

環境負荷低減型短時間・均質焼成プロセスの開発 -マイクロ波焼成した大型アルミナセラミックスの特性-

水野正敏・伊藤正剛・岩田芳幸・加藤布久・平井敏夫・佐藤元泰*

Development of Energy Saving Process by Rapid and Homogenous Ceramics Sintering

-Properties of Large Alumina Ceramics sintered by Microwave Heating-

Masatoshi MIZUNO, Sadataka ITO, Yoshiyuki IWATA, Nobuhisa KATO and Motoyashu SATO*

マイクロ波焼成した大型アルミナ円盤の密度、曲げ強度等の特性を通常焼成と比較した。マイクロ波焼成したアルミナ円盤は、通常焼成よりも急速昇温したにもかかわらず、通常と同程度の98%の相対密度を示した。また、表面及び中心部の密度、微構造はいずれもほぼ同じであり、アルミナ円盤全体が均質加熱されていることが示唆された。更に、マイクロ波焼成した円盤の曲げ強度は、通常焼成よりも20%以上高い値を示した。

1. 緒言

2.45GHzのマイクロ波をセラミックスの焼結に応用しようという研究は、1980年代から始められているが、マイクロ波の炉内不均一に起因する被焼結体内の局所加熱の問題により、実用化には至っていない。そのため、近年はセンチ波、ミリ波とより短波長の電磁波を用いた研究に推移してきた。これはマイクロ波の波長を短くすることで、マイクロ波の吸収率向上とキャビティー内および被焼結体の電磁界の強度分布一様化を狙ったものである。この動きからも分かるように、波長の長い周波数(2.45GHz)のマイクロ波による工業加熱は難しいと考えられてきた。

このようなマイクロ波研究の状況の中、当研究所と文部科学省(現、自然科学研究機構)核融合科学研究所では平成11年、陶磁器のマイクロ波焼成に関する共同研究に着手した。この研究において、被焼結体(陶磁器)をそれとマイクロ波吸収が等価な材料で囲うという「等温熱障壁」の概念(これを実現する手段として二重あるいは多重ブランケットを用いる)を着想するに至り、マイクロ波による陶磁器の短時間焼成が可能となった^{1,2)}。この「等温熱障壁」は著者らの研究の基本となるものであり、この考え方をマイクロ波を用いたファインセラミックスの焼成および連続焼成炉へと発展させている。

著者らは地域新生コンソーシアム研究開発の一環として、平成13年度から大物アルミナセラミックスのマイクロ波(2.45GHz)焼結に関する研究を実施し

ている。本研究では大型マイクロ波焼成炉を用いて焼結した大型アルミナセラミックスの曲げ強度等の特性を、通常焼成によって得られた焼結体と比較したのでここに報告する。

2. 実験方法

2-1 焼成用試料の作製

アルミナ原料としてAL-160SG-4(平均粒径0.6 μ m)を用いた。アルミナ粉末、水、適量の分散剤(D-305:中京油脂製)およびバインダー(バインドセラムW A310:三井化学製)からなるスラリーを、ボールミル混合によって調整した後、大型鑄込み成形装置³⁾を使用した鑄込み成形によって600mm x 30mmの円盤の成形体を作製した。この成形体を除湿乾燥室中で十分に乾燥し、マイクロ波及び通常焼成用の試料とした。

2-2 焼成

マイクロ波焼成は1kWのマイクロ波発振機(マグネトロン)が40台設置された大型マイクロ波焼成炉(高砂工業製)を用いて行った。この焼成炉の有効容積は0.6m³である。炉内に厚さ40mmの断熱ボード(ファイバーマックス17Rボード:東芝モノテックス製)で構成される焼成室の内壁には、厚さ10mmの -アルミナとムライトからなる多孔質板(かさ密度2.28g/cm³)を設置した(構造の詳細は本研究報告P5~8参照)。焼成室内に600 x 600 x 30mmの成形体を2枚を2段に積み重ねて置き、1000 $^{\circ}$ Cまでを35 $^{\circ}$ C/hで、1000~1600 $^{\circ}$ Cは100 $^{\circ}$ C/hで昇温させる条件でアルミナをマイクロ波焼結させた。

* 自然科学研究機構 核融合科学研究所

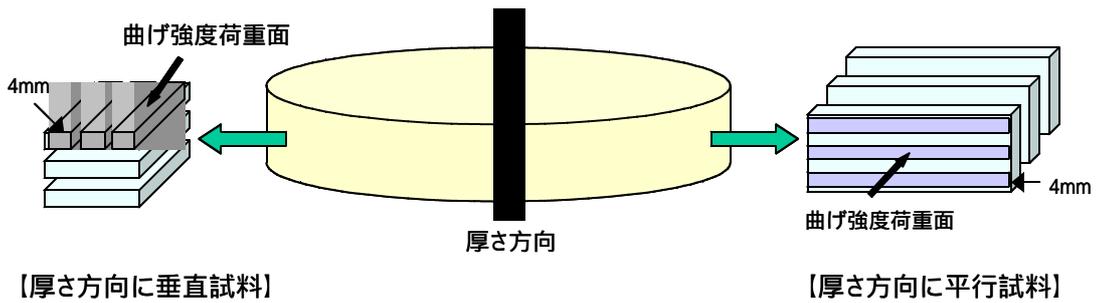


図1 密度及び曲げ強度測定用試験品の加工手順

通常焼成はガス炉を用いて、室温～400℃を7.7℃/h、その後の1100℃までを50℃/h、1600℃までを29℃/hで昇温させ、1600℃で2h保持する条件で行った。

2-3 特性評価用試験品の作製

厚さ方向と平行な試験片

マイクロ波焼成した大型アルミナ円盤は多数に分割したので、分割片が2枚重なった部分から厚さ約3mm、長さ約100mmの平板試験片を厚さ方向と平行に上段と下段の焼結体から各5枚切り出し、かさ密度測定用試験片とした。これらの平板から円盤の上部、中心部、下部に相当する位置で幅約4mm、長さ40mmの試験片を各10本切り出し、曲げ強度測定用試験片とした。図1に測定用試験品の作製手順、及び曲げ強度測定時の荷重面を示す。

厚さ方向と垂直な試験片

マイクロ波焼成の場合は、上記と同様に分割片が重なった焼結体部分から厚さ約3mm、幅30mm、長さ100mmの平板試験片を厚さ方向と垂直に6枚切り出し、かさ密度測定用試験片とした。通常焼成の場合は、大型アルミナ円盤の一部から厚さ約3mm、幅30mm、長さ50mmの平板試験片を厚さ方向と垂直に、表面及び中心部で切り出し、かさ密度測定用試験片とした。

これら平板から幅約4mm、長さ40mmの試験片を各5～10本切り出し、曲げ強度測定用試験片とした。図1に測定用試験品の作製手順、及び曲げ強度測定時の荷重面を示す。

2-4 測定

試験片のかさ密度はアルキメデス法、曲げ強度は3点曲げ試験(JIS R-1601に準拠)によって測定した。微構造は、切断した試験品の研磨-サーマルエッチング面をSEMによって観察した。

3. 結果及び考察

3-1 焼結体の密度

図2に上下段の焼結体から厚さ方向と平行に切り出した平板(各5枚)の相対密度を、図3に厚さ方向と垂直に切り出した平板(各6枚)の相対密度を示す。平行切断試験片における相対密度の平均値は上段で98.42%、下段で98.57%、垂直切断試験片では上段で98.44%、下段で98.58%であった。このように、上下段の試験片いずれも切断方向にかかわらずほぼ同じ平均相対密度を示したが、図2及び3からわかるように垂直切断試験片は平行切断試験片よりも各試験片間の密度差が大きく、焼結体の表面から中心部に向かって密度が減少する傾向がみられた。この密度差は

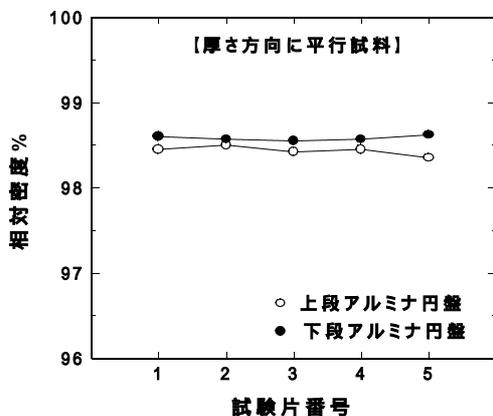


図2 厚さ方向と平行に切り出した試験品の相対密度

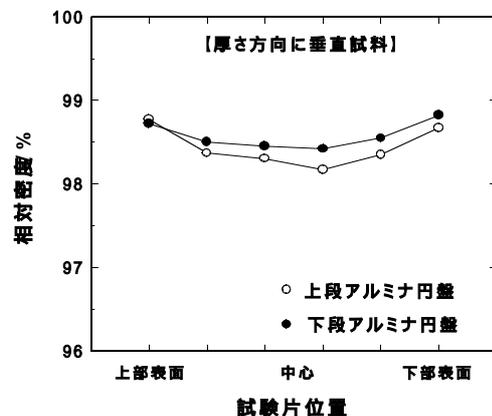


図3 厚さ方向と垂直に切り出した試験品の相対密度

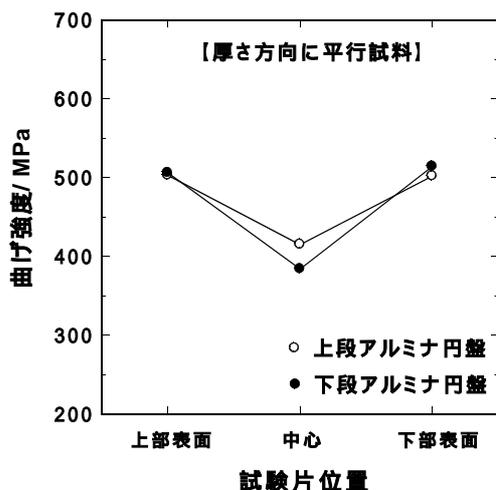


図4 マイクロ波焼成した円盤の各部位から平行に切り出した試料の曲げ強度

上段試料で0.6%、下段試料で0.4%であった。一方、通常焼成の場合、円盤の両表面(各2枚)と中心部(4枚)の各試料における相対密度は、98.22~98.52%の範囲内にあり、この密度差は0.3%であった。

このように、マイクロ波と通常焼成した焼結体の密度差の違いはわずかであり、マイクロ波による大型アルミナ円盤の急速焼成においてもほぼ均一な密度が得られることが確認できた。

3 - 2 焼結体の曲げ強度

図4及び5に上段及び下段のマイクロ波焼結体における各部位の曲げ強度を示す。ここで図4に示した厚さ方向に平行試料の曲げ強度は、円盤の厚さ方向に平行な面を荷重面に、図5の厚さ方向に垂直試料の曲げ強度は、焼結体の厚さ方向に垂直な面を荷重面とした結果である。平行試料の場合(図4)、上段及び下段アルミナ円盤の上部と下部の曲げ強度は約500MPaとほぼ同じ値を示したのに対して、中心部はいずれも上部と下部に比べて100MPa程度低い値を示した。次に、垂直試料の場合(図5)、上段アルミナ円盤の各部位の曲げ強度は約500MPaとほぼ同じ値を示したのに対し、下段アルミナ円盤の曲げ強度は480~610MPaの値を示し、上段よりもバラツキの大きい結果となった。しかし、平行試料における中心部での急激な強度低下は、垂直試料ではみられなかった。このことから、平行試料における中心部の場合、鑄込み成形によって形成された中心線(最後に固化し、他の部位よりも密度的に粗)が強度試験片の荷重面に現れるために、曲げ強度が大幅に低下したものと考えられる。

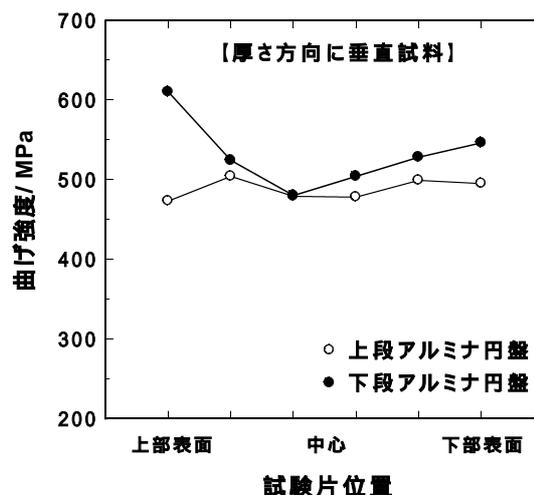


図5 マイクロ波焼成した円盤の各部位から垂直に切り出した試料の相対密度

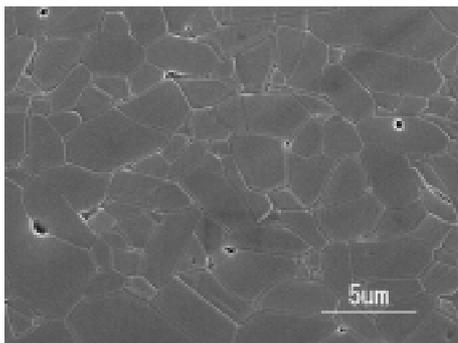
一方、通常焼成したアルミナ円盤の曲げ強度は(厚さ方向に垂直な面を荷重面)、表面部(上下面)で410と384MPa、中心部で402と396MPaであり、マイクロ波焼成した円盤の方が100MPa以上高い値を示した。

3 - 3 焼結体の微構造

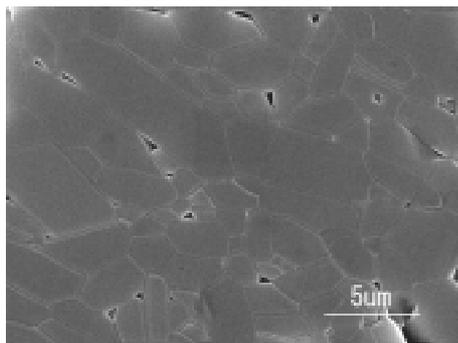
図6にマイクロ波焼成した上段アルミナ円盤の表面部及び中心部のSEM写真を示す。表面部の大部分のアルミナ粒子は数 μm の粒子径をもち、一部で異常粒成長した10 μm 程度の粒子が認められる。中心部は表面部と同様な組織を呈しており、アルミナ粒子の最大粒径も10 μm と表面部と同程度である。焼結体のアルミナ粒子の大きさは主に焼結温度に依存するため、表面と中心部のアルミナ粒子径がほぼ同じであることは、アルミナ円盤の各部位の焼結温度がほぼ同じ、すなわち円盤全体が均質加熱されていることを示唆している。

図7に通常焼成したアルミナ円盤の表面部及び中心部のSEM写真を示す。マイクロ波焼成に比べてアルミナの粒成長が著しく、表面及び中心部で最大20 μm 程度の粗大粒子が観察される。前述のマイクロ波と通常焼成したアルミナ円盤の曲げ強度の違いは、両者におけるアルミナ粒子の最大粒径の違いによるものと考えられる。

以上の結果から、本マイクロ波焼成実験に用いた炉構造においては、大型アルミナセラミックスが通常焼成よりも短時間・均質加熱でき、さらに通常よりも曲げ強度が向上することがわかった。

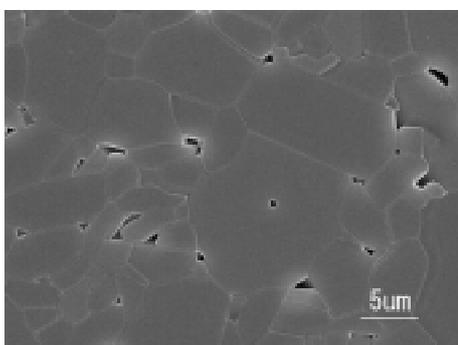


(表面部)

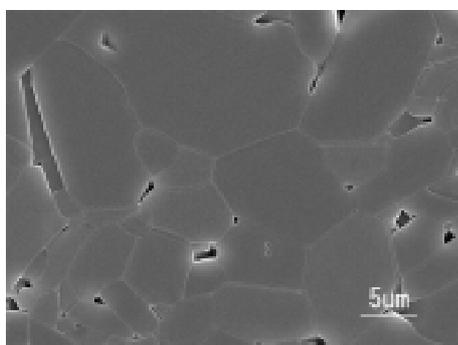


(中心部)

図6 マイクロ波焼成したアルミナ円盤の表面及び中心部のSEM写真



(表面部)



(中心部)

図7 通常焼成したアルミナ円盤の表面及び中心部のSEM写真

4. ま と め

マイクロ波及び通常焼成した大型アルミナ円盤の諸特性を比較して以下の知見を得た。

- 1) マイクロ波焼成したアルミナ円盤は通常焼成に比べて急速昇温したにもかかわらず、通常焼成と同じ98%以上の相対密度を示した。
- 2) マイクロ波焼成したアルミナ円盤の表面及び中心部は密度、微構造ともにほぼ同じであり、円盤全体が均質加熱されていることが示唆された。
- 3) マイクロ波焼成したアルミナ円盤は、通常焼成に比べて20%以上高い曲げ強度を示した。

【参考文献】

- 1) M.Sato, M.Mutoh, T.Shimotuma et all., Ceramic Transactions, vol.111, p277-285(2001)
- 2) S.Takayama, M.Mizuno, S.Obata et all., Ceramic Transactions, vol.111, p305-312(2001)
- 3) 特許第3283249号

環境負荷低減型短時間・均質焼成プロセスの開発

- アルミナセラミックスのマイクロ波焼成技術の開発 -

伊藤正剛・水野正敏・岩田芳幸・加藤布久・平井敏夫

Development of Energy Saving Process by Rapid and Homogeneous Ceramics Sintering

- Sintering of Large Alumina Ceramics by Microwave Heating -

Sadataka ITO, Masatoshi MIZUNO, Yoshiyuki IWATA, Nobuhisa Kato and Toshio HIRAI

アルミナセラミックスのマイクロ波焼成技術を確立するため、炉内構造を検討し、鑄込み成形で作製した大型品のマイクロ波焼成を行った。その結果、被焼成物と熱バランスが良く均一な温度分布をもつ炉床及びブランケット構造を開発し、大型円盤（600mm × 30mm, 750mm × 22mm）のマイクロ波焼成に成功した。

1. 緒言

大物を成形する方法としては、鑄込み成形、プレス、CIP などがある。特に、鑄込み成形は高価な機械装置を必要とせず、複雑形状の成形が可能のため、魅力的な方法である。これまで、当研究所では大物鑄込み装置¹⁾を開発し、大型円盤（750mm × 22mm）と厚肉円盤（200mm × 50mm）の作製に成功している。

セラミックスのマイクロ波焼成は、焼成時間の短縮・雰囲気制御性に優れており、環境負荷の低減等の要求に相まって、将来の焼結法として期待されている。現在、NEDOの地域新生コンソーシアムの指定を受けて、複数の工業炉の開発、陶磁器およびファインセラミックス系各種材料の焼成試験とマイクロ波工業炉の普及実用化を推進している。当研究所では等温熱障壁 (Isothermal Barrier) という概念による二重ブランケット構造がアルミナの焼結に及ぼす影響について研究を実施している。本研究では、当研究所の所有する2つの技術を用いてアルミナの大型鑄込み成形体をマイクロ波焼成炉で迅速焼成を行い、従来焼成法との比較を行った。

2. 実験方法

2-1 泥漿の調整及び成形

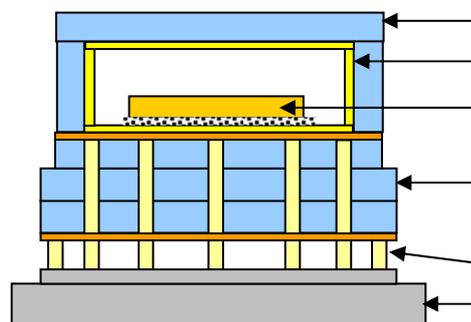
泥漿は、アルミナ（昭和電工製 AL160SG-4）83mass%、イオン交換水 17mass% に、分散剤（中京油脂製 D-305）0.6mass% とバインダー（三井化

学製 WA-310）2mass% をアルミナに対して外割りで添加して調製した。

成形は、石膏型を大物鑄込み装置に縦置きにした状態で泥漿の圧力を段階的に上げながら泥漿を注入し、型内に泥漿が充填された後、型を 1rpm の速度で回転する条件で鑄込成形を行った²⁾。その後、成形体を 35℃ の除湿乾燥室で重量変化が無くなるまで乾燥したものを、マイクロ波焼成用試料とした。

2-2 炉床及びブランケット構造

焼成の際に使用した炉床及びブランケット構造を、図1に示す。発熱層となる内側ブランケット³⁾にはコランダムとムライトからなる嵩



外側ブランケット（アルミナファイバーボード）

内側ブランケット（ムライト・コランダム質）

大型円盤 断熱材 耐火レンガ

ステンレス

図1 炉床及びブランケット構造

密度 2.28g/cm^3 で厚さ 10mm の板を、外側ブランケットには厚さ 40mm のアルミナファイバーボードを用いた。1000 におけるブランケット構造内の温度分布は、リファサーモ（JFCC 製 TYPE L1）を用いて測定した。しかし、リファサーモと被焼成物であるアルミナのマイクロ波吸収が異なるため、温度換算値はあくまで目安とした。1000 は、成形体の脱脂工程時において炉内に打ち込んでいる空気を停止する温度である。炉内温度の均一性をとりにくいこの条件下での温度分布測定は、ブランケット構造の特性を見極めるのに有効であると考えたためである。この時の昇温は 1000 までを 70 /h 、冷却は炉内放冷とした。炉内には、中央に 2 つの小型円盤 ($200\text{mm} \times 30\text{mm}$) の成形体を設置し、全 13 個のリファサーモを各箇所配置した。

2 - 3 大型円盤のマイクロ波焼成

マイクロ波焼成には、大型マイクロ波焼成炉（周波数: 2.45GHz 、マイクロ波出力: 40KW ）を使用した。また前記の構造を用いてマイクロ波焼成を行った。焼成は図 2 に示す条件で行った。

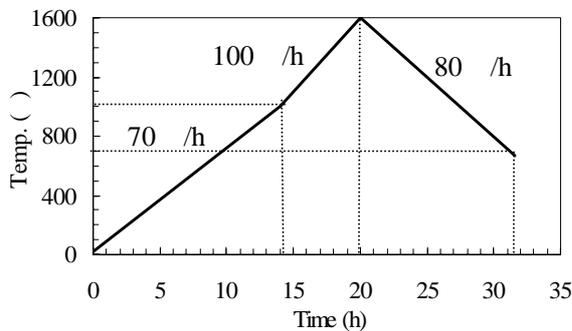
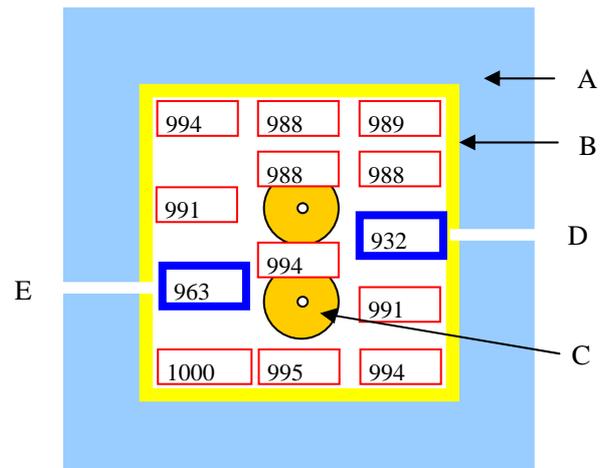


図 2 焼成曲線

3 . 結果及び考察

3 - 1 ブランケット構造内の温度分布

図 3 にブランケット構造内の温度分布を示す。低温用及び高温用測温穴付近の温度が他の箇所と比較して $40 \sim 70$ 程度低いことが分かった。これは、放射温度計による測温のため直径 30mm の穴を設けており、そこから流入した空気の影響を受けたためと考えられる。この試験においては、焼成物が $200\text{mm} \times 30\text{mm}$ の小型円盤であり、しかもそれを温度のばらつきが比較的小さい中央部にセットしたため、仮焼成域で 2 枚とも割れることはなかった。しかし、 $600\text{mm} \times 30\text{mm}$ や $750\text{mm} \times 22\text{mm}$ のような



- A : 外側ブランケット
- B : 内側ブランケット
- C : 小型角盤 ($200\text{mm} \times 30\text{mm}$)
- D : 低温用測温穴 E : 高温用測温穴

図 3 ブランケット構造内の温度分布

大型品を焼成する場合は、このような温度のばらつきは焼成物に変形やクラックを引き起こす要因となる。

そこで、ブランケット構造内の温度分布を均一にするため、測温穴付近の構造を改良して、再度同一条件でブランケット構造内の温度分布を測定した。改良点は、外気が流入するのを防止するため、外側ブランケットの測温穴の所に補助加熱室を設けたことである。これによりブランケット構造内の最大温度差は 18 となり、比較的均一な温度分布となった。結果を図 4 に示す。

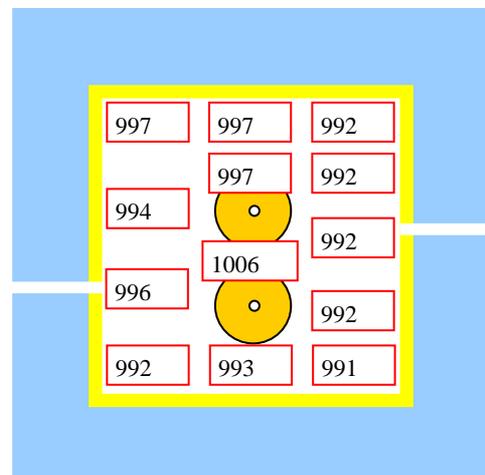


図 4 改善後のブランケット構造内温度分布

3 - 2 大型円盤のマイクロ波焼成

1) 大型円盤 (600mm × 30mm)

前述した均一な温度分布のとれるブランケット構造を用いて大型円盤 (600mm × 30mm) のマイクロ波焼成を行った。図 5 (左側) に焼成体を示す。変形やクラックの無い良好な焼成体を得られた。大型円盤の焼成収縮率を表 1 に示す。

表 1 大型円盤(600mm × 30mm)の焼成収縮率

	直径 (mm)	厚み (mm)
焼成前	600	30
焼成後	521	26
焼成収縮率 (%)	13.2	13.3

大型の焼成体を得られたことで、開発したブランケット構造がマイクロ波焼成に有効であることが分かった。また、用いた昇温曲線もこのサイズの焼成物に適しており、従来の電気炉やガス炉による焼成と比較して迅速焼成が可能となった。今回、マイクロ波焼成に成功した要因として、焼成炉内の均一な温度分布、高温域における焼成物とブランケット構造の内壁との平衡な熱バランス、焼成物の均質な成形が挙げられる。

再現性を確認するため、再度同一条件でマイクロ波焼成を行ったところ変形やクラックのない良好な焼成体を得られた。焼成収縮率も 1 回目とほぼ同じで再現性が得られた。このことが



図 5 大型円盤(600mm × 30mm(左)、750mm × 22mm(右))のマイクロ波焼成体

ら、600mm × 30mm の大型円盤のマイクロ波焼成条件は確立できたと考えられる。

2) 大型円盤 (750mm × 22mm)

600mm × 30mm の大型円盤と同一条件で、750mm × 22mm の大型円盤のマイクロ波焼成を行った。図 5 (右側) に示すように、変形やクラックのない良好な焼成体を得られた。焼成収縮率を表 2 に示す。なお、有効炉内寸法が 800mm × 800mm × 150mm であるため、現状の炉では 750mm サイズの製品が限界である。

表 2 大型円盤(750mm × 22mm)の焼成収縮率

	直径 (mm)	厚み (mm)
焼成前	750	22
焼成後	651	19
焼成収縮率 (%)	13.2	13.6

3) 従来焼成法との比較

従来の焼成法では外部加熱であるため、焼成物が加熱されるのに時間がかかり、さらに中心部と外部との温度勾配ができやすいため、昇温速度を速めることは難しかった。一方、マイクロ波焼成は内部発熱であるため、焼成物内の温度分布が均一で、迅速焼成が可能である。大型円盤におけるマイクロ波焼成と従来のガス焼成との焼成曲線の比較を図 6 に示す。ガス焼成における焼成曲線は、当研究所の大型成形体用のものである。焼成時間について見ると、ガス焼成では 1600 までを 83 時間かけて昇温していた。これは、成形体に含まれるバインダーを分

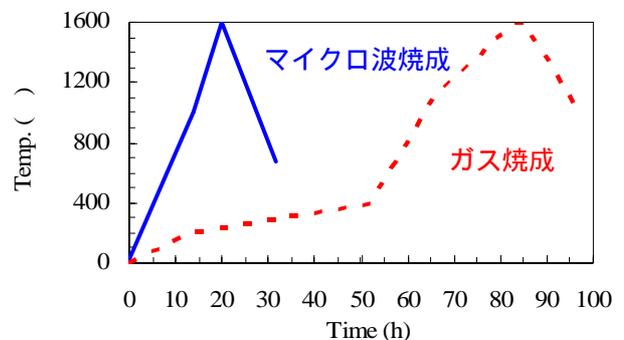


図 6 マイクロ波焼成と従来のガス焼成の焼成曲線の比較

解する脱脂工程に時間をかけていたためである。しかし、マイクロ波焼成では 1600 までを 20 時間で昇温することに成功し、昇温時間を約 1/4 ~ 1/5 程度に短縮することができた。

マイクロ波焼成と従来のガス焼成の焼成費について、それぞれ算出した。従来のガス焼成では 0.2m³ の焼成炉を使用し、一回の焼成に大型円盤を 2 枚設置している。このとき、消費するブタンガスは 1500kg であった。ブタンガスを 60 円/kg で換算すると、一回の焼成における使用燃料代は 90,000 円となり、大型円盤 1 枚あたり 45,000 円となる。

一方、マイクロ波焼成における消費電力は、600mm × 30mm の 1 回目が 748KWh、二回目が 757KWh、750mm × 22mm が 739KWh であった。11 円/KWh で換算すると平均 8,000 円程度になり、ガス焼成と比較して約 1/5 ~ 1/6 程度に低減することができた。マイクロ波焼成による焼成費の大幅な低減は焼成時間の短縮によるところが大きい。

4. ま と め

2.45GHz のマイクロ波による大型アルミナ円盤の焼成を行い、以下の成果を得た。

- 1) 均一な温度分布のとれる炉床及びブラケット構造を開発した。
- 2) 大型円盤 (600mm × 30mm, 750mm × 22mm) の焼成に成功した。
- 3) 従来のガス炉と比較して、昇温時間及び焼成費を約 1/5 に削減することができた。

【参考文献】

- 1) 特許第 3283249 号
- 2) T.Hirai, S.Obata, K.Kurachi and A.Hayashi, "Development of Slip Casting System for Large Ceramics", Ceramic Processing Science VI, Vol. 112, 447-452 (2000)
- 3) 特願 2000-319416 「焼成炉、焼成体の製造方法及び焼成体」

マイクロ波焼成による複合材料の開発

岩田芳幸・臼井正和・伊藤正剛

Development of Composites by Microwave heating

Yoshiyuki IWATA, Masakazu USUI and Sadataka ITO

チタン酸アルミニウム - ジルコニウム複合材料のマイクロ波焼成について検討した。マイクロ波焼成により焼結することがわかった。

1. 緒言

本研究ではチタン酸アルミニウム - ジルコニウム複合材料のマイクロ波焼成について検討した。

2. 実験方法

2 - 1 チタン酸アルミニウムの合成

チタン酸アルミニウムは富士チタン社製のチタニア(TM-1,純度 99.7%,平均粒径約 0.62 μm)と昭和電工社製のアルミナ(AL-160SG-3,純度 99.7%,平均粒径約 0.6 μm)の等モルをボールミルで24時間湿式混合後、乾燥して混合粉末とした。この混合粉末を電気炉により 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 1500 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温、4時間保持して焼成しチタン酸アルミニウムを合成した。合成したチタン酸アルミニウムをアルミナ製ポットミルで120時間湿式粉碎した。粉碎したチタン酸アルミニウムの平均粒径は約 2.4 μm であった。

2 - 2 複合材料の作製

出発原料としてチタン酸アルミニウム、純正化学社製の酸化ジルコニウム(純度 99.5%、平均粒径約 0.3 μm)を使用した。複合材料の組成を表1に示す。それぞれの組成の粉末を24時間湿式混合し、得られたスラリーを用いて鋳込み成形により 30 \times 30 \times 5mm の成形体を作製した。

表1 複合材料の調合(wt%)

チタン酸アルミニウム	ジルコニア
80	20
75	25

2 - 3 焼成

通常焼成は電気炉を用いて成形体を 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

の速度で 1550 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し測定試料とした。

マイクロ波焼成は出力調整可能な出力 1.5kw が3台、ON - OFFだけが可能な可能(手動切替)な出力 2.5kw が1台、計4台のマイクロ波発振機(マグネトロン)がステンレスチャンバーの下部に取り付けられ、マイクロ波の入射口の上部にはスターラと呼ばれる直径 50cm の金属製の羽を設置した構造となっている。二重ブランケットと試料は 105cm \times 65cm \times 65cm のステンレス製チャンバー内に据え付けられた断熱ファイバーボードのブランケットの中に配置される。

内側ブランケットとして、厚さ 5mm の γ -アルミナとムライトからなる多孔質板を用いた。外側ブランケットには厚さ 40mm のファイバー断熱ボードを用いた。温度は内側ブランケットの内壁表面を焼成炉に付帯する放射温度計により測定した。3時間で 1550 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し測定試料とした。

2 - 3 複合材料の特性評価

焼結体の吸水率はアルキメデス法で測定した。曲げ強度は、オリエンテック製材料試験機UCT-5Tを用い、3点曲げ試験により求めた。測定条件はスパン 30mm、クロスヘッド速度 0.5mm/min である。焼成体の微構造は研磨面をSEMによって観察した。

3. 結果及び考察

表2に吸水率と曲げ強度の測定結果を示す。吸水率は各組成とも通常焼成とマイクロ波焼成での差は見られなかった。マイクロ波焼成でも焼成可能であることがわかった。曲げ強度に関してはジルコニアを 20wt% 添加したチタン酸アルミニウ

ムはマイクロ波焼成が通常焼成より高い値を示したが、ジルコニアを 25wt% 添加したチタン酸アルミニウムではマイクロ波焼成が低い値を示した。今後検討する予定である。

図 1 にジルコニアを 20wt% 添加したチタン酸アルミニウムの通常焼成とマイクロ波焼成の SEM 写真を示す。通常焼成とマイクロ波焼成で差が

ないことがわかる。

4. ま と め

チタン酸アルミニウム - ジルコニア複合材料についてマイクロ波焼成を検討した。

マイクロ波焼結が可能であることがわかった。

表 2 焼成体の特性

チタン酸アルミニウム (wt%)	ジルコニア (wt%)	焼成法	吸水率 (%)	曲げ強度 (MPa)
80	20	通常	0.98	17.3
75	25	通常	1.57	11.8
80	20	マイクロ波	1.13	29.3
75	25	マイクロ波	1.46	8.0

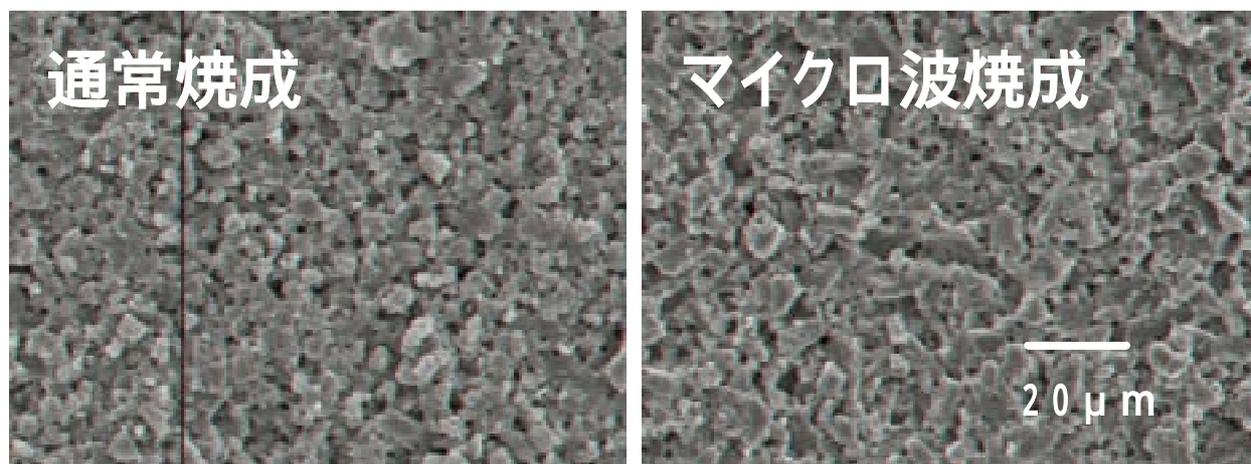


図 1 SEM 写真

高耐衝撃性飲食器の開発と評価技術研究

- 磁器素地の衝撃試験に関する研究 -

水野正敏・倉知一正・柘植英明・林亜希美

Development of Tableware having High-Impact-Resistant -Study on Impact Method of Porcelain Bodies-

Masatoshi MIZUNO, Kazumasa KURACHI, Hideaki TSUGE and Akemi HAYASHI

磁器素地の平板試料における衝撃試験条件、及び試料の曲げ強度と破壊吸収エネルギーの関係について検討した。平板試料における衝撃試験時の支持間距離が30mmの場合、吸収エネルギーと厚みの2乗の間には正の比例関係が成り立ち、吸収エネルギーを厚みの2乗で除した値での比較が有効であることが示唆された。また、曲げ強度と吸収エネルギーの間には一次の相関が認められた。

1. 緒言

近年、学校、病院等の給食用食器として安全性、情操教育等を理由に他素材に替わり陶磁器製食器が使用され始め、年々増加の傾向にある。学校給食では大量の食器を機械洗浄や搬送するため、一般使用に比べて衝撃を受ける頻度が高く、通常の磁器よりも強度を高めた強化磁器が主に使われている。ところで、陶磁器の強度については、これまで主に素材の曲げ強度向上を中心に研究が行われており^{1)~7)}、製品の破損に直接関係する衝撃強度についてはほとんど検討はなされていない。そこで、本研究は陶磁器製飲食器における衝撃強度の評価技術を検討するとともに、材料特性と形状の両面から衝撃強度に及ぼす影響因子を抽出し、耐衝撃性に優れた飲食器を開発することを目的とする。

本年度は形状要因の影響を避けるため、平板試料を用いた衝撃試験を行い、(1)試料条件(試料の厚さ)とハンマー重量等の測定条件の検討、(2)曲げ強度と衝撃強度(衝撃吸収エネルギー)の関係について検討した。

2. 実験方法

2-1 素地の作製

素地の作製は以下の2項目について行った。

標準素地: 曲げ強度 200MPa以上

衝撃試験(平板)の測定条件(試験片の厚み、支持間距離)検討用。

曲げ強度変化素地:

曲げ強度4水準(ヤング率を一定)

このような特性をもつ焼成体を得るために、以下

に示す種々の配合組成の素地を作製し、焼成体の諸特性を把握した。

2-1-1 使用原料及び配合組成

原料にはカオリン質原料として原蛙目粘土(水簸特級)及びニュージーランドカオリン(以下NZカオリンと記す)を使用した。長石質原料としてインド長石を、石英質原料にインド珪石を用いた。これらの化学組成を表1に示す。原蛙目粘土はカオリナイトを主体とし、少量の石英を伴い、NZカオリンはメタハロイサイトを主体とし、10%程度の石英とクリストバライトを含む原料である。インド長石はソーダ長石を30%程度含むカリ長石である。インド珪石は純度99.8%の石英からなる原料である。

陶磁器の強度は用いる石英の粒子径によって焼成素地の曲げ強度が大きく左右されることが知られている^{1)~5)}。また、長石についても石英ほどではないが、長石の粒子径が大きくなるほど曲げ強度が低下

表1 使用原料の化学組成

	(mass%)		
	原蛙目粘土	NZカオリン	インド長石
SiO ₂	47.6	48.7	65.4
Al ₂ O ₃	35.3	36.3	18.6
Fe ₂ O ₃	1.39	0.29	0.04
TiO ₂	0.80	0.08	
CaO	0.17		0.03
MgO	0.26		0.01
K ₂ O	0.50	0.01	13.45
Na ₂ O	0.08	0.03	2.39
lg.Loss	13.58	14.18	0.22

表2 素地の配合組成

	(mass%)				
	原蛙目粘土	NZカオリン	インド長石	珪石	アルミナ
KFA-1	7	31.5	31.5		30
KFAQ-1	7	31.5	31.5	10(2.4)	20
KFAQ-2	7	31.5	31.5	10(5.5)	20
KFAQ-3	7	31.5	31.5	10(11)	20
KFAQ-4	7	31.5	31.5	10(23)	20
KFAQ-5	7	31.5	31.5	10(36)	20
KFAQ-6	7	31.5	31.5	10(61)	20

*珪石の()内の数字は平均粒径:単位 μm

する報告がなされている^{6)~7)}。そこで、前述の素地はカオリン 長石 アルミナ系素地とし、素地はカオリン 長石 石英 アルミナ系素地とした。に使用した石英は焼成素地の強度を変化させるため、水簸及びフルイ分級によって粒度を調整した6種の珪石粉末を使用した。また、及びともに長石は、ボールミル粉碎後、水簸分級によって得た微粒粉末(平均粒径10 μm以下)を用いた。アルミナは平均粒子径 0.6μmの160-SG4(昭和電工製)を用いた。

表2に、素地の配合組成を示す。ここで素地はKFA-1、素地はKFAQ-1~6である。

2.1.2 試料調整

表2の配合組成にした原蛙目粘土、NZカオリン及びインド長石を磁製またはポリエチレン製のポットミルを用いて十分湿式混合した後、KFA-1素地ではアルミナ、KFAQ-1~6素地ではアルミナと珪石を加えさらに混合してスラリーを調製した。このとき、分散剤としてディスパーサン5040(サンノブコ製)を適量使用した。調整したスラリーを真空脱気した後、100×50×5mm、100×100×8mm及び100×100×10mmの角板に鑄込み成形した。これら成形体を電気炉を用いて100 /hで昇温し、所定温度で1h保持後炉冷する条件で酸化焼成した。

2.2 測定

焼成体のかさ密度及び吸水率は試料を水中で真空脱気した後、アルキメデス法により測定した。曲げ強度はスパン30mm、加重速度5mm/min、試験片と支持治具の間にゴム板を使用した3点曲げにより測定した。試験試料は焼成した角板から厚さ約3mmの試験片をダイヤモンドカッターで切り出した後、試験片の4面を平面研削盤(ナガセインテグレックス製)を用いて#325のダイヤモンド砥石で粗研削、#800で仕上げ研削して作製した。ヤング率は超音波パルス法によって測定した。



図1 平板測定用治具を設置した衝撃試験機

平板の衝撃試験は、飲食器の衝撃試験機RA-112(リサーチアシスト製)に平板試験用の測定治具を取り付け(図1)、平板の衝撃破壊時の吸収エネルギーを測定した。試験片は角板焼成体を所定寸法に切断した後、幅13.9mm、所定厚さまで曲げ強度試験片と同じ条件で研削して作製した。試験条件の検討に際しては、小ハンマー(重量:180g)及び大ハンマー(371g)の2種を用いて、試験片を0.65Jの衝撃エネルギーで破壊させた時の吸収エネルギーを測定した。この時の支持間距離は30mm及び60mm、またハンマーの球面による打撃点位置は試験片の中心とした。

3. 結果及び考察

3-1 衝撃試験条件と衝撃吸収エネルギーの関係
 衝撃試験条件の検討用試料として作製したKFA-1素地は、1200 以上の焼成で磁器化した(吸水率:0.1% >)。この素地のかさ密度は1200 焼成で2.82g/cm³、1250 で2.85g/cm³、1300 で2.84g/cm³を

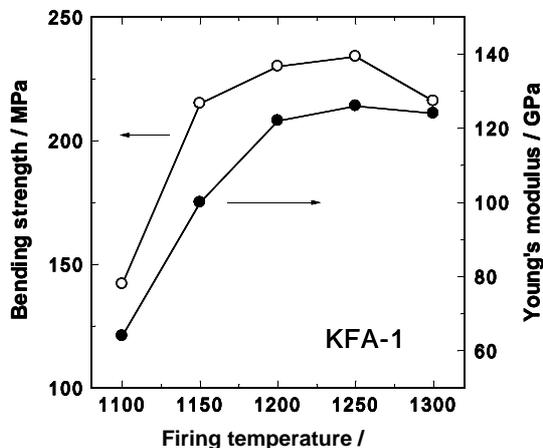


図2 KFA-1焼成体の曲げ強度及びヤング率

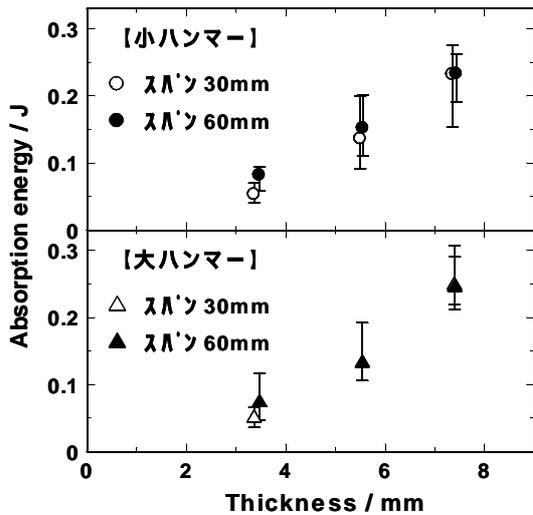


図3 厚さを変化させた試験片の吸収エネルギー

示した。図2にKFA-1焼成体の焼成温度に対する曲げ強度及びヤング率の変化を示す。曲げ強度は1150～1250の温度範囲で200MPa以上の値を示した。しかし、1300焼成体の曲げ強度は、かさ密度の減少が僅かであるにもかかわらず急激に減少した。これらの結果から、衝撃試験用試料としては最大のかさ密度を示し、そして曲げ強度234MPa、標準偏差22MPa(標準偏差率:9.4%)を有する1250焼成体を用いることにした。

図3に厚さを変えて作製した試験片(KFA-1:1250焼成)における衝撃破壊時の吸収エネルギーを、小及び大ハンマーを用いて支持間距離30、60mmで測定した結果を示す。この時の試験片数は各9～18個であり、試験片の幅は 13.9 ± 0.1 mmである。図には平均の吸収エネルギー(ドットマーク)とエラーバーを記した。試験片の厚さが増加するほど吸収エネルギーが大きくなることからわかる。各測定データにバラツキがみられ、曲げ強度の標準偏差率(9.4%)に比べて、支持間距離30mmでの各測定の標準偏差率は10.1～22.0%、支持間距離60mmでは10.6～32.9%と大きな値を示した。この原因については、今後の検討課題である。

図4に平均の吸収エネルギーを厚さの2乗に対してプロットした結果を示す。また、図中の直線は、小及び大ハンマーを用いて支持間距離30mmで測定した結果(ドットマーク:)に対する一次回帰直線である。支持間距離30mmで測定した場合、吸収エネルギーと厚さの2乗には非常に高い相関が認められ、ほぼ完全な比例関係が成り立つことが示され

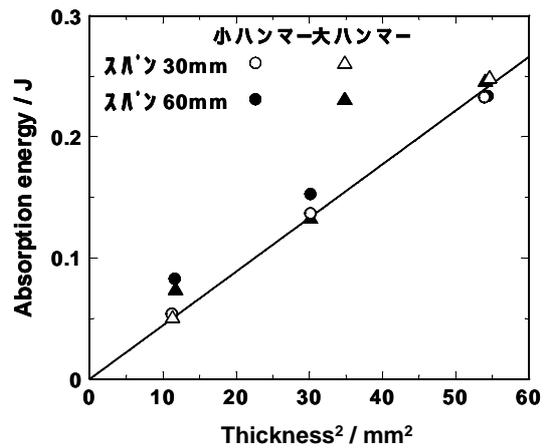


図4 吸収エネルギーと厚さの2乗の関係

た。しかし、支持間距離を60mmでは試験片の厚さが小さくなるに従って、吸収エネルギーは支持間距離30mmの回帰直線から増加方向にずれ始め、この増加分は小ハンマーを使用した時の方が大きい。この理由については、現段階では不明である。

以上のことから、支持間距離30mmで衝撃試験を行えば、厚さの異なる試料においても[吸収エネルギー/試験片厚さの2乗]の値によって、比較可能であることが示唆された。

3-2 曲げ強度と衝撃吸収エネルギーの関係

曲げ強度変化用試料(KFAQ-1～6)の緻密化挙動は、KFAQ-1～4素地では1150で磁器化し、12

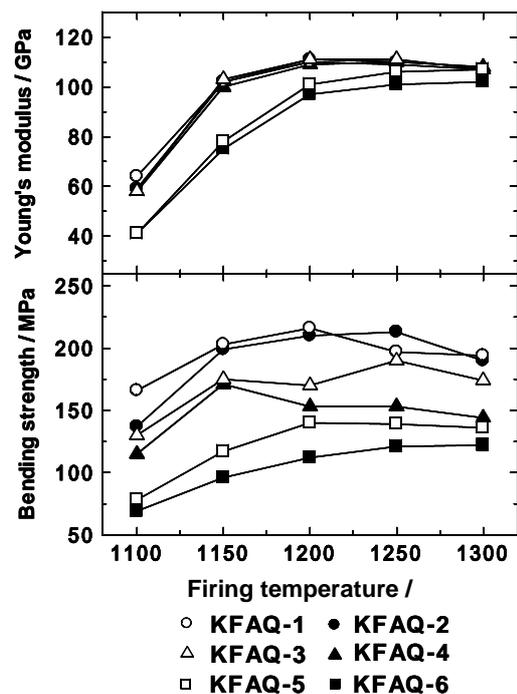


図5 KFAQ-1～6焼成体の曲げ強度及びヤング率

表3 曲げ強度を変化させた素地の衝撃試験結果

	曲げ強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	吸収エネルギー (J)
KFAQ-2(1250)	197	110	0.255
KFAQ-3(1250)	191	111	0.229
KFAQ-4(1250)	167	110	0.221
KFAQ-5(1250)	141	106	0.182

00 でかさ密度の最高値を示した。KFAQ-4、5素地は1200 で磁器化し、1250 でかさ密度の最高値を示した。いずれの素地もかさ密度が最高値を示した後の密度低下は僅かであった。図5に焼成温度に対するKFAQ-1～6焼成体の曲げ強度及びヤング率の変化を示す。ヤング率は1200 以上ではいずれの試料もほぼ同じ値を示した。一方、曲げ強度は素地の違いによって大きく変化し、1200 以上の温度域で強度を112MPa(KFAQ-6:1200)～216MPa(KFAQ-1:1200)まで変化させた試料が得られた。これらの試料の中からヤング率がほぼ同じで、異なる曲げ強度をもつ試料を4種選定し、試験片寸法を幅13.9mm、厚み 7.3 ± 0.1 mm、支持間距離を30mm、大ハンマーを用いて衝撃試験を行った。

表3に選定した試料の曲げ強度及びヤング率と衝撃試験から得られた吸収エネルギー値を示す。衝撃試験に用いた試験片の寸法及びヤング率はほぼ同じであることから、試料間の吸収エネルギーの

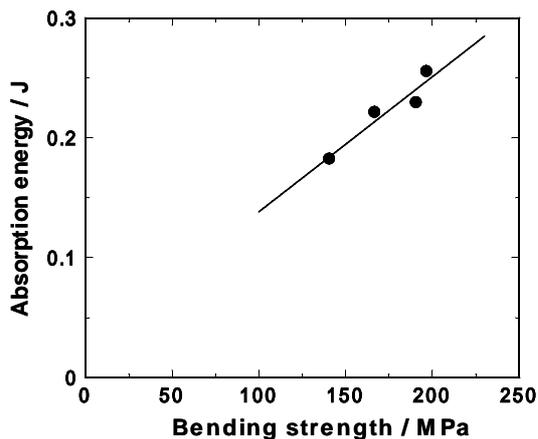


図5 曲げ強度と吸収エネルギーの関係

違いは、曲げ強度の違いが反映されたものと考えられる。そこで、曲げ強度に対して吸収エネルギーをプロットした結果を図6に示す。吸収エネルギーは曲げ強度が大きくなるに従って、大きくなる傾向を示し、また両者の間には一次の相関が認められた。

以上のように、本実験では平板試料の変動要因を一つに固定(厚み、あるいは曲げ強度)して衝撃試験を行ったが、今後は前述した不明点(支持間距離の影響)、及び実際の製品における衝撃強度等について検討する予定である。

4.まとめ

磁器素地の平板試料の衝撃試験における測定条件等について検討した。また、焼成体の破壊吸収エネルギーと曲げ強度の関係についても検討し、以下の知見を得た。

- 1) 衝撃試験時の支持間距離が30mmの場合、吸収エネルギーと厚みの2乗の間には正の比例関係が成り立つことがわかった。
- 2) 従って、厚みが異なる試料においては、吸収エネルギーを厚みの2乗で除した値での比較が有効であることが示唆された。
- 3) 曲げ強度と吸収エネルギーの間には、一次の相関があることが確認された。

【参考文献】

- 1) 小林雄一,大平修,大橋康男,加藤悦朗,セラミック論文誌,99,p495-502(1991)
- 2) 濱野健也,呉岳峰,中川善兵衛,長谷川美憲,セラミック論文誌,99,p1110-1113(1991)
- 3) 濱野健也,中川善兵衛,長谷川美憲,*J. Ceram. Soc. Japan*,100,p1066-1069(1992)
- 4) 濱野健也,波田野敦,岡田繁,*J. Ceram. Soc. Japan*,101,p1038-1043(1993)
- 5) 小林雄一,大平修,佐藤知久,加藤悦朗,*J. Ceram. Soc. Japan*,102,p99-104(1994)
- 6) 水野正敏,加藤布久,岩田芳幸,岐阜県陶磁器試験場研究報告,p1-5(1997)
- 7) 小林雄一,大平修,磯山博文,*J. Ceram. Soc. Japan*,108,p921-925(2000)

高耐衝撃性飲食器の開発と評価技術研究

- 飲食器の衝撃破壊時の挙動 -

柘植英明・水野正敏・倉知一正・林亜希美

Development of Tableware having High-Impact-Resistant -Impact testing behavior of tableware-

Hideaki TSUGE, Masatoshi MIZUNO, Kazumasa KURACHI and Akemi HAYASHI

衝撃試験時に生じる飲食器のひずみを、ひずみゲージを用いて計測した。さらに、高速度カメラを用いて、衝撃破壊時の飲食器の破壊挙動を観察した。その結果、ハンマーの打点位置がもっとも大きく、次に、後部治具と飲食器の接触部においてひずみ量が大きいこと等、衝撃試験時のひずみ挙動についての知見を得た。

1. 緒言

近年、学校等の給食用食器として、陶磁器製強化磁器の利用が進んでいる。学校では給食センター方式により大量の食器を処理するため、一般家庭よりも運搬や洗浄等で衝撃を受ける頻度が高く、破損を生じることが多い。衝撃による破損を防ぐためには、従来の陶磁器製品よりも高い衝撃強度を有する製品開発が必要不可欠となる。

陶磁器の強度には素地の強度（曲げ強度）と製品強度（衝撃強度）があり、素地の強度向上に関しては、原料の微粒子化、アルミナの添加等多数の研究が行われ、これらを基に給食用強化磁器食器が製造されている。しかし、製品強度に関しては、材料と形状のそれぞれの要因が影響を及ぼすため、ほとんど研究が行われていない。

そこで、本研究では、衝撃試験時にどのようなひずみが飲食器に生じるのか、ひずみゲージを用いて計測した。さらに、高速度カメラを用いて、衝撃破壊時の飲食器の破壊挙動を観察したので報告する。

2. 実験方法

2-1 衝撃試験におけるひずみ計測方法

陶磁器の衝撃試験機として、インパクト試験機（RA-112型、サ-ファスト(有)社製）を用いた。ひずみの測定は、動ひずみ測定器（DPM-713B、共和電業社製）を通じて得られたひずみデータを、デジタルオシロスコープ（TDS360、テクトロニクス社製）を用いて、データの取り込みを行った。なお、動ひずみ測定器の応答周波数は、10kHz、デジタルオシロスコープの応答周波数は、50kHzであるため、本ひずみ計測における応答周波数は、

10kHz（サンプリング速度：0.1msec）となる。用いた試験体は、玉縁形状を有する、直径132mm、高さ55mmの強化磁器製碗である。本研究では、衝撃試験時にどのようなひずみが試験体に生じるかを把握するために、次に示す5つのひずみ計測を試みた。

2-1-1 円周方向のひずみ計測

衝撃試験時の円周方向に生じるひずみ量を把握するために、試験体玉縁下の外側にひずみゲージを一つ貼り付け、ハンマー打撃位置（0°）から180°までを15°ごとに試験体を回転させながら測定を行った（図1）。なお、衝撃試験機のハンマーの振り上げ角度は12°（0.013[J]）とした。

2-1-2 鉛直方向のひずみ計測

鉛直方向に生じるひずみ量は、図2に示すように、4つのひずみゲージをほぼ等間隔（上端から8,20,32,44mmの高さ）に貼り付け、ハンマー打撃位置（0°）におけるひずみを測定した。衝撃試験機のハンマーの振り上げ角度は、円周方向のひずみ計測と同様に、12°（0.013[J]）とした。

2-1-3 内側および外側のひずみ計測

ハンマー打撃位置（0°）において、試験体の同一高さにおける内側と外側のひずみ量を計測した。ひずみゲージの貼り付け高さは、玉縁下位置である。衝撃試験機のハンマーの振り上げ角度は、同様に、12°（0.013[J]）とした。

2-1-4 ハンマー振り上げ角度とひずみ量

ハンマー振り上げ角度とひずみ量の関係を把握するために、ほぼ同一形状の普通磁器と強化磁器についてひずみ計測を行った。ひずみゲージは、器の玉縁下の外側位置に貼り付け、ハンマー打撃位置において計測を行った。

2 - 1 - 5 ハンマー重量の影響

ハンマーに同じエネルギーを与えても、ハンマー重量が大きいほど衝撃強度が小さくなることが報告されている¹⁾。そこで、重量が異なる3種類のハンマーを用いて、ハンマーの振り上げ角度ごとのひずみ量を計測し、エネルギーとひずみ量の関係を求めた。用いたハンマーの重量は、0.37kg、0.27kg、0.18kgである。

2 - 2 高速度カメラによる破壊挙動の観察

衝撃破壊時の挙動を観察できるかどうかを確認することを目的として、ハイスピードカメラ(HS-4540、(株)ナック社製)により撮影を行った。なお、撮影速度は、4500 PPS(1秒当りの撮影枚数 222 μsec)、1画面の画素数は、256×256ドットである。

3 . 結果及び考察

3 - 1 円周方向のひずみ計測

ハンマー打撃時における円周方向のひずみ量を図3に示す。ハンマーで打撃した試験体は振動するため、計測したひずみ量は時間とともに大きく変動する。そのため、図にはハンマー打撃から2msec以内のひずみ量の最大値を示した。

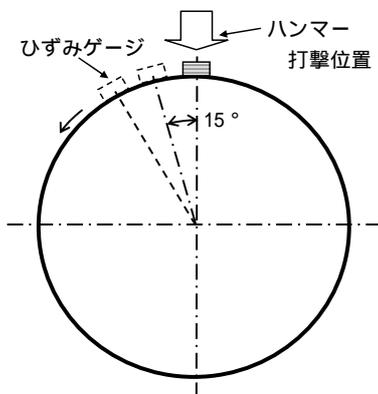


図1 ひずみゲージの貼付け位置(円周方向)

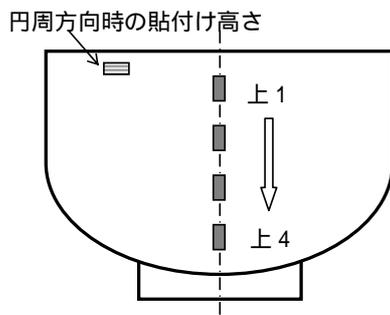


図2 ひずみゲージの貼付け位置(円周方向)

180~360°は、0~180°のデータを左右対称に用いて図示した。ハンマー打撃位置(0°)と150°付近において大きなひずみが生じているが、それ以外の場所においては大きなひずみが生じていないことがわかる。そこで、後部治具が無い場合の、円周方向のひずみ量を計測した結果、150°付近に大きなひずみは生じていないことから、150°付近のひずみは、試験体と後部治具との接触位置において生じていることが確認できた。また比較のため、圧縮試験機を用いて、同一試験体の静的負荷時のひずみ量を計測した。負荷加重は20kgfとし、荷重位置から15°ごとのひずみ量を計測した。計測結果を図4に示す。衝撃試験時のひずみ量と静的ひずみ量とを単純に比較することはできないが、衝撃試験において大きなひずみを生じる位置は、荷重負荷位置と後部治具との接触位置であり、一方、静的試験においては荷重負荷位置のみで大きなひずみが生じている。このことから、衝撃試験では後部治具との接触位置が衝撃強度に影響を及ぼす可能性があると考えられるため、試験体の固定方法には注意が必要である。

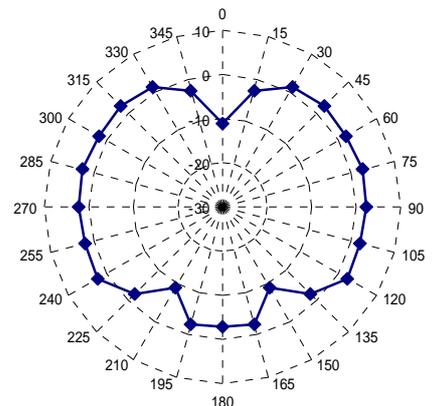


図3 円周方向のひずみ量

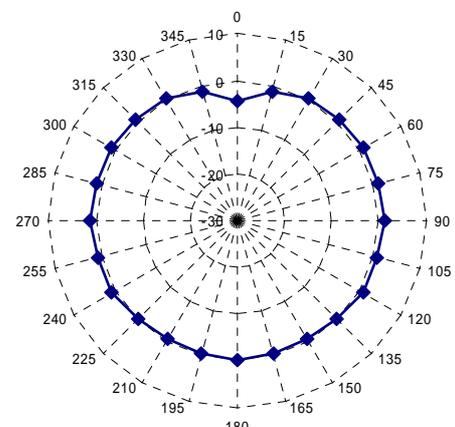


図4 静的負荷時のひずみ量

3 - 2 鉛直方向のひずみ計測

鉛直方向のひずみ量を計測した結果を、図5に示す。最もひずみ量が大きくなる位置は、上端部であり、次いで下端部のひずみが大きくなっている。この鉛直方向の最大ひずみ量は、円周方向の最大ひずみ量の1/3程度と小さく、円周方向のひずみが、衝撃破壊における主因となることが推測される。

3 - 3 内側および外側のひずみ計測

ハンマー打撃位置における、試験体内側と外側のひずみ量を図6に示す。ハンマー打撃位置では、同一の高さであっても試験体の外側より内側のひずみ量が1.3倍程度大きくなることがわかった。

3 - 4 ハンマー振り上げ角度とひずみ量

ハンマー振り上げ角度とひずみ量について、普通磁器と強化磁器について計測を行った。ハンマーに与えたエネルギーとひずみ量の関係を図7に示す。同じエネルギーの場合は、強化磁器のひずみ量が小さくなっており、これは両者のヤング率に依存していると考えられる。

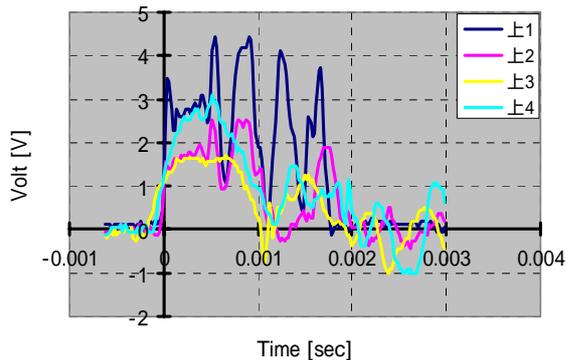


図5 鉛直方向のひずみ量

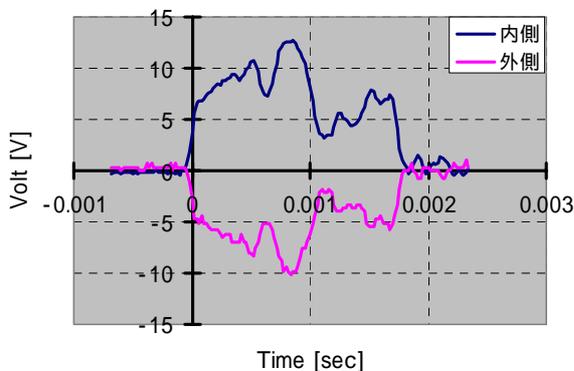


図6 試験体内外のひずみ量

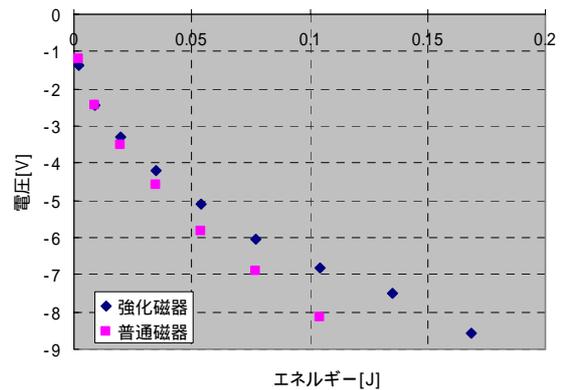


図7 ハンマーエネルギーとひずみ量

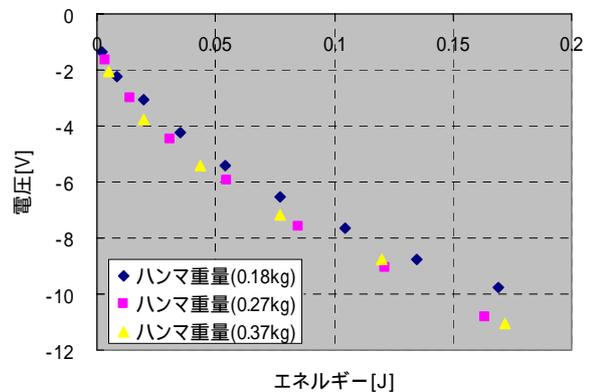


図8 ハンマー重量とひずみ量

3 - 5 ハンマー重量の影響

3種類の異なる重量のハンマーにおける、ハンマー振り上げエネルギーとひずみ量の関係を図8に示す。同一エネルギーの場合、ハンマー重量が0.18kgのハンマーにおけるひずみ量がやや小さくなっており、ハンマー重量が大きいほど衝撃強度が小さくなることという実験結果を裏付ける結果となった。よって、衝撃試験においては、同一重量のハンマーによる試験が必要であり、ハンマー重量を変えた場合は衝撃値が異なることに注意が必要である。この原因として、ハンマーの速度の影響や、ハンマー先端重量の影響などが考えられるが、今後原因を解明する必要がある。

3 - 6 高速度カメラによる破壊挙動の観察

衝撃試験時の破壊挙動の撮影は、ボール、湯飲み、皿等の形状、陶器製品や強化磁器製品など数種類の飲食器において観察を行った。今回は、強化磁器(直径177mm、高さ71mm)の破壊挙動を図9に示す。破壊に要する時間は、約1.5msecとなり、ひずみ計測において、最も大きなひずみが生じた時点で破壊が起こっていると思われる。

また、ハンマー打撃位置の変形量が、約 2mm であることが確認できた。

4. ま と め

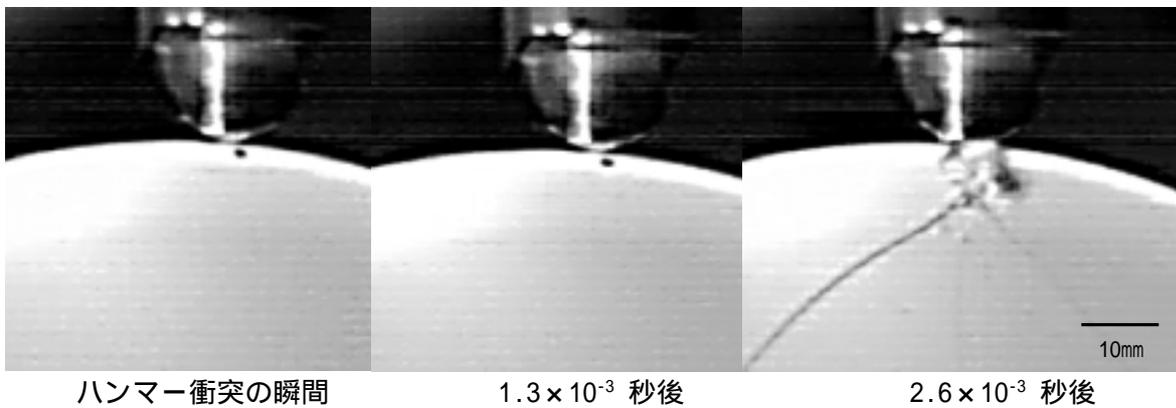
- 1) 円周方向のひずみ量は、ハンマーの打点位置がもっとも大きく、次に、後部治具と試験体の接触部においてひずみ量が多い。
- 2) 縦方向のひずみ量は、玉縁の下付近が最も大きくなるが、円周方向のひずみの量の最大値の 1/3 程度のひずみ量となる。

- 3) 円周方向のひずみにおいて、内側のひずみ量が外側のひずみより、1.3 倍程度大きくなる。
- 4) ハンマーの重量が大きい程、同一エネルギーを与えても、ひずみ量が大きくなる。今後、原因の解明が必要である。

【参考文献】

- 1) 蒲地信明ら, Journal of Ceramic Society of Japan, p229-233(2004)

(1)破壊時



(2)非破壊時

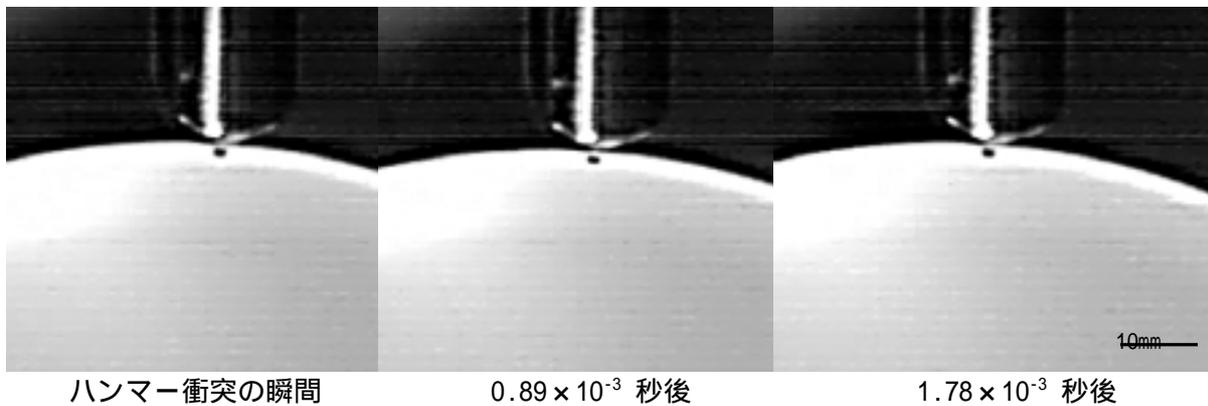


図9 高速度カメラによる破壊挙動の観察

超微細印刷技術の開発

酸化せずナノ粒子によるインクジェット印刷

横山久範・尾畑成造

Development of Fine Printing Technique by Ink Jet printing

Ink jet printing using ink prepared by nano-size particle of tin oxide

Hisanori YOKOYAMA and Seizo OBATA

近年、カラー印刷を中心としたインクジェット印刷技術は、より精細度な印刷やより速い印刷へと飛躍的に向上している。しかし、比重の大きな無機粉体をインクジェット印刷用インクに用いる場合、ナノサイズの粒子を均一に分散させ、低粘度のインクを調製することが必要である。本年度はナノサイズの酸化せず粒子を用いて、添加剤による分散性の影響について検討した。その結果、分散剤や湿潤剤を添加することにより、低粘度で低表面張力なインクを調製することができた。また、2vol%のインクを用いてサーマル方式やピエゾ方式のノズルによるインクジェット印刷試験を行った結果、比較的良好な印刷が可能であった。

1. 緒言

インクジェット印刷は、パソコンやインターネットの拡大とともに、低コストで少ロットのカラー印刷方法として急激に普及が進んでいる。その特徴は、製版工程なしでコンピュータ制御による印刷が可能なことであり、バーコード印刷や型を使用しない成形方法などへも応用が図られている。特に近年、カラー印刷を中心としたインクジェット印刷技術は、より精細度な印刷やより速い印刷へと飛躍的に向上している。現在、こうした技術革新が新しい分野の利用技術として注目されている。その中で、無機粉体を分散させたインクを用いたインクジェット印刷は、次世代半導体微細加工技術やディスプレイの加工技術などへの応用方法が検討されている¹⁾。特に、インクジェット印刷は「必要な時に、必要な量を使用する」という方法であり、従来技術と比較して省資源化が期待されている。

高分解能インクジェット用の顔料インクでは、ノズルの目詰まり防止や保存安定性のため、100nm以下の粒子を1次粒子径まで分散させる必要がある^{2,3)}。また、インク特性として低粘度・低表面張力が求められ、微細な無機粉体を用いたインクジェット印刷では1~6mPs・sの粘度という報

告がある^{4,5,6)}。そのため、比重の大きな無機粉体をインクジェット印刷用インクに用いる場合、ナノサイズの粒子を均一に分散させ、低粘度のインクを調製することが重要である。

本年度は、電子材料などの電極材料に応用可能な酸化物である酸化せずを用い、そのインク調製の分散剤の影響を調べた。また、市販印刷機による精細なインクジェット印刷試験を行った。

2. 実験方法

2-1 粉体及び粉体特性

使用した粉体はNanoTek SnO₂(シーアイ化成)で、粒子径は40nm~120nm(メーカー値)である。粉体の真比重をヘリウム置換法(アキビック1330:マイクロリックス製)により測定した結果、7.13であった。また、粉体のゼータ電位を超音波分光法(DT-1200:DisersionTechnology製)により測定した。

2-2 インク中の添加剤による影響

今回、カルボン酸アンモニウム塩系 D-1 及び D-2 の2種類の分散剤を用いてナノ粉体のインク調製を行い、分散剤による影響を調べた。ここで D-1 は単分子の分散剤で、D-2 は高分子系分散剤である。はじめに pH9 程度にしたイオン交換水に粉体を 2vol% (12.7mass%) 調合し、5mm ジルコ

表1 インクジェット印刷方式の特徴

印刷方式	ノズルの有無	インク特性	印刷の特徴
ピエゾ方式 ³⁾	ノズル	低粘性、低表面張力	高解像度、多ノズルによる高速印刷
サーマル方式 ³⁾	ノズル	低粘性、低表面張力	高解像度、多ノズルによる高速印刷
バルブ方式 ⁷⁾	ノズル	高粘性	低解像度、単ノズル
音響波集束ビーム方式	ノズルレス	高粘性、高表面張力	高解像度、単セル

ニア製ボールを用いて 2h 混合した。調製したインクを攪拌しながら分散剤を添加し、その時のゼータ電位と pH を測定した。また、分散剤 D-2 を 0.41mass% 添加したインクについて pH を変化させてゼータ電位への影響を調べた。分散剤の添加量は粉体に対する割合である。

インクジェット印刷のインクには低い表面張力が求められる。そこで、湿潤剤を添加し表面張力への影響を調査した。表面張力は表面張力計 (ESB-V: 協和科学製) にてウェルヘルミー法により測定した。インクには分散剤 D-2 を 0.41mass% 添加したものをを用いた。湿潤剤の添加量はインク全体に対する割合である。

2 - 3 インクジェット印刷

インクジェット印刷には様々な印刷方法があり、その特徴を表1に示す。昨年度までバルブ方式のインクジェット印刷による積層印刷を行ってきた⁷⁾。しかし、バルブ方式のノズルは高粘性のインクを使用できる反面、吐出量を少なくすることが難しく高分解能な印刷を行うことができなかった。一方、市販されている印刷方法はピエゾ方式やサーマル方式のノズルであり、極めて高い解像度を有している。また、これらの印刷方法は多数のノズルから同時に印刷することができ、印刷の高速化を図ることが可能となる。本年度は微細な印刷を行うため、サーマル方式 (DiskJet694C: ヒューレットパッカート製)・ピエゾ方式 (Tx1600s: ミタエンジニアリング製) の各ノズルによるパターン印刷を試みた。インクには D-1 分散剤 0.41mass%、湿潤剤 0.1mass% 添加した 2vol% のインクを用いた。また、インクの粘度を回転粘度計 (VT-550: HAKKE 製) NV ローターを用い、温度 25 にて測定した。

3 . 実験結果及び考察

3 - 1 粉体特性及びインク特性

図1に原料粉体のゼータ電位と pH の関係を示

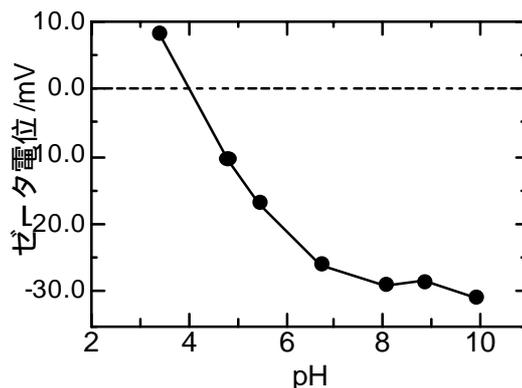


図1 粉体のゼータ電位と pH の関係

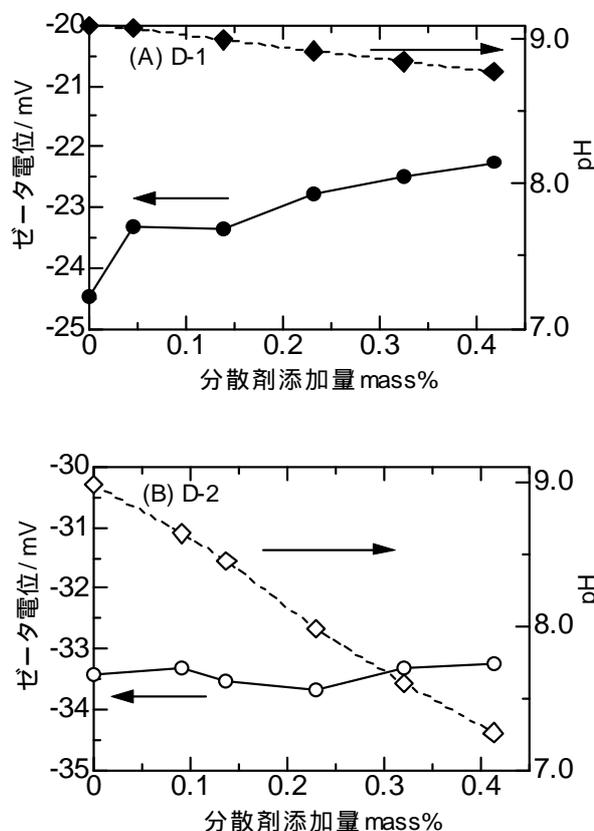


図2 分散剤添加量とゼータ電位及び pH の関係

す。原料の酸化すず粉体は、酸性域では正の電位を、中性からアルカリ性域では負の電位を示し、等電点は約4であった。そのため、弱アルカリ性域では水に比較的容易に分散可能であることがわかった。

図2に2種類の分散剤を添加した場合の添加量とゼータ電位及び pH の関係を示す。分散剤 D-1 の場合、添加量が増すほどゼータ電位は小さくなり、pH はわずかに低下した。一方、分散剤 D-2

では、添加量が増すに従い pH が低下し中性域になったが、ゼータ電位はほとんど変化しなかった。そこで、添加量 0.41mass% において pH をアルカリ性域に変化させてそのゼータ電位への影響を調べた。その結果を図3に示す。ゼータ電位は pH が高くなるほど増加した。通常、ゼータ電位の絶対値が大きくなるほど、インク中の粒子間の反発力が増加して、分散性が向上する。今回分散剤 D-2

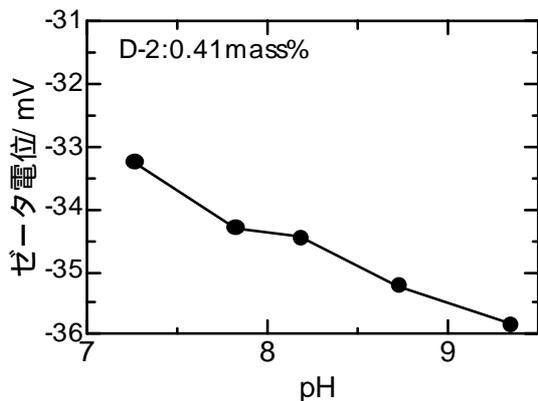


図3 分散剤 D-2添加におけるゼータ電位と pH の関係

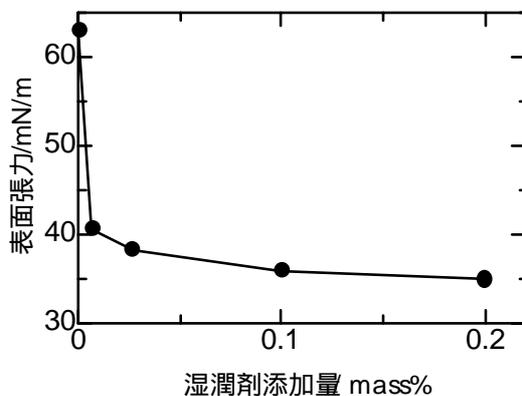


図4 湿潤剤添加量と表面張力の関係

を添加し、pH を弱アルカリ性にした場合に最も高いゼータ電位が得られ、分散性の高いインク調製が可能になったことがわかった。

図4に湿潤剤の添加量と表面張力の関係を示す。湿潤剤をわずか 0.01mass% 添加するだけで表面張力は急激に低下した。しかし、添加量を多くしても表面張力の減少はわずかとなり、約 35mN/m でほぼ一定となった。染料インクや有機顔料インクに用いられているインクの表面張力は 30 ~ 50mN/m であり、湿潤剤を 0.01mass% 以上添加することで表面張力の低い無機顔料インクを調製することが可能となった。

3 - 2 インクジェット印刷

使用した 2vol% インクの見掛け粘度はざり速度 200s^{-1} において $2.7\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、表面張力は 36.4mN/m であった。そのインクを用いて、分解能 300dpi のサーマル方式のインクジェット印刷機でインクジェット専用紙及び OHP シート上に印刷を行った。その結果、比較的良好な印刷が可能であった。

次に、分解能 720dpi のピエゾ方式のインクジェット印刷機でパターン印刷を試みた。この印刷機は被印刷物を固定したままノズルヘッドが駆動するタイプであり、タイルやセラミック基板等への印刷が可能である。はじめに水のみで分散させたインクを用いて印刷試験を行ったが、少し長時間印刷するとノズル詰まりが発生し、印刷することができなくなった。そのため、インクに乾燥防止剤を添加し印刷を行った結果、印刷特性の改善が認められた。しかし、一部のノズルにはノズル詰まりが発生し、パターンの一部が欠落する結果となった。アルミナ基板上にパターン印刷を行ったところ、基板の表面状態によって印刷が異なる状態となった。これは、アルミナ基板上に塗布されたインクはしばらくは乾燥しないため、基板の表面状態によってインクのにじみが増加することによる影響である。このようにガラスやアルミナ基板のような溶媒を吸収しない被印刷物では、適度な接触角が必要であることがわかった。

図5にインクジェット印刷したアルミナ基板の焼成体を示す。この図は印刷状態を明確にする目的で金蒸着を施したものである。横方向のラインパターンは比較的是っきりとしたパターンが描けているのに対し、縦方向のラインでは一部のドットが横にずれて連続したラインが描けていないこ

とがわかる。また、インクのにじみによってラインがつながっている部分が観察された。

図6に焼成後のドットパターンのSEM観察像を示す。ドットの径は約100 μm あり、分解能(35 μm)と比較すると大きな値となった。特に、ドットの周辺部分に薄い層が観察され、印刷後インクが広がってにじんだ跡と思われる。そのため、



図5 インクジェット印刷焼成体

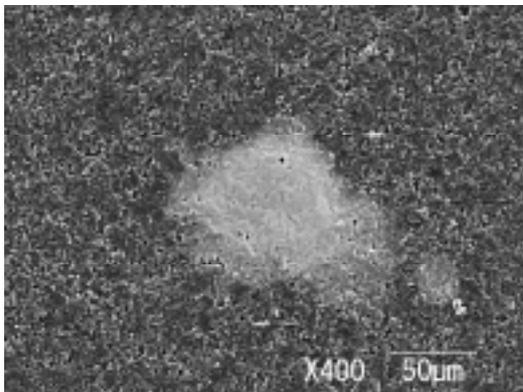


図6 ドットパターンのSEM観察像

印刷分解能に比べて大きなドット径となったと考える。

4.まとめ

ナノサイズの粒子を用い、インク調製を行って、分解能の高いインクジェット印刷機にて印刷試験を行った。その結果、以下のことがわかった。

- 1) 分散剤の種類や添加量及びpHを変え、酸化せずナノ粒子の分散性を評価した結果、高分子系分散剤を添加してpHを調整することで分散性が向上した。
- 2) 湿潤剤を添加することで表面張力が低下し、低粘度で低表面張力の2vol%インクを調製することができた
- 3) 調製したインクを用いてサーマル方式・ピエゾ方式のインクジェット印刷試験を行った。その結果、印刷は可能であったが、一部ノズル詰まりやドットの位置ずれが発生した。

【参考文献】

- 1) 日経エレクトロニクス, pp.67-78, 2002.6.17
- 2) 甘利武司 監修, "インクジェットプリンター技術と材料", シーエムシー(1998)
- 3) 安井健悟, 日本画像学会誌, Vo.38, N0.3, pp.195-202(1999)
- 4) W.D.Teng, and M.J.Edirisinghe, J.Am.Ceram. Soc., Vol.81, pp.1033-1036(1998)
- 5) C.E.Slade and J.R.G.Evans, J.Mate.Sci.Let., 17, pp.1669-1671(1998)
- 6) S.J.Kim, J.Mate.Sci.Let., 17, pp.141-144(1998)
- 7) 横山久範, 岩田芳幸, 加藤布久, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, pp.11-14 (2003)

機能性顔料を用いたインクジェット印刷用インクの開発 — 演色・蓄光顔料インクの製造技術研究 —

尾石友弘・横山久範・柘植英明

The Development of Functional Pigment Ink-Jet Printing

— Research on manufacturing thechnology of color-rendering and phosphor pigment ink —

Tomohiro OISHI, Hisanori YOKOYAMA and Hideaki TUGE

水、水溶性メジュ - ム、アルコ - ルと分散剤及び消泡剤とからなる溶剤に、演色性顔料を添加し、蓄光性顔料は上絵付用としてフリットを加えてインクを調製した。演色性顔料及び長残光性顔料の平均粒子径を $1\mu\text{m}$ 前後とし、粘性を $25\sim 35\text{mPa}\cdot\text{s}$ とすることで、目詰まりしないセラミックス製品絵付用演色・蓄光カラ - インクの開発に成功した。

1. 緒言

研究に用いた顔料のうち、演色性顔料は3波長蛍光灯下でピンク色に発色するホルミウムと青色に発色するネオジウム及び黄緑色に発色するプラセオジウムを用いた。蓄光性顔料については、紫外線の励起を受け暗所で残光色が赤色、青色、緑色に発色するものについて研究を実施した。これらの顔料を、エアジェット方式インクジェットシステム用インクに調整し、安定発色する絵具化技術、微粉絵具を作成する粉碎技術、及びインク特性に優れたインクの調製技術を確認し、新加飾技術として活用を検討した。

2. 実験方法

2-1 原料

演色性顔料として、以下に示す顔料を使用した。

酸化ホルミウム：信越化学工業(株)製

酸化ネオジウム：新日本金属化学(株)製

酸化プラセオジウム：日陶産業(株)製

また、蓄光性顔料として、以下に示す蓄光性顔料及びフリットを使用した。

(1) 蓄光性顔料

NP-2850赤：日亜化学工業(株)製

NP-2830緑： ”

NP-2810青： ”

(2) フリット

M802：日陶産業(株)製

2-2 溶剤類

1) ポリエチレングリコール200：純正化学機製

2) エチルアルコール(特級)： ”

3) 分散剤(D305)：中京油脂(株)製

4) 消泡剤(アツファス F102)：第一製薬機製

2-3 粉碎と絵具化

演色性顔料は前粉碎を行わずにそのまま用いた。又、蓄光性顔料については、顔料20mass%とフリット80mass%の混合物500gを700で溶融し、ライカイ機で粉碎した後、ポリエチレン容器に溶剤とジルコニアボールを加え、ボールミリングで120時間粉碎し絵具を作製した。

2-4 絵具の発色性

粉碎した絵具を図1に示すNo.1~21の割合で

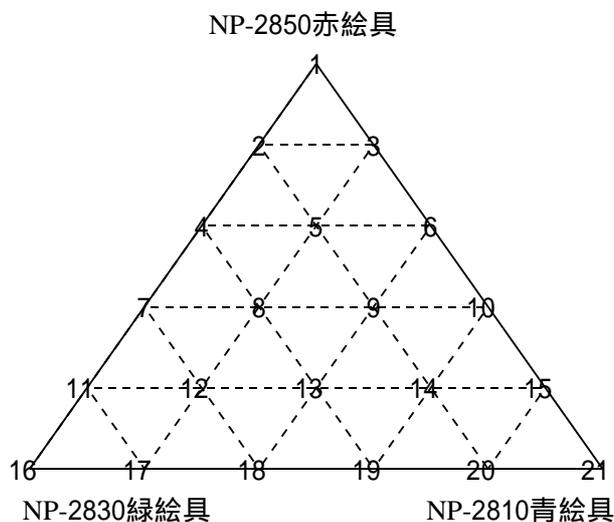


図1 蓄光性絵具の混合割合(wt%)

混合し、混合粉体10gを直径30mmの金型を用いてプレス成形し、800で焼成し輝度測定を行った。輝度の測定は次に示す条件で行った。

輝度計：ミノルタCS-1000

励起強度：0.5mW/cm²(BL365nmランプ)

2-5 インクの作製

2-5-1 演色性インク

表1に示す調合割合で、ポリエチレン容器を用い、120時間ボールミル粉碎してインクを作製した。

表1 インクの調合割合(mass%)

水	30
ポリエチレングリコール	70
演色顔料(Ho、Pr、Nd)	70
消泡剤	0.2
分散剤	0.2

2-5-2 蓄光性インク

表2に示す調合割合で、ポリエチレン容器を用い、1時間ボールミル混合してインクを作製した。

表2 インクの調合割合(mass%)

水	30
エタノール	50
ポリエチレングリコール	20
蓄光絵具(赤、緑、青)	60
消泡剤	0.2
分散剤	0.2

2-6 絵付

2-6-1 フリ-カップ

システム：陶磁器加飾口ポット

(H13年度地域新生ITソリューション研究開発事業)

プリンタヘッド：エアジェット方式

解像度：約80dpi

2-6-2 セラミックプレート

システム：エルエ-シ-株製「ラファエロ7」

プリンタヘッド：エアジェット方式

解像度：約40dpi

2-7 インク特性評価

調製したインクの見掛け粘度を粘度計(VT-550:HAKKE製)N Vローターを用い、ずり速度500(S⁻¹)で測定した。粒度測定は、島津製作所製SALD2000Jを使用した。乾燥速度については、1mlのインクをガラス板状に滴下し、室温25で

水分が蒸発するまでの時間を測定した。沈降性については、比色管に100mlのインクを入れ、72時間後の沈降高さを測定した。

3. 結果及び考察

3-1 演色性顔料の粒子径及びインクの粘度、沈降性

インクの各特性と演色性顔料の平均粒子径を表3に示す。平均粒子径が1.02~1.08μm、粘性が26.9~29.5mPa·sとほぼ同じ様な値を示している。沈降高さは酸化プラセオジウム、酸化ホルミウム、酸化ネオジウムの順に値が高くなったが、底に緻密な沈殿物を形成しなかった。

表3 演色性インクの粒度分布・粘度・沈降性

インク名	平均粒子径(μm)	粘性(mPa·s)	沈降速度(mm)
Ho ₂ O ₃	1.08	26.9	5
Pr ₆ O ₁₁	0.85	28.7	4
Nd ₂ O ₃	1.02	29.5	7

3-2 蓄光性絵具の粒子径及びインクの粘度、乾燥性、沈降性

インクの各特性と蓄光性絵具の平均粒子径を表4に示す。平均粒子径が0.85~1.12μm、粘性が29.7~33.5mPa·s、乾燥速度が46~48minと3色とも同じ様な値を示している。沈降高さについては緑4mm、赤7mm及び青8mmの値を示したが、演色性顔料と同様、底部に緻密な沈殿物を形成しなかった。

表4 インクの粒度分布・粘度・乾燥性・沈降性

インク名	平均粒子径(μm)	粘性(mPa·s)	乾燥速度(min)	沈降値(mm)
赤	0.97	33.5	46	7
緑	1.12	29.6	48	4
青	0.85	28.7	47	8

3-3 蓄光性絵具の残光特性

蓄光性絵具と蓄光顔料の残光特性を表5及び表

6に示す。

表5 蓄光性絵具の残光特性

経過時間 (分)	残光輝度 (Cd/m ²)		
	赤 No.1	緑 No.16	青 No.21
0.1	1.207	9.903	1.330
1	0.254	1.769	0.303
2	0.138	0.991	0.186
5	0.049	0.422	0.092
10	0.020	0.217	0.053
20	0.007	0.106	0.028
50	0.001	0.037	0.012
100	測定不可	0.015	0.005

蓄光性絵具の残光輝度値は0.1分で緑100に対して赤と青は12~13%の輝度値しかなかった。又、100分後の輝度値は、緑100に対して約33%の輝度値を示した。赤は測定不能となった。

蓄光性絵具3色の0.1分後の残光輝度値は、蓄光性顔料3色に対して1.2%~1.3%の輝度値しか示さなかった。これは、蓄光性絵具には顔料が20mass%しか使用されてなく、焼成という過程があるためである。蓄光性顔料3色についての値は、蓄光性絵具とほぼ同じ様な傾向を示した。残光輝度値は、緑が高く赤が低かった。

表6 蓄光性顔料の残光特性(メーカー値)

経過時間 (分)	残光輝度 (Cd/m ²)		
	NP2850赤	NP2830緑	NP2810青
0.1	95.8	816	103.2
1	24.2	266.5	22.9
10	0.23	37.4	4.15
100	0.1	2.89	0.53

3-4 試作品

1. 演色性インクによる絵付

加飾ロボットでフリーカップに絵付(下絵付)

を行い、1250(酸化焼成)及び1310(還元焼成)で焼成を行った。釉薬は、酸化焼成が石灰バリウム釉、還元焼成は石灰マグネシア釉を用いた。

2. 蓄光性インクによる絵付

フリーカップの焼成品に加飾ロボットで絵付を行い、730で焼成を行った。又、セラミックプレートは、ラファエロ7(エルエ-シ-社製)で絵付を行い、730で焼成を行った。図2に試作したフリーカップ及び図3にプレートを示す。

4. まとめ

- 1) 演色性顔料3色の平均粒子系を0.85~1.08μmに調整し、ポリエチレングリコール及び分散剤を添加することで、分散性が高く沈殿やプリンターノズルの目詰まりのないインク調整をすることができた。
- 2) 演色性インク製造技術の確立により、焼成温度及び焼成雰囲気の間を問わない、安定した絵付焼成体の作製が可能となった。
- 3) 蓄光性絵具3色の平均粒子系を0.85~1.12μmに調整し、ポリエチレングリコールとアルコール及び分散剤を添加することで、分散性、沈降安定性、乾燥特性に優れたインクを調整することができた。
- 4) 蓄光性インクの焼成は730が適温で、光沢性に優れ又、3色による混色も得られた。

謝辞：本研究を実施するにあたり、日亜化学工業(株)の村崎嘉典様には、輝度測定に当たりご指導、ご協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 尾石友弘, 澤口正治, 尾畑成造, 岐阜県陶磁器試験場研究報告, p18-19(1997)
- 2) 尾石友弘, 澤口正治, 尾畑成造, 岐阜県陶磁器試験場研究報告, p33-34(1998)
- 3) 尾石友弘, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, p23-24(2000)
- 4) 横山久範, 尾石友弘, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, p15-17(2001)
- 5) 横山久範 他, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, p5-8(2002)
- 6) 臼井正和 他, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, p1-3(2003)

- 7) 尾石友弘, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, p14-16(2003)
- 8) 平成13年度地域新生コンソ - シアム研究開

- 発事業 成果報告書
- 9) 長残光発光体カタログ, 日亜化学工業(株)
- 10) 特許2951902号



図2 蓄光性インクによる絵付焼成体(上絵付)



図3 蓄光性インクによる絵付焼成体(上絵付)

種々の有機酸金属塩水溶液で処理したヘマタイト顔料の 発色における焼成温度の影響

尾畑成造・尾石友弘・櫻田 修*・橋場 稔*

Influence of Fired Temperature on Coloring of Hematite Pigments Coated by Various Metal Salts of Organic Acids

Seizo OBATA, Tomohiro Oishi, Osamu SAKURADA and Minoru HASHIBA

種々量の尿素を添加したヘマタイト懸濁液について、加熱時間を変化させ沈降試験を行った結果、尿素を5、10、15 wt%添加した懸濁液ではそれぞれ加熱開始50、30、20分後に沈殿物を形成した。尿素を添加したものは加熱時間が長くなるのに伴い、pHが上昇し、その変化は尿素添加量が多いほど顕著であった。各尿素添加量における沈降を開始するpHは約6であった。酢酸ジルコニウム、アルミン酸水溶液はともに約pH6で白色の沈殿物を形成したことから、ヘマタイト粒子とともにこれらが沈殿しているものと考えられる。遠心分離し乾燥した後、得られた表面処理を施したヘマタイト粒子について焼成温度が発色に与える影響を検討した。

1. 緒言

α -Fe₂O₃ (Hematite)は古くから弁ガラとして知られ、顔料、触媒、研磨剤、染料、電子材料など多くの分野に利用されている¹⁾。日本の陶磁器において、 α -Fe₂O₃は特に重要な色素の一つとして釉薬、絵具に利用されてきた。釉薬では、 α -Fe₂O₃の添加量、混合する釉薬組成、焼成方法等の組み合わせによって黄瀬戸釉、飴釉、天目釉、鉄砂釉、柿釉、そば釉、なまこ釉、青磁釉など黄、茶、青、黒、緑、赤といった多種多彩の色を発色させている^{2,3)}。また、施釉前に仮焼素地に施す下絵付、焼成後釉薬上に施す上絵付として素地を加飾し、赤から黒褐色を呈する絵具として用いられている。この発色の違いは α -Fe₂O₃の添加量や絵具に加えるマトリックス含有量及びその組成、釉薬の組成、焼成温度に影響されるのみならず、 α -Fe₂O₃粉末の粒子径、形状、色といった特性が大きく影響する。一般に α -Fe₂O₃では粒子径が大きくなるに従い、黄色、オレンジ、赤、暗い赤へと変化することが報告されている^{4,5)}。これまでこの粒子径が上絵付の色にそのまま反映することが明らかになった⁶⁾ものの、焼成温度が α -Fe₂O₃粒子の色に与え

る影響は明らかになっていない。このためヘマタイトは発色制御が難しく、加熱処理に対して安定な発色を示すヘマタイト顔料の合成が課題となる。そこで本研究では焼成温度の影響を受けにくい顔料合成を目的として、ヘマタイトに有機酸金属塩を添加し、尿素の熱分解反応を利用して表面処理を施したヘマタイト粒子を合成し、焼成温度の発色に与える影響を検討した。

2. 実験方法

2-1 原料及び添加剤

α -Fe₂O₃としてナノテック α -Fe₂O₃(シーアイ化成製)を使用した。添加剤として3種類の有機酸金属塩水溶液を使用した。酢酸ジルコニウム水溶液(アルドリッチ製)(Zr-Ac)、チタンテトライソプロポキシド(関東化学製)に乳酸(ナカライテスク製)をモル比で1:1になるように加え、溶解時発生するアルコールを蒸留して取り除いたチタン酸水溶液(TiP-LA)、アルミニウムトリイソプロポキシド(ナカライテスク製)とシュウ酸2水和物(ナカライテスク製)をモル比で1:1.5になるように加え、アルミニウムとして1Mとなるように水を添加した後、無色透明の液体になるまで攪拌して調製したアルミン酸水

*岐阜大学 工学部 機能材料工学科

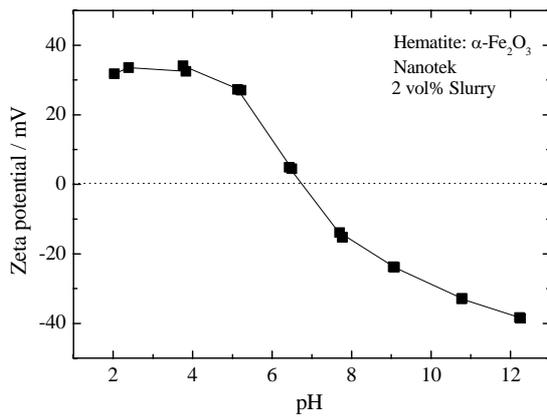


Fig. 1 Electrokinetic behavior of α - Fe_2O_3 particle as a function of pH

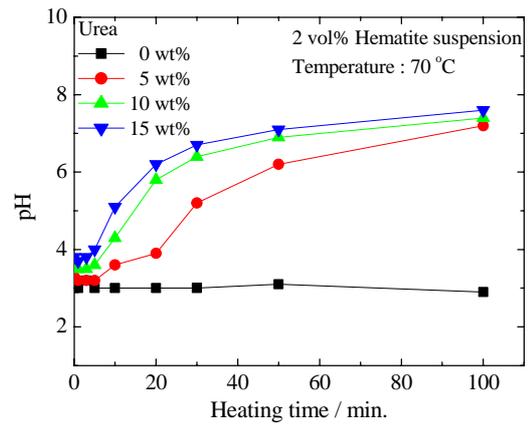


Fig.3 pH changes of hematite suspensions with various amounts of urea as a function of heating time.

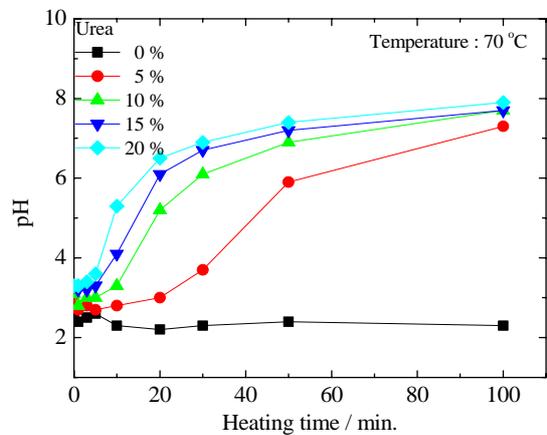


Fig. 2 pH changes of acidic solution with various amounts of urea as a function of heating time

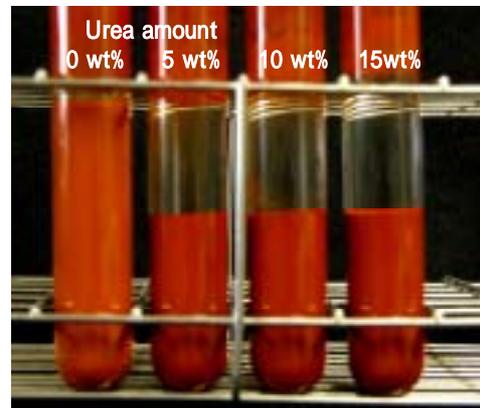


Fig. 4 Sediment test of hematite suspensions with various amounts of urea as a function of heating time

溶液(AIP-Ox)である。酢酸ジルコニウムの濃度は ICP により Zr^{4+} 濃度として 2 mol/l であることを確認した。pH 調整には硝酸及び水酸化テトラメチルアンモニウム、尿素を用いた。

2 - 2 調 製

α - Fe_2O_3 に所定濃度の Zr-Ac、TiP-LA、AIP-Ox および尿素を所定量添加し、2 vol% のサスペンションを調製、 ZrO_2 ポールにて 24 時間ボールミリング混合を行った。このときの pH は各有機酸金属塩水溶液が示す pH 2.5 ~ 3.5 となるように調整した。得られた懸濁液を水浴中にて 70 に加熱し、沈殿物を形成させた。沈殿物を吸引る過により捕集後、乾燥させ、得られた粉末についてはアルミナルツボに入れ、所定温度で焼成した。なお目的温度で 1 時間保持した。

2 - 2 測 定

α - Fe_2O_3 のゼータ電位は超音波式粒度分布・

ゼータ電位測定装置(Dispersion Technology 製 DT-1200)にて 2 vol% に調製したサスペンションで測定した。遠心分離して得られた上澄み液中の Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Al^{3+} を ICP(島津製作所製 ICPS-7500)にて定量することで α - Fe_2O_3 粒子表面に吸着しているかどうか評価した。また XPS(島津製作所製 ESCA-3400)により、調製した粉末の表面状態について評価した。各種鉱物組成については X 線回折(ブルカー AXS 製 MXP3)にて評価した。

3 . 結果及び考察

3 - 1 pH が α - Fe_2O_3 及び添加剤に与える影響

図 1 に pH 変化における α - Fe_2O_3 粒子のゼータ電位を示す。等電点は約 pH 6 であった。これ以下の pH ではプラスに帯電し、これ以上の pH ではマイナスに帯電している。今回調整した pH 2.5 ではプラスに帯電し、静電反発力により分散

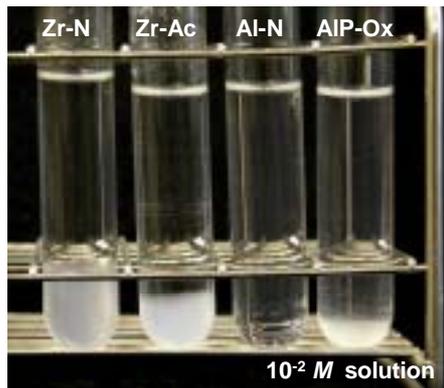


Fig.5 Sediment condition of various solution with 15 wt% urea after heat treatment

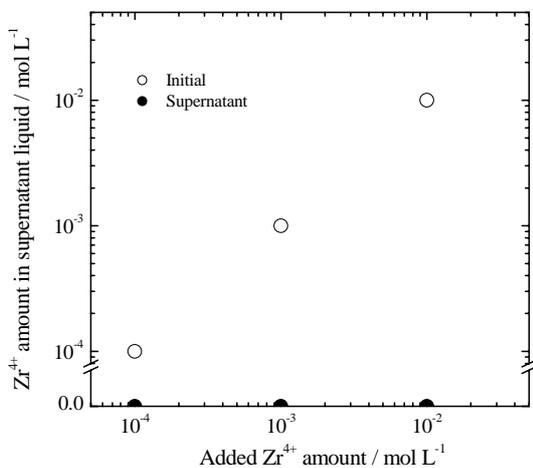


Fig. 6 Amounts of various ions in supernatant liquids of α -Fe₂O₃ suspensions with Zr-Ac

した懸濁液が得られることがわかる。また pH 6-7 に調整することで表面電位が低下し、凝集することがわかる。一方、今回用いた添加剤を用いて、pH 滴定を行った結果、Zr-Ac、AIP-Ox は pH 6 付近で白色沈殿物を形成した。TiP-LA では pH 11 においても沈殿物の形成は見られず、pH に影響を受けず安定した溶液であった。このことから α -Fe₂O₃ 粉末表面上に沈殿を形成し、表面を被覆させるためには pH 6 以下で沈殿生成が必要であることから、Zr-Ac、AIP-Ox が有効な有機酸金属塩であると考えられる。

3 - 2 尿素分解反応による各種溶液の pH 変化

種々量の尿素を添加し、加熱時間を変化させた時の pH 2.5 に調整した水溶液の pH 変化を図 2 に示す。尿素の添加量を増加させるほど、分解反応が促進し、NH₃ の発生により pH の上昇がみられた。

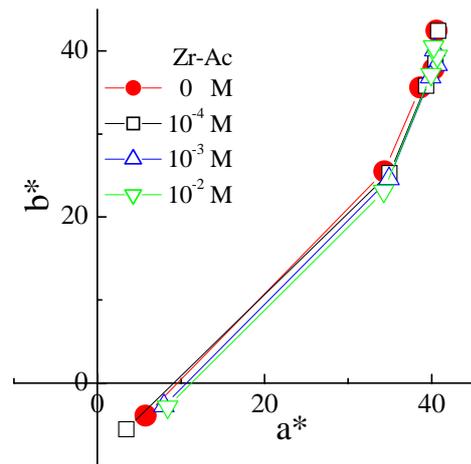


Fig. 7 Coloring behavior of α -Fe₂O₃ particle with Zr-Ac heated at various temperature

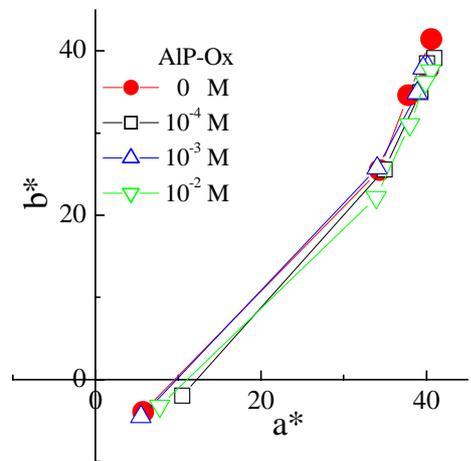


Fig. 8 Coloring behavior of α -Fe₂O₃ particle with AIP-Ox heated at various temperature

またヘマタイト懸濁液についても尿素を種々量添加し加熱時間を変化させ、沈降試験を行った結果、尿素無添加では時間に関係なく沈殿物を形成しなかったが、尿素を 5、10、15 wt% 添加した懸濁液ではそれぞれ加熱開始 50、30、20 分後に沈殿物を形成した。図 3 に種々量尿素を添加したヘマタイト懸濁液の加熱時間に対する pH 変化を示す。尿素を添加したものは加熱時間が長くなるのに伴い、pH が上昇し、その変化は尿素添加量が多いほど顕著であった。この結果は尿素のみの pH 変化の挙動と同様であり、ヘマタイト粉末が尿素分解反応による pH 変化を阻害していないことがわかる。ここで各尿素添加量におけるヘマタイト粉末の沈降が開始する pH は約 6 であった。また Zr-Ac、AIP-Ox 水溶液についても加熱による尿素分解反応により約 pH 6 で白色の沈殿物を形成した。図 4、5 にヘ

マタイト懸濁液および各種溶液の沈殿状態を示す。このことから、ヘマタイト粒子とともにこれら有機酸金属塩を沈殿させることが可能と考えられる。次に各種有機酸金属塩を添加したヘマタイト懸濁液を調製し、尿素分解反応により沈殿させた後、吸引過から得られたる液中の Zr^{4+} 、 Al^{3+} 濃度の測定について ICP を用いて測定した。Zr-Ac を添加したヘマタイト懸濁液の上澄み液の残留 Zr^{4+} の濃度について図6に示す。今回調製した有機酸金属塩の濃度領域ではすべてのろ液に Zr^{4+} は検出されていないことがわかる。このことから添加した有機酸金属塩はすべてヘマタイトとともに沈殿していると考えられる。AIP-Ox についても同様に検出できなかったことから沈殿しているものと考えられる。

3 - 3 表面処理 α - Fe_2O_3 粉末の色変化

吸引過後、乾燥し、得られた表面処理ヘマタイト粒子について焼成温度が発色に与える影響を検討した。図7に Zr-Ac で処理したヘマタイト顔料の色変化を、図8に AIP-Ox で処理したヘマタイト顔料の色変化を示す。図7より 800 ~ 900 で焼成した Zr-Ac 処理ヘマタイト顔料は未処理ヘマタイト顔料と比較して a^* 、 b^* の変化が少なく、色の変化が小さいことがわかる。一方、AIP-Ox 処理したヘマタイト顔料では、800 焼成においても未処理ヘマタイト顔料よりも a^* 、 b^* 値が小さくなっており、安定した発色を示さなかった。X 線回折の結果、Zr-Ac 添加したものでは ZrO_2 のピークが見られた。このことからヘマタイトの粒子間に ZrO_2 が存在することにより、~900 までの焼成温度では安定した発色を示しているものと考えられる。

4 . ま と め

- 1) ヘマタイト粒子の等電点は pH 6.5 であり、有機酸金属塩が安定な pH 領域では正に帯電し、分散する。
- 2) 加熱による尿素分解反応により pH が上昇し、ヘマタイト粒子は等電点付近にシフトするため沈殿する。有機酸金属塩についても pH 6 付近で沈殿物を形成する。
- 3) Zr-Ac で処理したヘマタイト顔料は 800 ~ 900 焼成において発色の変化が少なく、安定した。
- 4) AIP-Ox で処理したヘマタイト顔料は 800 焼成においても未処理顔料の色から変化した。

【参考文献】

- 1) R. M. Cornell and U. Schwertman, The Iron Oxides: Properties, Reactions, Occurrence and Uses pp. 1 - 25, VCH, Weinheim, Germany, (1996)
- 2) 水上和則, 中国陶磁を中心とした釉調合の基礎講座, pp114-118, 岩崎芸術社
- 3) 加藤悦三, 釉調合の基本, pp135-145, 窯技社
- 4) M. Kerker, P. Scheiner, D. D. Cooke and J. P. Kratochvil, Absorption Index and Color of Colloidal Hematite pp. 176 - 187, J. Colloid Interface Sci. **71** (1979)
- 5) W. P. Hsu and E. Matijevic, Appl. Opt. **24** 1623 (1985)
- 6) N. P. Ryde and E. Matijevic, Appl. Opt. **33** 7275 (1994)

チタン酸アルミニウム複合材料の開発

岩田芳幸・臼井正和・伊藤正剛

Development of Aluminum Titanate Composites

Yoshiyuki IWATA, Masakazu USUI and Sadataka ITO

粒子成長を抑制する ZrO_2 と機械的強度が大きく、高融点のムライトを選びチタン酸アルミニウムの複合化し、低熱膨張性を損なうことなしに、機械的強度を増大させることの可能性について検討した。ムライト添加量が増加すると曲げ強度は上昇したが、熱膨張係数も上昇した。チタン酸アルミニウム：ジルコニア：ムライト = 71.25 : 3.75 : 25 で焼成温度が 1500 の条件で曲げ強度 50MPa 熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6} /$ 以下を示す複合体の作製が可能であった。

1. 緒言

チタン酸アルミニウムは、1850 と融点と比較的高く焼結体の熱膨張率が著しく小さいことから注目されてきた。しかしながら機械的強度が一般に低いのでその用途が限られている。

チタン酸アルミニウムに種々の添加物を配合することが行われており、特に MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 を添加することで粒子成長を抑制する結果が得られている。¹⁾

本研究では粒子成長を抑制する ZrO_2 と機械的強度が大きく、高融点のムライトを選びチタン酸アルミニウムの複合化し、低熱膨張性を損なうことなしに、機械的強度を増大させることの可能性について検討した。

2. 実験方法

2-1 チタン酸アルミニウムの合成

チタン酸アルミニウムは富士チタン社製のチタニア(TM-1,純度 99.7%,平均粒径約 $0.62 \mu m$) と昭和電工社製のアルミナ(AL-160SG-3,純度 99.7%,平均粒径約 $0.6 \mu m$) の等モルをボールミルで 24 時間湿式混合後、乾燥して混合粉末とした。この混合粉末を電気炉により $6 /min$ で 1500 まで昇温、4 時間保持して焼成しチタン酸アルミニウムを合成した。合成したチタン酸アルミニウムをアルミナ製ポットミルで 120 時間湿式粉碎した。粉碎したチタン酸アルミニウムの平均粒径は約 $2.4 \mu m$ であった。

2-2 複合材料の作製

出発原料としてチタン酸アルミニウム、純正化

学社製の酸化ジルコニウム(純度 99.5%、平均粒径約 $0.3 \mu m$) および共立マテリアル社製ムライト(KM101,純度 99.7%,平均粒径 $0.76 \mu m$) を使用した。複合材料の組成を表 1 に示す。それぞれの組成の粉末を 24 時間湿式混合し、得られたスラリーを用いて鑄込み成形により $5 \times 10 \times 70mm$ の成形体を作製した。成形体を $100 /min$ の速度で 1400 ~ 1600 まで昇温し各温度で 4 時間保持する条件で焼成し、測定試料とした。

表 1 複合材料の調合(wt%)

チタン酸アルミニウム	ジルコニア	ムライト
85.5	4.5	10
80.75	4.25	15
76.0	4.0	20
71.25	3.75	25
66.5	3.5	30

2-3 複合材料の特性評価

焼結体について吸水率を測定した。熱膨張測定はマックサイエンス社製横型熱膨張計 TD5120S を用いて室温から 900 の範囲で行った。昇温速度は $5 /min$ である。膨張率から 40 ~ 900 の平均熱膨張係数を求めた。曲げ強度は、オリエンテック製材料試験機 UCT-5T を用い、3 点曲げ試験により求めた。測定条件はスパン 30mm、クロスヘッド速度 $0.5mm/min$ である。

3. 結果及び考察

3-1 焼成体の構成結晶相

図 1 にチタン酸アルミニウム：ジルコニア：ム

ライト = 66.5wt% : 3.5wt% : 30wt%の焼成体のX線回折像を示す。1400 焼成体ではチタン酸ジルコニウムが認められ、焼成温度が高くなるに従って強度は減少していった。1450 以上の焼成体ではジルコニアが認められた。焼成中にチタン酸アルミニウムは分解し、ジルコニアと反応しチタン酸ジルコニウムが生成するが焼成温度が上昇するに従ってチタン酸アルミニウムが再合成されジルコニアが生成すると考えられる。

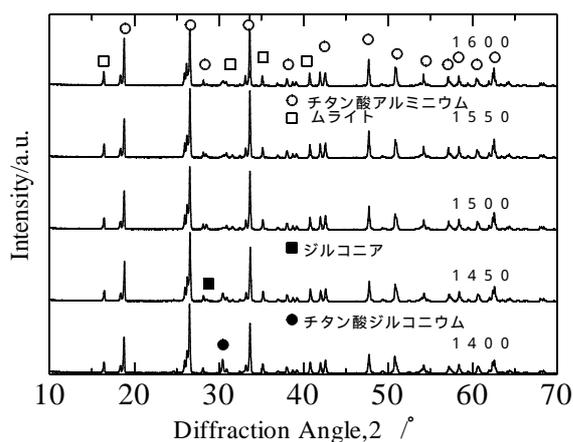


図1 X線回折像

3 - 2 焼成体の微構造

図2に焼成温度 1500 での焼成体の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。チタン酸アルミニウムの混合量が増加するとチタン酸アルミニウム粒子は成長し低熱膨張の原因となるマイクロクラックが多数生成していた。これは熱膨張の異方性により冷却時に生じたものと思われる。

図3にチタン酸アルミニウム：ジルコニア：ムライト = 71.25wt% : 3.75wt% : 25wt%の焼成体の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。焼成温度の上昇に伴い粒成長し、1600 焼成体では 10 μm 程度になり、ジルコニア、ムライトによる粒成長抑制は見られなかった。

3 - 3 焼成体の吸水率

図4に焼成体の吸水率と焼成温度の関係を示す。いずれの組成の焼成体においても 1500 まで吸水率は減少し、これより高い焼成温度では、吸水率は焼成温度の上昇に伴い逆に上昇した。チタン酸アルミニウムの粒成長によりクラックが発生し吸水率が上昇したと考えられる。

3 - 4 焼成体の曲げ強度

図5に焼成体の曲げ強度と焼成温度の関係を示

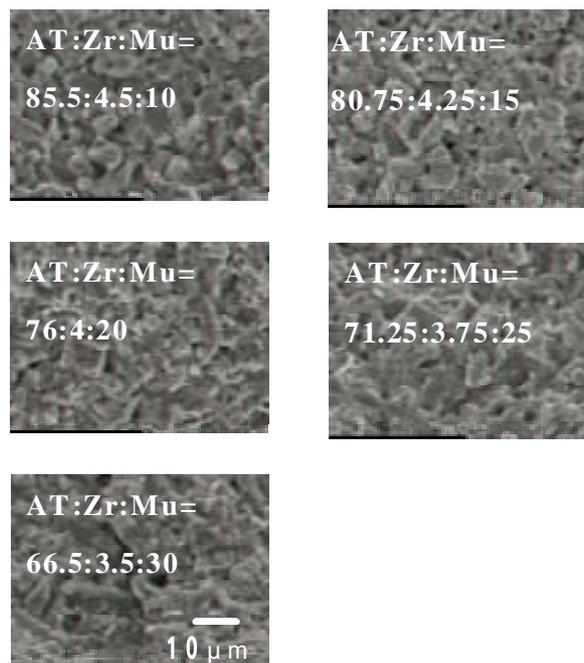


図2 1500 焼成体のSEM写真

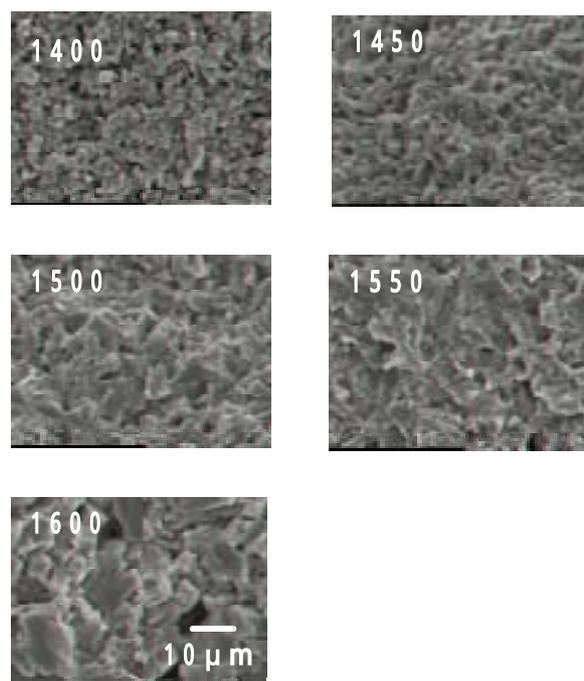


図3 チタン酸アルミニウム：ジルコニア：ムライト = 71.25:3.75:25焼成体のSEM写真

す。ムライトの添加量が 30wt%の焼結体以外では 1450 の焼成温度における曲げ強度が最も高い値を示したが、いずれも焼成温度が上昇するに従って低下した。各焼成温度ともムライト添加量の減少に伴って強度も減少した。曲げ強度が低下

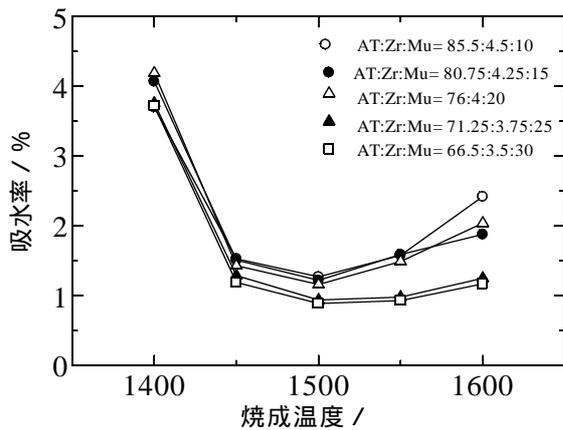


図4 焼成温度と吸水率の関係

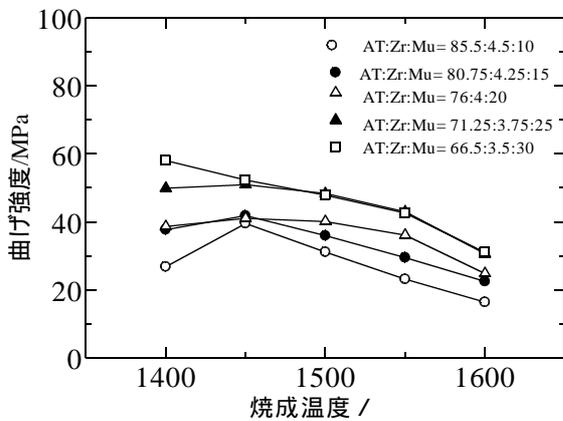


図5 曲げ強度と焼成温度の関係

するのは焼成温度の上昇によるチタン酸アルミニウムの粒成長やチタン酸アルミニウムの体積分率によるマイクロクラックの増加によるものと考えられる。

3 - 5 焼成体の熱膨張係数

図6に焼成体の熱膨張係数と焼成温度の関係を示す。いずれの組成の焼成体においても焼成温度の上昇に伴い熱膨張係数は低下した。熱膨張係数はムライトの添加量 30wt%が最も高く、ムライト添加量の減少に伴って低下した。これは焼成温度の上昇によるチタン酸アルミニウムの粒成長とチタン酸アルミニウムの増加によるマイクロクラックの増加によるものと考えられる。

3 - 6 熱膨張係数と曲げ強度の関係

図7に焼成体の曲げ強度と熱膨張係数の関係を示す。本研究の目的は高強度と低熱膨張を併せ持つ複合体の作製である。これらを考慮に入れた結果、熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6} /$ 以下かつ曲げ強

度の高い焼成体はチタン酸アルミニウム：ジルコニア：ムライト = 71.25 : 3.75 : 25 で焼成温度が 1500 で作製した 50MPa であった。

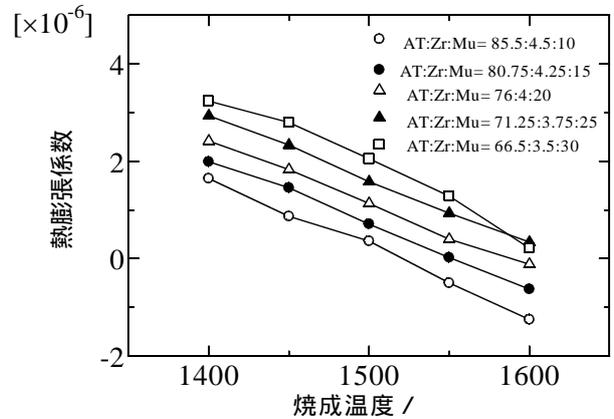


図6 熱膨張係数と焼成温度の関係

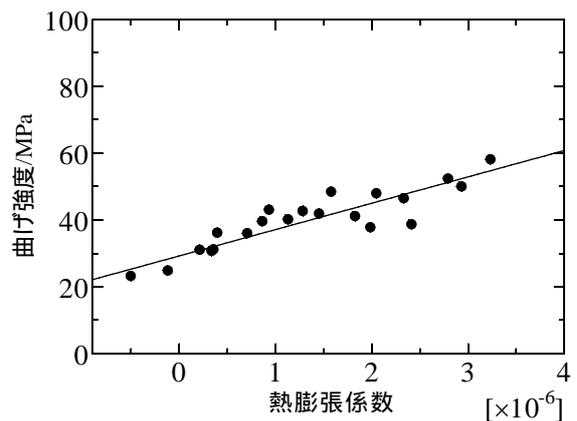


図7 曲げ強度と熱膨張係数の関係

4. ま と め

- 1)ムライト添加量が増加すると曲げ強度は上昇したが、熱膨張係数も上昇した。
- 2)チタン酸アルミニウム：ジルコニア：ムライト = 71.25 : 3.75 : 25 で焼成温度が 1500 の条件で曲げ強度 50MPa 熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6} /$ 以下を示す複合体の作製が可能であった。

【参考文献】

- 1)大矢 豊, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, 94, 665-670(1986) .

超電導材料の製品化研究 (第6報)

- YBCO 超電導ロッドの特性に対する引き上げ速度の影響 -

林亜希美・倉知一正

Production study of the Superconducting material.()

- Effect of unidirectional solidification rate on I_c and strength for current lead -

Akemi HAYASHI and Kazumasa KURACHI

一方向凝固法を用いて、白金 (0.3mass%) 及び銀 (10mass%) 添加 YBCO 超電導体を引き上げ速度を変えて、単一粒・セル・ブロッキーの組織を作製し、引き上げ速度と強度の関係について検討を行った。強度は引き上げ速度が増加するにしたがい向上し、臨界電流値 (I_c) は 5mm/h 以上の引き上げ速度において劣化が見られた。

1 緒言

超電導材料は極低温において抵抗 0、マイスナー効果、ジョセフソン効果を示す材料である。超電導特性は金属系材料では以前から知られていたが、1987 年に液体窒素温度 (77K) 以上の臨界温度をもつ高温超電導体が発見され¹⁾、電力、運輸、医療などの各方面から大きな注目を集めた。

現在の高温超電導に関する研究は、より高温の臨界温度をもつ新物質探索よりもその応用にむけた第 2 段階の研究が進んでいる。

本研究では超電導工学研究所において基礎的な知見が得られている一方向凝固プロセス²⁾を用い、YBCO 材料において超電導電流リードの作製に関する技術開発を行ってきた。

一方向凝固法は長尺の超電導ロッドを作製するのに有用な方法であり、150mm 以上の単一粒の作製に成功している。しかし単一粒の組織は高い超電導特性は得られるが結晶の方位がそろっているために a-b 面に沿って割れやすい。電流リードへの応用を考えると樹脂による補強を行うとはいえ、超電導体自体の強度も必要である。一方向凝固による超電導ロッドの強度については前田らが酸化銀の添加による強度への影響について報告しており³⁾、単一粒の場合に銀の添加量が 10%で曲げ強度が向上することを示している。

これまでの研究から、引き上げ速度を速くすると、単一粒ではなく、セル、ブロッキーと組織が変わることがわかっているがこれら組織の違いが強度に及ぼす影響についてはほとんど検討されていない。そこで本研究では単一粒セル、ブロッキーからなる超電導ロッドを作製し、組織と曲げ強度の関係について検討した。併せて、これらの臨界電流値についても測定した。

2 実験方法

$Y_{1.6}Ba_{2.3}Cu_{3.3}O_x$ 仮焼粉に Pt:0.3mass%, Ag_2O : 10 mass % を加え、CIP により約 180mm 長、2.5-3mm 径の成形体を作製した。これを大気中で 900、12 時間保持の焼成を行うことにより、前駆体を作製した。この前駆体を 970 における温度勾配を 25 /mm、最高温度を 1050 に設定した一方向凝固炉内に挿入し、0.8mm/h、1.5mm/h、2mm/h、3mm/h、5mm/h、7mm/h で引き上げを行った。一方向凝固に関する詳細は以前の報告に述べてある⁴⁾⁵⁾。

一方向凝固後の試料を樹脂埋めし、偏光顕微鏡 (NIKON ECLIPSE E600 POL) を用いて組織観察を行った。また 3 点曲げ試験により強度を測定した。(ORIENTEC TENSILON UCT-5T) 3 点曲げ試験は試料の加工は行わず、丸棒の状態で行った。試験条件はクロスヘッドスピード:

1mm/min スパン：16mm とした。

一方向凝固後の試料を酸素ガスの管状炉で500、400時間の熱処理を行った。その後端子作製、補強処理をおこない臨界電流値の測定用試料とし、4端子法により臨界電流値の測定を行った。

3 結果及び考察

図1に引き上げ速度を変化させて作製したロッド断面の偏光顕微鏡写真を示す。また各写真に凝固組織の形態を示す。図の写真で観察される濃淡の差は結晶の方位が異なることを示している。引き上げ速度が速くなるにつれて、凝固組織が単一粒からセル、ブロッキーに変化する様子が観察される。また単一粒では引き上げ方向に対して劈開面(a-b面)の角度が小さくなる傾向を示した。これは、0.8mm/h及び1.5mm/hの写真に見られる研磨時に劈開面にそって発生したクラックの引き上げ方向に対する角度からも見て取れる。同じような引き上げ速度と凝固形態の関係については和泉らがYBCO単体の引き上げについて⁶⁾、今川らが白金の添加YBCO⁷⁾、前田らが銀添加YBCO⁸⁾について報告している。引き上げ速度が大きくなると単一粒からブロッキーへと組織変化についてはこれらの報告と同様の傾向を示した。

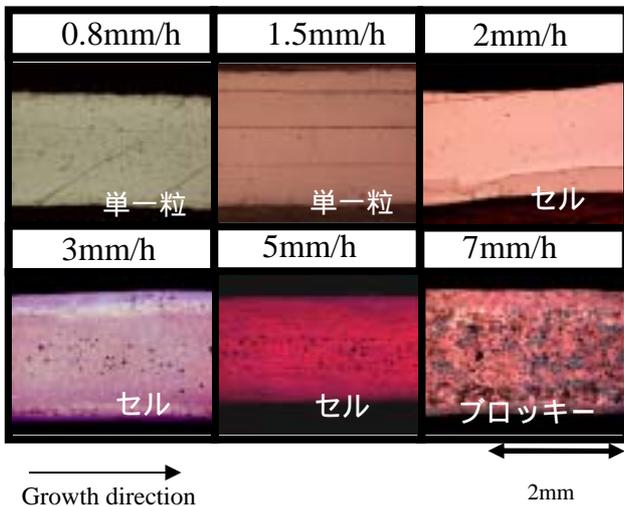


図1：各引き上げ速度での超電導体の組織

図2に作製したロッドの引き上げ速度と曲げ強度の関係を示す。各試料いずれも曲げ強度のばらつきは大きい、平均の曲げ強度は5mm/hまでは引き上げ速度が速くなるにつれて増加する傾向を示した。この5mm/hまでの曲げ強度の増加は前述の凝固組織の変化から次のように説明できる。単一粒ロッドの場合、引き上げ速度が速くなるに

したがって a-b 面が成長方向に近づく。言い換えれば強度測定時の加重負荷方向と a-b 面方向との角度差が大きくなる。そのため曲げ強度が向上したものと考えられる。セルを示したロッドでは異なる方位をもつ粒からなるため、亀裂は単一粒ロッドの直線的な進展から変化し、単一粒ロッドよりも曲げ強度が増加したと考えられる。

図3に曲げ強度 92MPa を示した試料の破断面の状態を示す。この試料は引き上げ速度 2mm/h で引き上げた試料である。試料上部から加重を加え、下部に引っ張り応力がかかり折れるが、a-b 面の角度が試料の長さ方向に沿っているため、途中で

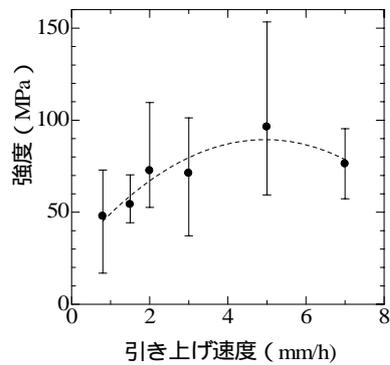


図2 引き上げ速度に対する強度

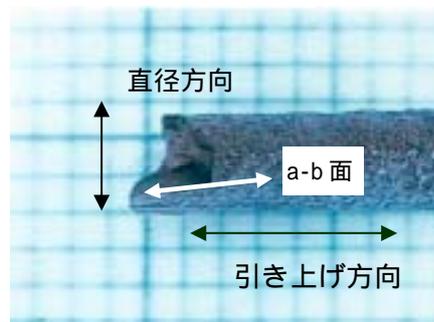


図3 92MPa(2mm/h)を示した試料の破断面

亀裂の進展方向が変わっている。

表1にこれらロッドの臨界電流値(Ic)を示す。表に示すIcのうち1.5~7.0mm/hのロッドについては測定限界が900Aの電源を用いたため限界以上の値を示したロッドについては>900と表記した。引き上げ速度が3mm/h以下で900A以上の高い臨界電流値を示した。以上のことから高い超電導特性を維持しながら、強度向上を図るためには引き上げ速度を2~3mm/hにする必要があることが示唆された。

表1 引き上げ速度と臨界電流値

Pulling rate (mm/h)	$I_{c_{max}}$ (A)
0.8	2000
1.5	>900*
2.0	>900*
3.0	>900*
5.0	180
7.0	40

4. ま と め

単一粒、セル、ブロッカーからなる超電導ロッドを引き上げ速度を変えることにより作製し、組織と曲げ強度の関係について検討を行い以下の結果を得た。

超電導ロッドは引き上げ速度が速くなるに従い曲げ強度が増加する。

臨界電流値は5mm/h以上の引き上げ速度で特性が低下する。

そのため、強度向上を図るためには引き上げ速度を2~3mm/hにする必要があることが示唆された。

謝辞：本研究は、財団法人 国際超電導産業技術研究センターが新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）との間に締結した超電導応用基盤技術開発に係わる委託契約に基づく研究開発業務の一部として共同研究を行ったものである。

この報告における磁場中の超電導特性評価は九州電力総合研究所電力貯蔵グループ 岡本洋氏に行って頂きました。深く感謝申し上げます。

[参考文献]

- 1) K.Wu, J.R.Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L.Gao, Z.J. Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett.58, 908(1987)
- 2) T.Izumi, Y.Nakamura, and Y.Shiohara, J.Growth 128, 757-761(1993)
- 3) J.Maeda, S.Matsuoka, T.Izumi, and Y. Shiohara: Proc. of ISS' 98, Springer-Verlag, Fukuoka (1999) p1003-1006
- 4) 林亜希美, 倉知一正ら, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, p29-31(2001)
- 5) A. Hayashi, K. Kurachi, M.Mizumo, S. Seiki, T. Izumi and Y. Shiohara, Physica C 357-360 (2001) 669-672
- 6) T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, J. Cryst. Growth. 128(1993), 757
- 7) Y.Imagawa and Y. Shiohara, Physica C 262(1996) 243-248
- 8) J. Maeda, and Y.Shiohara, J. Mater. Res., Vol.14 No7, Jul 1999
- 9) Y.Imagawa, K.Kakimoto, and Y. Shiohara, Physica C 280(1997) 245-252

社会排出陶磁器の資源循環化に関する研究（第2報）

- 食器用強化磁器の資源循環化に関する研究 -

加藤弘二・長谷川善一

Research on Recycle of Ceramics Discharged in Society ()

- Research on Recycle of Strengthened Porcelain Materials for Tableware -

Koji KATO and Yoshikazu HASEGAWA

給食用食器として広く使用されている強化磁器食器の資源循環化を図るため、強化磁器食器の製造工程から発生する不用強化磁器食器を再利用した再生強化磁器食器を開発した。再生強化食器の原料調合は、不用強化磁器食器粉砕物50%,アルミナ10%,インド長石15%,蛙目粘土25%である。また再生強化食器の平均粒径は約4ミクロンに調整した。

なお焼成温度1300 酸化焼成における再生強化食器は、吸水率0.10%,嵩比重2.68,気孔率0.21%,曲げ強度141MPaであった。

1. 緒 言

資源の有効利用、廃棄物の削減など、環境への負荷を可能な限り削減する循環型社会への転換は全世界的に極めて重要な課題である。

不用、あるいは破損した家庭用、業務用食器は廃棄物として社会から大量に排出されている。

そこで、当研究所は、平成9年より地元陶磁器業界と再生食器を開発するための事業として「グリーンライフ21・プロジェクト」を立ち上げ、現在、一般家庭から排出される陶磁器屑を20%配合した再生食器「土色彩生」を販売している。

このような経緯以降、一般家庭だけではなく、給食用強化磁器食器などを使用する業界から、使用中に破損する食器等の再生化を望む声がある。また給食用、業務用食器については、一度に大量使用が見込まれるため、メーカーからも再生化を望む声がある。

本研究では、給食用等で使用される強化磁器食器の循環再生で開発した素地の物性について報告する。

2. 実験方法

2 - 1 強化磁器食器用坏土及び製品の分析及び物性

地元強化磁器食器用坏土製造企業から入手した強化磁器食器用坏土及びその坏土を使用して

作製した強化食器（焼成温度1320 、還元焼成）を蛍光X線分析装置（（株）リガク製）にて測定した。その化学分析値を表1に示す。また入手した坏土の物性を把握するためにテストピースを作製し、焼成温度を変化させ、焼成物の物性を評価した。テストピースは内割水分量27%、粉体に対する水ガラス量0.3%の条件にて、鑄込み成形により70×10×5mmの角柱を作製した。また種々の焼成温度における吸水率、嵩比重、気孔率、曲げ強さを測定した。

2 - 2 再生強化磁器食器用坏土の作製

2 - 2 - 1 市販強化磁器食器用坏土に添加した場合

市販強化磁器食器用坏土を用い、施釉後焼成した製品(焼成温度1320 、還元焼成)を微粉砕し、市販強化磁器食器用坏土に配合比50%添加し、その物性試験を行った。

製品をあらかじめ、ロールクラッシャーを用いて、目開き径1mmの篩に通し、ジルコニア製ミルにて12,18,24h混合粉砕を行い、粉砕時間の異なる3種類の強化食器粉砕物を得た。以下それぞれの原料を粉砕時間の違いから強化12h、18h、24hと呼ぶ。得られた粉砕時間の異なる3種類の粉砕物の平均粒径はそれぞれ7.9,4.2,2.4ミクロンであった。その後、これら3種類の粉砕物それぞれを、市販強化磁器食器用坏土に対し配合比50%になるよ

うに投入し、1h混合粉碎し、得られた泥しょうから鑄込み成形により70×10×5mmの角柱を作製し、種々の焼成温度における吸水率、嵩比重、気孔率、曲げ強さを測定した。

2 - 2 - 2 新たに再生強化磁器食器用坏土を作製した場合

2 - 2 - 1 で得られた粉碎時間の異なる3種類の強化食器粉碎物50%に、アルミナ10%、インド長石15%、蛙目粘土25%を配合した再生強化食器用坏土を作製し、2 - 2 - 1 と同様の試験を行った。また強化食器粉碎物以外の原料は、あらかじめミルにて微粉碎し、先に使用した市販強化磁器食器用坏土の平均粒子径とほぼ同じとした。

3 . 結果及び考察

3 - 1 強化磁器食器用坏土の特性

図1に市販強化磁器食器用坏土の焼成温度に対する焼成体の吸水率、嵩比重、気孔率の変化を、図2に焼成温度に対する焼成体の曲げ強度の変化を示す。市販強化磁器食器用坏土は1300 で吸水率がほぼ0になった。曲げ強度は焼成温度1300 ~ 1330 の範囲で170MPa以上の値を示した。

3 - 2 再生強化磁器食器用坏土の作製

3 - 2 - 1 市販強化磁器食器用坏土に添加した場合

強化12h,18h,24hを市販強化磁器食器用坏土に対し配合比50%になるように配合した坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重、曲げ強度の変化をそれぞれ図3から図8に示す。

強化18hは、市販強化磁器食器用坏土と平均粒径及び粒度分布がほぼ同じであり、市販強化食器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重、曲げ強度の変化と同様な結果が得られた。

強化12hは、市販強化磁器食器用坏土の平均粒径より大きく、強化12hの配合割合が多くなると平均粒径も大きくなる。そのため、使用した市販強化磁器食器用坏土では最適焼成温度が1300 ~ 1330 であったのに対し、配合率50%で1300 焼成では、最適焼成温度とはならなかった。

強化24hは、市販強化磁器食器用坏土の平均粒径より小さく、強化24hの配合割合が多くなると最適な焼成温度域は1300 以下となった。

3 - 2 - 2 新たに再生強化磁器食器用坏土を作製した場合

強化12h,18h,24hをそれぞれ配合比50%とし、

残り50%の内訳をアルミナ10%、インド長石15%、蛙目粘土25%に配合した再生強化磁器食器用坏

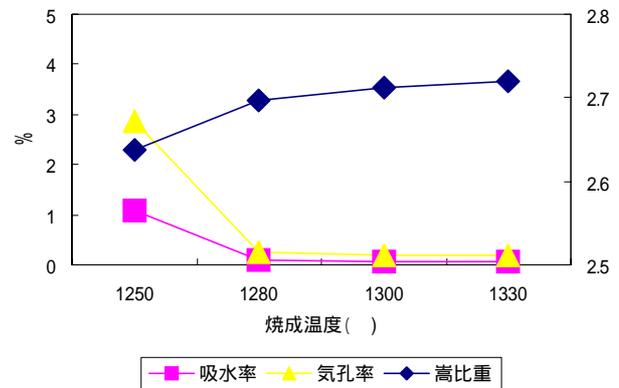


図1 市販強化磁器食器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重

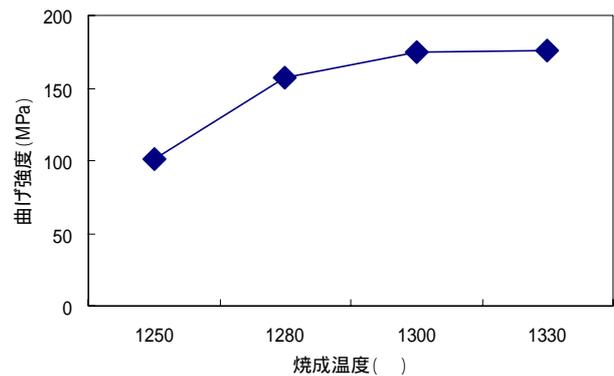


図2 市販強化磁器食器用坏土の焼成温度に対する曲げ強度の変化

表1 強化磁器食器用坏土及び製品の分析値

成分	市販強化磁器用坏土	市販製品
SiO ₂ (%)	41.6	46.7
Al ₂ O ₃ (%)	46.0	47.8
Fe ₂ O ₃ (%)	0.25	0.25
TiO ₂ (%)	0.12	0.12
CaO (%)	0.30	0.57
MgO (%)	0.14	0.29
K ₂ O (%)	2.31	2.59
Na ₂ O (%)	1.52	1.63
Ig.Loss(%)	7.75	-
平均粒径	4.3 μm	-

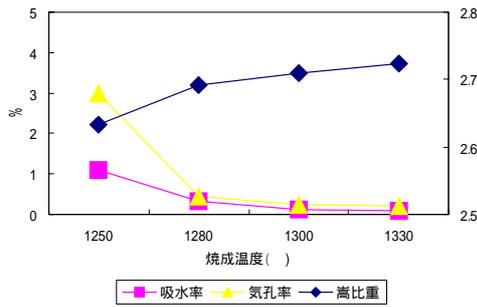


図3 強化18h(50%)+市販強化磁器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重

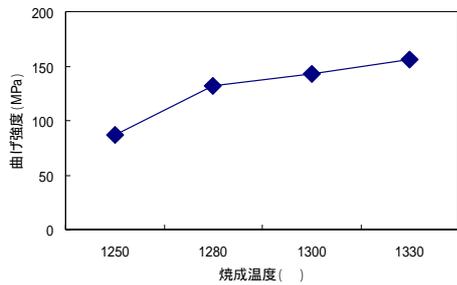


図4 強化18h(50%)+市販強化磁器用坏土の焼成温度に対する曲げ強度

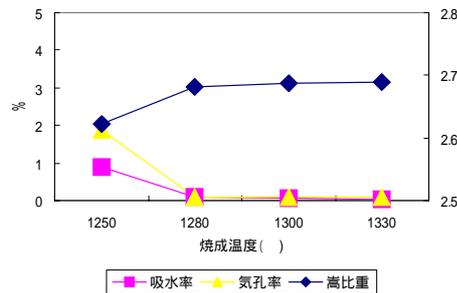


図5 強化12h(50%)+市販強化磁器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重

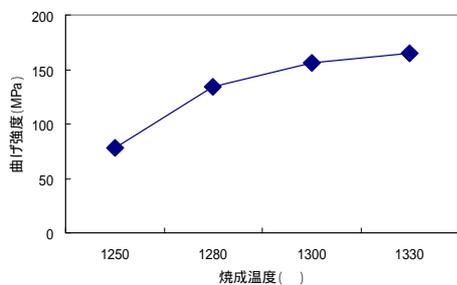


図6 強化12h(50%)+市販強化磁器用坏土の焼成温度に対する曲げ強度

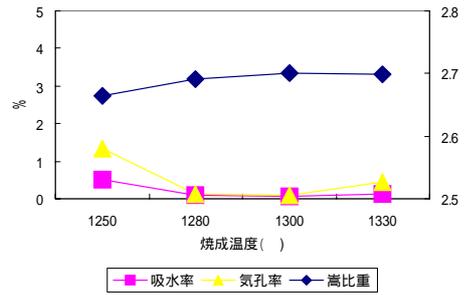


図7 強化24h(50%)+市販強化磁器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重

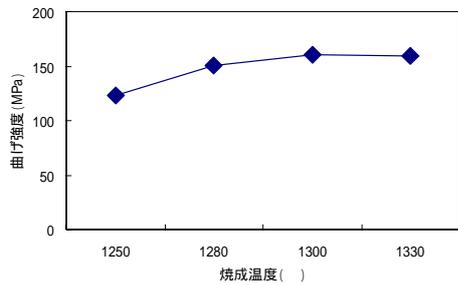


図8 強化24h(50%)+市販強化磁器用坏土の焼成温度に対する曲げ強度

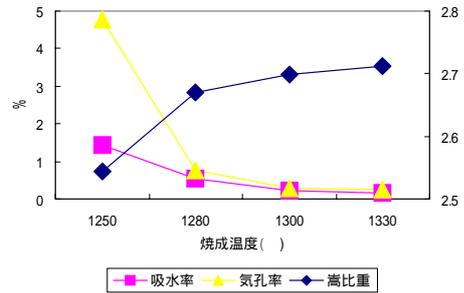


図9 強化12h(50%)を用いた再生強化磁器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重

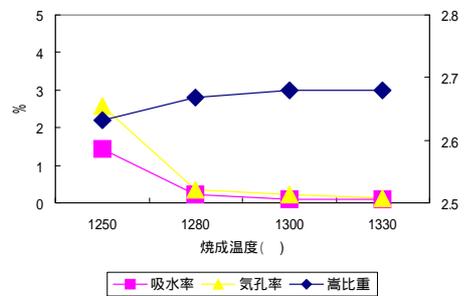


図10 強化18h(50%)を用いた再生強化磁器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重

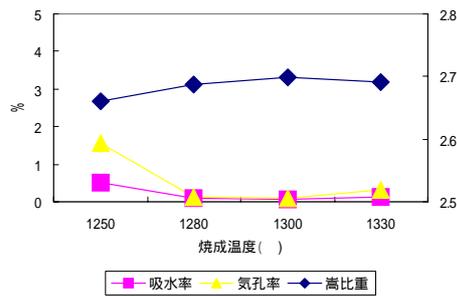


図11 強化24h(50%)を用いた再生強化磁器用坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重

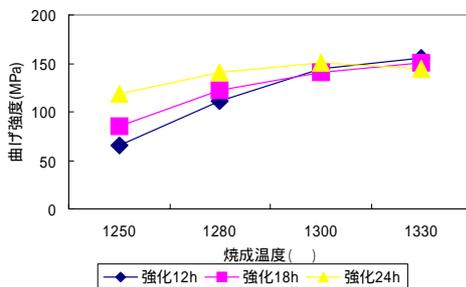


図12 再生強化磁器用坏土の焼成温度に対する曲げ強度

土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重、曲げ強度の変化をそれぞれ図9から図12に示す。

強化12hを用いた場合は、市販強化磁器食器坏土の平均粒径より大きく、強化12hの配合割合が多くなると平均粒径も大きくなる。そのため、使用した市販強化磁器食器坏土では最適焼成温度

が1300 ~ 1330 であったのに対し、図9から、1330 でも嵩比重は1300 焼成時よりも大きく、最適焼成温度は1330 以上と思われる。

強化18hを用いた場合は、市販強化磁器食器坏土と平均粒径がほぼ同じであり、市販強化磁器食器坏土の焼成温度に対する吸水率、気孔率、嵩比重、曲げ強度の変化と同様な結果が得られた。これにより最適な焼成温度は1300 ~ 1330 と思われる。

強化24hを用いた場合は、市販強化磁器食器坏土の平均粒径より小さく、強化24hの配合割合が多くなると平均粒径もより小さくなる。これにより1330 焼成では、嵩比重が1300 焼成時をピークとし、これより小さくなっている。このことから強化24hを用いた場合は、最適な焼成温度域は1300 と思われる。

4.まとめ

給食用食器として広く使用されている強化磁器食器の資源循環化を図るため、強化磁器食器の製造工程から発生する不用強化磁器食器を再利用した再生強化磁器食器用坏土を開発した。

- 1) 再生強化食器の原料調合は、不用強化磁器食器粉砕物50%、アルミナ10%、インド長石15%、蛙目粘土25%である。また再生強化食器の平均粒径は約4ミクロンに調整した。
- 2) 開発した再生強化食器の1300 酸化焼成における物性は、吸水率0.10%、嵩比重2.68、気孔率0.21%、曲げ強度141MPaであった。

21世紀型・美濃焼産業工芸創出研究

- 鉄赤結晶釉の調製と工芸的生活用品の提案試作 -

鶴見栄三・小稲彩人・尾石友弘

Development of Artistic Ceramic Designs for Mino-Pottery in 21st.Centuries

Making Red Crystalline Glaze with Fe Database
and Products Design of ZEN-Style Table Ware

Eizo TSURUMI , Ayato KOINE and Tomohiro OISHI

美濃焼は低価格で実用レベルの品質を持つ製品輸入の急増に直面して、厳しい経営環境に置かれている。そのような現状を打開するため、多品種・少量生産および産業工芸（工芸的量産品）の視点から、美濃焼の伝統釉の一つ鉄赤結晶釉を調製し、わが国の生活文化・食文化の根元として、今日の生活様式にも影響を与える[禅スタイル]に構想を得た提案試作を行った。

1. 緒言

生産技術の工学的進歩は量産志向のモノ作りに結びつき、高い人件費と相まって製品の質的競争力と価格競争力の低下を招いた。美濃焼の停滞する経営状況改善への打開策を考察するとき、生活財としての機能性と審美性を併せ持ちながら、一品制作ではない生産を前提とする、工芸的製品への移行が有意義と思われる。そこで当所収蔵参考品のなかから鉄赤結晶釉を取り上げ、調製法を解明するとともに、消費者の生活嗜好を絞り込んだ製品企画を行って活用を図った。

2. 産業工芸について

当該研究テーマの「産業工芸」は「産業製品の工芸品化」、あるいは「工芸的な量産品」を意味する造語であり、一般の量産品と区別する概念として昭和初期、当所の前身である陶磁器試験場「業務報告」に散見される。この言葉が同時代に、全国で使われたかどうかは検証を要するが、美濃焼産地の当時の状況を反映し、かつ現状打開の手段あるいは目標として、この言葉が使われたことは明らかである。昭和初期、美濃焼は既に薄利多売、粗製乱売の量産地であった。この状況に危機感を持った当時の場長は、問題解決の鍵として一般量産品の工芸品化に取り組んだ。21世紀の現在、美濃焼は依然として量産地ではあるが、品質と価格競争力を備えた製品輸入の急増に直面し、

厳しい経営状況にある。そこで過去の取り組みに学び、量産技術を踏まえながら手仕事の根元的な価値を評価する取り組みを、「21世紀型・産業工芸」と位置づけることにした。

3. 鉄赤結晶釉の調製

今年度の研究課題として、昭和初期に業界指導のために調製されながら、釉薬調製や加飾手法が判然としない鉄赤結晶釉を取り上げることにした。図1に当所収蔵参考品を示す。運筆による加飾部分は黒く発色し、結晶化した赤褐色の地色との色彩対比が鮮やかである。

3-1 釉薬の調製

参考品の鉄赤結晶釉を得るため下記により調製試験を行った。表1に調合割合(w t %)を示す。焼成温度はa:1200、b:1250。焼成条件はa:12



図1 当所参考品
左：戯猿壺 右：鉄砂釉渦文花瓶

表1 鉄赤結晶釉の調製(wt%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
釜戸長石	16.1	14.3	17.0	15.4	14.0	16.6	15.0	14.0	13.8
ペタライト	19.5	17.9	20.8	19.5	17.6	20.4	18.7	18.7	17.3
焼タルク	13.9	12.3	14.5	13.2	12.3	14.0	12.9	12.9	11.8
炭酸バリウム	12.6	11.9	13.7	12.6	11.7	13.5	12.4	11.4	11.5
石灰石	7.0	4.5	5.5	4.9	4.4	5.6	4.7	5.8	4.0
NZカオリン	6.5	8.0	13.2	12.4	11.5	17.0	15.9	14.9	14.7
福島珪石	24.4	31.1	15.3	22.0	28.5	12.9	20.4	21.3	26.9

* 上記に外割で弁柄(NSK)15%、骨灰15%を添加

00 まで昇温12hr、1200 保持1hr、b:1250 まで昇温12hr、1250 保持1hr。試験片は磁器タイル素地(45×45mm)を使用し電気炉(8kw)により焼成した。その結果、

1)1200 焼成ではアルミナおよびシリカ成分が多いほど結晶は小さくなるとともに、釉調のマット化と黒味の発色となった。またアルミナとシリカの成分比が等分で多くなるにしたがって発色は赤味となり、1250 に比較して結晶は小さい。

2)1250 焼成では、シリカ成分が多いほど釉調はマット化し、黒味の発色となった。またアルミナ成分が多くなると結晶化は安定し、赤味の発色となった。

これらの試験結果から、タイルのような平物の場合、1、4、5、7、8の使用が考えられる。しかし、これらを立物を使用した場合、釉薬の流れが顕著で安定性に欠ける。このため、1250 焼成における9を試作品の釉薬に選定した。鉄を発色剤とする釉薬は、素地、釉薬厚さ、下絵具、焼成条件などの違いによる発色や釉調の変化が大きいの。そこで、選定した釉薬を使用し下記の試験を行った。

3-2 素地の発色への影響

市販磁器素地を使用して37mm ×50mmの円筒を口口成形し、上半分を白化粧掛けした試験体を作製して、施釉・焼成した。白化粧は市販磁器素地55%、天草陶石15%、韓国カオリン30%で調製した。その結果、化粧掛け部位では高明度の赤色となり、素地のままの部位は茶味の赤色となった。

3-3 釉薬厚さの発色への影響

上記の試験体を使用し施釉回数を変えて、発色試験を行った。釉薬濃度はボーメ度で60度に調製し、施釉は浸し掛けで行った。釉薬厚さは浸し掛け1回：約0.5mm、2回：約1mm、3回：約1.5mmである。その結果、釉薬が厚くなるに従い高明度

の赤色となった。

3-4 焼成条件と下絵具の選定

表2に示す焼成条件を設定して発色や結晶化の程度を試験した。また、加飾に幅を持たせる観点から、試験片に下絵付を事前に行い、鉄赤釉を施釉して発現試験を併せて行った。下絵に使用した材料を下記に示す。

赤茶(M-13)、ヒワ(SP135)、シスキングリーン(M-141)陶試紅(B-300)、ブルー(K-183)、古代呉須(YU-18)、ピンク(SP-75)、マゼンタ(イグリーズ)、トルコ青(M-600)、緑(M55)、酸化ユーロピウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化ホルミウム、グレー(B-3)、酸化スズ、ジルコン、焼タルク、ペタライト、骨灰、酸化チタン

その結果、下記の焼成条件および下絵具を選定した。

1)焼成条件：下絵付と釉発色との色彩対比が鮮明かつ結晶班の変化が大きく、光沢釉調が得られる焼成条件3と、黒味の赤色で艶消し釉調が得られる焼成条件4を選択した。

2)下絵具：図1に示した参考品の黒発色を目標に試験片を評価し、古代呉須を選定した。図2に試験片を示す。

しかしながら焼成条件3は、光沢と色彩対比が強すぎて釉調に深みを感じられないため、焼成方法および化粧土、呉須について再検討を行った。その結果、下記の条件を決定した。

[焼成条件]：釉調の光沢を弱くするため、~1250 昇温12hr、1250 保持1hr、1250 ~1050 降温3hr、1050 保持2hr、自然冷却とした。

[白化粧土]：釉薬の赤発色を弱くするため、市販半磁器土に変更。

[呉須]：色彩対比を弱くするため、外割で市販古代呉須60%、酸化クロム30%、弁柄10%の調合とした。

表 2 焼成条件

1	~ 1250 昇温12hr、1250 保持1hr 自然冷却
2	~ 1250 昇温12hr、1250 保持1hr 1250 ~ 1150 降温5hr、1150 保持2hr 自然冷却
3	~ 1250 昇温12hr、1250 保持1hr 1250 ~ 1050 降温5hr、1050 保持2hr 自然冷却
4	~ 1250 昇温12hr、1250 保持1hr 1250 ~ 1000 降温10hr 1000 保持15hr、自然冷却
5	~ 1250 昇温12hr、1250 保持1hr 1250 ~ 1000 降温20hr、自然冷却

4 . 提案試作

4 - 1 ZEN(禅)-スタイル

成熟した消費生活の我が国や欧米先進諸国において、消費者の生活様式や嗜好は多様化しており、細分化した対象に向けた製品企画が重要になっている。経済的な成功と影響力を背景に近年、我が国の生活様式や食文化が欧米を中心に受容され同化・定着しつつある。深遠な哲学的境地が興味をもたれている禅もまた、その影響下で様々な展開した生活文化（能、華道、茶道、食、武道、書道、作庭など）の全体、あるいは感覚的な受け止め方での住まい方：ZEN-スタイルとして都市生活者に受け入れられている。また近年、我が国に帰帰さえしている。

ZEN-スタイルは 簡素で禁欲的な傾向をとるが、「禅」を核として展開し今日に伝えられた生活文化の多様性は、製品企画に幅をもたらすと期待される。そこで欧米的な簡素主義にとらわれず、禅が伝承してきた意匠や造形、作法などを表現要素として取り込むことにした。

4 - 2 製品イメージの具体化

選択した2釉調の活用を図るため、別々の企画案に基づき製品化を図ることにした。

1)焼成条件3：色彩対比が明確な釉調を活かす視点から、カジュアルなパーティーの情景を想定し、非日常の雰囲気演出する大皿に着目した製品展開を行った。大皿の縁に装着する中空の小道具を工夫し、一輪挿しとして使用したり、そこに小皿を配置してソース皿や薬味皿など多用途に使うなど、新しい大皿使いの提案である。前掲した参考



図 2 鉄赤釉の調製試験片

品は、水墨画の運筆を活かした加飾が見事である。そこで運筆を活かした草花文を下絵付けし、禅に繋がる意匠として取り入れることにした。

2)焼成条件4：家庭内にモノが溢れる今日、必然的に簡素な生活様式が求められるが、そこでは質や素材感が重視される。食事の場では禅に繋がる「一汁一菜」、すなわち飯碗、汁碗、取り皿、手塩皿（碗の蓋を流用）のセットが基本となる。食の多国籍化が言われる今日でも、このセットを基準にして対応できると思われる。漆器を思わせる艶消し釉調を活かす視点から、禅寺院の食器：応量器の入れ子の発想、あるいは天目茶碗の造形を参考に形状をデザインした。また加飾では庭園の飛び石や石庭の砂紋を、禅を表象する意匠として取り入れることにした。

4 - 3 製品試作

大皿はロク口成形後に削りを行い、装着具は排泥鑄込みとした。その他の碗、皿については圧力鑄込みで行った。図3～5に試作品を示す。



図3 小宴助宴



図4 飯碗/汁碗/湯飲み



図5 皿(大/中/小)

4.まとめ

- 1) 鉄赤結晶釉の釉調は、施釉された釉薬の厚さや素地、さらに焼成方法に影響されやすく、生産段階においてはそれらの管理が重要となる。また、そのために焼物としての表現の幅は広く、多様で工芸的な製品開発には有効な釉薬であると考えられる。
- 2) 異なる釉調を最大限に活用する観点から試作を行ったが、引き続き飲食器以外の製品分野へも展開を図りたい。

可視光応答型酸化チタンの飲食器への応用

倉知一正、加藤 工、入江 寛

Application of Visible Light Responsive TiO₂ Photocatalyst to Table Ware

Kazumasa KURACHI, Takumi KATO and Hiroshi IRIE

可視光応答型酸化チタン光触媒の飲食器への応用を検討した。その結果、蛍光灯下では効果が確認できなかったが、太陽光下2時間光照射を行うと、超親水の状態となり、食用油に対する洗浄性向上が確認できた。

研究の背景

酸化チタンには、紫外光を照射することによって有機物が分解される(酸化分解)、また水が完全に濡れ広がる(超親水性)という光触媒機能が知られている。しかしながら、この酸化チタンの光触媒が機能するためには、光の波長が380nm以下の紫外光が必要である。これは、太陽光や蛍光灯に含まれる光の数%に過ぎず、酸化チタンの光利用効率は低くなる。しかし、380nm以上の可視光が利用できれば、その利用効率は向上する。近年、酸化チタンの酸素サイトを窒素置換する事により可視光利用が可能であることが見出され、たいへん注目されている。この可視光応答型酸化チタンを陶器や磁器にコーティングし、酸化チタン薄膜の持つ親水性と分解性から、セルフクリーニング効果を室内光などの微弱な光強度のもとで発揮できる陶磁器を開発することを目的とする。

実験方法

GL21(リサイクル率20%)杯土を使い、市販マット釉と、0.3KNaO0.4CaO0.3MgO0.6Al₂O₃5.5SiO₂の透明釉を施釉し、それぞれ、1250 OF、1320 RFで焼成しテストピースとした。

可視光応答型酸化チタン(住友化学工業(株)製TPS-201)を、1Nアンモニア中に20mass%投入し、約2時間ポットミルで攪拌後、0.5~5mass%に希釈し、釉面での塗布液の弾きを改善させるため、1.5mass% HydroxypropylCellulose液(Aldrich AverageMw ca. 1,000,000)を塗布用泥漿に対し5%添加、テストピースにディッピング(引き上げ速度20cm/min)塗布し、500~650 30分焼き付け焼成を行った。その後、10時間蛍光灯下(約20cm)、2時間太陽光下で光を照射し、目視により、親水性と、食用油の洗浄性について観察した。

結果

目視による親水性評価では、蛍光灯10時間では、どの条件のテストピースでも親水性は確認できなかった。太陽光下2時間の光照射では、塗布液濃度0.5mass%のテストピース以外は、マット釉、透明釉とも親水性が確認できる。

親水性が確認できたテストピースを使い、食用油を表面に滴下し、水槽中での油の様子と、水槽から取り出した後の様子を図1に示す。酸化チタン未塗布の物では、水中で、球状になった油が浮き上がるが、残った油は表面に付着したままで、水中から引き上げても、表面に油が残った状態である。酸化チタンを塗布した物では、水中で油が一つの大きな球状となり、その後浮き上がる。水中から取り出しても表面には油が残っていない。これは、光触媒酸化チタンの親水性のため、表面と油の間に水が進入し、油がすべて浮き上がったためである。

今回の実験で、光触媒酸化チタンによる洗浄性向上の効果が確認できたが、飲食器に応用しようとした場合、可視光下での性能向上や、釉薬への付着力向上など、まだまだ改善していかなければならない点が多い。

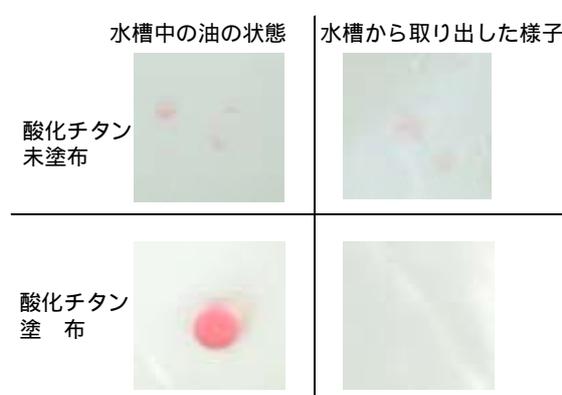


図1 油の洗浄試験



P.41 図1 当所参考品
左：戯猿壺 右：鉄砂釉渦文花瓶



P.44 図5 皿（大／中／小）



P.44 図3 小宴助宴



P.26 図2,3 蓄光性インクによる絵付け焼成体（上絵付）
上：カップ 下：タイル



P.44 図4 飯碗／汁碗／湯飲み

	水槽中の油の状態	水槽から取り出した様子
酸化チタン 未塗布		
酸化チタン 塗布		

P.45 油の洗浄試験