孔が静置することで、合体し気孔が大きくなることが分かった。このため、微細な気孔を均一に多く付与するためには振とう後になるべく早く大気中に泥漿を放出することが必要であることが明らかとなった。

静置時間による気孔径の変化が大きいため、気孔径を制御すべく有機バインダーを添加して泥漿の粘性を増加させることで、気孔制御を試みた。増粘剤にはカルボキシメチルセルロース (CMC) を添加して、種々検討を行った。これまでの濃度では初期の粘性が高いため少量の CMC 添加でも泥漿の流動性がなくなるため、この濃度での CMC を添加することが困難であった。そのため、泥漿濃度を 76wt%→72wt%まで下げて CMC を添加し評価を行った。CMC を 0.01 から 0.2wt%まで種々添加し検討した結果、気泡を含む前の泥

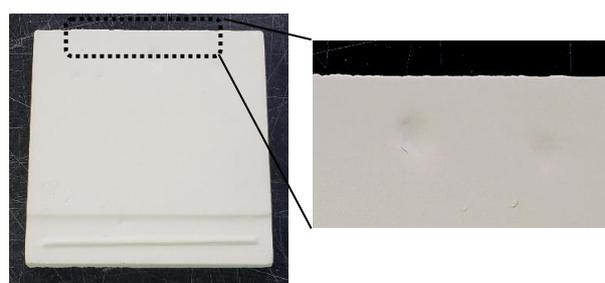


図 5 CMC を添加して作製した焼成体

漿は、76wt%の泥漿よりも流動性が高い（流れやすい）状態であったが、気孔を付与することで泥漿は、急激に粘性が向上し鑄込み成型ができない現象を生じた。そのため、粘性が高い状態で鑄込み成形を行ったが、図5に示すように表面に凹凸が発生し、きれいな成形体を作製することが難しいことが分かった。増粘剤の添加は泥漿の流動性（粘性）の制御が難しく、増粘剤の種類や添加量を再度検討する必要があることが分かった。

4. ま と め

本研究では、食品のムース化などに亜酸化窒素を添加して微細気孔を付与する「エスプーマ技術」をセラミックスの成形に応用することで、微細な

多孔体を作製することを試みた。

濃厚な磁器質の泥漿を用いて、亜酸化窒素を密閉容器に注入・加圧し気孔を含む泥漿の作製を試みた。その結果、振とう回数50回以上で、気孔を含んだ焼成体を作製することができた。亜酸化窒素を加圧後、振とう回数50回で気孔を付与した泥漿で作製した焼成体では、表面が緻密で内部に微細な気孔が点在する多孔体を作製することができ、12%の軽量化が可能であった。

亜酸化窒素を加圧し一定回数振とう後に、静置時間が長いと、発生した気泡が合体し大きくなる現象が生じた。粗大気孔の発生や気孔の不均一を生じることから、振とう後は直ちに泥漿を吐出することが重要であることが分かった。

高付加価値食器の開発

-メタルマーク発生要因の解明-

加藤弘二・伊藤正剛・安達直己

Development of Porcelain with New Added Value

- The Solution of Cause that Occurs Metal mark Adhered to Tableware-

Koji KATO, Sadataka ITO, and Naoki ADACHI

表面状態の異なる各種釉薬を摩擦摩耗試験及びレーザー顕微鏡を用い、表面粗さとメタルマーク発生の相関を調査した。

市販食器用並土、市販タイル用並土を使用し、鑄込み成形にて試験片を作製し、市販タイル用釉薬（透明、白光沢、白マット弱、白マット強）の4種類を施釉後、所定温度にて焼成した。レーザー顕微鏡を用い、表面観察を行い、表面粗さを測定した。また、摩擦摩耗試験機を用い、摩擦力、摩擦係数を測定した。その結果、透明釉以外の3種は、透明釉に比べ、表面粗さが大きく、さらに摩擦摩耗試験後、使用した金属成分が釉薬表面に付着した。

1. 緒言

陶磁器業界では、長年、「メタルマーク問題」に悩まされている。メタルマークとは金属製のフォークやスプーン等を使用する際、または、金属たわしなどで洗浄する際に、食器に接触した部分に、金属成分が付着し、食器表面の傷や汚れとして見える現象である。これらは、長年使用することでさらに付着成分が多くなり、見た目、衛生などの観点から、まだ使用可能であるのにも関わらず、廃棄または買い替えが行われる。問題を解決するために、業界では、メタルマークが付かない釉薬の開発や付着しにくい食器形状の商品化など、様々な取り組みがなされてきているが、これといった解決には至っていない。これは、使用される釉薬が無数にあること、食器の使用状況が家庭用、業務用など異なる中で、メタルマークに対応できる食器は、食器表面に絵柄や装飾、結晶釉などのない透明釉など単純なものが多い。ただし、飲食業界などでは、それら単純なもの以外の絵柄や装飾を施した様々な食器を使用しており、メタルマークの存在が買い換え負担に繋がり、マークが付着しにくい食器の要望は大きい。

本研究では、メタルマーク発生要因の一つとして、表面粗さが影響していると想定し、表面状態の異なる各種釉薬を摩擦摩耗試験機やレーザー顕

微鏡観察を用い、表面粗さとメタルマークの発生の相関を調査した。

2. 実験方法

2-1 使用した釉薬及び素地

本研究では、表面粗さの異なる市販釉薬（透明、白光沢、白マット弱、白マット強）の4種類を用意した。触感では透明が一番平滑で、白マット強が最も粗く感じた。また、さらに表面が粗い虹彩釉も用意した。これに市販陶磁器食器用並土と市販タイル用素地の2種類用意し、それぞれを鑄込み成形にて50mm×50mm×厚さ5mmの形状を成形後、食器用並土は、800℃にて仮焼したのち、釉薬を施釉し、タイル素地は110℃乾燥ののち、施釉した。その後、成形体を焼成炉により酸化雰囲気にて100℃/hで昇温し、所定温度である1250℃で1時間保持する条件で焼成した。

2-2 表面状態の観察及び表面粗さ

上記により作製したテストピースをレーザー顕微鏡VK-X1000（（株）キーエンス製）により、外観撮影及び、表面粗さ（平均高さRa及び最大高さRz）を測定した。

2-3 摩擦摩耗測定

テストピースを摩擦摩耗試験機FPR-2100（（株）レスカ製）により、ピン・オン・ディスク方式と呼ばれる測定試料の表面でピンを回転摺動させ、そ

の際の動摩擦係数を測定した。今回は、ナイフを使用することを前提に、ピンの素材をステンレスとし、ナイフで食器を傷つける力を 200g と想定し、回転摺動を半径 5mm、速度を 1rpm とした。これにより、摩擦係数、及び摩擦力 mN を測定した。また、測定後のテストピースに付着したステンレスをレーザー顕微鏡にて観察した。

3. 結果と考察

3-1 表面観察及び表面粗さ

図 1、2、3 にレーザー顕微鏡による 4 種の釉薬の表面観察結果を示す。透明<白光沢<白マット弱<白マット強の順で表面粗さが異なる。特に

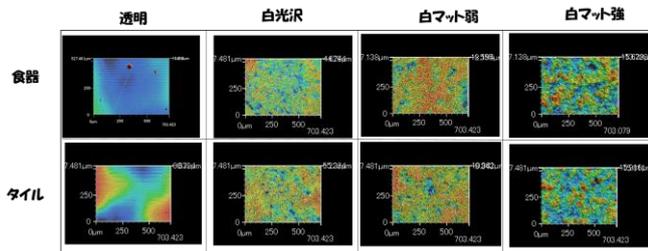


図 1 レーザー顕微鏡観察結果

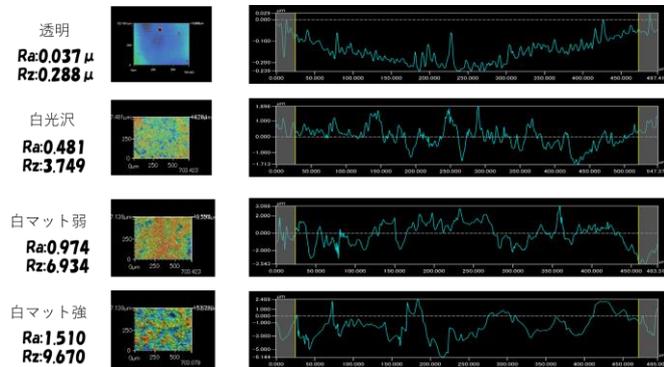


図 2 食器坏土使用時の表面粗さ

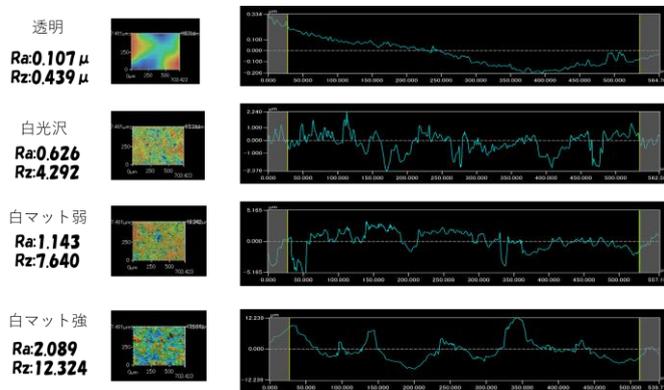


図 3 タイル素地使用時の表面粗さ

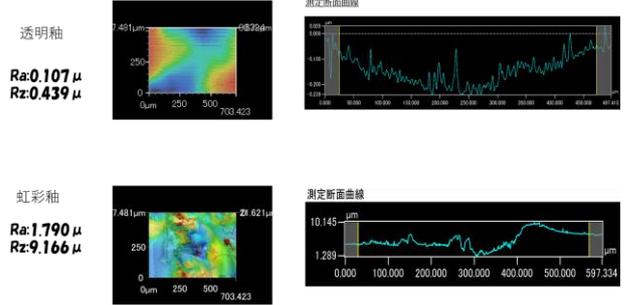


図 4 透明釉と虹彩釉の表面粗さ

透明では、ほぼ平滑で、他の 3 つの釉薬は、表面が凸凹であった。表面粗さの平均高さ Ra を比較すると、図 2 では、透明の 0.107 μm と比較して、白光沢は 0.481、白マット弱は 0.974、白マット強は 1.510 であり、表面粗さの最大高さ Rz は透明の 0.288 μm に対し、白光沢は 3.749、白マット弱は 6.934、白マット強は 9.670 であった。また表面粗さ測定部の表面粗さ曲線を比較すると、白光沢、白マット弱及び強は、透明と比較すると、段差が生じる部分に幅があり、表面粗さが大きくなるにつれてその傾向は大きくなっている。図 3 のタイル素地使用時の表面粗さでは、その傾向が顕著になり、表面粗さが大きくなるにつれて、段差が生じている部分の幅が大きくなっていた。図 4 に透明釉と虹彩釉の表面粗さを示す。虹彩釉は、測定断面曲線の中央部分から右部へ上昇している部分が、結晶部である。表面粗さは、Ra, Rz とともに透明釉より大きく、白マット強と同様であった。

3-2 摩擦摩耗測定結果

図 5 に摩擦摩耗試験機を用い、図 2 及び図 3 で使用したテストピースの摩擦係数及び摩擦力を示す。測定後、テストピース表面にステンレスピンの傷が目視で観察されたのは、透明釉以外の 3 種であった。透明釉の表面は、レーザー顕微鏡及び

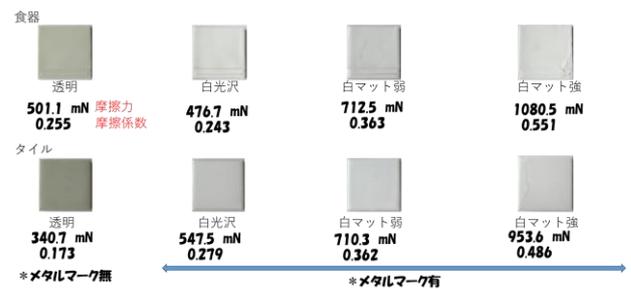


図 5 摩擦摩耗試験結果

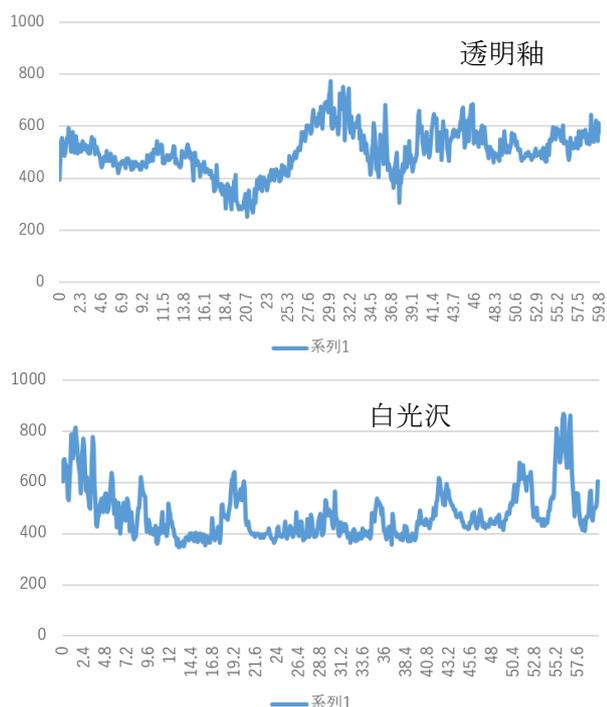


図6 摩擦力測定結果

電子顕微鏡観察でも確認できなかった。これは、透明釉以外の3種は、メタルマークが付着するということである。特に、表面が粗くなるにつれてその傾向は大きく、比較材料として選択した虹彩釉では、ナイフによる引っ掻き試験時に抵抗を生じる部分が結晶部分に存在し、ナイフによるマークが付着した。

図5に摩擦摩耗試験結果を示す。透明釉では、摩擦係数が約0.2、白光沢以下の3種の釉薬については、0.2を超える数値だった。また、摩擦力では、透明釉の約500mNを境に、白マット強の約1000mNと違いが生じた。

図6に摩擦摩耗試験時の透明釉及び白光沢の2種類について、横軸：距離、縦軸：摩擦力で表し

たグラフを示す。摩擦力の平均は双方とも約500mNと同程度であったが、ステンレスピンの傷は、白光沢のみに付着していた。グラフを比較すると、白光沢は、急激に摩擦力が增大する箇所が数か所存在している。それに比べ、透明釉は、1か所存在しているが、白光沢に比べその度合いは低かった。これは、摩擦力の急激な上昇部分が表面粗さの凸凹部であり、凹凸部の摩擦力(抵抗力)がメタルマーク付着に相当する。つまり、表面粗さ及び摩擦力が大きいほど、また摩擦力の急激な上昇がメタルマーク付着の原因と思われる。

以上のことから、メタルマークに対応した食器を開発するには、表面は平滑面であることが条件である。今後、結晶釉を開発するにあたり、表面が平滑になる釉薬の開発を進める。

4. まとめ

表面状態の異なる各種釉薬を摩擦摩耗試験及びレーザー顕微鏡を用い、表面粗さとメタルマーク発生との相関を調査した。

- 1) レーザー顕微鏡による表面粗さを測定した結果、透明、白光沢、白マット弱、強の順で値は大きくなった。また、粗さが大きくなるにつれて、段差(凸凹部)が生じる部分の幅が大きくなっている。
- 2) 摩擦摩耗試験による摩擦力測定結果は、表面粗さの測定順と同等に大きくなった。また摩擦力測定結果により、摩擦力の急激な上昇が白光沢以下、白マット弱、強に存在し、透明釉以外の3種の釉薬について、メタルマークが付着した。
- 3) メタルマークは表面粗さ及び表面摩擦力が大きいほど付着は多くなる。また、摩擦摩耗試験によりステンレス痕を顕微鏡にて観察したが、透明釉以外の3種はすべて付着していた。

陶磁器原料性状の変化に対応するための 鋳込み条件設定に関する研究

伊藤正剛・加藤弘二・安達直己

Study on Setting of Slip Casting Conditions to Respond to Changes in Ceramic Raw Material Properties

Sadataka ITO, Koji KATO and Naoki ADACHI

2種類の陶磁器用坯土を用いて圧力鋳込み成形用のスラリーを作製し、着肉速度試験、圧力鋳込み成形試験などを行い、スラリー特性に関する比較・評価を行った。スラリーの着肉速度試験では、同じスラリー濃度でも坯土の種類によって着肉速度定数が大きく異なった。また、各スラリーについて粒子充填率、比表面積、粒子水和度を測定し、圧力鋳込み成形に与える影響を把握した。

1. 緒言

鋳込み成形は、原料粉体を液体中に分散させて吸水性のある型に流し込み、固化させて成形体を得る方法である。この技術は、主にロクロ成形の一種であるローラーマシンでは成形できないような角形や異形状を成形する場合に主に用いられている。

しかしながら、近年、陶磁器業界の不況や、高齢化による廃業などにより、鋳込み成形業者が年々減少している。加えて美濃焼業界は、分業制による生産で発展してきたため、スラリーの調整や鋳込み成形条件など職人的経験則で行ってきた作業は再現が難しく、事業継承が容易ではない。さらには、飲食器に求められる各種高機能化により、これまでの性状とは異なった原料を使用する場面も増えており、スラリーの流動性も異なるため、スラリーを充填することが難しいという問題が生じている。渡辺ら¹⁾は、鋳込み成形用スラリーの性質を左右する要因として、素地を構成している粒子の形状や大きさの分布、粒子表面の水和度、粒子の分散状態によって定まり、それを規定する基礎パラメーターとして、粒子充填率、比表面積、粒子水和度をあげている。既存坯土において、これらのパラメーターと鋳込み成形体の関係性を評価しておくことは、事業継承を容易にするためにも重要であると考えられる。

そこで、本研究では2種類の陶磁器用坯土を用いて、圧力鋳込み成形用のスラリーを作製し、着

肉速度試験など種々な試験を行い、スラリー特性の比較・評価を行った。

2. 実験方法

2-1 使用坯土およびスラリーの調製

坯土として、飲食器メーカーが鋳込み成形に使用している坯土A、坯土Bの2種類を使用した。このうち坯土Bは坯土Aよりも、圧力鋳込み成形が難しいとされている。

坯土Aについては、水分23mass%、ケイ酸ナトリウム0.4mass%（富士化学(株)製）を加えることによりスラリー調整した。坯土Bについては、水分23mass%、分散剤0.5mass%（サンノプロ(株)製SN ディスパーサント 5040）を加えることによりスラリー調整をした。

2-2 着肉速度試験

調整したスラリーを用いて、温度25℃、湿度50%RH環境下の恒温恒湿室内にて試験を行った。直径370mm、高さ80mmの円盤形状をした石膏台の中心に、内径35mmの亚克力樹脂製円筒容器を設置して、容器内にスラリーを石膏面から70mmの高さまで注入し、円筒容器の底部から一方向に脱水した。所定時間毎に円筒容器の上部からスラリー中に金属棒を差し入れ、高さL(mm)の着肉層を測定し、着肉速度定数(L²/t)を計算した。

2-3 基礎パラメーター測定

粒子充填率、比表面積、粒子水和度の基礎パラメーターは、渡辺らが提案している方法²⁾を参考

に求めた。また、粘度は B 型粘度計（東京計器製造所製）を用いて測定した。

着肉速度試験において約 7mm 着肉したら、余分なスラリーを排出し、水を加えて排泥面のスラリーたまりをきれいに洗い出した。そして、鑄込体上部に水を加えて [着肉時間×1/2] 時間静置し、静置後水を排出させて直ちに鑄込体水分 $M_2(\%)$ を測定した。乾燥後、電気炉にて 800°C で仮焼成を行い、その仮焼成体の嵩密度 ρ_b を測定した。また、使用した坏土を 800°C で仮焼成し粉末にした後、真比重 ρ をマイクロメリテックス社製 AccuPyc1330 にて測定し、次式により粒子充填率 F_3 を求めた。

$$F_3 = \frac{\rho_b}{\rho}$$

比表面積 S_a は、次式から求めた。

$$S_a = \sqrt{\frac{0.292 \times 10^8 (1 - F_3)^3}{\text{着肉速度定数} \times \left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) F_3^2}}$$

ここで、 F_1 はスラリー粒子体積率を用いた。 F_2 は粒子体積率であり、次式により求めた。

$$F_2 = \frac{100}{100 + (M_2 \times \rho)}$$

また、粒子水和度 d_s は、次式によって求めた。

$$d_s = \frac{F_3 - \frac{F_2 + 0.5 F_3}{1.5}}{S_a \times \frac{F_2 + 0.5 F_3}{1.5}}$$

2-4 圧力鑄込み成形試験

調整したスラリーを用いて、鑄込み圧力 0.10, 0.15, 0.20MPa にて圧力鑄込み成形を行った。成形には、角型小鉢の石膏型を使用した。得られた成形体は、乾燥後、電気炉にて 800°C で仮焼成を行い、切り出した試験片の嵩密度を測定した。切り出し位置は、鑄込み口のある角型小鉢の底面部とリム部の 2ヶ所とした。

3. 結果および考察

坏土 A と坏土 B のスラリーについて着肉速度試験を行った結果を図 1 に示す。同じスラリー濃度

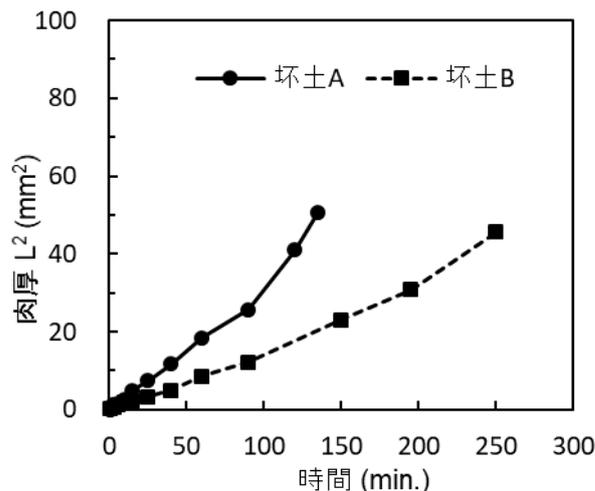


図 1 各スラリーにおける着肉速度試験

表 1 各スラリーの基礎パラメーター

	坏土 A	坏土 B
着肉速度定数		
K ($\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$)	6.26	3.05
粒子充填率		
F_3	0.68	0.65
比表面積		
S_a ($\times 10^5 \text{cm}^2/\text{cm}^3$)	4.83	7.34
粒子水和度		
d_s ($\times 10^{-8} \text{cm}$)	7.62	3.30

でも、坏土 B は坏土 A に比べて、着肉速度が遅いことがわかった。各スラリーの見掛け粘度は、坏土 A のスラリーが $2400 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 、坏土 B のスラリーが $1800 \text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。よって、スラリーの粘性を測定しただけでは評価できないスラリー特性の情報を把握する必要がある。各スラリーについて、基礎パラメーターを測定した結果を表 1 に示す。鑄込み成形が難しいと言われている坏土 B のスラリーは、坏土 A のスラリーより着肉速度定数が小さく粒子充填率も低かった。これは、坏土 A と坏土 B を用いて同じ形状のものを成形したとしても、坏土 B は成形時間が長くなるだけでなく、着肉層に水分差が生じやすく、それによりキレが生じやすくなることを意味している。実際、坏土 B を使用して肉厚差のある形状を成形した場合、スラリーの充填不足やキレなどの成形不良が発生

しやすい。また、渡辺らによると、着肉速度定数から求めた比表面積は、粒子の分散が進めば増加すると述べている。しかし、坏土 A と坏土 B は、使用している原料がまったく同じではないため、単純な比較は難しい。そのため、今後は、坏土 A、坏土 B について、それぞれスラリー濃度を变化させることによって、比表面積がどのように推移するのかを把握する予定である。

それぞれのスラリーを用いて、圧力鋳込み成形を行い、相対密度を測定した結果を図 2 に示す。

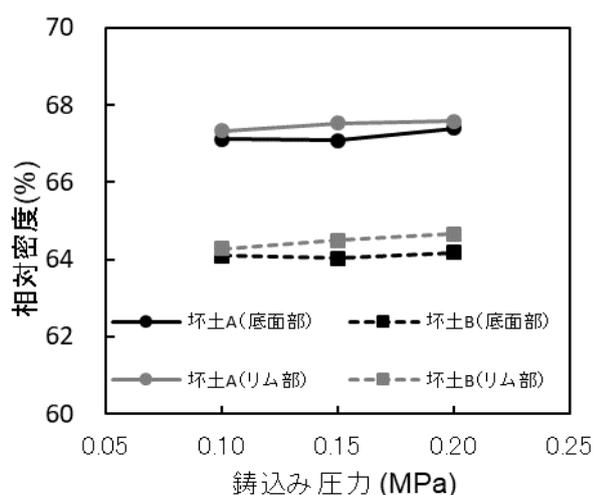


図 2 鋳込み圧力と相対密度の関係

坏土 A、坏土 B のどちらのスラリーもスラリー濃度が 77mass% の場合は、どの鋳込み圧力でも成形体を得ることができた。また、どちらのスラリーにおいても鋳込み圧力が高くなると相対密度も若干増加した。しかし、鋳込み成形が難しいと言われている坏土 B は、坏土 A と比較して相対密度が約 3% 程度低く、この結果は、着肉速度試験の際に求めた粒子充填率の結果とも相関があった。これらの結果から、坏土 B については、着肉速度を上げ、粒子充填率を上げるための条件を見出すことにより、歩留まり向上を期待できると考えられる。

4. ま と め

2 種類の陶磁器用坏土を用いて圧力鋳込み成形用のスラリーを作製し、着肉速度試験、圧力鋳込み成形試験を行った。鋳込み成形が難しい坏土 B は、坏土 A と比較して着肉速度が遅く、粒子充填率が小さいことが分かった。圧力鋳込み成形実験においても、得られた成形体の相対密度は坏土 A よりも坏土 B のほうが低くなり、着肉速度試験で得られた結果と相関があることを確認できた。

【参考文献】

- 1) 渡辺信彦, セラミックス 12, pp.184-190 (1977)
- 2) 渡辺信彦, 窯業協会誌 80[5], pp.212-218 (1972)



P8 図1 膳脚あり(左) 脚無し(右)



P8 図2 青山スクエアでの展示

岐阜県セラミックス研究所研究報告

2 0 2 0

発行日 令和 3 年 3 月 19 日

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

印刷 株式会社 株式会社もとすいんさつ

