

ISSN 1882-0050 (Print)
ISSN 2759-7962 (Online)

岐阜県セラミックス研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE
2024

岐阜県セラミックス研究所

目 次

1. 静電吸着法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛多孔体の作製	・・・ 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4報)	・・・ 5
3. CAEを用いたマグカップハンドル強度解析事例 ー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2報)ー	・・・ 8
4. タイル製品の外観検査自動化に対する精度向上に向けた取り組み	・・・11
5. 陶磁器製造における異物検査システムの開発(第2報) ー陶磁器製造における異物由来不良率の低減に関する研究ー	・・・14
6. 有機溶媒へのカオリナイトの分散性	・・・18
7. 栗皮を有効活用した製品開発研究(第1報)	・・・21

静電吸着法を用いたチタン酸ジルコン酸鉛多孔体の作製

尾畑 成造・立石 賢司・齋藤 祥平

Fabrication of Porous Lead Zirconate Titanate via Electrostatic Adsorption Method

Seizo OBATA, Kenji TATEISHI and Shohei SAITO

静電吸着法により、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)とチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を複合化した複合粒子を作製し、作製した複合粒子を用いて均質で細孔径分布の狭い多孔質 PZT の作製を検討した。カチオン性界面活性剤及びアニオン性界面活性剤を用いることで、正に帯電させた PMMA 粒子と、負に帯電させた PZT 粒子を調整した。またこれらを静電吸着させて PZT-PMMA 複合粒子を作製した。その結果、PMMA 粒子表面に均質に PZT を被覆した複合粒子の作製ができることを確認した。またこの複合粒子を用いることで気孔率が約 56% という多孔質な PZT の作製できる可能性を示唆した。

1. 緒言

チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) セラミックは、優れた圧電特性を有しており、超音波トランスデューサーやアクチュエーターに最も広く応用されている圧電材料である。一般的に、高い圧電特性を得るために高密度で製造されるが、PZT セラミックスは多孔質化することで、他の特有の特性が得られることが知られている¹⁾。たとえば、多孔質 PZT には気孔として空気を含むことから、音響インピーダンスが低下し、PZT と軽金属や生体組織、水などの低音響インピーダンス媒体との整合性が促進される。また湾曲した開口部や多素子構造を備えたデバイスにおいては、音響を整合させる部分として多孔質 PZT の使用が検討されている。

多孔質 PZT の作製については、これまで様々な方法が報告されている。その一つに、比較的容易なプロセスとして、有機物である気孔付与材と PZT 粉末を所定の割合で混合したものを成形、焼成し、気孔付与材を焼失させて多孔化させる方法がある²⁾。この気孔付与材については天然サンゴ³⁾やポリメチルメタアクリレート⁴⁾、エポキシ樹脂⁵⁾などが報告されている。しかしながらこれらの報告では、多孔質 PZT 中の気孔構造などを検討されていない。

材料開発において、良好な混合状態を再現性良く実現する技術が重要となると考え、我々はこれまで、ソフトプロセスによる粒子設計の手法として、粒子表面状態を制御し異なる表面状態の粒子

同士を静電吸着させることで、より均質な複合粒子を作製することを試みてきた^{6),7)}。

本研究では、気孔付与材と PZT 粒子の表面状態を制御するとともにこれらを複合化させ、作製した複合粒子と PZT を混合し、均質な構造を有する多孔質 PZT 焼結体を作製することを目的とした。

2. 実験方法

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)粉末は、市販品(平均粒径 1.2 μm)を使用した。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粉末は平均粒径が 20 μm である積水化成工業株式会社製 MBX-200 を使用した。PMMA 粒子表面は、疎水性を示すため界面活性剤(デオキシコール酸ナトリウム(SDC))を用いて親水処理を施してから使用した。親水処理した PMMA 粒子はカチオン性界面活性剤(ポリジアルリルジメチルアンモニウム(PDDA))とアニオン性界面活性剤(ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS))を吸着させ、表面電荷を調整した。

3mm のジルコニアボールを使用し、PP ポットに PZT 粉末、PSS、イオン交換水を入れて 72 時間ボールミリングして調製した。PMMA スラリーについてはイオン交換水と PMMA、界面活性剤を所定量添加し、24 時間マグネチックスターラーで攪拌して調製した。PZT スラリーと PMMA スラリーについては、硝酸、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いて種々 pH に調整し、ゼータ電位 (DT-1200, Dispersion Technology 社)を測定した。

マグネチックスターラーで攪拌している PMMA スラリーに PZT スラリーを約 10ml/min. の速度で所定量滴下した。滴下した後、さらに 2 時間攪拌して複合粒子を調製した。得られた複合粒子のスラリーを 1 μ m のろ紙を用いて吸引ろ過した後、イオン交換水で数回洗浄して PMMA 粒子に未吸着の PZT 粒子を除去して PZT-PMMA 複合粒子を捕集し、100 $^{\circ}$ C で 24 時間乾燥させた。複合粒子評価は、走査型電子顕微鏡 (JSM-7001GC, 日本電子(株)) を用いた。さらに作製した複合粒子と PZT 粉末を混合し、20MPa の圧力でプレス成形して PMMA を含む PZT 成形体を作製した。複合粒子中の PMMA を焼失させ、多孔質 PZT を得るための昇温プログラムは TG-DTA (TG-DTA2020SA, ブルカーAXS 社) を使用した。焼成した PZT については、アルキメデス法により密度、気孔率を求めて評価した。気孔径については、水銀ポロシメーター (Poremaster60, アントンパール社) を用いて評価した。

3. 結果及び考察

図 1 に PZT 粒子及び 0.5%、1%PSS を添加した PZT 粒子のゼータ電位の挙動を示す。PSS を添加していない PZT 粒子は pH9.5 付近まで正に帯電しており、pH 上昇に伴って徐々にゼータ電位の絶対値は低下した。pH9.5 で等電点となり、pH9.5 以上では負の値を示した。pH9.5 であった等電点は PSS を添加するにしたがって徐々に pH が低い値に移動した。そして PSS を 1%添加した PZT スラリーの等電点は pH2 以下となり、測定した pH2~12 の範囲で負の値を示した。このことから PSS を添加することで PZT の表面は負に帯電することを確認した。

図 2 に SDC を用いて親水処理した PMMA に PDDA 及び PSS を添加した粒子のゼータ電位を示す。PDDA 及び PSS を添加した PMMA 粒子は pH2~12 の範囲でそれぞれ正、負に帯電しており、pH に依存せずほぼ一定のゼータ電位を示した。このことから PMMA 粒子は添加した PDPA 及び PSS が PMMA 粒子に吸着し、面電荷を制御できることが分かった。

そこで、PZT 粉末に PSS を 1%添加し、負に帯電して分散する PZT スラリーを調製した。PMMA 粒子については PDPA を添加して正に帯電させて分散した PMMA スラリーを調製した。そして、

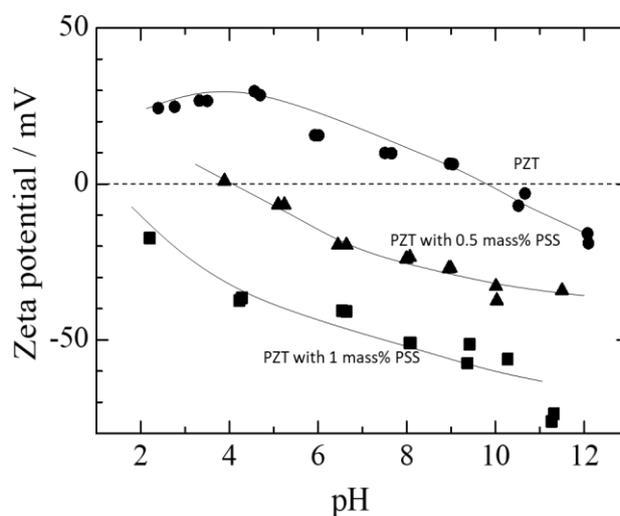


図 1 PSS を種々量添加した PZT 粒子のゼータ電位挙動

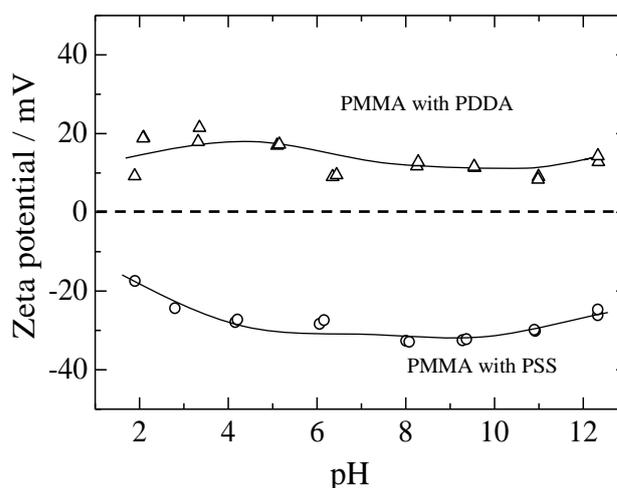


図 2 PSS 及び PDPA を添加した PMMA 粒子のゼータ電位挙動

PMMA スラリーに PZT スラリーを徐々に添加して PMMA 粒子表面に PZT 粒子を吸着させた複合粒子の作製を試みた。図 3 に PMMA に PZT を吸着させた複合粒子の電子顕微鏡写真を示す。図 3 から PZT 粒子がほぼ均質に PMMA 粒子表面を被覆している PZT-PMMA 複合粒子の作製ができていることを確認した。

次に焼成により PMMA を焼失させる際に成形体の変形や割れが生じないようにするため、減量割合を 0.1%/min. と一定にした減量率制御モードで TG-DTA 測定を行い、焼成プログラムを作成した。図 4 に複合粒子の TG-DTA を示す。210 $^{\circ}$ C まではほとんど減量せず加熱された後、210 $^{\circ}$ C~

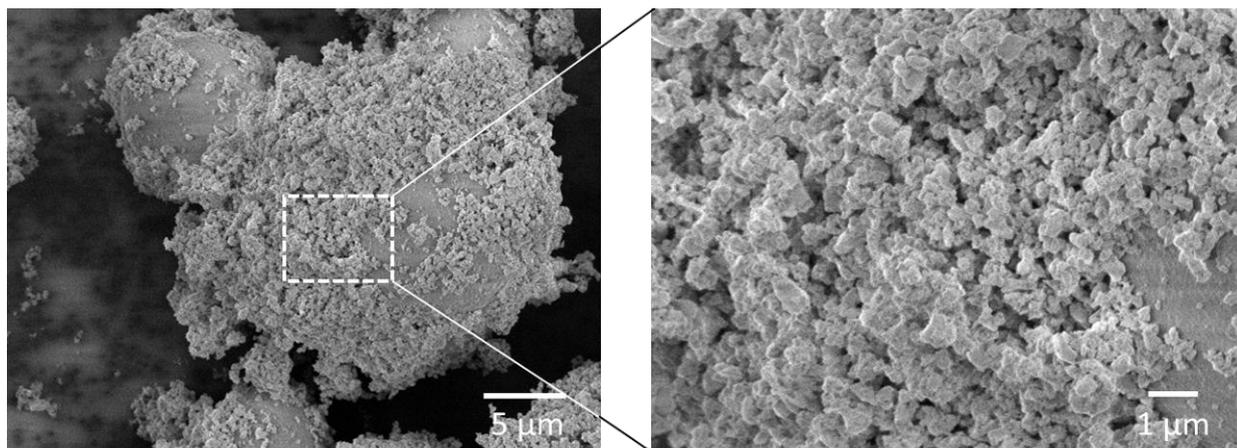


図3 PMMA 粒子の表面に PZT 粒子を被覆した複合粒子の走査型電子顕微鏡像

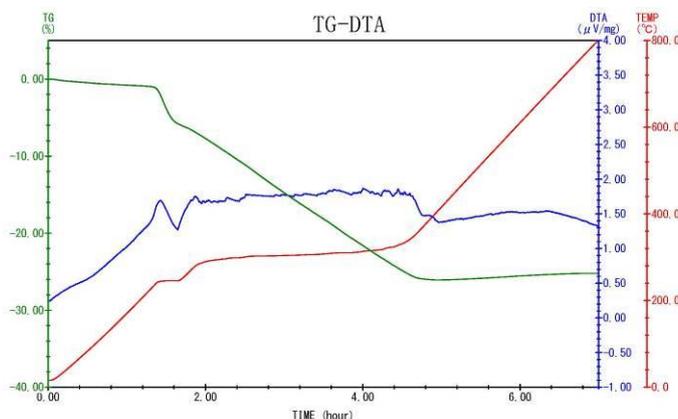


図4 PZT-PMMA 複合粒子の TG-DTA 曲線

表1 PZT-PMMA 複合粒子を用いて作製した多孔質 PZT の物性

PZT	PMMA	かさ密度 g/cm ³	吸水率 %	見かけ気孔率 %
100	0	7.64	0.2	1.6
90.6	9.4	4.56	9.1	41.5
81.3	18.7	3.82	13.4	51.3
78	22	3.96	12.5	49.5
62.5	37.5	3.46	16.1	55.7

240°Cで急激な減量を示した。その後 240°C～360°Cまで徐々に減量を示した後、800°Cまでほぼ一定の値を示した。今回、減量を示した 210°C～360°Cまでで 2.5 時間要していることから、この温度域については 60°C/h 以下の温度で昇温させた方が良く分かる。このことと炉内の温度分布を考慮し、175°C～400°Cまでを 25°C/h で昇温させ、この温度域以外を 100°C/h で昇温させることとした。

得られた複合粒子と PZT 粉末を所定の割合で混合し、プレス成形した試料を 1200°Cで焼成した試料のかさ密度、吸水率、見かけ気孔率を表 1 に示す。表 1 より PMMA 無添加の試料は密度が 7.64g/cm³、吸水率 0.21%を示し、焼結していることが分かる。これに対して PMMA の添加量の増加に伴い、かさ密度は徐々に減少、吸水率は徐々

に増加した。PZT : PMMA を 62.5 : 37.5 の割合で混合したものは、密度 3.46g/cm³を示し、見かけ気孔率は 55.7%と高い値を示していることから、今回の調製方法によって、0%～約 56%までの多孔質な PZT 焼成体が得られることが分かった。

図 5 に PZT : PMMA を 78 : 22 で混合して作製した多孔質 PZT の顕微鏡写真を示す。図 5 から 10～20μm の気孔が均質に分布している構造を有した焼成体であることが確認できた。また図 6 に所定の割合で PZT と PMMA を混合して得た焼成体の細孔径分布測定結果を示す。図 6 より、どの割合で混合した試料についても細孔径が狭い焼成体であることが確認できた。なお、20μm の PMMA に対して細孔径のサイズが 5～10μm と小さくなっているのは PMMA 焼失後に PZT の焼結挙動によって収縮していることが影響していると思われ

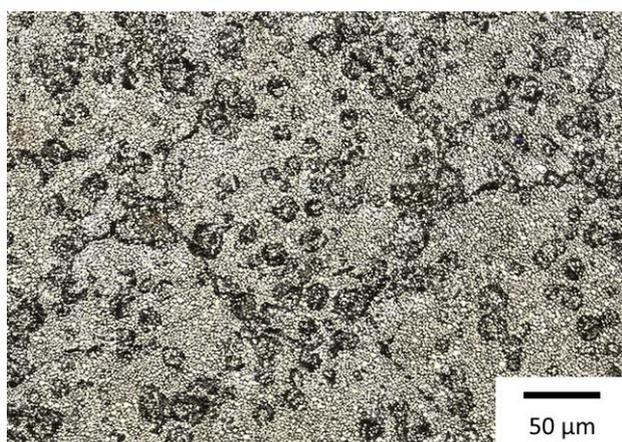


図5 PZT-PMMA 複合粒子を用いて作製した多孔質 PZT の微細構造

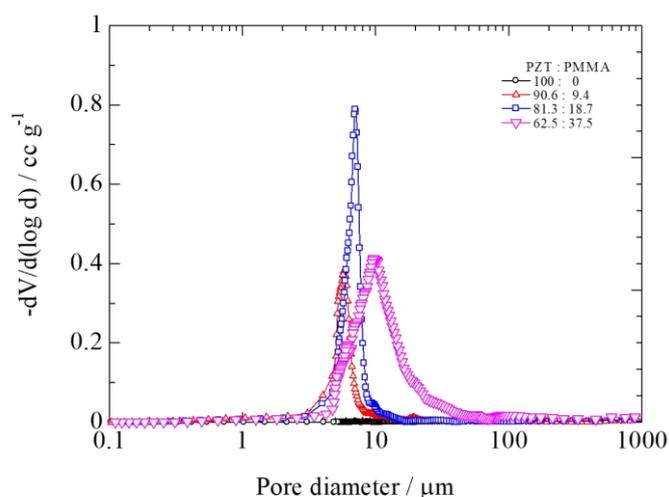


図6 PZT-PMMA 複合粒子を用いて作製した多孔質 PZT の細孔径分布

る。また PMMA 添加量を増大させるにしたがって細孔径のサイズがやや大きくなっている。これは PMMA 添加量増加にともなって、成形体中に近接する PMMA の割合が大きくなり、つながった気孔の割合が多くなっていることに起因していると思われる。

4. まとめ

静電吸着法によりポリメタクリル酸メチル (PMMA) とチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) を複合化した複合粒子を作製するとともに均質で細孔径分布の狭い多孔質 PZT の作製条件を検討した。カチオン性界面活性剤及びアニオン性界面活性剤を用いることで正に帯電させた PMMA 粒子表面に、負に帯電させた PZT 粒子を静電吸着させて PZT-PMMA 複合粒子作製することを試みた。その結果、PMMA 粒子表面に均質に PZT を被覆した

複合粒子の作製ができることを確認した。またこの複合粒子を用いて気孔が約 56% という多孔質な PZT の作製ができた。

【参考文献】

- 1) T. Zeng et al. : *Ceram. Int.*, **33**, pp. 395-399 (2007)
- 2) H.L. Zhang et al. : *Acta Mater.*, **55**, pp. 171-181 (2007)
- 3) T. R Skinner et al. : *Mater. Res. Bull.*, **13**, pp. 599-607 (1978).
- 4) T. R. Shrout et al. : *Mater. Res. Bull.*, **14**, pp. 1553-1559 (1979).
- 5) 大内ら : *粉体及び粉末冶金*, **38**, pp. 760-763 (1991).
- 6) 横井ら : *セラミックス*, **53**, pp. 782-785 (2018).
- 7) 尾畑ら : *岐阜県セラミックス研究所研究報告*, 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4報)

安達直己・伊藤正剛・加藤弘二

Degitization and Application of Slip Casting for Ceramics (IV)

Naoki ADACHI, Sadataka ITO and Koji KATO

温度と圧力がコントロール可能な圧力鋳込み装置を用い、第2報でスラリーの特性を報告した一般的に使われている磁器用の並土より、粒径の細かい高強度磁器土で圧力鋳込み成形の成形条件について検討した。高強度磁器土で圧力鋳込み成形を行った結果、並土と比較して、圧力鋳込み成形に適したスラリー濃度の範囲が狭かった。しかし、設定したいずれのスラリー温度においても 0.20 MPa で良好な成形体および焼成体が作製できることが分かった。

1. 緒言

美濃焼業界では、各製造プロセスで分業化されていたが、経営者や職人の高齢化および人材不足により、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鋳込み成形などの工程の内製化を進めている。しかしながら、スラリーは、気温等の影響を受けて流動性などの状態が変化するため、経験則が必要とされてきた。本研究では、圧力鋳込みに適したスラリーの調製条件や鋳込み条件を明確化することで、これから鋳込み成形を実施するメーカーが参考にできるデータを蓄積することを目的とする。

これまでの研究で、美濃焼で一般的に用いられている並土とそれよりも粒径の細かい高強度磁器土について、スラリー調製時における分散剤の種類や添加量、温度などが流動性や粒子充填率、着肉速度などにより評価を行った^{1,2)}。その結果、並土と比較して粒径の細かい高強度磁器土は、粒子充填率が相対的に低い傾向を示した。

また、昨年度は、スラリーの温度調整が可能な圧力鋳込み装置を用いて、並土における成形時のスラリー温度と圧力による物性の違いを評価した。夏季を想定したスラリー温度 (40 °C) では、0.10 MPa の圧力が最適な成形体および焼成体を得ることができた。春季および秋季を想定したスラリー温度 (25 °C) では、圧力 0.10 MPa から 0.15 MPa 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、0.20 MPa 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隙ができることで、見かけ密度が低下する現象が観察された。

本年度は、高強度磁器土を用いて、スラリー濃度や温度、成形時の圧力による影響を検討した。

2. 実験方法

粒径の細かい高強度磁器土の坏土を乾燥器にて 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。スラリーは坏土と水、分散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 時間ボールミリングを行い調製した。分散剤は SN ディスパーサント 5040 (サンノブコ株式会社製) を使用した。

本実験では、季節変化を想定し、圧力鋳込みの際に、スラリー温度を 5°C (冬季)、25°C (春季、秋季)、40°C (夏季) にコントロールして実験を行った。また、圧力鋳込み成形時の加圧は、0.01 MPa、0.05 MPa、0.10 MPa、0.15 MPa、0.20 MPa、0.25 MPa の 6 パターンで評価した。使用した石膏型は昨年度と同様に、小型の皿が一度で 4 枚成形できる型を用い、この型を 4 段積み上げて、種々条件にて圧力鋳込みを行った。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。

種々条件で作製した成形体は、常温で完全に乾燥した後成形体重量を測定し評価した。また、ガス炉にて還元雰囲気温度 1320 °C、1 時間保持して焼成した。この際の還元濃度は CO 濃度が 5 % となるように設定した。焼成体は、線収縮率、見かけ気孔率、見かけ密度を測定し評価した。

3. 結果及び考察

3-1 各条件での圧力鑄込み成形の結果

これまでの泥漿評価の結果を踏まえて、高強度磁器土のスラリー濃度を 77 mass% として実験を行った。分散剤量を原料に対して 0.6 mass% とし、0.05 MPa から 0.25 MPa の圧力条件にて鑄込み成形を行った。また、スラリー温度は 40 °C および 25 °C、5 °C の 3 条件で行った。見かけ粘度は、スラリー温度が 40 °C の時は 2,300 mPa・s、25 °C の時は 5,200 mPa・s、5 °C の時は 22,000 mPa・s であった。特に、温度が低いときは高い見かけ粘度を示す傾向であった。各スラリー温度における成形体作製の結果は、スラリー温度が 40 °C の時は、0.05 MPa から 0.20 MPa まで、いずれの石膏型からも小皿の成形体を作製することができた。しかし、0.25 MPa で鑄込み成形を行った際は、石膏型からスラリーが流れ出てしまい成形体を作製することができなかった。試作した成形体の乾燥重量の平均と偏差を図 1 に示す。鑄込み成形時の圧力が高くなるにつれて、乾燥重量は高くなる傾向を示した。0.05 MPa で作製した成形体の平均重量は 169 g に対し、0.20 MPa で作製した成形体の平均重量は 171 g であった。それぞれの重量のバラツキについては、いずれも 0.3 g 程度の標準偏差であったため、重量から見ても均一な成形体を作製できていると思われる。

次に、25 °C のスラリー温度で同様の圧力条件で鑄込み成形を行った結果、0.05 MPa の圧力では 1 段目の石膏型のみ 2 枚成形体がうまく作製できなかった。それ以外の圧力では、全て成形体を作製することができた。作製した成形体の乾燥重量の平均と偏差を図 2 に示す。スラリー温度が 40 °C の時よりも圧力が高くなるにしたがって成形体の

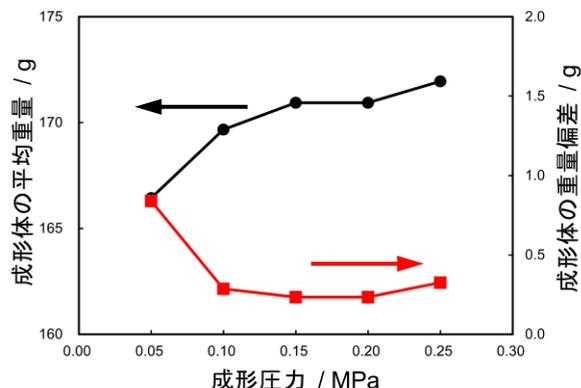


図2 25 °C で試作した成形体の乾燥重量

乾燥重量が重くなる傾向を示した。特に、0.05 MPa で作製した成形体は、平均重量が 166 g しかなく、標準偏差も 0.84g と他の圧力と比較して大きい結果となった(その他の成形圧では 0.2g から 0.3g)。0.05 MPa で作製した成形体の一部の試作品で、昨年度の並土の結果で見られたような高台部分の空隙が観察されており、このような空隙がランダムで入ってしまうために平均重量が軽くバラツキが大きくなったと考えられる。

最後に、スラリー温度 5 °C で 0.05 MPa から 0.25 MPa で圧力鑄込み成形を行った。作製した成形体の乾燥重量の平均と偏差を図 3 に示す。0.10 MPa 以上の圧力では、成形体を作製することができたが、0.05 MPa では成形体を得ることができなかった。この理由として、スラリーの見かけ粘度が 40 °C や 25 °C の時と比較して高い(40 °C の時と比べて約 10 倍、25 °C の時と比べて約 5 倍) ため、圧力が低すぎて石膏型の内部にスラリーが流れ込めなかったと考えられる。0.10 MPa 以上の圧力で作製した成形体は、平均重量は 25 °C と同様に成形圧が高くなるにつれて重くなる傾向を示し、各圧

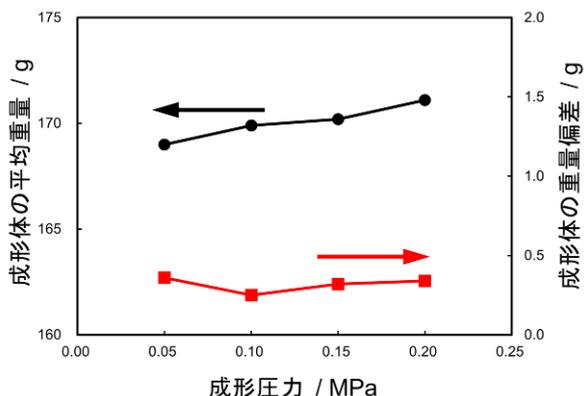


図1 40 °C で試作した成形体の乾燥重量

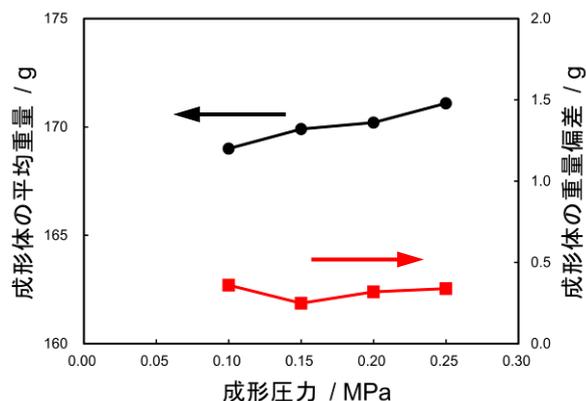


図3 5 °C で試作した成形体の乾燥重量

力の平均重量はほとんど同じ重量であった。

3-2 各条件で試作した焼成体の物性評価

スラリー濃度 77mass% の種々条件で作製した成形体は、メーカーの焼成条件を参考に、1320℃ の還元雰囲気にて焼成を行った。得られた焼成体は、成形体からの線収縮率、見かけ気孔率、見かけ密度を測定した。測定した線収縮率は、温度と圧力の条件ごとで平均を求めて整理を行った。その結果を図 4 に示す。いずれの温度条件においても成形時の圧力が大きくなるにつれて、線収縮率が小さくなる傾向を示した。この結果は、乾燥重量の結果とよく一致しており、成形体の乾燥重量が軽いほど線収縮率が大きくなる傾向であった。成形時に乾燥重量が軽い条件は、乾燥重量が重い条件と比べて粒子の充填が密になっていないため焼成時の焼き締まりの際により収縮したと考えられる。

次に試作した焼成体の見かけ気孔率と見かけ密度をアルキメデス法によって測定した結果を図 5 および図 6 に示す。圧力 0.05 MPa で試作した焼成体は、いずれのスラリー温度もそれ以外の圧力条件と比較して、気孔率が高い傾向を示した。また、0.10 MPa 以上の圧力で鑄込み成形を行った場合は、スラリー温度に限らず 0.25 % の見かけ気孔率であった。また、見かけ密度は、いずれの条件で作製した焼成体も 2.6g cm⁻³ 程度であった。ただし、いずれの温度においても、圧力が高くなるにつれて、わずかながら見かけ密度が高くなる傾向であった。このことから、本研究で使用した高強度磁器土は鑄込み成形時の圧力を高くして行うほうが物性的に良好で安定した製品が得られると思われる。

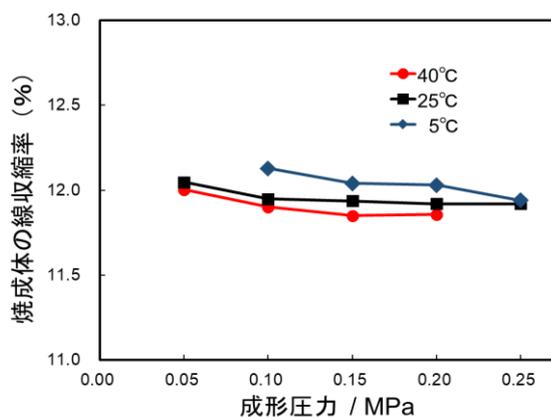


図4 試作した焼成体の線収縮率

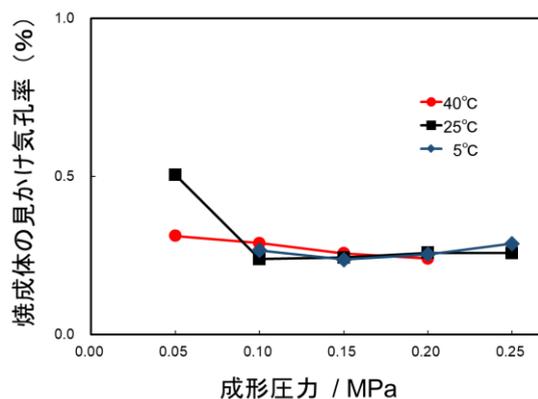


図5 試作した焼成体の見かけ気孔率

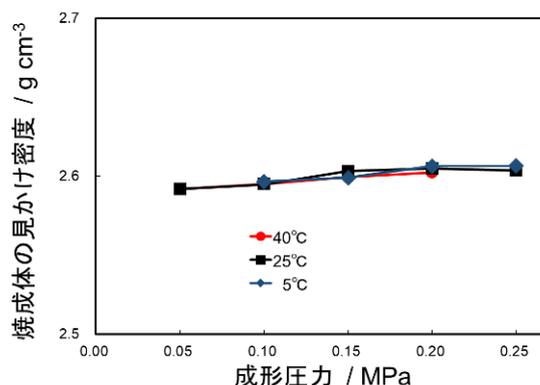


図6 試作した焼成体の見かけ密度

る。特に、いずれのスラリー温度においても 0.20 MPa の圧力で鑄込み成形を行うことで、成形性および物性から良い結果が得られた。

4. まとめ

一般的に使われている磁器用の並土より粒径の細かい高強度磁器土で圧力鑄込み成形における成形条件について検討した。良好な成形体を作製するためのスラリーは、濃度 77 mass% で分散剤が 0.6 mass% であり、良好な成形体を作製できるスラリー条件が並土と比較して狭いことが分かった。また、5~40℃のスラリー温度では圧力 0.20 MPa で鑄込み成形を行うことで良好な成形性および物性値を示す成形体および焼成体が作製できることが分かった。

【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)
- 2) 安達直己ら：岐阜県セラミックス研究所報告, pp.6-9 (2023)

CAE を用いたマグカップハンドルの強度解析事例

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2報)

立石賢司・伊藤正剛・齋藤祥平

Study of Test Method for Cup Handle of Porcelain

Kenji TATEISHI, Sadataka ITO and Shohei SAITO

陶磁器製マグカップのハンドル強度試験中に発生する応力についてのシミュレーションを行った。ハンドルへの荷重(引張)方向を 0° ~ 90° に回転させた場合、ハンドル接続部に発生する引張応力は 45° の時に最大となることが分かった。また、破損時の実測定およびシミュレーション結果を考慮することで、ISO規格(他素材)の強度との相对比较が行え、マグカップをデザインする際のひとつの指標として活用できると推測された。

1. 緒言

本研究では、CADや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・評価技術について検討している。現在の陶磁器業界における製品開発では、設計、試作、評価を繰り返しながら最終製品となるが、評価結果を踏まえた再設計は、経験的試行錯誤によって行われていることが多い。設計にCADを用いれば、シミュレーションソフトと容易に連携できるため、予めシミュレーションによる科学的根拠に基づいた評価と再設計をパソコン上で繰り返した後、試作を開始することができ、これにより開発時間の短縮や製品性能の向上が期待できる。陶磁器業界において、CADやシミュレーション技術を活用した設計・評価はほとんど行われていないため、本研究では、どのようなことに活用できるのか、解析事例を増やしながら検討を進めている。

昨年度は、マグカップのハンドル引張試験における破壊挙動について検討した¹⁾。今年度はハンドルの強度評価方法について検討した。現在国内に陶磁器製食器のハンドルに関する強度試験方法の規格はないが、ISO8442-8 (Materials and articles in contact with foodstuffs – Cutlery and table holloware – Part 8 : Requirements for silver table and decorative holloware)では、銀食器のハンドル部の強度試験方法 (Annex D Test method for strength of attachments) が規格化されており、この方法を参考に、陶磁器製マグカップのハンドル強度試験中に

発生する応力についてシミュレーションを行った。

2. 実験方法

CADソフトはDassault systemsのSolidworks、解析にはSolidworks simulation Premiumを使用した。モデル形状は市販のマグカップの断面形状をトレースして作成した。

ISO8442-8ではハンドルに10kg(98.1N)の錘を紐で吊り下げ、その後回転させて破損や変形がないかを確認する。シミュレーションでは図1に示

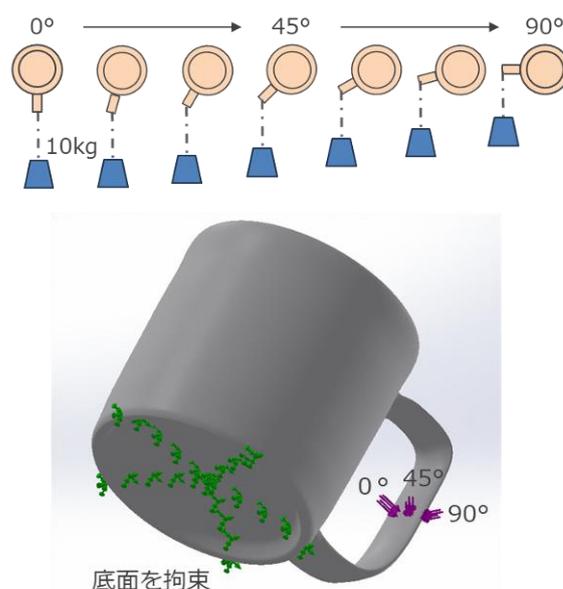


図1 ハンドル強度試験の概要

すように 0°~90°まで 15°毎、7パターン (0°、15°、30°、45°、60°、75°、90°) を仮定した。マグカップの底面を拘束 (固定) し、ハンドルに対し、荷重位置と方向を変えながら、横 1.8mm×高さ 2.5mm の大きさ面に 98.1N の力を荷重した。図 1 には例として 0°、45°、90°の 3パターンについての荷重位置と方向を示した。ヤング率・ポアソン比は 82GPa、0.19 とした。

3. 結果及び考察

一般にシミュレーションで得られた結果の妥当性を確認するために、同様の実測定を行う。シミュレーションと実測定との差を小さくし、定量評価まで可能にすることが理想であるが、本研究では、どのようなことに活用できるのか、解析事例を増やすことを目的としているため、「定性的な傾向やシミュレーション間の相対比較」について考察する。

セラミックスのような脆性材料では、(破壊) 強度は最大主応力で評価されることが多い。図 2 に最大主応力 (+は引張応力、-は圧縮応力を表す) の分布図を示す。シミュレーションの結果から、ISO8442-8 のようなハンドル部の強度試験では、ハンドルの中央部とハンドル接続部に引張応力が発生しやすいこと、また回転によって応力分布がどのように変化していくかが分かった。図 3 にハンドル接続部に発生する引張応力と圧縮応力を示す。ハンドル接続部に発生する引張応力は、0°から回転するにつれて上昇し、45°で最大、その後減少していく傾向がみられた。圧縮応力については 15°で最小となり、その後 90°まで増加していく傾向がみられた。図 4 には 45°における最大値 (引張応力)、最小値 (圧縮応力) の位置を示した。

これらの結果を、実測定および条件を変えたシミュレーションと比較することで評価した。実測定において、0°方向からハンドルを引っ張ると平均 733N で破損する。ハンドル接続部で破損する代表的なパターンは図 5 (上) に示すとおりである。シミュレーションで 0°方向から 733N の荷重を加えると、図 5 (下) に示すようにハンドル接続部に 51.5MPa の引張応力が発生し、その位置は実測定の破損とよく一致している。従って、シミュレーションは実測定をよく再現できていると考えられる。つまりシミュレーションにおいて 51.5MPa 程度の引張応力がハンドル接続部に発生

するような条件の場合、実測定でも破損すると推定できる。また、この破損時および ISO8442-8 のハンドル強度試験の 2つのシミュレーションを比較すると、ハンドル強度試験の最大値は 12.6MPa (45°の時) なので、破損時の 51.5MPa と相対比較すれば、規格の約 4 倍程度の強度があると推定できる。

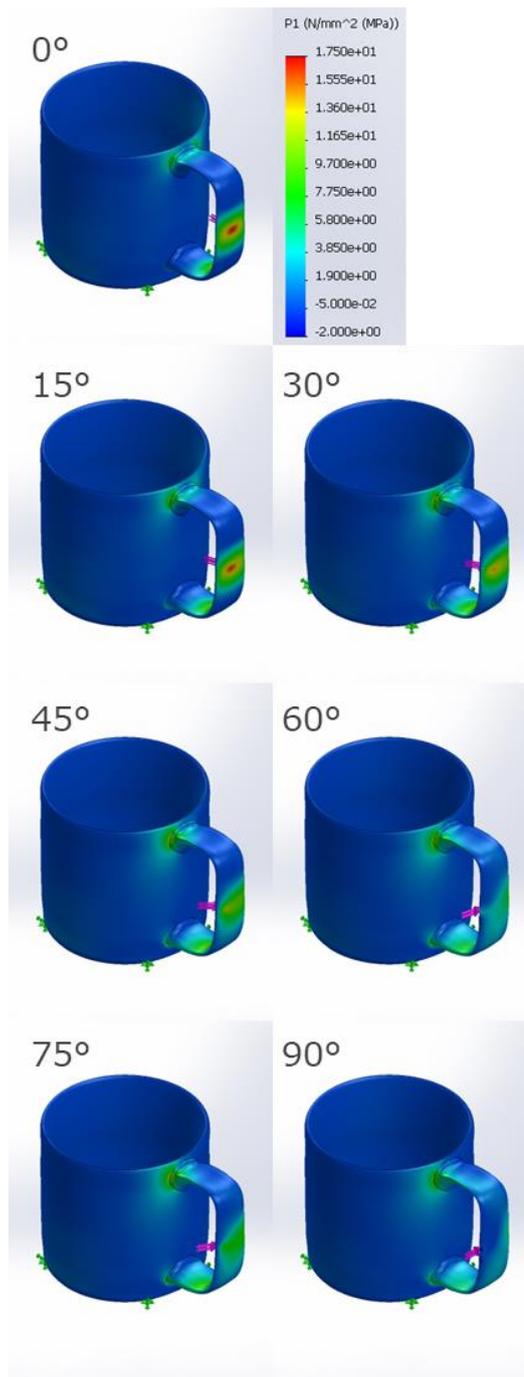


図2 ハンドルにかかる応力分布

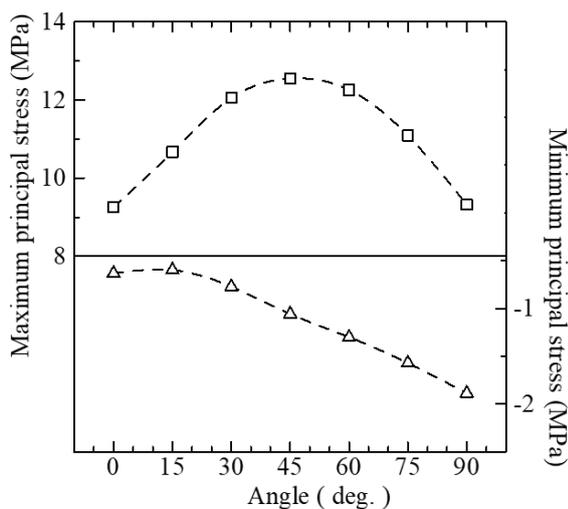


図3 ハンドル接続部に発生する引張応力と圧縮応力

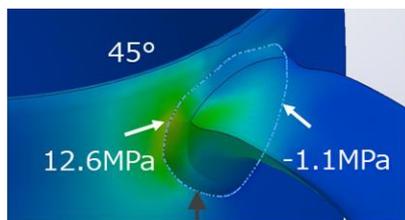


図3では接続部分(1周)の内最大値(引張)、最小値(圧縮)をプロット

図4 45°における最大値(引張応力)と最小値(圧縮応力)の位置

今後、ハンドル強度を考慮した設計を行う場合、本研究で得られた指標を活用し、試作前にシミュレーションによる評価と再設計を行うことで開発時間の短縮や製品性能の向上が期待できる。

4. まとめ

本年度は ISO8442-8(Annex D)のハンドル部の強度試験方法を参考に、陶磁器製マグカップのハンドル強度試験中に発生する応力についてシミュレーションを行った。ハンドルへの荷重方向を0°～

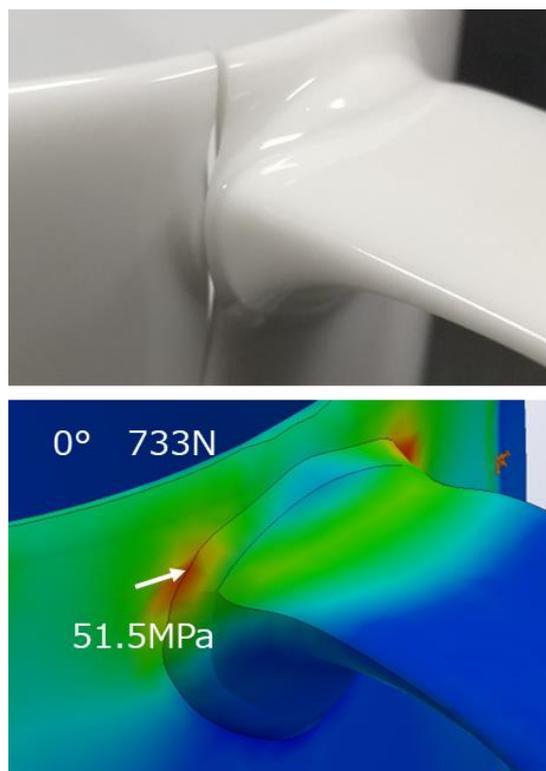


図5 上:実測定においてハンドル接続部で破損する代表的なパターン
下:実測定のシミュレーション結果

90°に回転させた場合、ハンドル接続部での引張応力は45°で最大となることが分かった。また、破損時のシミュレーションと相対比較すると、規格の約4倍程度の強度があると推定でき、マグカップをデザインする際のひとつの指標として活用できると推測された。

【謝 辞】

試験に使用したマグカップは岐阜県東濃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) 林亜希美ら：岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp. 10-12 (2014)

タイル製品の外観検査自動化に対する 精度向上に向けた取り組み

岩田靖三・小稲彩人

Improvement of Accuracy for Automation of the Visual Inspection for Tile Products

Seizo IWATA and Ayato KOINE

昨年度までの研究において、検査デモシステムを作製して、深層学習により作成した OK/NG 判定モデルを用いたタイル製品外観検査について評価してきた。本研究では、判定精度を向上させるために、画像校正フィルターを用いて照明ムラを除去し、更に学習に用いるタイル枚数を増加させ改善を図った。この結果、NG 製品を NG として判定する正答率は 98.6%となった。また、判定結果を可視化する表示画面も作成し、判定後の結果確認をディスプレイ画面上で可能にした。

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品質管理の1つに、人の目による外観検査がある。外観検査は人の作業による工程であり、ラインが長時間稼働している環境下で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、判断には個人差が伴うことから、品質基準にばらつきの発生が考えられる。更に、長時間労働による疲労が原因で注意力が低下してくると、欠点見落としの可能性もでてくる。本研究では、図1のように、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像した画像を用い、画像中の製品に存在する欠点をコンピューターで判断する。これにより、良品である 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ができ、生産コストの削減や欠点見落としの低減に繋がる一助となることを期

待できる。

昨年度までは、検査デモシステムを作製し、深層学習により作成した OK/NG 判定モデルを用いたタイル製品外観検査について評価してきた^{1,2,3)}。本年度は、判定精度を向上させるために、画像校正フィルターを用いて照明ムラを除去し、更に学習に用いるタイル枚数を増加させた。また、判定結果を可視化する表示画面も作成した。

2. 実験方法

2-1 画像校正フィルターによる照明ムラの除去

これまで、欠点の凹凸をより際立たせるために、タイル面に対してより平行に近い入射角度になるように、照明を低い位置から照射してきた。しかし、この方法では、照明に近い位置から遠い位置にかけて明から暗へのグラデーション状のムラが生じて撮像画像に反映してしまい、判定に影響を及ぼしていた。そこで、全体に均一な明るさになるように、撮像画像に画像校正フィルターを適用し、学習と判定に用いた。

2-2 学習に用いるタイル枚数の増加

判定精度を向上させるために、学習と判定に用いるタイル枚数を昨年度より増加させた。表1で示すように増加させたタイル枚数を用いて、ResNet50 アーキテクチャによる分類実験を実施



図1 研究概要

表 1 学習と判定に用いたタイル枚数

欠点の種類	前回		今回	
	学習用	判定用	学習用	判定用
OK	16	4	16	14
NG	ボロ	2	1	2
	異物	15	3	160
	切れ	15	3	50
	薬玉	16	4	97
	ピンホール	15	3	34
	整列不良	1	1	3
	鉄粉	10	3	88

した。ここで、ResNet50 には、学習初期値に Imagenet での学習済み重み付けを用いた。

2-3 判定結果の可視化

Python の GUI 作成用標準ライブラリーである tkinter を用いて、判定結果を可視化する画面を作成した。

3. 結果及び考察

3-1 画像校正フィルターによる照明ムラの除去

図 2 に示すように、フィルター適用前の画像と比べてフィルター適用後の画像では、全体的に均一の明度となった。これにより、極端に明度の高い部分での白飛びや低い部分での黒潰れによる欠点見逃しの可能性を低減することに成功した。

3-2 学習に用いるタイル枚数の増加

分類実験による欠点の種類別判定結果を表 2 に示す。また、ある種類の欠点に対して、その種類の欠点としてではなく、別の種類の欠点として判定が出た場合にも、NG 判定が成功したと見做して NG 判定の正答率を算出した場合の判定結果を表 3 に示す。この見解は、各欠点の種類が、人によって感覚的に判断して分類した結果であり、必ずしも明確に区分できるものではないことから、この正答率で評価することは妥当であると考え。更に、OK/NG からの観点のみによる結果を表 4 に示す。表 2 の結果から、OK 製品と NG 製品である整列不良の正答率が極端に低くなっているが、表 3 の結果では整列不良は別の NG として判定されたことが分かる。また、NG 判定になった OK 製品の実物は、実際の現場では欠点とされないよ



図 2 画像校正フィルター
(左：適用前、右：適用後)

表 2 分類実験種類別判定結果

欠点の種類	総数	正答数	誤答数	種類別正答率	
OK	28	22	6	78.6	
NG	ボロ	2	2	0	100.0
	異物	80	70	10	87.5
	切れ	24	22	2	91.7
	薬玉	48	47	1	97.9
	ピンホール	16	16	0	100.0
	整列不良	2	1	1	50.0
	鉄粉	44	44	0	100.0

表 3 分類実験 OK/NG 判定結果

欠点の種類	総数	OK 判定数	NG 判定数	NG 正答率	
OK	28	22	6	—	
NG	ボロ	2	0	2	100.0
	異物	80	1	79	98.9
	切れ	24	2	22	91.7
	薬玉	48	0	48	100.0
	ピンホール	16	0	16	100.0
	整列不良	2	0	2	100.0
	鉄粉	44	0	44	100.0

表 4 OK/NG のみによる分類実験結果

種類	OK 判定	NG 判定
OK 製品	78.6	21.4
NG 製品	1.4	98.6

うな非常に小さい鉄粉の付着が観察されており、この鉄粉を検出した判定結果であることが分かった。更に、表 4 の結果からは、NG 製品を NG として判定する確率が 98.6%の精度であり、良好な



図3 デモシステム表示ウィンドウ

結果が得られている。

3-3 判定結果の可視化

作成した判定結果の可視化画面をタイル外観検査デモシステムの表示ウィンドウとして図3のように表示した。更に、判定結果の表示例として、NGの場合とOKの場合を図4に示す。これらの図から、判定後の結果が画面上で確認できていることが分かる。

4. まとめ

OK/NGの画像判定精度を向上させるために、画像校正フィルターによる照明ムラを除去して、更に、学習に用いるタイル枚数を増加させた。そ



図4 判定結果の表示例(上：NG、下：OK)

の結果、NG製品をNGとして判定する確率に98.6%の精度が得られた。また、判定結果の可視化画面を作成して、判定後の結果をディスプレイ画面上で確認することが可能になった。

【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) 岩田靖三ら：岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp. 5-8 (2021)
- 2) 岩田靖三ら：岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp. 12-14 (2022)
- 3) 岩田靖三ら：岐阜県セラミックス研究所研究報告, pp. 23-26 (2023)

陶磁器製造における異物検査システムの開発 (第2報)

陶磁器製造における異物由来不良率の低減に関する研究

足立良富・加藤弘二

Development of Contamination Inspection System in Pottery Production (II)

Yoshitomi ADACHI and Koji KATO

陶磁器製品の不良原因となる金属異物について、その検査を行うシステムの開発を目指し、検知装置として有望な金属検出機の検出特性および検出性能を評価した。素焼きサンプルを測定対象として検出特性を調査したところ、搬送速度による検出感度の変化はないが、開口部を通過する位置により、感度の偏りが大きかった。素焼きサンプルに金属片を固定し、検出性能を評価したところ、金属種により小片でも検知することが可能であるが、金属片の向きやサイズにより感度が大きく異なる結果を示した。

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、比較的オープンな生産環境で、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℃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。このことから、本焼成前に不良品を除去することができ、人員コストと製造コストの低減に繋がる有効な検査方法が求められている。

製品不良には、原料や工程の見直しで改善できるものと、異物の混入・付着など偶発的に発生し、改善の難しいものがある。異物による不良は、製品表面に黒点等の着色として現れ、「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。そのため、不良原因となる金属異物を焼成前に検知するシステムが期待される。

本研究では、食品などの生産ライン等に導入さ

れている金属検出機を用いて、陶磁器製造への有効性について調査した。

金属検出機は、装置内を金属が移動する際に発生する磁場の変化を検知することにより、磁性および非磁性金属を検出する。そのため、陶磁器の製造段階の試料を用いて、金属検出機内の感度のばらつきや、コンベア搬送速度など、運用時に必要な検出特性を調査した。さらに、異物として想定されるステンレスや鉄錆などの金属片を素焼きサンプルに固定し、異物の種類やサイズの違いによる検出性能を評価した。

2. 実験方法

2-1 金属検出機の仕様

金属検出機は、サンプルが移動する際の磁場の変化を検知するため、図1のように検出機の開口



図1 開口部（導入側）およびコンベア

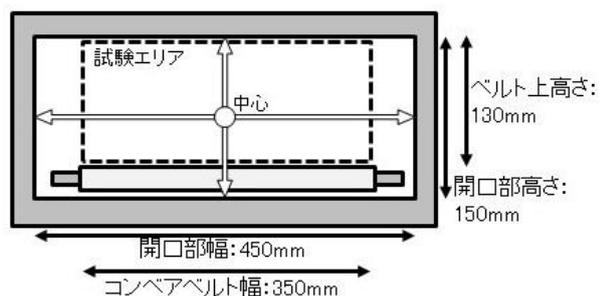


図2 開口部寸法および試験エリア



図3 開口部（導入側）からみた試験エリアおよび測定模式図

部をベルトコンベアにより通過する必要がある。測定対象とする陶磁器は、大皿や背の高いマグカップなど、様々な形状がある。さらに焼成により10%程度収縮するため、焼成前のサイズを踏まえて機器を選定する必要がある。本研究では幅450mm、高さ150mmの開口部を持つ、アンリツ株式会社製の高感度型金属検出機 M6-h を採用した(図2)。同軸型同時2周波磁界検出方式により、磁性および非磁性金属を検出することが可能で、広域型および高感度型計測器計4基それぞれの測定値を表示することができる。測定に際しては、事前に標準試料を通して検出感度の自動調整を行う。なお本研究では、ベルト上の幅350mm、高さ130mmを試験エリアとした(図2点線)。

2-2 陶磁器試料の作製および測定方法

陶磁器試料に対する検出感度の違いを調べるため、陶磁器の各製造工程を模して、鋳込み成形後に乾燥のみ行った【成形体】、この成形体を800℃で焼成した【素焼き】、さらにこれを1250℃で本焼成した【焼成体】を作製した。素地には東濃地域で一般的に使われている坏土を使用し、成形型は50×50×5mmの平板形状を用いた。金属検出機は開口部を通過する位置により検出感度が異なり、開口部中心(図2参照)の検出感度が最も低いことが知られている¹⁾。後述の金属異物の検出試験をより検出が難しい条件で行うため、その基礎情報となる本試験は、サンプルが開口部中心を通過するようポリプロピレン(PP)製の台を用いて調整した(図3)。装置は搬送速度を15m/minとし、PP台のみを標準試料として通過させ、感度調整した。測定はサンプルを台上に平置きにして10回行い、計測器4基それぞれの値を平均し、その中の最大値を結果として採用した。以降の測定も同様に行った。

2-3 金属検出機の検出特性の調査

今回導入した検出機は開口部が大きい機種であることから、開口部の通過位置による感度のばらつきを詳細に調査した。標準試料として素焼きサンプルを用い、PP台に平置きし、開口部中心を通過させて感度調整を行った。試験エリアを図3のとおり、横7レーン、高さ6段階(20(ベルト面)、30、50、70(中心高)、90、120mm)の計42マスに分け、所定の位置を素焼きサンプルが通過する際の測定値を記録した。サンプルの高さは、ベルト上にサンプルを置く高さ20mmを除き、PP台により調整した。併せて、コンベアの搬送速度による影響を調べるため、速度15、20、25m/minにて測定を行った。

2-3 金属異物を用いた検出性能評価

陶磁器製品に異物として混入や付着が想定される金属小片を用いて、金属検出機による検出能力の評価を行った。鉄分が着色欠点の原因であることが多いため、異物として純鉄、SUS304、SUS430、酸化鉄(III)の4種類を用いた。酸化鉄以外の金属小片は、実体顕微鏡下で0.1mm厚の板から1.5、1.0、0.5mm角に、0.01mm厚の箔から1.5mm角に切り出した。平板状の素焼きサンプル中央に深さ約0.5mm、底部を平坦にした穴を作り、切断加工した微小金属片をサンプルと平行になるようPVC糊にて貼り付けた。酸化鉄(III)は粉体のため、金属片とおおよそ同量を精密ピンセットで摘み入れた。SUS304は非磁性、SUS430は磁性のステンレスだが、SUS304は加工等の応力により一部の結晶構造が変化し、完全な非磁性ではなくなっている。原料や製品の製造工程で、摩擦などにより非磁性ステンレスから微小片が発生する場合も、同様に磁気を帯びることが想定される。

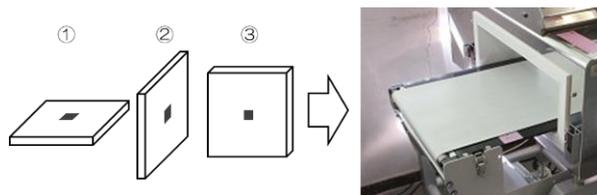


図4 金属片検出試験におけるサンプルの向き

金属検出機は、異物となる金属の形状や方向によって検出能力が異なることが知られている¹⁾。そのため、図4の模式図のとおり、金属片の平面が「①コンベアベルトと平行」「②開口部に正対」「③開口部に対して横向き」で、かつ金属片が開口部中心を通過するようPP台で調整し、測定した。感度調整は素焼きサンプルを標準試料として、それぞれの高さと向きにて行った。

3. 結果及び考察

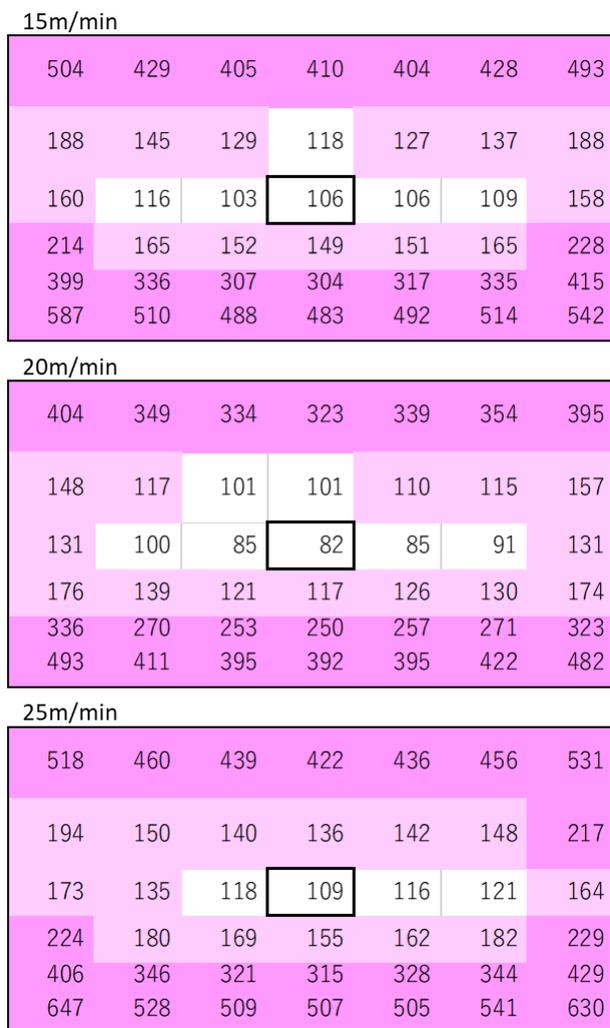
3-1 金属検出機の検出特性

陶磁器原料は天然素材であるため、少量の酸化鉄など金属が構成成分として含まれていることがある。そこで、坏土から作製し、各製造段階を模した陶磁器サンプルを用いて、金属検出機の検出感度を調査した。その結果を表1に示す。対照(PP台のみ)と比べ、どのサンプルも高い値を示しており、陶磁器原料に含まれる少量の金属成分すら検出する感度の高さを表していた。これは、異物検出においてバックグラウンドが高くなることも意味していた。また、成形体に比べ、素焼きが高く、焼成体が低い値を示しており、焼成およびその温度に影響を受けることが分かった。

次に金属検出機の開口部通過位置による感度のばらつきについて、結果を試験エリアにプロットした(図5)。中心の値に対して「+20まで(誤差範囲)」「+21~+100(感度低)」「+101以上(感度高)」の3段階に色分けした。その結果、中心から外周に近づくにつれ値が高くなり、開口部の上下面付近は非常に高い値を示した。このことから、

表1 陶磁器試料の測定結果

サンプル	検出値
対照(PP台のみ)	105
成形体	195
素焼き	332
焼成体	148



□: 中心 □ ~+20 □ +21~+100 □ +101~

図5 試験エリア内の検出感度の分布および搬送速度の影響

本装置は開口部が大きいため、検出感度にも大きな偏りがあることが分かった。これらの傾向は搬送速度が異なっても同様であり、検出感度に大きな差はなく、今回の試験速度内(15~25m/min)において速度の影響はなかった。

3-2 金属異物の検出性能評価

金属片を固定した試験片を用いて、金属検出機による検出性能の評価を行った。結果を表2に示す。磁性のある純鉄およびSUS430はよく検出されており、0.5mm角の微小片でも検出された。また、0.5mm角片と1.5mm角(箔)片は、それぞれ0.025mm³、0.0225mm³とほぼ同じ体積であるが、箔の値が高かった。これは、面積が大きいことに

表2 金属片検出試験の結果

金属片	サイズ(mm)	①平行	②正対	③横向
対照(素焼き)		111	102	112
純鉄	1.5	6199	1579	3844
	1.0	1117	257	664
	0.5	278	121	241
	1.5(箔)	903	241	825
SUS304	1.5	278	377	289
	1.0	206	119	188
	0.5	151	109	154
	1.5(箔)	156	106	152
SUS430	1.5	2277	755	2113
	1.0	747	138	718
	0.5	276	116	321
	1.5(箔)	556	105	560
酸化鉄(III) (粉末)	1.5	122	103	114
	1.0	105	96	108
	0.5	119	101	117

起因すると考えられ、金属片の形状によっても、検出性能に差があることが示唆された。

一方、酸化鉄はほぼ検出されなかった。SUS304については、加工による帯磁も想定されたが、測定値は純鉄および SUS430 に大きく劣っており、0.5mm角の微小片や1.5mm角の箔片の判別は難しい結果となった。本装置は非磁性金属にも対応する検出方式を採用しているが、本試験で実施した金属サイズでは、磁性金属に比べて検出性能が大きく劣っていた。

試料の向きについて、概ね「①コンベアベルトと平行」「③開口部に対して横向き」の測定値が大きく、「②開口部に正対」は低かった。これは同軸型金属検出機の、磁性異物の形状に対する検出特

性を表していた¹⁾。また、SUS304の1.5mm角の②のみ、①③より高い値を示したことについては、参考文献¹⁾で報告されている、円盤状ステンレスが開口部に対して正対していると、平行や横向きと比べ高感度で検出された事例と類似していた。

4. まとめ

陶磁器製品の不良原因となる金属異物について、その検査を行うシステムの開発を目指し、検知装置として有望な金属検出機を用いて、検出特性および検出性能を評価した。

陶磁器の各製造段階を模したサンプルを測定した結果、原料中に少量含まれる金属成分を高感度に検出した。搬送速度による感度の影響はないが、開口部が大きいと、検出感度の偏りが大きかった。

金属異物に対する検出性能について、金属種によっては小片でも検知することが可能であるが、異物の向きやサイズにより感度が大きく異なる結果を示した。

本試験で得られた情報は、陶磁器製造における金属検出機導入の基礎データとして、活用する予定である。そのため、検出感度の調整、閾値の設定等について、引き続き検討が必要である。

【謝 辞】

本研究テーマの遂行にあたり、越山科学技術振興財団の令和4年度研究助成をいただいたことに感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 金井貴志：“異物検出機の原理と適切な運用方法” アンリツテクニカル No.89 Mar., pp.44-52 (2014)

有機溶媒へのカオリナイトの分散性

齋藤祥平・尾畑成造

Dispersibility of Kaolinite in Organic Solvents

Shohei SAITO 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、種々の溶媒へカオリナイトを分散させることが、材料の成形性や物性制御に影響するために重要である。本研究では、カオリナイトの有機溶媒への分散性を調査した。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、カオリナイト-CTAC に対してエタノール、アセトン、トルエン溶媒中でそれぞれ超音波処理を施した。溶媒の種類によって条件が異なるが、いずれの溶媒においてもカオリナイト-CTAC が溶媒に良く分散している挙動が確認できた。

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、陶磁器や紙、化粧品などの様々な分野で利用されている¹⁾。カオリナイトをこれらの用途へ利用する際には、溶媒への分散性や成形性などの物性を考慮する必要があり、それらの物性を制御するには粒子のサイズを調節することが重要である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⁾。

カオリナイトは薄いシートが重なったような結晶構造の層状結晶化合物であり、その層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。本研究では、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) を作製した。カオリナイト-CTAC をエタノール、アセトン、トルエンとそれぞれ混合し、超音波処理を施した際の粒子形態や粒子サイズ、分散挙動を調査した。

2. 実験方法

2-1 カオリナイト-CTAC の作製

カオリナイト-CTAC は既報を参考に、カオリナ

イト (Sigma-Aldrich 製 (natural, 含有量 \leq 100%))、ジメチルスルホキシド (DMSO) (富士フイルム和光純薬株式会社製 (\geq 99.0%))、メタノール (富士フイルム和光純薬株式会社製 (\geq 99.8%))、CTAC (富士フイルム和光純薬株式会社製 (\geq 95.0%)) をそれぞれ用いて作製した^{4), 5), 6), 7)}。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^{4), 5), 6), 7)}。

2-2 各溶媒との混合と超音波処理

テフロンビーカーにカオリナイト-CTAC 0.2 g にエタノールを 100 mL 加え、超音波分散器 (株式会社エスエムテ、UH-600S) にて 360 W、20 kHz の条件で超音波処理を行った。超音波照射時間は 1 時間とし、超音波処理後に室温にて静置した後に分散液の状態を観察した。また、カオリナイト-CTAC 0.2 g にアセトン、トルエンを 100 mL それぞれ加え、同様の操作を行い、その分散液の状態を観察した。

3. 結果及び考察

カオリナイト-CTAC 0.2g の粉体の状態を図 1(a) に、カオリナイト-CTAC に各溶媒を加え、超音波処理を施し、約 1 時間静置した混合液の分散液の状態を図 1(b)~(d) に示す。エタノール溶媒を用いた際の分散液の状態 (図 1(b)) は、ほとんどの粒子が溶媒の底に沈殿しているが、沈殿物の体積が増していた。アセトン溶媒を用いた際の分散液の状態 (図 1(c)) は、粒子の沈殿が見られるものの、溶媒に良く分散している状態であった。トルエン溶媒を用いた際の分散液の状態 (図 1(d)) は、ほとんどの粒子が溶媒の底に沈殿しており、粒子の体積は僅かに膨張しているものの、エタノール溶媒の場合と比べて粒子体積の膨張は小さかった。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り⁸⁾、粘土鉱物のような層状結晶化合物においては層を剥離させる効果があることが知られている。各溶媒を用いた際の分散液を 1 日以上静置した後、沈殿を除いた上澄み液を回収し、溶媒を蒸発、乾燥させた後に電子顕微鏡 (SEM) で観察した。エタノール溶媒の上澄み液からは、粒子がほとんど観察できなかった。アセトン溶媒の上澄み液からは、チューブ状の粒子が観察でき (図 2)、この粒子は板状粒子が超音波処理により、剥離・スクロール化した粒子だと考えられる⁹⁾。トルエン溶媒の上澄み液からは、粒子がほとんど観察できなかった。

次に、各溶媒で超音波処理した際の沈殿物に対して、それぞれの溶媒を、沈殿も含めて体積が 100 mL になるように新たに加えた後に超音波処理を行った。超音波処理後に各溶媒を用いた際の分散液を 1 日以上静置した後、沈殿を除いた上澄み液を回収し、溶媒を蒸発、乾燥させた後に電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その結果、いずれの溶媒

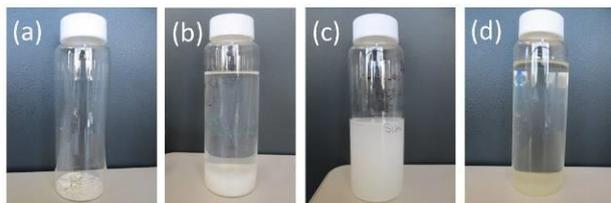


図1 カオリナイト-CTAC の超音波処理後の外観 ((a) 無溶媒、(b) エタノール、(c) アセトン、(d) トルエン)

を用いた場合においても、板状粒子が剥離した粒子と剥離・スクロール化した粒子が確認できた (図 3-5)。また、再度超音波処理を施した後の上澄み液については、最初に超音波処理を施した場合の上澄み液と比べて、溶媒に良く分散していることを外観で確認した。

4. まとめ

カオリナイト-CTAC に対して、エタノール、アセトン、トルエン溶媒中でそれぞれ超音波処理を施した。溶媒の種類によって条件が異なるが、いずれの溶媒においてもカオリナイト-CTAC が溶媒に良く分散している挙動が確認でき、分散している粒子の形態は板状粒子が剥離した粒子と剥離・スクロール化したチューブ状の粒子が観察された。粒子を有機溶媒に分散させることで、有機物との複合化が容易になると考えられるため、コーティング膜など種々の材料作製への展開が期待できる。

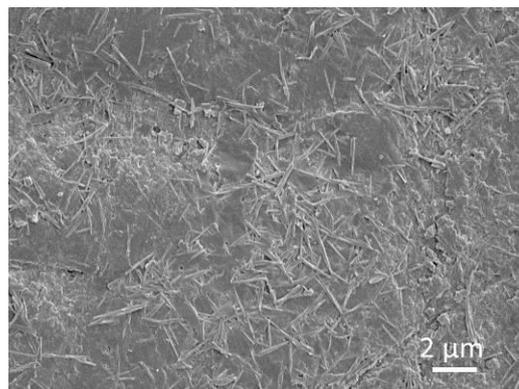


図2 カオリナイト-CTAC をアセトン溶媒で超音波処理後の上澄み液の SEM 像

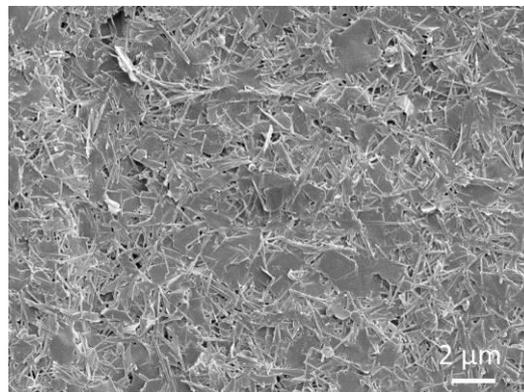


図3 カオリナイト-CTAC をエタノールで再度超音波処理した後の上澄み液の SEM 像

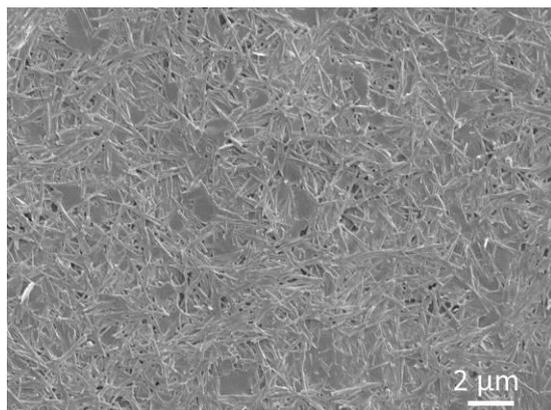


図4 カオリナイト-CTAC をアセトンで再度超音波処理した後の上澄み液の SEM 像

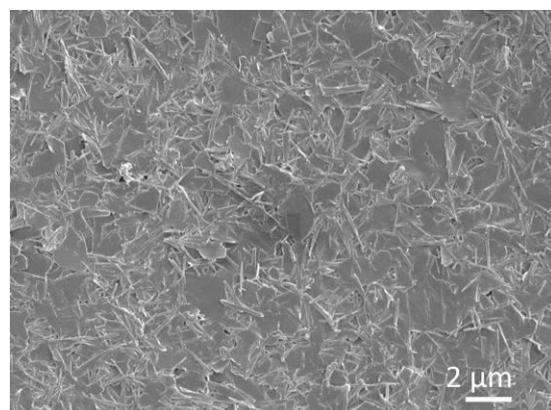


図5 カオリナイト-CTAC をトルエンで再度超音波処理した後の上澄み液の SEM 像

【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, pp. 8351-8358 (2019)
- 5) É. Makó et al : *Appl. Surf. Sci.*, 357, pp. 626-634 (2015)
- 6) X. Zuo et al. : *Minerals*, 7, pp. 249-260 (2017)
- 7) 齋藤祥平, 立石賢司, 尾畑成造：岐阜県セラミックス研究所研究報告 pp. 27-29 (2023)
- 8) 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)
- 9) Y. Kuroda et al. : *Langmuir*, 27(5), pp. 2028-2035 (2011)

栗皮を有効活用した製品開発研究 (第1報)

小稲彩人

Product Development that Effectively Utilizes Chestnut Shell (I)

Ayato KOINE

岐阜県の特産物として和菓子等に利用される栗の実を取り除き、廃棄される栗皮を有効活用するために、栗皮を用いた釉薬の開発を行うこととした。電気炉の蓋を開けて十分に酸素を供給し500℃で0.5時間焼成することで栗皮から良質な白灰を得ることが出来た。得られた灰の重量は元の栗皮重量の6 mass%であった。

1. 緒言

資源の有効活用を検討することは、美濃焼業界においても取り組まなくてはならない事柄であり、貴重な天然材料の有効活用は意義がある。元来、陶磁器の釉薬は、窯の焼成に用いた木類が灰になって炉内に融着したものが、器物に移ることで釉薬として認識され始めたとされており、その後、灰を敢えて器物につけ食器を量産したと考えられている。現在では安定性が求められるため、天然灰よりも合成灰を用いる事が多い。

岐阜県の栗の生産量は国内4位で、特産物として「栗きんとん」を代表とする和菓子は全国的にも有名である。2021年の岐阜県の栗出荷量は562tで様々な加工の後に消費されている。本研究では、廃棄される栗皮（鬼皮と渋皮部分）を有効活用することを目的として、美濃焼の釉薬に利用することで、付加価値の向上を目指す。今年度は廃棄された栗皮の灰化条件の検討を行ったので報告する。

2. 栗皮の灰化

釉薬の原料となる栗皮灰を作るため、地元菓子店より、栗の実を取り除いた鬼皮を譲り受けた。最初に栗皮の腐敗を避けるため、図1に示すように、栗皮を匣鉢に入れて電気窯にて300℃で乾燥した。電気窯の大きさは炉内810mm×510mm×590mmで、蓋は全閉の状態乾燥させた。その結果、炭状の栗の香りが残った状態の栗皮となった。この時の乾燥前から乾燥後の残存率は49 mass%であった。

次に栗皮の灰化条件の検討を行った。灰化の判断として、焼成後に栗皮が白色に変わり、手でつまむと容易に崩れる状態となる焼成条件を見出す

ことを目的とした。直径200mmの円筒形のるつぼ2つに乾燥した栗皮を各200gの計400g入れて焼成を行った。電気炉は300mm×300mm×300mmの大きさであり、電気炉の蓋は全閉した状態で焼成を行った。図2には焼成温度を500℃から750℃まで、50℃ごとに変えて、0.5時間保持した結果を示す。各温度で焼成した灰の写真について、いずれも左側のるつぼが焼成後に電気炉から速やかに取り出した状態であり、右側のるつぼは中の灰を掻き混ぜた状態である。

その結果、図2(a)のように、500℃で焼成した時の表面は灰色であるが、攪拌すると黒色になった。焼成後の重量で算出した残存率は15mass%で、中の灰は栗皮の形状が残り、手で潰すことも難しい



図1 300℃にて乾燥した栗皮

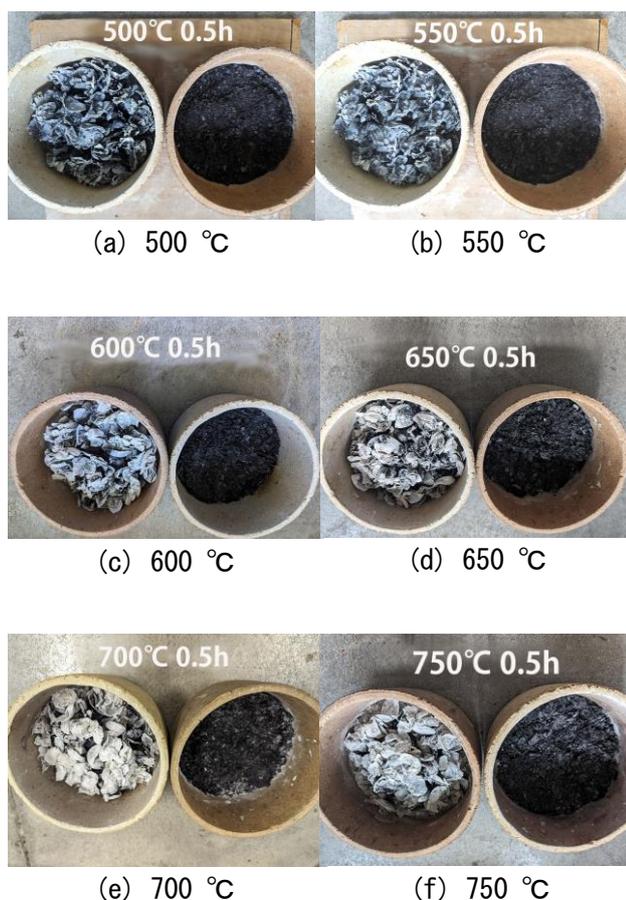


図2 各温度で0.5時間焼成した栗皮灰の結果
(左：焼成後、右：焼成後に攪拌)

状態であった。

図2(b)から(d)に示すように、650℃までは焼成が進むにつれて、電気炉から取り出した灰の表面は徐々に白色が増していった。しかし、攪拌すると黒色になり、手で潰す事は難しい状態であった。

700℃で焼成した灰は、図2(e)で示すように、電気炉から取り出すと表面はより白色になっており、中の灰の一部は手で潰す事が可能となった。さらに、750℃で焼成した灰は、図2(f)で示すように、焼成後の表面は、より白くなっており、灰も手で潰す事が概ね可能であった。

しかしながら、いずれの焼成温度においても、攪拌すると黒色を呈しており、白色の灰を得ることができなかった。白色にならない原因として、電気炉の温度ではなく、電気炉の蓋をすることにより、灰化を進めるための酸素が不足しているた

めと考え、電気炉の蓋を開けることで酸素を十分に供給できるようにし、再度栗皮の灰化テストを行うこととした。

焼成条件は、焼成温度を500℃で0.5時間保持して行い、電気炉の蓋を開けた状態で試験を行った。この条件で焼成して得られた結果を図3に示す。焼成後の栗皮灰の表面はこれまでよりも崩れており、白くなっていることが分かる。また、中の灰を攪拌しても、これまでよりも明らかに白色化が進んでいることが分かった。また手でつまむとほぼ潰れ、固く残る残留物はほとんどなかった。この時の乾燥したものと焼成後の重量で算出した減量率は6 mass%であり、蓋を閉めて焼いた時よりも減量しており、灰化が進んだことが分かる。このことから、酸素を十分に供給することで、500℃で灰化が可能であることが分かった。

得られた灰は1025℃で1時間焼成し、強熱減量を測定した後、蛍光X線分析を用いて、ファンダメンタル・パラメーター法で半定量を行った。その分析結果を表1に示す。また、比較として吉田ら¹⁾が茨城県産の栗を部位ごとに650℃で灰化した際の元素分析結果を報告しており、そこに報告があった鬼皮の分析結果も併せて示す。なお、本研究では鬼皮と渋皮を含んでいるため栗皮としては以下の試験を行ったが、比較している吉田らの報告には、渋皮については触れられていないため、報告があった鬼皮から作製した灰の結果と比較する。それぞれの灰について、強熱減量を測定した結果、当所の栗皮灰が47.8 mass%、吉田らが報告した鬼皮灰の強熱減量が29.2 mass%であった。この強熱減量の差は、本研究では渋皮が含まれていることと、



図3 電気炉の蓋を開けて焼成した結果

表1 試作した栗皮灰の成分分析結果
(mass%)

	当所で作製した 栗皮灰	報告されている 鬼皮灰
K ₂ O	48.6	34.5
CaO	20.8	26.0
P ₂ O ₅	16.0	17.2
MgO	6.5	15.1
SO ₃	5.9	—
MnO	0.7	0.4
Fe ₂ O ₃	0.4	0.4
Al ₂ O ₃	0.4	0.7
SiO ₂	0.2	0.4

それぞれの灰化温度の差と保持時間が影響していると考えられる。本研究では500℃で0.5時間保持して灰化したが、吉田らの報告では650℃で1時間保持して灰化を行っている。栗皮には600℃以上で完全分解するリグニンや550℃以上で完全分解するセルロースなどが含まれていることから、本研究で作製した栗皮灰の方が有機成分の残存が多いため、強熱減量に影響したと考えられる。

元素分析結果については、この強熱減量を成分割合から除外し、改めて算出した。表1の結果から、

いずれの灰もSiO₂成分が少なく、アルカリ成分が豊富に含まれていることが分かった。いずれの産地も同じような分析の傾向を示していた。ただし、アルカリ成分に着目して比較すると、当所の灰はカリウム (K₂O) 成分が多いのに対して、比較した鬼皮灰は、カルシウム (CaO) とマグネシウム (MgO) 成分が多く含まれていることが分かった。

今後はこの灰を用いて栗皮釉薬の調合試験を行い、製品化に向けた栗皮灰の利活用について、提案していく。

3. まとめ

廃棄される栗皮を釉薬として有効活用するために、栗皮を灰化するための温度を調べた。その結果は以下のとおり。

- (1) 電気炉の蓋を開けて、十分に酸素を供給することで、500℃で0.5時間の焼成で栗皮は白く灰化し、良好な灰を作製することができた。
- (2) 作製した栗皮灰は、栗の実を取り除いた状態から算出した残存率は6mass%であった。
- (3) 鬼皮の成分分析の結果から、アルカリ成分が多く検出され、珪石分はほとんど検出されなかった。また、報告されている栗の鬼皮灰と同じような成分の傾向を示した。

【参考文献】

- 1) 吉田博和ら：茨城県工業技術センター研究報告, 第39号 (2010)

岐阜県セラミックス研究所研究報告

2 0 2 4

発行日 令和 6 年 1 2 月 1 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