

目 次

研究報告

1. ベーマイターセリア複合粒子の作製	・・・	1
2. マイクロ波ガス複合炉を用いた焼成技術の開発	・・・	5
3. 停電時に有効な非常誘導用建材の開発	・・・	8
4. CFRP加工用複合砥粒の作製 (第3報)	・・・	11
5. マイクロ波を用いたアルミニウム鑄造用部材の作製	・・・	14
6. 水蒸気雰囲気下での焼成が釉の熔融状態に与える影響	・・・	17
7. 新規な精焙器素地の開発	・・・	19
カラー写真	・・・	23

ベーマイト-セリア複合粒子の作製

林亜希美 立石賢司 倉知一正

Preparation of Boehmite - Ceria Composite Particles

Akemi HAYASHI, Kenji TATEISHI and Kazumasa KURACHI

セリア(CeO_2)はガラスやシリコンの研磨によく使用されているが、セリア価格は上昇傾向にある。研磨材に使われるセリアの使用量の低減と代替材料の開発が急務となっている。セリア量を低減させたガラス等の仕上げ研磨用研磨材について、微細なセリア粒子と他の材料粒子とを複合化させ、少量のセリアでも効率的な研磨を目指してセリア-ベーマイト複合粒子の作製を試みた。水熱合成による湿式法を用いて、ベーマイトおよびセリアを同時合成した複合粒子を作製し、合成条件の粒子形状やサイズなどに対する影響について検討した。セリア-ベーマイト粒子を同時に作製可能であるのは、出発原料の硝酸セリウムと硝酸アルミニウムのモル比が40%:60%から5%:95%であり、加熱温度150℃~200℃、加熱時間1時間~20時間、pH=6~12であった。

1. 緒言

ハードディスク基板やフラットディスクパネルなどには凹凸のないガラスが使われており、この需要は今後も高まっていくと予想される。従来、ガラスの研磨材には弁柄(Fe_2O_3)が使われてきたが、セリア(CeO_2)を使用すると平滑性の高い研磨が早く得られるということから、ガラスの研磨面にはセリアが不可欠な材料になっている。しかし、セリアを産出する地域が世界的にも極めて偏っており、その価格は上昇傾向にある。また、将来的に安定供給されるかどうか懸念されている。そのため、研磨材に使われるセリアの使用量の低減と代替材料の開発が急務となっている。

当所では、今までに Fe_2O_3 - ZrO_2 系^{1,2)}、 Fe_2O_3 - ZrSiO_4 系^{1,2)}、 CoAl_2O_4 ^{3,4)}、 ZrO_2 -V⁵⁾などのナノ顔料粒子を水熱合成してきた。平成20~22年度には化粧品やプラスチック等への利用を目的として、紫外線遮蔽材料であるセリアのナノ粒子を板状ベーマイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)に担持させた複合粒子を水熱合成し^{6~8)}、少ないセリア添加量でも十分な紫外線遮蔽性能を示すことを明らかにした⁸⁾。また、乾式による機械的粒子複合化についても、砥粒(SiC 、ダイヤモンド)-金属粒子系^{9,10)}、ダイヤモンド砥粒-SiC砥粒系¹¹⁾、ベーマイト-セリア系¹²⁾等における粒子複合化の研究を行ってきた。

本研究は、セリア量を低減させたガラス等の仕

上げ研磨用研磨材について、微細なセリア粒子と他の材料粒子を複合化させ少量のセリアでも効率的な研磨特性が発現する複合粒子を開発しようとするものである。昨年度は、水熱合成による湿式法および機械的複合化による乾式法を用いて、板状ベーマイト表面にセリアを担持させた複合粒子を作製した。ベーマイト-セリア系複合粒子を対象にして、この複合粒子を湿式法(水熱合成法)および乾式法(機械的複合化法)で作製し、作製条件と粒子形態等の関係について検討した。その結果水熱合成による粒子複合化では、セリア表面を改質するために添加したTi濃度がセリアの生成に影響すること、出発原料の板状ベーマイトの前処理方法(水洗)が担体となるベーマイトの形態に影響を及ぼすことがわかった¹³⁾。本年度はベーマイトおよびセリア粒子とともに数十nm以下にした複合粒子の作製を目標として水熱合成を行い、その合成を目標として水熱合成条件を検討した。

2. 実験方法

2-1 水熱合成による複合粒子の作製

アルミニウム源として硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、セリウム源として硝酸セリウム($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を使用した。これらをイオン交換水に溶解させ、それぞれCe、Al濃度 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液を調整した。pH調整については

10mol・dm⁻³の水酸化ナトリウム (NaOH) を使用した。

硝酸アルミニウムと硝酸セリウムを 50 ml のテフロン容器に Al と Ce のモル比がそれぞれ 100:0、95:5、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90、0:100 になるように入れ、スターラーにて攪拌しながら水酸化ナトリウム溶液を pH が 12 となるまで徐々に添加し 30 min 攪拌を行った。その後テフロン容器を耐圧金属容器に入れ、200 °C の乾燥機中で 20 時間加熱を行った。

また、Al:Ce 比が 80:20 の条件では加熱温度、加熱時間、NaOH 量を変え合成条件の影響について検討を行った。加熱温度は 100 °C、120 °C、150 °C、180 °C、200 °C、加熱時間は 0、1、5、10、20 時間、NaOH 添加量は 1、2、3、4、5、6 ml とした。

放冷後、生成物をイオン交換水で数回洗浄したのち、遠心分離および吸引濾過により回収した。その後 110 °C で乾燥した。

得られた粉末を粉末 X 線回折 ((株)Rigaku 製 Ultima IV) を用いて結晶相を同定し、蛍光 X 線 ((株)Rigaku 製 ZSX100e) を用いて組成分析を行った。電子顕微鏡 (日本電子(株) JSM-7001GC) を用いて粒子形態の観察を行った。

3. 結果及び考察

3 - 1 硝酸アルミニウム、硝酸セリウム混合割合の影響

図 1 に Al と Ce のモル比が 100:0、95:5、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90、0:100 となるように混合した後、pH12 に調整し 200 °C の乾燥機中で水熱合成して得られた粉末の X 線回折図形を示す。

硝酸セリウム 100 % ではセリア単相であり、硝酸アルミニウム 100 % ではベーマイト単相であった。硝酸セリウム混合割合が 5 % からセリアのピークが現れ、硝酸セリウム混合割合が増えるに従い、セリアのピークが大きくなり 50 % まではベーマイトのピークが小さくなった。40:60 からはセリアのピークのみがみられた。この X 線回折の結果を原料である硝酸セリウムと硝酸アルミニウムの仕込み組成と比較して考えると、仕込み組成に比べてベーマイトのピークが小さくベーマイトの生成量が少なく観察される。蛍光 X 線分析を用いて合成粉末の半定量計算を行ったところ、Al と Ce はほぼ調整したモル比になっていた。この蛍光

X 線の測定結果から、混合した原料は仕込み組成比で粒子合成に使用されていると考えられる。べ

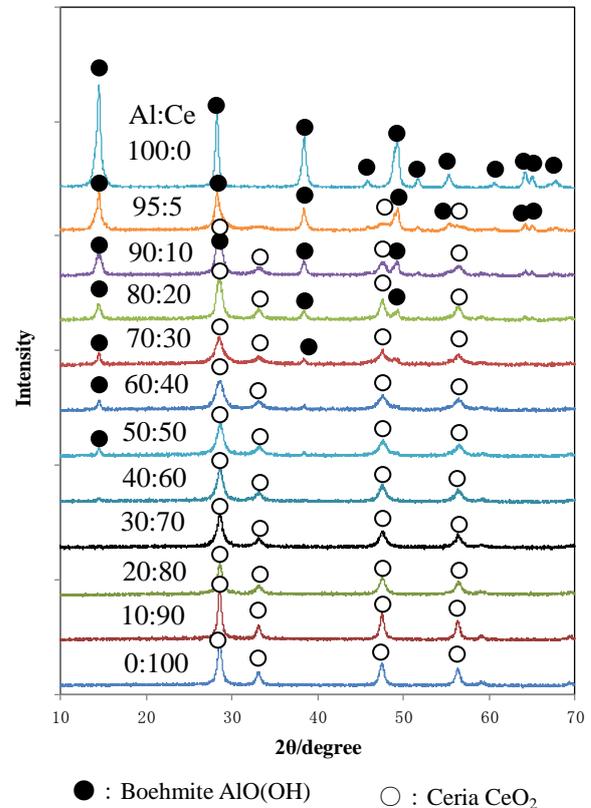


図 1 硝酸アルミニウムと硝酸セリウムを種々の混合割合で作製した複合粒子の X 線回折図形 (200 °C、20hours、pH12)

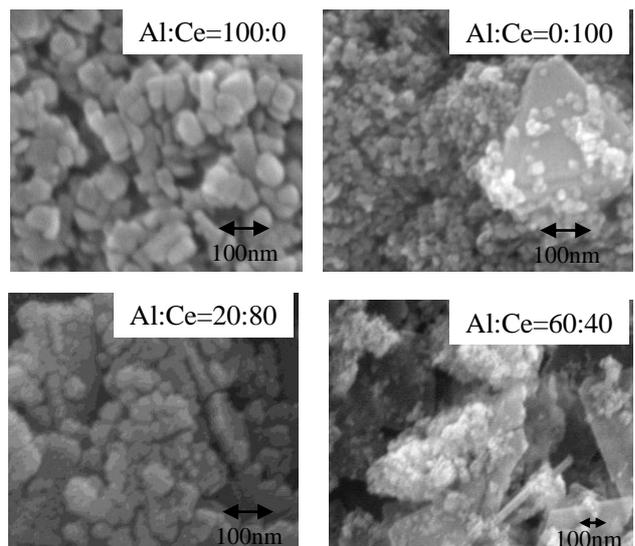


図 2 硝酸アルミニウムと硝酸セリウムを種々の混合割合で作製した複合粒子の電子顕微鏡写真

ーマイトがアモルファスとして存在しているため、X線回折では観察されないと考えられる。

図2に得られた複合粒子の電子顕微鏡写真を示す。ベーマイトのみの100:0では100 nm程度の粒子が観察された。セリアのみの0:100においては数十 nm程度の粒子が観察された。60:40ではベーマイトの1 μm程度の大きな板状粒子が生成していた。70:30、50:50でも60:40と同様に数 μm程度の板状ベーマイトが観察された。40:60、30:70、20:80、10:90では0:100と同程度の微細な粒子が生成していた。目的である複合粒子が出来ていて微細な粒子が生成している80:20の比率がよいと考えられる。

3-2 複合粒子作製に対する加熱温度の影響

図3に加熱温度が100 °C、120 °C、150 °C、180 °C及び未加熱の条件で合成した複合粒子のX線回折図形を示す。この図からわかるように100 °C加熱ではバイヤライト型の水酸化アルミニ

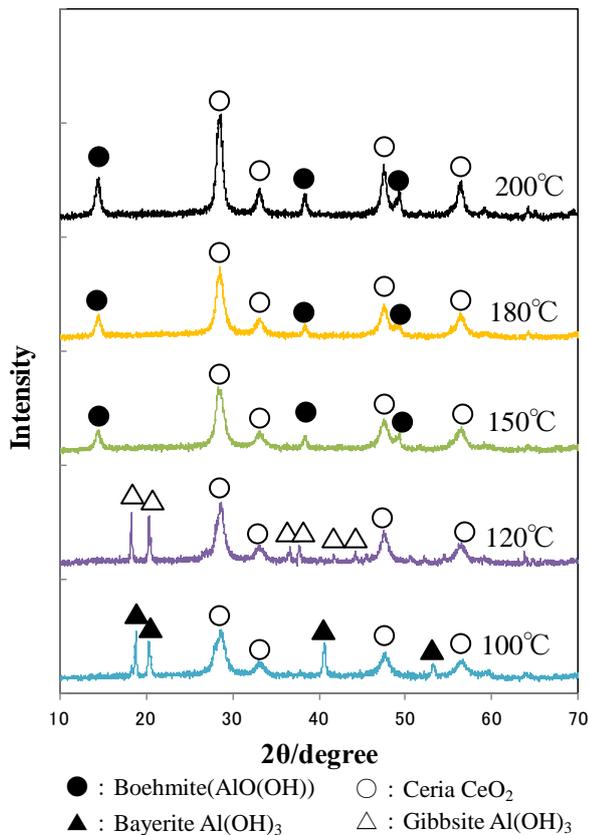


図3 種々の加熱温度で合成した複合粒子のX線回折図形 (Al:Ce=80:20, pH12, 20hours)

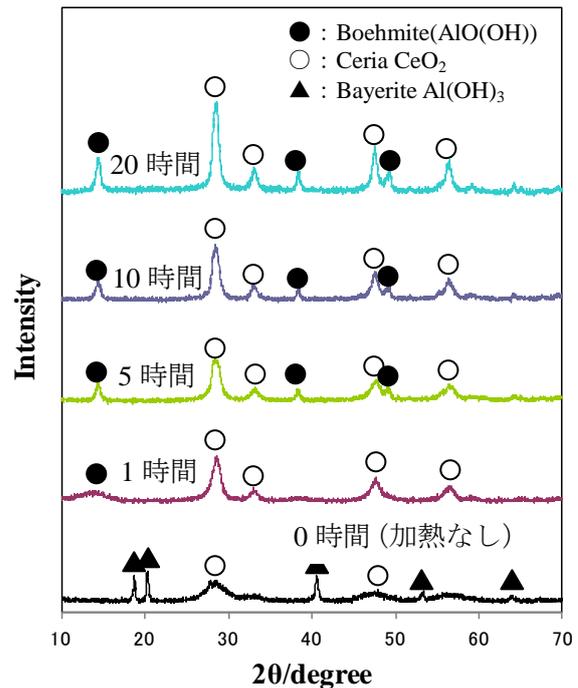


図4 種々の加熱時間で合成した複合粒子のX線回折図形 (Al:Ce=80:20, pH12, 200 °C)

ウム、120 °Cではギブサイト型の水酸化アルミニウムが生成していた。150 °C、180 °C、200 °Cではベーマイトおよびセリアの生成が確認された。加熱温度が150 °C、180 °C、200 °Cと高くなるに従い、生成したベーマイト及びセリアのピークが大きくなった。温度が高いほど反応が進み結晶性が良くなっていることがわかる。

3-3 複合粒子作製に対する加熱時間の影響

図4に加熱温度200 °C、pH 12で加熱時間が0時間、1時間、5時間、10時間、20時間の条件で作製した複合粒子のX線回折図形を示す。この図からわかるように0時間のみバイヤライト型の水酸化アルミニウムが生成したが、1時間以上の加熱時間ではベーマイト及びセリアが生成していた。しかし、1時間の場合にはピークはブロードで、粒子の合成が進んでいないことがわかる。加熱時間が長くなるに従い、ピークがシャープになり高くなる。このことから加熱温度200 °Cの場合には10時間以上の加熱が必要であることがわかった。

3-4 複合粒子作製に対するpHの影響

図5にpHを変えて合成した粉末のX線回折図形を示す。この図からわかるようにpH3~5の酸

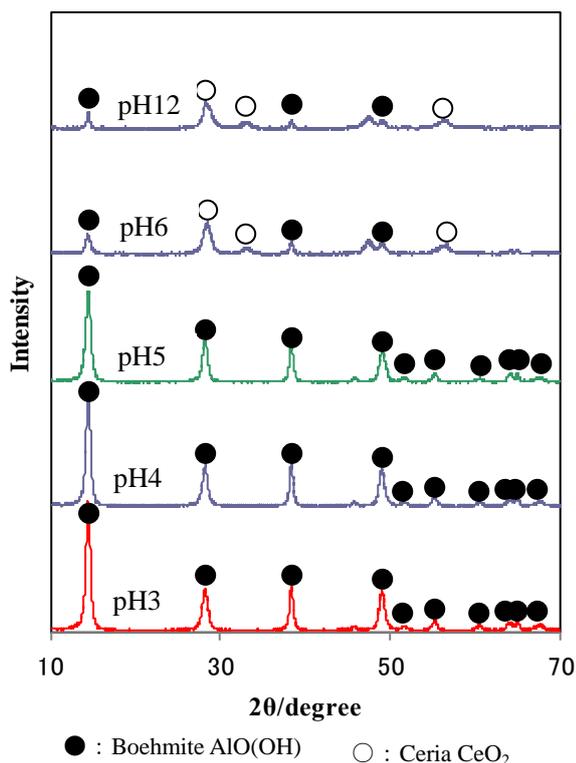


図5 NaOH添加量を変化させて作製した複合粒子の X 線回折図形 (Al:Ce=80:20、20hours、200 °C)

性の場合にはベーマイトのみが生成し、中性からアルカリ性の場合にはベーマイトとセリアの両方が生成することがわかった。

4. ま と め

水熱合成による湿式法を用いて、出発原料の硝酸セリウムと硝酸アルミニウムの比率、合成時間、加熱温度、pH を種々に変えベーマイト及びセリ

アの複合粒子の作製を行った。その結果、原料の混合比 80:20 において微細な複合粒子が作製できた。また加熱温度は 150 °C 以上、加熱時間は 10 時間以上必要であることがわかった。

【参考文献】

- 1) 細野幸太ら, 岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, p17-20 (2005)
- 2) 細野幸太ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p27-29 (2006)
- 3) 尾畑成造ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, P5-10 (2007)
- 4) S. Obata et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 119, p208-213 (2011)
- 5) 尾畑成造ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p12-15 (2008)
- 6) 尾畑成造ら, 日セラ協会東海支部第 40 回東海若手セラミスト講話会予稿集, p13 (2010)
- 7) 尾畑成造ら, 日セラ協会東海支部第 42 回東海若手セラミスト講話会予稿集, p20 (2011)
- 8) 尾畑成造ら, 日セラ協会東海支部学術研究会講演要旨集, p33 (2011)
- 9) 横山久範ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p8-11 (2009)
- 10) 倉知一正ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p7-9 (2010)
- 11) 倉知一正ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p8-10 (2011)
- 12) 尾畑成造ら, 日セラ協会東海支部学術研究会講演要旨集, p28 (2009)
- 13) 菅原吉規ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p8-12 (2012)

マイクロ波ガス複合炉を用いた焼成技術の開発

立石 賢司

Development of Firing Techniques using the Microwave and Gas Hybrid Kiln

Kenji TATEISHI

本研究ではマイクロ波ガス複合炉において、マイクロ波の照射が炉内温度分布や使用エネルギー量に与える影響について検討した。その結果、ガスのみを用いて焼成した場合に比べてマイクロ波を照射した場合の方が炉内温度分布が均一に近づくこと、焼成時間が同じ場合にはマイクロ波を照射した場合の方が使用エネルギーが多いこと、還元焼成中にマイクロ波を照射することで昇温速度が速くなり、使用エネルギーを減少できることが分かった。

1. 緒言

マイクロ波ガス複合炉（以下、複合炉とする）は、核融合科学研究所および土岐市立陶磁器試験場で開発され、短時間焼成、均質焼成、省エネルギーなどの特徴をもち、多品種、少量、短納期の生産用の炉として注目されている。複合炉の普及にむけた取り組みとして、土岐市の陶磁器工業協同組合に6基の複合炉が設置され実用化試験（平成21～23年度）が行われている¹⁾。岐阜県でも企業4社に複合炉を貸し出し、企業による焼成を行う実証事業を実施（平成21～22年度）してきた。

本研究では、実証事業で明らかになった課題を解決し、更なる炉の普及や活用を目的にしている。平成23年度については、マイクロ波の照射により釉の熔融が促進されることや、雰囲気温度が均一に近づく等の結果が得られた²⁾。本年度は、マイクロ波の照射が炉内温度分布や使用エネルギー量に与える影響について検討した。

2. 実験方法

マイクロ波の照射効果により、短時間で焼成しても割れや歪みが少なくなる。その結果として焼成時間を短縮することができるため使用エネルギーが削減されることは既に報告されている¹⁾。この割れや歪みの評価は、窯詰め量や仕方、被焼成体の形状等により異なるため、各焼成ごとに最適な焼成条件を見つけ出すことが、より省エネルギーの焼成を実現する上で必要である。

本研究では、割れや歪みの評価ではなく、①焼成時間が同じ場合にマイクロ波照射の有無によっ

て使用エネルギーや炉内温度分布がどのように変化するか、②マイクロ波の照射によって還元時間をどの程度短縮でき、使用エネルギーをどの程度削減できるかについて検討した。これら複合炉におけるマイクロ波照射の効果を検証するため、①ガス燃焼のみによる焼成（以下、ガス焼成とする）、②ガス燃焼+マイクロ波照射（12 kW）による焼成（以下、マイクロ波照射焼成とする）を行った。

焼成条件を表1に示す。炉内温度は炉上部に設置した熱電対によりプログラムで制御した。還元焼成時のCO濃度はドラフトの開閉により2%程度になるように調整した。炉内温度分布の測定にはリファサーモを用いた。炉内にはSiCの棚板80枚を設置した。

表1 焼成条件

温度 (雰囲気)	温度制御の方法
~850 °C (酸化)	昇温速度：425 °C/h バーナーの出力制御による温度調整
850 °C~950 °C (酸化)	昇温速度：200 °C/h バーナーの出力制御による温度調整
950 °C~1330 °C (還元)	バーナーの出力 35 %に固定
1330 °C保持 (酸化)	保持時間：1時間 バーナーの出力制御による温度調整

※マイクロ波照射焼成時は 12 kW のマイクロ波を常時照射した。

3. 結果及び考察

各焼成試験における炉内の温度分布を図1に示す。炉内温度分布をみると、上段部分でガス焼成では温度差 6 °Cに対してマイクロ波照射焼成では 3 °C、中段部分では 19 °Cに対して 13 °Cとなり、マイクロ波の照射により炉内温度分布が均一に近づくことが分かった。下段部分については、13 °Cに対して 12 °Cとほとんど違いが見られないが、これは下段奥中央に煙突（道）があるため、各焼成いずれもこの部分の温度が他に比べて極端に低くなるのが影響していると考えられる。

一般に焼成時間を長くすると、炉内温度差は小さくなる。今回の焼成試験では、マイクロ波照射焼成で時間をガス焼成に比べて約 2 割短縮しているにも関わらず、炉内温度分布はより均一に近づいている。この結果は、マイクロ波照射により短時間で焼成しても割れや歪みが少ないという既往の報告と整合している。

ガス焼成及びマイクロ波照射焼成におけるガス使用量、電力量、焼成時間を表2に示す。

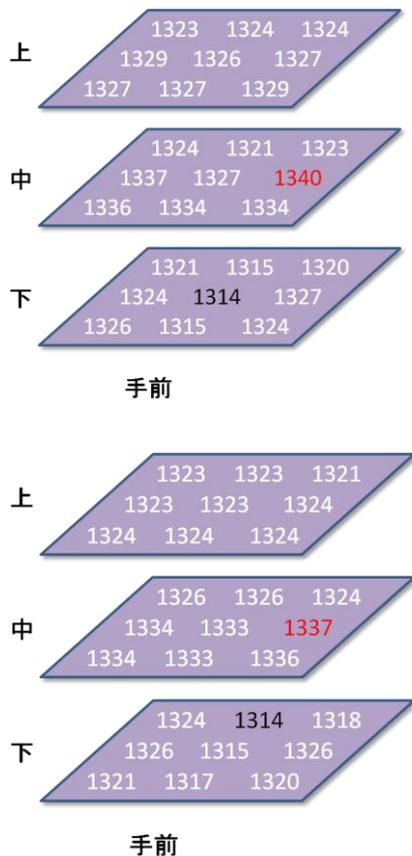


図1 炉内温度分布

(上：ガス焼成、下：マイクロ波照射焼成)

表2 各焼成における焼成データ

	ガス焼成	マイクロ波照射焼成
焼成時間	6時間 52分	5時間 32分
炉内温度差	26 °C	23 °C
ガス使用量 (酸化) (~950 °C)	11.97 kg	10.28 kg
電力量 (酸化) (~950 °C)	2.4 kWh	42.9 kWh
焼成時間 (酸化) (~950 °C)	131分	132分
ガス使用量 (還元) (950~1330 °C)	28.57 kg	18.08 kg
電力量 (還元) (950~1330 °C)	4.1 kWh	45.5 kWh
焼成時間 (還元) (950~1330 °C)	221分	140分
ガス使用量 (酸化) (1330 °C保持)	5.24 kg	4.55 kg
電力量 (酸化) (1330 °C保持)	1.1 kWh	19.5 kWh
焼成時間 (1330 °C保持)	60分	60分
総エネルギー量*	493×10 ³ kcal	487×10 ³ kcal

*ブタンガス 12,000 kcal/kg、電気 860 kcal/kWh として計算

950 °Cまでのガス使用量はガス焼成に比べマイクロ波焼成で 14 %減少 (1.69 kg、20,305 kcal) し、電力量は 40.5 kWh 増加 (34,830 kcal) している。ガスとマイクロ波を合わせた使用エネルギーはガス焼成で 145,704 kcal、マイクロ波照射焼成で 160,254 kcal なので、マイクロ波照射焼成で使用エネルギー量が 10.0 %増加する。マイクロ波照射焼成で使用した 40.5 kWh の電力の内、実際に加熱に使用されたエネルギーは 26.4 kWh (12 kW×132/60 h=26.4 kWh、22,704 kcal) であり、これを考慮すると、加熱に使用されたエネルギーはガス焼成で 143,640 kcal、マイクロ波照射焼成で 146,064 kcal となり、各焼成で同程度 (1.7 %) となる。

同様に 1330 °C保持時では、ガス使用量は 13 %減少 (0.69 kg、8,298 kcal)、電力量は 18.4 kWh 増加 (15,824 kcal) し、ガス焼成で使用するエネルギーは 63,826 kcal、マイクロ波照射焼成で使用

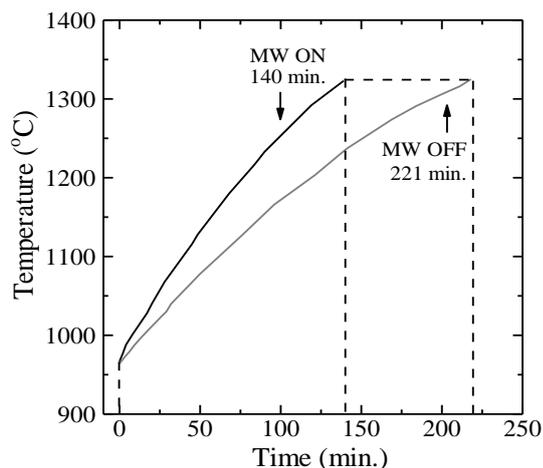


図 2. 還元焼成における昇温曲線

するエネルギーは71,370 kcalと11.8%増加している。実際に加熱に使用されたエネルギーはそれぞれ62,880 kcal、64,920 kcal (12 kWh、10,320 kcal) で各焼成にて同程度 (3.2%) である。これらの結果から、焼成時間が同じ場合、マイクロ波照射焼成では、電力をマイクロ波に変換するとき生じるエネルギー損 (発振機効率は65%) に相当するエネルギーが余分に使用されることがわかった。

還元焼成時 (950~1330 °C) の昇温曲線を図 2 に示す。還元焼成時はガスの不完全燃焼によりCOを発生させながら昇温と雰囲気制御を行うため、ガス燃焼による昇温効率が落ちる。マイクロ波照射焼成ではマイクロ波のエネルギーを全て昇

温に使用することができるため、焼成時間を36.7%短縮できることがわかった。また、前述した酸化焼成時と異なり、焼成時間が短縮された分、使用エネルギーが削減され、ガス使用量は36.7%減少 (10.49 kg、125,854 kcal)、電力量は41.4 kWh増加 (35,604 kcal) し、ガス焼成で使用するエネルギーは346,366 kcal、マイクロ波照射焼成で使用するエネルギーは256,090 kcalと26.1%減少することがわかった。

4. まとめ

マイクロ波の照射により、焼成時間を2割削減しても炉内温度分布が均一に近づくことが分かった。焼成時間が同じ場合、マイクロ波照射焼成の方が10~12%程度使用エネルギーが多くなる。その量は電力をマイクロ波に変換するときのロスに相当する程度である。還元焼成時にマイクロ波を照射することで還元時間を減少させその結果、使用エネルギーも減少させることができることが分かった。

【参考文献】

- 1) 核融合科学研究所, 土岐市立陶磁器試験場, 土岐市陶磁器工業協同組合連絡協議会, 一般共同研究報告書「マイクロ波陶磁器焼成装置の実用化試験」(2011)
- 2) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p13(2012)

停電時に有効な非常誘導用建材の開発

安達直己、林亜希美、尾石友弘、水野正敏

Development of Evacuation Guidance Sign during a Power Failure

Naoki ADACHI, Akemi HAYASHI, Tomohiro OISHI, Masatoshi MIZUNO

災害直後の避難経路の確保、特に、停電時の暗所での避難経路の確保が今後ますます重要度を増してく。本研究では、以前に当所が開発した蓄光セラミック製品の性能を向上させ、低コストな高輝度蓄光式避難誘導製品を開発する。本年度については、蓄光顔料と混合するフリットについて検討した。その結果、最適なフリット調合は $0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{K}_2\text{O} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot 0.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.0\text{SiO}_2$ であり、従来の蓄光用フリットよりも残光輝度が高かった。

1. 緒言

平成23年3月11日の東日本大震災は東北地方を中心に大きな被害をもたらした。これを機に、防災に対する意識が高まり、防災用品の準備や災害時の避難所および避難経路の確認が行われている。災害直後に避難所まで確実に誘導できる避難経路の確保は、今後ますます重要度を増してく。特に、夜間の災害により停電が起こった際には、電気を使わない案内標識が有効であり、蓄光顔料を使った避難口誘導標識等の製品が作られている。

当研究所では、蓄光顔料のメーカーと共同研究を実施し、平成8年に蓄光セラミック(青緑色の蓄光顔料とフリット粉末により焼き付け可能なセラミックス粉末)に関する特許を取得している^{1),2)}。この技術は企業に技術移転され、タイルやグッズ等が作られたがそれらの売上は僅かであった。この原因として、蓄光顔料をタイル等に定着させるために、フリットと混合し焼き付けを行う必要があり、この焼き付けで蓄光顔料の輝度が低下する。その点、アクリル等に樹脂を混合し作製する樹脂製は、焼き付け工程がないため発光輝度が低下することなく、製造工程が簡便であるために非常にコスト面で競争力が高い。現在、(財)日本消防設備安全センターで認定されている高輝度蓄光式誘導標識を比較すると、認定企業数は樹脂製13社、セラミック2社、ホーロー2社と樹脂製の蓄光誘導標識を作製している企業が圧倒的に多いことが分かる。また、価格では樹脂製が4000円~10000円程度で市販されているのに対して、セラミックス製は25000円程度の市販価格である。このような点から、セラミックス製蓄光製品の普及が拡大

しないと考えられる。ただし、樹脂製品は、紫外線などに劣化しやすいために、耐久性や耐候性の面でセラミックス製のほうが有利である。また、火災状況下では、耐熱性の観点からセラミックス製の製品のほうが樹脂製よりも有利であると思われる。

本研究では、今までの蓄光に関する技術シーズを基に、輝度等の性能面の向上や生産コストを低減させた蓄光タイルや蓄光マーカー等を開発し、避難経路に設置する避難誘導製品を作製する。本年度の研究として、これまで蓄光顔料と混合し定着させるためのフリットは市販品を使用していたが、性能向上とコストを低下させることを目的にこのフリットの作製を試みた。

2. 実験方法

蓄光顔料と混合するフリットの原料として、四ホウ酸ナトリウム(無水)、ホウ酸、炭酸カリウム、珪石、アルミナ、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛を用いた。各原料を種々の割合で播潰機にて粉碎混合し、フリット作製のルツボに入れて、電気炉にて1250℃で1時間加熱することで熔融した。熔融後、水中に流し込んだ後、これを播潰機にて粉碎することでフリットを作製した。作製した種々フリットに、蓄光顔料を添加して800℃で電気炉にて加熱して、ボタンを作製した。蓄光顔料は、株式会社菱晃製のクライトブライトPB-100(発光色はブルーグリーン、平均粒径100μm)を使用した。蓄光ボタンを日光にて30分間励起後に暗所にて静置し、20分間発光状態を観察した。特性が良好であ

ったフリットから作製したガラス板の透過率および熱膨張係数を測定した。このフリットに蓄光顔料を 20 mass% 添加した蓄光フリット（以下、蓄光上絵具という）をタイル上に塗布し、電気炉にて 1 時間 800°C で焼き付け、発光状態などを観察した。

3. 結果と考察

蓄光顔料を混合するフリットの組成を従来のフリットの組成を参考に、 $0.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3\text{XO} \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.0\text{SiO}_2$ (X : Mg, Ca, Sr, Ba, Zn) とし、アルカリ土類金属の酸化物と酸化亜鉛を変化させてフリットの作製を行った。電気炉にて 1250°C で 1 時間加熱し、熔融し水中に流し込むことでフリット化させた。作製したフリットは播潰機で粉碎した。上記の組成のフリットは、粉碎中に強固な凝集が起こってしまった。その原因として播潰機で粉碎中に添加した水の pH が上昇 (pH : 9.5) となり、アルカリ成分が溶出しこれが凝集を起こしたと考えられる。そこで Na_2O を K_2O に変更し、 $0.7\text{K}_2\text{O} \cdot 0.3\text{XO} \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.0\text{SiO}_2$ (X は上記と同様) の調合でフリットの作製を行った。しかし、これら調合では、1250°C で完全に熔融することができなかった。調合の検討を再度行い、 $0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{K}_2\text{O} \cdot 0.3\text{XO} \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.0\text{SiO}_2$ (X は上記と同様) でフリットの調合を行ったところ、1250°C で完全に熔融し、播潰機で粉碎しても pH が上昇することなく、凝集も起こらなかった。この調合をベースに、アルカリ土類金属の酸化物と酸化亜鉛を変化させて種々のフリットの作製を行った。

これらのフリットに蓄光顔料を 15 mass% 添加して播潰機で混合後、ハンドプレスにて直径 20 mm のボタンを成形した。成形体を 800°C で焼成してテストピースを作製した。このテストピースを 30 分間日光で照射した後、暗所に移し残光特性を評価した。図 1 は、蓄光ボタンを日光にて 30 分間励起したのち、暗所にて 10 分後の発光状態を撮影した結果である。これらはアルカリ土類金属と酸化亜鉛を使用したフリットから作製した蓄光ボタン、過去の報告で使用した旧フリット、市販で比較的残光輝度が高いフリット (3917M) とアルカリ土類金属類を含まない蓄光上絵具ボタンの比較である。図 1 からはいずれも同じ程度の残光輝度であるが、肉眼で詳細に確認すると Sr、Ba

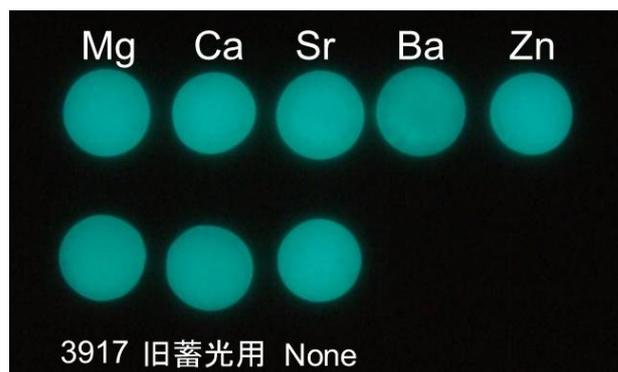


図 1 アルカリ成分と発光特性の比較

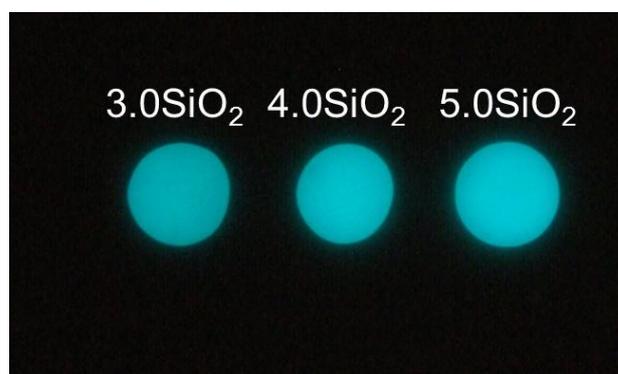


図 2 SiO_2 の割合と発光特性の比較

で作製した蓄光ボタンの残光輝度が若干高かった。そこで、アルカリ土類成分を Sr に固定して、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 を基本調合から変化させて評価を行った。図 2 は SiO_2 の割合を変化させたフリットで作製した蓄光上絵具ボタンの結果である。 SiO_2 の割合が増えるに従い、残光輝度が高くなる傾向にあり、この組成での最適条件は 5.0 mol であった。しかし、このフリットは、非常に粘度が高いうえに、組成を変化させると 1250°C で熔融しないことがあったため、4.0 mol を最適条件として他の成分の比較を行った。同様の方法で、 Al_2O_3 と B_2O_3 の割合を変化させて、最適条件の検討を行った。 Al_2O_3 の割合を変化させた場合、0.3 mol までは Al_2O_3 の割合が増えるにしたがって、残光輝度が高くなった。しかし、0.3 mol よりも Al_2O_3 の割合が増えるとフリットの粘性が高くなり、水中に流し込むことが難しくなった。したがって、0.3 mol を最適条件とした。最後に、 B_2O_3 の割合を変化させて検討した。1.0 mol から 3.0 mol までの B_2O_3 の割合では、残光輝度に変化はなかった。しかし、1.0 mol より少ない B_2O_3 はフリットが溶解できず、

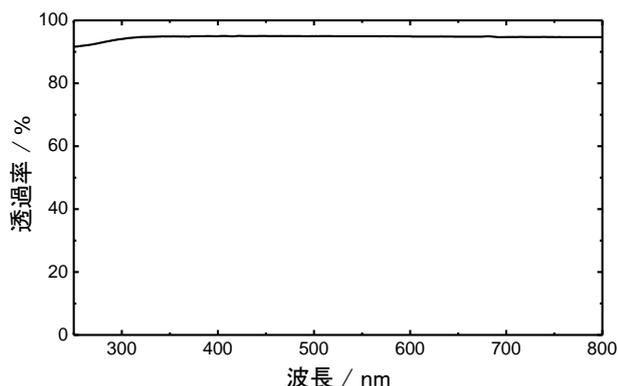


図3 最適条件で作製したフリットの透過率

4.0 mol の B_2O_3 割合の時にはフリットに分相が起こってしまい乳濁してしまった。以上のことから、 B_2O_3 の割合が 3.0 mol を最適条件とした。これまでの結果から、本研究での最適なフリットの条件は $0.3Na_2O \cdot 0.4K_2O \cdot 0.3SrO \cdot 0.3Al_2O_3 \cdot 3.0B_2O_3 \cdot 4.0SiO_2$ とした。

このフリットで作製したガラス板の透過率の結果を図3に示す。このガラスは、可視光領域 (380 ~ 780 nm) で 95% 以上の透過率を示し、紫外光領域での透過率の低下はわずかであった。使用した蓄光顔料の励起領域は 200 ~ 450 nm であり、この領域では 90% 以上の透過率であった。また発光波長 (488 nm) での透過率は 95% と高かった。このような透過特性が蓄光ボタンをよく発光させた理由の一つであると考えられる。このガラス板の熱膨張係数を測定した結果、500 °C での熱膨張係数が $6.8 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 、ガラス転移点が 530 °C、軟化点が 612 °C であった。ここで、旧フリットと本研究で開発したフリットを比較するために、蓄光顔料を 20 mass% 添加して、800 °C で加熱し蓄光上絵具ボタンを作製した。図4は日光を 30 分間照射した後、暗所にて 20 分間静置した際の残光輝度を撮影した結果である。開発したフリットの蓄光ボタンは、20 分間後も高い残光輝度を示し、旧フリットで作製した蓄光ボタンよりも残光輝度が高かった。

最後に、開発したフリットをタイル上に塗布した結果を図5に示す。蓄光顔料を 20 mass% 含有した蓄光上絵具を 800 °C で焼き付けた結果、貫入等が入ることなく素地の密着性も良好である。また、日光にて 30 分間励起した後、暗所で 10 分間静置した後も高い残光輝度を示した。



図4 フリットの発光状態の比較



図5 タイルへ蓄光上絵具の塗布結果

4. まとめ

本研究では、今までの蓄光に関する技術シーズを基に、輝度等の性能面を向上や生産コストを低減させた蓄光タイルや蓄光マーカー等を開発するために、蓄光顔料に混合するフリットを検討した。本研究の最適なフリット組成は、 $0.3Na_2O \cdot 0.4K_2O \cdot 0.3SrO \cdot 0.3Al_2O_3 \cdot 3.0B_2O_3 \cdot 4.0SiO_2$ であり、高い透過率を示すフリットを作製することができた。このフリットで作製した蓄光フリットは、タイル上に塗布し焼き付けた際も貫入が入ることなく良好な表面状態であり、また高い蓄光性能を示した。

【参考文献】

- 1) 尾石友弘, 澤口正治, 尾畑成造, 岐阜県陶磁器試験場研究報告, p18-19 (1997)
- 2) 特許第 2951902 号

CFRP 加工用複合砥粒の作製 (第 3 報)

倉知一正・山口貴嗣・安達直己・茨木靖浩・柘植英明*・佐藤丈士*

Preparation of Composite Abrasive for Machining CFRP(III)

Kazumasa KURACHI, Takashi YAMAGUCHI, Naoki ADACHI, Yasuhiro IBARAKI,
Hideaki TSUGE and Johji SATO

昨年、一般的に使用されている安価な SiC 砥粒と微細なダイヤモンドの複合砥粒について CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastic)の加工性能向上が確認できたが、砥石の摩耗が大きいことがわかった。この摩耗は、微細な粒子の複合化により表面積が増えメタルボンド砥石の基材との濡れ性が悪くなったためと考え、複合砥粒の濡れ性を改善することを目的とした。その結果、わずかではあるが穴径変化を改善することができた。

1. 緒言

近年の原油高騰の影響により、軽量で燃費向上が期待できる CFRP は航空機を中心とした輸送機産業で注目されている。しかし、複合材料であるため穴開けなどの加工が非常に難しい。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、加工により発生するバリ等を取り除く二次加工も必要となるため、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(現、工業技術研究所)と共同で CFRP の加工用砥石と加工技術の開発に着手した。

昨年度は安価で高性能な砥粒開発を目的に、SiC 砥粒とナノダイヤをホソカワミクロン(株)製ノビルタを使い複合化させた複合砥粒の作製条件等の検討を行った¹⁾。その結果、加工面表面粗さについて加工性能向上が確認できたが、CFRP の加工による砥石の摩耗が大きいことが分かった。この原因として微細な粒子の複合化により表面積が増え、メタルボンド砥石の基材である銅との濡れ性が悪くなったことが考えられた。

本年度は濡れ性改善を目的に研究を行った。

2. 実験方法

SiC 砥粒には GC F100、ダイヤモンドはトーメイダイヤ(株)製の 0-1/4、ボンド材は(株)トクヤマのトクシール PR を使用した。粒子の複合化はホソカワミクロン(株)製ノビルタを使用した。

濡れ性の改善の方法として図 1 に示す 2 種類の方法を検討した。①は平成 21 年度に行った 2 回複合を応用し²⁾、SiC 砥粒にボンド材とダイヤを複合化し、それを炭素中に埋め込み 1200 °C で 1 時間焼成を行い複合砥粒とする。その複合砥粒と銅粒子をノビルタで複合化し、複合砥粒の表面を銅で覆う方法。②は SiC 砥粒に銅を複合化した後、ダイヤを複合化する方法で、銅をダイヤ粒子のボンド材と砥石基材の濡れ改善材の 2 つの機能材として利用しようとする物である。SiC 砥粒と銅粒子だけの複合では、図中の SEM 写真のように銅粒子が SiC 砥粒上に広がった状態で複合化することが分かっている。ノビルタの複合条件は負荷が 3 kW となるよう回転速度を設定し行った。調査を表 1 に示す。Sample 1 と 2 は①の方法、Sample 3 と 4 は②の方法で作製した。SPS での砥石作製は名古屋工業大学、CFRP の加工実験は岐阜県工業技術研究所で行った。複合砥粒の観察は SEM(JED-2300: 日本電子製)により評価を行った。穴径及び加工面の表面粗さは岐阜県工業技術研究所の三次元測定機と表面粗さ計で測定した。

* : 岐阜県工業技術研究所

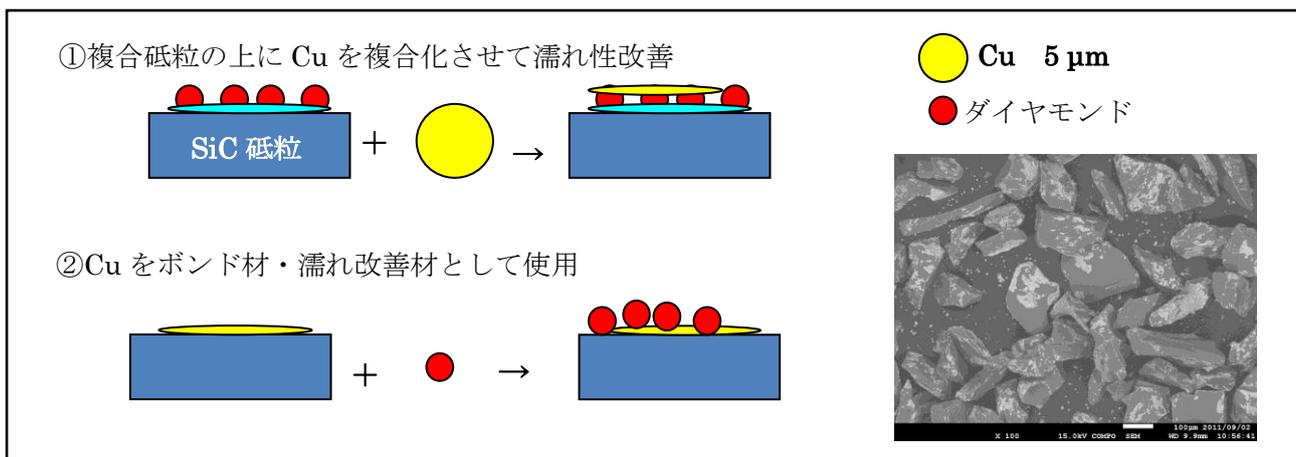


図 1 濡れ性改善方法

3. 結果および考察

図 2 に①の方法で複合化した複合砥粒の SEM 写真と模式図を示す。昨年度ノビルタを使った複合において、SiC 粒子の面により複合化する面としない面があることを確認した。その改善として本年度は複合化する微細粒子を 2 回に分けて行った。最初に半分程度を投入し、約 1 分間複合化を行い、その後残りを投入して 3 分間複合化を行った。その結果、図 2 の写真左に示すように、すべての面に複合化されている様子が確認できた。2 回複合では、想定していたように銅が表面を覆うような構造は得られず、銅粒子は粒子形状をほぼ保ったまま複合化することが分かった。昨年度までの結果では、粒子複合の条件として粒子径の差だけに関係していると考えていたが、本年度の結果から粒子表面の状態も関係することが分かった。

図 3 に②の方法で複合化した複合砥粒の SEM 写真と元素分析の結果を示す。右図の元素分析で明るくなっている部分が銅である。その銅の上にダイヤモンドが確認でき、図 1 の模式図通り複合ができている。

図 4 に加工穴径の変化と加工面の表面粗さを示す。横軸の加工長は、実験に使用した CFRP の厚さが 5 mm であるため、加工穴数に対応したものとなっている。穴径変化では、加工の 1 穴目を 100%としたときの穴径の変化率で表している。昨年度の結果と比較して穴径の変化はわずかに改善することができたが、まだ変化量は大きい。加工面の表面粗さに関しては、航空機の品質評価基準 3.2 μm を下回っており、良好な結果であった。

表 1 複合砥粒の調査

(g)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
GC F100	500	500	500	500
トクシールPR	11.7	11.7	-	-
ダイヤ 0-1/4	11.7	11.7	11.7	11.7
Cu 5 μm	20	40	20	40

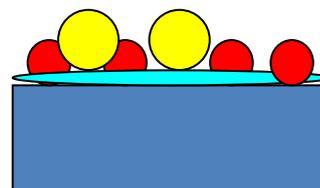
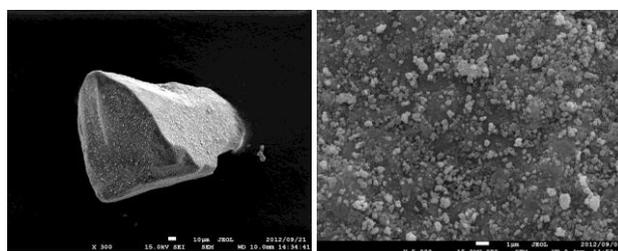


図 2 ①複合粒子の状態

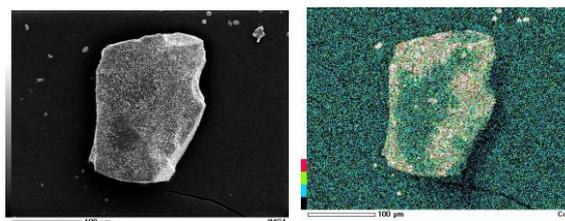


図 3 ②複合砥粒の SEM 写真と元素分析

今回のメタルボンド砥石作製方法が SPS であるため、砥粒保持力が弱く穴径の変化が大きくな結果となったが、遠心鑄造で作製する場合も砥粒と基材との濡れ性は大きく影響するものと思われ、濡れ性の改善は複合砥粒の最大の課題であると考え

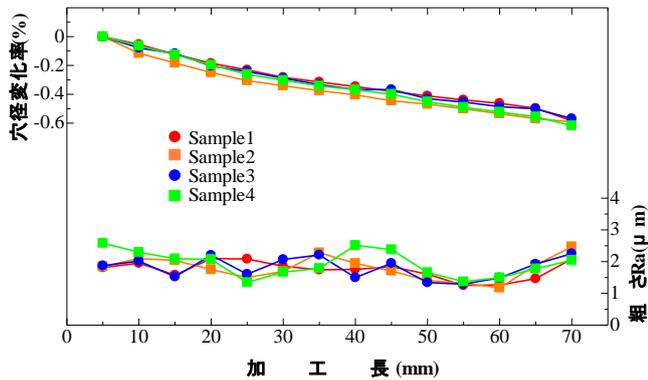


図4 CFRP加工実験結果

4. ま と め

CFRP 加工用砥石の作製のため、メタルボンド砥石の基材である銅との濡れ性の改善を目的に、複合砥粒に銅金属を複合させる2回複合の方法と、複合砥粒作製時に非晶質シリカの代わりに銅をボンド材として使用する2つの方法を検討した。2回複合では、想定していたように銅が複合砥粒表面を覆うような構造は得られず、銅粒子は粒子形状をほぼ保ったまま複合化することが分かった。

CFRPの加工実験では、加工面の表面粗さは航空機の品質評価基準 $3.2\ \mu\text{m}$ を下回っており、良好な結果であった。穴径の変化は昨年度よりもわずかに改善することができた。

【参考文献】

- 1) 倉知一正ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p1-4(2012)
- 2) 倉知一正ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p7-9(2011)

マイクロ波を用いたアルミニウム鋳造用部材の作製

茨木靖浩・安達直己

Fabrication of Components for Die-casting by Microwave Sintering Technique

Yasuhiro IBARAKI and Naoki ADACHI

アルミナ、チタニア粉末を原料としてアルミニウム鋳造用のラドル（直径 170mm×高さ 170mm）を鋳込みによって成形した。アルミナとベータアルミナからなる発熱壁を用いてラドルのマイクロ波焼成を行った結果、チタン酸アルミニウムが合成され、焼成時間は従来の焼成方法の約半分であった。

1. 緒言

アルミニウム合金部品の多くは鋳造によって製造されているが、鋳造用部材、特にアルミニウム溶湯を保持・運搬するための部材には熱衝撃に強く、アルミニウム溶湯に腐食されにくいという特性が要求される¹⁾。Al₂TiO₅ (AT) は負の熱膨張特性に起因した耐熱衝撃性を有し、アルミニウム溶湯に対する耐腐食性を有することからアルミニウム鋳造用部材として応用できる。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」において岐阜大学、ファインセラミックセンターと共同でアルミニウム鋳造用部材の開発に着手した²⁾。昨年度までチタン酸アルミニウムのマイクロ波焼成を検討した結果、従来の焼成方法に比べて約半分の焼成時間に短縮することができた。

これまでは原料にチタン酸アルミニウムの粉末を用いていたが、粉末を得るためには合成、粉碎というプロセスを経るため、時間とコストが増加するという課題があった。本年度は、アルミナとチタニアを原料とし、チタン酸アルミニウムの合成と焼成を同時に行うことで鋳造部材の作製プロセスの短縮化を検討した。

2. 実験方法

ラドルの成形には圧力鋳込みを用いた。アルミナ原料粉末には昭和電工株式会社製 AL160-SG4 を、チタニア粉末には富士チタン工業株式会社製 TM-1 を用いた。アルミニウム溶湯に対する耐腐食性向上と機械的強度の補強のため、大明化学株式会社スピネル (MgAl₂O₄) 粉末 TSP-20 を添加剤として用いた。また、種結晶材料として、本研

究で従来から用いている丸ス釉薬製チタン酸アルミニウム粉末 WTA を用いた。チタン酸アルミニウム、アルミナ、チタニア、スピネル粉末のモル比が 10:40:40:10 となるように秤量し、適量のイオン交換水、分散剤（中京油脂製 D-305）を用いてスラリーを作製した。ラドルの形状は直径約 170 mm、高さ約 170 mm であり（実用上のサイズ）、アルミニウム溶湯を流すための湯口がついた形状である。スラリーを 24 時間攪拌後、真空脱泡し、バインダー（バインドセラム WA310:三井化学製）を 1.5 mass% 添加し、1.5 気圧でスラリーを石膏型に注入した。1~3 時間経過後、脱型し、自然乾燥させた。

マイクロ波焼成は昨年度と同様に等温発熱壁の概念を用いて行った³⁾。発熱壁はアルミナに 0.25 mol% の炭酸ナトリウムを添加した焼成体を使用した。マイクロ波出力を制御し、1400 °C まで昇温し、15 分保持して炉冷した。

得られたラドルの熱膨張率、X 線回折、曲げ強度を測定した。また、微細構造を観察した。

3. 結果及び考察

着肉時間を変化させ脱型した。着肉時間を 1.5 ~2 時間程度にすることによってクラックや変形のない良好な成形体を得られることが分かった。図1に約 200 °C/h の昇温速度でマイクロ波焼成した場合の温度と出力の関係を示す。出力を段階的に上昇させ、目的の昇温速度になるように調節し、1400 °C まで昇温させた。1400 °C を 15 分保持し、炉冷した。焼成開始の温度が 200 °C と表示されているが、これは温度測定用に用いている放射温度

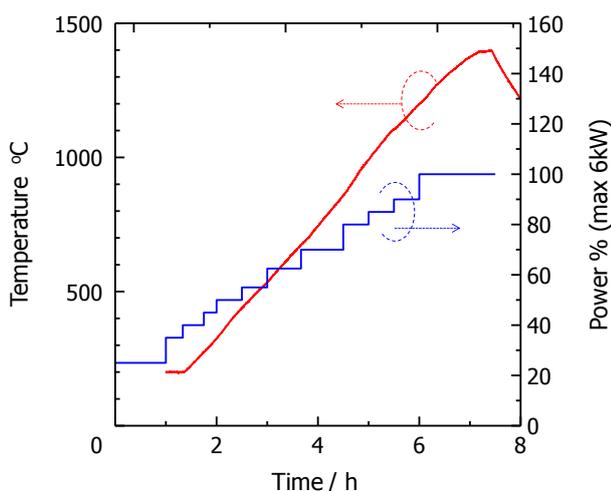


図1 焼成のプロファイル

計の測定範囲が 200 °C 以上であるためである。

図2は焼成後のラドルの様子である。クラックや変形を伴わない良好な焼成体を得ることができた。

図3はラドルから切り出した試験片の熱膨張特性である。室温から 900 °C まで上昇させ、900 °C から室温まで下降させて測定を行った。温度上昇時には膨張率は単調に増加した。下降時は約 600 °C まではほぼ直線的に減少したが、それ以下では緩やかに減少した。また、上昇時と下降時で特性が異なるヒステリシスが観測された。このヒステリシスはチタン酸アルミニウム焼結体に存在するマイクロクラックに関係している。つまり、



図2 マイクロ波焼成したラドル

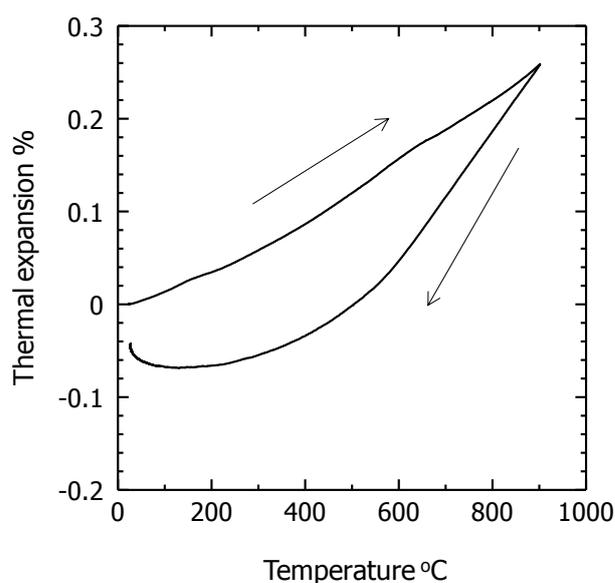


図3 ラドルの熱膨張特性

温度上昇時には、焼結体を構成する粒は膨張するがマイクロクラックを埋めるような働きとなるため焼結体全体としての膨張率は粒のそれよりも小さくなる。そして高温になると粒同士が結合する。粒同士が結合した状態で温度を下降させると粒の膨張率が焼結体全体の膨張率となるため、温度上昇時よりも膨張率の変化が大きくなる。さらに温度を低下させると粒にマイクロクラックが生じ膨張率が低下する。

図4にラドルから切り出した試験片のX線回折図形を示す。Al₂TiO₅、Al₂O₃、MgAl₂O₄ が観測された。TiO₂ が観測されないことから、出発原料で

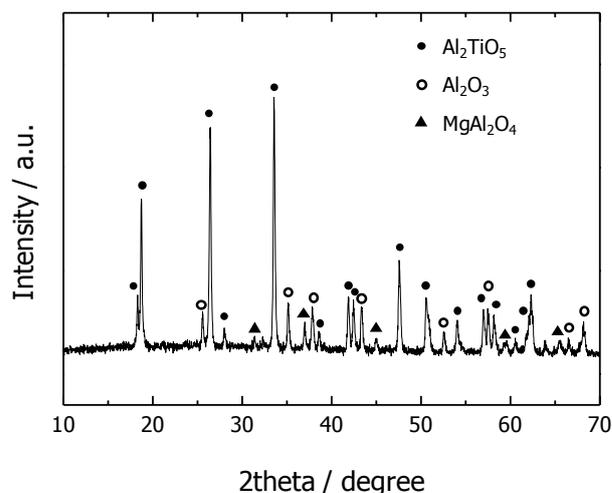


図4 作製したラドルのX線回折

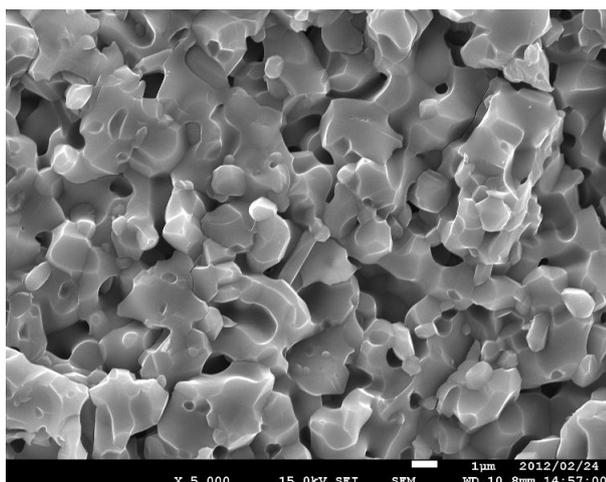


図5 ラドルの微細構造

ある Al_2O_3 と TiO_2 から Al_2TiO_5 が合成されたと推察できる。 Al_2O_3 が観測されたのは次のように考えられる。 Al_2TiO_5 に Mg 成分が置換固溶され $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$ となることがわかっている。添加した MgAl_2O_4 の Mg が Al_2TiO_5 に置換固溶したため、残りの Al_2O_3 が観測される。

曲げ強度を測定した結果、66 MPa であった。これまで Y_2O_3 を添加して焼成した場合は約 15MPa 程度の強度であったが MgAl_2O_4 を添加することによって大幅に向上した。

図5 にラドルの微細構造を示す。約 2 μm 程度の粒子で構成されていたが気孔が多く含まれていた。

昨年度までは無添加、 Y_2O_3 を添加して作製したときの粒子径は約 50~100 μm 程度であった。粒子径が小さいことが強度の向上に寄与したと考えられる。

4. ま と め

アルミナ、チタニア粉末を用いてチタン酸アルミニウム casting 部材を casting 成形し、マイクロ波焼成を行った。その結果、クラックや変形のない良好な焼成体を得ることができた。X線回折の結果から、チタン酸アルミニウムが合成されていることが分かった。合成と焼成を同時に進められることから、casting 部材の作製プロセスを短縮することができた。

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地域イノベーション創成事業（グローバル型）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) 大矢豊、浜野健也、中川善兵衛、窯業協会誌、94、665-670 (1986).
- 2) 茨木靖浩、横山久範、安達直己、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p11-13 (2011)
- 3) 茨木靖浩、横山久範、安達直己、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p5-7 (2012)

水蒸気雰囲気下での焼成が釉の熔融状態に与える影響

立石 賢司

Influence of Steam Atmosphere on Melting Behavior of Porcelain Glazes in Firing

Kenji TATEISHI

本研究では 1150 °C で使用可能なリサイクル食器用のフリット釉について、焼成時間や焼成雰囲気の違いが釉の熔融状態に与える影響を調べた。その結果、釉の熔融状態は、熱履歴センサー（リファサーモ）の指示温度に良く対応した溶け具合を示し、昇温速度や最高温度での保持時間の影響は少ないことがわかった。また、大気雰囲気下に比べて水蒸気雰囲気下での熔融が悪く、水蒸気により釉の熔融状態が抑制されることがわかった。

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、CO₂ 排出量の削減に向けた取り組みが求められている。陶磁器産業は、焼成に多量の化石燃料を使用するエネルギー多消費型産業である。また、昨今の燃料コストの高騰により、使用エネルギーの低減化に向けた研究開発が切望されている。

我々はこれまでに従来磁器（1250~1350 °C で焼成）よりも 100 °C から 200 °C 低い温度で焼成可能なリサイクル食器を開発した（CO₂ 排出量で 16~33 %削減）¹⁻³⁾。企業への技術移転において、透明釉の融けが電気炉焼成ではなめらかな釉面であるにも関わらず、ガス炉焼成では融けが不十分で釉面が曇った感じになることが明らかになった。製陶メーカーでは本焼成にガス炉を使用しているため、製品化のためには焼成方法による釉の熔融状態の違いを明らかにし、ガス炉焼成でも良好な釉面とすることが必要である。

そこで本研究では、焼成雰囲気の違いが釉の熔融状態に与える影響を明らかにし、今後の製品開発の端緒とすることを目的とした。

2. 実験方法

釉の熔融状態はボタンテストにより、焼成後のボタンの高さにより評価した。試料 4.0 g を直径 20 mm に荷重 300 MPa で一軸加圧成形し、ボタンテスト用の試料とした（成形体の高さ約 7mm）。釉薬は平成 23 年度に報告した 1150 °C で熔融するリサイクル食器用のフリット釉を用いた⁴⁾。試料の温度はリファサーモの指示温度とした。電気炉

およびガス炉を用いて、昇温速度 267 °C/h で各最高温度（1150 °C、1200 °C、1250 °C）で 1 時間保持した。また電気炉焼成では昇温速度 267 °C/h で 1150 °C での保持時間を 3 時間と長くした焼成および、昇温速度 100 °C/h と遅くし 1200 °C で 1 時間保持する焼成も行った。

ガス炉ではブタンガスを使用しており、ガスの燃焼によりガス使用量の約 1.6 倍の水蒸気が発生する。そのため、ガス焼成は水蒸気雰囲気下での焼成であると考えられる。本研究では水蒸気を発生させるため、管状電気炉を用いて図 1 に示す装置を作製した。管状炉内に送り込む空気量はポンプおよび流量計により 0.5 L/min 調整した。管状炉に送り込む水蒸気を含ませた空気の温度が約 60 °C になるように温調器を用いてマントルヒーターで水を加熱した。炉心管は内径 42 mm φ × 長さ 1000 mm のアルミナ管を用い、100 °C/h で 1200 °C まで昇温し、1200 °C で 1 時間保持した。室温は 24 °C にした。比較のため、水蒸気を発生させず、室温の空気を 0.5 L/min で送り込む試験も行った。

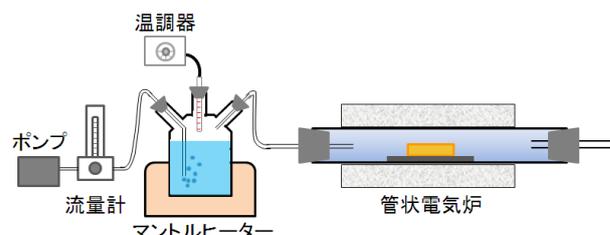


図 1 水蒸気吹き込み装置の概略図

3. 結果及び考察

釉薬 A (透明釉)、B (透明釉)、D (白マット釉) について、電気炉焼成およびガス炉焼成のボタンテストの結果を図 2 に示す。電気炉焼成では設定温度に対してリファサーモの指示温度が約 40 °C、ガス炉焼成では約 10 °C 低くなっていた。釉の熔融状態の温度依存性を比較すると、ガス炉焼成と電気炉焼成で熔融状態に、釉薬 A で約 75 °C、釉薬 B で約 65 °C、釉薬 D で約 50 °C の違いが観測された。

電気炉焼成において 1150 °C での保持時間を 3 時間と長くした場合、リファサーモの指示温度は 1 時間保持時の 1100 °C に比べて 1140 °C と高くなるが、熔融状態は指示温度に相当する程度であった。昇温速度を 100 °C/h と遅くした場合についても同様の傾向が観測され、これらの結果から電気炉焼成における釉の熔融状態は、昇温速度や最高温度での保持時間よりも、リファサーモの指示温度に相当することがわかった。

釉薬 A と D について、管状電気炉を用いて行ったボタンテストの結果を図 3 に示す。大気雰囲気下で焼成した場合の釉の熔融状態は電気炉焼成の値に近いが、水蒸気雰囲気下で焼成した場合は、釉の熔融状態は悪く、その値はガス炉焼成に近い。ガス炉焼成は、ガス燃焼時に水が発生することから水蒸気雰囲気下での焼成と考えられ、管状電気炉を用いた水蒸気雰囲気下での釉のボタンテストの結果と良く一致していることから、釉の熔融状態は水蒸気の影響を受けやすいと考えられた。

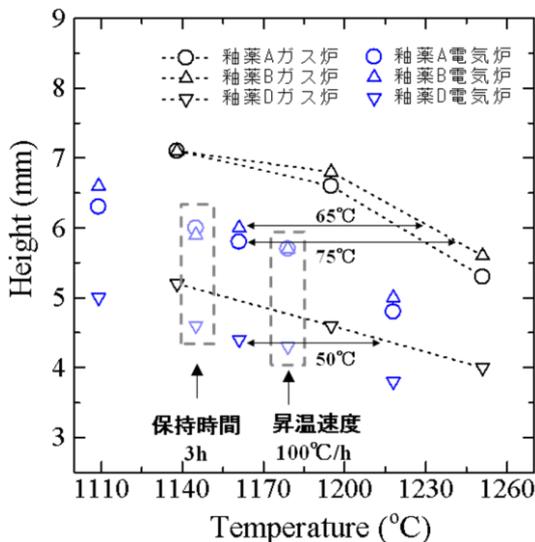


図 2 焼成条件の違いが釉の熔融状態に与える影響

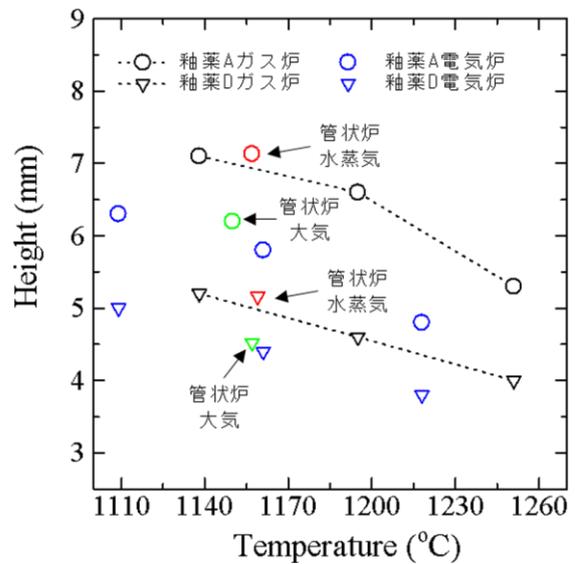


図 3 水蒸気雰囲気下が釉の熔融状態に与える影響

4. まとめ

リサイクル食器に使用する 1150 °C 焼成用のフリット釉について、焼成雰囲気下が釉の熔融状態に与える影響について検討した。その結果、電気炉焼成において昇温速度や最高温度での保持時間よりも釉に与えられた熱量に熔融状態が影響されやすいことがわかった。

また、管状電気炉を用いて水蒸気雰囲気下で焼成を行った結果、釉の熔融状態は大気雰囲気下と比べて悪く、その熔融状態はブタンガス燃焼時に水が発生するガス炉焼成と同程度であることがわかった。このことから透明釉において問題となっている釉の融けが不十分で釉面が曇った感じになる原因は、水蒸気の影響であると推察された。

謝辞：本研究は財団法人越山科学技術振興財団の助成金により実施されたものである。

【参考文献】

- 1) 加藤弘二ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p.5(2009)
- 2) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p.1(2010)
- 3) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p.1(2011)
- 4) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p.13(2012)

新規な精炔器素地の開発について

安達直己・水野正敏

Development of New SEISEKKI-Ware (Fine Stone Ware) Body

Naoki ADACHI, Masatoshi MIZUNO

昭和 40 年代半ばで生産が途絶えてしまった精炔器は、当所の指導と支援のもと『精せつ器研究会』の活動により製品の生産が復活している。この復活には、平成 17 年度に当所で開発された精炔器素地の供給が大きな役割を果たしていたが、主原料が入手不可能となり素地の供給ができなくなった。本研究では、主原料の探索と安定供給が可能な原料の選定を行い、調合割合などを検討することで、初期の精炔器により近い淡黄色の新しい精炔器素地を開発した。

1. 緒言

精炔器は昭和初期に東濃地域で採取されたブラオン粘土（黄土）を活用した、黄みを帯びた素地上に化粧掛けを施し、様々な加飾技法で装飾することで高品質な焼き物として普及していた^{1), 2)}。しかし、熟練の技が不可欠で大量生産に向きでなかったため、高度経済成長期の大量生産の波に乗ることができず精炔器は昭和 40 年代半ばに生産が途絶えてしまった。しかしながら、この高度な装飾技法を再興し、その技法を伝承する必要があるとの考えから、当所が精炔器の技能養成講座として精炔器勉強会を開催した。そこで製造技術や装飾技法を学んだ受講生により、平成 12 年に精せつ器研究会が発足し、これら活動を経て途絶えていた精炔器の生産が復活した。近年では、この研究会を通じて従来の伝統技法を踏襲しつつ、現代の生活スタイルに合わせた商品の提案を行っている。さらにこの研究会では、精炔器に興味を持った若手作家に装飾技法の指導を行うことで、装飾技法の伝承や普及にも努めている。

精せつ器研究会の活動により、徐々に市場への普及が行われているが、この普及には平成 17 年度に当所で開発された精炔器素地の供給が大きな役割を果たしていた³⁾。しかし、精炔器の特徴でもある黄みを帯びた素地の主原料であった豊田黄土が鉱山の閉山のため入手不可能となってしまった。従来の素地が消費される前に、新規な精炔器素地の開発が必要となった。本研究では、精炔器の特徴である黄みを帯びた素地を得るための主原料である黄土の探索とともに、その他の原料を調合することにより新たな精炔器素地を開発することが

目的である。本研究の開発コンセプトとして、ある程度の安定供給が可能な原料であること、東濃地域の原料を使用すること、黄土本来の黄みの風合いを生かすため素地に高価な顔料を添加しないこと、従来の化粧土、釉薬がそのまま使用できること、従来の焼成条件が適用できることを念頭に置いて開発をおこなった。

2. 新規な黄土の探索とその組成

これまでの精炔器素地の主原料であった豊田黄土が閉山により入手不可能となったため、新たな黄土の探索が必要となった。黄土の探索を行った結果、多治見市生田町で採掘された黄土（生田黄土）を原料メーカーが取り扱っていることを見出した。この生田黄土は現在採掘がされていないが、原料メーカーにストックがあり、入手が可能であることがわかった。この生田黄土は、採取場所が初期の精炔器で使用されていたブラオン粘土に近いことから、新しい精炔器素地の開発に際して最適であると判断し、この生田黄土をベースに調合を行うこととした。この生田黄土の化学組成を表 1 に示す。精炔器の特徴である黄みを帯びた素地の呈色具合に関しては、酸化鉄 (Fe_2O_3) の割合と酸化チタン (TiO_2) の割合が大きく影響を与えることがこれまでに報告されている⁴⁾。生田黄土と豊田黄土を比較すると、 Fe_2O_3 が生田黄土 5.96 ma

表 1 生田黄土の化学組成 (mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
63.4	19.2	5.96	1.00	0.16	0.56	1.71	0.11	6.98

表2 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	LOI
原蛙目粘土	49.9	33.6	1.29	0.92	0.23	0.26	0.80	0.11	12.63
小名田木節粘土	70.8	18.0	0.75	0.85	0.22	0.37	0.77	0.08	7.46
大平長石	77.9	13.5	0.16	0.03	1.35	0.05	4.02	3.20	0.51

ss%に対して豊田黄土 2.90 mass%であり、TiO₂が生田黄土 1.00 mass%に対して豊田黄土が 1.01 mass%であった。この結果から生田黄土は、豊田黄土の約 2 倍の Fe₂O₃が含まれており、TiO₂はほぼ同じ割合であることが分かった。これら成分に着目し、新規精妬器の素地を調合するための原料を選定した。この際に、初期の精妬器の風合いに近づけることと、精妬器が岐阜県の岐阜県郷土工芸品に指定されていることからなるべく東濃地区およびその近辺の原料を使用すること意識して原料を選定し調合を行うこととした。その結果、生田黄土のほか、原蛙目粘土、小名田木節粘土、大平長石を使用して素地を開発することとした。

3. 実験方法

新規な精妬器素地の開発に用いた生田黄土を除いた各原料の化学組成を表 2 に示す。テストピースは鑄込み成形法にて作製し、生田黄土および大平長石は所定量混合し、水と分散剤を添加しあらかじめ 24 時間ボールミリングで粉碎した後、蛙目粘土と木節粘土を添加してさらに 24 時間ボールミリングすることで泥漿を調製した。この泥漿の濃度は 73 mass%となるように調製し、分散剤にはサンプロ製の SN ディスパーサント 5040 を使用し、原料に対して 0.4 mass% 添加した。生田黄土および大平長石は、24 時間のボールミリング後に粒度分布を測定した結果、平均粒径 D₅₀ が 4.8 μm であった。作製した泥漿を真空脱泡し、石膏型に流し込むことで成形体を作製した。この成形体を 800 °C で素焼きしたのち、従来の精妬器素地で使用していた釉薬（石灰-亜鉛釉）を施釉し、1170 °C で本焼成しテストピースを作製した。また、化粧土の定着具合を評価するために、成形体に化粧掛けを行い、同様の工程にて施釉および焼成を行った。作製したテストピースは、色差計（日本電色工業株式会社製、SE 6000）を使用し、L*a*b*表色系により評価するとともに、精せつ器研究会

にてテストピースを提示して、精妬器素地としての色合い等を評価した。

4. 結果と考察

新規な精妬器素地の開発において、素地の鉱物組成として粘土、長石、珪石の割合がおおよそ 4:3:3 となるように各原料を調整し、生田黄土の割合を 10mass%から 17mass%まで変化させて施釉したテストピースにて発色具合を検討した。いずれの調合においても、平成 17 年に調合した精妬器用の釉薬では、本焼成後に貫入等の問題が起こることなくテストピースを作製することができた。作製したテストピースの測色結果を表 3 に示す。また、比較として初期の精妬器を 2 種類と平成 17 年に調合した精妬器の測色結果を示す。

L*a*b*表色系において L*は明るさを示す明度であり、100 に近いと白く明るい感じとなり、0 に近いと黒く暗い感じとなる。また、a*は赤~緑を表し、プラス側は赤、マイナス側は緑となる。b*は黄~青を表し、プラス側は黄、マイナス側は青となる。測定結果から、生田黄土の割合が増えるに従い、明るさを示す L*値が低くなり、質感として暗いイメージとなることが分かった。また、a*に関しては、生田黄土の割合が増えるに従い、a*値が大きくなった。このことから、生田黄土の割合

表 3. 黄土の割合と測色の関係

	L*	a*	b*
生田黄土 10 mass%	69.83	0.67	20.76
生田黄土 13 mass%	67.16	1.22	20.60
生田黄土 15 mass%	65.08	1.88	20.83
生田黄土 17 mass%	63.26	2.21	20.11
初期の精妬器-1	62.90	1.55	18.39
初期の精妬器-2	71.97	1.08	24.05
平成17年調合の精妬器	64.09	1.20	17.49

表 4. 各精妬器素地の化学組成

(mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
初期の精妬器素地	69.9	21.8	1.42	0.58	0.24	0.45	3.07	1.41
平成17年調合素地	66.8	26.5	1.64	0.46	0.71	0.28	2.19	1.36
本開発素地	70.4	23.2	1.52	0.68	0.61	0.28	2.05	1.14

が増えると赤色を帯びる傾向があることが分かった。また、b*については、生田黄土の割合を変化させても大きく変わることなく、20程度の値を示した。以上のことから、生田黄土の割合が増えるに従い、赤みを帯びて暗くなる傾向があることが分かった。また、初期の精妬器に関して色味の異なる2種類を比較した結果、L*a*b*それぞれの値について比較的大きな差が見受けられた。したがって、初期の精妬器に関しても各作製した時代やロットで大きく色合いがばらついていたことが分かる。特に黄みを強く感じる初期の精妬器-2に関しては、非常に明るく赤みが少ないうえに、黄色の値を示すb*が高い結果となった。また、平成17年に調合した豊田黄土を使用した精妬器に関しては、比較的暗めで赤みと黄みが弱い傾向であることが分かった。

この結果をもとに、精妬器研究会にてテストピースを提示し、色合いについて打合せを行った。その結果、生田黄土10mass%の調合では、白みが強過ぎて黄色が感じられないとの意見があった。また、生田黄土17mass%では、赤みが若干感じられるのと、暗い感じとなるため候補から外してほしいとの意見であった。その結果、生田黄土13mass%と15mass%が候補に絞られたが、より明るい風合いが消費者に受けるのではないかとの意見があり、さらに貴重な原料である生田黄土の消費量やコスト面などを総合的に考えて生田黄土13mass%を採用することとなった。

表4には開発した精妬器素地および初期の精妬器素地、平成17年に調合した素地の化学組成の比較を示す。初期の精妬器素地の化学組成は、平成17年に報告された素地の組成を参照した。そのため、この化学組成の素地を用いた精妬器は表3の測色結果とは同一のサンプルではないため、初期の精妬器に関しては関連付けることができない。

各化学組成において、発色に大きな影響を与えるFe₂O₃とTiO₂に着目すると、本開発素地はFe₂O₃に関しては、初期の精妬器素地よりも多く、平成17年に調合した素地よりも少ない含有量であった。また、TiO₂に関しては本開発素地が一番多く、初期の精妬器素地、平成17年に調合した素地の順に少ない結果となった。測色の結果と化学組成の結果を本開発調合の精妬器と平成17年に調合した精妬器に関して比較すると、TiO₂の割合が多いとb*の黄色を示す値が高くなる傾向となった。

本研究の開発素地の生素地に化粧土を掛けて定着具合を確認した。その結果、素焼きおよび本焼成時に剥離等が起こることはなかった。また、1170℃での本焼成後の吸水率は0.1%と非常に緻密化していることが分かった。また、動力ろくろにて成形を行った結果、変形等なくこれまで通りに成形することが可能であった。

以上の結果から、生産ベースでの工程を経て、試作した作品および平成17年に調合した素地で作製した作品を図1に示す。いずれの作品も精妬器研究会の会長の曾根洋司氏の作品である。本研究で開発した素地を使用した試作品は、表面、裏面両方とも大胆に化粧掛けを施し、その化粧土を竹垣模様に搔き取り織部紬で加飾した作品である。表面、裏面ともに試作品に貫入やひび割れ、化粧土の剥離などは観察されなかった。また、平成17年調合の精妬器作品と比較すると、測色の結果が示す通り、本開発品の精妬器のほうが明るい黄色を呈していることが分かった。平成17年調合で黄茶色を呈色させるために顔料(イルメナイト)を添加していたが、本開発素地は顔料の添加なく初期の精妬器と同じような発色を示す素地を作製することができた。本研究で開発した素地を使用して精せつ器研究会で技法習得や各作家の個性を活かした作品づくりが行なわれた。この成果は、精



図1 平成17年調合素地で作製した作品（左）と本研究開発素地で作製した作品（右）

炆器展 vol. 8（市之倉さかづき美術館のギャラリー一宙）にて展示された。

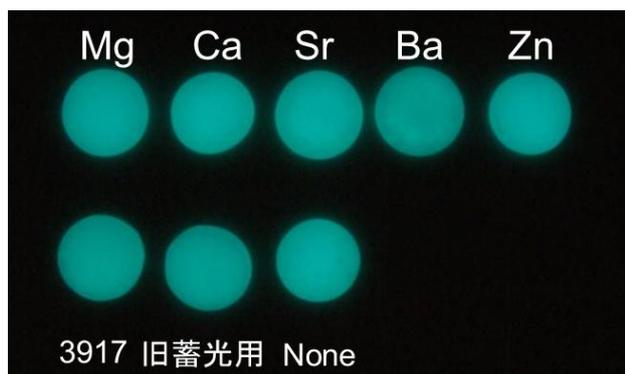
4. ま と め

これまでの精炆器素地の主成分である豊田黄土の入手ができなくなったため、新規な精炆器素地の開発が余儀なくされた。初期の精炆器素地に使用されていた黄土（ブラオン粘土）に近いと思われる生田黄土を入手することができ、これをベースに調合を行った。生田黄土を13 mass%使用した素地は、平成17年調合の精炆器素地と比較して明るく、さらに黄みを帯びた素地となった。本研究

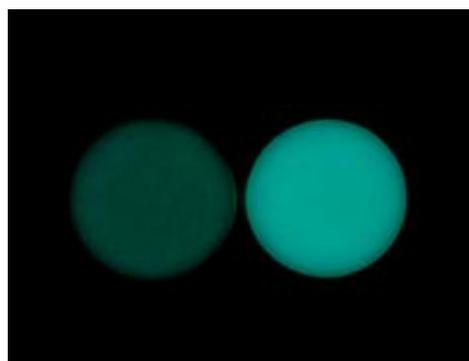
で開発した素地は、従来の釉薬や化粧土、作製工程を変更することなく使用可能であった。

【参考文献】

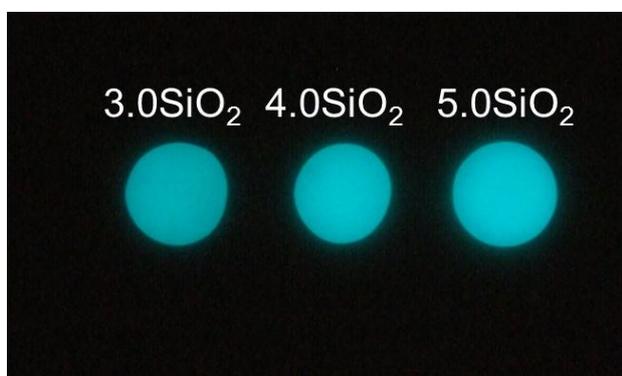
- 1) 鶴見栄三、尾石友弘, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 24-26 (2011).
- 2) 鶴見栄三、尾石友弘, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 27-29 (2011).
- 3) 鶴見栄三、水野正敏, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, 43-46 (2006).
- 4) 素木洋一, セラミック製造プロセスⅢ, 113-114, 技報堂



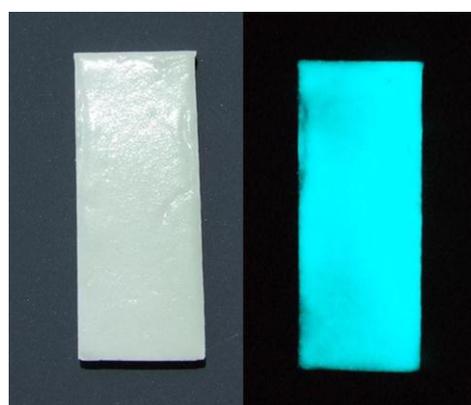
P9 図1 アルカリ成分と発光特性の比較



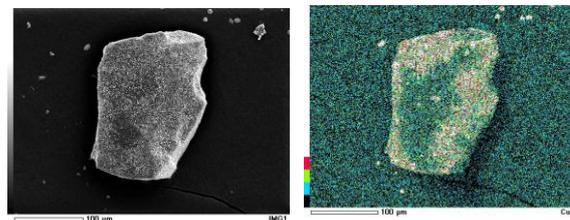
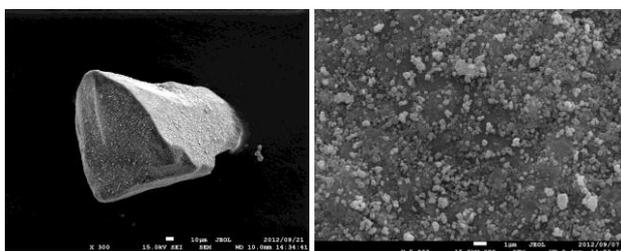
P10 図4 フリットの発光状態の比較



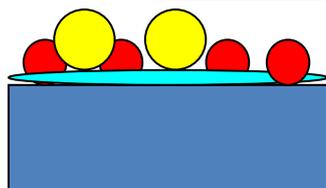
P9 図2 SiO₂の割合と発光特性の比較



P10 図5 タイルへ蓄光上絵具の塗布結果



P12 図3 ②複合砥粒のSEM写真と元素分析



P12 図2 ①複合粒子の状態



P15 図2 マイクロ波焼成したラドル



P22 図1 平成17年調合素地で作製した作品(左)と本研究開発素地で作製した作品(右)