

目 次

1. リサイクル食器に使用する低温焼成用低熱膨張釉薬の開発	・ ・ ・ ・	1
2. ジルコニア／黒鉛複合体の焼結挙動	・ ・ ・ ・	5
3. 陶磁器原料の調査と代替原料の探索（第1報）	・ ・ ・ ・	10
4. 層状複水酸化物のバルク体の作製	・ ・ ・ ・	14
5. 赤外線反射タイルの開発（第1報）	・ ・ ・ ・	16
6. AR技術を使用した陶磁器製品のプロモーション手法の提案	・ ・ ・ ・	19
7. 停電時に有効な非常誘導用建材の開発（第3報）	・ ・ ・ ・	22
[テクニカルノート]		
8. セルフグレース化磁器の実用化研究と その特徴を活かした製品展開（開発）（第1報）	・ ・ ・ ・	27
カラー写真	・ ・ ・ ・	28

リサイクル食器に使用する低温焼成用低熱膨張釉薬の開発

立石賢司・長谷川善一

Development of Low Temperature Firing and Low Thermal Expansion Glazes for Recycled Porcelain Body

Kenji TATEISHI and Yoshikazu HASEGAWA

陶磁器製リサイクル食器用の透明釉を開発するために、フリットを用いた釉薬の調合試験を行った。液晶ガラスを釉薬に使用した場合、配合量が 10mass%と僅かでも釉表面にピンホールが発生することがわかった。またフリットを使用した釉の調合試験を行い、曲げ強度 108MPa、温度差 120°Cの急冷試験を行っても釉に貫入が発生しない透明釉の開発に成功した。

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 (CO₂排出量を 16~33%削減) させた陶磁器製リサイクル食器 (以下、Re50 と呼ぶ) 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。

Re50 の素地は低熱膨張であるため、釉にも低熱膨張であることが求められる。平成 25 年度は、低熱膨張のガラス (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) を利用した透明釉の調合試験を行い、曲げ強度 144MPa (電気炉焼成の結果。ガス炉焼成の場合の曲げ強度は 122MPa) の透明釉が得られた⁴⁾。しかしながら、表面にピンホールが発生しやすい等の課題が残っていた。

本研究では、液晶ガラスを使用した場合に発生するピンホールの原因解明および、フリットを使用した透明釉の開発を行った。

2. 実験方法

釉薬の調合試験は、液晶ガラスやフリット等を用い、焼成後の表面性状や曲げ強度等を踏まえながら行った。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°C/h、400°Cから 600°Cまでを 100°C/h、600°Cから 900°Cまでを 200°C/h、900°Cから 1150°Cまでを 176°C/h で昇温した後、1150°Cで 10 分間保持した。

原料の定量分析は蛍光 X 線分析装置を用いて、ガラスビード法により行った。

熱膨張は、釉薬を 1150°Cで加熱後、約 50mm×5mm×5mm に切り出したサンプルを用い、5°C/min の昇温速度で測定を行った。

3. 結果及び考察

平成 25 年度に報告した液晶ガラスを用いた釉薬では、釉表面にピンホールが発生しやすく、商品としての品質に課題があった (表 1 の調合 1)。そこで、ピンホールの発生原因を調べるために、液晶ガラスの割合を 0~50mass%に変化させた調合試験を行った。この調合表を表 1 に示す。液晶ガラスを含まない調合 5 には釉表面のピンホールは発生していなかった。一方、液晶ガラスを 10mass%以上含む調合 1~4 ではいずれも釉表面にピンホールが発生しており、液晶ガラスが原因でピンホールが発生すると推測された。

表 1 液晶ガラスを用いた釉薬の調合表

(単位 mass%)

	液晶ガラス 1	フリット A	ピンホール有無
調合 1	50	50	有
調合 2	30	70	有
調合 3	20	80	有
調合 4	10	90	有
調合 5	-	100	無

表 2 透明釉に用いたフリットの化学組成と物性

(単位 mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	転移温度 (°C)
フリット A	56.7	7.14	0.06	6.59	0.26	4.24	1.55	6.0	630
フリット B	68.9	2.70	0.03	1.62	0.22	0.26	3.64	3.7	547
フリット C	49.7	13.4	0.06	11.8	0.20	0.15	5.60	6.0	525

そこで、表 2 に示す化学組成や熱膨張の異なるフリット 3 種類を用い、透明釉の調合試験を行った。フリット A および C を単独で使用した場合、素地に比べて熱膨張が大きいと、貫入が発生しやすいことがわかった。フリット B は熱膨張が小さいが、単独で使用した場合、焼成温度 1150°C で光沢のある釉面にはならなかった。そこで、フリット A、B、C を組み合わせて調合試験を行った。この調合表を表 3 に示す。

まず、フリット A およびフリット B の 2 種類を用いた調合試験の結果を図 1 に示す。熱膨張の小さいフリット B の割合が 0mass% から 60mass% に増加するに従って、施釉焼成後の曲げ強度は 110MPa から 120MPa に増加した。しかしながらフリット B の割合が 20mass% 以上で乳白となった。一般的にモル比が Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 10 で透明になり、Al₂O₃ が少ないと乳白となる。フリット A に含まれる Al₂O₃ の割合は 7.14mass% と少なく、これが原因で乳白になったと推測される。

次に、フリット B およびフリット C の 2 種類を

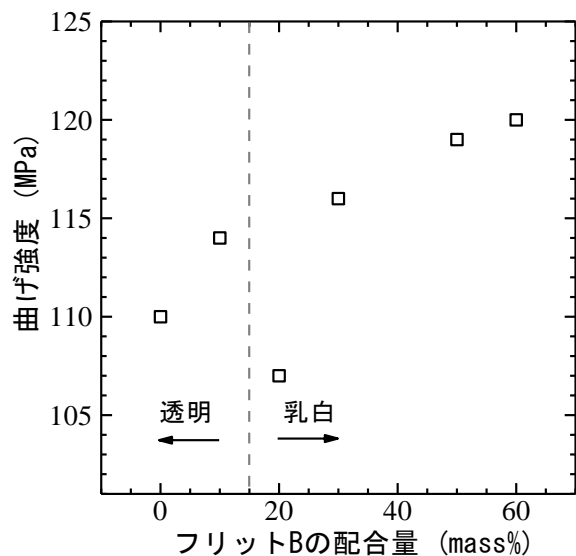


図 1 フリット A および B を使用した釉の透明-乳白の関係と曲げ強度

用いた調合試験の結果を図 2 に示す。図 1 と同様に、熱膨張の小さいフリット B の割合が 0mass% から 40mass% 増加するに従って、施釉焼成後の曲げ強度は 72MPa から 119MPa に増加した。また、フリット B の割合が 40mass% でも乳白とならず透明であった。これはフリット C に含まれる Al₂O₃ の割合が 13.4% と比較的多いことによると推測される。しかしながら、フリット B が 35mass% 以上の試料をガス炉で焼成すると表面の光沢が失われた (電気炉で焼成した場合は良好)。光沢が失われる原因として、ガス炉での焼成中に発生する水蒸気の影響が考えられる。水蒸気雰囲気下では非水蒸気雰囲気化に対し釉表面の Si が多く、K、Na が少ないことが蟹江により報告されている⁵⁾。図 2 に示すように、フリット B の配合量の増加に伴い、K、Na 成分は減少する。光沢が失われた調合 15 および調合 16 の KNaO/SiO₂ の比は相対的に小さく、良好な光沢を示す他の調合に比べて釉を低火度にする K、Na 成分の割合は少ない。従って光沢が失われた一因として、水蒸気雰囲気下での焼

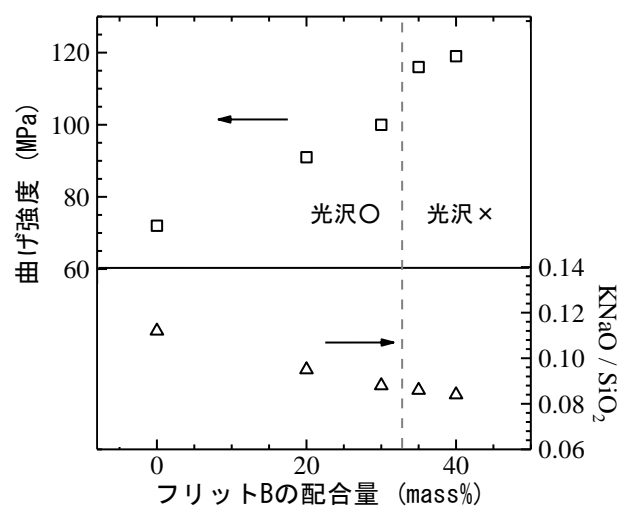


図 2 フリット B および C を使用した釉のガス炉焼成における釉表面の光沢の有無と曲げ強度(上) および釉の KNaO/SiO₂ 比(下)

表3 フリット釉の調合表 (単位 mass%)

	フリット A	フリット B	フリット C
調合 6	100	0	-
調合 7	90	10	-
調合 8	80	20	-
調合 9	70	30	-
調合 10	50	50	-
調合 11	40	60	-
調合 12	-	-	100
調合 13	-	20	80
調合 14	-	30	70
調合 15	-	35	65
調合 16	-	40	60
調合 17	10	20	70
調合 18	20	20	60
調合 19	30	20	50
調合 20	40	20	40
調合 21	50	20	30
調合 22	55	20	25
調合 23	60	20	20
調合 24	70	20	10
調合 25	10	30	60
調合 26	20	30	50
調合 27	30	30	40
調合 28	40	30	30
調合 29	55	30	15
調合 30	10	40	50
調合 31	20	40	40
調合 32	30	40	30
調合 33	40	40	20

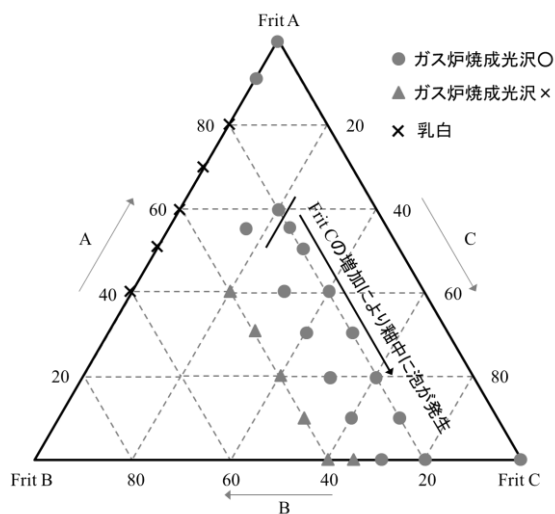


図3 フリット A、B、C を用いた釉の性状



図4 釉中に発生する泡 (調合 18)

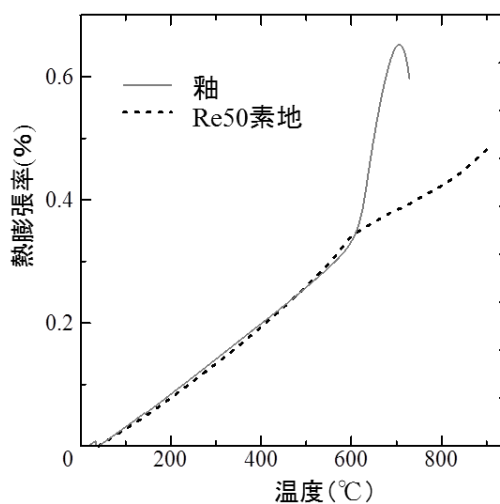


図5 調合 29-2 と Re50 素地の熱膨張曲線

成 (ガス燃焼による水蒸気の発生) により釉表面の K、Na 量が減少、Si 量が相対的に多くなることで、1150°C の低温で十分に溶融しない、あるいは失透する組成に変化したためと考えられる。

最後に、フリット A、フリット B、フリット C の 3 種類の組み合わせによる調合試験を行った。図 3 に釉の性状を示す。フリット B を 40mass% 含む調合 30~33 ではガス炉焼成での光沢が不十分であった (電気炉焼成では良好)。またフリット C が 25mass% 以上含まれる調合 17~22 では、フリット C の増加に伴って、釉中に泡 (図 4) が発生し易い傾向が見られた。フリット C が 20mass%

の調合 23 および 15mass% の調合 29 では釉中の泡が発生しなかった。調合 29 をもとに釉薬メーカーで釉薬の試作を行った。試作した釉薬には外割でニュージーランドカオリンを 4%、蛙目粘土を 2% 配

合した (調合 29-2)。調合 29-2 の熱膨張曲線を図 5 に示す。調合 29-2 の転移温度における熱膨張係数は $5.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (基準温度 40°C) で Re50 素地の熱膨張係数 ($6.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) にほぼ一致していた。施釉焼成後の曲げ強度は 108MPa で、温度差 120°C の急冷試験を行っても釉に貫入は観測されなかった。



図 6 調合 29-2 を基礎釉とした釉の多色化

調合 29-2 をベースに金属元素や顔料を添加した色釉を試作した (図 6)。曲げ強度は 100～127MPa で、温度差 120°C の急冷試験を行っても釉に貫入は観測されなかった。

4. まとめ

Re50 用の透明釉の調合試験を行った。液晶ガラスを 10mass% 以上含む調合では釉表面にピンホールが発生し易いことが分かった。またフリットを使用した調合試験を行い、曲げ強度 108MPa、温度差 120°C の急冷試験を行っても釉に貫入が発生しない透明釉の開発に成功した。

【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) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p. 3(2014)
- 5) 蟹江隆, 1992 年セラミックス協会東海支部学術研究発表会予稿集, p. 27(1992)

ジルコニア/黒鉛複合体の焼結挙動

水野正敏・篠田安弘・倉知一正

Sintering Behavior of Zirconia/Graphite Composite

Masatoshi MIZUNO, Yasuhiro SHINODA and Kazumasa KURACHI

部分安定化ジルコニアに鱗片状黒鉛を添加した複合体を作製し、焼結体の相対密度および線収縮率などからその焼結挙動を調べた。ジルコニア/黒鉛複合体は黒鉛の粒径および添加量によって、焼結体の到達密度が影響を受けた。特に、黒鉛の添加量が増加するに従って相対密度が急激に低下し、焼結が抑制された。成形方法(鋳込み・プレス)の違いでは、鋳込み成形の場合に焼結収縮異方性(厚さ方向の収縮が大)がみられた。X線回折測定により、この異方性が黒鉛の粒子配向に起因することを確認した。

1. 緒言

セラミックスは軽量、硬質で、耐熱、耐摩耗性および耐食性などに優れているため、摺動用部材として窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア、アルミナなどが使われている。しかし近年、現状の材料では対応できない、無給油環境・腐食環境・高温環境での利用が求められている。

本研究は無給油環境下で使用可能な自己潤滑性セラミックスの開発を目標に、平成26～28年度の3年間にわたり実施する。26年度は、高強度材料であるジルコニアに自己潤滑性を有する黒鉛を添加した複合体(以下、Z/C複合体と記す)を作製し、その焼結挙動について検討したのでここに報告する。

2. 実験方法

2-1 出発原料および成形体の作製

ジルコニア粉体として3mol%イットリア部分安定化ジルコニア(第一稀元素化学工業(株)HSY-3.0)を用いた。黒鉛粉体として、粒径の異なる4種類の鱗片状黒鉛(榊中越黒鉛工業所BF-AT、BF-3AK、BF-10AK、BF-23AK)を用いた。平均粒径はそれぞれ1、3、10、23 μm である。黒鉛の添加量はジルコニア粉体量に対して外割りで3mass%とし、BF-3AKについては1、5、10mass%添加したZ/C複合体も作製した。また、黒鉛を添加しないジルコニア単独の試料も作製した。

成形体の作製を鋳込み成形により行った。所定量のジルコニア、黒鉛、水および分散剤を24hポ

ールミル混合して固体濃度78～80mass%の鋳込み用スラリーを調整した。この際、分散剤としてポリアクリル酸ナトリウム塩(サンノブコ(株)デイスパーサント5040)をジルコニア粉体量に対して0.8mass%、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩(ライオン(株)PS-1900)を黒鉛粉体量に対して3mass%添加した。調整したスラリーを真空脱気した後、アクリル系エマルジョンのバインダーを2mass%添加し、石膏型を用いて100mm \times 50mm \times 5mmおよび90mm \times 20mm \times 5mmの角板状の成形体を作製した。

また、成形方法の違いによる影響を調べるため、ジルコニア粉体量に対してBF-3AKを3および10mass%添加した2種類のZ/C複合体をプレス成形により作製した。プレス成形に当たり、鋳込み成形と同様な方法で得たスラリーを脱水・乾燥し、バインダーとして3mass%のPVA(10mass%溶液)を乾燥物に加えて十分に攪拌混合した後、ふるいを用いて150～500 μm の大きさの顆粒を作製した。これら顆粒を用いて、100mm \times 50mm \times 6～7mmの角板状の成形体を一軸プレス成形により作製した。この際、成形圧力は50MPaとした。

2-2 焼成

Z/C複合体の焼成は、焼成時における黒鉛の酸化を防ぐため、図1に示すようにアルミナ容器内に充填させた黒鉛粉末に成形体を埋め込んで行った。焼成温度は、図2に示したジルコニアの焼結特性(各温度1h保持の条件で焼成)から、1450、1500、1550 $^{\circ}\text{C}$ の3水準とした。この際、昇温速度

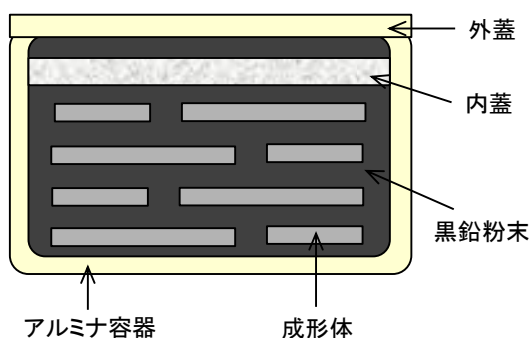


図1 Z/C複合体の焼成方法

を 100°C/h、最高温度での保持時間を 1h、またアルミナ容器の割れを防ぐため最高温度から 900°C までを 100°C/h で徐冷する条件で行った。

2-3 測定

成形体のかさ密度は体積と重量から、焼結体の見掛け気孔率およびかさ密度は真空脱気によるアルキメデス法により測定した。焼結体の相対密度をジルコニアの理論密度 6.08g/cm^3 ¹⁾、黒鉛 2.26g/cm^3 ²⁾ として、かさ密度から算出した。成形体の相対密度も同様にして求めたが、この際添加した分散剤およびバインダーの固体分は無視した。長さ方向、幅方向、高さ方向の焼成収縮率を成形体および焼結体の寸法より求めた。

3. 結果及び考察

3-1 黒鉛の粒径および添加量の影響

図 3 は黒鉛の添加量を 3mass% に固定して、黒鉛の粒径を変化させて作製した Z/C 複合体の焼成温度に対する相対密度の変化である。図中に示した試料の略称は C-黒鉛の粒径-黒鉛の添加量を表し、例えば C-1-3 は 1 μm の黒鉛を 3mass% 添加した試料であることを示す。いずれの焼成温度にお

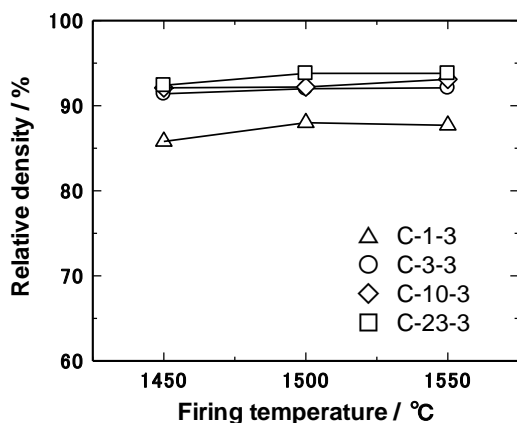


図3 Z/C複合体の焼結性に及ぼす黒鉛粒径の影響

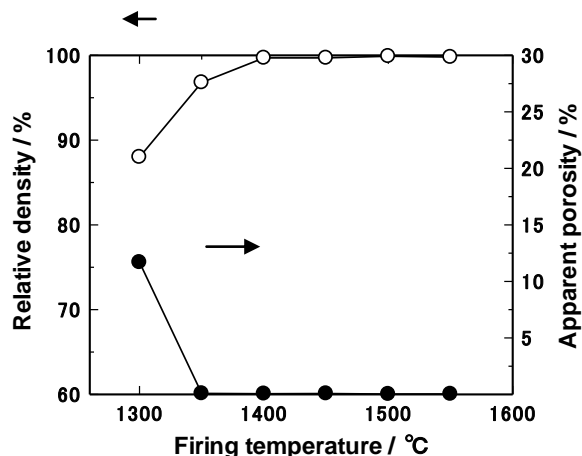


図2 ジルコニアの焼結特性

いても、最も微粒な黒鉛を用いた C-1-3 以外はほぼ同じ相対密度を示した。1450°C 焼成の場合、C-1-3 の相対密度は 85.8%、その他は 91~92% の範囲内にあり、両者に約 5% の差がみられた。焼成温度を上昇させても、C-1-3 の密度増加は他の焼結体と同様に僅かであり、その密度差は縮まらなかった。成形体の相対密度は C-1-3、C-3-3、C-10-3、C-23-3 でそれぞれ 49.5、53.8、54.5、53.6% であり、C-1-3 だけが低い値を示した。この成形密度の違いが、そのまま焼結体の密度に反映されたものと考えられる。

図 4 は黒鉛の粒径を 3 μm に固定して、黒鉛の添加量を変化させて作製した Z/C 複合体の焼成温度に対する相対密度の変化である。黒鉛の添加量が増加するに従って、焼結体の相対密度は減少した。焼成温度の上昇に伴う密度増加は C-3-1、C-3-3、C-3-5 ではほとんどなく、密度の最も低い C-3-10 でさえも 4% 程度の増加に留まった。図 3 および 4 の結果から、今回の実験の Z/C 複合体では 1450°C の段階で収縮を伴う焼結がほぼ完了しているもの

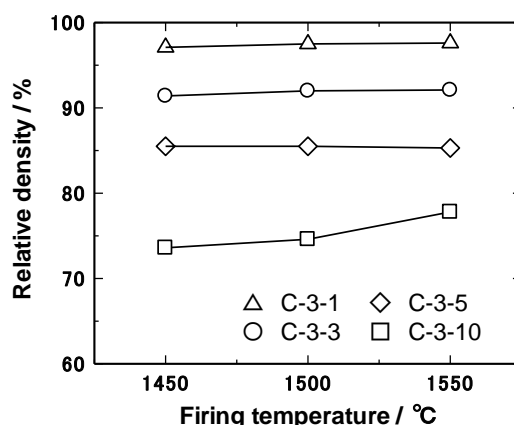


図4 Z/C複合体の焼結性に及ぼす黒鉛添加量の影響

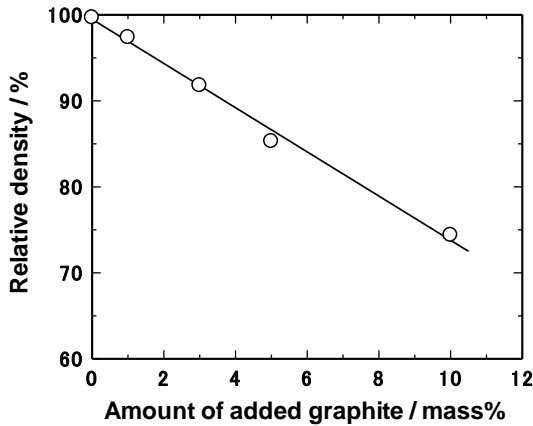


図5 黒鉛添加量と相対密度の関係(1500°C)

と考えられる。

図5は1500°C焼成した複合体の相対密度と黒鉛添加量の関係である。黒鉛添加量の増加とともに、相対密度は急激に減少し、またそれは一次の相関関係にあった。この結果は3 μ mの黒鉛粉体を1 mass%添加する毎に、約2.5vol%の気孔が焼結体中に残留し、Z/C複合体の焼結が抑制されることを示している。

図6に鏡面まで研削した1500°C焼結体の外観写真を示す。黒鉛を添加した試料では黒色を呈し、添加量が多いものほど、気孔量の増加にともなって表面反射が鈍くなっている様子がわかる。これら試料の焼成前後の重量減少率はジルコニア(ZrO₂)で1.5%であるのに対し、C-3-1、C-3-3、C-3-5、C-3-10でそれぞれ1.6、1.7、1.8、1.7%であり、気孔の残留に対する黒鉛酸化の影響はほとんどないと思われる。

3-2 成形方法の影響

図7はプレスおよび鑄込み成形で作製したZ/C複合体における相対密度の比較である。黒鉛の添加量は3および10mass%である。試料の略称の最

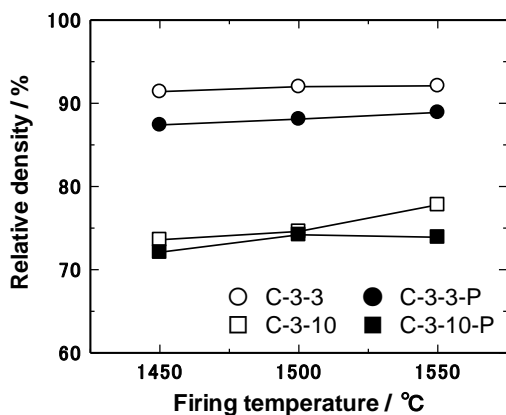


図7 異なる成形方法で作製したZ/C複合体の密度変化

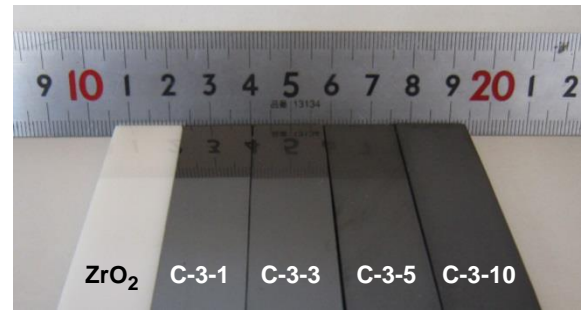


図6 鏡面研削した複合体の外観写真

後にPを記したものがプレス成形の試料である。添加量にかかわらずプレス成形の試料の方が鑄込み成形よりも低い相対密度を示し、特に、C-3-3-Pで約5%と大きい。成形体の密度はC-3-3、C-3-3-P、C-3-10、C-3-10-Pでそれぞれ53.8、52.3、49.5、49.8%であり、同一組成の試料間の密度差は小さく、焼結体の密度差に成形体の密度が影響したとは考え難い。

そこで、角板状試料の3方向(長さ方向、幅方向、厚さ方向)の焼成収縮率を、C-3-3 および C-3-3-P について測定した。図8にその結果を示す。プレス成形したC-3-3-Pの場合、長さ方向と幅方向の収縮率はほぼ同じ(16~17%)であるのに対し、厚さ方向の収縮率は各温度いずれも約1%低い値を示した。一方、鑄込み成形したC-3-3の場合、長さ方向の収縮率が15%、幅方向が16%、厚さ方向が最大で18.5%の値を示し、プレス成形に比べて大きな収縮率の異方性が認められた。C-3-3とC-3-3-Pの比較において、長さ方向と幅方向の収縮率に大差はないが、厚さ方向の収縮率に大きな違いがみられる。例えば、1500°C焼成の場合、C-3-3の厚さ方向の収縮率は18.5%、C-3-3-Pは15.8%であり、C-3-3の収縮率はC-3-3-Pの1.17倍になる。

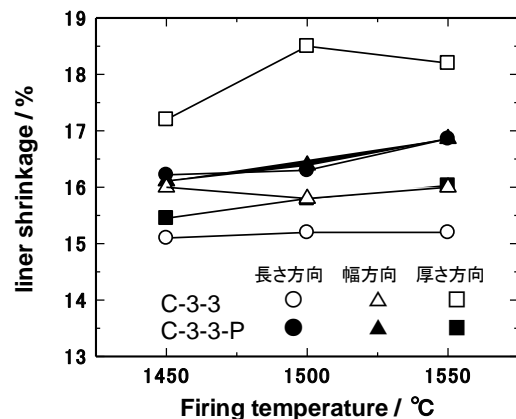


図8 各軸方向の線収縮率に及ぼす成形方法の影響

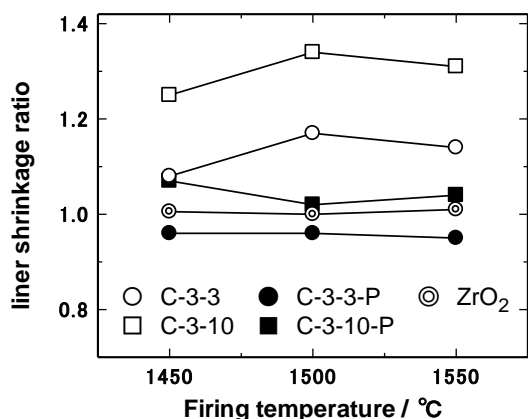


図9 成形方法の違いと収縮率比の関係

この厚さ方向の収縮率の違いが図7の密度差となって現れたものと考えられる。

3-3 焼結収縮異方性の要因

焼結体の収縮異方性を[収縮率比=厚さ方向の収縮率/幅方向の収縮率]によって評価した。図9にC-3-3、C-3-3-P、C-3-10、C-3-10-P およびジルコニア (ZrO_2) の収縮率比を焼成温度に対してプロットした。ジルコニアの収縮率比はいずれの焼成温度においてもほぼ1を示し、ジルコニアは等方的収縮であった。C-3-3 および C-3-10 の収縮率差は1.15 前後および1.3 前後であり、鑄込み成形した試料において焼結収縮異方性に対する黒鉛添加量の影響が確認された。一方、プレス成形したC-3-3-P および C-3-10-P の収縮率差は0.9~1.1 の範囲内にあり、鑄込み成形ほど大きな異方性は示さなかった。

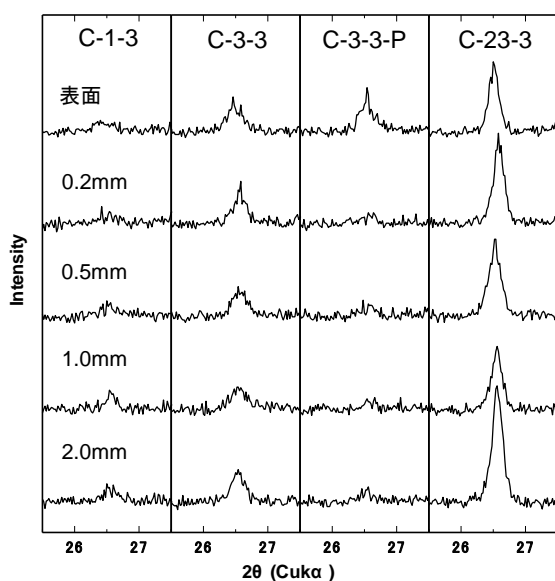


図11 表面および研削面のX線回折図形

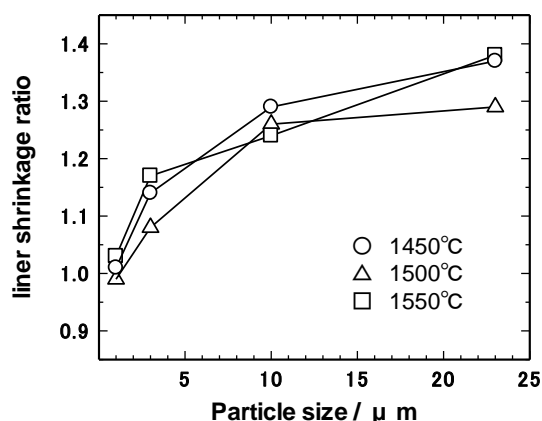


図10 Z/C複合体の収縮率比における黒鉛粒径依存性

図10に黒鉛の粒径を変化させて作製したZ/C複合体における粒径と収縮率比の関係を示す。黒鉛添加量3 mass%で鑄込み成形した試料の結果である。いずれの焼成温度においても、黒鉛の粒径が大きくなるほど収縮率比は増加し、焼結収縮異方性に対する黒鉛の粒径依存性が確認された。

焼成時の異方性収縮の原因として、粉体充填密度の不均質のほかに粒子の配向が挙げられる。本実験では鱗片状黒鉛を使用しているため、粒子配向の可能性が高い。そこで、X線回折法により焼結体の粒子配向状態を調べた。焼結体の厚さ方向に対して垂直な面(鑄込み成形では着肉面、プレス成形では加圧面)を、#600のダイヤモンド砥石を用いて、表面から約0.2、0.5、1.0、2.0mmまで研削し、表面と各研削面のX線回折測定を行った。その結果、試料間で黒鉛の(002)回折線のピーク強度に違いがみられた。図11は1500°C焼成したC-1-3、C-3-3、C-3-3-P、C-23-3のX線回折結果である。2θ=26.6°が黒鉛(002)の回折線である。鑄込み成形した試料では試料間でピーク強度の大小はあるものの、同一試料においては表面、研削面ともにほぼ同じピーク強度を示した。一方、プレス成形した試料(C-3-3-P)では表面だけに明瞭なピークがみられた。研削面の(002)のピーク強度は、プレス成形した試料(C-3-3-P)よりも鑄込み成形した試料(C-3-3)の方が大きく、また鑄込み成形した試料では添加した黒鉛の粒子径が大きいほどピーク強度が増大した。鱗片状黒鉛は六方晶のc軸に対して垂直方向に伸びた形状である。c軸に垂直な面が石膏型表面あるいは加圧面と平行になればなるほど、(002)のピーク強度は増大する。これらのことから、鑄込み成形の場合には黒鉛粒子が石

膏面に平行に着肉し、配向していることが分かった。

粒子配向と焼結収縮異方性については多数の報告^{3)~6)}があり、収縮率は粒子の配向方向よりもそれに垂直な方向の方が大きくなることが示されている。本実験においても、黒鉛粒子の配向は(002)のピーク強度から $C-3-3-P < C-1-3 < C-3-3 < C-23-3$ の順に大きく、これらの収縮率比(1500°C焼結体)は0.96、1.03、1.17、1.38である。粒子配向と収縮率比がよく対応しており、Z/C複合体の焼結収縮異方性は黒鉛の粒子配向に因るものと結論づけられる。

以上のように、本報告ではZ/C複合体の焼結における黒鉛粒子の影響について述べた。平成27年度は、Z/C複合体の曲げ強度、硬さなどの機械的特性の評価、および摩擦係数などの摺動特性の評価を行う予定である。

4. ま と め

部分安定化ジルコニアに平均粒径が1、3、10、23 μm の鱗片状黒鉛を1、3、5、10mass%添加したジルコニア/黒鉛(Z/C)複合体を作製し、その焼結挙動(焼成温度:1450~1550°C)を調べた。その結果、以下の知見が得られた。

黒鉛の添加量が増加するほど、Z/C複合体の焼結は抑制された。例えば、3 μm の黒鉛を添加したZ/C複合体では、添加量の増加に対して2.5vol%/mass%の割合で気孔が残留した。

鑄込み成形したZ/C複合体に焼結収縮異方性がみられた。この異方性は添加した黒鉛の粒径が大きいほど顕著であり、角板試料(黒鉛粒径:23 μm 使用)の厚さ方向の収縮率は幅方向の約1.4倍であった。X線回折の結果から、Z/C複合体の焼結収縮異方性は鱗片状黒鉛の粒子配向に起因することが確認された。

【参考文献】

- 1) 武部博倫, J. Ceram. Soc. Jpn., 98, 136-143 (1990)
- 2) 桜井弘, 元素111の新知識, 49(1997)
- 3) 大友省三ら, Yogyo-Kyokai-shi, 94, 261-266 (1986)
- 4) Hirokazu CHAZONO et al., Yogyo-Kyokai-shi, 94, 324-329(1986)
- 5) 大坂茂ら, J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 567-570 (1996)
- 6) 阿部浩也ら, J. Soc. Powder Technol., Japan, 40, 163-168(2003)

陶磁器原料の調査と代替原料の探索 (第1報)

加藤弘二・伊藤正剛・尾畑成造・立石賢司・安達直己
倉知一正・岩田芳幸・水野正敏・小稲彩人・篠田安弘

Investigation of Clay Mines and Research for Substitute Materials (I)

Koji KATO, Sadataka ITO, Seizo OBATA, Kenji TATEISHI, Naoki ADACHI,
Kazumasa KURACHI, Yoshiyuki IWATA, Masatoshi MIZUNO, Ayato KOINE and Yasuhiro SHINODA

陶磁器原料の調査は、1992年に出版された「日本の窯業原料」^{1) 2)}において、全国の鉱山の現況や鉱物組成、化学組成等について記載されている。また2001～2003年にかけて、県内でも陶磁器原料に関して同様の調査研究³⁾を行った。その後、約10年の間で鉱山の休止や閉鎖が多くなり、良質な粘土不足が課題となってきた。そのため平成25～26年にかけて県内で採掘されている粘土鉱山について調査を行い、鉱山の現況とその原料特性を把握した。また、粘土や坏土の品質管理や未利用資源の活用、さらに代替原料の探索を行っていく上で重要な手段である可塑性評価について検討した。

1. 緒言

陶磁器原料の調査は、国立研究開発法人産業技術総合研究所(産総研)を中心に全国の公設試験研究機関が参加し、1992年に出版された工業技術連絡会議窯業連合部会編「日本の窯業原料」^{1) 2)}において、全国の鉱山の現況や鉱物組成、化学組成等が記載された。また、2001～2003年にかけて県内でも陶磁器原料について同様の調査研究³⁾を行った。その後、約10年の間でさらに陶磁器の生産が落ち込み、鉱山の閉鎖など相次ぎ、良質な粘土不足が課題になっていることから、再び県内の粘土鉱山について調査研究を実施することになった。

以上の背景により、平成25～26年にかけて、岐阜県内の粘土鉱山について調査を行ったので、その現況について報告する。

また、代替材料として期待される低品位粘土や未利用粘土の活用を考える上で、粘土や坏土の可塑性評価法を確立することは重要であり、現場で簡易に使える可塑性評価法の検討を行ったので報告する。

2. 調査鉱山および試験方法

県内の粘土鉱山の調査方法として、2001～2003年の調査研究³⁾で確認された15鉱山及び新規に

登録された鉱山について、聞き取り調査と現地にて採取した試料の特性評価を行った。

鉱山で採取した試料については、X線回折試験、蛍光X線による定量分析、耐火度試験を行った。

X線回折試験は、試料を40℃以下で3日以上乾燥させ、X線回折装置により、 $2\theta=2\sim 70^\circ$ の範囲でスキニングし、検出される鉱物を調べた。

定量分析は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 及び K_2O の8成分について、蛍光X線分析法により行った。Ig.Lossは1100℃強熱法で行った。

耐火度試験は、プロパン—酸素炉を使用してJIS R 2204に従って行った。この試験は東工試のゼーゲルコーンを標準ゼーゲルコーンとして使用した。

3. 可塑性評価手法の検討

簡便な方法による可塑性評価方法を検討するため、JIS A 1205「土の液性限界、塑性限界試験方法」を参考に、粘土や坏土、その他原料の塑性限界及び液性限界を測定した。試料は、「瀬戸産出木節特級粘土(以下「特級粘土」)」「陶磁器食器市販坏土(以下「坏土」)」「タイル成形用顆粒粉(以下「顆粒粉」)」「藻珪洗浄後水簸物(以下「石粉」)」を使用し、それぞれを乾燥粉末にしたのち、水を添加後、袋内にて混練し、24時間養生した。

塑性限界の測定は、含水率の異なる試料から直

径 3mm 程度の紐状を作製し、紐に切れが発生するまで繰り返し行い、その時の含水率を求めた。

液性限界の測定は、同様な試料から、容器(皿)の表面に試料を貼り付け、真ん中に直径 2mm 程度の切れ込みを入れ、その後に振動盤を用い所定秒動作させ、切れ込みがなくなるときの含水率を求めた。

4. 鉱山の調査結果及び試料の試験結果

4-1 鉱山の調査結果

県内の粘土鉱山は、1992 年時点において 24 鉱山^{1) 2)} が稼働していた。しかし、2001~2003 年では、15 鉱山³⁾ に半減していた。その後の聞き取り調査によって、採掘権を持ち、現在も採掘している鉱山は 8 か所であることを確認した。図 1 に県内の粘土鉱山数の推移を示す。なお、このうち 4 鉱山についてその状況を報告する。また 4 鉱山の位置図を図 2 に示す。

4-1-1 高田鉱山

高田鉱山は、多治見市高田地区及び土岐市に跨る地区に存在する鉱山であり、高田陶磁器工業協同組合が所有している。登録されている鉱区面積は約 11,000 アールである。高田焼の主原料である高田青土(アオト)を中心に木節粘土等を産出している。

4-1-2 山又鉱山

山又鉱山は、多治見市長瀬地区に存在する鉱山であり、株式会社オクムラセラムが運営を行っている。登録されている鉱区面積は約 14,000 アールである。商品名でもある小名田木節粘土を産出している。

4-1-3 中山鉱山

中山鉱山は、土岐市土岐口に存在する鉱山であり、土岐口財産区が管理・運営している。登録さ

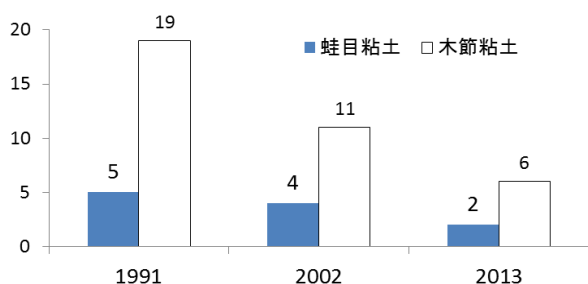


図 1 県内の粘土鉱山数の推移

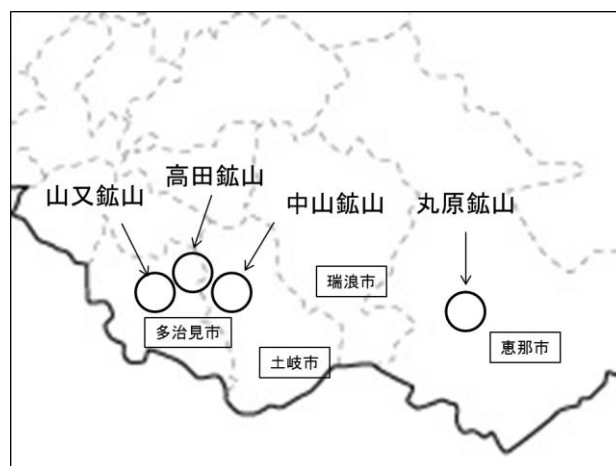


図 2 粘土鉱山の位置

れている鉱区面積は約 49,000 アールである。木節粘土を中心に、その他カオリンや黄土も産出している。

4-1-4 丸原鉱山

丸原鉱山は、恵那市山岡町原地区に存在する鉱山であり、原陶土産業株式会社が採掘をしている。登録されている鉱区面積は約 31,000 アールである。蛙目粘土を産出している。

4-2 試料の各種試験結果

表 1 に採取した試料の化学組成と耐火度を示す。

高田鉱山の主力原料は、高田青土であり、高田焼で使用される高田土の主原料である。以前は高田青土のみで高田焼の坏土として利用されていたが、現在は、高田青土に様々な地元産原料を混ぜることによって、原料の各種試験間のバランスを整え坏土として利用している。高田青土の鉱物組成は、カオリン鉱物、石英、雲母族鉱物である。

山又鉱山の主力原料は木節粘土であり、中山鉱山と同様にそのほとんどはタイル・耐火物用に利用されている。採掘されている木節粘土の分析値は、4 級から 1 級まで Al_2O_3 の値が 9.61%、15.16%、22.73%、24.70% と順に増加し、これに伴い Fe_2O_3 の値も順に高くなっている。即ち、木節粘土の傾向として粘土分の増加とともに鉄分も増加している。また等級が下がるにつれて粘土の色が白っぽくなり、砂分(石英)が多くなっている。その鉱物組成はカオリン鉱物、石英である。

中山鉱山の主力原料は、木節粘土であり、そのほとんどはタイル・耐火物用に利用されている。その他として 3 級粘土も採掘している。その鉱物組成はカオリン鉱物、石英である。

表1 採取した県内産粘土の化学組成と耐火度

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	IgLoss (%)	耐火度 (SK)
中山鉦山 2級カオリン	46.03	37.45	0.96	0.09	0.14	0.03	0.20	0.05	14.53	36
B級木節粘土	60.96	24.44	1.44	1.03	0.41	0.49	1.36	0.11	9.01	27
に号粘土	77.16	14.04	0.65	0.94	0.13	0.15	0.94	0.10	4.94	26 未満
△へ号粘土	58.83	27.29	0.74	0.53	0.16	0.16	0.85	0.09	9.89	32
ほ号粘土	63.02	20.68	4.27	1.06	0.34	0.87	2.29	0.10	7.84	26 未満
乾燥粘土	79.77	12.41	0.79	0.69	0.10	0.20	1.00	0.10	4.17	26 未満
黄土	63.87	18.62	6.92	0.99	0.18	0.56	1.71	0.06	7.21	26 未満
山又鉦山 木節粘土1級	58.59	24.70	1.46	1.00	0.41	0.61	1.17	0.13	11.26	30
木節粘土2級	63.36	22.73	1.39	1.09	0.30	0.71	1.03	0.12	8.70	27
木節粘土3級	74.89	15.16	1.00	1.08	0.19	0.55	1.18	0.13	5.52	26 未満
木節粘土4級	83.18	9.61	0.70	0.82	0.11	0.34	0.72	0.10	3.76	26 未満
2級青	62.20	22.16	1.49	0.94	0.13	0.78	2.89	0.08	8.50	26 未満
高田鉦山 高田青土	79.30	13.24	0.69	0.61	0.05	0.15	1.01	0.11	4.43	27
高田白粉赤土	65.80	19.90	3.79	0.63	0.01	0.39	1.73	0.13	7.12	26 未満
木節粘土	56.52	27.38	1.52	0.98	0.26	0.37	1.71	0.09	11.17	31
丸原鉦山 原木節粘土	50.27	32.20	1.27	0.84	0.24	0.24	0.89	0.09	13.27	33
原下粘土	58.60	27.18	1.32	0.63	0.14	0.14	1.50	0.18	9.69	31
原山漉蛙目粘土	77.67	13.93	0.50	0.49	0.09	0.09	1.64	0.13	4.69	30
原原砂粘土	89.49	5.94	0.21	0.16	0.03	0.05	1.27	0.11	1.83	28

表2 未利用粘土

原料名	鉦山名	産地
木節粘土	高田	多治見市高田町
高田白粉赤土	高田	多治見市高田町

丸原鉦山の主力原料は蛙目粘土である。その他の蛙目粘土の鉦山は、愛知県瀬戸地域に存在する。その鉦物組成はカオリン鉦物、石英である。また、木節粘土も産出し、Al₂O₃ 32.20%、Fe₂O₃ 1.27%、K₂O 0.89%とアルミナ分が多い上質な粘土が採掘されている。

4-2-1 未利用粘土

各鉦山における未利用粘土について表2に示す。

ここでは未利用粘土が売れずにそのまま野積みになっているもの、又は、埋蔵されているが採掘はされていないものを表す。

高田鉦山で採掘されている高田白粉赤土は、高田青土の上層に堆積している。Fe₂O₃の値は3.79%である。現在、数社がごく少量を使用しているだけである。また、現在高田鉦山では採掘を

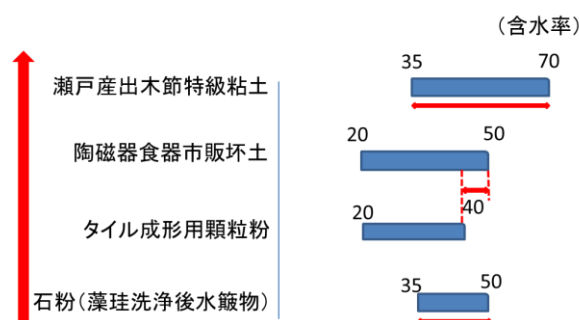


図3 各種原料の塑性限界及び液性限界

行っていないが、木節粘土層の存在が確認されている。その鉦物組成はカオリン鉦物、石英、スメクタイト族鉦物、雲母族鉦物である。

5. 可塑性手法の検討結果

図3に各種原料の塑性限界及び液性限界を示す。

石粉については、塑性限界が35%で、液性限界が50%を示した。塑性限界は顆粒粉や坯土と比べると大きくなっている。顆粒粉と坯土を比べると、塑性限界は変わらないが、液性限界は坯土の方が大きかった。

特級粘土については、顆粒粉や坏土と比べると、塑性限界も液性限界もともに大きい。原料中に含まれている粘土の量は特級粘土が一番多く、石粉が少ないことから、塑性指数の大小は粘土分の混入量と強い相関があるものと推定される。

今後さらに、粘土や坏土の品質管理や未利用資源の活用、代替原料の探索を図っていく上で重要な手段である可塑性評価について、レオロジー的な手法も併せて検討していく予定である。

6. ま と め

今回、岐阜県内の粘土鉱山について現地調査を行い、鉱山の現況とその原料の特性を把握することができた。

(1) 1992年当時は24鉱山が稼働していた。

しかし、2002年当時は15鉱山、今回の調査では8鉱山に半減していた。特に木節粘土鉱山は19→11→6へ、蛙目粘土鉱山は5→4→2

であった。

- (2) 新規の鉱山開発が非常に難しくなっている。
- (3) 粘土、坏土の可塑性評価手法のひとつとして塑性限界や液性限界を指標とすることが有効である。

謝辞：本調査研究を実施するにあたり、多大なる御協力をいただきました鉱山関係者に対し、心より御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 加藤工他 3名,岐阜県陶磁器試験場研究報告, p1-4(1991)
- 2) 「日本の窯業原料(1992)」工業技術連絡会議窯業連合部会編集
- 3) 加藤工他 3名,岐阜県セラミックス技術研究所研究報告, p24-27(2003)

層状複水酸化物のバルク体の作製

安達直己・茨木靖浩

Fabrication of bulk bodies of Layered Double Hydroxide

Naoki ADACHI and Yasuhiro IBARAKI

層状複水酸化物であるハイドロタルサイトは層状構造を形成し、シート間に陰イオンや水をインターカレートする材料であり、多方面での利用が期待されている。本研究では、このハイドロタルサイトで構成されるフィルターを作製することを目的とした。微粒のハイドロタルサイトを用いてプレス成形で成形し焼成を行ったが、クラックが入った。そこで、粗粒のハイドロタルサイトを混合することで、クラックが入ることなく焼成を行うことができた。これらに気孔付与剤を添加して多孔体を作製した。

1. 緒言

ハイドロタルサイトは、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であらわされ、 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}$ の水酸化物シート間に CO_3^{2-} と $4\text{H}_2\text{O}$ が入る層状複水酸化物である。このハイドロタルサイトはリン酸イオン除去による水質浄化剤¹⁾ ²⁾ や触媒³⁾ などとしての応用が期待されている。しかしながら、バルク体を作製する際に水を取り込んで膨潤するため、形状を保つことが難しい。

本研究では、このハイドロタルサイトのバルク体を作製し、多様な用途への展開ができるベースを検討した。また、水質浄化や酸化防止として使用される形状であるフィルターの作製を試みた。

2. 実験方法

ハイドロタルサイトは2種類の粒径のものを使用し、微粒のハイドロタルサイトの平均粒径は 20 μm で、粗粒のハイドロタルサイトの平均粒径は 300 μm である。ハイドロタルサイトに溶媒（水、エタノール）と結合剤（DIC 社製 NCB）を加え、乳鉢と乳棒で混合した。混合したハイドロタルサイトで顆粒粉を作製し、プレス成型機にて 450 kg f/cm^2 で加圧し、成形体を作製した。作製した成形体を 850 $^{\circ}\text{C}$ で焼成し、バルク体の作製を行った。ハイドロタルサイトは 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の焼成でマグネシアにアルミニウムが固溶した複酸化物を形成し、900 $^{\circ}\text{C}$ 以上の焼成でスピネルとマグネシアに分解することが知られている。900 $^{\circ}\text{C}$ 未満で焼成した際にハイドロタルサイトは、陰イオンや水を

介在させるとインターカレートして層状構造を再生するが、900 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で焼成すると層状構造を再生することができない。したがって、本研究では、850 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した。

さらに、多孔化を目指してハイドロタルサイトの混合の際に、気孔付与剤を添加した試験を行った。

3. 結果と考察

微粒のハイドロタルサイトに水と結合剤を加えて乳鉢と乳棒で混合したところ、微粒のハイドロタルサイトが水をインターカレートして膨潤し、顆粒粉を作製することができなかった。そこで、溶媒を水からエタノールに変更して混合したところ、ハイドロタルサイトが膨潤することなく混合することができた。この時のエタノール量はハイドロタルサイトの重量に対して外割で 50 wt% であり、結合剤は外割で 3 wt% 添加した。混合後、顆粒粉を作製しプレス成形を行った。その結果、図 1 に示す通りクラックのない成形体を作製することができた。この成形体を 850 $^{\circ}\text{C}$ で焼成し、バ

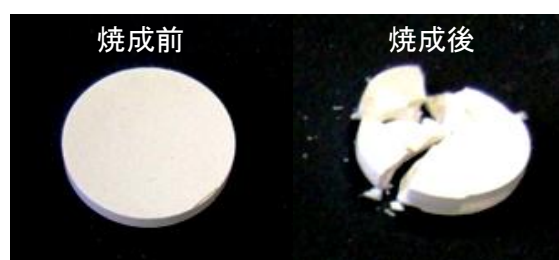


図 1 微粒で作製したサンプル

ルク体の作製を試みた。その結果、図1の焼成後に示す通り、クラックを発生した。この原因として、冷却中に空気中の湿気を取り込みハイドロタルサイトのバルク体が膨潤したためクラックが発生したと思われる。

一定形状で緻密構造を形成するとハイドロタルサイトが湿気（水）をインターカレートし、それによる膨潤で応力に耐えられないと考えた。そこで、この応力がある程度緩和する必要があると考え、粗粒のハイドロタルサイトを混合して、石垣構造の形での緩和を検討した。石垣構造をとれば、粗粒ハイドロタルサイトの骨格構造の間に微粒ハイドロタルサイトが入るため空隙を得られると考えられる。そこで、微粒ハイドロタルサイトと粗粒ハイドロタルサイトの重量比が2:1となる配合でサンプルを作製し、同様の条件で試験を行った。図2には成形体と850℃の焼成体を示す。成形体にも焼成体にもクラックが入らなかった。したがって、微粒と粗粒を混合することで湿気を取り込むことによる膨潤を抑制することができることがわかった。

この結果をもとに、多孔質フィルターを作製することを目的として気孔付与剤を添加して試験を行った。作製条件は微粒のハイドロタルサイトと粗粒のハイドロタルサイトを2:1の割合で添加し、さらに外割にてエタノール、結合剤、気孔付与剤を種々量添加し、混合後に顆粒粉を作製しプレス成形を行った。その結果、気孔付与剤を外割で30 wt%以上添加するとプレス成形時もしくは焼成時にクラックが入ることがわかり、最大でも外割で30 wt%までしか添加することができなかった。図3は微粒と粗粒のハイドロタルサイトの割合を2:1に調製し、気孔付与剤を外割で30 wt%添加してプ

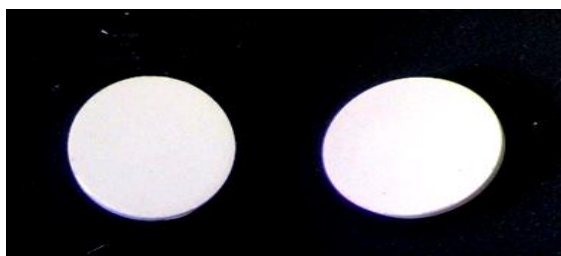


図2 微粒と粗粒で作製したサンプル



図3 気孔付与剤を添加して作製したサンプル

レス成形し、850℃で焼成したサンプルを示す。

作製したハイドロタルサイトのサンプルは見かけ比重が1.1で気孔を付与していないサンプルが1.3であったため、20%程度軽量化していることが分かった。また、プレス時の表面が微粒のハイドロタルサイトでコーティングされているような状態となっているため、表面にほとんど気孔を確認することができなかった。また、表面を研削すると多孔質な構造が現れるが、表面から裏面までが連通となっていないためフィルターとして使用するにはさらなる工夫が必要であることが分かった。今後、フィルター作製に向けて再度検討する。

4. まとめ

ハイドロタルサイトのプレス成形体の作製を試みた。微粒のハイドロタルサイトのみでは焼成後にクラックが入り作製することができなかった。しかし、粗粒のハイドロタルサイトと組み合わせることで、焼成後もクラックが入ることなくバルク体の作製が可能であった。さらに、気孔付与剤を添加してフィルター作製を試みたが、連通気孔にならなかったため、フィルター化は今後の課題となった。

【参考文献】

- 1) A. Ookubo, *et al.*, *Langmuir*, 9 1418–1422 (1993)
- 2) 亀田 知人ら, *Chem. Times*, 1 10-16 (2006)
- 3) H. Zeng, *et al.*, *Fuel*, 87 3021-3076 (2008)

赤外線反射タイルの開発 (第1報)

茨木靖浩・安達直己

Development of Tiles with High Infrared Reflectance (I)

Yasuhiro IBARAKI and Naoki ADACHI

ヒートアイランド現象の緩和に寄与するような高い赤外線反射率を有する外壁タイルの開発を行った。極めて高い反射率を示すアノーサイトを用いてタイルを作製した。タイルを屋外に水平に設置し、日中における表面の温度推移を測定したところ、白色タイルよりも4.8℃の温度上昇が抑制できることを確認した。

1. 緒言

近年、都市部におけるヒートアイランド現象が顕著になっている。これは、太陽光に含まれる赤外線を建築物や道路が吸収し、熱に変換されることが要因の一つである。したがって赤外線を反射するような建材はヒートアイランド現象の対策になることから、現在でも遮熱建材が市販されている。しかしながらその反射率は赤外線領域(800 nm 以上)で70%程度であり、これよりも反射する建材が開発できれば、より温度上昇の抑制が期待できる。

昨年度、様々な素材の赤外線反射特性を調査する中で、Caを含む酸化物が高い反射特性を示すことが確認できた¹⁾。本研究では、昨年度の予備試験で特に反射率が高かったカルシウムアルミネートCaAl₂O₄(CA)に着目し、赤外線反射タイルへの応用を検討した。

2. 実験方法

2-1 反射素地の検討

CA粉末はCaCO₃、Al₂O₃を混合し、1300℃で焼成し、粉砕して作製した。外壁タイルへの応用を想定し、タイル素地の配合組成は、反射素材としてCAを40~50 mass%、蛙目粘土を20 mass%、緻密化させるためのガラス成分を30~40 mass%とした。ガラス成分(長石もしくはフリット)は福島長石、ネフェリン、液晶廃ガラスを選択した。ネフェリン、液晶廃ガラスを用いた理由は、それぞれ福島長石よりもアルカリ成分、ホウ素成分が

多いため溶けやすく、緻密化を促進できると考えたからである。また、CAを予め合成せず、CaCO₃とAl₂O₃を配合組成とした場合も評価対象とした。これらを混合し、得られた粉末を乾燥させ、20 mmφの形状にプレスし、1200、1230、1250、1280℃で焼成した。焼成体の吸水率はアルキメデス法を用いて測定した。日本分光(株)製V-670を用いてL*a*b*、250~2000 nmの範囲における分光反射率を測定した。

2-2 太陽光に曝した時の物性評価

2-1で得られた反射素地を用いてタイルの形状(100 mm×50 mm×10 mm)にプレス成形し、焼成した。このタイルと各種タイル(一般磁器タイル、白色タイル)を2014/10/17の8時~13時に屋外に設置し、表面に熱電対を貼り付け、温度推移を測定した。

3. 結果及び考察

図1に種々の温度で焼成した試験片の分光反射率曲線を示す。ガラス成分を福島長石とした場合、赤外領域において95%以上の極めて高い反射率を示した。また、反射率は焼成温度にほとんど影響を受けなかった。ネフェリンを用いた場合は焼成温度が高くなるに伴い反射率が減少し、1280℃で焼成した試験片は灰色を呈していた。液晶廃ガラスにおいては、焼成温度の上昇に伴い若干反射率は減少したが、約90%の高い反射率を示した。

図2は1230℃で焼成した試験片のX線回折パターンを示す。すべてにおいてアノーサイト

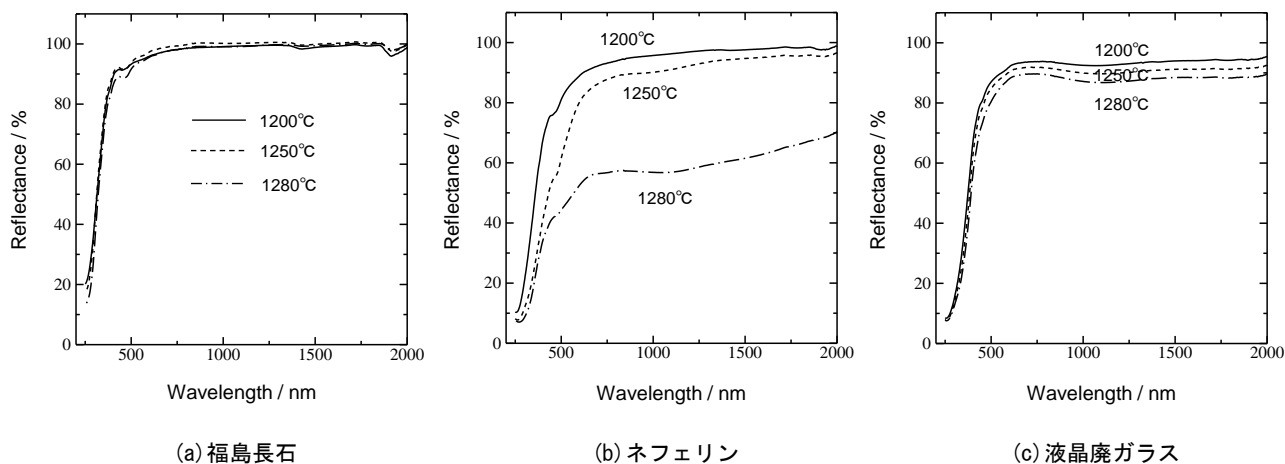


図1 ガラス成分を変化させた時の反射特性

($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) に起因するピークが支配的であり、CA のピークは観測されなかった。焼成中に CA が粘土やガラスに含まれる Si 成分と反応したと考えられる。当初は CA を反射成分として利用しようと検討したが、結果的に合成されたアノサイトによって高い反射率を示したと推察される。アノサイトが合成されることから、出発配合を CaCO_3 と Al_2O_3 で置き換えたところ、ほぼ同様の反射特性を示した。

図3に焼成体の吸水率と反射率の関係を示す。反射率の値は1300 nmの値をプロットした。これは太陽光に含まれる赤外線多くのエネルギーが1300 nm以下の範囲にあるからである。福島長石

においては、1280°Cまで温度を上昇させても5%以上の吸水率を示した。ネフェリンの場合は吸水率の低下によって反射率も同時に低下した。液晶廃ガラスを用いた場合は、高い反射率をほぼ保持したまま、吸水率が小さくなった。これは液晶廃ガラスがホウ素を含んでいることから、焼成温度域で好適な溶け具合になったと推察できる。また、CAの代わりに CaCO_3 と Al_2O_3 を用いた場合の方が高い反射率を示した。この原因については現在検討中であるが、 CaCO_3 と Al_2O_3 を用いた場合の方が焼成体の表面が滑らかであった。CAは粉砕品、 CaCO_3 と Al_2O_3 は原料であることによる粒の形状の違いによって反応性や溶けやすさ、プレス

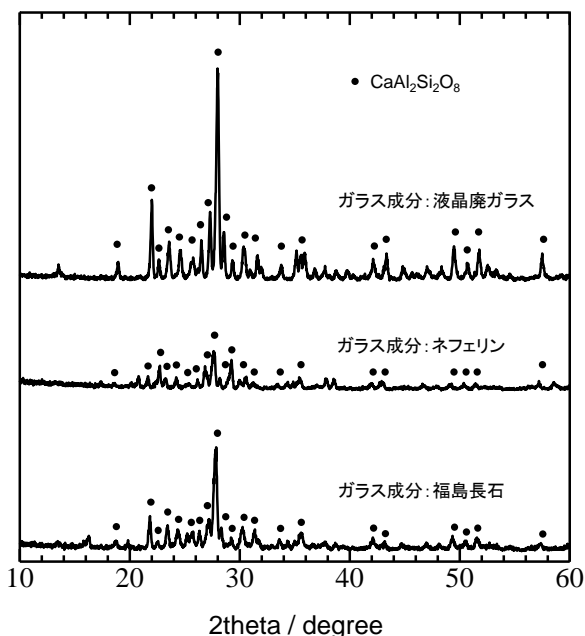


図2 各焼成体のX線回折パターン

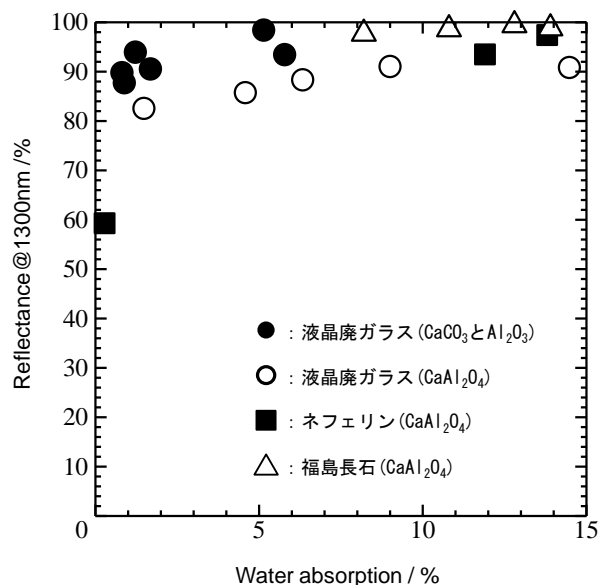


図3 焼成体の吸水率と反射率の関係

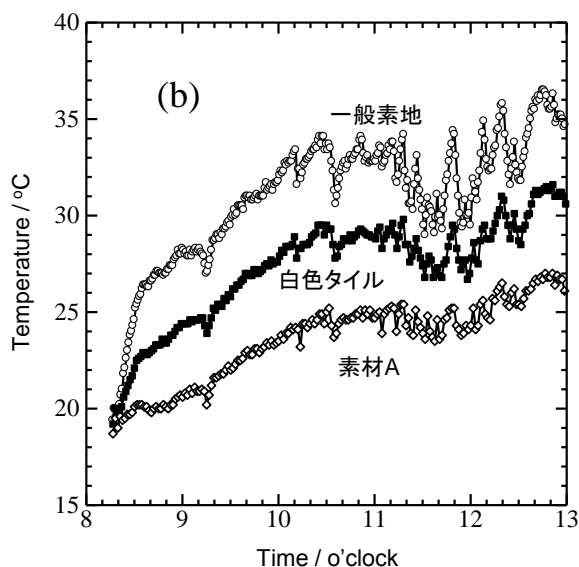
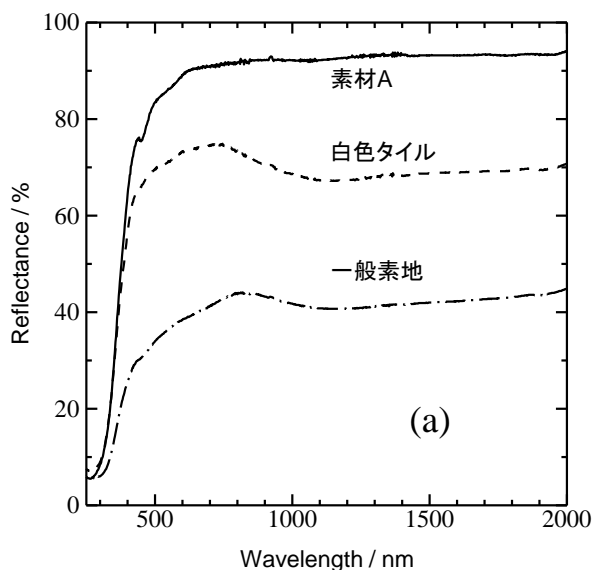


図 4 屋外試験に用いたタイルの(a) 反射特性と(b) タイル表面温度の推移

表 1 タイルの L*a*b*

	L*	a*	b*
素材 A	94.93	-2.16	13.06
白色タイル	87.41	0.47	3.51
一般素地タイル	66.97	0.54	6.93

時の充填具合に差が生まれ、表面の状態が異なり、反射率の値に影響を及ぼした可能性がある。外壁タイルには凍害による割れの影響を避けるために吸水率の小さい素材が求められる。そこで本研究では吸水率 3%、反射率 90%以上の特性が得られた配合 (CaCO₃ : Al₂O₃ : 蛙目粘土 : 液晶廃ガラス = 20 : 20 : 20 : 40) を素材 A とし、赤外線反射タイルへの応用を検討した。

素材 A をタイル形状に成形・焼成し、屋外に設置した時の表面温度の推移を評価した。また、比較のために一般素地タイルと白色磁器タイルも同時に試験を行った。図 4 はそれぞれのタイルの(a) 分光反射率と(b)2014/10/17 における温度の経時変化である。近赤外域での素材 A、一般素地タイル、白色タイルの反射率はそれぞれ約 90、70、40%である。また、L*a*b*を表 1 に示す。屋外に設置して計測を開始した直後から、発熱の挙動に違いが見られた。反射率の低い(吸収率の高い)一般素地タイルは急激に温度が上昇したが、素地の反射率が低い素地ほど緩やかな温度上昇となった。また、素材 A は白色タイルと比較すると最大で 4.8℃程度 (12 時 45 分) の温度上昇の抑制効果を得ることができた。このことから、ヒートアイランド現象を抑制する手段として、アノーサイトを用いたタイルを利用することが有効であることが示唆された。

4. まとめ

アノーサイトを主成分とした赤外線反射タイルを検討した。赤外線領域において、90%以上の極めて高い反射率を有していた。各種タイルを屋外に設置し、表面温度の推移を比較・評価したところ、本研究で作製したタイルは他のタイルに比べて温度上昇が緩やかであった。このことから、ヒートアイランド対策に有効な建材となる可能性が見出された。

【参考文献】

- 1) 茨木靖浩ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p 23 (2014)

AR 技術を使用した陶磁器製品のプロモーション手法の提案

岩田靖三・岩田芳幸・尾畑成造

Proposal of Promotion for Ceramic Ware Product by AR Technology

Seizo IWATA, Yoshiyuki IWATA and Seizo OBATA

陶磁器製品の販売を促進する場面において具体的な使用例・イメージをサポートすることを目標として、AR 技術を使用した陶磁器製品のプロモーション手法の開発を行った。その第一段階として、ターゲットとなる画像をタブレットのカメラを用いて画面上に取り込み、画像上にあらかじめ作製した 3D モデルを表示することができるアプリを作成した。

1. 緒言

陶磁器の使用環境において、陶磁器製品は何らかの付帯物と共に使用されることが多い。例えば、皿・碗・カップなどの食器であれば、その上に盛り付けされた料理の食材が、花瓶・植木鉢であれば、装飾や栽培をする植物が想定できる。いわば陶磁器製品の使用環境は、製品を購入するための重要な選択要素であり、想定する使用環境＝商品コンセプトを視覚化できれば、陶磁器製品の販売促進に寄与すると考えられる。

また、美濃焼をはじめ、多くの陶磁器業界では、分業化体制が進んでおり、それぞれの製品コンセプトが共有されにくい。例えば、製造者・卸商・販売者の各業種間で意思疎通が十分でなく、コンセプトの共有が曖昧となってしまっている。このため、試作品や商品の使用例などのイメージを共有化し、商品の使用環境を提案・協議することは、市場にむけた重要な販売戦略の一つとなる。

近年、タブレットやスマートフォンなどのカメラ付モバイル端末の普及で、画像をはじめとする様々な情報を取り扱う手段が一般ユーザーに広まってきている。これらを活用する手段の一つとして AR (拡張現実) 技術が研究領域から産業・商業領域へ利用拡大されつつあり、容易に体験できる環境が整いつつある。

そこで本研究は、陶磁器製品と付帯物で構成される外観を、カメラ付モバイル端末で取り込んだ映像と重畳表示することにより、端末上のディスプレイに想定した使用例を提示する。これにより、使用環境のイメージ化の促進や、提案内容のサポートコンセプトを説明する方法についての検討が



図1 提案内容のイメージ図

可能となる (図1)。

2. 開発内容

2-1 概要

今年度の開発内容として、ターゲット画像を皿に、付帯物を食材に見立てた時に、カメラ付モバイル端末 (タブレット) をターゲット画像にかざすと画像上に付帯物である 3D モデルが表示されるアプリを作成した。

2-2 3D モデルの作成

付帯物となる 3D モデルは Autodesk 社製「123D Catch」¹⁾ により作成した。このソフトウェアは、実際の物体を全方向からデジタルカメラで撮影した画像ファイルから 3D モデルである obj ファイルを作成するものである。一般的に撮影画像から 3D モデルを作成する場合、撮影対象の物体が平坦な模様の場合より、不均質で細かい模様の方が各撮



図2 3Dモデルの作成画面

影画像の角度のずれ具合を精度良く認識することが出来る。そこで今回は、物体の底面に広報紙を敷いて撮影を実行した(図2)。その後、作成したobjファイルから、映りこんだ底面を削除するためにVisual Computing Lab社製「Meshlab」を用いてトリミングを行った(図3)。

2-3 設計開発環境とARの実装

ARを実装するタブレットは、Google社製「Nexus7 (2013)」を用いた。Androidアプリの設計開発環境を構築するため、Windows7のPCに

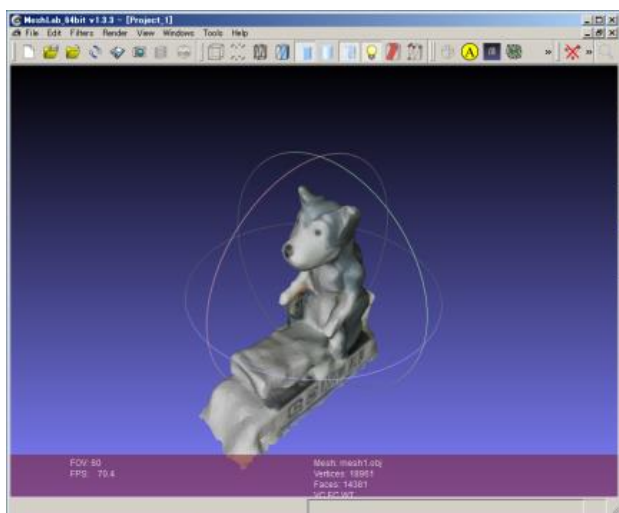


図3 底面のトリミング画面

Javaプログラムの開発環境であるJDK、Androidアプリの開発環境であるAndroid SDKをそれぞれインストールし、統合開発環境にはEclipseを使用した。

ARの実装には、複雑な演算処理が必要となるため、既存ライブラリを用いた。現在、2次元マーカーだけでなく、2次元画像や3次元物体の追跡も可能である点から、画像認識・分析のベースとなるライブラリにmetaio社製「metaio SDK」²⁾を使用した。

2-4 3Dモデルとターゲット画像の組み込み

metaio SDKに対応するモデル形式はmd2ファイルとobjファイルがあり、objファイルであればAutodesk 123D Catchで作成した3Dモデルをそのまま利用することが出来る。

Autodesk 123D Catchで作成した、3Dモデルデータであるobjファイルとテクスチャ画像であるjpgファイルを、metaio SDKを用いたソースコードであるjavaファイルへ組み込んで3Dモデルを表示するようにした。

また、ターゲットとなる皿の画像もmetaio SDKによるコード中のxmlファイルへ登録した。

2-5 ボタンの追加

複数の3Dモデルを任意に表示できるようにするため、画面上にボタンを設けて希望するモデルを表示できるようにした(図4、図5)。

3. 結果

以上を検討した結果、AR技術を使用した陶磁器製品のプロモーション手法の提案として、タブレット上に映し出したターゲット画像上に仮想物体を表示できることを確認した(図6)。

4. まとめ

以上から、付帯物の取り込みから3Dモデル化までの工程を確認するとともに、具体例の作成を行った。また、ARライブラリを活用して、3Dモデルとターゲット画像をソースコードに組み込むことで、ターゲット画像上に3Dモデルを表示させることに成功した。



図4 モデルの切替1



図6 ARの実装風景



図5 モデルの切替2

【参考文献】

- 1) <http://www.123dapp.com/catch>
- 2) <http://www.cybernet.co.jp/ar-vr/products/metaio/mobilesdk/>
- 3) Joseph O'Neil著, "独習Java第3版", 翔泳社
- 4) 堀切堤著, "スマートにプログラミングAndroid 入門編第3版", リックテレコム

停電時に有効な非常誘導用建材の開発(第3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 (III)

Naoki ADACHI, Koji KATO, Tomohiro OISHI, and Masatoshi MIZUNO

これまでに開発したフリット（線熱膨張係数 $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）を使用して蓄光製品の試作を行った。フリットに青緑色の蓄光顔料を混合し、蓄光式非常誘導標識およびデザインタイルを作製した。転写技術によつての蓄光製品の試作では、焼成時に表面が黒色に変色する現象が生じたが、転写紙作製時のスキージオイルを変更することで改善することができた。このように試作した非常誘導標識は JIS に準拠した方法により残光輝度を測定した結果、転写技術では 20 分後が $61 \text{ mcd} / \text{m}^2$ 、60 分後が $17 \text{ mcd} / \text{m}^2$ であり、プレス技術では 20 分後が $212 \text{ mcd} / \text{m}^2$ 、60 分後が $60 \text{ mcd} / \text{m}^2$ と高い残光輝度を示した。

1. 緒言

平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災では、津波の甚大な被害が大きく報道されていたが、それ以外に公共施設や商業施設などでも、天井の崩落や火災等によって多大なる被害がもたらされた。東海地区においても、東海・東南海・南海の 3 連動地震が想定されており、事前の防災・減災への対応が求められている。建物内での夜間もしくは暗所で災害発生が生じた場合は、迅速に屋外へ避難する経路を確保することが重要となる。特に停電時は電気を使わない案内標識として、蓄光顔料を使った誘導標識等は非常に有効な経路確保の手段の 1 つとなる。

蓄光式高輝度避難誘導標識は、樹脂（プラスチック）製、セラミックス製、ホーロー製などが市販されているが、価格面で樹脂製が広く活用されてきた。しかしながら、耐候性、耐久性、耐火性などを考慮するとセラミックス製が優れており、安価に同等程度の発光輝度の性能を有する製品が開発されれば、セラミックス製でも広く普及されることが見込まれる。

本研究では、これまで当所が保有していた技術¹⁾をもとに、セラミックス製の蓄光式避難誘導標識の作製を目的として、蓄光顔料と混合するフリット（ガラス粉末）の開発を行ってきた。タイルに蓄光層を焼き付けて定着させる場合、蓄光顔料にフリットを混合する。このフリットを安定して

定着させるためには、フリットの線熱膨張係数がタイルの線熱膨張係数よりも小さいことが要求される。東濃地方で生産されているタイルを使用するには、 $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の線熱膨張係数が要求される。

これまでに開発した最適なフリットの組成は $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{SrO} \cdot 0.3\text{ZnO} \cdot 2.7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.7\text{SiO}_2$ であった²⁾。このフリットと本研究の試作で使用した無釉で白色の美濃焼タイルの線熱膨張曲線を図 1 に示す。500 °C における線熱膨張係数は白色タイルが $6.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に対して開発したフリットは $4.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と小さいことがわかった。また、このフリットのガラス軟化点は 606 °C であった。

本年度は、これまでに開発したフリットを使用して、転写技術およびプレス技術によつて蓄光製品の試作を行うとともに、その製品の性能について検討を行った。

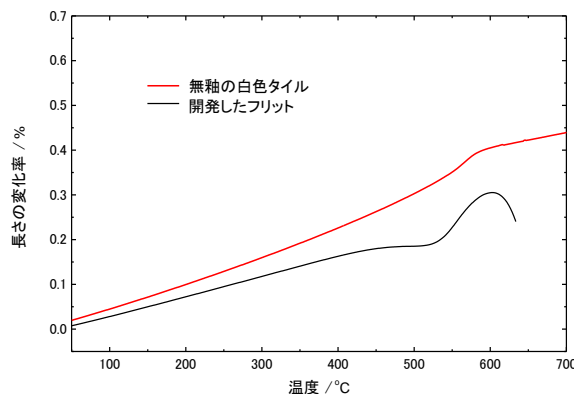


図 1 開発したフリットとタイルの線熱膨張係数

2. 実験方法

これまでに開発したフリットと青緑色の蓄光顔料(株式会社 菱晃製、クライトブライト BP-100)を混合した蓄光フリットを作製して、蓄光製品の試作を行った。蓄光製品は美濃焼タイルを基板として行い、転写技術とプレス技術をそれぞれ使用した。転写紙は表面に避難誘導のマークが表示されるように工夫し、さらに蓄光層の厚みを増すために蓄光フリットを5回刷りして作製した。使用する蓄光フリットは蓄光顔料が60wt%となるように調製し、分散剤としてスキージオイルを使用した。スキージオイルは三菱化学株式会社製と株式会社フェロ・ジャパン製の2種類を使用した。また、蓄光顔料の濃度が60wt%の理由として、この濃度が転写紙の作製が可能な最大の濃度のためである。これ以上に蓄光顔料を添加すると、フリットの効果を得ることができず、また蓄光層をタイル表面に定着させることができなかった。この転写紙を無釉の白色タイル表面に転写し、800℃にて焼成して蓄光式避難誘導標識を作製した。また、この転写紙の文字を「岐阜県」、図柄として「ミナモ」を模って切り取り、施釉した白色タイルの表面に転写し、その後800℃で焼成して蓄光層を形成し、蓄光デザインタイルの作製を試みた。

さらに、より高輝度で長残光の蓄光式誘導標識を作製するために、プレス技術を使用した。また、蓄光顔料35wt%で蓄光フリットを作製し、これに無釉の白色タイルの表面に800℃で焼成して、避難誘導標識を作製した。この避難誘導標識の蓄光層は厚さ4000μmとなるように試作を行った。

試作した各避難誘導標識は蓄光性能を確認すべく、光特性評価システム(テクノス株式会社製、TL-1)を用いてりん光試験(残光試験)を行った。試験方法はJIS Z 9107:2008(安全標識—性能の分類、性能基準及び試験方法「りん光材料のりん光輝度試験」)に準じた方法で行い、あらかじめ48時間以上暗所にて静置した後、常用光源蛍光ランプD65を200lxで20分間照射して蓄光層を励起した。この励起後、直ちに暗室にて30秒間から60分後までの輝度を測定し評価をした。

3. 結果及び考察

転写技術を用いて、蓄光製品の試作を行った。転写紙は蓄光顔料60wt%と開発したフリット40wt%で作製した蓄光フリットをベースとして、三

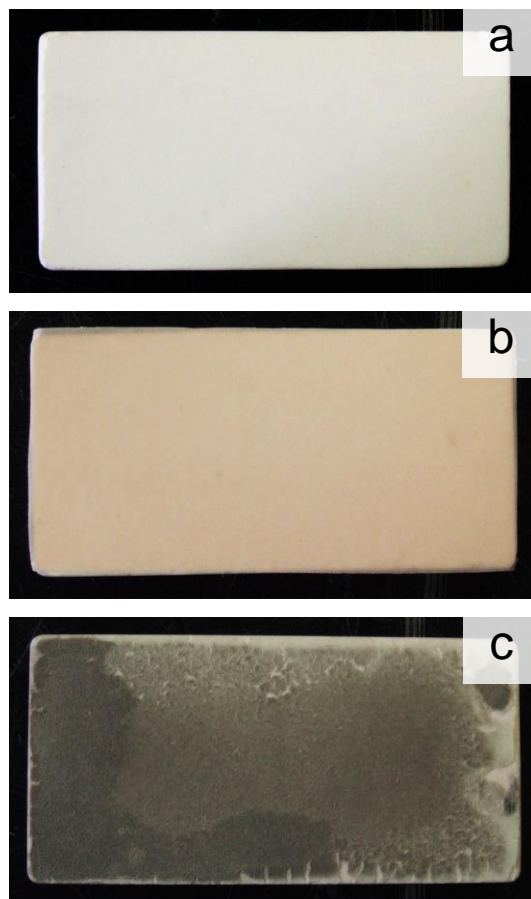


図2 転写技術により作製した試作品
(a:使用したタイル、b: 転写したタイル、c: 800℃で焼成した試作品)

菱化学株式会社製のスキージオイルを用いて転写紙を作製した。図2には使用した無釉の白色タイル(図2-a)および転写紙をタイルに貼り付けた状態(図2-b)、焼成し転写した試作品(図2-c)を示す。図2-cより、試作した蓄光製品の表面は黒色状態で定着した。一方でスキージオイルを株式会社フェロ・ジャパン製で作製した転写紙は、表面が黒色に変色することなく、蓄光層は薄い黄緑色の状態で定着することができた。この原因を考察すると、いずれのスキージオイルもポリアクリル系であり、加熱による分解は300℃付近で始まる。通常の上絵転写で使用する場合、三菱化学株式会社製でも株式会社フェロ・ジャパン製でも問題はないが、今回開発したフリットは軟化点が606℃と低いために三菱化学株式会社製は606℃以下で完全に分解・消失せず、残留した成分が炭化した状態で蓄光層のガラス内に入り込んで黒色化が起ったと思われる。逆に、株式会社フェロ・



a 明所



b 暗所（発光状態）

図3 転写技術により作製した蓄光式避難誘導標識

ジャパン製は600°C以下で完全にその成分が焼失したため黒色現象が起こらなかったと思われる。この改善した転写紙を用いて避難誘導標識の試作を試みた。図3には転写技術によって作製した蓄光式避難誘導標識を示す。作製した蓄光式避難誘導標識は図3-aに示すように蓄光層に貫入(ひび)が入ることなく作製することが可能であった。さらに明所で蓄光させて暗所に移すと図3-bのように青緑色の発光が得られた。この際の蓄光製品の性能を評価すべく、光特性評価システムを用いてりん光試験(残光試験)を行った。この際の試験方法はJIS Z 9107:2008に準じた方法で行ない、その際の結果を図4に示す。測定の結果、光を遮断して20分後の輝度が61 mcd/m²、60分後の輝度が17 mcd/m²であった。

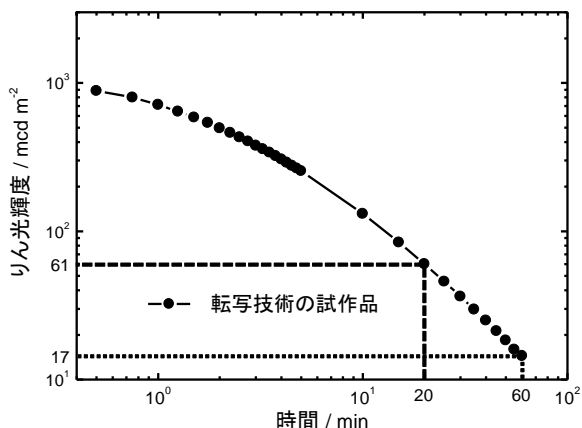


図4 試作品のりん光輝度(転写技術の試作品)



a 明所



b 暗所（発光状態）

図5 試作した蓄光デザインタイル

この転写技術を用いて蓄光式のデザインタイルの作製を試みた。作製した蓄光式デザインタイルを図5に示す。図5-aで示すように、切り取ったままの形でタイル表面に定着させることが可能であり、蓄光層を励起して暗所に移動させると、図5-bで示すように「岐阜県」と「ミナモ」が青緑色に発光することがわかった。このように、蓄光製の転写紙を用いることで、従来から製造されている美濃焼タイルの表面に、後からワンポイントにかつオンデマンドで蓄光デザインを付け加えることができる技術であることが示された。この結果、従来のタイルに付加価値をつけ、蓄光式のデザインタイルとして新しく商品を提案することが可能となった。

さらに蓄光性能を向上させるべく、プレス技術を用いて蓄光式避難誘導標識を作製した。この試作品を図6に示す。図6-aで示すように、蓄光層の表面に貫入が入ることなく層厚な蓄光層を形成することが可能となった。また、図6-bで示す発光状態は転写技術で作製した蓄光製品よりも明らかに輝度が高く感じられた。そこで、このプレス技術で作製した蓄光製品の蓄光性能を把握すべく、転写技術と同様の方法でりん光試験(残光試験)を行った。この結果を図7に示す。プレス技術で作製した蓄光製品は測定の結果、光を遮断して20分後の輝度が212 mcd/m²、60分後の輝度が60 mcd/m²であった。プレス技術で作製した方が、転写技術より3倍以上輝度が高いことがわかった。



a 明所



b 暗所 (発光状態)

図6 プレス技術で作製した試作品

これら蓄光製品の性能が JIS および消防庁登録機関・財団法人日本消防設備安全センターが定める認定基準値でどの程度の性能なのかを把握すべくそれぞれの基準について比較を行った。表1には JIS Z 9107 : 2008 (安全標識-性能の分類、性能基準及び試験方法) に示されている性能区分を示し、表2には消防庁登録機関・財団法人日本消防設備安全センターが定める認定基準値の区分を示す。表1から JIS で蓄光性能は JA から JD までの4段階で区分されている。この性能区分で振り分けると、転写技術で作製した蓄光製品は JB ク

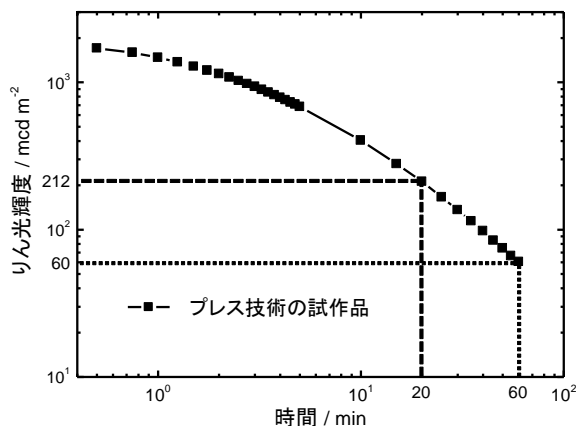


図7 試作品のりん光輝度 (プレス技術の試作品)

表1 JIS Z 9107 : 2008 による蓄光性能区分

副分類	最低りん光輝度 (mcd / m ²)				
	2分後	10分後	20分後	30分後	60分後
JA	210	50	24	15	7
JB	440	105	50	31	15
JC	880	210	100	62	30
JD	1760	420	200	124	60

表2 消防法にて提起された蓄光式誘導標識の性能区分

標識区分	励起光源	20分後の輝度 (mcd/m ²)	60分後の輝度 (mcd/m ²)
S200	200Lx	250	75
A200		200	60
B200		150	45
C200		100	30

ラスとなり、プレス技術で作製した蓄光製品は最高クラスである JD クラスとなる。したがって、プレス技術で作製した蓄光製品は十分に高い性能を有している。さらに JIS で JC 相当の高輝度な蓄光製品を対象に、消防庁登録機関・財団法人日本消防設備安全センターが定める認定基準値による区分がある。これは従来から義務付けられている電気式の誘導灯の代替として、高輝度蓄光式誘導標識に置き換えることが認められるための性能比較値であり、照射される照度により 50 級 (D65 光源で 50lx の照度で励起)、100 級 (同 100lx)、200 級 (同 200lx) に分類されている (表2は 200 級のデータ)。本研究では 200 lx の照度でりん光輝度試験を行ったため、消防法で定められている JA200 クラスの輝度を有している。また、現在認定されている製品の中でセラミックス製高輝度蓄光式誘導標識の最高クラスが JA200 級であり、それに匹敵する製品の作製が可能であることがわかった。

これらの製品の製造コストを 100×300 mm のサイズを想定して原材料費および諸費用 (燃料費、労務費等) から計算したところ、プレス技術で作製した蓄光式避難誘導標識が 4,120 円、転写技術により作製した蓄光式避難誘導標識が 1,540 円である。市販のセラミックス製 JA200 級の高輝度蓄光式避難誘導標識が市場価格として約 28,000 円程度で販売されていることから、利益を考慮しても本研究で試作した蓄光式避難誘導標識は安価に作製できることがわかった。

4. まとめ

これまでに開発したフリットを使用して高輝度な蓄光式避難誘導標識やデザインタイルの試作を行った。転写技術を用いた蓄光製品の作製では蓄光層が黒色に変色してしまう現象が発生したが、スキージオイルを変えることでこの現象を解決することができた。転写技術で作製した蓄光製品の輝度性能は JIS で JB クラスであり、従来の美濃焼タイルにそのまま貼り付けて焼成することで蓄光式のデザインタイルを作製できることからオンデマンドに対応できる技術であると思われる。また、プレス技術で作製した蓄光製品の輝度性能は JIS 規格で JD (最高) クラスであり、消防庁登録機関・財団法人日本消防設備安全センターが定める認定基準値では JA200 クラスの性能であることがわかった。いずれの蓄光製品も従来の製品と比較して

低コストに作製することが可能であることがわかった。

5. 参考文献

- 1) 特許第 2951902 号
- 2) 安達直己他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告書, p14-17 (2014)

謝 辞

本研究の遂行にあたり、転写技術に関して株式会社高根シルク代表取締役社長 大澤大二 氏に多大なるご助言を頂きましたことを感謝いたします。また、輝度測定に関しては福井県工業技術センター 真木教雄 研究員に多大なる協力を頂きましたことを感謝いたします。

セルフグレーズ化磁器の実用化研究と その特長を活かした製品展開 (開発) (第1報)

伊藤正剛・小稲彩人・水野正敏

Product Development of Self-glazed Porcelain (I)

Sadataka ITO, Ayato KOINE and Masatoshi MIZUNO

セルフグレーズ化磁器の製品化を目指して、ローラーマシンによる成形性評価を行った。その結果、良好に成形するための諸条件を把握することができた。

1. 緒言

日常使用している陶磁器製食器の表面には、通常釉が施されている。釉は、素地の表面をガラス質で美しく装飾するだけでなく、滑らかにして汚れを防ぐ、強度を上げる、水の浸透を防ぐといった機能的な役割を持っている。通常、釉は成形、素焼きをし、施釉した後に本焼成を行うことで形成される。

一方、セルフグレーズとは、施釉をしなくても成形体を本焼成するだけで、素地表面を光沢化かつ、平滑化する技術である。セルフグレーズ化技術を使った製品として、過去に欧州で生産されたパーリアン磁器がある。しかしながら、素地中に多量の長石等を含むため、焼成中に生成される相当量の熔融物によって、軟化変形を起こしやすく、製造が困難であった¹⁾。

今年度は、軟化変形をある程度抑制できるセルフグレーズ化磁器坯土を作製し、ローラーマシンによる成形性について検討を行った。

2. 実験方法

成形は、試作用ローラーマシンを使用した。坯土は、当所で作製したセルフグレーズ化磁器坯土を使用した。

3. 結果

試作用ローラーマシンで成形を行った結果を図1に示す。成形実験1回目の坯土は、市販坯土をローラーマシンで成形する場合の硬度に合わせて調整したが、土の伸びが悪く、脱型時には底面中



1 回目の成形品



2 回目の成形品

図1 成形体の状況

央部に切れが発生した。そこで、水分量を0.5%増やして成形実験2回目を行った結果、写真に示すように土の伸びも改善され、切れは発生しなかった。作製したセルフグレーズ化磁器坯土については、水分量を通常より若干増やすことによって、成形性が向上することが確認できた。

4. まとめ

試作用ローラーマシンで、セルフグレーズ化磁器坯土の成形性評価を行った。その結果、水分量を若干増やすことによって、成形性が向上することが確認できた。今後、セルフグレーズ化磁器の商品化を目指して、多様な商品の試作を行っていく予定である。

【参考文献】

- 1) 社団法人日本セラミックス協会編, セラミック工学ハンドブック第2版, 技報堂出版, p574(2002)