

岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE
2023

岐阜県セラミックス研究所

目 次

1. 紫外線遮蔽を目的とした鱗片状ベーマイト-セリア複合粒子の作製	・・・ 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3報）	・・・ 6
3. CAEを用いたマグカップハンドル破壊解析事例 -シミュレーションを活用したセラミックスの 設計・評価技術に関する研究（第1報）-	・・・ 10
4. 光硬化樹脂を用いたセラミックスの三次元造形	・・・ 13
5. タイル製品の外観検査手法の提案（第3報）	・・・ 23
6. 超音波処理によるカオリナイト粒子の微細化	・・・ 27
7. 新ニーズを創出するための太白焼の考察（第3報）	・・・ 30
8. 陶磁器製造における異物検査システムの開発（第1報）	・・・ 33

紫外線遮蔽を目的とした鱗片状ベーマイト-セリア複合粒子の作製

尾畑成造・齋藤祥平・立石賢司・櫻田修*

Fabrication of Flake-like Boehmite/Ceria Composite for UV Shield Coating

Seizo OBATA, Shohei SAITO, Kenji TATEISHI and Osamu SAKURADA*

静電吸着法により鱗片状ベーマイトに紫外線吸収材料として知られる酸化セリウム(セリア)ナノ粒子を被覆した複合粒子の作製条件を検討した。ポリアニオンの特性を示すチタニウムテトラ-n-ブトキシドを乳酸により溶解させてチタン酸水溶液(TNB-Lac)とし、セリアの分散剤として使用した。セリア粒子は、TNB-Lacを添加するにしたがって等電点を示すpHは低い値となった。pH調整とTNB-Lacの添加により良分散のセリアスラリーを調製することができることが分かった。ベーマイトについてはポリエチレンイミンとTNB-Lacを使用して表面電荷の制御を行った。正に帯電させた鱗片状ベーマイト粒子上に、負に帯電させたセリアナノ粒子を静電吸着させて鱗片状ベーマイト/セリア複合体の作製を試みた。その結果、ベーマイトとセリアの比が8:2となるように複合させた複合粒子において、セリアナノ粒子と同等の紫外線遮蔽効果が得られることが分かった。

1. 緒言

セリアやチタニア、酸化亜鉛などは紫外線を遮蔽し可視光を透過する特性を有していることからガラスコート剤や化粧品などの材料として使用されている。特にセリアや酸化亜鉛は400 nm以下の広い範囲の紫外線を遮蔽する特性を有している。この特性を有効に活用するため、これらの材料はナノサイズの粒子で使用される場合が多い。しかしながらナノ粒子は高い比表面積を持つことから各種溶媒に安定して分散させるのは非常に難しい。ナノ粒子の分散、そのスラリーの流動性についてはナノ粒子表面に吸着して表面改質させる分散剤が重要な役割を果たすことが知られている。これらの分散剤についてはポリアクリル酸やポリメタクリル酸などのアニオン型やポリエチレンイミンなどのカチオン型が用いられている¹⁻³⁾。その他ポリ-L リジンやジルコニアナノ粒子なども分散効果があるという報告がある^{4,5)}。我々はハロゲンや硫黄、チタンやジルコニウム以外に金属イオンを含まない分散剤としてチタン酸水溶液や酢酸ジルコニウム水溶液を使用し、アルミナやチタニア、チタン酸アルミニウム、チタン酸バリウムなどが分散安定化したスラリーの調製ができるか検討し、

その有効性を明確にしてきた⁶⁻¹⁰⁾。

一方、ガラスコーティング、塗装、化粧品などの用途では、塗工性も重要な要素となるため、塗工性を高めるために、雲母やタルクなどの配向性の高い板状または鱗片状粒子を使用している。雲母やタルクと同様にベーマイトも高配向粒子であることから、塗料や化粧品の添加剤や基材として使用されている。そこで我々は、湿式プロセスによって作製したナノサイズセリアで被覆した鱗片状ベーマイト粒子を紫外線遮蔽材料として使用することを検討した。またカルボキシル基を有するTNB-Lacをセリア粒子の分散剤として使用することで、紫外線をより効率よく遮蔽できるのではないかと考えた。本研究は、静電吸着法を用いて、ナノサイズのセリアで被覆された鱗片状ベーマイト複合粒子を作製する最適な調製条件を得ることを目的とするとともに、得られた粒子の紫外線遮蔽特性を評価した。

2. 実験方法

使用したベーマイト粉末は、平均粒子径が8~10 μm、アスペクト比が80~100の鱗片状ベーマイト(BMF-2、河合石灰工業株式会社)を使用した。セリア粉末は日本イットリウム株式会社製を使

*: 岐阜大学 工学部 化学・生命工学科

用した。セリアについては、0.2 mm のジルコニアボールを使用してビーズミル(LMZ015、アシザワファインテック(株))で粉碎し、平均粒径 約 0.8 μm となるように調整した。TNB-Lac は、チタンテトラ-n-ブトキシド(TNB)と乳酸(Lac)、ポリエチレンイミン、イオン交換水を混合することによって調製した。調製した溶液から分液漏斗を使用して n-ブタノールを除去した後、水を添加して 1.0 M のチタン酸水溶液に調整した。TNB-Lac のチタン濃度は、TNB-Lac を乾燥させた後、加熱して酸化チタンとし、重量測定して算出した。スラリーの pH は水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)と硝酸で調整した。PP ポットに水、TNB-Lac および セリアを所定量添加するとともに、5 mm ジルコニアボールを使用して 24 時間ボールミリングしてセリアスラリーを調製した。ベーマイトスラリーについては水とベーマイトを所定量添加し、24 時間マグネチックスターラーで攪拌して調製した。ベーマイト/セリア複合粒子は、pH 調整したセリアスラリーを、約 10 ml/min. の速度でベーマイトスラリーに滴下して作製し、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌した。その後スラリーを吸引ろ過し、得られた粒子を水で数回繰り返して洗浄し、120°C で 24 時間乾燥させた。

スラリーのレオロジー挙動は、応力制御レオメーター (MARS II, HAAKE 社) を使用して測定した。各粒子のゼータ電位 (DT-1200, Dispersion Technology 社) を使用して決定した。吸着等温線は、ICP-AES(ICPS-8100、島津製作所) を使用して、スラリーの上澄み液中の吸着されていないチタンの量から算出した。沈降試験は、1 vol% のセリアスラリーを 100 ml のメスシリンダーに注ぎ、密閉して 1 週間放置した後に測定した。調製したサンプルの紫外線遮蔽特性は、UV-vis 分光光度計 (V-670、日本分光(株)) を使用して、透過スペクトルを測定することによって評価した。粒子形態は、走査型電子顕微鏡 (JSM-7001GC、日本電子(株)) を用いて行った。

3. 結果及び考察

3-1 セリア粒子のゼータ電位

図1に種々量 TNB-Lac を添加したセリアスラリーの pH を変化させて測定したゼータ電位を示す。セリア粒子は、TNB-Lac 無添加で pH 9.5 付近に等

電点(IEP)を示した。そして pH > 9.5 では、粒子は負の電荷を示している。また pH 9.5 から pH 12 に増加するにつれて、ゼータ電位の絶対値が増加した。これは、粒子表面への OH⁻イオンの吸着が原因であり、静電反発力が大きくなっていることを示している。その一方で中性から酸性までの広い範囲では、H⁺イオンの吸着に起因して正に帯電しており、pH 9.5 から pH 3 に減少するに従い、ゼータ電位の値が増加した。一方、TNB-Lac を添加したセリアスラリーのゼータ電位を測定した結果、TNB-Lac の添加量を増加させるにしたがって、セリアの IEP がより低い pH にシフトした。この現象は、負に帯電した TNB-Lac が セリア粒子の表面に吸着したことに起因すると考えられる。

3-2 TNB-Lac を添加したセリアスラリーの流動及び分散性

図2(a)に pH を変化させた 15 mass%セリアスラリーの見かけの粘度における TNB-Lac の濃度の影響を示す。TNB-Lac を含まないセリアスラリーの見かけの粘度は、pH 10 まで徐々に増加した後、pH10 で最大値となり、それ以上の pH でわずかに減少した。0.02 mmol/g の TNB-Lac を添加したセリアスラリーでは、スラリーの見かけの粘度は pH 6 まで急激に増加し、pH 6 を超えると徐々に減少した。また 0.1 mmol/g のスラリーの見かけの粘度は、pH 6 以上で徐々に低下した。この挙動は、図2(b)に示すように、セリアスラリーの沈降体積に反映している。

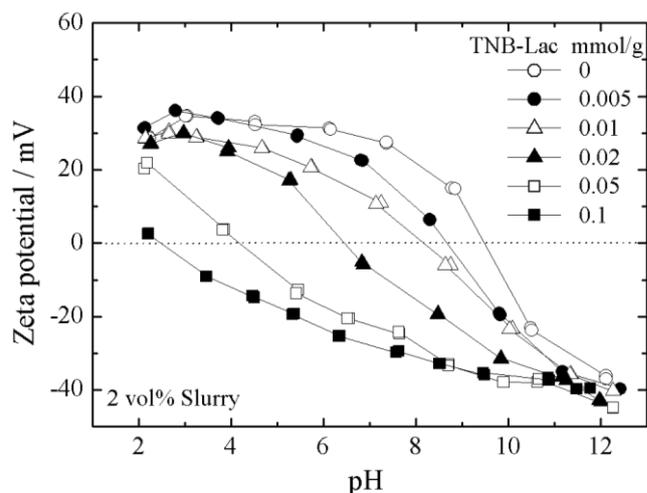


図1 種々量TNB-Lacを添加したセリアスラリーのゼータ電位挙動

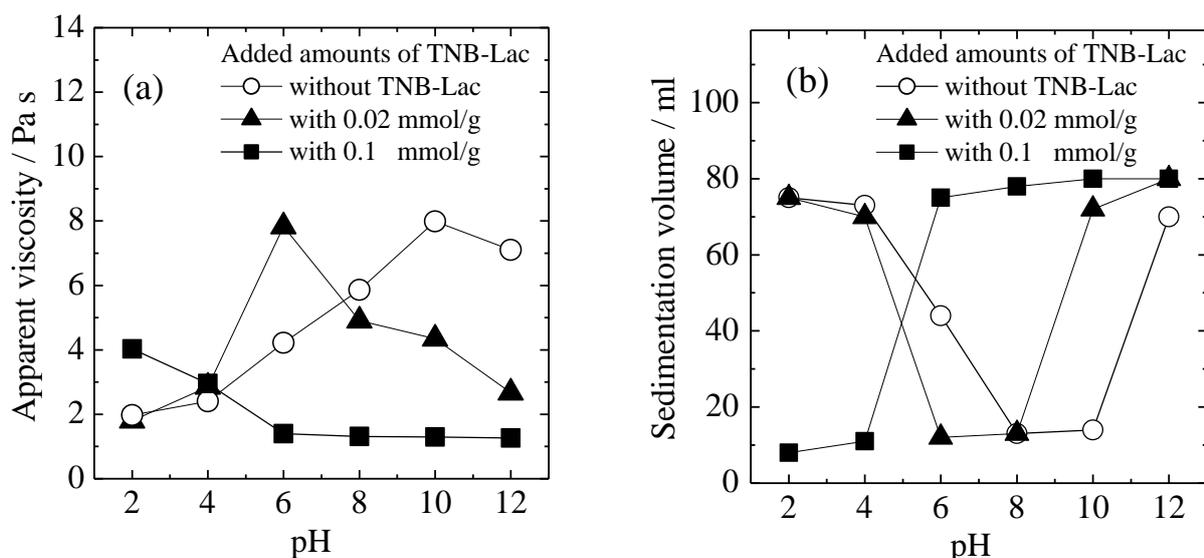


図2 種々量TNB-Lacを添加しpHを変化させて調整したセリアスラリーの(a)見かけ粘度と(b)沈降体積

TNB-Lacを添加していないセリアスラリーの沈降体積は、pH 8まで急激に減少し、pH 8~10で最小値となっている。0.02 mmol/g TNB-Lacを添加したセリアスラリーでは、沈降体積はpH 6まで急激に減少し、pH 6で最小となりpH 8以上で急激に増加している。沈降体積が最小を示しているのは、スラリーを調製し静置させた後素早く沈殿し、沈降体積が密になっていることを示す。

これらのことから添加量 無添加、0.02 mmol/g、および0.1 mmol/gのセリアスラリーのIEPは、それぞれpH 9.5、pH 6.5、およびpH 2.4であり、セリア粒子の分散がTNB-Lacの添加によって制御できることを示した。正に荷電したセリア粒子へアニオン性TNB-Lacが吸着することで、セリアの表面電荷を減少させる。そして電荷の中和によって見かけ上等電点を示し、凝集が促進される。TNB-Lacをさらに添加することで、セリア粒子は負に帯電するようになり再分散すると思われる。

図3にpH 10に調整したセリアスラリーに種々量TNB-Lacを添加した際のセリア粒子表面へのTNB-Lacの吸着等温線を示す。なお点線については添加したTNB-Lacがほぼ100%吸着した場合の値を示す。TNB-Lacの吸着量は、TNB-Lac濃度の増加とともに増加し、0.1 mmol/gで吸着量 6×10^{-3} mmol/m²を示した後、これ以上TNB-Lacを添加しても吸着量は変化しなかった。このことからセリア粒子表面へ陰イオン性TNB-Lacが吸着し、その飽和吸着量が0.1 mmol/gであり、分散安定化する

添加量と同等の値であることを確認した。

3-3 ベーマイト/セリア複合材料の作製

0.1 mmol/g TNB-Lacを添加したセリア粒子はpH 2.4以上で負に帯電していることから、ベーマイト粒子を正に帯電させて分散安定化させれば、スラリー混合によって静電吸着してベーマイト/セリア複合粒子が作製できることが予測できる。そこでベーマイト粒子の表面電荷をTNB-Lac及びポリエチレンジアミンを用いて制御した。図4にTNB-Lac及びポリエチレンジアミンを交互に添加し、pH 8に調製したベーマイトスラリーのゼータ電位を示す。図4より正に帯電したベーマイトスラリーは、TNB-Lacを添加すると負に帯電した。また遠心分離した後ポリエチレンジアミンを添加したベーマイト粒子は正に帯電した。このことから、

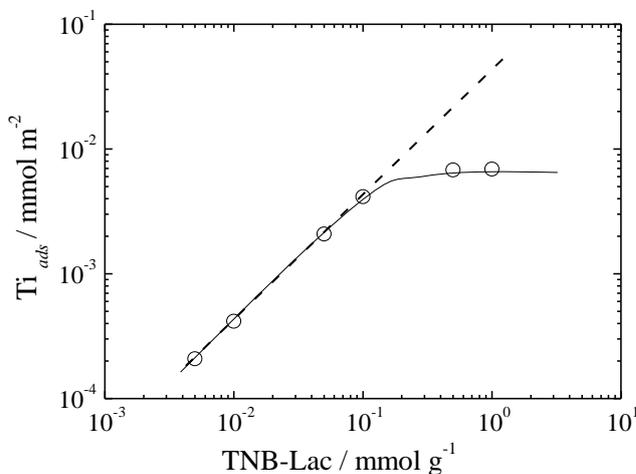


図3 TNB-Lacを添加したセリア粒子の吸着等温線

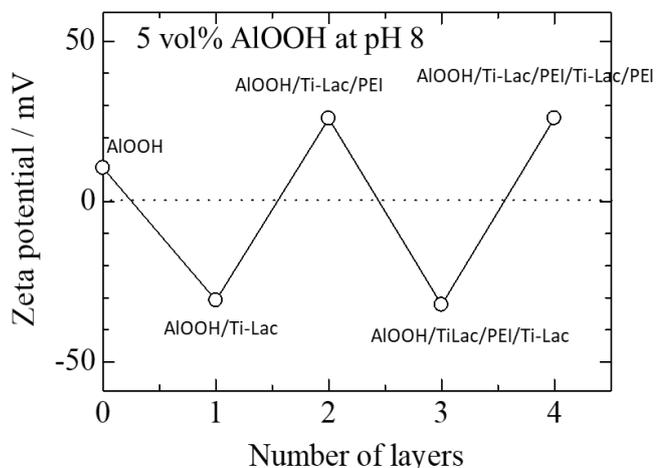


図4 TNB-Lacとポリエチレンイミンを用いて表面電荷を制御したベーマイト粒子のゼータ電位の変化

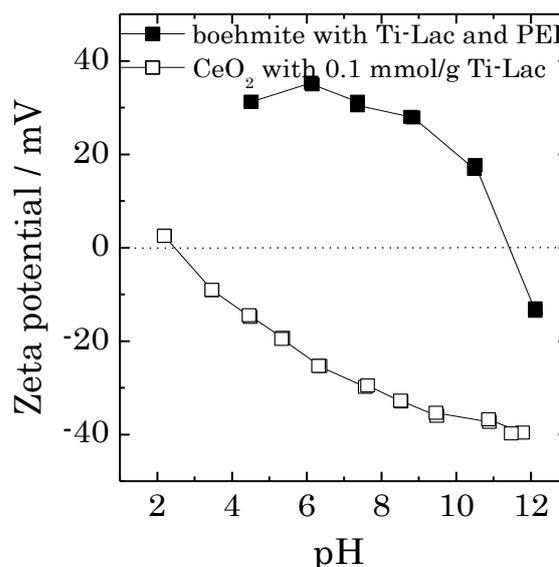


図5 TNB-Lacとポリエチレンイミンを用いて正に帯電させたベーマイト粒子と0.1mmol/gTNB-Lacを添加したセリアスラリーのゼータ電位の変化

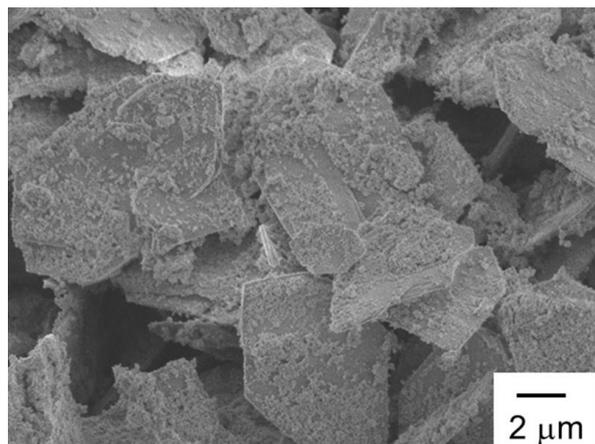


図6 静電吸着法により作製したベーマイト/セリア複合粒子の電子顕微鏡写真

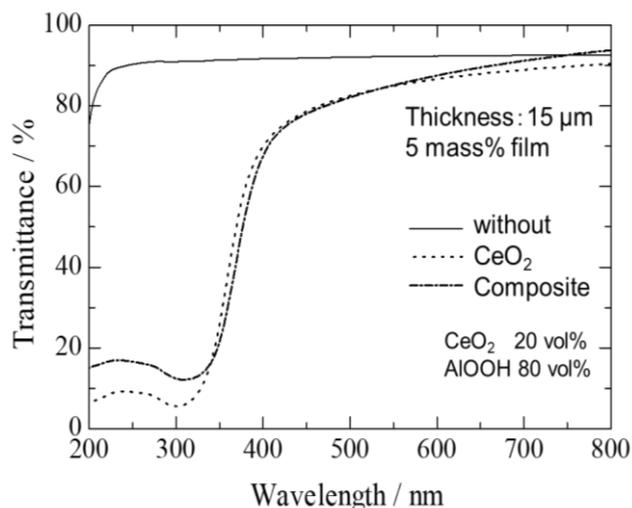


図7 シリコン樹脂に5mass%各粒子を添加して調製した薄膜の透過率スペクトル

この試験を繰り返すことでベーマイト粒子の表面電荷は正または負に制御できることが分かった。図5は、TNB-Lac 及びポリエチレンイミンを用いて表面電荷を正に制御したベーマイトスラリー、0.1 mmol/gTNB-Lac を添加したセリアスラリーのゼータ電位を示す。帯電させたベーマイト粒子のIEPは約 pH 9.5であった。また、このベーマイト粒子のゼータ電位はセリア粒子のゼータ電位と同様の挙動を示した。

そこで、TNB-Lac 及びポリエチレンイミンを添

加して調製したベーマイトスラリーに TNB-Lac を添加したセリアスラリーを徐々に添加してベーマイト粒子表面にセリアを静電吸着させたベーマイト/セリア複合粒子の作製を行った。なおベーマイト/セリアについては体積比 80/20 で、pH 6~7 付近で行った。作製したベーマイト/セリア複合粒子を図6に示す。電子顕微鏡写真のおりベーマイトがセリアナノ粒子で均一に覆われていることが分かる。

調製したベーマイト/セリア複合粒子の特性を

評価するために、紫外から可視域の透過率スペクトルを測定した。図7にシリコン樹脂に 5 mass% 各粒子を添加して調製した薄膜の透過スペクトルを示す。5 mass% ベーマイト/セリアを添加した薄膜については、可視光領域の透過率は高い値を示し、波長の減少とともにわずかに減少した。そして 300~400 nm 付近では、波長が短くなるにつれて透過率が急激に低下し、300 nm 以下では透過率が低い値を示した。この挙動は、セリアナノ粒子を添加した薄膜の透過率の挙動と類似している。また、20 vol% のセリアを添加した複合粒子を 5 mass% 含む薄膜は、セリアナノ粒子の薄膜の特性と同等の紫外線遮蔽特性を示していることから、ベーマイトを基材としてセリア粒子を被覆した複合粒子はより効率よく紫外線を遮蔽する複合粒子であることが分かった。

4. まとめ

ポリアニオンの特性を示す TNB-Lac は、セリアスラリーを調製するための分散剤として機能することが分かった。セリア粒子の等電点は、TNB-Lac の濃度が高くなるにつれて pH が低くなる方向にシフトした。pH を調整するとともに、TNB-Lac 濃度を調製することでセリアの表面変化を改質し、分散良好なセリアスラリーが調製できた。また TNB-Lac とポリエチレンイミンを添加してベーマイトの表面電荷を制御した。ベーマイト/セリア複

合粒子は、正に帯電したベーマイト粒子と負に帯電したセリアナノ粒子との間の静電引力によって調整することができた。粒子形態観察により、体積比を 8 : 2 となるように複合化したベーマイト/セリア複合粒子はベーマイト粒子が均質にセリアナノ粒子で覆われていることを確認した。20 vol% のセリアによって複合化した粒子を用いた薄膜の透過率を評価したところ、セリアナノ粒子を含む薄膜の特性と同等の紫外線遮蔽特性を示した。

【参考文献】

- 1) J. Cesarano III ら, J. Am. Ceram. Soc., 71. 1062-7 (1988).
- 2) M. Itoh ら, J. Mater. Sci., 31. 3321-4 (1996).
- 3) F. Tang ら, J. Ceram. Soc. Japan, 113. 584-7 (2005).
- 4) K. Furusawa ら, Colloid Surf. A, 153. 575-81 (1999).
- 5) V. Tohver ら, Langmuir, 17. 8414-21 (2001).
- 6) N. Adachi ら, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 29. 2037-40 (2004).
- 7) O. Sakurada ら, J. Ceram. Soc. Japan, 115. 846-9 (2007).
- 8) O. Sakurada ら, Key Engineering Materials 412. 313-6 (2009).
- 9) 特許公報. 2007-161502.
- 10) S. Obata ら, Ceramic Transactions 212, 227-34 (2010).

陶磁器の鋳込み成形技術のデジタル化とその応用 (第3報)

安達直己・加藤弘二

Degitization and Application of Slip Casting for Ceramics (III)

Naoki ADACHI and Koji KATO

新たに導入した、スラリー温度がコントロール可能な圧力鋳込み装置を用いて、飲食器用の並土で圧力鋳込み成形を行った。季節変化を想定して、スラリー温度を5°C (冬季)、25°C (春季、秋季)、40°C (夏季) に調整し、種々圧力で鋳込み成形を行い比較検討した。スラリー濃度を78mass%とし、小皿4枚が一度に成形できる石膏型を4段積みにして圧力鋳込みを行った結果、温度が低いときは圧力(0.20 MPa)を高めに設定し、温度が高いときは圧力を低め(0.10 MPa)に設定することで、物性値が最も良好な結果が得られた。

1. 緒言

これまで美濃焼業界は、製造プロセスを分業化すること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は、それぞれの職人がその日の天候や気温、湿度などを考慮して経験則に基づいて最適化を図っていた。そのため職人の技を再現することは容易ではない。一方で、経営者や職人の高齢化や人材不足により、小規模の事業者は事業継承が難しいと判断し、廃業する事業者が増えている。そのため、一部の飲食器メーカーでは分業化から内製化へと体制を切り替えるにも容易ではない。加えて、季節による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で変えていることもあり、より一層複雑になる。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、スラリーの流動性も異なるため、鋳込み成形することが難しいという問題が生じている。

これまでに、並土、白磁および粒径が細かい高強度磁器の原料を用いて、スラリー濃度や解膠剤の種類および添加量による着肉速度や粒子充填率などを評価した¹⁾。解膠剤の種類により、解膠のメカニズムが異なるため、解膠剤の添加量と着肉速度の関係を把握することが必要である。粒径が細かい高強度磁器においては、環境温度が25°Cから40°Cに上がることによって、着肉速度が増加し、また、同じ着肉速度定数で比較すると40°Cでは、わずかに粒子充填率も増加する傾向が得られた。

本年度は、スラリー温度がコントロール可能な圧力鋳込み装置を導入し、季節変化を想定した種々温度(5°C、25°Cおよび40°C)で圧力鋳込み成形を行った。スラリーの温度と鋳込み成形時の圧力をコントロールして、圧力鋳込み成形を行い、作製した成形体およびその焼成体を評価して、スラリー温度とその温度に対する最適な圧力条件を検討した。

2. 実験方法

2-1 使用坯土およびスラリーの調製

本年度は、一般的な飲食器の製造で用いられる並土(23号土、ヤマカ陶料株式会社製)にて評価を行った。並土は、坯土を乾燥器にて50°Cで乾燥した後、ジョークラッシャーを用いて粗粉碎して原料粉末とした。スラリー調製は昨年度までの結果を踏まえ、水分が22mass%となるように原料と水、解膠剤をジルコニアボールが入ったポリ容器に種々量入れて24時間ボールミルを行い調製した。解膠剤はSNディスパーサント5040(サンノプロ株式会社製)を使用し、原料に対して0.5mass%を添加した。

2-2 圧力鋳込み装置と鋳込み条件

今回、圧力鋳込み成形に用いた装置を図1に示す。正面のタンクは、調製したスラリーを入れるタンクであり、その右側のチラーを稼働することでスラリーの温度を5~40°Cに調整することが可能である。図1の右側にある制御ボックスは、ス

ラリーの攪拌、減圧、加圧などの制御が可能であり、それぞれの経時変化をデータロガーにて保存することができる。また、図1の左側には石膏型を段積みできるように型締め機を設置し、正面タンクとホースで繋いで、一定の圧力で鑄込み成形できるように設計されている。

本実験では、季節変化を想定し、スラリー温度を5℃(冬季)、25℃(春季、秋季)、40℃(夏季)にコントロールして実験を行った。また、圧力鑄込み成形時の加圧は、0.01MPa、0.05MPa、0.1MPa、0.15MPa、0.2MPa、0.3MPaの6パターンで評価した。使用した石膏型は図2左図に示すとおりであり、小型の皿が一度で4枚成形できる。この石膏型を図2右図のように4段積み上げて、種々条件にて圧力鑄込みを行った。

2-3 作製した成形体・焼成体の評価

種々条件で作製した成形体は、乾燥した後、成



図1 本実験で使用した圧力鑄込み装置(外観)



図2 使用した石膏型(左)と段積みした様子(右)

形体重量を測定し評価した。また、重量測定後に、電気炉で温度1270℃、1時間保持して焼成体を作製した。焼成体は、線収縮率、見かけ気孔率、見かけ密度、3点曲げ強度を測定し評価した。

3. 結果および考察

固体濃度78mass%で調製した並土のスラリーを用いて、各スラリー温度を5℃、25℃、40℃で一定にし、種々圧力にて鑄込み成形を行った。図3には、今回作製した成形体の写真を示す。いずれの温度も0.30MPaの圧力で鑄込み成形を行った際に、4段積み一番上の石膏型が割れ、スラリーが漏れたため、0.01MPaから0.20MPaまでの圧力各条件で圧力鑄込みを行った。作製した成形体が完全に乾燥してから、それぞれの小皿の成形体重量を測定し、各条件の平均重量とその偏差を算出した。その結果を図4に示す。

圧力が小さい成形条件では、スラリー温度によ



図3 作製した成形体

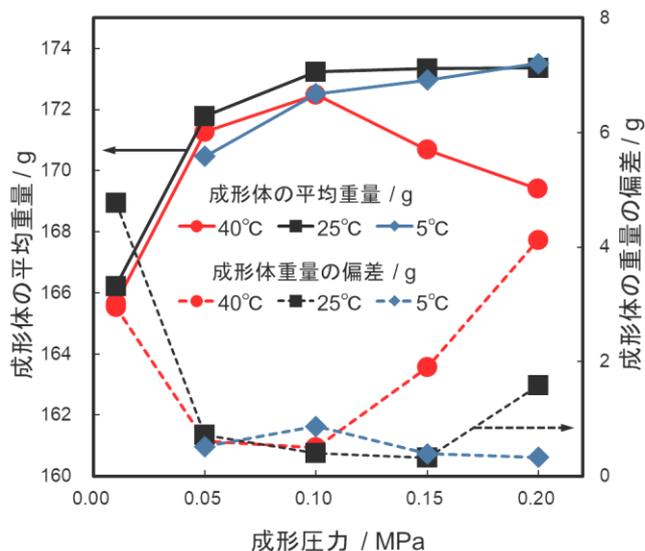


図4 成形圧力と成形体の重量との関係

ってスラリーが型に入らない、もしくは十分に入ることができなかつたため、皿の形状になっていない成形体があった。その成形枚数は、スラリー温度 5℃では 0.01MPa のときに 15 枚、スラリー温度が 25℃では無し、スラリー温度が 40℃では 0.01MPa の時に 6 枚、0.05MPa の時に 1 枚であった。図 4 に示している結果は、これら小皿が成形できなかったものについては平均及び偏差の計算から除いて算出した。そのため、スラリー温度が 5℃、圧力 0.01MPa の条件は 1 枚しか小皿が得られなかつたため、データ無しとした。

図 4 の結果から、スラリー温度を 5℃で圧力鋳込みを行った場合は、成形体の平均重量は圧力を高くするにつれて重くなり、偏差も小さくなる傾向を示した。スラリー温度を 25℃で圧力鋳込みを行った場合は、圧力 0.10MPa 以上で 173g とほぼ同じ平均重量を示したが、0.20MPa で加圧した成形体の偏差は 0.10MPa および 0.15MPa と比較して大きくなったことから、ばらつきが多い結果となった。また、スラリー温度を 40℃で圧力鋳込みを行った結果、圧力 0.10MPa が最も平均重量が重く 172.5g でそれ以上の圧力で加圧した成形体は平均重量が軽くなる傾向を示し、その偏差も 0.10MPa が 0.5g と最も小さく、それ以上の加圧では偏差が大きくなる傾向を示した。圧力鋳込み成形の形状がすべて同じであるため、平均重量が重い方が緻密であると考えられ、さらに偏差が小さいとばらつきが少ない成形体が作製できていると考えられる。このことを考慮すると、5℃では 0.20MPa、25℃では 0.15MPa、40℃では 0.10MPa が最適な圧力であるとの結果であった。

次に成形体を 1270℃の酸化雰囲気中で 1 時間焼成した。作製した焼成体は、線収縮率、見かけ気孔率、見かけ密度、3 点曲げ強度で評価した。焼成体の外観を観察すると、スラリー温度にかかわらず 0.05MPa 以下の圧力で鋳込み成形を行ったサンプルは、図 5 の左図（スラリー温度 5℃、圧力 0.05MPa）のように鋳込み口からスラリーの流れによるしわ模様が観察された。一方、図 5 の右図（スラリー温度 5℃、圧力 0.20MPa）ではシワはほとんど見られなかつた。

線収縮率は、焼成体および成形体の高台の幅を測定し、成形体から焼成体が収縮した割合から収縮率を算出した。その結果を図 6 に示す。いずれ



図 5 焼成体(左 0.05Mpa、右 0.20MPa)

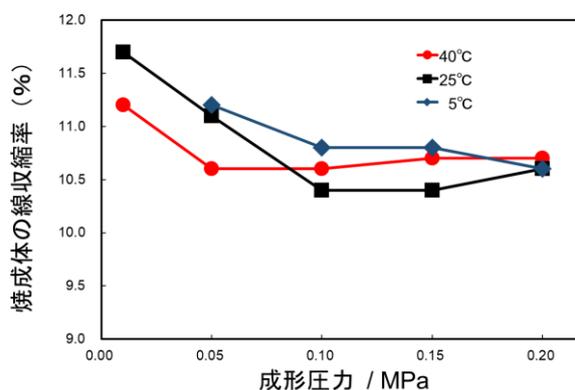


図 6 作製した焼成体の線収縮率

のスラリー温度においても、圧力鋳込みの加圧が低いときは線収縮率が大きい傾向を示した。この結果は、成形体の平均重量とよく一致しており、成形密度が低い条件では焼成時の収縮が大きくなることを示している。一方で、スラリー温度 40℃で 0.15MP 以上の圧力にて鋳込み成形を行った場合は、成形体の平均重量が軽くなったのに対して焼成体の線収縮率はほとんど変わらなかつた。

また、得られた焼成体をアルキメデス法によって、見かけ気孔率と見かけ密度を測定した。その結果を図 7（見かけ気孔率）および図 8（見かけ密度）に示す。スラリー温度 40℃では、圧力 0.10MPa で鋳込みを行った場合は見かけ気孔率が 0.5%であったのに対して、0.15MPa では 0.9%、0.20MPa では 2.0%と圧力が高くなると見かけ気孔率が大きくなる傾向を示した。その結果、見かけ密度も 0.15MPa 以上では、図 8 に示すとおり低下する傾向を示した。スラリー温度 25℃では 0.10MPa 以上の圧力で鋳込み成形した焼成体は気孔率が 0.5%以下で見かけ密度ほとんど同じであった。スラリー温度 5℃では、圧力が高くなるにつれて、緩やかに見かけ気孔率が低下するが、見

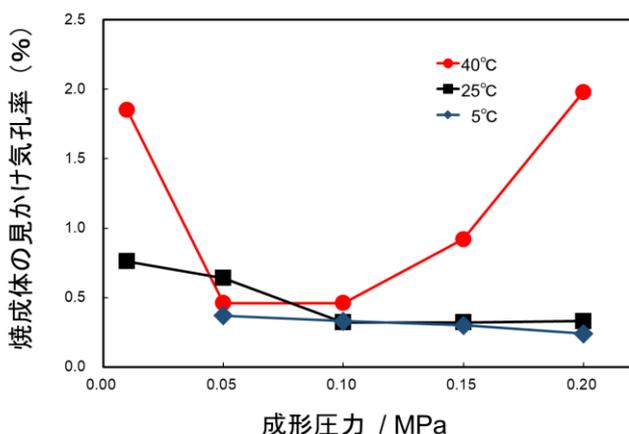


図7 作製した焼成体の見かけ気孔率



図9 圧力0.20MPaで作製した焼成体断面写真 (スラリー温度: 上 5°C、下 40°C)

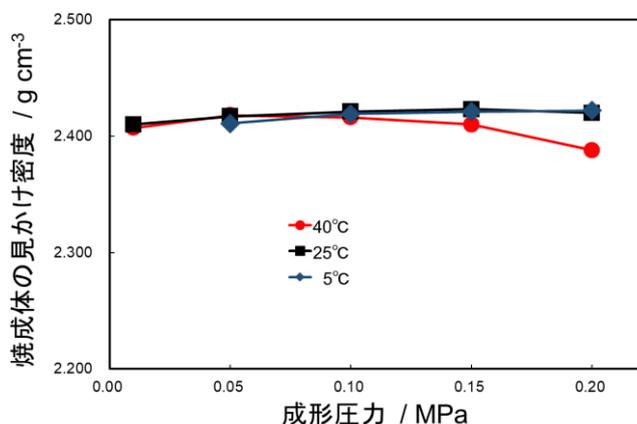


図8 作製した焼成体の見かけ密度

かけ密度はほとんど変わらなかった。

最後に、これら小皿の底面からサンプルを切り出し、3点曲げ強度の測定を行った。その結果、圧力鋳込みの成形条件に関わらず、平均の曲げ強度は80MPaから90MPaの範囲であった。

以上の結果から、いずれのスラリー温度でも、見かけ密度や強度はほとんど変わらないことが分かった。すなわち、成形圧力が低い条件で作製した成形体は平均重量が軽い(密度が低い)が、焼き締まることで収縮は大きく、物性値はほとんど変わらない結果となった。

また、スラリー温度が40°Cで圧力を0.15MPa以上で作製した成形体については、焼成後も最適な圧力と比べて曲げ強度は変わらないが、見かけ密度が低くなることが分かった。これらの現象について検討するため、図9にはスラリー温度5°C

と40°Cでいずれの圧力も0.20MPaで作製した焼成体を切断した断面写真を示す。スラリー温度5°Cで作製した焼成体は、高台部分も緻密であったのに対して、40°Cで作製した焼成体は、皿の底面と高台の間に空間が存在していることが分かった。このような空間が焼成体の見かけ密度を低下させたと考えられる。

4. まとめ

本年度は、これまでのスラリーの調製条件と着肉速度や粒子充填率などの結果をもとに、飲食器用の並土で四季を想定した種々のスラリー温度で圧力鋳込み成形を行い成形性や物性について評価した。夏季を想定したスラリー温度(40°C)では、0.10MPaの圧力が最適な成形体および焼成体を得ることができ、春季および秋季を想定したスラリー温度(25°C)では、圧力0.10MPaから0.15MPaの圧力が最適であり、冬季を想定したスラリー温度(5°C)では、0.20MPaの圧力が最適であった。スラリー温度が高くなるにつれ、最適な鋳込み圧力は下がる傾向であった。また、スラリー温度40°Cで高めの圧力で鋳込み成形を行うと、底面と高台の間に空間ができることで、見かけ密度が低下する現象が観察された。

【参考文献】

- 1) 伊藤正剛ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, pp.4-7 (2022)

CAE を用いたマグカップハンドル破壊解析事例

シミュレーションを活用したセラミックスの設計・評価技術に関する研究 (第1報)

林亜希美 立石賢司

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

Akemi HAYASHI and Kenji TATEISHI

窯業製品においてはデザインと強度を両立するために、現状は、職人の経験と勘に基づいて設計・試作・試験の繰り返しが行われている。そこで、設計段階で応力解析を行い、応力負荷が大きい位置が予測できれば、その後の試作回数を減らすことができると考えられる。本研究では、コンピューターシミュレーションによる応力・熱解析を、窯業製品の設計・デザインに活用することを目的に、いくつかの窯業製品についての解析を行う。本年度は、マグカップのハンドル強度について応力解析を行い、実際の引張試験の結果と比較した。その結果、シミュレーションにおける最大主応力箇所と実際の引張試験における破損箇所に類似性が見られた。

1. 緒言

CAE は Computer Aided Engineering の略で、有限要素法等を用いた数値解析手法をコンピューターによって支援すること、またそれを行うツールを指している。いわゆる、コンピューター上で様々なシミュレーションをして、工学的問題を解決できるシステムと呼ばれる。CAE は 20 年以上前に比べると PC の高機能化やソフトの低価格化により、種々の業種で設計時の解析に取り入れられている。しかしながら、CAE 解析を行う上で、知識を有する技術者を養成または雇用する必要があることから、規模の小さな県内陶磁器・耐火物関連企業において導入はあまり進んでいない。

本研究ではセラミックス製品の作製にあたり、シミュレーション技術を活用した陶磁器製品や窯道具の設計・評価技術に関する検討を行う。これにより、製品の高性能化（軽量・高強度）、製造時の省エネ化、更には、今まで職人の経験に頼ってきた製品設計・デザインを CAD・CAE を活用することで科学的に解決し、セラミック産業がエネルギー的・人材的に持続可能となるよう支援する。

本年度は解析事例としてマグカップのハンドル強度を選び、CAD による形状作成、CAE 解析に必要な物性測定、CAE 解析、CAE 解析結果を比較するための実際の引張試験を行った。

2 実験方法

2-1 物性測定

今年度の解析においては素地のみの物性データを用いて解析を行った。実際の破壊挙動に近い解析を行うためには釉層の物性データ・釉層と素地との接合状態を考慮に入れる必要があるが、複雑になりすぎるため、本年度は素地の物性データのみとした。ヤング率及びポアソン比は JIS1602 に規定の方法のうち超音波パルス法により測定した。試験片サイズは 30mm×30mm×3.5mm である。試験個数は 12 個とした。

2-2 引張試験

マグカップのハンドル強度は、図 1 に示す以前の研究で試作した治具を用いて、ハンドルが破損するまで矢印方向に引っ張る試験により行った。引張速度は 1mm/min とした。図 2 に示すように、荷重がかかる場所がわかるように丸棒が接触するハンドル外側部分を赤色でマークした。試験に用いたマグカップ個数は 19 個とした。

2-3 形状作成及び CAE 解析

CAD ソフトは Dassault systems の Solidworks、解析には Solidworks simulation Premium を使用した。

モデル形状は図 3 に示すように、市販のマグカ

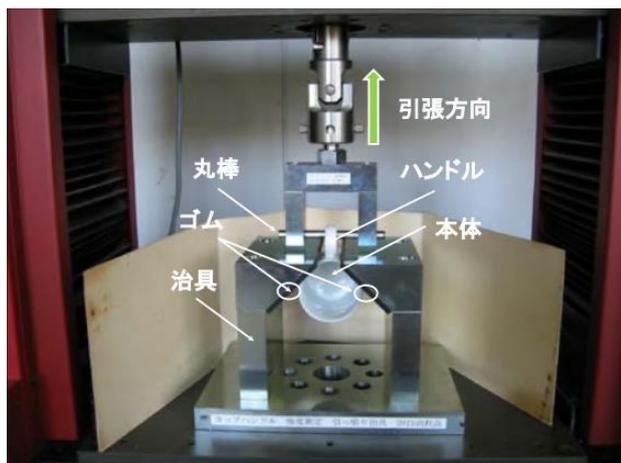


図1 引張試験治具概図



図2 荷重がかかる場所の状況

ップを切断して断面形状を取り込み、形状に沿ったスプライン曲線を描画し、回転体としてボディ部分を描画した。ハンドル部分は中央部断面に近い形状を直線と円弧を使って描画し、この形状とパスのスイープ操作により作成した。ボディとハンドルの接合部はフィレット 2mm とした。

CAE 解析条件は図4に示す2本のラインを拘束し、荷重条件は、ハンドル内側の荷重位置から矢印方向に 733N(引張試験の実測値を考慮)とした。

3. 結果

3-1 物性測定

表1に超音波パルス法により測定した、引張試験に用いたカップ素地のヤング率およびポアソン比を示す。3-3で記載したCAE解析はこの値を用いて行った。

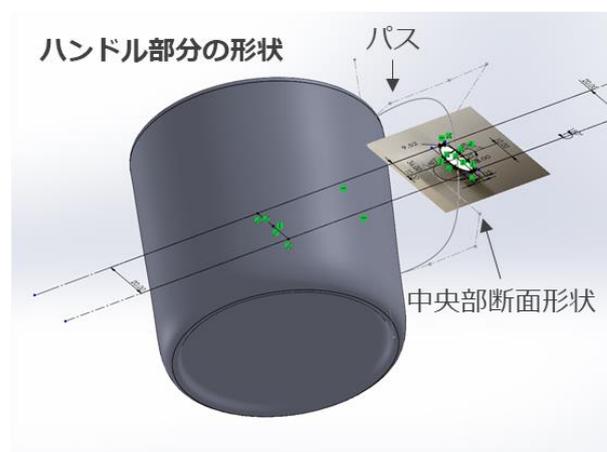
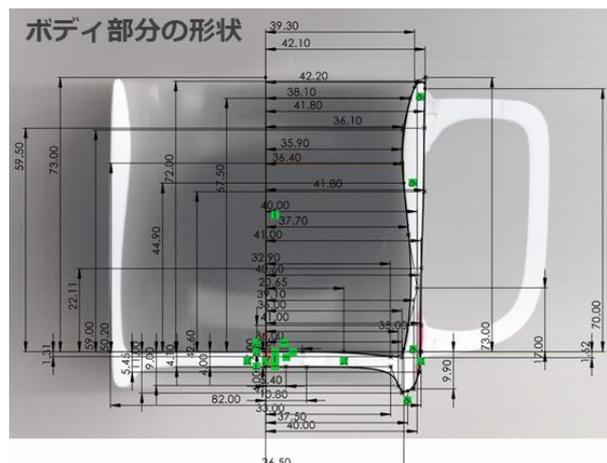


図3 Solidworksによるモデル形状の作成

表1 ヤング率・ポアソン比測定結果

	平均
ヤング率	82GPa
ポアソン比	0.19

3-2 引張試験

ハンドル部分の引張試験の結果、マグカップが破損した荷重の平均値は 733N (最小値 649N、最大値 806N、標準偏差 46N) であった。代表的な破損パターンを図5および図6に示す。破損パターンは主に2パターンに分かれており、1つ目はハンドル中央の荷重を加えるための丸棒が接触する外側部分の破損(図5)、2つ目はハンドル接続部分の破損(図6)であった。

3-3 CAE解析

図7に最大主応力のCAE解析結果を示す。ハンドル中央の荷重をかけた部分の外側部分と、ハンドル接続部分に大きな引張応力がかかる結果が

得られた。これは実際の引張試験での破損パターン（図5および図6）と類似しており、CAE解析がハンドル強度を考慮したデザイン設計を行う際に活用できることが示唆された。

なお、本報告で用いたモデル（特にハンドル形状）については、実際のマグカップの形状を再現できていない部分があるため、解析結果については今後更なる検討が必要である。

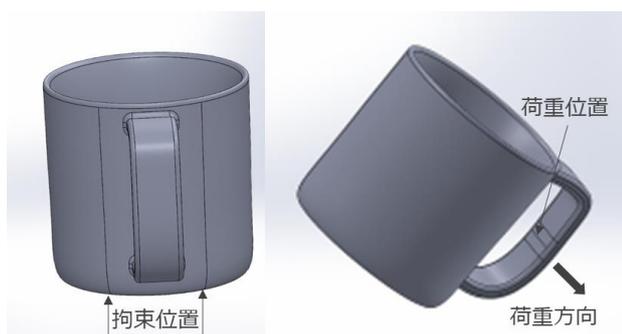


図4 解析に用いた条件



図5 代表的な破損パターン(ハンドル中央部分)



図6 代表的な破損パターン(ハンドル接続部分)

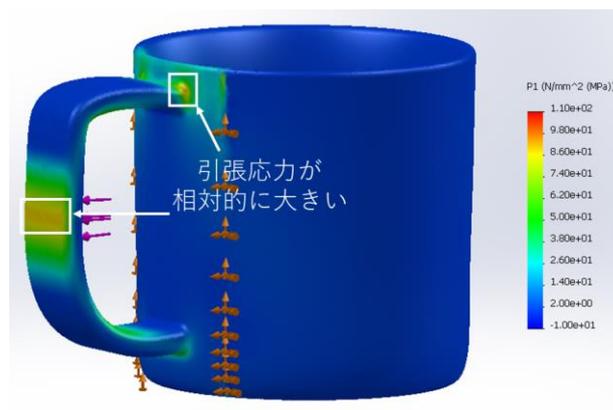


図7 解析結果：最大主応力

4. まとめ

本年度はマグカップのハンドル強度について引張試験及びCAE解析を行い比較した。市販カップの形状をCADで作成し、拘束、荷重を引張試験に即した条件でCAE解析を行ったところ、最大主応力が大きい箇所において実際の破損が起きていることが確認できた。今後、他形状や、解析条件を更に検討し解析事例を蓄積することで、CAE解析がハンドル強度を考慮したデザイン設計を行う際に活用できることが示唆された。

【謝辞】

試験に使用したマグカップは岐阜県東濃地域の製陶メーカーから購入させていただきました。ご協力に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 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, pp.17-22 (2014)

光硬化樹脂を用いたセラミックスの三次元造形

立石賢司・尾畑成造・近藤誠*・櫻田修*

Three-dimensional Forming of Ceramics using Light Curable Resins

Kenji TATEISHI, Seizo OBATA, Makoto KONDO* and Osamu SAKURADA*

これまでの研究で得られたシーズを①スラリーの作製、②固化技術、③脱脂・焼成技術に整理した。①スラリーの作製では、セラミックス粉末を高濃度で分散でき、造形時の歪みが小さく、脱脂時の加熱において形状を保持できる（自重による変形を起こさない）光硬化樹脂の調整方法を紹介した。また、窒化アルミニウムスラリーはミリング初期には凝集体を形成しているため、見掛け粘度が高く、これが原因でダイラタントな性質を示すこと、凝集体はミリングにより徐々に解砕され、それに伴いダイラタントな性質も減少し、分散・流動性が良好なスラリーを得られることを紹介した。②固化技術では、積層界面での光の透過率について分光光度計を用いた評価を行い、重合開始剤の寄与が比較的大きいこと、任意の積層厚での透過率を把握することで積層条件を決定する際のひとつの指標として活用できることを紹介した。また、積層界面において粒子密度の高い部分と樹脂が多い部分に分かれていることについて造形体、脱脂体、焼成体の電子顕微鏡を用いて考察した。③脱脂・焼成技術では、質量減少を等速に制御したTG測定により迅速かつ良好な脱脂体を得る方法およびこれまでに得られた焼成体について紹介した。

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。金属および樹脂材料を中心に利用が進んでいる三次元造形は、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¹⁾²⁶⁾。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おり、利用できる材料を増やす等、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、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²⁰⁾²⁶⁾。本報告ではこれまでの研究で得られたシーズを①スラリーの作製、②固化技術、③脱脂・焼成技術に整理し、既報では記載していなかった

研究データも含めて簡潔に紹介する。

2. 実験方法

本研究で用いるセラミックスの三次元造形工程では、①セラミックス粉末を光硬化樹脂中に分散させたスラリーを作製し、②光照射により固化して三次元造形、③樹脂分を脱脂工程により除去した後、焼成することでセラミックスの焼結体を得る。概略は図1に示すとおりである。使用した各材料を下記に示す。

・光硬化樹脂

IBXA：イソボルニルアクリレート

THFA：テトラヒドロフルフリルアクリレート

PEA：フェノキシエチルアクリレート

EOEOEA：エトキシ-ジエチレングリコールアクリレート

TPGDA：トリプロピレングリコールジアクリレート

MT-3547：ウレタンアクリレート

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート

・重合開始剤

*：岐阜大学 工学部 化学・生命工学科

TPO：ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド

・分散剤

SOLSPERSE 39000 (Lubrizol Co.)

・セラミックス粉末

アルミナ：住友化学 AKP-20

窒化アルミニウム：トクヤマ E グレード

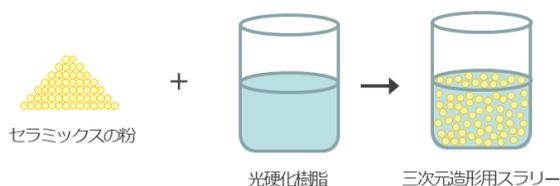
ジルコニア(3Y)：東ソー TZ-3Y

ジルコニア(8Y)：東ソー TZ-8YS

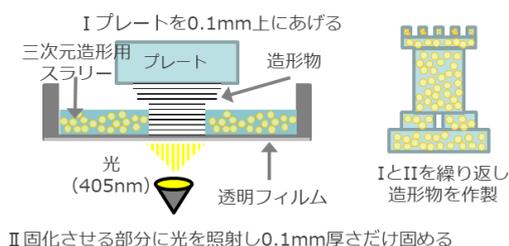
ムライト：共立マテリアル KM-101

光造形によるセラミックスの三次元造形方法

①セラミックスの粉と光硬化樹脂を混合



②光を照射し1層ずつ固化して積層



③脱脂・焼成

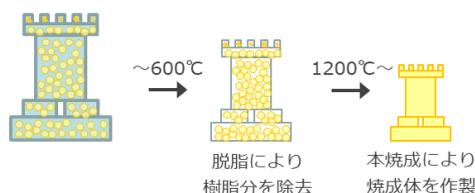


図1 光造形によるセラミックスの三次元造形

3. 結果および考察

①スラリーの作製

①-1. 光硬化樹脂の選定

光造形で使用する光硬化樹脂には、セラミックス粉末を高濃度で分散できかつ低粘度であること、三次元造形後に歪みが小さいこと、脱脂（加熱）中において形状を保持できること等の物性が求められる。

セラミックス粉末をできるだけ多く混合できかつ低粘度であることについては、アクリルモノマーにアルミナを 20vol% 分散させたスラリーの見掛け粘度より評価した。各モノマーの見掛け粘度は表 1 に示すとおりで EOEOEA が最も低い。しかしながら、EOEOEA は三次元造形後の歪みが大きいため、歪みの小さいモノマーとの混合により改善する必要がある。EOEOEA に対し MT-3547 を 40~100mass% 混合し硬化した樹脂の歪みの評価結果は表 2 のとおりで、混合量の増加に伴い、歪みの改善が見られた（評価方法は図 2 のとおり）。図 3 はアルミナ 40vol%、EOEOEA に対し MT-3547 を 0mass%（左）または 20mass%（右）としたスラリーで積層造形したサンプルであるが、セラミックス粉末を分散させた樹脂においても歪みが改善されている様子が分かる。

光硬化樹脂の選定にあたっては、脱脂工程における熱的性質も重要である。積層造形物の 60~80vol% が樹脂であるため、樹脂が熱可塑性の場合、分解・燃焼により樹脂が除去されていく温度で流動性が高いと形状が保持できない。図 4 に熱膨張計を使って脱脂工程中に形状が保持できるかを評価した結果を示す。単官能のモノマー（IBXA）のみを用いた場合、ガラス転移点が 90°C 付近にあり、この温度以上では形状が保持できず、自重により変形してしまう。2 官能のモノマー（PGDA）を加えると樹脂の分解・燃焼が始まる 300°C 付近まで形状が保持できるようになる。3 官能以上のモノマーの場合、熱硬化性を示すが、本研究では熱的性質、セラミックス粉末の混合可能量、歪みの低減の点から EOEOEA（単官能）と MT-3547（3 官能）の組み合わせを最も多く使用した。

表 1 見掛け粘度のずり速度依存性（アルミナ濃度 20vol%、25°C）

モノマー種	見掛け粘度 (mPa・s)		
	5s ⁻¹	90s ⁻¹	1000s ⁻¹
IBXA	26.0	21.1	20.0
THFA	13.1	9.9	9.2
PEA	36.3	30.2	29.6
EOEOEA	12.6	9.2	8.6
TPGDA	42.8	35.0	34.1
MT-3547	101.0	87.9	88.9
TMPTA	190.5	175.6	178.5

表2 樹脂の混合量と歪みの関係

混合量*(mass%)	40	60	80	100
歪み量(mm)	4.5	1.5	0.5	0.0

※EOEOEA に対する MT-3547 の混合量

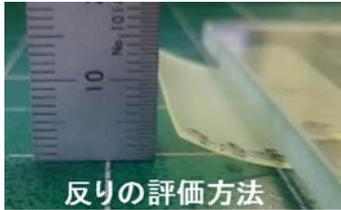


図2 歪みの評価方法

(45×25×0.5mm³の試験体の25mmの1/2の場所にガラスの重りを置き、下面からの高さで歪みを評価)

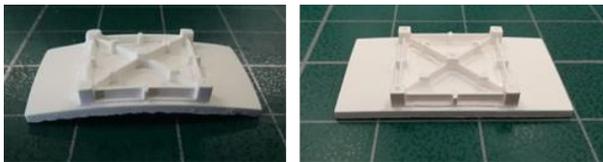


図3 混合樹脂による造形体の歪み改善

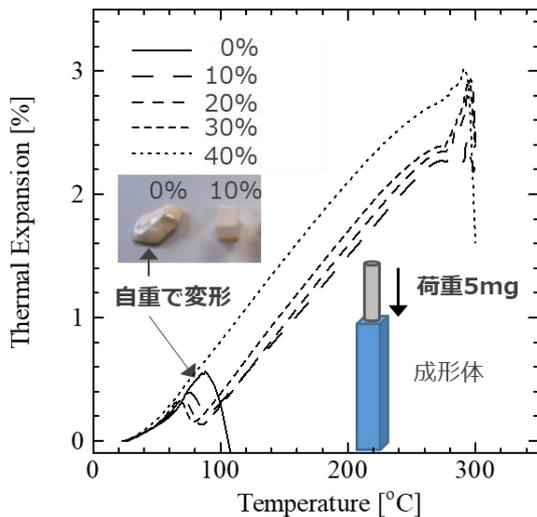


図4 脱脂工程における形状保持の評価方法

①-2. セラミックス粉末の分散

光硬化樹脂にセラミックス粉末を分散させるためには、分散剤が重要で本研究では主に SOLSPERS39000 を使用した。分散剤の添加量は粉末の種類や粒子サイズ等によって変わるので、初めに各粉末についての最適添加量を決定した。決定方法については、図5に示すように分散剤添

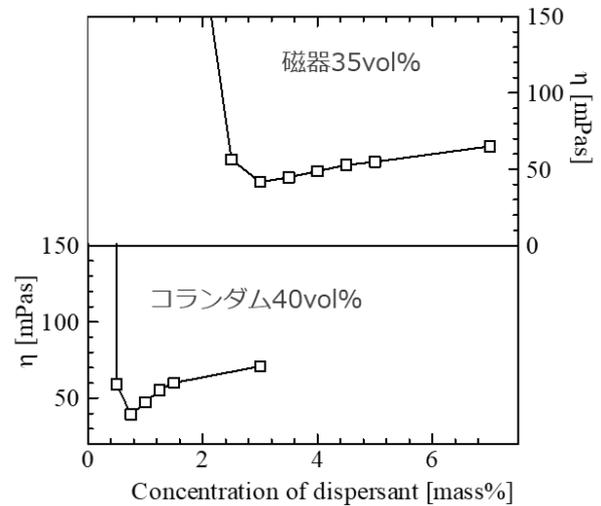


図5 分散剤の最適添加量の決定方法

加量とスラリーの見掛け粘度の相関をプロットし、粘度が極少となった点を最適添加量とした。

分散方法はボールミルを用いているが、研究で用いた粉末の内、分散方法に特に注意が必要な陶磁器および窒化アルミニウムについて下記に記載する。

①-2-1. 陶磁器

一般的な美濃焼は、カオリン鉱物+長石+石英からなる原料を焼成によりムライト-ガラス-石英に変えて陶磁器としている。原料に含まれるカオリン鉱物は SOLSPERS39000 では光硬化樹脂中に高濃度に分散することが難しい。そのため陶磁器を作製する際には、原料を一度加熱してムライト-ガラス-石英にした後、イソプロパノール中で粉砕し、これを光硬化樹脂中に分散させる必要がある。またカオリン鉱物は加熱によりムライトにすれば光硬化樹脂中に分散可能であるため、これを原料に使用することでも陶磁器の作製が可能になると思われる。

①-2-2. 窒化アルミニウム

窒化アルミニウムはボールミルで分散させるのに長時間を要する。図6はボールミルでの混合時間と見掛け粘度の関係を示しているがアルミナと比較して窒化アルミニウムスラリーの見掛け粘度は160時間と長時間のミリングをしても大きく低下し続けていることが分かる。また図7は窒化ア

ルミニウムスラリーの見掛け粘度のずり速度依存性を示しているが、ずり速度が大きくなるに連れて見掛け粘度が増加するダイラタントな性質を示し、この性質はミリング時間が長くなると低下していくことが分かる。この原因を調べるため、図8～図12にミリングを更に長時間にわたって実施した結果を示し、それらの特徴を下記にまとめる。

1. 見掛け粘度はミリング 216 時間以降で一定となっている (図 8)。
2. レーザー回折法により得られた平均粒子径はミリング時間と共に減少し、その傾向は見掛け粘度と類似している (図 9)。
3. レーザー回折法で 2~5 μm に見られる粒度分布の山はミリング時間とともに減少し、それに伴い 0.7 μm の分布が増えている (図 10)。
4. 電子顕微鏡で観察される一次粒子径は約 0.7 μm でミリング時間に依存していない (図 11)。従って、ミリングにより粒子は粉碎されておらず、レーザー回折法で観測された 2~5 μm の分布は凝集粒子である。この凝集粒子はミリングにより徐々に解砕され、ほぼ全てを解砕するには216時間という長時間を要し、その間見掛け粘度は下がり続ける。
5. 上記 4 の結果は見掛け粘度のずり速度依存性からも説明できる (図 12)。凝集粒子が多く残っているミリング 24 時間のスラリーでは、 $0.1\text{s}^{-1} \rightarrow 100\text{s}^{-1}$ とずり速度を上げて測定すると、その間にせん断によって凝集粒子が解砕される。凝集粒子の解砕によって見掛け粘度は低下しているの、続けて $100\text{s}^{-1} \rightarrow 0.1\text{s}^{-1}$ とずり速度を下げながら測定すると、見掛け粘度は初めの値よりも低くなる。一方、ミリング 216 時間のスラリーは凝集粒子がほぼないため、見掛け粘度の低下は観測されない。

このように窒化アルミニウムスラリーはミリング初期には凝集体を形成しているため、見掛け粘度が高く、これが原因でダイラタントな性質を示す。凝集体はミリングにより徐々に解砕され、そ

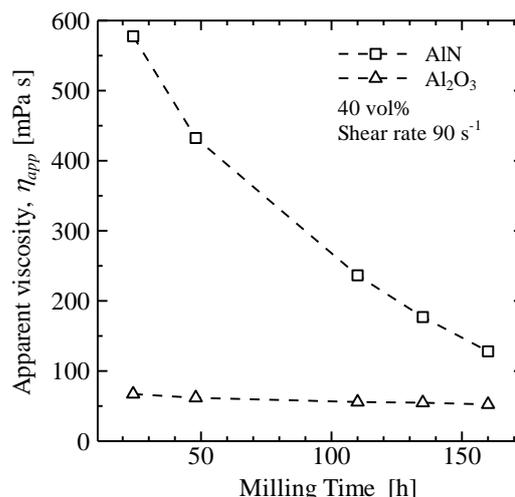


図 6 混合時間と見掛け粘度の関係

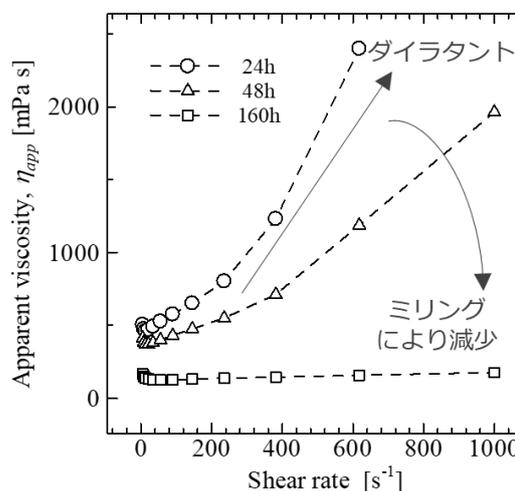


図 7 窒化アルミニウムスラリーの見掛け粘度のずり速度依存性

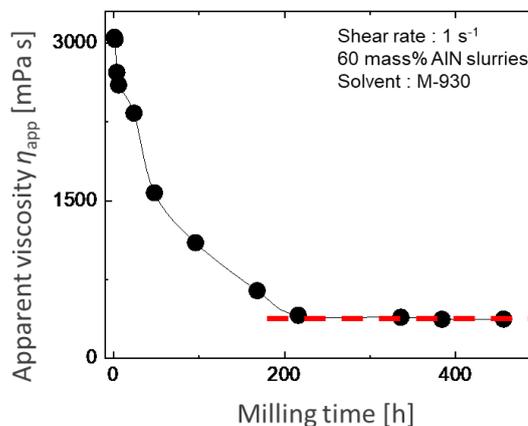


図 8 ミリング時間と見掛け粘度の関係

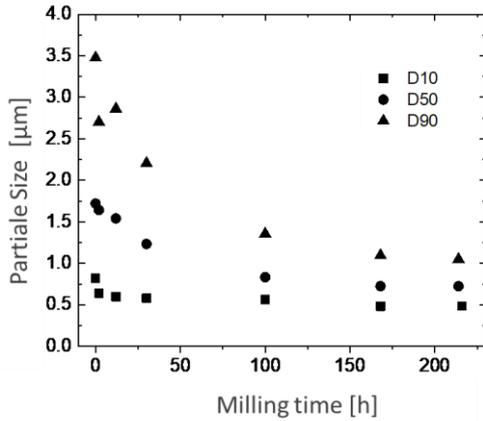


図 9 平均粒子径（レーザー回折）とミリング時間の関係

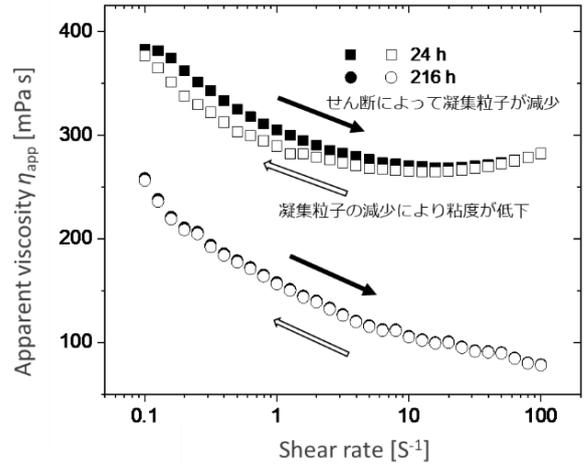


図 1 2 見掛け粘度のずり速度依存性

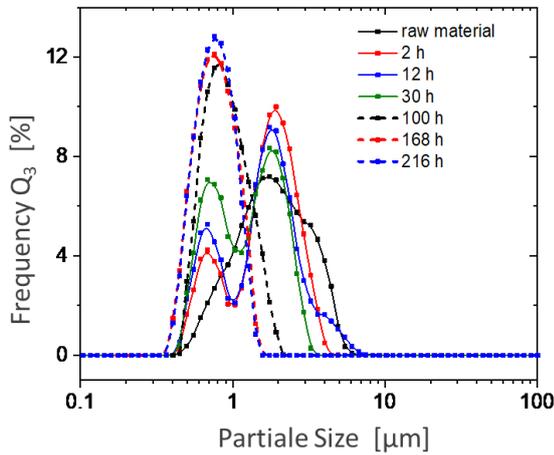


図 1 0 粒度分布（レーザー回折）とミリング時間の関係

れに伴いダイラタントな性質も減少することで、分散・流動性が良好なスラリーを得ることができる。

② 固化技術

②-1. 評価方法

光硬化樹脂はある一定の露光量（臨界露光量 E_c : mJ/cm^2 ）以下では光重合を起こさない。そのため、積層界面における光の透過率を知ることは、積層条件を決めるひとつの指標になる。そこで分光光度計を用いた評価を行った。図 13 は重合開始剤の添加量を 2~10mas% とした時の透過率（フィルム厚さ 0.1mm、セラミックス粉末は含まれない）を示している。重合開始剤の添加量が増えるにつれて、波長 405nm（光造形装置の照射光）の透過率はそれぞれ 43%、21%、9% と減少しており、重合開始剤の寄与が比較的大きいことが分かる。

図 14 に示すように、光造形の際に照射された光は、積層界面に到達するまでに、光硬化樹脂およびセラミック粒子による光の吸収、反射、散乱によって減衰しながら積層界面に到達するが、その関係は式 (1) で表すことができる。

$$\ln\left(\frac{E(z)}{E_0}\right) = -\frac{z}{D_p} + \ln(1-R) \quad \dots (1)$$

ここで、 E_0 (mJ/cm^2) は初め ($z=0$) の露光量、

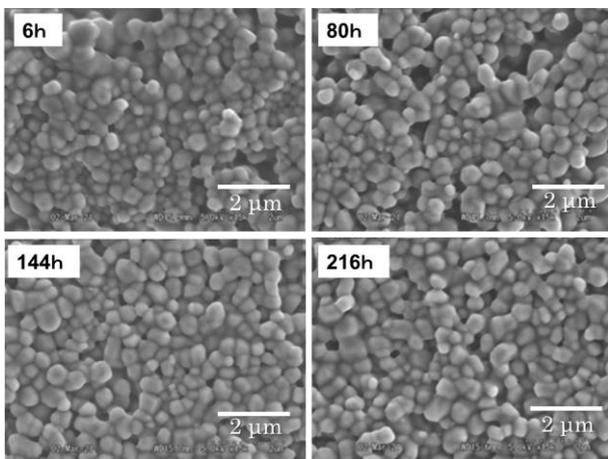


図 1 1 ミリング時間と粒子径

$E(z)$ は深さ z (mm) での露光量、 D_p (mm) は透過深度、 R は反射散乱の寄与である。図 15 は磁器 30vol%、重合開始剤 5mass%で作製したフィルムの透過率-フィルム厚さの関係を示しているが、実測値は式 (1) で表されており、ここで得られた近似直線から透過深度 D_p は 0.14mm、反射散乱の

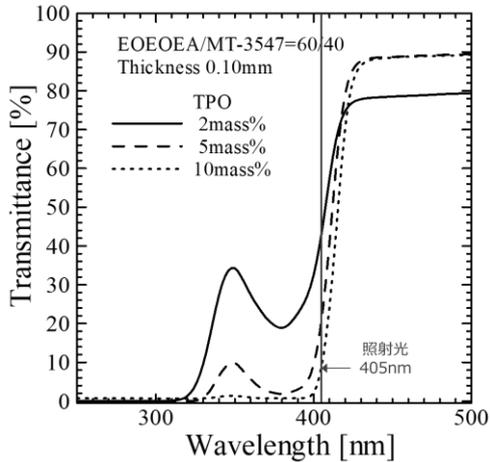


図 13 重合開始剤の添加量が照射光の透過率に与える影響

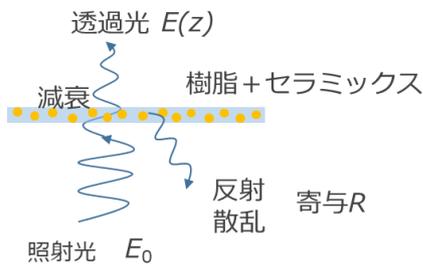


図 14 照射光の減衰、反射、散乱の概略図

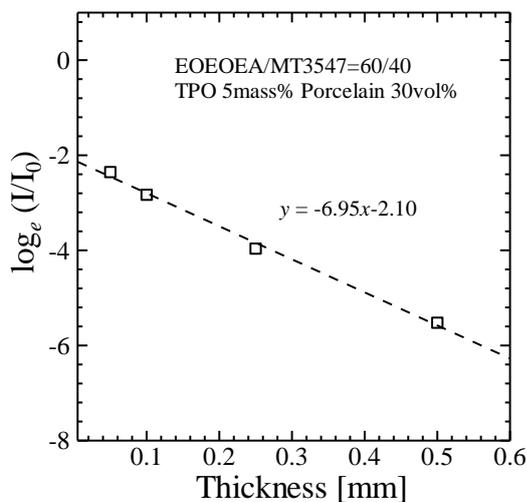


図 15 透過率とフィルム厚さの関係

寄与 R は 0.88 であることが分かった。またこの近似曲線が得られたことで、任意の積層厚での透過率、例えば積層間隔 0.025mm で 10.3%、0.15mm で 4.3%と計算できるため、積層条件(積層間隔や露光量)を決定する際のひとつの指標として活用できると思われる。

②-2. 積層界面における不均一性

本研究では比較的粘度が低いスラリーを用いて光造形を行っているが、積層界面において粒子密度が不均一になっていることを示唆するいくつかの観察結果が得られており、下記にそれらについて記載する。

1. 図 16 (下) はアルミナ(スラリー粉体濃度 40vol%) の脱脂体断面の電子顕微鏡写真である。脱脂体の一部には図 16 に見られる様な積層界面に沿って炭素分が多く残った部分が観測されることがある。これらの結果をもとに造形体の電子顕微鏡写真を詳細に見直してみると積層界面では、図 16 (上) のようにアルミナ粒子の密度が高い部分と樹脂が多い部分に分かれているように見える。
2. 図 17 に磁器焼成体の断面写真を示す。磁器の焼成体には積層界面に沿って 1~3 μ m の空孔が発生している。この空孔の発生の原因として、造形時に積層界面に気泡を含んだ可能性の他に、上述したアルミナの場合と同様に粒子密度が高い部分と樹脂が多い部分に分かれていた可能性も考えられる。この場合、樹脂が多い部分は焼成後に空孔として残り易いため、積層界面に沿って空孔が発生する原因となったと考えられる。
3. 図 18 にジルコニア(8Y)焼成体の断面写真を示す。ジルコニア(8Y)の場合(スラリー粉体濃度 40vol%)、焼成体の一部に積層界面に沿って約 1.5 μ m 幅の密度が高い部分が観測されている。ジルコニアについても、アルミナの場合と同様に積層造形時に粒子密度が高い部分ができていたと仮定すれば、この原因を説明することができる。

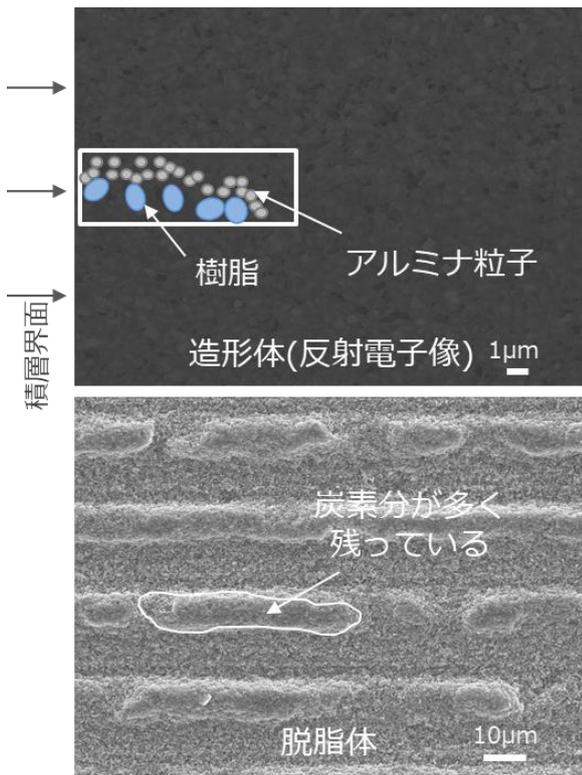


図 16 アルミナ電子顕微鏡写真

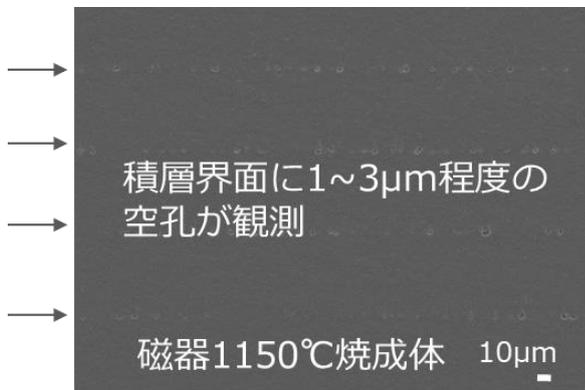


図 17 磁器焼成体の電子顕微鏡写真

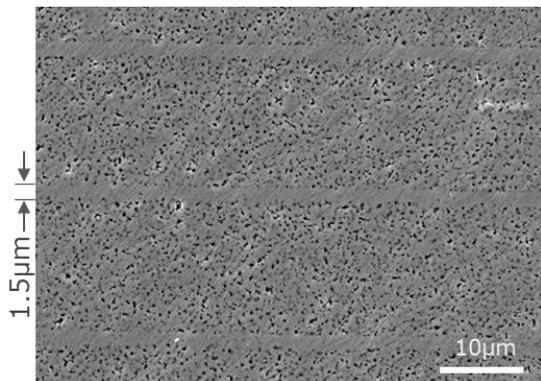


図 18 ジルコニア(8Y)焼成体の電子顕微鏡写真

③脱脂・焼成技術

脱脂は窒素雰囲気下で行うことで、樹脂の除去に伴うクラックの発生を大幅に改善できる。図 19 にアルミナスラリーを固化した試料について、大気雰囲気下または窒素雰囲気下で行った TG-DTA の結果を示す。大気雰囲気下では 200°C 付近に発熱ピークが観測され、重量減少が始まる。目視により試料を観察したところ、この温度域で積層面に沿った亀裂が発生していた。一方、窒素雰囲気下では積層面に沿った亀裂は大幅に改善しており、窒素雰囲気下での脱脂が効果的であることが分かった。

窒素雰囲気下であっても等速で加熱した場合、300°C から 400°C で急激な質量減少が起こっている。脱脂工程において、試料からの樹脂の除去速度を一定にし、発生ガスを均一に逃散させることが迅速かつ良好な脱脂体を得る条件であると考えられる。そこで質量減少を等速 (0.05%/min) に制御した TG 測定²⁷⁾を行った。結果を図 20 に示す。その結果、測定に用いた光硬化樹脂組成において均一な質量減少を実現するためには、①室温~276°C、②276°C~365°C、③365°C~512°C、④512°C 以上の各温度帯で昇温速度を制御すれば良いことが分かった。このプロファイルに従い約 2.5 日の脱脂を行い、その後本焼成を行った。磁器について三次元造形と既存の成形法である鑄込み成形で嵩密度および吸水率を比較したところ、ほぼ同等の値を示す焼成体を得られた (図 21)。図 22 に三次元造形した磁器、アルミナ、ムライト、ジルコ

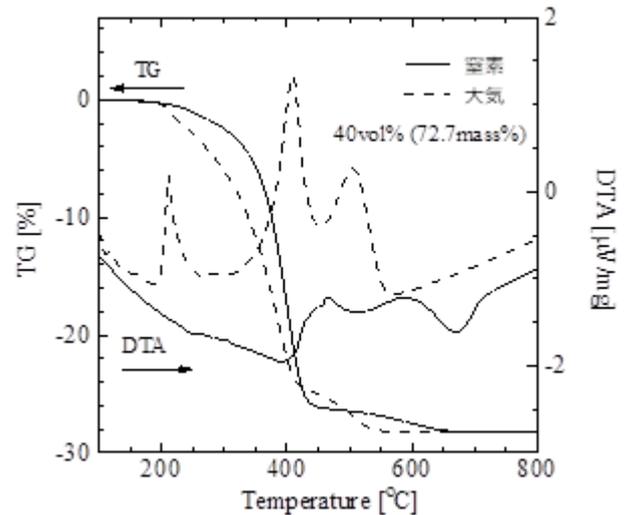


図 19 アルミナスラリー固化体の TG-DTA 曲線

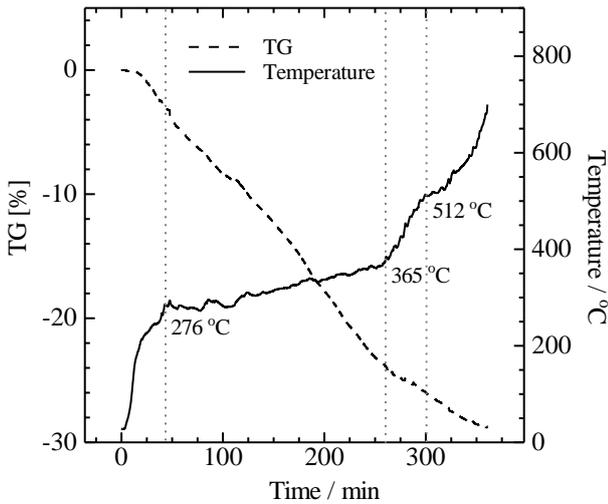


図 20 質量減少を等速制御した TG 測定の結果

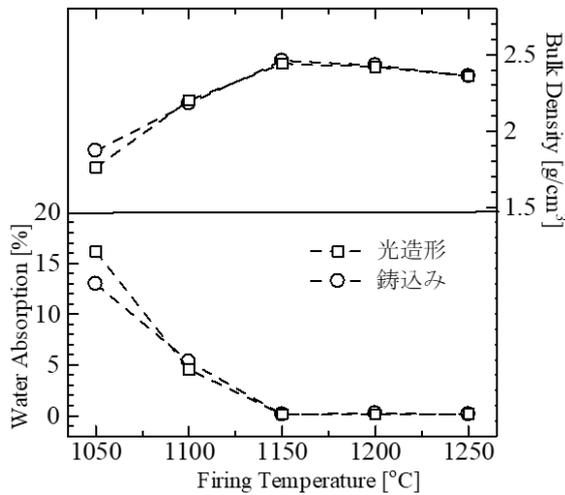


図 21 光造形および鋳込み成形での磁器の物性比較

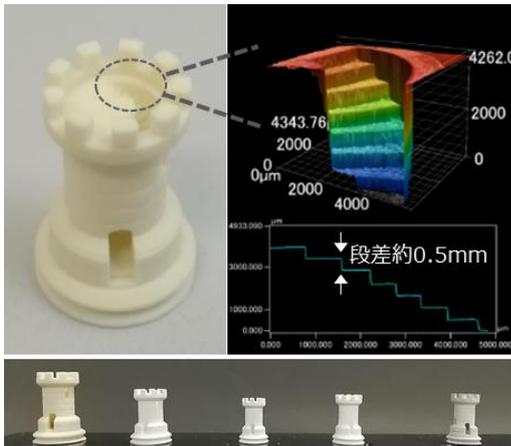


図 22 光造形で三次元造形した焼成体 (上: 内部のらせん階段の形状、下: 磁器、アルミナ、ムライト、ジルコニア、窒化アルミニウム)

表 3 三次元造形で作製した焼成体の物性

	吸水率(%)	嵩密度(g/cm ³)
磁器	0.15	2.44
アルミナ	0.03	3.89
ジルコニア(3Y)	0.6	5.18
ジルコニア(8Y)	0.8	5.08
ムライト	5.7	2.60
窒化アルミニウム	5.4	2.76

ニア、窒化アルミニウムの各焼成体の写真、表 3 に吸水率と密度を載せた。内部にらせん階段があるような形状は既存の成形方法では作製できず、三次元造形の特徴を活かした新たな製品が開発していくことが今後の課題である。

4. まとめ

①スラリーの作製

- 光硬化樹脂の内、EOEOEA が最も低粘度のスラリーを作製できる。EOEOEA は積層造形時の歪みが大きいいため、MT-3547 を混合することで歪みの小さい造形物が作製できる。
- 単官能のアクリルモノマーでは脱脂時の形状保持が難しいが、2 官能、3 官能のモノマーを混合することで形状保持が可能となる。
- 窒化アルミニウムスラリーはミリング初期には凝集体を形成しているため、見掛け粘度が高く、これが原因でダイラタントな性質を示す。凝集体はミリングにより徐々に解砕され、それに伴いダイラタントな性質も減少し、分散・流動性が良好なスラリーが得られる。

②固化技術

- 積層界面での光の透過率について分光光度計を用いた評価を行い、重合開始剤の寄与が比較的大きいことが分かった。また任意の積層厚での透過率を把握することが可能となった。
- 造形体、脱脂体、焼成体の電子顕微鏡観察から、積層界面において粒子密度の高い部分と樹脂が多い部分に分かれていることが示唆された。

③脱脂・焼成技術

- 迅速かつ良好な脱脂体を得るため、質量減少を等速に制御した TG 測定を行い、発生ガス

を均一に逃散させる条件を得た。

- ・ 磁器、アルミナ、ムライト、ジルコニア、窒化アルミニウムについて三次元造形した複雑形状の造形体を作製できた。

【参考文献】

- Michelle L. Griffith and John W. Halloran : “Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**[10], 2601-2608 (1996)
- Weizhao Zhou, Dichen Li and Zhangwei Chen : “The influence of ingredients of silica suspensions and laser exposure on UV curing behavior of aqueous ceramic suspensions in stereolithography”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **52**, 575-582 (2011)
- 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)
- 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)
- J. Deckers, J. Vleugels, J.-P. Kruth : “Additive Manufacturing of Ceramics: A Review”, *J. Ceram. Sci. Tech.*, **05**, 245-260 (2014)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 横田 耕三, 片岡 良孝 : “DLP 式光造形法による 3 次元積層造形 Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ セラミックスの作製”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **56**, 261-266 (2019)
- Guojiao Ding, Rujie He, Keqiang Zhang, Chen Xie, Min Wang, Yazheng Yang and Daining Fang : “Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 7198-7209 (2019)
- Tianqi Zheng, Wei Wang, Jinxing Sun, Jing Liu and Jiaming Bai : “Development and evaluation of Al₂O₃-ZrO₂ composite processed by digital light 3D printing”, *Ceramics International*, **46**, 8682-8688 (2020)
- 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, pp.5-6 (2016)
- 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, pp.6-8 (2017)
- 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, pp.8-12 (2018)
- 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, pp.7-10 (2019)
- 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5報)”
岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.1-5
(2020)
- 25) 立石賢司, 尾畑成造:” セラミックス粒子を
分散させた光硬化樹脂の硬化特性評価” 岐阜
県セラミックス研究所研究報告, pp.1-4 (2021)
- 26) 立石賢司, 尾畑成造:” 光硬化樹脂へのカオ
リン鉱物の分散性” 岐阜県セラミックス研究
所研究報告, pp.8-11 (2022)
- 27) 有井忠:”熱分析法によるセラミックス脱バイ
ンダの最適条件の検討”セラミック
ス,52,No.1,4-8(2018)

タイル製品の外観検査手法の提案 (第3報)

岩田靖三・小稲彩人

Proposal of the Visual Inspection Method for Tile Products (III)

Seizo IWATA and Ayato KOINE

本年度は、昨年度作製した検査デモシステムを改良し、ストロボ撮像を可能にすることで、撮像画像のブレや変形を抑制した。更に、この改良した検査デモシステム上で、実際にタイルを移動させながら撮像した画像を用いて、深層学習モデルの作成を実施した。こうして出来た OK/NG 判定モデルを用いて評価を行い、改良デモシステム上で実際にタイル検査を実施したところ、OK 製品の判定に 87.5%、NG 製品の判定に平均して 88.9%の精度が得られた。

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つは、人の目による外観検査である。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あるが、1人が付きっきりで行うことは困難である。そこ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の様に、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。そうすることで、良品である OK 製品と不良品である NG 製品を自動的に見つけ出すことにより、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。

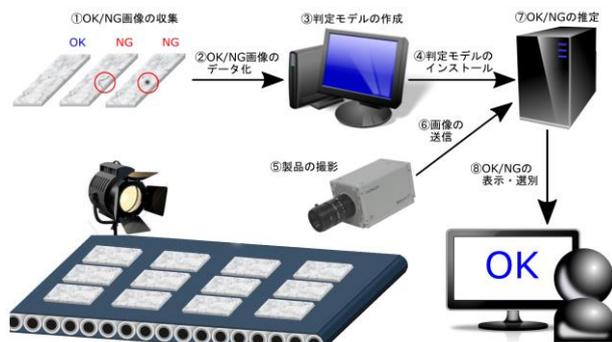


図1 研究概要

2. 実験方法

2-1 システムの開発内容

本年度は、企業現場の作業ラインを想定し昨年度作製した検査デモシステムを改良して、図2に示す様に、ストロボ撮像を可能にした。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。
2. レーザーセンサーがタイルを検出した一定時間後に、ストロボ照明が発光して、それと同時にカメラが自動撮像する。
3. PC に送信された撮像画像に対して、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。

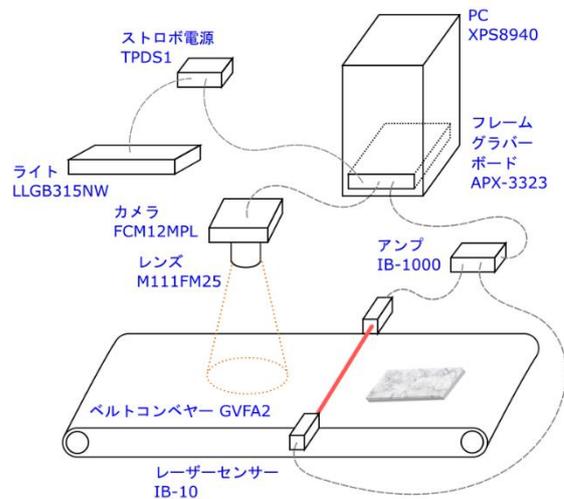


図2 デモシステム概要図

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：撮像画像の歪みを抑制するために、グローバルリセットモードで撮像して、タイル画像を PC に取り込み OK/NG を判定する。
3. 照明部分：撮像画像の判定精度を向上させるために、欠点の陰影が強調するように低位置からストロボ照射する。

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。今年度は、制御部分と照明部分において、カメラ照明スタンドを設計・製作して、ベルトコンベヤーに固定する形式で取り付けた。これにより、カメラと照明が軽い衝撃や振動を加えられた際に定位置からずれることを防止した。その 3 次元設計図を図 3 に示す。なお、撮像モードとして、カメラ固有の機能であり、グローバルシャッター方式と同様の効果が得られる、グローバルリセット

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	ミスミ製 特注組立
	フレームグラブボード	アパールデータ製 APX-3323
	PC	デル製 XPS8940
照明部分	LED バー照明	アイテックシステム製 LLGB315NW-E41
	ストロボ制御電源	アイテックシステム製 TPDP2B-2430NCW
	照明スタンド	ミスミ製 特注組立
	遮光カバー	特注

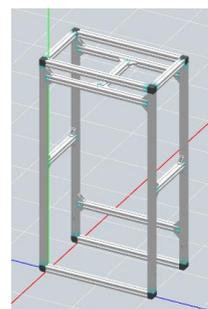


図 3 カメラ照明スタンドの設計図

を採用した。このモードを用いた場合、動いている物体を撮像する時に、ローリングシャッター方式を用いる事で生じた画像のブレや歪みを抑制することができるが、使用に際してストロボ撮像が必要となる。そこで、新たにストロボ照明とストロボ電源を準備して、センサーを通過した際に発生する信号に対し、ストロボ電源にトリガーを送信する電子回路を作製してシステムに組み込んだ。以上を考慮して改良した、検査デモシステムの外観を図 4 に示す。

2-2 実験内容

次に、OK 製品と図 5 に示す 7 種類の欠点を有する NG 製品とを合わせた合計 8 種類のタイル製品を対象にして、深層学習モデルとして CNN を用いた画像識別を実施した。ここで、深層学習を実施するためには、通常、学習用画像・判定用画像が一定の画像サイズ以下である必要があるが、欠点を識別できる大きさを保持する解像度でタイ



図 4 検査デモシステムの外観
(上：遮光カバー無、下：遮光カバー有)



ボロ 異物 切れ 薬玉 ピンホール 整列不良 鉄粉

図5 欠点の種類

ル1枚を撮像すると、要求される画像サイズより大きくなってしまいます。そこで、タイル1枚単位ずつを撮像した各 NG タイル画像から欠点箇所を含めるように位置をずらしながら 256×256 のサイズに切り出した画像を NG の学習用画像とした。更に、タイル1枚単位ずつを撮像した各 NG タイル画像から欠点箇所を含めない部分を 256×256 のサイズに切り出した画像と、タイル1枚単位ずつを撮像した各 OK タイル画像からランダムに 256×256 のサイズに切り出した画像とを合わせて OK の学習用画像とした。深層学習は学習用画像を演算する層を何層も積み重ねて構成するが、その層の構成方法であるアーキテクチャの中で、本稿では比較的精度が良好であり広く採用されている VGG16、VGG19、ResNet50 を用いた。更に、各アーキテクチャの初期段階において、データセットである ImageNet での学習済み重み付け有り無しの場合を用いて分類実験を実施した。実施時には、タイル1枚単位での良否を判定するために、タイル1枚毎の画像を 256×256 の画像サイズに分割して切り出した後、先程の分類実験で得られた ImageNet での学習済み重み付け有りによる VGG19 を用いた学習モデルによって判定した。その際に、隣り合う各分割画像の端部が重なるように分割して切り出し、判定画像として使用した。

3. 結果と考察

各アーキテクチャに対する分類実験の学習曲線において、学習済み重み付け無しの場合を図6に示す。更に ImageNet での学習済み重み付け有りの場合を図7に示す。また、各アーキテクチャに対する分類実験結果を表2に示す。学習済み重み付けがない場合、VGG16 と VGG19 は良好な曲線を描いているが、ResNet50 は不安定な曲線を描いており、学習が滑らかに行われていないことが分かる。しかし、ImageNet によって学習済み重み付けが有る場合には、どのモデルも滑らかに学習が進んでいることが分かる。また、図6と図7を比較すると、予め ImageNet によって学習済み重み付け

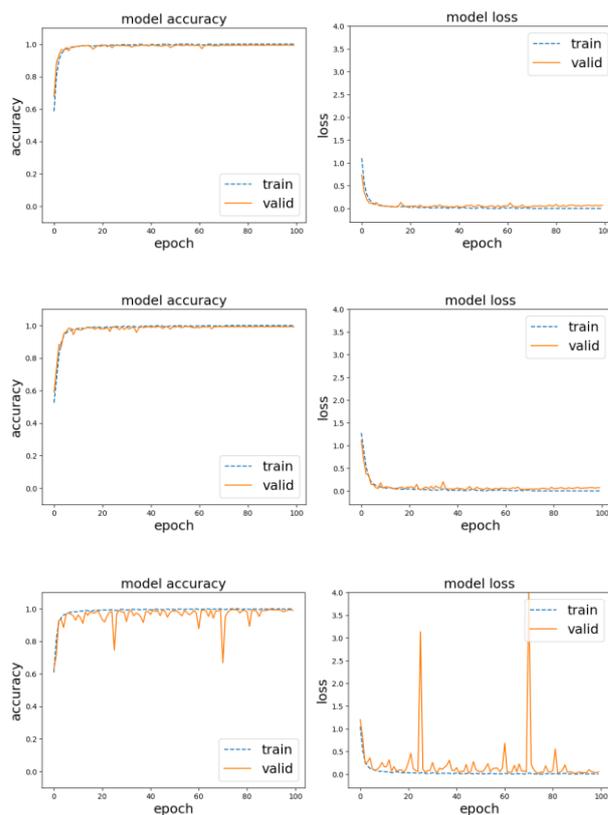


図6 学習済み重み付けが無い場合の各アーキテクチャに対する学習曲線 (上から VGG16、VGG19、ResNet50)

が有る場合の方が、全体的に学習の早い段階で収束しており、学習速度が速いことが分かる。更に表2の結果から、OK の正答率と NG の分類も含めた全体の正答率が共に最も高かったのは、ImageNet によって学習済み重み付けの有る VGG19 のアーキテクチャを使用した場合であった。そこで、本稿においては、タイル1枚単位での良否を判定するために使用する今後の学習モデルとして、ImageNet によって学習済み重み付けをした VGG19 アーキテクチャを用いた学習で得られたモデルを採用することにした。

こうして作成した学習モデルを OK/NG 判定モデルとして、改良した検査デモシステム上で実際にタイル検査を実施して得られたタイル製品の判定結果を表3に示す。但し、NG 製品に対してはどれかの NG に分類された場合に正答とした。表3から、OK 製品の判定に 87.5%、NG 製品の判定には最小で 83%、最大で 100%、平均して 88.9% の精度が得られている。

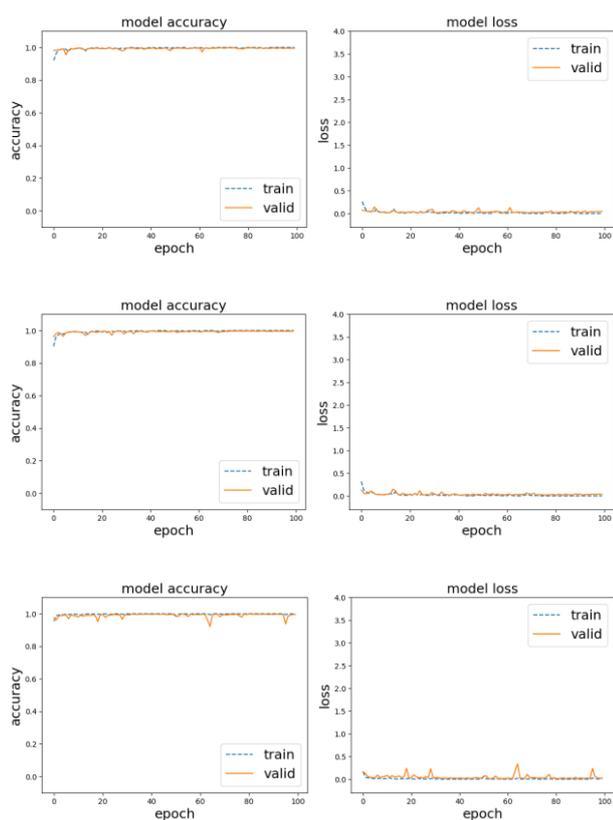


図7 学習済み重み付けが有る場合の各アーキテクチャに対する学習曲線 (上から VGG16、VGG19、ResNet50)

4. まとめ

本研究では、昨年度に作製した、作業ラインを想定した検査デモシステムを改良した。更に、この改良した検査デモシステム上で、実際にタイルを移動させながら撮像した画像を用いて、深層学習モデルを作成した。こうして出来た OK/NG 判定モデルを用いて分類実験を行い、改良デモシステム上で実際にタイル判定検査を実施したところ、OK 製品の判定に 87.5%、NG 製品の判定に平均して 88.9%の精度が得られた。今後は、NG の分類も含めた精度を上げる方法を検討していきたい。

表2 各アーキテクチャに対する分類実験結果

アーキテクチャ		OK の正答率	全体の正答率
学習済み重み付け無し	VGG16	0.95	0.77
	VGG19	0.94	0.81
	ResNet50	0.96	0.79
学習済み重み付け有り	VGG16	0.97	0.78
	VGG19	0.97	0.81
	ResNet50	0.96	0.75

表3 タイル1枚単位での判定結果

タイルの種類		正答数	誤答数	正答率
OK		7	1	0.88
NG	ボロ	2	0	1.00
	異物	5	1	0.83
	切れ	5	1	0.83
	薬玉	7	1	0.88
	ピンホール	5	1	0.83
	整列不良	2	0	1.00
	鉄粉	6	0	1.00

【謝辞】

本研究において、タイルをご提供くださいました(株)谷口製陶所に謝意を表します。

【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)
- 3) 岩田靖三ら、岐阜県セラミックス研究所報告、pp.12-14 (2022)

超音波処理によるカオリナイト粒子の微細化

齋藤祥平・立石賢司・尾畑成造

Refinement of kaolinite particles by ultrasonic treatment

Shohei SAITO, Kenji TATEISHI and Seizo OBATA

カオリナイトは陶磁器をはじめとした様々な材料の原料として用いられている。カオリナイトを利用する際には粒子サイズが重要であり、粒子サイズが吸着性能やぬれ性など様々な物性に影響する。本研究では、カオリナイト粒子を微細化することを目的として、分散媒と混合したカオリナイトに超音波処理を施し、その粒子の状態を観察した。カオリナイトは板状結晶が複数積み重なった粒子であるが、超音波処理により積み重なった粒子が剥離している状態が観察された。また、カオリナイトに対してセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) をインターカレーションした化合物 (カオリナイト-CTAC) を作製し、超音波処理を施したところ板状結晶が剥離するとともに薄くなるような状態が観察された。

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¹⁾。カオリナイトをこれらの用途へ利用する際には、粒子の大きさが吸着性能やぬれ性、ひいては種々の溶媒への分散性など様々な機能や物性に影響する²⁾。粒子サイズを制御する技術としては、粒子成長をボトムアップ的に促進させる方法や乾式処理によりトップダウン的に解砕・粉砕する手法など様々あり、その用途や目的によって使い分けられている³⁾。

本研究では、カオリナイト粒子を微細化する方法として超音波処理に着目し、超音波処理によるカオリナイト粒子の変化を調査した。また、カオリナイトのような層状結晶化合物は、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る。カオリナイトに対してセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) をインターカレーションした化合物を作製し、その超音波処理によるカオリナイト粒子の変化も観察した。

2. 実験方法

カオリナイトは Sigma-Aldrich 製 (natural, 含有量 $\leq 100\%$)、ジメチルスルホキシド (DMSO) は富士フィルム和光純薬株式会社製 ($\geq 99.0\%$)、メタノールは富士フィルム和光純薬株式会社製 ($\geq 99.8\%$)、セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) は富士フィルム和光純薬株式会社製 ($\geq 95.0\%$) をそれぞれ利用し、以下の実験方法にて超音波処理およびインターカレーション反応を行った。

2-1 超音波処理

テフロンビーカーにカオリナイト 0.5 g、蒸留水 200 mL を加え、超音波分散器 (株式会社エスエムテ、UH-600S) にて 360 W、8kHz の条件で超音波処理を行った。超音波照射時間は 30 分および 1 時間とし、それぞれの時間での粒子の状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

2-2 カオリナイト-CTAC の作製と超音波処理

既報を参考に、カオリナイト-CTAC を作製した^{4), 5), 6)}。まず、カオリナイトに DMSO をインターカレーションさせたカオリナイト-DMSO を作製した。

また、カオリナイト-DMSO を用いてメタノールをインターカレーションしたカオリナイト-MeOH を作製した。このカオリナイト-MeOH を 1mol/L の CTAC-メタノール溶液中で室温にて 3 日間マグネチックスターラーで攪拌した。その溶液を回収し、エタノール洗浄および遠心分離を 6 回繰り返した後に得られた粉体を 80°C で 24 時間乾燥することでカオリナイト-CTAC を作製した。また、テフロンビーカーにカオリナイト-CTAC 0.1 g、アセトン 100 mL を加え、360 W、8kHz、30 分の条件で超音波分散器にて超音波処理を行い、粒子の状態を SEM にて観察した。

3. 結果および考察

3-1 超音波処理

超音波処理前後の SEM 像を図 1 に示す (a) 超音波処理前、(b) 30 分間超音波処理、(c) 1 時間超音波処理)。超音波処理前のサンプルは、板状結晶が複数積み重なった粒子として観察された (図 1 (a))。30 分間超音波処理を施したサンプルについては、積み重なった板状結晶が剥離したような粒子として観察された (図 1 (b))。1 時間超音波処理を施したサンプルについては、板状粒子の剥離した状態は 30 分間の場合とほとんど変わらないが、

板状結晶が欠けたような細かい球状の粒子が観察された (図 1 (c))。超音波処理は超音波照射によりキャビテーションを引き起こし、粒子の分散や破碎を促進する手法である⁷⁾。超音波照射時間と粒子の破碎の関連や相関性については現状では分からない点が多いが、超音波処理を長時間することで欠けた板状結晶が観察されたのは、超音波処理により過度なエネルギーが加わったことに起因すると考えられる。

3-2 カオリナイト-CTAC の作製と超音波処理

カオリナイト-CTAC の SEM 像を図 2 (a) に示す。カオリナイト-CTAC は元のカオリナイトに比べて粒子を構成する板状結晶の厚さが薄くなったような SEM 像が得られた。これは、炭素 16 個分の長い直鎖アルキルを持つ CTAC が層間にインターカレーションし、層同士が引き合う力 (層電荷による相互作用や水素結合力) が緩和されたことにより、層の剥離が進行したためであると考えられる。また、カオリナイト-CTAC とアセトンを混合し、30 分間超音波処理を施したサンプルについては、板状結晶の更なる剥離が観察された (図 2 (b))。

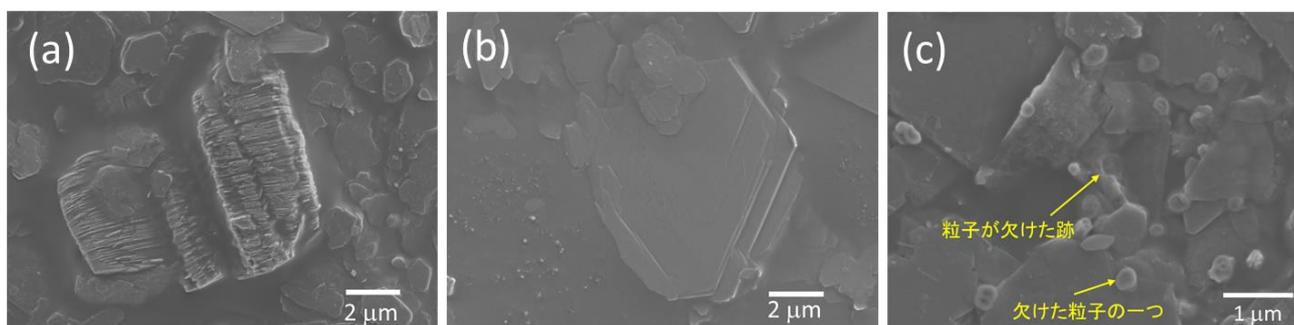


図 1 カオリナイトの SEM 像 ((a) 超音波処理前、(b) 30 分間超音波処理、(c) 1 時間超音波処理)

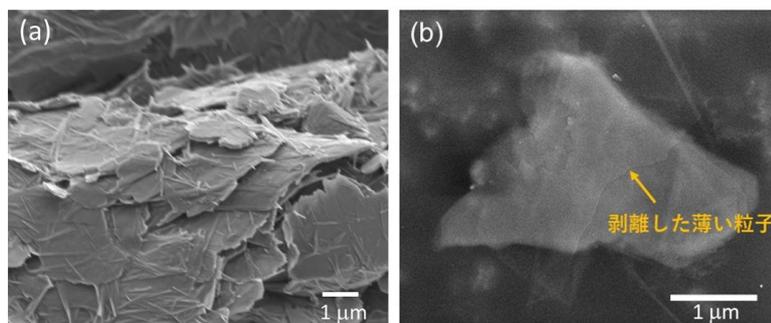


図 2 カオリナイト-CTAC の SEM 像 ((a) 超音波処理前、(b) 30 分間超音波処理)

4. まとめ

カオリナイトの積み重なった板状結晶は超音波処理によって剥離したような粒子として観察された。カオリナイトに対してセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) をインターカレーションした化合物 (カオリナイト-CTAC) については、超音波処理を施さなくても板状結晶の厚さが薄くなった粒子が観察された。また、カオリナイト-CTAC については超音波処理を施すことで、板状結晶の更なる剥離が観察された。

【謝辞】

本研究成果の一部は、越山科学技術振興財団の令和3年度研究助成により行いました。

【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) 北原文雄、分散・凝集の解明と応用技術、株式会社テクノシステム (1992).
- 3) 角田光雄、ナノ粒子分散系の基礎と応用、株式会社シーエムシー出版 (2011)
- 4) H. Qu, S. He, and H. Su, *Scientific Reports*, **9**, 8351 (2019).
- 5) É. Makó, A. Kovács, Z. Ható, T. Kristóf,; *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 626 (2015).
- 6) X. Zuo, D. Wang, S. Zhang, Q. Liu, and H. Yang, *Minerals*, **7**, 249 (2017).
- 7) 粉体工学会編、粉体工学叢書, 第4巻 液相中の粒子分散・凝集と分離操作、日刊工業新聞社 (2010).

新ニーズを創出するための太白焼の考察 (第3報)

小稲彩人

Consideration of Taihakuyaki to create new needs (III)

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、また、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、消費者は素材感や色合いなど風情を製品にもとめる傾向がある事が推察できる。本研究は風情のあ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、今年度は太白焼に近い釉薬の開発と、それを活かした試作提案を行った。

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られている。土の風合い(素材感)を活かしたり、親しみやすい模様にするなど、特徴のある器へのニーズが高まっている。昨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通り、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には、商品に「特徴」を付加する事は不可欠といえる。

美濃焼には多種多様な器があるが、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年に、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い。そのパンフレット内に太白焼の説明があり、「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。当所に太白焼の陶片が多数收藏されていたことから、太白焼の分析を行い、太白焼の風情を目指した釉薬を開発し、試作提案を行う事とした。当所に收藏している太白焼の湯飲みを図1に示す。



図1 太白焼湯のみ

2. 太白焼の魅力、釉薬の開発

太白焼の釉薬を剥離し、素地を分析したことによって太白焼の魅力は素地に描かれた呉須が釉薬内の気泡によって境界の呉須が滲んだように見えることから柔らかな印象となり、太白焼の趣となっている事がわかった¹⁾。

今回の開発には当所が保有する釉薬カラーライブラリーから、気泡を有す釉薬を参考に、原料の一部を未活用原料の青サバを用いる事で環境にも配慮した試作を行った。青サバの特徴を生かし、付加価値を感じさせる釉薬開発を行うために、青サバの分析を行った結果、約2%の Fe_2O_3 を含む事が分かった²⁾。

これまでの実験結果から太白焼釉の開発条件を、1) 釉薬中に気泡を含んでいる事、2) 下絵が滲んだように見える事とした。

3. 釉薬カラーライブラリーの活用

当所には約15万点の釉薬テストピースが保存されている。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より譲り受けた。その15万点の中より、気泡を多く含み下絵の呉須が滲みそうな釉薬を探し参考とした。参考としたテストピース台紙を図2に示す。その台紙に記載されているゼーゲル式を基に釉薬テストを行った。そのゼーゲル式を表1に示す。

更に、この釉に青サバを添加する試験を行った。その結果青サバを10%添加する事によって釉の青味と雰囲気が太白焼に近くなった。江戸時代太白焼の拡大画像を図3、セラ研太白焼に10%青サバ添加した画像を図4に示す。

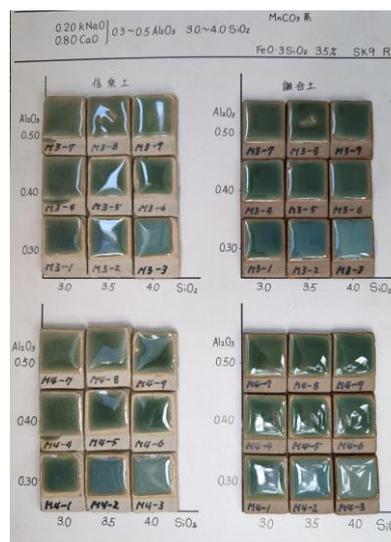


図2 参考とした台紙

4. 製品コンセプトと試作

今回は青サバ10%を添加した釉薬を用いて試作を行った。

試作1 「苔テラリウムの器」

新型コロナウイルス感染症拡大防止の観点から巣ごもり需要で家庭内において使用する雑貨が売れており、花を家庭内で飾る事が増えたことなどから、家庭で楽しめる「苔」をコンセプトとして、苔が栽培できる「苔テラリウムの器」を試作した。装飾には太白焼の特徴である染付を施した。

素地には並素地70%に青サバを30%加えたもの、釉薬には青サバ10%を外割添加で用いた。焼成温度は1250℃で還元焼成。その結果、太白焼に近い気泡と青味とゴマ模様を有し、太白焼の雰囲気を再現する事ができた。苔テラリウム試作を図5に、試作染付部の拡大画像を図6に示す。

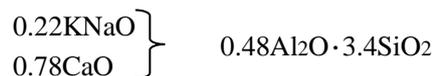
試作2 「雫タイル」

太白焼の釉の特徴を活かしたタイルの試作を行った。太白焼の特徴である「泡」や「滲む」から、水を連想し、水をコンセプトとした「雫タイル」を試作した。

「雫タイル」は外壁が前提で、雨が止んだ時に、雫をあえて作り、それを鑑賞してもらえらる事をコンセプトとした。呉須でグラデーションを付け、基本の形状も雫を連想しやすいよう菱形とし、タイル本体で雫が出来るよう2層に分け、タイルの上層を下層より上げて成形した。雫タイル全体図7、雫タイルを図8に示す。

使用した粘土は並素地100%、太白焼の釉薬を用

表1 開発した釉薬のゼーゲル式



いた。焼成温度は1250℃、酸化焼成とした。

5. 太白焼の釉薬再現についての考察

新型コロナウイルスも5類へと移行したことから訪日外国人が急増している。日本文化に興味がある外国人は一定数おり、今後も増加すると予想される。岐阜県も県産品プロモーションに注力しており、岐阜県内の多様な陶磁器製品も、より特長の強い製品とすることでニーズが高まる事が予想される。今回、江戸時代に作られた太白焼に焦点を当て開発を行ったが、古い陶磁器の魅力を探り出し、現代生活に合った製品にアレンジして製品開発を行う事も、今後の美濃焼活性化への一手である。

今回行った試作は令和5年2月18日～5月7日まで多治見市モザイクタイルミュージアムで開催した、「タイルのまちをあるいてみたStudio record展」に出品した。雫タイルに関して、新聞複数社に新しいタイルの提案として掲載された。

7. まとめ

太白焼の雰囲気をもち新規製品試作を行った。

- 1) 呉須絵の柔らかな表現は釉薬中の気泡が影響している。

- 2) 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。
- 3) 青サバに含まれる成分を有効活用した製品開発が可能である。

【参考文献】

- 1) 小稲彩人：”新ニーズを創出するための大白焼の考察” 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.27-29 (2021)
- 2) 小稲彩人：”新ニーズを創出するための大白焼の考察” 岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp.15-17 (2022)



図3 太白焼拡大

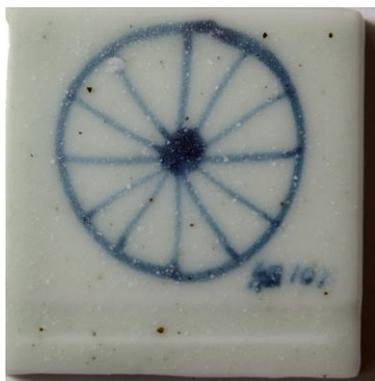


図4 青サバ10%添加



図5 苔テラリウム試作



図6 試作染付部の拡大



図7 雫タイル全体



図8 雫タイル

陶磁器製造における異物検査システムの開発 (第1報)

足立良富・加藤弘二

Development of Contamination Inspection System in Pottery Production (I)

Yoshitomi ADACHI and Koji KATO

陶磁器製造において、不良原因の一つである異物の混入に着目し、これを本焼成前に削減および検出することで不良率を低減する方法を検討した。本年度は、異物として混入・付着が想定される金属片を用いて、不良発生を再現した。鉄やアルミニウムなど 10 種類の金属およびその合金を微小片に加工し、テストピースに固定した後、施釉、焼成した異物ライブラリーを作製した。その結果、多くの試料で発色が見られ、不良原因となりうるものが明らかになった。

1. 緒言

陶磁器・タイル業界では、製造工程のマニュアル化や機械化などにより、高効率の生産を可能としている。しかし、陶磁器製造は天然原料を使用し、比較的開放的な生産環境で、多数の製造工程を経るため、一定量の不良品の発生は避けられない。不良品検査は、本焼成後に、熟練した従業員の目視観察により行われており、人に頼らざるを得ないのが現状である。また、本焼成は 1200~1300°C まで加熱するため工程中で最も消費エネルギーが大きく、製造コストも多大となる。この本焼成前に不良品を除去することができれば、人員コストと製造コストの低減に繋がるため、有効な対策が求められている。

陶磁器・タイル製品の不良率を削減することは、製造コストや使用エネルギーの低減、廃棄物の排出削減など、様々な利点がある。本研究では、不良原因の一つである異物の混入に着目し、これを事前に削減および検出することで不良率を低減する方法を検討する。

異物由来の不良に対して、原料や工程の見直しにより回避できるものもあるが、偶発的な異物の混入・付着等には対応が難しい。異物による不良は、製品表面に黒点等の着色として現れることが多く、「鉄粉」と総称される。多くは金属粒子由来の発色が原因であるが、透明釉では内部の異物由来の着色も視認できてしまうため、異物は必ずしも製品表面にあるわけではな

い。表面にあったとしても焼成前の半製品は有色であるため、目視で検査することは困難である。また、その原因も、坏土・釉薬にあったものか、製造時の混入なのか、特定するのは困難である。異物由来の不良を削減するには、発生原因の調査・対策と、有効な検出方法を検討する必要がある。

本年度は、異物として混入・付着が想定される金属片を用いて、不良発生を再現した異物ライブラリーを作製した。

2. 実験方法

異物として混入・付着が想定される純金属および合金を 10 種選抜した。原料や製品の製造現場で多く利用される鉄系金属から、純鉄および酸化鉄(III)、SUS304、SUS410 を用いた。また、工業資材として多く用いられる金属として、銅、真鍮、リン青銅、純アルミ、アルミニウム・マグネシウム合金、チタンを候補として採用した。酸化鉄(III)を除く各金属は、0.1mm 厚板より一辺約 0.5mm および約 1.5mm の金属片を切り出し、異物モデルとした。

テストピースの素焼き素地は、市販の白素地 C (並素地) を用いて作製した。この表面に深さ約 0.5mm、底面を平坦にした窪みを掘り、微量の PVC 糊にて各金属片を固定した (図 1)。酸化鉄(III)のみ粉体のため、金属片とおおよそ同量を精密ピンセットで摘み入れた。

釉薬は、石灰系透明釉の 3 号釉を用いた。金

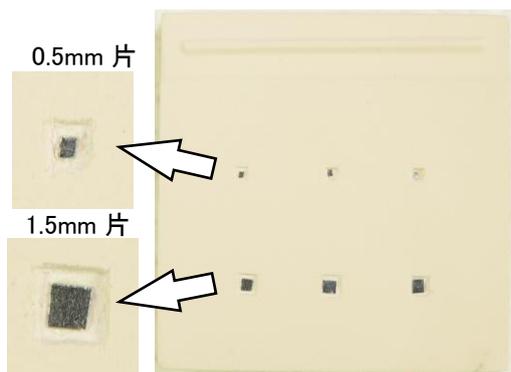


図1 金属片を固定したテストピース

属片を固定した素焼き素地の窪みに、マイクロピペットで釉薬を滴下し、素焼き素地の表面と同程度まで釉薬で埋め戻した後、施釉した。焼成は、1250℃の酸化焼成と、1300℃の還元焼成を行った。

3. 結果および考察

焼成後のテストピースを観察し、金属異物の発色や釉への影響を、対照(図2)と比較した。

鉄系金属は、原料や製品の加工装置等に最もよく利用され、また原料そのものにも含まれ、異物混入の原因となる可能性が高い。本試験では純鉄、および錆を想定した酸化鉄(III)、非磁性ステンレス SUS304、磁性ステンレス SUS430 を用いた。

純鉄および酸化鉄(III)は、酸化焼成により顕著に黒色化した。還元焼成では鉄が溶けやすくなるため、周辺の釉にまで茶色く広がる様子が見られた(図3,4)。ステンレスも焼成により黒色化した。純鉄や酸化鉄(III)に比べ、酸化焼成では金属感が残り、還元焼成に見られた釉への広がりも少なかった(図5,6)。この傾向は、SUS430よりSUS304が強かった。鉄系金属は黒く発色しやすく、加工装置等として接することも多いため、製品不良の原因となる可能性が高いことが改めてわかった。



図2 対照の焼成テストピース

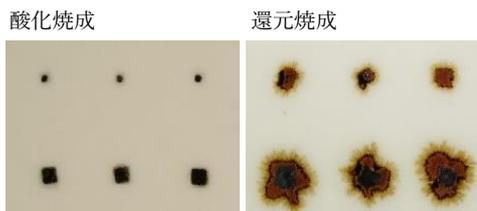


図3 純鉄の焼成テストピース

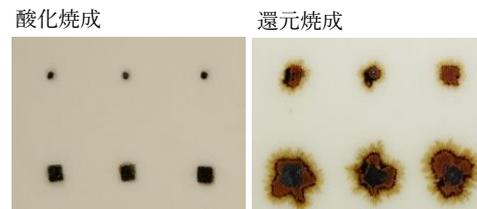


図4 酸化鉄(III)の焼成テストピース

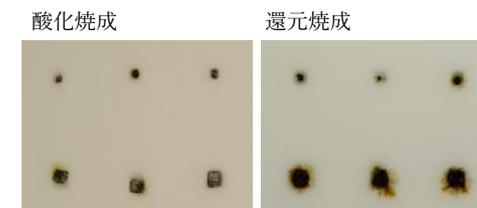


図5 SUS304の焼成テストピース

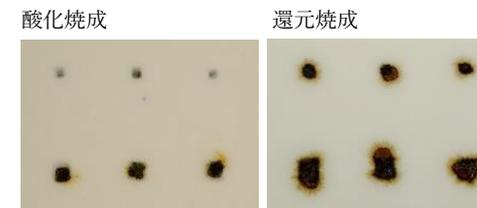


図6 SUS430の焼成テストピース

銅系金属は、特性や加工のしやすさから工業的また日常的に接する機会が多く、異物となりうると考えられる。銅は導電性、熱伝導等、優れた特性を持つ金属として、工業製品や建材など幅広く利用される。また真鍮も同様に機械器具や日用品に多く用いられている。リン青銅は強度が高く、ばね性や導電性に優れるなど工業用素材として様々な部品に利用されている。

試験の結果、純銅およびリン青銅は、酸化焼成により濃緑の発色と釉への広がりが見られた。これは織部に代表される銅釉の特徴色である。また還元焼成でも、辰砂釉までは及ばないが、赤みがかかった緑色の広がりが見られた(図7,8)。一方、真鍮では、発色がなく、無変色の球状金属が観察される箇所が、複数あった(図9)。真鍮の融点は、およそ900℃台であり、リン青銅と同程度、銅に比べると100℃以上低い。

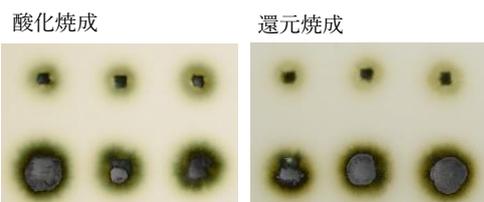


図7 銅の焼成テストピース

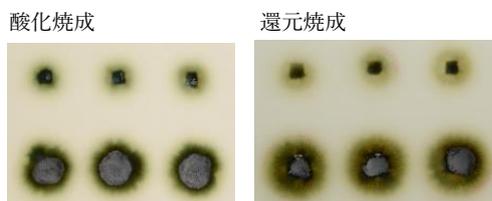


図8 リン青銅の焼成テストピース

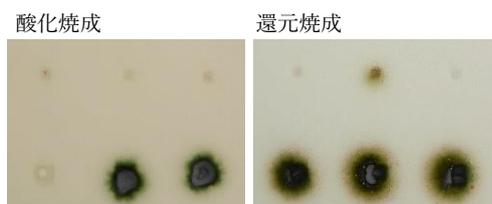


図9 真鋅の焼成テストピース

しかし、今回の結果では溶融が不完全で、溶け広がることなく固化した様相を示した。

銅系金属による発色部分は、釉が大きく窪んでおり、これに真鋅の未発色の例を踏まえると、発色の原因は溶融した金属成分が、気層と接することと推察される。今回、真鋅で発色しない箇所が多数見られたが、他の銅系金属でも気層に接しなければ同様に発色しないと考えられる。一方、表層にあれば微小片でも強く発色する可能性がある。

チタンは、難加工から利用は限られていたが、強度や軽さ、耐食性など工業素材として優れることから、近年活用が進んでいる金属である。

チタンの微小片を酸化焼成した結果、金属色から象牙色に変化した。不良と判別されるような目立った発色は無かった。しかし還元焼成では、発色は無いものの釉の発泡が見られ、製品表面の平滑性を棄損する可能性が示唆された



図10 チタンの焼成テストピース

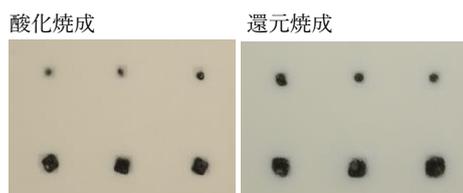


図11 アルミニウムの焼成テストピース

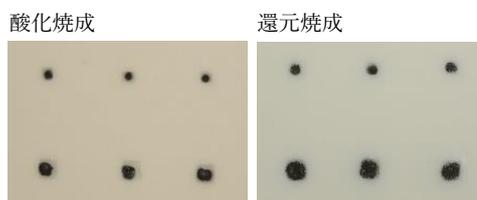


図12 アルミ・マグネシウム合金の焼成テストピース

(図10)。

アルミニウムは加工性が良く、耐食性があり、また軽量であるため、工業製品から日用品まで幅広く利用されている。アルミ・マグネシウム合金は、軽量・加工性を活かしつつ高い強度を持つため、タンクなどの構造材としても利用されている。

アルミニウムおよびアルミ・マグネシウム合金の酸化焼成の結果、強く黒色化した。また、元の金属片よりサイズが大きくなっており、溶融により平たく広がったと推測される。これは、還元焼成でより顕著に表れていた(図11,12)。

4. まとめ

本研究では、陶磁器製造において不良の原因となる異物の混入に着目し、不良率低減の一助として、混入・付着が想定される金属の微小片を用いた不良再現試験を行った。

10種類の金属および合金を用いて、酸化焼成と還元焼成を行った結果、すでに知られていた鉄系金属以外でも、多くの素材で発色が見られた。また、発色はしないが、釉面の平滑性を棄損する場合があることも明らかになった。

本試験で得られた情報は、異物ライブラリーとして、不良原因の診断や対策に活用する予定である。

【謝辞】

本研究成果の一部は、越山科学技術振興財団の令和4年度研究助成により行いました。

岐阜県セラミックス研究所研究報告

2 0 2 3

発行日 令和 5 年 1 1 月 6 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 有限会社 大六印刷