

# 岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL  
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE  
2022

岐阜県セラミックス研究所

## 目 次

1. 静電吸着を利用した SiC-BN 複合粒子の特性評価	・・・ 1
2. 陶磁器の鋳込み成形技術の デジタル化とその応用 (第 2 報)	・・・ 4
3. 光硬化樹脂へのカオリン鉱物の分散性	・・・ 8
4. タイル製品の外観検査手法の提案 (第 2 報)	・・・ 12
5. 新ニーズを創出するための太白焼の考察 (第 2 報)	・・・ 15
6. カオリナイトのインターカレーション特性の調査	・・・ 18
7. 高付加価値食器の開発 -メタルマークを軽減する白色結晶釉の開発 (第 3 報) -	・・・ 21
8. 高付加価値食器の開発 -低熱膨張の食器の開発 (第 2 報) -	・・・ 24

# 静電吸着を利用した SiC-BN 複合粒子の特性評価

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

## Characteristics of SiC-BN Composite Particles by Electrostatic Adsorption Method

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

pH 制御及び高分子電解質により SiC 粒子及び BN 粒子の表面電荷の制御を行い、分散安定化させたそれぞれのスラリーを用いて SiC-BN 複合粒子を作製した。得られた複合粒子について、金属に与える摩耗減量特性や熱伝導特性を評価し、高熱伝導性フィラーの使用を検討した。その結果、SiC に BN を被覆することで、混錬時の金属の摩耗減量は 1/5 以下、樹脂へ混錬した際の熱伝導率は 1.5 倍程度向上することが分かった。

### 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・高機能化が進み、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、放熱部材の使用やその素材の高性能化が望まれている。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く樹脂部材作製時の機械部品の摩耗が激しいことが課題となり使用が敬遠されている。そこで我々は SiC 表面に滑り性や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が期待できると考えた。これまで我々は、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することで、SiC 粒子表面に BN 粒子を被覆させた複合粒子を作製できることを報告したり、本研究では得られた複合粒子の高熱伝導フィラーとしての応用を検討した。

### 2. 実験方法

複合粒子の母粒子には炭化ケイ素(GC#1000, ナニワ研磨工業製)、及び微粒炭化ケイ素粉末(0Y-15,

屋久島電工製)を用いてスプレードライヤーにより球状顆粒とし、焼成して球状 SiC としたものを使用した。子粒子は窒化ホウ素(AP-20S, maruka 製)を使用した。BN 粒子は疎水性であるため、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、これら懸濁液を徐々に混合した。混合液をさらにスターラーを用いて 30 分攪拌して複合粒子の懸濁液とした。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

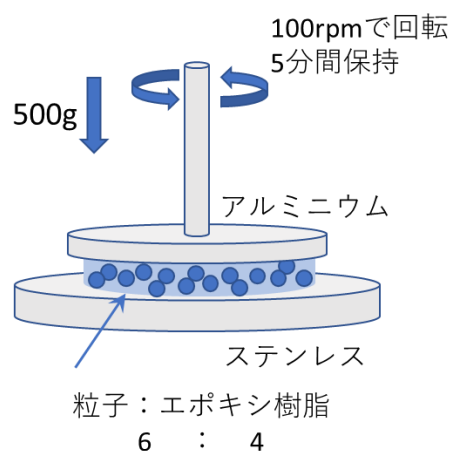


図1 複合粒子による金属の摩耗減量評価

\*：豊橋技術科学大学

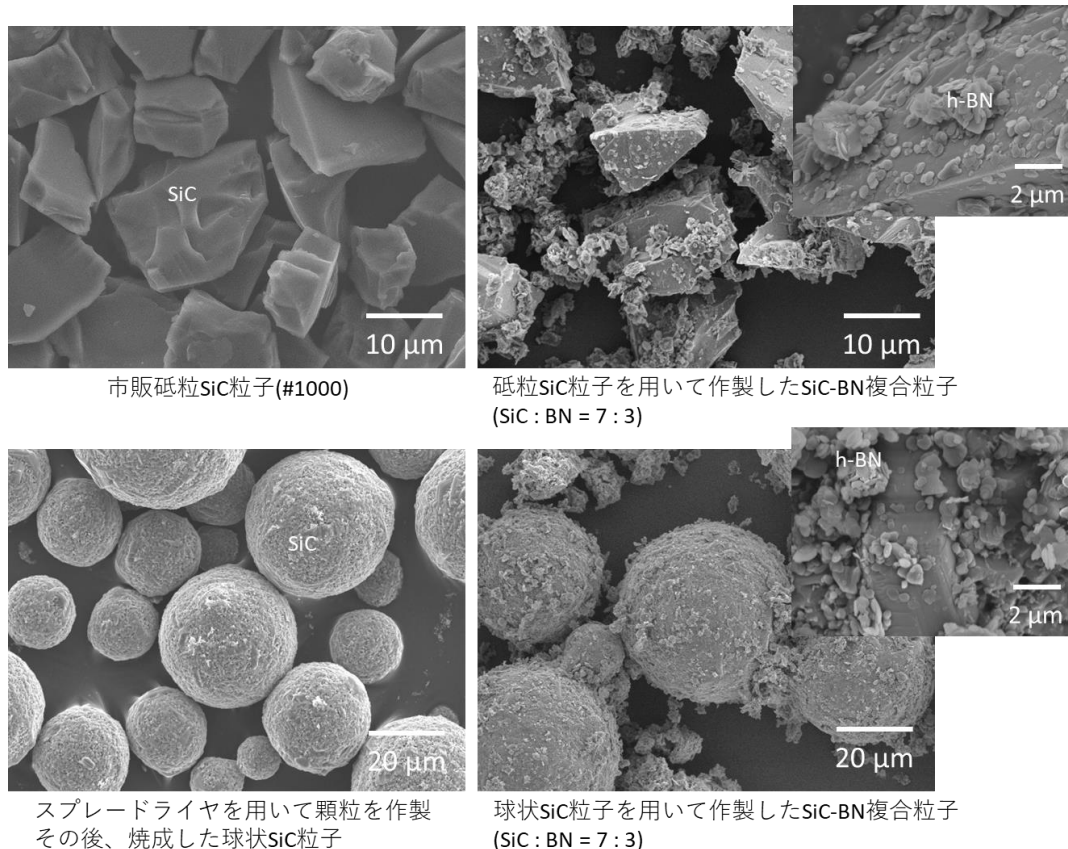


図2 複合粒子作製に使用した SiC 粒子と静電吸着法により作製した SiC-BN 複合粒子

未吸着の BN 粒子を除去、洗浄して SiC-BN 複合粒子とした。

SiC-BN 複合粒子による金属の摩耗減量評価は以下の方法で行った。フィラーを充填させた混合樹脂(複合粒子:エポキシ樹脂=6:4)をステンレス板上に2gとり、上からモーターに取り付けたアルミ板を荷重500gをかけて押しつけ、モーターを1000rpmで5分間回転させた。その後、アルミ板をモーターから取り外し、洗浄・乾燥させた。そして試験前後のアルミ板の重量変化を測定し摩耗減量とした。試験方法を図1に示す。

熱伝導率についてはSiC-BN複合粒子とエポキシ樹脂を体積比で7:3となるように混合・混練し、真空脱泡した後24時間静置して板を作製した。作製した板を10mm×10mm×2mmに加工し、Netsch製LFA467HTを用いてフラッシュ法により熱伝導率を測定した。

### 3. 結果及び考察

図2に#1000 砥粒及びスプレードライヤーにより作製した球状 SiC 母粒子それぞれを用いて静電

吸着法により作製した SiC-BN 複合粒子の電子顕微鏡写真を示す。砥粒、球状粒子ともに SiC 表面に BN 粒子が均質に被覆していることが分かる。この粒子を用いて作製した混合樹脂の摩擦減量及び熱伝導率を計測した。

図3に SiC-BN 複合粒子を用いて金属の摩耗減量評価を行った結果を示す。なお比較として SiC 粒子のみ、SiC と BN を乾式で混合して作製した粒子をそれぞれ添加した混合樹脂による摩耗減量結果も示す。#1000 砥粒の SiC 粒子の金属摩耗減量は4mg程度であったのに対して、SiC-BN 混合粒子は3.2mg程度に低下しているのが分かる。これは SiC の表面に一部 BN が付着することで滑り性が向上し金属の摩耗を低下させていると思われる。静電吸着法により作製した SiC-BN 複合粒子は均質な BN の被覆効果によって粒子間及び金属と粒子の滑り効果が向上し、摩耗減量が0.9mg程度と1/4程度となった。スプレードライヤーにより作製した球状 SiC-粒子はその形状により砥粒 SiC に比べて SiC 粒子のみ、複合粒子ともに摩耗減量は低くなっている。特に、静電吸着した SiC-BN 複合粒子

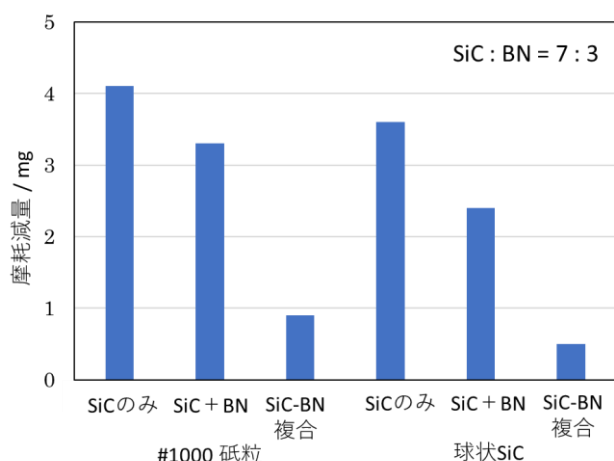


図3 種々粒子を添加した樹脂が金属の摩擦減量に与える影響

は 0.5mg と砥粒を用いた複合粒子の約 1/2 となっており優れた摩擦減量抑制効果が示された。これは砥粒のいびつな形への被覆よりも球状 SiC 粒子表面により均質に BN が被覆されていることを示唆している。

図 4 にエポキシ樹脂、SiC 粒子を添加したエポキシ樹脂、SiC-BN 複合粒子を添加したエポキシ樹脂の熱伝導率を示す。エポキシ樹脂の熱伝導率が約 0.4W/mK であるのに対して SiC 粒子を添加した樹脂の熱伝導率は 0.8W/mK となり熱伝導率が向上した。SiC-BN 複合粒子を添加した樹脂は 1.3W/mK とさらに熱伝導率が向上していることが分かる。このことから BN を表面に被覆させた粒子同士が樹脂中で接点を持ち、粒子表面の BN が熱伝導の通路となる働きをして熱伝導率が向上したと考えられる。今回球状 SiC 粒子とエポキシ樹脂の混合比率は砥粒 SiC 粒子とエポキシ樹脂の混合比率に合わせた。球状 SiC 粒子は砥粒 SiC 粒子よりも比表面積が小さいことから、さらに樹脂中の SiC 粒子比率を増大させることができる。球状 SiC 粒子を用いた SiC-BN 複合粒子と樹脂の比率を体積比

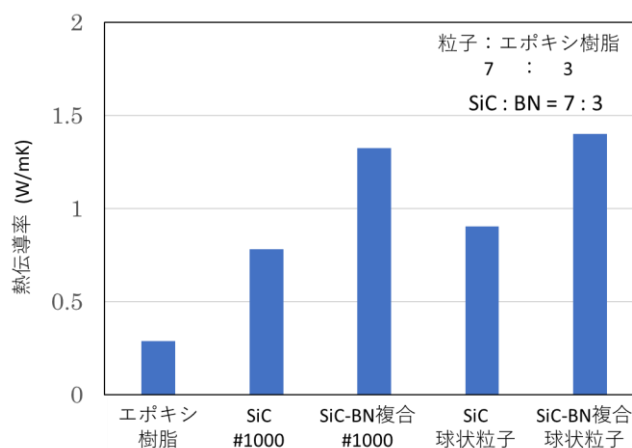


図4 種々粒子を添加した樹脂の熱伝導率

で 8:2 とした樹脂を作製したところ、熱伝導率はさらに増大し、3 W/mK を示した。フィラーは樹脂へより多く添加することで高熱伝導性を示すことから今後さらに複合粒子の添加量を向上させることを検討したい。

#### 4. まとめ

pH制御及び高分子電解質により SiC粒子及びBN粒子の表面電荷の制御を行い、分散安定化させたそれぞれのスラリーを用いて SiC-BN 複合粒子を作製した。得られた複合粒子について、金属に与える摩擦減量特性や熱伝導特性を評価し、高熱伝導性フィラーの使用を検討した。その結果、SiCにBNを被覆することで、混練時の金属の摩擦減量は 1/5 以下、樹脂へ混練した際の熱伝導率は 1.5 倍程度向上することが分かった。

#### 【参考文献】

- 1) 尾畑成造ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, pp.34-35 (2019)

# 陶磁器の鋳込み成形技術のデジタル化とその応用 (第2報)

伊藤正剛・加藤弘二

## Digitization and Application of Slip Casting for Ceramics (II)

Sadataka ITO and Koji KATO

美濃焼で一般的に使われている磁器用坯土より粒径の細かい高強度磁器坯土を用いて水分率、解膠剤添加率を変化させた鋳込み成形用のスラリーを作製し、スラリー特性と成形特性に関する評価を行った。その結果、着肉速度が増加するに従い粒子充填率は低下する傾向を示した。昨年度実施した一般的に使われている磁器用坯土の粒子充填率と比較すると、相対的に低いことを確認した。また、環境温度が 25℃から 40℃に上がることによって、着肉速度が増加し、同じ着肉速度定数で比較するとわずかに粒子充填率も増加した。

### 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、主にロクロ成形では成形できない角形や複雑形状を成形する場合に用いられている。

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。これまで美濃焼業界は、分業による生産で発展してきたため、スラリーの調製や鋳込み成形条件など、職人の経験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。加えて、気温等の影響によってスラリーの状態が変化するため、その調製条件も職人の経験則に頼っている。さらには、飲食器に求められる強度向上などの高機能化により、これまでとは違った原料を使用する場面も増えており、鋳込み成形の条件を見出すことが難しいという問題が生じている。渡辺ら<sup>1)</sup>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、それら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。

昨年度は、美濃焼で一般的に使われている磁器用坯土を用いて水分率、解膠剤添加率を変化させた鋳込み成形用のスラリーを作製し、スラリー特

性と成形特性に関する評価を行った<sup>2)</sup>。そこで、本年度は、昨年度使用した磁器用坯土よりも粒径の細かい高強度磁器用坯土を用いて、水分率、解膠剤添加率を変化させた鋳込み成形用のスラリーを作製し、着肉速度試験などを行い、スラリー特性と成形特性に関する評価を行った。さらに、昨年度実施した磁器用坯土との比較を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 使用坯土およびスラリーの調製

本年度、検討した坯土は、一般的な磁器用坯土よりも高強度となる磁器坯土（以下、高強度坯土）で粒径の細かいことが特徴の一つである。なお、この坯土は一般的な磁器用坯土よりも、鋳込み成形が難しいとされている。

泥漿調製は水分 22mass%または 23mass%に、解膠剤 SN ディスパーサント 5040（サンノブコ(株)製）を加え、温度 25℃、湿度 50%RH 環境下、または温度 40℃、湿度 50%RH 環境下の恒温恒湿室内にてスラリーを調製した。

#### 2-2 着肉速度試験

調製したスラリーを用いて、温度 25℃、湿度 50%RH 環境下、または温度 40℃、湿度 50%RH 環境下の恒温恒湿室内にて着肉速度試験を行った。直径 370mm、高さ 80mm の円盤形状をした石膏台の中心に、内径 35mm のアクリル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  $L(\text{mm})$  の着肉層を測定し、着肉速度定数 ( $L^2/t$ ) を計算した。着肉速度試験はスラリーが約  $7\text{mm}$  石膏型に着肉したところを終点とした。

### 2-3 基礎パラメーター測定

粒子充填率、比表面積の基礎パラメーターは、渡辺ら<sup>3)</sup>が提案している方法を参考に求めた。また、スラリー粘度はB型粘度計(東京計器製造所製)を用いて測定した。

着肉速度試験で終点に到達したら余分なスラリーを排出し、水を加えて排泥面の余分なスラリー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 $\times 1/2$ ]時間静置し、静置後水を排出し、直ちに鑄込体水分  $M_2(\%)$  を測定した。乾燥後、電気炉にて  $800^\circ\text{C}$  で仮焼成を行い、その仮焼成体の嵩密度  $\rho_b$  を測定した。また、使用した坏土を  $800^\circ\text{C}$  で仮焼成し粉末にした後、真比重  $\rho$  をマイクロメリティクス社製 AccuPyc1330 にて測定し、前報<sup>2)</sup>の式により粒子充填率  $F_3$  を求めた。

### 3. 結果および考察

固体濃度  $77\text{mass}\%$  及び  $78\text{mass}\%$  について、温度  $25^\circ\text{C}$ 、湿度  $50\%RH$  環境下で SN ディスパーサント 5040 を  $0.3\sim 0.7\text{mass}\%$  添加した各スラリーの着肉速度試験を行った結果を図1に示す。固体濃度  $78\text{mass}\%$  で、SN ディスパーサント 5040 を  $0.3\text{mass}\%$  添加した場合は、流動性が得られなかった。いずれの固体濃度においても、SN ディスパーサント 5040 の添加量が増えるに従い、約  $7\text{mm}$  まで

着肉するための時間が長くなり着肉速度が低下した。しかし、固体濃度  $77\text{mass}\%$ 、添加量  $0.7\text{mass}\%$  の条件では、添加量  $0.6\text{mass}\%$  の条件と比べ、着肉速度が若干増加した。図2に各スラリーの着肉速度定数と基礎パラメーターとの関係を示す。固体濃度  $77\text{mass}\%$  及び  $78\text{mass}\%$  のどちらにおいても、着肉速度定数の増加とともに、粒子充填率は低下し、比表面積も低下した。これは、昨年度実施した美濃焼で一般的に使われている磁器用坏土で解膠剤に SN ディスパーサント 5040 を用いた場合<sup>2)</sup>と同じ傾向を示した。しかし、一般的な磁器用坏土では、固体濃度  $77\text{mass}\%$ 、 $78\text{mass}\%$  において着肉速度定数と粒子充填率の関係を示すグラフは、ほぼ重なっていたのに対し、今回の高強度磁器坏土では、固体濃度の違いによって差が見られた。これについての理由は、高強度磁器坏土では、固体濃度が  $77\text{mass}\%$  から  $78\text{mass}\%$  になることによってスラリー粘度は、一般的な磁器用坏土と比較して大幅に増加し、スラリー性状が大きく変化した影響が結果に表れた可能性がある。図3に解膠剤添加量と粒子充填率の関係を、昨年度実施した一般的な磁器用坏土と共に示す。固体濃度  $77\text{mass}\%$  及び  $78\text{mass}\%$  のどちらにおいても、高強度磁器坏土の粒子充填率は、一般的な磁器用坏土と比較して相対的に低い結果となった。この現象は、高強度磁器坏土が微粒で粒径が揃っているのに対して、一般的な磁器用坏土は粒度分布が広いことに違いがある。一般的に、ランダム最密充填は  $64\%$  とされていることから、粒径が揃っている高強度磁器

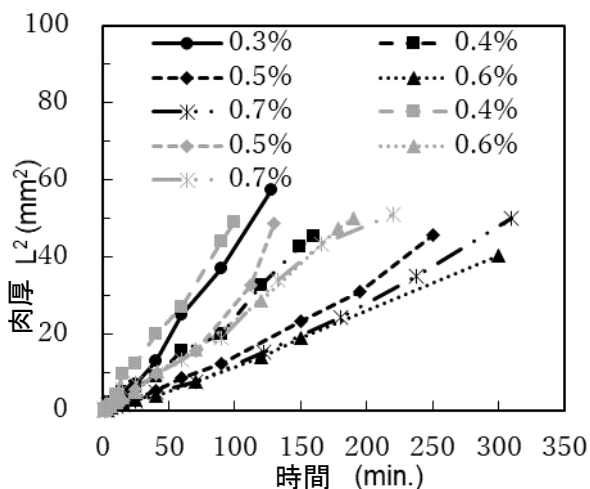


図1 各スラリーにおける着肉速度試験 (温度  $25^\circ\text{C}$ 、湿度  $50\%RH$  環境下)

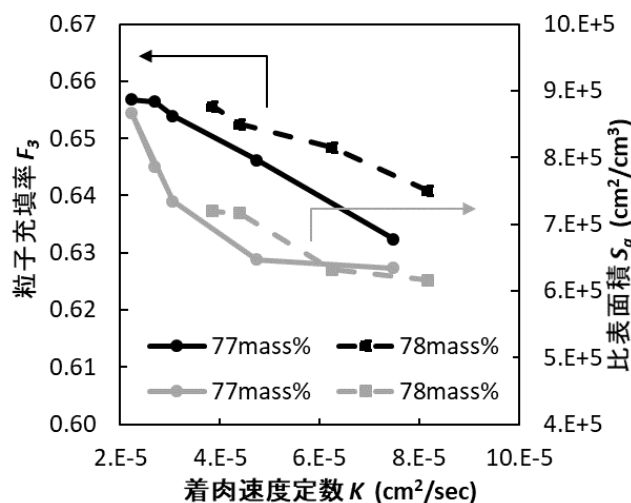


図2 着肉速度定数と各パラメーターの関係 (温度  $25^\circ\text{C}$ 、湿度  $50\%RH$  環境下)

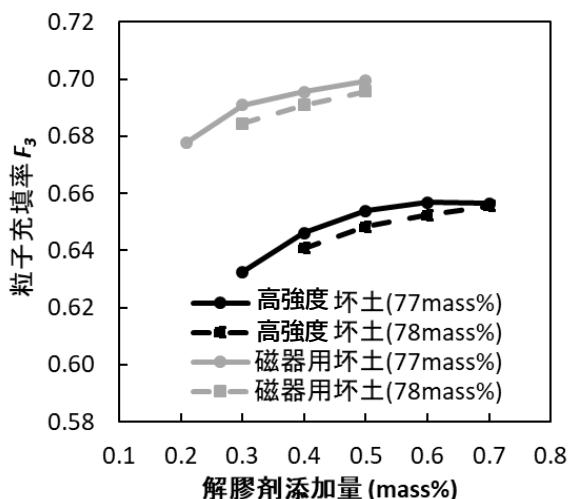


図3 解膠剤添加量と粒子充填率の関係  
(解膠剤：SN ディスパーサント 5040)  
(温度 25°C、湿度 50%RH 環境下)

坏土はほぼ最密充填であるといえる。一方、一般的な磁器用坏土については、粒度分布が広いことから、石垣構造のように大きな粒子の間に細かい粒子が埋まることで、より密に充填したと考えられる。

次に温度 40°C、湿度 50%RH 環境下で固体濃度 77mass% 及び 78mass% について、SN ディスパーサント 5040 を 0.3~0.7mass% 添加した各スラリーの着肉速度試験を行った結果を図 4 に示す。温度 25°C、湿度 50%RH 環境下の時と同じく、固体濃度 78mass% で、SN ディスパーサント 5040 を 0.3mass% 添加した系では、分散せずスラリーとはならなかった。また、どちらの固体濃度においても、SN ディスパーサント 5040 の添加量が増えるに従い、約 7mm 着肉するための時間が長くなり着肉速度が低下した。図 1 の温度 25°C、湿度 50%RH 環境下の着肉速度と比較すると、温度が 40°C になることによって全体的に着肉速度は速くなった。これは、水の粘度が温度上昇によって小さくなるためと考えられる<sup>3)</sup>。図 5 に温度 40°C、湿度 50%RH 環境下での各スラリーの着肉速度定数と基礎パラメーターとの関係を示す。着肉速度定数と粒子充填率の関係は、図 2 の温度 25°C、湿度 50%RH 環境下と同じ傾向を示した。また、同じ着肉速度定数で比較すると、固体濃度 77mass%、78mass% のどちらにおいても、温度が 25°C から 40°C に上がることでよりわずかに粒子充填率が上がることも確

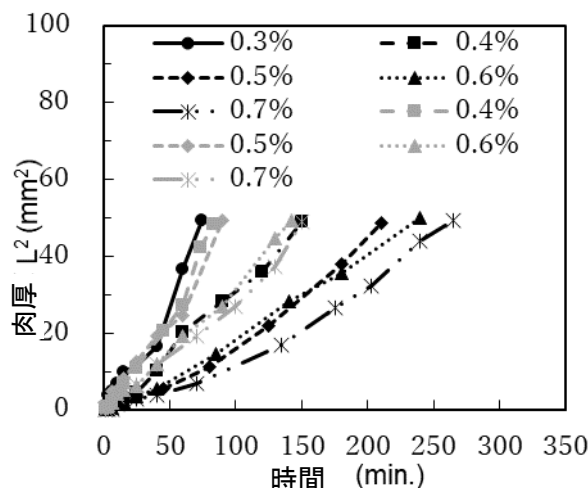


図4 各スラリーにおける着肉速度試験  
(温度 40°C、湿度 50%RH 環境下)

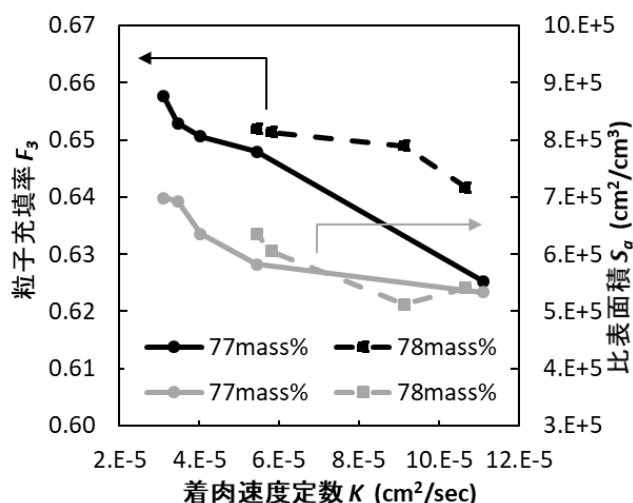


図5 着肉速度定数と各パラメーターの関係  
(温度 40°C、湿度 50%RH 環境下)

認できた。これは、空調設備の無い現場においては、気温の上がる夏場には着肉速度が上がるため、成形時間を短くすることができ、成形密度が若干向上することを示唆している。

#### 4. まとめ

美濃焼で一般的に使われている磁器用坏土よりも粒径の細かい高強度磁器用坏土を用いて水分率、解膠剤添加率を変化させた鋳込み成形用のスラリーを作製し、着肉速度試験などのスラリー特性と成形特性に関する評価を行った。同じ固体濃度でも、解膠剤の添加量によって着肉速度が変化した。また、着肉速度定数の増加とともに粒子充填率が



低下した。昨年度実施した一般的に使用されている磁器用坏土の粒子充填率と比較すると、相対的に低いことを確認した。また、環境温度が 25℃から 40℃に上がることによって、着肉速度が増加し、同じ着肉速度定数で比較するとわずかに粒子充填率も増加した。

**【参考文献】**

- 1) 渡辺信彦, セラミックス 12, pp.184-190 (1977)
- 2) 伊藤正剛ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, pp.5-8 (2021)
- 3) 窯業協会編, セラミックスの製造プロセス-粉末調製と成形-, pp158-159 (1984)

# 光硬化樹脂へのカオリン鉱物の分散性

立石賢司・尾畑成造

## Dispersion Characteristics of Kaolinite Powders in the Light Curable Resins

Kenji TATEISHI and Seizo OBATA

既報の三次元造形における磁器の作製工程を効率化するため、カオリン鉱物、長石、石英の光硬化樹脂中への分散性の改善および評価を行った。これまで磁器素地の坏土(カオリン鉱物、長石、石英の混合粉末)を光硬化樹脂中に高濃度に分散させることができなかったが、その原因はカオリン鉱物であることが分かった。鉱物組成を加熱によりカオリン鉱物からムライトに変えることで良好な見掛け粘度と流動性のスラリーが得られた。また、分散できるセラミックスを増やすことを目的に代表的な数種のセラミックスについても分散性の評価を行い、コーディエライト、ジルコニア、チタン酸アルミニウムについて三次元造形が可能な良好なスラリーが得られた。

### 1. 緒言

セラミックス材料は耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性、高強度、高硬度など優れた物性を有し、幅広く利用されている一方、硬くて脆いため加工性が悪く、実用上の課題のひとつとなっている。複雑形状のセラミックス製品の作製方法として、鑄込み成形等が用いられるが、これらの方法は型を使用するため脱型を考慮する必要があり、形状の自由度が制限されている。一方、三次元造形は、型が不要で成形の自由度が高く、既存の加工・成形方法では実現できない複雑形状が得られるとして、セラミックスへの応用が検討されている。しかし、三次元造形の特徴を活かしたセラミックスの実用部品はほぼなく、現状では研究開発段階であるが、市場は急速に拡大していくことが予想されているので、利用できる材料の種類を増やす等、今後の利用拡大に備えてシーズを蓄積していくことが必要である。

様々なセラミックスの三次元造形方法の中で、当所では光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積層固化し、その後の脱脂・焼成により焼成体を得る方法に着目し、研究を進めてきた<sup>1-6)</sup>。これまでに磁器の焼成体が作製できているが、使用する粉末は、坏土(カオリン鉱物-長石-石英)を焼成して磁器素地(ムライト-ガラス-石英)にし、その後イソプロパノール中で粉砕する必要があった。これは未処理の坏土では

光硬化樹脂中に分散できなかったため、各材料の分散性を評価し改善すれば、より効率的なスラリーの作製が可能になると考えた。

そこで、本研究では、カオリン鉱物、長石、石英を光硬化樹脂中へ分散させたスラリーを作製するとともに、三次元造形の今後の市場拡大に備えて、他の代表的なセラミックス材料についてもスラリーを作製することを目標とした。

### 2. 実験方法

光硬化樹脂にはエトキシ-ジエチレングリコールアクリレートとグリセリントリアクリレートを6:4で混合したものをを用いた。分散剤にはSOLSPERSE 39000 (Lubrizol Co.)、セラミックス粉末には、ニュージーランド(NZ)カオリン、インド長石、石英、ジルコニア、チタン酸アルミ、コーディエライトを用いた。これらのセラミックス粉末(30vol%)と光硬化樹脂および分散剤(粉末に対して2~3mass%)をボールミルで混合した。分散性の評価は見掛け粘度測定(HAAKE製レオメーターMARS II)により行った。

### 3. 結果および考察

初めに、NZカオリン、インド長石、石英についての分散性の評価を行った。表1に各材料の見掛け粘度(ずり速度90s<sup>-1</sup>、25°C)を示す。比較のため、これまで三次元造形が可能であるアルミナ

および磁器の見掛け粘度も示した。インド長石および石英については光硬化樹脂中に分散させたスラリーが作製でき、見掛け粘度はアルミナや磁器と同程度であった。一方、NZ カオリンについては分散性が悪く、光硬化樹脂中に 30vol%の粉末を分散させたスラリーは作製できなかった。カオリン鉱物は 500~600°Cで脱水による非晶質、950°C付近で  $\gamma$ -アルミナ、更に高温になるとムライトへと鉱物組成が変化することが知られている。そこで 600°C、1000°C、1300°Cで焼成することで鉱物組成を変えた粉末とし、これらを分散させることを試みた。各焼成温度での X 線回折図形を図 2 に示す。NZ カオリンの鉱物組成はハロイサイト - 石英 - クリソバライト、600°C焼成 NZ カオリンは石英 - クリソバライト - (メタハロイサイト)、1000°C焼成 NZ カオリンは石英 - クリソバライト -  $\gamma$ -アルミナ、1300°C焼成 NZ カオリンは石英 - クリソバライト - ムライトであることが分かった。600°C焼成 NZ カオリンでは 30vol%のスラリーを作製することができなかったが、1000°C焼成 NZ カオリンでは見掛け粘度 388mPa・s のスラリーが作製できた。更に 1300°C焼成 NZ カオリンでは 44.6 mPa・s まで低下でき、アルミナや磁器と同程度の見掛け粘度となった。図 3 に見掛け粘度のずり速度依存性を示す。1000°Cから 1300°Cの間でチキソトロピー性（ずり速度の増加とともに見掛け粘度が低下する性質）も低下し、アルミナと同程度の流動性であることが分かった。これらの結果から、ハロイサイトやメタハロイサイトは分散剤との相性が悪く、光硬化樹脂中に分散できないことや、焼成により鉱物組成をムライトまで変化させることで三次元造形が可能であるアルミナと同程度の見掛け粘度と流動性が得られることが分かった。

次にコーディエライトについての検討を行った。一般的にコーディエライトはカオリン、タルク、コランダムを 1300°C以上で焼成して得られる。図 4 に配合コーディエライト(カオリン、タルク、コランダムの混合粉末)、1000°C、1200°C、1300°C焼成での X 線回折図形を示す。1000°C焼成の鉱物組成は石英 - クリソバライト - コランダム - エンスタタイト、1200°C焼成はクリソバライト - コランダム - コーディエライト、1300°C焼成はコーディエライト - コランダムであることが

表 1 光硬化樹脂中に分散させたスラリー (30vol%) の見掛け粘度

	見掛け粘度 (mPa・s)
アルミナ	47.6
磁器(ガラス-ムライト-石英)	48.7
NZ カオリン	×
600°C焼成 NZ カオリン	×
1000°C焼成 NZ カオリン	388
1300°C焼成 NZ カオリン	44.6
インド長石	39.6
石英	53.8
配合コーディエライト	383
1000°C焼成コーディエライト	83.0
1200°C焼成コーディエライト	56.4
1300°C焼成コーディエライト	61.1
ジルコニア	66.4
チタン酸アルミニウム	45.2

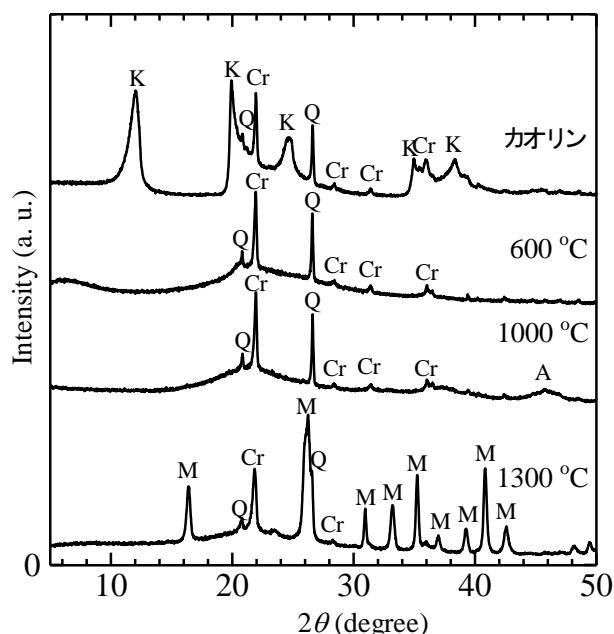


図 2 カオリンおよび焼成粉末 (600°C、1000°C、1300°C) の X 線回折図形 (K:Kaolinite、Q:Quartz、Cr:Cristobalite、A: $\gamma$ -Alumina、M:Mullite)

分かった。各粉末の見掛け粘度は表 1 に示すとおりである。配合コーディエライトにはカオリンが含まれるため、前述の考察と同様の理由で加熱により見掛け粘度は減少していくことが分かった。

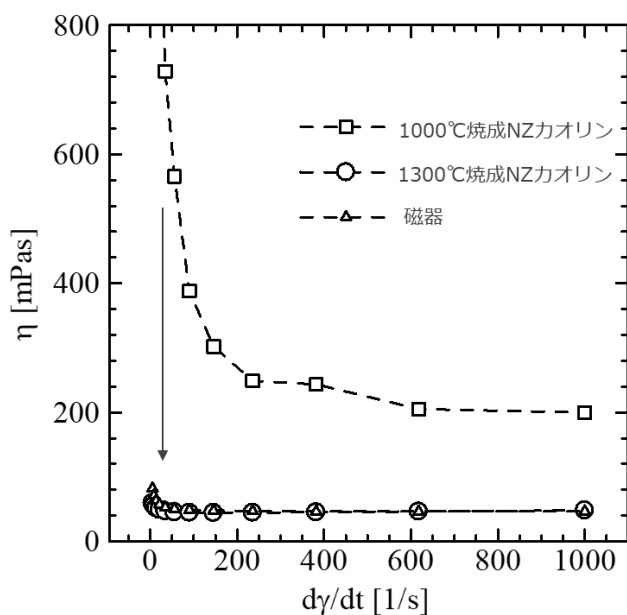


図3 焼成 NZ カオリンの見掛け粘度のずり速度依存性

また 1300°Cではほぼコーディエライト相であるがアルミナと同程度の見掛け粘度と流動性が得られることが分かった (図5)。

最後にジルコニア、チタン酸アルミニウムについても見掛け粘度は低くなっており、三次元造形可能な粘度のスラリーが作製できた。

#### 4. まとめ

既報の三次元造形における磁器の作製工程を効率化するため、カオリン鉱物、長石、石英について各粉末を光硬化樹脂中へ分散させたスラリーを作製した。ハロイサイトおよびメタハロイサイトは分散剤との相性が悪く、これが高濃度のスラリーを作製できない原因であることが分かった。また加熱により鉱物組成をムライトにすることで三次元造形可能な良好なスラリーが得られた。また三次元造形の今後の市場拡大に備えて、コーディエライト、ジルコニア、チタン酸アルミニウムについても三次元造形可能な流動性のスラリーを作製することができた。

#### 【参考文献】

- 1) 立石賢司, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 5-6 (2016)
- 2) 立石賢司, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス研究所

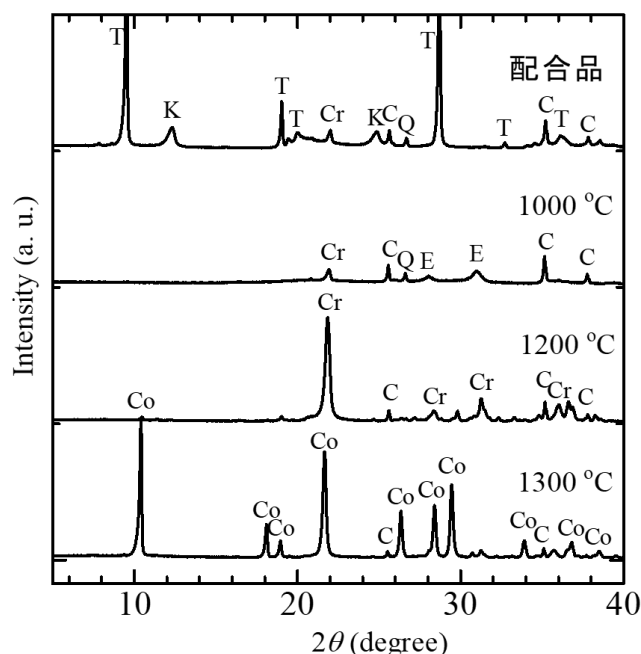


図4 配合コーディエライトおよび焼成粉末 (1000°C、1200°C、1300°C) の X 線回折図形 (T:Talc、K:Kaolinite、Cr:Cristobalite、C:Corundum、Q:Quartz、E:Enstatite、Co:Cordierite)

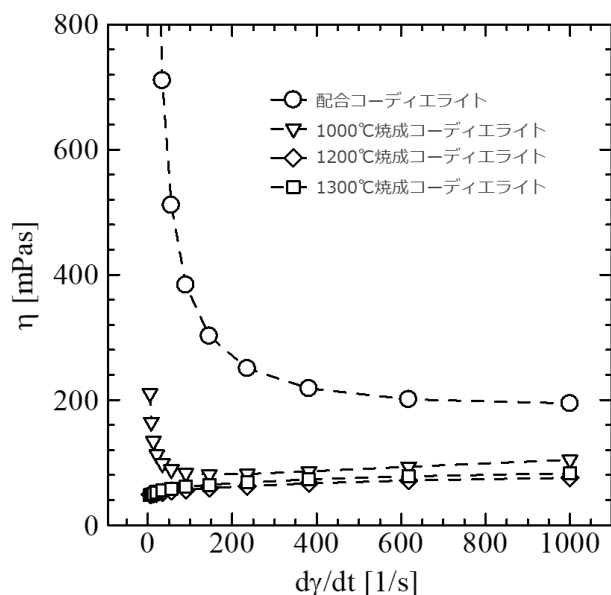


図5 配合および焼成コーディエライト見掛け粘度のずり速度依存性

所研究報告, 6-8 (2017)

- 3) 立石賢司, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 8-12 (2018)

- 4) 立石賢司, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 7-10 (2019)
- 5) 立石賢司, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 1-5 (2020)
- 6) 立石賢司, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 1-4 (2021)

# タイル製品の外観検査手法の提案 (第2報)

岩田靖三・小稲彩人

## Proposal of the Visual Inspection Method for Tile Products (II)

Seizo IWATA and Ayato KOINE

タイル製品の出荷前の品質管理の一工程として、人の目による外観検査が実施されている。従来から多くの企業で採用されている一般的な方法であるが、この方法では個人の判断基準の相違から生じる品質のばらつきや、長時間の目視により疲労が蓄積し、欠点の見落としが懸念される。本研究では、事前に完成製品をカメラで撮影してコンピューターで学習し、ラインで流れてくる製品と比較することで、不良品である NG 品を見付け出すシステムを提案する。このシステムでは、カメラを用いてラインを監視して、作業ラインの流れを妨げることなく、製品の欠点を見付け出し、NG 品を発見した場合は直ちに知らせることを目的とする。

本年度は、作業ラインを想定した検査デモシステムを作製した。また、昨年度行った深層学習によって作成した OK/NG 判定モデルを用いて、作製したデモシステム上でタイル検査を実施した。

### 1. 緒言

タイル製品の製造工程において、最終段階で実施される製品の品質管理の1つに、人の目による外観検査がある。ラインが長時間稼働している環境下での人の作業による工程では、1人が付きっきりで行うことは困難であるので通常は数人で交代して行うことになるが、個人間の判断基準に相違があることから品質基準にばらつきが生じることがある。更に、長時間労働による疲労に起因して注意力が低下してくると、欠点を見落とす可能性もある。本研究では、図1に示すとおり、ラインで流れてくる製品を、人の目に代わってカメラで撮影した画像を用い、画像中の製品の欠点をコンピューターで判断するものであり、良品である

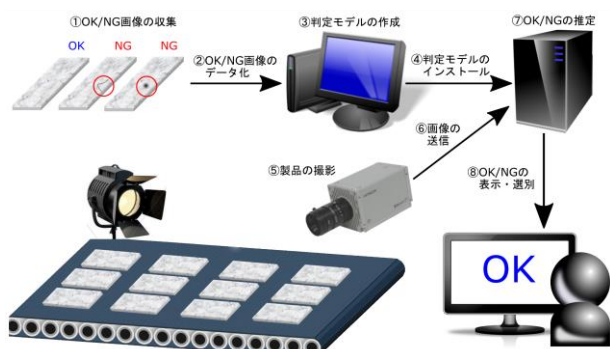


図1 研究概要

OK 製品と不良品である NG 製品を自動的に見付け出すことにより、生産コストの削減や欠点の見落としを低減する方法を提案する。

### 2. 開発内容

本年度は、企業現場の作業ラインを想定し、図2に示す検査デモシステムを作製した。

本システムの動作は、以下の手順から構成される。

1. ベルトコンベヤー上を流れてきたタイルがレーザーセンサーを通過する。

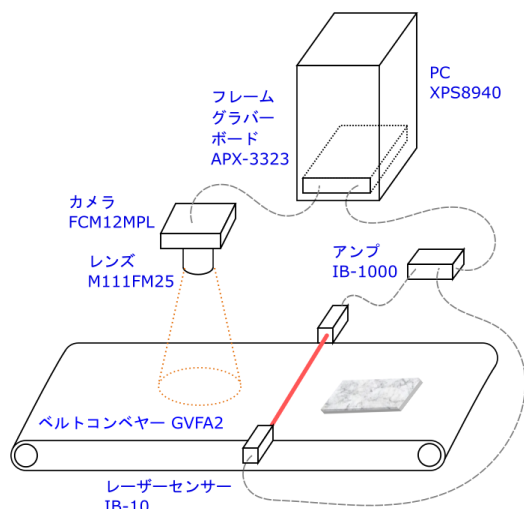


図2 デモシステム概要図

表1 デモシステムの構成要素

構成要素	名称	メーカー・型番
稼働部分	ベルトコンベヤー	ミスミ製 GVFA2
	透過型レーザーセンサー	キーエンス製 センサー：IB-10 アンプ：IB-1000
制御部分	フルフレームシャッターカメラ	竹中システム製 FCM12MPL
	カメラレンズ	タムロン製 M111FM25
	カメラスタンド	エツミ製 E-6906
	フレームグラバーボード	アパールデータ製 APX-3323
	PC	デル製 XPS8940
照明部分	LED パー照明	アイテックシステム製 LLGB315NW-E41
	PWM 制御電源	アイテックシステム製 TPDP2B-2430NCW
	照明スタンド	マンフロット製 1051BAC

2. レーザーセンサーがタイルを検出すると同時に、カメラが自動撮影する。
3. PC に送信された撮影画像に対して、予め作成した深層学習モデルを用いて OK/NG の判定をする。

また、本システムは機能の視点で分類した場合に、以下の構成要素から構築されている。

1. 稼働部分：実際に検査対象となるタイルをベルトコンベヤーで移動させる。
2. 制御部分：カメラで撮影したタイル画像をPCに取り込みOK/NGを判定する。
3. 照明部分：撮影画像の判定精度を向上させるために、明るさを高めて陰影を強調する。

ここで、稼働部分・制御部分・照明部分に対する各構成要素の名称とメーカー・型番を表1に示す。注意点は、フレームグラバーボードが入力信号の電圧に制限があり、5Vまでしか受け入れない点である。この制限に適合するように、透過型レーザーセンサーで得られた電気信号をフレームグラバーボードへ送信する間に、フォトカップラを用

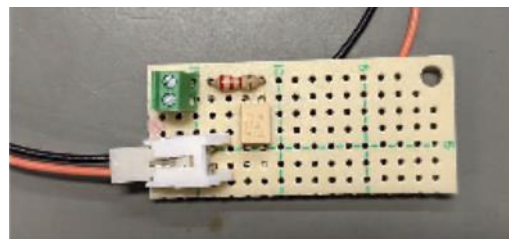


図3 レベル変換回路

いて作製したレベル変換回路を仲介して電圧を低下させて接続した(図3)。

以上を考慮して、検査デモシステムを作製した。その外観を図4に示す。その後、カメラとフレームグラバーボードを設定した。まず静止画像を撮像して、適切なカメラのシャッタースピードを決定した。そのために、レンズの絞りを全開にしてシャッタースピード1[msec]と、適切なレンズの絞りのもとでシャッタースピード10[msec]とでそれぞれ撮像した様子を図5に示す。更に、ベルトコンベヤーを作動させた状態で撮像して、検査対象が動作している場合に適切なカメラのシャッタースピードを決定した。そのために、適切なレンズの絞りの下でシャッタースピード5[msec]と10[msec]とをそれぞれ撮像した様子を図6に示す。

次に、本研究の協力企業において、実際に製造現場で適用されているラインの速度を計測したところ、約5.61[m/min]であった。本研究では、より速いラインの場合にも画像読み取りが対応できるように、検査デモシステムのベルトコンベヤーの速度を約7.59[m/min]と高く設定した。

### 3. 結果と考察

一般的にシャッタースピードが速ければ速いほ



図4 検査デモシステムの外観



図5 各シャッタースピードによる静止画像  
(上：レンズ絞りを全開で 1[msec]  
下：適切なレンズ絞りで 10[msec])

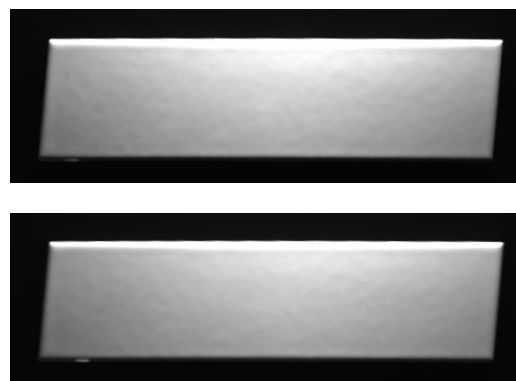


図6 各シャッタースピードによる動作画像  
(上：適切なレンズ絞りで 5[msec]  
下：適切なレンズ絞りで 10[msec])

ど、動きのある物体に対してブレを小さく撮像することが出来るが、それだけレンズから入る光量が少なくなるため、撮像した画像の明度が低くなる。本研究においても、ベルトコンベヤー上を流れるタイルを撮像することから、画像にブレが発生する可能性があり、出来るだけシャッタースピードを速くする必要がある。しかし、図5から分かるとおり、検査対象が静止しているとき、シャッタースピード 10[msec]で撮像した場合には、適切なレンズの絞りのもとで適切な明るさの画像が得られるが、シャッタースピード 1[msec]で撮像した場合には、レンズの絞りを全開にしても画像が暗くなってしまふ。更に、図6から分かるとおり、検査対象が動作しているとき、シャッタースピード 5[msec]と 10[msec]とでは、撮像条件さえ適切に設定すれば、2つの条件の間にほとんど違いが無い。これらの結果から、適切な明度を保ちつつ出来るだけ早いシャッタースピードとして、今後のカメラのシャッタースピードを 5[msec]前後で設定することを条件とした。

次に、タイル検査を実施したところ、タイル 1枚当たりを判定する際に平均して約 25[sec]の時間を要し、この判定時間の長さが今後の課題となった。更に、判定の精度の低さについても課題が残った。

#### 4. まとめ

本研究では、作業ラインを想定した検査デモシステムを作製した。また、昨年度行った深層学習によって作成した OK/NG 判定モデルを用いて、作製した検査デモシステム上でタイル検査を実施した。その結果、判定時間の短縮と判定精度の向上が今後の課題となった。

#### 【謝辞】

本研究に対して資金をご助成くださいました公益財団法人遠藤斉治朗記念科学技術振興財団代表理事の遠藤久子氏に謝意を表します。

また、本研究における電子回路作成についてご提言くださいました岐阜県産業技術総合センターの山田俊郎技術支援部長(現・産業技術課 成長産業企画監 兼 航空宇宙産業課 航空宇宙産業連携監)に謝意を表します。

#### 【参考文献】

- 1) 人工知能学会監修、神寫敏弘編、「深層学習」(近代科学社)
- 2) 岩田靖三ら、岐阜県セラミックス研究所報告, pp.5-8 (2021)



# 新ニーズを創出するための太白焼の考察 (第2報)

小稲彩人

## Concideration of Taihakuyaki to Create New Needs II.

Ayato KOINE

ある百貨店のバイヤーによると、現在、民芸調食器の売り上げが好調だということや、多治見市文化財保護センターが「太白焼」の展示会を開催し多くの来場者を集めたことから、消費者は風合い（雰囲気）を製品にもとめる傾向がある事が推察できる。本研究は雰囲気のあふれる新規製品開発を念頭に、太白焼の魅力を表現できる釉薬を開発する事を目的とし、今年度は発掘陶片の分析を行い、太白焼に用いる釉の参考になる釉薬テストピースを当所所有の釉薬カラーライブラリーから選定した。

### 1. 緒言

大手百貨店のバイヤーによると、現在スリッパウェアや益子焼、笠間焼など民芸調の食器が売れており、土の風合い（素材感）を感じたり、模様で親近感を感じるなど特徴のある器へのニーズが高まっている事が解る。今、インスタグラム等では様々な陶磁器作家の特徴ある作品を閲覧できるようになった。購買意欲の向上を促すためには「写真映え」や「インスタ映え」というSNS上で用いられる言葉に表されているとおり、写真写りは商品紹介の重要なファクターであり、消費者の興味を引き付けるため、商品に「特徴」を付加する事は不可欠といえる。

美濃焼には「特徴」を持った器が多数あるが、その中に江戸時代初期頃から焼かれ始め、多治見の幸兵衛窯が最初に焼いたと言われている「太白焼」がある。多治見市文化財保護センターが2019年1月21日～6月28日、発掘調査で得られた陶片を使って「太白焼展」を開催し、多くの来館者を集めた。陶磁器が好きな人には太白焼の注目度は高く、展示会パンフレットの太白焼の説明では、「素地は白く美しく染付が施されている。鉄などの不純物が起因となって、濁りのある色が温かみを感じさせ魅力となっている。」とあり、太白焼は現在、骨董品店で売られていて愛好家が購入している。そこで、当所に太白焼の陶片が多数収蔵されていたことから、太白焼の分析を行い、愛好家がこだわるほどの雰囲気を創出する要因を探りだして、素材を活かした試作提案を行う事とした。

### 2. 太白焼の魅力、昨年度結果から

骨董品店でも売られている太白焼の特徴は前述のとおり、不純物により青味がかり、グレーにも見える素地色、絵付の呉須は滲んでいる様にも見えて、「趣」として捉える事が出来る。この「趣」を感じる要因を探るために第一報<sup>1)</sup>では陶片の中から、太白焼を8つ選定し、測色、吸水率、成分分析を行って「趣」の要因を考察した。当所が所蔵する太白焼の湯飲みを図1に示す。

当初、陶片を目視にて確認した際、素地は不純物が多く着色顔料が多く含まれていると思われたが、半定量による分析では $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.5%付近となり、原料メーカーで販売している並素地と大差が無かった。江戸時代の原料を水簸する技術が高かったことがうかがえる。当初、発掘された状態での目視では素地に不純物が多く見えたのは汚れであり、洗浄と釉薬剥離により、白い素地が現れた。



図1 太白焼湯のみ

第一報で行った釉の測色では釉薬は目視では青味がかかった色に見えたが、計測数値では緑味が出ていた。数値と目視では多少のずれは有るが、太白焼の透明釉は僅かな有彩色が明度に影響を与えていたと考えられる。

太白焼の釉薬を拡大すると細かな気泡が釉薬内に点在している。その気泡により、呉須と素地の境界がぼやけて見える。釉薬を剥離する際、素地と下絵の呉須の境界は明瞭だが、釉薬を通して見ると素地と下絵の呉須の境界はぼやけていた。呉須がぼやけることで優しい雰囲気を醸し出している。太白焼の雰囲気は、釉薬の気泡を通して見る呉須と、僅かに色味のかかった透明釉が要因ではないかと考察した。

### 3. 釉薬カラーライブラリーの活用

太白焼の魅力を持つ釉薬の開発の参考とするため、当所の釉薬カラーライブラリーを活用することとした。当所には約15万点の様々な種類の釉薬テストピースが保存されている。来訪者は自由に閲覧可能で美濃焼業界の製品開発支援の目的で産業技術総合研究所から譲り受けたものである。テストピースは実験毎に台紙に張られていて、ゼーゲル式や使用原料等が記載されている。今回、釉薬カラーライブラリーの中から、太白焼に使われている釉薬に近い性質を持つテストピースを検索すると幾つかの釉が該当した。

石灰釉太白焼に似た気泡を含み下絵の色が滲んでみえる気泡は広範囲に及び気泡の量も目視では適量に見えた。石灰釉を図2に、石灰釉ゼーゲル式を表1に示す。

青磁釉は酸化鉄を2%含み還元焼成の為、青く色づいている。目視では気泡の量も適量に見え、下絵の呉須も滲んで見える。ベースは石灰釉で、SK9となっている。青磁釉を図3に、青磁釉ゼーゲル式を表2に示す。

### 4. サバの分析

釉薬カラーライブラリーから、気泡を有する釉薬を探りながら、原料の一部に未活用原料の青サバを用いる事で環境にも配慮する事も想定している。

青サバは既にタイルなどの素地に混入され骨材の一部として用いられているが、青サバの特徴を

活かし、付加価値を感じさせる釉薬開発を行うために、サバの分析を行った。半定量による化学分析値を表3に示す。

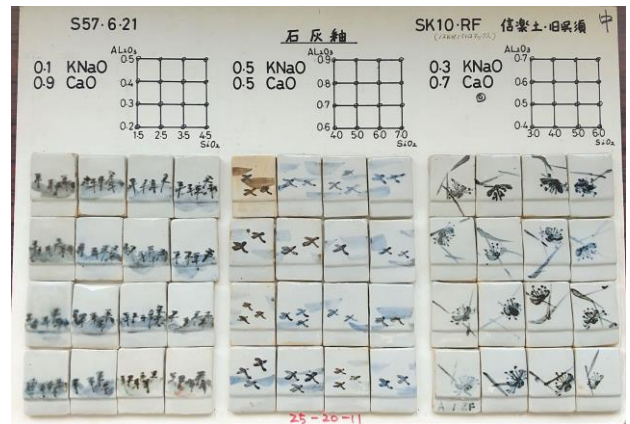


図2 石灰釉

表1 石灰釉ゼーゲル式

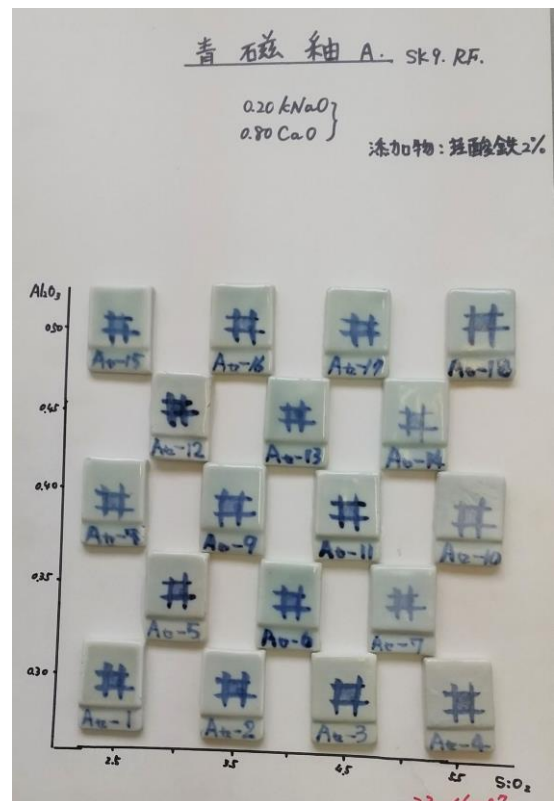
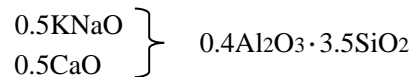


図3 青磁釉

表2 青磁釉ゼーゲル式

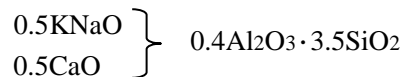


表3 青サバ定量分析

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
青サバ	71.2	20.8	4.99	0.319	1.78	0.243	0.332	0.135	0.0235	0.0224
M社	66.5	26.2	4.37	0.336	0.634	0.960	0.175	0.489	0.0165	0.0081

### 5. 結果および考察

今回は釉薬開発を行うにあたり、釉薬カラーライブラリーを活用する事とした。釉薬カラーライブラリーから選択した釉薬は、色や気泡も太白焼に近い状態のテストピースであった。

釉薬カラーライブラリーの活用は最初からある程度の傾向を探ることができた。今後は身近な原料で調合し色、気泡、焼成温度を確認する。

青サバの分析値は比較対象としてM社の磁器土の分析値を併記した。M社の磁器土と比較すると青サバは珪石が多く、アルミナが少ないので骨材として適すると思われるが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多い事で釉薬に適度な着色が可能である事が解った。

### 6. 太白焼の製品開発

2019年の外国人観光客数は世界12位で約3500万人が国内を訪れていた。アフターコロナの施策と

して外国人入国も始まろうとしている。日本文化に興味がある海外人は一定数いて、今後も増加すると予想される。岐阜県も昨年度から県産品プロモーションに注力しはじめており、岐阜県の多様な陶磁器製品も、より特徴の強い製品ニーズが高まる事が予想される事から、古い陶器などの魅力を探り出し、現代生活に合った製品にアレンジして販売する事を目標とし、今後試作を行う予定である。

### 7. まとめ

本研究では、太白焼の雰囲気をもつ新規製品開発を行う準備として以下の事を確認した。

- 1) 釉薬カラーライブラリーの活用は釉薬開発期間の短縮に有効である。
- 2) サバは着色に利用する事が可能である。

### 【参考文献】

- 1) 小稲彩人, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.27-29 (2021)

# カオリナイトのインターカレーション特性の調査

齋藤祥平・立石賢司・尾畑成造

## Intercalation Property of Kaolinite

Shohei SAITO, Kenji TATEISHI and Seizo OBATA

カオリナイトはケイ素-酸素の層とアルミニウム-酸素の層が交互に重なった層状の結晶構造をとり、その層間に種々の化合物を導入できることから吸着材など様々な材料へ応用されている。本研究では、2種類のカオリナイトに対するジメチルスルホキシドのインターカレーション能を調査した。カオリナイト 5g に対して、DMSO を 45 mL、蒸留水を 5 mL それぞれ添加し、80°C で 1 日攪拌したところ、カオリナイト 1 ではインターカレーションの進行が確認できたが、カオリナイト 2 ではインターカレーションが完全には進行しなかった。カオリナイト 1 に比べてカオリナイト 2 では結晶性が低いことが XRD により確認されたため、結晶性の違いがインターカレーション能に影響していると考えられた。

### 1. 緒言

カオリナイトは  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  の組成で表される鉱物であり、陶磁器や製紙、化粧品など様々な材料へ利用されている。カオリナイトはケイ素-酸素の層とアルミニウム-酸素の層が交互に重なった 1 : 1 層型の層状の結晶構造をとることが知られている。層状構造をとることで、層の間に有機物や金属イオンなど種々の元素や化合物を導入するインターカレーション反応を引き起こすことができ、このような特徴を活かすことで吸着材や充填剤など様々な用途として利用することができる<sup>1)</sup>。そのため、カオリナイトにおけるインターカレーション反応の進行挙動を調査することは極めて重要である。

カオリナイトを含めた鉱物は産地や精製方法によってその品質が異なり、インターカレーション挙動にも影響すると考えられる。本研究では、異なる種類のカオリナイトに対して既報<sup>2)</sup>を参考にジメチルスルホキシド(DMSO)をインターカレーションさせた。また、カオリナイトの種類によるインターカレーション反応の違いを調査した。

### 2. 実験方法

2種類のカオリナイトをそれぞれカオリナイト 1、カオリナイト 2 とする。各カオリナイト 5g に対して、DMSO (富士フィルム和光純薬(株),  $\geq 99.0$ ) を 45 mL、蒸留水を 5 mL それぞれ添加し、ホットスターラーにて 80°C で 1 日攪拌した。遠心分離およびエタノール洗浄を数回繰り返し、得られた沈殿物を 80°C で乾燥した。得られた粉体を XRD にて分析し、インターカレーションの進行度合いを確認した。

### 3. 結果および考察

カオリナイト 1、2 の SEM 像を図 1(a), (b) にそれぞれ示す。粒径に違いはあるものの、粒子形態に大きな差はなく、どちらのカオリナイトも板状形態をとっている。カオリナイト 1 の XRD パターンを図 2 (a) に示す。  $2\theta = 12.3^\circ$  ( $d = 0.72$  nm) の位置にカオリナイトの(001)面を示唆するピークが確認された。DMSO をインターカレーション処理した後のカオリナイト 1 の XRD パターンを図 2 (b) に示す。インターカレーション反応前に確認された  $2\theta = 12.3^\circ$  ( $d = 0.72$  nm) のピークが  $2\theta = 7.9^\circ$  ( $d = 1.12$  nm) にシフトしており、層の間に DMSO がインターカレーションしていることが

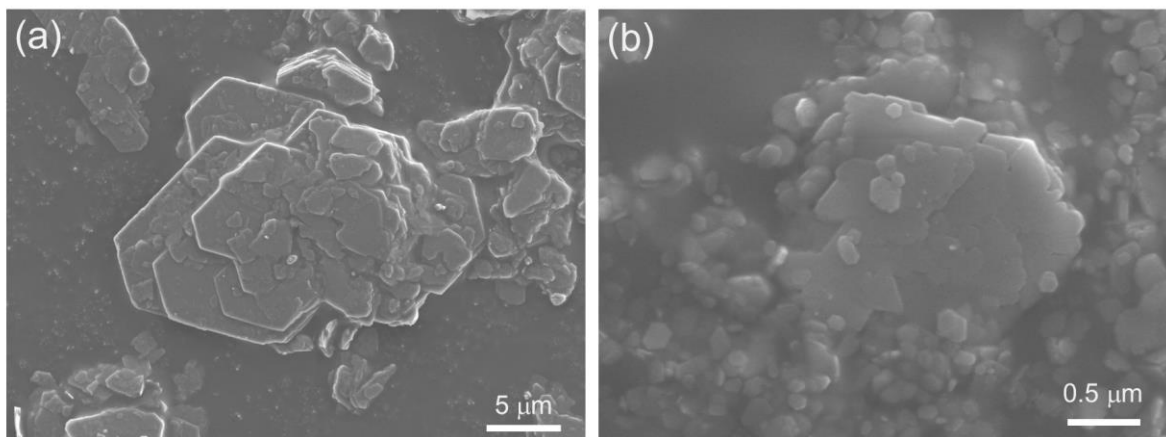


図1 SEM像 (a)カオリナイト1 (b) カオリナイト2

確認された。また、 $2\theta = 20^\circ$  付近などに表れている高角度のピークがインターカレーション反応後も大部分が保持されていることからカオリナイトの結晶性についても概ね保持されていることを確認した。

続いて、カオリナイト2のXRDパターンを図3(a)に示す。カオリナイト1と同様に、 $2\theta = 12.3^\circ$  ( $d = 0.72 \text{ nm}$ )の位置にカオリナイトの層間隔である(001)面を示唆するピークが確認された。DMSOをインターカレーション処理した後のカオリナイト2のXRDパターンを図3(b)に示す。DMSOがインターカレーションしたことを示唆する $2\theta = 7.9^\circ$  ( $d = 1.12 \text{ nm}$ )の位置にピークが確認されたが、 $2\theta = 12.3^\circ$  ( $d = 0.72 \text{ nm}$ )に反応が進行していない元のカオリナイト2のピークも確認された。この未反応のピーク( $2\theta = 12.3^\circ$ )は反応時間を延長しても、残存したままであった。

カオリナイト1、2についてインターカレーション前のXRDパターンを比べると、 $2\theta = 20^\circ$  付近の回折ピークがカオリナイト2の方がブロード化している。 $2\theta = 20^\circ$  付近の回折ピークは層状結晶におけるプレート面の原子配列の周期性を意味する非底面反射を表しており、積層不整の評価等に利用されている<sup>3)</sup>。そのため、カオリナイト2については積層不整が生じるなどの要因によりカオリナイト1に比べて結晶性が低いと言える。インターカレーションの進行度合いとの関連性に関しては、結晶性の悪いサンプル程インターカレーションの進行が悪いと考えられ、そのような傾向を実証している報告もある<sup>4)</sup>。しかし、その原因の詳細については未解明な部分も多いため、原因解明や解決方法の探索は今後の課題と言える。

#### 4. まとめ

2種類のカオリナイトに対するDMSOのインターカレーション挙動の違いを調査した。カオリナイト1とカオリナイト2ともに層状結晶ではあるが、その結晶性がカオリナイト2の方が悪いことがXRDの結果より分かった。カオリナイト1についてはDMSOのインターカレーション反応が完全に進行することを確認したが、結晶性の悪いカオリナイト2については同一の条件でもインターカレーション反応が完全には進まなかった。インターカレーション反応の可否は粘土を用いた材料創製の応用展開に極めて重要であるため、カオリナイトの種類とインターカレーション挙動の関連が明らかになることで、新たな機能付与や応用展開につながると考えられる。

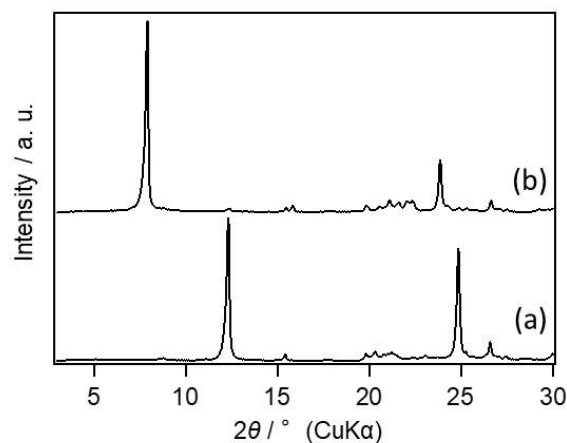


図2 XRDパターン (a)カオリナイト1 (b) DMSOをインターカレーションしたカオリナイト1

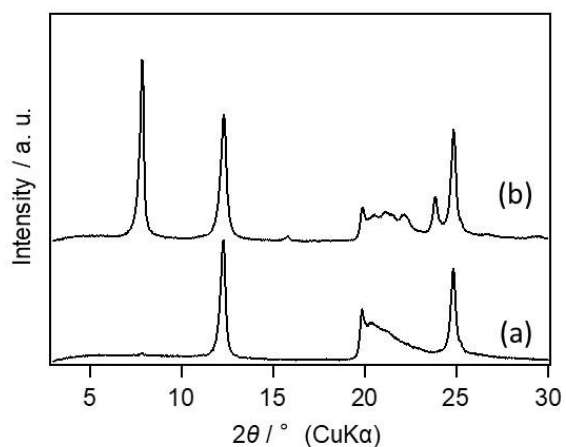


図 3 XRD パターン (a)カオリナイト 2 (b) DMSO をインターカレーションしたカオリナイト 2

【参考文献】

- 1) 日本粘土学会編、粘土ハンドブック、技報堂出版株式会社 (1987).
- 2) H. Qu, S. He, and H. Su, *Scientific Reports*, 9, 8351 (2019).
- 3) D. N. Hinckley, *Clays Clay Miner.*, 11, 229 (1962).
- 4) J-A. Mbey , J. M. Siéwé, C. J. N. Sabouang, A. Razafitianamaharavo, S. Kong, and F. Thomas, *Chem Engineering*,4, 66 (2020).

## 高付加価値食器の開発

## -メタルマークを軽減する白色結晶釉の開発 (第3報) -

加藤弘二・足立良富

Development of Porcelain with New Added Value  
- Development of White Crystal Glaze without Metal mark(III)-

Koji KATO and Yoshitomi ADACHI

酸化亜鉛を用い、釉薬内部に結晶を有し、さらにメタルマークを軽減する釉薬の作製を試みた。市販食器用並土を使用し、鑄込み成形にて試験片を作製し、800℃にて仮焼後、素地表面に酸化亜鉛を含む釉薬を施釉後、所定温度にて焼成した。その結果、酸化亜鉛を20wt%含む調合を酸化雰囲気中で1250℃焼成後、1050, 1100℃に冷却した条件で、白色結晶を生じた。さらに、摩擦摩耗試験後に付着するステンレス傷が確認されなかったことから、メタルマークが付着にくい釉薬であると思われる。

## 1. 緒言

陶磁器業界で問題となっている「メタルマーク」とは、食事に使用するナイフ、フォーク、洗浄時に使用する金属たわしなどが、釉薬表面と接触した時に、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。これは、釉薬表面の長年使用による傷や、陶磁器表面の絵柄、装飾などによる段差があることで、ナイフなどの使用時に傷及び段差に引っ掛かり、金属成分が付着するためである。特に、陶磁器表面が白色や淡色の場合は、はっきりと確認できるので、見た目が悪くなり、長年使用した食器は洗浄だけでは汚れが取れない。そのため、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。

陶磁器業界では、メタルマークが付着しにくいことをアピールした食器がいくつか見られるが、食器表面に凹凸がなく、絵柄や装飾、結晶釉などのない表面が平滑なものがほとんどである。特に業務用食器など使用頻度が高く、機械による洗浄など過酷な条件で使われる食器ほど表面の凹凸が少ないものが多い。陶磁器製品には、表面に絵柄や装飾を施したものなど様々な製品があり、これらの製品でも、メタルマークに対応した食器の要望は大きい。

昨年度の研究<sup>1)</sup>では、酸化亜鉛を用い、釉薬内部に結晶を有し、釉薬表面が平滑となる施釉方法

を検討した。あらかじめ素地の上に酸化亜鉛泥漿を筆描し、結晶生成部を決め、その上に市販陶磁器食器用釉薬を施釉し、所定の温度で焼成した。その結果、酸化亜鉛の筆描部に結晶が生成することが確認できた。しかしながら、結晶生成部の上に釉薬はほとんど掛かっておらず、他の釉薬部と段差が生じ、ナイフにより容易に傷が付着した。

本研究では、釉薬に酸化亜鉛を混ぜ、その配合割合の変化による結晶生成の有無を検討した。また市販釉薬でなく、新たに釉薬調合や、さらに焼成条件を検討し、釉薬表面が平滑な結晶釉の作製を試みた。

## 2. 実験方法

## 2-1 使用した釉薬及び素地

使用した素地は、市販陶磁器食器用並土とし、鑄込み成形にて50mm×50mm×厚さ5mmの形状を成形後、800℃にて仮焼した。釉薬は、市販透明釉を参考に表1の調合を基本とし、また、粘土成

表1 釉薬の調合 (wt%)

原料名	基本	①	②
福島長石	50	45	40
鼠石灰	10	10	10
本山木節粘土	10	15	20
珪石 (SP3)	30	30	30

分を増やした調合も作製した。これは、焼成時に溶ける釉薬の粘性を上げ、できるだけ結晶部が釉薬表面でなく内部に生成することを想定したものである。さらに、これらの調合に外割で酸化亜鉛を10~50wt%まで添加した釉薬を作製した。

焼成条件は、酸化亜鉛の結晶が、焼成後の冷却中に結晶生成が行われることから、酸化雰囲気にて100°C/hで昇温し、1250°Cで1時間保持後、その後、1100°C、1050°Cまで冷却し、所定温度にて2時間保持した。

### 2-2 表面状態の観察及び表面粗さ

前項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 表面状態の観察

写真1に、表1の各種釉薬の調合に酸化亜鉛を外割で20wt%添加し、酸化焼成にて1250°Cで1時



写真1 釉薬調合の違いによるサンプル

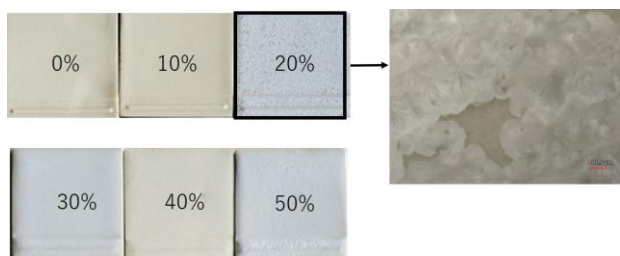


写真2 酸化亜鉛の添加割合を変化したときのサンプル

間保持後、1100°Cまで冷却し2時間保持したサンプルを示す。①、②ともに凹みを生じた。なお、1050°Cの条件で冷却したサンプルも同様であった。この現象は釉縮みであり、粘土分を増やしたことにより、乾燥時に釉薬部分が大きく縮み、さらに焼成による縮みによるものと思われる。

写真2に、表1の釉薬の基本調合に酸化亜鉛を外割で10-50wt%添加し、前項の焼成条件のうち、1050°Cで冷却したサンプルを示す。これらの調合のうち、20wt%添加したサンプルのみ結晶を生じた。0及び10wt%の2種は、ほぼ透明であり、30-50wt%の3種は、マットまたは艶消し白色となり、結晶はできなかった。1100°Cで冷却した焼成条件でも同様に、20wt%のみ白色結晶を帯び、0、10wt%は透明、30-50wt%はマットまたは艶消し白色であった。また20wt%時の白色結晶の元素分析、鉍物組成分析を行い、Willemite(2ZnO・SiO<sub>2</sub>)が生成していることを確認した。

### 3-2 表面状態の表面粗さ

図1に、表1の釉薬の基本調合に酸化亜鉛の添加割合を0-50wt%と変化させ、1050°Cで冷却した焼成条件のレーザー顕微鏡による表面粗さを示す。図中左側のRaは表面粗さの平均高さ(μm)を、Rzは表面粗さの最大高さ(μm)を示す。結晶が唯一析出した、20wt%のRaは0.826μmであった。透明釉であった0、10wt%のRaはそれぞれ、0.447、0.686μmであり、ほぼ白色結晶の表面粗さと同等であった。一方、マットまたは艶消し白色であった30-50wt%

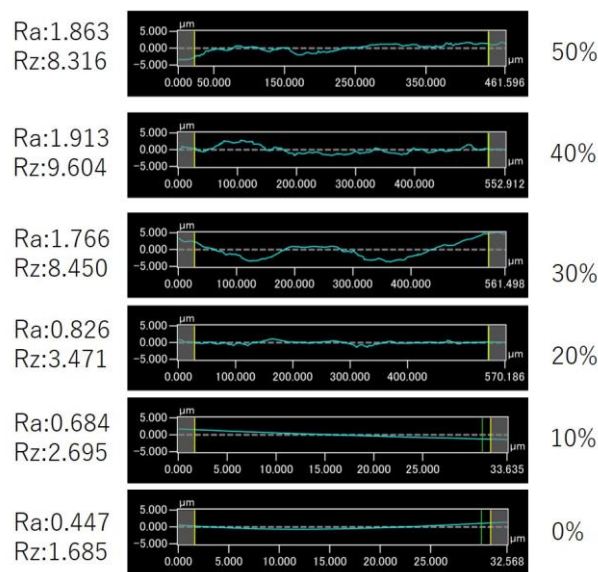


図1 レーザー顕微鏡観察結果



表 2 摩擦摩耗試験結果

wt%	1050°C冷却		1100°C冷却	
	摩擦係数 (-)	摩擦力 (mN)	摩擦係数 (-)	摩擦力 (mN)
0	0.25	695	0.20	594
10	0.21	616	0.22	565
20	0.29	568	0.29	560
30	0.36	707	0.35	706
40	0.46	885	0.46	811
50	0.51	878	0.46	900

順に 1.766,1.913,1.863 と 0-20wt%より大きい。また表面粗さ曲線を見ても 0-20wt%では、ほぼ平坦であるが、30-50wt%では、凹凸が確認された。

### 3-3 摩擦摩耗測定結果

表 2 に摩擦摩耗試験機による摩擦係数及び摩擦力を示す。結晶が析出された唯一の条件である酸化亜鉛を 20wt% 添加した場合と透明釉である 0,10wt%での摩擦係数は、0.30 を下回り、30-50wt%では、0.30 を上回った。また、摩擦力では、0,10,20wt%では、700mN を下回り、30-50wt%では、700mN を上回った。さらに、測定後、サンプル表面に摩擦試験で使用したステンレスピンの傷が目視で観察されたのは、30-50wt%の 3 種類であった。20wt%以下の 3 種についてはレーザー顕微鏡でも確認できなかった。これを疑似的なメタルマーク付着として考えた場合、20wt%以下の条件では、

メタルマークが付着しにくい釉薬と思われる。

## 4. まとめ

酸化亜鉛を用い、釉薬内部に結晶を有する釉薬の作製を試みた。

- 1) 白色結晶を生じる釉薬の調合は、福島長石 50、鼠石灰 10、木節粘土 10、珪石 30 に外割で酸化亜鉛を 20wt% 添加した。焼成条件は、酸化雰囲気 1250°C とし、その後 1050,1100°C に冷却し、2 時間保持した。
- 2) 焼成後のサンプルには、Willemite( $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ ) が生成された。酸化亜鉛の添加割合を変えて試験を行った結果、20wt%のみ結晶が析出し、10wt%では、透明となり 30wt%を超えると、白色マット調となり、結晶は析出しなかった。
- 3) 釉薬面の表面粗さの平均高さ(Ra)は、約 1 $\mu\text{m}$  以下であり、10wt%の透明釉とほぼ同等であったが、30wt%を超えると、1 $\mu\text{m}$  を超え、表面粗さ曲線で凹凸が確認できた。
- 4) 摩擦係数は、0.30 を下回り、摩擦力は 700mN 以下であった。この値は、0,10wt%とほぼ同等であった。30wt%以上では、摩擦係数は 0.30 を超え、摩擦力は 700mN を超えた。また、この条件で、摩擦摩耗試験後のサンプル表面にステンレス傷が付着した。20wt%以下の条件では傷は付着しなかった。

### 【参考文献】

- 1) 加藤弘二, 足立良富 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.18-20 (2021)

## 高付加価値食器の開発

## -低熱膨張の食器の開発 (第2報) -

足立良富・加藤弘二・尾畑成造

## Development of Porcelain with New Added Value

## - Development of Porcelain Using Low Thermal Expansion Glazes (II) -

Yoshitomi ADACHI, Koji KATO and Seizo OBATA

レストランなどで用いられる白色磁器を想定し、低熱膨張性の光沢透明釉を目標として、釉薬調製の検討を行った。その結果、釉表面の平滑性への影響が少なく、熱膨張係数  $4.88 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の釉薬配合が得られた。また、少量のペタライト配合による熱膨張係数の低減を図ったが、 $\text{SiO}_2$  量依存と思われるクリストバライトの生成により、熱膨張係数が高くなるため、低熱膨張化には逆効果となりうることが分かった。

## 1. 緒言

多品種少量生産・個人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。

近年、個人宅や店舗厨房等のオール電化が進んでおり、電子レンジや IH 調理器等が多く普及している。これらは内部を短時間で加熱・冷却できることから、利用される食器には、急熱急冷に耐える必要がある。このため熱衝撃に強い食器へのニーズが高まっている。また、熱衝撃に強い食器は、ファミリーレストランなどのセントラルキッチン方式（盛り付け済み料理を IH ヒーターにより加熱調理）にも需要が見込まれる。

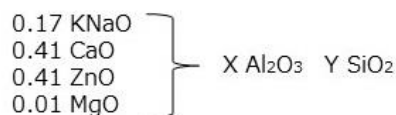
熱衝撃が強い食器には、急激な温度変化に耐えられる低熱膨張性が求められる。低熱膨張の陶磁器には、土鍋をはじめとしてペタライトが広く利用されており、その低膨張性は含有するリチウムによるものである。一方でペタライトは、利用拡大の進むリチウムイオン電池の原料でもあることから、その需要増加に伴う価格の上昇が問題とな

っている。素地に関しては、コーディエライトやアルカリ土類の添加等により、ペタライトを用いない低熱膨張化の取り組みは進んでいるが、釉についてはペタライトを用いた超低熱膨張化が主となっている。

本研究では、ファミリーレストランなどで利用する白色磁器を想定し、熱衝撃に強い低熱膨張性、および IH 調理向けの銀転写ができる平面を持った光沢透明釉を目標とした釉薬調合を検討した。昨年度の成果より、ペタライトを用いず熱膨張係数  $5.15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の釉薬が得られた。本年度は、引き続き低熱膨張釉薬の調製に取り組み、加えてペタライトを少量利用した場合の効果について検討した。

## 2. 実験方法

釉薬原料として、福島長石、鼠石灰、亜鉛華、本山木節粘土、珪石を用いて、下記のゼーゲル式により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  のモル比を変えた原料配合



$$\text{X} : 0.36 \sim 0.45 \quad \text{Y} : 3.4 \sim 5.0$$

を行った。また、一部試験では、ペタライトを用いて KNaO の一部を Li<sub>2</sub>O に置換した。原料粉末は、石川式攪拌播潰機により、乾式にて1時間混合粉碎し、釉薬試料とした。

熱膨張係数の測定は、試料に適量の水を加えて手で棒状に成形し、酸化雰囲気にて 100°C/h で 1250°Cまで昇温後、1時間保持する条件で焼成した。これを 5×5×50mm の測定用試料に切り出し、示差型熱膨張計 TD5110S ((株)マックサイエンス製)を用いて熱膨張係数を計測した。

X線回折測定は、(株)リガク製 X線回折装置 ULTIMA-IV を使用し、粉末回折法で行った。

### 3. 結果および考察

昨年度の研究成果<sup>1)</sup>より、貫入の発生しない釉薬組成域について、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> のモル数と熱膨張係数 (×10<sup>-6</sup>/°C) の関係を調べた (図1)。

SiO<sub>2</sub> の増加に伴い熱膨張係数は低下するが、4.5mol を超えると再び上昇した。一方 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増加は、SiO<sub>2</sub> が 4.0mol 以上であれば熱膨張係数の低下に寄与した。しかし図2の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル数の異なる熱膨張係数測定試料を比較したところ、0.38mol では焼成による発泡跡が微細で密構造を形成していたが、0.45mol では大きく、多数の発泡跡が残存していた。高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成のテストピースには釉の一部に縮みも見られることから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増加は釉の平滑性に悪影響を及ぼす可能性が高いと考えられる。このことから、以降の試験では



図1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub> による熱膨張係数への影響

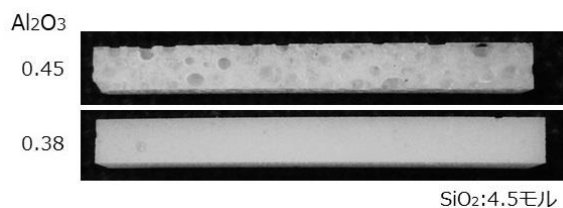


図2 熱膨張係数測定試料の比較

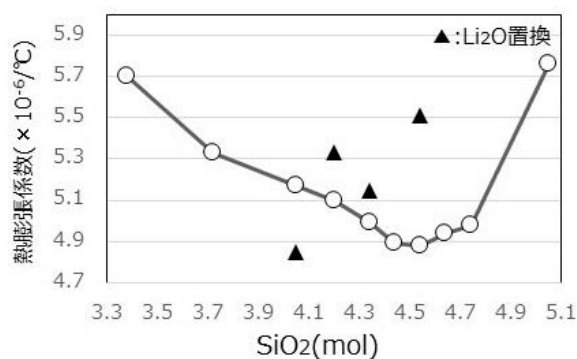


図3 SiO<sub>2</sub> と熱膨張係数の相関

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル数を発泡の影響の小さい 0.38mol とした。

SiO<sub>2</sub> のモル数と熱膨張係数の関係を、図3に示した。3.4mol から SiO<sub>2</sub> の増加に反比例して熱膨張係数は低下し、4.4 から 4.5mol において最も低くなった。さらに SiO<sub>2</sub> が増加すると熱膨張係数は高くなり、5mol 付近で急騰した。熱膨張係数の最も低い値は 4.88×10<sup>-6</sup>/°Cであった。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> の調整により熱膨張係数をさらに引き下げることは困難であるため、少量のペタライト配合による熱膨張の低減効果について調べた。

KNaO の 0.5mol 分を Li<sub>2</sub>O に置換した釉薬を調製し、熱膨張係数を測定した。ペタライトの含有量は、9.0 から 9.7%wt であった。その結果を図3中に、▲として示した。SiO<sub>2</sub> のモル数が 4.05 では、熱膨張係数は低減されたが、SiO<sub>2</sub> の増加に伴い置換前より高い値を計測した。そこで、Li<sub>2</sub>O 置換により熱膨張係数が高くなった試料の熱膨張曲線を、置換前の試料と比較した (図4)。その結果、

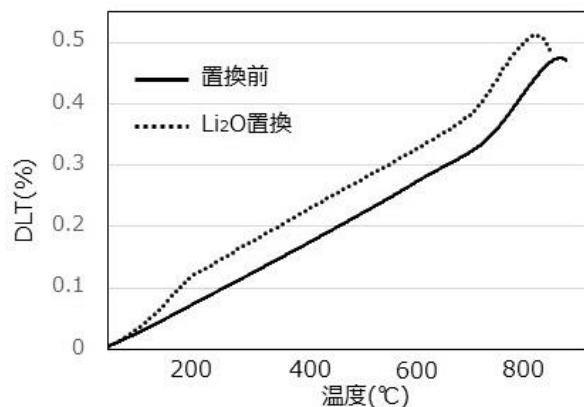


図4 Li<sub>2</sub>O 置換前後の熱膨張曲線

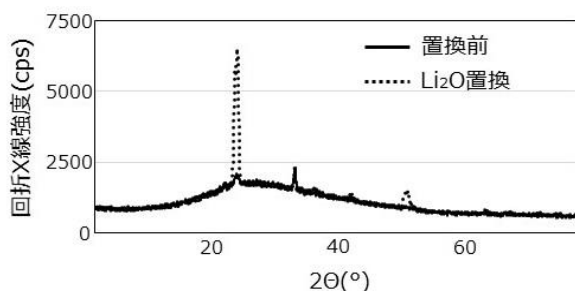


図5 Li<sub>2</sub>O 置換前後のX線回折チャート

測定開始より 200℃付近まで、一時的に高い熱膨張が観察された。以降は同様の膨張であったが、ガラス転移温度および軟化点は低くなる傾向が見られた。

測定開始から 200℃付近までの異常膨張について、クリストバライトの相転移に起因すると推測された<sup>2)</sup>。そこで、X線回折測定を行い、回折チャートの比較を行った(図5)。Li<sub>2</sub>O置換した試料には、21.8°に特徴的なピークが見られ、クリストバライトの代表的ピークの回折角とほぼ一致した。このことから、SiO<sub>2</sub>が一定以上含まれる釉組成では、KNaOの一部をLi<sub>2</sub>Oに置換したことでクリストバライトが生成し、熱膨張係数が高くなると考えられた。

#### 4. ま と め

本研究では、レストラン等で用いる白色磁器を想定し、低熱膨張性および平面性を持った光沢透明釉を目標として、釉薬調合の検討を行った。またペタライト利用の効果についても調査を行った。

アルカリ組成を一定として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>のモル比を変えた配合について比較した結果、釉表面への影響が少なく、最も低い熱膨張係数  $4.88 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  が得られた釉薬調合は、下記ゼーゲル式および配合であった。

0.17 KNaO	}	0.38 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.54 SiO <sub>2</sub>
0.41 CaO			
0.41 ZnO			
0.01 MgO			
福島長石 27.8%、鼠石灰 9.9%、亜鉛華 8.1%			
本山木節粘土 15.5%、珪石 38.7% (単位はwt%)			

さらなる低熱膨張化を図るため、少量のペタライト配合による熱膨張の低減効果について調査した。その結果、一定以上SiO<sub>2</sub>を含む釉組成では、熱膨張係数が高くなることが示唆された。これは、アルカリ組成の一部をLi<sub>2</sub>Oに置換したことによる、クリストバライトの生成が原因と推定された。低熱膨張化において、釉組成によっては、ペタライトの利用が逆効果となることがわかった。

#### 【参考文献】

- 1) 足立良富ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.21-23 (2021)
- 2) 福原徹ら, 愛知県産業技術研究所研究報告, p.72-75 (2003)

# 岐阜県セラミックス研究所研究報告

2 0 2 2

発行日 令和 4 年 10 月 14 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 大一プリント