

# マイクロ波(2.45GHz)による大型アルミナの均質焼成

水野正敏・茨木靖浩・立石賢司

## Homogeneous Heating of Large Alumina by Microwave (2.45GHz)

Masatoshi MIZUNO, Yasuhiro IBARAKI and Kenji TATEISHI

「等温熱障壁」を応用したアルミナのマイクロ波焼成において、低・高温域の焼成室内の温度分布等を調べた。また、焼成体の物性等からマイクロ波焼成の均一性を評価した。その結果、低温域(650 )では、測温孔からの冷空気流入のために発熱層( -アルミナ+ムライト)と接する試料部分の温度が最も高くなる傾向にあった。冷空気流入を抑制する改良を加えた結果、低温域で生じた 75 以上の温度差を 10 以下にまで減じることができ、また焼成室内の焼結温度(1575 )での温度分布もほぼ均一となった。さらに、焼成体の各部位における曲げ強度と微構造観察の結果からは、大型アルミナ円盤の均質焼成が確認できた。

### 1. 緒言

当所では核融合科学研究所と共同で、被焼成体をそれとマイクロ波吸収がほぼ等価な材料で囲う「等温熱障壁」<sup>1),2)</sup>によるマイクロ波(2.45GHz)焼成の研究を行ってきた。この等温熱障壁によるマイクロ波焼成では等温壁材料の選定が重要である。我々は代表的なファインセラミックス材料であるアルミナに適合するムライト アルミナ系材料を見出し、小型マイクロ波炉によるアルミナの急速焼成を可能にした<sup>3),4)</sup>。また、大型マイクロ波炉による 600mm ×30mmt 及び 750mm ×22mmt の大型アルミナ円盤が焼成できるまでになった<sup>5)</sup>。

しかし、大型炉においては、夏期と冬期では焼成体の歩留まりが大きく変わるという結果が得られ(歩留まり：夏期>冬期)、焼成が外部環境の影響を受けて不安定になるという問題が生じていた。マイクロ波焼成の実用化を見据えた場合、年間を通しての安定的な焼成は必須条件である。

マイクロ波によるセラミックスの発熱は誘電損率に左右され、その値は大きな温度依存性を示す<sup>6)</sup>。そのため、発熱体に温度勾配が生じると、温度の上昇とともにこの勾配は増大する方向に働く。すなわち、高温域では低温域の不均一性がより増大された形となって現れる。従って、均質焼成のためには、低温域においても焼成室内の温度を均一にしておく必要がある。

そこで、本研究ではマイクロ波による大型アルミナの安定的な均質焼成を目的に、まず、低温域

における焼成室内及び試料内の温度分布を調べ、その適正化を図った。さらに、高温域(焼結温度域)における焼成室内の温度分布、及び焼成体の物性等から、マイクロ波焼成の均一性を評価した。

### 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 $\mu$ m:昭和電工製)を用いた。アルミナ粉末、水、適量の分散剤及びバインダー(2mass%)からなる調整スラリーを、大型鑄込み成形装置を使用した鑄込み成形によって 600mm ×30mmt 寸法の円盤及び 500mm×500mm×30mmt 角盤の成形体を作製した。これらの成形体を十分に乾燥し、マイクロ波焼成用の試料とした。

#### 2-2 マイクロ波焼成

マイクロ波焼成は 1kW のマグネトロン発振機が 40 台設置された大型マイクロ波炉(高砂工業製)内に、図 1 に示す構造の焼成室(内寸法：800mm×800mm×150mm)を設けて行った。焼成室は断熱層となる厚さ 40mm のアルミナファイバーボードと発熱層(等温熱障壁)となる厚さ 10mm の -アルミナとムライトからなる多孔質板(以下 AM 板と記す)で構成した。温度は焼成室内に設置した測温用のアルミナ成形体(低温用)、及び AM 板(高温用)表面を、焼成室の 2 側面に設けた 30mm の穴を通して赤外線放射温度計により測定し、この温度によって焼成温度を制御した。

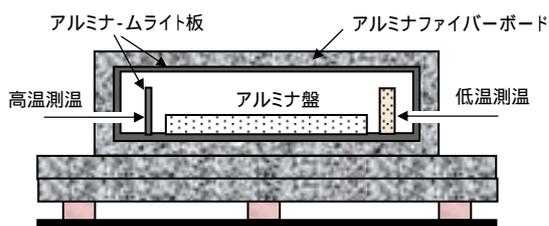


図1 焼成室の基本構造

焼成室内の温度分布は焼成室底面のAM板上及びアルミナ盤上に置いたリファサーモ(JFCC 製)が示す温度から求めた。また、低温域におけるアルミナの内部温度を、図2に示すようにアルミナ試料の空隙部分に入れたリファサーモから求め、厚み方向の温度分布を調べた。この時、リファサーモの還元状態での誤指示を防ぐため、アルミナ試料及びリファサーモはそれぞれ 650 及び 550 で脱脂したものを使用した。

このようなリファサーモによる温度分布測定を、異なる焼成室構造及び異なる焼成条件について行った。

### 2 - 3 焼成体の評価

アルミナが焼結する高温域においては、焼成収縮のために 2-2 で記したアルミナ内部のリファサーモによる温度測定は難しい。そのため、厚み方向の温度分布を推定するために、曲げ強度と微構造観察を行った。曲げ強度の測定は大型円盤の焼成体について行った。図3(a)に示す A 及び B 位置において、(b)に示す厚さ方向に対して上部、中心-上、中心-下、下部の位置から試験片を切り出した。この時、曲げ強度の大幅な減少をもたらす鑄込み中心線<sup>7)</sup>を、中心-上及び下の試験片が含まないように注意した。測定は JIS R-1601 に準拠する方法で行った。

曲げ強度測定後の試験片を鏡面研磨した後、焼成温度よりも 50 低い温度でサーマルエッチン

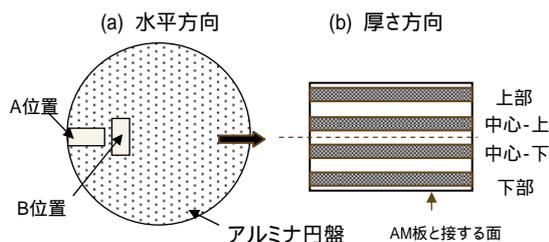


図3 曲げ強度用試験片の切り出し位置

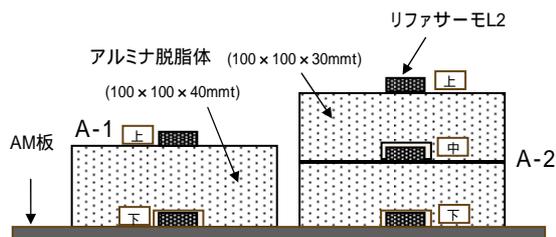


図2 リファサーモによる温度測定位置

グし、走査型電子顕微鏡(SEM)により微構造を観察した。

### 3 . 結果及び考察

#### 3 - 1 焼成室内の温度均一性評価 (低温域)

表1に図1の構造をもつ焼成室を用いて、70 /h で 650 まで昇温させた場合のリファサーモの指示温度を示す。測定位置は図2に示した5箇所である。1段試料 A-1、2段試料 A-2 とともに試料上部(表面)の温度が最も低く、下部になるほど高い温度を示した。上下部の温度差はいずれも 75 以上と大きかった。他の位置(AM板上)に置いたリファサーモの指示温度は、低温用测温孔の下(测温用試料の前)で 646 、焼成室の真ん中を中心とした 60cm 円内の温度は 689 ~ 715 (測定 13 箇所)であった。焼成室内の温度が、测温孔下 < 60cm 円内アルミナ試料上 < アルミナ試料下という結果は、测温用穴からの冷空気流入を示すものである。すなわち、650 の温度では熱伝達の効果も大きいため、雰囲気来接する部分では冷空気によって著しく温度が下げられる。従って、冷空気に触れないアルミナ試料下部の温度が最も高くなったと考え

表1 リファサーモの指示温度(昇温70 /h)

	A-1		A-2		
	上	下	上	中	下
指示温度( )	711	788	708	738	782

表2 改良後のリファサーモの指示温度

昇温速度( /h)	A-1		A-2		
	上	下	上	中	下
35	671	708	671	686	700
70	671	681	671	668	676
105	641	637	646	635	632

単位:

られる。この試料下部の温度は設定温度 650 よりも約 135 高く、この部分では設定した昇温速度(70 /h)よりも約 20%大きい 85 /hでの昇温がなされたことになる。この試料下部の昇温速度は、外気温が低くなる冬期が最も大きくなる。その結果、冬期の焼成では試料下部で急激な脱脂が起こるため、割れや亀裂を生じ、夏期に比べて歩留まりが悪化したと考えられる。

そこで、测温用穴からの冷空気の流入防止、下面 AM板の温度上昇の抑制等について焼成室の改良を行った(改良点の詳細については別途報告予定)。表 2 に改良後の焼成室を用いて、種々の昇温速度で 650 まで昇温させた場合のリファサーモの指示温度を示す。昇温速度 70 /hの場合、試料の上下の温度差は A-1 で 10、A-2 で 5、60cm 円内の温度は 666~671 の範囲内にあり、改良の効果が認められた。昇温速度を 35 /hまで下げた場合、上下の温度差は約 30 (上の温度<下の温度)にまで拡大した。一方、105 /hでは上下の温度が逆転し、上の温度>下の温度となった。一般的な電気炉等の通常焼成では、昇温速度を下げることで試料温度の均一化が図られるが、試料上下の温度関係は常に上の温度>下の温度である。本実験のマイクロ波焼成では、前述のように昇温速度が試料上下の温度ばかりでなく温度関係にまで影響を及ぼすため、低温域の昇温速度の決定には留意が必要であることが示唆された。

### 3 - 2 焼成室内の温度均一性評価(高温域)

本実験に用いたアルミナは 1200 付近から焼結を開始し、緻密化を完了させるためには 1500 以上の温度が必要である。その間 10 数%の収縮を伴う。アルミナが収縮する温度域において、焼成室内の温度が不均一であると収縮差によって生じる応力のために、割れや亀裂が焼成体に起こる。

そこで、改良後の焼成室における 1575 での温度分布を、リファサーモ H を用いて調べた。焼成用の試料として大型アルミナ円盤及び角盤を使用した。昇温速度は室温~650 まで 60 /h、それ以降は 1575 まで 150 /hとした。1575 に達した後は保持なしで、1000 まで 100 /hで降温させた。リファサーモはアルミナ盤上と AM 板上に置いた。図 4 に種々な位置におけるリファサーモの指示温度を示す。アルミナ円盤上の温度は 1515 ~1519、角盤上は 1518~1523 であり、それぞれの温度差は 5 以下と非常に小さかった。AM

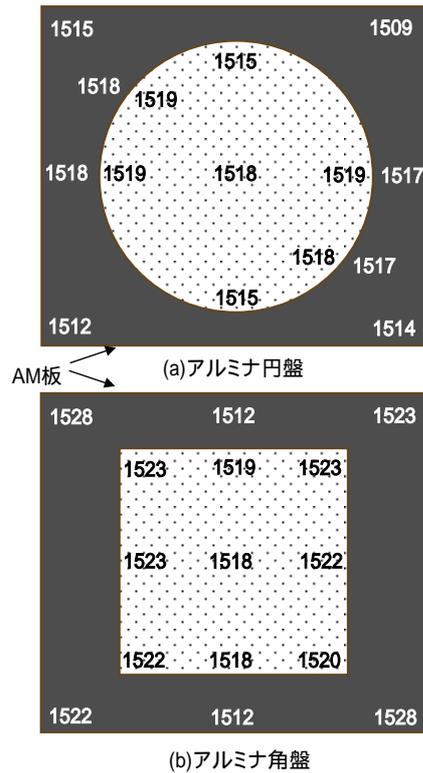


図4 アルミナ円盤、角盤及びAM上の温度分布

板上の温度は円盤、角盤上よりも若干温度範囲は広がるが、それでも前者で温度差 9、後方で 16 と、温度保持をしない焼成としては十分に小さい値であった。また、AM 板上とアルミナ上の平均温度は円盤焼成で 1515 と 1518、角盤焼成で 1521 と 1521 であった。

この AM 板上とアルミナ上のリファサーモが示す温度について、自己発熱を伴うマイクロ波焼成の観点から考察する。AM 板の発熱特性は 500 付近までの発熱は小さいがそれ以上の温度では大きな発熱を示し<sup>3)</sup>、本実験に用いたアルミナは 1300 以上の高温域で発熱する特性を持つ<sup>3)</sup>。AM 板とアルミナがともに発熱する高温域では、両者の発熱特性の相違によって、次のようにリファサーモの指示温度に違いが生じると考えられる。AM 板上のリファサーモは、下面の AM 板からは伝導熱、側・上面の AM 板からは輻射熱を受ける。アルミナ上のリファサーモはアルミナからは伝導熱、側・上面の AM 板からは輻射熱を受ける。ここで、自己発熱が AM 板<アルミナである場合、リファサーモが受ける伝導熱は AM 板上<アルミナ上となり、リファサーモの指示温度は AM 板上<アルミナ板上となる。逆に、発熱が AM 板>アルミナ

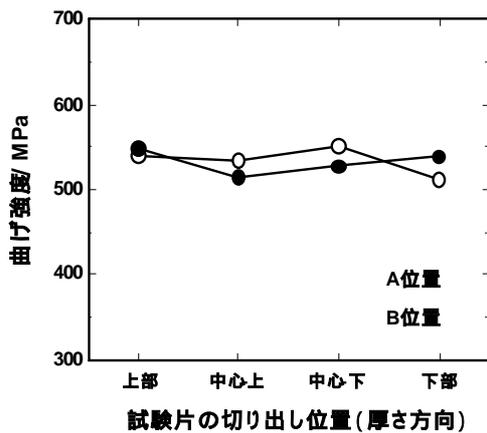


図5 アルミナ円盤の各部位の曲げ強度

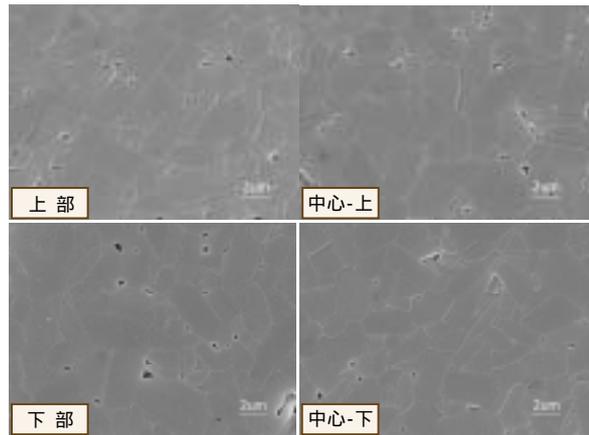


図6 アルミナ焼結体各部位の微構造

ルミナである場合、指示温度は AM 板上 > アルミナ上となる。また、両者の発熱が同じ場合の指示温度は AM 板上 = アルミナ上となる。

従って、前述した AM 上とアルミナ上の指示温度がほぼ同じという結果(円盤:1515 1518、角盤:1521 = 1521)は、高温域における AM 板とアルミナの発熱特性が合致していることを示すものと推察される。

### 3-3 焼成体による温度均一性評価

3-2 で推察した AM 板とアルミナの発熱特性がほぼ同じということは、アルミナ試料内では温度勾配を生じないことを意味する(等温熱障壁の概念)。すなわち、アルミナは均質焼成されていると言える。このことを検証するために、アルミナ円盤の曲げ強度測定と微構造観察を行った。曲げ強度は組織に敏感な値である。マイクロ波焼成したアルミナにおいても、曲げ強度は通常焼成と同様に、密度と結晶粒子の大きさに依存する<sup>8)</sup>。図5にアルミナ円盤のA位置及びB位置における厚さ方向の曲げ強度推移を示す。両位置における厚さ方向の曲げ強度はいずれも530MPa前後の値を示し、厚さ方向に対する曲げ強度の違いはみられなかった。図6にB位置における上部、中心上、中心下、下部の微構造を示す。いずれも組織形態はほぼ同じであり、曲げ強度に影響するアルミナの最大粒径も10 $\mu$ m程度と同じであった。これら曲げ強度と微構造の結果は大型アルミナ円盤の均質焼成を示すものであり、AM板とアルミナの発熱特性が合致していることが検証された。

### 3-4 大型アルミナ円盤及び角盤焼成体

図7に改良後の焼成室を用いて1575 $^{\circ}$ C焼成し

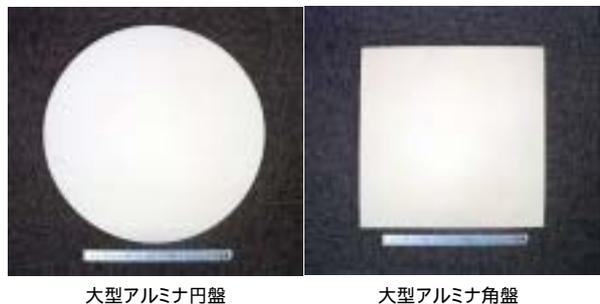


図7 短時間焼成したアルミナ盤(1575 $^{\circ}$ C 焼成)

た大型アルミナ円盤と角盤の外観写真を示す。昇温は室温~650 $^{\circ}$ Cを60 $^{\circ}$ C/h、650~1575 $^{\circ}$ Cを150 $^{\circ}$ C/hで行った。1575 $^{\circ}$ Cまでの昇温に要する時間は、通常焼成の1/5程度の約17時間である。短時間焼成にもかかわらず、両焼成体ともに亀裂や割れない良好な焼成性状であった。

以上の結果は、等温熱障壁(本実験ではAM板)と被焼成体(アルミナ)の発熱特性が合致すれば、大型品でも短時間で均質焼成できることを示しており、「等温熱障壁」を利用したマイクロ波焼成の有効性を実証することができた。

## 4.まとめ

「等温熱障壁」によるアルミナのマイクロ波焼成において、低温域の焼成室内の温度分布等を調べた。また、高温域における温度分布及び焼成体の物性等からマイクロ波焼成の均一性を評価し、以下の知見を得た。

- 1) 低温域(650 $^{\circ}$ C)では、測温孔からの冷空気流入のため、発熱層(-アルミナ+ムライト)と接する試料部分の温度が最も高くなる傾向にあ

った。

- 2) 冷空気流入を抑制する改良を加えた結果、75であった温度差を10以下にまで減じることができた。
- 3) 1575まで昇温した時、焼成室内の温度はほぼ均一であった。また、焼成体の厚さ方向における曲げ強度と微構造はほぼ同じであり、均質焼成されていることを確認した。
- 4) 大型アルミナ円盤(600mm × 30mm)及び角盤(500mm × 500mm × 30mm)が17時間(昇温時間)の短時間で1575焼成でき、「等温熱障壁」を利用したマイクロ波焼成の有効性が実証できた。

#### 【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) 水野正敏,高山定次,伊藤正剛 他,粉体および粉末冶金, 49, 879-883(2002)
- 4) M. Mizuno, S. Obata, S. Takayama et al., J. Eur. Ceram. Soc., 24,387-391(2004)
- 5) 伊藤正剛,水野正敏,岩田芳幸 他, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, 5-8(2004)
- 6) 福島英沖,山中瑛夫,松井正夫, 精密工学会誌, 53,61-66(1987)
- 7) 水野正敏,伊藤正剛,岩田芳幸 他, 岐阜県セラミックス技術研究所報告, 1-4(2004)
- 8) 水野正敏,高山定次 他,マイクロ波効果・応用国際シンポジウム講演要旨集,10-11(2002)

# 鋳込み成形で作製した大型アルミナにおける 粒子配向度の評価

茨木靖浩・立石賢司・水野正敏

Evaluation of Particle Orientation in Large-Scale Alumina Made by Casting Molding

Yasuhiro IBARAKI, Kenji TATEISHI and Masatoshi MIZUNO

調合の異なるスラリーを用いて大型アルミナ円盤(600 mmφ×30 mmt)を鋳込み成形し、焼成後の円盤の性状と粒子配向構造との関連を調べた。その結果、円盤の粒子配向構造はスラリーの調合によって大きく変化した。焼成による亀裂や割れを抑制するためには、円盤の厚み方向と断面方向(側面から中心に向かう方向)との配向度の差を小さくすることが有効であることがわかった。

## 1. 緒言

アルミナはセラミックスの中でも機械的、熱的、化学的物性が優れていることから、その大型製品はラッピング定盤、液晶製造用部材などの構造用材料として利用されている。大型セラミックスを成形する方法としては、鋳込み、プレス、CIP などがあるが、これらの中で鋳込み成形は複雑形状の成形が可能であるとともに高価な装置を必要としないことから経済性にも優れているという利点がある。

構造用セラミックスの原料として広く利用されているアルミナ粉体は、一般的に延伸した粒子形状を有している<sup>1,2)</sup>ことから、この粉体を用いた鋳込み成形においては、粒子配向を伴う成形体となることが知られている<sup>3)</sup>。配向を伴う成形体は焼成時に収縮の異方性が生じ、これが割れや亀裂の原因になることも報告されている<sup>4)</sup>。そこで本研究では成形時の粒子配向を緩和できるスラリーの調製を試みるとともに、粒子配向構造と割れや亀裂との関連について試験したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 スラリーの調製

スラリーは、アルミナ粉末(昭和電工製、AL160SG-4)に対して、分散剤(サンノブコ製、#5040)、バインダー(三井化学製、WA310)を表1に示すとおり外割で添加して作製した。ボールミル混合時間は48時間とした。

表1 スラリーの調合条件 単位: mass%

	スラリー	スラリー
アルミナ	83	82
イオン交換水	17	18
分散剤	0.6	0.35
バインダー	2.0	2.0

### 2-2 鋳込み成形と焼成

鋳込み成形は石膏型を縦置きにした状態でスラリーを中心部横の鋳込み口から注入する方法を用いた。その際、0.05 MPaの圧力でスラリーを注入し、段階的に圧力を上げて最終的に0.2 MPaとした。5時間後に脱型して円盤の成形体(600 mmφ×30 mmt)を作製した。成形体を重量減少がなくなるまで自然乾燥し、マイクロ波炉を用いて1575℃で焼成した。

### 2-3 粒子配向度評価

焼成体の表面から内部に至る厚み方向の配向度の測定については図1に示す領域A, Bの試料片を切り出し、配向度測定用の試料とした。表面におけるX線回折の測定後、平面研削とX線回折を繰り返しながら粒子配向度を測定した。断面方向の配向度については円盤の縁から1、5、10、15、22 cmにおける試料片を切り出し、切断面を測定面とした。アルミナの粒子配向度は(1010)と(110)のピーク高さから $I_{1010}/(I_{110}+I_{1010})$ として評価した。

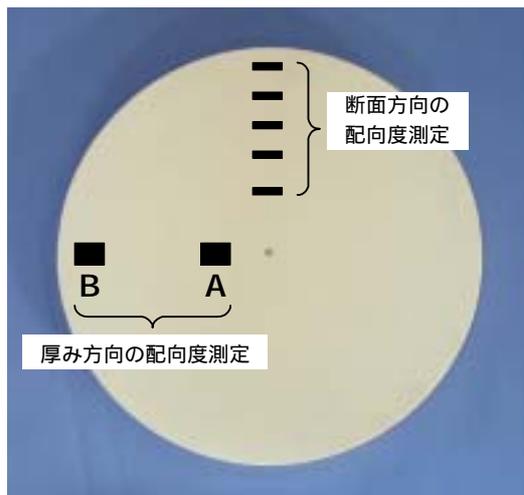


図1 配向度測定試験片の位置

### 3. 結果及び考察

円盤を 1575 で焼成した結果、スラリー を用いて成形した場合は割れが生じたが、スラリー の場合は亀裂や割れを伴わない良好な焼成体となった。

図2 (a)はスラリー 、(b)はスラリー を用いて作製した円盤のAとBの部分における厚さ方向の配向度推移である。なお、図中の点線は粉末の配向度であり、これよりも配向度が高いほど粒子は  $c$  軸に配向していることを示す。

スラリー で作製した場合、Aの部分の配向度は表面からの距離に対してほぼ一定となった。また、粉末の配向度よりも高くなった。これはアル

ミナ粒子が石膏面に対し、 $c$  軸に配向して着肉しやすい<sup>1)</sup>ことに起因していると考えられる。Bの部分の配向度は約6mmの距離まではほぼ一定であったが、それ以上では急激に減少した。Bの部分で表面とともに配向度が減少するのは、円盤の縁近傍では表面に接する石膏面と側面に接する石膏面の二方向への着肉が同時に進行していることによるものと考えられる。また、約10mm以上の距離では、配向度が増加した。これについては、現在検討中であるが、裏側の面への着肉によるものと考えられる。

スラリー の場合はスラリー と比較してAおよびBの部分ともに配向度は低かった。また、Bにおける配向度は、若干の増減はあるが、深さとともに緩やかに減少した。

図3に円盤の側面から中心方向への断面の配向度を示す。スラリー を用いて作製した円盤の断面の配向度は、円盤の縁の部分の配向度だけが極めて高く、縁から5cm離れると急激に減少し、その後緩やかに減少した。これに対し、スラリー の場合は緩やかに減少しながら推移した。

図2と3の結果から、焼成収縮について考察する。配向したアルミナは  $c$  軸方向の焼成収縮率が大きいことが知られている。スラリー で作製した円盤の縁近傍を除く部分は  $c$  軸に配向していることから、断面方向よりも厚み方向の収縮が大きくなると推察できる。一方、縁近傍においては、断面の配向度が高いことから、厚み方向よりも断

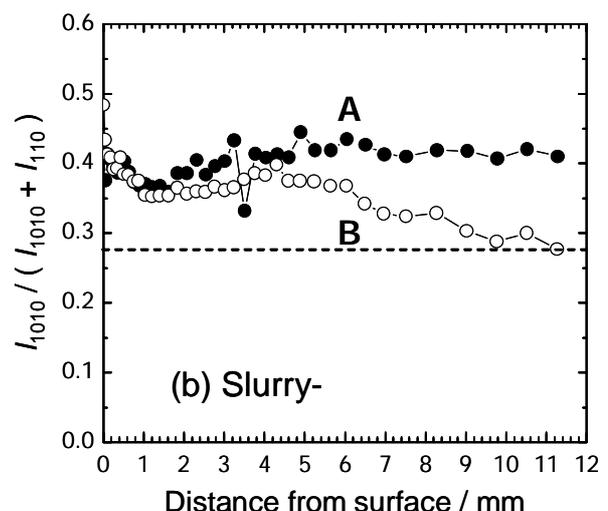
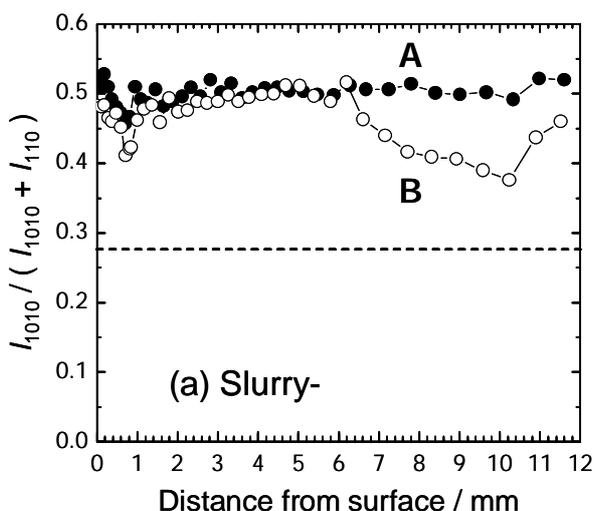


図2 (a)スラリー 、(b)スラリー を用いて作製したアルミナ円盤における粒子配向度の深さ依存性

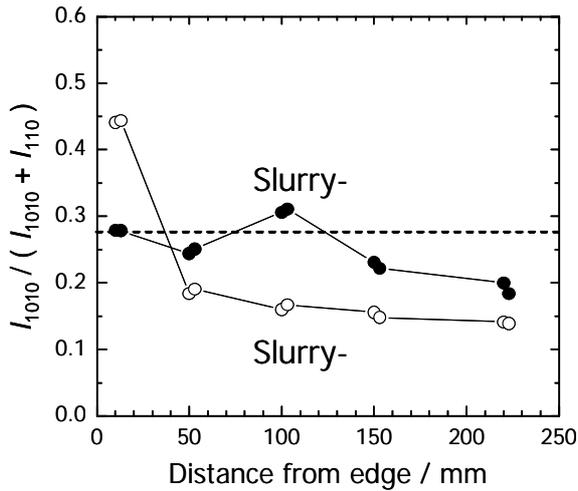


図3 スラリー およびスラリー で作製した円盤の断面方向の配向度推移

面方向の収縮が大きくなる。したがって、スラリーで作製した円盤は、縁近傍部分で引張応力が発生することになる。この断面方向の配向度の違いに起因する引張応力により、割れが発生したと考えられる。これに対し、スラリーの場合は、スラリーに比べて、縁近傍を除く部分の配向度が小さいことから、厚み方向と断面方向との収縮

の比は小さくなると推察できる。さらに、縁近傍は断面方向への配向度が小さいことから、収縮が小さくなる。したがって、縁近傍における引張応力が小さいので、割れや亀裂の発生しない焼成体を得ることができたものと考えられる。

#### 4.まとめ

調合の異なるスラリーを用いて大型アルミナ円盤を作製し、円盤の厚み方向および断面方向の配向度の推移を調査した。その結果、断面の配向度の推移が緩やかな円盤は良好な焼成体となった。これは円盤の縁近傍において焼成収縮に伴う応力が小さいことに起因すると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) 植松敬三、ニューセラミックス、**11**, 1-6 (1998)
- 2) Y. Takao, T. Hotta, M. Naito, N. Shinohara, M. Okumiya and K. Uematsu, J. Euro. Ceram. Soc., **22**, 397-401 (2002)
- 3) S. Tanaka, S. Watanabe, Z. Kato, N. Uchida, K. Yokota, Y. Kondo and K. Uematsu, J. Ceram. Soc. Jpn., **112**, 641-645 (2004)
- 4) 高橋実、清水準、鵜沼英郎、松林重治、植木正憲、J. Ceram. Soc. Jpn., **103**, 1160-1166 (1995)

# マイクロ波 ( 2.45 GHz ) による アルミナ - シリカ複合体の発熱特性

立石賢司・茨木靖浩・水野正敏

Heating Characteristics of Alumina-Silica Composite by Microwave ( 2.45 GHz ) Irradiation

Kenji TATEISHI, Yasuhiro IBARAKI and Masatoshi MIZUNO

焼成温度とシリカ添加量の異なるアルミナ - シリカ複合体を作製し、2.45 GHz のマイクロ波を照射されて発熱特性を調べた。1300 °C 以上で焼成したアルミナ焼成体にはマイクロ波照射による自己発熱が観測され、その発熱速度には焼成温度依存性が観測された。一方、1500 °C で加熱したアルミナ粉末にはマイクロ波照射による発熱は観測されなかった。1400 °C で焼成したアルミナ - シリカ複合体は $\alpha$ -石英 - クリストバライト - アルミナの3成分で構成され、発熱速度はシリカ添加量の増加に伴って減少することがわかった。1600 °C で焼成したアルミナ - シリカ複合体はムライトを生成しており、マイクロ波照射による発熱速度は基本的にシリカ添加量の増加に伴って減少した。しかしながら、シリカを 10 mass% 添加したアルミナについては例外が観測され、微細構造の違いが発熱速度に寄与しているものと考えられた。

## 1. 緒言

2.45 GHz のマイクロ波を用いたセラミックスの焼結は、炉内の電界分布を均一にすることが困難であるなどの問題があり、実用的ではないと考えられてきた。そのため、近年ではより短波長のミリ波 (28 GHz や 60 GHz) を用いた研究が盛んに行われている。マイクロ波を用いたセラミックスの加熱においては、誘電損率の温度依存性に起因して、温度の高い部分は低い部分に比べて誘電加熱による発熱が増加する。この温度差が熱伝導によって緩和しきれない場合には、熱応力によって割れが発生してしまう<sup>1)</sup>。被加熱体とほぼ等価な発熱特性を有する材料を発熱壁 (等温熱障壁と呼ぶ) として用いると、放熱による問題が緩和され、2.45 GHz のマイクロ波でも均質な焼結体が得られる<sup>2), 3)</sup>。従って、被加熱体ごとに異なる発熱特性を再現できる等温熱障壁が必要となる。そこで本研究では、等温熱障壁の一つとして用いられるアルミナ - シリカ複合体を作製し、その発熱特性について検討した。

## 2. 実験方法

アルミナ原料として AL-160SG-4 (平均粒子径 0.6  $\mu\text{m}$ 、昭和電工製) を、シリカ原料として SNOW

MARK SP-20 (平均粒子径 5.2  $\mu\text{m}$ 、丸釜釜戸陶料製) を用いた。成形体は粉末原料 5.0 kg (アルミナとシリカの質量比が 10:0、9:1、8:2、7:3、5:5 となるように混合)、イオン交換水 1.0 L、分散剤 25.0 g (SN ディスパーサント 5040、サンノプロ社製)、バインダー 100.0 g (バインドセラム WA310、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、石膏を用いた鋳込み成形により作製した。発熱特性の測定には、予め電気炉により、1200 ~ 1650 °C の間で焼成した試料を用いた。焼成の昇温速度は 100 °C/h で、各目標温度に達したのち 2 時間保持した。焼成した各試料について粉末 X 線回折により相同定を行った。発熱試験は 1.5 kW のマグネトロン発振機が 3 台と 2.5 kW が 1 台、計 7.0 kW の出力を有するマイクロ波焼成炉 (共栄電気炉製作所製) 中に断熱箱を設置して行った (図 1)。断熱箱は厚さ 40 mm の断熱ファイバーボードで構成される。断熱箱の一側面には测温用の 15 mm $\phi$  の穴を設けた。アルミナ - シリカ複合体をそれぞれ断熱箱に詰め、7.0 kW のマイクロ波出力で加熱し、昇温曲線を得た。

## 3. 結果及び考察

図 2 に、電気炉で異なる温度で焼成したアルミ

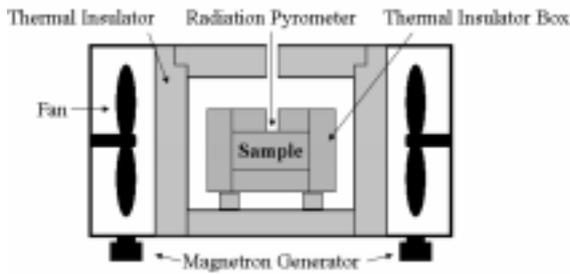


図1 マイクロ波炉の構造と断熱箱の模式図

ナをマイクロ波加熱した時の昇温曲線を示す。1200 で焼成したアルミナの昇温速度は断熱箱とほぼ同じで、これはマイクロ波による発熱ではなく外壁 (断熱箱) からの熱伝導によって加熱されたことを示唆している。一方、1300 以上で焼成したアルミナについては明らかな自己発熱が観測された。図2の曲線から  $400 < T < 1200$  のデータを直線近似し、その値を発熱速度と定義して焼成温度に対してプロットした (図3)。昇温速度は焼成温度に依存し、図3の曲線からはおよそ 1450 付近の発熱が最も速いと予測できる。Huang ら<sup>4)</sup>は、アルミナ焼成体の誘電率に焼成温度依存性があることを報告しており、1550 以下の温度域では焼成温度の増加に伴って誘電率も増加している。この報告は我々の結果と矛盾しない。

本研究で用いたアルミナ原料を 1500 で電気炉加熱した粉末については、自己発熱は観測されなかった。従って、アルミナ焼結体の発熱速度は焼結状態 (微細構造) に起因していると思われる。

図4に 1400 で焼成したアルミナ - シリカ複合体の粉末 X線回折パターンを示す。1400 で焼成したアルミナ - シリカ複合体は  $\alpha$ -石英、クリストバライト、アルミナからなる。図5に、マイクロ波加熱による発熱速度のアルミナ含有量依存性を示す。発熱速度は  $\text{SiO}_2$  成分の増加に伴って減少しており、1400 以下で使用する等温熱障壁を作製する場合、 $\text{SiO}_2$  添加量により被加熱体の発熱速度と一致させることが可能であることがわかった。

図6に 1600 で焼成したアルミナ - シリカ複合体の粉末 X線回折パターンを示す。 $\text{SiO}_2$  含有量の増加に伴って、アルミナのピーク強度が減少し、ムライトの強度が増加している。 $\text{SiO}_2$  を 50 mass% 含有させた複合体には、 $2\theta \approx 21^\circ$  にブロードなピークが観測され、過剰な  $\text{SiO}_2$  は非晶質ガラスとして存在していることがわかった。 $\text{SiO}_2$  含有量が 30 mass% 以下の複合体には  $\alpha$ -石英およびクリスト

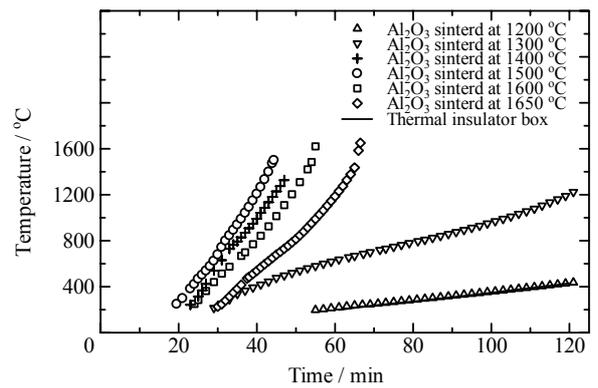


図2 電気炉により焼成したアルミナのマイクロ波発熱特性

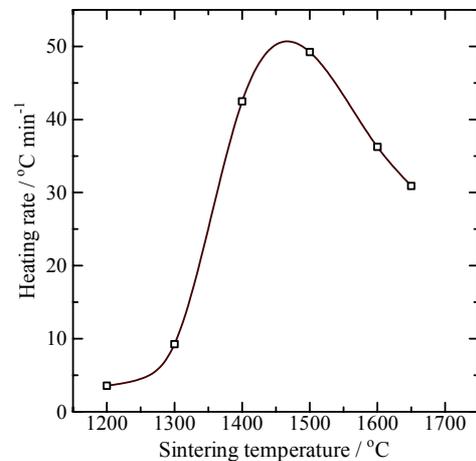


図3 アルミナ焼成体の発熱速度

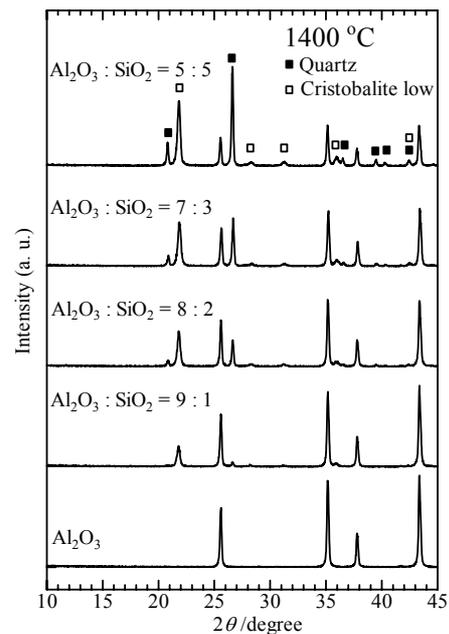


図4 電気炉により 1400 で焼成したアルミナ - シリカ複合体の粉末 X線回折パターン

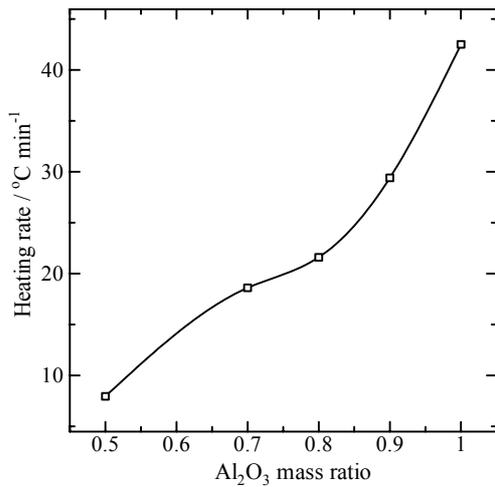


図5 電気炉により 1400 で焼成したアルミナ - シリカ複合体の発熱速度

バライトは観測されなかった。図7に1600 で焼成したアルミナ - シリカ複合体の昇温曲線を示す。発熱速度は、1400 の結果と同様に基本的に SiO<sub>2</sub> 成分の増加に伴って減少する傾向にある。しかしながら、SiO<sub>2</sub> 含有量が 10 mass% の複合体に関してはこの傾向に当てはまらず、アルミナ - ムライト比のみで発熱速度を説明することはできない。

以上、(1) アルミナ焼結体が焼成温度依存性を示すこと、(2) 1500 で加熱したアルミナ粉末は発熱しないこと、(3) アルミナ - シリカ複合体の発熱速度がアルミナ - シリカ比のみによって説明できないこと、からマイクロ波照射による発熱速度には微細構造依存性があると考えられた。

#### 4. ま と め

アルミナ - シリカ複合体を種々の組成比および焼成温度で作製し、マイクロ波加熱による発熱特性を測定した。アルミナ焼成体の発熱速度には焼成温度依存性が観測された。1400 で焼成したアルミナ - シリカ複合体は α-石英、クリストバライト、アルミナの3成分で構成され、発熱速度はシリカ添加量の増加に伴って減少した。従って 1400 以下の等温熱障壁として使用する場合、シリカ添加量により発熱速度を制御することが可能であることがわかった。1600 で焼成したアルミナ - シリカ複合体の発熱速度は、シリカ添加量のみで説明することができず、微細構造の違いが発熱特性に影響を与えているものと考えられた。

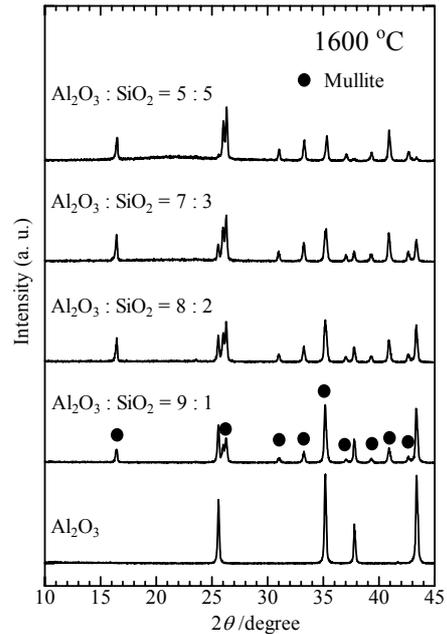


図6 電気炉により 1600 で焼成したアルミナ - シリカ複合体の粉末 X 線回折パターン

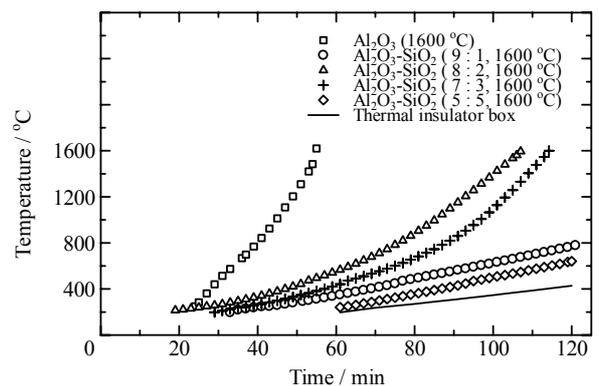


図7 電気炉により 1600 で焼成したアルミナ - シリカ複合体のマイクロ波発熱特性

#### 【参考文献】

- 1) セラミックスの高速焼結技術 - セラミックス電磁プロセッシング -, ティー・アイ・シー (1997).
- 2) M. Sato et al., Ceramic Transactions, **111**, (2001), 277-285.
- 3) S. Takayama et al., Ceramic Transactions, **111**, (2001), 305-312.
- 4) Cheng-Liang Huang et al., Materials Letters, **59**, (2005), 3746-3749.

# 高性能飲食器加飾ロボットの研究（第2報）

- 愛知万博出展における試作品の評価 -

柘植英明・横山久範・尾畑成造・細野幸太・岩田靖三

Development of Robot for Decorating Ceramic Tableware  
-Evaluation of the trial products on EXPO 2005 AICHI JAPAN-

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

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）において、陶磁器製品にデジタル画像を 4 色フルカラーでカップと皿の両方を加飾できるロボット（ピクチャーロボット）を開発した。本ロボットを愛知万博のプロトタイプロボット展において展示・デモを通して実証試験を行った結果、さらなる画質の向上が必要であることが分かった。

## 1. 緒言

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）において、カップと皿の両方にデジタル画像を 4 色フルカラーで加飾できるロボット（ピクチャーロボット）を開発した<sup>1)</sup>。昨年開催された愛知万博のプロトタイプロボット展において、開発したロボットの実証試験を行い、その一環としてデモ体験者に試作品のアンケート調査を実施したので、その結果について報告する。

## 2. 加飾ロボットの概要

開発したロボットは、バルブ方式の 2 流体ノズルを用いて、陶磁器製飲食器へデジタル画像の加飾を行うことができる。カップへの加飾は、素焼

きカップをセットしたワークステージをモータで回転させながらロボットに搭載したノズルから YMCK 4 色の無機顔料インクを 1 本ずつ高さ方向に移動させ順次加飾する。カップの形状については、円筒状、円錐状に加え、緩やかな曲面を持つ樽状、竹筒状の外周部に加飾できる。また、取っ手の付いたカップにも対応できる。皿への加飾は、セットしたワークステージをモータで回転させながらロボットに搭載したノズルにより同心円状に加飾する方法で、皿の平坦部或いは緩やかな曲面を持つ見込み部（底面）や傾斜の緩やかなリム部（縁周辺）を加飾できる（図 1）。

## 3. 愛知万博における実証試験

### 3-1 万博での展示・実演デモの概要

愛知万博期間中の 6 月 9 日～19 日までの 11 日間、モリゾー・キッコロメッセにおいて、プロト



図 1 ピクチャーロボットの外観



図 2 展示ブースの外観

タイプロボット展が開催された。この展示会では、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)に採用された大学や企業等 67 団体がブースやステージにおいて開発したロボットのデモ・展示を行った。本研究においては、陶器店として 3×4mのブースが設けられ(図 2)、実際に素焼きカップに加飾する動作デモと司会者による実演デモを 1日 3 回行った。また、ブース内には本装置等により加飾した飲食器やタイル等を展示した(図 3)。プロトタイプロボット展には、11 日間の会期中に約 12 万人の来場者が訪れ、来場者から試作品の感想や意見を聞くことができた。図 4 に実演デモの様子を示す。

1日 3 回の実演デモでは、来場者の中から 5 名程度の体験者を選出し、その場で写真撮影した。体験者はパソコン画面上に表示されている 4 つのフレームから気に入ったフレームを選択し、続いて画像のサイズおよび加飾位置を指定してもらった。その後、実際にピクチャーロボットでカップに単色にて加飾した。なお、加飾したカップは施釉、焼成後に体験者へ送付し、試作品についてのアンケート調査を実施した。実演デモの流れを図 5 に示す。また、実演デモで作製したカップの一例を図 6 に示す。



図 3 ブース内での試作品展示



図 4 万博における実演デモの様子

### 3 - 2 実証試験の結果および考察

万博にて実演デモに参加した体験者は約 150 名で、その内の 99 名から回答があった。評価項目は、1)陶磁器の加飾に関する興味、2)試作品の評価、3)消費者のニーズ調査 に分かれており、各項目について数個の質問項目を設定した。

図 7(1) - (4)に評価結果の一部を示す。画質については約 6 割の回答者が不満を持っており、実用化には更なる画質の向上が必要であることがわかった。また、色についてはフルカラーを望む人が約 4 割いるものの、その一方で約 6 割の人が単色あるいはどちらでも良いと回答している。これは、日常的に使う飲食器においては、カラーよ

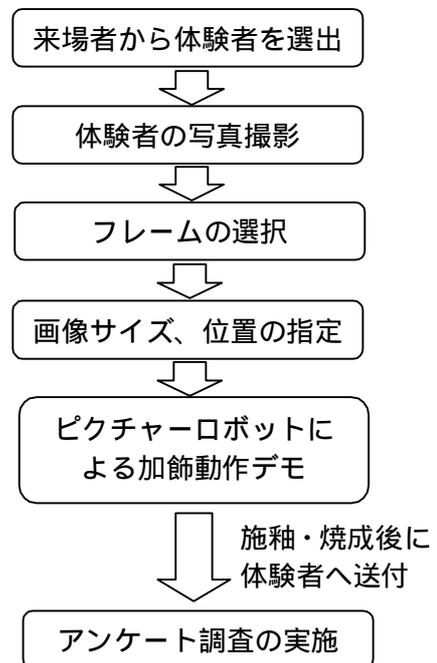


図 5 実演デモの流れ



図 6 実演デモで作製したカップの一例

りも単色を好む傾向があるためと考える。また、加飾したい製品としてカップ、皿、タイルがほぼ同数となっており、3種類の製品に対応する加飾システムが必要であることが分かる。加飾したい画像として、記念写真や風景写真、ペット等の写

真が最も多く、これらの要望に答えるためには写真に近い高画質で加飾できることが必要である。

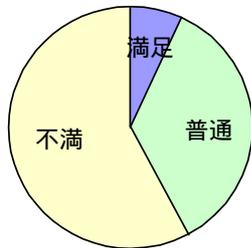
#### 4.まとめ

愛知万博にて行われたプロトタイプロボット展において、平成16年度に開発した陶磁器製飲食器に加飾するロボットの実証試験を行い、併せて体験者に試作品についてのアンケート調査を実施した。試作品評価およびニーズ調査の結果から、実用化には画質の向上が必要不可欠であり、また、皿、カップ、タイルへの加飾に対応できる加飾システムや加飾方法が必要であることがわかった。今後、さらなる画質の改善や加飾安定性の向上を目指して研究を進めていく予定である。

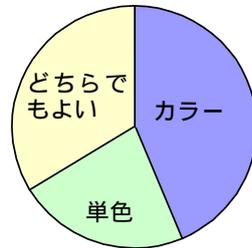
本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成17年度次世代ロボット実用化プロジェクト(プロトタイプ開発支援事業)として行われた研究成果の一部であり、この研究は新栄機工株式会社と共同で行ったものである。

#### 【参考文献】

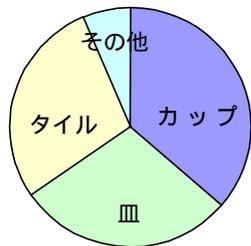
- 1) 柘植英明, 尾石友弘 他, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, 5-9, (2005)



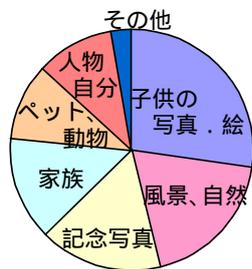
(1) 画像の鮮明度



(2) 色数について



(3) 加飾したい陶磁器の種類



(4) 具体的な画像

図7 試作品評価アンケートの結果

# 酸化すずナノ粒子によるインクジェット印刷（第3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 using ink prepared by nano-size particle of tin oxide ( )

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

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の一つとして、透明電極材料である酸化すずナノ粒子を用いたインクジェット印刷によるパターン印刷を行った。酸化すずには市販導電性粒子と噴霧熱分解法により合成した粒子を用い、粉体特性を把握しインクの調製を行った。また、基板の表面処理方法、印刷方法を検討し、印刷精度などへの影響を評価した。その結果、市販粒子では 6vol%までの、合成した粒子では 1vol%の良分散のインク調製を行うことができた。市販粒子及び合成粒子によるインクを用いてインクジェット印刷・焼成を行った結果、透明性が高く、導電性を有するパターンを作製することができた。

### 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応用が図られている<sup>1)</sup>。また、こうした特徴を生かし、無機材料を印刷するプロセスが注目され、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が検討されている<sup>2)</sup>。無機粒子をインクジェット印刷するには、無機粒子の分散方法、印刷方法、被印刷体との濡れ性などを検討する必要があり、昨年度はこれらの特性の評価、把握した<sup>3)</sup>。

本年度は、市販の導電性酸化すず粒子と噴霧熱分解法による合成粒子を用い、その粒子特性を把握して、インク調製を行った。また、基板の濡れ性、印刷条件によるパターンの精細度について評価した。さらに、ガラス基板に電極パターンを印刷し、透明電極基板を試作した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 粒子の合成方法及び特性

粒子にはアンチモン添加の市販導電性酸化

\* : 名古屋大学大学院 工学研究科

\*\* : (財)ファインセラミックセンター

すず SN-100P (石原産業製、以下市販粒子と言う)と噴霧熱分解法により合成したアンチモン添加酸化すず (以下合成粒子と言う)を使用した。図1に噴霧熱分解法による粒子合成方法を示す。超音波によってミスト化された原料溶液は、キャリアーガスとともに電気炉で加熱された反応管に運ばれる。ミストは反応管を通る間に乾燥、熱分解、焼成され、微粒子が合成される。合成された微粒子はフィルターによって捕集器に集められる。今回、原料溶液には塩化アンチモンを 5mol%添加した塩化第二すず水溶液 (0.5mol%)を使用した。また、電気炉4の熱分解温度を 600 とした。各粒子の真比重を He 置換法 (AccuPyc1330:micromeritics) にて測定し、ゼータ電位を電気泳動法 (380ZL S:NICOMP 製) により測定した。また、合成粉体の結晶構造を X 線回折 (RINT2000:リガク製) にて同定した。

#### 2-2 インク調製方法及び特性

2種類の粒子について水系インクを調製した。インク濃度は 1、2vol%とし、市販粒子については 6vol%の濃度のインクも調製した。溶媒にはイオン交換水を使用し、分散剤、乾燥防止剤、湿潤剤を添加した。各インクは 0.5 mm ジルコニア製ボールにより 3日間混合した。

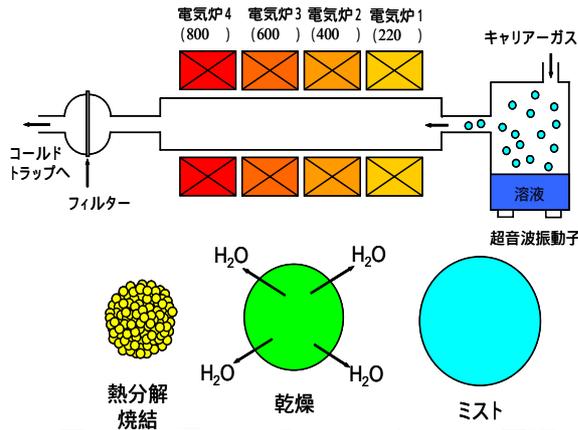


図1 噴霧熱分解による粉体合成原理

インク中の粒子特性として動的光散乱法（380ZLS:NICOMP 製）により粒度分布を測定した。その際、逆ラプラス法により粒子径分布を解析した。また、インク特性として、見掛け粘度、濾過特性、表面張力を測定した。インク粘度は回転粘度計（VT-550：HAKKE 製）共軸二重円筒型ローターを用い、温度 25℃、ずり速度 2000/s にて測定した。濾過特性は 1 μm のフィルターによる吸引濾過試験により評価した。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。

### 2 - 3 基板の表面処理

昨年度の結果から PVA 処理がインクの定着性に有効であった<sup>3)</sup>。そこで、ガラス基板に同様の PVA 処理を行った。また、保水性に優れたヒアルロン酸を処理剤に加え、その比較を行った。ヒアルロン酸処理は、あらかじめ KOH 0.2mol/l のエタノール溶液によりガラス基板を親水性とした後、2mass%ヒアルロン酸水溶液にディップコーティングした。

### 2 - 4 インクジェット印刷及び印刷特性

インクジェット印刷には昨年度同様にシェアモードタイプピエゾ式ノズル<sup>3)</sup>のインクジェット印刷機（KEGON：アフィット製）を使用した。吐出条件による影響を検討するため、合成粒子の 1vol%インクを用いて、印刷時のピエゾ素子への印可電圧を変え、パターンを評価した。印刷したガラス基板は 500℃×30 分の焼成を行った。パターンの精細度を比較するため、SEM（S-2400：日立製作所製）にて観察した。また、光干渉法による表面構造解析顕微鏡（Zygo：NewView200CHR/zoom）により、印刷パターンの形状を調べた。

## 2 - 5 銀イオン複合効果及び導電特性

昨年度の結果から、導電性酸化すずのみでは導電性が低いため、導電性の向上を目的として銀イオン添加を検討した。当初、インク中に銀イオンを添加したが、添加により酸化すず粒子が凝集し、再分散が困難であった。そこで、市販粒子、2vol%インクを印刷した後、銀イオンを含む溶液を印刷することにより印刷体を作製した。銀イオンには、0.5%硝酸銀溶液、0.5%酢酸銀溶液を用いた。抵抗測定にはある程度厚さが必要であったため、4~5 回重ね印刷により試験体を作製した。この各種印刷体を 900℃ または 1100℃ で 2h 焼成し、印刷物に電極を形成、直流四端子法により比抵抗を測定した。

## 3 . 結果及び考察

### 3 - 1 粒子特性

図 2 に各粒子の pH とゼータ電位の関係を示す。市販粒子の等電点は pH が約 3 であるのに対し、合成粒子は測定範囲においては等電点を確認できなかった。また、どちらの粒子も pH の増加とともにゼータ電位は負に大きくなり、アルカリ域では負の電位を有していた。酸化すずのゼータ電位<sup>4)</sup>も中性からアルカリ性域では負電位を示す。今回、アンチモン添加酸化すずにおいても、ほぼ同様の傾向を示すことがわかった。粒子の真比重を測定した結果、市販粒子は 6.1、合成粒子は 3.6 となった。酸化すずの比重 6.9 であり、合成粒子の真比重はかなり小さくなった。X 線回折により合成粒子を調べたところ結晶性が悪く、そのため真比重が小さくなったと考える。

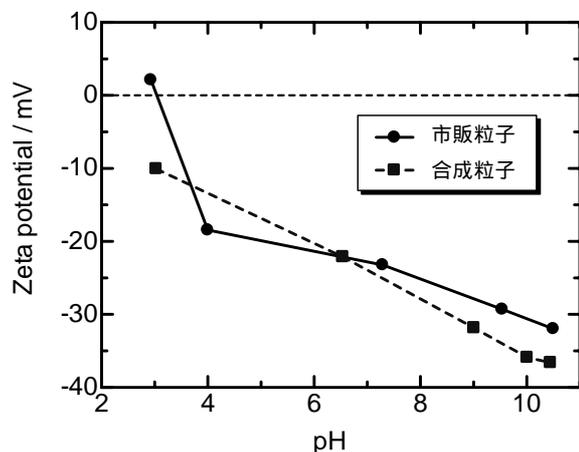


図2 各粒子のゼータ電位特性

### 3 - 2 インク特性

図 3 に市販粒子インクの粒子径分布を示す。いずれの濃度でもインク中の粒子径分布は2つの分布があった。1vol%インクと2vol%インクを比較すると、1vol%インクでは10nmの粒子径の分布が多いのに対し、2vol%では10nmの粒子径が少なくなり20nm以上の粒子径分布が増加した。一方、6vol%インクは粒子径分布が大きい方にシフトした。本粒子のカタログ値では、1次粒子径10~30nmであり、1, 2vol%インクの微細な分布の粒子径と同程度であった。

図 4 に合成粒子インクの粒子径分布を示す。1vol%インクでは、市販粒子同様に2つの粒子径分布が存在したが、市販粒子インクに比べ、わずかに大きな粒子径を有していた。一方、2vol%インクでは約15nmの粒子径分布がなくなり、300nm程度の大きな粒子の存在が確認できた。また、濾過試験の結果、市販粒子ではいずれの濃度のインクも濾紙を通過したが、合成粒子では2vol%インクは濾過中に凝集物が分別された。

図 5 にインクの濃度と粘度の関係を示す。市販粒子の場合、インク濃度が増すほどインク粘度は一様に増加したが、6vol%インクでも比較的低い粘度となった。一方、合成粒子では1vol%インクの粘度は市販粒子とほぼ同じであったが、2vol%インクの粘度は急激に上昇した。図 4 より2vol%インクは100nm以上の大きな粒子分布が存在しており、粒子が凝集状態となっていると考えられる。濾過試験からも凝集物の存在が認められることから、粒子の凝集によりインク粘度が高くなったと考える。

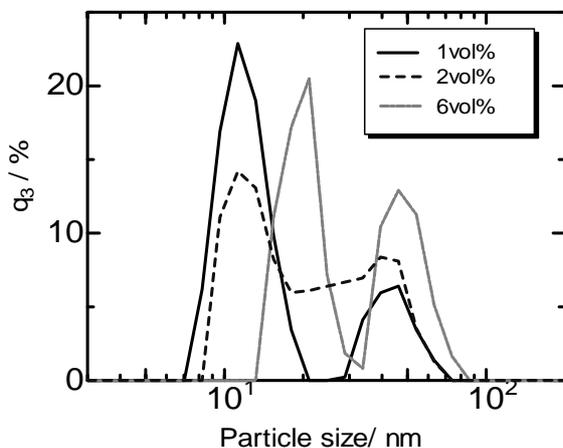


図 3 市販粒子インク中の粒子径分布

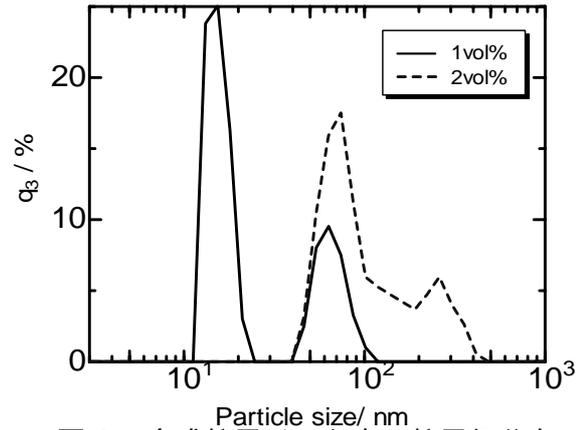


図 4 合成粒子インク中の粒子径分布

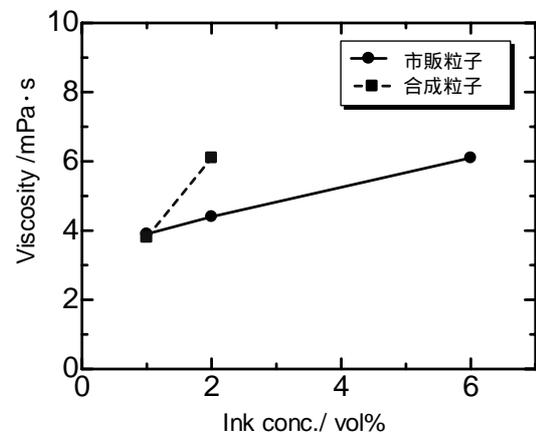


図 5 インクの濃度と粘度の関係

### 3 - 3 印刷条件による印刷特性

図 6 に印刷条件を変えた場合の印刷体の文字パターン (SEM 像) の一例を示す。本印刷条件において、 $V_1, T_1$  は正電圧の印可電圧と時間を、 $V_2, T_2$  は負電圧の印可電圧と時間を示し<sup>3)</sup>、インクは市販粒子の1vol%インクを、基板はPVA処理したガラス基板を使用した。印刷条件1の場合、印刷時のインク吐出量が多いため、文字が太くなり鮮明性が低下した。また、吐出時のサテライト液滴が原因と思われるドットが文字周辺に多数確認できる。一方、印刷条件2では、文字パターンが鮮明であり、文字周辺のドットも少なくなった。このことから、印刷パターンの精度を高めるには、インクに適した印刷条件を見出すことが必要であった。

### 3 - 4 基板処理方法による印刷特性

図 7 に印刷パターンの基板表面処理方法の影響について示す。印刷条件は上記印刷条件2を用いた。基板を処理しない場合、インクと基板の濡れ性が悪く、パターンが繋がらず、点



図 6 印刷条件による文字パターン

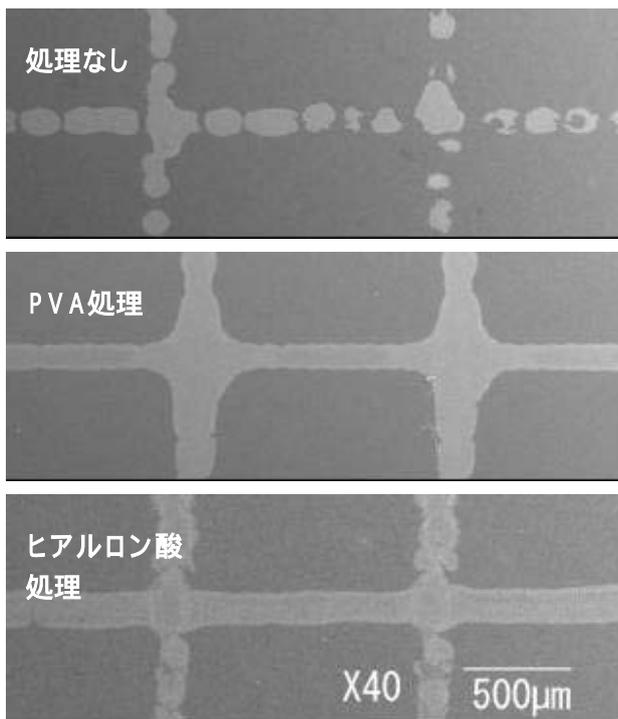


図 7 基板表面処理による印刷パターン

表 1 インクジェット印刷焼成体の比抵抗

No.	使用インク	基板処理条件	焼成温度( )	比抵抗( cm)
I-1	市販粒子 2vol%	ヒアルロン酸	1100	7.9
I-2	市販粒子 2vol%	PVA	1100	21
J-1	合成粒子 1vol%	PVA	1100	62
IA-1	市販粒子 2vol%+AgNO <sub>3</sub>	ヒアルロン酸	900	1.1
IA-2	市販粒子 2vol%+AgCH <sub>3</sub> COO	ヒアルロン酸	900	0.8

在した状態となった。PVA 処理、ヒアルロン酸処理した場合は、印刷パターンは横方向、縦方向とも連続したパターンを描くことが可能であった。PVA 処理した基板では線の交差部分が太くなるが、ヒアルロン酸処理ではパターンが鮮明となった。ヒアルロン酸は保水性が高いため、インクの定着性が向上し、インクが基板に広がらずパターンの鮮明性が高くなったと考える。

図 8 にヒアルロン酸処理したガラス基板に印刷したラインパターン断面形状を測定した結果を示す。パターンは台形状であり、中央部分の厚さは約 80nm であった。

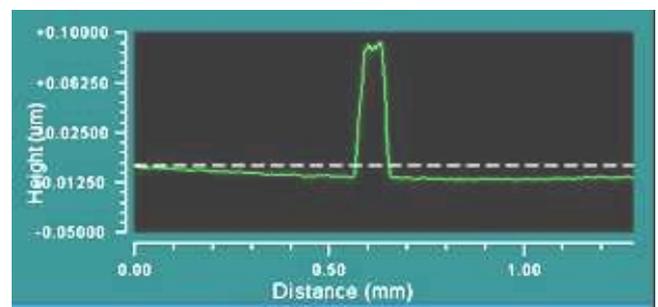


図 8 ラインパターンの表面形状

### 3 - 5 銀イオン複合効果及び導電特性

表 1 にインクジェット印刷した焼成体の印刷諸条件と比抵抗を示す。銀イオンと酸化すずを複合させた印刷の場合は、銀の溶融や酸化を考慮して、低温で焼成した。市販粒子の基板処理方法を比較すると、PVA 処理よりもヒアルロン酸処理の方が比抵抗は低くなった。市販粒子と合成粒子を比較すると、市販粒子の方が比抵抗は低くなった。一般の透明電極膜の比抵抗は  $1 \times 10^{-3}$  cm 以下であること<sup>5)</sup>が要求され、今回いずれの値も高い抵抗値を示した。図 9 に印刷焼成体 (I-1) 表面の SEM 観察像を示す。印刷体表面には複数印刷の乾燥によると思われる

亀裂が認められ、その亀裂の幅は基板を PVA 処理した場合の方が大きかった。印刷時の不均質組織の影響により抵抗が低下したと考える。

一方、銀イオンを複合させた印刷体では、銀イオンを含まない場合に比べ抵抗が低くなり、導電性の向上には銀イオンの複合化が有効的であった。しかし、銀イオンの複合化により印刷体の透明度が悪くなり、透光性において課題が残った。

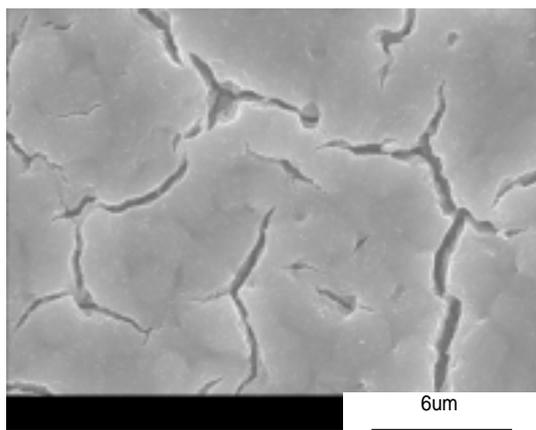


図9 印刷焼成体(I-1)のSEM観察像

### 3 - 6 透明電極の試作

市販粒子及び合成粒子の 1vol%インクによりガラス基板に電極パターンを印刷した。図 10 に合成粒子インクにより印刷した印刷焼成体の外観を示す。印刷パターンは透光性に優れており、これは市販粒子の印刷体でも同じであった。これらの電極パターン両端の抵抗をテスターにより抵抗を測定した結果、市販粒子、合成粒子とも 10 ~ 15M であった。



図10 試作した透明電極パターン

## 4.まとめ

- 1) 市販導電性酸化せず粒子は分散性が良く、6vol%のインク調製が可能であった。合成した導電性酸化せず粒子は 1vol%インクは分散の良好なインクが調製できた。
- 2) 印刷パターンの鮮明性は基板の表面処理方法や印刷条件に影響された。基板の表面処理方法としては、ヒアルロン酸処理が有効であった。
- 3) 市販及び合成粒子のインクを用いてガラス基板に電極パターンをインクジェット印刷し、透光性に優れた電極パターンを作製を試みた。

### 【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”, シーエムシー出版(1998)
- 2) 日経エレクトロニクス, 6.17, 67-78(2002)
- 3) 横山久範, 尾畑成造, 細野幸太, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, 19-22 (2005)
- 4) J.Sun, B.V.Velamakanni, W.W.Gerberich and L.F.Francis, J. Colloid and Interface Sci., 280, 387-399(2004)
- 5) ”透明導電膜の現状と展望”, 東レリサーチセンター調査研究部門編集, 5-11(1997)

# 高耐衝撃性飲食器の開発と評価技術研究（第3報） - 強化磁器碗における応力シミュレーション -

倉知一正・林亜希美・岩田靖三・柘植英明・水野正敏

## Development of Tableware Having High-Impact-Resistant - Stress Simulation in Strengthened Porcelain Bowl -

Kazumasa KURACHI, Akemi HAYASHI, Seizou IWATA, Hideaki TSUGE and Masatoshi MIZUNO

衝撃に強い食器の形状を検討するのに、試作による実試験を行って膨大な時間と労力を要する。そこで、近年構造解析の手法として一般的に使われるようになった有限要素法でのシミュレーションを用い、強化磁器碗の縁に荷重をかけた場合に生じる応力の解析を行った。既製品と試作品において、破壊起点となる部位の最大引っ張り応力の解析、及び衝撃強さの測定を行った結果、両者の相関が確認でき応力解析による食器形状の検討が可能となった。

### 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、金属やプラスチック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を抱えている。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。

前報<sup>1)~3)</sup>では、曲げ強度や厚みと衝撃強さの

関係、更に食器の形状による変形が衝撃強さに大きく影響することを明らかにした。しかし、形状による衝撃強さを検討するために、試作による実試験を行って膨大な時間と労力を要することとなる。

本年度は比較的簡単に構造解析を行うことが出来る有限要素法の静解析を用い、衝撃に強い食器の形状検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 メーカー試作品でのシミュレーションによる応力解析と衝撃強さの比較検討

強化磁器食器メーカーが形状検討のため試作した7種類の強化磁器碗により、コンピューターシミュレーションによる応力解析と実際の衝撃強さの比較検討を行った。試作品の断面形状の写真を図1に、寸法、重量、曲げ強さ、衝撃強さの実測値を表1示す。

形状のCADデータ化はサンプルの断面形状をスキャナーによって画像データとし、画像処

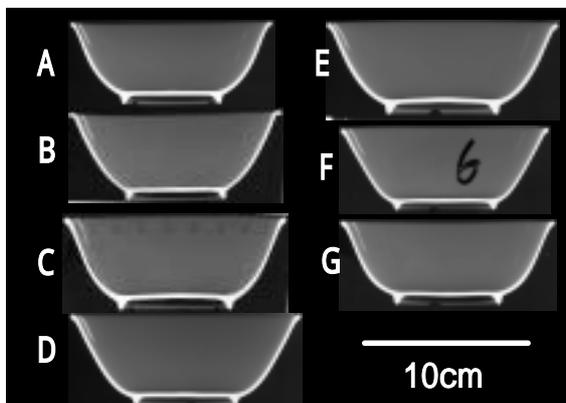


図1 試作品断面形状

表1 試作品の実測値とシミュレーション結果

	実 測					シミュレーション	
	直径 mm	高さ mm	重量 g	曲げ強度 MPa	衝撃強さ J	応力 e <sup>7</sup> Pa	重量 g
A	128	53	157	252	0.482	2.12	149
B	137	56	163	238	0.411	1.49	155
C	141	59	205	238	0.374	1.63	199
D	147	58	191	262	0.567	1.55	207
E	147	59	226	234	0.747	1.72	203
F	132	54	143	248	0.332	2.57	135
G	138	54	173	261	0.467	2.11	162

理ソフトで表面の座標を多数点読み取ることで行った。CADソフトCaelum XXen ( (株)トヨタケーラム製 ) で、座標をスプライン曲線でつなぎ断面形状とした。それを360°回転させて碗形状を作成し、その後シミュレーションを行う際に必要な荷重面と拘束面を作成した。荷重面は実際の衝撃試験でのハンマー打撃点となり、拘束面はVブロックとの接触面および底面とした。

応力解析は、構造解析ソフト3GA(PlasoTech社製)を使用した。材料特性は密度 $2.8\text{g/cm}^3$ 、ヤング率 $120\text{GPa}$ 、ポアソン比 $0.223$ とした。拘束条件としては拘束面を法線拘束し、荷重面に $50\text{kg}$ の荷重を加えた時の応力をシミュレーションした。

## 2 - 2 シミュレーションによる形状検討

市販強化磁器碗を前述の方法でCADデータ化し、玉縁や側面の厚さなどの形状を変形させて、前述と同じ方法でシミュレーションを行った。その結果に基づき試作を行い、原形と試作品の衝撃強さとシミュレーション結果の比較を行った。

## 3 . 結果及び考察

### 3 - 1 メーカー試作品でのシミュレーションによる応力解析と衝撃強さの比較検討

有限要素法での構造解析では、要素分割の方法で解や精度が大きく変わることが知られている。今回は3GAに内蔵されている要素分割法を使用し、いずれも同じ条件で応力解析を行い、試作品の応力を衝撃強さの実測値と比較することでシミュレーションの妥当性を評価した。

シミュレーションの結果を図2に示す。ここでは、色調が赤くなるほど応力が大きくなることを示す。ハンマー打撃点とその内側、Vブロック固定点が赤く表示され、大きな応力がかかっていることがわかる。このうちハンマー打撃点内側部が最大の引っ張りの応力となり、破壊の起点となる。

秋月らはこの引っ張り応力が掛かる部位の面積を計算し、引っ張り応力を広く分散させることで衝撃強さを向上させた<sup>4)</sup>。今回は引っ張り応力(フォンミーゼス応力)の最大値を求め衝撃強さの実測値と比較することとした。シミュレーションで計算した応力及び形状の正確性を評価するために、CAD形状から計算した重量と

実測の重量を表1に示す。

実測での衝撃強さは、E,D,A,G,B,C,Fの順に強いが、シミュレーションでは、B,D,C,E,G,A,Fと、全く整合しない結果となった。この原因としては、衝撃強さに影響する曲げ強さに変動範囲( $234 \sim 262\text{MPa}$ )があること、また、重量が実測値ではE,C,D,G,B,A,Fの順に重いのにに対して、シミュレーションではD,E,C,G,B,A,Fとなり、CADでの形状取り込みの精度が低かったことの2点が原因と考える。

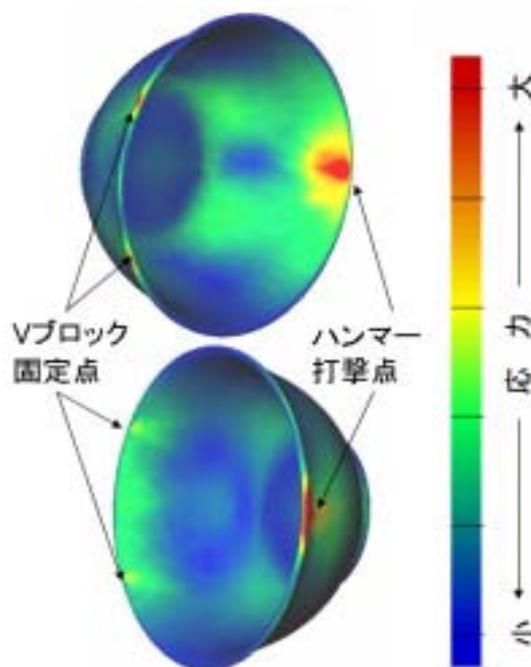


図2 シミュレーションでの応力解析の例

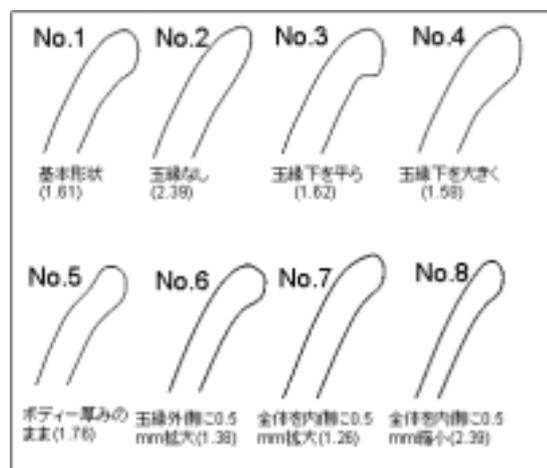


図3 形状による最大応力の変化  
( )内は最大応力  $\text{e}^7\text{Pa}$

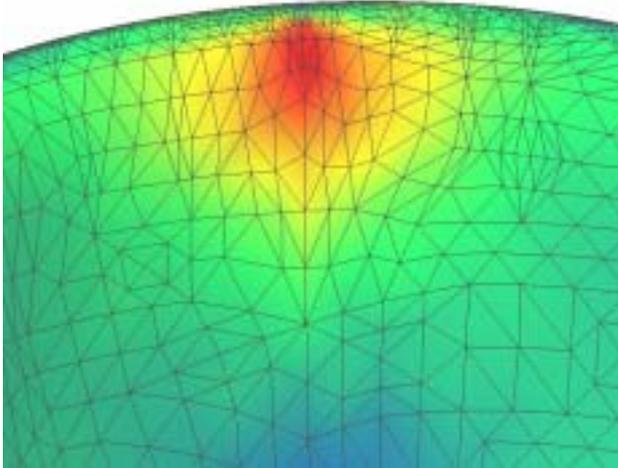


図4 要素分割(メッシュ)の例

### 3-2 シミュレーションによる形状検討

市販強化磁器碗を基本形状として、その玉縁及び側面の厚みを変えた7種類について、碗の縁に荷重をかけた時に生じる最大引っ張り応力をシミュレーションした。図3にこれらの形状と最大引っ張り応力( )内の値)を示す。

基本形状を変化させることで最大引っ張り応力が変化することがわかる。最大引っ張り応力が小さくなるほど衝撃強さは強くなることを示す。今回最大引っ張り応力が一番小さくなったNo.7の形状で試作を行い、衝撃試験を行った。基本形状No.1の最大引っ張り応力  $1.61 \times 10^7 \text{Pa}$  に対して、試作品は  $1.26 \times 10^7 \text{Pa}$  であり、計算上は約22%の強度増加が見込める。一方、実測の衝撃強さは基本形状で0.68J、試作品で0.79Jであり、計算値よりもやや低い約18%の強度増加を示した。

有限要素法ではモデルを小さな微小領域(メッシュ)に分割し、要素が正四面体なるほど正確な解が求められる。今回使用したコンピュ

ーターのスペックの関係上、メッシュの分割が小さくできず、図4に示すように正四面体(図中では二次元のため正三角形)になっていない部分もある。また、今回のシミュレーションでは、便宜的に荷重面を設けたために検討した形状ごとに荷重面積が異なり、これが結果に影響した可能性もある。

## 4.まとめ

有限要素法の静解析で衝撃試験時の食器の応力解析を行った。強化磁器碗試作品の形状を元にシミュレーションによる応力解析を行い、それにより得られた最大引っ張り応力と衝撃強さの実測値を比較検討した。しかし、これらの間には整合性が認められなかった。その原因として試作品の強度に変動範囲があったこと、形状データの取り込み精度が低かったことが考えられる。同一素材での既製品と試作品の比較では、シミュレーションと実測値に相関が見られ、破壊起点となる部位の最大荷重をシミュレーションすることで、衝撃に強い食器形状を検討できることが示唆された。

### 【参考文献】

- 1) 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, 11-14(2004)
- 2) 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, 15-18(2004)
- 3) 林亜希美, 柘植英明, 倉知一正, 水野正敏, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告 14-16(2005)
- 4) 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平成16年度研究報告15-20

# 高耐衝撃性飲食器の開発と評価技術研究（第4報）

## - 強化磁器食器の衝撃時における挙動 -

林亜希美・柘植英明・倉知一正・水野正敏

### Development of Tableware Having High Impact Resistant -Impact Testing Behavior of Strengthened Porcelain Tableware-

Akemi HAYASHI, Hideaki TSUGE, Kazumasa KURACHI and Masatoshi MIZUNO

強化磁器碗の縁及び底面をハンマーによって打撃した時に発生するひずみを測定し、打撃位置が衝撃強さに及ぼす影響について検討した。その結果、縁打撃により発生するひずみ波形は複雑であり、また衝撃維持時間は2msecと底面打撃の0.4msecに比べて長かった。これは縁打撃では衝撃負荷時にハンマーが一時離脱後再接触することによるものと考えられる。また、衝撃エネルギーとひずみの関係から、縁打撃での破壊は一軸引っ張り応力下で、底面打撃は多軸引っ張り応力下で起こることを示し、縁打撃の衝撃強さの方が底面打撃よりも大きくなることがわかった。

#### 1. 緒言

近年、強化磁器食器は学校・病院などの給食用やレストランなどの業務用での利用が進んでいる。学校給食においては金属製、あるいはポリカーボネイトやメラニン食器などのプラスチック製が使用されていたが、安全性や、情操教育の点から陶磁器製食器（主に強化磁器）を導入する学校が次第に増え、文部科学省の調査では平成15年5月時点で、小中学校など9,231校（30.1%）で使用され、ポリプロピレンに次ぎ第2位となっている。学校給食では大量の食器を積み重ねて搬送し、機械での洗浄が行われるため、一般の使用に比べて過度の衝撃を受けることが多く、強化磁器でも10%程度の破損が生じる。この衝撃による破損の問題から強化磁器食器の衝撃強さや衝撃試験法に対する製造企業やユーザー側の関心が高まっている。

当所ではここ数年来、衝撃時に強化磁器食器（碗）に発生するひずみの測定及び高速度カメラによる破壊挙動の観察<sup>1)</sup>、衝撃強さに及ぼす打撃点（衝撃）位置の影響<sup>2)</sup>など強化磁器の衝撃破壊に関する研究を行ってきた。特に昨年度は特性が異なる種々な市販強化磁器碗の縁及び底面の衝撃試験を行い、底面の[衝撃強さ]と[曲げ強度×厚みの2乗]は一次の相関があること、縁の[衝撃強さ]は底面よりも大きな値を示し、また[曲げ強度×厚

みの2乗]との間には明確な相関を示さないことを明らかにした<sup>2)</sup>。しかしこの両者の違いについては、その理由を説明することはできなかった。

そこで、本研究では試験体として2種の強化磁器碗を用いて、碗の縁及び底面にハンマーによって打撃を与えた時に発生する引っ張りひずみを測定し、打撃位置の違いが衝撃強さに及ぼす影響について検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 試験体の特性

試験体として、表1に示す特性を有する2種類の市販強化磁器碗(A,B)を用いた。ここで曲げ強度(10個の平均値)は(株)ポールドウィン製UCT-5Tを用いて、日本セラミックス協会規格JCRS203-1996の方法により測定した。縁及び底面の衝撃強さ(10個の平均値)はリサーチアシスト社製RA112を用いて重量180gのハンマーで前報の方法<sup>2)</sup>により測定した。図1に試験体A及びBにおける縁の衝撃強さの正規確率紙へのプロットを示す。

##### 2-2 ひずみ測定

試験体の縁及び底面の外側に対して、衝撃エネルギー（ハンマーの位置エネルギー）を変えて衝撃を与え、碗の内側（衝撃点と反対側に発生する

表1 試験体(A,B)の特性値

	寸法		高台間径 (mm)	重量 (g)	曲げ強度 (MPa)	衝撃値	
	直径(mm)	高さ(mm)				縁(J)	底面(J)
試験体A	127	53	62	146	150	0.22	0.07
試験体B	129	54	64	158	206	0.48	0.19

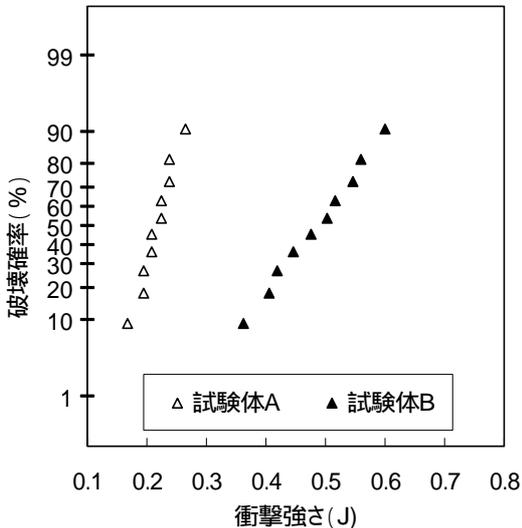


図1 衝撃強さの正規確率紙プロット

ひずみを測定した。縁の打撃の場合、発生する引っ張りひずみは、碗外側の鉛直方向よりも内側の円周方向の方が3倍大きく、衝撃破壊の主因が内側の円周方向の引っ張りひずみであることから、縁の衝撃に対しては碗内側水平方向のひずみを測定した。底面の場合は打撃点直下（高台の中心）の内表面の引っ張りひずみを測定した。なお、ひずみの測定はひずみゲージ（共和電業製、TYPE KFG-3-120-C1-120-C1-11L1M2R gage length 3mm）を用い、動ひずみ測定器（共和電業製、DPM-700B）を通して得られたひずみデータをデジタルオシロスコープ（LeCroy製、wavesufer400）に振動波形として出力した。図2に試験体にひずみゲージを貼り付けた状態を示す。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 打撃点位置とひずみ波形

図3に衝撃エネルギーを変化させて、試験体A、Bの縁および底面をハンマーで打撃した時に発生するひずみ波形を示す。ここで縦軸に示す電圧は引っ張りひずみを表す。試験体A、Bいずれも打撃点位置の違いによってひずみ波形に大きな相違が見られた。底面打撃の場合、ひずみ（電圧）は最大値まで急激に立ち上がり、その後急激に減少す

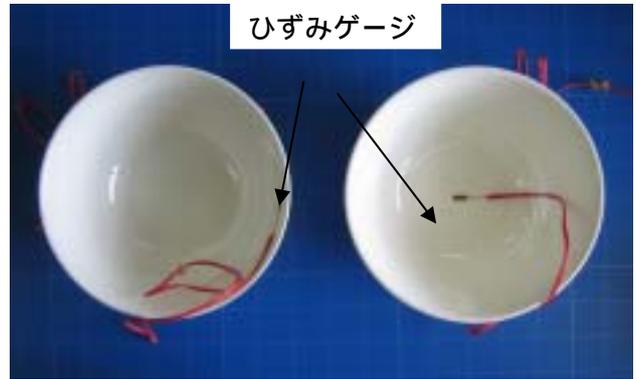


図2 ひずみゲージの貼り付け位置

る波形を示した。一方縁打撃の場合、ひずみは衝撃直後に急激に立ち上がり、その後緩やかな増加を示した。そして0.5msec付近を境にいったん減少に転じた後、再び増加を始め、約1msecで最大値を示すという複雑な波形を示した。縁打撃におけるこの複雑なひずみ波形がなぜ生じるかについて、柘植らの強化磁器碗における高速度カメラを用いた破壊挙動の報告<sup>1)</sup>、および筆者らの高速度カメラによる観察をもとに考察する。柘植らは強化磁器碗(177mm × 71mm)の縁に対する衝撃において、縁が大きく変形（約2mm：打撃方向）した後破壊が起こることを報告している。また筆者らの高速度カメラの実験においては、ハンマー衝撃によって碗の縁が変形した直後に、いったんハンマーと碗の縁の接触は離れ、その後再接触して破壊が起こる様子が観察された。ここでハンマーと碗の接触が離れることは発生したひずみの減少を引き起こし、再接触はひずみを再増加させることを意味する。すなわち、縁打撃における複雑なひずみ波形は碗の変形によっておこるハンマーの離脱・再接触が主因となって生じたと考えられる。一方底面打撃の場合には、高台によって端末を固定されているため、縁打撃のような大きな変形はしない。そのため、衝撃時にハンマーの離脱が起こらず連続的に増加、減少するのみの単純な波形になったと考えられる。

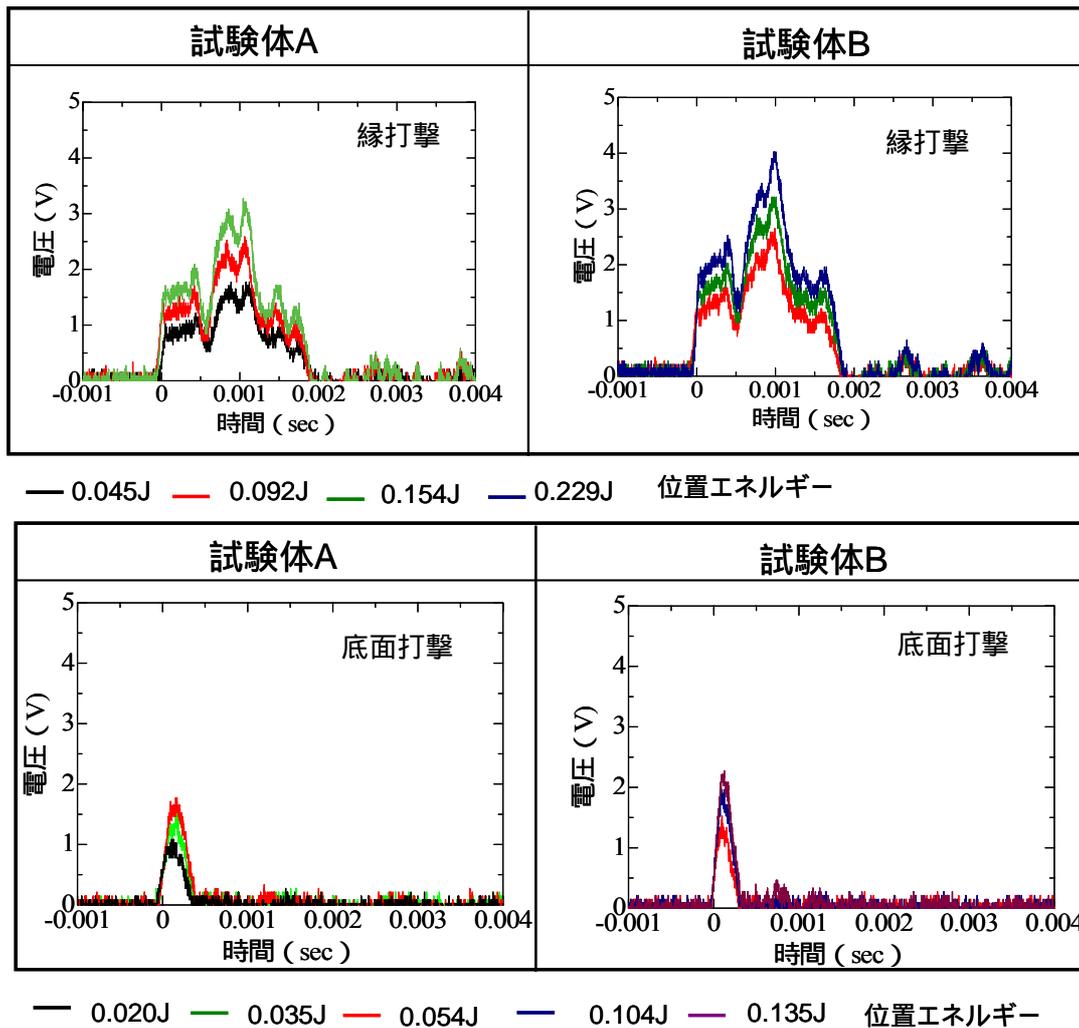


図3 衝撃直後のひずみ波形

次に、試験体A,Bの衝撃持続時間（衝撃エネルギーを伝達する時間）については衝撃エネルギーの大きさにかかわらず、縁打撃で両者とも約2msec、底面打撃で約4msecであり試料の間による違いは無かったが、打撃位置によって大きな違いが見られた。この打撃位置による違いは、前述した、衝撃時のハンマーの挙動、すなわち縁打撃でのハンマーは碗と接触 離脱 再接触 離脱の動作をするのに対し、底面打撃では接触 離脱のみであり、この動作の違いが大きな時間差になって現れたものと考えられる。

以上のひずみ波形および衝撃維持時間の結果はハンマーがもつ衝撃エネルギーの試験体（強化磁器碗）への転化状態の違いを示すものであり、強化磁器食器の衝撃試験法を検討する上で有用な指針になると考えられる。また、蒲池らの碗の縁に対する衝撃強さはハンマー重量の影響を強く受け

るとの指摘<sup>3)</sup>に対してひずみ波形の観点から説明できるかもしれない。今後の課題である。

### 3-2 ハンマーエネルギーとひずみ量

図4に試験体A,Bの縁及び底面を打撃したときの衝撃エネルギーと引っ張りひずみの関係を示す。ひずみ量はひずみ波形の最大値から求めた。試験体A及びBの縁打撃の場合、衝撃エネルギーの増加とともにひずみ量は増加したが、その増分はエネルギーが大きくなる程減少した。ここで試験体A,Bの衝撃破壊時の引っ張りひずみ量を表1の衝撃強さの値(A:0.22J、B:0.48J)を用いて図4の衝撃エネルギーひずみ曲線(外挿線)から求めた。その結果、試験体A及びBのひずみ量はそれぞれ  $1830 \times 10^{-6}$  および  $2350 \times 10^{-6}$  であった。

次にこれらのひずみ量を3点曲げによる静的荷重破壊下でのひずみ量と比較した。静的荷重下でのひずみ測定は、日本セラミックス協会規格JCRS

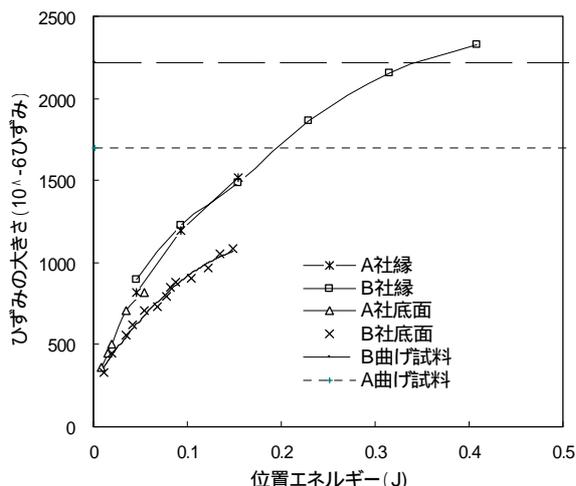


図4 衝撃エネルギーとひずみ量

203-1996で曲げ強度を測る際に、クロスヘッド直下の引っ張り面にひずみゲージを貼り付けて行った。静的加重破壊時の引っ張りひずみ量は、試験体AおよびBでそれぞれ $1700 \times 10^{-6}$  (図中の点線) および $2220 \times 10^{-6}$  (図中の破線) であり、衝撃破壊時のひずみ量と大差なかった。このことから、碗の縁を打点した場合の衝撃破壊は、曲げ試験による破壊と同様に一軸引っ張り応力下で起こっていると考えられる。

一方、底面打撃での衝撃エネルギーとひずみの関係は縁打撃と同様であったが、衝撃エネルギーが同じ場合のひずみ量は縁打撃よりも小さかった。底面打撃の場合も縁打撃と同様にして、破壊時のひずみ量を求めると、試験体Aで $930 \times 10^{-6}$ 、Bで $1130 \times 10^{-6}$ であり、縁打撃に比べてかなり小さな値を示した。底面打撃の場合、打撃点を中心に放射状の亀裂が発生する。この亀裂の状況はGiovanらの二軸均等引っ張り応力試験として行った、円盤曲げ試験における亀裂の発生状況と類似し、この時の一軸曲げと円盤曲げでは円盤の方が一軸よりも破壊応力が小さくなる結果が得られている<sup>4)</sup>。これは二軸引っ張り応力が負荷されると、一軸の

時は伝播しなかった亀裂も伝播しやすくなり、一軸引っ張り応力下よりも二軸引っ張り応力下の方が破壊に寄与する亀裂が多いことになり強度が低下すると説明されている<sup>5)</sup>。本実験は衝撃という動的なものではあるが、底面打撃による破壊は多軸応力下で起こる破壊であるため、一軸引っ張り応力による縁打撃よりもひずみ量が小さくても破壊をおこし、その結果として衝撃強さが小さくなったと考えられる。

#### 4.まとめ

強化磁器碗の縁及び底面をハンマーによって打撃し、発生するひずみを測定して以下の知見を得た。

- 1) 縁打撃の場合に発生するひずみ波形は複雑であり、また衝撃持続時間は2msecと底面打撃の0.4msecに比べて長かった。これは縁打撃では衝撃負荷時に、ハンマーが一度碗から離れ、再接触することで説明される。
- 2) 衝撃エネルギーとひずみの関係から、縁打撃での破壊は一軸引っ張り応力下で、底面打撃は多軸引っ張り応力下で起こることが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) 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, 15-18(2004)
- 2) 林亜希美,柘植英明,倉知一正,水野正敏 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, 14-16(2005)
- 3) 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)
- 4) M.N.Giovan and G. Sines, J. Am. Ceram. Soc., 62, 510-515(1979)
- 5) 松井實,増田昌明,山田直仁,セラミックス25, 138-142(1990)

# 鉄系発色材料のマイクロ波水熱合成 (第2報)

細野幸太・尾畑成造・立石賢司

Microwave Hydrothermal Synthesis of Coloring Materials of Iron System ( )

Kouta HOSONO, Seizo OBATA, and Kenji TATEISHI

陶磁器の下絵付に利用できる鉄系の朱色顔料を得るためマイクロ波水熱合成法により酸化鉄-ジルコニア系、酸化鉄-ジルコン系の2種の複合粉末を作製した。作製した粒子を透過型電子顕微鏡により観察した結果、2種の複合粉末の粒子径は100nm以下であったがこの観察においては酸化鉄粒子へのジルコニア・ジルコンの被覆を確認することはできなかった。

## 1. 緒言

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>1,2)</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朱色を示すが<sup>3,4)</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でなく、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ている。そこで、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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>5)</sup>。オキシジルコニウム塩を添加し合成した  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子は、900℃焼成で朱色を呈したが、1100℃ではジルコニウム化合物の表面被覆が不十分なためか黒色に変化し、安定した発色が得られなかった。次に、従来の水熱合成より短時間で合成でき、かつ粒子径がそろえられると報告されている<sup>6,7)</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( $\text{ZrSiO}_4$ )の系により  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子への被覆を試みた<sup>8)</sup>。合成粉末について1100℃以上の高温焼成を試みたところ安定して朱色発色することがわかった。

本研究では、2種類の合成粉末の微細構造について検討を試みたので報告する。

## 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60ml、25%アンモニア水を2.4ml(和

光純薬工業(株))、ならびに1Mの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テフロンセル中で混合した。この溶液を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、160℃で2時間の条件で合成を行った。反応後の溶液を遠心分離器(佐久間製作所(株) M-160-IV)で9000rpm、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。

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、1Mの  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  水溶液を10mlならびに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。反応後の溶液は遠心分離機で9000rpm、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

合成した各種粉末の比表面積および密度は、それぞれ BET 比表面積測定装置(コアサイオニクス(株)製: オートソープ1)とヘリウムピクノメーター(気体置換方式)(AccuPyc1330: micromeritics)にて測定した。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。粒子径及び粒子形状については透過型電子顕微鏡(TEM)(日立製作所(株)製: H-8100)により観察した。

### 3 . 結果及び考察

#### 3 - 1 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 粉末

TEM により粒子径及び粒子形状を確認した結果(図 1)、球状であるとともにナノサイズ (< 90nm) の粒子径をであった。したがってナノサイズの  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 粒子が合成できることがわかった。

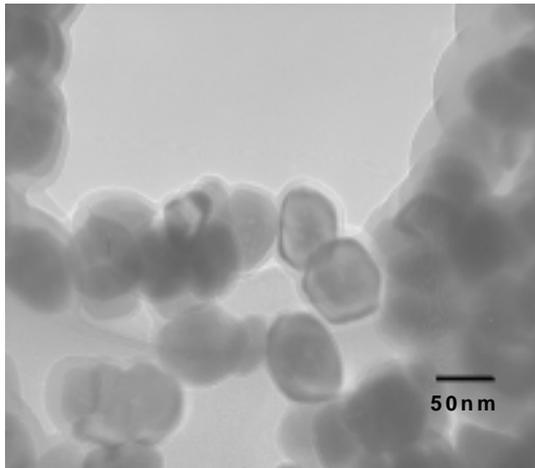


図 1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>のTEM写真

#### 3 - 2 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 粉末

合成した粉末および 900、1250 で焼成した試料の X 線回折を図 2 に示す。

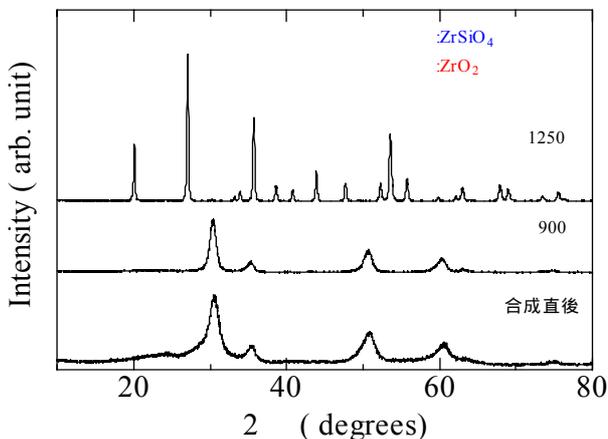


図 2  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>のX線回折結果

合成直後と 900 焼成の粉末は ZrSiO<sub>4</sub> ではなく ZrO<sub>2</sub> であることがわかった。合成粉末を 1250 で 1 時間焼成した粉末では ZrO<sub>2</sub> のピークがなくなり ZrSiO<sub>4</sub> のピークのみとなり、ZrSiO<sub>4</sub> が生成していることがわかった。

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 粒子の比表面積は 25.1 m<sup>2</sup>/g であり、粉体密度は 4.3g/cm<sup>3</sup> であった。さらに粉体密度の測定結果を用い、粒子形状を球形と仮定して

算出した ZrSiO<sub>4</sub> の粒子径は 55.1 nm である。また TEM(図 3)により粒子径及び粒子形状を確認した結果、球状であるとともにナノサイズ (< 90nm) の粒子径を示したことから、ナノサイズの  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 粒子が合成できることがわかった。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への ZrSiO<sub>4</sub> の被覆についてはこの観察からは判断できなかった。しかし、合成した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 粒子は 1250 焼成においても朱色を発色しており、ZrSiO<sub>4</sub> が  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の発色に影響を及ぼしている。ZrSiO<sub>4</sub> 及び  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がどのような状態で存在しているか今後検討する必要がある。

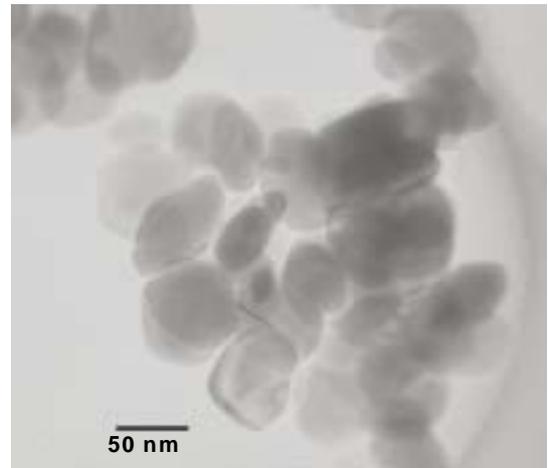


図 3  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>のTEM写真

#### 3 - 3 試作品

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 粉末を使用して素焼皿素地に筆で文字を描いた。この試験片に 4 種類の透明釉(石灰亜鉛釉、石灰バリウム釉、石灰ストロンチウム釉、石灰マグネシウム釉)をそれぞれ施釉し、酸化雰囲気、1200 で 1 時間焼成した。

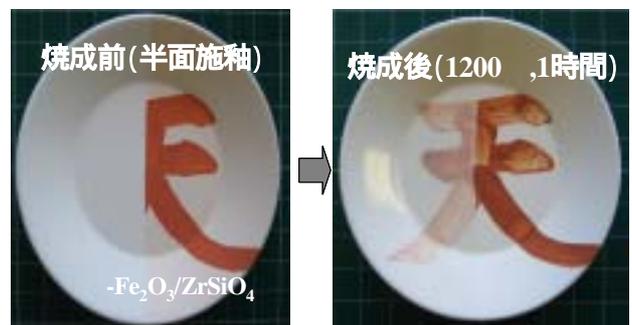


図 4  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 粉末を用いて作製した試作品

図 4 に石灰亜鉛釉での結果を示す。この図より 1200 で焼成後、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 粉末は朱色として発色することがわかった。ただし施釉面の顔料上では透明ではなく乳白色を呈していた。そこで

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて釉断面を観察してみると、100～150 μm の気泡が釉層に多数存在していた。この影響により透明性が消失したと考えられる。他3種類の透明釉を用いた試料においても、施釉面の発色状態は図4とほとんど変わらず、すべての透明釉について顔料部分の透明性が消失した。

#### 4.まとめ

M-HS法により酸化鉄-ジルコニア、酸化鉄-ジルコンの複合粒子を作製した。作製した粒子を透過型電子顕微鏡により観察した結果、2種の複合粉末の粒子径は100nm以下であり、この観察では酸化鉄へのジルコニア・ジルコンの被覆を観察することはできなかった。

#### 【参考文献】

- 1) M. Kerker, P. Scheiner, D. D. Cooke and J. P. Kratochvil, Absorption Index and Color of Colloidal Hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 176-187 (1979).
- 2) W. P. Hsu, E. Matijevic, *Appl. Opt.*, **24**, 1623 (1985).
- 3) N. P. Ryde, E. Matijevic, *Appl. Opt.*, **33**, 7275 (1994).
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2313-2317 (2001).
- 7) H. Katsuki, H. Shiraishi, S. Komarneni, W. J. Moon, S. Toh, and K. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **112**, 384-387 (2004).
- 8) 細野幸太, 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 (2005).

# 陶磁器用筆絵付けロボットの開発（第2報）

横山貴広・柘植英明・岩田靖三

## Development of A Writing Brush Painter's Robot for Ceramics( )

Takahiro YOKOYAMA , Hideaki TSUGE , Seizo IWATA

陶磁器産業は県内の東濃地方を中心とする主要な地場産業である。近年、産業全体が低迷する中で、産業の継続や発展のためには製品の高付加価値化やオリジナル商品の創出が求められる。そこで陶磁器の絵付けに特化した毛筆による手描き技法を保存し、ロボットアームで再現するシステムの開発を進めてきた。本年度は従来のシステムの高機能化を行い、より実用的にするため、平物(皿)・立物(カップ)など多品種の陶磁器に対応でき、太さや硬さの異なる複数の筆を用い(多筆化) 複数の顔料(多色化)に対応できるシステム全般の設計と教示部の製作を実施した。

### 1. 緒言

美濃焼の出荷額は、海外からの低価格製品の輸入増大に伴い年々減少している。また諸外国に比べ国内の人件費が高いことから、低価格製品のコスト競争には限界がある。そのため、美濃焼産業の持続や発展のためには、美濃焼独特の特徴を生かした高付加価値製品の創出や、海外では製作できないような高い技能を必要とする高品質な製品が求められる。しかし、製品の高付加価値化や高品質の製造に必要な技術を持つ職人の高齢化や後継者不足などの大きな問題を抱えている。そのため職人の技能を保存し、再現するシステムが必要となってくる。

以上の背景から職人の技能を保存し、簡単に再現するシステムの開発を継続してきた。

前年度までは、平物(皿)に特化した陶磁器の絵付け作業をロボットアームで再現するシステムの開発を行ってきた。その結果、教示精度が向上し、安定したシステムを構築することができた。

本年度は、従来のシステムを高機能(平物・立物、多筆化、多色化)で実用的なものにするため、大幅なシステム設計を実施し、教示側のハードウェアの製作を行い完成させた。

### 2. システムの設計内容

#### 2-1 システム全般について

システムは大きく3つの部分で構成している。1

つ目は、人の筆記動作に用いる筆の位置(X:縦, Y:横, Z:高さ)と姿勢(A:アジマス, E:エレベーション, R:ロール)をリアルタイムで計測する教示部と、2つ目は、教示部で測定したデータを測定、加工、演算するシステムPC部と、3つ目は、人の筆記動作をロボットアームで再現するロボット部に分かれている。

教示部での位置・姿勢情報の測定にはポヒマス社の4インチ型6軸磁気センサを用い、1秒間に約40回の6軸データを測定している。システムPC部では、教示部での測定データを蓄積し、ロボットの動作速度や姿勢を安定させるためのデータ



図1 システムの全体構成図

変換機能や、教示部の座標からロボット部への座標へ変換する計算をバッチ処理し、ロボットを動作させる教示ファイル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筆記動作の再現を実施している。

システムの全体構成図を図 1 に示す。図 1 は 1 本の筆で平物（皿）の陶磁器に対してのみ絵付けを行うことが出来るシステムである。このシステムでは皿を固定しなければならないため、人が皿に絵付けを行う教示作業をする際の作業性に問題が生じる。また皿に対して絵付けをすることが出来るが、対象物を動かしたり回転させたりできない制約があるため、立物（カップなど）に対しては絵付けが出来ないという問題点がある。さらに、1 本の筆しか用いることができないため細筆、太筆などを使い分けた製品に対する絵付けができない。以上のように、高付加価値製品の製作に必要な職人の絵付け作業の一部しか対応していないため、実用性に乏しいシステムであった。

職人が行う陶磁器の絵付け動作の作業性の改善、絵付けを行う事ができる対象物の拡大などの問題を解決するため、平物・立物の多品種の陶磁器に対応し、複数の筆（多筆化）で、複数の顔料（顔料）を用いることができるシステムを考案し設計を行った。図 2 は考案したシステムの概要図である。次に、それぞれの機能ごとに特徴を説明する。

## 2 - 2 平物・立物への対応

本システムは、教示側の磁界送信機と人が持つ筆の先端の相対的な位置・姿勢と、ロボット側のロボットアームの原点とロボットが持つ筆の先端の相対的な位置・姿勢を一致させる先端位置姿勢制御を採用している。そのため、人の教示作業中やロボットアームの再現動作中に、磁界送信機から対象物の中心と、ロボットアームの原点から対象物の中心までの距離を一定にする必要がある。そのため教示作業中に対象物の位置を動かすとロボット側でも同様に、教示側と同じタイミングで対象物を動作させないと人の教示作業が再現できない。しかし、従来のシステムでは対象物の位置・姿勢を変化させる機構と検出するセンサがないため、立物ではロボットアームの原点から見て裏側には、絵付けができない。そのため立物には対応できないという問題点があった。

そこで、教示側とロボット側のそれぞれの対象物を置く台に、傾斜と回転を可能にする機構を設けた。教示側では傾斜と回転角度の検出するセンサを取付け、ロボット側では教示側で測定したデータを元に、モータを用いて対象物の状態を再現する機構にした。

このような改良を加えることによって、平物と立物に対応できるシステムになった。

## 2 - 3 多筆化について

多筆化をするためには、各筆の位置・姿勢情報をリアルタイムに計測でき、どの筆を用いて描いているかを判断し、ロボットは 1 本の筆しか持って描く事ができないため、人の筆の持ち替えるタイミングを認識できるシステムが必要である。

まず、に関しては従来から使用している、6 軸の磁気センサを筆の本数だけ使用し、各センサからの位置・姿勢データを同じタイミングで取込み、データを並列処理して対応させる。

次に、に関してはあらかじめ使用していない筆を待避させる場所を（位置座標）を決定しておき、上記で述べた各筆に取付けられたセンサからの位置・姿勢情報をリアルタイムに測定する。そして、各筆の位置・姿勢情報と待避場所の位置座標と比較することによって判定する方法を検討している。

に関しては、ロボットが把持する筆の位置・姿勢情報と待避場所の位置座標を比較し、筆の持

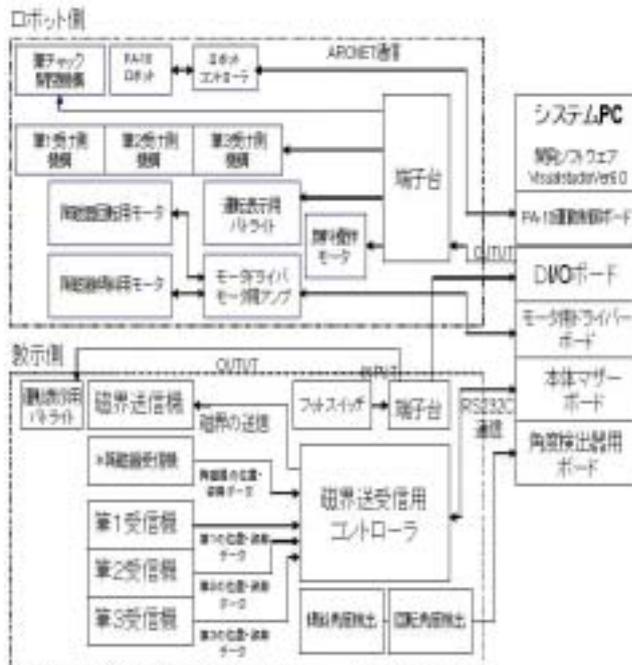


図 2 考案したシステム概要図

ち替え判定条件を加えて認識させる方法を検討している。さらにロボット側では、アクチュエータを使用してロボットアーム先端に開閉機構を設けて、筆の持ち替え動作ができる設計とした。

#### 2-4 多色化について

多色化に対応できるように、教示側・ロボット側共に、顔料を貯蔵できる容器を3つ設置した。しかし、顔料の容器の面積は作業面積の中で比較的大きな面積を必要とし、対象物と異なり右端に位置するため、ロボットが再現動作中に姿勢によっては再現が困難な場合が生じる事が予想される。

今後、ロボット側ハードウェア製作時にロボットと対象物の中心までの距離を変更できる構造にし、顔料の補充動作を最適な位置・姿勢に調整できるように構造にする。

以上の様な機能を考慮して、本年度は教示側システムの製作を実施し完成させた。完成した教示側のハードウェアの外観を図3に示す。

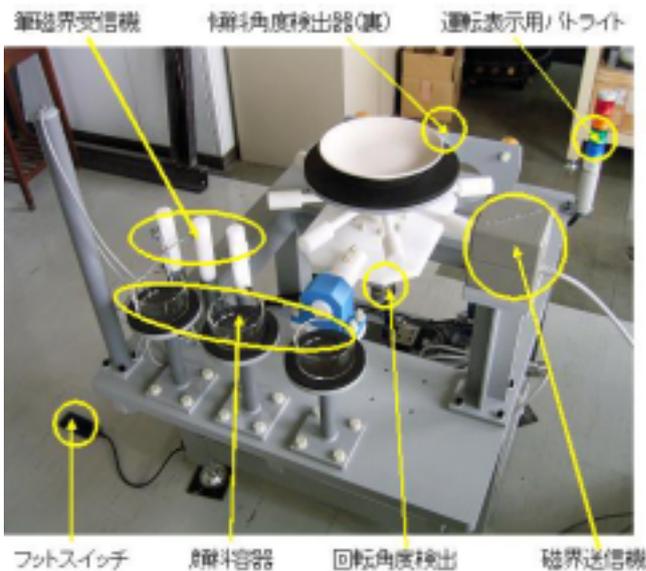


図3 教示側ハードウェア

### 3.まとめ

平物・立物に対応でき、複数の筆で複数の顔料を用いることができるシステムの設計を行った。システム教示側の製作を行い、ハードウェアを完成させた。

今後、製作した教示側のソフトウェアの作成に取りかかると同時に、ロボット側ハードウェアの製作に着手する予定である。さらに本システムを本格的に実用化していくため、システムの耐久性に関する試験やロボット制御方法（最適な先端位置姿勢制御）の検討、さらに操作性の改善などを行うとともに、本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、陶磁器業界に携わる方々に様々なご意見を頂いて多大なご協力して頂きました。特に（株）東産工業所には陶磁器製品全般に関するご意見、新栄機工（株）にはシステムの設計・製作に対するご意見を頂いております。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, 47-50, 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 (JAPPY1月号) 11-13
- 3) 特願 2004-249868 「ロボット教示システム」
- 4) 横山貴広, “ 陶磁器用筆絵付けロボットの開発 ”, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, 2005, 21-23,

# 21世紀型・美濃焼産業工芸創出研究(第4報)

## - 鉄絵による工芸的生活用品の提案試作 -

鶴見栄三

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

-Products Design of ZEN-Style Table Ware with Painting of Iron Pigment-

Eizo TSURUMI

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、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及ぼしている[禅スタイル]に着想を得た製品企画を行い、地元産出の鬼板などを絵具に用いて鉄絵を意匠とする提案試作を行った。

### 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。そこで地元産出の鬼板(褐鉄鉍)などを活用した鉄絵を意匠とし、禅スタイルに着想した製品企画による試作を行った。

### 2. 鉄絵について

#### 2-1 美濃焼における鉄絵

美濃において比較的容易に入手できる、鉄系発色材「鬼板(褐鉄鉍)」を用いた鉄絵の焼物は、安土・桃山時代に創製された志野焼きに、素朴な一筆描き様のものが見られる。その後に見られた織部焼きでは織部釉の緑色、あるいは素地の橙色や白泥との組合せにおいて、舶来の文物や地域の風物を主題(モチーフ)に鉄絵が様々な展開を見せている。今日もなお斬新な感覚と訴求力に溢れるこれらを目の当たりにする時、この時代の美濃焼に対して鉄絵文様が果たした役割の大きさには瞠目させられる。それ以降、鉄絵は庶民的な焼物の加飾技法の一つとして美濃焼に定着した。

#### 2-2 鉄絵と禅と絵高麗

中国や朝鮮から我が国へもたらされた鉄絵付の焼物で、絵高麗と呼ばれるものがある。時代によりその解釈は相違するようであるが、白化粧した

陶胎に鉄分の多い絵具(赤土)で下絵付けして焼成した、黒い絵模様の焼物を指しており、中国の磁州窯産がその代表とされる。一方、江戸時代中期の陶芸家・尾形乾山は、「錆絵」の食器を数多く製作した。鉄絵具と白化粧、呉須など限られた配色でありながら、華やかで洗練された意匠の食器は、今日に通じるデザイン感覚である。乾山は中国僧の隠元が我が国に伝えた黄檗禅に傾倒したとされ、錆絵の食器にその文化的影響があると思われる。

図1は昭和初期(製作年不詳)、当所の技師であった加藤一(土師萌)が製作した、絵高麗風の参考品である。左は形状や意匠に古典の写しが感じられ、右は当時の時代風潮が感じられるモダンな造形と意匠デザインである。明瞭な鉄絵具の発色と筆勢のある絵付けが、これらに共通する技法上の



図1 当所参考品

左：絵高麗馬文花瓶 右：鳥文灰落

要点である。そして、仮説ではあるが昭和10年に、中国/満州(現中国東北部)/朝鮮の窯業地視察のため渡航し、そこで得た知見が絵高麗の再評価と参考品製作の動機になったと考えられる。

### 3. 絵具の調製

試作で使用する下絵具の色調を確定するため、紅柄0.5gに対して墨呉須を0.1、0.5、1.0、1.5、2.0gを配合し、5種類の絵具を調製した。また、古代呉須と茶呉須についても同様の配合で絵具を調製した。試験片(市販の高田赤土を用いて鑄込み成形し、白化粧を施した後に素焼き)に同一文様を筆描きして石灰バリウム釉を浸し掛けし、酸化焼成して絵具の発色試験をした。焼成温度は1180、昇温11時間、保持30分、自然冷却とした。また、当所で研究中のナノ鉄顔料および、紅柄、茶呉須についても単味で、同じ焼成条件で発色試験を行った。

その結果、紅柄×古代呉須は濃い黒色に発色し、紅柄×墨呉須と紅柄×茶呉須はこげ茶色となった。また、紅柄単味では茶呉須を配合したものに比較してより一層、濃いこげ茶色となり、茶呉須単味では明るい茶色となった。ナノ鉄顔料は発色しなかった。これらの発色が明瞭である反面、濃淡表現に欠けて単調に感じられるため、当所周辺の造成地で採取した鬼板による追試験を行った。鬼板は粗粉碎後、ポットミルで3日間微粉碎し、乾燥させた。これを絵具として発色試験を行った。その結果、緑味の褐色に発色し、かすれやしみなど濃淡の効果も得られた。試験結果を検討し、試作では鉄絵の表現意図により最適なものを使い分けることにした。

### 4. 製品構想

#### 4-1 ZEN(禅)スタイルと団塊世代

近年、我が国の生活様式や食文化が欧米の一部に受容され、同化・定着しつつある。その中で深遠な哲学としての禅と、その思想を創造原理として多様に展開した生活文化(生け花、お茶、料理、武術、書など)に対し関心が高い。成熟した消費生活の状況にある欧米諸国において、先端的かつ知的生活様式「ZENスタイル」として受け止められている。イメージ言語面からはシンプル・モダンに分類されるが、床材として畳を敷き布団で就寝すると言ったハード面の変化をも含んでいる。

一方、「時代を変えるのはボクたち」と日本をリードし続けてきた団塊世代はいま、自らの生き方や暮らし方を再考し再構築する年齢を迎えている。青春時代の欧米諸国の表層的な模倣ではなく、大量消費という祭りから目覚めて生き方や暮らし方を自問しかつ照顧脚下(しょうこきゃつ)するなかで、歌舞伎や邦楽、庭作りなど日本文化への回帰がブームとなっている。背景には閉塞的な時代風潮からの脱出や、拝金主義が横行する社会のなかで状況に左右されない人の生き方や物事の本質に対する憧れなど、禅につながる思索があると思われる。そこで、団塊世代とその子供たちをターゲットに、日本文化を形作る核の一つである禅に着想を得た、簡潔な生活用具を提案することにした。

#### 4-2 加飾 化粧掛けと鉄絵

ZENスタイルは簡素なデザイン傾向を持つが、ここ10数年継続している飲食器のモノトーン現象(加飾を抑制し形態重視の白色/黒色等の器)も、再考すべき時期に来ている。経済のグローバル化が進み効率が優先されるあまり、文化の多様性は(焼物の場合、製陶技術や技法)軽視されがちであるが、新たなモノを育む母体として自国や地域、自社の文化の確認と伝承は重要である。その一方で、多国籍化した食生活の現状を考慮すれば、汎用性を持つ加飾のあり方が、日常使いの器には特に求められる。このため、目立ちやすい鉄絵の具象文様などは分量を少なく扱い、蚊帳目や印花などによる器体表面の質感表現を重視することにした。また和紙の素材感の活用も考えることにした。

環境保護と資源節約の今日的視点から、愛着を持ち長く使い続けられるモノ作りが重要となっている。かつて「勿体ない」は我が国の生活原則であり、そのなかから使用による汚れや破損をも味わいに転化する美意識が生まれた。そこで、使用による器の変化(熟成)を愛でる仕掛けとして、また鉄絵付けするための下地作りのため、素地に化粧掛けを行うことにした。

#### 4-3 イメージの具体化 形状創出

江戸時代の禅僧の墨跡「」はよく知られている。宗教上の解釈はともかく、それは近代デザインの造形原理に重なっている。また渡来文化を崩し受容する日本において、その骨格を保持し続けた文化の一つが禅である。そこで、造形原理「」と「崩さないこと」を主眼に置き、ZENの頭文字Zの形姿を試作品の基本形状創出に反映

させた。簡素で武骨な形態は和食器の原初の姿であり、物事の本質を求める禅のあり方に合致するものと考えた。また、余りに多様化し本質を見失いがちな今日、日常生活を顧みる契機となることを意図した。

一方、渡来した禅に直結するものとして、禅寺の床に斜め45度に敷設された敷瓦に着目した。敷瓦は生活習慣の違いから近代になるまで日本では一般化しなかったが、厚みを持つ矩形は造形として現代的であり、大皿的な使い方や苔玉や盆栽の架台など、新たな使い方があると考えた。図2に基本形状創出と敷瓦の床面<sup>1)</sup>を示す。

また、昭和初期に製作された当所参考品には、今日もなお新鮮なデザイン感覚の製品アイテムがある。そこで、今回の試作意図に合致するものについてサイズや加飾等を検討し、復刻を試みることにした。

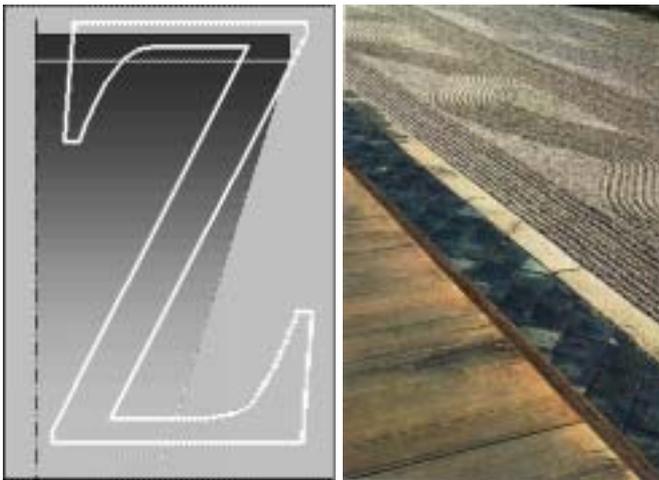


図2 基本形状の創出と敷瓦の事例

### 5. 試作

座禅は禅で最も重視されるが、生活の全てが修行の場であると考え食事や身繕いなど細かく作法が決められている。これからの生き方や暮らし方を考える上で示唆するところが多いと思われる。試作では瞑想・食事・自然をキーワードに品目の展開を図った。[瞑想]は慌ただしい生活のなかで本来の自分に立ち帰るため、飲酒と喫煙の用具を設定した。[食事]は生きることの根幹であり愉悦でもある。特別な日を演出する盛り皿(コンポート)、日常使いの2サイズの皿と小鉢、蓋物2種で構成した。[自然]は苔玉やミニ盆栽に大自然の息吹を感じ心遊ばせる用具として、敷き皿(盤)を設定した。図3~6に試作品を示す。

素地は五斗蒔および精炆器の2種を使用し、成形は排泥鑄込み、圧力鑄込み、タタラ成形で行った。成形体に化粧土を塗布して蚊帳目などで加飾を施し、素焼きを行った。その後、色釉(織部、飴)および鉄絵具(鬼板、紅柄)で彩色して施釉し、1180で酸化焼成した。昇温11時間30分、保持30分である。



図3 [食事] 盛り皿(コンポート)



図4 [瞑想] 注器、盃、灰皿



図5 [自然] 敷き皿(盤)



図6 [食事] 皿、小鉢、蓋物

## 6.まとめ

- 1) 陶磁器市場では従来の均質な量産品の消費が停滞している。そこで、量産技術としての型モノを基に作家的なモノ作りを一部導入し、新しい美濃焼製品の方向が提示できた。

- 2) 器体表面に化粧掛けと蚊帳目を基に繊細なマチエール(材質感)を準備し、鬼板と紅柄、鉄化粧土、色釉を用いた加飾はキャンパスに絵具で描画するに等しく、一品生産に近いモノ作りが可能である。作業者のセンス(絵心)が重要となる。
- 3) 今日的な鉄絵のあり方を模索した結果、本試作では抽象的な文様となった。運筆を活かした伝統的表現の導入など、今後の課題である。
- 4) 鉄絵具の発色は黒から褐色で、色彩としてのイメージは重厚/伝統的/地味という言葉で表される。製品の印象を美しくするため少量の色釉彩色は有効である。

## 【参考文献】

- 1) コンフォルト1993年冬号

# 21世紀型・美濃焼産業工芸創出研究（第5報）

## 彫り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 Hori technique

Ayato KOINE

美濃陶磁器産業は岐路に立たされている。海外からの輸入製品の急増により国内企業出荷額は低迷しており、この厳しい状況を打開する為に様々な手段による対応を迫られている。新たな材料開発や技法の活用、形状の提案に加え、企画力を活かし人の情感に訴える製品の研究も、その手段の一つである。そこで今年度は、広いダイニングルームを持つ現代の住宅事情を考慮し大きめの角皿の試作を行った。特に装飾技法としては彫りの活用を試み、ゆとりが感じられる食事空間のための提案を行った。

### 1. 緒言

近年、近隣諸国における陶磁器製品の生産急増は、美濃焼の大量生産方式を踏襲しているように見える。これら近隣諸国製品の輸入の影響もあり美濃焼は低迷している。このような厳しい状況を打開する方法の一つとして、これまでの機械に頼る生産体制から、手加工を利用した工芸的生産体制への展開が上げられる。量産を前提とした地域の分業は、場合によっては製品開発の妨げになることもあり、発案企画から試作、生産まで1企業内で行う方が、一貫したコンセプトに基づいた製品開発がし易いという点で有利であると思われる。

このような考え方から昨年度は加工、生産が難しいものの、付加価値の向上という観点から透かし技法を取り入れた酒器とその周辺のアイテムを提案した。今年度は現在の住宅事情に合う大きさの角皿を検討するとともに、器物に傷をつけて陰影で表現する「彫り」の技法に着目し試作を行った。

### 2. 調査と開発コンセプト

近年大都会では、新築マンション、新築一戸建ての着工件数が増加、昨年度は133万戸に及ぶ。また、都市間の格差はあるものの平均地価も上向きである。これらの住宅工法や間取りは、バリアフリー化、免震構造、フローリング化、吹き抜け、大型窓等、快適な住環境を目指し変化している。ダイニングルーム拡大に伴い、ダイニングテーブ

ルも大型化している。最近では、ダイニングテーブルは軽作業の場であり、新聞を読んだり、パソコンや執筆、主婦はミシンやアイロンがけに使用している。

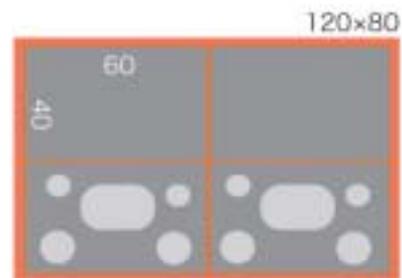


図1 60cm x 40cm上での配置

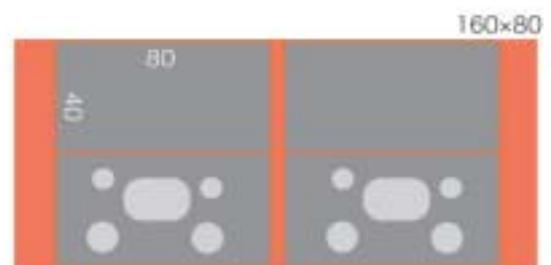


図2 80cm x 40cm上での配置

そこで、新築住宅100件を調査したところ、現代の平均的なダイニングルームの面積15.7畳であった。この縮尺図面に導線を確保し、適切な大きさのテーブル配置を目視により行ったところ、必要とされる1人辺りの食事スペースは60cm×40cm（図1）とされているが、少し大き目のテーブル、4人掛けで80cm×40cm（図2）とした場合、食事スペースや軽作業スペースを考慮しても余裕がある事が解った。このダイニングテーブルの大型化を、日本的な特徴をもった形状と文様を活かした大きめの角皿とその周辺アイテムで飾り、ゆとりが感じられる食卓空間を演出する事をコンセプトとした。

### 3. アイテム展開と試作

ゆとりを感じさせる食卓空間演出のために、彫り技法を活かした角皿と、華やかさを加えるための花器、近年、再び注目されているキャンドルスタンドとしてLEDを使用した照明の試作を行った。

各アイテムのサイズ、形状、雰囲気は、従来に無い大きさの手加工を施した和風の角皿でありながら、違和感が無いよう心掛けた。角皿の1辺は、円皿にすると直径30cmに相当する26cmとし、リブが無いことによる変形を防ぐため、僅かにボール形状とした（図3）。

四辺に鉄赤釉を掛け分ける手間を増やし、内側の黄瀬戸釉の雰囲気を引き締めながら皿の大きさを強調している。文様には主に身近な植物をモチーフとし（図4）、ヘラを使った文様をアンシンメトリに配置し和風であることを強調した。タタラ素地が柔らかい間に手早く10秒程で文様を描き、少ない時間で加飾した。今回タタラ成形を用いたが、角皿の形状は圧力鑄込成形でも可能である。

花器については、華やかさを持ちながらテーブル上で邪魔にならないよう軽い雰囲気の一輪挿しを排泥鑄込みにより試作した。磁器生地を薄く鑄込み真鍮のステーで支え、台で安定させた（図5）。この花器を複数並べる事によって雰囲気も変える事ができる。施釉を行わず、光沢を抑えたことで、皿と合わせた時さり気ない存在、目立たない事を想定した。

照明については、近年キャンドル製品が雑貨店などで売られており、テーブルウェアとして使っても違和感がない時代になってきた。キャンドルよりも安全で近年注目されているムードランプを

試作した（図6）。形状、素地は花器と同じにし、土台に電池を置いて真鍮棒の中に配線した。

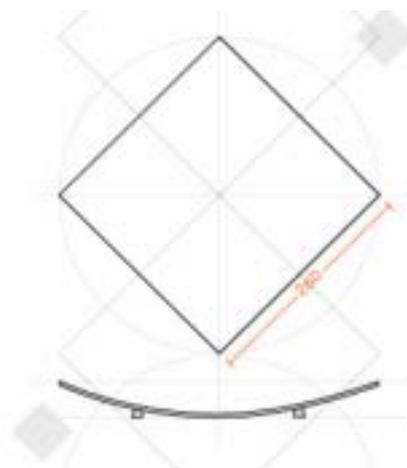


図3 角皿盛り付け例と図面



図4 スイセン彫り文様例



図5 花器と図面

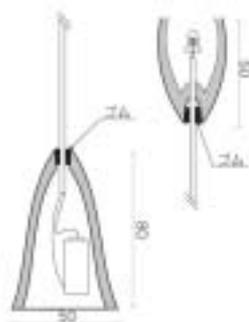


図6 照明と図面

#### 4. 釉薬調合

今回使用した鉄赤釉（表1）と黄瀬戸釉（表2）の調合を示す。皿の四辺の施釉は浸し掛けを行った。

表1 鉄赤釉調合

鉄赤釉	
釜戸長石	13.8%
ペタライト	17.3%
焼タルク	11.5%
炭酸バリウム	11.8%
石灰石	4.0%
カオリン	14.7%
福島珪石	26.9%
弁柄（外割）	15%
骨灰（外割）	15%

表2 黄瀬戸釉調合

黄瀬戸釉	
福島長石	10.1%
亜鉛	5.4%
炭酸ストロンチウム	36.5%
朝鮮カオリン	8.6%
珪石	39.4%
弁柄（外割）	4%
蛍石（外割）	5%

#### 5. まとめ

今回、「彫り」の技法を使い、ゆとりを感じさせる食卓空間を演出するアイテムの展開を行った。試作品では一人で贅沢に広く使用出来る角皿の提案と、その横に並べる花器と照明の提案を行った。

住宅環境の変化に対応して食器のサイズも変化が求められる昨今、異形で少し大きめではあるが、彫り技法を活かした装飾と素材を用いることによって、違和感のない角皿や周辺アイテムを試作することが出来た。

本研究の手加工は成形に時間がかかるが、陶磁器の魅力を発揮する有効な手段である。このような彫り技法を活かした手加工の多い製品は、他人との差別化に価値を持つ現代において好感を持って迎えられ可能性が高く、美濃焼の中量生産、少量生産を想定した製品として、新しい特徴になりえると考えられる。

# 自然環境の保全に資するセラミック製品の開発

## - グリーンライフ 21・プロジェクト支援事業 -

長谷川善一・渡辺隆\*・山下奈穂\*\*・グリーンライフ 21・プロジェクト

Product Development Contributing to Preservation of the Natural Environment  
- Supportive Activities for Green Life 21 Project -

Yoshikazu HASEGAWA, Takashi WATANABE\*, Naho YAMASHITA\*\*, GREEN LIFE21 PROJECT

本報告は美濃焼業界及び地元試験研究機関等と連携して推進する資源循環型セラミック製品開発（グリーンライフ 21・プロジェクト事業）の一環として実施したものであり、平成17年度は「地域の自然環境保全や環境課題解決に資するモノづくり」をテーマに産地の社会的公益性のアップと市場開拓を目的に行なった。その結果、各地域の市民等が取りくむ環境コミュニティ・ビジネスの成果品である商品（ここでは里山等の保全のために刈取られた草本系バイオマスや地域ごみの減量のために回収された暖房用石炭の灰等）を釉薬原料に消費活用した飲食器類を開発した。地域コミュニティの環境課題解決を永続的に支援できる商品化が今後の課題となる。

### 1. 緒言

グリーンライフ 21・プロジェクト（以下 GL21）とは、焼物食器の資源循環ループの形成と全ライフサイクルの環境負荷低減を課題に産学官民が連携して取り組む活動であり、使用済廃食器の原料化による再生食器「Re-食器」を製造販売し、焼物に初めてのエコ市場を創出した。Re-食器は、ユーザーによる廃食器回収の意識と実働があって始めて成り立つ製品であり、使用者参加型のモノづくりを実践するものである。一方、全国的な展開をみせる環境コミュニティ・ビジネスは、地域の自然環境保全や環境課題解決を自らの仕事興し（働きがい・生きがい）を目的に地域市民等が主体的に取りくむものであり、商う品々の需要開拓不足や活動資金難に課題をもつところが多い。

そのため、「自然環境の保全に資するセラミック製品開発」は、原料として活用可能なコミュニティ・ビジネス商品に代金を支払い、原料消費することでコミュニティ・ビジネスを支え、さらに環境保全を推進する活動につながるという図式のもとに実施した。Re-食器は土資源の循環に加え、エコを切り口にした製品誕生の新しいストーリーと各

コミュニティとの新しい関わり方（市場）を手に入れることになる。開発プロセスを通じ、サステナブル社会に相応しい産地ビジネスを企てたい。

### 2. 開発プロセス

#### 2-1 環境コミュニティ・ビジネス商品評価

各地で実施されている環境コミュニティ・ビジネスには、バイオマス発電で使用する木質チップ、里山の維持管理のために刈取った草本類（肥料や飼料用）エネルギーの地域内循環をめざす菜種油と油粕、水質保全のために刈取った水草や葦等々、地域発の多様な商品が販売されている。セラミック製品は古来より樹木等の焼成灰を釉薬に用いる伝統的技術を持ち、有機体を由来にするこれら多くの商品を釉薬原料として使用可能である。しかし工業として用いるためには同質材の安定供給、物流コスト、商品価格、安全性、加工の手間とコスト、製品の審美性と新規性などが課題になる。

本事業では上記の評価に加え、商品の持つエコストーリーに共感する立場から以下の3商品を対象に開発を行なった。

阿蘇の草原の維持管理商品「刈取りの草」

日本一広い草原に生えるススキや笹を主体にした草本が商品である（図1）。地元のNPO九州バイオマスフォーラムでは、牧畜業の不振のおお

\* : 土岐市立陶磁器試験場 基礎技術部門

\*\* : 多治見市陶磁器意匠研究所 研究開発グループ

で荒廃する草原の維持管理のために草を刈取り、堆肥や飼料として商品化させる「草の流通事業」を開始し、草原維持のための経済的インセンティブを創り出そうとしている。草本系バイオマスで熱と電気をまかなうコージェネ施設の建設が決まり、今後は灰の状態で購入可能となる。笹類はSiO<sub>2</sub>が88.12%を占める。



図1 阿蘇の草



図2 びわ湖の葦



図3 鉏路の石炭灰



図4 釉薬調合試験

湖の水質浄化と生物の多様性を育むヨシ原の維持管理商品「刈取りのヨシ」

日本一の湖・びわ湖に自生するヨシ（葦）が商品である（図2）。葦原は刈取りや葦原焼きという人の手による攪乱によって維持管理されてきたが、近年の海外からの安価な葦製品の流入と化学製品の普及で、葦原は放置され、年々減少の一途にある。水質浄化や水棲生物の多様性を育む葦原を守るために、東近江水環境自治協議会では葦原を刈取り、その需要開拓に努めている。SiO<sub>2</sub>が86.38%を占める。灰入手に課題がある。

地域ごみ課題解決のための商品「石炭灰」

国内で唯一の稼動炭鉱を抱える鉏路市は冷涼な気候のために年間を通じてストーブを使用する土地柄であり、年2000トンの石炭が消費されている。大量に排出される石炭灰の埋立ごみ減量のために、くしろ石炭灰リサイクルネットワークでは土壌改良剤や草木染の色落ち防止剤として石炭灰を商品化するが、さらなる販路開拓が求められている。

燃え殻である石炭灰はそのまま釉薬に活用でき、品質的・量的に安定し、天然純木灰と成分的にもほぼ同様である（図3）。

## 2-2 リサイクル坏土に適する釉薬作製

GL21では上記3商品の成分分析を踏まえ、灰釉の調合を行った。素材の持つナチュラルな釉色と風合いを表現するため、着色剤を用いない透明釉を基本調合に内割比で、阿蘇の草30%配合、葦20%配合、石炭灰32%配合により各々の釉薬を作製した（図4）。設計した釉薬とリサイクル坏土の熱膨張係数をリサイクル素地のそれと比較したものを表1に示すが、貫入やシバリングは認められず良好であった。

表1 釉薬の線熱膨張係数（700℃）

調合釉薬	阿蘇草・笹釉	石炭灰釉	ヨシ釉
釉薬の熱膨張係数（/℃）	5.5×10 <sup>-6</sup>	5.1×10 <sup>-6</sup>	5.1×10 <sup>-6</sup>
素地*	白素地	赤素地・白化粧	白素地
素地*の熱膨張係数（/℃）	5.6×10 <sup>-6</sup>	5.3×10 <sup>-6</sup>	5.6×10 <sup>-6</sup>

\*素地はGL21のリサイクル坏土

## 2-3 自然環境の保全に資するデザイン

デザインとは社会的課題を生活レベルで解決する計画とプロセスといえる。大きな意味で、自然環境の劣化という社会的課題に対して環境コミュニティ・ビジネス商品の流通の促進と製品活用でエコライフを導く事業計画そのものがデザインといえるが、製品が消費され、生活で用を成さなければ意味がない。製品に対するユーザーの共感と有用性を可視化するため、以下の作業を行った。

### エコライフを支援するデザイン・アプローチ

環境コミュニティ・ビジネス商品（草や葦等）を原料活用することで、原料を供給したコミュニティに親しみ深い美濃焼製品を提供することが可能になり、自ずと市場は阿蘇やびわ湖や鉏路という地域になる。コミュニティ・ビジネスの主役は市民であり、とりわけ現役を離れた高齢者や専業主婦であることが多い。スローで快適で、ゆとりある生活を志向する中での仕事興しであることから、

「人と人・人と自然の語らい・・・

・・・里、香るくつろぎのひと時」

をイメージに掲げ、デザインを創出した。

### デザイン創出 コンセプトA

テーマは「会合のための器」。地域や町内の会合等で使用頻度が高いカップ、コースター、取皿2

種を対象とした。コースターは水性マーカーで使用者の名前が記入でき、混乱する会場内でマイカップの所在がわかる設計となっている。デザインは(株)市原製陶社内デザイナー。

#### デザイン創出 コンセプト B

テーマは「yurari」。和をモチーフに、成形後の手加工を条件に、水の優しいイメージをフォルムに織り込んだ。アイテムは入れ子の片口とし、スローフードの盛付けやゆったりとした食の演出ツールとして使用。デザインは高原里佳氏(愛知県立芸術大学デザイン・工芸科助手)

#### デザイン創出 コンセプト C

テーマは「シェル」。特別な日や日常でも使用できるアサリの貝殻をモチーフにデザイン。貝の形を通じて、海原やなぎさ等の自然を意識させ、器のリサイクルを気づかせる装置としてのデザイン。大中小のプレートに湯のみを試作。デザインは高原里佳氏(同上)。

### 3. 試作品

下記に、開発結果としての試作品を示す。

#### 3-1 試作A 会合のための器 (図5)

釉薬は石炭灰 32%調合を用い、素地はリサイクル並磁器を使用。スタンダードな形状で、多用途と長寿命性及び製造時の歩留り向上を考慮し、資源効率向上に努めた。石炭灰釉は直ちに製品化出来るが、化石燃料のイメージ払拭が課題である。



図5 石炭灰釉による「会合のための器」

#### 3-2 試作B yurari (図6)

釉薬は阿蘇の草 30%調合を用い、素地はリサイクル並磁器使用。水の雫を思わせるシェープに草釉の淡い青緑がマッチし、上品なデザインに仕上がった。地元卸売りで商品化を検討する。課題は季節によって草種が変わり、釉薬成分が一定しな

いことと物流コストである。草本系バイオマスエネルギー利用するコージェネ施設の排出灰活用は阿蘇に限らず、広い活用先が見出せる。



図6 阿蘇の草釉による「yurari」

#### 3-3 試作C シェル (図7)

釉薬は葦 20%調合、素地はリサイクル強化磁器を使用。びわ湖の葦は隣県であり物流面では優位であるが、灰の入手が困難である。一年に一度の葦原焼きが行われるが湿地での作業であり、灰回収が難しい。他の用途利用(葦染め、葦茶など)の際に排出される不用物の活用が望ましい。



図7 びわ湖の葦釉による「シェル」

### 4. まとめ

本事業により、各地の自然環境の保全につながる産地のモノづくりとして一つの手段が示せた。これは従来の経済効率優先から、循環型社会構築に資する社会公益性の高い製品・サービスを供給する新しい産地のビジネス・モデルとして捉えたい。環境の世紀を迎え、今後も社会に支持される産地であり続けるために必要不可欠なファクターであり、環境配慮型産地形成がセラミックス製品の市場訴求力に大きく寄与するものと確信する。

尚、本報告は平成17年度岐阜県プロダクトデザイングループ育成支援事業実績報告に基づき作成した。

# 新精炆器素地の調製

鶴見栄三・水野正敏

## Preparation of New Fine Stoneware Body

Eizo TSURUMI and Masatoshi MIZUNO

精炆器素地は昭和初期の美濃で良質資源保護の視点から創製されたが、昭和40年代半ばで製品の生産が途絶えるとともにその詳細は不明となった。近年、精炆器製品の生産が復活し、素地の安定供給が課題となってきた。そこで、現在入手できる原料を使用した、新しい精炆器素地の調製を行った。

### 1. 緒言

量産地である美濃焼は、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。このような状況を打開するため、独創性と高付加価値を併せ持つ、手仕事を活かすモノづくりへの転換が試行され始めた。

その先鞭となる精炆器は平成11年に生産が復活した。生産に要する素地の量はわずかなため、一般市販品のなかから素地の発色が好ましいものを選択して使用していたが、近年、その生産が中止(廃番)となった。このため、創製時の陶片サンプルを分析して組成および物性を解明し、現在の原料を基にした新しい精炆器素地の調製を行った。創製時の素地が持つ発色(酸化焼成で灰味の淡黄色)を再現するとともに、一般的な陶芸用粘土(30~40%/kg)と同じ程度の価格を目標に調製試験を行うことにした。

### 2. 精炆器について

#### 2-1 開発経緯とその後の展開、特徴

肌理(きめ)が細かく酸化焼成で灰味の淡黄色に発色する精炆器素地は、大正時代から既に量産地であった美濃焼の将来に関する課題の一つ、良質な窯業原料の節約と枯渇への対策として、昭和3年に熊沢次郎吉(東京工業試験場第3部長、中津川出身)らにより土岐郡駄知町の昭和製陶所で創製された。耐火性に欠ける地元産未利用粘土(俗称ブラオン)の活用研究が、その契機であった。この素地による製品は新興陶器、昭陶焼と呼ばれた。

昭和10年ごろになり、岐阜県陶磁器試験場(現セラミック研究所)において、初期釉薬の改

善や坏土の供給体制整備、製品見本製作等が一体的に行われ、業界に技術移転が図られた。時の場長井深捨吉は粗製濫造の産地イメージを刷新する視点から、技術移転は見識の高い企業に限定するとともに、上品で精緻な雰囲気から「精炆器」と名付け、積極的に市場開拓に尽力した。高品位な美濃焼として戦後も生産されたが、高度成長時代の機械化に馴染まず生産が途絶えた。

精炆器は各地で生産されていた炆器素地(粗炆器)とは下記の点で異なっていた。

1. 焼成温度が低く(1140 ~ 1160 )省エネルギー
2. 素地は磁器のように自由な加飾ができる
3. 素地の発色と光沢は一種特異で新規性がある

#### 2-2 初期坏土の組成

上述したように精炆器の技術移転を産地イメージ刷新の手段として考え、また創製企業に対する公設試としての配慮から、素地や釉薬調製の詳細は当時の研究報告書にも掲載されなかったが、部外秘事項として今日に伝えられた素地組成を下記に示す。

・初期調合-A(黄茶色、優雅な色沢)<sup>注1</sup>

柿野カオリン	30%	ブラオン(黄)	32%
滝呂下山カオリン	20	対州カオリン	6
柿野長石	2	瀬戸木節	2
小名田木節	1		

・初期調合-B(黄茶色、優雅な色沢)

柿野カオリン	20%	ブラオン(黄)	23%
滝呂下山カオリン	7	ブラオン(青)	28
釜戸長石	22		

・赤味の淡黄茶色 調合

大畑水簸粘土	70%	釜戸石粉並品	30%
--------	-----	--------	-----

- ・灰味の淡黄色 調合  
 駅裏粘土<sup>注2</sup>(水簸) 75%      釜戸石粉並品 25%
- ・戦後の黄白色 調合  
 駅裏粘土(水簸) 30%      釜戸石粉上品 40%  
 神明カオリン 30

注 1)合計は 100%にならないが、出典もとのデータをそのまま記載

注 2)駅裏粘土：多治見駅の荷役線に搬送された金山町(現下呂市)産出の陶石のこと

精焙器素地開発の契機は未利用資源の活用であったが、ここに見るように初期調合のブラオン粘土はやがて入手不能となり、他の窯業原料により特徴のある素地色沢の維持に努力がなされたと考えられる。とは言え、戦後の素地が初期の素地とは異質で、優雅な色沢に欠けることは明らかである。

そこで、素地の調製試験を行う前に、初期精焙器素地の特徴を把握するため、陶片(黄茶色を呈す)の諸特性を調べた。

### 2 - 3 初期焼成素地の特徴

表 1 に初期精焙器(焼成素地)の化学組成を示す。この組成値をもとにノルム計算を行った結果(算出したカオリン値から H<sub>2</sub>O 分を補正)、鉱物組成はカオリン 38%、長石 29%、石英 30%であった。これは現在の美濃における一般的な磁器素地とほぼ同じ組成であった<sup>1)</sup>。また、素地は 1.42%の鉄分(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算値)を含有し、これが素地を黄茶色に発色させる一つの要因であると思われる。

陶片の吸水率は 4.6%であり、現在の焙器に比べてその値は少し大きい。図 1 に陶片断面(研磨・HF 処理面)の SEM 写真を示す。図から多くの異形状の気孔が観察されるが、その大きさはほとんど 10 μm 以下であり、石英粒子や長石溶融物の大きさも最大で 20 μm 程度である。さらに高倍率の SEM 観察から、石英粒子周りの溶融層の厚さは 0.5 μm 以下であることがわかった。このことは、初期精焙器は微細な原料を用いて、低温焼成された

表 1 初期精焙器(焼成素地)の化学組成

(mass%)							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
69.9	21.8	1.42	0.58	0.24	0.45	3.07	1.41

ことを示す結果であり、精緻な加飾を可能にした源が、原料粒度に起因する素地の肌理の細かさにあることを示唆するものである。

今回の新調製においては、他に類を見ない独特の発色をもつ初期素地の再現に目標をおき、上述の特性を参考にしながら調製試験を行うことにした。

## 3 . 実験方法

### 3 - 1 試料調製

陶磁器素地に含まれる Fe イオンの量および状態は、焼成素地の色調や緻密化に影響を及ぼす。Fe イオンによる発色はその価数(2、3 価)や酸素の配位数(4、6 配位)によって着色が異なるため<sup>2)</sup>、所望の色調を得るためには原料の選定が重要になる。初期精焙器素地の黄茶色は主にカオリンによる呈色と考えられ、特に黄色の発色はブラオン(黄)の焼成色と推察される。

そこで、原料の一つに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2.9%含有し、淡黄色を示す豊田黄土を用いた。その他の原料には原蛙目粘土(1 級)、韓国カオリン(P.C)および大平長石(磁選物)を用いた。表 2 にこれら原料の化学組成を示す。組成から計算した鉱物組成は原蛙目粘土でカオリン 73%、長石 12%および石英 10%、韓国カオリンでそれぞれ 91%、6%および 0%、豊田黄土で 31%、9%および 56%、大平長石で 1%、58%および 41%である。なお、大平長石については、緻密化温度が素地の呈色に及ぼす影響を調べるため、湿式粉碎によって得た粒度の異なる 3 種の粉碎品を用いた。

所定配合したこれらの原料を、ポットミルで 3h

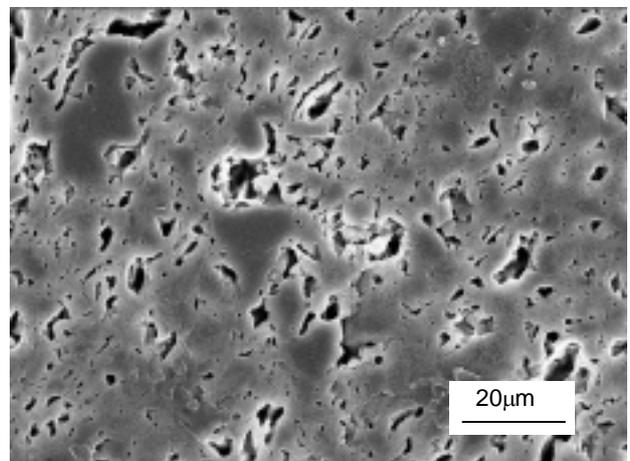


図 1 初期精焙器の微構造

表2 使用原料の化学組成

	(mass%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.Loss
原蛙目粘土(1級)	51.8	31.2	1.51	0.76	0.19	0.27	1.70	0.12	11.59
豊田黄土	62.5	23.7	2.90	1.01	0.12	0.46	1.33	0.11	8.17
韓国カオリン(P.C)	43.5	37.4	2.08	0.21	0.50	0.36	0.41	0.15	14.20
大平長石	78.1	12.3	0.13	0.02	1.35	0.03	3.81	3.35	0.26

湿式混合した後、得られたスラリーを用いて50×50×6mmの角板試料を鋳込み成形により作製した。焼成は電気炉を用いて100 /hで昇温し、所定温度で1時間保持後、自然放冷する条件で行った。

### 3-2 吸水率の測定

吸水率は試料を水中で1時間真空脱気して測定した。

## 4. 結果及び考察

### 4-1 豊田黄土使用の効果

図2に、配合組成を原蛙目粘土40%、豊田黄土25%、大平長石35%に固定し(調合-1)、大平長石の粒度を変化させた素地を1175、1200および1225焼成した試料の外観を示す。ここで、粒度の細かい順に微粒、細粒、粗粒とした。また、図中に吸水率の値を記した。用いた素地の鉱物組成はカオリン37%、長石27%、石英32%であり、焼成後の素地中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1.48%である。1175 焼成ではいずれの試料も薄黄色を呈した。粗粒試料の場合、この薄黄色は1225 までほぼ維持された。しかし、微粒の1200 焼成試料では呈色が薄灰色に変化し、1225 ではより灰色化が促進された。精焙器は黄

色系の素地色に特徴があり、灰色系への移行は避ける必要がある。この呈色の変化は、図2からわかるように吸水率、言い換えれば素地が緻密化するに従って徐々に進行し、緻密化がほぼ完了した段階で急激に灰色化する。このことは、素地色を黄色系にするためには、素地を緻密にする前、すなわちある程度吸水率を残した状態に素地を留めることが重要であることを示唆する。この示唆は、黄茶色を呈する初期精焙器の陶片が4.6%の吸水率を示すという結果からも支持される。しかし、この焼成素地における薄黄色の呈色は、含有するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が初期精焙器とほぼ同じであるにもかかわらず、目標とする黄茶色に比べて濃さがかなり不足したものであった。この違いは、使用原料中のFeイオンの状態が両者で異なるために生じたと考えられる。初期精焙器の原料が入手できない現状においては、今回の豊田黄土の使用は、焼成素地を赤色系でなく黄色系に着色する効果があり、その選定は妥当であったと考えられる。

そこで、豊田黄土を35%まで増加し、原蛙目粘土35%、大平長石(微粒)30%にした素地(調合-2)を作製した。1175 の焼成素地の呈色は調合-1に比べて黄色の度合いは増したが、初期精焙器の黄茶色には及ばなかった。また、鋳込み成形時の着肉速度が遅いという作業上の問題も生じた。この傾向は調合-2ほどではないが調合-1の場合にもみられたため、他原料を使用した配合の検討を行った。

### 4-2 イルメナイト(FeO・TiO<sub>2</sub>)添加の効果

原蛙目粘土と豊田黄土の一部を韓国カオリンに置き換えることで、成形性の改善を試みた。韓国カオリンは鉄分の多いピンクカオリン(P.C)を使用した。原蛙目粘土15%、豊田黄土30%、韓国カオリン(P.C)20%および大平長石35%の素地を作製した(調合-3)。鋳込み成形時の着肉性は良好になったが、素地の焼成呈色は調合-1と同程度の薄黄色であった。

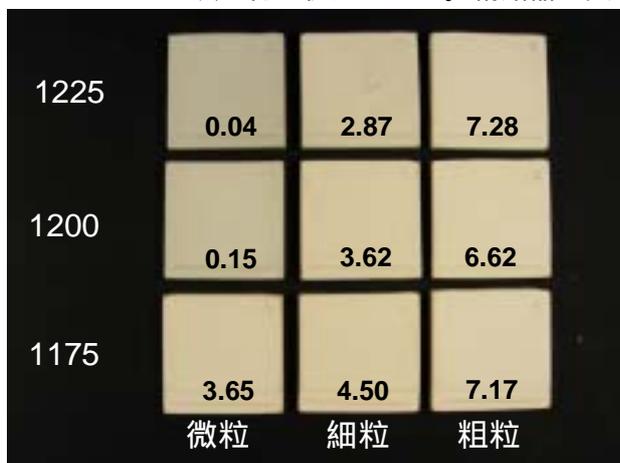


図2 焼成色の変化(調合-1)



図3 調合-4の施釉品と初期精炆器の比較

K.Kumanin は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.26%、 $\text{TiO}_2$  0.85% を含有している粘土にさらに酸化チタンと酸化鉄を添加して粘土の焼成色を調べ、準粘土では淡灰色のものが  $\text{TiO}_2$  1% の添加で灰黄色、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の両方を添加することで鮮黄色になることを報告している<sup>3)</sup>。また、鉄による呈色は、粘土には必ず存在する酸化チタンによって補足され強められるとの記載もある<sup>3)</sup>。そこで、原蛙目粘土 15%、豊田黄土 25%、韓国カオリン(P.C) 25% および大平長石 35% の素地にイルメナイト ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) を外割で 0.5% 添加した素地を作製し(調合-4)、焼成素地の呈色を調べた。その結果、吸水を若干残した素地の焼成色は黄茶色になり、初期精炆器の黄茶色に最も近い色調になった。この調整した素地土は、初期精炆器と同

様に微粒(平均粒径:  $4.2 \mu\text{m}$ )であり、1150 焼成でほぼ緻密化(吸水率: 0.2%)するという低温焼結性の特徴を有した。

図3に調合-4の素地に石灰-亜鉛釉を施した小皿と初期精炆器の碗(破損品)を示す。施釉品についても、両者いずれもほぼ同じ呈色を示しており、本研究において初期精炆器がもつ独特な黄茶色の素地色を再現することができた。

## 5. まとめ

初期精炆器がもつ黄茶色の独特な色調を再現するために、素地の調製試験を行い以下の知見を得た。

- 1) 黄色系の焼成素地を得るためには、吸水性を素地に残す必要がある
- 2) 豊田黄土の使用は素地の焼成色を黄色系にする。
- 3) 微量のイルメナイトの添加は、黄茶色の焼成色を得るために有効である。
- 4) 初期精炆器がもつ独特な黄茶色の素地色を再現することができた。

## 【参考文献】

- 1) 社団法人日本セラミックス協会編, セラミックス工学ハンドブック第2版〔応用編〕, 743, 技報堂
- 2) ガラス工学ハンドブック, 561, 朝倉書店
- 3) 素木洋一, セラミック製造プロセス, 113-114, 技報堂

# マイクロ波を用いた部分安定化ジルコニアの焼成

尾畑成造・茨木靖浩・立石賢司

## Sintering of Partially Stabilized Zirconia by Microwave Heating

Seizo OBATA, Yasuhiro IBARAKI and Kenji TATEISHI

マイクロ波焼成においては迅速焼成について効果があるものの低温焼成についてはあまり効果がなかった。マイクロ波を用いた焼成で焼成条件を検討した結果、部分安定化ジルコニアのみではあまり強度増加が見込めないが、ジルコニアにアルミナが均一に分散している場合、焼結させることにより強度向上が期待できると考えられる。

### 1. 緒言

アルミナ-ジルコニア系焼結体は強度向上を目的とした複合材料の一つであり、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。

一方、省エネルギーという観点からマイクロ波を用いた焼成手法が注目されている。特に 2.45 GHz のマイクロ波発振機は一般家庭用電子レンジにも用いられており、安価であり、工業用加熱機器への応用にも期待されている。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<sup>1)</sup>。また昨年度アルミナ-ジルコニア複合材料においてマイクロ波焼成した場合に迅速焼成という観点から期待できる焼成方法であることを報告した<sup>2)</sup>。

今回、イットリア添加による部分安定化ジルコニアとさらにアルミナを添加した部分安定化ジルコニアを用い、マイクロ波焼成の焼成条件がその焼結性にどのように影響を与えるかを検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 原料及び添加剤

原料は、 $Y_2O_3$  が 3 mol% 添加された部分安定化ジルコニア(東ソー(株)製、TZ-3YS、BET 比表面積  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粉体密度  $6.0 \text{ g/cm}^3$ )と、 $Y_2O_3$  が 3 mol%、アルミナが 20 mass%添加された部分安定化ジルコニア(東ソー(株)製、TZ-3Y20A、BET 比表面積  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粉体密度  $5.5 \text{ g/cm}^3$ )の 2 種類を使用し

た。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

ポリプロピレン容器に分散剤、水、種々の  $ZrO_2$  粉末を加え、 $ZrO_2$  ボールを使用し、24 時間ボールミリングしてスラリーを調製した。調製したスラリーから真空攪拌脱泡装置にて気泡を取り除いた後、石膏型を用いた鑄込み成形により  $50 \times 50 \times 6 \text{ mm}$  の成形体を得た。乾燥させた後、美濃窯業製マイクロ波焼成炉を使用して  $1300 \sim 1500$  で所定時間保持して焼成した。焼成の際に等温断熱壁として炭化ケイ素を使用した。焼成温度は放射温度計によりサンプルの温度を測定した。昇温速度は  $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件で行った。

#### 2-3 測定

各試料のかさ密度はアルキメデス法により求めた。相対密度は粉体の密度を用いて算出した。焼成体は平面研削及び切断を行い、 $3 \times 4 \times 40 \text{ mm}$  に加工した後、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)にて曲げ強さを測定した。それぞれの試料を研磨し、サーマルエッチング処理した後、走査型電子顕微鏡(SEM: 日立製作所製 S-2400)にて微細構造観察を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 焼成温度の影響

焼成温度の影響を検討するため所定温度で保持時間 10min. として各試料をマイクロ波焼成した。図 1 に種々、温度で焼成した試料の相対密度を示す。

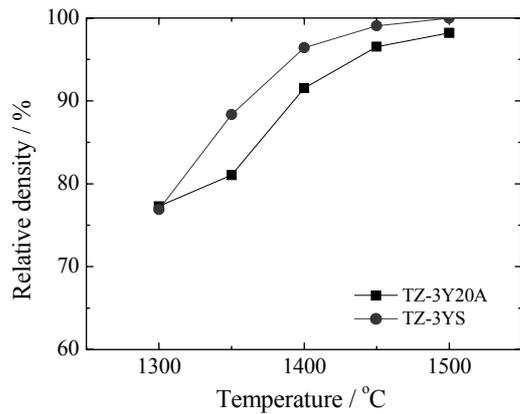


図1 種々温度でマイクロ波焼成した試料の相対密度の変化

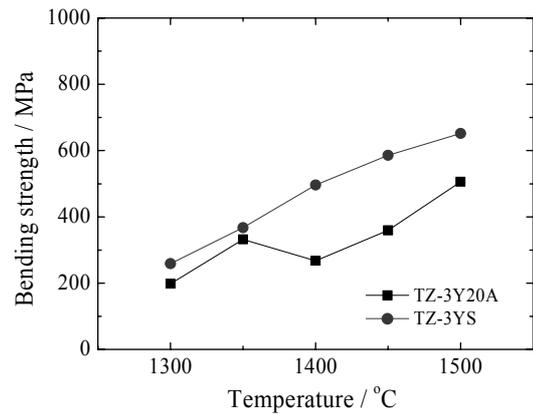


図2 種々温度でマイクロ波焼成した試料の曲げ強度の変化

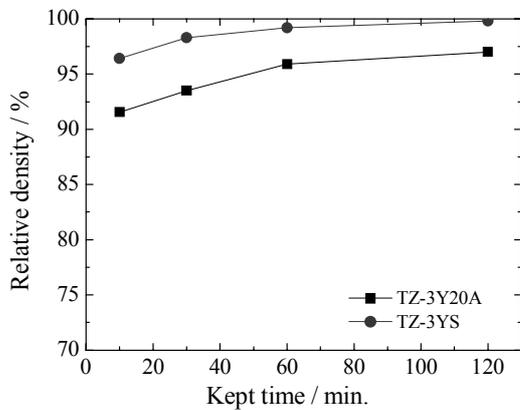


図3 1400 でマイクロ波焼成した試料の相対密度に対する保持時間の影響

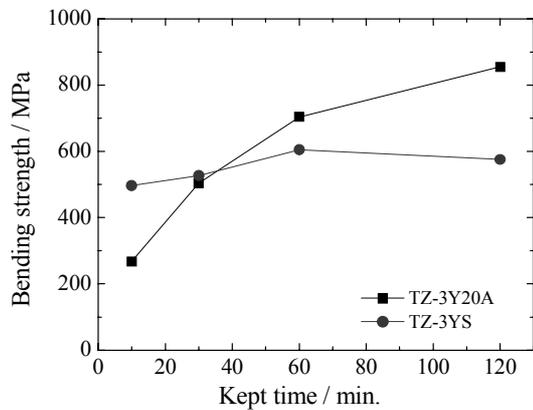


図4 1400 でマイクロ波焼成した試料の曲げ強度に対する保持時間の影響

TZ-3YS では焼成温度 1450 まで焼成温度を上昇させるに従って徐々に相対密度が高くなり、1450 以上で相対密度 99%を示した。一方 TZ-3Y20A については 1500 まで焼成温度を上昇させても相対密度は 98%であり、十分に緻密化していない。昨年の結果からアルミナの添加量が多い試料ほど相対密度が低かったことから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。図 2 に種々、温度で焼成した試料の曲げ強度変化を示す。TZ-3YS 及び TZ-3Y20A とともに焼成温度を上昇させるに従って曲げ強度が高くなる。また TZ-3YS の曲げ強度はどの焼成温度においてもアルミナが添加されている TZ-3Y20A よりも高い値を示している。この結果は相対密度にも反映されており、相対密度が高くなり焼結が進むにつれて曲げ強度が大きくなることがわかる。昨年の結果ではマイクロ波焼成により焼結(相対密度が 99%以上)温度が約 50 低い 1350~1400

であった。しかし今回の結果では約 1450 であり、通常焼成した結果と変わっていない。これについてはさらに今後検討していく必要がある。

### 3 - 2 保持時間の影響

次に保持時間を変化させてその焼結特性を検討した。図 3 に 1400 で保持時間を 10~120min.と変化させてマイクロ波焼成した試料の相対密度を示す。TZ-3YS では保持時間が長くなるにつれて相対密度が緩やかに増大し、30~60min.で 99%以上となった。一方 TZ-3Y20A では 120min.保持しても相対密度は 97%であり、十分に焼結しているとはいえない。ジルコニアはアルミナに比べて誘電率が高く、マイクロ波を照射した際に加熱しやすい。このため保持時間を長くするとジルコニアは焼結がより進むと考えられる。またアルミナが添加されていることで焼結が抑制されていると考えられる。図 4 に 1400 でマイクロ波焼成した試料の曲げ強度に対する保持時間の影響を示す。

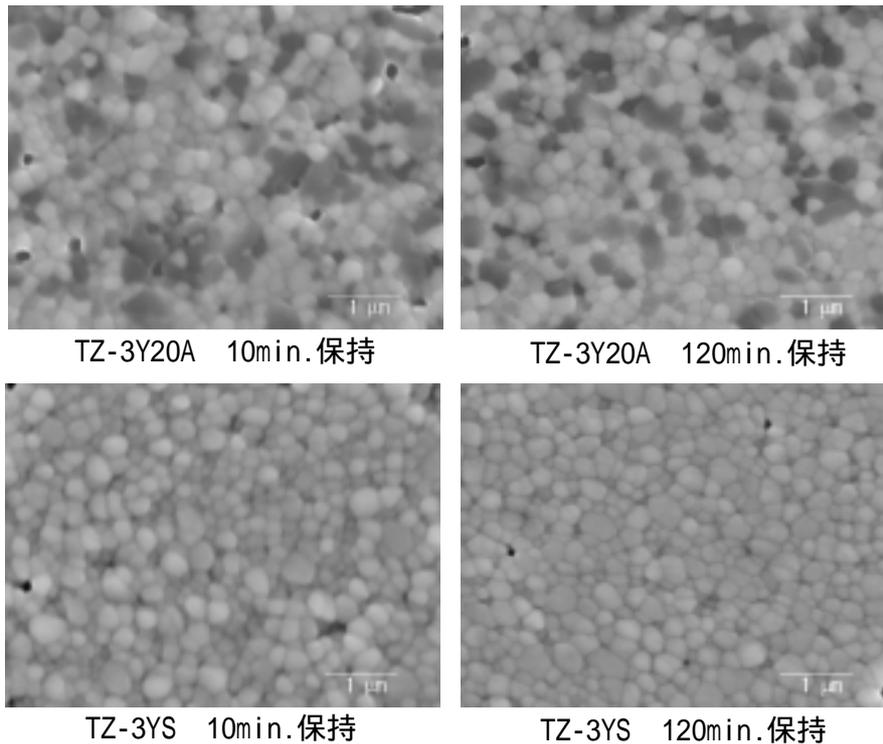


図5 1400 でマイクロ波焼成した試料の微細構造に与える保持時間の影響

TZ-3YS の曲げ強度は保持時間が長くなってもほとんど増加していない。これに対してアルミナを添加した TZ-3Y20A の曲げ強度は保持時間が長くなるに従って徐々に増大し、120min.保持においては 850 MPa という高い値を示した。この結果を検討するためにさらに SEM により微細構造観察を行った。図 5 に 1400 で 10min.及び 120min.保持して焼成した試料の微細構造を示す。SEM 写真より TZ-3YS 及び TZ-3Y20A とともに保持時間に関係なくジルコニア、アルミナの粒径は約 0.4 μm とほとんど同じであった。このことから、TZ-3YS では保持時間を長くしてもほとんど粒成長しておらず、強度増大にほとんど影響していないと考えられる。一方 TZ-3Y20A は微細構造にほとんど変化がないにもかかわらず、強度が増加している。これはアルミナ-ジルコニア複合材料で報告されるアルミナのピンニング効果によるものと考えられる。マイクロ波焼成した試料の破壊挙動は粒界に沿って亀裂が進展する粒界破壊が起こると報告されている。ジルコニアの粒界にアルミナが存在することで、亀裂進展を抑制し曲げ強度が増大すると考えられることから、さらにマイクロ波加熱により誘電率の高いジルコニア粒子を均一に粒成長させることでさらなる強度向上が期待できると考えら

れる。

#### 4.まとめ

マイクロ波焼成においては迅速焼成について効果があるものの低温焼成についてはあまり効果がないと考えられる。またマイクロ波焼成では、部分安定化ジルコニアのみにおいてはあまり強度増加が見込めないがジルコニアにアルミナが均一に分散している場合、焼結させることにより強度向上が期待できる。

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) M. Mizuno, S. Obata, S. Takayama, S. Ito, N. Kato, T. Hirai and M. Sato, J. Euro. Ceram. Soc., 24, 387-391 (2004).
- 2) 尾畑成造, 岩田芳幸, 茨木靖浩, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, 24-27 (2005).

# 都市エリア産学官連携促進事業の概要

## - 陶磁器の次世代製造技術開発 -

服部清・澤口正治・平井敏夫

都市エリア産学官連携促進事業（以下「都市エリア事業」という。）は、地域における科学技術振興の推進を目的とした文部科学省のビッグプロジェクトの一つである。岐阜県では、財団法人岐阜県研究開発財団を中核機関に指定し、名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターや県セラミックス研究所等の技術シーズを活用する事業計画をとりまとめ、東濃西部エリアにおける「陶磁器の次世代製造技術開発」を文部科学省に提案したところ採択され、平成17年度から3ヶ年の計画で事業を始めた。

本稿は研究報告ではなく都市エリア事業の概要を説明するが、地域企業自らが本事業に参画され、産学官連携の下、地域産業振興につながることを期待している。

### 1. 事業の目的

文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業の目的・趣旨は、「地域の個性発揮を重視し、大学等の「知恵」を活用して新技術シーズを生み出し、新規事業等の創出、研究開発型の地域産業の育成等を図るとともに、自律的かつ継続的な産学官連携基盤の構築を目指す。」ものである。

### 2. 事業の種類、事業メニュー

都市エリア事業の種類は、次の2種類がある。  
連携基盤整備型

産学官連携基盤の整備を目標とし、研究交流事業を中心に展開

一般型

産学官連携実績のある地域において、分野特化を前提に新技術シーズの創出を図るため、共同研究を中心とした事業を展開

本エリアは一般型で提案し、採択された。事業規模は年間1億円、3ヶ年である。なお、一般型の終了地域のうち、特に優れた成果を上げ、かつ、今後の発展が見込まれる地域においては、年間2億円程度で3ヶ年の発展型が用意されている。本エリアにおいても、17年度からの3ヶ年で優れた成果を上げ発展型に展開していくことが求められる。

都市エリア事業のメニューには、研究交流事業と共同研究事業の2つがあり、これを組み合わせることで事業を進めていくことになる。研究交流事業は、研究会の開催や人材育成、科学技術コーディネーターを雇用してのシーズとニーズのマッチング、事業全体の進捗管理など、研究開発を除く幅広い取り組みにより事業化を推進する。一方、共同研究事業は産学官による共同研究を実施し、研究実施機関の成果について試作化や特許に代表される権利化を図っていく。

コーディネーターを雇用してのシーズとニーズのマッチング、事業全体の進捗管理など、研究開発を除く幅広い取り組みにより事業化を推進する。一方、共同研究事業は産学官による共同研究を実施し、研究実施機関の成果について試作化や特許に代表される権利化を図っていく。

### 3. 本エリアの事業推進体制

本エリアの具体的な事業推進体制を図1に示す。中核機関である財団法人岐阜県研究開発財団は、文部科学省の補助を受け、実際に研究を実施する大学や公設試と委託研究契約を締結する。大学等は、中核機関が雇用した科学技術コーディネーターとの連携の下、企業との共同研究等を推進し、大学とが持つ技術シーズを事業につなげていく。現在は、図1に示す大学や公設試がエリア内を中心とした企業と出口を見据えた研究を進めている。

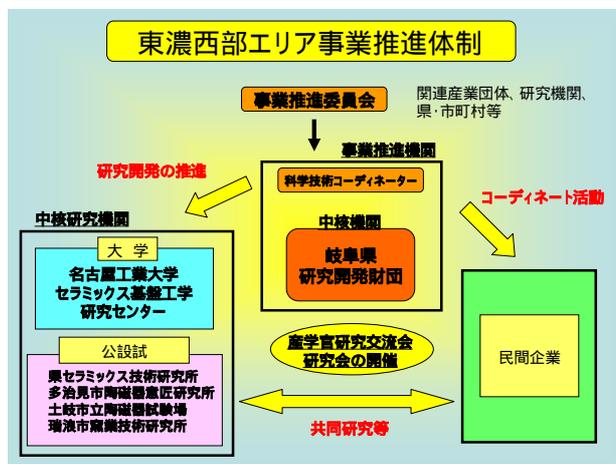


図1 東濃西部エリア事業推進体制

## 陶磁器の次世代製造技術構想

種々セラミックスの**多孔化技術**、**セラミックスのナノ顔料粒子合成技術**、**陶磁器製造技術**を融合した**陶磁器の次世代製造技術**を確立し、インクジェット方式による4色フルカラー直接印刷、不燃軽量電磁波吸収体など従来の陶磁器産業の高度化を図り、また、電子材料分野など新たなセラミックス関連の新産業を創成する。

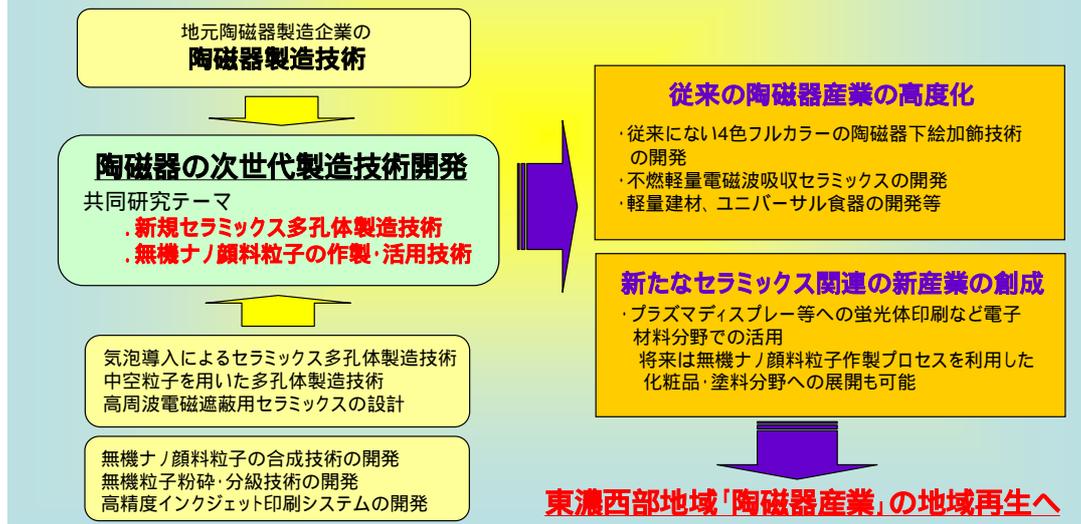


図2 共同研究事業の概要

### 4. セラミックス研究所の取り組み

共同研究事業で実施するテーマとその概要を図2に示す。共同研究事業は、名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターが中心となって進める新規セラミックス多孔体製造技術と、当研究所が中心となって進める無機ナノ顔料粒子の作製・活用技術の2テーマをそれぞれ連携を取りながら進めている。

無機ナノ顔料粒子の作製・活用技術については、当研究所が従来から無機顔料インクを用いた陶磁器製品へのインクジェット印刷技術をシーズにして、高精細でインクジェットノズルから安定的に吐出できるナノ顔料の合成、電子材料に多用されるガラス等の粉砕・分級技術、そして、インクジェット印刷システムの構築を目指している。なお、ナノ顔料の合成は、将来的に陶磁器の加飾以外にも展開していくことを視野に入れている。

### 5. 今後の展開

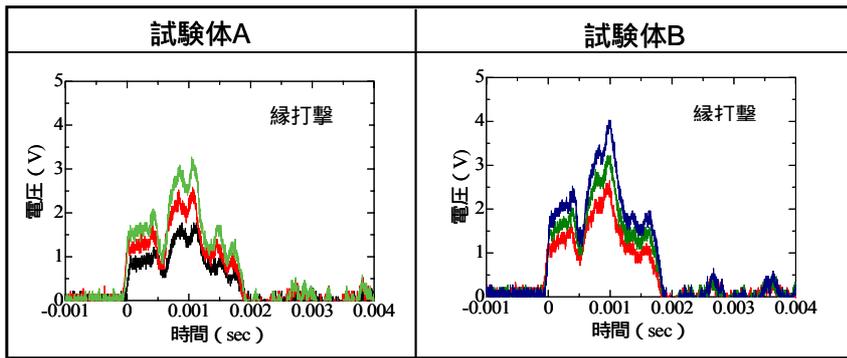
都市エリア事業の目的は、新技術シーズにより新規事業等の創出、研究開発型の地域産業の育成

等を図るとともに、自律的かつ継続的な産学官連携基盤の構築を目指すものである。この目的の持つ意味合いを考えると、研究開発の成果でもって事業化を図っていくことに加えて、このような成果が継続的に生み出される連携基盤の構築が重要である。

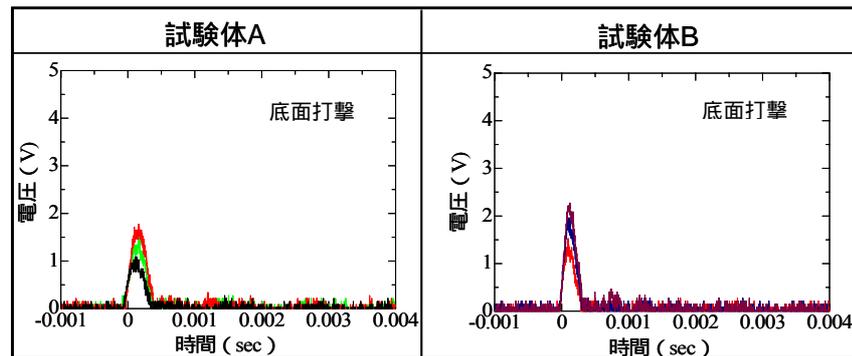
本都市エリア事業で即効的な成果を出せるよう当研究所では鋭意、研究開発を進めているところであるが、成果が成果を生み出す連鎖的な好循環システムを確固たる形にするためには、産業界の本事業への参画が必要不可欠である。この東濃西部エリアが将来に向け陶磁器やセラミックス産業のメッカとして、また、更なる飛躍を遂げるために本事業に興味を持たれ、参画されることを期待して本稿を閉じたい。

### 【参考文献】

本稿は、文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業に関する資料及び財団法人岐阜県研究開発財団が作成した資料を参考に記述した。

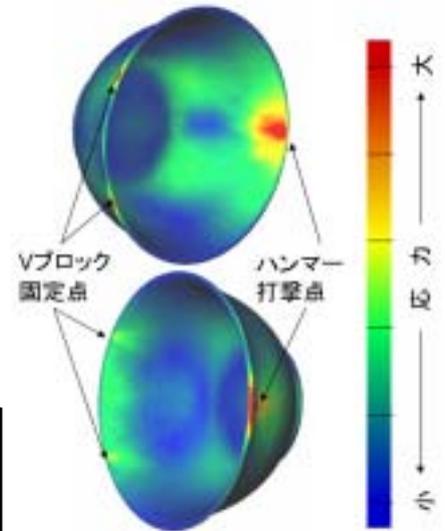


— 0.045J — 0.092J — 0.154J — 0.229J 位置エネルギー

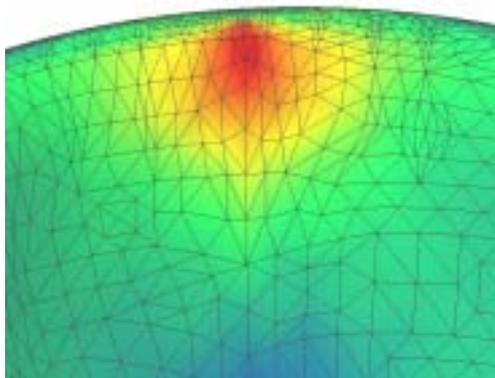


— 0.020J — 0.035J — 0.054J — 0.104J — 0.135J 位置エネルギー

P25 図3 衝撃直後のひずみ波形



P21 図2 シミュレーションでの  
応力解析の例



P22 図4 要素分割(メッシュ)の例



P35 図5 [自然]敷き皿(盤)

1225	0.04	2.87	7.28
1200	0.15	3.62	6.62
1175	3.65	4.50	7.17
	微粒	細粒	粗粒

P45 図2 焼成色の变化(調合-1)



P46 図3 調合-4の施釉品と初期精火器の比較