

液晶ガラスの長石代替に関する研究

立石賢司、茨木靖浩、水野正敏

Study of Substitution of Liquid Crystal Display Glass for Feldspar

Kenji TATEISHI, Yasuhiro IBARAKI, Masatoshi MIZUNO

液晶ガラスが長石を代替する原料となる可能性を検討するため、長石の 0~30mass% を液晶ガラスで代替した陶磁器素地を作製し、各物性の評価を行った。X線回折図形からは素地中の残留石英量は液晶ガラス代替量の増加に伴い減少し、石英は焼結過程においてガラス融液中に溶解しやすくなることが分かった。素地の熱膨張係数も残留石英量の減少と相関して低下した。見掛け気孔率から求めた緻密化温度は液晶ガラス代替量の増加に伴い低下し、かさ密度から求めた焼成幅は液晶ガラス代替量の増加に伴い広がる傾向が見られた。

1. 緒言

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（以下、液晶ガラスと呼ぶ）の排出量も増えている¹⁾。液晶ガラスは材料としての性状が明確で品質も高いが、その再利用は進んでいない。当研究所ではこれまで液晶ガラスの再利用のひとつとして、液晶ガラスの低熱膨張性を活かしたリサイクル食器用釉薬への展開を検討してきた^{2,3)}。本研究では更なる用途の拡大を図るため、陶磁器素地への展開を検討した。

ガラスのリサイクルは主にビンガラスで行われている。白色と茶色ビンはビンの原料として、その他の色ビンは路盤材や陶磁器タイル・透水性ブロックなどに再利用されている。ビンガラスはソーダ石灰ガラスであり、軟化温度が約 700℃ と低いいため低温焼成用の原料として利用されている。一方、液晶ガラス(アルミノホウケイ酸ガラス)は軟化温度が約 800℃ と高い。陶磁器の粘土-長石-石英系素地では、900~1000℃ で長石が溶解してガラス融液となりはじめ焼結を進行させるが、この温度は液晶ガラスの軟化温度に比較的近い。その

ため、通常の陶磁器素地と同じ 1250℃ の焼成温度において、液晶ガラスを長石の代替原料として活用できないかと考えた。

そこで、本研究では液晶ガラスが長石を代替する原料となる可能性を検証するため、粘土-長石-液晶ガラス-石英系素地の調合試験を行い、各物性の評価を行った。

2. 実験方法

原料として本山木節粘土、インド長石、珪石、液晶ガラス¹⁾を用いた。作製した素地の調合を表 1 に示す。調合①については、市販タイルの組成分析値からノルム計算により鉍物組成を見積もり、比較のための基準素地とした。調合②から④については、それぞれ調合①の長石分の 10、20、30mass% を液晶ガラスで代替した。各調合について、水分 27mass%、分散剤 0.3mass% (サンノプロ製#5040) でボールミリングによりスラリー調整し、石膏型を用いた鋳込みにより成形した。

焼成は電気炉を用いて大気中で 100℃/h で昇温し、所定の温度 (1150℃、1200℃、1225℃、1250℃、

表 1. 素地の調合表 (単位: mass%)

	本山木節粘土	珪石	インド長石	液晶ガラス 1
調合① (液晶ガラス代替量 0%)	24.3	39.1	36.60	-
調合② (液晶ガラス代替量 10%)	24.3	39.1	32.94	3.66
調合③ (液晶ガラス代替量 20%)	24.3	39.1	29.28	7.32
調合④ (液晶ガラス代替量 30%)	24.3	39.1	25.62	10.98

1275°C、1300°C) で1時間保持した。温度測定は共通熱履歴センサー(リファサーモ)を用いた。

素地の評価は、X線回折、熱膨張係数、見掛け気孔率、かさ密度により行った。

3. 結果及び考察

各焼成温度におけるリファサーモの指示温度は、それぞれ1113°C、1162°C、1198°C、1218°C、1251°C、1276°Cであった(以降、この温度を焼成温度とする)。

図1に素地のX線回折図形を示す。液晶ガラス代替量0~20mass%の素地は1113°Cにおいて、ムライト、石英、長石、ガラスのピークが観測され、長石の熔融が十分に進んでいないことがわかつ

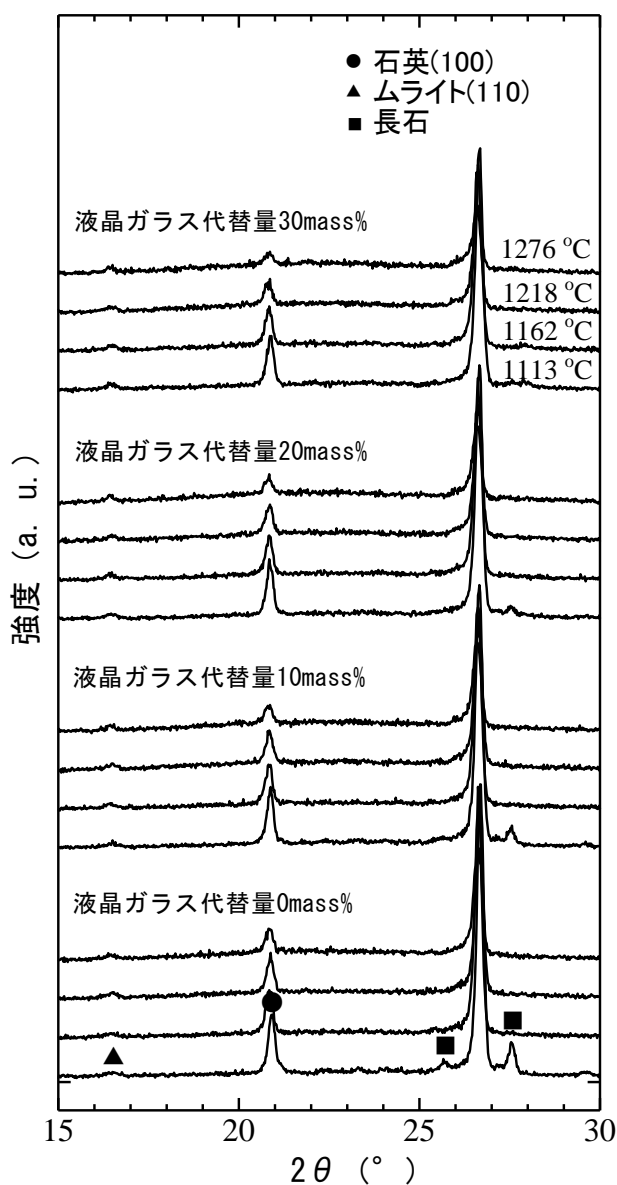


図1. X線回折図形の焼成温度依存性

た。液晶ガラス代替量30mass%の素地では1113°Cにおいて、ムライト、石英、ガラスのピークが観測され、長石のピークは観測されておらず、一般的な美濃焼素地中の鉱物組成と同様であった。焼成温度が1162°C以上では、全ての素地でムライト、石英、ガラスのピークが観測され、長石のピークは観測されなかった。

図2に石英の(100)反射のピーク強度を示す。全ての素地について焼成温度の上昇に伴い、ピーク強度の減少がみられ、焼成温度の上昇に伴い、ガラス融液中への石英の溶解が進行することが分かった。また、焼成温度が同じ場合でも、液晶ガラス代替量の増加に伴い、素地中に残留する石英量は減少しており、長石を液晶ガラスで代替することによってガラス融液中への石英の溶解がより低温から進行しやすいことが分かった(焼成前の石英量は同程度)。

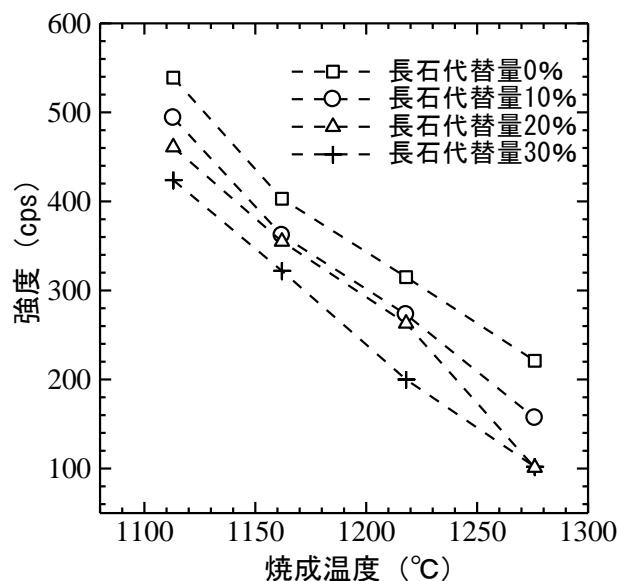


図2. 残留石英量の焼成温度依存性

図3に熱膨張係数の焼成温度依存性を示す。素地の鉱物組成がムライト-石英-ガラスとなる1162°C以上において、熱膨張係数は液晶ガラス代替量の増加および焼成温度の上昇に伴って低下しており、この傾向は残留石英量と関連していた。

図4に見掛け気孔率の焼成温度依存性を示す。見掛け気孔率が0.2%以下になる温度を緻密化温度と定義すると、液晶ガラス代替量が0、10、20mass%で1218°C、30mass%で1198°Cであり、液晶ガラス代替量の増加にともない、緻密化温度は

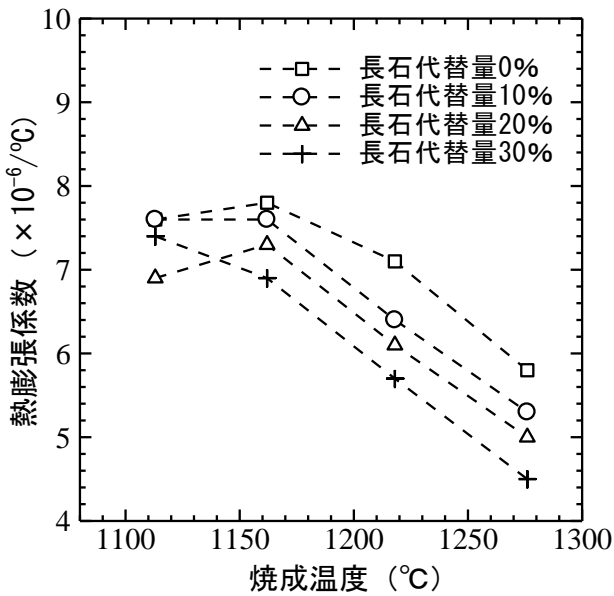


図3. 熱膨張係数の焼成温度依存性

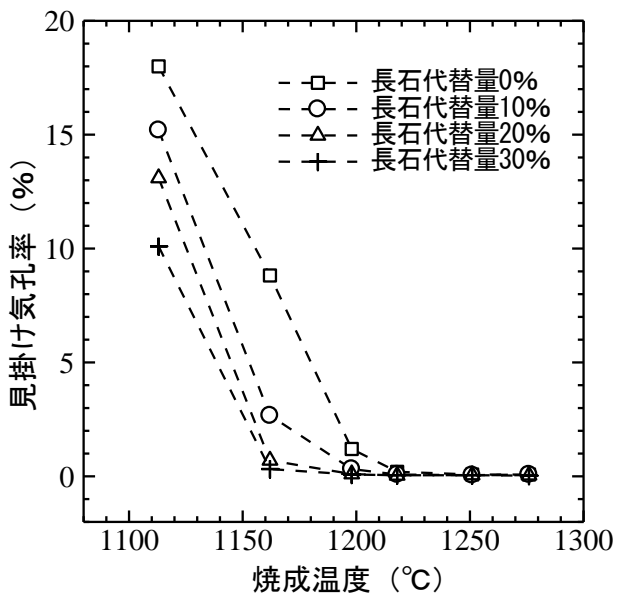


図4. 見掛け気孔率の焼成温度依存性

低下する傾向にあることがわかった。陶磁器素地の焼結は、長石が共融反応（カリ長石とシリカの共融温度は 985°C ⁴⁾）により溶けて液相になり焼結が進行する液相焼結であるため、液相量が多い場合にはより焼結が進行しやすい。液晶ガラスの軟化温度は約 800°C と低温でガラス融液となるため、長石に比べて低温における液相量が相対的に多い。更に図1のX線回折図形から分かるように、石英のガラス融液への溶解も液晶ガラス代替量の増加に伴い低温から進行するため、焼結に寄与する液相量は更に多くなる。従って、液晶ガラス代

替量の増加に伴う緻密化温度の低下の一因は、液相量の増加であると考えられる。

図5にかさ密度の焼成温度依存性を示す。一般に、素地のかさ密度は焼成温度の上昇とともに増加し、最大値をとった後、ブローティングにより再び減少する。かさ密度が最大になる温度は、液晶ガラス代替量が 0 および 10mass%で 1218°C 、20 および 30mass%で 1198°C と、液晶ガラス代替量の増加に伴い低下する傾向にあり、見掛け気孔率と同様に液相量の増加により低温化したものと考えられる。ブローティングによりかさ密度が低下する温度は、液晶ガラス代替量の増加に伴い低下する傾向であった。小林らの報告によると、ムライト/ガラス比が高い場合にはブローティングが抑制される⁵⁾。X線回折図形から想定されるムライト/ガラス比は $0\text{mass}\% > 10\text{mass}\% > 20\text{mass}\% > 30\text{mass}\%$ の順であり、小林らの報告と同様にムライト/ガラス比が高くなるにつれてブローティングが抑制される傾向が見られた。

かさ密度が最高値から 3%低下する点（かさ密度 $2.31\text{g}/\text{cm}^3$ 、寸法精度で約 $\pm 1\%$ の差）を焼成幅と定義すると、図5から液晶ガラス代替量が 0mass%で 45°C ($1207\sim 1252^{\circ}\text{C}$)、10mass%で 53°C ($1182\sim 1235^{\circ}\text{C}$)、20mass%で 65°C ($1160\sim 1225^{\circ}\text{C}$)、30mass%で 64°C ($1153\sim 1217^{\circ}\text{C}$) と見積もることができる。液晶代替量の増加に伴い、焼成幅は広がっており、この理由は、上述した液晶ガラスで代替することに起因した液相量の増

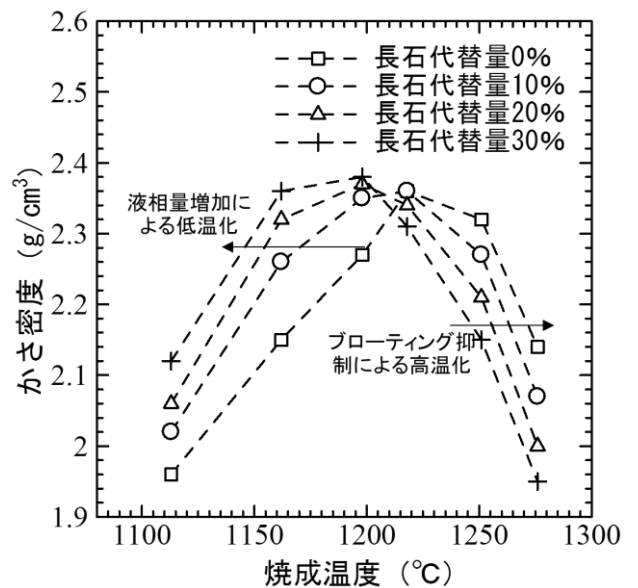


図5. かさ密度の焼成温度依存性

加による緻密化温度の低温化の効果の方が、ムライト/ガラス比によるブローティング抑制効果よりも大きいためと考えられた。

4. まとめ

液晶ガラスが長石を代替する原料となる可能性を検討するため、長石の 0~30mass%を液晶ガラスで代替した素地を作製し、各物性を評価した。素地中の残留石英量は液晶ガラス代替量の増加に伴い減少し、焼結過程においてガラス融液中に溶解しやすくなることが分かった。それに伴い、素地の熱膨張係数も液晶ガラス代替量の増加に伴い低下した。緻密化温度は液晶ガラス代替量の増加に伴い低下し、焼成幅は液晶ガラス代替量の増加に伴い広がる傾向が見られた。

【参考文献】

- 1) 小山秀美ら, セラミックス 47 No.2, p.81 (2012)
- 2) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p. 3(2014)
- 3) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p. 1(2015)
- 4) 日本セラミックス協会編集、セラミック工学ハンドブック (第 2 版) [基礎・資料], 技報堂出版, p. 768(2002)
- 5) 小林雄一ら、Journal of Ceramic Society of Japan 100 [5], p.743 (1992)

紫外線硬化樹脂を用いたセラミックス固化技術の開発

立石賢司・尾畑成造

Development of Ceramic Forming Technique using Ultraviolet Curable Resin

Kenji TATEISHI and Seizo OBATA

セラミックスの成形方法として紫外線硬化樹脂を用いた固化技術について検討した。紫外線硬化樹脂中へアルミナ粒子を単分散させたスラリーを紫外線照射により固化し、歪みや反り等の変形が少ない成形体を得た。また焼成後の相対密度は 95.6% と比較的緻密な焼成体を得られた。

1. 緒言

陶磁器、タイル、衛生陶器のみならず、電子部品、非鉄金属などの幅広い分野で使用される耐火物製品（窯道具）において、焼成時に必要なエネルギーを低減することを目的として窯道具の緻密化・薄肉化が検討されている。また、窯道具は焼成物を均一に加熱させるために、焼成物の形状やサイズに合わせた複雑な窯道具の作製が望まれている。これまで、これに対応すべく複雑形状を成形しやすいゲルキャストリング、鋳込み成形などの方法が採用されている。しかし、これらの方法は金型や石膏型などが必要であり、製品化までの時間として型の設計を考慮しなければならない上、型からの離型を考慮する必要があるため形状の自由度が制限されている。

一方、近年注目を浴びている 3D プリント技術は型を必要としないため、型の製作工程が不要で成形の自由度が高くなる上、鋳込み成形など通常の成形方法では実現できないような成形体、特異な機能を有する複雑構造体の作製が得られるとして、セラミックスの成形プロセスへの応用が検討されている^{1) 2)}。

我々は、これら成形プロセスの内、造形精度が比較的高い紫外線硬化樹脂中にセラミックス粒子を分散させたスラリーを紫外線照射により固化・積層して立体成形する方法に着目した。この成形技術には、粒子の分散技術、スラリー粘度の調整技術、固化技術等の開発が必要であり、本年度については、紫外線硬化樹脂や分散剤の選定、粘度特性の把握、重合開始剤の選定等、基礎的評価を行った。

2. 実験方法

紫外線硬化樹脂にはアクリルモノマー、アルミナ粉末には平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の α -アルミナ、分散剤には非イオン性界面活性剤を用いた。

アルミナスラリーの調整は、ポリプロピレン製ポットにジルコニアボール、アクリルモノマー、アルミナ、分散剤を所定量入れ、ボールミリング混合により行った。

分散性の評価は、沈降試験、見掛け粘度および粒度分布測定により行った。沈降試験は、100ml の比色管に分散剤を種々量添加した 2 vol% のアルミナスラリーを入れ、48 時間静置した後、沈降した部分の体積により評価した。アルミナスラリーの見掛け粘度は、分散剤を種々量添加した 12vol% のアルミナスラリーを用いて、HAAKE 製レオメーター MARS II で評価した。粒度分布は、島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置 SALD-3100 で評価した。

固化試験は、図 1 に示すように、重合開始剤を加えた 20vol% のアルミナスラリーを、厚さ約 0.2mm になるように直径 40mm のポリプロピレン製の容器に滴下し、揺動による平滑化を行った後、紫外線照射により固化した。この操作を繰返し厚さ約 4mm の成形体を得た。得られた成形体は電気炉にて 1600°C で焼成した。

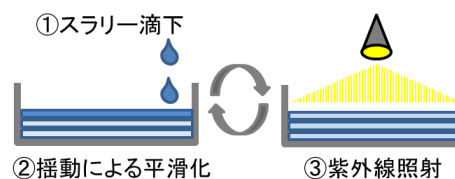


図 1 紫外線照射によるアルミナスラリーの固化方法

3. 結果および考察

図2にアルミナスラリーへの分散剤添加量が沈降体積に与える影響を示す。分散剤を添加していないアルミナスラリーについては非常にかさ高い沈殿を形成し、上澄み液も透明となっている。しかし、分散剤添加量が増加するに従ってアルミナ粒子の沈降体積は急激に減少し、分散剤を1.5~2.0mass%添加することによって沈降体積は最小値を示した。また、2.0mass%以上分散剤を添加したアルミナスラリーの沈降体積はほぼ一定の数値となった。

図3にアルミナスラリーへの分散剤添加量が見掛け粘度に与える影響を示す。分散剤添加量が無添加では見掛け粘度が高いものの分散剤を添加すると急激に見掛け粘度が低下し、1.0~1.5mass%添加したスラリーで最小値を示した。この結果は、分散剤の添加により粒子の表面状態が改質され分散が促進されたことを示唆しており、沈降試験の結果とも整合的で、使用した分散剤により紫外線硬化樹脂中にアルミナ粉末を分散可能であることが分かった。

上記の結果を踏まえ作製した20vol%のアルミナスラリー（分散剤添加量1.7mass%）中の粒子の平均粒子径は0.7 μm でアルミナ原料の平均粒子径0.6 μm と同等の値を示し、ほぼ単分散させたアルミナスラリーを作製することができた。

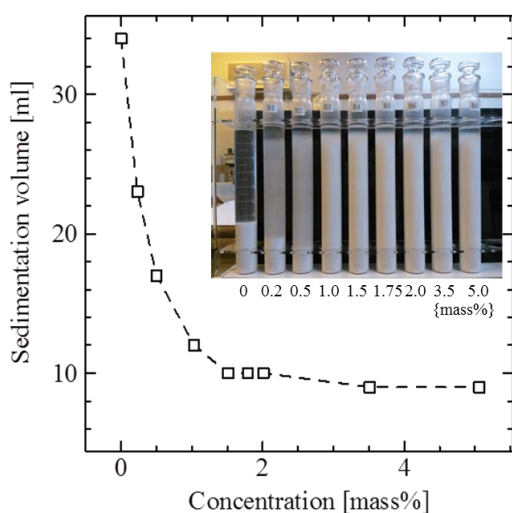


図2 分散剤添加量が沈降体積に与える影響

アルミナスラリーの固化試験の結果を図4左に示す。得られた成形体に目立った歪みや反りなどの変形はなく、ハンドリングするのに十分な強度であった。また1600 $^{\circ}\text{C}$ での焼成体の見掛け密度は

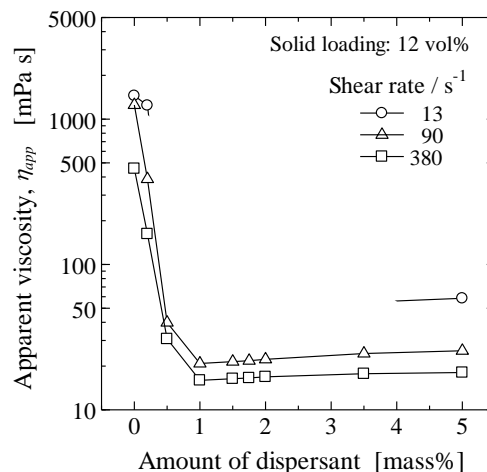


図3 分散剤添加量が見掛け粘度に与える影響

3.83g/cm³（相対密度95.6%）で比較的緻密な焼成体を得られた（図4右）。しなしながら、焼成体には、クラック等が多くみられ、良好な焼成体を得るためには成形方法や焼成方法（還元雰囲気や昇温プログラム等の脱媒方法）の更なる検討が必要であることが分かった。

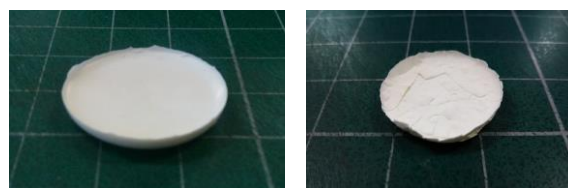


図4 紫外線照射により得られた成形体(左)およびその焼成体(右)

4. まとめ

紫外線硬化樹脂中へのアルミナ粒子の分散方法の検討を行い、単分散したアルミナスラリーを作製した。20vol%のアルミナスラリーの固化試験を行い、歪みや反りが少なくハンドリング強度も十分な成形体を得た。焼成後の相対密度は95.6%で比較的緻密な焼成体を得られたが、クラック等の欠点も多く見られた。

【参考文献】

- 1) 阿部浩也, 近藤光, 内藤牧男: "コロイドゲルのダイレクトインクライティング" セラミックス誌, **49**, 871-874 (2014)
- 2) 桐原聡秀: "セラミックス微粒子ペーストを用いた光造形3Dプリンティング" **49**, 880-883 (2014)

層状複水酸化物のバルク体の作製 (第2報)

安達直己・茨木靖浩・吉田英穂*

Fabrication of bulk bodies of Layered Double Hydroxide (II)

Naoki ADACHI, Yasuhiro IBARAKI and Hideho YOSHIDA

層状複水酸化物であるヒドロタルサイトの多孔質フィルターを作製する目的でヒドロタルサイト球体の作製を試みた。粒径の異なる2種類のヒドロタルサイトを1:2の割合にし、エタノールを外割りで80wt%添加し、24時間転動させることで球体を作製することができた。この作製条件にさらに核として $\phi 5$ mmの素焼きの粘土で作製した球を入れて、24時間転動したところ金平糖状の複雑な球体を作製することができた。しかし、この複雑な球体は850°Cで焼成すると割れてしまった。また、ヒドロタルサイトのみでマルメライザーにて成形したところ $\phi 3$ mmの球体を成形することができ、850°Cで焼成しても割れることがなかった。

1. 緒言

層状複水酸化物であるヒドロタルサイトは、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の化学式で示され、 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}$ の水酸化物シート間に CO_3^{2-} と $4\text{H}_2\text{O}$ が入る。このヒドロタルサイトは層状構造を有していることから、触媒や水質改良剤などへの応用が報告されている⁽¹⁾。しかしながら、バルク体を作製する際に、層間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。

昨年までの研究で、300 μm の粗粒と20 μm の微粒のヒドロタルサイトを重量比で1:2の割合にして混合すると、焼成後に亀裂のない板状のバルク体を作製できることを報告した。しかしながら、この条件で、気孔付与剤を添加して多孔体の作製を試みたが、安定的な連通気孔にはできなかった。

本研究では、昨年までの成果をもとにヒドロタルサイトの球体を作製し、多様な用途への展開が期待できるバルク体の作製を試みた。

2. 実験方法

ヒドロタルサイト粉末は2種類の粒径のものを使用し、粗粒粉末の平均粒径は300 μm 、微粒粉末の平均粒径は20 μm である。ヒドロタルサイトは昨年度の結果から、粗粒と微粒を1:2の重量比にて混合し、ヒドロタルサイト粉末の重量は200 gとした。溶媒にエタノールを種々量添加し、結合剤としてDIC社製のNCBを3 wt%加え、500

mLのポリプロピレン製の容器に入れてボールミル装置にて60 rpmで24時間転動した。作製した球体は室内で自然乾燥した。成形体を850°Cで焼成し、バルク体の作製を行った。ヒドロタルサイトが500°C以上の加熱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、さらに900°C以上の加熱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⁽²⁾。900°C未満での加熱ならば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。可逆的な構造を保つために850°Cで焼成した。

さらに、ヒドロタルサイトの使用量を減らすことを目的で、核として粘土を素焼きして作製した $\phi 5$ mmの球状粒子を添加して同様な条件で転動して球体を作製した。

得られた結果をもとに、マルメライザーを使用して球体の作製を試みた。球体は $\phi 3$ mmとなるように作製し、850°Cで焼成した。作製した球体の比重および破壊強度を測定し評価した。

3. 結果と考察

ヒドロタルサイトの粗粒粉末と微粒粉末の割合を1:2で混合し、ポットミルにて24時間転動した。エタノールの添加量により、ヒドロタルサイトが球体にならず粉末のままの状態や、過剰の添加の際は泥漿状態となってしまうことから、エタノールを種々量添加して球体の作製が可能な添加量を調べた。エタノールの添加量は外割にて計算し、その添加量と球体の作製の間接関係を表1に示

* : 株式会社 岐阜製砥

表 1 エタノールの添加量と球体作製の関係

エタノール添加量 / wt%	60	65	70	75	80	85	90
球体の作製	×	×	×	△	○	○	×

す。エタノールの添加量が 70wt% までは 24 時間 転動させても球体を作製することができなかつた。75 wt% のエタノール添加では球体を作製できていたが、一部ハイドロタルサイトが粉末の状態に残っており、完全な球体を得ることができなかつた。エタノールの添加量が 80wt% と 85wt% のとき、ハイドロタルサイトはすべて球体となった。ただし、球体の大きさは平均して 80wt% よりも 85wt% で作製した方が大きくなった。さらにエタノールを添加した 90 wt% 以上では容器内で球体を得ることができず、容器の壁にくっついてしまった。作製条件として、球体の大きさなどを考慮して 80 wt% を最適な量とした。エタノールを 80 wt% で作製した際の球体を図 1 に示す。球体の大きさは ϕ 2 mm から ϕ 13 mm までとばらついていたが、球体は表面が滑らかであった。大きい球体の一部は、

ϕ 2 mm 程度の球体が凝集した形で構成していることが分かった。そのため大きい球体は球状ではなく、楕円体の形状を示していた。この球体を 1 日間室内で乾燥した後に、850°C で焼成したところ図 2 のような楕円体となった。楕円体表面は凹凸が多く、手で押さえると簡単に崩れてしまう程度の強度であった。したがって、今後この楕円体を球体にするとともに強度を向上させることが必要であると考えた。

球体の高強度化とハイドロタルサイトの使用量の削減を目的として、球体の核に粘土を 800°C で素焼きをした ϕ 5 mm の球体を加えて、同様の条件で転動してハイドロタルサイト球体の作製を試みた。核の球体は素焼きした粘土であるため、その核の強度は高く、その周りにハイドロタルサイトがコーティングされた状態となれば、ハイドロタルサイトが最小量で効果的な役割をするのではないかと考えた。そこで、ハイドロタルサイトに対し外割で 30wt% となるように素焼きの球体を添加し、エタノールを外割にて 80 wt% 添加して球体の作製を試みたが、ハイドロタルサイトは泥漿状態となり球体を得られなかつたため、エタノールの添加量について再度検討を行った。その結果、ハイドロタルサイトの重量に対してエタノール量が 30wt% で球体を作製することができた。核が素焼き（多孔質）であったため、核の球体がエタノールを吸収し、その吸収したエタノールに向けてハイドロタルサイトが吸着するため少量のエタノールでもハイドロタルサイト球体を得ることができたと思われる。図 3 にはこの条件で作製したハイドロタルサイト球体の成形体を示す。この結果から、作製したハイドロタルサイト球体は金平糖のような形状を示した。これは、核である素焼きの球体の気孔部分にエタノールが吸収され選択的にハイドロタルサイトは吸着すると思われる。この吸着は気孔の大きさや開気孔の密集具合などによって左右されると思われるが詳細なメカニズムは不明である。得られたハイドロタルサイトの球体



図 1 ハイドロタルサイトのみで作製した球体 (成形体)



図 2 ハイドロタルサイトのみで作製した球体 (焼成体)



図3 素焼きの球体を混合して作製した球体 (成形体)



図5 マルメライザーにて作製した球体 (成形体)



図4 素焼きの球体を混合して作製した焼成体



図6 マルメライザーにて作製した球体 (焼成体)

は 10 mm～15 mm の大きさであった。このハイドロタルサイトを 850 °C で焼成した結果を図4に示す。焼成後にハイドロタルサイト球体は形状を保持することなく、ばらばらになってしまった。この原因として、核である素焼きの球体は事前に 800 °C で焼成しているために、850 °C での再焼成時にはほとんど収縮することがないのに対して、その表面を覆っているハイドロタルサイトは焼成時に核よりも大きい収縮が起こるため亀裂が入り、ばらばらになってしまったと思われる。そのため、核がハイドロタルサイトと同様の収縮を起こすようにし、さらに熱膨張係数がほぼ同じ材料であれば、この方法でも焼成時に割れることなく作製できると思われる。

転動で得られた添加剤や粒度配合の結果をもとに、マルメライザーにて球体の作製を行った。作製したハイドロタルサイト球体の成形体を図5に示す。また、この成形体を 850 °C で焼成した結果を図6に示す。成形体はφ3 mm の大きさとなるように調製し作製した。図5で示す通り、成形体は真球状で大きさも揃っていることがわかる。また、図6で示す通り、この球体は焼成しても割れることなく、そのままの形状を保持した。この球体は成

形体の密度が0.5 g/cm³であり、焼成体は有機分の消失によって0.3 g/cm³の密度であった。成形体は添加剤などが含まれているため比重が大きくなったと思われる。さらに、それぞれの破壊強度を測定したところ、成形体は3.2 kgf、焼成体は5.1 kgfであった。このことから焼成することで球体の強度は高くなることが分かった。これらをベースにしてフィルターなどへの機能材料の応用が期待できる。

4. まとめ

ハイドロタルサイトの球体の作製を試みた。ハイドロタルサイトのみではエタノールが外割で80 wt%添加しないと球体が得られなかった。核として素焼きの球体を添加した時はエタノール量30 wt%で球体を成形することができたが、850 °C で焼成すると形状を保持することができなかった。また、マルメライザーを用いることで、真球に近いφ3 mmの球体を作製することができた。

5. 参考文献

- 1) Alcaraz, et al., *Catal. Today*, **43**, 89-99. (1998)
- 2) Miyata, et al., *Clays Clay Min.*, **28**, 50-56 (1980)

ローラーマシン用練土における成形能の測定 (第1報)

水野正敏・加藤弘二・安達直己・伊藤正剛*

Study on the Evaluation Method for formability of Tableware Dough used for Roller-Head Machine (I)

Masatoshi MIZUNO, Koji KATO, Naoki ADACHI and Sadataka ITO

2種類のローラーマシン用の練土について、ペッファーコルン法に準じた方法により落錘試験を行った。その結果、練土の含水率と試験後の変形体の面積、高さの関係、含水率と練土の硬度の関係、硬度と面積の関数に相関が認められた。これらの回帰線の相関係数はいずれも0.99以上を示し、試験体寸法を $\phi 33\text{mm} \times \text{H}40\text{mm}$ から $\phi 17.2\text{mm} \times \text{H}15\text{mm}$ に小さくしても、精度のよい測定ができることを確認した。また、同一含水率の試験体でも、作製方法が異なる場合には変形体の面積と高さ、および練土の硬度の値に違いが生じることがわかった。しかし、硬度と面積の関係については、作製方法が異なってもよい一致を示した。

1. 緒言

近年、陶磁器用粘土鉱山の閉山および良質粘土の減少により、陶磁器業界においてはその代替原料の確保が急務となっている。粘土は陶磁器の重要な原料の一つであり、特にロクロ、手びねり、手起こしなどの塑性(可塑性)成形をするためには不可欠な原料である。岐阜県東濃地域(美濃焼)において、食器の皿や碗などの円形製品には、主にロクロ成形の一種であるローラーマシン成形が用いられている。成形の自動化ラインに設置されたローラーマシンを使って、円柱状練土→一部切断→切断練土の石膏型上への配置→成形→乾燥→脱型という手順で碗、皿等の成形体が連続して作られている。そのため、ローラーマシン用の練土には特に安定した成形能が求められる。

素木は、成形能には①「腰」の強さや「のび」すなわち変形の難易のほかに、②成形したのちの形態を保つ能力、③乾燥中に亀裂を生ぜず乾燥強度の強いこと、④粒子相互の凝集力、⑤練土と他物体との粘着力などが含まれると述べている¹⁾。既存原料において、これらの特性を総合的に評価しておくことは、代替原料のもつ成形能を判断するうえで重要な指針となるものと考えられる。

そこで、平成27年度は成形能の①「のび」について、美濃焼で一般的に使われている並素地と当所が開発したエコ食器素地(Re50)²⁾のローラーマシン用練土を用いて、ペッファーコルン法に準じた方法より落錘試験を行った。

2. 実験方法

2-1 使用した練土

並素地として、飲食器メーカーから提供された真空土練機を通したローラーマシン用練土を用いた。この素地の鉱物組成はカオリン鉱物、セリサイト、石英、長石である。エコ食器素地(以下、Re50と記す)は、当所で真空土練機を通したローラーマシン用練土を用いた。Re50の鉱物組成はカオリン鉱物、セリサイト、石英、長石の他、廃食器粉碎物(50mass%配合)に含有されるムライトからなり、さらに非晶質相としてガラスが含まれる。なお、Re50は一般的な飲食器用の素地よりも、ローラーマシン成形が難しいとされている。そこで、並素地との比較用にRe50を選び、「のび」を評価することにした。

2-2 落錘試験

ペッファーコルン法では、直径120mm、厚さ7.5mmの円板のついた総重量1192gの鉄棒を186mmの高さから、含水率を変化させた $\phi 33\text{mm} \times \text{H}40\text{mm}$ の試験体の上に落とし、このときの縮みを測定する。最初の試験体の高さ(h)に対する試験後の高さ(h₁)の比、 $h/h_1=a$ を変形比とし、変形比と含水率のグラフから $a=3.3$ になる時の含水率を求め、これを可塑性値としている。しかし、この3.3の変形比は手ロクロ成形に適する可塑性³⁾を示す値であり、ローラーマシン用の硬い練土

*：岐阜県工業技術研究所

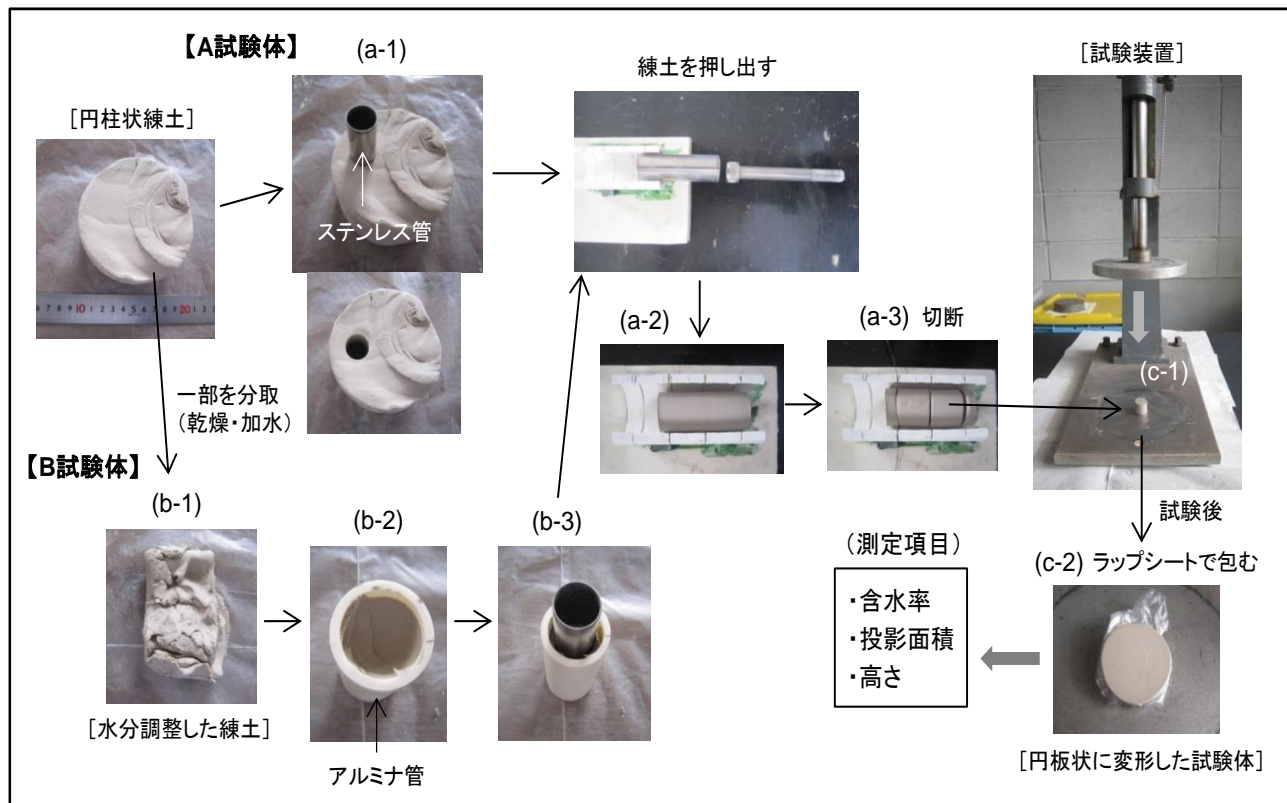


図1 試験体の作製手順および試験後の処理方法

の評価には適さない。そこで、落錘試験前後の試験体の変形差を大きくするために、ペップァーコロン法の試験体寸法φ33mm×H40mmに変えて、φ17.2mm×H15mmの小型の試験体を落錘試験に用いた。

試験体は図1に示すように、ローラーマシン用の円柱状練土から直接抜き取って得た試験体（以下、A試験体と記す）、および円柱状練土から一部分を分取し、その含水率を種々変化させた試験体（以下、B試験体と記す）の2種類とした。試験体の作製手順を以下に示す。

(A 試験体)

- (1) 真空土練機から押し出された円柱状練土にφ17.2mm (内径) のステンレス管を差し込む (a-1)。
- (2) ステンレス管内の練土を押し出した後 (a-2)、これを長さ15mmに細線で切断し、φ17.2mm×H15mmの試験体を得る (a-3)。

(B 試験体)

- (1) 円柱状練土から分取した練土を、乾燥あるいは加水して、種々な含水率に調整した練土の塊を作る (b-1)。これを、1日以上放置する。
- (2) φ27mm (内径) のアルミナ管の中へ練土を充填し (b-2)、そこにφ17.2mm (内径) のステ

ンレス管を差し込む (b-3)。これ以降は、上記のA試験体 (2) の手順と同じである。

次に、落錘試験の手順を以下に示す。

- (1) 試験機下部のスチール板上に、上下をラップフィルムで挟んだ試験体を置き、円板のついた鉄棒を落下させる (c-1)。
- (2) 水分の蒸発を防ぐため、上下のラップフィルムを用いて、円板状に変形した試験体（以下、変形体と記す）を包んだ後 (c-2)、重量を測定する。
- (3) 変形体の投影面積および高さを測定する。

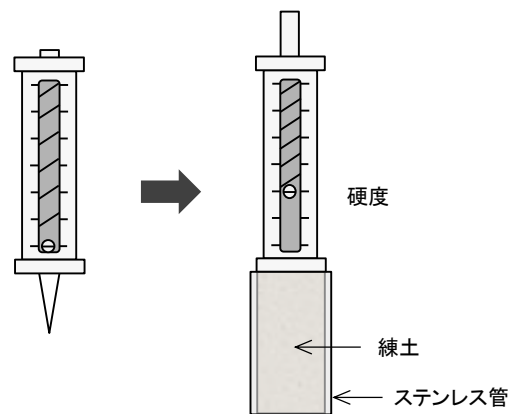


図2 硬度の測定方法

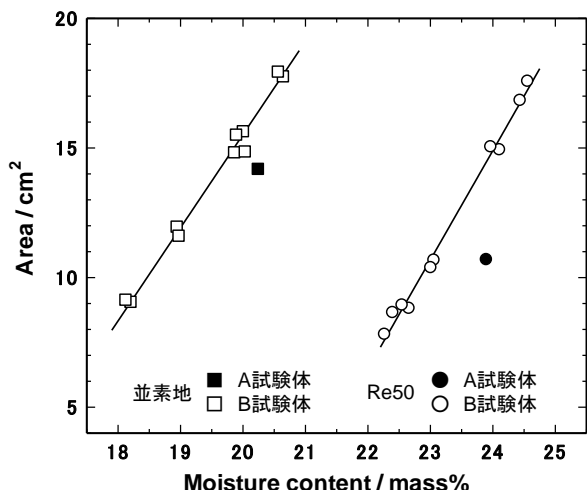


図3 練土の含水率と変形体の面積の関係

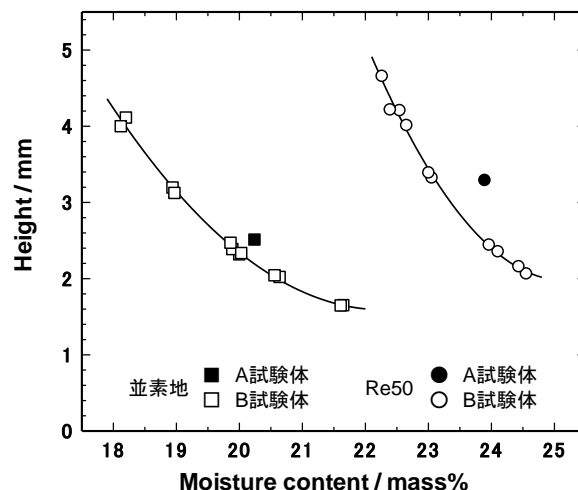


図4 練土の含水率と変形体の高さの関係

(4) 変形体を 110℃で 1 日以上乾燥し、含水率を算出する。

2-3 練土の硬度測定

練土状態を落錘試験に供する試験体と同じにするため、試験体作製と同様にしてステンレス管内に充填させた練土に対して、日本ガイシ(株)製の CLAY HARDNESS TESTER を用いて行った(図 2)。

3. 結果及び考察

図 3 に並素地および Re50 における練土の含水率と変形体の面積の関係を、図 4 に含水率と高さの関係を示す。図 3 から、並素地および Re50 の B 試験体 (□○) においては、練土の含水率の増加とともに変形体の面積は増加し、一次の相関関係にあることがわかる。相関係数は並素地で 0.997、Re50 で 0.996 と高く、ペツファーコルン法の試験体寸法である φ33mm×H40mm から φ17.2mm × H15mm に小さくしても精度よく測定できることが示された。回帰線の傾き (cm²/mass%) は並素地で 3.59、Re50 で 4.21 であり、Re50 の方が含水率の変化に対して敏感な(取り扱い難い)素地で

あることがわかる。表 1 に試験後の変形体の寸法を示す。表中の含水率の値は A 試験体 (■) のものであり、この含水率における B 試験体の面積および高さは回帰線から求めた。体積は面積×高さから算出した。A 試験体と B 試験体を比べた場合、並素地および Re50 いずれの面積も B 試験体の方が A 試験体よりも大きい。B 試験体/A 試験体の面積比は並素地 : 1.14、Re50 : 1.34 であり、Re50 において増加が著しい。

次に図 4 から、並素地および Re50 の B 試験体 (□○) においては、練土の含水率の増加とともに変形体の高さは減少し、その関係は二次の相関(負)にあることがわかる。並素地および Re50 の相関係数は 0.998 および 0.997 であった。回帰線は並素地に比べて Re50 で急峻であり、面積の場合と同様に Re50 の方が含水率の変化に対して敏感な素地であることがわかる。A、B 試験体の比較では(表 1)、並素地および Re50 いずれもの高さも B 試験体の方が A 試験体よりも小さく、B 試験体/A 試験体の高さ比は並素地 : 0.89、Re50 : 0.75 であった。変形体の面積と高さから算出した体積(表 1)は、試験前の試験体 (φ17.2mm×H15mm) の体積 3.48g/cm³ とほぼ同じである。このことは、試験体が同一体積を保持しながら変形する、すなわち変形前後のかさ密度が変化しないことを示している。

図 5 に並素地における練土の含水率と硬度の関係を示す。含水率の増加とともに硬度が減少し、負の相関関係(相関係数 0.998)にあることがわかる。この練土の含水率と硬度の関係においても

表1 変形体の寸法

		含水率 (mass%)	面積 (cm ²)	高さ (mm)	体積 (cm ³)
並素地	A試験体	20.24	14.37	2.45	3.52
	B試験体		16.38	2.18	3.57
	B/A	1.14	0.89	1.01	
Re50	A試験体	23.93	10.88	3.27	3.56
	B試験体		14.61	2.44	3.56
	B/A	1.34	0.75	1.00	

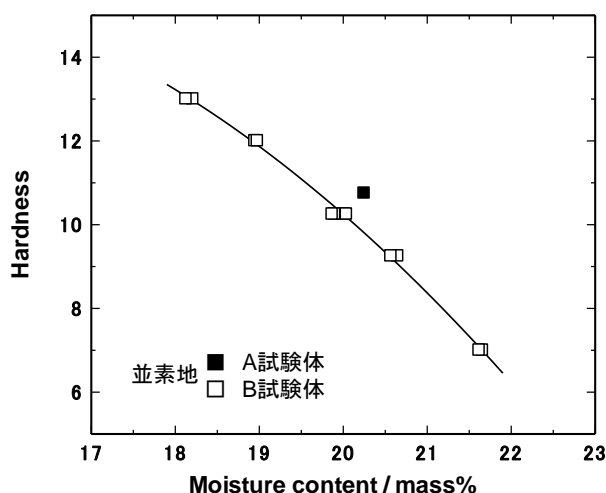


図5 練土の含水率と練土の硬度の関係

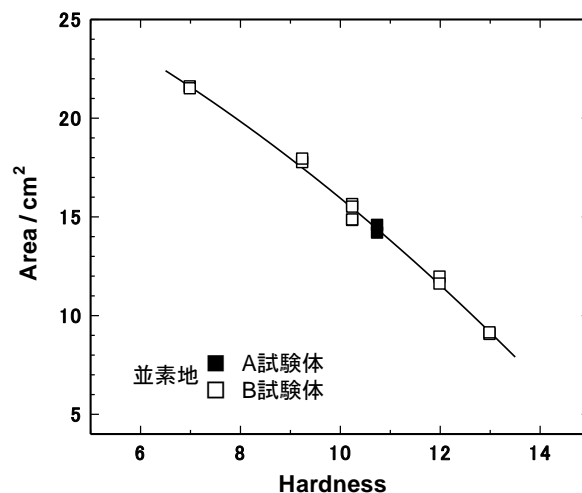


図6 練土の硬度と変形体の面積の関係

A 試験体と B 試験体に違いがみられ、同一含水率の場合、硬度は A 試験体の方が B 試験体よりも大きくなっている。

図 6 に並素地における練土の硬度と変形体の面積の関係を示す。硬度の増加にともなって、面積は減少し、負の相関関係（相関係数 0.997）にある。この硬さと面積の関係において、A 試験体の面積は B 試験体の回帰線上に完全にプロットされ、含水率-面積、高さおよび含水率-硬度の関係においてみられた A、B 試験体の違いがみられなかった。

現段階で A 試験体と B 試験体の特性の相違、あるいは合致がなぜ起こるのかを説明することはできない。今後、試験サンプル数を増やすことによってデータを蓄積し、これらを明確にしたいと考えている。

4. ま と め

飲食器用の並素地およびエコ食器素地 (Re50) のローラーマシン用練土について、ペッファーク

ルン法に準じた方法で落錘試験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

練土の含水率と試験後の変形体の面積、高さの関係、含水率と練土の硬度の関係、および硬度と面積の関係はいずれも強い相関を示した。これらの相関係数はすべて 0.99 以上であり、ペッファークルン法の試験体寸法である $\phi 33\text{mm} \times \text{H}40\text{mm}$ を $\phi 17.2\text{mm} \times \text{H}15\text{mm}$ に小さくしても、精度のよい測定結果が得られることがわかった。

試験体の作製方法の違いによって、同一含水率の練土でも変形体の面積、高さ、硬度の値に違いが生じた。しかし、硬度と面積の関係は作製方法の影響を受けなかった。

【参考文献】

- 1) 素木洋一, セラミック概論 (1), p56 (1962)
- 2) 立石賢司ら, 岐阜県セラミックス研究所報告, 1-5 (2010)
- 3) 芝崎靖雄, 粘土科学, 24, 47-55 (1984)

高潤滑性セラミックス素材の開発 (第2報)

— ジルコニア/黒鉛複合体の潤滑性評価 —

篠田安弘・水野正敏

Development of Highly Self-Lubricating Ceramic Materials (II)

- Lubricity Evaluation of Zirconia/Graphite Composites -

Yasuhiro SHINODA and Masatoshi MIZUNO

3mol%イットリアで部分安定化させたジルコニアに鱗片状黒鉛を添加した複合体を作製し、焼結体の曲げ強さの測定、電子顕微鏡による観察、及び摩擦係数の測定を行った。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曲げ強さや摩擦係数が変わり、曲げ強さは黒鉛の添加量が増えるに従い急速に低下した。平均粒径 3 μm の黒鉛を 1、3、5% 添加したジルコニア/黒鉛複合体では部分安定化ジルコニア単体よりも低摩擦であり、粒径 3 μm を 3% 添加した複合体において最も摩擦係数が低くなった。

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 年間にわたり実施している。26 年度は、高強度材料である 3mol%イットリア部分安定化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報告した¹⁾。本年度は Z/C 複合体の黒鉛の添加量、粒径と曲げ強度、摩擦係数との関係について調査したのでここに報告する。

2. 実験方法

2-1 曲げ強度測定

ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法(JIS R1601:2008)に従い、3 mm \times 4 mm \times 40 mm の試料を面取りしたのち、外部支点間距離 30 mm で 3 点曲げ強さを測定した。

2-2 電子顕微鏡(SEM)像観察

前年度に報告した成形体作製方法(鑄込み)と焼成条件(1500°C)によって得た板状試料(幅 17~18 mm \times 長さ 70~80 mm \times 厚さ約 4 mm)について、以下では鑄込み成形時の着肉面と平行な面を「平行面」、着肉面に対して垂直に切断した面を「断面」と呼称する。黒鉛の粒径が異なる(平均粒径 1、3、10、23 μm)試料についてそれぞれ平行面と断面とを鏡面研磨後に電子顕微鏡(SEM)で観察した。観察用の鏡面は精密切断機により高さを揃えた後、切断時に生じ傷を無くするため研磨機で 9 μm 、3 μm 、1 μm の多結晶ダイヤモンドスラリーを順に用いて研磨することで得た。

2-3 摩擦係数測定

摩擦係数測定はボール・オン・ディスク型とピン・オン・ディスク型との両方を測定できる回転式摩擦試験機を用いた。ボール・オン・ディスクではボール材質をアルミナ、荷重を 70 g、ピン・オン・ディスクではピンの材質を鋼鉄(SUJ2)、荷重は 200 g とし、両者とも回転半径は 5 mm、相対速度は 50 mm/sec (≒回転速度 95.5 rpm) とした。ボール・オン・ディスク方式では摩擦が面接触ではなく、点接触で起きる(図 1)ことで焼成体が削れやすいため、荷重を小さくしている。

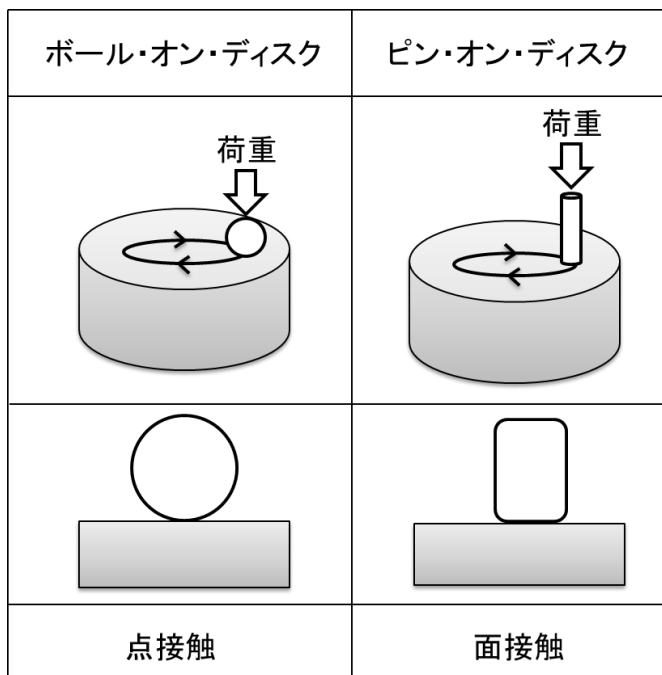


図1 回転式摩擦係数測定概念図

3. 結果及び考察

3-1 曲げ強度の測定

図2に1500℃で焼成した試料の3点曲げ強度測定結果を示す。添加した黒鉛の平均粒径は3μmである。黒鉛の添加量が0%から5%まで増えるに従い、曲げ強度はほぼ直線的に減少した。この直線的な減少は前年度報告した「黒鉛の添加量が増えるに従い相対密度が直線的に減少する¹⁾」ことに対応しており、黒鉛による焼結の抑制が曲げ強度の低下を起こしていると考えられる。

図3に黒鉛の粒径を変化させた試料の曲げ強度を示す。添加量はいずれも3%であり、焼成温度は1500℃である。黒鉛の粒径が変化した場合には曲げ強度に線形的な変化はみられず、3μmを最高とするなだらかな山型の測定結果となった。

3-2 電子顕微鏡(SEM)像観察

図4に黒鉛添加量が3%で黒鉛の粒径が10μm及び23μmのZ/C複合体を電子顕微鏡で観察した像を示す。黒鉛の粒径が1μm及び3μmの小さい複合体では顕著な差が見られなかったが、10μm及び23μmの粒径が大きい複合体では平行面と断面とで鱗片状黒鉛の向きに顕著な差がみられた。

平行面では黒鉛粒子が着肉面と平行で、断面では観察面に対して垂直な粒子が多い。これは試料の成形体作製方法を鋳込み成形にしたことに由来

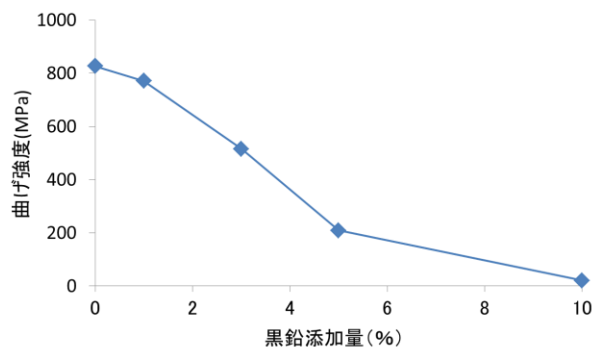


図2 黒鉛添加量と曲げ強度の関係

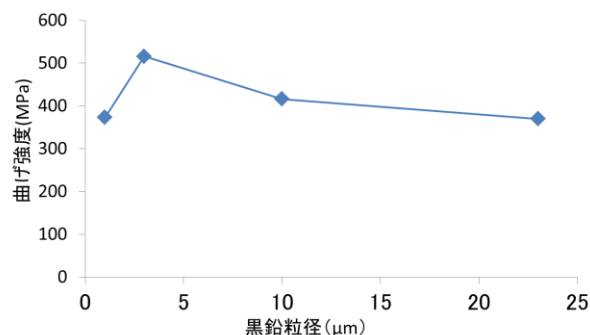


図3 黒鉛粒径と曲げ強度の関係

し、プレス成形と比較した前年度報告のX線回折測定結果¹⁾と一致している。

黒鉛の潤滑性は主に層状構造に起因すると考えられるので、層の面方向と摩擦面とが平行である場合で低摩擦であること予想される。しかし、平行面の画像からは黒鉛粒子近傍に白い縁が数多く観察できた。これはエッジ効果によるものであり該当部分に段差が存在することを示す。

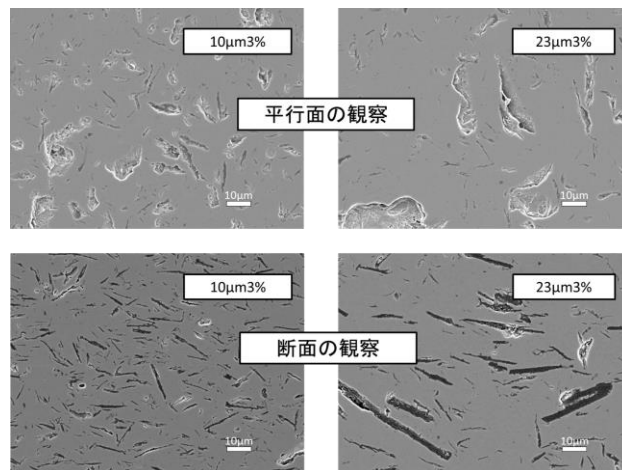


図4 電子顕微鏡(SEM)像

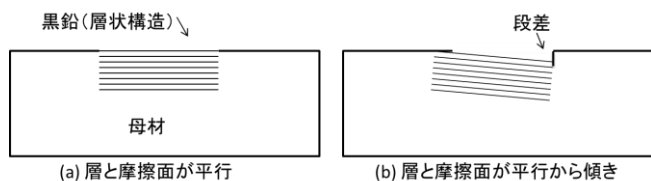


図5 黒鉛の配向と段差(気孔)の発生モデル

この原因について図5のモデルを考えた。摩擦面と黒鉛の層が平行である場合(a)は平滑であるが、摩擦面と層が平行に近くても平行ではない(b)には鱗片状黒鉛の一端で段差が発生しやすい。これにより気孔率や摩擦係数の増加が起こる。これに比べて、摩擦面と黒鉛の層が垂直か垂直に近い場合では潤滑性を十分に活かさないが摩擦面の凹凸の発生は起こりにくいと推測される。

この影響は摩擦の際の接触面積が小さいほど、すなわちピン・オン・ディスク方式よりもボール・オン・ディスク方式で測定した場合の方が大きいと予想される。

3-3 摩擦係数測定

ピン・オン・ディスク方式で測定した摩擦係数を5回転分の平均を取ることによって平滑化した結果が図6、7である。いずれのグラフも測定開始直後は値の変化が大きいが、黒鉛の粒径を3 μm に固定して添加量を変化させた図6では測定開始から50秒経った後で低摩擦の方から順に3%、1%、5%、0%(ZrO₂のみ)、10%となった。

この結果からZrO₂に5%以下の鱗片状黒鉛を添加したZ/C複合体はZrO₂のみよりも潤滑性が高いと言える。その中でも3%添加の場合が最も低摩擦であった。

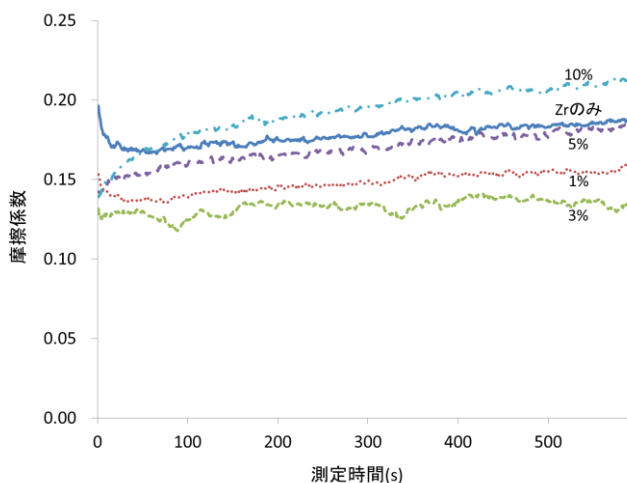


図6 黒鉛添加量と摩擦係数の関係

摩擦係数はいずれも直線的に増加しているが、測定時間100秒から500秒までの近似直線の傾きで比較すると、3% < 0%(ZrO₂のみ) \approx 1% < 5% < 10%の順番になり、摩擦係数の増加速度の点でも3%添加が優れている結果となった。ただし、3%添加の場合は摩擦係数の値にばらつきが大きく、今回の測定では材料由来以外の因子が混入している可能性があるため、他の試料も含めて再現性の確認が必要である。

また、添加黒鉛の量を3%に固定して粒径を変化させた図7でも、最も低摩擦の条件は3 μm を3%添加した場合であった。次いで、1 μm の条件で低摩擦であり、この二つの条件の場合にはZrO₂のみよりも潤滑性が高い。

粒径が10 μm 、23 μm と大きな場合には摩擦係数の増加が早い点の特異である。100秒から500秒までの近似直線で評価すると、ZrO₂のみや1 μm 、3 μm に比べて倍の速度で摩擦係数が増加している。一方、ボール・オン・ディスク方式で測定した場合は、逆に粒径が大きな試料の方が摩擦係数の増加は遅かった。これは、粒径の大きな黒鉛の方がボールとの摩擦による削りとられやはじけ飛びが少ないためと推測したが、ピン・オン・ディスク方式で黒鉛粒径が大きい場合に摩擦係数の増加が早い理由は現在不明である。

以上のように、本報告では主にZ/C複合体の潤滑性について述べた。今後は、加圧焼成によるZ/C複合体の緻密化とその物性評価、および潤滑性粒子を黒鉛から窒化ホウ素に替えた複合体の作製および各種評価を行う予定である。

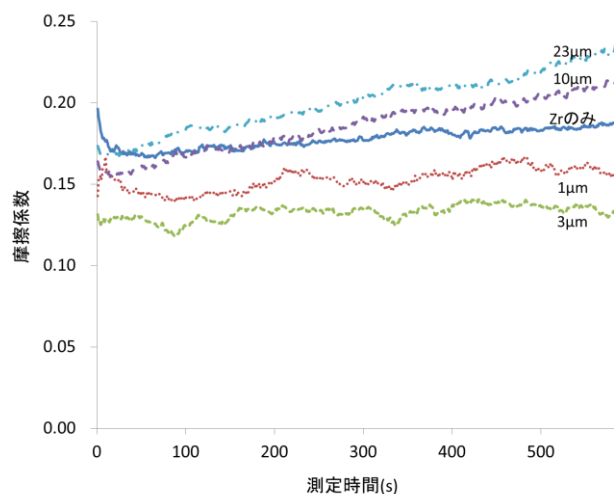


図7 黒鉛粒径と摩擦係数の関係

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、10% 添加して 1500°C で焼成したジルコニア/黒鉛(Z/C)複合体について、曲げ強度測定、電子顕微鏡像観察、摩擦係数測定を行った。前年度の研究結果と合わせて、以下の知見が得られた。

曲げ強度は黒鉛の添加量が増加するほど低下し、その原因は気孔の残留である。焼結は 1450°C で終了しているため、Z/C 複合体の緻密体を作成するには加圧焼成などの手法が必要である。

電子顕微鏡像で Z/C 複合体における鱗片状黒鉛

粒子の配向性が視認でき、鋳込み成形の着肉面近傍では着肉面と黒鉛の層方向が平行に近いことが分かった。ただし、完全に平行である粒子はほとんどないため黒鉛部分に段差が出来やすい。

3 μm 黒鉛を 3% 添加した Z/C 複合体において、最も潤滑性が高くなった。1 μm ・3% や 3 μm ・1% の添加の場合も無添加の ZrO_2 より低摩擦であった。

【参考文献】

- 1) 水野正敏ら, 岐阜県セラミックス研究所研究報告, p5-10 (2015)

美濃焼ブランドの新たな付加価値開発

小稲彩人・加藤弘二

Development of Artistic Ceramic Designs for New Mino Brand

Ayato KOINE・Kouji KATO

美濃焼の長引く不景気を改善するには、新製品での新たな需要の発掘が期待されており、製造技術の向上とともに、デザインに新しい価値を加える工夫が必須である。また、消費者の潜在的ニーズを捉え、来日客にも対応する必要がある。2020年に東京オリンピック年に政府は多くの来日観光客を見込んでいるため、美濃焼は新たなデザイン開発でこれらの機会を活かす製品を開発するべきである。

1. 緒言

訪日外国人人数は2012年と2015年では3年で2.4倍に増加し、今年度は2000万人を突破すると言われている。政府は急遽2020年の訪日外国人の目標を倍の4000万人に引き上げた。訪日外国人の旺盛な消費意欲（インバウンド）は日本にとって欠かせない核となりつつある。日本の家電は壊れにくく厳しい安全基準の中で生産されるため安心である事から信頼性は高く、更に高い技術が用いられている炊飯器や髭剃り等は人気商品となっている。

また和食は2013年にユネスコの無形文化遺産となり、世界で急激に和食レストランが増加している。アジアでの和食を提供する店舗は2013年度と2015年度を比較すると1.7倍、北米では1.5倍、ヨーロッパでは1.8倍の増加している。和食は健康的との理解も広まっており、今後は海外での更なる和食レストランの普及と共に日本食文化の拡大が予想される。

これらの状況から、美濃焼は増加するインバウンドと和食の拡大に伴う輸出に着目した製品開発が期待されている。セラミックス研究所では、付加価値の高い開発とその普及を促進する製品を2020年に完成する事を念頭に製品試作を行った。

2. コンセプトの設定

東京オリンピックが開催される2020年にインバウンドは8兆円が見込まれている。また、海外で和食を提供する店舗が増加しており、海外での和食文化が浸透する絶好の機会と目されているため、和食に合わせた食器や、日本の技術を用いた陶磁器

製品の輸出を念頭に開発を進めるべきである。アイデアと技術の詰まった日本製品は世界で信頼性が高くブランド視されている。

そこで、今回は当所で開発された多孔質素材を用い、卓上加湿器「Kaori」の試作を行うこととした（図1）。

近年、住宅やオフィスでは空調も整い過ぎしやすい環境が整っている。しかし、空調は快適な反面、パソコンを始めとする家電等により環境の乾燥が問題となっている。乾燥はウイルスの蔓延や美容への悪影響の原因となっており、対策は行わなくてはならない。

現在販売されている加湿機は直径20cm以上の物が多く、ダイニングテーブルに置くには大きすぎる。直径を10cm前後にする事により、家庭ではダイニングテーブルで使用が可能で、陶磁器の雰囲気を持っているので、調和のとれた形状を用いる事により、食器類と並べて使用しても違和感はない。

またオフィスでは大勢が働いていて空調設定を個人の希望に合わせ辛く各自での対応が必要である。その場合、加湿機をデスクの上に置いてオフィスでの乾燥対策となる。また水にアロマの香りをつける事が可能なので、オフィスで使用する場合は湿気と香りが排出され、気分転換にも役立つ事も可能である。

当所の開発した多孔質材料は10%～15%程度の吸水率で気化を促す性能をもつ材料である。容器が水を吸収すると液体よりも早い速度で気化する特徴を生かして、室内への加湿が出来る。今回、

多孔質技術を応用した製品を販売する企業より用途拡大の相談も受けたことから、当所開発の多孔質材料を用いた試作を行う事となった。

3. 試作

Kaoriの断面図を示す(図2)。

本体高さを15cmとし直径を13cmとしマグカップより一回り大きなサイズを用い、デスクに置いても邪魔にならない大きさとした。

香りの付いた水が容器の下に溜まる構造とし、上部より風を送ることによって、本体側面の排気穴から湿気を含む空気が容器外に排出される構造とした。12Vモーターを蓋に設置し、モーター上側の蓋に吸気穴を開けた。振動を和らげるためモーターと蓋との間にゴムを挟みこんだ。試作製品を示す(図3)。

4. まとめ

今回試作したKaoriはとても効率よく加湿された空気が排出された。また、アロマの水溶液を混ぜた水を入れた場合は、早い速度で室内に香りが広がった。オフィスのデスクに置いた場合、癒しの効果が期待できる。更に、陶磁器の持つ優しい風合も癒し効果を高めるものである。今後は形状や模様を再検討し、更に住宅やオフィスに調和した二次試作を行う予定である。

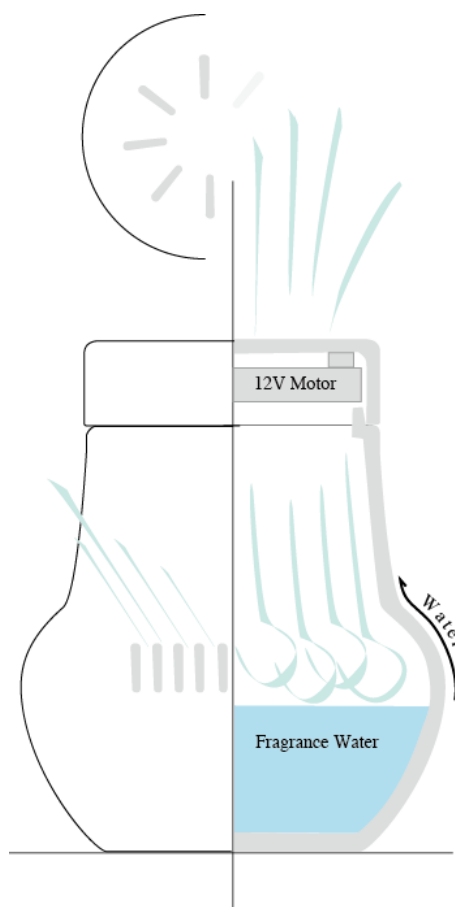


図2 Kaori断面図

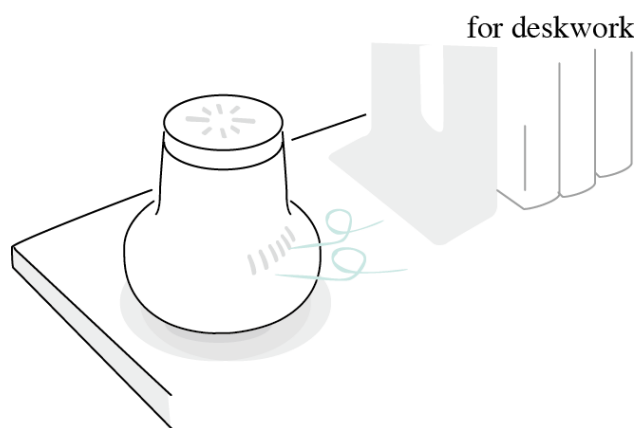


図1 Kaoriのアイデアスケッチ



図3 試作製品

赤外線反射タイルの開発 (第2報)

茨木靖浩・安達直己

Development of Tiles with High Infrared Reflectance (II)

Yasuhiro IBARAKI and Naoki ADACHI

アノーサイトを主成分とするタイルに顔料を添加することによって、眩しさを抑えた赤外線反射タイルの開発を検討した。 MnO_2 を顔料に用いることによって、可視光領域での反射は低く(眩しくなく)、赤外線領域でのそれは高いタイルとなった。本タイルを太陽光に曝し、日中におけるタイル表面の温度推移を測定したところ、同様の明度のタイルよりも温度上昇を抑制できることを確認した。

1. 緒言

地球温暖化に対する意識の高まりから、ヒートアイランド現象の抑制について世界規模で関心もたれている。ヒートアイランド現象が起こる一つの要因は、太陽光に含まれる赤外線を建物や地面が吸収し熱が発生することにある。したがって赤外線を反射するような建材を適所に配置すればヒートアイランド現象の抑制、地球温暖化防止に繋がることになる。

昨年度、アノーサイト $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (CA) を主成分とするタイルを検討した結果、赤外線領域で90%以上の高い反射率を示すことを明らかにした¹⁾。また、これを屋外に設置し、表面温度の推移を調査したところ従来の白色タイルよりも温度上昇を抑制できることを確認した。しかしながら、外観が白色のみであることから、意匠の展開に乏しく、また、都市部では白色タイルは周囲から眩しいという苦情が寄せられるという問題もある。

本研究ではアノーサイトに顔料を添加することによって眩しさを抑えた赤外線反射タイルを開発することを目的とした。今回は種々の顔料の中で MnO_2 を添加した場合の結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 反射層の検討

乳鉢と乳棒を用いて鼠石灰、アルミナ、蛙目粘土、液晶廃ガラスを20:20:20:40の割合¹⁾で30分間混合したのちに、 MnO_2 粉末を外割で0~8%の範囲で添加した。得られた粉末をφ20mmの形

状にプレス成形し、1230℃で焼成した。結晶構造の評価には株式会社リガク製 X線回折装置 Ultima IV を用いた。日本分光(株)製分光光度計 V-670 を用いて250~2000nmの範囲における分光反射率を測定し、同時に眩しさに関しては $L^*a^*b^*$ の明度(明るさ暗さの度合い)により評価した。

2-2 太陽光に曝した時の物性評価

MnO_2 を添加した反射原料を用いてタイルの形状(100mm×50mm×10mm)にプレス成形し、1230℃で焼成した。粉末はボールミル混合で作製した。コストを考慮し、プレス成形の際には一層目に一般的に普及している安価なタイル原料を用い、二層目に反射素地とした。反射素地には MnO_2 を2.8%添加した粉末を用いた。また比較のため、一般タイル原料に弁柄を3%添加することによって同程度の明度を有するタイルを作製した。弁柄を選択したのは、2-1で作製した焼成体が茶色であり、これまでの研究で Fe_2O_3 を含む焼成体が茶色を呈する²⁾ことから比較対象に適すと考えたからである。これらのタイルを冬期の8:40~12:00の間、ガラス越し(風の影響を避けるため)に太陽光を照射させ、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 MnO_2 の添加量を変化させた場合の焼成体の反射率を示す。添加量0%の焼成体は可視光領域(400~800nm)から赤外線領域(800~2000nm)まで90%以上の高い反射率を示した。添

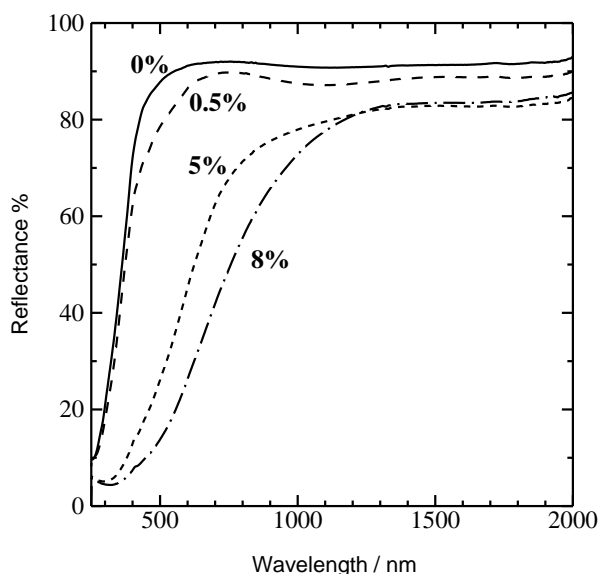


図 1 二酸化マンガンの添加量を変化させた時の反射特性

加量の増加に伴い、反射率は減少したが、主として可視光領域の反射率が減少した。可視光領域の中でも波長が短いほど減少の割合が大きく、8%添加した焼成体は濃い茶色を呈していた。添加量0%の場合の明度は96であったが、8%においては

52まで小さくなった。赤外線領域の反射を高く保持したまま明度が小さくなったことから眩しさの少ない反射タイルになると推察できる。

図2にMnO₂を8%添加した焼成体のX線回折パターンを示す。アノーサイトに起因するピークが支配的であり、他にMnAl₂O₄、アルミナのピークが観測された。MnAl₂O₄以外は白色であることから、焼成によって合成されたMnAl₂O₄が本研究に好適な光学特性を与えたと考えられる。

反射層にMnO₂を添加して作製したタイル(タイルA)の性能評価を行った。評価方法として、室内でガラス越しに太陽光を照射し、温度変化の推移を測定した。比較として、一般的な顔料である弁柄を添加したタイルBを準備した。タイルBと同程度の明度となるようにタイルAはMnO₂を2.8%添加して作製した。それぞれのタイルのL*a*b*を表1に示す。タイルBよりもタイルAの方が若干明度は小さい。したがって、外観としてはタイルAの方が暗く見えるため、タイルAの方が温度上昇は大きくなると推察される。

図3にこれらのタイルの分光反射率を示す。タ

表 1 タイルのL*a*b*

	L*	a*	b*
タイル A	37.4	7.9	11.8
タイル B	42.0	6.0	7.1

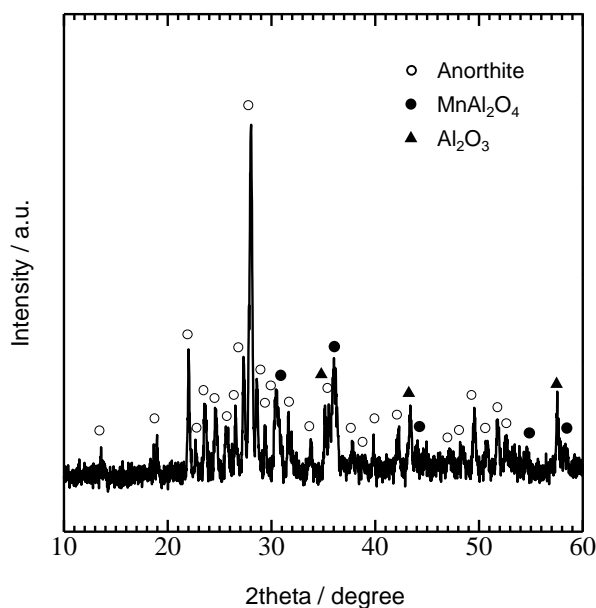


図 2 焼成体の XRD パターン

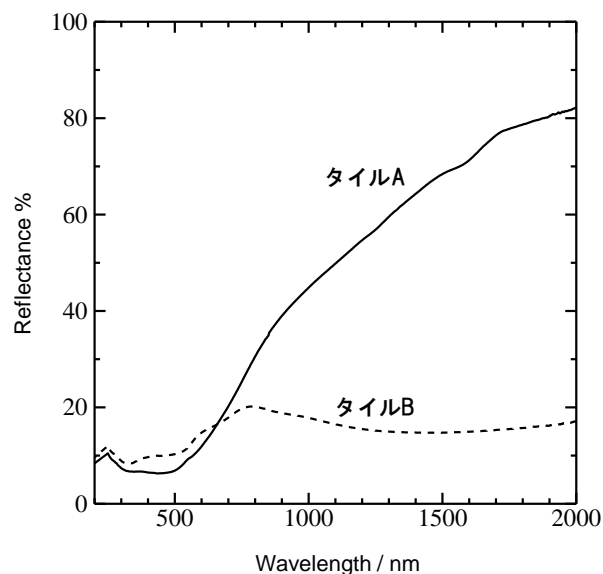


図 3 種々のタイルの反射率

イル A とタイル B は、可視光領域では若干 B の反射率が高い。赤外線領域では、タイル B は約 20% であるのに対し、タイル A はこれよりも十分大きい値を示している。タイル A には MnO_2 を 2.8% したが、図 1 中の添加量 8% の場合と比較すると、ボールミル混合の方が乳鉢と乳棒で混合した場合よりも少ない MnO_2 の添加量で反射率が減少した。これはボールミル混合の方が分散度合いが高いことに関係していると思われる。

図 4 に太陽光に曝した時の温度変化を示す。二つのタイルを比較すると、本研究で検討したタイル A の方が温度上昇の抑制効果が大きかった。温度差は最大で $1.9^{\circ}C$ であった。タイル A は B よりも明度が小さい（暗い）ため、B よりも温度上昇が大きいと想定されるが、目に見えない赤外線領域での高い反射率が想定を逆転するという本研究で期待した結果に繋がった。このことから、眩しさを抑制した赤外線反射タイルを作製する手段として、アノーサイトに MnO_2 を添加することが有効であることが示唆された。

4. まとめ

眩しさを少ない赤外線反射タイルを検討した。アノーサイトに MnO_2 を添加することによって、茶色を呈するタイルを作製した。太陽光に曝して、表面温度の推移を評価したところ、同程度の明度を有するタイルよりも温度上昇を抑制することが

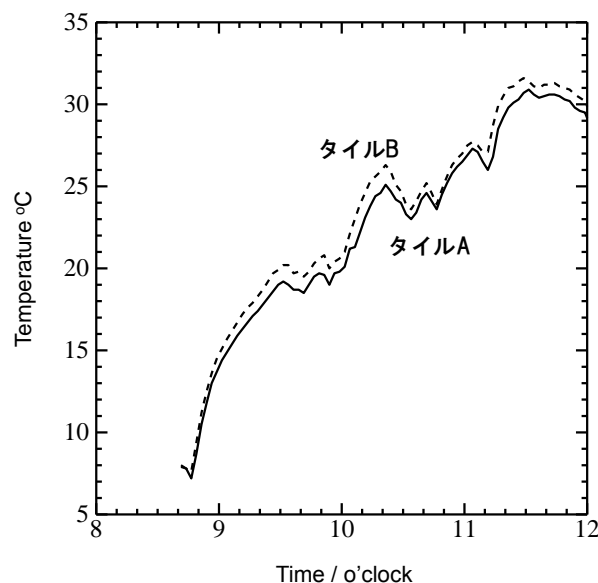


図 4 太陽光に曝した時の温度変化

できた。このことから、特に都市部におけるヒートアイランド対策に有効な建材となると期待できる。

【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 16 (2015)
- 2) 水野正敏ら、岐阜県セラミックス研究所研究報告、p 14 (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 (第 2 報)

岩田靖三、岩田芳幸、尾畑成造

Proposal of Promotion for Ceramic Ware Product by AR Technology (II)

Seizo IWATA, Yoshiyuki IWATA and Seizo OBATA

陶磁器製品の販売促進場面において具体的な使用例・イメージング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ている。昨年度は、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むと、画面中の画像上にあらかじめ作製した 3D モデルを表示できるアプリを作成した。今年度は、ターゲットとなる皿に、画像でなく実際の皿を用い、タブレットのカメラを用いて画面上で認識すると、画面中の皿上にあらかじめ作製した 3D モデルを表示できるアプリを作成した。

1. 緒言

本研究では、陶磁器製品とその使用環境で用いられる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まれた映像と端末内の仮想物体を重畳表示することにより、端末のディスプレイ上へ提示し、想定する使用例を提案する。これにより、使用環境のイメージ化を促進したり、提案内容のサポートコンセプトを説明したりする方法について検討する(図 1)。

2. 開発内容

2-1 概要

今年度の開発内容として、ターゲットとなる実

際の皿に、カメラ付モバイル端末(タブレット)をかざすと、ディスプレイ中の皿上に、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 3次元物体の認識

昨年度作成したアプリでは、皿の 2次元画像をターゲットとして、端末をかざして画像を認識した場合に、端末のディスプレイ中で、皿の画像上に 3D モデルを表示していた。しかし、これと同じ方法を実際の皿で行おうとすると、端末に保持された 3次元物体である皿の形状と表面のテクスチャ画像を同時に認識できなければならず、現在の技術では非常に困難な作業になってしまう。そこで今回は、AR ライブラリである metaio の機能



図 1 提案内容のイメージ図



図 2 実際に用いた皿



図3 特徴点の抽出と物体の認識

として備わっている、「3D オブジェクト・トラッキング」技術を用いて、3次元物体をリアルタイムに認識することにした。その方法は、端末のカメラを用いて、3次元物体の特徴点を何点か抽出した状態で、カメラを少量だけ移動させると、その時に発生する各特徴点の移動前後のずれを計算するものである(図2,3)。前回までの方法では、特定の皿画像をアプリに組み込んでいたために、その皿でしかターゲットとして認識できなかった。しかし、今回の方法によって、目の前の任意の皿をターゲットとして認識できるようになった。

2-3 仮想物体の位置・大きさの変更

前回までのように、特定の皿画像をターゲットとして用いていた場合には、仮想物体の位置も確定出来たので、視覚的な不自然さはそれ程無かった。しかし今回、任意の実際の皿をターゲットとして用いることにより、ターゲットである実際の

皿と仮想物体である食材・料理との間に位置や大きさの隔たりができてしまった。そこで、metaioの機能を用いて、端末画面上の仮想物体について、スワイプで位置を、ピンチイン・ピンチアウトで大きさを変更できるようにし、実際の皿上に盛られている様子を自然な形で再現できるようにした。

2-4 3Dモデルの作成

付帯物である3Dモデルを123D Catchにより作成するにあたり、昨年度は簡易的に用意した物体を用いたが、今年度はより実際の食材・料理に近づけるために、食品サンプルを用いた(図4)。

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、タブレット画面上に映し出したターゲット物体上に仮想物体を表示できることを確認した(図5)。

4. まとめ

以上から、ARライブラリを活用して、ターゲットとなる3次元物体の認識を行い、そこへ3Dモデルを表示させることに成功した。その際に、3Dモデルの位置や大きさをリアルタイムに変更でき、視覚的に自然な表示を可能とした。

【参考文献】

- 1) 岩田靖三他, 岐阜県セラミックス研究所研究報告書, p19-21(2015)
- 2) Joseph O'Neil著, "独習Java第3版", 翔泳社
- 3) 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

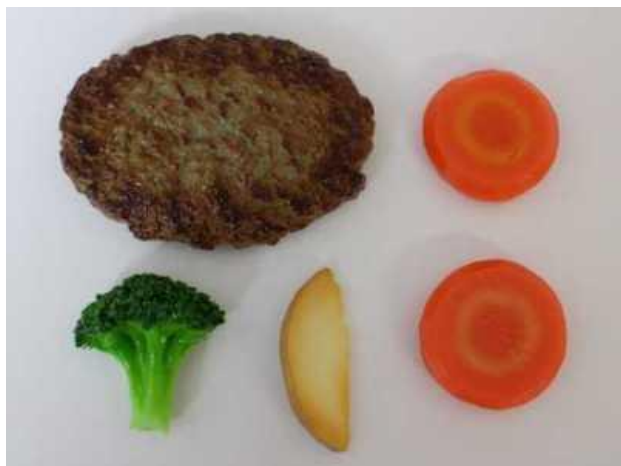


図4 3Dモデル作成用の食品サンプル

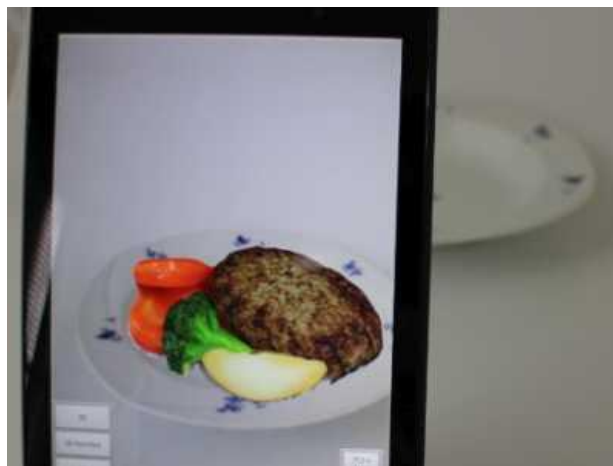


図5 仮想物体表示の確認

セルフグレイ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2報)

伊藤正剛*・小稲彩人・水野正敏

Product Development of Self-glazed Porcelain (II)

Sadataka ITO, Ayato KOINE and Masatoshi MIZUNO

セルフグレイ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で試作品の作製を行った。その結果、セルフグレイズ化磁器の特長を活かした良好な試作品を完成することができた。

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、セルフグレイズとは、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。セルフグレイ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イズ化磁器坯土を作製し、ローラーマシンによる成形で、レリーフ装飾のあるカップ&ソーサーの試作品作製を行った。

2. 実験方法

成形は試作用ローラーマシンを使用し、レリーフ装飾のあるカップ&ソーサーを成形した。坯土は、当所で作製したセルフグレイ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。カップ、ソーサーのどちらにおいても、成形切れは発生しなかった。しかし、カップについてはローラーマシンの鏝があたる内側の底面付近に同心円状の成形シワが発生した。汎用坯土では、このような成形シワが発生しないことから、セルフグレイズ化磁器坯土の伸びが若干低いことが原因と考えられる。



カップの成形品

ソーサーの成形品

図1 成形体

また、黄色、ピンクの顔料を所定量添加したセルフグレイズ化磁器坯土についても作製し、同様にレリーフ装飾のあるカップ&ソーサーを成形した。顔料添加無しセルフグレイズ化磁器坯土と同じく、成形切れは発生しなかったが、カップでは成形シワが発生した。

それぞれの成形体について、1280℃還元焼成を行った結果を図2に示す。顔料添加無し及び、顔料添加有りのどちらにおいても、焼成時の軟化変形やクラックの無い良好な焼成体が得られた。また、素地も釉薬がかかった通常の磁器製品と比較

* : 岐阜県工業技術研究所

して控え目な光沢をもっていた。さらに、釉薬をかけていないため、レリーフ装飾が埋没することなく、輪郭線が明瞭であり、セルフグレイズ化磁器の特長を活かした試作品が作製できた。



図2 セルフグレイズ化磁器とその多色化

4. まとめ

セルフグレイズ化磁器の試作品作製を行った。

その結果、カップにおいては成形シワが発生したが、控え目な光沢をもち、セルフグレイズ化磁器の特長を活かした焼成体が得られた。今後、セルフグレイ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。

謝辞：本研究を実施するにあたり、(株)山加商店の吉田育郎様、萩山訓行様、及び、従業員の皆様にご指導とご協力を得ました。ここに御礼申し上げます。

【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)

アルミナ前駆体水溶液を用いたコーティング膜の作製

尾畑 成造・立石 賢司・吉田 道之*・櫻田 修*

Preparation of coating layer on porcelain by aqueous aluminum precursor solution

Seizo OBATA, Kenji TATEISHI, Michiyuki YOSHIDA and Osamu SAKURADA

アルミナ前駆体水溶液を用いて陶磁器表面をコーティングし、洗浄性向上について検討した結果、撥水性が向上することが分かった。この撥水性は陶磁器釉表面上に微細なアルミナが析出したことによるものと考えられる。ただし、熱処理により析出したアルミナ粒子は、釉の軟化点以上の温度では釉と反応してしまうため、撥水性の効果は低下した。厚みを変化させてコーティングの効果の評価した結果、 $1\mu\text{m}$ 程度まで厚膜化させることで熱処理温度を増大させても撥水性維持できることがわかった。

1. 緒言

陶磁器製品や珫瑯製品は、これまで比較的汚れがつきにくく落としやすいという優れた特徴を有していることから食器等に長い間広く利用されてきた。しかしながら、近年の日本の生活様式や食文化の変化から、その使用方法が変わり、汚れの種類が増加し、落ちにくくなっている。また、食器類については自動食器洗浄機の普及に伴う耐アルカリ性等の耐久性の向上が求められるようになっている。フライパンやグリル等のトレイとして使用される珫瑯製品は汚れの焼き付きなどが課題となっている。これらの汚れの落ちやすさや付着防止技術については、さまざまな研究がなされてきた。実際に、湯呑などへの茶渋の付着の要因についての報告¹⁾、食器洗い乾燥機や調味料などの液だれ防止のためのコーティング技術²⁾に加えて、食器とは異なるが水だけで汚れを取り除くための研究^{3,4)}が報告されている。しかしながら、焼成温度や釉組成、素地とのマッチング、熱処理温度などを検討した場合、汎用性が十分だとはいいがたい。

一方、我々はこれまでに水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)にギ酸を添加して溶解することで無色透明なアルミナ前駆体水溶液が得られることを報告した。またこの前駆体水溶液から得られた粉体は 1000°C 程度の温度で α -アルミナ化することを報告した⁵⁾。そこで我々はこのアルミナ前駆体溶

液を使用し、陶磁器製品に均質な膜を成膜できれば、釉表面の耐化学性に加えて洗浄性が向上するのではないかと考えた。そして、アルミナ前駆体水溶液を使用し、陶磁器製品の洗浄性向上の要因の一つである撥水性向上を検討してきた。

本研究では、アルミナ前駆体水溶液を使用し、条件を変化させて陶磁器や珫瑯製品の表面にアルミナ膜を形成させ、安定した撥水特性が得られる成膜条件について検討した。

2. 実験方法

硝酸アルミニウム9水和物(ナカライテスク(株)製)を水に溶解させ $2\text{mol}/1$ の硝酸アルミニウム水溶液を作製した後、アンモニア水(ナカライテスク(株)製)を使用して $\text{pH}6$ に調製することで沈殿物を生成させた。その後、遠心分離・デカンテーションを繰り返して洗浄し、沈殿物である水酸化アルミニウムゲルを得た。この水酸化アルミニウムゲルにギ酸をアルミニウムに対し、モル比率で3倍量添加し、1時間攪拌することで無色透明なアルミナ前駆体水溶液を調製した。この調整した溶液にエタノールを体積比で $1:1$ となるように混合してコーティング用溶液とした。市販陶磁器製品から切り出した試料にこの溶液と用いてコーティングし、所定温度で1時間焼成した。コーティング方法についてはディップコートおよびスピンコートを行った。得られた試料について接触角測定を行うとともに、SEMおよびレーザー顕微鏡による表面状態の評価を行った。

*岐阜大学 工学部

3. 結果及び考察

3-1 熱処理温度が撥水性に与える影響

濃度の異なるアルミナ前駆体溶液を使用して市販陶磁器製品に1回ディップコーティングし、種々温度で熱処理した試料における水の接触角測定結果を図1に示す。200℃で熱処理した試料についてはコーティング処理の有無にかかわらず接触角はほぼ同じ値を示した。しかし400℃での熱処理では、未処理試料と比較してコーティング処理試料の接触角は大きく増大し、400℃から600℃で最大値を示した。しかし600℃以上での熱処理したコーティング処理試料においても接触角は徐々に低下した。この原因を検討するためレーザー顕微鏡による表面の凹凸状態を評価した。その結果を図2に示す。図2よりコーティングしていない試料については熱処理温度を増大させていくにしたがって最大表面粗さ R_z の値が低下しており、表面の平滑度が増大していることが分かる。それに対して、コーティングした試料については200℃から400℃にかけて R_z が大きく増大した後、熱処理温度を増大させるにしたがって徐々に低下していた。TG-DTA 分析及び X線回折の結果より、400℃の熱処理で表面粗さが増大した理由として、アルミナ前駆体水溶液が350℃付近でギ酸の分解反応による減量が終了し、非晶質ながら γ -アルミナが生成していたことが起因していると考えられる。さらに熱処理温度を増大させた600℃以上でおこる表面粗さの低下は、今回使用した釉の転移温度が約600℃、軟化温度が720℃付近にあったことから、コーティングして析出した粒子が釉と反応し、粒子が釉に溶融したことによるものと考えられる。

3-2 コーティング回数が撥水性に与える影響

そこで、Al 濃度 2×10^{-4} mol/g のコーティング用溶液を使用し、コーティング回数を変化させて400℃以上で熱処理することでコーティング膜の厚みが接触角に及ぼす影響を検討した。図3にコーティング回数を変化させ、400℃で熱処理した際に成膜されたコーティング層の厚みの変化を示す。コーティング回数を増大させるにしたがって、コーティング層は増大しており、その関係は比例関係であることがわかった。この厚みを基にしてコーティング回数を変化させて所定温度で熱処理した試料の接触角の測定結果を図4に示す。どの熱処理温度においてもコーティング膜厚が増加するにしたがって接触角が増加していることがわかる。

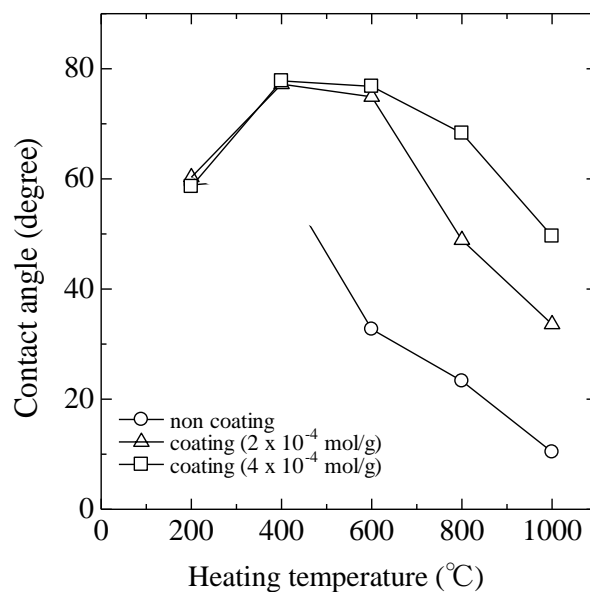


図1 アルミナ前駆体水溶液を用いてコーティングし、種々温度で熱処理した陶磁器の接触角の変化

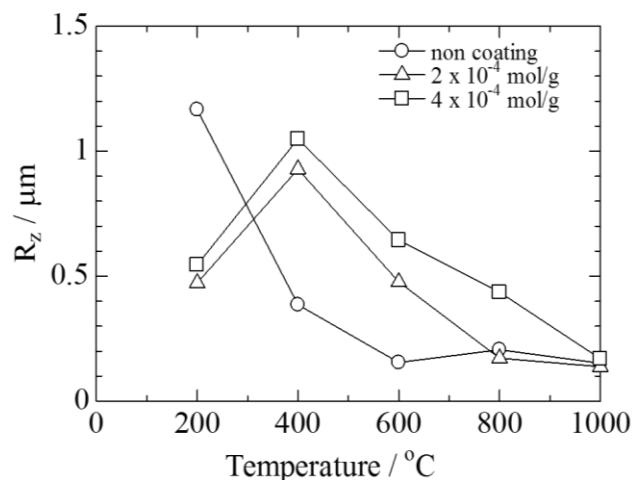


図2 アルミナ前駆体水溶液を用いてコーティングし、種々温度で熱処理した陶磁器表面の最大表面粗さ

このことから、より厚いアルミナ膜を形成させることで接触角の低下を抑制することができることが分かった。しかしながら膜厚に関係なく熱処理温度が増大するにしたがって接触角の値が減少していることが分かる。さらにこの結果を解析するため、熱処理温度に対する接触角をコーティング膜の厚み別にプロットした。その結果を図5に示す。コーティング膜の厚みが800nmまではコーティング膜の厚みに関係なく熱処理温度が増大する

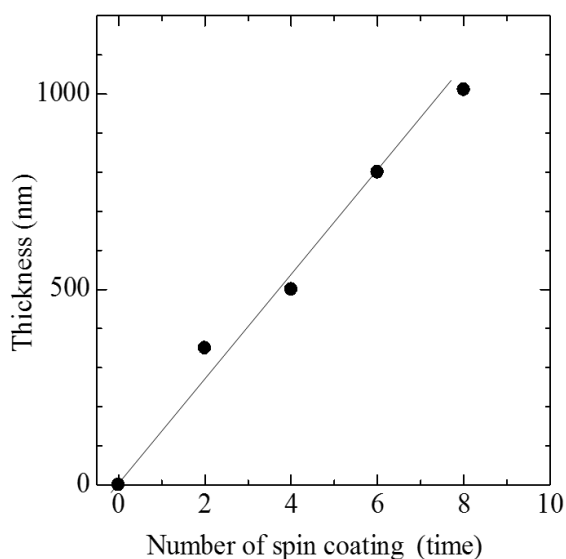


図3 アルミナ前駆体水溶液を用いてコーティングした回数と膜厚の関係

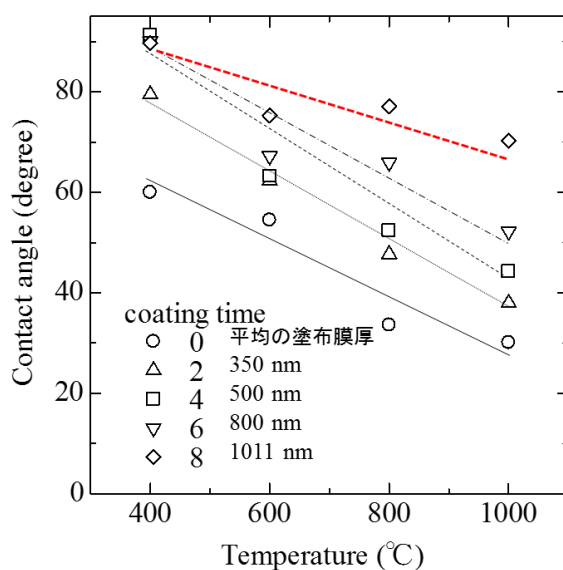


図5 コーティング回数を変化させ種々温度で熱処理した陶磁器表面の熱処理温度に対する接触角の変化

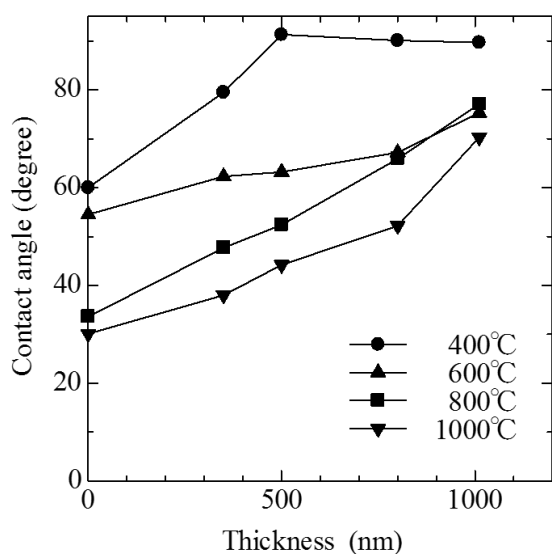


図4 コーティング回数を変化させ種々温度で熱処理した陶磁器表面のコーティング膜厚に対する接触角の変化

にしたがってほぼ一定の傾きで接触角が低下していることが分かる。これに対して約1000nmのコーティング膜では、その傾きが鈍化しており、熱処理温度の増大に対して接触角の低下が抑制されていることがわかる。

3-3 コーティング膜の評価

約1 μ m程度のコーティング膜をつけ、800°Cで熱処理した試料を作製し、その汚れの落ちやすさ

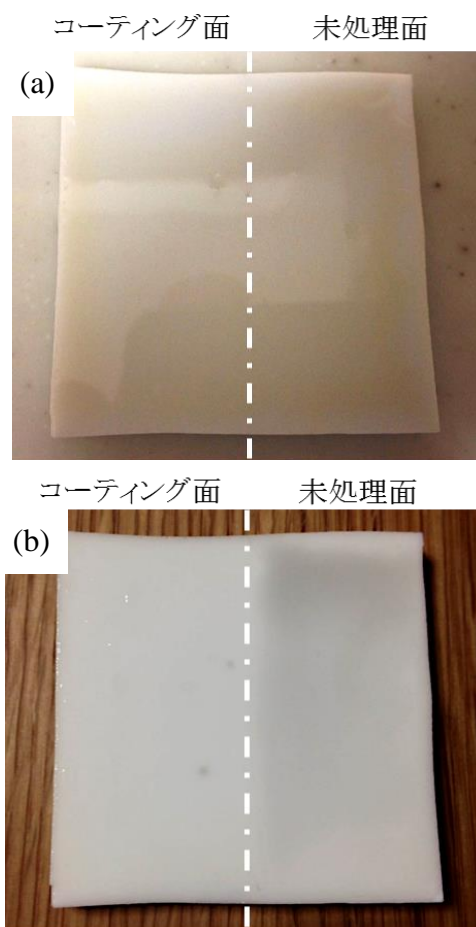


図6 コーティングし、熱処理した陶磁器表面の汚れの落ちやすさの評価 (a) 洗浄前、(b) 洗浄後

について評価した。汚れの評価については、市販調理用油に浸漬した後、家庭用食器洗い乾燥機を使用してその落ちやすさを評価した。この油の汚れの落ちやすさを目視で評価するため、水には少量の墨汁を添加した。その結果を図6に示す。浸漬後ではコーティングの有無にかかわらず油がついているが、洗浄後においては未処理面がやや墨汁で黒くなっているのに対して、コーティング面はほとんど墨汁が付着しておらず、撥水していた。

4. まとめ

アルミナ前駆体水溶液を用いて陶磁器表面をコーティングし、洗浄性向上について検討した結果以下の知見を得た。

- 1) アルミナ前駆体水溶液をコーティングすることで、撥水性が向上することが分かった。

- 2) その撥水性は陶磁器釉表面上に微細なアルミナが析出したことによるものと考えられる。
- 3) 熱処理により析出したアルミナ粒子は、釉の軟化点以上の温度では釉と反応し、撥水性の効果は低下した。
- 4) ただし1 μ m程度まで厚膜化させることで熱処理温度が増大しても撥水性維持できることがわかった。

【参考文献】

- 1) 稲垣 順一、セラミックス、p864-869 (2011)
- 2) 桑田 和文 他、セラミックス、p870-874 (2011)
- 3) 一木 智康、セラミックス、p875-878 (2011)
- 4) 井須 紀史 他、セラミックス、p879-882 (2011)
- 5) 吉田 道之 他、J. Soc. Powder Technol., Japan, 53, p571-576 (2016)