

目 次

1 . 酸化セリウム添加による陶磁器素地の軽量化	・ ・ ・ ・	1
2 . 廃食器粉碎物を用いたエコ食器の製造技術開発	・ ・ ・ ・	5
3 . 砥粒 - 金属粒子の複合化試験	・ ・ ・ ・	8
4 . Al_2TiO_5 焼成体特性に及ぼす Y_2O_3 添加の影響	・ ・ ・ ・	12
5 . 使い勝手の良い陶磁器製品の開発 (第2報)	・ ・ ・ ・	15
6 . 通電加熱法を用いて作製した $ZnO : Al$ 薄膜の特性	・ ・ ・ ・	19
7 . シリカ系多孔質セラミックスの開発	・ ・ ・ ・	24
8 . 高効率・省エネルギーを目的としたマイクロ波加熱用発熱壁の開発	・ ・ ・ ・	27
9 . 多品種少量生産に適した加飾技術の実用化研究 - インクジェット印刷システムの実用化研究 -	・ ・ ・ ・	30
10 . 陶磁器筆絵付けロボットの開発 (第5報)	・ ・ ・ ・	33
11 . 虹彩釉の高度化と製品化研究 (第4報) - 虹彩釉を活用した、インテリア小物の提案 -	・ ・ ・ ・	38
12 . 21世紀東濃ブランド商品の開発 (第3報) - 水槽の製品試作 -	・ ・ ・ ・	41
13 . 絵具の活用技術に関する研究 - 強化磁器の強度に及ぼす下絵付の影響 -	・ ・ ・ ・	43
カラー写真	・ ・ ・ ・	45

酸化セリウム添加による陶磁器素地の軽量化

尾畑 成造・岩田芳幸・柘植英明・横山 久範

Lightweight of Porcelain Body by Addition of CeO₂

Seizo OBATA, Yoshiyuki IWATA, Hideaki TSUGE and Hisanori YOKOYAMA

市販磁器素地に酸化セリウムを添加したところ 1250 以上で軽量化効果が認められた。また、微粒のセリアを使用することによって、より少ない添加量にて軽量化が可能であった。発泡により軽量化した素地の曲げ強さは見かけ気孔率が增大しない範囲でほとんど軽減しなかった。酸化セリウムを添加した素地を還元焼成したところ、軽量化効果は増大した。

1. 緒言

これまで、陶磁器素地の軽量化や熱伝導の抑制といった観点から、気孔付与材を添加することによって多孔質化することが検討されてきた。この気孔付与材にはさまざまなものが検討されており、デンプン¹⁾など有機物の焼成とともに消失するもの、リン酸アルミニウム²⁾やリン酸カルシウム³⁾などの素地と反応することで発泡するもの、炭化ケイ素⁴⁾といった素地との反応や酸化反応によりガスを発生させるもの、シラスバルーン⁵⁾やフライアッシュバルーン⁶⁾などの中空粒子を添加することで気孔を導入するものなどが考案されてきた。また新たな陶磁器素地の多孔化について酸化セリウムを添加した軽量化が検討された⁷⁾。

酸化セリウムは自動車の三元触媒に用いられる材料であり、高温時に酸素吸蔵・放出特性を有している⁸⁾。そこで小林ら⁷⁾はアルミナ添加磁器素地中に酸化セリウムを添加することによって酸素を放出させ、このガスを素地中に保持させることで多孔化することを見いだした。しかしこの系ではガスを固定化するのに有効なガラス相が少ないことや酸化セリウムの分散などについて検討がなされていない。そこで本研究では一般の磁器素地中に異なる粒径の酸化セリウムを添加することによって磁器素地の多孔化に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2-1 使用原料及び試料調製

原料には市販磁器坏土を使用した。この坏土の

鉱物組成は石英、正長石、カオリナイト、セリサイトである。また酸化セリウムについてはシーアイ化成製の微粒酸化セリウム(平均粒径:0.03 μm)と日本イットリウム工業製の粗粒酸化セリウム(平均粒径:1 μm)の2種類を使用した。

磁器坏土の分散剤として水ガラス3号を、酸化セリウムの分散剤として中京油脂製セルナD305を使用した。水ガラスを乾燥後の磁器坏土に対して約0.6 wt%添加し、24時間ボールミリングして固体濃度が74 wt%の磁器素地泥漿を作製した。一方D-305は微粒酸化セリウムに対して分散剤を5 wt%、粗粒酸化セリウムに対して0.8 wt%添加し、50時間ボールミリングして固体濃度が10 wt%の酸化セリウム泥漿を作製した。このときのボールは2 mmのジルコニア製ボールを使用した。

得られた磁器素地泥漿に酸化セリウム泥漿を添加して所定の酸化セリウムを添加した磁器素地泥漿を調製した。なお酸化セリウムは素地の重量に対して添加した。このとき24時間ボールミリングした磁器素地泥漿を乾燥させて得た粉体を使用して泥漿濃度を再調整した。

調製した泥漿を石膏型を用いて鑄込み成形し、5 × 10 × 70 mmの矩形棒を作製した。酸化焼成は電気炉を使用し、100 ℎで昇温、所定の温度で1時間保持した後、放冷の条件で行った。還元焼成については炉内を真空脱気した後、窒素ガスと酸素を使用し酸素濃度20%として800 加熱した後、一酸化炭素を用いてCO濃度3%の雰囲気として酸化焼成と同様に100 ℎで昇温、1300 で1時間保持して焼成した。

2 - 2 測 定

かさ密度及び見かけ気孔率は、試料を減圧下で水に30分浸漬した後、アルキメデス法により測定し、飽水重量を測定して算出した。

また気孔分布状態及び気孔径については試料を切断、研磨したものを実体顕微鏡及び日本電子製の電子顕微鏡JEM-7001GCにより観察した。試料の鉱物組成についてはブルカー-AXS製のMXP18を使用して評価した。曲げ強さについてはオリエンティック製UCT-5Tにより3点曲げ試験で5点の平均値にて評価した。

3 . 結果及び考察

3 - 1 酸化セリウムの粒径による影響

今回使用した素地は 1200 以上で見かけ気孔率が 0.1%以下となったことから、1200 以上で所定量酸化セリウムを添加して素地の軽量化について検討した。図 1 に異なる 2 種類の酸化セリウムを種々量添加した素地のかさ密度と見かけ気孔率の変化を示す。図中の点線は素地に対して酸化セリウムを添加することによって増大するかさ密度の変化(計算値)を示す。1200 で焼成した素地については酸化セリウムの粒径に依存せず、ほぼこの点線にそって密度が増加していることから酸化セリウム添加による軽量化効果はほとんど見られない。1250 で焼成した素地では粗粒酸化セリウムでは 0.5 wt%まで添加してもほとんど軽量化効果は見られなかったが、微粒酸化セリウムを添加した素地については 0.5%添加することでかさ密度は点線よりもわずかに低下した。このとき見かけ気孔率はほとんど変化がなかったことからガスの固定化によるかさ密度低下が起きていることがわかる。さらに 1300 で焼成した結果、粗粒および微粒ともに酸化セリウムの添加量が増加するに伴ってかさ密度は低下した。この傾向は 0.5 wt%までは微粒酸化セリウムが顕著に現れている。ともに見かけ気孔率は 0.1%以下であることから微粒酸化セリウムを添加することによって、発生するガスが素地中に固定化ができていくことがわかる。一方 0.7 wt%添加した素地を比較した場合、粗粒酸化セリウムを添加した素地のかさ密度が約 2.0 g/cm^3 まで低下しているのに対して微粒酸化セリウムを添加した素地では 2.2 g/cm^3 であり、粗粒酸化セリウムの方が軽量となった。しかし、粗粒酸化セリウムを添加した素地の見かけ気孔率が約

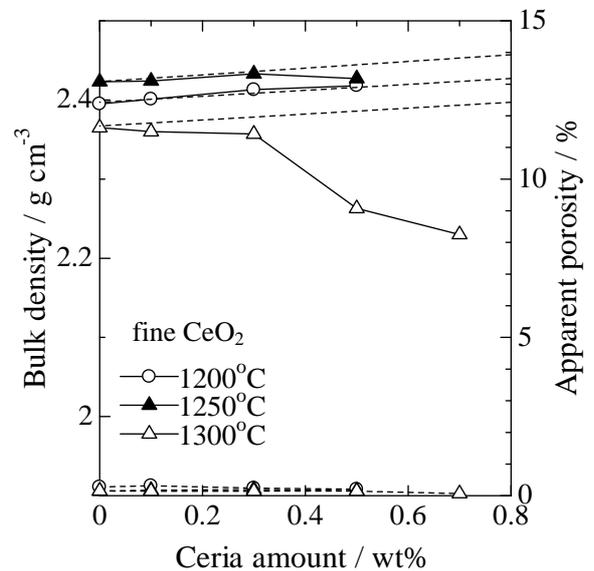
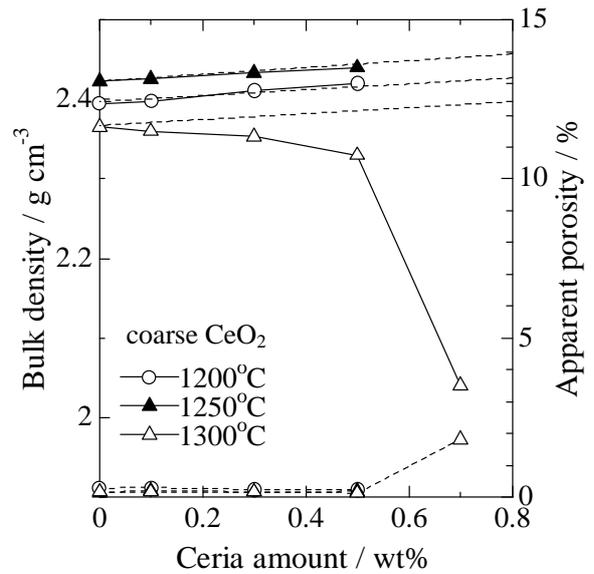


図 1 異なる粒径の酸化セリウムの添加量とかさ密度及び見かけ気孔率の関係 (酸化焼

1.5%であり、開気孔が増大しており、粗粒酸化セリウムでは発泡による軽量化を制御することが難しいことがわかった。図 2 に異なる 2 種類の酸化セリウムを添加量と素地の曲げ強さの関係を示す。焼成温度を高くするに従って曲げ強さはやや低下するものの、どの焼成温度においても見かけ気孔率が 0.1%以下である素地では酸化セリウムの添加量に関係なくほぼ一定の曲げ強さを示している。特に軽量化が見られた 1300 焼成した素地についてはかさ密度が 2.2 g/cm^3 まで低下しても無添加の素地と同等の 70 MPa を示した。これに対して見かけ気孔率が 1.5%の素地では 50 MPa と著しく低下した。このことから強度を保持しながらか

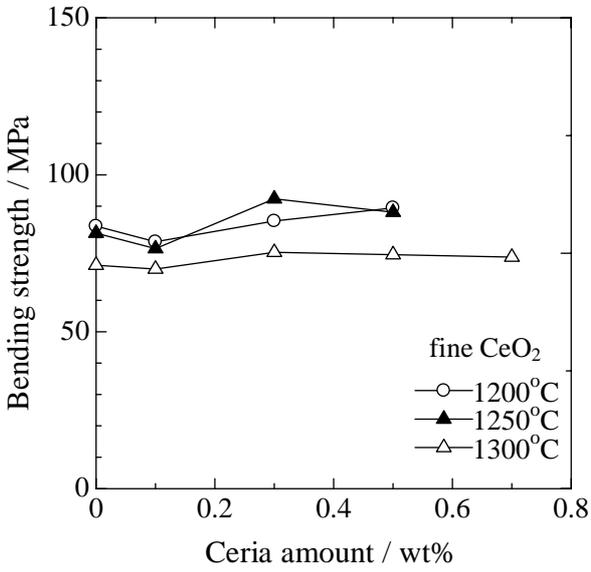
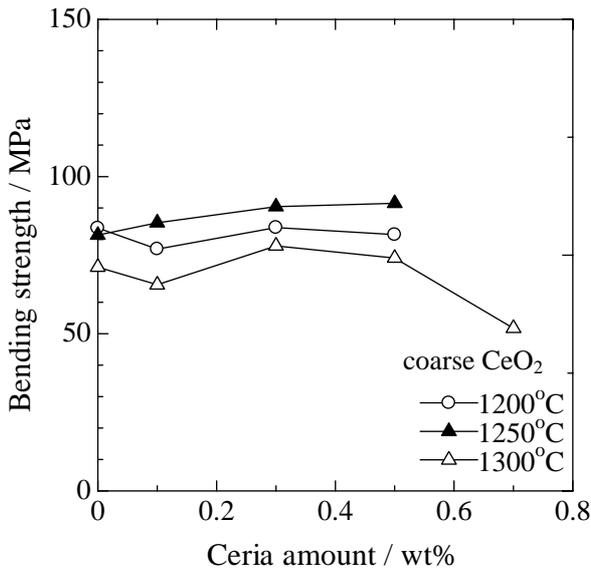


図 2 異なる粒径の酸化セリウムの添加量と曲げ強さの関係 (酸化焼成)

かさ密度を低下させて軽量化するには見かけ気孔率の増加を抑制しながらガスを固定化させることが重要であり、より微粒の酸化セリウムの添加が有効であると考えられる。

3 - 2 焼成雰囲気による影響

図 3 に異なる 2 種類の酸化セリウムを種々量添加し 1300 で還元焼成した素地のかさ密度と見かけ気孔率の変化を示す。粗粒酸化セリウムについては添加量を増加してもほとんどかさ密度が低下しないのに対して微粒酸化セリウムを使用した素地では 0.5 wt% 添加することによってかさ密度

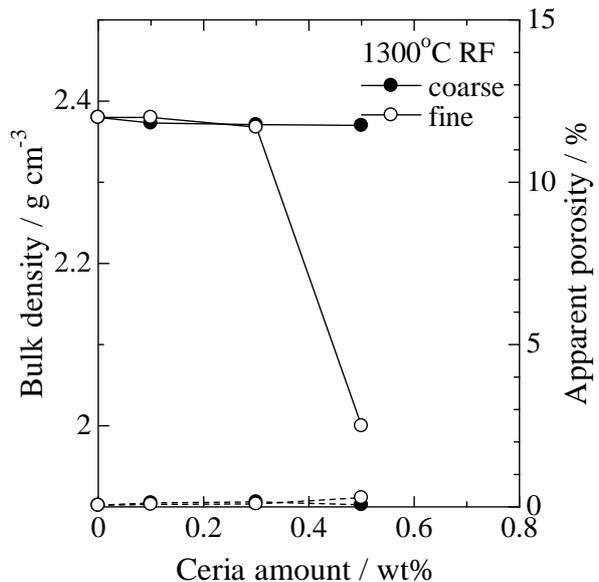


図 3 異なる粒径の酸化セリウムを種々量添加し還元焼成した素地のかさ密度と見かけ気孔率の変化

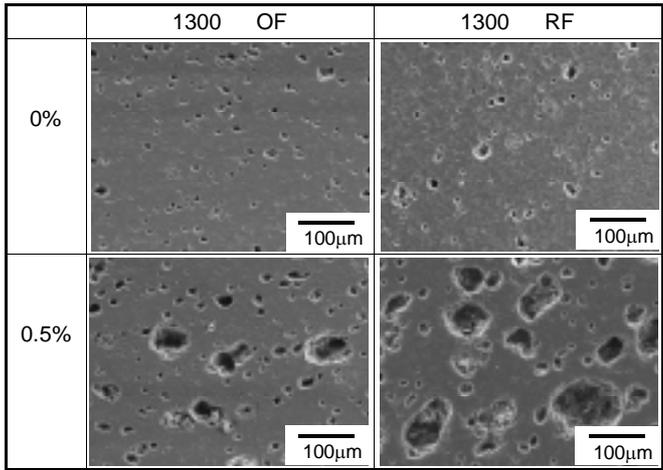


図 4 微粒酸化セリウムを添加し酸化焼成および還元焼成した素地の微細構造写真

2.0 g/cm³ まで減少した。この値は酸化焼成よりも低くなった。一方、見かけ密度は 0.5 wt% までの各組成で 0.1% 以下を示しており、ほとんど閉気孔である。このことから酸化セリウムによる軽量化は焼成雰囲気により促進すると思われる。図 4 に酸化セリウム無添加と微粒酸化セリウムを 0.5 wt% 添加した素地をそれぞれの雰囲気にて 1300 で焼成して得た試料の微細構造写真を示す。酸化焼成および還元焼成した酸化セリウム無添加の素地において 10 ~ 20 µm の気孔がほぼ均一に存在し

ている。これに対して酸化セリウムを添加した素地では 10~20 μm の気孔とともに 70~100 μm の大きな気孔が見られる。この気孔は酸化セリウムの添加量の増加に従ってその数、体積が増加していたことから酸化セリウムから放出されたガスにより形成された気孔であると考えられる。酸化焼成と還元焼成を比較した場合、還元焼成した素地の方がより大きな気孔が多数あることから、より多くのガスが素地中に固定化されたものと考えられる。しかしながら曲げ強さは 50 MPa と低下したことからガスの固定化による気孔の増加とともに気孔径の制御も検討していく必要がある。

今回一酸化炭素濃度 3%のみの条件で行っていることから、焼成雰囲気による酸化セリウムからのガス放出を検討できなかった。さらに焼成雰囲気を制御して酸化セリウムからのガス放出による効果と固定化について検討する必要がある。

4.まとめ

市販磁器素地に酸化セリウムを添加したところ 1250 以上で発泡、軽量化効果が認められた。また、微粒のセリアを使用することによって、より少ない添加量にて軽量が可能であった。粗粒酸化セリウムを使用した場合、0.7wt%以上で急激に軽量化するもの見かけ気孔率が増加し開気孔が多く見られるようになった。発泡により軽量化した

素地の曲げ強さは見かけ気孔率が增大しない範囲でほとんど軽減しなかったが、見かけ気孔率が增大すると曲げ強さは減少した。酸化セリウムを添加した素地を還元焼成したところ、ガス発生による軽量化が促進した。

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都市エリア産学官連携促進事業(発展型)に関わる委託契約に基づく研究開発業務の一部として行ったものである。

【参考文献】

- 1) 小林雄一, 加藤悦朗, J. Ceram. Soc. Japan, 106, p938-941 (1998).
- 2) 吉田秀治, セラミックス, 44, p49-53 (2009).
- 3) 伊藤正剛他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p27-29 (2008)
- 4) 横山久範他, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, p19-22 (1998).
- 5) 恵原 要他, 鹿児島県工業技術センター研究報告, 14, p13-15 (2000).
- 6) 川澄一司, セラミックス, 44, p54-57 (2009).
- 7) 小林雄一他, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 9, p83-88 (2007).
- 8) 須田明彦他, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 33, p3-12 (1998).

廃食器粉砕物を用いたエコ食器の製造技術開発

加藤 弘二・長谷川 善一・田口 稔*

Development of the ecology tableware using recycled ceramic material

Koji KATO, Yoshikazu HASEGAWA and Minoru TAGUCHI*

廃食器粉砕物を 20%配合した陶磁器食器が生産されているが、より環境負荷低減効果を向上させたエコ商品を開発するため、廃食器粉砕物を高配合した素地の検討を行った。その結果、廃食器粉砕物 50%以上の配合を検討し、同 70%、枝下木節粘土 15%、ニュージーランドカオリン 15%の配合を行い、焼成温度 1150℃にて、吸水率 0%、曲げ強度 115MPa の素地を作製することができた。

1. 緒言

近年の地球環境保全に対する意識の高まりに伴い、産業活動を維持・発展させるためには、CO₂排出量の削減等の環境課題解決に向けた取り組みが陶磁器業界としても重要である。この点、グリーンライフ 21・プロジェクト¹⁾への参画企業等は、従来の陶磁器食器としての品質と生産工程における CO₂ 排出量がほぼ同等の廃食器粉砕物 20%調合を特徴とする「再生食器」を製造・販売活動を行っており、当地域はエコ食器生産の先駆的地域である。しかしながら、グリーン購入市場等で競合する他素材のエコ製品に対抗するためには、さらに環境負荷低減を実現させた高品質な製品が必要である。環境負荷低減には、廃食器粉砕物の高配合化と低温焼成が有効であるが、その技術的な課題は多い。

そこで、本研究では、廃食器の主要構成相がガラスであることに着目し、そのガラスを通常の陶磁器原料の長石の代替原料として位置付け、従来の陶磁器の生産で使われる粘土・長石・珪石の 3 成分系から、廃食器粉砕物・粘土の単純な 2 成分系とするエコ食器の材料設計を行った。また、廃食器粉砕物の高配合化に伴って生じる可塑性不足(粘土分の減少)を補うため、可塑性の強い粘土の調合によるエコ食器素地の試作検討を行った。

2. 実験方法

表 1 に使用した原料の化学組成を示す。また、

図 1 に使用した原料の X 線回折図形を示す。廃食器粉砕物はボールミルにて湿式粉砕して得た平均粒径 6 μm の原料を使用した。その粘土については、あらかじめ水簸粉砕された粉末を使用した。なお、平均粒径は、いずれも約 3 μm であった。

配合組成は、廃食器粉砕物 50~70%、粘土 30~50%となるように調合した。ただし、粘土だけの調合では鑄込泥漿の粘性が高いため、ニュージーランドカオリン(以下「NZ」とする)及びジョージアカオリン(以下「GO」とする)を加えた。調合表を表 2 に示す。これらの調合を粉末に対し重量比 30%の水及び同条件で 0.3%の割合で分散剤(SN ディスパーサント 5040:サンノブコ製)とともにポットミルで 2 時間混合し、得られた泥漿を鑄込み成形によって角棒 5mm×10mm×70mm の成形体を作製した。これらは電気炉を用いて、酸化雰囲気にて 100℃/h で昇温し所定温度で 1 時間保持する条件で焼成した。

得られた焼成体の吸水率、かさ密度及び見掛気孔率は真空脱泡装置を用い、アルキメデス法にて測定した。曲げ強度は上記の試料を用いて、3 点曲げ試験により測定した。

3. 結果及び考察

図 2 及び図 3 に、廃食器粉砕物・枝下木節粘土・NZ カオリン系における吸水率及び曲げ強度を示す。どの調合においても、1250℃焼成でほぼ吸水率が 0%となり、磁器化していた。さらに 1150℃焼成では、廃食器粉砕物 70%-枝下木節粘土 15%-NZ カオリン 15%において、吸水率がほぼ 0%となった。

* 県立多治見工業高等学校

表1 使用原料の化学組成

	(mass%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg.Loss
廃食器粉砕物	71.2	29.9	0.77	0.25	0.95	0.41	3.51	1.12	0.42
	(mass%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg.Loss
原蛙目粘土	51.6	32.1	1.47	0.76	0.22	0.27	1.58	0.07	11.00
枝下木節粘土	47.5	32.7	1.97	1.19	0.23	0.29	0.72	1.34	13.66

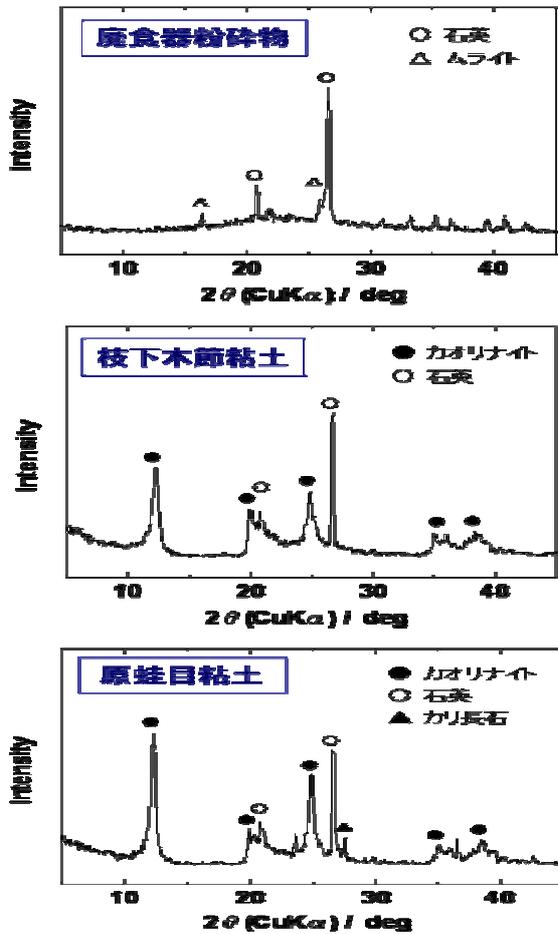


図1 使用した原料のX線回折図形

表2 調合表

	廃食器粉砕物	枝下木節粘土	原蛙目粘土	NZ カオリン	GO カオリン
調合1	50-70	15-50	/	15-25	/
調合2	70	15	/	/	15
調合3	70	/	15	/	15

* 表中の数値は重量%

NZ カオリンの有無による吸水率、曲げ強度を比較すると、NZ カオリンを含まない調合では、1150 焼成において吸水率が4%を超えているが、NZ カオリンを含む調合では、2%前後となっている。これは、分散剤量を一定にしたため、NZ カオリンを含む素地における鑄込み泥漿が良好な流動性を持ったためである。さらに廃食器粉砕物の配合量が多くなるに従い吸水率が小さくなる。これは、廃食器粉砕物がガラス分を多く含んでおり²⁾、これが焼結温度を低下させるためである。図3の曲げ強度の結果から、いずれの配合組成においても NZ カオリンを使用した素地の方が使用しない素地に比べて曲げ強度が高くなることがわかった。

図4,5及び図6に粘土 カオリンの組み合わせにおける素地の焼成温度に対する吸水率、かさ密度及び曲げ強度の変化を示す。エコ食器の製造コストを抑えるため、NZ カオリンより安価なGO カオリンの調合を検討した。

GO カオリンの使用により 1150 焼成時の吸水率は約2%、かさ密度は2.28g/cm³、曲げ強度は95MPa

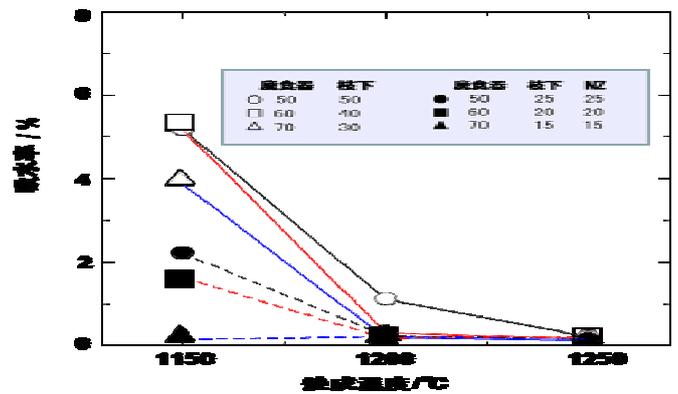


図2 廃食器粉砕物 枝下木節粘土 NZ カオリン系における吸水率

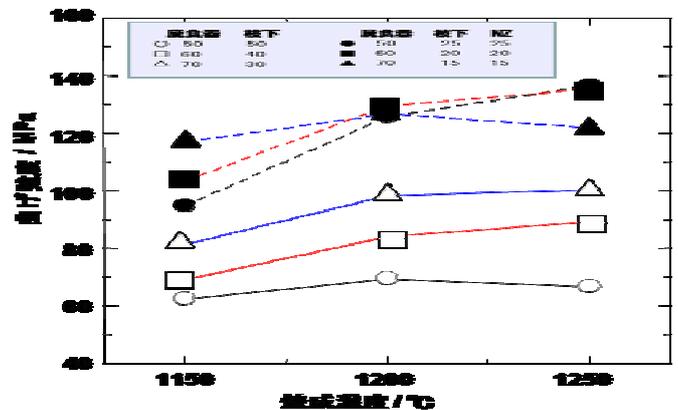


図3 廃食器粉砕物 枝下木節粘土 NZ カオリン系における曲げ強度

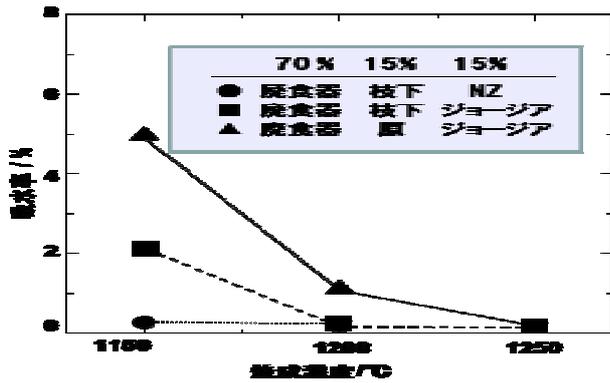


図4 粘土 カオリンの組み合わせにおける吸水率

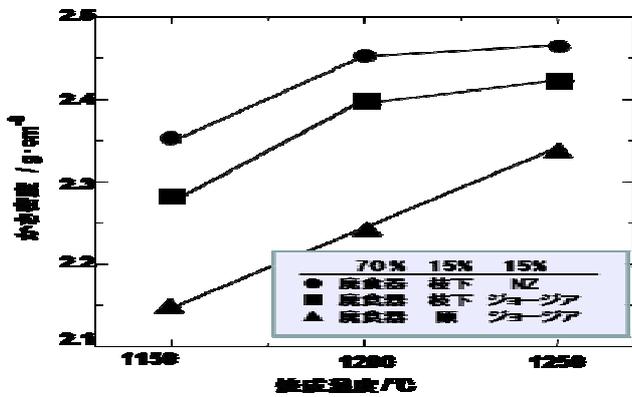


図5 粘土 カオリンの組み合わせにおけるかさ密度

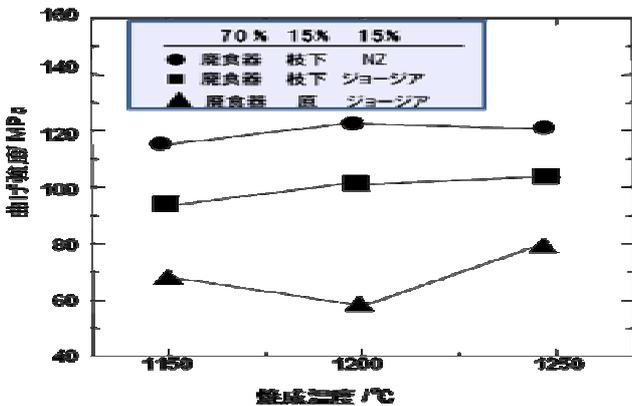


図6 粘土 カオリンの組み合わせにおける曲げ強度

となり、NZ カオリンを使用した素地に比べて焼結性及び曲げ特性が低下した。さらに原蛙目粘土の使用により、かさ密度は、枝下木節粘土-NZ カオ

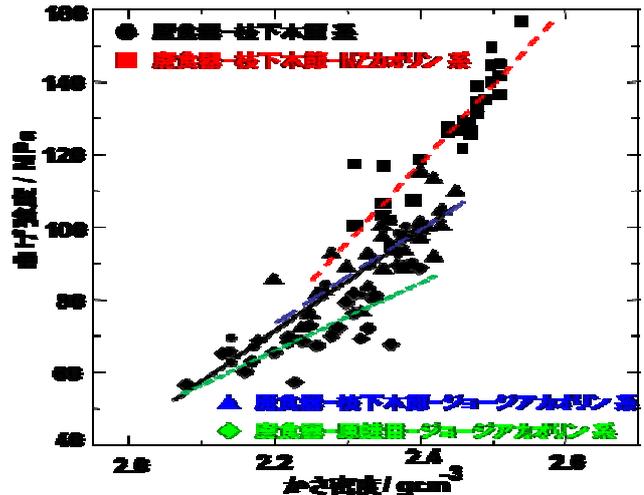


図7 かさ密度と曲げ強度の関係

リン使用時に比べ、約 0.2 g/cm³ 低下し、曲げ強度はどの焼成温度でも 80MPa を下回った。

図7に、かさ密度と曲げ強度の関係を示す。今回使用した調査では、枝下粘土-NZ カオリンの使用が、他の2調査に比べ、高い曲げ強度を示すことがわかった。

4. まとめ

廃食器粉砕物 50%以上の配合を検討し、同 70%、枝下木節粘土 15%、ニュージーランドカオリン 15%、焼成温度 1150 にて、吸水率 0%、曲げ強度 115MPa の素地を作製することができた。

謝辞：本研究を進めるにあたって、グリーンライフ 21・プロジェクトを初めとする多くの陶磁器産業界より様々なご意見を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

また、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都市エリア産学官連携促進事業(発展型)に関わる委託契約に基づく研究開発業務の一部として行ったものである。

【参考文献】

- 1) <http://www.gl21.org/>
- 2) 水野正敏ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p39-40(2007)

砥粒 - 金属粒子の複合化試験

横山久範・安達直己・茨木靖浩

Preparing of Composing Particle with Abrasive and Metal Powder

Hisanori YOKOYAMA, Naoki ADACHI and Yasuhiro IBARAKI

従来の砥石は、砥粒と金属やガラスなどの接着剤を乾式混合し、成形・焼成によって作製されるが、使用する砥粒が微粒子になると混合時に均一分散が困難となり、良好な研削加工ができなくなる。特に、ナノサイズの粒子を用いる場合、そうした傾向が顕著となるため、いかに均一混合するかが砥石の評価に影響する。一方、ナノ粒子を母粒子の表面に複合化させることで、機能性を向上させる方法があり、本方法を用いることにより、ナノサイズの砥粒と接着剤を複合化させ、新しい砥石の開発を行うことを目的とした。本年度は、ナノサイズのダイヤモンド砥粒とアルミニウムや銅の金属粒子を複合化し、その特性を評価した。その結果、ダイヤモンド砥粒を金属粒子表面に強固に密着させることができた。

1. 緒言

従来の砥石は、砥粒と金属、ガラス、樹脂などの接着剤を乾式混合し、成形・焼成によって作製する¹⁾。しかし、使用する砥粒が微粒子になると混合時に均一分散が困難となり、凝集体によるスクラッチや溶着が発生して良好な研削加工ができなくなる。特に、ナノサイズの粒子を用いる場合、そうした傾向が顕著となるため、いかに均一混合するかが研削砥石にとって重要な要素である。一方、ナノ粒子を母粒子の表面に複合化させた粒子を用い、燃料電池用電極材²⁾やセラミックス製ベアリングボール³⁾を作製する方法が報告されている。この方法による複合粒子は、従来の混合方法より均一分散が可能であるため、機能の向上を図ることが可能である。本方法を用いることにより、ナノサイズの砥粒と接着剤を複合化させた新しい砥石の開発を行うことを目的とした。

目標とする砥石は炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の加工用の砥石である。近年の原油高騰の影響により、CFRPは航空機産業を中心とした輸送機産業で注目されている素材であるが、複合材料であるため穴開けなどの加工が非常に難しい材料である。従来のCFRP穴開け加工は超硬エンドミルにより行われているが、耐久性が低く、より安価で加工安定性に優れた工具や加工技術が求められている。そこで、2008年度より「東海広域ナノテクものづくりクラスター」において名古屋

工業大学、岐阜県機械材料研究所と共同でCFRPの加工用砥石と加工技術の開発に着手した。本年度は、砥石に利用する複合砥粒の開発を目指し、ナノサイズのダイヤモンド砥粒とアルミニウムや銅の金属粒子を複合化し、その特性を評価した。

2. 実験方法

2-1 使用粉体

使用した砥粒及び金属粒子の特性を表1に示す。粒子径はSEM(JEOL-7001GC:日本電子製)観察により測定し、比表面積はBET多点法(NOAA4200e:湯浅アイオニクス製)で測定した。

2-2 粒子複合化条件及び評価方法

表1に示した粒子をメカノフュージョン(AM-15F:ホソカワミクロン製)及びノビルタ(ノビルタNOB-130:ホソカワミクロン製)2種類の粒子複合化装置で複合化試験を実施した。メカノフュージョンは圧縮力のみでの複合化装置であり、ノビルタは圧縮力と剪断力により短時間での複合化が可能で、ナノ粒子にも適合できる。表2に各複合化条件を示す。複合化した複合砥粒はSEMにより観察し、比表面積を測定した。また、複合砥粒を樹脂に埋め込んだ後、断面試料作製装置(SM-09010:日本電子製)によりアルゴンガス中で6時間エッチングして粒子の断面を作製し、その断面をEDX(JED-2300:日本電子製)により分析した。

表1 使用した粒子及び粒子特性

粒 子		製造メーカー	粒子径 / μm	比表面積 / m^2/g
砥粒	ダイヤモンド 0-1/4	トーメイダイヤ	0.1 ~ 0.4	23.27
	ダイヤモンド 2-4	トーメイダイヤ	2 ~ 4	1.85
	GC (炭化珪素) #8000	ゾーミンコーポレテッド	1 ~ 3	9.00
金属粒子	アルミニウム 150 μm	高純度化学	70 ~ 160	0.16
	アルミニウム 20 μm	高純度化学	10 ~ 30	1.00
	銅 70-150 μm	高純度化学	50 ~ 100	0.31

表2 複合化条件

No.	金属粒子		砥粒		複合化装置	回転数	処理時間
		配合		配合		/ rpm	/ min
MF-1	アルミ 150 μm	94%	GC#8000	6%	メカノフージョン	600	45
MF-2	アルミ 150 μm	94%	ダイヤ 2-4	6%	メカノフージョン	700	45
MF-3	アルミ 20 μm	90%	ダイヤ 0-1/4	10%	メカノフージョン	800	45
NB-1	アルミ 150 μm	94%	GC#8000	6%	ノビルタ	3200	6
NB-2	アルミ 150 μm	94%	GC#8000	6%	ノビルタ	2500	6
NB-3	アルミ 20 μm	90%	ダイヤ 0-1/4	10%	ノビルタ	3500	6
NB-4	銅 70-150 μm	98%	ダイヤ 0-1/4	2%	ノビルタ	2600	3

2 - 3 成形・焼成

複合砥粒を 30mm x 2 ~ 3mm 厚にプレス成形し、炭素粒子中にて900 °Cで1時間の焼成を行った。焼成体の破面をSEM観察すると同時に、断面試料作製装置で作製した断面をEDXにより分析した。

3 . 結果及び考察

3 - 1 GC 砥粒 - アルミニウム系複合粒子

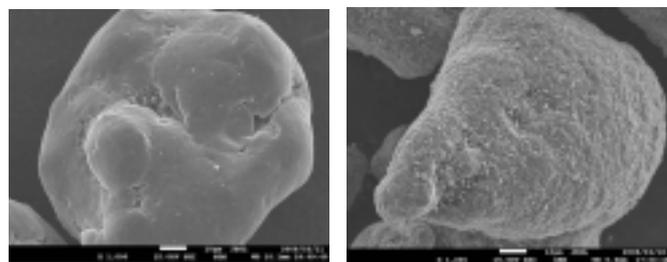
ミクロンサイズの GC (炭化ケイ素) 砥粒とアルミニウム粒子を用いて複合化試験を行った。アルミニウム粒子は棒状粒子で変形した粒子が多く、砥粒は比較的粒子径の揃った粒子である。複合化処理方法の異なる 2 種類の装置で複合した結果、メカノフージョンを用いた MF-1 においてもアルミニウム粒子表面を均一に覆った複合粒子の作製が可能であった。MF-1 と NB-2 による複合粒子の SEM 観察では、NB-2 の方が砥粒の密着性は高くなっていると思われた。

一方、ノビルタにより処理した場合、処理条件によって作製した複合粒子の特性が異なる結果となった。図 1 に NB-1 と NB-2 で作製した複合粒子の SEM 像を示す。NB-1 の表面には砥粒と思われる粒子がほとんど認められないのに対し、NB-2 の表面はほぼ砥粒で覆われていることが観察され

る。複合化処理条件の回転数を高くした NB-1 の場合、複合化処理時の温度が急激に上昇し、回転羽根に粒子が付着する結果となり、アルミニウム粒子の表面が GC 砥粒によって削られた後、削られた金属が摩擦熱で溶融することで、回転羽根等への付着や凹凸の少ない複合砥粒になったと考えられる。また、NB-2 において処理時間の影響を調べた結果、1 ~ 2 分の処理では砥粒の密着性が少し弱く感じられたが、3 分以上の処理で密着性の良い複合化が可能であった。

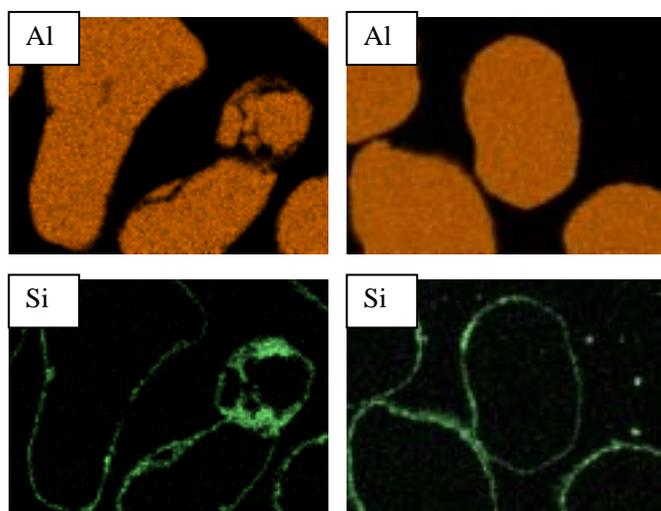
図 2 に NB-1 及び NB-2 の複合粒子の断面を EDX により分析した結果を示す。NB-2 の複合粒子の場合、Si 分析において粒子の表面に一様に分布しており、GC 砥粒がアルミニウム粒子の表面に均一に分散していることが確認された。また、その厚さは約 2 μm であり、砥粒がほぼ 1 層付着していると考えられる。一方、NB-1 の粒子では Si の分布は複合粒子の表面部分に存在するが、一部アルミニウム粒子内に侵入していることが観察される。特に、くぼみのある粒子では GC 砥粒がアルミニウム粒子の内部に存在することが認められた。このことから、回転数が大きな場合、砥粒が金属表面を削り、金属粒子の内部に侵入することが確認された。融点の低い金属粒子を複合化さ

せるには、温度上昇の小さな条件で処理する必要があることがわかった。



(a) NB-1 (b) NB-2

図1 GC-Al系複合粒子のSEM像



(a) NB-1 (b) NB-2

図2 GC-Al系複合粒子のEDX分析

3 - 2 ダイヤモンド砥粒 - アルミニウム系複合粒子

ミクロンサイズのダイヤモンド砥粒とアルミニウム粒子を MF-2 の処理条件で複合させた結果、GC 砥粒と同様にアルミニウム粒子表面を均一に覆った複合粒子の作製が可能であった。しかし、ナノサイズのダイヤモンド砥粒とアルミニウム粒子を複合させた場合、金属粒子の凹部に微細な砥粒が凝集しやすいことが確認された。

図3にMF-3とNB-3で処理した複合粒子のSEM観察像を示す。ここで、組成の分布を明らかにするため、反射電子像について観察を行った。ここで、反射電子像で黒く観察される部分はダイヤモンド砥粒が集合した部分である。MF-3ではアルミニウム粒子の凹部に黒部が多く観察されるが、NB-3では黒部は比較的少なくなった。凝集部の拡大観察を行った結果、MF-3ではナノ粒子の凝

集傾向が顕著であった。以上のことから、ノビルタで複合化処理することにより、短時間の処理でナノサイズの砥粒が均一に混合・分散された複合粒子を作製できることがわかった。

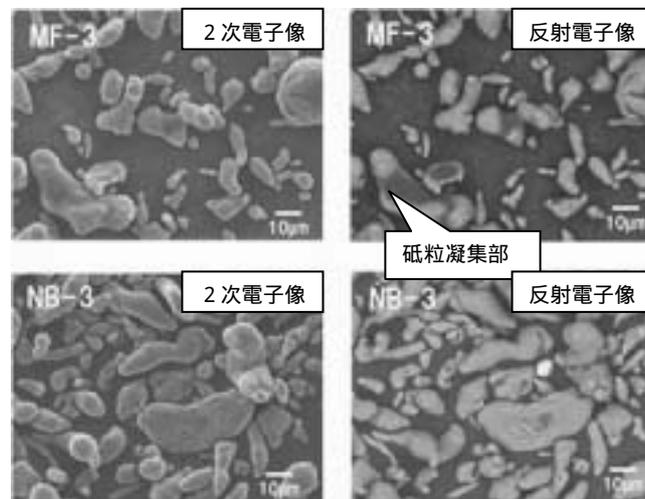


図3 ナノダイヤ-Al系複合粒子のSEM像

3 - 3 ダイヤモンド - 銅系複合粒子

図4に銅粒子とダイヤモンド砥粒を 98:2wt% で配合し、3 分間複合化した複合砥粒 (NB-4) のSEM観察像を示す。図よりナノサイズの砥粒が銅粒子の表面に均一に付着していることが確認された。特に、拡大写真に示すように砥粒が表面に強固に付着していることから、複合時の圧縮力や剪断力によりメカノケミカル的に密着したと考えられる。また、複合処理前の比表面積は原料から $0.77\text{m}^2/\text{g}$ と計算されたが、複合化処理後は $0.38\text{m}^2/\text{g}$ となり、低い値となった。このこと

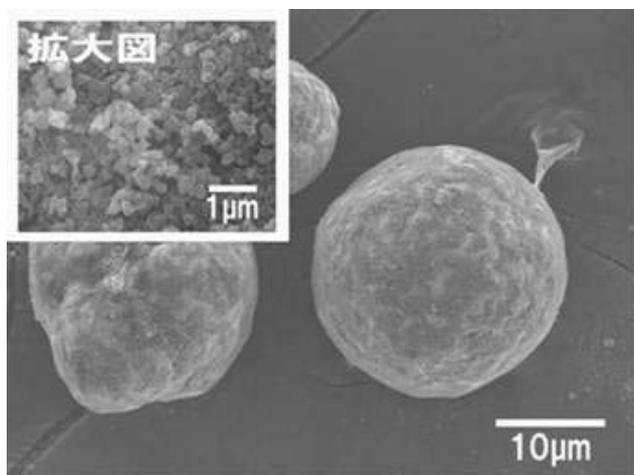


図4 ナノダイヤ-Cu系複合粒子のSEM像

から、砥粒と金属粒子を複合化させることにより、金属粒子表面にナノ砥粒が強固に密着した複合砥粒の作製が可能となった。

3 - 4 ダイヤモンド砥粒 - アルミニウム系複合粒子による焼結体

MF-2及びMF-3の複合粒子を成形し、炭素粉体中で焼成した結果、形状変化や砥粒の脱落のない焼結体を得ることができた。図5にMF-2による複合粒子を成形・焼成した砥石の写真及びその破面SEM像を示す。破面SEM像では複合砥粒同士が接合した状態が観察され、一部複合粒子内のアルミニウムが溶融している状態も観察された。

図6にMF-3焼結体の断面のSEM像及びEDX分析結果を示す。SEM像から金属粒子はお互いに接合されており、アルミニウムが溶融することで焼結したことが確認された。EDX分析のC分布はアルミニウム粒子周辺部に存在するが、一部に塊状に存在している。図3に示したMF-3の複合粒子のSEMにおいてナノダイヤモンド砥粒が凝集していることから、その凝集状態のまま焼結したと思われる。一方、アルミニウム中にOの分布が存在し、アルミニウムが酸化していることがわかった。粗粒のアルミニウムではそうした傾向が少ないことから、本特徴は粒子が微粉であることが原因と考える。

4. ま と め

- 1) 金属粒子と微細砥粒を複合化処理した結果、金属表面に砥粒が密着した複合粒子の作製が可能であった。
- 2) アルミニウム粒子を用いた場合、ナノサイズの砥粒では凹部に砥粒が凝集した状態で残存した。
- 3) 金属粒子と砥粒の複合化では処理条件によって金属が溶融するため、適正な処理条件を見出す必要がある。

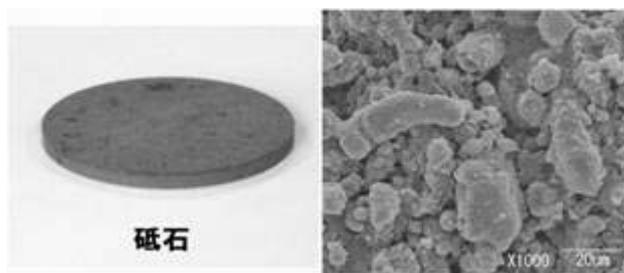


図5 成形・焼成した砥石及び破面SEM像

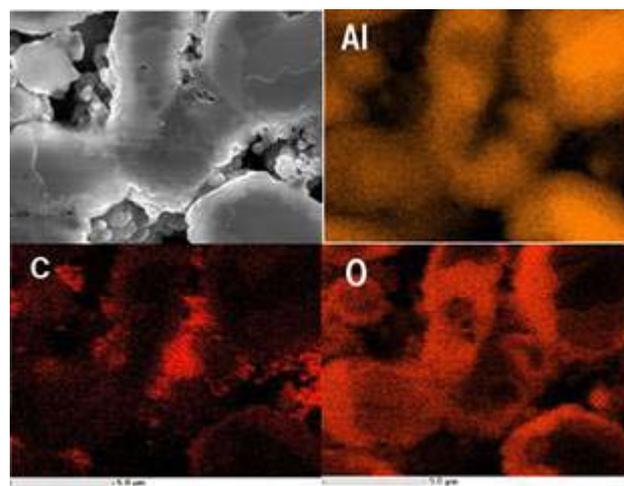


図6 ナノダイヤモンド - Al系焼結体の断面のEDX分析

謝辞：本研究は財団法人科学技術交流財団が文部科学省との間に契約した知的クラスター事業に関わる委託契約に基づく研究開発の一部として行ったものである。

【参考文献】

- 1) “グライнда安全必携”，中央労働災害防止協会，p40-43 (2007)
- 2) 福井武久，粉碎，50，p52-56 (2006/2007)
- 3) 多々見純一 他，粉碎，51，p52-56 (2008)

Al₂TiO₅ 焼成体特性に及ぼす Y₂O₃ 添加の影響

茨木靖浩・横山久範・安達直己

Effect of addition of Y₂O₃ on the characterization of Al₂TiO₅ sintered body

Yasuhiro IBARAKI, Hisanori YOKOYAMA and Naoki ADACHI

Al₂TiO₅ に Y₂O₃ を添加し、強度、熔融アルミニウムに対する耐腐食性、熱膨張率の特性を評価した。その結果、Al₂TiO₅ が持つ低熱膨張を維持しながら、強度および耐腐食性を向上させることに成功した。Al₂TiO₅-Y₂O₃ はアルミニウム鑄造部材として優れた性能を発揮することが示唆された。

1. 緒言

アルミニウム鑄造において、熔融アルミニウムを運搬するラドルのような部材には、耐熱衝撃性・耐腐食性が求められる。Al₂TiO₅ (AT) は、負の熱膨張を示すことから耐熱衝撃性があり、アルミニウム鑄造部材として有用であるが、強度や耐腐食性の向上が課題となっている。強度を向上させることに対しては、粒成長を抑制することが有効である。これまで AT に MgO、ZrO₂、Y₂O₃などを添加することによって粒成長を抑制できることが報告されている¹⁾。本研究では、AT に Y₂O₃ を添加することにより、耐熱衝撃性を維持しながら、強度および熔融アルミニウムに対する耐腐食性を向上させることに成功したので報告する。

2. 実験方法

AT の成形には鑄込み成形を用いた。AT 原料には丸ス釉薬製の高純度品を用いた。AT 粉末に Y₂O₃ を 0-5mol% 添加し、適量の水と分散剤による鑄込み成形を行った。Y₂O₃ 添加量を 0, 1.25, 2.5, 3.75, 5.0 mol% とした試料をそれぞれ AT-0Y, AT-25Y, AT-50Y, AT-75Y, AT-100Y とする。成形後に電気炉にて 1500 で焼成を行った。

得られた焼成体の XRD、微細構造、熱膨張、強度試験を行った。また、焼成体をアルミニウム合金 (ADC12) と接触させ、Ar 気流中において 1000 で 10 時間保持し、ADC12 を熔融させた。AT と ADC12 との境界における元素分布を EDS で調査することにより耐腐食性の評価を行った。

3. 結果及び考察

図 1 に Y₂O₃ を添加した焼成体における XRD を示す。Y₂O₃ を添加することによって、パイロクロア化合物である Y₂Ti₂O₇ が生成されることが分かった。したがって、今回作製した焼結体は、AT と Y₂Ti₂O₇ との複合体であることがわかった。

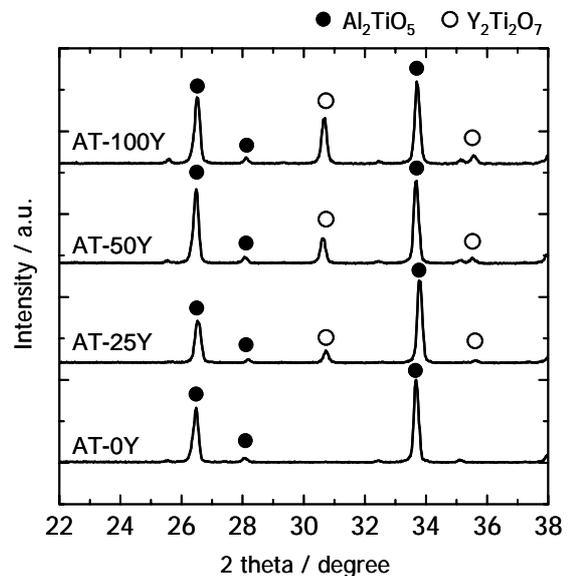


図 1 Y₂O₃ を添加した Al₂TiO₅ の XRD

図 2 に焼成体破断面の微細構造を示す。添加量の増加に伴い焼成体を構成する粒子が小さくなった。また、無添加の場合においては、粒子の形状は針状であったが、徐々にそのアスペクト比が小さくなり、Y₂O₃ の添加は粒成長を抑制することがわかった。

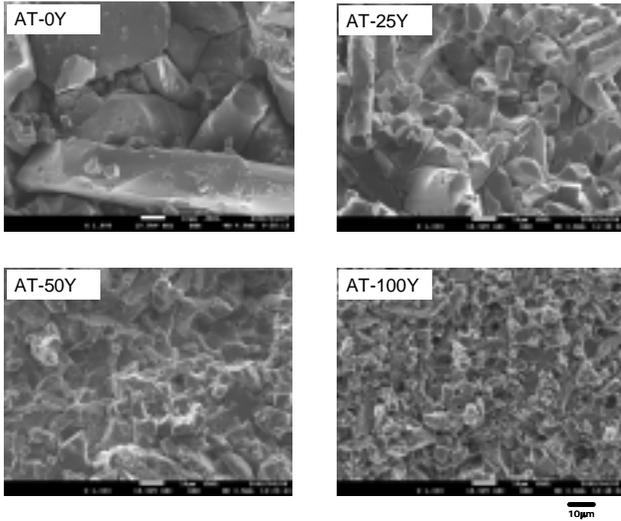


図2 Y₂O₃の添加量が微細構造に与える影響

図3は、焼成体の熱膨張曲線である。比較のために一般的なアルミナの結果も示す。アルミナと比較すると熱膨張率は極めて小さく、曲線にヒステリシスが観察され、AT 独特の曲線を示した。Y₂O₃の増加に伴い温度上昇時の熱膨張率は増加しており、AT 焼成体中の Y₂Ti₂O₇ 成分の増加が影響していると考えられる。5 mol%以下の添加量においては、マイナスの膨張率であり、耐熱衝撃性材料として有効であることが示唆された。

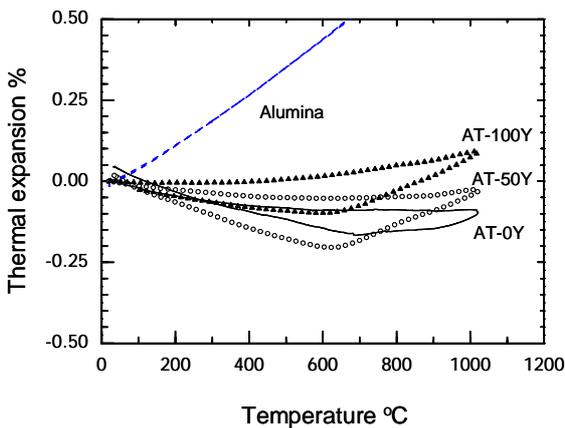


図3 Y₂O₃の添加量による熱膨張曲線の変化

図4は Y₂O₃ 添加量と曲げ強度の関係である。0-2.5mol%の範囲では、曲げ強度が極めて小さく、強度の測定が不可能であった。それ以上においては、強度は添加量の増加に対してほぼ直線的に増

加し、10 mol%では 20 MPa 以上の強度を示した。一般的なセラミックスに比べれば低い強度であるが、AT-0Yのようにハンドリング中に亀裂が入ったりするような問題点はなくなった。微細構造観察において、Y₂O₃の添加により粒成長が抑制されたことから、粒成長の抑制が強度向上に寄与したと考えられる。

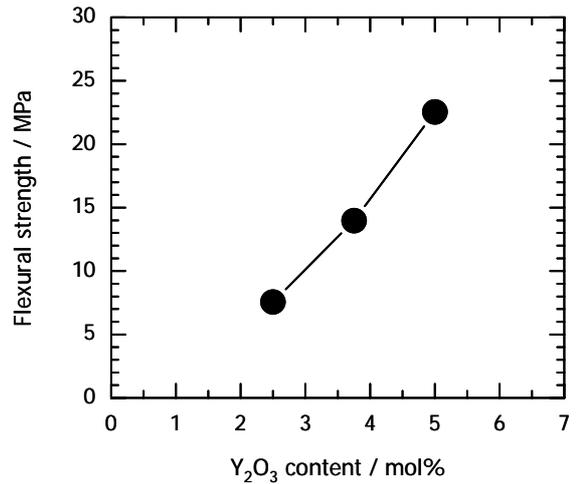


図4 イットリウム添加と強度の関係

作製した試料(a)AT-0Y、(b)AT-75Yの熔融アルミニウムに対する腐食性試験の結果を図5に示す。AT-0Yにおいて、Tiの濃い部分とAlの薄い部分が焼結体部分である。焼結体を構成する粒子が大きいため、焼結体表面は凸凹である。Alの分布から、濃い部分と薄い部分が明確に別れており、合金中のAl成分による腐食は少ないといえる。しかし、Mgの分布から、Mg成分は焼結体内部に入り込んでおり、腐食されていることが分かる。これはADC12に含まれているMg成分が揮発し、ガス相となって、焼結体内部まで入り込んだと考えられる。一方、AT-75Yにおいては、AT-0Yに比べて構成する粒子が小さいことから、焼成体表面はフラットであり、また、Yの分布からY成分が焼成体中に均一分散している状態が分かる。熔融アルミニウム合金中に含まれるAl成分は、焼成体内部に入り込んでいる様子は認められなかった。また、Mgは表面上に濃い部分があるだけで内部は侵食されていなかった。

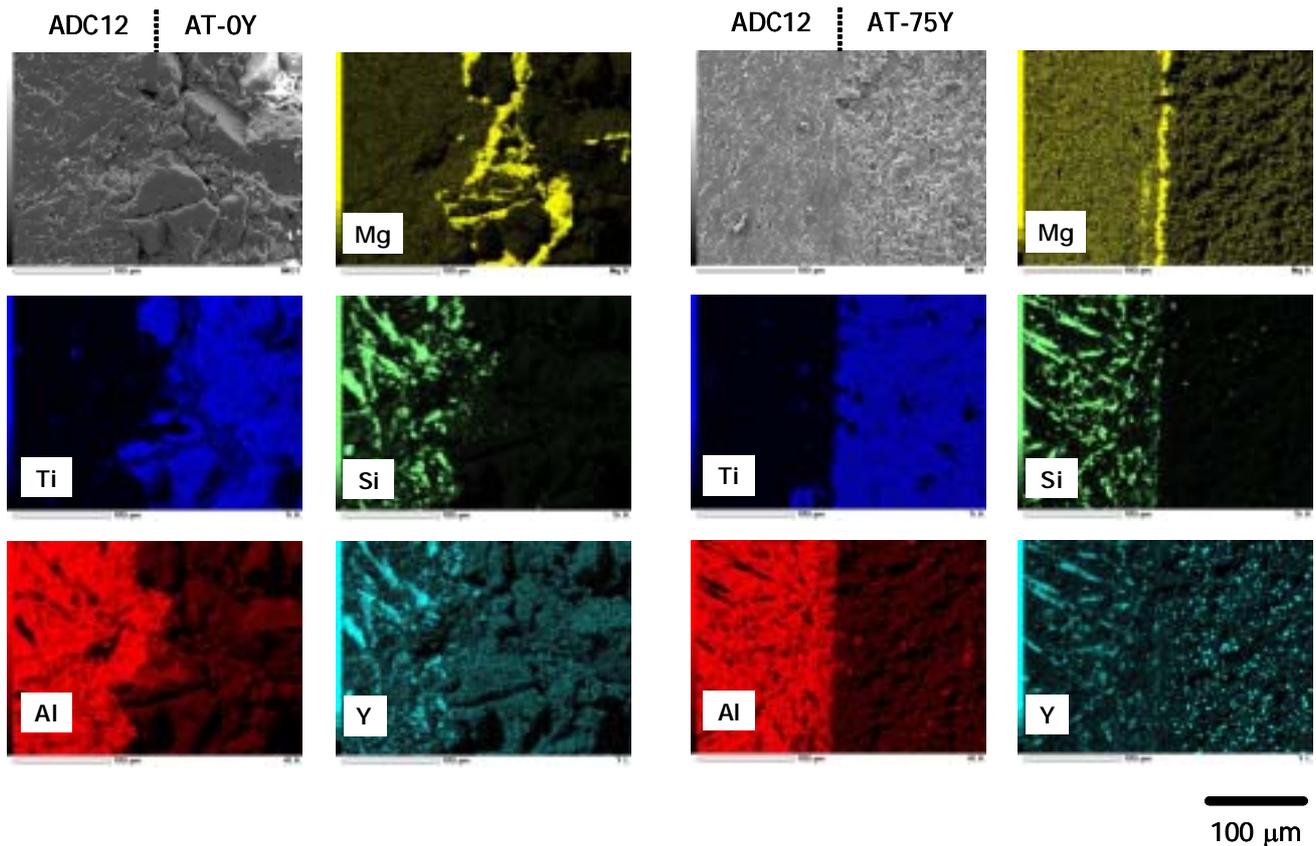


図5 熔融アルミニウム合金腐食試験結果

関わる委託契約に基づく研究開発の一部として行ったものである。

4. まとめ

Y_2O_3 を添加した Al_2TiO_5 の特性を評価した。強度、熱膨張、腐食試験の結果から、低熱膨張を維持しながら、耐腐食性と強度を向上させることができた。

謝辞：本研究は財団法人科学技術交流財団が文部科学省との間に契約した知的クラスター事業に

【参考文献】

- 1) 大矢豊、浜野健也、中川善兵衛、窯業協会誌、94、p665-670 (1986).

使い勝手の良い陶磁器製品の開発（第2報）

伊藤正剛・小稲彩人・林亜希美・岩田靖三

Development of the Friendly Pottery ()

Sadataka ITO, Ayato KOINE, Akemi HAYASHI and Seizo IWATA

高齢化社会を迎える中、高齢者の感覚や身体特性を考慮した使い勝手の良い陶磁器製品の開発を目指し、今年度は破損後の処理（片付け）を容易とするための検討を行った。その結果、市販茶碗及び試作品について落下試験を行い、割れ方と破片の飛散状況を把握することができた。また、それらの結果をもとに割れ方を誘導するための形状を考案した。

1. 緒言

2008年10月に発表された総務省統計調査結果では65歳以上の高齢者人口は2821万人、総人口に占める割合は22.1%と5人に1人は高齢者という状況となっている。これを前年と比べても、人口、割合とも過去最高を更新し続けている。

このような状況においても、一般の家庭で使用されている食器は、デザインの変遷はあるが、基本的には数十年間変化がない。そのため、高齢者の感覚や身体特性を考慮した高齢者に使い勝手の良い陶磁器製品が求められている。

特に、断熱性や軽量化の要望が多く、他にも、運びやすさ、持ちやすさ、滑りにくさ、そして、デザインに関するものまで、素材のみならず人間工学的な視点も求められている。

昨年度は、磁器素地に断熱性と軽量化の機能を持たせるための検討を行い、閉気孔と熱伝導率の関係性を把握した¹⁾。

そこで、本年度は、破損後の処理（片付け）を容易とするための検討を行い、その有効性を落下試験により確認した。

2. 実験方法

2-1 試料調整

飯碗の成形体を素焼きした後石灰亜鉛釉を施釉し、昇温速度100 ℃/hにて、1100 ℃と1250 ℃で30分間保持の酸化焼成を行った。

割れを誘導するための施しは、成形体を彫刻刀で彫ることにより作製した。

2-2 落下試験

飯碗を高さ70cmの所から、コンクリートの上に厚さ3mmのベニヤ板を敷いた床に落下させて試験をした。この時、飯碗の縁が打点となるように、45°の傾斜をつけて落下させた。そして、割れた破片数と飛散状況を計測し、破片の大きさが2mmから1cm未満までのものを小破片、1cm以上のものを大破片としてカウントした。

2-3 衝撃試験

インパクト試験機は、リサーチアシスト有限会社製のRA-112型を使用した。

3. 結果及び考察

3-1 市販飯碗の落下試験

市販磁器の飯碗2種類（A: 11×6cm, B: 12×5.5cm）について落下試験を5回づつ行った結果を表1に示す。また、それぞれの代表的な割れ方の写真を図1に示す。その結果、形状の違いによって、破片数や割れ方に違いが見られた。破片数は、飯碗Aが少ない傾向を示した。また、飯碗Aは高台を避けるように割れているのに対し、飯碗Bは高台を通して割れていた。さらに、どちらの飯碗も大破片が1m以上飛び散ることはなかった。

飯碗A, Bについて、衝撃試験での割れ方と比較を行った。それぞれの代表的な割れ方の写真を図2に示す。衝撃試験でも、形状の違いによって亀裂の入り方に違いが見られた。飯碗Aでは、ハンマーの当たった打点から、高台を避ける方向に亀裂が入るのに対し、飯碗Bでは打点の所はチップングし、高台を通りまっすぐに亀裂が入っていた。しかし、どちらも落下試験とは亀裂の入り方が異

表 1-1 飯碗 A の落下試験

Run No.		飛散距離			破片数
		~ 0.5m	0.5 ~ 1m	1m ~	
1	大破片	2	2	0	4
	小破片	7	3	0	10
2	大破片	4	1	0	5
	小破片	5	1	0	6
3	大破片	4	2	0	6
	小破片	9	1	0	10
4	大破片	3	2	0	5
	小破片	10	0	0	10
5	大破片	1	1	0	2
	小破片	1	0	0	1

表 1-2 飯碗 B の落下試験

Run No.		飛散距離			破片数
		~ 0.5m	0.5 ~ 1m	1m ~	
1	大破片	8	2	0	10
	小破片	3	5	2	10
2	大破片	6	0	0	6
	小破片	4	3	0	7
3	大破片	7	0	0	7
	小破片	13	5	2	20
4	大破片	3	1	0	4
	小破片	6	5	0	11
5	大破片	2	0	0	2
	小破片	3	2	0	5

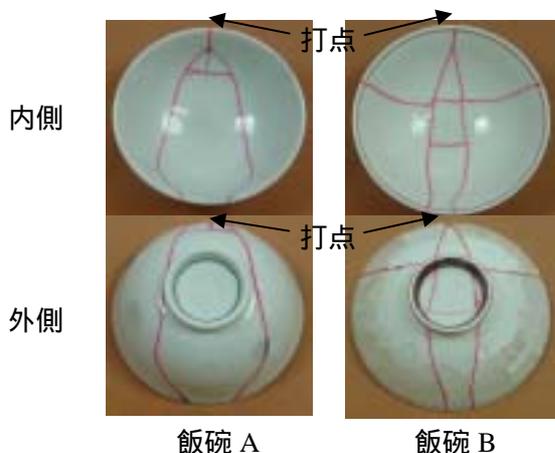


図 1 落下試験後の割れ状況

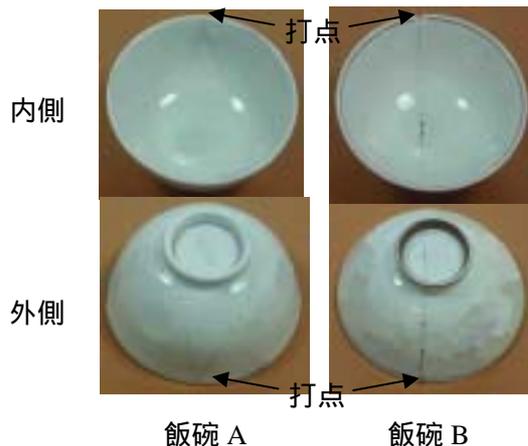


図 2 衝撃試験後の割れ状況

なっていた。これは、衝撃試験では打点の反対方向を V 字ブロックで固定しており、落下試験と比べて力の伝わり方が異なっているためと考えられる。

3 - 2 試作品の落下試験

落下試験での破片数が平均的に少なかった飯碗 A の形状を用いて、割れを誘導するための検討を行った。飯碗 A の落下試験での割れ状況から、図 3 に示すような線を成形体肉厚の半分の深さまで彫り、釉薬を施した後 1250 で焼成して試作品 1 とし落下試験を行った。代表的な割れ方の写真を図 4 に示す。



試作した飯碗 (高台から見た図)

図 3 割れ誘導線を施した飯碗 (試作品 1)



図 4 試作品 1 の落下試験後の割れ状況

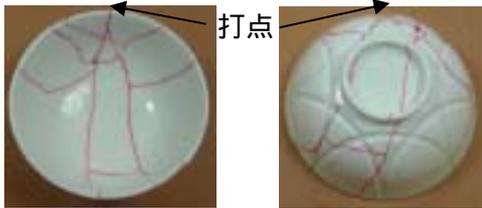
破片数と飛散状況を計測すると、飯碗 A と比較して大破片の破片数が平均的に増えたが、飛散状況



模式図

試作した飯碗 (高台から見た図)

図5 割れ誘導線を施した飯碗(試作品2)



内側

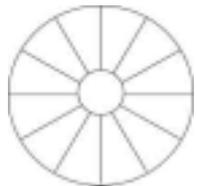
外側

図6 試作品2の落下試験後の割れ状況

に大きな変化は無かった。また、図4で示すとおり割れ誘導線に割れがほとんど沿っていなかった。

そこで、試作品1の割れ誘導線を45°傾けて重ねた図5のような試作品2(1250 焼成)を作製し、落下試験を行った。代表的な割れ方の写真を図6に示す。その結果、試作品1と比較してさらに、大破片と小破片の破片数が増えた。また、割れは割れ誘導線をほとんど沿っていなかった。

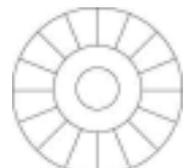
これまで部分的に成形体の肉厚を薄くすることによる割れ誘導線について検討を行ってきたが、



模式図

試作した飯碗 (高台から見た図)

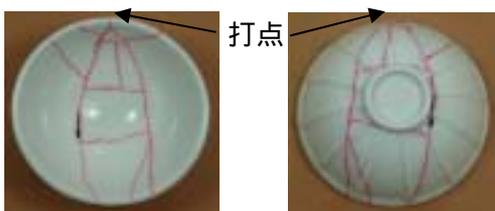
図7 割れ誘導線を施した飯碗(試作品3)



模式図

試作した飯碗 (高台から見た図)

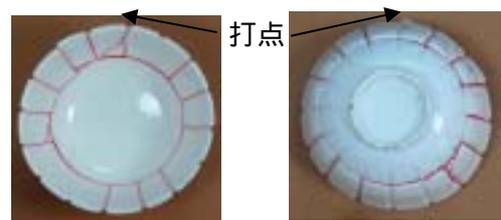
図10 割れ誘導線を施した飯碗(試作品5)



内側

外側

図8 試作品3の落下試験後の割れ状況

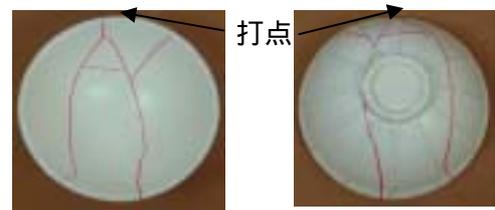


内側

外側

図11 試作品5の落下試験後の割れ状況

反対に、部分的に肉厚を厚く盛り上げた誘導線について検討を行った。図7に示すような盛り上げた割れ誘導線を施し、1250 で焼成して試作品3とし、落下試験を行った。代表的な割れ方の写真を図8に示す。割れは、盛り上げた誘導線に関係なく走っていた。そこで、施した割れ誘導線は試作品3と同じで、飯碗の強度を下げるため1100 で焼成して試作品4とし、落下試験を行った。ちなみに、この素地の曲げ強さは、1250 焼成では77.5MPa、1100 焼成では65.8MPaである。代表的な割れ方の写真を図9に示す。



内側

外側

図9 試作品4の落下試験後の割れ状況

焼成温度を変えても、盛り上げた割れ誘導線に沿って割れなかった。しかし、焼成温度を下げ、素地の強度が低下すると、大破片の破片数が平均的に少なくなり、飛散距離も小さくなることが確認できた。これらの結果から、盛り上げた割れ誘導線は、割れを制御するには効果が無かった。

部分的に成形体の肉厚を薄くする割れ誘導線について図10に示すような試作品5(1250 焼成)

を作製し、落下試験を行った。さらに、破片を手で拾う際怪我をしないように、割れ誘導線の部分は無釉とした。代表的な割れ方の写真を図 11 に示す。試作品 5 は、これまでの試作品と比較すると、割れ誘導線に比較的沿って割れていた。また、実際に、破片を触ってみると、手に刺さったり切ったりするような箇所は生じておらず、安心して片付けることができた。破片数は、飯碗 A と比較して増えたが、破片を認識しやすくなり、片付けを容易とすることができた。

4.まとめ

飯碗の試作品について落下試験を行った結果、部分的に素地の肉厚を薄くする割れ誘導線を施すことによって、ある程度割れを制御できることがわかった。さらに、割れ誘導線の箇所を無釉にすると、破片を拾う際に比較的安全であることも確認できた。

【参考文献】

- 1) 伊藤正剛, 小稲彩人, 林亜希美, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p27-29 (2008)

通電加熱法を用いて作製した ZnO:Al 薄膜の特性

茨木靖浩・安達直己

Characterization of ZnO:Al Thin Films Prepared by Electric Current Heating

Yasuhiro IBARAKI and Naoki ADACHI

通電加熱法を用いてアルミニウム添加酸化亜鉛透明導電膜 ZnO:Al の作製を検討した。真空中において酸化亜鉛線材を通電加熱することにより、ZnO 膜の作製に成功した。また、酸化亜鉛線材およびアルミニウム線を担持させた酸化亜鉛線材の同時通電加熱を行うことにより、抵抗率の制御が可能となり、最小抵抗率は 2.7×10^{-4} cm を示した。得られた薄膜の光学的特性を評価した結果、薄膜の可視光透過率は約 90% であり、アルミニウム添加量の増加に伴い赤外線領域の反射率が増加した。本手法は、従来よりも大幅にコストを抑制することができる成膜技術になると期待できる。

1. 緒言

液晶テレビを代表とするフラットパネルディスプレイを構成する上で、透明電極膜は不可欠な部材であるが、近年従来から使われてきた ITO (スズ添加酸化インジウム) の原料となる金属インジウムの枯渇が懸念されており、ITO に替わる透明電極材料の開発が求められている¹⁾⁻³⁾。

一方、住宅やオフィスにおける冷暖房に必要な電力は年々増加しており、これを抑制する断熱窓 (夏は室内への太陽熱つまり赤外線の侵入をおさえ冷房効率を高め、冬は室内の暖房熱を外に逃がさない) は環境負荷低減・省エネ化を実現する建材として注目されている⁴⁾。

透明導電性酸化物である Al 添加 ZnO 薄膜 (ZnO:Al 膜) は、ITO と同等の光学的・電気的特性を有すること、また資源的に豊富であることから、ITO に替わる透明電極膜材料として有望である⁵⁾。また、可視光領域で透明でありながら、赤外線を反射する特性を持つために、断熱窓としての応用も期待されている。

酸化亜鉛薄膜の製造方法としては、スパッタリング、レーザーアブレーション、イオンプレーティング法が潮流となっているが、いずれも製造方法が煩雑であったり、製膜装置が著しく高価であったりすることから、実用には至っていない。透明電極、建材用断熱窓の実用上の製膜方法には、大面積・高速・均質・低コストを実現する技術開発が不可欠である。

そこで本研究は、通電加熱法⁶⁾というシンプル且つ安価な手法により ZnO:Al 膜の作製技術の開発を検討した。その結果、潮流の手法で作製した膜の性能に劣らない ZnO:Al 膜が得られたので報告する。

2. 実験方法

図 1 に通電加熱法によるアルミニウム添加酸化亜鉛薄膜 (ZnO:Al) の作製方法を示す。真空チャンバー内に導電性酸化亜鉛線材 と を配置した。線材 と線材 の距離は 10 mm である。線材は、酸化亜鉛粉末 (高純度化学研究所製、99.9%) と

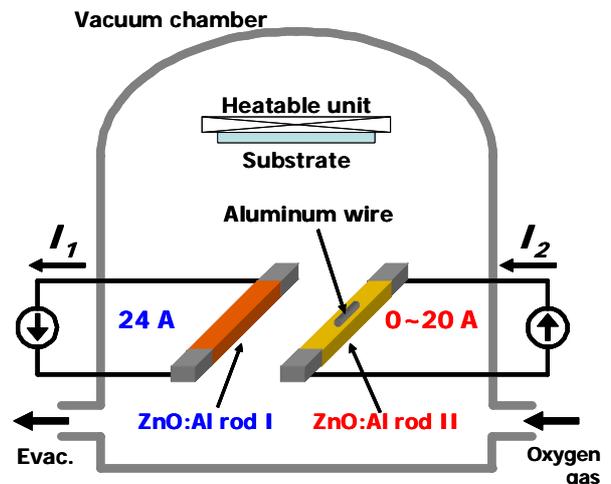


図 1 通電加熱法を用いた酸化亜鉛薄膜の作製方法の模式図

アルミナ粉末（住友化学製 AKP20、99.99%）からなるスラリーを用いて鋳込み成形にて作製した。配合組成は $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 99.5 : 0.5$ であり、得られた成形体を 600 で仮焼した。仮焼体を $2.4 \times 5 \times 70 \text{ mm}^3$ の板状に切り出し、1300 で焼成し、線材として用いた。

図 2 は線材に流す電流と線材の温度の関係である。24 A の電流で温度は約 1000 以上になり、線材の表面からは Zn もしくは ZnO が昇華するようになる⁶⁾。

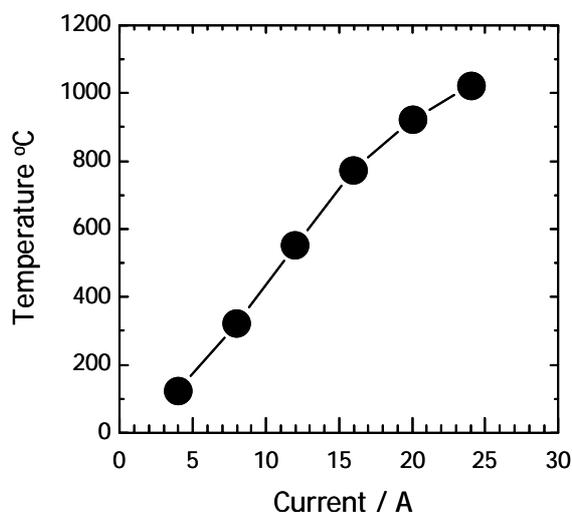


図 2 線材に流す電流と温度の関係

線材の組成が薄膜に反映されることが理想であるが、予備試験の結果、組成の転写性が良好でなかったため、線材を設置した。線材は、担持した金属アルミニウム線を蒸発させ、酸化亜鉛薄膜に微量添加するためのヒーターの役割である。一般に金属アルミニウムの蒸着には、タングステンもしくはモリブデンボートを用いた抵抗加熱法が用いられるが、その場合にはボートとアルミニウムが反応し、不純物も同時に蒸発してしまうという課題がある。そのため、酸化亜鉛線材をヒーターに用いれば、不純物の混入という問題をクリアでき、線材との同時蒸着により、アルミニウムのドーピングによる薄膜作製を検討した。

基板にはコーニング社の無アルカリガラス（#1737）を用いた。基板加熱台に設置する前に、アセトン、エタノール、蒸留水による超音波洗浄を行った。基板温度は 300、線材と基板の距離は 120 mm とし、製膜時間は 10 min とした。

製膜手順としては、まずチャンバー内圧力を $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで減圧した後に、酸素ガスを供給することによって $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とした。線材に流す電流値 I_1 は 24 A 一定とし、線材に流す電流値 I_2 を調整し、アルミニウムドーピング量が薄膜の電気的・光学的物性に与える影響を調査した。

薄膜の厚み測定には、走査型白色干渉計（Zygo 社製 NewView200CHR）を用いた。電気的特性は、アルミニウムを電極として、東陽テクニカ社製ホール効果測定装置を用いた。光学的特性は、日本分光社製紫外可視赤外分光光度計 V-670 を用いた。酸化亜鉛線材の温度は、赤外放射温度計により測定した。

3. 結果及び考察

図 3 に、線材に流す電流 I_2 を 0 A としたときに得られた薄膜と、比較のために酸化亜鉛粉末の XRD パターンを示す。薄膜は酸化亜鉛の (002) および (004) のピークを示しており、 c 軸に強く配向した酸化亜鉛であった。酸化亜鉛は結晶構造の観点から、 c 軸と垂直の面に電流を流しやすい特徴があることから、得られた薄膜は透明電極に最適な構造を有していることがわかった。

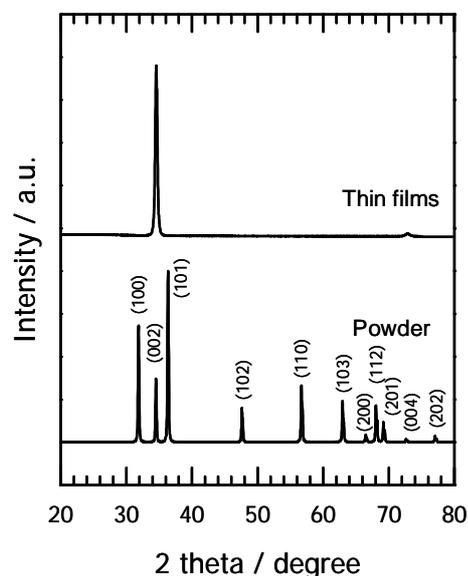


図 3 線材と薄膜の XRD パターン

図 4 は得られた薄膜の断面構造である。基板に対して粒子が垂直に成長している様子が示されており、この結果は粒子が c 軸配向していることに関係していると思われる。また、薄膜の厚みを測

定した結果、約 400 nm であった。

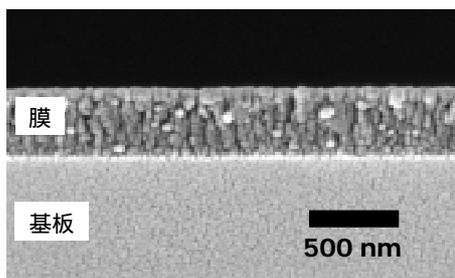


図 4 薄膜の断面構造

作製した膜の電気的特性(a)抵抗率、(b)キャリア濃度、(c)移動度を測定した結果が図 5 である。抵抗率 ρ 、キャリア濃度 n 、移動度 μ には

$$\rho = \frac{1}{ne\mu}$$

という関係がある。

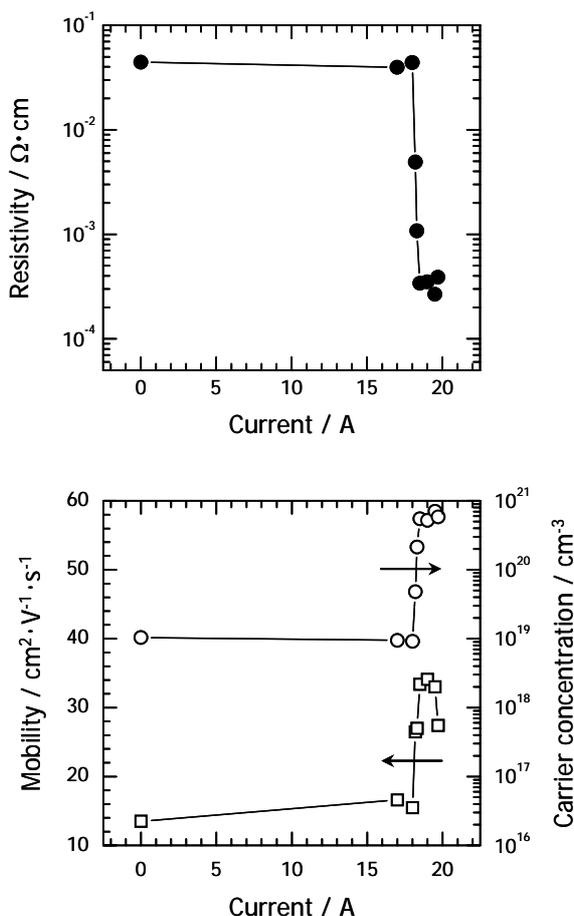


図 5 電流 I_2 が電気的特性に与える影響

I_2 を 0 A (線材のみ加熱 $I_1 = 24$ A) としたときの抵抗率は、 4×10^{-2} cm であり、透明電極に要求される特性には程遠いものであった。ホール効果測定の結果、これはキャリア濃度が著しく低いことが原因であることがわかった。図 6 は、通電前後の線材の XRD である。通電後は、ZnO のピークの外に $ZnAl_2O_4$ のピークが現れた。これは通電中に Zn 成分が優先的に気化し、Al の固溶限界を超え、 $ZnAl_2O_4$ が生成したことを示唆している。このことから、キャリア濃度が低い理由としては、薄膜の原料となる線材の組成は ZnO:Al であるが、通電中に気化したのは線材を構成する元素の中で蒸気圧の高い Zn 成分のみであり、Zn が基板上で酸素と反応して典型的な亜鉛過剰型の酸化亜鉛 ZnO:Zn になっている、もしくはアルミニウムがドーピングされていたとしても著しく量が小さいということが考えられる。 $I_2 = 0$ A の結果から、線材のみを通電加熱しただけでは、酸化亜鉛薄膜は作製できるものの、低抵抗酸化亜鉛薄膜は得られなかった。

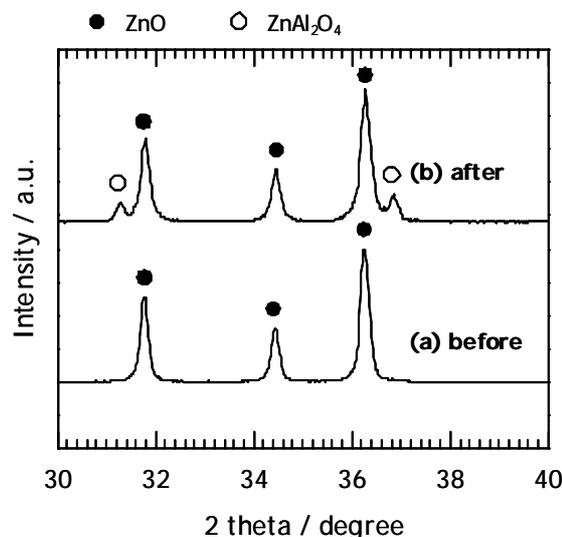


図 6 (a)通電前と(b)後の酸化亜鉛線材の XRD

次に、線材 と の同時通電加熱による製膜を行った。 I_2 が 0~18 A の範囲においては、ほぼ抵抗率は一定であった。これは、上記の理由に加え、線材 の温度が金属アルミニウムを気化させるまでの温度に到達していなかったが原因と考えられる。

I_2 を 18.0 A よりも大きくすると、電気的特性は急激に向上し、 $I_2 = 19.5$ A では、 2.7×10^{-4} cm となった。これは、キャリア濃度と移動度が増加し

たことに起因していることがホール効果測定の結果から明らかになった。キャリア濃度については、線材上のアルミニウムが気化したことにより、薄膜内にドーブされ、キャリアが生成したことに関係していると考えられる。線材 と の同時通電加熱を行うことによって、アルミニウムがドーブされた低抵抗酸化亜鉛薄膜を作製することに成功した。

一方、移動度もキャリア濃度と同様に増加した。移動度は結晶性に深く関係しており、完全結晶に近づくほど増加する。そのため、製膜後において、電気的特性を向上させることを目的とし、熱処理などを施すことにより、移動度を向上させたりすることが一般的である⁵⁾。本手法の場合、特別な処理をすることなく、製膜直後の状態で $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い移動度を示したことから、製造工程を省略できることから特に有利な点といえる。また、キャリア濃度と移動度はトレードオフの関係にあるため、本研究のようなケース（移動度とキャリア濃度が同時に向上する場合）は極めて稀である。この原因については検討中であるが、アルミニウムドーブが移動度の向上を促したものと考えられる。 I_2 を 19.5 A よりも大きくすると、金属アルミニウムが突沸し、アルミニウムの粒が基板に付着した。

図7は、 I_2 を 0~18.8 A まで変化させて作製した薄膜の透過率スペクトルである。0 A で作製した薄膜は赤外領域（800~2500 nm）から可視光領域（400~800 nm）まで約 90% の高い透過率を示した。加えて、明確な多重干渉が観測されたことから、本手法で作製した薄膜は構造的にフラットであることを示唆している。また、380 nm 以下の紫外線領域ではほぼ 0% となり、これは酸化亜鉛の吸収端に相当している。 I_2 を 18.0 A 以上とした場合、可視光領域において約 90% の高い透過率は維持し、同時に、紫外領域における吸収端が低波長側にシフトした。これはアルミニウムがドーブされたことによる Burstein-Moss 効果⁵⁾ が現れたと考えられる。一方、赤外領域では I_2 の増加に伴い、透過率は減少した。これは、キャリアドーブに伴うプラズマ振動に関係した反射と吸収が影響していると推察できる。

電流値 I_2 を変化させたときの薄膜の反射率スペクトルを図8に示す。0 A の場合は、反射率は 20% 以下であるが、 I_2 を増加させると、1500 nm 以上

の波長領域において反射率が増加した。透明且つ赤外線を反射する特徴を持つことから、機能性ガラスへの展開も可能であると思われる。

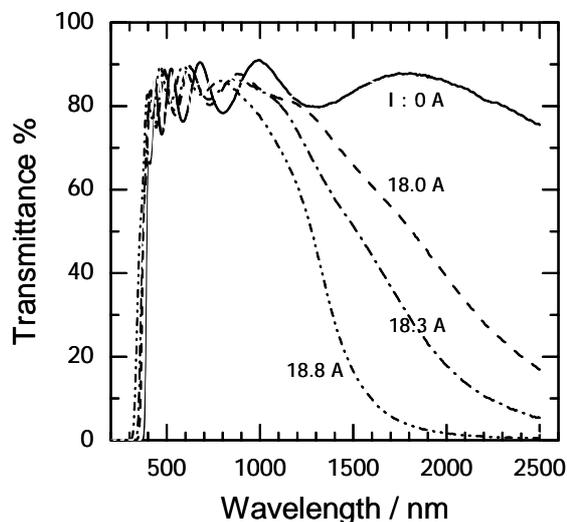


図7 線材 の電流を変化させたときの透過率

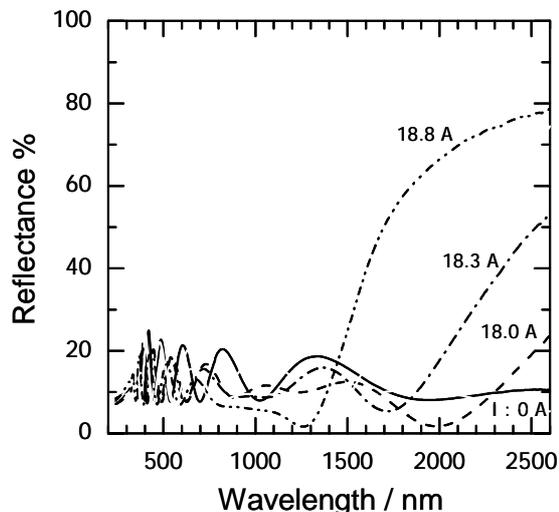


図8 薄膜の反射率スペクトル

4. まとめ

通電加熱法を応用することにより、簡便且つ低廉な酸化亜鉛透明導電膜の作製方法を開発した。

アルミニウムを担持させた線材の温度を調節することにより薄膜の導電性が大幅に向上することがわかった。

得られた薄膜は可視光領域で透明であり、キャリア濃度の増加に起因した近赤外での反射を示した。

通電加熱法を用いることによって新規な低抵抗酸化亜鉛薄膜の作製が可能であることがわかった。また、電気的特性の目標値である $4 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下を達成することができた。

【参考文献】

- 1) Quan-Bao et al., *J. Crystal Growth*, **304**, p525 (2007)
- 2) Xuhu Yu et al., *Applied Surface Science*, **245**, p310 (2005)
- 3) R. Al Asmar et al., *J. Crystal Growth*, **275**, p512 (2005)
- 4) Quan-Bao et al., *J. Solid State Chemistry*, **181**, p525 (2008)
- 5) 南内嗣、*応用物理* **10**, p1218 (2006)
- 6) D. Nezaki et al., *Trans. MRS-J.*, **25**, p205 (2000)

シリカ系多孔質セラミックスの開発

横山久範・小稲彩人

Development of Porous Ceramics of Silica

Hisanori YOKOYAMA and Ayato KOINE

温暖化が進行する中、暑い夏を少しでも涼しくするアイテムや素材が求められている。夏を涼しくする方法として水の気化熱を利用する方法があり、陶器を利用したアイテムなどが試作・販売されているが、従来の多孔質セラミックスは強度が低くその用途は限られている。そこで、多孔質材料の一つである砥石の製法を利用し、強度が高い多孔質セラミックスの開発を行った。その結果、ナノシリカを添加することで、高強度で水漏れの少ない容器を開発することができた。本素材を用いた一輪差しができる苔台等を試作した。

1. 緒言

平成 19 年において、多治見市は最高気温の日本記録を更新し、日本で最も暑い都市として全国に知れ渡ることとなった。このように温暖化が進行する中、暑い夏を少しでも涼しくするアイテムや素材が求められている。夏を涼しくする方法として水の気化熱を利用する方法があり、陶器を利用したアイテムなどが試作されている¹⁾。また、漆喰や土壁などは水分を吸収・放出できる素材として高温多湿な日本に適した多孔質無機素材である。しかし、こうした多孔質無機素材は強度が低く、その用途は建材などに限定されていた。

一方、連通気孔を有する多孔質素材の一つとして砥石があり、セラミックスフィルターなどとして利用されている²⁾。砥石は砥粒とガラスなどの接着剤を混合・成形・焼成し、接着剤によって砥粒を接合させて製造されるため、強度の高い多孔体となる。また、砥粒径などを変えることで様々な気孔径や気孔率を持った多孔質材料を提供できる。特に、近年はナノサイズの粒子が多様化し、そうしたナノ粒子を使用することで、新機能的な多孔質セラミックスが期待できる。そこで、砥石の製造方法を利用した高強度な多孔質セラミックス素材の開発を行い、室内外に設置可能なアイテムの試作を行った。

2. 実験方法

2-1 素地作製方法及び評価方法

原料には溶融シリカ (ZA30C, 平均粒子径 5 μm:

龍森製)、球状シリカ (SO-C3, 平均粒子径 0.6 μm: アドマテック製)、ナノシリカ (ZL, 平均粒子径 70nm: 日産化学製) 及び木節粘土を用いた。また、気孔剤として米澱粉を添加した。表 1 に各試料の配合を示す。なお、澱粉は外割で配合した。各調合後、水分 24~26% で 24h スラリー調製を行い、鑄込み成形により試料を作製した。

成形した試料は乾燥後 900、1000、1100 にて 1h 焼成した。焼成した試料をアルキメデス法で高密度及び見掛け気孔率を測定し、水銀ポロシメータ (: ユアサアイオニクス製) にて気孔径分布を測定した。また、試料を 7×4mm に研削加工し、オートグラフ (: 島津製作所製) にて 3 点曲げ強度を測定した。さらに、走査型電子顕微鏡 (S-2400 : 日立製作所製) にて切断面の観察を行った。

表 1 原料の配合 (mass%)

	溶融シリカ	球状シリカ	ナノシリカ	木節粘土	澱粉
Z-1	81.4	3.2	6.4	9.0	0.0
Z-2	81.4	3.2	6.4	9.0	9.0
Z-3	81.4	3.2	6.4	9.0	16.6
Z-4	90.8	0.0	0.0	9.2	0.0

2-2 試作品の作製

気化熱を利用したアイテムとして、ワインクーラーが市販されている。これらは多くがテラコッ

タ陶器を用い、十分に水分を含ませてからクーラーとして使用される。今回開発した多孔質セラミックスは気孔径が非常に小さいため、通常の素焼品のように水漏れが非常に少ない。そのため、水を内部に入れた状態で使用することが可能である。そこで、紙及びプラスチック製のコップのクーラーを試作した。また、近年個室で飾れる小さな盆栽などが販売されており、一輪挿しが可能な苔台についても試作を行った。

3. 結果及び考察

3-1 素地特性

図1にZ-1~Z-3の焼成体の嵩密度及び見掛け気孔率と気孔剤添加量の関係を示す。いずれの焼成温度においても気孔剤添加量が増すほど嵩密度は低下し、見掛け気孔率は増加した。焼成温度では1000 までは密度及び気孔率は変化が少ないが、1100 焼成では密度の増加と気孔率の減少が認められ、焼結によって緻密化が進行したと考えられる。一方、ナノシリカ等を配合しないZ-4の1000 焼成体の密度は1.75g/cm³、気孔率は22%であり、Z-1 とほぼ同じ値となった。気孔剤を16mass%添加し1000 以下で焼成することで見掛け気孔率が30%の多孔質素材を作製できることがわかった。

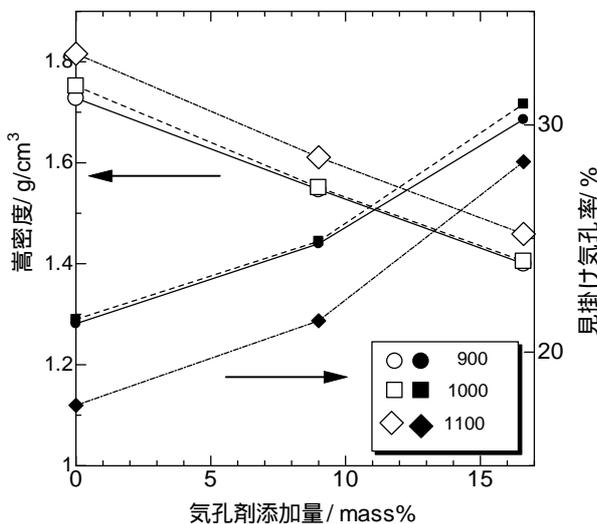


図1 焼成体嵩密度及び見掛け気孔率と気孔剤添加量の関係

図2に1000 焼成のZ-1~Z-3の焼成体曲げ強度と気孔剤添加量の関係を示す。気孔剤の添加量が増加するほど曲げ強度は低下した。特に、添加

量が9mass%では無添加に比べ約半分の強度となった。しかし、図1に示すように気孔剤が無添加の場合、気孔率20%以上かつ曲げ強度60MPaとなり、強度が高い多孔質材料を作製することができた。一方、ナノシリカ等を配合しないZ-4の1000 焼成体の強度は24MPaであり、Z-1の強度に比べ非常に低くなった。Z-1とZ-4の焼成体密度はほぼ同じであるが、曲げ強度が異なる結果となった原因は、ナノシリカ添加により熔融温度が低下し、砥粒の接合強度が増加したためではないかと考える。また、気孔剤添加量9mass%のZ-2焼成体は気孔率が25%で曲げ強度30MPa以上を有し、陶器並の強度を有する高气孔率な材料の作製も可能であった。

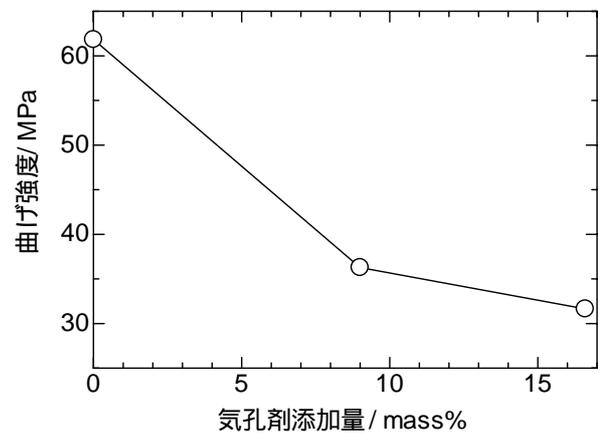


図2 焼成体曲げ強度と気孔剤添加量の関係

図3に900 焼成体の各試料切断面のSEM観察像を示す。気孔剤無添加のZ-1及びZ-4ではミクロンサイズの気孔が認められないが、Z-2及びZ-3では気孔剤が消失したことによる球状気孔の存在が確認される。特に、Z-3では全体に気孔量が多く、気孔剤添加量を増すことによって焼成体中に多数の空隙を作製させることができた。空隙の大きさを調べるとZ-2では5~10µm程度であるのに対し、Z-3ではいくつかの空隙がつながって20µm程度の空隙になっていることがわかった。

図4にZ-1~Z-4の900 焼成体の気孔径分布を示す。気孔剤無添加のZ-1焼成体の場合、平均気孔径は0.1µm以下であり、非常に微細な気孔によって構成されていることがわかる。気孔剤を添加すると平均気孔径及び気孔量も増加し、Z-3では1µm程度の気孔径が最も多くなった。一方、

SEM 観察によつては、Z-2 焼成体の空隙の大きさは 5~10 μm 程度であり、Z-3 では 20 μm 程度であった。図においても Z-2 焼成体では 10 μm 前にわずかに気孔があることが認められる。しかし、Z-3 焼成体は 1~10 μm において気孔分布がないことから、さらに大きなサイズの気孔になっていると思われる。

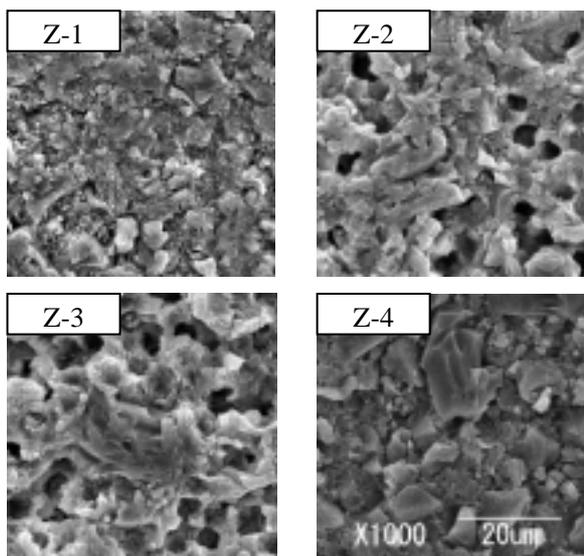


図 3 900 焼成体の SEM 観察像

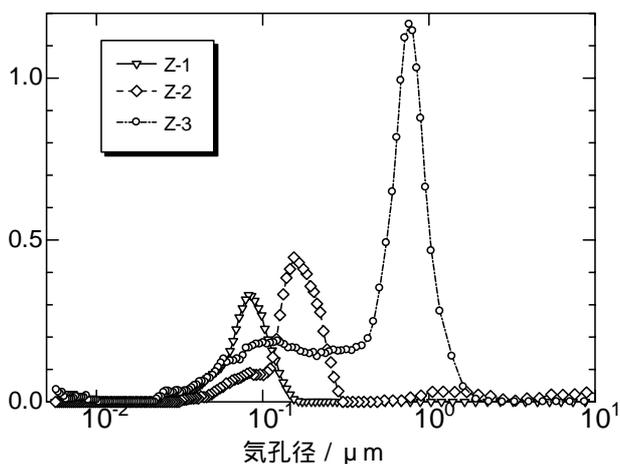


図 4 900 焼成体の気孔径分布

3 - 2 試作品

Z-1 の配合スラリーを用いて、排泥鑄込み成形によるカップを成形した。カップは持つて使用できるように取手を取り付けた。成形したカップを 1000 で焼成した。焼成したカップに水を入れた

ところ、しばらく放置すると全体が湿っぽくなり、下部からわずかに水漏れが確認された。そこで、下部のみをシリコンでシールすることで水漏れないカップクーラーを試作することができた。

また、室内で苔などの植物を育てることが出来る素材として多孔質素材の活用が考えられる。そこで、一輪挿しが可能で周りに苔の育成できるアイテムを試作した。図 5 に試作した苔台を示す。本試作品も水漏れを防止するため、下部及び側面にシリコンを塗布した。花瓶とは異なり、花と苔を同時に観賞・育成できる新しいアイテムの試作が可能となった。



図 5 試作した一輪挿し苔台

4 . ま と め

砥石の製法を用いて多孔質セラミックスの作製した結果、以下のことが分かった。

- 1) ナノサイズシリカを加えることにより、1000 焼成でも曲げ強度が 60MPa ある多孔質セラミックスを作製できた。
- 2) 気孔剤を添加することで気孔率及び気孔径が増加した。
- 3) 室内用のアイテムとして、カップクーラーや一輪挿し苔台を試作した。

【参考文献】

- 1) 福井哲 他, 信楽窯業技術試験場 2006 研究報告, p1-4 (2007)
- 2) 服部信, 山中昭司監修, ”多孔性セラミックスの開発と応用”, シーエムシー出版, p118-132 (1991)

高効率・省エネルギーを目的とした マイクロ波加熱用発熱壁の開発

安達直己・立石賢司・伊藤正剛・茨木靖浩

Development of Wall for Microwave Heating to Achieve High Efficiency and Energy Saving

Naoki ADACHI, Kenji TATEISHI, Sadataka ITO and Yasuhiro IBARAKI

ナトリウム源として添加した炭酸ナトリウムの添加量によって、アルミナの発熱速度を制御することが可能であった。この現象を利用して、酸化物として 0.5%のナトリウムを添加したアルミナを用いてマイクロ波焼成用の発熱壁を作製した。作製した発熱壁を使用して、酸化チタンと炭酸バリウムを用いて約 40 分間で 1250°C まで昇温し、10 分間保持することで正方晶のチタン酸バリウムが作製できた。

1. 緒言

セラミックス業界は、昨今のエネルギー資源高騰のあおりを受け、焼成コスト面で非常に厳しい状況下にある。そこで、省エネルギーでの焼成が可能とされているマイクロ波焼成に着目した。このマイクロ波焼成技術は、自己発熱を利用しているため、短時間焼成、選択加熱などの特徴を有している。しかしながら、急速な加熱による焼成は、被焼成体の表面からの放熱によって、内部との温度差が生じる。この温度差が緩和できなくなると、熱応力により割れが発生する¹⁾。従って、マイクロ波焼成を確立する上で、被焼成体とほぼ等価な発熱特性を有する発熱壁が求められる。これまでに当所では、ムライト-アルミナ系材料を発熱壁として用いることで大型アルミナの焼成に成功した²⁾。しかし、セラミックスの種類により、発熱特性が変わるためにムライト-アルミナ系の発熱壁を他の材料へ応用することが難しく、発熱速度が制御できる材料の開発が必要となっている。

これまでの大型アルミナのマイクロ波焼成の結果、アルミナに不純物が含有されていると発熱速度が急速に上昇する現象を得ていた。そこで、どの物質がこの発熱に影響を与えるかを検討した。その結果、ナトリウムが添加されると発熱速度が顕著に変化することが明らかとなった³⁾。この現象は、 α -アルミナ中に添加したナトリウムによって部分的に β -アルミナを生成することによると考えられる。

本研究では、この結果をもとにアルミナに炭酸ナトリウムを添加し、高温時も含め一定の発熱速度を有する発熱壁の作製を試みた。

2. 実験方法

原料は、アルミナ（住友化学工業製、AKP-20、純度 99.99 %）を用い、ナトリウム源として炭酸ナトリウム（関東化学製）を用いた。アルミナに分散剤セルナ D-305(中京油脂製)をアルミナの重量に対して 0.6 wt% 添加し、イオン交換水にてアルミナの濃度を 85 wt% とし、24 時間ボールミリングすることでアルミナ泥漿を調製した。調製したアルミナ泥漿に炭酸ナトリウムを酸化ナトリウムに換算して 0% から 1% の範囲で添加した後、3 時間ボールミリングし泥漿を調製した。調製した泥漿を真空脱泡し、石膏型に流し込む鑄込み成形法にて成形体を作製した。その後、電気炉で 1600°C にて焼成しサンプルを作製した。これらサンプルをアルミナファイバー製の断熱材に覆い、マイクロ波焼成炉にて 2.45 GHz のマイクロ波を 6 kW 照射し、放射温度計を使用して発熱挙動を観察した。

この結果をもとに、ナトリウムを添加したアルミナを用いて発熱壁を作製し、異なる出力のマイクロ波を照射して発熱特性を検討した。また、この発熱壁を評価するために、鑄込み成形でチタニアと炭酸バリウムで作製した成形体を用いてチタン酸バリウムの短時間合成を試みた。

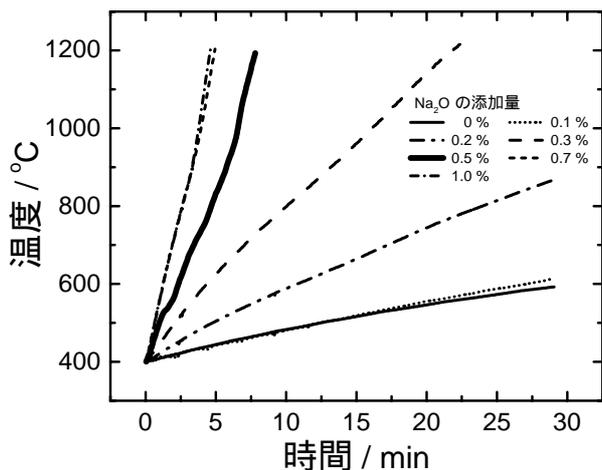


図1 アルミナに添加したナトリウムの添加量と発熱速度の関係

3. 結果及び考察

ナトリウムを種々量添加したアルミナに 6kW のマイクロ波を照射したときの発熱挙動を図 1 に示す。このときの発熱挙動の観察は、サンプルの温度が 400°C となってから行いその後、30 分間マイクロ波を照射するかサンプルの温度が 1600°C となるまで行った。ナトリウムを含んでいない条件では、30 分間マイクロ波を照射しても 600°C しか温度が上がらなかったのに対し、ナトリウムを 0.2% 添加したサンプルは 900°C まで温度が上昇した。また、0.3% 添加したサンプルは約 23 分間で 1200°C に達し、0.5% 添加したサンプルでは約 7 分間で 1200°C に達した。また、それ以上の添加 (0.7%、1.0%) では、約 5 分間でサンプルは 1200°C まで上昇した。ナトリウムの添加量が増加するに従い、マイクロ波照射による発熱が顕著に増大することがわかった。ただし、0.7% 以上ナトリウムを添加すると急激な発熱速度であるために温度の制御が難しくなると考え、マイクロ波の吸収が比較的高い酸化物として 0.5% のナトリウムを添加したアルミナをマイクロ波焼成用の発熱壁として試作することとした。

発熱壁を含むマイクロ波焼成ボックスは、アルミナに酸化物として 0.5% のナトリウムとなるように炭酸ナトリウムを添加し、鋳込み成形法にて 100mm × 100mm × 10mm の成形体を作製した。この成形体を電気炉にて 1600°C で 2 時間加熱し焼成体を作製した。この焼成体を所定の大きさに切断し、70mm × 75mm × 70mm の発熱壁で覆われた空間を作製した。この発熱壁を断熱壁で覆うことで

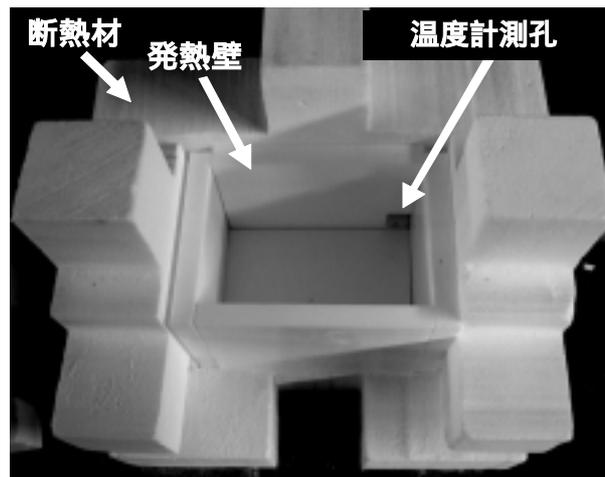


図2 マイクロ波焼成ボックス

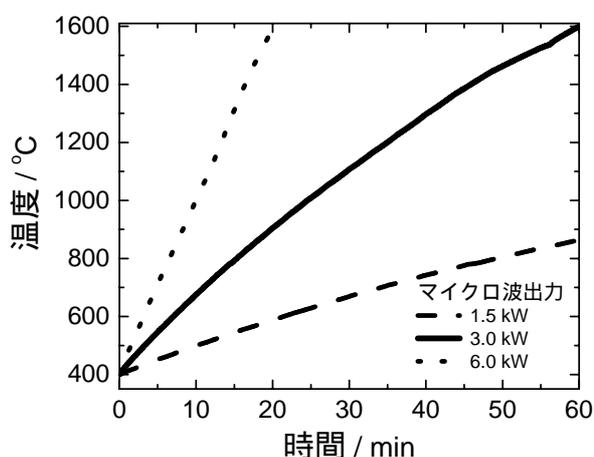


図3 マイクロ波出力と発熱壁の発熱速度の関係

発熱壁からの放熱を防ぎ、効率よく発熱壁が発熱するように設計をした。作製したマイクロ波焼成ボックスの写真を図 2 に示す。ここで、被焼成体をマイクロ波加熱する際の温度を放射温度計にて測定するために 10mm × 10mm の正方形に穴を開けた。

この発熱壁の特性を把握すべく、異なるマイクロ波出力で照射して発熱挙動を観察した。この結果を図 3 に示す。マイクロ波出力が 6kW では、400°C から約 20 分間で 1600°C に達した。また、出力 3kW では、約 60 分間で 1600°C に達し、出力 1.5kW では、60 分間で約 900°C まで発熱した。この結果、マイクロ波出力を調整することで発熱壁の発熱速度を制御することが可能であることがわかった。また、この発熱壁は、各温度域で異なる発熱速度を示すことなく一定速度で発熱した。

この発熱壁の効果を把握するために、ルチル型

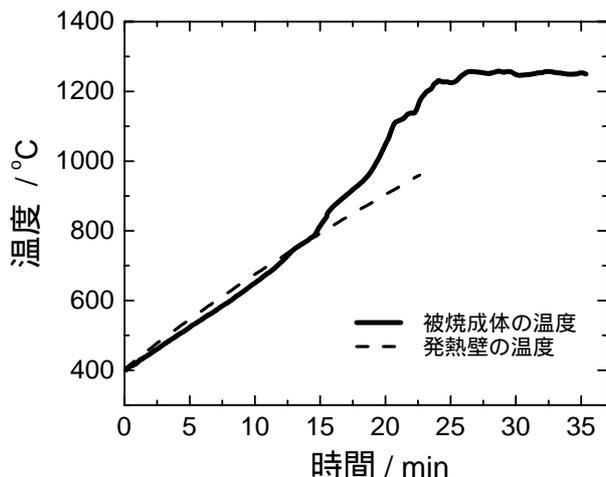


図4 出力 3kW でマイクロ波焼成した際のチタン酸バリウムの発熱挙動

のチタニアと炭酸バリウムからチタン酸バリウムの合成を試みた。チタニアと炭酸バリウムをモル比 1:1 となるように調合し、鋳込み成形法にて成形体を作製した。作製した成形体をマイクロ波焼成ボックス内に設置し、マイクロ波出力 3kW で出力し、1250°C での合成を試みた。温度測定は、成形体表面を放射温度計にて測定した。このときのヒートカーブを発熱壁の温度と合わせて図 4 に示す。被焼成体の温度が 800°C 付近までは一定の昇温速度で発熱し、発熱壁の発熱速度とほぼ一致しているため、この温度まで被焼成体は、自己発熱よりも発熱壁からの発熱の影響を大きく受けていると考えられる。それ以降、発熱壁の発熱速度よりも被焼成体の発熱が速くなり自己発熱が確認された。この自己発熱が観察されたことで、この温度付近でチタニアと炭酸バリウムからチタン酸バリウムが合成し始めたと考えられる。特に、被焼成体が目的とする加熱温度である 1250°C 付近では、その発熱が顕著になった。最終的にマイクロ波出力を 2kW 程度まで低下させて 10 分間加熱した。マイクロ波を照射してから約 50 分間で焼成工程が完了した。放冷後、合成した焼成体は、表面など部分的にクラックの発生が確認されたが、明らかに成形時に比べ強度が向上していた。この焼成体が、チタン酸バリウムになっているか確認すべく X 線回折を用いて同定した。その結果を図 5 に示す。焼成前は、ルチル型のチタニアと炭酸バ

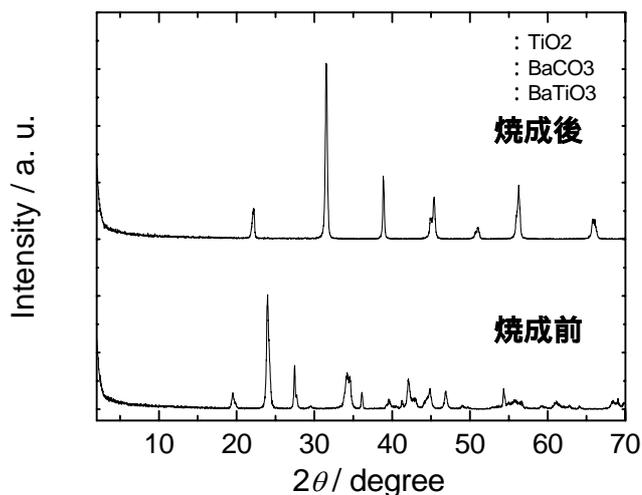


図5 マイクロ波焼成前後での X 線回折結果

リウムのピークが観察されたが、焼成後には、正方晶のチタン酸バリウムのピークのみが観察された。以上の結果から、1 時間弱で酸化チタンと炭酸バリウムを用いてチタン酸バリウムを作製できた。本研究で開発した発熱壁を利用することでマイクロ波迅速焼成が期待できる。

4. まとめ

α -アルミナにナトリウムを添加することでマイクロ波による発熱が促進されることがわかった。この現象を利用して、ナトリウムを添加したアルミナを用いて発熱壁を作製した。この発熱壁は、マイクロ波の出力を制御することで発熱速度を制御することが可能であった。この発熱壁を用いてチタニアと炭酸バリウムからチタン酸バリウムの合成を試みたところ、約 40 分間で 1250°C まで昇温し、10 分間保持することで正方晶のチタン酸バリウムが作製できた。

5. 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) 水野正敏, 金属, 76, p899-904 (2006)
- 3) 安達直己, 立石賢司 他, GCMEA MAJIC 1st 要旨集, p681-684 (2008)

多品種少量生産に適した加飾技術の実用化研究

- インクジェット印刷システムの実用化研究 -

柘植英明・横山久範・尾畑成造

Study of Practical Application of Decoration Technology for Production of Many Models in Small Quantities

- Study of Practical Application of Inkjet Printing System for Ceramics Decoration -

Hideaki TSUGE, Hisanori YOKOYAMA and Seizo OBATA

インクジェット印刷はデジタル画像等をオンデマンドに印刷できるため、多くの分野で広く普及している。しかし、陶磁器製品への絵付けは、主にパット印刷や銅版印刷によって行われているため、オンデマンドで且つ少量多品種の生産には不向きであるが、インクジェット印刷はオンデマンドで画像を印刷できるため、陶磁器製品への新しい絵付け方法の一つとして期待されている。そこで本研究では、実用化に向けたインクジェット印刷システムの開発を目指して、溶媒系インクによる印刷試験およびカラー印刷化に向けた印刷試験、製造ラインを想定した印刷方法について検討した。

1. 緒言

当所では、平成 16 年度からピエゾ方式のノズルを用いたインクジェット印刷に関する研究を行っている¹⁾。しかし、研究に用いたインクジェット装置は、印刷範囲が 108×108mm と狭く、また、単色印刷しか行えないため、平成 18 年度から印刷範囲が A4 サイズ程度、フルカラー印刷および往復印刷が可能なインクジェット印刷装置の開発を行った²⁾。

しかし、水系の無機顔料インクを用いた印刷試験では、印刷縞が数多く発生するという問題が発生したため、印刷方式の改良や重ね印刷によって画像品質の改善を試みた³⁾。その結果、画像品質はある程度は向上させることができたが、印刷縞を完全に無くすことはできなかったため、溶媒系インクについて検討している。また、実用化には、インクのカラー化が大きな課題となるため、市販の無機顔料を粉砕して調整したインクを用いて印刷実験を行った。さらに、タイル等の製造ラインを想定した印刷実験を行ったので報告する。

2. 装置の概要

2-1 インクジェット印刷装置の概要

開発した装置は、XY 駆動部とインクジェットノ

ズルの制御部から構成され、制御用パソコンからの操作で印刷ができるシステム構成となっている。ノズルヘッドおよびテーブルを駆動する XY 駆動部は、オリエンタルモータ社製の駆動ユニット 2 組を用い、新栄機工株式会社が設計・製作を行った。装置の可動範囲は約 350×350mm であるが、カラー印刷の場合はノズルヘッドを 4 本用いるために印刷範囲が狭くなり、最大で A4 サイズ程度(約 300×210mm)の印刷範囲となる。なお、それぞれの駆動は独立に制御することができるため、ノズルヘッドとテーブルを同時に動かしながら印刷することも可能である。

2-2 インクジェットノズルの概要

用いたインクジェットノズルヘッド(コニカミノルタ IJ 株式会社製)はオンデマンドピエゾ駆動式であり、解像度は 360dpi、ノズル数は 512、印字幅は 36mm である。本ノズルは壁面を湾曲させてインクを吐出する方式(シェアモード型)を採用しているために吐出力が強く、比較的高粘性のインクを吐出することができる。このノズルヘッドで使用可能なインクは水系インクであるが、非水系のインクに対応したノズルヘッドに交換することによって、非水系インクの印刷が可能となる。

3. 実験方法

3-1 製造ラインを想定した印刷実験

インクジェット印刷の駆動方式には、ノズルヘッドが移動して印刷を行う方式(ノズル駆動方式)と被印刷物を固定したテーブルが移動して印刷を行う方式(テーブル駆動方式)がある。ノズル駆動方式は、被印刷物を動かす必要が無いので、システムの製作コストを抑えられることや、被印刷物を固定する必要が無いといった利点がある。しかし、ノズルヘッドの移動に伴う振動や、インク供給管内のインク圧力の変動によって、印刷品質が低下する可能性がある。一方、テーブル駆動方式は、印刷時にノズルヘッドが停止しているため、インク圧力の変動等が生じないために印刷品質が低下しにくい。

タイル等の製造ラインにおいてインクジェット印刷を行うには、ラインを間欠動作させて印刷を行うか、またはラインを流れている製品に対して印刷を行う必要がある。ラインを間欠動作させて印刷を行う場合は、製造ラインを改良する必要が生じる。また、複数のインクジェットノズルヘッドをライン幅がカバーできるように設置すれば、ノズルヘッドを駆動させる必要はないが、ノズルヘッドが高価なためコストが高くなる。そこで、ラインを流れる製品に対してノズルを駆動させながら印刷する方法について印刷実験を行った。なお、テーブルの移動速度は、ノズルヘッドが1往復したときに36mm進むように調整した。

3-2 カラー化に向けた印刷実験

フルカラー化を行うためにはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4種類(4原色)のインクが必要となる。しかし、ナノ無機顔料インクを用いたピエゾ式のインクジェットでは、コバルトブルー(シアン系)とブラックは印刷できるが、イエローとマゼンタ系の色になるナノ無機顔料はない。そこで、市販のイエローとマゼンタの無機顔料を粉碎し水系インクを調製した。

4. 結果及び考察

4-1 製造ラインを想定した印刷実験

テーブルとノズルヘッドの両方を駆動させながら印刷した試作タイルを図1に示す。画像は、長方形の画像を用いているので斑点が重なっているところもあるが、この様な単純な斑点模様では画像が重なっても目視では判別できなかった。印刷

画像を三角形に編集すれば、画像の重なりを無くすことは可能であるが、ノズルヘッドが両端において反転する際に必ず加減速が生じるために、写真のような連続した画像はずれを生じるので印刷することは困難と思われる。



図1 製造ラインを想定して印刷した試作タイル

4-2 カラー化に向けた印刷実験結果

調製したイエローおよびマゼンタのインクを用いて印刷したタイルの写真を図2に示す。両者ともに印刷縞が多数現われており、印刷品質が非常に悪いことがわかる。これらのタイルを1250で酸化焼成したが、マゼンタインクを用いて印刷したタイルは全く発色しなかった。イエローインクを用いた焼成後のタイルの写真を図3-(1)に示す。焼成後は発色が悪く、下絵付けとして実用化は難しいと考える。次に、市販顔料と当所において水熱合成した顔料を用いて印刷し、同条件で焼成したタイルを図3-(2)に示す。合成顔料の場合、市販顔料とは異なる発色となり、またその発色も非常に弱かった。

5. まとめ

開発した陶磁器加飾用インクジェット印刷装置を用いて、タイル製造ラインを想定した印刷実験および、カラー化を目指した印刷実験を行った。その結果、以下の結果を得た。

- 1) タイル製造ラインを想定した印刷では、斑点模様のように画像のずれが問題とならない場合は印刷できた。
- 2) 市販顔料を用いたイエローおよびマゼンタの水系インクにより印刷した場合、印刷縞が数多く発生し、また、焼成後はほとんど発色しなかつた。



(1)水系のイエローインク(市販顔料、焼成前)



(1)水系のイエローインク(市販顔料、焼成後)



(2)水系マゼンタインク(市販顔料、焼成前)

図2 水系インクにより印刷した焼成したタイル



(2)水系のマゼンタインク(合成顔料、焼成後)

図3 水系インクにより印刷した焼成したタイル

った。当所において合成したマゼンタインクでは、焼成後に発色をしたが弱いことが確認できた。

【参考文献】

1) 白井、尾石ら、岐阜県セラミックス技術研究所

研究報告、p1-5 (2003)

2) 柘植、尾石、横山ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p5-9 (2005)

3) 柘植、横山、尾畑、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p5-8 (2008)

陶磁器用筆絵付けロボットの開発（第5報）

横山貴広・柘植英明

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

Takahiro YOKOYAMA and Hideaki TSUGE

平成16年度から平成19年度まで、県内製造業の中で陶磁器産業に焦点を絞り、陶磁器産業の発展や活性化、製造現場における熟練技能者の技能伝承、「匠」の技を有する伝統工芸の保存を目的に、陶磁器用筆絵付けロボットの高性能化（多品種、多筆化、多色化）研究を続けてきた。その結果、昨年度までに素焼きの陶磁器に絵・模様・線を連続して描くことができる筆絵付けロボットシステムを完成させた。本年度は製作したシステムの安定性に重点を置き、姿勢制御・速度制御・衝突防止対策について改造を実施した。

1. 緒言

昨年度までに、多品種の陶磁器（平物・立物）に対し、ロボットが筆を把持して、絵・模様・線を連続して描けるシステムを製作し完成させた¹⁾。

しかし、人の筆記動作をロボットアームで再現すると、一部の人の姿勢や動作速度によってはシステムが途中で停止するなど、安定性に問題があった。

この原因として考えられることは、人の腕とロボットアームの性能を比較すると、人の腕は関節数が多く柔軟な動きや力がだせる筋肉も数多く存在するため、可動範囲が大きく、柔軟な動作（姿勢や速度）が可能であるのに対し、ロボットアームは関節数が少なくさらに構成するサーボモータの諸特性の制約を受けるため、人の腕より柔軟な動作が出来ないためである。

さらに、本システムのロボットアームは人の目に該当するカメラが搭載されていないため、ロボットアームと作業台の衝突防止には教示側から得られる位置・姿勢情報を利用した対策が必要となる。

このように、本年度は人の腕とロボットアームの特性の違いにより生じる様々なシステムの問題点（安定性、姿勢、可動範囲、動作速度、衝突防止対策など）に対する対応策を考案した。

2. 姿勢情報

2-1 オイラー角

3次元システムを取り扱う姿勢情報は、オイラー角を用いることが一般的である。オイラー角とは3次元空間を構成するX・Y・Z軸の回転角度で姿勢を表示する方法である。本システムは回転順序をZ・Y・X軸とし、Z軸回転をアジマス(A)、Y軸回転をエレベーション(E)、X軸回転をロール(R)と定義する。

まず、図1左の磁気センサーのトランスミッタとレシーバを比較すると、両者は同じ姿勢を示している。これは3次元空間のX,Y,Z軸の回転がないことを意味し、 $A=0^\circ$ $E=0^\circ$ $R=0^\circ$ と表示できる。

次に、図1右のようにレシーバに筆を取付けて筆の先端を真下に向けた姿勢を考える。この場合、図1左のレシーバの姿勢から、Z軸周りに 90° 回転させ、さらにX軸周りに 90° 回転させると図1右のレシーバの状態となる。この場合、 $A=90^\circ$ $E=0^\circ$ $R=90^\circ$ と表示できる。

このように、オイラー角は姿勢情報が把握しやすい点に特徴がある。ところが、オイラー角の定義により、AとRは $-180^\circ \sim 180^\circ$ まで範囲がとれ

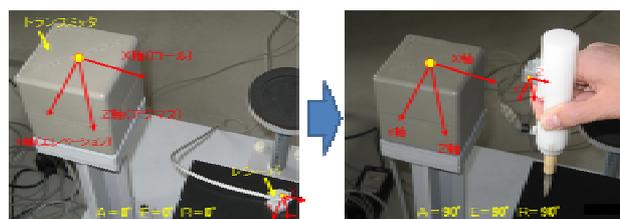


図1 オイラー角

るのに対し、Eは $-90^\circ \sim 90^\circ$ までの範囲しかとれない。これは、人が $E=-90^\circ$ 若しくは $E=90^\circ$ を超える筆記姿勢をするとAとEが連続した値とならないため、ジンバルロック(3次元システムに生じる特殊な現象であり、本システムの場合はロボットアームの精度が低下したり、誤動作が生じる現象として定義する)と呼ばれる現象が生じる特徴がある。

そのため、オイラー角を姿勢情報に用いて人の筆記動作をロボットアームで再現すると、ロボットアームの精度の低下、誤動作、さらには各関節角度の可動範囲を逸脱するなど、人の筆記動作の一部が再現できない。

2-2 四元数

四元数とは数学者ハミルトン(1806-1871)が考案した3次元の姿勢を表示する関数であり、原点をとる1つの任意の方向を持つ単位ベクトルとそのベクトルの回転によって姿勢を表示する方法である。

四元数(Q)は4つのパラメータ(Q_0, Q_1, Q_2, Q_3)で構成され、またこのパラメータは実数部(Q_0)と虚数部(Q_1, Q_2, Q_3)に分かれ、さらに四元数のベクトルの大きさ(ノルム、Norm)と各成分、回転角度(θ)は下記のように定義されている²⁾³⁾。

・四元数(Q)

$$Q = Q_0 + Q_1 \cdot i + Q_2 \cdot j + Q_3 \cdot k$$

$$= \cos(\theta/2) + A_x \cdot \sin(\theta/2) \cdot i + A_y \cdot \sin(\theta/2) \cdot j + A_z \cdot \sin(\theta/2) \cdot k \quad (1)$$

・四元数のベクトルの大きさ(ノルム、Norm)

$$\text{Norm} = \sqrt{Q_0^2 + Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2} = 1 \quad (2)$$

・回転角度 θ とベクトルの各成分(A_x, A_y, A_z)

$$\theta = 2 \cos^{-1} Q_0 \quad (3)$$

$$A_x = Q_1 / \sqrt{1 - Q_0^2} \quad (4)$$

$$A_y = Q_2 / \sqrt{1 - Q_0^2} \quad (5)$$

$$A_z = Q_3 / \sqrt{1 - Q_0^2} \quad (6)$$

ただし、 i, j, k は単位ベクトル

以上を前提として、四元数を用いた姿勢表示について考えてみる。まず、図2左は図1と同様にトランスミッタとレーザーは同じ姿勢を示しているため、回転角度 $\theta = 0^\circ$ となる。これを式(1)に代入すると $Q=1$ 、すなわち $Q_0=1, Q_1=Q_2=Q_3=0$ が得られる。次に、レーザーの電気的原点をベクトルの端点とし、図2左のレーザーの姿勢からベクトル

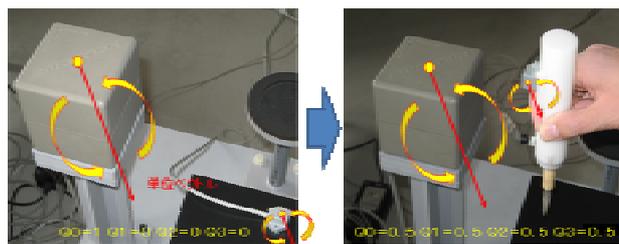


図2 四元数

成分 $A_x=A_y=A_z=1/\sqrt{3}$ 方向を中心に 120° 回転させると、図2右のようなレーザーの姿勢となる。これを式(1)~(6)に代入すると、 $Q_0=Q_1=Q_2=Q_3=0.5$ となる。

このように、四元数の各パラメータは各ベクトル成分と三角関数で表示した回転角度の積で表わされるため、姿勢情報が把握しにくい。

しかし、回転角度を半角($\theta/2$)に置き換えているため、 $0 \sim 360^\circ$ の範囲内では三角関数の取り得る範囲が $-1 \sim 1$ となり、人がどのような筆記姿勢を行っても、各ベクトル成分と三角関数の積で表示した四元数の各パラメータは連続した値をとることができる。そのため、オイラー角を用いた姿勢表示で問題とされていたジンバルロックが生じない特徴を有する。したがって、ジンバルロックをなくすためには、姿勢情報に四元数を用いることが必須となってくる。

3. 姿勢方程式

前章で示したように、オイラー角は姿勢情報が把握しやすいがジンバルロックが生じる欠点が存在し、四元数は姿勢情報が把握しにくいジンバルロックが生じない長所を有する。また、本システムに使用しているロボットアーム(三菱重工業製 PA-10)はオイラー角を姿勢情報の基準として構成している。したがって、人の筆記動作に関する制約を少なくし、この姿勢をロボットアームで再現するには、オイラー角を用いながら四元数を作成し、ジンバルロックが生じないような姿勢方程式が必要となってくる。これに関して以下のように考えた。

まず、人が筆記動作を連続して行っている最中の一部分の様子を図3に示す。図3左側の状態でレーザーが受け取った姿勢の値をオイラー角で表示した場合は a, e, r 、四元数で表示した場合は q_0, q_1, q_2, q_3 とし、微小時間経過後、レーザーが受け取った姿勢の値を同様にオイラー角で表示し

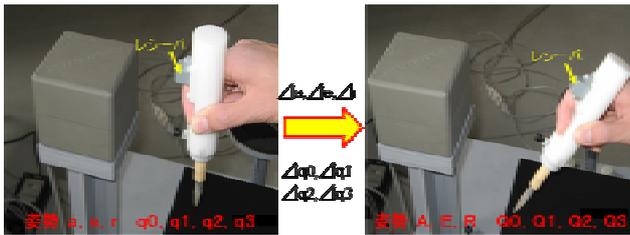


図3 人の筆記姿勢

た場合は A, E, R 、四元数で表示した場合を Q_0, Q_1, Q_2, Q_3 と定義する。なお、微小時間経過時の姿勢の変化をオイラー角で表示した場合を a, e, r 、四元数で表示した場合を q_0, q_1, q_2, q_3 とする。

一般的に、オイラー角を用いた場合、動作前後の姿勢と微小時間で変化する姿勢の関係を記述すると、単純な算術演算で表すことができる。すなわち、

$$A = a \pm a \quad E = e \pm e \quad R = r \pm r \quad (7)$$

が成立する。ただし、オイラー角はジンバルロックが生じるため、ジンバルロックが発生する付近での姿勢に、式(7)は成立しない。

一方、四元数を用いた場合を同様に考えると、

$$\begin{aligned} Q_0 &= q_0 \pm q_0 & Q_1 &= q_1 \pm q_1 \\ Q_2 &= q_2 \pm q_2 & Q_3 &= q_3 \pm q_3 \end{aligned} \quad (8)$$

が成立するように思えるが、これらの式は四元数の大前提である $\text{Norm}=1$ 、すなわち式(2)の条件を満たすことができないため、オイラー角で示したような単純な算術演算で表現することができない。

この問題を解決するために、動作前後の姿勢に四元数を用いて表示し、微小時間に変化する姿勢をオイラー角で表示することを考えた。すなわち、動作後(図3右)の姿勢は、

$$\begin{aligned} Q &= Q_0 + Q_1 \cdot i + Q_2 \cdot j + Q_3 \cdot k \\ &= f_0(q_0, q_1, q_2, q_3, a, e, r) \\ &\quad + f_1(q_0, q_1, q_2, q_3, a, e, r) \cdot i \\ &\quad + f_2(q_0, q_1, q_2, q_3, a, e, r) \cdot j \\ &\quad + f_3(q_0, q_1, q_2, q_3, a, e, r) \cdot k \end{aligned} \quad (9)$$

ただし、 $f_0(), f_1(), f_2(), f_3()$ は動作前の四元数と微小時間に変化したオイラー角で構成する関数

と表示できる。この姿勢方程式(式(9))は動作後の四元数の各成分を動作前の四元数と微小時間に変化するオイラー角を用いて表している。

原点の四元数は $Q=1(Q_0=1, Q_1=Q_2=Q_3=0)$ であることが分かっているため、原点から連続して微小時間に変化するオイラー角をレシーバで計測することにより、人の筆記動作の姿勢を四元数で表示でき、ジンバルロックを防ぐことができる。

実際にロボットアームのコントローラに与える姿勢データは、式(9)で導いた姿勢方程式を基本マトリックスに代入した12個のデータを使用した。

4. 速度制御

人の筆記動作をロボットアームで再現する際、筆記動作が速い箇所はロボットアームを動作させるサーボモータの加速度特性を超えるため、システムが停止し人の筆記動作が忠実に再現できない。そのため、センサーで測定した筆記動作が速い箇所の教示データを意図的に加工する必要がある。また、本システムはロボットアームの制御方法にリアルタイム制御を採用しており、その速度制御は、現在値から目標までの処理時間を調整する方法、目標値を変更して調整する方法の2種類を併用している。まず、 Z に関してはソフトウェア上に処理タイマーを設置して、その値を変更して対応している。 X, Y, R に関しては図4のフローチャートで示すように、筆記教示データの位置・姿勢を読み込み、このデータから速度($X/t, Y/t, Z/t$)・角速度($A/t, E/t, R/t$)を演算し、この値とロボットが停止する速度や角速度を比較して、異常かどうかを判定する方法を考案した。この値が異常の場合には現在の目標値より近い位置・姿勢教示データを作成してサーボモータの負荷を減らし、異常でない場合にはそのままロボットアームに与えるデータとしてファイルに書き込んでいる。

しかし、ジンバルロック対策として姿勢データに四元数を用いるため、オイラー角の計算のよう



図4 速度制御のフローチャート

に、角速度の演算に四元数を微分 (Q_0/t , Q_1/t , Q_2/t , Q_3/t) した値を用いることはできない。なぜなら、四元数の各パラメータはベクトル成分と回転成分の積であるため、この微分値は角速度を示さないからである。そのため、四元数をオイラー角に逆変換し、その微分値を求めることで角速度を演算した。ただし、逆変換したオイラー角はジンバルロックが生じるため、ジンバルロックが発生する姿勢付近での角速度の演算結果は正常な値を示さない。したがって、この姿勢の場合は速度を一定にするなどの対策をした。

このような一連の対策を施すことにより、サーボモータに関するシステム停止の頻度は約 1/10 以下に減少した。しかし、これらの方法はロボットアーム特性上、腕が伸びきった状態や極端に縮んだ状態（位置や姿勢の可動範囲の限界付近）での動作では、少なくなったとはいえ比較的システム停止が起こりやすく、また、人の筆記動作とは思えないような極端な動作に対しては的確には対応できない。この対策として、ロボットの可動範囲や各関節角度を強制的に制約することでシステム停止の頻度を抑えた。

5. 衝突防止対策

本システムは人の目に該当するカメラなどのセンサーは存在しない。そのため、人が筆記動作の途中で筆を落下させたり、作業台上の障害物（陶磁器の架台、筆台、顔料補充容器など）に衝突させる動作を教示すると、ロボットアームも同様の動作を再現し、障害物に衝突してシステムが停止する。

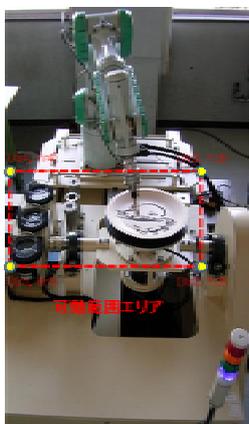


図5 ロボット側作業台

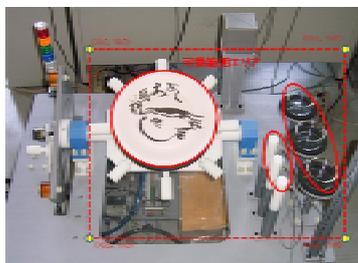


図6 教示側作業台

この問題には、ロボットアームの可動範囲(図5)を考慮し、それに対応した教示側の可動範囲エリア(図6)の座標値を決定、作業台上の障害物を考慮に入れ作業範囲を複数に分割する、筆の先端位置座標の計算、筆の先端位置座標の計算結果から複数に分割した作業範囲を確定し、範囲毎に設定した衝突防止判定を行う、異常の場合には教示データを加工する、以上 ~ の手順を考案して対策とした。

特に、筆の先端位置座標の計算には、筆の姿勢データに四元数を用いていることから、共役四元数を用いて算出した。図7のように、センサーの電気的原点からの厚みを T 、教示ツールの半径を R 、センサーの電気的原点の中心延長上にある教示ツールの中心から筆の先端までの距離を L 、姿勢情報を Q_0, Q_1, Q_2, Q_3 とすると、筆の先端位置の座標は、

$$(Q_0+Q_1 \cdot i+Q_2 \cdot j+Q_3 \cdot k) \cdot \{(T+R) \cdot i + L \cdot k\} \cdot (Q_0-Q_1 \cdot i-Q_2 \cdot j-Q_3 \cdot k) \quad (9)$$

で表すことができ、この計算結果とセンサーの位置情報 X, Y, Z から位置座標を求めることができる。この位置座標は作業台上の障害物が存在する座標かどうかを判定するために用いている。

ただし、この方法は筆を極端に寝かせた状態で筆記動作を行った場合、ロボットアーム本体と作業台が接触してしまう。そのため、ロボットアームの関節角度に制限を設け、衝突前にシステムを停止する方法を併用することで対応した。

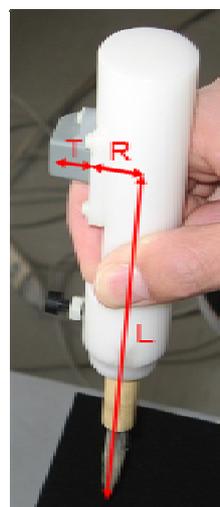


図7 教示ツール

6. ま と め

- 1) オイラー角で与えられた教示データから四元数を作成する姿勢方程式を考案し、ジンバルロックを防ぐことができた。
- 2) システムの安定性向上のため、ロボットアームの速度制御方法を考案し、システム停止を減らすことができた。
- 3) 共役四元数から算出した筆の先端位置座標を用いて、ロボットアームと作業台との衝突防止対策を施した。

人の筆記動作には通常の筆記動作から考えられないと思われる動作もあり、さらに人の腕とロボットアームを比較しても、関節数や運動特性などの根本的な相違が存在する。そのため、上記の対

策を施しただけではシステム停止や衝突防止を完全に抑えることができない。よって、本システムの使用前に、オペレータに対する最低限の教育は不可欠である。本システムの対策により、通常の筆記動作の範囲内では、システムの安定性を飛躍的に向上させることができた。

【参考文献】

- 1) 横山貴広, “陶磁器用筆絵付けロボットの開発(第4報)”, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p1-4 (2008)
- 2) 金谷一朗, “3D-CGプログラマーのためのクォータニオン入門”, 工学社
- 3) 金谷一朗, “3D-CGプログラマーのための実践クォータニオン”, 工学社

虹彩釉の高度化と製品化研究(第4報)

虹彩釉を活用した、インテリア小物の提案

鶴見栄三・尾石友弘

Advanced Development of Luster Crystal Glaze and Ceramics Manufacturing ()

Products Design of Interior Ornament with Luster Crystal Glaze

Eizo TSURUMI and Tomohiro OISHI

美濃焼は輸入製品の急増と原材料や燃料費の高騰、世界同時金融危機を発端とする消費マインドの急激な落ち込みに直面して、極めて厳しい経営環境に置かれている。このような現状を開關するため美濃焼の高付加価値化とすき間的な製品アイテムの洗い出しの視点から、当所で開発した虹彩結晶釉の活用を検討して、生活情景のなかの「祝い」をテーマとしたインテリア小物の提案試作を行った。

1. 緒言

量産地の美濃焼は、輸入製品の急増により厳しい経営環境に置かれて来たが、昨年の秋に起きた世界同時金融危機は、厳しさに追い打ちを掛けることになった。消費支出が冷え込む中で、製品の高付加価値化とすき間的な製品アイテムの洗い出しが、現状打開には重要と考えた。一方、退職を迎えた団塊世代の可処分所得は目減りするばかりで、かつて思い描いた生活モデルの実現は困難になりつつある。身近な生活の場＝家庭に軸足を置きながら、中身の充実をいかに図るかがいま問われていると考えられる。そこで、個性的な釉調のため活用方法が課題となっている当所が開発した虹彩結晶釉に着目して、インテリア小物の提案試作を行うことにした。

2. 製品企画

2-1 試作テーマの設定

当所が開発した虹彩結晶釉¹⁾は、晶出する結晶が多辺形で、最大50mm程度の大きさを持ち虹彩を放つ。従来にはない華やかで個性的な釉薬ではあるが、そのためにどの様な陶磁器製品にも違和感なく使用できるとは言いがたく、その活用方法が課題となっている。

欧米の生活文化に憧れ、受容してきた団塊世代は定年退職の年齢となつたいま、夢想と現実のギャップに気付き、かつて否定した伝統的な住まい

方の合理性を再評価しつつあるようだ。例えば、欧米に比べて狭い住空間では、壁面に何点もの絵画を飾ることは不可能であり、逆に狭小でありながら美的生活を演出する装置「床の間」が持つ機能性の再認識である。また、欧米の機能別の部屋作りは我が国の住宅事情からすれば非現実的で、状況や目的に応じて部屋をしつらえるという、柔軟性に富む伝統的な住まい方の再評価である。それは、家具調度や什器類を室内に出したままにはしない、「室礼(しつらい)」²⁾という文化に結実している。室礼は季節の変化が明瞭な日本の風土性と密接な関係にあり、祝祭事や接客など使用目的との掛け合わせにより飾り付け(演出)される。伝統的な生活文化から見れば前述の床の間は、季節や使用目的に応じ選ばれた書画や生け花、置物などで飾られ、祝祭やもてなしの心が表出される。

団塊世代は総人口に占める割合が大きく、近年まで退職後の新市場創出が期待されてきた。しかし、年金問題や金融危機、食料やエネルギー危機などに遭遇して先行きに大きな不安を抱え、暮らし方の見直しを余儀なくされているが、生活の諸相に対する細やかな気配りや地域社会の関係性回復³⁾など、新たな暮らし方も提示されつつある。そこで、生活者の心情を投影し室礼の小道具である「飾り」ものと、何かを「祝う」という生活情景(シーン)を重ね合わせ、試作のテーマ「祝う形：飾り」を設定した。

2 - 2 試作アイテムの選択

生活のなかの「祝う」ことについては、公私にわたり様々なことが考えられる。公的な領域では国や地方自治体、企業などの記念式典など数多ある。私的な領域では誕生日や入学、卒業などの各種祝い。何かの記念日や節句など年中行事に因む祝いなど、様々なものがある。そこで、公的な領域としては平成23年の当所の創立100周年記念品を想定して、香炉を試作アイテムに選んだ。今日、香を焚くことは茶道や香道のような好事家の世界に止まらず、日常生活におけるストレス解消のアロマセラピーの一種として、幅広い年齢層に受入れられている。香炉は仏教の道具として我が国に伝来したが、室町時代に成立した座敷飾り⁴⁾では三ツ具足(花瓶、香炉、燭台)の一つであった。今日では床の間や飾り棚、玄関などの飾りとして用いられている。一方、私的な領域としては試作テーマ「祝う」に最も相応しい生活情景として、正月を選んだ。正月を演出する飾りには門松やしめ縄、各種縁起物(羽子板、破魔矢、扇、餅花など)多様であるが、消費者に馴染み易くその年だけの限定モノであることに着目して、干支の置物を試作アイテムに選んだ。

3. 試作

3 - 1 構想の具体化

新年を祝う縁起物として干支の置物がその存在価値を發揮するのは、12月から1月頃までの短い期間であり、かつ、製品アイテムとしての鮮度にも欠けるように思われるが、今もなお根強い市場性を保っている。そのことは欧米の銘窯などが毎年競うように、高額な干支の置物を限定販売することからも明らかである。モデリングは華やかな虹彩結晶釉の特長を活かすため、干支の特長をできる限り少ない要素で構成し、面と面が作り出す境界線(エッジ)を表現に活かすことを目指した。

香炉の具体化にあたっては当所の創立100周年を祝い、100に因む意匠モチーフとして松を選んだ。百草(ももくさ)の異称を持つ松は、神の依り代⁵⁾として正月の門松にも利用され、日本人の生活文化と深い関わりを持っている。そして、東濃地域の景観を形成する上で重要な樹木であるとともに、窯を焚く薪材として馴染み深いことから、意匠として最も相応しいと考えた。器体形状はフォーマルな雰囲気を感じられるように、三つ脚の

円筒状とした。その胴回りを三分割して各々、下部中央から上縁部に向かって松葉を放射状に浮き彫りで施した。蓋は円周を六分割して、一つおきに中心から放射状に松葉を浮き彫りで表し、間の区画には透かし彫りで三角形の空気孔を施した。蓋のつまみは中空状の松毬を製作して、蓋中央に貼り付けることにした。

3 - 2 試作

素地は市販の磁器とし、干支、香炉ともに石膏割型による排泥鑄込みにより成形した。素焼きしたのち3種類の虹彩結晶釉(焦茶、白、織部)を施釉し、酸化炎、1300 で焼成した。図1に干支置物3種、図2に香炉、図3に香炉蓋を示す。



図1 干支置物(酉、兔、丑)



図2 香炉



図3 香炉蓋

4.まとめ

- 1) 虹彩結晶釉の個性的な釉調を活用する一提案として、消費者に馴染みやすい干支置物を試作した結果、時として煩わしく感じられる釉調が造形と上手く調和し、所期の成果が得られた。縁起物である干支置物には自分の出生年に因む干支というこだわりや、十二支を全て揃えたいという購買意欲が掻き立てられる側面があり、消費マインドが冷え込むなかにおいても一定の需要が見込め、付加価値の高い製品分野の創出が期待できる。
- 2) 香炉は極めて趣味性が高く商品化の難しいアイテムであるが、創立100周年記念品としての格調やメモリアル性などが具体化でき、所期の成果が得られた。ある数量の製作を想定してモデリングを行い、石膏割型の排泥鑄込

みの成形方法を採用したが、器体見込みに脚部の凹跡が生じた。美観の上からは別製作した脚を器体に後付けするなど、製作方法の検討が必要である。

【参考文献】

- 1) 尾石友弘ら, 岐阜県セラミックス技術研究所 研究報告, p33 (2005)
- 2) インテリアと伝統のしつらい(室礼), 講談社, すまいの歳時記, p230-231 (1985)
- 3) 東京ガス(株)都市計画研究所, ガスエネルギー新聞, 暮らしスタイル予報 (2007)
- 4) 細川護貞, 座敷飾の変遷, ミサワホーム総合研究所, すまいの文化誌 8, p328-329 (1988)
- 5) 西村兵部, 作品にあらわれた松の文様, 光琳社出版, 日本の文様 松, p3-18 (1971)

2 1 世紀東濃地域ブランド商品の開発（第3報）

- 水槽の製品試作 -

小稲彩人

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

-Trial manufacture of a water tank-

Ayato KOINE

製品に対する潜在的なニーズを発掘するために、生活スタイルに対応した新しい企画が求められる。こうした製品は海外での製造が困難な素材と技術を使ったものが望ましく、高いオリジナル性を持つ製品でなくてはならない。

そこで、今年度は企業グループで構成した Pe-陶（ペット）研究会において、高いインテリア性を備えた水槽製品の試作を実施し展示会を行った。

1 . 緒 言

景気が低迷し、美濃焼は需要低下からくる販売不振に喘いでいる。この対策として、この落ち込んだ需要を、食器以外のもので補うのも一つの手段と考えられる。製品に対する潜在的なニーズを発掘するためには、生活スタイルに対応した新しい企画が求められる。この場合、海外での製造が困難な素材と技術を使ったものが望ましく、高いオリジナル性を持つ製品でなくてはならない。

今年度は、ペット市場をターゲットにした「Pe-陶」（ペット）ブランドを美濃焼メーカー4社と連携して、高いインテリア性を備えた水槽の提案や試作を行った。

2 . 開発コンセプト

ペット市場は、ここ数年来成熟産業と言われている。愛好家がペットに掛ける費用は平均18,000円/月とされ、ペットが家族に近い存在となっている。これを受けて、「Pe-陶」研究会では昨年度よりペット業界に対応した製品の試作を開始した。昨年度開発したものは、フードボール、鳥かご、湯たんぼ、犬小屋、水槽等である。これらを展示した「ペットのやきもの展」の中で、来客者の一番興味を引いていたものが水槽であった。犬猫と同等に癒しを得るために金魚等、魚類を飼育する人は多い。

今年度は昨年度の展示会で多くの来客者の興味を引いた水槽に焦点を当て、昨年度より深く掘り

下げたコンセプトを元に、消費者が水槽を購入する際、多くの選択肢から選べるような様々な形状の水槽の開発を行った。

また、製品に新規性を持たせるために側面から観賞可能なアクリル素材の活用を前提とした。アクリルと陶磁器の接着には、水漏れが無いよう接着剤とシール剤の組み合わせを工夫し強固に接着させることに成功している。

「Pe-陶」ブランドの水槽製品のコンセプトとして、現在の住宅空間の中で、違和感なく使える高いインテリア性を持った水槽であること、製品は1品づくりで手工芸的生産が可能で、所有する価値を感じるものであること、メンテナンス性も考慮し持ち運びもできること、アクリルを使用することとした。

3 . 試 作

3 - 1 壁掛け水槽

従来の水槽の概念にはない、壁に掛ける水槽をコンセプトとし、メダカ1~2匹が泳ぐ景色を来客者が短い時間鑑賞する事を目的とし提案した。背面に黄瀬戸を施した陶板25cm角を配し、箱状のアクリル板を接着し目止めした。水槽の水を利用した花器（一輪ざし）はアクリルに掛けられる形状となっていて、壁にメダカと一輪の花の絵が掛けてあるイメージとした。図1に試作した壁掛け水槽写真を示す。



図1 壁掛け水槽の試作品

3 - 2 多重形状アクリル水槽

従来のガラスの水槽にはない、植栽と併せて金魚を観賞できる形状をコンセプトとした。

図2に多重形状の試作品（直径：内側アクリル15cm、外側33cm）を示す。外側で植栽が楽しめ、内側のアクリルの筒で観賞魚が楽しめる様に工夫した。側面から見ると植栽の中で観賞魚が泳いでいるように見える。

図3に特異形状試作品を示す。これは前面から魚を観賞できる様に、アクリル板を配した。陶器部分は織部釉で加飾して重厚感を持たせ、照明をつけて、応接室にもマッチ出来るようにした。



図2 多重形状の水槽試作品



図3 特異形状の水槽試作品



図4 その他作品例

3 - 3 その他

上記以外に試作した水槽としては、図4に示す鉢を垂直に立てたもの（図左上）、ひも作りを基本とし内側にアクリル筒を入れたもの（図右上）、照明機能が付いたもの（左下）、タタラ成形によるもの（右下）など、多数の試作を行った。釉薬としては織部、黄瀬戸を主体とした。

以上の作品は平成21年2月上旬のアクティブGアートミュージアムに出展した。試作品を観た来場者の反応は良好で、「Pe-陶」ブランドのコンセプトが改めて妥当であることが把握出来た。

4. ま と め

美濃焼の新ブランド創出のために、ペットに焦点を当て、高いインテリア性を備えた水槽の提案や試作を行った。

展示会におけるこれら作品の反響は大きく、「Pe-陶」ブランド確立の端緒をつかむ事ができた。

美濃焼の現状は厳しく、中小の手生産の可能企業がブランドとしてのまとまりをもつことに研究会の意義があり、今後は販売経路を懸案事項として対処していきたい。

謝辞：試作品の作製にご協力いただいた「Pe-陶」研究会のメンバーに心より謝意を表します。

絵具の活用技術に関する研究

- 強化磁器の強度に及ぼす下絵付の影響 -

林亜希美・尾石友弘

A study of the application technology of the pigment
-Effect of under glaze decoration on the strength of strengthened porcelain-

Akemi HAYASHI and Tomohiro OISHI

強化磁器食器に加飾を行った場合の強度への影響についての調査を行った。本年度は下絵加飾を行った場合の食器強度について検討を行った。下絵加飾においては呉須の1つの絵具において強度の低下が確認された。

1. 緒言

陶磁器用顔料・絵具はそれ単独で使用されるものではなく、食器素地上や釉上にそれらを用いて絵柄等を転写あるいは手描きによって施したのち、本焼成や上絵焼成をし、加飾材料として利用される。そのため、顔料・絵具を施す食器の釉及び素地との適合性が重要である。

強化磁器食器は学校などで使用されており、利用率は増加傾向にある。これら強化磁器の強度については、これまで様々な研究がなされているが、その多くは素地の強度向上に関するものであり、加飾による強度への影響についてはほとんど検討されていない。そこで、本研究では加飾方法や絵具の種類と強度への影響を検討する。本年度は加飾方法のうち、下絵加飾について実験を行った結果について報告する。

2. 実験方法

碗の縁部に下絵加飾を施した強化磁器碗（直径128mm、高さ56mm、重量156g）を衝撃試験用試験体とした。図1に加飾位置を示すため(a)加飾なしと(b)下絵顔料を用いて加飾を行った食器を示す。



(a) 加飾なし (b) 下絵顔料による加飾

図1 衝撃試験用試料

また、皿の底部に下絵加飾を施した強化磁器皿を曲げ試験用試料作製に使用した。曲げ試験は切り出し試験片を用いて行った。図2に使用した曲げ試験片の写真を示す。使用した顔料はこの写真からわかるように呉須9種類、ピンク、黄色である。

曲げ強さ（20個の平均値）はスパン30mm、クロスヘッドスピード5mm/min、JCRS203-1996により、(株)ポールドウィン製UCT-5Tを用いて測定した。曲げ試験時は加飾面が引っ張り面となるように加飾面を下に設置して測定を行った。

衝撃試験はリサーチアシスト社(有)製RA-112型を用いて行った。初期値0.027J、増分0.014Jとした。

3. 結果及び考察

表1に各顔料で下絵加飾した試料の曲げ試験結果と加飾なしの曲げ試験結果を示す。加飾なし(試料No.0)の場合と比較して、No.1の顔料を用いた場合に曲げ強さの大きな低下が見られた。No.1~9の顔料は図2で示した様に、いわゆる呉須である。呉須といっても図2に示すように、その発色はさまざまであり、組成及び粒度分析の結果からこれらが異なっていることが確認された。このように同系色の色であっても顔料の種類が異なれば、曲げ強度に及ぼす影響が異なり、下絵加飾であっても使用に際しては、その影響を確認する必要があることが示唆された。

表2に衝撃試験の結果を示す。衝撃試験においては加飾による強度の低下は見られなかった。し

かし衝撃試験後の食器の破損状態は図3に示すように、縁部がはがれる様にチップした試料が多くみられ、この点については加飾の影響が伺われた。

曲げ強度の低下が起こった試料(No.1)においても衝撃試験での強度の低下はみられなかった。曲げ強度と衝撃強度は相関関係にあるため、No.1の試料において衝撃強度が低下しなかったのは、今回の下絵加飾の位置は最も引っ張り応力がかかる位置ではないためではないかと考えられる。今後加飾位置を変えた試料での衝撃試験を行う予定である。

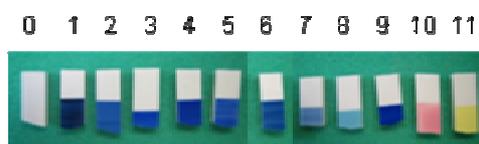


図2 曲げ試験用試料(測定後)

表1 曲げ強さ結果

試料番号	平均曲げ強さ(MPa)	標準偏差(MPa)	本数
0	238	16	22
1	187	35	24
2	249	16	24
3	248	14	30
4	238	20	24
5	259	23	24
6	252	14	24
7	230	29	25
8	246	14	24
9	255	20	24
10	222	16	26
11	253	21	27

表2 衝撃試験結果

試料番号	平均衝撃強さ(J)	標準偏差(J)	試料個数
0	0.34	0.04	20
1	0.37	0.06	20
2	0.37	0.04	20
3	0.38	0.04	20
4	0.41	0.07	20
5	0.36	0.08	20
6	0.37	0.05	20
7	0.36	0.05	20
8	0.36	0.07	20
9	0.34	0.08	20
10	0.35	0.05	20
11	0.33	0.08	20



図3 衝撃試験による破損状況の一例.

4.まとめ

11種類の異なる絵具を用いて下絵加飾を行い、強度に対する影響を検討した結果、強度の低下が起こる絵具があることを確認した。今後、別の加飾方法についても検討を行う予定である。



P26 図5 一輪挿し苔台



P42 図1 壁掛け水槽



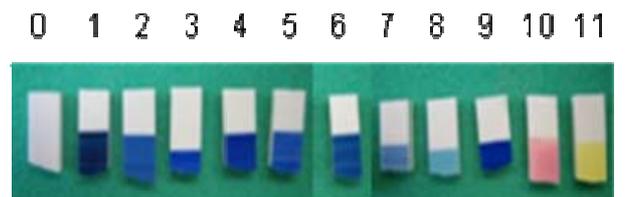
P39 図1 干支置物(酉、兔、丑)



P42 図4 東濃地域ブランド商品



P39 図2 香炉



P44 図2 曲げ試験用試料(測定後)