

ISSN 1345-3181

# 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告

REPORTS OF THE GIFU PREFECTURAL  
CERAMICS RESEARCH INSTITUTE  
2005

岐阜県セラミックス技術研究所

# アルミナセラミックスの鋳込み成形技術研究

岩田芳幸・茨木靖浩・水野正敏

## Study of Slip Casting Technique for Alumina

Yoshiyuki IWATA, Yasuhiro IBARAKI and Masatoshi MIZUNO

肉厚の角盤 (200 mm×200 mm×30 mm)を成形するために、鋳込み泥漿の調整条件と成形体及び焼成体性状の関係について検討した。その結果、アルミナ85 mass%、水15 mass%、分散剤添加量 (外割) 0.5または0.6 mass%で調整した泥漿を用いれば、辺落とし鋳込み成形においてもクラックのない焼成体を得られることがわかった。また、焼成体の変形は、成形体重量 (成形密度) を高めることで抑制できることが示唆された。

### 1. 緒言

アルミナは、構造材料に要求される機械的・化学的物性が優れていることから、大型のセラミックス製品は、機械材料・電子材料などの様々な分野で利用されている。大物を成形する方法としては、鋳込み成形、プレス、CIPなどがある。このうち鋳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なため、魅力的な方法である。これまで、当研究所では大物鋳込み装置<sup>1)</sup>を開発し、大型円盤 (750 mmφ×22 mm) と厚肉円盤 (200 mmφ×50 mm) の作製に成功している。本報は、角盤 (200 mm×200 mm×30 mm) の鋳込み成形方法について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 泥漿の調整

泥漿は、アルミナ (昭和電工製 AL160SG-4) 80~85 mass%、イオン交換水15~20 mass%に、分散剤 (中京油脂製D-305) 0.45~1.0 mass%とバインダー (三井化学製 WA-310) 2.0 mass%をアルミナに対して外割で添加し、ボールミルを用いて調製した。

#### 2-2 鋳込み成形

鋳込み成形は、図1に示すように石膏型を縦置きにした状態で、泥漿を中心部横の鋳込み口から石膏型の辺に向かって注入する方法 (辺落とし鋳込み方法) を用いて行った。その際、0.05 MPaの圧力で泥漿を注入し、段階的に圧力を上げて最終的に0.2 MPaとした。5 h後に脱型して角盤 (200 mm×200 mm×30 mm) の成形体を作製した。

#### 2-3 焼成及び焼成体特性

成形体を35℃の除湿乾燥室で重量減少がなくなるまで乾燥した後、重量を測定した。焼成は電気炉を用い、1600℃まで64 hで昇温し、1600℃で1 h保持の条件で焼成を行った。得られた焼成体の割れやクラックを目視で観察した。焼成体の嵩密度はアルキメデス法で測定した。

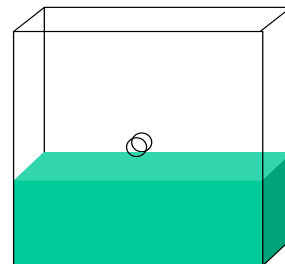


図1 辺落とし鋳込み方法

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 成形体

アルミナ85 mass%、分散剤添加量1 mass%で作製した成形体が乾燥する段階で割れやクラックが観察された以外は全て良好であった。図2に泥漿の分散剤添加量と成形体重量の関係を示す。最も成形体重量が大きかった調合はアルミナ85 mass%、分散剤添加量0.6 mass%であった。アルミナ85 mass%、分散剤添加量0.45 mass%の調合を除いて分散剤添加量が同量の場合、泥漿中のアルミナ量が減少するにしたがって成形体重量は減少していった。成形体重量 (成形体密度) を上げるには泥漿のアルミナ量を増やす必要があることがわかった。

3 - 2 焼成体

図3はアルミナ85 mass%で分散剤添加量を0.5 および0.6 mass%の泥漿条件で作製した角盤の1600 焼成後の外観写真である。これまでの報告で、角盤においては焼成時に割れが発生したことを述べた<sup>2)</sup>が、本実験においては上側が若干凹に変形しているもののクラックのない焼成体が得られた。上側に凹の変形は表1の各辺の焼成収縮率に示したように、上辺の収縮率が下辺に比べて大きいことを示している。上辺と下辺の収縮率差は0.6 mass%で0.7%、0.5 mass%で1.1%であり、成形体重量が大きい0.6 mass%の方が小さい。このことは、成形体重量(成形密度)を高めることによって、上下辺間の収縮率差を小さくでき、それによって変形の少ない焼成体が得られることを示唆している。

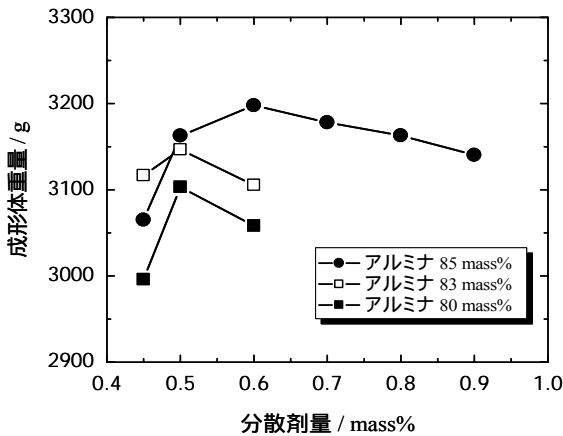


図2 分散剤添加量と成形体重量の関係



図3 1600 で焼成した角盤の外観写真

表1 角盤の焼成収縮率(%)

測定部位	分散剤添加量	
	0.5 mass%	0.6 mass%
上辺	13.1	12.3
下辺	12.0	11.6
右辺	12.4	11.9
左辺	12.4	11.9
厚み	12.7	12.0

4.まとめ

角盤の鑄込み方法を検討し、以下の知見を得た。

- 1) 辺落とし鑄込み方法においても、クラックのない焼成体が得られることがわかった。
- 2) その泥漿条件はアルミナ85 mass%、水15 mass%、分散剤添加量(外割)0.5または0.6 mass%であった。
- 3) 焼成体に生じた変形は、上下辺間の焼成収縮率差によって起こり、それは成形体重量(成形密度)を高めることで抑制できることが示唆された。

【参考文献】

- 1) 特許第3283249号
- 2) 伊藤正剛、加藤布久ら、岐阜県セラミックス技術研究所研究報告,p35-36(2002)

# マイクロ波焼成による構造用セラミックスの焼成

## - マイクロ波による電融アルミナの発熱特性 -

水野正敏・茨木靖浩・岩田芳幸

Development of Engineering Ceramics by Microwave Heating  
-Heating Characteristics of Electro fused Alumina by Microwave-

Masatoshi MIZUNO, Yasuhiro IBARAKI and Yoshiyuki IWATA

焼成用補助材料である電融アルミナ（しき粉に使用）のマイクロ波による発熱特性を測定し、「等温熱障壁」材料の特性と比較した。本実験で用いた電融アルミナは、発熱特性に粒径依存性が認められた。そのため、「等温熱障壁」を利用したマイクロ波焼成では、等温壁材料の発熱特性に合ったしき粉を選択する必要があることが示唆された。

### 1. 緒言

1999年に当所と文部科学省（現、自然科学研究機構）核融合科学研究所は陶磁器のマイクロ波焼成に関する研究に着手し、「等温熱障壁」<sup>1),2)</sup>を利用することで陶磁器の短時間焼成を可能にした。更に、このマイクロ波焼成技術を代表的なファインセラミックス材料であるアルミナへと発展させ、600mm × 30mmt 及び 750mm × 22mmt の大型アルミナ円盤が焼成できるまでに至った<sup>3)</sup>。

しかし、大型アルミナセラミックスのマイクロ波焼成を実用化するためには、焼成用の補助材料のマイクロ波発熱に関するデータの蓄積が必要である。そこで、本研究では大型セラミックスの焼成において、水平保持、固着防止、及び収縮時のスムーズな滑りに必要なしき粉のマイクロ波発熱特性について調べ、等温熱障壁材料の特性と比較した。

### 2. 実験方法

アルミナセラミックスの焼成には、しき粉として一般的に電融アルミナが使用される。そこで、昭和電工製のホワイトモランダム WA F30（#30）と F100（#100）の電融アルミナ、及び等温熱障壁として使用しているムライト-コランダム系材料（以下、M-A 材と記す）について発熱特性を調べた。

発熱特性は、マイクロ波出力を同じにした時の試料の昇温曲線（時間-温度曲線）で評価した。昇温試験は 1.5kW のマグネトロン発振機が 3 台と

2.5kW が 1 台、計 7kW の出力を有するマイクロ波焼成炉（共栄電気炉製作所製）中に、断熱箱を設置（図 1）して行った。

断熱箱は図 2 のように、厚さ 40mm の断熱ファイバーボードで構成され、中の空間容積は 420cm<sup>3</sup>（7cm × 4cm × 15cm）である。断熱壁の一側面には测温用の 15（高温用）及び 25mm（低温用）の穴を設け、これらには電融アルミナの流出を防ぐために、マイクロ波吸収（発熱）の小さい石英ガラス（1.2mmt）をはめ込んだ。断熱箱の空間部分を電融アルミナ粒、または M-A 材の板（10mmt/枚）で満たし、7kW のマイクロ波出力でこれらを発熱させた。温度は石英ガラスの外表面温度を放射温度計により測定した。

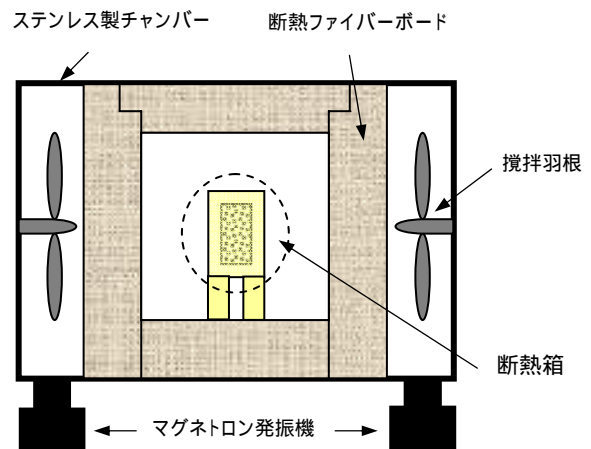


図1 昇温試験に用いたマイクロ波焼成炉の概略図

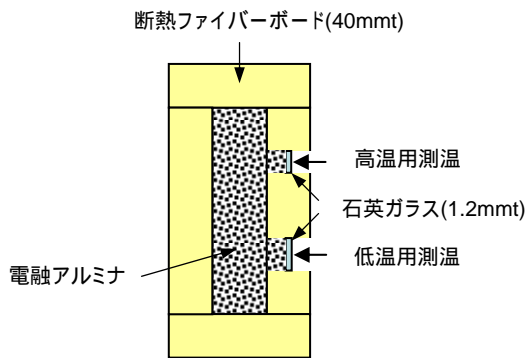


図2 断熱箱の概略図

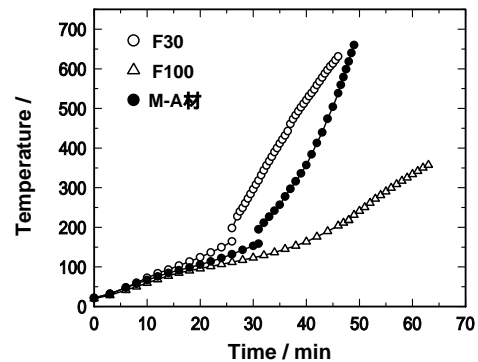


図3 F30、F100及びM-A材の昇温曲線

### 3. 結果及び考察

図3に電融アルミナ WA F30、F100 及び M-A 材の昇温曲線を、表1にこれらの各温度域における昇温速度を示す。昇温曲線の200℃までは低温用、それ以上は高温用の放射温度計で測定したデータをプロットした。2種の電融アルミナを比べてみると、F30は開始から46分後で630℃に達するのに対し、F100は63分後でも360℃であり、昇温特性に電融アルミナの粒径が大きく影響することがわかった。マイクロ波による発熱量はバルクの体積に比例する。F30を断熱箱に充填した時のかさ密度は1.85g/cm<sup>3</sup>、F100で1.71g/cm<sup>3</sup>であり、F30の方がF100よりも約10%大きい。しかし、表1に示したようにF30の昇温速度は、室温～150℃でF100の約1.6倍、200～350℃で2.7倍の値を示し、充填時における電融アルミナの占有体積からこの昇温速度の違いを説明することはできない。この理由については、現在検討中である。

次に、M-A材と電融アルミナF30及びF100の昇温特性を比較して、それぞれのしき粉としての適否について検討した。M-A材の昇温は350℃付近まではF30よりも遅いが、それ以上ではF30よりも速く、650℃にはほぼ同時間で達する。しかし、M-A材が300～350℃の時に、F30はすでに460～520℃に達しており、両者には160℃以上の温度差が生じる。逆に、F100の場合、M-A材が500℃に達した時にはまだ200℃と低温度である。大型アルミナの焼成の場合、500℃までは脱脂の温度域であり、特に昇温速度を遅くする必要がある。本研究における大型アルミナの焼成では、等温熱障壁として使用しているM-A材の温度で昇温速度等の温度制御をしている。M-A材よりも昇温が速いF30をしき粉に使用した場合、しき粉と接する被

表1 各温度域における昇温速度

	F30	F100	M-A材
R.T.～150	6.2	4.0	5.1
200～350	24.5	9.1	18.2
350～500	22.6	-	29.4
500～650	18.3	-	39.0

単位: /min

焼成体(アルミナ)下面の昇温速度は設定よりも大きくなる。そのため、被焼成体下部で急激な脱脂が起こり、被焼成体に亀裂を生じる危険性がある。逆に、M-A材よりも昇温の遅いF100の場合、被焼成体下面の昇温速度は設定よりも小さくなり、脱脂時に亀裂を生じる可能性は少ない。

### 4. まとめ

マイクロ波による電融アルミナの発熱特性を測定し、「等温熱障壁」のムライト-アルミナ系材料の特性と比較し、以下の知見を得た。

- 1) 本実験で用いた電融アルミナにおいては、昇温特性に粒径依存性が認められた。
- 2) 「等温熱障壁」を利用したマイクロ波焼成では、しき粉の選定にも留意が必要であることが示唆された。

### 【参考文献】

- 1) M. Sato, T. Mutoh, T. Shimotsuma et al., Ceramic Transactions, 111, 277-285(2001)
- 2) S. Takayama, M. Mizuno, S. Obata et al., Ceramic Transactions, 111, 305-312(2001)
- 3) 伊藤正剛, 水野正敏, 岩田芳幸, 加藤布久, 平井敏夫, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, 5-88(2004)

# 高性能飲食器加飾ロボットの研究

柘植英明・尾石友弘・横山久範・尾畑成造・細野幸太・岩田靖三

## Development of Tableware Decoration Robot

Hideaki TSUGE, Tomohiro OISHI, Hisanori YOKOYAMA, Seizo OBATA, Kouta HOSONO and Seizo IWATA

平成 13 年度即効型地域新生コンソーシアム事業において、デジタル画像を 4 色フルカラーで加飾できるカップ用、皿用の 2 台の加飾ロボットを開発した。しかし、実用化には、1) カップ、皿共用ロボットの構築。2) 皿、カップ共に、なめらかな曲面のある多様な形状に対して加飾ができること。3) 解像度 100dpi をシステム的には達成しているが、画像の高品質化、安定した加飾が行えること。4) 4 色フルカラー加飾に 1 時間以上かかるため、加飾時間の短縮等が課題として浮上してきた。そこで、カップ・皿共用ロボットを製作し、ロボットの加飾特性について評価したところ、樽状、竹筒状カップや、なめらかな曲面を持つ皿への加飾ができ、加飾時間も最大 1/4 程度まで短縮できた。

## 1. 緒言

岐阜県の東濃地方は、志野、織部などに代表される美濃焼の一大産地であり、量産技術を駆使して多種多様な飲食器を製造し発展してきた。しかし、近年の個性化、本物志向化する消費者ニーズの変化や海外からの輸入の増加により、陶磁器メーカーは厳しい状況におかれている。そこで、消費者参加型の夢のあるものづくりへの期待が高まり、メーカーでは生産体制の見直しや新しい技術の導入を模索している。

平成 13 年度即効型地域新生コンソーシアム事業において開発したロボットでは、カップと皿の両方を加飾することができないため、カップと皿に対応した 2 台の加飾ロボットが必要となった。

また、カップ用は円筒状および円錐状への加飾、皿用は底面の平坦部のみへの加飾しか行うことができず、加飾時間もカラー印刷の場合は単色の 4 倍の時間が必要となり、生産性が低いことが課題となった。

そこで、これらの課題を解決するために、カップ・皿共用ロボットの開発を行った。本報では、開発したロボットの概要及び加飾特性について報告する。また、将来的な加飾技術として高精細な画像が得られるピエゾ素子のインクジェットノズルを用いた、無機顔料の加飾試験についても概要を報告する。

## 2. 加飾ロボットの概要

### 2-1 加飾ロボットのシステム構成

ロボットの概観写真を図 1 に示す。加飾ロボットには、YMCK の各ノズルが 90° 毎に配置されており、各ノズルは直交 2 軸と回転 1 軸から構成されている。これにより、カップ外周部の形状が樽状・竹筒状の場合や、緩やかに形状が変化している皿内側の加飾に対応することができる。カップへの加飾は、飲食器をセットしたワークステージを回転させながらノズルを高さ方向に移動させて無機顔料インクを噴霧する方式で、ハンドル有無両方のカップに対応する。図 2 に示すように、ノズルを下向きに固定することにより、皿への加飾が可能となる。皿への加飾は、セットしたワークステージを回転させながら同心円上加飾する方法で、平坦或いは緩やかな曲面を持つ底面(見込み部)や、



図 1 加飾ロボットの概観

傾斜の緩やかな縁周辺部（リム部）に加飾することができる。また、4方向からの加飾により、従来のカップ用加飾ロボットよりも最大で約1/4の加飾時間となる。

## 2-2 加飾動作の分類

開発したロボットは、YMCKの各色を4方向から加飾するため、カップの形状とハンドル有無、加飾色数（単色またはカラー）により、加飾動作が異なってくる。そこで、形状や加飾色数により加飾動作の分類を行い動作時間を計測した結果、フリーカップや湯飲みのようなハンドルの無い形状では、加飾時間は従来の1色ずつ加飾する方式と比べ最大で1/4となった。しかし、ハンドル付の加飾において加飾範囲が小さい場合は、ハンドルとの干渉により1色ずつの加飾となるため、従来方式と加飾時間は同等となる。また、皿加飾の場合は、中心部付近においてはノズルの干渉が生じるため、干渉が生じる半径（約40mm）の内側では1色ずつ加飾することになる。

## 2-3 加飾データの作成方法

なめらかな曲面を有する皿やカップの形状に加飾を行うためには、曲面の形状データが必要である。そこで、加飾を行う素焼き製品や焼成品から直接形状を計測し、形状データファイルを作成することとした。この形状データとデジタル画像の色情報から各印刷ドットにおける位置情報と色情報からなる加飾データを作成した。

## 2-4 加飾データ作成プログラム

本ロボットは、なめらかな形状を有する皿やカップに加飾することができるが、2次元の画像を歪みを生じさせることなく自由曲面に貼り付けることはできない。そこで、自由曲面を有する形



図2 加飾ロボットの概観（皿加飾）

状の場合、最大半径よりも半径が小さい場所では、最大半径と加飾部半径の割合に比例して画像を縮小し画像を貼り付ける。これにより、例えば円錐形状の場合には、径が小さい所ほど画像が縮小されて加飾されることになる。

加飾データは、解像度、オフセット等の印刷条件を設定したファイル、加飾する画像ファイルおよび形状ファイルを読み込み、後述するマッピングプログラムにて設定する画像の貼り付け位置および画像サイズから、各ドットにおける、半径、高さ、傾き角（ロール角）および色情報を計算し作成する。

## 2-5 マッピングプログラムの開発

陶磁器製品に加飾するデジタル画像の位置と大きさを容易に設定するために、図3に示すマッピングプログラムの開発を行った。操作は全てマウスのみで行うことができる。ウィンドウは大きく上部と下部に分かれており、上部は指定画像が貼り付いたカップの3Dを表示し、下部はその展開図である。左上にあるVIEW MODE ボタンまたは操作を行うウィンドウをクリックすると画面外周部が白くなりアクティブの状態となる。3D画面がアクティブの場合は、左にあるZOOM、UNZOOM ボタンによりモデルの拡大・縮小を行うことができ、UP、DOWN および LEFT、RIGHT ボタンによりカップを見る視点を自由に動かすことができる。これにより、加飾した後のカップのイメージが把握できる。一方、展開図の画面がアクティブのときは、左にあるZOOM、UNZOOM ボタンにより画像の拡大・縮小を行うことができ、UP、DOWN および LEFT、RIGHT ボタンにより、画像の貼付け位置を左右上下に動かすことができる。ハンドルがある場合は両端がハンドル位置となっているため、ハンドル付のカップを加飾する場合はハンドル位置に対する加飾画像の位置が明確となる。また、ハンドルから左右45°および下部から10mm、上部から10mmは加飾不可範囲と設定しているため、加飾不可範囲では画像の拡大や移動を行うことができない。加飾する画像の位置と大きさを決定し、左上のSAVE AND EXIT ボタンをクリックすることにより、加飾データを作成することができる。なお、皿用のマッピングプログラムもほぼ同様な操作が可能である。

## 2-6 システムの統合

加飾ロボットを実際に動作させて飲食器に加飾

するには、大まかに分類すると、1) 飲食器形状に関する設定、2) 描かせる画像に関する設定、3) ロボットのノズルに関する設定、4) ロボット動作の準備に関する設定、という4つ設定(操作)を行う必要がある。更に各過程の詳細な工程は以下のように分けられ、それらの工程を全て実行する必要がある。

- 1) 飲食器形状に関する設定：
  - カップもしくは皿の選択、形状データファイル名の設定、カップの場合には取っ手の有無・円筒型もしくはそれ以外の形状の区別。
- 2) 描かせる画像に関する設定：
  - 画像データの選択、飲食器上にマッピングする際に必要となる位置と大きさの指定。
- 3) ロボットのノズルに関する設定：
  - 加飾時における4本のノズル動作の選択、各ノズルのインク噴霧に関する階調制御。
- 4) ロボット動作の準備に関する設定：
  - 1)と2)で得られたデータをロボットが認識するためのデータに変換して、3)のデータと共にメインコンピュータからロボットに転送する作業。

一般ユーザが使用することを想定した場合、これら全工程をメインコンピュータ上の1つの画面で行うことが可能な操作画面(GUI)が存在すると、別個の実行ファイルを起動させて各工程を実行するより使い勝手が良く、作業の効率性も高くなる。そのため、GUIによる操作画面を有する統合システムの開発を行った(図4)。

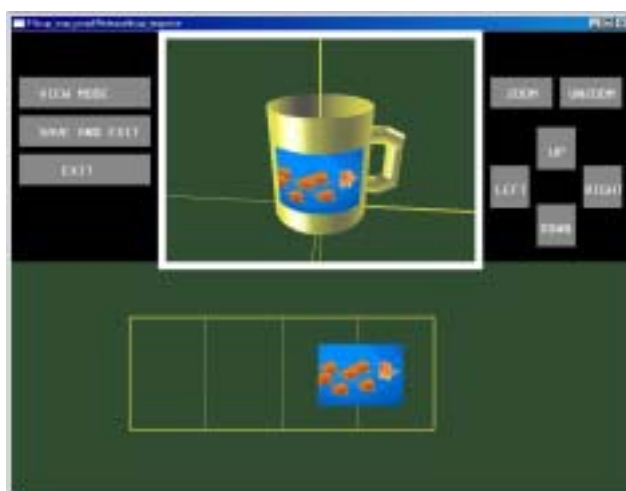


図3 マッピング画面(カップ加飾)

### 3. インクの調製技術と印刷適性評価

#### 3-1 粒径制御

インクジェット印刷は、細口径のノズルからインクを高速で吐出描画(点描画)することにより加飾するが、インク中に無機粉体を使用するため、インク吐出時における目詰まり防止には、粉体の微粉化とともに幅の狭い粒度分布が必要であり、粉砕物の水簸分級等による粒径制御を行った。また、微細化に伴う焼成後の発色性について検討した。

#### 3-2 インクの調製・印刷適正の評価

目詰まりがなく印刷適性に優れたインクを得るため、水系で長時間沈降しない最適な分散と流動性の付与が課題であり、そのため、無機顔料に水、分散剤、増粘剤、乾燥固化剤等を調合・調製し、得られたインクについて粘度や印刷適性を評価した。その結果、青系インクでは低粘度で良好な印刷が可能となったが、マゼンタや黒インクでは目詰まりなどの課題が残った。



図4 操作画面



## 4. ピエゾ式インク用ロボットの開発及び加飾性能評価

### 4-1 研究概要

今回試作した陶磁器加飾ロボットではインクジェット用ノズルとして、バルブ方式(電磁ソレノイド式)の2流体ノズルを選択した。その理由は、陶磁器に用いる従来の無機顔料は比重が重く、平均粒子径が大きいいため、粘性の低いインクでは沈降が極めて速くなるからである。沈降速度が速い場合、ノズルの経路や吐出部に顔料が沈殿し、インクが吐出しない。そのため、粒子径の大きな顔料を使用する場合は、粘性の高いインクを調製し、そのインクが吐出可能なノズルを用いる必要があった。しかし、本バルブ方式は噴霧方式であると同時に分解能が100dpiと粗く、高精細な印刷を行うことができない。また、ノズルの機械構造上、1ユニットに1個のノズルしか組み込むことができないため、精度が高くなるほど印刷時間が長くなるという欠点がある。そこで、次世代の陶磁器加飾ロボットには、高精度・高速印刷が可能なインクジェット用ノズルが求められている。また、こうしたノズルには低粘性で沈降安定性に優れた無機顔料インクの開発が欠かせない。そこで、粒子径サイズがナノレベルの無機顔料を用い、高精細印刷への可能性について検討を行った。

### 4-2 スラリー調整

近年、様々な方法でナノサイズの無機粉体が合成され、市販されているが、陶磁器用顔料として使用可能な無機粉体に限ると、ほとんどの粉体は使用することができない。今回、コバルトブルーのナノ粉体を選定し、下絵用の顔料として使用した。特に、そのスラリーの混合方法を中心にスラリー調整について検討を行った。その結果、ボールミルの玉石径により分散性や沈降安定性は影響され、小さな径の玉石を利用することが有効であった。

### 4-3 印刷方法

調製されたスラリーを用いてシェアモードタイプのピエゾ式インクジェット印刷機(KEGON:アフィット製)により印刷試験を行った。本装置の仕様は、分解能360dpi、最大印刷速度500mm/sで、一度に約36mm幅の印刷が可能である。印刷試験の結果、分散が良好なスラリーを用いることで、高精細な印刷が可能であった。しかし、一部ノズル先端部での乾燥によると思われる吐出不良が認められ、安定した吐出に課題が残った。

## 5. 製品化試験と試作品評価

### 5-1 カップおよび皿への加飾

加飾ロボットによりカップおよび皿への加飾を行った。図5に、つぼ型形状への加飾品を示す。マゼンダの発色が悪かったため、赤系の色の無い画質となった。図6は大皿への加飾品であり、中央部およびリム部への加飾を行っている。

### 5-2 上絵および畜光インクによる試作品

調製した上絵付け無機顔料インクを使用し、加飾ロボットによるカップへの加飾試験を行った。カップは施釉・本焼成したフリーカップで、上絵具インクは4色同時に、畜光絵具インクは3色同時に加飾を行った。畜光絵具の場合、吐出量が少なくと発光・蛍光特性が小さくなるため、階調制御のない図柄を選択した。カップのような立体物に加飾した場合、インクの乾燥が悪いと液ダレが発生して、図柄に汚れや乱れが生じる。今回のインクは全て乾燥特性が良好で、液ダレ現象は発生しなかった。加飾したカップは750℃、30分保持で焼成し、絵具を焼き付けた。その結果を図7に示す。上絵具インクによる加飾では、画像の鮮明度が少し低くなった。これは本焼成体に歪みがあり、印刷時にカップとノズルとの距離を大きく取ったためと思われる。畜光絵具を加飾したカップにブラックライトを照射したところ、鮮やかな蛍光色を発した。

### 5-3 ピエゾ式インクジェットによる試作品

4-2で調製したナノ顔料インクにより、ピエゾ式インクジェット印刷試験を行った。印刷物に石灰釉薬を施釉し、1250℃、1時間の酸化焼成した。そこで試作した焼成タイルの試作品を図8に示す。今回の印刷では写真に横縞模様が残ったが、それ以外は鮮明な画質での印刷が可能となった。また、図柄の印刷は横縞も少なく良好な加飾タイルが得られた。

## 6. まとめ

カップ・皿共用ロボットを製作し、ロボットの加飾特性について評価した。また、将来的な加飾技術として高精細な画像が得られる、ピエゾ素子のインクジェットノズルを用い、無機顔料の加飾試験を行った。得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 4方向から加飾することができる、カップ・皿共用ロボットを開発した。加飾時間は従来の方

式と比べ最大で 1/4 となった。しかし、ハンドル付のカップで加飾範囲が小さい場合は、時間短縮はできなかった。

- 2) インクジェット印刷方式による加飾に対応できる「下絵付け用(酸化雰囲気用・還元雰囲気用)」「上絵付け用」「蓄光用」4種の無機系インクについて、その製造技術を確立した。印刷適性、発色性については更に検討が必要である。
- 3) ナノサイズのコバルトブルー粒子を分散したインクを使用し、ピエゾ式インクジェット印刷装置で仮焼成タイルに印刷試験を行った。その結果、写真や図柄などの高精細な印刷が可能となり、焼成後も鮮明な画像となった。今後、他

の色に対応できるナノ無機顔料によっては、多色化が可能と思われる。また、ノズルからの安定した吐出を確保するため、さらなるインク調製技術が重要であることが確認できた。

本研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成16年度次世代ロボット実用化プロジェクト(プロトタイプ開発支援事業)として行われた研究成果の一部である。また、本研究は新栄機工株式会社との共同研究であり、ロボットの設計・製作は新栄機工株式会社で行われた。



図5 つぼ型形状への試作品



図7 上絵付けによる試作品



図6 大皿( 300 )(単色)



図8 ピエゾ式インクジェット印刷したタイルの試作品

## 酸化すずナノ粒子によるインクジェット印刷 (第2報)

横山久範・尾畑成造・細野幸太・菊田浩一\*・堀田禎\*\*・高橋誠二\*\*

## Ink Jet Printing by Nano-size Particle of Tin Oxide ( )

Hisanori YOKOYAMA, Seizo OBATA, Kouta HOSONO Kouichi KIKUTA \*,  
Tadashi HOTTA\*\* and Seiji TAKAHASHI\*\*

現在、無機粉体を分散させたインクを用い、インクジェット印刷による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。そのため、昨年度より透明電極材料である酸化すず等のナノ粒子を用いたインクジェット印刷の開発に着手した。本年度はビーズミルを用いたインクの混合試験や基板の表面処理試験を行った。その結果、ビーズミルによる混合によって低粘度で分散性の優れたインク調製が可能であり、基板をPVAで処理することでインクの濡れ性が向上した。また、ガラス基板にインクジェット印刷を行い、ドットやパターンについて評価した。

## 1. 緒言

インクジェット印刷の特徴は、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<sup>1)</sup>。現在、より高精度で高速な印刷技術の開発が進められ、有機系インクでは4000dpiの印刷が可能インクジェット印刷機も販売されている。一方、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、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による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<sup>2)</sup>。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。

昨年度は、ナノサイズの酸化すずを用い、ボールミルによるインク調製の影響を調べ、インクジェット印刷試験を行った<sup>3)</sup>。本年度はビーズミルによるインク調製や基板の表面処理を行い、その特性を検討した。また、シェアタイプのピエゾ式インクジェット印刷機を用いてパターン印刷を試みた。

## 2. 実験方法

## 2-1 ビーズミルによるインク調製

粉体にはNanoTek SnO<sub>2</sub>(シ-アイ化成)と導電性を有するSN-100P(石原産業)を使用した。これらの粉体の特性(カタログ値)を表1に示す。分散剤にはD-1及びD-2の2種類を用い、分散剤による影響を調べた。インク調製はボールミルとビーズミルにより混合した。使用したビーズミルは三井鉱山製SC50/16であり、玉石には0.3mm ジルコニアボールを使用した。ミルは常温にて3600rpmで回転させ、1~6hの混合を行った。インクの濃度及び分散剤添加量を表2に示す。また、ノズルでの乾燥を防止するため、一部のインクには乾燥防止剤を添加した。

インクの特長として、粘度、沈降特性、濾過特性を試験した。インク粘度は回転粘度計(VT-550:HAKKE製)NVローターを用い、温度10~25にて測定した。沈降特性は、インクを10mlのメスシリンダーに分取し、1週間放置してその沈殿物の乾燥重量を測定した。その沈殿物重量をインク中の粉体量で割った値を沈殿物の割合とした。濾過特性は1µmのフィルターによる吸引濾過試験により評価した。また、表面張力を表面張力計(ESB-V:協和科学製)にてウェルヘルミー法により測定した。

\* : 名古屋大学大学院 工学研究科

\*\* : ファインセラミックスセンター

表1 粉体特性

種類	粒子径/nm	比表面積/ m <sup>2</sup> /g
NanoTek	22 ~ 48	35 ~ 75
SN-100P	10 ~ 30	70 ~ 80

表2 インク調製条件

No.	粉体	イノ濃度 /vol%	分散剤添加量	
			D-1	D-2
A-1	NanoTek	2	0.00	0.40
A-2	NanoTek	2	0.06	0.00
B-1	NanoTek	4	0.00	0.40
C-1	SN-100P	4	0.04	0.50

## 2 - 2 基板の表面処理

ガラスやセラミックス基板では基板の濡れ性が印刷物の精度などに影響する。そこで、疎水・親水処理等を施したアルミナ基板を用い、接触角や印刷物の状態を調べた。疎水処理としてはオクタデシルトリメトキシシラン 4mass%トルエン溶液に 75、30 分浸漬した。親水処理として KOH0.2mol/l のエタノール溶液に 1 夜浸漬した。また、PVA1mass%水溶液にディップコーティングした基板についても検討した。

## 2 - 3 インクジェット印刷

インクジェット印刷には高速で高分解能を有するシェアモードタイプのピエゾ式インクジェット印刷機 (KEDON: アフィット製) を使用した。本印刷機は粘度 15mPa・s までのインクに適応している。その概略図を図 1 に示す。図のアクチュエーターの内壁部にピエゾセラミックスを使用し、ピエゾセラミックスに電圧を印加させて内壁を駆動させることによってインクを吐出させる。分解能は 360dpi、印刷速度は最大 500mm/s で、一度に約 36mm の印刷が可能である。

インクとして A-1,B-1,C-1 を使用し、ドットやラインなどのパターン画像を印刷した。被印刷物として、インクジェット専用紙、アルミナ基板、ガラス基板を使用した。印刷物は乾燥後 SEM (S-2400: 日立製作所製) にて観察した。また、導電性を評価するため、C-1 インクにてアルミナ基板に 25mm×5mm の印刷を行い、1100 で 2h 焼成した。印刷物に電極を形成し、直流四端子法

により導電率測定を行った。

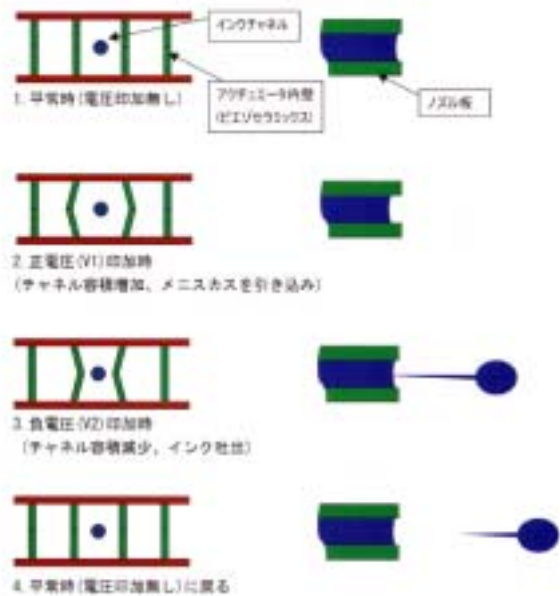


図1 インクジェット印刷の概略図

## 3 . 結果及び考察

### 3 - 1 インク特性

図 2 にインク A-1、A-2 のビーズミル混合時間とインク粘度の関係を示す。粘度はざり速度 300/s、温度 25 にて測定した。どちらの分散剤においても、混合時間が長くなるほど粘度は低下した。特に分散剤 D-2 の場合、混合時間 0h では粘度が非常に高くなったが、2h の混合で粘度は急激に減少し、D-1 よりも低くなった。

図 3 にインク A-1、A-2 の沈降試験の結果を示す。混合時間が 0h の時沈殿物が多く、約 10% の沈殿物が認められた。しかし、分散剤 D-1、D-2 とともに混合時間が長くなるに従い沈殿物重量は減少した。本測定の結果には、メスシリンダーに残存したインクからの粉体も含まれており、実際には分散剤 D-1 の 4h 以上の混合や D-2 の 2h 混合の場合、ほとんど沈殿物の存在は認められなかった。

ビーズミル混合したインクを濾過試験したところ、混合前のインクは 1μm のフィルターを通過することができなかったが、ビーズミル混合することで、フィルターを通過することが可能となった。以上のことから、ビーズミル混合を行うことによって、ナノサイズの酸化不溶性粒子が短時間で水中に分散し、低粘度で沈降安定性に優れたインクを調製できることがわかった。

図4にインク A-1 と B-1 の粘度の温度による影響を示す。どちらのインクも温度が低い場合、粘度が高くなり、その傾向は粉体濃度の高い B-1 イン

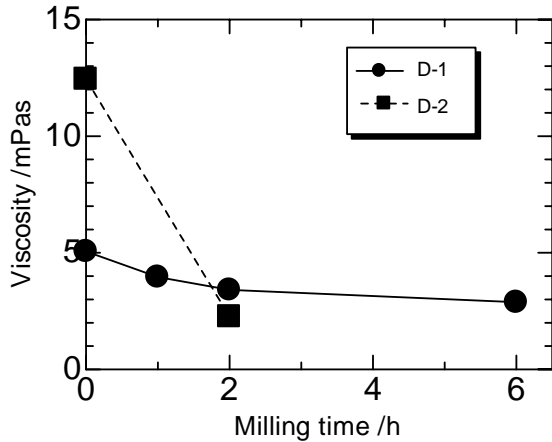


図2 ミル混合時間とインク粘度の関係

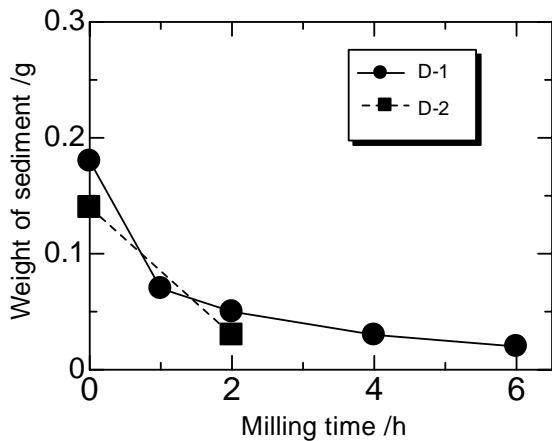


図3 ミル混合時間とインクの沈殿物の関係

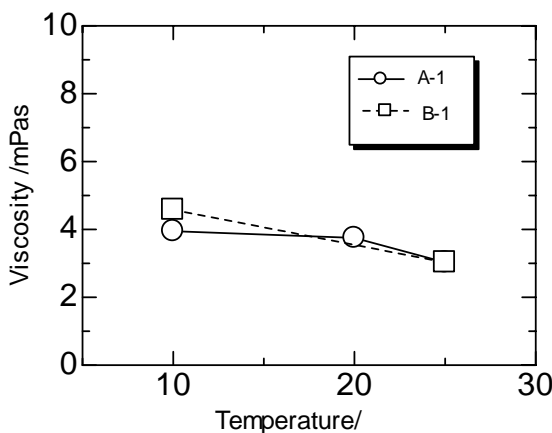


図4 温度とインク粘度の関係

クの方が顕著であった。インク粘度は印刷の吐出量や速度に影響する<sup>1)</sup>ことから、インクジェット印刷するには温度などの印刷環境を十分考慮する必要がある。

### 3 - 2 基板の表面処理

表3にアルミナ基板に疎水・親水処理を施した場合の水の接触角の測定結果を示す。接触角は親水処理することで低くなり、疎水処理することで高くなった。表面処理を施した基板にサーマル方式のインクジェット印刷機で印刷試験をした結果、親水処理した基板では濡れ性が高いためインクが広がり、印刷物の精度が悪くなった。疎水処理した基板ではインクがはじかれ、不連続なパターンとなった。一方、PVAを塗布した基板では、インクの広がりが少なく、不連続なパターンも認められなかった。また、印刷されたインクの密着性も高くなった。

表3 基板の接触角

表面処理方法	接触角 /deg.
未処理	64.5
親水処理	39.6
疎水処理	86.1

### 3 - 3 インクジェット印刷

インク A-1、B-1、C-1 に乾燥防止剤と表面張力の調製剤を添加し、10分間超音波ホモジナイザーで分散させた。調製したインクを再度濾過試験したところ、1 $\mu$ mのフィルターを通過することが可能であった。また、表面張力は A-1: 37mN/m、B-1: 44mN/m、C-1: 43mN/m であった。これらのインクを用いて、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に印刷を行った結果、比較的良好な印刷が可能であった。

同インクを使用してピエゾ式インクジェット印刷機にて印刷試験を行った。本ノズルは1ユニットに512個のノズルがあり、高速印刷が可能である。今回、基板にPVA処理を施した場合と施さない場合によるパターンの状態を観察した。また、図1に示す正電圧及び負電圧の印加量を10V、15Vに変え、同様に印刷特性を調べた。

図5にC-1インクを用いてガラス基板にドットパターンを印刷した場合のSEM観察像を示す。

印加電圧が 15V の場合、吐出量が増加してドットが大きくなった。特に基板の表面処理なしのドットでは、ドットの周辺部に乾燥による亀裂が認められた。基板の表面処理の有無では、表面処理を施した方が鮮明なドットが観察された。印加電圧 10V で基板の表面処理ありの場合、ドット径は約  $60\mu\text{m}$  であり、印刷精度である  $70\mu\text{m}$  に近い値となった。

図 6 にラインパターンの印刷結果を示す。基板の表面処理なしの場合、どちらの印加電圧でもパターンに不連続な部分が認められる。これはインクと基板の濡れ性が悪く、インクが基板に定着しなかったためと思われる。一方、基板の表面処理ありでは、そうした現象がなく、良好なラインパターンを印刷することができた。また、ドットパターンと同様に印加電圧が大きくなるほど吐出量が増し、ライン幅は大きくなった。

いくつかのパターン印刷を行った結果、印加電圧が大きくなるほど、サテライトによるドットが多数認められ、パターンに乱れが発生した。また、様々なインクの吐出試験により一部では吐出不可のノズルが発生した。印刷後のライン等の導電性を調べたが、抵抗が高く導電性は認められなかった。そこで、C-1 インクをアルミナ基板に印刷し、焼成した印刷物の導電率等を測定した。その結果、抵抗率は  $2.7 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 、導電率は  $3.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$  となり、通常の透明電極に比べ、高い値となった。

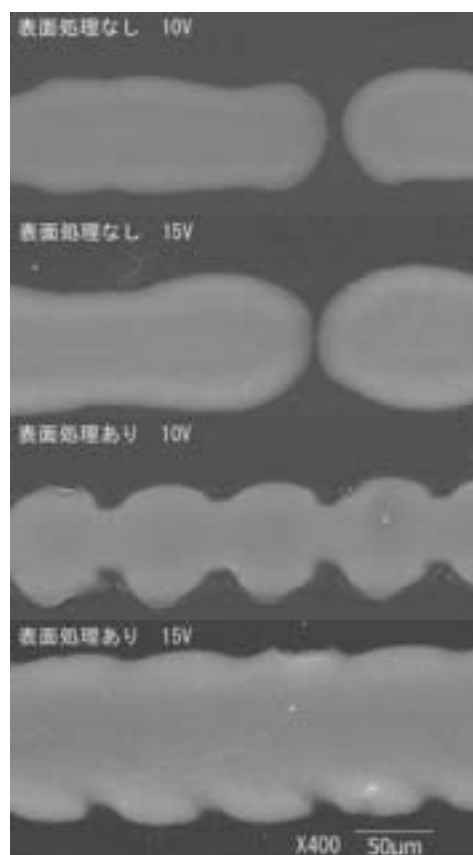


図 6 ラインパターンの SEM 観察像

#### 4.まとめ

- 1) ビーズミル混合することで短時間に分散性に優れたインク調製が可能となった。
- 2) 基板の表面処理を検討した結果、PVA 処理することで印刷パターンの精度や密着性が向上した。
- 3) ピエゾ方式のインクジェット印刷機で印刷試験を行った結果、印加電圧により吐出量に変化し、印刷精度などに影響した。

#### 【参考文献】

- 1) 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)
- 2) 日経エレクトロニクス, pp.67-78, 2002.6.17
- 3) 横山久範, 尾畑成造, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, pp. 19-22 (2004)

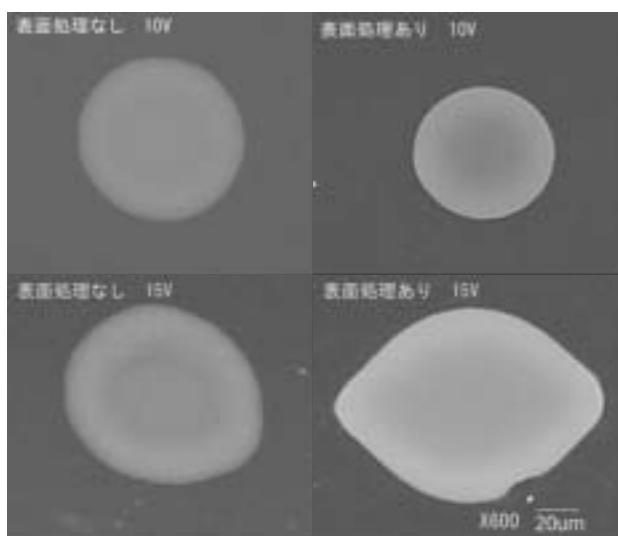


図 5 ドットパターンの SEM 観察像

# 高耐衝撃性飲食器の開発と評価技術研究

林亜希美・柘植英明・倉知一正・水野正敏

## Development of Tableware Having High-Impact-Resistant

Akemi HAYASHI, Hideaki TSUGE, Kazumasa KURACHI and Masatoshi MIZUNO

近年、強化磁器食器はプラスチック、金属製等の食器に替わり学校給食用に導入され増加傾向にある。強化磁器の曲げ強度に関する研究は多数報告されているが衝撃強度に関する研究はほとんどない。そこで市販強化磁器食器の各部位における衝撃試験を行い、形状が衝撃強度に及ぼす影響について検討した。その結果、衝撃強度は素材の曲げ強度及び打点部の厚みの他、形状にも左右されることがわかった。

### 1. 緒言

近年、学校、病院などの給食用食器は安全性、情操教育等の理由から他素材に代わり陶磁器製食器が使用され、年々増加傾向にある。平成15年に学校給食を行っている全国の公立小中学校を対象にした調査では、約30%の学校で陶磁器製の食器が使われており、プロピレンに次ぎ第2位の素材となっている。また唯一年々使用率が上昇している素材でもある。しかし、陶磁器製食器は他素材に比べ、破損しやすいという問題も抱えている。学校給食では大量の食器を積み重ねて搬送したり、機械での洗浄が行われており、一般使用に比べ、食器どうしの衝突や落下によって衝撃を受ける頻度が高く、破損の原因になっている。

陶磁器の強度については、これまで素材の曲げ強度向上を中心に研究が行われており<sup>1)~7)</sup>、製品の破損に直接関係する衝撃強度については幾つかの報告があるのみである<sup>8)~9)</sup>。本研究では平成15年から耐衝撃性に優れた飲食器の開発を目的に飲食器における衝撃試験の評価技術、及び材料特性と形状が衝撃強度に及ぼす影響について検討を行ってきた。

昨年度は、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、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あることがわかった。

食器が実際の使用において破損するのは落下や食器どうしの接触によるものである。しかし衝撃試験はおもに食器の縁部分をハンマーで打撃する方法により行われている。本年度は、市販強化磁器碗の各部位における衝撃試験を行い、形状が衝撃強度に及ぼす影響について検討した。

### 2. 実験方法

現在市販されている、玉縁状で大きさ、重量等異なる強化磁器碗を7種類、及び強化磁器とほぼ同一形状の普通磁器食器碗1種類を試験用試料とした。表1にその大きさ、重量、曲げ強度を示す。曲げ強度はJCRS203-1996により測定した。

衝撃試験は、玉縁打点、底面打点、高台からの距離が15mm、20mm、30mm、45mmの側面部の打点位置で各10個の測定を行った。衝撃試験にはリサーチアシスト社製 RA-112 を用いて 0.5764J のハンマーモーメントをもつハンマーを使用し、初期値 0.027J その後、破壊まで1回ごとに 0.014J

表1 試験に使用した試料

	高さ / mm	直径 / mm	重量 / g	曲げ強度 / MPa (標準偏差)
A	56	132	149	96(6.2)
B	54	128	160	150(11)
C	55	129	154	174(9.5)
D	61	136	183	181(10)
E	53	127	153	220(26)
F	68	137	164	245(19)
G	60	145	217	225(33)
H	52	127	155	263(18)

ずつ増加させる条件で試験を行った。側面部の測定は、試料を伏せた状態にして曲面とハンマーが垂直になるように傾斜させて行った。試験時の試料の設置状況を図1に示す。



図1 試料設置図

### 3. 結果及び考察

表1に示すように今回使用した試験体はA、B及びE、Hはそれぞれ同じ形状で曲げ強度が $B > A, H > E$ の関係にあり、C、D及びE、F、Gはそれぞれほぼ同じ曲げ強度で形状が異なる。図2に各試料の打点位置と衝撃強度の関係を示す。衝撃強度は曲げ強度が大きく、直径の大きい試料ほど強い傾向があった。打点位置については各試料とも玉縁打点が最大で底面打点が最小であった。側面部の打点については明確な傾向が無かった。またサイズの大きいGの衝撃強度が大きい結果となった。

使用した試料はそれぞれに、試料ごと、部分ごとに厚みが異なっている。昨年度に行った平板試験片による衝撃試験では、衝撃値は厚みの2乗に比例するという結果が得られた。<sup>10)</sup>そこで各試験体における厚みの効果をみるために、衝撃値を厚みの2乗で除した値を打点位置に対してプロットした(図3)。ここで同一試験体(曲げ強度一定)において衝撃値が厚みだけに依存するならば各打点位置での値は一定値を示すはずである。しかし、各試験体いずれも異なる値を示し、衝撃値に対する厚み以外の要因があることが示された。次に衝撃値に及ぼす打点位置の影響について検討した。図4に底面打点での衝撃値を(曲げ強度×厚み<sup>2</sup>)に対してプロットした。衝撃値は(曲げ強度×厚み<sup>2</sup>)の増加とともに直線的に増加し1次の相関

が認められた。一方図5に示した玉縁打点では衝撃値と(曲げ強度×厚み<sup>2</sup>)との関係は底面打点ほど明確でない。図5中に図4と同じ1次の回帰曲線を示したが、玉縁打点での衝撃値は大部分がこの直線が示す値よりも大きい値をしめした。このことは底面の衝撃値は曲げ強度と厚みだけに依存するのに対して玉縁打点では更にほかの要因、すなわち、形状効果が作用していることを示唆している。昨年度我々は高速度カメラによって打撃部が変形し、全体としてたわむことを報告したが形状に起因するこの変形の大小が衝撃値に影響を及ぼしていると考えられる。

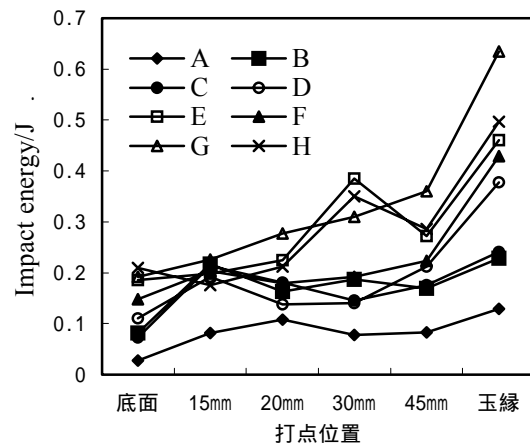


図2 打点位置に対する衝撃強度

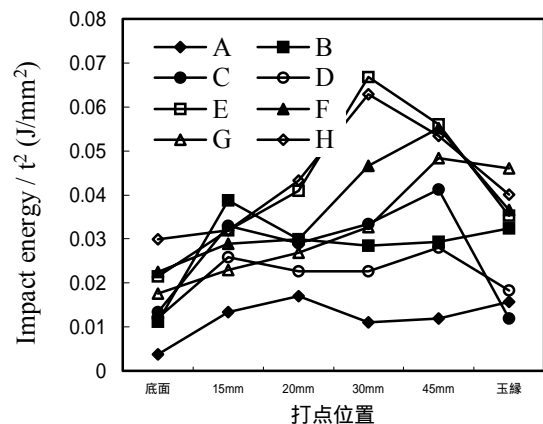


図3 打点位置と(衝撃強度/厚み<sup>2</sup>)の関係



【参考文献】

- 1) 小林雄一, 大平修, 大橋康男, 加藤悦郎, セラミックス論文誌, 99, p495-502 (1991)
- 2) 濱野健也, 呉岳峰, 中川善兵衛, 長谷川美憲, セラミックス論文誌, 99, p1110-1113 (1991)
- 3) 濱野憲也, 中川善兵衛, 長谷川美憲, J.Ceram.Soc.Japan, 100, p1066-1069 (1992)
- 4) 濱野憲也, 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, 加藤悦郎, 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)
- 8) 秋月俊彦, 矢野鉄也, 小林孝幸, 山口英次, 木須一正 長崎県窯業技術センター研究報告 (平成 15 年度) p47-50
- 9) 蒲地伸明, 寺崎信, 克紀宏昭, 小林雄一 Journal of Ceramic Society of Japan 112[4]229-233(2004)
- 10) 水野正敏, 倉知一正, 柘植英明, 林亜希美 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, p11-14(2004)
- 11) 柘植英明, 水野正敏, 倉知一正, 林亜希美 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, p15-18(2004)

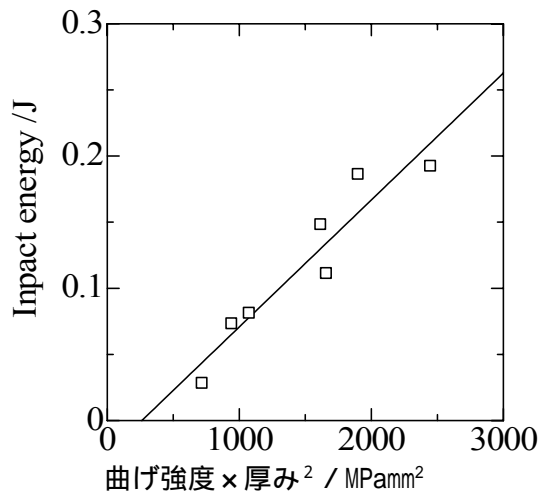


図4 底面打点での衝撃値と(曲げ強度×厚み<sup>2</sup>)の関係

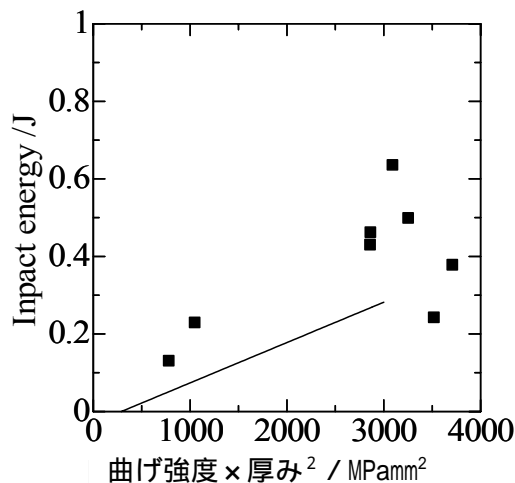


図5 玉縁打点での衝撃値と(曲げ強度×厚み<sup>2</sup>)の関係

4.まとめ

打点位置を変えて衝撃試験を行い、以下の知見を得た。

- 1) 底面打点で衝撃強度はもっとも低く、玉縁打点でもっとも大きかった。
- 2) 曲げ強度が大きい方が衝撃強度は大きい。ただし側面部では曲げ強度の影響は小さい。

# 鉄系発色材料のマイクロ波水熱合成

細野幸太・尾畑成造・尾石友弘

## Microwave Hydrothermal Synthesis of Coloring Material of Iron System

Kouta HOSONO, Seizo OBATA and Tomohiro OISHI

マイクロ波水熱合成法により酸化鉄-ジルコニア、酸化鉄-ジルコンの混合粒子の作製を試みた結果、同方法によって作製できることがわかった。さらにこれらの合成粉末は 1250 の高温焼成後も安定して朱色として発色することがわかった。また、酸化鉄-ジルコン粉末を用いて下絵付けを試みたところ 1200 焼成で顔料上の釉薬が剥離しないで下絵が現れることがわかった。

### 1. 緒言

酸化鉄( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )は、顔料、陶磁器用絵具、染料、ファインセラミックス材料等多くの分野で利用されている<sup>1)</sup>。特に陶磁器業界では、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け、ならびに釉薬として用いられている<sup>2,3)</sup>。一般に $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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<sup>4,5)</sup>。また $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒子径が上絵付の色にそのまま反映し、粒子径が小さいほど鮮やかな赤色(朱色)を示すことが明らかになったものの<sup>6,7)</sup>、焼成温度が $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の色に与える影響については明らかになっていなかった。そこで加熱処理に対して安定な発色を示す $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顔料の合成が課題となった。我々はまず $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に有機金属塩を添加し、尿素の熱分解反応を利用して表面処理を施した $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の合成を試みた<sup>8)</sup>。オキシジルコニウム塩を添加した $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子については、900 焼成においても朱色が安定した。しかし 1100 では表面被覆が不十分であるためか黒色に変化した。したがって、施釉後 1100 以上の高温焼成が必要となる下絵付として $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顔料は用いることができない。

そこで本研究では、水熱合成よりも短時間で合成でき、かつ粒子径がそろえられると報告されている<sup>9,10)</sup>マイクロ波水熱合成(Microwave-Hydrothermal Synthesis:M-HS)法を用いて $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ )の合成により $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子への被覆を試み、1100 以上の高温焼成後も安定して朱色発色する

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顔料の合成について検討した。

### 2. 実験方法

2-1 M-HS 法による  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  粉末の合成  
0.02M の硝酸鉄( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 関東化学(株)製)水溶液を 50ml、25%アンモニア水(和光純薬工業(株))を 0.314ml ならびにオキシ塩化ジルコニウム( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 三津和化学薬品(株)製)水溶液を 10ml 用意し、テフロンセルに混合した。この溶液を 8 本準備し、マイクロ波処理装置(パーキンエルマー・ジャパン(株)Multiwave3000)を用いて(図1)、160 で 2 時間反応を行った。なお  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  水溶液は 8 種類の濃度(0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 0.9, 1, 2M)で合成を試みた。反応後の溶液を 9000rpm の遠心分離器(佐久間製作所(株)M-160-IV)で 40 分処理したのち粉体を回収した。粉体は蒸留水で数回洗浄後、室温で乾燥した。

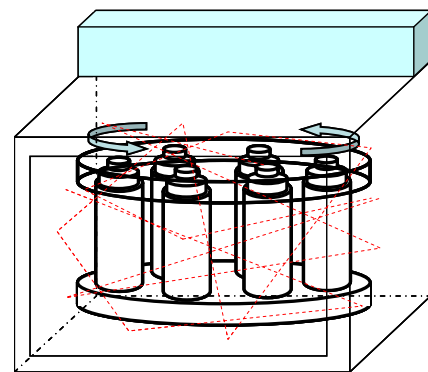


図1 マイクロ波水熱合成装置

2 - 2 M-HS法による  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrSiO}_4$ 粉末の合成  
 テフロンセルに 0.02M の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液を 50ml、0.8M の  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  水溶液を 10ml ならびに 0.8M の 50%コロイダルシリカ水溶液(Ludox 製)を 10ml 混合し、マイクロ波処理装置(図1)を用いて水熱合成を試みた。合成条件は、160 で 5時間反応を行ったものと 200 で 5時間反応を行ったものである。反応後の溶液は 9000rpm の遠心分離機で 40 分処理したのち粉体を回収した。さらに蒸留水で粉体を数回洗浄し、室温で乾燥した。

2 - 3 測定および試作品

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。粉末の色は分光光度計(東京電色(株)製 TC-1800)にて分光反射率を測定した。粉末の表面状態の評価は XPS(島津製作所製 ESCA-3400)を使用した。また、試作品として M-HS 法で作製した粉末を用いて皿に文字を書き込み、皿の半面を施釉したのち 1200 ~ 1250 で焼成した。なお目的温度で 1 時間保持した。

3 . 結果及び考察

3 - 1  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  粉末

図2に XRD 結果を示す。同図(a)は 0.01M のオキシ塩化ジルコニウム( $\text{ZrOCl}_2$ )を用いて合成したときの回折スペクトルである。 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対応する回折ピークが見られることから M-HS 法によって  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が合成できたと考えられる。また 0.2 ~ 0.5M の  $\text{ZrOCl}_2$ (図 2(b) ~ (e))を用いると  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ に対応する回折ピークが見られ、0.9 ~ 2M の  $\text{ZrOCl}_2$ (図 2(f) ~ (h))を用いると  $\text{ZrO}_2$ に対応する回折ピークが見られることから 0.02 ~ 0.5M では  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ が、0.9 ~ 2M では  $\text{ZrO}_2$ が合成されていると考えられる。また、 $\text{ZrOCl}_2$ の濃度増加による  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に対応する回折ピークの減少は、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の結晶性の低下、非晶質の  $\text{ZrO}_2$  などの混入が多いことを示唆していると考えられる。

図3に分光反射率曲線を示す。朱色を示す 650nm 付近の反射率が  $\text{ZrOCl}_2$  の濃度増加と共に大きくなっており、0.5M の  $\text{ZrOCl}_2$  では 650nm 付近で反射率が 49.2%であり、鮮やかな朱色を呈することがわかった。また  $\text{ZrOCl}_2$  の濃度を 0.9M 以上に上げると 400 ~ 700nm の反射率が全体的に大きくなり黄色を示すことがわかった。

XPS を用いて  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  粉末の表面状態を調

べた。その結果を図4に示す。同図より 712, 725eV 付近にピークが見られ、これらのピークは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  における Fe-O 結合のピークであると考えられる。 $\text{ZrOCl}_2$  の濃度増加に伴いこれらのピークは減少していることから  $\text{ZrO}_2$  が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子を被覆していると考えられる。

そこで (a)NanoTeck (シーアイ化成製)の  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と (b)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  粉末( $\text{ZrOCl}_2$ :1M)を使用して皿に文字を描いた。その後半面施釉を施し、

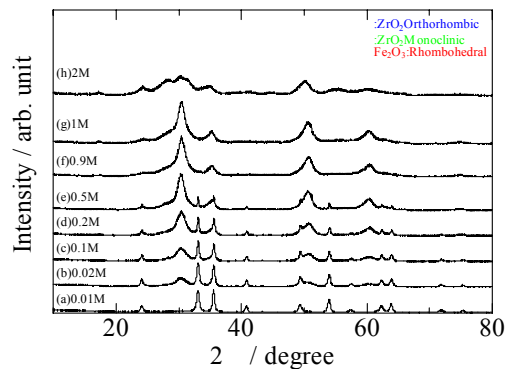


図2 M-HS法で作製した  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 粉末のXRD曲線

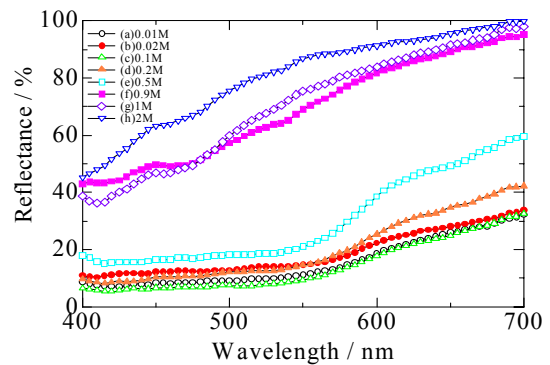


図3 M-HS法で作製した  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 粉末の分光反射率曲線

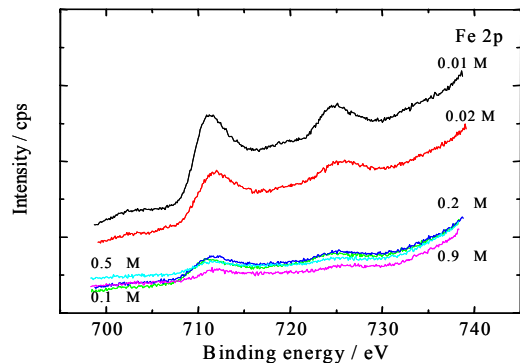


図4 M-HS法で作製した  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 粉末のXPS曲線

1250 で焼成した(図 5(A),(B))。同図(B)より 1250 で焼成後、NanoTeck 粉末は黒色として発色するが  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  粉末は朱色として発色することがわかった。ただし釉薬と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  粉末のなじみ具合が良くないためか顔料上の釉薬が剥離してしまった。したがって釉薬に含まれるシリカ成分を多く含むジルコンを用いて  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を被覆することで釉薬の剥離が改質できるのではないかと考えた。



図5  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉末を用いて作製した試作品

### 3 - 2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 粉末

160、200 の条件で合成した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  粉末の XRD 結果をそれぞれ図 6,7 に示す。図 6(a),7(a)より合成直後は  $\text{ZrSiO}_4$  が合成されず  $\text{ZrO}_2$  であることがわかった。そこで 1250 で焼成を試みると  $\text{ZrSiO}_4$  ができていることがわかった(図 6(b),7(b))。焼成後の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  粉末をもちいて文字を描き、片面施釉した皿を作製し、1250 で焼成した(図 8(A),(B))。同図(B)より 1250 焼成後も朱色として発色することがわかった。ただし釉薬が剥離し、下絵が現れなかった。この原因の1つとして 1250 という高温焼成のため  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  粉末が釉薬にとけ込んでしまっていることが考えられた。そこで焼成温度を 1200 にして試作品を作製した(図 9(A),(B))。使用した粉末は 160 で合成した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  粉末を 1250 で焼成したものであり、同粉末をボールミリングにより 24 時間粉砕した。図 9(B)より 1200 焼成後は顔料上の釉薬が剥離しない下

絵が現れることがわかった。

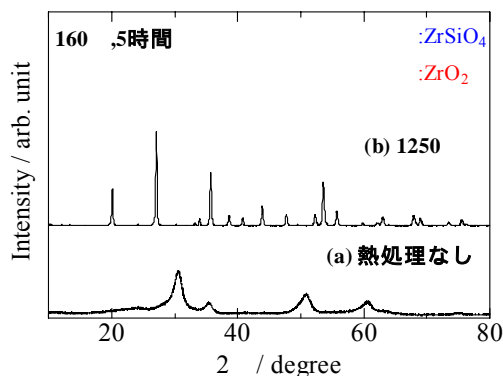


図6 M-HS法(160 )で作製した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  粉末のXRD曲線

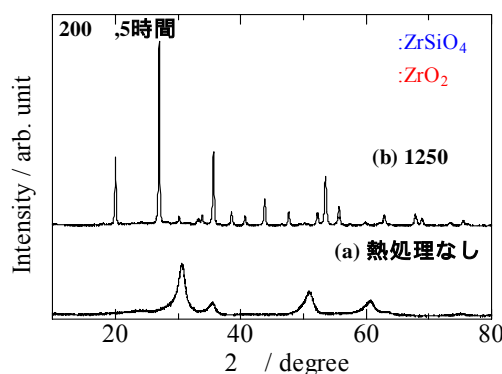


図7 M-HS法(200 )で作製した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  粉末のXRD曲線

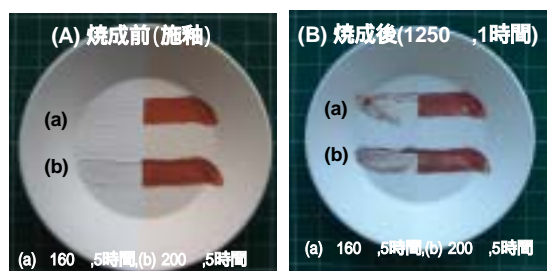


図8  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 粉末を用いて作製した試作品

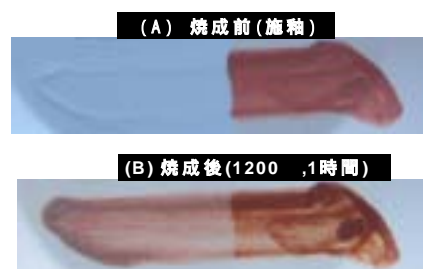


図9 ボールミリングで粉砕した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  粉末を用いて作製した試作品

#### 4.まとめ

- 1) M-HS 法により酸化鉄 - ジルコニア、酸化鉄 - ジルコンの混合粒子が作製でき、ジルコニア、ジルコンが酸化鉄を被覆していると考えられた。
- 2) 酸化鉄 - ジルコニア粉末を 1250 で焼成すると鮮やかな朱色として発色した。
- 3) 酸化鉄 - ジルコン粉末を下絵用として用い、1200 で焼成すると顔料上の釉薬が剥離しないで下絵が現れることがわかった。

#### 【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, 中国陶瓷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).
- 7) 尾畑成造, 尾石友弘, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, 17-20 (2003).
- 8) 尾畑成造, 尾石友弘, 桜田修, 橋場稔, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, 27-30 (2004).
- 9) H. Katsuki, J. Am. Ceram. Soc., **84**, 2313-2317 (2001).
- 10) H. Katsuki, H. Shiraishi, S. Komarneni, W. J. Moon, S. TOH, and K. Kaneko, J. Ceram. Soc. Jpn, **112**, 384-387 (2004).

# 陶磁器用筆絵付けロボットの開発

横山貴広

Development of Writing Brush Painter's Robot for Ceramics

Takahiro YOKOYAMA

製品の高付加価値化や差別化した「ものづくり」が求められるなか、匠の技を持つ職人の高齢化や後継者不足から技能の伝承が問題となっている。そこで、毛筆による手描き技法を保存・再現するシステムの開発を行い、ロボットアームによる絵付け教示に関する基礎技術を確認した。本年度では、陶磁器用筆絵付けロボットとして実用化を図るため、性能向上について検討した。その結果、キャリブレーション調整の簡易化や可動範囲の拡張が実現でき、教示精度、システムの自由度、安定性が向上した。

## 1. 緒言

陶磁器産業は、海外からの低価格製品が大量に輸入している影響から、産業全体の売上が減少し低迷している。また、国内の人件費は諸外国より高く、コスト競争力に限界があるため、産業の生き残りをかけた高付加価値でオリジナルな製品の創出が求められている。しかし、製品の高付加価値化に必要な匠の技を持つ職人の高齢化や後継者不足から、その技能を保存し、簡単に再現するシステムが必要となってくる。

以上の背景から、前年度までロボットの教示に関する基礎研究を行い、筆を持った作業者の動作をロボットで再現する基礎技術を確認し、さらに陶磁器の絵付けに応用できる事を確認した。

本年度は、システムの精度、自由度、安定性の改善について検討した。

## 2. システムの構成と内容

システムの構成図を図1に示す。本システムは人の筆記動作に用いる筆の位置と姿勢をリアルタイムに計測する教示部と、教示部で測定したデータを採取、加工、演算するシステム部と、人の筆記動作をロボットで再現するロボット部に分かれている。教示部ではボヒマス社の6軸磁気センサを用い、磁界送信機と筆に取り付けた磁界受信機の相対位置(X、Y、Z)と姿勢(アジマス(A)、エレベーション(E)、ロール(R))を40Hzのサンプリング周波数で測定している。システム部では、教示部で取り込んだデータを蓄積し、

磁気センサに生じる歪み特性の補正変換と教示部の座標からロボット部への座標変換とロボットの安定性を向上させるためのデータ変換機能をバッチ処理して、ロボットを動作させる教示ファイルデータの作成を行っている。ロボット部では(株)三菱重工業製のPA-10ロボットアーム(7軸垂直多関節型)を用い、先端位置姿勢制御を行いながら筆記動作の再現を実施している。

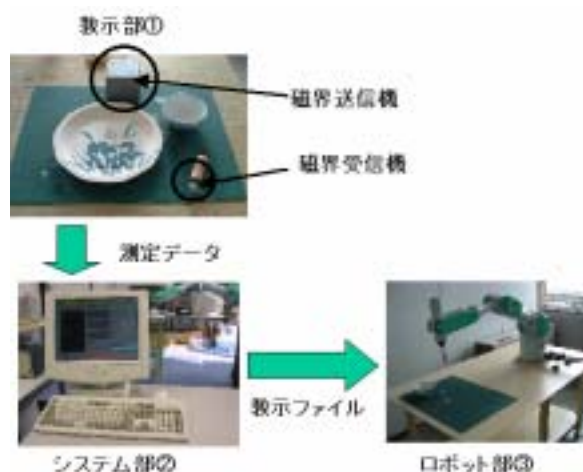


図1 システムの構成図

## 3. システムの改善

陶磁器の絵付けにこのシステムを利用するには、教示精度、システムの自由度の向上と安定性の問題を解決する必要がある。そのため教示部とロボット部の改善を実施した。

(1) 教示部

6軸磁気センサを用い筆の位置と姿勢を検出し、その出力データを元にロボットアームが動作している。しかし、センサの出力は周囲にある金属の影響を受け、図2に示すように、出力データが歪む特性を持ち、また歪みは磁界送信機から離れるほど大きくなる。歪みのある出力データでは、大きな文字の認識は可能であるが細かい文字や絵柄のある陶磁器の絵付けには不向きであり、歪みを減らす必要がある。

そのため、使用してきた2インチ型磁界送信機を図3のような磁界の強い4インチ型磁界送信機に変更することにより、歪みを押さえて、教示部の測定精度と範囲を向上させた。さらに教示作業中に磁界送信機と受信機相互間の距離を縮めるため、磁界送信機の位置を対象物(陶磁器の絵皿)に近い場所に置いた(図3右図)。この効果を検証するため、送信機の位置を右端と中央それぞれの場合に、作業空間内にランダムに25箇所(合計75箇所)で歪み誤差を求め、2次近似式を用いた補正プログラムをソフトウェアに組み込んで対応している。

現在、歪み特性を理想(図2右図)に近づけるために、システムを使用する作業空間内で高さ3通り、それぞれの高さでランダムに25箇所(合計75箇所)で歪み誤差を求め、2次近似式を用いた補正プログラムをソフトウェアに組み込んで対応している。

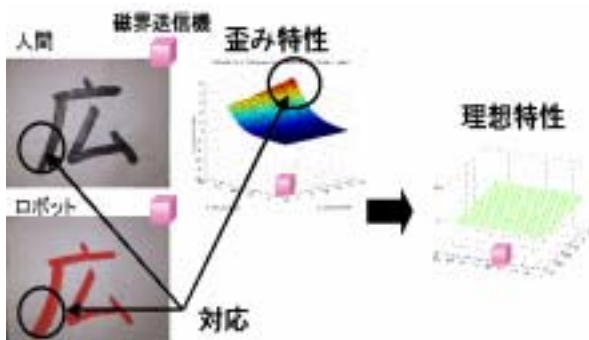


図2 6軸磁気センサの歪み特性図

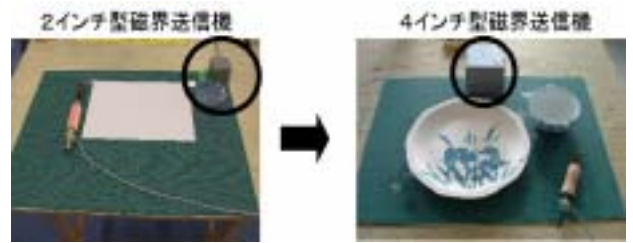


図3 教示部の磁界送信機

表1 磁界送信機の位置による測定誤差(2インチ型)

	X [mm]	Y [mm]	Z [mm]	A [°]	E [°]	R [°]
右端 平均	1.18	-1.18	-0.83	0.29	0.34	0.59
右端 標準偏差	1.19	0.97	0.82	0.19	0.23	0.22
中央 平均	-0.81	-0.07	-0.33	-0.04	-0.07	0.64
中央 標準偏差	0.36	0.39	0.43	0.18	0.16	0.21

(2) ロボット部

図4はシステム改善前後のロボット部の様子を示した図であり、図の下部は上部からみた図である。旧システムでは、ロボットアームと作業台が分離しているため、キャリブレーションの調整が難しく、精度が悪く、ロボットの可動範囲が狭く、システムの自由度が低かった。特に作業空間中の特定場所で姿勢によっては、ロボット固有の関節角度や速度制限の影響により、システムにエラーが生じて停止し、安定性に問題が生じていた。そ

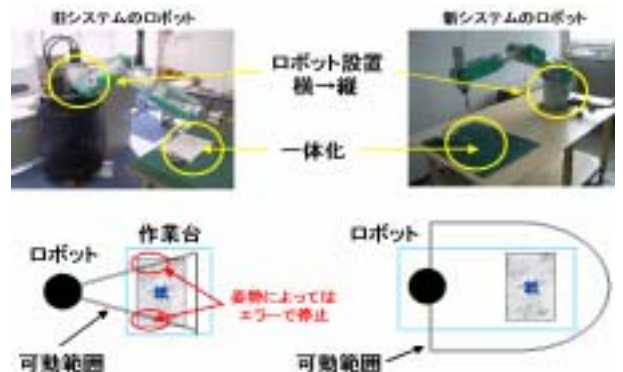


図4 ロボット部の改善

のため絵付け作業を行う際、作業姿勢に制約を課すことが必要であり、使いにくいシステムになっていた。

以上の問題点を解決するため、ロボットと作業台を一体化にし、さらに速度の影響に対してはソフト処理で対応した。

このように改善したところ、キャリブレーション調整の簡易化や、可動範囲を広くとることができ、システムの精度、自由度、安定性が向上した。

最後に、このシステムを用いたYEARプレート（本年度は「鶏」年のため鶏を描いた）の完成作品を示す（図5）。今後さらに完成度を高めるため改善を続けていく予定である。

## 人間



## ロボット



図5 YEARプレート「鶏」

## 4.まとめ

システムの精度・自由度・安定性の改善を検討したところ

- 1)磁界送信機を2インチ型から4インチ型に変更し、さらに位置を変更することにより、教示部の測定精度と範囲が向上できた。
- 2)ロボットと作業台の一体化やロボットの設置方法を検討するとともに、さらに速度制限の影響をソフト処理することにより、キャリブレーションの簡易化が図れ、システムの精度、自由度、安定性が向上した。

今後、システムの耐久性の向上、機能(多筆化、多色化)強化や操作性の改善などを図り、システムを活用した特徴ある高付加価値製品の創出などの用途開発に取り組む。

謝辞：本研究にあたっては、陶磁器業界の方々に多大なご協力を頂きました。特に(株)東産工業所様、新栄機工(株)様にはシステムに対するご意見を、陶芸作家安藤實氏には絵皿の製作についてご協力を頂きました。ここに心より深く感謝申し上げます。

### 【参考文献】

- 1) 横山貴広, 久富茂樹, 光井輝彰 “ロボット教示高度化のためのセンシング手法に関する研究の実用化”, 岐阜県生産情報技術研究所研究報告, pp47-50, 第5号 平成15年度
- 2) 横山貴広, “陶磁器用筆絵付けロボットの開発”, 日本陶磁器産業振興協会(JAPPI 1月号) pp11-13
- 3) 特願 2004-249868 「ロボット教示システム」



# マイクロ波焼成によるアルミナ - ジルコニア複合材料の作製

尾畑成造・岩田芳幸・茨木靖浩

## Fabrication of Alumina - Zirconia Composite by Microwave Sintering

Seizo OBATA, Yoshiyuki IWATA and Yasuhiro IBARAKI

易焼結性のアルミナを用い、マイクロ波焼成及び通常焼成により、アルミナ-ジルコニア系複合体を焼成し強度、靱性等の機械的物性に与える影響を検討した。

マイクロ波焼成では、通常焼成と比較して昇温速度が約5倍、焼結温度が約50低温となった。得られた焼成体は通常焼成と同様な機械的物性を示した。また電子顕微鏡による微細構造観察からも大きな違いはなかった。今回の結果から迅速焼成という観点からマイクロ波焼成は有用な焼成方法の一つであると考えられる。

### 1. 緒言

セラミックス材料は、引っ張りの力に対して弱く脆いことが使用上、最大の難点であり、強度、靱性などの物性や信頼性の向上を目的として複合化が検討されている。この複合化には、粒子分散強化型、繊維強化型、積層複合型などがあり<sup>1)</sup>、この中で粒子分散強化型は良く研究されてきた強化法の一つである。また粒子分散強化型は大別して析出粒子型、混合分散型、ナノコンポジットに大別できる。

混合分散型にあたるアルミナ-ジルコニア系焼結体は、適量のジルコニアをアルミナマトリックス中に微細かつ均一に分散させることによりアルミナの靱性値を向上させることで注目され、研究されてきた<sup>2-5)</sup>。特に組成に対する曲げ強度や破壊靱性の変化については多数の結果が報告されている。また、イットリアを添加して部分安定化したジルコニアとアルミナを複合化したアルミナ-ジルコニア焼結体の強度、靱性に関する研究も多い<sup>6)</sup>。さらにナノ構造を持つことで強化させた複合体や機能性付与について検討されている。

近年、省エネルギー、迅速焼成といった観点からマイクロ波焼成を用いた焼成手法が注目されている。特に2.45 GHzを有するマイクロ波は一般家庭用電子レンジにも用いられており、安価に物質を加熱できる。当研究所では等温断熱壁を用いた手法によりこれまで陶磁器、アルミナ等の材料のマイクロ波焼成(2.45 GHz)に成功している。マイ

クロ波焼成した場合には、焼成温度を低下、昇温速度を上昇させても通常焼成した場合と同等のものを得ることができる。また粒成長を抑制していることで高強度化を可能としている。

そこで今回、イットリアを添加して部分安定化したジルコニアと易焼結性のアルミナを用い、マイクロ波焼成によってアルミナ-ジルコニア系複合体を作製し、通常焼成より得られたものと比較し、強度、靱性などの機械的物性にどのように影響するかを検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 原料及び添加剤

アルミナとして、高純度アルミナ(大明化学工業(株)製、タイミクロン TM-DAR)、ジルコニアとしてイットリアを3 mol%分散固溶させた部分安定化ジルコニア(東ソー(株)製、TZ-3YS)、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩(中京油脂(株)製、セルナ D-305)を使用した。

#### 2-2 成形及び焼成

5 mmφのジルコニアボールを使用し、ポリプロピレン容器に分散剤、水を所定量とり、アルミナ及びジルコニアを徐々に加え、48時間ボールミリングしてスラリー濃度79 ~ 83 mass%のスラリーを調製した。

調製したスラリーを用いて鋳込み成形し、50×50×6 mmの成形体を作製した。乾燥後、マイクロ波焼成炉及び通常焼成炉を使用して1250~

1450 で焼成した。なおそれぞれの焼成方法とも目的温度で1時間保持した。昇温速度はマイクロ波焼成については 10 /min.通常焼成については 100 /h の条件で行った。

2 - 3 測定

各試料のかさ密度、吸水率はアルキメデス法により求めた。理論密度はアルミナ-ジルコニア複合体において加成性が成り立つと仮定して算出し、これを用いて相対密度を求めた。曲げ強度は万能試験機(オリエンテック製UCT-5T)により3点曲げ試験(JIS R 1601 に準拠)にて測定した。破壊靱性は、曲げ強度測定後の試料にマルトー製予亀裂導入プレス装置を用いて予亀裂を導入し、スパン 30 mm にて SEPB(single edge pre-cracked beam)法(JIS R 1607 に準拠)を用いて測定した。微細構造観察は、試料を切断、鏡面研磨した後、サーマルエッチングを施し、走査型電子顕微鏡(日立製作所製

S-2400)によって観察した。

3 . 結果及び考察

3 - 1 アルミナ-ジルコニア複合材料の密度

図1にそれぞれの温度で通常焼成及びマイクロ波焼成した試料の相対密度を示す。通常焼成ではジルコニア、アルミナともに 1250 から徐々に相対密度が増し、1350 で 99 %以上となった。しかしアルミナ-ジルコニア複合材料ではアルミナ、ジルコニアと比較して相対密度が低く、複合化により焼結が抑制されていることがわかる。さらにアルミナの添加量が多い試料ほど相対密度が低いことから微粒アルミナによりジルコニアの焼結が抑制されているものと考えられる。これはマイクロ波焼成においても同様の傾向が見られる。ただし、マイクロ波焼成ではどの組成においても相対密度が 30~50 あまり低温側で相対密度が 98%以上となっている。これまでアルミナのマイクロ波

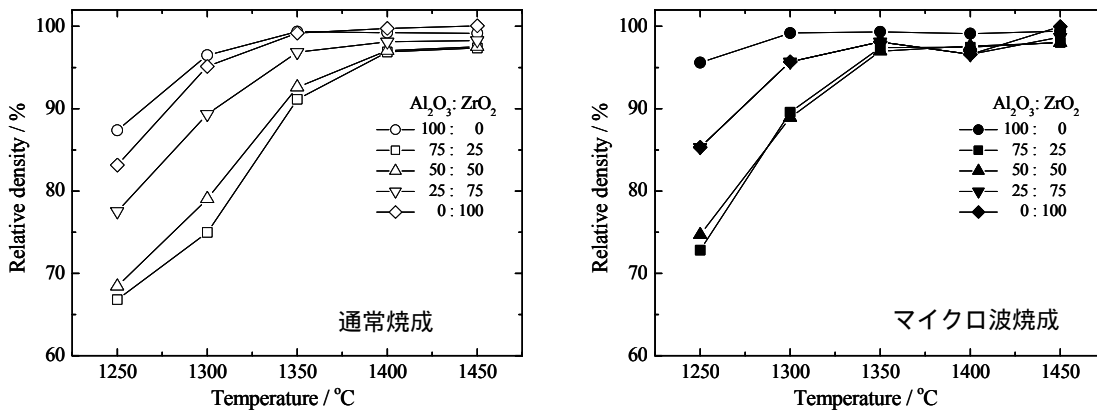


図1 種々温度で通常焼成及びマイクロ波焼成した試料の相対密度

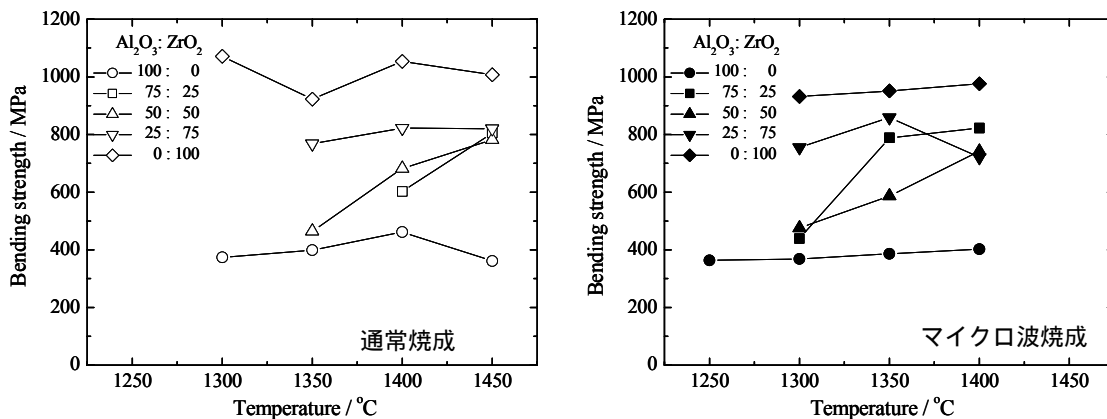


図2 種々温度で通常焼成及びマイクロ波焼成した試料の曲げ強度

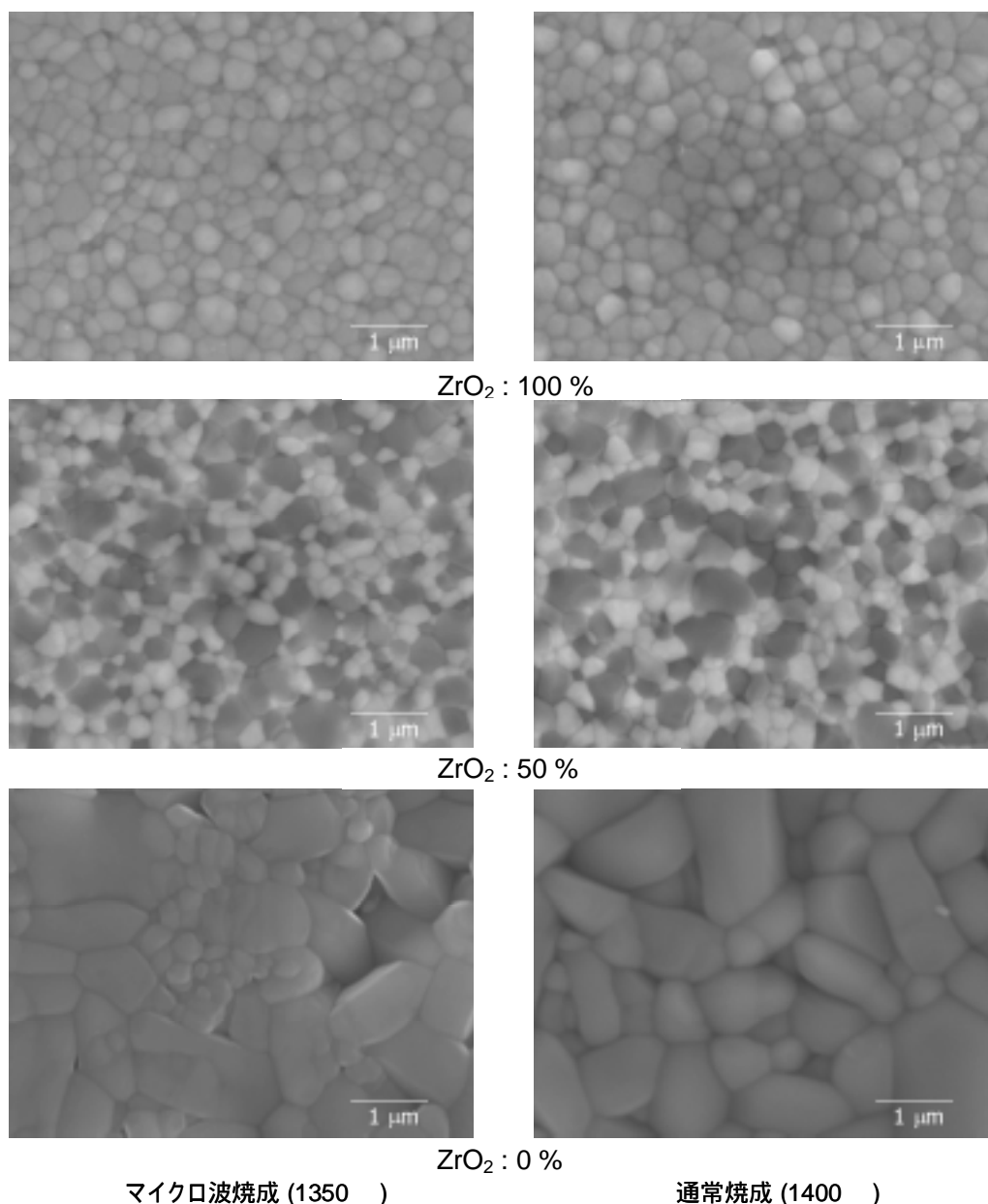


図3 マイクロ波焼成及び通常焼成より得たジルコニア-アルミナ複合材のSEM写真

焼成について50℃あまり低温で焼結することが報告されているが、今回、アルミナ-ジルコニア複合体についてもマイクロ波焼成では約50℃あまり低温で焼結が可能であることが示唆された。ただし、今回の測温方法は炉の内壁表面温度を放射温度計で測定しているものであり、アルミナよりも誘電率の高いジルコニアの焼結挙動についてはさらに検討を要する。

### 3-2 アルミナ-ジルコニア複合材料の曲げ強度

気孔が残存するものはこれが破壊源になることが多いため、今回相対密度が97%以上で吸水率が2%以下の試料を選び、曲げ試験を行った。図2にそれぞれの温度で通常焼成及びマイクロ波焼成した試料の

曲げ強度を示す。通常焼成、マイクロ波焼成ともにアルミナの曲げ強度は約400 MPaであり、粉末の種類による顕著な違いはなかった。ジルコニアでは通常焼成で約1000 MPa、マイクロ波焼成で約950 MPaとややマイクロ波焼成の試料が強度低下を示した。アルミナ-ジルコニア複合体においてジルコニアの多い組成では低温側から高強度となっており、アルミナが多い組成になるに従って強度が低下した。しかし密度が最大を示す温度では(通常焼成では1450℃、マイクロ波焼成では1400℃)約800 MPaとなった。一般にジルコニア約80%アルミナ約20%の複合体について強度が高い報告が多い中、今回どの複合

組成においても同じような強度を示しており、今後微細構造等を含めて検討する必要がある。またアルミナのマイクロ波焼成では急速焼成が可能で粒成長を抑制でき、均一な微細構造を持つことから強度が増加することが報告されている。しかしジルコニア単一組成においてマイクロ波焼成の強度がやや低下している。このことについても今後検討していく必要がある。曲げ試験のなかで最も高い強度を示したジルコニアについて通常焼成、マイクロ波焼成した試料の破壊靱性を測定したところ、マイクロ波焼成が  $6.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ 、通常焼成が  $5.7 \text{ MPa m}^{1/2}$  であり、マイクロ波焼成した試料のそれは通常焼成と比較して少し向上した。

### 3 - 3 アルミナ-ジルコニア複合材料の微細構造

図3にマイクロ波焼成及び通常焼成より得られた相対密度 98 %以上のジルコニア、アルミナ及びアルミナ-ジルコニア複合体の微細構造観察結果を示す。マイクロ波焼成と通常焼成において微細構造に大きな違いはなかった。ジルコニアは球状の粒子でその粒子はどれも同じサイズであった。これに対してアルミナは棒状粒子が多く見られ、その粒子サイズはバラツキが見られた。特に出発原料では平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  であったものが  $1 \mu\text{m}$  のものもあり粒成長していることがよくわかる。粒子サイズのバラツキにより微細な気孔も見受けられた。マイクロ波焼成においてアルミナの曲げ強度が  $600 \text{ MPa}$  あまりになる報告があるが、今回  $350 \sim 400 \text{ MPa}$  と曲げ強度が低いのはこのような不均一な構造と気孔の影響と考えられる。アルミナ-ジルコニア複合体についてはジルコニア、アルミナの粒成長が抑制されており、それぞれ単一組成のものと比較して微細な粒子となっている。また均一に分散した微細構造をもつことから、 $800 \text{ MPa}$  という曲げ強度が得られたのは微細な粒子が均一に分散した構造になったためであると考えられる。ジルコニア、アルミナなど誘電率の異なる材料を混合した材料をマイクロ波焼成しても微細粒子を用いて均一に混合されていれば、内部摩擦により発生する熱は常に拡散するため大きな違いがなかったと考えられる。今後、焼成条件等をさらに検討していく必要がある。

## 4 . ま と め

易焼結性のアルミナを用い、マイクロ波焼成及び通常焼成により、アルミナ-ジルコニア系複合体を焼成し物性を比較検討した結果、マイクロ波焼成では、通常焼成と比較して昇温速度が約 5 倍、焼結温度が約 50 低温となった。得られた焼成体は通常焼成と同様な機械的物性を示し、微細構造組織も大きな違いがなかった。今回の結果より迅速焼成という観点から、マイクロ波焼成は有用な焼成方法の一つであると考えられる。

謝辞：本研究は財団法人岐阜県研究開発財団が文部科学省との間に締結した知的クラスター創成事業に関わる委託契約に基づく研究開発業務の一部としておこなったものである。

### 【参考文献】

- 1) 社団法人日本セラミックス協会編, セラミック工学ハンドブック [第 2 版] 応用編, pp1162-1187, 技法堂出版
- 2) N. Claussen, "Stress Induced Transformation of Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  Particles in Ceramic Matrices," J. Am. Ceram. Soc., **61** (1-2), p85-86 (1978).
- 3) F. F. Lange, "Transformation Toughening, Part I V," J. Mater. Sci., **17** (1), p225-262, (1982).
- 4) N. Claussen, "Fracture Toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with an Unstabilized  $\text{ZrO}_2$  Particles in Ceramic Matrices," J. Am. Ceram. Soc., **59** (1-2), p49-51 (1976).
- 5) D. J. Green, "Critical Microstructures for Microcracking in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  Composites," J. Am. Ceram. Soc., **65** (12), p610-614 (1982).
- 6) K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot Pressed Composites of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Partially Stabilized  $\text{ZrO}_2$ ," J. Am. Ceram. Soc., **68** (1), C-4-5 (1985).

## 21世紀型・美濃焼産業工芸創出研究(第2報)

### - 新虹彩結晶釉を活用した工芸的生活用品の提案試作 -

鶴見栄三・尾石友弘

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

Products Design of ZEN-Style Interior Decoration Ware with Luster Crystal Glaze

Eizo TSURUMI 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。こ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(工芸的少量産品)の視点から、当所で開発した新虹彩結晶釉を活用し、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およぼしている[禅スタイル]に構想を得た提案試作を行った。

#### 1. 緒言

量産地である美濃焼は、国内市場の低迷や海外、他産地との競合激化から年ごとに厳しい状況となっている。このような現状を打開する一つの方策として、多品種少量生産に対応し、生活財としての機能性と審美性を持つ工芸的製品の創製は効果的と思われる。そこで当所で開発した新虹彩結晶釉を活用し、生活者の嗜好を絞り込んだ製品企画による試作を行った。

#### 2. 新虹彩結晶釉について

新虹彩結晶釉については別掲の研究報告に詳述している。従来、虹彩を発生させるためには、本焼成された釉面にラスター絵具を800前後の温度で焼き付けるものや、1250前後で虹彩色が得られるオパールラスター釉、マンガン玉虫ラスター釉などがある。開発した新虹彩結晶釉はそれらとは異なる特異な虹彩を放ち、その特徴を活かした製品化が課題となっている。

今回、市販の磁器素地と釉色が黒褐色と瑠璃色、白色の3種について、一般生活用品に活用できる提案試作を行った。

#### 3. 提案試作

##### 3-1 ZEN(禅)-スタイル

成熟した消費生活の状況にある我が国や欧米諸国において、最も先端的な生活様式としてZEN

スタイルが注目されている。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・定着しつつあるが、哲学的側面から興味をもたれている禅も、その影響下で様々な展開した生活文化(生け花、お茶、料理、武術、書など)を平易なものにアレンジしてZEN-スタイルと呼び、生活者に受け入れられている。

一般的にZEN-スタイルは簡素で禁欲的な傾向をとるが、企画に新規性を付加するため、わが国に渡来した当時の中国直輸入のリアリズム感を、どのように形状や文様に取り込むか検討した。

##### 3-2 製品イメージの具体化

虹彩釉を代表する焼物に曜変天目茶碗があり、漆黒の釉面に瑠璃色に輝く大小の結晶斑が、小振りな茶碗を印象的なものにしてている。新虹彩結晶釉の個性的な性状を最大限に活かすため、量感的には「小さい」ことを根底に置き造形処理するとともに、品目の展開を図ることにした。

基本となる器体形状は、托鉢行の雲水の姿を発想の素としてデザインした。また、加飾文様は渡来当時の中国禅文化に繋がるものとして、彫漆に見られる「屈輪(ぐり)」文を選び、透かし彫り技法で表現した。開発品目の一つ香炉については、[伝統的][現代的]の2嗜好を設定して文様のアレンジを行った。花生けは使用される場面により高さの調整ができ、インテリア小物としても形状の変化が楽しめるように、スタッピング(積み重ね)

の発想からデザインした。図1に托鉢行の雲水と基本形状を、図2に彫漆屈輪文天目台と基本文様を示す。

### 3-3 製品試作

製品イメージをもとに図3～5に示す試作品を作製した。試作を繰り返すなかで色調が地味な黒褐色のものについて、感覚面でいかに現代性を付与するかが問題となった。検討した結果、桃山時代の能衣装などに見られる「片身替わり」のような、大胆な色面の切り替え、即ち虹彩結晶釉に対して明快な色彩対比となる、色釉または上絵付け(白、黄など)の使用が有効であった。

成形は排泥鑄込みで行い、施釉後1250℃で酸化焼成した。



図1 托鉢行の雲水と基本形状

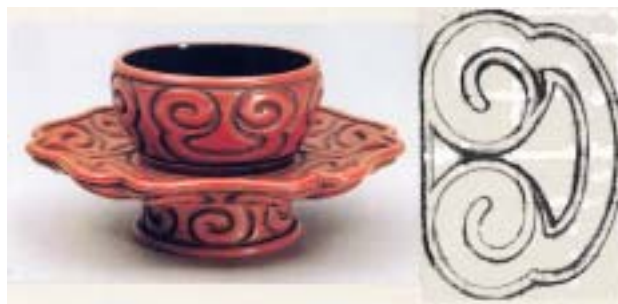


図2 屈輪文天目台と基本文様



図3 花生(大/中/小)



図4 積み重ね花生(黒褐色/白色/瑠璃色)



図5 屈輪文透かし香炉(伝統的/現代的)

## 4. ま と め

- 1) 個性の強い虹彩結晶釉の製品への活用では、桃山時代の意匠に見られる「片身替わり」的な造形や色彩の大胆な切り替えが有効である。また、虹色を鮮やかに発現させるためには白色あるいは明るい色調を選択して組み合わせると、良好な結果が得られる。
- 2) 新しい美濃焼製品の方向を提示することができ、工芸的な製品開発には有効な釉薬であった。
- 3) インテリア小物以外の大物製品や他分野の展開も引き続き検討して行く。ただし、粗製濫造にならないよう、使い方については慎重を期したい。

## 2 1 世紀型・美濃焼産業工芸創出研究(第 3 報)

### - 透かし技法を活かした製品試作 -

小稲彩人

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

- The trial manufacture of product using Sukashi technique. -

Ayato KOINE

美濃焼業界の低迷を打開するためには、技法やデザイン力に加え企画力を活かした個性的な製品づくりが求められている。そこで、昨年度から取り組んだ鉄系釉を用い、若い世代が 1 人から 2 人で炭火料理が行えるような酒器及びコンロなどの試作を行った。特に、装飾技法として透かし彫り技法の活用を試み、新しい陶磁器製品ののための提案を行った。

#### 1. 緒言

現在、美濃焼を取り巻く状況は非常に厳しく、毎年 10% 近く生産量が減少している。その理由の一つとして中国を中心としたアジア諸国からの低価格な陶磁器製品の輸入が上げられる。これらの輸入陶磁器は数量的には国内で使用される陶磁器の約 1/3 に達し、さらに増加傾向を示している。こうした厳しい現状を変える方法として、美濃焼が培ってきた機械生産に頼った体制から、手加工を利用した工芸的生産体制への移行が有効であると思われる。手加工による装飾を従来製品へ付加することによって、生産者の思いが使用者に伝わり、暖かみのあるものづくり、オリジナル性の高いものづくりを推進することができ、21 世紀の新しい美濃焼の産業工芸に寄与すると思われる。

昨年度は鉄赤結晶釉を用いた ZEN スタイルの提案を行い、小宴助宴用などの作品を試作した。今回も同じ鉄赤釉を利用し、暖かみのある作品づくりを目指した。また、付加価値を上げる観点から、様々な陶磁器装飾技法の内、器物の一部を削り貫く“透かし彫り”に着目し試作を行った。

#### 2. 開発コンセプト

近年、高学歴化や女性の社会活動が進む中、20 代、30 代では一人や夫婦 2 人での食卓が増加している。そうした人達の中には、お気に入りの食器による家庭内での食事を楽しむ傾向がある。そこ

で、酒器やコンロ等を効果的に使い、1 人から 2 人での食事時間を楽しむための「炭焼きコンロセット」を提案する。

特に、素地への装飾技法の一つである透かし彫り技法を利用し、灯りと陶磁器とのコラボレーションによる新しい演出を試みた。この透かし彫り技法は装飾性が高く、一般の陶磁器と比較して付加価値が高い。しかし、従来製品に比べ価格が高くなることや、製品自体の強度が低下するなどの課題があった。今回、鑄込み成形を利用した比較的安価な製造方法を考えるとともに、強度低下を少なくするデザイン提案を行った。

#### 3. 試作

##### 3-1 アイテム展開

炭焼き用コンロを囲んで日本酒などを楽しむため、透かし彫り技法を活かした酒器や小皿等のアイテムを考えた。炭焼き用コンロは角形で 2 重容器とし、内側に炭を入れ、容器に水を 2 センチほど注水し、少ない煙の発生で使用できるよう検討した。3 ~ 4 本の炭で調理が可能ないように網の面積は 1 人前の食材を少量焼けるサイズを検討し、魚なら 1/2 匹、肉なら 1 片と野菜が焼ける面積とした。

このコンロを囲む食器として、酒器、猪口、小皿を考えた。その原寸モデルを図 1 に示す。各アイテムのサイズ、透かし文様、雰囲気を検討した

結果、酒器は1合で、角型で周囲が容器とし、透かしを真ん中に配置することにより、従来にない形状で全体の雰囲気ができるよう検討した。こうすることで、透かし彫りの課題である強度低下を防止することが可能である。また、角型の容器は注口、また入れ口の付ける位置を変えることにより、横置き、縦置きに置き換えることができる。

猪口も酒器に容器の容量は約50ccとし、高台2面に透かし彫り技法を施し、酒器と統一感のある雰囲気を検討した。

角型小皿はとり皿としての使用することを前提として、透かし彫りの技法は用いずに雰囲気が揃うよう検討した。



図1 原寸モデル



図2 釉薬試験

### 3-2 釉薬の選定、釉薬試験

昨年度調製した鉄赤釉薬と鉄を含まない亜鉛系の基礎釉薬を中心に多色化を検討した。銅を添加した基礎釉薬と鉄赤釉薬を掛け合わせ4色の発色を調整した(図2)。釉薬の塗りわけには陶画糊を使用し、透かし彫り技法を施した製品本体に、釉薬を塗りわけし全体の雰囲気の中に変化が出るように検討した。

### 3-3 製品試作

図3及び図4に注ぎ口や入れ口の位置を変化させた場合の横型の酒器と縦型の酒器を示す。成形は鑄込み成形で行い、酒器全体は鉄赤釉薬を、透かし彫り部は透明釉薬を掛けわけ、灯りのある夜の食卓を彩る酒器を提案した。また、透かし彫りは手加工でも型成形でも好みの図柄が可能で、工夫しだいで様々な雰囲気の酒器を作製できる。

図5に猪口、図6に小皿を、図7に炭焼き用コンロを示す。猪口は酒器に合わせて高台部を角形とし、2面に透かし彫りを装飾した。小皿も釉薬の掛けわけを施し、全体の統一感を演出した(図8)。炭焼き用コンロは各面に透かし彫りを入れ、反射して映る炭火の灯りを効果的に演出できるように考えた。

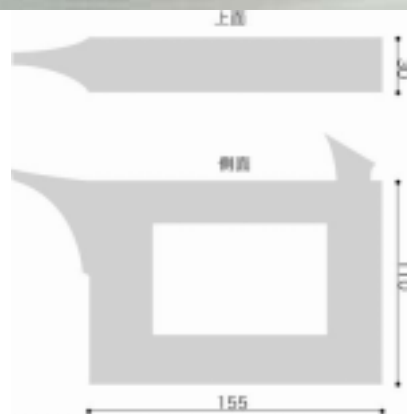


図3 酒器横型

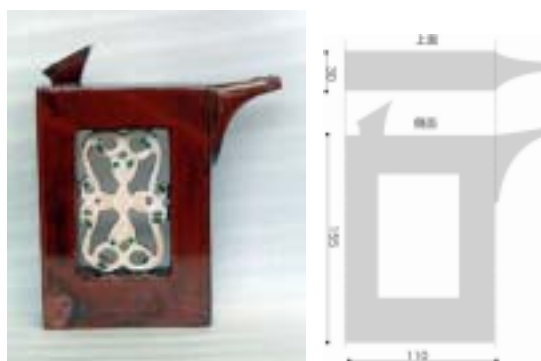


図4 酒器縦型





図5 猪口



図8 アイテム全体



図6 小皿

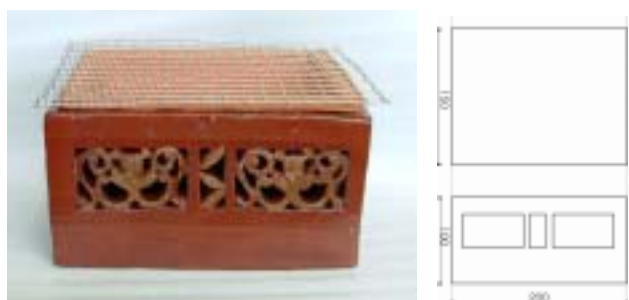


図7 コンロ

#### 4. ま と め

今回、透かし彫り技法を使い、灯りのある食卓を演出するアイテムの展開を行った。試作品では、1人もしくは2人対象の炭焼調理でお酒を楽しむ陶磁器製品を提案した。こうした透かし彫りのアイテム構成は、多趣味な時代の中で今後考えられる製品方向であり、その製造工程において、透かし彫り技法は加工に時間がかかり、既存の工程に組み込むには困難を伴うが、今後個性的な陶磁器製品を発揮する有効手段と考える。

## 新虹彩結晶釉の開発

尾石友弘・鶴見栄三・水野正敏・小稲彩人・尾畑成造・林亜希美

### Development of Luster Crystal Glaze

Tomohiro OISHI, Eizo TSURUMI, Masatoshi MIZUNO, Ayato KOINE, Seizo OBATA and Akemi HAYASHI

#### 1. 内容

オンリーワンといえる新たな「ものづくり」を目指し、従来にない陶磁器製品の開発を進めた結果、石灰-マグネシア系鉄釉に、タングステン化合物を添加することにより、独特な虹彩を放つ結晶釉を開発した。

#### 2. 特徴

表面に晶化する結晶は、多角形で最大 30mm 程度の大きさで虹彩を放つ。

結晶を構成する鉱物は、タングステン酸カルシウムである。

酸化チタン、酸化コバルト、二酸化マンガン等を組み合わせ添加することで、多様な結晶形や虹彩色ができる。

#### 3. 用途

食器をはじめインテリア用品、建材等々多様な商品分野に対応できる。

#### 4. 新結晶釉による試作品



#### 5. 結晶の拡大図



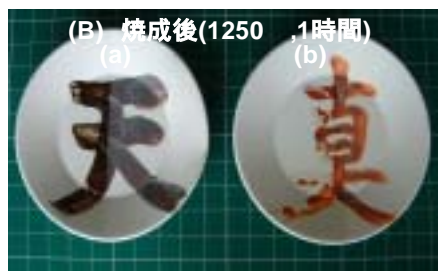
「特許出願中」



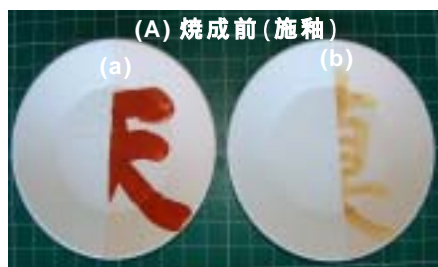
P9 図7 上絵付けによる試作品



P29 図4 積み重ね花生(黒褐色/白色/瑠璃色)



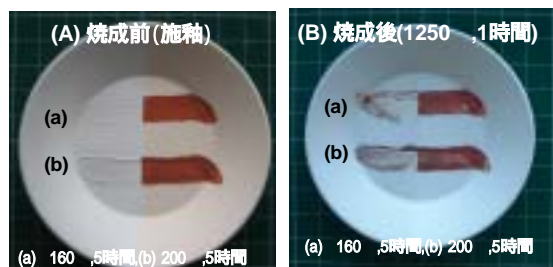
P32 図8 アイテム全体



P19 図5  $\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉末を用いて作製した試作品



P33 新結晶釉による試作品



P19 図8  $\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ 粉末を用いて作製した試作品