

目 次

研究報告

1. ベーマイトーセリア複合粒子の作製 (第3報) . . . 1
2. 廃ガラスを用いた低温焼成用低熱膨張釉薬の開発 (第1報) . . . 3
3. 使用済み窯道具から排出したシャモットの再資源化 (第1報) . . . 6
4. 数%の酸化鉄を含有した焼成体の赤外線反射特性 (第1報) . . . 9
5. 停電時に有効な非常誘導用建材の開発 (第2報) . . . 13
6. 陶磁器製カップのハンドル部の強度測定方法について (第1報) . . . 17
7. 季節対応型節電タイルの開発 (第1報) . . . 23
8. カラー写真 . . . 26

ベーマイト-セリア複合粒子の作製 (第3報)

林亜希美*、山口貴嗣**

Preparation of Boehmite - Ceria composite particles(III)

Akemi HAYASHI, Takashi YAMAGUCHI

ベーマイト-セリア複合粒子の作製を水熱合成により行い、昨年度は、作製可能な条件を確認したが、粒子形状や粒子サイズの確認が課題として残ったため、今年度は最適な作成条件を検討した。その結果、ナノ複合粒子の作製には、Al と Ce のモル比が 80:20、加熱温度 150°C~180°C、加熱時間 5 時間、pH6 の条件がよいことが確認された。合成時間が長いとベーマイトの粒成長が進み粒子サイズが大きくなることが分かった。

1. 緒言

ガラスの精密な研磨には化学機械研磨(CMP)の性質を持つ酸化セリウムが多く用いられている。酸化セリウムは 2010 年から 2011 年にかけて急激な価格の高騰が起こった。最近では価格も戻りつつあるが将来的に安定供給されるかどうか懸念されている。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ベーマイトを複合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¹⁾は微細な複合粒子の作製について各種条件をかえて作製し、複合粒子の作製できる条件を確認した。作製可能条件は、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 (最適な比率は 80:20)、加熱温度 150°C~180°C、加熱時間 1 時間~20 時間、pH=6~12 であった。しかし粒子形状やサイズの確認が課題として残っていた。そこで本年度は粒子サイズの観察を行った。

2. 実験方法

Al/Ce が最適比となる 80:20 のモル比になるように硝酸アルミニウム及び硝酸セリウムをテフロン製容器中で混合した水溶液に pH を変えるため、水酸化ナトリウムを所定量加えて攪拌、混合し得られた沈殿混合物をステンレス容器中に入れ密封後、加熱温度 100°C~180°C で加熱時間 1 時間~10

時間となるよう変化させた。放冷後、生成物はイオン交換水で数回洗浄した後、遠心分離および吸引濾過により回収した。その後 110°C で乾燥し粉末を得た。得られた粒子は、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 加熱時間を変えた場合の電子顕微鏡観察

図 1 に加熱温度を変えた場合に作製した粒子の電子顕微鏡写真を示す。100°C、120°C では凝集した粒子がみられる。この温度では X 線回折で水酸化アルミニウムが確認されていることから¹⁾、水

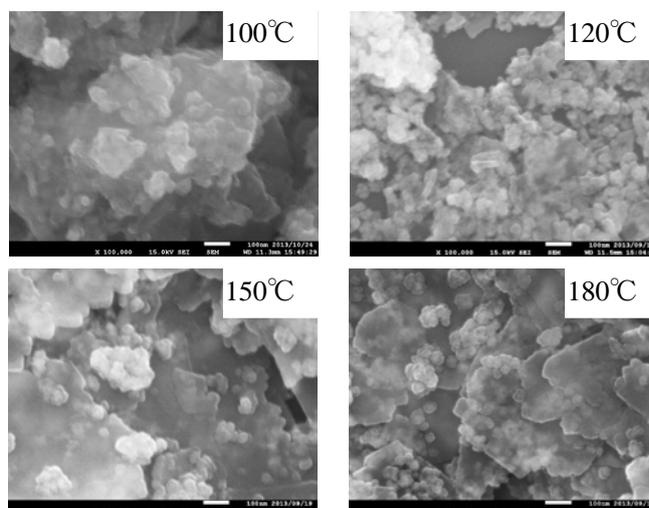


図 1 温度を変えた場合の電子顕微鏡による粒子観察写真

* : 岐阜県工業技術研究所

** : 岐阜県 商工労働部 産業技術課

酸化アルミニウムの粒子と酸化セリウム粒子が凝集していると考えられる。ベーマイトの生成がX線回折から確認された150℃、180℃では板状の粒子と粒状の粒子が確認された。ベーマイトは板状の粒子が生成する場合があることが報告されており、本実験ではベーマイトは板状の粒子に生成されていると考えられる。

3-2 加熱時間を変えた場合の電子顕微鏡観察

図2に加熱時間を変えた場合に作製した粒子の電子顕微鏡観察を示す。図にみられるように0時間では数ミクロンの大きな棒状の粒子がみられる。これはX線回折の結果から、水酸化アルミニウムと考えられる。1時間と5時間ではベーマイトセリアが生成されていることがX線回折から確認されているが¹⁾、粒子形状は大きく異なっていた。1時間では粗大な粒子及びその表面に数ミクロンの粒子ができていた。5時間では粒状の粒子が確認された。さらに10時間になると今度はベーマイトが大きくなり板状に成長していることが確認できる。

3-3 pHを変化させた場合の電子顕微鏡観察

図3にpHを変えた場合の複合粒子の電子顕微鏡観察結果を示す。水酸化アルミニウムが生成しているpH4、pH5では棒状の粒子が確認された²⁾。またpH4に比べpH5の方が小さな粒子が生成されていた。pH6では細かい粒子が生成していた。ベーマイトとセリアがX線回折ではともにできていることが確認できているためベーマイトセリアともに微細な粒子になっていると考えられる。

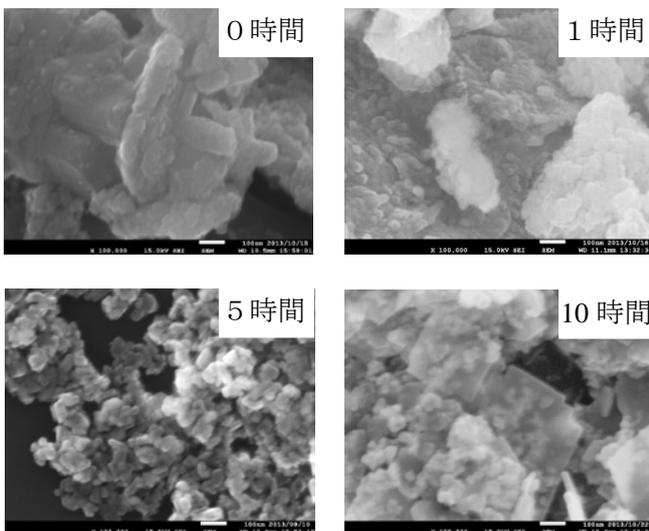


図2 加熱時間を変えた場合の電子顕微鏡による粒子観察写真

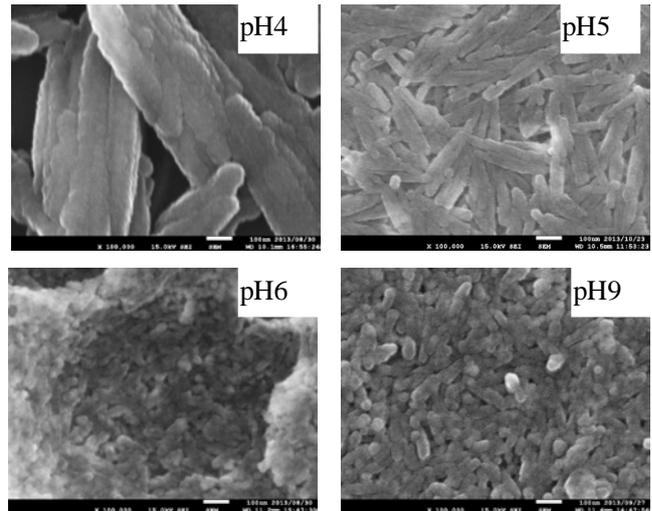


図3 pHを変えた場合の電子顕微鏡による粒子観察写真

4. まとめ

昨年度から引き続き、ベーマイトセリア複合粒子の作製を水熱合成により行った。ナノ複合粒子の作製条件は、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、80:20、加熱温度150℃～180℃、加熱時間5時間、pH6であった。なお、合成時間が長いとベーマイトの粒成長が進み板状になってしまうことが分かった。

【参考文献】

- 1) 岐阜県セラミックス研究所研究報告 2013
- 2) Yanagisawa, *et.al.*, *J. Ceram. Soc. Jan.*, **115** [12] 894 (2007)

廃ガラスを用いた低温焼成用低熱膨張釉薬の開発（第1報）

立石賢司・長谷川善一

Development of Low Temperature Firing and Low Thermal Expansion Glazes using Glass from Liquid Crystal Display (I)

Kenji TATEISHI and Yoshikazu HASEGAWA

リサイクル食器用の透明釉を開発するために、液晶テレビに使用されているガラスを用いた釉薬の調査試験を行った。使用した液晶ガラス2種の熱膨張係数はそれぞれ $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $3.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で素地に比べて小さかった。液晶ガラスを使った釉薬では、電気炉に比べガス炉で焼成した場合に釉の表面が粗い傾向にあることがわかった。電気炉またはガス炉による焼成で比較差が少なかった釉面の算術平均粗さは、それぞれ $0.04\mu\text{m}$ 、 $0.08\mu\text{m}$ 、リサイクル素地への施釉・焼成後の曲げ強度は 144MPa 、 122MPa であった。

1. 緒言

当研究所では、リサイクル率50%で焼成温度を 1150°C に低減 (CO_2 排出量を16~33%削減) させたリサイクル食器を開発し製品化に成功した¹⁻³⁾。透明釉(生釉)の開発では、施釉・焼成後の曲げ強度 149MPa を達成したが、企業への技術移転には成功しておらず、製品の多様化のためには透明釉の開発が必要である。

リサイクル食器用の透明釉は、 1150°C の低温で十分に熔融し、かつ低熱膨張である必要がある。釉を低温で熔融し、かつ低熱膨張化させる方法の一つとして、低熱膨張フリットの使用が考えられる。薄型液晶テレビのパネルに使用されているガラス(以下、液晶ガラスと呼ぶ)は低熱膨張であるが、以前は清澄剤にヒ素が使用されており、安全上、釉薬に使用することができなかった。最近の液晶ガラスにはヒ素が使用されなくなったこと、また薄型テレビの急激な普及によりパネルに使用されるガラス廃材の排出量も増え、その再利用は進んでいないことから⁴⁾、本研究では、液晶ガラスを使用した透明釉について検討した。

2. 実験方法

液晶ガラスの粉末2種(液晶ガラス1および2)について、波長分散型蛍光X線分析装置を用いて、含有元素の定性分析およびガラスビード法による主成分の定量分析を行った。熱膨張は、液晶ガラス粉末を 1150°C で加熱後、約 $50\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$

に切り出したサンプルを用い、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定を行った。

釉薬の調査試験は、液晶ガラスにコレマナイト、亜鉛華、フリット TOMATEC12-3979 など加え、焼成後の表面性状や曲げ強度等を踏まえながら行った。コレマナイトについては 600°C で仮焼したものを使用した。

焼成は電気炉またはガス炉を用い、焼成プロファイルは室温から 400°C までを $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 400°C から 600°C までを $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 600°C から 900°C までを $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 900°C から 1150°C までを $176^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温した後、 1150°C で1時間保持した。

釉の評価については、素地への施釉・焼成後の曲げ強度、表面粗さにより行った。

3. 結果及び考察

蛍光X線による定性分析の結果、液晶ガラス1に含まれる元素は Si、Al、Ca、Mg、Sr、Na、Sn、Fe、K、液晶ガラス2に含まれる元素は Si、Al、Ca、Mg、Sr、Ba、K、Fe、Na、Sn であり、ヒ素等の有害な元素が含まれていないことを確認した。表1に定量分析の結果を示す。

液晶ガラスの熱膨張曲線を図1に示す。液晶ガラス1の転移温度、軟化温度はそれぞれ、 735°C 、 805°C であり熱膨張係数は $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (基準温度を 40°C とした時の 600°C の値) であった。液晶ガラス2はそれぞれ、 710°C 、 801°C 、 $3.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で

表 1 定量分析の結果 (単位 : mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
液晶ガラス 1	62.2	17.3	0.02	0.02	7.73	1.38	-	0.10
液晶ガラス 2	60.4	16.8	0.09	-	5.61	1.73	0.31	0.14

表 2 釉薬の調合

	調合 7	調合 10	調合 57
液晶ガラス 1	75	-	50
液晶ガラス 2	-	75	-
コレマナイト	10	25	-
亜鉛華	15	-	-
TOMATEC12-3979	-	-	50

あった。リサイクル素地の熱膨張係数は $5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (基準温度 40°C とした時の 900°C の値) であり、釉はこれより低い熱膨張係数である必要がある。液晶ガラスのみを施釉、焼成しても良好な釉面は得られなかった。そこでアルカリ金属、アルカリ土類金属などを添加して光沢のある釉面が得られるように調合試験を行い、表 2 に示す調合 7、調合 10、調合 57 について光沢のある釉面が得られた。電気炉で焼成した場合の施釉・焼成後の曲げ強度は、それぞれ 154MPa、152MPa、144MPa であった。いずれも、無釉の素地の曲げ強度 (114MPa) に比べて強度が高くなっていることから釉の熱膨張は素地に適合していた。釉の表面粗さを図 2 に示す。調合 7、調合 10、調合 57 の算術

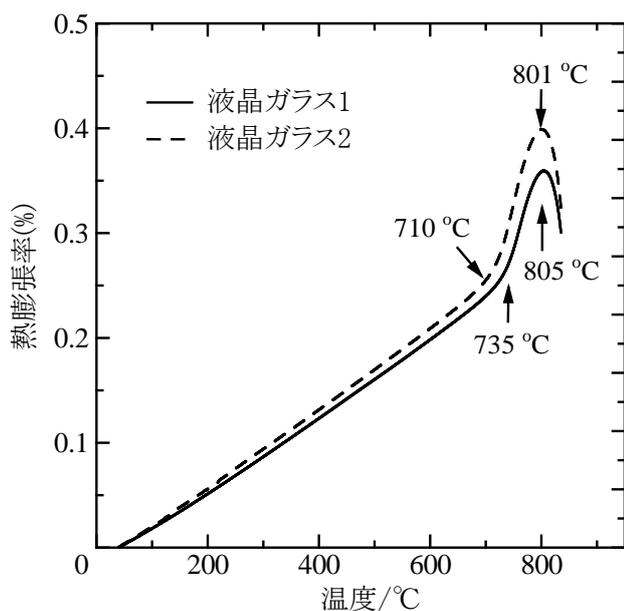


図 1. 液晶ガラスの熱膨張



図 2. 釉の表面粗さ

平均粗さ Ra はそれぞれ、 $0.15\mu\text{m}$ 、 $0.09\mu\text{m}$ 、 $0.04\mu\text{m}$ であった。一方、ガス炉で焼成した場合の Ra はそれぞれ $0.49\mu\text{m}$ 、 $0.37\mu\text{m}$ 、 $0.08\mu\text{m}$ で電気炉で焼成した場合に比べて釉面が粗い状態になっていた。調合 7 および調合 10 は、ガス炉で焼成した場合の釉面は粗く実用には不十分であった。調合 57 の釉面は実用に問題ない光沢と粗さであり、施釉・焼成後の曲げ強度は 122MPa と電気炉で焼成

した場合に比べて弱くなっていたが、無釉の素地に比べ強度は向上しており、素地と適合していた。ガス炉で焼成した場合に釉面が粗くなる（曇る）ことは以前にも報告しており、電気炉に水蒸気を吹き込み焼成すると釉の溶けが悪くなることが分かっている⁵⁾。今回の表面粗さの結果も水蒸気の影響であると考えられる。

調合 7、調合 10、調合 57、いずれの釉でも釉中の気泡や表面にピンホールが発生しやすい。リサイクル素地以外の素地に施釉・焼成しても同様な傾向がみられることから、リサイクル素地の影響ではなく、釉薬の問題であると考えているが、この点が実用化に向けた課題として残っている。

4. まとめ

液晶ガラス 2 種の熱膨張係数はそれぞれ $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $3.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であることがわかった。液晶

ガラスを使った釉薬では、電気炉とガス炉焼成で表面粗さに違いが見られた。電気炉またはガス炉焼成で比較的差が少なかった調合 57 の Ra は、それぞれ $0.04\mu\text{m}$ 、 $0.08\mu\text{m}$ 、曲げ強度は 144MPa 、 122MPa であった。

【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) 小山秀美ら，セラミックス 47 No.2，p.81(2012)
- 5) 立石賢司ら，岐阜県セラミックス研究所研究報告，p. 17(2013)

使用済み窯道具から排出したシャモットの再資源化（第1報）

安達直己、小稲彩人

Study of recycling method of the chamotte from the used kiln furniture(I)

Naoki ADACHI and Ayato KOINE

タイル業界から排出される窯道具（サヤ）は、レンガなどの嵩増材として再利用されているが、気孔率が非常に高く吸水性や通気性に優れた材料である。本研究では、この高い吸水性や通気性の機能を活用した製品の開発を試みた。シャモットの化学組成を確認したところ、人体に有害と考えられる成分は含まれていないことが分かった。ボールミリングにてシャモットの粉砕を試みたところ、1日間の粉砕で平均粒径が11.5 μmまで粉砕が可能であることが分かった。1日間粉砕したシャモットに粘土を添加して、1200℃で焼成品を作製したところ亀裂もなく収縮がほとんどなかった。この焼成体は吸水率が17%と高い吸水性を示した。

1. 緒言

匣鉢やサヤ、セッターなどと呼ばれている窯道具は、繰り返しの焼成により、クラックや変形を生じることで頻りに交換される。特に、タイル業界で使用されているサヤは、経年劣化のために数年に一度のタイミングで総入れ替えが行われる。現在、東濃のタイル業界から年間に廃棄されるサヤは、2.5万トン程度とされている。排出したシャモットは、粉砕されて再利用されている。その利用用途は、レンガなどの嵩増原料が主となっており、年間2万トン強が使用されている。一部の使用されていないシャモットが、産業廃棄物として処理されている。

タイル業界で使用されているサヤは、熱効率を向上するために軽量化がされており、サヤは多孔質な形状を有し、その気孔率が約30%と高い気孔率を示す。したがって、サヤを粉砕したシャモットも同様の気孔を有していると考えられ、この気孔を有効に利用することで、保水性や通気性等といった機能を付与することが期待できる。

本研究では、粗粉砕されたシャモットはボールミリングを行い、鋳込み成形が可能な粒度まで粉砕を行うとともに、粘土などを添加して成形を試みた。この際に、シャモットが有している高气孔率を利用して、保水性や通気性の機能を有した製品の展開を試みた。このような機能性を有効活用し、嵩増材もしくは廃棄処分されているシャモ

ットを再資源化するだけでなく、付加価値を高め材料として使用されることを目的とした。

2. 実験方法

シャモットの基本的な組成を把握するために、蛍光X線分析装置（ZSX100e、リガク製）を用いた。シャモットは、事前に粗粉砕されており最も細かい粒度で1mm以下である。このシャモットを鋳込み成形等が行える粒度まで粉砕するためにボールミリングを最大4日間行い、粉砕時間と平均粒径の関係を調べた。粉砕したシャモットの粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J、島津製作所製）を用いて測定した。粉砕したシャモットに木節粘土と分散剤を添加して、70 wt%の濃度になるように調製し、1日間ボールミリングを行って泥漿を調製した。作製した泥漿は、真空脱泡を行った後、石膏型にて鋳込み成形を行って成形体を作製した。成形体は種々温度で焼成し、焼成体を作製した。作製した焼成体の吸水率を測定し、多孔性について検討した。

3. 結果と考察

使用するシャモットに有害物質等が含まれていないか確認するために、蛍光X線分析装置にて測定を行った。その結果を図1に示す。半定量の結果から、主成分としてAl₂O₃が47%、SiO₂が44%、

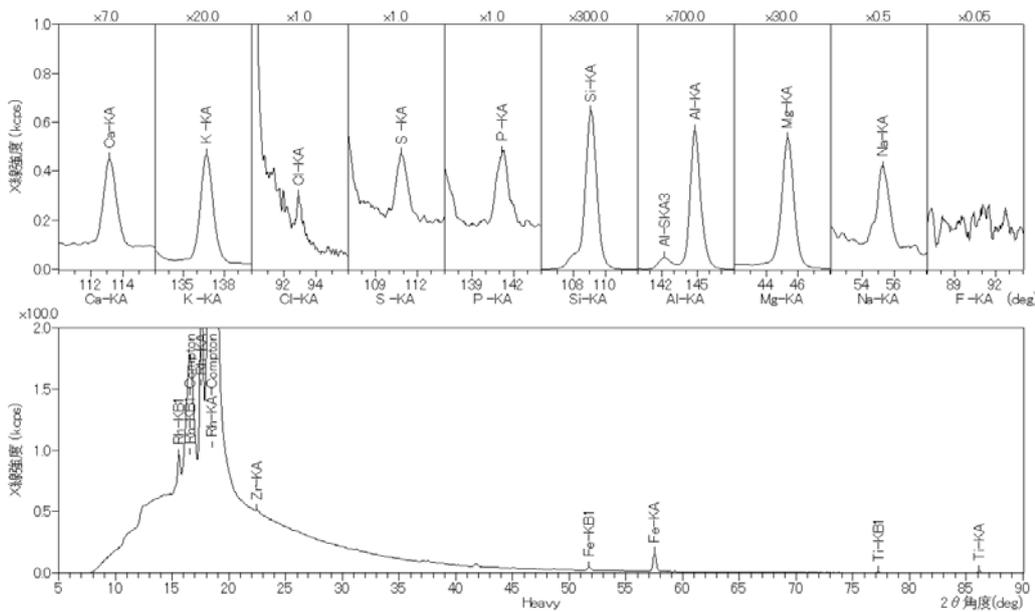


図1 シャモットの蛍光X線分析結果

MgO が7%であり、その他に検出された成分は Fe_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 、 Na_2O 、 CaO であった。この結果から、人体に影響を与えるような有害物質は検出されず、再利用に用いることが可能であることが分かった。

使用するシャモットは、1 mm 以下に粗粉碎されているが、鑄込み成形が行いやすい粒度にするために、ボールミリングにて粉碎を行った。ボールミリングは1日間から4日間まで行い、粒度を測定し、粉碎時間と粒度の関係の把握を行った。図2に、粉碎時間と粒度分布の関係を示す。粉碎時間を延ばすことによって、粒度が細かくなっている。1日間粉碎した際の平均粒径 D_{50} は、11.5 μm

であり、4日間粉碎すると平均粒径は2.5 μm まで粉碎することが可能であった。いずれの粒度においても鑄込み成形が可能であったため、1日間粉碎したシャモットと4日間粉碎したシャモットに木節粘土を添加して成形体の作製を試みた。

あらかじめ粉碎したシャモットと木節粘土の割合が6:4となるように調製した。この割合以上にシャモットの割合を増やすと、鑄込み成形にて作製した成形体に亀裂が発生した。このためシャモットの含有量が最も多く、成形体が作製できる割合がこの割合であると判断した。この原料に分散剤を添加して濃度が70 wt%となるように調製し、1日間ボールミリングを行って泥漿を調製した。

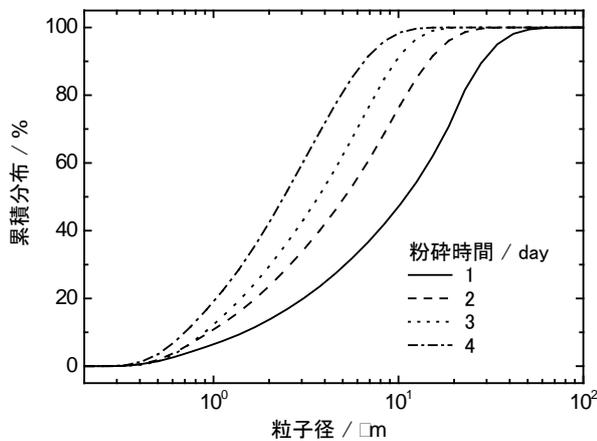


図2 シャモットの粉碎時間と粒度分布の関係

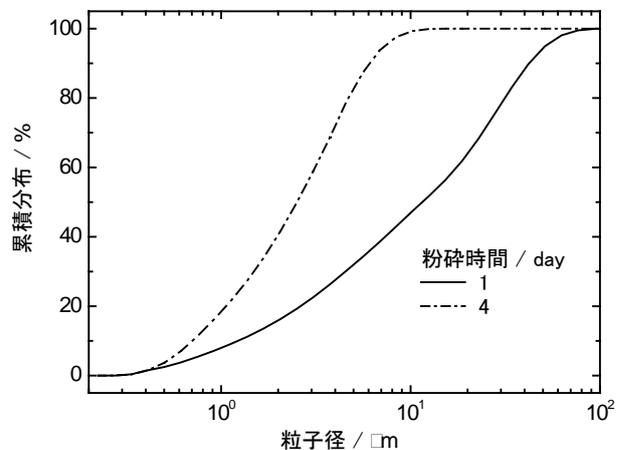


図3 調製した泥漿の粒度分布

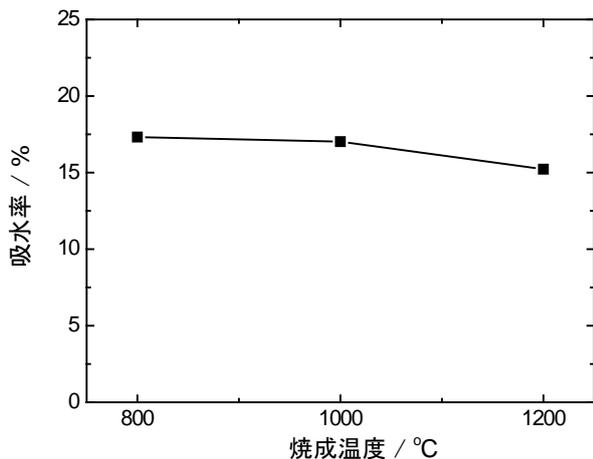


図 4 焼成温度との吸水率の関係



図 5 作製した試作品

この泥漿の粒度分布を測定した結果を図 3 に示す。1 日間粉碎したシャモットを使用して調製した泥漿の平均粒径 D_{50} は $11.0 \mu\text{m}$ 、4 日間粉碎したシャモットを使用して調製した泥漿の平均粒径 D_{50} は $2.3 \mu\text{m}$ であった。この結果から、木節粘土を添加することによって、シャモットはそれ以上に粉碎されないことが分かった。したがって、事前の粉碎によって、最終製品のシャモットの粒径が決まることがわかった。

各々の泥漿を真空脱泡した後、石膏型を使用した鋳込み成形法にて成形体を作製した。作製した成形体は、 1200°C で焼成して焼成体を作製した。その結果、1 日間粉碎したシャモットの焼成体は、クラックを発生することはなかったが、4 日間粉碎したシャモットは側面からクラックを多数発生した。この結果から、シャモットの粒径をあまり細かくしない方がよいことが分かり、シャモットは $10 \mu\text{m}$ 程度の平均粒径で調製することが安定した焼成体の作製に重要であることが分かった。

1 日間粉碎したシャモットで作製した成形体を

800°C 、 1000°C 、 1200°C で焼成し、各々の吸水率の測定を行った。いずれの焼成体も成形体からほとんど収縮することがなかった。これらの吸水率を測定した結果を図 4 に示す。その結果、いずれの吸水率も 15% 以上の吸水を示し、 1000°C で作製した焼成体は、17.1 % の吸水率であった。したがって、高い吸水率を有することが分かった。

1 日間粉碎したシャモットを使用して、排泥鋳込みで成形体を作製し、 1000°C で焼成して得られた試作品を図 5 に示す。クラック等を発生することなく、吸水率の高い試作品ができた。

4. まとめ

タイル業界から排出されるシャモットは、人体に有害な物質は含んでおらず、再利用することができることが分かった。 1 mm 以下のシャモットを 1 日間ボールミリングして粉碎し、その後木節粘土を添加して成形体を作製した。この成形体を 1000°C で焼成した結果、17% と高い吸水率を保持した焼成体を作製することができた。

数%の酸化鉄を含有した焼成体の赤外線反射特性（第1報）

水野正敏・茨木靖浩・岩田靖三・立石賢司

Infrared reflectance characteristics of fired bodies containing a few amounts of iron oxide(I)

Masatoshi MIZUNO, Yasuhiro IBARAKI, Seizo IWATA and Kenji TATEISHI

赤土および黄土を使用原料の一つに用いて、数%の酸化鉄を含有した種々の焼成体を作製し、それらの赤外線反射特性に及ぼす影響因子について検討した。酸化焼成で得た低密度の焼成体では赤外領域で約 80%の反射率を示したが、焼成体が高密度に移行するに従って反射率は減少した。特に、かさ密度 2.3 g/cm^3 、吸水率 3%を境にして反射率は急激に減少することが分かった。さらに、焼成体の赤外線反射特性は焼成時の雰囲気（酸化、還元(CO濃度))によっても大きく影響を受けることが示された。

1. 緒言

近年、全国的に窯業原料を採掘する鉱山の閉山が相次いでいる。岐阜県内の鉱山においても同様であり、平成 24 年には東濃地域にある全国有数の粘土鉱山の採掘が終了した。粘土鉱山では良質粘土の採掘層は限られており、その上部にある鉄を多く含有する層は、陶磁器原料としてほとんど利用されていないのが現状である。

そこで、本研究では遮熱タイルの開発を目標に、赤土が高い赤外線反射率を示すという報告¹⁾に着目して、数%の酸化鉄を含む素地の赤外線反射特性について検討した。

2. 実験方法

出発原料として、表 1 の化学組成に示すように Fe_2O_3 を 3.94%含有する赤土 A、3.79%の赤土 B および 2.90%の黄土の 3 種類を用いた。これらの主要鉱物はカオリンと石英であり、その他に長石、雲母鉱物を含む。赤土 A は単独で素地として用いたが、赤土 B と黄土は融剤となる ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) 分が少ないため、長石等を添加する配合土(以下、炆器素地と記す)とした。赤土 B を用いた炆器素地の他の原料はインド長石であり、黄土を用いた炆器素地では原蛙目粘土、韓国カオリン、藻珪、イルメナイトである。調整した素地を用いてプレス成形($30\text{mm}\phi\times 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm}\times 50\text{mm}\times 10\text{mm}$)、または鑄込み成形($50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 6\text{mm}$)して成形体を作製した。これを 800°C 1h 保持の条件で仮焼した後、種々の条件で焼成した。酸化焼成は電気炉に

より、還元焼成はガス炉により行った。焼成体の吸水率およびかさ密度をアルキメデス法、 $350\sim 2000\text{nm}$ の範囲の分光反射率を日本分光(株)製 V-670 により測定した。

3. 結果及び考察

3-1 焼成体の焼結状態と赤外線反射特性

図 1 に種々の温度で酸化焼成(最高温度で 1h 保持)した赤土 A および 2 種類の炆器素地の分光反射率曲線を示す。炆器素地-1 の配合組成は赤土 B 70mass%、インド長石 30mass%であり、炆器素地-2 は黄土、原蛙目粘土、韓国カオリン、藻珪がそれぞれ 25、15、25、35mass%で、これにイルメナイトを外割りで 0.5mass%添加した素地である。焼成温度が低い場合、焼成体中に鉄を多く含む赤土 A (Fe_2O_3 :4.23mass%) と炆器素地-1 (2.82mass%) では赤外領域(波長 780nm 以上)において 80%以上の高い反射率を示したが、焼成温度が高くなるに

表1 使用した赤土および黄土の化学組成(mass%)

	赤土A	赤土B	黄土
SiO_2	64.2	65.8	62.5
Al_2O_3	20.8	19.9	23.7
Fe_2O_3	3.94	3.79	2.90
TiO_2	0.51	0.63	1.01
CaO	0.18	0.01	0.12
MgO	0.40	0.39	0.46
K_2O	2.19	1.73	1.33
Na_2O	0.36	0.13	0.11
lg.Loss	7.00	7.12	8.27

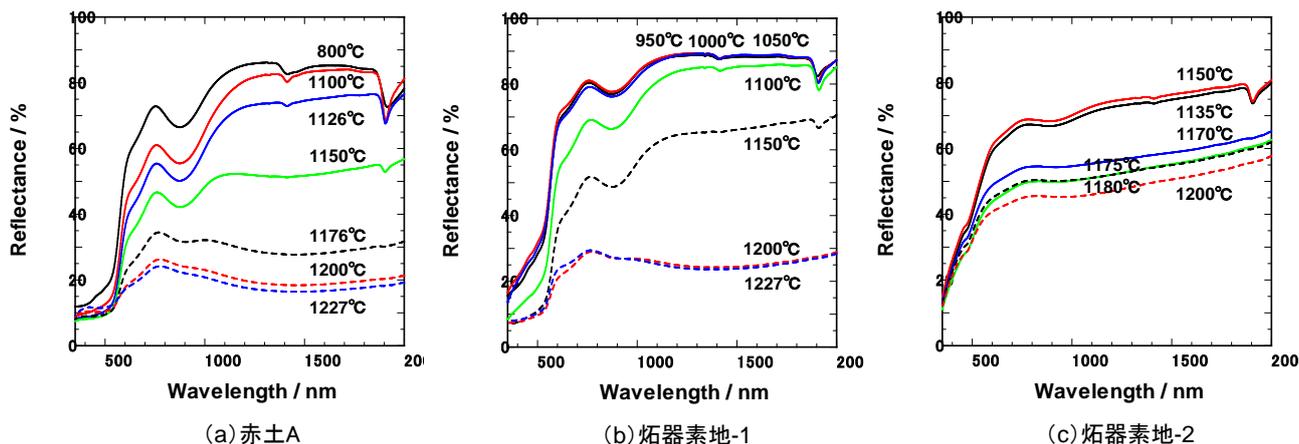


図1 様々な温度で焼成した赤土および炆器素地の分光反射率曲線

従っていずれも 1/4 程度にまで減少した。一方、 Fe_2O_3 量の少ない炆器素地-2 (1.59mass%) の場合、焼成温度が上昇しても反射率の減少は 2/3 程度に留まった。いずれの素地においても、焼成温度の上昇とともに分光反射率が減少するという挙動は同じであった。赤外領域において、反射率が急激に減少する温度は赤土 A で 1150°C、炆器素地-1 で 1150°C、炆器素地-2 で 1170°C とほぼ同じであった。この反射率の減少は、(1) Fe^{2+} は大きな赤外線吸収を示すこと^{1),2)}、(2) 鉄の含有量が多い高温焼成体ほど反射率が小さくなること、(3) 温度上昇とともに焼成呈色が赤茶色から黒茶色に変化するとの理由から、焼成体中の一部の Fe^{3+} が Fe^{2+} に変化したことで起こるものと考えられる。

反射率の減少 ($\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$) が焼成温度だけに依存するかどうかを調べるために、同一組成 (Fe_2O_3 量が同じ) であるが焼結挙動の異なる素地を作製した。図 1 の (b) 炆器素地-1 の配合組成は赤土 B 70mass%、インド長石 30mass% であり、インド長石の平均粒径は 3.1 μm である。同じ配合組

成でインド長石の粒径を 8.6 μm に変化させた素地を作製し、3.1 μm 素地との比較を行った。図 2 は焼成体の波長 1300nm における反射率を、焼成温度に対してプロットしたものである。炆器素地-1 (3.1) が 3.1 μm のインド長石を、-1 (8.6) が 8.6 μm を使用した素地である。赤土 A と炆器素地-2 の反射率も併せてプロットした。赤土 A、炆器素地-1 (3.1) および炆器素地-2 の反射率は、温度に対してほぼ同じように減少した。炆器素地-1 (3.1) と -1 (8.6) の場合、1100°C では両者ともに同じ 85% の反射率であるが、1200°C に達すると -1 (3.1) の反射率は 24% まで大きく減少するのに対し -1 (8.6) では 78% と高い状態のままであった。反射率の減少 ($\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$) が焼成温度だけに起因するならば、同量の Fe_2O_3 を含有する炆器素地-1 (3.1) と -1 (8.6) は焼成温度に対して同じ反射率を示すはずである。しかし、反射率の変化は同一ではなく、減少要因が焼成温度以外にもあることが示された。

図 3 は焼成体のかさ密度と反射率 (1300nm) の関係である。黄土を使用した炆器素地については、

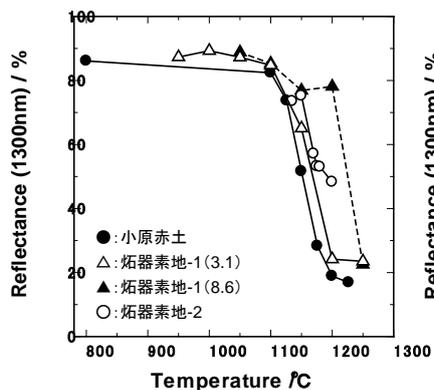


図2 焼成温度と反射率の関係

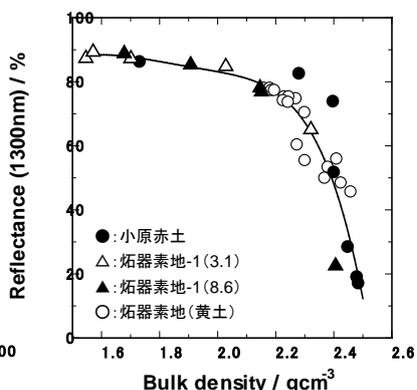


図3 かさ密度と反射率の関係

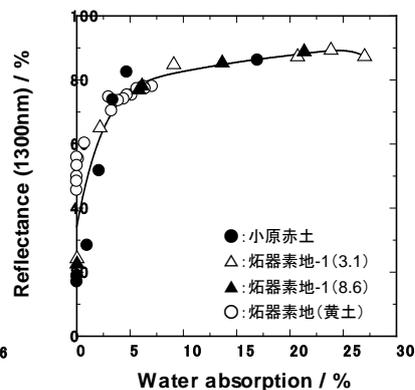
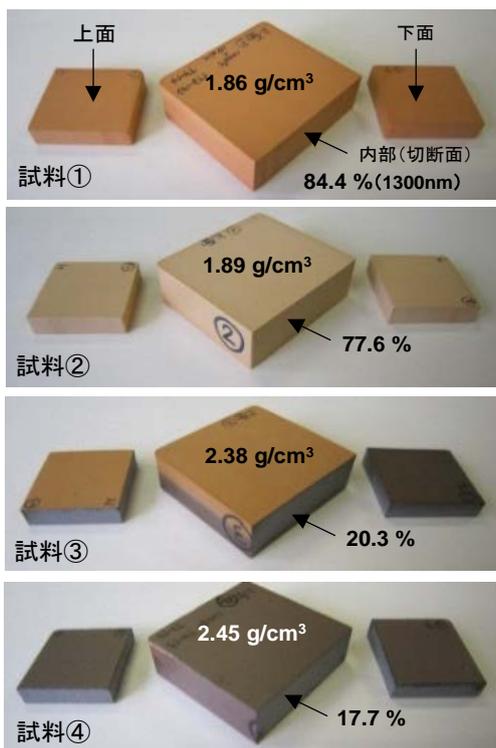


図4 かさ密度と反射率の関係



焼成条件

- ①電気炉焼成
 - ・1000°C × 10分保持後、炉冷
- ②ガス炉焼成
 - ・1000°Cに到達後炉冷
 - ・室温から1000°Cまで強還元雰囲気 (CO濃度 8%)
- ③ガス炉焼成
 - ・1200°Cに到達後炉冷
 - ・室温から1200°Cまで強還元雰囲気 (CO濃度 8%)
- ④ガス炉焼成
 - ・1200°Cに到達後炉冷
 - ・1200°Cまで通常還元雰囲気
 - ・CO濃度 4%

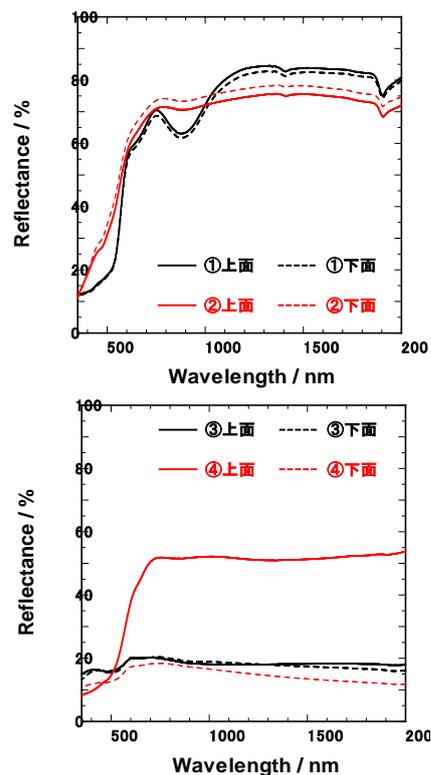


図5 赤土Aの焼成呈色および赤外線反射特性に及ぼす焼成雰囲気の影響

作製した素地のすべての結果をプロットした。使用した原料、配合組成などが異なるにもかかわらず、かさ密度の増加に対する反射率の挙動はほぼ同じであり、かさ密度 2.3 g/cm^3 を境にして反射率は急激に減少した。また、図2において、異なる反射率変化を示した坩堝素地-1(3.1)と-1(8.6)も同一曲線上にプロットされた。図4に図3と同一焼成体の吸水率と反射率(1300nm)の関係を示す。吸水率が5%以上の場合、いずれの焼成体も約80%の高い反射率を示したが、吸水率が小さくなるに従って反射率は徐々に減少し、約3%からは急激に減少した。また、いずれの反射率も吸水率に対してほぼ同一曲線上にプロットされた。これらの結果は、数%の Fe_2O_3 を含有する素地の赤外線反射特性が素地の緻密化(焼結)状態にも影響を受けることを示している。すなわち、焼成体に高い赤外線反射特性を持たせるためには、焼成体のかさ密度を 2.3 g/cm^3 以下、吸水率を3%以上にすると結論づけられる。また、前記の特性を満たせば、化学組成、原料組成および焼結体の物性が変動しても、高い赤外線反射率が安定して得られることも示している。

3-2 焼成時の雰囲気の影響

前項の結果から、酸化焼成した高密度焼成体では、高い赤外線反射特性を得ることができなかった。ガス炉を用いて還元雰囲気の効果について検討した。図5に焼成温度と還元条件(CO濃度)を変えて焼成した赤土Aの外観写真と分光反射率曲線を示す。また、写真中にかさ密度と焼成体内部の反射率(1300nm)の値も記した。試料②、③は、仮焼体の半分をアルミナ粉末に埋めた状態で焼成した。試料①は比較のために電気炉で酸化焼成(1000°C)したものである。試料①は表面、内部ともに赤茶色であったが、焼成開始から1000°CまでCO濃度8%の強還元焼成した試料②は表面、内部ともに薄黄色であった。この薄黄色は赤土Aおよび坩堝素地の酸化焼成では現れない色であった。また、試料②の分光反射率曲線では、酸化焼成した低密度焼成体でみられた900nm付近の谷がみられなかった。焼成開始から1200°Cまで強還元(CO濃度8%)焼成した試料③は、焼成体の上面および上側面(アルミナで埋め込まれていない部分)は橙色、下面および下側面(埋め込まれた部分)は黒茶色、内部は黒色であった。上面の赤外線領域の反射率は50%以上と比較的高い値を示したが、下面と内部は20%前後の低い値であった。しかし、

試料④のように、焼成温度が同じであっても還元濃度が4%と低い場合には橙色は現れず、上下面ともに黒茶色であり、反射率も20%以下の低い値であった。この実験では還元雰囲気は最高温度に達するまでであり、冷却過程は酸化雰囲気である。試料③上面の橙色の呈色は、冷却過程の酸化雰囲気の影響が考えられるが、なぜ焼成時の還元濃度が低い場合は橙色にならないのか、また1000℃まで強還元した焼成体(②)が薄黄色になるのはなぜか、など不明な点が多い。今後の検討課題とした。

4. ま と め

数%の酸化鉄を含有した焼成体の赤外線反射特性を調べ、以下の知見を得た。

酸化焼成で得た焼成体の赤外領域の反射率は、低密度焼成体で約80%の高い値を示したが、焼成

体が高密度に移行するに従って反射率は減少した。特に、かさ密度 2.3g/cm^3 、吸水率3%を境にして反射率は急激に減少し、赤外線反射特性が素地の焼結状態に大きく依存することが分かった。

また、焼成体の赤外線反射特性は焼成時の雰囲気(酸化、還元(CO濃度))によっても、影響を受けることが示唆された。

謝辞：本研究は平成24年度JST A-ASTEP探索タイプ「低品位粘土を原料に用いた新たな遮熱・断熱タイルの開発」(研究期間：H24.11～H25.10)の一部として実施されたものである。

【参考文献】

- 1) S. Ishida *et al.*, *Yogyo-Kyokai-shi*, **92**, 366-371 (1984)
- 2) 山田厚, セラミックス, **40**, 297-299 (2005)

停電時に有効な非常誘導用建材の開発(第2報)

安達直己、加藤弘二、尾石友弘、水野正敏

Development of Evacuation Guidance Sign during a Power Failure (II)

Naoki ADACHI, Koji KATO, Tomohiro OISHI, Masatoshi MIZUNO

昨年度、開発したフリットは、当所で開発した従来品と比較して高い蓄光性能を示したが、熱膨張係数が高いため、東濃地区で作製されているタイル素地に適合できなかった。本研究では、昨年度のフリット組成を参考に、低熱膨張なフリットの開発を行った。その結果、低熱膨張化には、酸化亜鉛の添加が効果的であり、 $0.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot 0.4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8.0\text{SiO}_2 + 0.1\text{ZnO}$ のフリット組成で、熱膨張係数 $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ (450°C) と昨年度開発フリット ($7.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$) と比較して、小さい熱膨張係数のフリットを得ることができた。このフリットに蓄光顔料を20%添加した蓄光絵具を東濃地方で製造されているタイルに塗布したところ、貫入が入ることなく蓄光タイルを作製することができた。

1. 緒言

平成23年に発生した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。また、東海・東南海・南海連動型地震の発生が危惧されており、実際に連動型地震が起こった際には、岐阜県も大きな被害を与えることが予測されている。災害直後に建物の倒壊や出火により、避難誘導は困難となった際に、避難所まで確実に誘導できる避難経路の確保は非常に重要である。特に、夜間の震災や火災により停電が起こった際には、電気を使わない誘導標識が有効であり、蓄光材料を使った避難口誘導標識等の製品が多数販売されている。

昨年度、当所がそれまでに研究してきた蓄光に関する技術シーズ^{1), 2)}をもとに、蓄光顔料に混合するフリットを検討した。フリットの組成を種々検討した結果、最適なフリット組成は $0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{K}_2\text{O} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot 0.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.0\text{SiO}_2$ であった。このフリットに蓄光顔料を添加して作製した蓄光上絵具を膨張の高いタイル素地上に塗布して焼き付けた結果、貫入が入ることなく良好な表面であった。この蓄光タイルは高い蓄光性能を示した。しかしながら、東濃地方で作製されている並素地タイルや白色タイル上に、この蓄光絵具を塗布したところ貫入が入った。この原因は図1で示したような熱膨張曲線が影響したと考えられる。作製したフリットの熱膨張係数がタイルの熱膨張よりも高い

めに、蓄光層に引っ張り応力がかかり貫入が入ったと考えられる。

本年度の研究では、昨年に得られたフリット組成の調合をベースとして、東濃地方で作製したタイル素地の熱膨張に対応できるフリットを開発する。さらに作製したフリットに蓄光顔料を混合して蓄光上絵具を作製し、東濃地方で使用されている白色タイルの表面に塗布し焼き付けて表面状態および発光状態を検討する。

2. 実験方法

蓄光顔料と混合するフリットの原料として、無水四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、無水ホウ酸 (H_3BO_3)、珪石 (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、酸化亜鉛 (ZnO) を

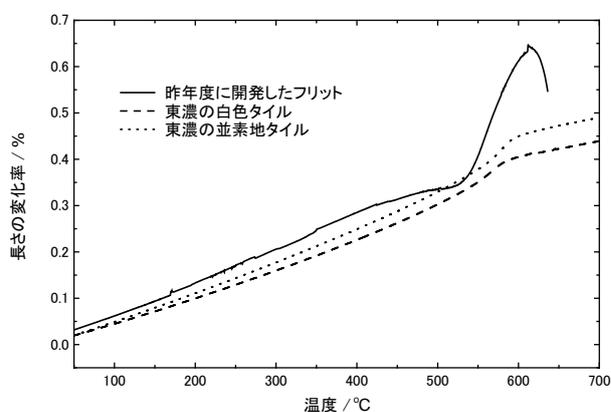


図1 昨年度開発したフリットと東濃地方で作製されたタイルの熱膨張曲線

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℃もしくは1270℃で1時間加熱することで溶融した。溶融後、水中に流し込んだ後、これを播潰機にて粗粉碎した後、ボールミリングにて粉碎することでフリットを作製した。また、熱膨張係数を測定するためのサンプルを作製するために、溶融した原料をステンレス製の板に流して急冷しガラス板を作製した。作製したガラスを5mm×5mm×20mmの大きさに切り出すことで熱膨張測定用サンプルを作製した。熱膨張はリガク社製の Thermo plus を使用して測定を行い、同時にガラス転移点および軟化点を測定した。最適条件で作製したフリットに、蓄光顔料を添加して蓄光絵具を作製した。この時の蓄光顔料は、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 100 μm) を使用した。蓄光顔料を 20 mass% 添加した蓄光上絵具を東濃地域で使用されている白色タイル上に塗布し、電気炉にて1時間800℃で焼き付け、発光状態や貫入の有無などを観察した。

3. 結果と考察

昨年度の研究で最適であったフリットの組成をもとに、フリットの低熱膨張化を検討した。低熱膨張化をはかるために、SiO₂の割合を増やすことが必要である。そのために、K₂O成分を溶融力の強いNa₂Oに置き換えて、さらにB₂O₃の割合を増やしてフリットの作製を行った。以上のことを考慮して、基本調合は0.7Na₂O・0.3SrO・0.3Al₂O₃・4.0B₂O₃・xSiO₂とし、SiO₂の割合を種々変化させ

て溶融を行った。その結果、SiO₂の割合が7 mol のとき、1250℃の溶融で粘性が高かったもののすべて溶融することができた。また、8 mol 以上の割合ではすべて溶融することはできなかった。

さらにフリットの低熱膨張化を図るために、ZnOの添加を試みた。ZnOは、熱膨張を小さくするためにホウ酸と同様に使用されるとのことから、フリットの低熱膨張化が期待できる。基本調合にZnOを外割りで0.1~1.5 molまで種々量添加して、SiO₂の溶融可能な割合を調べた。その際、1250℃で粘性が高くフリットがあまり得られない調合においては、1270℃まで溶融温度を上げて検討を行った。これらの関係を表1に示す。ZnOを無添加のときは、7 molで非常に高い粘性を示したのに対して、0.1 molのZnOを添加することで、SiO₂は1270℃の溶融温度で8 molまで増やすことが可能であった。さらにZnOの割合が0.5 molでは、1270℃の溶融温度で非常に粘性は高いもののSiO₂を10 molまで増やすことができた。さらに、ZnOを0.7 mol添加すると、溶融時の粘性が下がる傾向が得られたが、9 mol以上のSiO₂の割合でこれまで生じなかった乳濁する現象が起こった。この乳濁現象は、ZnOの添加量を増やすとともに、SiO₂の割合が少ない量でも起こった。特に、ZnOの添加量を1.5 molまで増やしたときは、SiO₂の割合にかかわらず、すべての調合で乳濁を起こした。これらの乳濁現象は、ZnOの添加によって、ZnO、SiO₂、B₂O₃成分が共分相を起こしたと考えられる。

また、ZnOの添加による熱膨張係数への影響を把握するために、SiO₂の割合を7 molに固定しZnO

表1 酸化亜鉛とシリカの割合による溶融状態について

SiO ₂ (mol) \ ZnO (mol)	6	7	8	9	10
0	○	△ 粘性高い	× 熔け残り有	× 熔け残り有	× 熔け残り有
0.1	○	○	○ 1270℃	× 熔け残り有	× 熔け残り有
0.5	○	○	○ 1270℃	△ 粘性高い	△ 粘性高い
0.7	○	○	○	× 乳濁有	× 乳濁有
1.0	○	○	× 乳濁有	× 乳濁有	× 乳濁有
1.5	× 乳濁有	× 乳濁有	× 乳濁有	× 乳濁有	× 乳濁有

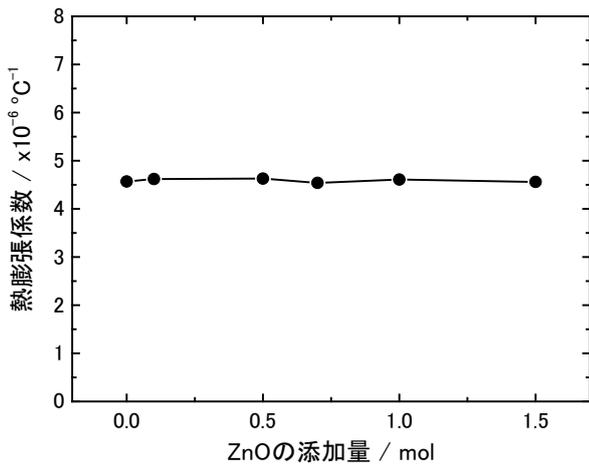


図2 ZnOの添加量と熱膨張係数の関係

の添加量を変化させた時の熱膨張係数を図2に示す。この際の熱膨張係数は、450°Cのときの熱膨張係数である。いずれの添加量においても、熱膨張係数は $4.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ 程度であり、ZnOを添加してもあまり熱膨張には影響を与えない結果となった。したがって、乳濁をしない程度に、ZnOを添加することが効果的であると分かった。

次に、乳濁しなかったZnOの添加量0.5 molに固定し、SiO₂の割合を変化させた時の熱膨張への影響について検討した。SiO₂の添加量とその時の450°Cにおける熱膨張係数の結果を図3に示す。SiO₂の添加量が増えるとともに、熱膨張係数は小さくなる傾向となり、SiO₂の割合が7 molのときは $4.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ であったのに対して、10 molまで添加すると $3.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ の熱膨張係数になった。このことから、SiO₂の割合が増えるに従い、熱膨張係数が小さくなる傾向となった。しかし、9 mol

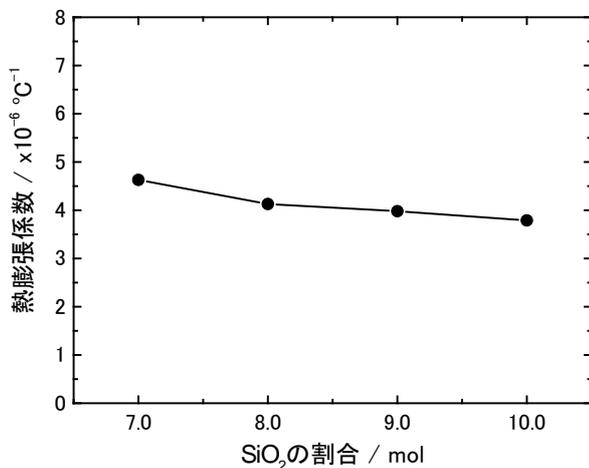


図3 SiO₂の割合と熱膨張係数の関係

以上にSiO₂を増やすと粘性が非常に高く、収率が悪いことから7 molもしくは8 molの割合が最適であると判断した。

次に、 $0.7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3 \text{SrO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.0 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2 + 0.5 \text{ZnO}$ の調合でAl₂O₃の割合を変化させたところ、0.6 mol以上で高粘性な状態となり、さらに添加すると溶け残りが生じた。このことから、 $0.7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3 \text{SrO} \cdot 0.5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.0 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2 + 0.5 \text{ZnO}$ が一番低膨張な組成となった。しかし、このフリットを800°Cで再度ガラス化したところ、強く乳濁した。そこで、再度フリットの組成を検討した結果、 $0.7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3 \text{SrO} \cdot 0.4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.0 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2 + 0.1 \text{ZnO}$ の条件で乳濁が抑えられた低熱膨張フリットを作製することができた。

今回開発した低熱膨張フリットの熱膨張曲線を図4に示す。昨年度に開発したフリットおよび東濃地方で製造されているタイル素地と比較して、今回開発したフリットは低い熱膨張曲線を示した。450°Cでのそれぞれの熱膨張係数を比較すると、昨年度に開発したフリットは $7.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ 、東濃地方で製造されている並素地のタイルは $7.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ 、白色素地のタイルは $6.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ であった。それらと比較して、今回開発したフリットは $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$ と非常に小さい熱膨張係数となった。このフリットのガラス転移点は530°Cで軟化点は606°Cであった。

今回開発したフリットに、蓄光顔料を混合して蓄光上絵具を作製した。この蓄光上絵具を使用して蓄光タイルの試作を行った。蓄光上絵具はフリットに蓄光顔料を20%添加して作製し、この蓄光上絵具を東濃地方で作製された白色タイルの表面

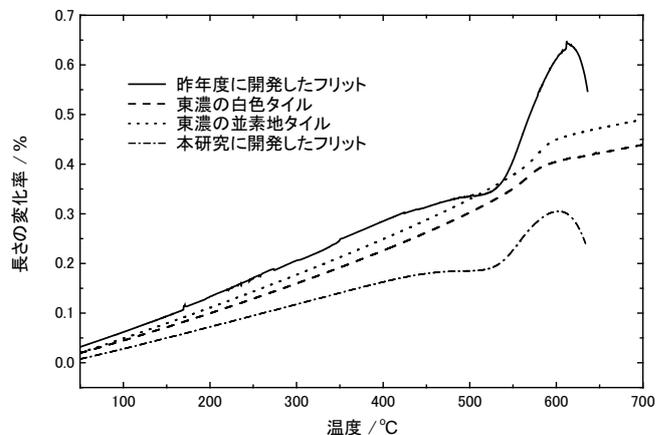


図4 開発したフリットの熱膨張曲線

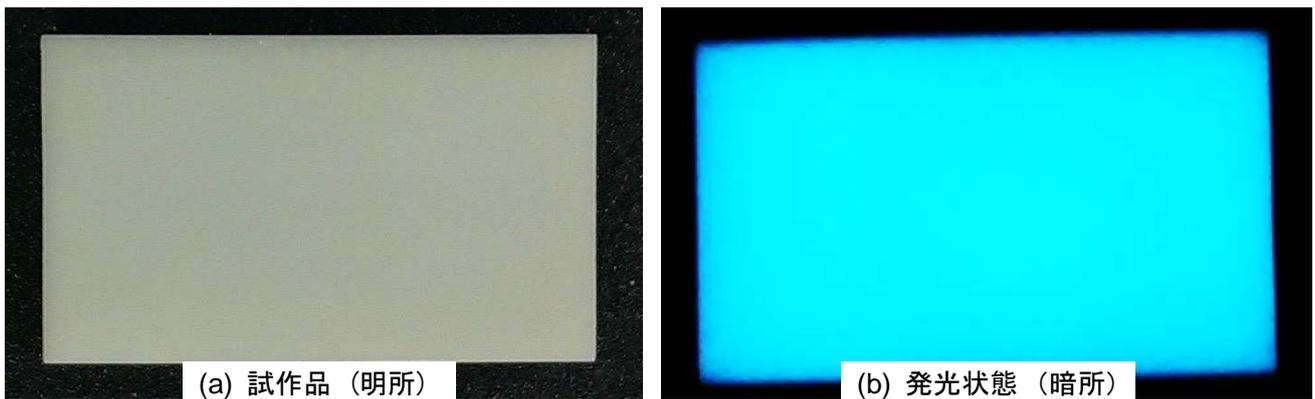


図5 本研究で開発したフリットを用いて作製した試作品

に塗布し、電気炉にて 800℃ で焼き付けた。この試作品の写真を図 5 に示す。作製した蓄光タイルは貫入等が入ることなく素地との密着性も良好であった。また、この蓄光タイルを日光にて 30 分間励起した後、暗所で 10 分間静置した後も図 5 に示すように高い残光輝度を示した。

4. ま と め

昨年度に開発したフリットは、熱膨張が高かったために、東濃地方で製造されているタイル素地には適合することができず、表面に塗布し焼き付けると貫入が入った。そこで本年度は、このタイルに適合できるように、フリットの熱膨張を下げ

ることを目的に研究を行った。その結果、 $0.7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.3 \text{ SrO} \cdot 0.4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.0 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ SiO}_2 + 0.1 \text{ ZnO}$ の組成で熱膨張係数 $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と昨年度開発フリット ($7.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}^{-1}$) と比較して、小さい熱膨張係数のフリットを得ることができた。このフリットに蓄光顔料を 20% 添加した蓄光絵具を東濃地方で製造されている白色無釉焼成タイル素地に塗布し 800℃ で焼き付けたところ、貫入が入ることなく蓄光タイルを作製することができた。

【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

陶磁器製カップのハンドル部の強度測定方法について（第1報）

林亜希美*、横山貴広、山口貴嗣**

Study of Test Method for Cup Handle Strength of Porcelain(I)

Akemi HAYASHI, Takahiro YOKOYAMA, Takashi YAMAGUCHI

本研究では陶磁器カップ製品のハンドル部分の強度測定について、治具を試作して、4種類の試験方法の検討を行った。検討した試験はハンマーによる打撃試験と引張試験である。打撃試験は打撃方向を横、上、中心向きの3方向を行った。引張試験では引張速度の影響や治具固定部のゴムの材質の影響について検討した。市販されているカップを用いて行った試験の結果、ハンマーによる打撃を用いた試験では中心方向から打撃した場合が3方向のなかでは一番強い衝撃エネルギーを示した。

1. 緒言

陶磁器の強度は曲げ強度と衝撃強度が知られている。曲げ強度は現在日本国内では、日本セラミックス協会規格 JCRS203-1996¹⁾に規定された方法で行われている。衝撃強度の測定は JIS S 2402²⁾強化磁器食器の縁部衝撃試験方法に準拠している。この試験方法は同様の ASTM規格³⁾を参考に国内規格として2010年に制定されたものである。この規格は適応範囲を皿や碗などの円形の食器とし、打撃の位置は縁部としている。しかし、楕円や四角などの円以外の形状やカップのハンドル強度測定の要望が、陶磁器製造業者や流通業者やレストランなどのユーザーから多く寄せられるようになってきた。楕円や四角は JIS S 2402 を準拠することにより対応しているが、カップのハンドル強度に関しては問い合わせや試験依頼に応じられていない。

現在国内では陶磁器製のカップハンドルに関する強度試験方法の JIS が存在しない。そのため、独自の方法で行っている試験機関⁴⁾もあるがその試験方法は公開されていない。Web ページで調べるとイギリスの ejpayne.ceram⁵⁾が引張式の測定を行っている。またイギリス LUCIDEON⁶⁾では handle strength 及び handle attachment の試験が行われている。これらはイギリス国内やヨーロッパ向けの社内独自試験である。

このように国内外で独自の方式で強度試験を行っているため、国内で使用する製品の性能評価を国内で統一された規格で実施することが、消費者への製品の信頼性向上に効果的であると考えられる。

そこで、本研究はカップハンドル強度の測定に関する調査、試験治具の試作、性能評価試験を実施することで、強度試験に関する基礎的な知見を得るとともに、依頼試験実施に向けた試験方法の課題の抽出を目的としている。

2. 治具の試作について

試験方法は引張と打撃のそれぞれの場合で比較検討が必要であると考え、引張型と打撃型のそれぞれの治具を作製した。

2-1 引張型治具

引張型の治具は当所で所有しているテンシロン万能材料試験機(オリエンテック製 UCT-5T)を使用して試験ができるように作製した。図1に作製した治具を示す。図1aに丸棒にハンドル部分を通し、本体部分を図1bに示す治具に固定した。なお、材質は SUS304、丸棒の直径は 10mm、カップ本体と固定治具の接触面にはゴムを張り付けた。作製した治具(図1a、図1b)のサイズを図2に示す。

2-2 衝撃型治具

横方向からの打撃のために市販のバイス(トラスコ中山株式会社製 F型クイックグリップバイス FQ-150)を陶磁器用衝撃試験機(リサーチアシ

* : 岐阜県工業技術研究所

** : 岐阜県 商工労働部 産業技術課



図1 作製した治具
a: ハンドル引上部 b: 試料固定部

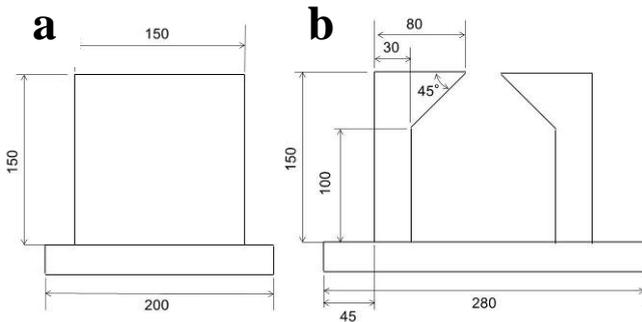


図2 作製した治具のサイズ
a: 側面図 b: 正面図

スト社製 RA112) に設置できるサイズに切断し、挟みこみ部分にゴムを張り付けた。図3はカップの固定に使用したバイスを示す。

3. 実験方法

3-1 カップハンドルの引張強度試験

カップハンドルの引張強度を把握するために引張強度試験を実施した。図4に試作した治具を引張試験機に設置した状況を示す。図4に示すように、本体を固定するために、治具の下方に設置し、ハンドルのみを治具の隙間から突き出し、これに丸棒を通して、引張試験機でハンドルが破損する

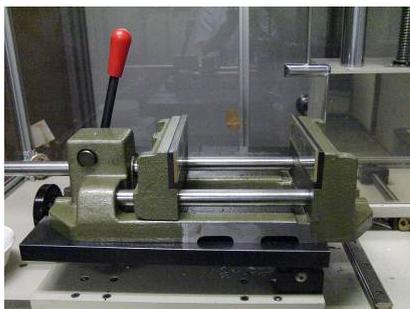


図3 打撃試験に使用したバイス

まで上方に引張り、破損時の最大荷重を測定した。また、カップ本体と治具が直接接触することによる本体の破損を防ぎ、測定時の衝撃を吸収するため治具にゴムを取付けた。

測定条件の違いによる影響を調べるために、表1の様々なサイズの市販のカップ4種類を試験材料(図5)とし、クロスヘッドスピードを0.2, 0.5, 1.0, 2.0mm/min、天然ゴム(厚さ:5mm、硬度65)、ウレタンゴム(厚さ:3mm 硬度90)の2種類のゴムを使用して、引張最大荷重を各5回ずつ測定した。

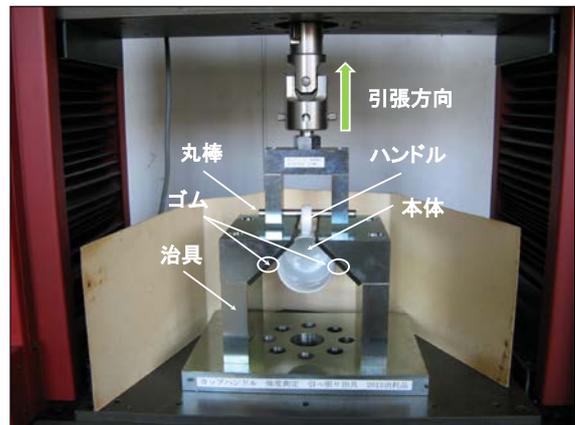


図4 引張試験機の外観

表1 試験体サイズ

Sample number	口縁部直径/mm	高さ/mm	底面直径/mm
No.1	85	92	60
No.2	94	84	80
No.3	72	97	71
No.4	72	97	71

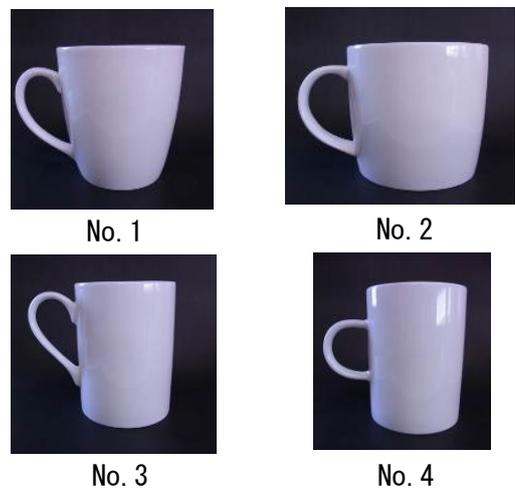


図5 試験体外観

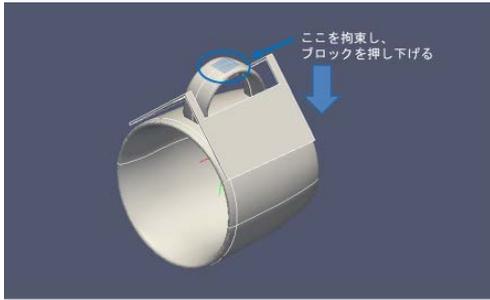


図 6 応力解析モデル

3-2 カップハンドル引張試験の応力解析

カップハンドル引張試験の応力解析モデルを図6に示す。カップはNo.4の形状で（カップ形状は可搬型非接触三次元計測システム RANGE7：KONICA MINOLTA を用いて測定したデータを使って作製）解析ソフト Salome-meca 2013.1(32bit)（プリポスト salome-meca 6.6.0 ソルバーAsterSTA10）を用いた。線形弾性解析、3次元フルモデル、カップと治具の摩擦は無視した条件で計算を行った。実際の試験ではカップ本体が固定され、ハンドルを上方向に引っ張るが、解析ソフトの特性を考慮してハンドル部は拘束し、固定ブロックを押し下げてカップと接触した時に生じる応力を計算した。

3-3 打撃によるハンドル強度測定

引張試験と同じ4種類のマグカップを使用し、横方向、上方向、中心方向の3つの方向で打撃試験を行った。図7にその設置例を示す。それぞれの試験は、1回目にハンマーを0.01Jの高さまで振り上げ、割れなかった場合に1回ごとに0.01Jずつ振り上げのエネルギーを増加させ、破損するまで繰り返した。その後、破損した時点の振り上げエネルギーを衝撃エネルギーとした。

4. 結果及び考察

4-1 引張型試験

図8（a：天然ゴム、b：ウレタンゴム）にクロスヘッドスピードを変化した場合の最大点荷重を示す。

ゴムの違いによる最大点荷重の違いは確認されなかった。今後は、ゴムなしの場合の試験への影響を確認する必要があると考えられる。

一方、ハンドル形状の違いによる最大点荷重の違いが生じた。カップNo.4は最大点荷重が最も高く、カップNo.3は最も低く、両者の間で約1.7~2.0



横方向からの打撃

上方向からの打撃

中心方向からの打撃

図 7 打撃試験外観図

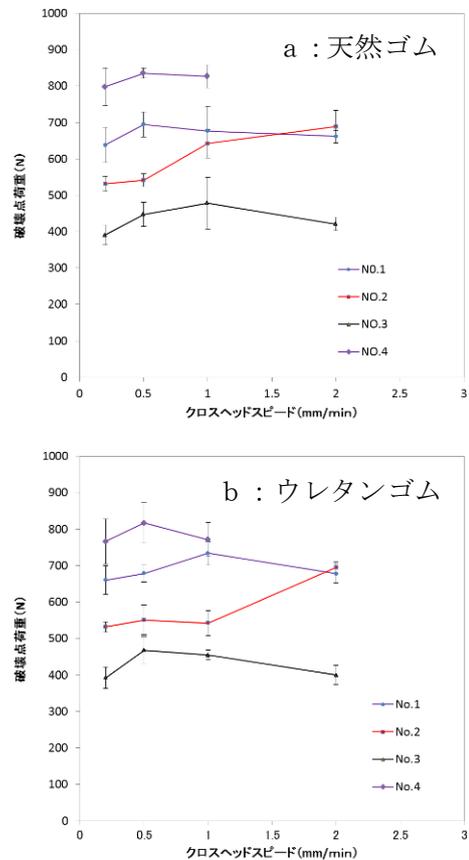


図 8 クロスヘッドスピードに対する引張試験最大点応力

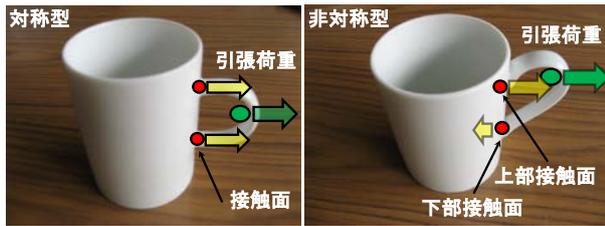


図9 ハンドルにかかる荷重

倍の違いがあった。両者のカップ全体の形状を比較すると、本体の材質や形状は全く同じだが、ハンドルが対称型か非対称型かで異なっている。

図9にハンドルの形状が対称型・非対称型の場合の本体とハンドルをつなぐ2つの接触面にかかる荷重モデルを示す。ハンドルが対称型の場合にはハンドルに引張荷重を加えると、本体とハンドルをつなぐ2つの接触面にほぼ同じ荷重がかかるため、ハンドルが破損しにくくなる。しかし、ハンドルが非対称型の場合には荷重が凸型形状に近い接触面の方に大きな荷重がかかるため、ハンドルが破損しやすくなるものと思われる。

ハンドルが非対称型の3種類のカップ (No1、No2、No3) を比較すると、カップ No1 は最大点荷重が最も高く、No2、No3 の順に低くなる傾向がみられた。この3種類のカップは本体の形状と材質が異なるため単純な比較はできないが、特にNo1とNo3のハンドルの形状に着目すると、No1のハンドルは凸型形状が緩やかであるため、非対称型でも対称型に類似している。よって、ハンドルに引張荷重を加えると、カップ No3 は図9における非対称型の上部接触面にかかる引張荷重が高く、2つの接触面間に大きな荷重差が生じるため、ハンドルが破損しやすくなる。これに対し、凸型形状の緩やかなカップ No1 は2つの接触面にかかる荷重差が小さいため本体とハンドル全体の接着力が高く、最大点荷重が高くなったものと考えられる。

4-2 カップハンドルの破損状況について

引張強度試験時にカップハンドルの破損状況を観察したところ、ハンドルではなく本体が破損した(図10(1))、ハンドルが本体との接触面からきれいに剥がれて破損した(図10(2))、ハンドル本体が破損した(図10(3))場合の3つに分類できた。このようにハンドルと引張治具丸棒の接触位置ではないところから破損した。

図10(1)の現象はカップ No2 のみで発生した。



図10 カップハンドルの破損状況

ハンドルが非対称型であるため、破損時には必ず上部から剥がれ、ハンドルに付着した本体の破片を観察すると、大半は上部が細く下部が太かった。

次に図10(2)の現象はそのほとんどが非対称型のカップ (No1、No2、No3) で発生した。

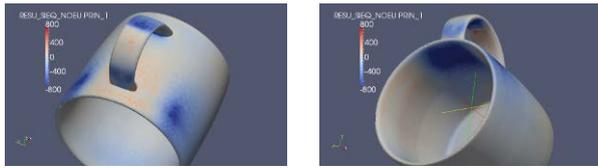
非対称型のハンドルに荷重をかけると、必ず上部接触面から破損し、その反動で下部接触面が破損する様子が観察できた。

最後に図10(3)の現象はそのほとんどが対称型のカップ No4 の破損時に発生した。また、カップ No4 は図10(2)のような破損状況も観察できた。

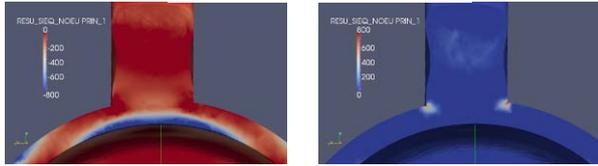
このように、カップハンドルの破損の仕方によって、ハンドルへの荷重のかかり具合を推定することができる。よって、将来カップハンドルの引張強度を向上させる製品設計にはハンドルの破損状況を詳細に調べることが有効な手段の1つであると思われる。

4-3 引張試験の応力解析

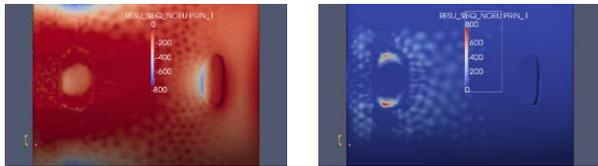
図11に応力解析結果を示す。(a)-1ではカップの外側、(a)-2にカップ内側の応力を示す。青色の部分が圧縮応力、赤い色が引張応力を示している。(a)-1ではハンドル部の引き上げ丸棒との接触部及び下側固定治具との接触部に応力がみられる。(a)-2ではカップ内側のハンドル接着位置、接着部外側に応力が集中している。セラミックスは一般に引張よりも圧縮の方が強い。よって、引張応力がかかっている場所が破壊起点になると考えられる。(b)-1、(b)-2はハンドル付け根部分の横断面から見た図である。なお、(b)-1は圧縮応力、(b)-2は引張応力の様子を表示した。図11bより、圧縮応力は内側に現れ、引張応力はハンド



(a)-1 外側 (a)-2 内側
(a) カップ全体



(b)-1 圧縮応力 (b)-2 引張応力
(b) ハンドル付け根部分 (横断面)



(c)-1 圧縮応力 (c)-2 引張応力
(c) ハンドル付け根部 (縦断面)

図 11 応力解析結果

ル接着部のエッジ部に斜め方向に向かうように現れた。(c)-1、(c)-2 はハンドル接着部分付近の縦断面である。上部のハンドルの側面部に引張応力がみられる。これは実際の破損で見られたハンドル上側から破損する状況と一致している。今回の応力解析はメッシュが荒く、物性データも鉄材のものを使用したので数値データはあまり意味がないが、応力の集中する位置が予想でき、当初予想していた丸棒とハンドル接触部での破損は発生せず、ハンドルとカップ本体の接触面で破損する原因の考察ができた。ハンドルの形状と破損の関係はより現実に近い物性値を利用して計算すれば、形状の影響を判断する有効な指針として使用できると思われる。

4-4 打撃型試験

図 12 に各方向から打撃を行った場合のハンドルの衝撃試験の結果を示す。どの試験体でも中心方向に打撃した場合が強い衝撃エネルギーとなった。しかし、中心方向への打撃は実際ではほとんど発生しない。図 13 に示すように、中心方向への打撃の破損状態はハンドルの打撃部に亀裂が生じる場合がほとんどであり、ハンドル形状が異なるカップでも同じ傾向にあった。すなわちハ

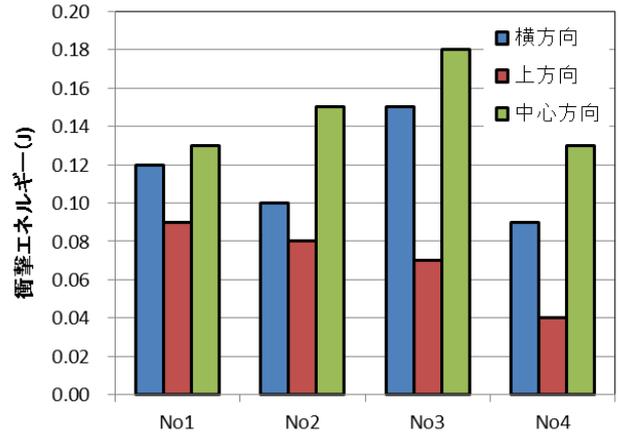


図 12 打撃による衝撃試験結果

ンドルの根本を 2 か所で支えているため、中心方向への打撃はハンドル打撃部に圧縮力が働いたため衝撃エネルギーが大きくなったと考えられる。

上方向からの打撃はどのカップでも弱い衝撃エネルギーを示した。横方向及び上方向でハンドルを打撃した場合には、ハンドルとカップ本体の接着部分から破損するケースが多く、横からの打撃の場合でカップ No 2 の 2 つの試料のみ引張試験で現れた破損が起こった。

5. まとめ

陶磁器カップ製品のハンドル部分の強度測定について、治具を試作し、引張及び打撃の 2 種類の方法の検討を行った。その結果、次のような知見を得た。

試作した引張治具を用いた試験ではカップ本体とハンドルの接着部付近で破損し、接着強度を評価できることが確認できた。最大点応力は引張速度の影響を受けるが、カップの種類によってその傾向は異なった。さらに、今回の試験では 2 種類



図 13 中心方向打撃の場合の破損状況

の衝撃吸収ゴムの影響は確認できなかった。

次に、応力解析によってハンドル付け根部分に引張応力がかかっていることが分かった。この位置が破壊起点になっていると思われる。

最後に、ハンドルの衝撃試験は同じカップであっても打撃方向によって、大きく破壊時のエネルギーが異なることが確認できた。今後、実際にカップを使用するときに想定される力の方向を考慮して打撃方向を選択する必要がある。

本研究ではできるだけ口縁部と底面部のサイズの差が小さいカップを使用した。今後ティーカップのようにテーパーの大きい形状にも対応できる治具の改良が必要であると考えられる。

謝辞：本研究での引張試験の応力解析を岐阜県情報技術研究所の坂東主任研究員に行っていただきました。深く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) JCRS203-1996
- 2) JIS S 2402
- 3) ASTM C368-88(2011)
- 4) 千葉県薬剤師会検査センター ホームページ
http://www.chiba-kensacenter.or.jp/works/works_34_3.htm
- 5) BS EN 12980:2000
- 6) LUCIDON GUIDE TO THE PERFORMANCE TESTING OF CERAMIC DINNERWARE

季節対応型節電タイルの開発（第1報）

茨木靖浩・安達直己

Development of Power-saving Tile by Sunlight Control(I)

Yasuhiro IBARAKI and Naoki ADACHI

タイルの形状や顔料を検討し、夏期は赤外線を反射、冬期は吸収するような外壁タイルの開発を行った。開発した各種タイルと一般的なタイルを室外に設置して表面温度の経時変化を測定した結果、夏期においては一般的なタイルとほぼ同様の特性を示すに留まったが、冬期においては温度上昇を促進する種類のタイルを見出すことができた。

1. 緒言

東日本大震災を機に節電が一層求められているが、住宅やオフィスによる冷暖房空調のため、夏期や冬期は電力が大量に消費されている。夏期におけるヒートアイランド現象の要因の一つに太陽光に含まれる赤外線が挙げられる。これまで、窓ガラスへの金属や酸化物膜のコーティングやクールアイランドタイルによる技術によって光を反射し、建築物の温度上昇を抑制する努力がされてきた^{1,2)}。しかしながら、これらの従来技術では夏期における節電には効果的であるが、冬期においては貴重な赤外線によるエネルギーも反射してしまうことになる。冬期に赤外線を吸収し、これを暖房に利用することができれば節電の観点から大変有効である。本研究の目的は、冷暖房コストを抑制するため、太陽光に含まれる赤外線エネルギーを季節に応じて取捨選択するような外壁タイルの開発を行うことである。本年度は、種々のタイル形状や顔料を検討し、一般的なタイルとの差異を調査した。

2. 実験方法

2-1 タイル素材の準備

特性評価の基準となるタイル素材として、市販のタイル原料を使用した。原料粉末を $100 \times 50 \times 6 \text{ mm}^3$ にプレス成型した(今後、標準タイルと呼ぶ)。赤外線を吸収する素材は、市販の原料粉末に黒色顔料(日東産業製 M-617)を3%添加し、プレス成型した(吸収タイルと呼ぶ)。酸化チタンは一般的に赤外線を反射する素材として知られている。酸化チタン(富士チタン工業製、TM-1)とフ

リット(東罐マテリアル・テクノロジー製、#3927)を7:10の割合で混合し、得られた粉末を標準タイルに塗布した(反射タイルと呼ぶ)。これら3種のタイルを 1250°C で焼成し、紫外可視赤外分光光度計(日本分光、V-670)で250~2000 nmにおける反射率を測定した。

2-2 タイルの構造の検討

図1に今回検討したタイルの形状を示す。外壁タイルBの上部に庇(ひさし)のような部位Aを設けた。この図において、Bを吸収タイル、Aを反射タイルとすると、夏期は太陽光の入射角度が大きいため、入射光はAによって反射され、Bには光が当たらないため温度上昇が抑制されることになる。一方、冬期は入射角度が小さいため、入射光の大部分がBによって吸収され、温度上昇が期待される。

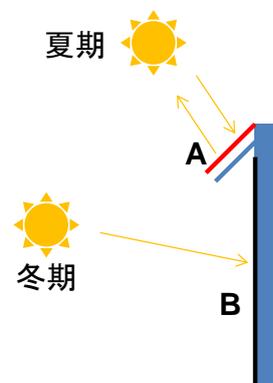


図1 検討したタイルの構造

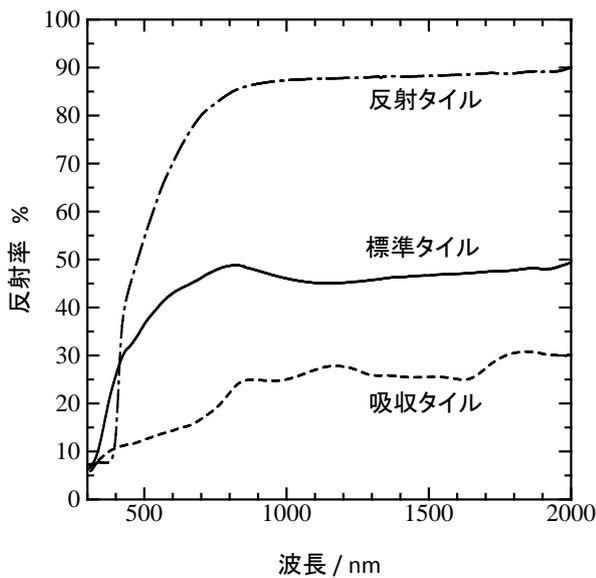


図2 各種タイルの分光反射率

2-3 夏期、冬期における屋外試験

2-1で作製したタイル素材を図1のような形状となるように種々組み合わせ、Bの表面に熱電対を貼り付けた。これらタイルを南向きに設置し、夏期、冬期における日中の経時変化を測定した。

3. 結果及び考察

図2に作製したタイルの反射率を示す。標準タイルの反射率は赤外領域全域で約45%を示し、吸

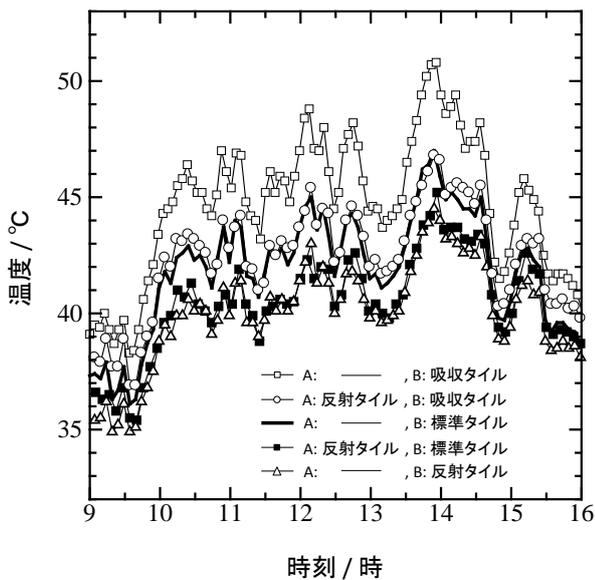


図3 2013年8月8日における各種タイルの表面温度の経過時間変化

収タイルは若干の変動があるものの約25%、反射タイルは約90%であった。

図3は2013年8月8日(夏期)に各種タイルを組み合わせ、屋外に設置したときの表面温度の経時変化である。図中のAとBは図1に示した各部分に用いたタイルの種類を表している。温度が細かく波打っているのは、太陽が雲に隠れて陽射しが遮られたことによるものである。標準タイルを基準の対象とすると、吸収タイルにおいては2~4℃高く推移した。吸収タイルに庇Aを組み合わせると、標準タイルとほぼ同等の特性を示した。このことから、庇を設けることによって温度上昇を抑制することが確認できた。赤外線を反射したこと、庇AによってBの部分が日陰になったことが温度上昇の抑制に寄与したと考えられる。また、標準タイルに庇Aを設けると吸収タイルの場合と同様に温度が低下した。反射タイルのみにおいては一番温度が低く抑えられた。

図4に2013年12月5日(冬期)におけるタイルの温度変化を示す。標準タイルに対して吸収タイルは5℃以上高くなる温度帯があり、夏期と比較すると差が大きくなった。吸収タイルに庇Aを設けたタイルの場合、10:00~12:30の時間帯では標準タイルよりも温度が低くなったが、それ以外の時間帯では同等かそれよりも高くなった。これは朝と夕方の時間帯では太陽光の入射角度が昼よ

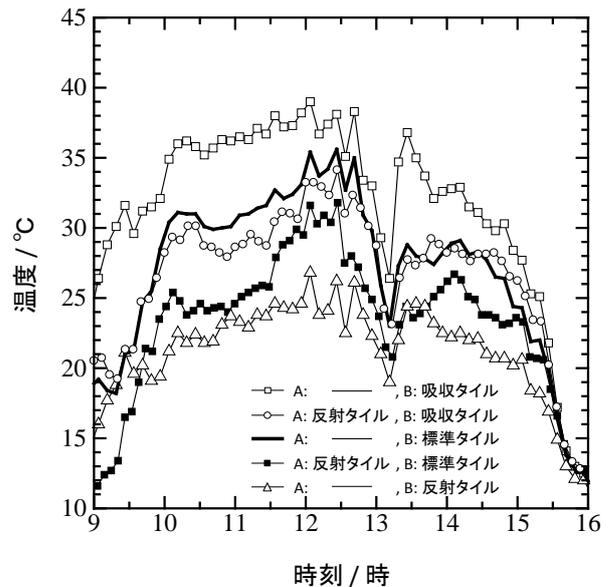


図4 2013年12月5日におけるタイルの温度の経過時間変化

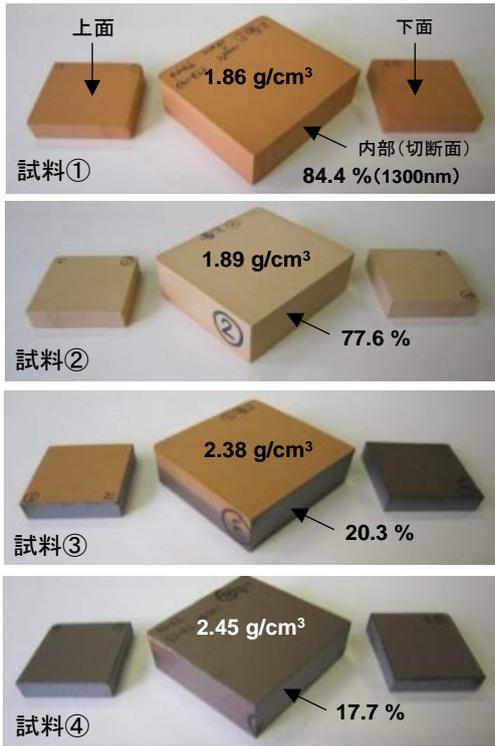
りも低いため、昼の時間帯に比べて、太陽光に照射される面積が大きくなり、より多くのエネルギーを受け取ったことに関係していると考えられる。標準タイルに底 A を設けた場合も同様に朝と夕方温度差が小さくなる傾向であった。反射タイルのみにおいては朝の時間帯において温度が高くなったが、それ以降は最も低く推移した。以上の結果から、本研究で開発したタイルは夏期においては、標準タイルと同等の性能に留まったが、冬期においては標準タイルよりも温度上昇を促進する効果が特定の時間で現れた。

4. まとめ

太陽光に含まれる赤外線を季節に応じて取捨選択できるようなタイルの形状を検討し、屋外において温度の推移を測定した。その結果、夏期においては一般的なタイルとほぼ同様の特性を示すに留まったが、冬期においては温度上昇を促進する種類のタイルを見出すことができた。

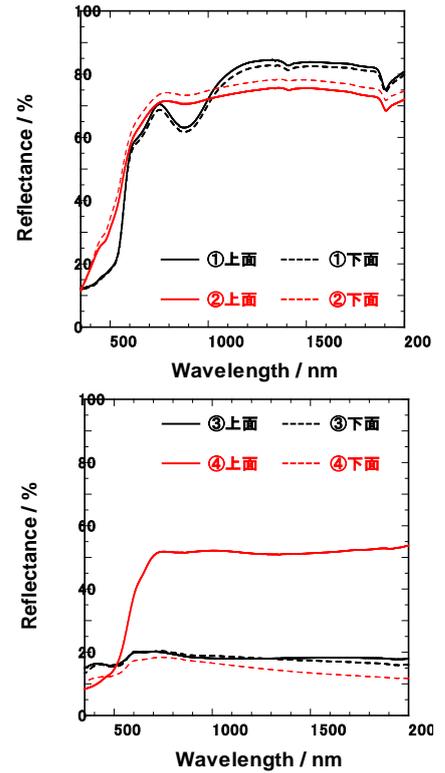
【参考文献】

- (1)W. W. Wang, X. G. Diao, Z. Wang, M. Yang, T. M. Wang and Z. Wu, *Thin Solid Films*, **491** (2005) 54.
- (2)B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, R. J. Hong, W. Werner, A. Pflug, M. Ruske and A. Lopp, *Thin Solid Films*, **442** (2003) 179

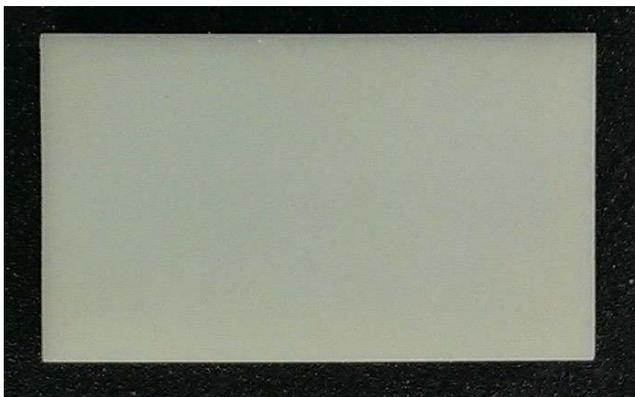


焼成条件

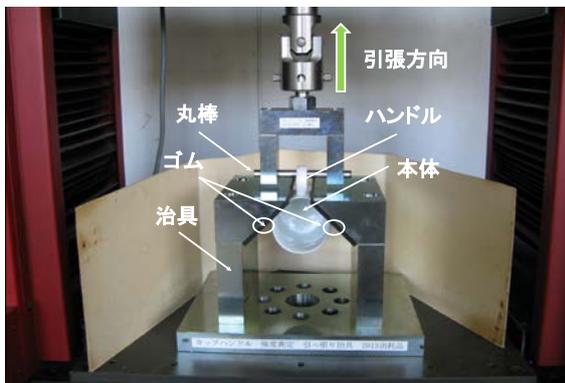
- ①電気炉焼成
 - ・1000°C × 10分保持後、炉冷
- ②ガス炉焼成
 - ・1000°Cに到達後炉冷
 - ・室温から1000°Cまで強還元雰囲気(CO濃度 8%)
- ③ガス炉焼成
 - ・1200°Cに到達後炉冷
 - ・室温から1200°Cまで強還元雰囲気(CO濃度 8%)
- ④ガス炉焼成
 - ・1200°Cに到達後炉冷
 - ・1200°Cまで通常還元雰囲気
 - ・CO濃度 4%



P11 図5 赤土Aの焼成呈色および赤外線反射特性に及ぼす焼成雰囲気の影響



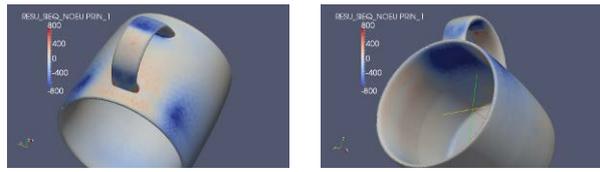
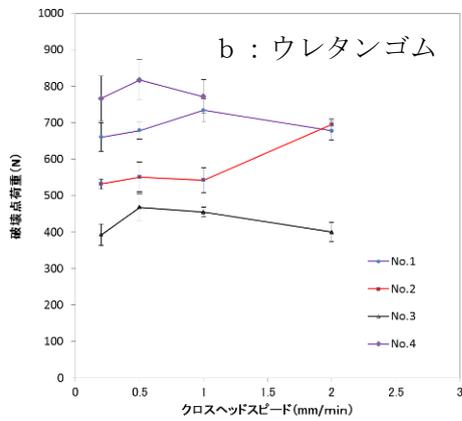
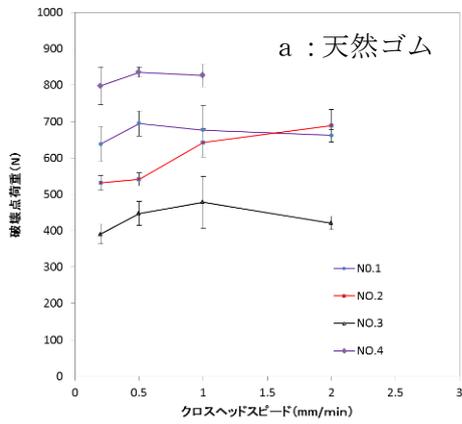
P16 図5 本研究で開発したフリットを用いて作製した試作



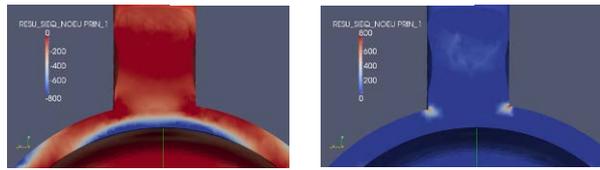
P18 図4 引張試験機の外観



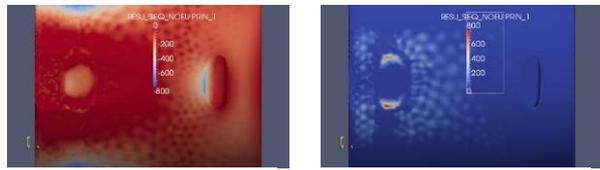
P19 図6 応力解析モデル



(a)-1 外側 (a)-2 内側
(a) カップ全体



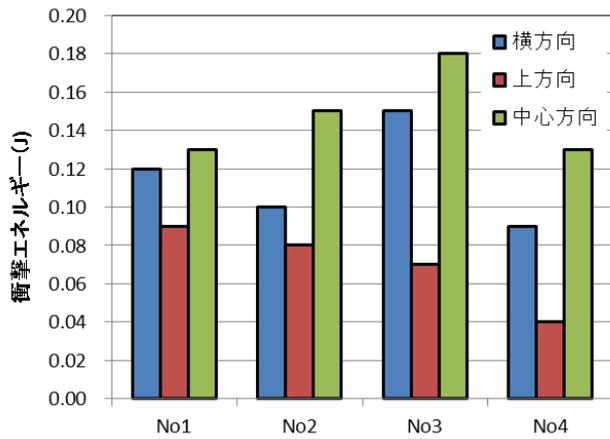
(b)-1 圧縮応力 (b)-2 引張応力
(b) ハンドル付け根部分 (横断面)



(c)-1 圧縮応力 (c)-2 引張応力
(c) ハンドル付け根部 (縦断面)

P21 図 11 応力解析結果

P19 図 8 クロスヘッドスピードに対する引張試験最大点応力



P21 図 12 打撃による衝撃試験結果