

# 三重県窯業試験場年報

平成6年度 (Vol.29)

三重県窯業試験場

# 目 次

1. 概 要	
(1) 沿 革	1
(2) 敷地と建物	1
(3) 組織と業務分担	2
(4) 予 算	2
(5) 職員構成	3
(6) 主要試験研究設備	4
2. 依頼試験業務	7
3. 指導・支援業務	
(1) 技術相談・技術指導	7
(2) 技術アドバイザー指導事業	7
(3) 講習会・講演会・展示会等の開催	8
(4) 中小企業先端技術者研修	8
(5) 試験場留学生の指導	8
(6) 地域産業育成支援事業	9
4. その他	
(1) 客員研究会（職員を対象とした技術研修）	9
(2) 地域技術ネットワーク形成事業	10
5. 研究報告	
(1) ニッケル色釉の研究（地場産業用素地・釉の研究）	11
(2) 陶磁器の成型法を利用したファインセラミックスの成形技術の研究（1）	17
(3) 貝殻を利用した多孔質底質改良剤の開発	24
(4) 材料合成支援エキスパートシステムに関する研究（1）	29
(5) セラミックスと金属の複合化技術に関する研究	35
(6) 新しい土鍋ライフを演出するための企画提案 （産地活性化のためのデザイン開発）	44
(7) 伊賀焼粘土の泥しょう性状について （伊賀焼の特色を生かした釉とデザインと技法の総合研究）	48
(8) ゾル・ゲル法による $ZrSiO_4$ の作製（I）	52
(9) 耐酸、耐アルカリ質陶磁器釉薬の開発	57
(10) 他誌掲載等	57



B 分 場

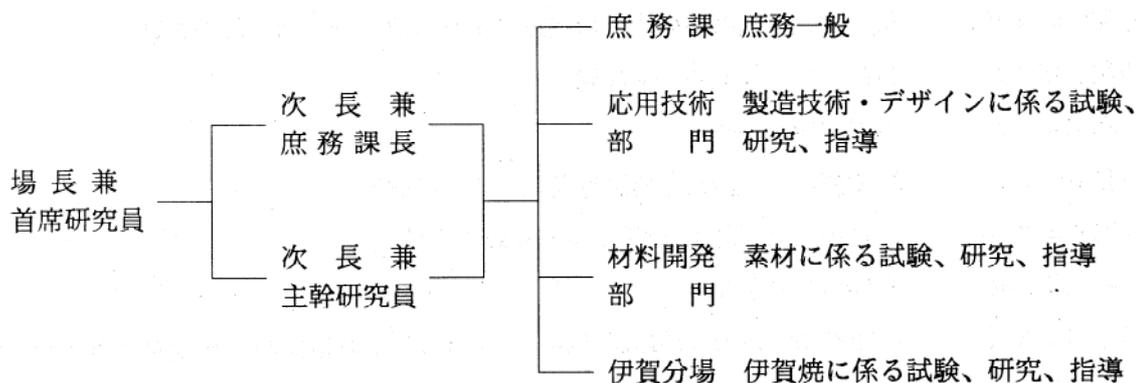
敷 地 423㎡

建 物 258㎡

内 訳；本館（鉄筋コンクリート造2階建）258㎡

(3) 組織と業務分担

(平成7年4月1日現在)



(4) 予 算 (平成6年度)

歳 入

(単位 千円)

科 目	金 額
県 費	15,825
使用料及び手数料	6,756
国庫支出金	388
財 産 収 入	677
諸 収 入	2,154
計	25,800

歳 出

(単位 千円)

科 目	金 額
賃 金	960
報 償 費	119
旅 費	1,154
需 用 費	12,654
役 務 費	814
委 託 料	2,295
使用料及び賃借料	1,103
原 材 料 費	1,265
備 品 購 入 費	5,108
公 課 費	18
計	25,800

(5) 職員構成

平成7年4月1日現在

職名	氏名
場長兼 首席研究員	木村 赫雄
次長兼 庶務課長	遠山 富美
次長兼 主幹研究員	國枝 勝利
主事 技能員	川瀬 千里 古市 美智子
主幹研究員	青島 忠義
〃	熊谷 哉
〃	岡田 征之
〃	小林 康夫
〃	北川 幸治

職名	氏名
主任研究員	服部 正明
〃	稲垣 順一
研究員	榊谷 幹雄
〃	林 茂雄
〃	日比野 剛
〃	庄山 昌志
〃	水野 加奈子
〃	川合 啓之
伊賀分場長兼 主幹研究員	佐波 平三郎
主任研究員	伊藤 隆
研究員	岡本 康男

## (6) 主要試験研究設備

機 器 名	メーカー名	仕 様		備 考
走査型電子顕微鏡	日本電子(株)	JSM-T300型、分解能6nm、30KV、倍率15-200000、WDX付		
万能表面形状測定器	東京精密(株)	サーフコム303B型、粗さ測定域0.005-100 $\mu$ 、長さ100mm		国 補
自動成形機	(株)高木製作所	ニューセラモルダMTN-04型、容積4 $\ell$		〃
熱処理炉	ニイミ産業(株)	ガス燃焼式、0.1 $m^3$ 、最高温度1750 $^{\circ}C$		〃
精密自動切断・研削盤機	笠井商工(株)	REFINE-CUT Super、試料自動送り式		
蛍光X線分析装置	理学電機(株)	System3080型、データ処理システム		
イオンクロマトグラフ	ダイオネックス(株)	System2000i/SP、日立データ処理装置		
示差熱膨張計	理学電機(株)	TMA8140型	最高使用温度1500 $^{\circ}C$ TAS100で制御	
熱分析装置	理学電機(株)	TG8110型		
熱的電気物性測定装置	理学電機(株)	ETA型		
高温曲げ引張り試験装置	(株)東京試験機 製作所	SC-5CSS型、クロスヘッド速度0.00001-100mm/min、高温装置(1500 $^{\circ}C$ )付		
スプレードライヤー	大川原化工機(株)	FL-12型、ディスク式、乾燥室 120 $\phi$ ×110cmH、処理量3 $\ell$ /hr		
全自動電気炉	(株)広築	SF-6型、炉内寸法 20×20×30cm、常用最高温度1600 $^{\circ}C$		
X線回折装置	理学電機(株)	RAD II A型、湾曲単結晶モノクロメータ高温加熱装置付		国 補
粉体比表面積測定装置	湯浅アイオニクス(株)	AUTOSORB-1型、BET 3点方式、データ処理付き		〃
赤外線放射率測定装置	日本電子(株)	JIR-5300型、フーリエ変換式赤外線分光装置、赤外線放射測定ユニット		
超微粉化装置	三井三池化工機(株)	アトライタMAISE-X型、ゴム張、5.5 $\ell$		
真空乾燥器	東京理化器械(株)	VOS-450D型、加熱式、内容積91 $\ell$		
全自動小型電気炉	共和高熱工業(株)	第8242、SiC発熱体、炉内寸法 30×40×25cm、最高温度1500 $^{\circ}C$		
オートクレーブ	日東オートクレーブ(株)	NAC-10型、内容積2 $\ell$ 、Max. 295気圧		

機 器 名	メーカー名	仕 様	備 考
フリーズドライヤー	大洋サービスセン ター(株)	VD-30型、-80℃ドライチャンバー2 ポート式	
酸素分析計	日本ガイシ(株)	PA-110型、CO、CO <sub>2</sub> 測定、ZrO <sub>2</sub> センサー	分 場
実体顕微鏡	オリンパス光学工 業(株)	SZH-111型、カラーモニター、写真撮 影装置付	国補、加 速支援
金属顕微鏡	オリンパス光学工 業(株)	BHM-313MW型、4眼鏡筒	競 輪 補助事業
赤外線反射測定ユニット	日本電子(株)	IR-DRA110型、ハードディスクユニッ ト、ライブラリーリサーチ付	国 補
迅速測定用粒度分析装置	(株)堀場製作所	LA-500型、レーザービーム式、オートサ ンプラー付	〃
熱膨張測定装置	真空理工(株)	DLY-7000RH型、赤外線集中加熱式、三連 式	〃
接合強度評価用引っ張り 治具	(株)東京試験機 製作所	特殊仕様、材質SUS304	競 輪 補助事業
水銀ポロシメーター	湯浅アイオニクス (株)	Autoscan-33 Porosimeter型、測定域200 μ-400nm、データ処理装置付	国 補
プレス付真空熱処理装置	東京真空(株)	PRESS-VAC-II型、1300℃(真空状態) プレス圧0.2-2.0t、オイルクーラー付	競 輪 補助事業
誘電率測定装置一式	横河・ヒューレッ トパッカー(株)	HP8753、HP4284A型、データ処理装置、 測定治具一式	国 補
還元焼成用電気炉	丸二陶料(株)	OEL-8型、200V、40A、電気炉プロパン 燃焼還元方式、最高温度1300℃	分 場
マイクロ波加熱装置	日本高周波(株)	MHO-001型、マグネトロン出力4.9KW以上 出力可変、容積0.5m <sup>3</sup>	
ヤング率測定装置	京都電子工業(株)	DEM-11R型、JIS R1602、ASTM C848規格に 準ず、曲げ共振法式	国補、地 域研究者
分光光度計	(株)日立製作所	ダブルビーム分光光度計U-2000型	〃
高速ミキサー一式	(株)日本精機製作所 (株)ダルトン	ウルトラホモミキサーUM-3型 パワーホモジナイザーPM-1型 マルチディスペンサー40型	〃
分析データ処理装置	ソニーコンピュ ータシステム(株)	EWS装置一式、プログラム作成用ソフ トウェア一式、端末装置付	〃
データベース作成装置	日本電気(株) キャノン(株) (株)コンテック	NEC PC-H98 model 105-100一式 プリンタ；キャノンLBP-B406G一式 付属品付	国補、地 域研究者 養成事業

機 器 名	メーカー名	仕 様	備 考
酸素計一式	日本ガイシ(株)	PME型小形酸素分析計RE-110, Bタイプ	
還元焼成用電気炉	丸二陶料(株)	特殊仕様、コイル式発熱体、MP-12D制御、 内寸80×50×60cm	国補、地域研究者
遠心分離機	久保田商事(株)	5800型、8000rpm	”
恒温振とう機	タイテック(株)	BR-300LF型、冷凍機冷却式 庫内寸法:75×57×57.5cm	”
誘電率測定アタッチメント	横河・ヒューレット パッカード(株)	HP4284LCR用Dielectric Probe Kit	”
ゼータ電位測定装置	三田村理研工業(株)	ZP-100型、顕微鏡電気泳動方式	”
エアースラスト	新東ブレーター(株)	MY-30B、重力式エアージェット 圧力; 2-6kg/cm <sup>2</sup>	”
原子吸光光度計一式	セイコー電子工業 (株)	SAS-7500 (フレイム、フレイムレス共用 原子吸光)、SPS-7700 (ICP)	国 補
真空土練機	(株)林田鉄工	VM-1ステンレス型、2HP、200V、3相	”
素地作成装置一式	(有)石崎鉄工所	フィルタープレス; 25kg用 トロンメル; 200kg用	”
恒温恒湿装置	タバイエスペック (株)	PR-2ST型、225ℓ、10-80℃、50-98%RHで 制御可、フロン対応機種	”
平面研削機	(株)ナガセインテグ レックス	SGM-52型、砥石回転数0-3600rpm、砥 石径205mm、最小切り込み量0.5μ	競 輪 補助事業
タタラ成形機	(有)橋鉄工所	RC-500型セラローラー、有効巾45cm	

### 平成6年度設置設備

機 器 名	メーカー名	仕 様	備 考
コンパクトジェットミル	(株)セイシン企業	CO-JET SYSTEM α、アルミナライナー	
小型圧力鋳込タンク	(有)石崎鉄工所	ステンレス製、30ℓ	
自動測定用電子天秤	メトラー(株)	AG245型、密度・比重測定キッド付	
データベース及びエキスパートシステム構築用ハードウェア	メーカー多数 購入; 東海物産(株)	多社・多数の機種で構築。ネットワーク インターフェースボード、コンパクト HUB、ディスクトップパソコン他	

## 2. 依頼試験業務

項 目	件 数	項 目	件 数
定性分析	236	顕微鏡試験	9
定量分析	703	加工試験	607
測定	388	試料調整	200
物理試験	228	その他	46
熱的試験	124		
焼成試験	281	合 計	2,822

## 3. 指導業務

### (1) 技術相談・技術指導

項 目	内 容	件 数
原 材 料	窯業原材料の選択・適正利用法・処理法等	193
素地・成形・焼成	素地の調整法、成形技術、窯炉焼成法等	283
釉 ・ 顔 料	釉薬、顔料の調合・調製・改良等	383
デ ザ イ ン	陶磁器の商品企画、形状、装飾技法、パターン等	147
ファインセラミックス	ファインセラミックスの製造、利用法、原料等	25
そ の 他	無機材料・陶磁器技術に関すること	340
計		1,371

### (2) 技術アドバイザー指導事業

対 象	地 区 名	指導企業数	指 導 日 数		指 導 内 容
			アドバイザー	職 員	
陶磁器製造業	北 勢	8 社	47 日	8 日	商品開発 4社 素地と釉薬 2社 ロゴマーク製作 1社 ポスター製作 1社
計		8 社	47 日	8 日	

### (3) 講習会・講演会・展示会等の開催

名 称	年月	場 所	参加人員	内 容
陶&くらしの デザイン展	6.10	北勢地場産業 振興センター	337	19公設試験研究機関 85点の作品の展示
デザインセミナー (県主催第2回)	6.10	〃	81	講師；松永真 (株) 松永真デザイン事務所 代表 『デザイン・ざっくばらん』
三試験場 合同研究発表会	6.10	三重産業振興 センター	85	研究発表7件、特別講演会：岸上慎次郎 (VRテクノセンター所長) 『アメリカに おけるVR技術の現状について』
中小企業先端 技術者研修	7.1 -2	窯業試験場	20	12時間、詳細別記
デザインセミナー	7.2	伊賀分場	35	講師；諸山正則 (東京国立近代美術館主任研 究官) 『50年代以降現在に至る生活工芸 について』
研究成果発表会 及び講演会	7.3	窯業試験場	50	研究発表『低火度無鉛釉薬の化学的耐久性 (第2報)』他3件 講演会：講師；山口正久 (四日市大学教授) 『メーカー側から見たPL法』
技術講習会	7.3	窯業試験場	18	講師；佐々木昭一 (京都府陶工高等技術専門 校) 『染め付け技法の実習』

### (4) 中小企業先端技術者研修

研修課題：新しい陶磁器装飾技法

年 月 日	時 間	科 目	講 師
平成7年 1月26日 (木)	午後1.30-4.30	最近の陶磁器装飾技法	瑞浪市窯業技術研究所 河口 建喜
1月31日 (火)	〃	撥水性絵具の製法と利用	川村化学(株) 平居 秀二
2月2日 (木)	〃	最近のпат印刷技法Ⅰ	(株)神戸機械製作所 水野 幹雄
2月9日 (木)	〃	最近のпат印刷技法Ⅱ	(株)神戸機械製作所 水野 幹雄

### (5) 試験場留学生の指導

研 修 内 容	所 属 ・ 氏 名	期 間	指 導 担 当 者
A L C の品質改善	(株)ナルックス 小林 宏	6.4-7.1	林 茂雄
新しい無機顔料の研究	川村化学(株) 石川 誠	6.4-7.1	國枝 勝利、庄山 昌志

研修内容	所属・氏名	期間	指導担当者
バレル用メディアの改良、開発	(株)チップトン 西川 浩司	6. 4-7. 1	稲垣 順一
窯業原材料とその成形体に 関する評価、試験研究	キンセイマテック(株) 前田 正則	6. 6-7. 3	國枝 勝利
素地と釉薬	大野製陶(有) 大野 正徳	6. 4-6. 9	熊谷 哉、小林 康夫
釉薬調合	(有)印田製型所 鬼藤由理子	6. 6-7. 3	熊谷 哉、小林 康夫
セラミック材料による水質浄化 と外国産原料の利用と研究	(株)クリエイトすづか 石崎 靖典	6. 8-7. 3	佐野 茂樹、國枝 勝利
バレル研磨による研磨面の 電子顕微鏡的な評価	(株)チップトン 鈴木 健生	6. 11-7. 3	日比野 剛

#### (6) 地域産業育成支援事業

グループ	内容	指導・支援担当者
強化半磁器グループ	給食用食器向け強化半磁器の開発指導	熊谷 哉、北川 幸治
タイル・建材グループ	大型タイルの開発指導	北川 幸治、熊谷 哉
異素材との複合化グループ	ファイバーセラミックによる商品開発指導	北川 幸治、服部 正明
萬古マップ作成グループ	萬古焼関係マップ『萬古王国』作成支援	岡田 征之

注) 事業主体：(財)三重北勢地域地場産業振興センター

## 4. その他

### (1) 客員研究会（職員を対象とした技術研修）

研究会名	年月	講師	内容
陶磁器の強度 について（第1回）	6. 8	神奈川大学 工学研究所長 濱野 健也	陶磁器素地・ファインセラミックスの機械的強度について、その発現状態、反応過程上の諸問題、強度向上の現実的手段等について古今の文献と講師の研究の紹介と今後の展望について詳細に解説
”（第2回）	6. 11		
”（第3回）	7. 3		
熱衝撃抵抗性 セラミックスについて	6. 8	名古屋工業大 学名誉教授 山井 巖	セラミックスの熱衝撃性の特徴について解説し、抵抗性向上の手法を解説
低熱膨張 セラミックスについて	7. 1		低膨張を示す材料の結晶構造上の特徴・期待される新材料・応用面について講義
陶磁器鉛害防止対策	6. 10	国立名工研 研究企画官 森 聰明	最近の国内外の陶磁器食器からの鉛溶出防止技術の紹介と、今後の規制の動向の解説
陶磁器顔料の新分野への 応用の可能性	7. 2	中京学院大学 教授 大塚 淳	陶磁器顔料の新しい開発動向と、可視光域のみでなく近赤外域の特性利用分野の紹介があった

(2) 地域技術ネットワーク形成事業

産学官の連携による、地域技術ニーズの課題解決のための研究会活動（国補事業）

研究会名：セラミックの焼結技術研究会、テーマ：低温焼結セラミックスの開発

研究会名簿（会長：濱野健也 教授）

研究会実績

	氏名又は企業名
学 識 経 験 者	濱野健也（神奈川県立大学教授） 杉山豊彦（国立名工研 主任研究官） 安井克幸（愛知県瀬戸窯業技術 センター 主任研究員）
企 業 会 員	川村化学(株) キンセイマテック(株) (株)クリエイトすづか (株)南景製陶園 日陶顔料(株) (株)ミヤオカンパニーリミテド
公設試 会 員	三重県窯業試験場職員 6名 （國枝勝利、服部正明、林 茂雄 日比野剛、庄山昌志、岡本康男）

年月日	内 容	出席者数
6. 8. 18	低温焼結セラミックス 講師：濱野健也、他	24名
6. 10. 4	磁器素地の焼成過程、微構 造 講師：濱野健也、他	22名
6. 11. 11	液相焼結理論 講師：濱野健也、他	22名
7. 1. 13	低熱膨張セラミックス 講師：山井 巖（名古屋工 業大学名誉教授）、他	22名
7. 3. 1	平衡状態図の利用 講師：濱野健也 低熱膨張セラミックス 講師：山井 巖、他	22名

## 5. 研究報告

### (1) ニッケル色釉の研究 (地場産業用素地・釉の研究)

次長兼主幹研究員 國枝 勝利

三重県海外技術研修員 清水美幸ソニア

#### 1. まえがき

陶磁器用色釉薬に用いられている遷移金属酸化物のうちNiOは、酸化チタンを加えた石灰亜鉛釉系の明るい黄緑色乳濁釉 (亜鉛チタンスピネルに $Ni^{2+}$ がスピネルの6配位位置に固溶する)、亜鉛-バリウム釉系でにぶい赤色に発色するマット釉<sup>1)</sup>や亜鉛結晶釉系でウレマイト結晶の鮮明な灰味青の着色 ( $Zn_2SiO_4$ の $Zn^{2+}$ の位置に $Ni^{2+}$ が固溶する。この場合Niは4配位。)に利用される以外はマット色釉に使われず、また透明釉でも黄褐色の特徴のない発色をするためと、価格が比較的高いこともあってあまり利用されていない。Niマット釉では上記以外にも特異な発色の報告もある<sup>2)</sup>が、発色の原因が分からず、適切な釉組成が知られていないため現業で使用されていない様である。

本研究は、主に上記亜鉛-バリウム系マット釉を中心に系統的に調べ、晶出する結晶及びNiの配位数と発色の関係、1100~1200℃焼成に適する釉組成範囲、及びその基礎釉での他の遷移金属酸化物の発色状態も調べることにより、NiOの色釉への利用と種類の拡大を図ることを目的に行った。

その結果、石灰-亜鉛-バリウム系マット釉において、(1)NiOの添加で紫色の発色が得られること、(2)赤の発色も得られるが、この場合は石灰成分が少ないか或いはない方がよいこと、(3)亜鉛の含有量が少ない釉では、Mgで置換しても紫の発色を得ること、(4)これらの関係が釉中に存在する結晶とNiの配位数によってほぼ説明できることがわかった。さらに、これらの基礎釉にCuOを添加した場合にも深い紫味青から紺青に近い発色をする特徴のあるマット色釉が得られ、この色が銅を含んだ複珪酸塩鉱物によるものであることが推測できた。この他、MnO、CoOの添加試験も行ったが、釉組成の変化により発色の変化は生ずるものの特徴のある発色は得られなかった。

#### 2. 実験方法

今回の試験は、釉の塩基組成を主にKNaO、CaO、ZnO、BaO、MgOで構成し、焼成温度に適合させるため補助的に $Li_2O$ 、PbOも加えた複雑なものであり、これに $Al_2O_3-SiO_2$ モル組成まで変化させると膨大な実験数になってしまう。これを避けるため、釉がすべてマット領域であることを考慮し、予備的に代表的な塩基組成0.10KNaO、0.35BaO、0.35ZnO、0.10PbOにおいて0.15~0.35 $Al_2O_3$ 、1.5~3.5 $SiO_2$ の範囲でNiOを2%添加し最も適切な組成を調べた。その結果0.15~0.20 $Al_2O_3$ 、1.5 $SiO_2$ が良かったので、以下の試験は $Al_2O_3-SiO_2$ モル組成を0.15-1.5モルに固定して行うことにした。

##### 2. 1 試験釉の作成

釉試験は主に1100℃焼成で行うことし、釉の溶融性の向上のため $Li_2O$ 、PbOも塩基組成に加え、表1に示す範囲の釉で試験した。使用原料は、炭酸リチウム、珪酸鉛フリット(1.0PbO、0.66 $SiO_2$ )、釜戸長石(特級)、鼠石灰石、炭酸バリウム、仮焼亜鉛華、土岐口蛙目粘土、福島珪石、マグネサ

イト及び着色用の遷移金属酸化物である。これらの原料の主なものあらかじめ24時間ポットミルで湿式粉碎したものを使用した。釉は各20gずつ作り、石川式らいかい機で湿式粉碎混合後、石灰長石質素地（低火度土と称する）と半磁器素地の素焼試験体に施釉した。焼成は電気炉で昇温速度200℃/Hr, 最高温度で1時間保持後炉内放冷した。最高温度は1100℃と1170℃で行った。

## 2. 2 測色と結晶同定

得られた色釉試験体は、スガ試験機(株)製多光源分光測色計MSC-1型でC光源10°視野で分光曲線を、同2°視野でマンセル表色系H, V/Cを測定しこれを基にJIS Z8102に記載してある系統色名で色名を求めた。

また、釉に含まれる結晶相の同定は、理学電機(株)製XRD RADIIA型を使用し、35KV, 15mA, 走査速度2°/minで、切り出した釉薬試験体表面を解析した。なお、試料表面の直接測定では、結晶の配向性が程度の差はあるが必ず存在した。このうち同定がやや不正確と思われる結晶については、釉薬試料を200g程度塊状に溶融して粉碎し、通常の粉末X線法で得たデータを参考にし、同定には慎重を期した。

## 3. 結果と考察

結果は、添加した着色用遷移金属酸化物ごとに発色別に示す。この方が釉薬組成ごとに記載するよりも簡潔に説明できるからである。

### 3. 1 Niによる発色

#### 3. 1. 1 紫色

(1) 釉組成範囲 BaOが多くまたCaO、ZnOがともに含まれる範囲で鮮明な紫の発色のマット釉が得られた。釉番号で示すとI-L0-7, 8, 12, 13, 16、I-L1-1, 2, 7, 8, 12, 13、II-L1-1, 2, 7, 8, 12（以上1100℃焼成、1170℃焼成では釉は結晶釉状組織となり紫色の発色範囲は狭くなり、全体に過焼状態となる。なお、II-L0系は試験していない。）、III-L0-7, 8, 12（1170℃焼成）である。

(2) 釉を構成する結晶 紫色が得られる釉に存在する結晶は、セルジアン ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) と Pellyite ( $Ba_2Ca(Fe, Mg)_2Si_6O_{17}$ )<sup>3)</sup> 構造の結晶の2種類であった。Pellyiteの ( $Fe^{2+}, Mg^{2+}$ ) は  $Zn^{2+}, Co^{2+}$  で置換することができる<sup>4) 5)</sup>と思われる。Pellyiteに存在する2価陽イオンの配位数は、( $Fe^{2+}, Mg^{2+}$ ) が4、Caが6、Baが10配位であり、又原子間距離から計算した各位置での陽イオンの半径は、順に0.69、0.95、1.40Åであり<sup>6)</sup>、 $Ni^{2+}$ はPellyiteにはイオン半径の観点では4配位位置に入ると考えられる。A. Navrotskyらによれば、 $Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$ イオンはイオン半径からも又配位数選択性からも4配位を取りやすい<sup>7)</sup>。しかし同研究では $Ni^{2+}$ がかなり強い6配位選択性を持つ事も明らかにされている。従って $Ni^{2+}$ はPellyite構造の4配位位置には入りにくいと予想されるが、NiO-MgO-ZnO系で少量のNiOがZnOに固溶し4配位をとる事や<sup>8)</sup>、まえがきで述べたように亜鉛結晶釉のウイレマイト結晶 ( $Zn_2SiO_4$ ) の4配位 $Zn^{2+}$ 位置に $Ni^{2+}$ が入る事など、部分的にはあるが4配位位置に入ることも知られている。今回の釉においても $Ni^{2+}$ はPellyite（この釉では $Ba_2CaZn_2Si_6O_{17}$ 又は $Ba_2CaMg_2Si_6O_{17}$ ）の $Zn^{2+}$ または $Mg^{2+}$ 位置に入ると考えられる。その理由として、釉薬のガラス部分

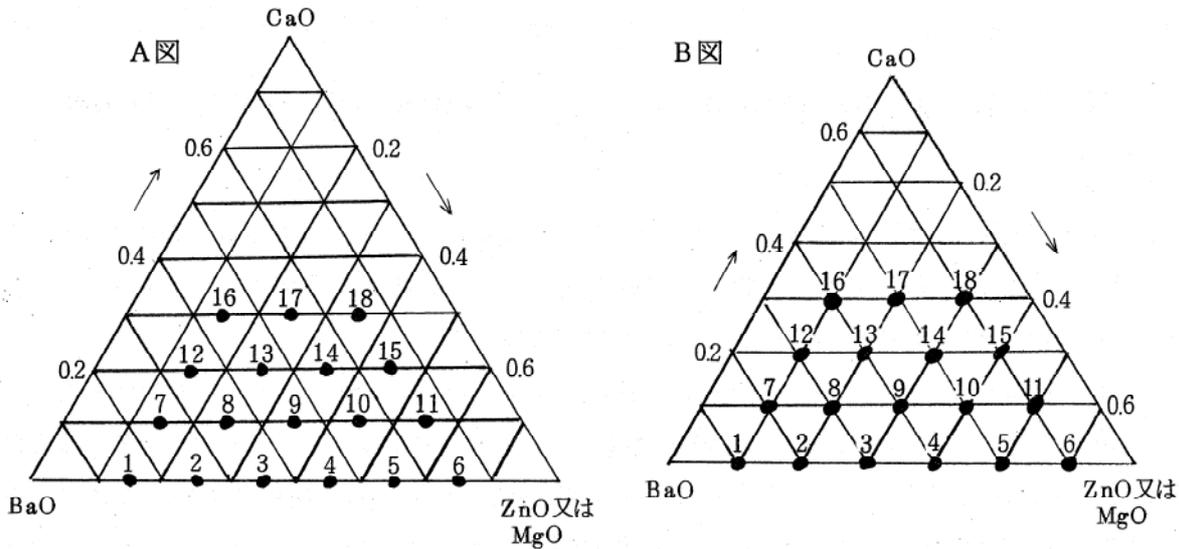
表1. 試験した釉組成

	KNaO	Li <sub>2</sub> O	PbO	CaO+ZnO +BaO	CaO+ZnO +MgO	MgO	備 考
I-L0	0.10	0.10		0.80			NiO試験せず、CuO用
I-L1	0.10	0.10	0.10	0.70			
II-L0	0.10	0.10			0.80		
II-L1	0.10	0.10	0.10		0.70		
III-L0	0.10			0.80		0.10	1170°C焼成用

注) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>は0.15-1.5モル一定。

CaO+ZnO+BaO又はCaO+ZnO+MgOは合計0.80モルのときはA図により、  
合計0.70モルのときはB図により配分する。

着色遷移金属酸化物の添加量はNiO 2%、CoO 1%、CuO 4%、MnO 3% (外割)。



に入った状態での発色は黄褐色になる可能性が強く、実際1170°C焼成しガラス成分が多くなると、鮮明な紫色が失われ、程度の差はあるが黄褐色味が強くなる事、4配位のNi<sup>2+</sup>を持つ結晶が紫色をするという報告はないようであるが、Ni<sup>2+</sup>が4配位される特殊なガラス (Rb<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系) では紫色の着色が得られること<sup>9)</sup>が挙げられる。又次に述べる分光反射率曲線の形から判断しても4配位とした方が良いと考えられる。Ni<sup>2+</sup>がPellyiteの他の元素を置換することはイオン半径の違いから可能性は少なく又同様にセルジアンにも固溶しないと考えられる。

表2に本研究で関係のある元素のイオン半径を示す。

ところで、紫の発色をするI-L1-1釉ではCaOがないのにPellyiteが検出される。これはおそらく釉組成に含まれるPbがCaの位置に入りPellyiteが生成するものと推測される。

表2. 関係する元素のイオン半径

半径 (Å)	半径 (Å)	半径 (Å)
Fe <sup>2+</sup> 0.74	Ni <sup>2+</sup> 0.69	Ba <sup>2+</sup> 1.34
Mg <sup>2+</sup> 0.66	Cu <sup>2+</sup> 0.72	Al <sup>3+</sup> 0.51
Zn <sup>2+</sup> 0.74	Pb <sup>2+</sup> 1.20	Si <sup>4+</sup> 0.42
Co <sup>2+</sup> 0.72	Ca <sup>2+</sup> 0.99	O <sup>2-</sup> 1.40

(3) 分光反射率曲線 図1にこの発色をした代表的な釉のI-L0-12の分光反射率曲線を示す。マンセル表色系ではH V/C 1.63P, 2.66/3.66で暗い青紫である。6配位の場合とは対照的に470~650nm間で吸収が生じている。この傾向は少し波長域がずれるが、大塚が示したNi<sup>2+</sup>が固溶したウイレマイト結晶(Zn<sub>1.99</sub>Ni<sub>0.01</sub>SiO<sub>4</sub>)の分光反射率曲線にも見られる<sup>10)</sup>。

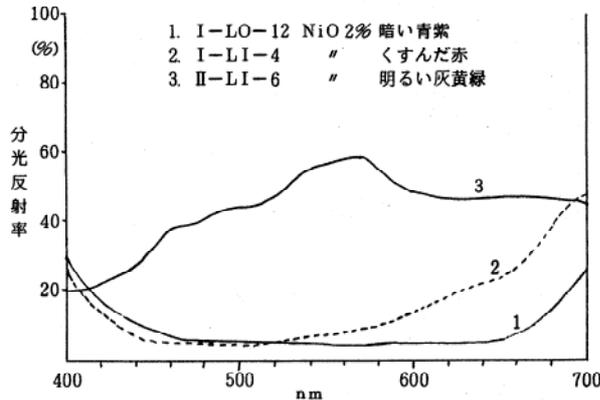


図1. NiO色釉系の分光反射率曲線

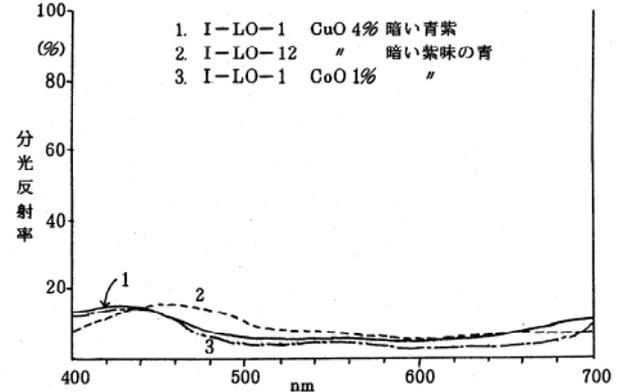


図2. CuO及びCoO色釉系の分光反射率曲線

### 3. 1. 2 赤色

(1) 釉組成範囲 紫の発色域よりZnOよりでしかもCaOがないかあっても少ない領域で得られる。鮮明な赤ではないが特徴のあるワインレッド色も得られる。釉番号で示すと、I-L0-2, 3, 4、I-L1-3, 4, 9 (以上1100℃焼成)、III-L0-2, 3, 4, 9 (1170℃焼成)である。

(2) 釉を構成する結晶 赤色が得られる釉に存在する結晶は、セルジアン(BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)とBaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>11)</sup>であり、NiはBaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のZn位置に入るものと考えられる。この場合も4配位と考えられる。II-L1系で赤色が得られなかったのは釉組成にZnでなくMgが使われているためであろう。JCPDSカードには類似の化合物BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の記載があるが<sup>12)</sup>、回折パターンはBaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とは異なるものであり又この結晶は釉からは検出されない。II-L1-4釉では、Mg含有結晶はMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(フォルステライト)が検出され、釉は少し紫色の斑点のある明るい黄緑色を示した。この黄緑色はMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>のMg位置にNiが入ることによって得られることは大塚が示している<sup>10)</sup>。Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>はオリビン型構造でMg(従って固溶したNiも)の配位数は6であることはよく知られている。

(3) 分光反射率曲線 図1に最も良好な赤色を示した釉I-L1-4の分光反射率曲線を示す。マンセル表色系ではH V/C 4.32R, 3.61/4.76でくすんだ赤である。紫の釉のものより長波長域の反射が大きくなり、吸収域がより短波長側によるが6配位の場合とは異なり、4配位の典型的なものに近いと言えよう。

### 3. 1. 3 その他の色

ZnOの多い釉ではNi<sup>2+</sup>がウイレマイト結晶に固溶し紺青色が、Mgの多い釉ではやや溶け不足になり勝ちではあるが、フォルステライト結晶に固溶し黄緑色の発色をするが、いままでによく知られており又特徴のあるものではないので詳細には述べない。しかし、フォルステライト結晶に固溶した黄

緑色の発色は $\text{Ni}^{2+}$ の6配位のものであり、分光反射曲線はその典型を示すため、図1にII-L1-6の例を示す。マンセル表色系では5.16GY, 7.53/3.15(明るい灰黄緑)である。

### 3. 2 Cuによる発色

Cuによる発色試験はI-L0、II-L0系で行った。

#### 3. 2. 1 青紫

(1) 釉組成範囲 CaOの入らないBaOの多い組成で得られる。深い暗い青紫色で、釉の薄い部分は明るい青色に発色する。良好な釉はI-L0-1, II-L0-1(1100, 1170°C焼成)である。

(2) 釉を構成する結晶 この釉に存在する結晶は、セルジアンと $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ でCaが存在するとこれにPellyiteが加わる。青紫の発色はおそらくこの $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ 結晶によるものと思われる。CuはPellyiteに固溶するとするならば、イオン半径から考えるとMgの位置であろうが、 $\text{Cu}^{2+}$ は $\text{Ni}^{2+}$ と同じくらい6配位選択制が強い<sup>7)</sup>こともあり、 $\text{Cu}^{2+}$ が固溶するかどうかははっきりしないが、固溶したとしても特異な発色はしないと考えられる。

(3) 分光反射率曲線 図2にI-L0-1(1100°C焼成)の釉の分光反射率曲線を示す。マンセル表色系ではH V/C 9.52PB, 2.77/4.86で暗い青紫である。実はこの色とほとんど同じものを、この基礎釉にCoOを1%添加した釉でも得られる。図2にはその分光反射率曲線も併記した。この釉の色はマンセル表色系でH V/C 8.59PB, 2.37/6.24で暗い紫味の青である。この様に分光反射率曲線、表色系では非常に似ているが、肉眼での印象は異なる。CuOでは釉の薄い部分は明るい青になるという様に、釉の厚みにより色及び釉組織が変化に富み、美的に優れているのに対し、CoOでは均質すぎるため変化に乏しくあまり好ましい釉調を示さない。

#### 3. 2. 2 紺青

(1) 釉組成範囲 I-L0系ではCaOのあるBaOの多い組成、II-L0系ではCaOのあるBaOの多い組成とCaOのないMgOとBaOが等量くらい存在する釉で得られる。良好な釉はI-L0-12, II-L0-4, 12(1100, 1170°C焼成。)付近で得られる。

(2) 釉を構成する結晶 この釉に存在する結晶は、I-L0系ではセルジアン、 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ とPellyite、である。II-L0系ではセルジアン、 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ とPellyite(釉12)、又はセルジアン、 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ とフォルステライト(釉4)である。この結果から紺青色の発色の原因は $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の存在にあるといえる。

上述の青紫とこの紺青の発色の差はこれらの釉に存在する銅-バリウム珪酸塩の違いであるので、より紫に近い色を求めるときはバリウム添加量の非常に多い釉組成にする必要のある事が理解できるだろう。

(3) 分光反射率曲線 図2にI-L0-12(1100°C焼成)の釉の分光反射率曲線を示す。マンセル表色系ではH V/C 5.88PB, 3.08/4.66で暗い紫味の青(紺青に近い)である。

#### 3. 2. 3 その他の色

灰青緑マット釉がZnOとBaOが等量の釉で(CaOの有無は関係なく)得られるが、とくに珍しいものもないので記載は省略する。上述の釉に見られるような含銅珪酸塩結晶は存在しない。

### 3. 3 Co、Mnによる発色

これらの遷移金属酸化物による発色は、釉組成により系統的に変化し、晶出する結晶の違いや、固溶の形態の差を予感させる。しかし残念ながら、発色はすべて他の釉組成で一般的に得られる平凡なものであり、記載に値するものではない。

### 3. 4 顔料への利用の可能性

これまでに述べた特異な発色をするNi又はCuの固溶体や化合物の陶磁器顔料への利用は、特に赤色系統に期待がもたれるが、これらの組成にAlがないこと、又釉薬ガラス成分に溶融しやすい成分であるため、顔料への利用は難しいだろう。しかし、この研究で示したように、今まであまり知られず、又期待されてもいなかったと思われるNiO系で明るい赤に近い色、鮮明な紫等が得られたことは、新しいNi顔料の研究分野があることが示唆されたと思っている。

## 文 献

- 1) 森田四郎, 窯技, No. 30, 9-18(1973).
- 2) H. Fliess, Ber. deut. keram. Ges., **56**, 39-44(1979).
- 3) JCPDS card, No. 25-95
- 4) ibid., No. 32-61
- 5) ibid., No. 32-62
- 6) E. Meagher, Am. Mineralogist, **61**, 67-73(1976).
- 7) A. Navrotsky et. al., J. inorg. nucl. Chem., **29**, 2701-2714(1967).
- 8) 大塚淳, 窯協, **85**, 17-23(1977).
- 9) D. J. Yates, Trans. Brit. Ceram. Soc., **58**, 573-588(1959).
- 10) 大塚淳, 色材, **58**, 165-173(1985).
- 11) JCPDS card, No. 23-843
- 12) ibid., No. 10-44

## (2) 陶磁器の成型法を利用したファインセラミックスの成形技術の研究 (1)

### — 鑄込用型の研究 —

応用技術部門 稲垣 順一

#### 1. はじめに

焼石膏は、たいへん古い歴史を持つ無機多孔質材料である。水と混練することにより、水和凝結するので、成型がきわめて簡単であり、母型の形状を正確に反映できること、また、吸水性が高いことから陶磁器製造業で広く利用されている。

石膏の凝結に影響を及ぼす混水量や凝結遅緩剤・促進剤の添加は、1952年の宮川愛太郎<sup>1)</sup>や中原万次郎<sup>2)</sup>の他、多くの研究者によって議論されている。最近では、清水・若松らによる混水量と曲げ強度・ワイブル係数の関係に関する論文<sup>3)</sup>があり、石膏型自体に関する研究は進んでいるが、気孔制御を行った石膏型と鑄込み性状に関する研究はあまり見受けられない<sup>4)</sup>。そこで、本研究では、鑄込み性状を検討するための第一段階として、石膏型の気孔制御について、改めて考えてみることにする。

#### 2. 実験方法

図1に本実験のフローを示す。 $\alpha$ および $\beta$ 石膏に対し、減水剤としてスルホン化メラミン樹脂(日産化学工業製:SMF-PA)、促進剤として硫酸カリウム、遅緩剤としてコハク酸2ナトリウム6水和物を使用して、混水量を変化させて石膏硬化体を作成した。

石膏は混水後、直ちに攪拌し(3000rpm, 1min)、真空脱泡して塩化ビニル製の型に流し込んで硬化体を得た。硬化体は50℃で24時間乾燥後、水銀ポロシメータの気孔分布測定試料に供した。

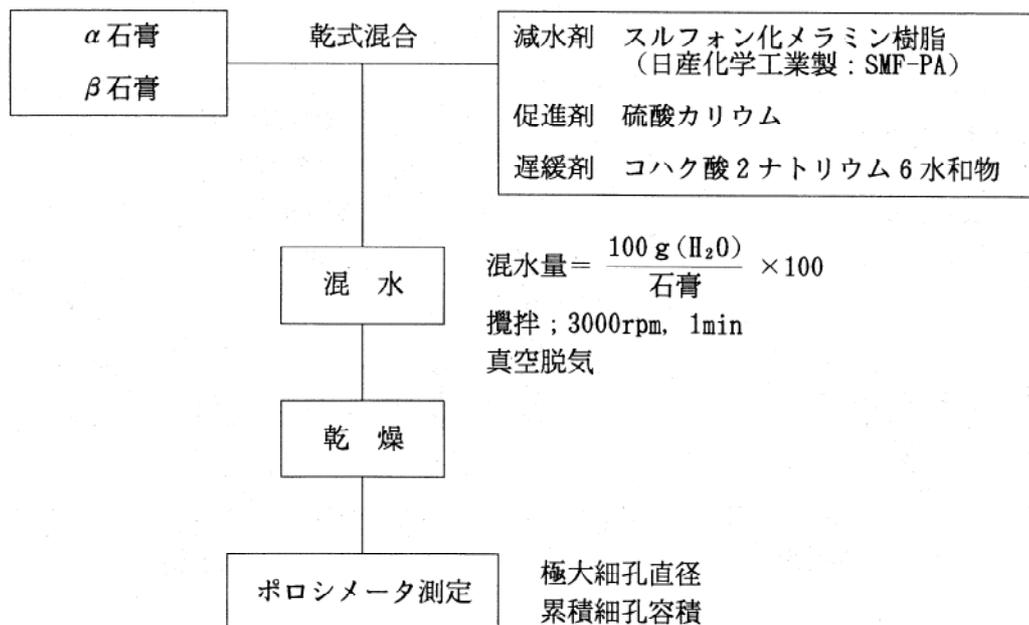


図1. 実験方法

実験に使用した石膏の粒度を図2に示す。 $\alpha$ 石膏が比較的大きな柱状結晶のため、一概に比較できないが、 $\beta$ 石膏の方が微細であることがわかる。

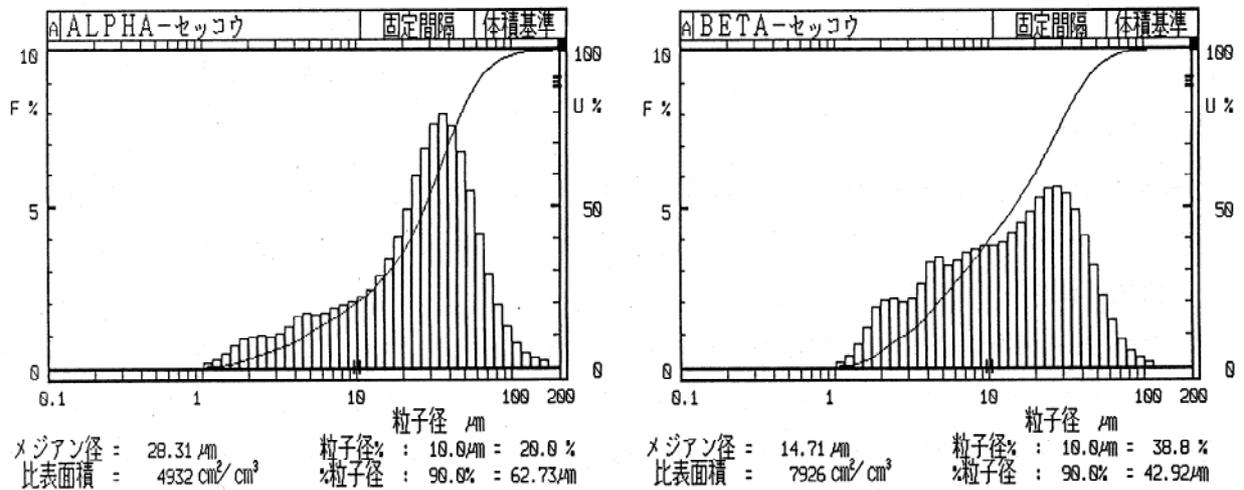


図2. 石膏の粒度

### 3. 結果と考察

#### 3.1 混水量の影響

図3に $\alpha$ 石膏の混水量と累積細孔容積/極大細孔直径の関係を示す。

$\alpha$ 石膏の場合、混水量は通常30% (標準混水量は40%) が限界であるが、減水剤の効果により、20%の混水量で硬化体を得られた。細孔容積および極大細孔直径は、混水量に比例して増大することがわかった。減水剤を1%添加した場合、累積細孔容積は混水量と比例関係にあるが、極大細孔直径は減水剤を添加しても、あまり小さくならなかった。

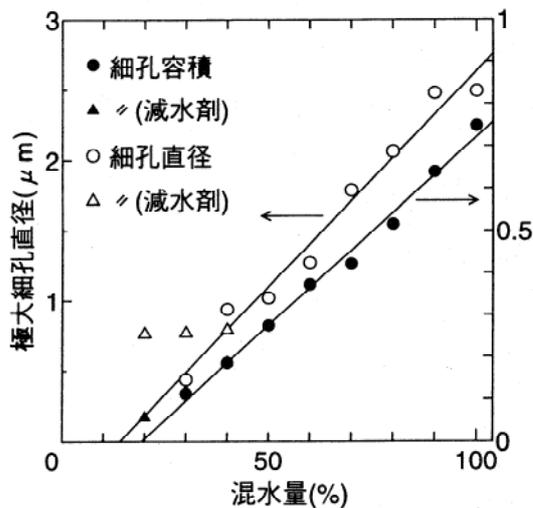


図3.  $\alpha$ 石膏における混水量と極大細孔直径・累積細孔容積の関係

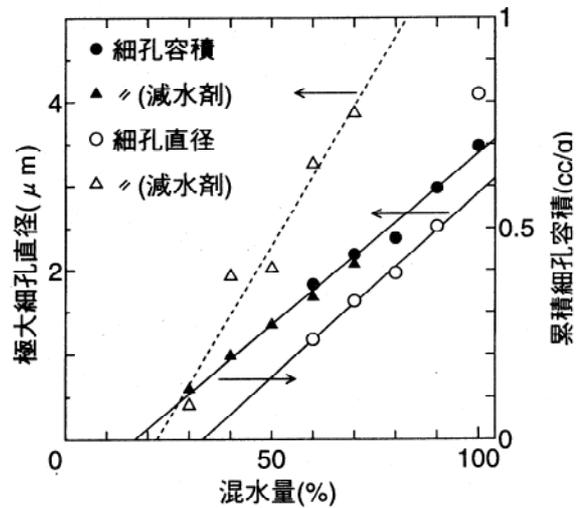


図4.  $\beta$ 石膏における混水量と極大細孔直径・累積細孔容積の関係

図4に $\beta$ 石膏において同様の試験を行った結果を示す。 $\beta$ 石膏では、混水量30%（標準混水量77%）で硬化体が得られた。

$\alpha$ 石膏と同様に、細孔容積および極大細孔直径は、混水量に比例して増大することがわかった。減水剤を1%添加した場合でも、累積細孔容積および極大細孔直径は混水量と比例関係にあった。しかし、 $\beta$ 石膏の場合、減水剤を添加すると極大細孔容積が大きくなる傾向があった。

石膏は、理論量の水（18.6wt%）が半水石膏の水和反応に利用され、過剰の水は石膏の硬化後、乾燥によって除去され気孔を形成する。すなわち、混水量を増加させることによって、気孔率が増加することになる。 $\alpha$ 石膏は、緻密な柱状結晶で、少ない水で混練可能であり、得られる硬化体の強度が高くなり、吸水率が低下するが、 $\beta$ 石膏は、微細な結晶の集合体で、水と混練することにより、さらに微細な粒子に崩壊するため、混練時に多くの水を必要とする。そして、得られる硬化体の強度は低くなるが、吸水率が向上する。 $\alpha$ 石膏の混水量40%、80%および $\beta$ 石膏の混水量60%、80%のSEM像を示す。SEM像の観察から、 $\alpha$ と $\beta$ で析出する2水石膏の結晶の大きさが異なっていることがわかる。

図5に、 $\alpha$ 石膏と $\beta$ 石膏の混水量と累積細孔容積の関係を示す。

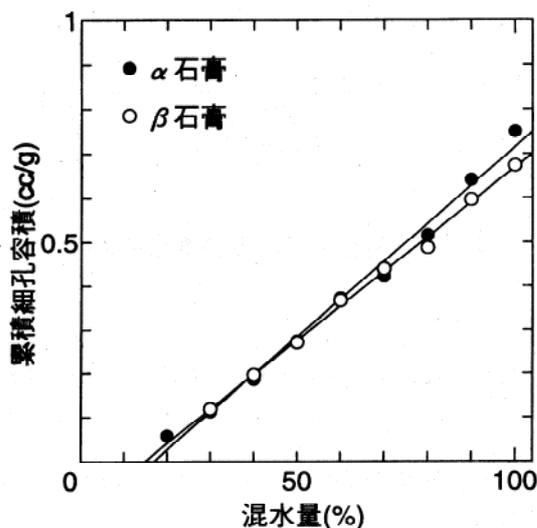


図5.  $\alpha$ 石膏及び $\beta$ 石膏における混水量と累積細孔容積の関係

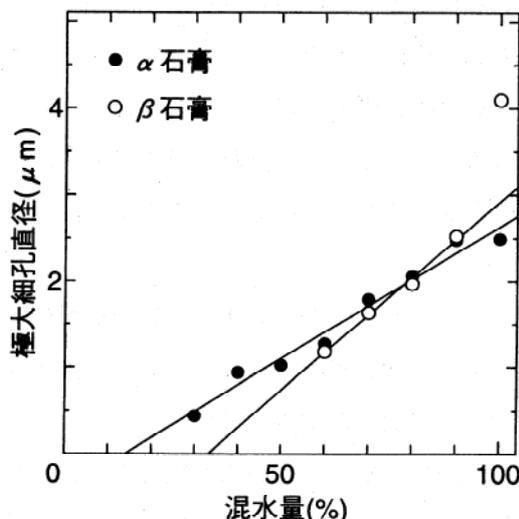


図6.  $\alpha$ 石膏及び $\beta$ 石膏における混水量と極大細孔直径の関係

この図より、 $\alpha$ 石膏の場合でも、 $\beta$ 石膏の場合でも結晶の構造および水和の機構に違いがないので、累積細孔容積は単純な混水量の関数になることがわかる。

減水剤の効果により、 $\alpha$ 石膏、 $\beta$ 石膏共に混水量を減らすことができるので、過剰に加えられる水が少なくなり、累積細孔容積が減少する。SEM像の観察より、結晶が非常に凝集し、空隙が少ないことがわかる。

図6に、 $\alpha$ 石膏および $\beta$ 石膏において、減水剤を用いない場合の混水量と極大細孔直径の関係を示す。図6および図3、図4より、極大細孔直径と混水量の関連は、一意的に論じることはできない。

気孔の形成に混水量が比例関係にあるのに対し、気孔径に対しては混水量の多寡により大きさがある程度比例していても、減水剤の効果をもてわかるように完全に比例関係にあるわけではない。これは、石膏の硬化機構が、半水石膏が一旦水に溶解し2水石膏が析出する反応のため、析出速度や結晶成長速度が混水量と単純な比例関係になっていないためであると思われる。

### 3. 2 $\alpha$ 石膏と $\beta$ 石膏の混合の影響

図7に、 $\alpha$ 石膏と $\beta$ 石膏を混合し、混水量60%で作成した硬化体の極大細孔直径および累積細孔容積を示す。

図7より、累積細孔容積は、 $\alpha$ 石膏と $\beta$ 石膏を混合しても変化がないことがわかった。これは、図5からも明らかなように、 $\alpha$ 石膏の場合でも $\beta$ 石膏の場合でも、過剰な水が抜けるときにできる空隙は、同じ容積になるためである。

また、極大細孔直径は、 $\alpha$ 石膏と $\beta$ 石膏を1:1に混合した時にもっとも小さくなり、 $\alpha$ 石膏か $\beta$ 石膏のいずれかが多い場合に、極大細孔直径が大きくなっているが、それぞれの結晶の大きさの違いや、溶出速度、2水石膏の析出速度等に関連があると考えられるが、明らかな関数関係はないようである。

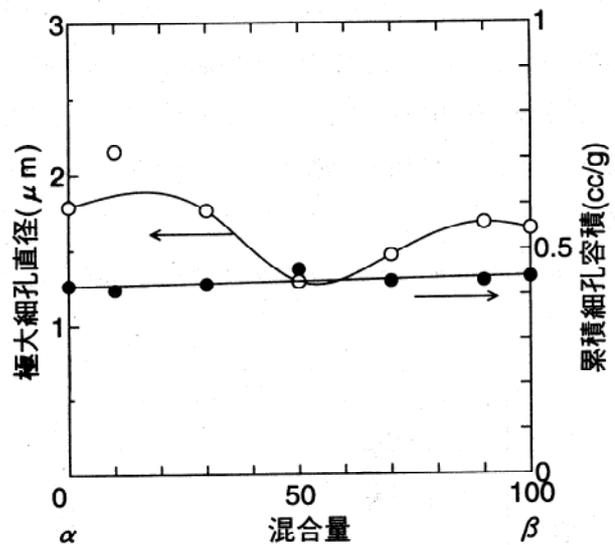


図7.  $\alpha$ 石膏と $\beta$ 石膏の混合の効果

### 3. 3 硬化促進剤および遅延剤の影響

図8に $\alpha$ 石膏および $\beta$ 石膏の遅延剤・促進剤の添加量が累積細孔容積に及ぼす効果を、混水量を2水準で実験した結果について示す。

促進剤の量をいろいろ添加した場合、 $\alpha$ 石膏ではほとんど影響が無いのに対し、 $\beta$ 石膏で混水量を60%にした場合、1%の添加で累積細孔容積が大きく減少した。これは、促進作用が硫酸カリウムのように、共通イオンを有する添加剤の場合、半水石膏の溶解速度、溶解量を低下させるので、2水石膏の結晶成長速度を低下させることになるが、逆に過飽和度を相対的に上昇させ、結晶核の生成を促すので、水和が促進されるためである<sup>5)</sup>と考えられている。そのため、 $\beta$ 石膏のように結晶が微細で、しかも混水量の少ない場合にその影響が発現したのと考えられる。

促進剤を1%添加した $\alpha$ 石膏(混水量80%)と $\beta$ 石膏(混水量80%)のSEM像の観察より、析出した2水石膏の結晶自体が大きくなっても、空隙の大きさは促進剤を添加しない場合とほとんど変わらないことがわかる。

遅延剤を添加した場合、 $\alpha$ 石膏の場合でも、 $\beta$ 石膏の場合でも一様に累積細孔容積が減少している。石膏の結晶形状の違いや混水量の違いによって、必要とされる遅延剤の添加量は異なる。

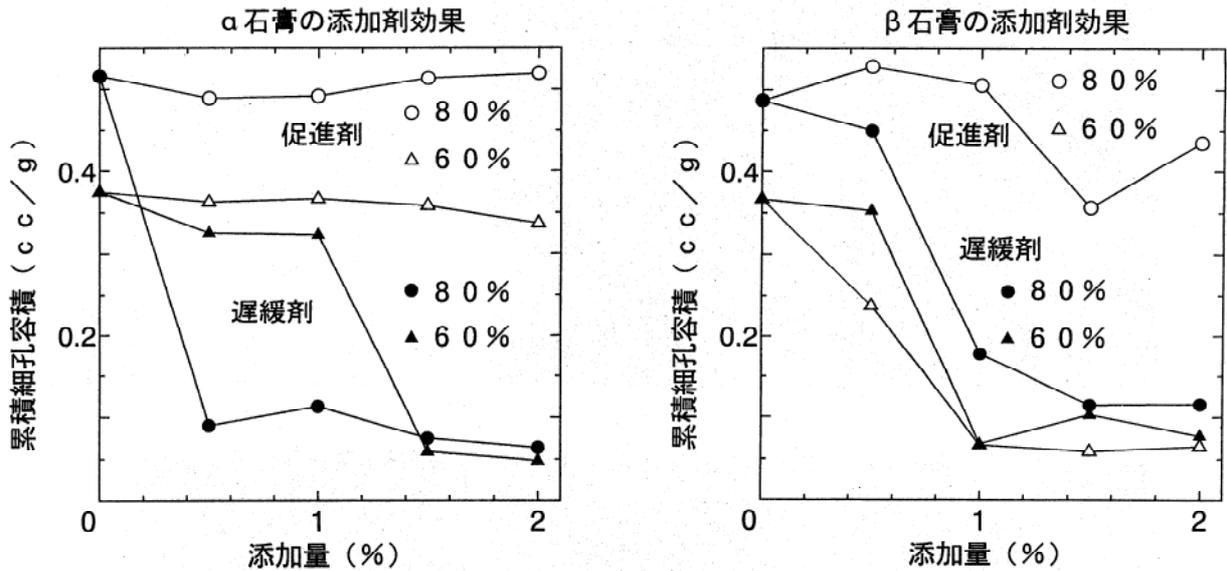


図 8. 添加剤の効果

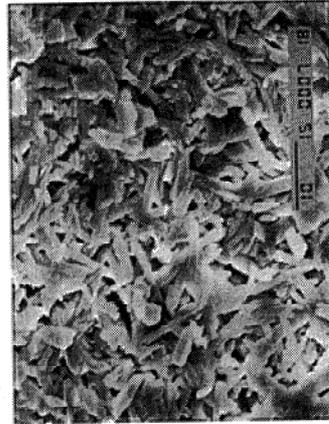
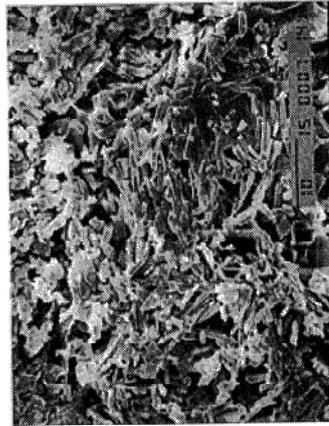
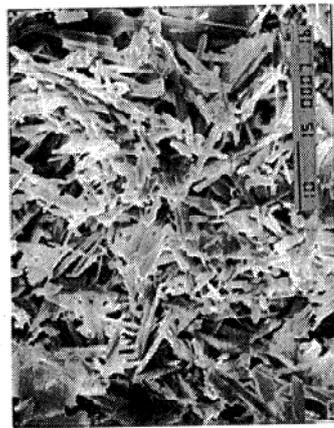
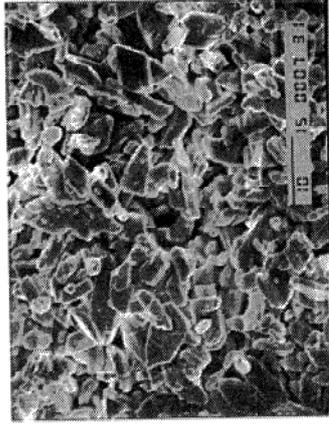
遅緩作用の機構は、生成した難溶性のコハク酸カルシウムが半水石膏の粒子表面や析出した2水石膏の表面に吸着されて、半水石膏の溶出や2水石膏の析出を妨げる<sup>5) - 6)</sup>と説明される場合と、可溶性錯体が生成されることで遅緩作用が起こると説明される場合<sup>7) - 9)</sup>がある。どちらの場合にしても、析出する2水石膏の形状は、SEM像に示すように、針状でなくやや丸みを帯びる。そのため、結晶の充填率が向上し、空隙の減少に寄与する。

図 8 より、遅緩作用を及ぼすためには、適当な量の遅緩剤が必要であることがわかる。また、上記のような遅緩機構のため、促進剤のように結晶の形状の影響を受けにくく、α石膏の場合でもβ石膏の場合でも遅緩作用が顕著に発現し、累積細孔容積の減少に影響することがわかった。

#### 4. まとめ

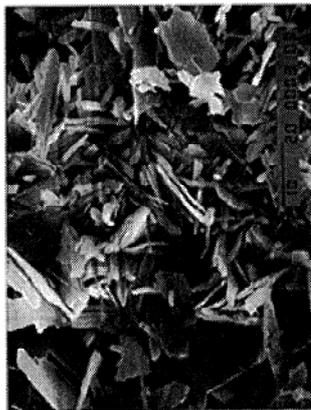
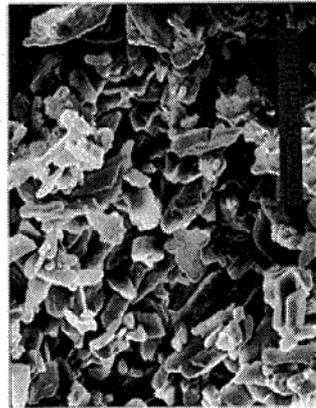
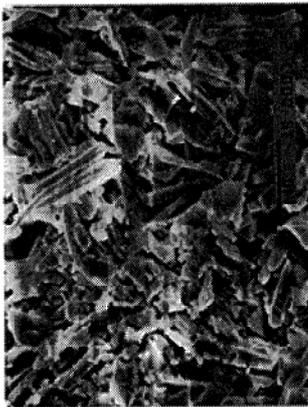
石膏の気孔制御において、もっとも効果のあるファクタは、混水量であり、混水量に比例して累積細孔容積が変化する。すなわち、吸水量が変化し、実際に成形を行う際の着肉量に変化を与えることがわかった。しかし、混水量を増加させると、硬化体の強度が低下するため<sup>3)</sup>、α石膏とβ石膏の混合を行うとにより、強度の向上を図る必要がある。

遅緩剤の添加によって、累積細孔容積を減少させることができ、実際に鋳込成形を行う場合の着肉量に影響を与える。しかし、促進剤の添加は、気孔制御に向いていないことがわかった。また、遅緩剤を添加すると、石膏の凝結に要する時間が長くなるとか、促進剤を添加すると凝結時間が短くなりすぎるといった影響があるので、成型の作業性も悪くなる。



β石膏

混水量 60%	混水量 80%
	促進剤 1%
混水量 80%	混水量 80%
	遲緩剤 1%
混水量 30%	
減水剤 1%	



α石膏

混水量 40%	混水量 80%
	促進剤 1%
混水量 80%	混水量 80%
	遲緩剤 1%
混水量 20%	
減水剤 1%	

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、睦化学工業（株）より $\alpha$ 石膏および日産化学製減水剤の提供を頂きました。謹んで感謝いたします。

## 文 献

- 1) 宮川愛太郎, 石膏と石灰, [5], 254(1952).
- 2) 中原万次郎・笠井順一・川田実, 石膏と石灰, [9], 407(1953).
- 3) 清水・若松・服部・竹内・中村, 石膏と石灰, [213], 61(1988).
- 4) 例えばメンブランフィルタを利用した例で,  
A. F. M. Leenaars and A. J. Burggraaf, *J. Colloid. Int. Sci.*, **105**, 27(1985).
- 5) 山田保, 石膏と石灰, [91], 255(1967).
- 6) 村上恵一・落合正次, 石膏, [4], 179(1952).
- 7) 中原・笠井・川田, 石膏, [9], 407(1953).
- 8) 佐野・田所・三浦・笠井, 石膏と石灰, [133], 222(1974).
- 9) 佐野・三浦・酒井・笠井, 石膏と石灰, [143], 149(1976).

### (3) 貝殻を利用した多孔質底質改良剤の開発

応用技術部門 稲垣 順一

#### 1. はじめに

英虞湾では、昭和30年代からアコヤ貝が大量にへい死したことを契機に石灰の散布が行なわれ、へい死率の低下に効果を上げてきている。<sup>1) - 2)</sup> 水産庁により、昭和53年度から3カ年間にわたり、硫化水素の発生機構およびその抑制効果等について研究がされ、「石灰による底質改善マニュアル」が刊行されている。<sup>3) - 7)</sup> また、石灰散布の欠点である施工時のスモーキング、発熱、白濁などを改善した石灰系底質改良剤も開発されている。

本研究では、底質改善に効果のある石灰系改良剤であるとともに、英虞湾の真珠養殖で排出される貝殻の処理も目的とし、底質の吸着効率を高めるため多孔質化させた底質改良剤の開発を行った。

#### 2. あこや貝殻の粉碎

あこや貝の構造は、平板状のアラゴナイトが積層して貝殻を形成し、中央部には、柱状結晶が薄板状結晶と直交して稜柱層を形成している。<sup>8)</sup>

窯業試験場で撮影した真珠層の写真を示す(図1)。貝殻は、平板状構造のため、曲げ強度が高く<sup>9)</sup>、粉碎が容易でないことが予想される。粉碎は、乾式のスタンプミルで粗粉碎後、湿式のトロンメル(ボールミル)で12時間、24時間、72時間粉碎を行った。粉碎後の粒度分布を図2に示す。図2より、24時間程度の粉碎で、窯業原料として十分な粒度が得られることがわかった。それぞれのメジアン径は、12時間粉碎で、 $3.98\ \mu\text{m}$ 、24時間粉碎で $2.10\ \mu\text{m}$ 、72時間粉碎で $1.31\ \mu\text{m}$ であった。

また、粉碎した貝殻について化学分析を行った結果は、以下の通りであった。その他、アラゴナイトに取り込まれやすい、酸化ストロンチウム、酸化鉛も微量成分として検出された。

表1. あこや貝殻の化学分析値

酸化カルシウム(CaO)	五酸化リン(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	灼熱減量(Ig. Loss)	酸不溶解分
52.71	0.38	45.72	0.27

#### 3. 多孔質底質改良剤の作成

可塑性を付与するための陶磁器用坏土に対し、重量%でそれぞれ10, 20, 30, 40%になるように貝殻粉碎物を添加し、湿式による混合攪拌後、水分量が20%以下になるまで乾燥し、粒径が10mm以下の成形体になるように造粒した。

成形体は、110℃で24時間温風乾燥し、電気炉で800℃および1000℃で1時間焼成した。

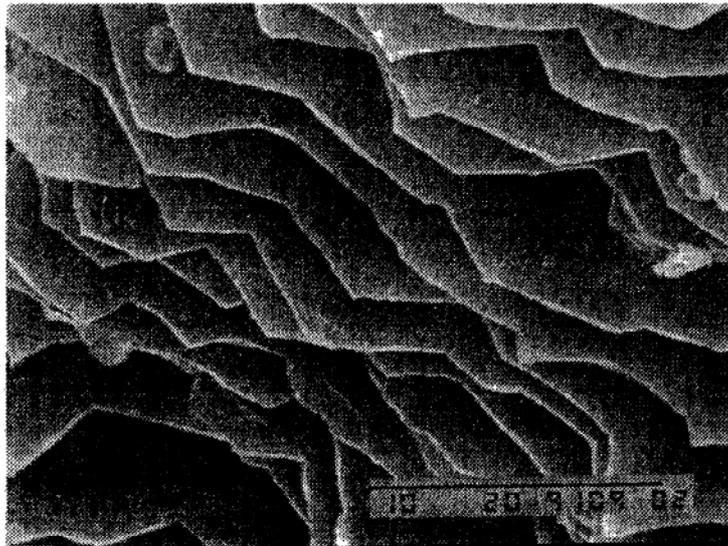


図1. 真珠層のSEM像

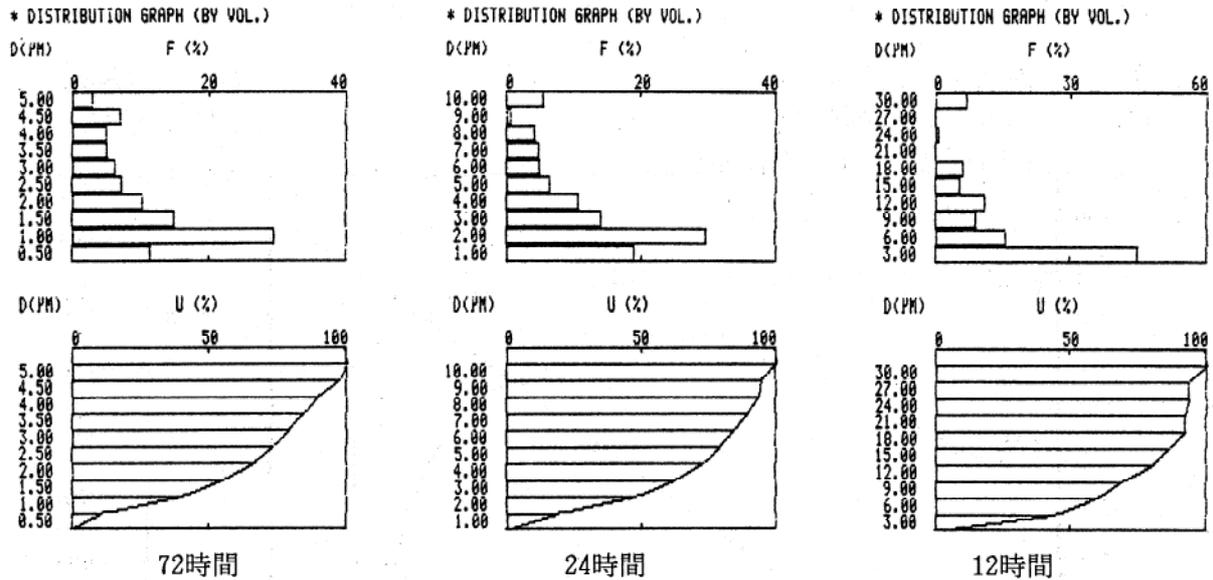


図2. 粒度分布

添加した陶磁器坏土の化学分析値を以下に示す。坏土は四日市の陶磁器製造業者で一般的に使用されているものである。

表2. 陶磁器坏土の化学分析値

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig. Loss
69.46	18.74	0.53	0.33	0.01	0.23	0.08	2.54	1.29	0.02	6.76

X線回折装置による焼成体の結晶構造の同定結果は、800℃で焼成した場合は、貝殻粉砕物の含有量にかかわらず、炭酸カルシウム（カルサイト質）が残っていた他、元の陶磁器坏土の成分である石英、雲母、長石であった。貝殻の主成分である炭酸カルシウムは、アラゴナイト質であるが、

500℃付近でカルサイトに転移するため、残っている炭酸カルシウムは、カルサイトに転移していた。

1000℃で焼成した場合、添加した炭酸カルシウムと陶磁器坯土中の酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) や石英 ( $SiO_2$ ) が反応し、アノーサイト ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) およびゲーレンナイト ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) が合成された。また、一部未反応の炭酸カルシウムは、脱炭酸反応が起こり、生石灰 ( $CaO$ ) に変化した。これらは、含有する貝殻粉砕物の量に比例して増加している。

図3に、多孔質底質改良剤を焼成する前の坯土の熱分析結果を示す。100℃～500℃の間で、陶磁器坯土および貝殻中の有機分が分解される発熱反応が起こり、重量の減少が起こる。このとき、有機分が燃焼してできる孔が、多孔質化に貢献する。また、500℃付近で、炭酸カルシウムの結晶構造がアラゴナイトからカルサイトに転移する吸熱反応が起こる。そして、750℃付近で、カルサイトの脱炭酸反応が起こり、炭酸ガスが放出され生石灰になる。800℃で焼成した場合において、炭酸カルシウムが残っているのは、本多孔質底質改良剤が陶磁器坯土との混合物であり、脱炭酸反応がゆっくり進むためであると考えられる。

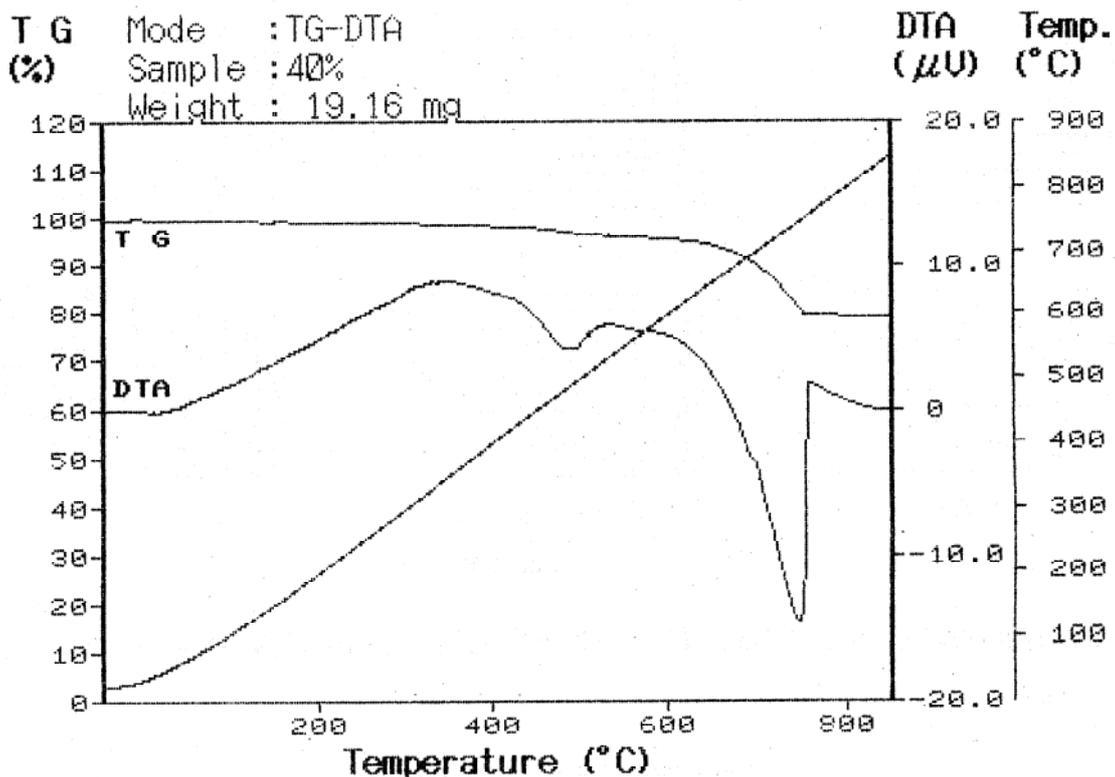


図3. 多孔質底質改良剤の熱分析

多孔質底質改良剤の気孔分布測定結果を図4に示す。800℃焼成では、有機分の分解による多孔質化の効果が大きく、累積細孔容積が大きく、比表面積も大きくなる。これに対し、1000℃焼成では、カルサイトの炭酸ガスの放出も、多孔質化に貢献するが、陶磁器坯土の収縮が始まるので、一部の孔が消滅し、逆に比表面積や累積細孔容積が減少する。

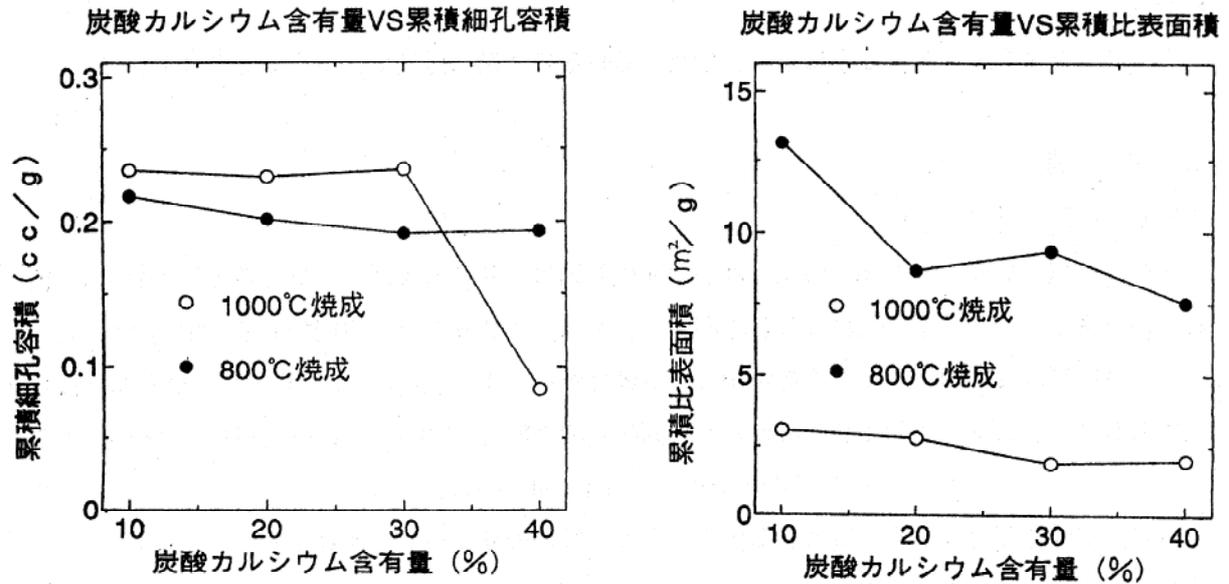


図4. 累積細孔容積(A)と累積比表面積(B)

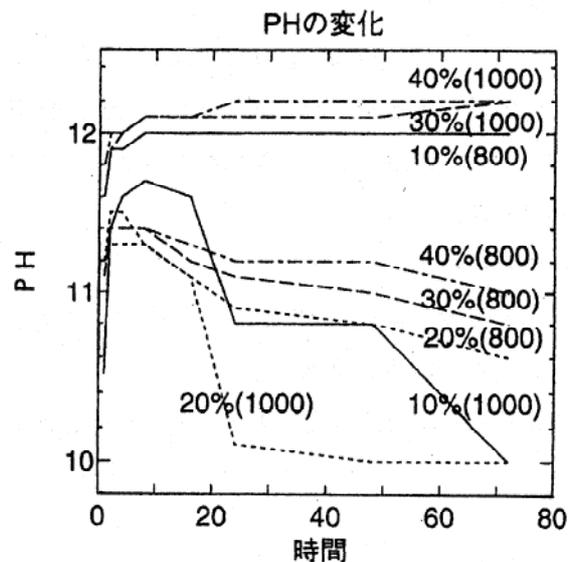


図5. PHの変化

#### 4. 多孔質底質改良剤の評価

800°C焼成および1000°C焼成で、炭酸カルシウムを10%、20%、30%、40%と変化させた多孔質底質改良剤のイオン交換水中でのPHの変化を図5に示す。イオン交換水100ccに対し、底質改良剤5gを添加し、PHの変化を調べた。1000°C焼成では、炭酸カルシウムの一部が生石灰になっているため、800°C焼成の場合より、PHが高くなっている。また、含有する炭酸カルシウムの含有量が少ないと、溶出する石灰の量が少ないので、空気中の炭酸ガスを吸収し、長時間放置するとPHが下がる傾向があった。

底質改良剤は、成形性に影響を及ぼさない範囲で石灰の含有量をなるべく多くし、焼成を750°C～800°C程度の温度で行って多孔質化を達成することにより、より多くの効果が期待できることが

わかった。

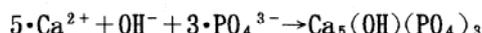
石灰の含有量を多くすることはまた、投棄する貝殻を大量に処理できる点でも有利である。

## 5. 結 言

### 1) リンの除去効果について

閉鎖性水域における富栄養化現象と藻類の発生原因は、窒素およびリンであると言われており、これらの元素を減少させることにより、赤潮の発生を減少させることが可能であると推測される。

石灰系底質改良剤の散布により海水中のリン濃度が減少する反応は、リン酸カルシウム $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2$ の生成あるいは、ヒドロキシルリン酸カルシウム $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ であり、次式により不活性化される。



本研究で開発した底質改良剤は、石灰系であり、同様の効果が期待される。

### 2) 硫酸塩還元菌に対する効果について

硫酸塩還元菌は、嫌気性であるため、酸素の溶存する水中では繁殖しないが、海水中では次式により硫酸塩を分解し、硫化水素を発生させる。



硫酸塩還元菌は、pH6.5～7.5の領域で繁殖し、pH8.5以上のアルカリ性領域では生存できない。

本底質改良剤は、海底において徐々に溶解し、長期にわたって海底のPHを高くする効果があるため、硫酸塩還元菌に対する効果も期待できる。

### 3) 発生した赤潮に対する効果について

本底質改良剤は、多孔質で、毛細管による吸着効果があるので、発生した赤潮に対して散布した場合においても、赤潮を吸着し除去する効果も期待できる。

なお本研究は全国真珠養殖漁業協同組合連合会の委託研究で実施したものである。

## 文 献

- 1) 松村俊介, “底質・水質改良剤としての石灰”, 石膏と石灰[229]493(1990).
- 2) 岩下哲志 他, “石灰系改良剤による閉鎖性海域の環境改善”, 石膏と石灰[234]367(1991).
- 3) 三重県浜島水産試験場, “昭和55年度赤潮対策技術開発試験報告書”(1980).
- 4) 西村昭史 他, Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., **49**, 353(1983).
- 5) 大分県水産試験場, “昭和53年度漁場富栄養化対策技術開発試験報告書”(1979).
- 6) 大分県水産試験場, “昭和54年度赤潮対策技術開発試験報告書”(1979).
- 7) 水産庁, “石灰による底質改善マニュアル”(1982).
- 8) 和田浩爾, “真珠”
- 9) 若野寛睦 他, “貝殻の微構造”, 石膏と石灰[164]14(1980).

## (4) 材料合成支援エキスパートシステムに関する研究(1)

### Research on Expert System for Material Synthesis Support (1)

林 茂雄, 國枝勝利, 庄山昌志, 島地昭寿\*, 濱口純一\*\*, 増田峰知\*\*\*

\*元三重県工業技術センター 機械電子部門

\*\*三重県工業技術センター 機械電子部門

\*\*\*三重県金属試験場

#### [要 旨]

陶磁器用釉薬の調合を支援するためのエキスパートシステムを開発する目的で検討を行った。平成6年度はエキスパートシステム構築の前段階として知識ベースを構築するために釉薬調合データベースの作成を行った。また、釉薬調合の支援システムとして調合計算プログラムを作成した。

#### 1. はじめに

材料を設計し合成する場合、その材料を構成する素材や薬剤の調合割合ならびにそれに伴う合成条件などは重要な要素である。既存材料の合成に関するデータや知識は各公設試験研究機関等にて蓄積されているが、その集約がなされているものは少ない。そのため、データを持っていない企業や経験の少ない研究者が材料を合成する場合は、熟練者に比べると目的とするものを作成するまでに時間と労力が膨大にかかることが多い。そこで、材料合成の効率化を図るために、材料合成時の重要な要素に関するデータや知識の集約を行う必要がある。そのためには、電子計算機を利用したデータベースの構築を行い、次に、エキスパートシステム技術を応用した支援システムの開発を行う必要がある。

本研究では、特に熟練者が減少しており、その調合に時間がかかる場合が多い陶磁器釉薬に焦点を絞り、そのエキスパートシステムに関する研究を行うことを目的としている。

そこで、平成6年度はエキスパートシステム構築の前段階として、(1) 釉薬調合データベースの作成と、(2) 釉薬調合を支援するための計算機用プログラムの作成を行ったので報告する。

#### 2. システムの概要

##### 2. 1 釉薬調合データベース

エキスパートシステムを構築するためには様々な釉薬に関する情報を知識として集積する必要がある。そこで、窯業試験場で行った釉薬の試験結果を基にデータベース化を行った。データベースとは、電子計算機用のソフトウェアの一種であり、情報を項目別に登録することで、キーワード等で検索したり抽出できるものである。データベース化は表1に示した項目に従って作成した。データベースに登録したデータに関しては、各項目のデータをキーワードとして検索・抽出が可能である。

表1. データベースの項目名

項 目 名	内 容 等
グループNo	一連の試験のグループNo
グループ内でのNo	細分類No
データ作成年月日	データを入力した年月日
釉薬調合年月日	試験体を作成した年月日
試験の区別	試験・研究・その他の区別
塩基組成に基づく釉の分類	長石釉・石灰釉等
上記の細分類	石灰釉の中で石灰亜鉛釉・石灰バリウム釉等
釉性状（外観）による分類	透明釉・失透釉（乳濁釉）・結晶釉等
一般名称	なまこ釉・伊羅保釉・ラスター釉等
大まかな色	青・黒・白等の大まかな色を入力
ゼーゲル式	ゼーゲル式を表形式にて入力
生釉調合（基礎釉）	釉薬用原料の重量%を表形式にて入力
生釉調合（基礎釉以外）	同 上
素地の種類	半磁器特白・低火土等
焼成温度	ゼーゲルNoや焼成温度（焼成条件）
焼成時間	焼成時間
焼成雰囲気	酸化焼成・還元焼成の区別
注意・問題点	欠点防止や問題点を記述する
保管場所	サンプルの保管場所等
参考文献等	参考文献等

## 2. 2 釉薬調合支援プログラム

釉薬を実際に調合するときに必要な調合計算や種々の要因の計算を支援する計算機用プログラムの作成を行った。これらは、①化学組成（釉薬原料の調合割合、または釉薬の化学分析値）をゼーゲル式に変換するプログラムと、②ゼーゲル式から釉薬原料の調合割合を求めるプログラムの2種類である。

①のプログラムは釉薬原料の重量%か釉薬の化学分析値を入力することで、ゼーゲル式を求め、同時にAppenの因子による釉薬の熱膨張係数と屈折率を計算するものである。（図-1の（1）、（2）参照）

②のプログラムは、釉薬のゼーゲル式を入力し、使用する原料を選択することで、釉薬の調合割合を計算するプログラムである。（図-1の（3）参照）

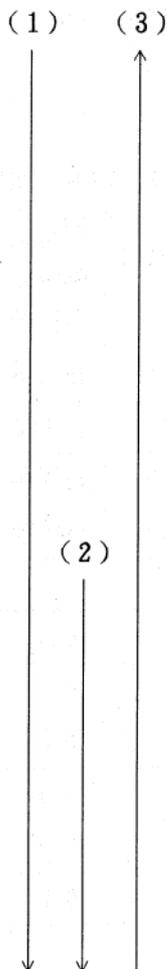
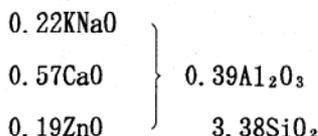
釉薬原料の調合割合

生釉組成	重量% (wt%)
釜戸長石	54.29
鼠石灰石	15.83
亜鉛華	4.63
河東カオリン	12.63
福島珪石	12.62

釉薬の化学分析値

化学成分	重量% (wt%)
SiO <sub>2</sub>	60.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18
TiO <sub>2</sub>	0.03
CaO	9.52
MgO	0.16
K <sub>2</sub> O	3.00
Na <sub>2</sub> O	2.10
ZnO	4.61

釉薬のゼーゲル式



注

- (1) 釉薬原料の調合割合を入力しゼーゲル式を求める
- (2) 釉薬の化学分析値を入力しゼーゲル式を求める
- (3) 釉薬のゼーゲル式を入力し調合割合を求める

図1. 釉薬調合支援プログラムにおける入力と出力の関係

### 3. 結果と考察

#### 3.1 釉薬調合データベースについて

市販のデータベースソフトに釉薬調合に関する情報を登録した。現在までに登録したデータの数は、まだ少ないが、今後も順次データを登録していく予定である。

また、表1で設定した項目ごとに条件を設定してデータの検索や抽出も可能である。例として、表2の条件で検索した結果を表3に示す。

しかし、データベースシステムの情報を活用するためには、釉薬に関してある程度知識のある経験者が検索・抽出作業を行う必要がある。また、検索・抽出結果の総合的な判断も検索者が行う必要があり、釉薬の専門家と同じ結論が得られるとは限らない。そこで、今後はこのデータベースシステムの拡張はもちろんのことではあるが、専門家の知識をルールとして扱うエキスパートシステムを構築することで、専門家と同じ結論が得られるようなシステムの開発を目指す。

表 2. データベースの検索・抽出条件例

<p style="text-align: center; margin: 0;">検索・抽出条件</p> <p style="margin: 0;">飴釉かつゼーゲル式のKNa0 (カリ・ソーダ分)が 0.2以 下のものを抽出する</p>	→	<p style="text-align: center; margin: 0;">データベースでの設定条件</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;">項目名</th> <th style="width: 70%;">検索・抽出条件</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>一般名称</td> <td>飴釉という文字列を含む</td> </tr> <tr> <td>KNa0</td> <td>0.2以下 (&lt;=0.2)</td> </tr> </tbody> </table>	項目名	検索・抽出条件	一般名称	飴釉という文字列を含む	KNa0	0.2以下 (<=0.2)
項目名	検索・抽出条件							
一般名称	飴釉という文字列を含む							
KNa0	0.2以下 (<=0.2)							

表 3. 検索・抽出例の結果

グループNo	細分類No	釉調合年月日	塩基組成に基づく 釉の分類	釉の細分類	釉性状(外観) による分類
1	2	1991/5/15	石灰釉(高石灰釉)	石灰バリウム釉	透明釉
2	2	1991/5/15	石灰釉(高石灰釉)	石灰バリウム釉	透明釉
3	2	1991/5/15	石灰釉(高石灰釉)	石灰バリウム釉	透明釉
4	2	1991/5/15	石灰釉(高石灰釉)	石灰バリウム釉	透明釉
5	2	1991/5/15	石灰釉(高石灰釉)	石灰バリウム釉	透明釉

一般名称	大まかな色	KNa0	Ca0	Ba0	Zn0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	飴釉	黄色	0.2	0.5	0.2	0.1	0.30	3.0
2	飴釉	黄色	0.2	0.5	0.2	0.1	0.30	3.5
3	飴釉	黄色	0.2	0.5	0.2	0.1	0.35	3.0
4	飴釉	黄色	0.2	0.5	0.2	0.1	0.35	3.5
5	飴釉	黄色	0.2	0.5	0.2	0.1	0.35	3.5

	釜戸長石	福島珪石	鼠石灰石	炭酸バリウム	亜鉛華	蛙目粘土
1	46.10	15.32	15.45	11.82	2.46	8.84
2	42.24	22.43	14.15	10.83	2.25	8.10
3	45.07	12.68	15.10	11.56	2.40	13.19
4	41.36	19.86	13.86	10.61	2.20	12.11
5	41.36	19.86	13.86	10.61	2.20	12.11

	酸化鉄	酸化マンガン	素地の種類	焼成温度	焼成雰囲気
1	3.0	1.0	半磁器土	ゼーゲル6 a	酸化焼成
2	3.0	1.0	半磁器土	ゼーゲル6 a	酸化焼成
3	3.0	1.0	半磁器土	ゼーゲル6 a	酸化焼成
4	3.0	1.0	半磁器土	ゼーゲル6 a	酸化焼成
5	3.0	1.5	半磁器土	ゼーゲル6 a	酸化焼成

※データのない項目は省略して掲載した。

### 3. 2 釉薬調合支援プログラムについて

作成したプログラムは、処理の実行をメニューから選択する対話形式となっている。また、基本的に入力するのは、重量%やゼーゲル式の数値だけで、入力もシート形式となっているため、データの修正も容易となっている。さらに、釉薬用原料の化学分析値の変更も行えるので、原料のロットによる変化にも対応可能である。

作成したプログラムの使用例をそれぞれ以下に示す。

[例1] 化学組成をゼーゲル式に変換するプログラムの使用例

入力データ

【調合割合】

または

【化学分析値】

釉薬原料	重量%
釜戸長石(特)	35.04
鼠石灰石	17.18
炭酸バリウム	11.97
亜鉛華	2.48
河東カオリン	9.05
福島珪石	24.27

成分	重量%	成分	重量%
SiO <sub>2</sub>	55.27	K <sub>2</sub> O	1.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.92	Na <sub>2</sub> O	1.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	BaO	9.30
TiO <sub>2</sub>	0.02	ZnO	2.48
CaO	10.00		
MgO	0.15		

計算結果

【ゼーゲル式】	0.14KNaO	}	0.24Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.91SiO <sub>2</sub>
	0.56CaO		
	0.01MgO		
	0.19BaO		
	0.10ZnO		

【熱膨張係数】 6.50 × 10<sup>-6</sup> ( / °C )

【屈折率】 1.540

[例2] ゼーゲル式から釉薬原料の調合割合を求めるプログラムの使用例

入力データ

0.30KNaO	}	0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.5SiO <sub>2</sub>
0.40CaO		
0.30MgO		

## 計算結果

【MgO分に  
マグネサイトを使用した場合】      【MgO分に  
ドロマイトを使用した場合】      【MgO分に  
焼きタルクを使用した場合】

釉薬原料	重量%
釜戸長石（特）	54.16
鼠石灰石	9.60
マグネサイト	6.02
河東カオリン	14.07
福島珪石	16.14

釉薬原料	重量%
釜戸長石（特）	54.33
鼠石灰石	0.16
ドロマイト	15.39
河東カオリン	14.07
福島珪石	16.06

釉薬原料	重量%
釜戸長石（特）	55.9
鼠石灰石	9.8
焼きタルク	8.9
河東カオリン	14.4
福島珪石	10.8

これらの釉薬調合計算プログラムは、一般的な釉薬調合を行う際の支援ツールとして十分に使えるが、現在のところフリットの取り扱いができない点が今後の検討課題となる。

また、現在のゼーゲル式から釉薬原料の調合割合を求めるプログラムにおいて、釉薬原料を複数選択できる場合は、選択肢を表示して使用者が決定するようになっている。この作業を自動化するために、釉薬原料の最適選択や最適組み合わせの方法についても検討する必要がある。なお、操作性の向上や釉薬原料の化学分析値データの複数登録化等の改良も同時に行う予定である。

## 4. まとめ

材料合成支援エキスパートシステム構築の前段階として、釉薬調合データベースと釉薬調合を支援するための計算機用プログラムを作成し、その実行例を示した。システムの動作環境はPC-9801シリーズまたはその互換機で、MS-DOS上で動作可能である。今後の研究開発目標としては、次の3項目である。

### (1) エクスパートシステムの構築と実用化

作成した釉薬調合データベースを基本として、それに専門家から抽出した知識をルール化して付加することでエキスパートシステムを構築する。また、同時にデータベースのデータの追加・拡張を行う。

### (2) 実際の陶磁器釉薬の色を決定するシステムの検討（画像処理技術）

エキスパートシステムで判断する結果に、実際の色というファクターを加えるために、画像処理技術を利用することを検討する。

### (3) 釉薬調合支援プログラムの作成（支援システムの充実化）

エキスパートシステムからの出力結果を円滑に利用・応用するための計算プログラムを開発する。（平成6年度に作成したプログラムを発展・改良する。）

## 参考文献

- 高嶋廣夫，“陶磁器釉の科学”，内田老鶴圃(1994).  
加藤悦三，“釉調合の基本”，窯技社(1970).

## (5) セラミックスと金属の複合化技術に関する研究

### —ジルコニアセラミックスと金属の接合—

材料開発部門 日比野 剛

#### 1. はじめに

異種材料の複合化は、近年の工業材料に要求される性能が高度化・多様化する状況の中で、これら要求に対応すべく一つの技術課題として必要とされている。もちろん、新素材の開発もそれら要求に対応すべき一つの方法であるが、複合材料では素材の組み合わせ・複合化手法により単一素材では得られない高度な性能・機能が得られるメリットがあり、これからの重要な技術であると考えられる。

その中で、セラミックスと金属の複合化は、構造材料を主体とする工業材料において、両材料の特長を生かし欠点とされる部分を補う、あるいは両材料の中間的な性能や複合化による新機能を得ることにより、更に応用範囲が拡大し製品の高度化・高機能化が期待できるものである。

本研究では、複合化手法の中で比較的簡単な方法でその効果も期待できる接合法に着目し、ジルコニアセラミックスと金属を金属溶剤により接合して、接合強度の測定、接合部断面の観察、主要元素の分布状態を調査した。

#### 2. 実 験

##### 2. 1 接合部材

接合に使用したジルコニアセラミックスは、酸化物セラミックスの中で高強度、高靱性で熱膨張係数が比較的大きいこと、また、特殊な設備を必要とせずに比較的簡単な手法で試験体が作製できることから選定し、作製した。

セラミックス試験体は共立窯業原料(株)製の部分安定化ジルコニア粉末KZ-3Yを使用した。これを鋳込み成形し、1000℃で仮焼、切断、1550℃で2時間焼成した後、平面研削機(ナガセイテグレックス(株)製SGM-52)を使用して#400のダイヤモンド砥石で研削加工して仕上げた。試験体のサイズは7×10×30mm(側面の面取り有り)とし、7×10mmの面を接合面とした。研削加工面の表面粗さはRa 0.15μm程度であった。作製したジルコニアの物性値を測定したので表1に示しておく。

金属部材にはセラミックス試験体と同じサイズの炭素鋼S45Cとステンレス鋼のSUS304、SUS403を、応力緩和材として厚さ0.3mmと0.5mmの脱酸銅(Cu)を使用した。これらは接合前に#400のSiC耐水研磨紙を使用して接合面を研磨加工した。金属部材の熱膨張係数を表2に示しておく。

金属溶剤は田中貴金属工業(株)製のAg-Cu-Ti系溶剤TKC710(厚さ100μm)を6.5×9.5mmの大きさに切断して使用した。

##### 2. 2 接合体の作製

接合部材はアセトンで洗浄、脱脂した後、図1に示すように重ね、カーボン製ダイスにセットした。これを接合面に約4.9MPaの圧力を加えながら真空中で加熱して接合体を作製した。加熱条件は

表 1. ジルコニアセラミックスの物性値

熱膨張係数	9.6×10 <sup>-6</sup> /°C(25~100°C) 11.4×10 <sup>-6</sup> /°C(25~1000°C)
4点曲げ強度*	749MPa(標準偏差108.5)
ワイブル係数	m=7.3(試料数15)

※JIS R 1601に準拠 (Ra 0.15 μm程度、側面の面取り精度はなし)

表 2. 金属の熱膨張係数 (文献値)

脱酸銅(Cu)	16.5×10 <sup>-6</sup> /°C(20°C)
S45C(Fe)	11.5×10 <sup>-6</sup> /°C(0~100°C)
SUS304	17.3×10 <sup>-6</sup> /°C(0~100°C)
SUS403	10.4×10 <sup>-6</sup> /°C(0~100°C)

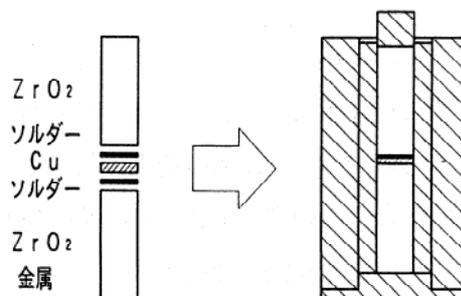


図 1. 接合部材のセット

5 °C/min で850°Cまたは870°Cまで昇温、20min保持、400°Cまで5 °C/min で冷却した後、炉内放冷とした。

### 2. 3 接合強度の測定

セラミックスと金属の熱膨張差から生じる熱応力が最大となる室温で4点曲げ試験を行い、接合強度を求めた。上下のスパンをそれぞれ10mm、30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minとし、図2に示すようにセットして測定した。接合体はそれぞれ曲げ試験を行う前に接合部近傍のセラミックス部へのクラック発生の有無を肉眼で確認し、試験後には破断箇所と破断の様子を肉眼で観察して強度とともに記録した。作製した接合体の部材の組み合わせ及び接合体の数を表3に示す。

なお、接合体の接合部より溶融してはみ出ている溶剤は、量が多いものについて試験前に#400のSiC耐水研磨紙で研削して取り除いた。

表 3. 接合体作製数

	TKC710 850°C	TKC710 870°C	Cu0.3mm 870°C	Cu0.5mm 870°C
ZrO <sub>2</sub> (KZ-3Y)	5	-	-	-
S45C	3(1)	4(3)	4	4
SUS304	-	3(3)	4(2)	4
SUS403	3	5	4	-

( )内の数は全体のうちジルコニアの接合部近傍にクラックが発生した数

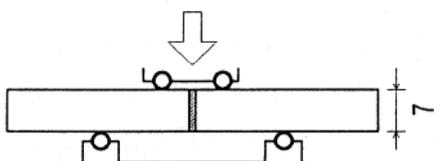


図 2. 4点曲げ試験

### 2. 4 接合部断面の観察

接合強度の測定結果より、溶剤の未溶融、接合体の破断箇所 (セラミックス部分、接合界面) に特徴が認められるため、それぞれを代表する3点とジルコニア同士の接合体について、接合部断面のSEM観察とWDXによる主要元素の分布状態を調査した。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 接合強度と破断状況

4点曲げ試験による接合強度の測定結果を図3に示す。すべての接合体について、ジルコニアの金属溶ダーと接触している部分（接合部）およびカーボンダイスを介して加圧されている端部は濃い褐色に変色している。この現象は溶ダー中のTi、ダイス材のカーボン(C)によるジルコニアの還元によるものと考えられる。これにより溶ダーとの濡れ性、母材強度が変化していると考えられるが、今回は考慮にいれないものとした。

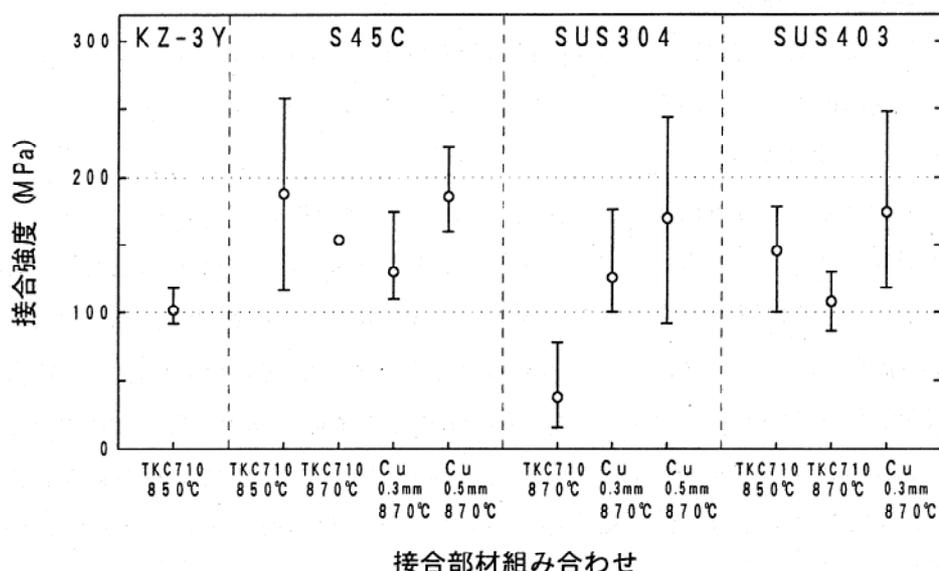


図3. 接合強度の測定結果

##### 3. 1. 1 ソルダーのみによるジルコニア同士の接合

曲げ試験前の観察では接合部近傍のセラミックス部へのクラックの発生は認められなかった。接合強度は平均100MPa程度であり、すべて接合部で破断した。破断面には溶ダーと思われる金属光沢が確認された。

##### 3. 1. 2 S45Cとの接合

応力緩和材を使用しない溶ダーのみによる接合において、850°C、870°Cのどちらの温度で接合した場合も接合部近傍のセラミックス部にクラックが発生し、それを起点として破断したため高い強度は得られなかった。（<50MPa）しかし、クラックの発生が認められなかった接合体もあり、クラックが発生した接合体と比較してかなり高い強度（100MPa以上）が得られた。

破断状況を調べてみると、850°Cで接合したものは溶ダーが溶融しているものと溶融していないものがあり、溶ダーが溶融し接合面で破断したものが今回の試験中で最も高い強度を示した。（260MPa）溶ダーが溶融しなかった接合体はクラックの発生は認められなかったが、溶融してセラミックス部にクラックが発生した接合体と同様にセラミックス部分で破断している。また、溶融していないため接合面の一部のみで接合していた様子を示し、溶ダー表面が未接触状態で露出していた。そこで、850°Cでは溶ダーが未溶融の場合があり接合状態も不安定であるため870°Cで接合すること

にした。この温度で接合してクラックの発生が認められなかった接合体は接合部で破断し約150MPaの強度が得られている。セラミックス側の破断面を観察すると、ジルコニア同士の接合と同様にソルダーと思われる金属光沢が確認された。

応力緩和材として脱酸銅を用いて接合した場合は、厚みが0.3mm、0.5mmのどちらの場合も銅とセラミックスとの接合部で破断した。接合強度はそれぞれ平均130MPa、185MPaで、応力緩和能のより大きな0.5mm厚の方が高い強度が得られている。セラミックス側の破断面にはソルダーと思われる金属光沢が確認された。

### 3. 1. 3 SUS304との接合

ソルダーのみによる接合では、部材の熱膨張係数差が最も大きい組み合わせであるため、接合部近傍のセラミックス部にクラックが発生した。曲げ試験ではそれを起点として破断したため高い強度は得られなかった。(平均40MPa)

厚み0.3mmの脱酸銅を応力緩和材とした接合では、接合部近傍のセラミックス部にクラックが発生した接合体があったにも関わらず、すべて銅とセラミックスとの接合部で破断した。接合強度は平均125MPaであり、今回の試験ではクラックの発生による強度低下への影響は認められなかった。

厚み0.5mmの場合は、クラックの発生は認められなかったが、接合部で破断した接合体とセラミックス部で破断したものがあり、セラミックス部で破断したものの2本のうち1本はクラックが発生していたようであり高い強度を示さなかった。接合強度は平均170MPaで、銅の応力緩和作用により0.3mmの場合より高い強度を示した。接合部で破断した接合体のセラミックス側の破断面には金属光沢が確認された。

### 3. 1. 4 SUS403との接合

ソルダーのみによる接合では、S45Cと同様に850℃と870℃で接合を行った。今回、試験した金属部材の中でジルコニアの熱膨張係数に最も近いために、接合部近傍のセラミックス部へのクラックの発生はどちらの場合も認められなかった。850℃の場合、すべての接合体についてソルダーが溶融しておらずセラミックス部で破断した。また、ジルコニアの還元による変色の程度がソルダーが溶融した場合に比べて低く、薄い褐色になっている程度であった。接合強度は平均145MPaを示した。870℃の場合は、すべてソルダーが溶融しており銅とセラミックスの接合部で破断した。接合強度は平均110MPaを示し、ソルダーが溶融していない場合より低い値となった。この原因として850℃ではソルダーが未溶融状態で残ることにより、それ自体が応力緩和材として働いたことが考えられる。

脱酸銅を応力緩和材とした接合では、ソルダーのみによる接合でもクラックが発生しないため0.3mmの場合のみとした。接合強度は平均175MPaを示し、銅の厚みを0.3mmとした場合、金属部材3種のうち最も高い強度を示した。接合体は銅とセラミックスとの接合部で破断し、セラミックス側の破断面にはソルダーと思われる金属光沢が確認された。

## 3. 2 接合部断面の状況

接合部断面の観察及び主要元素の分布状況は、ソルダーのみによるジルコニア同士の接合体、ソルダーのみによるSUS403との接合体（ソルダー未溶融）、0.5mm厚の銅を介したS45Cとの接合体（接合部

で破断)、SUS304との接合体（セラミックス部で破断）の4種類について調査した。ジルコニアと金属部材との接合体では、高い接合強度が得られたものの大部分が銅とジルコニアとの接合部で破断したためこの部分近傍について調査した。

### 3. 2. 1 ソルダ－のみによるジルコニア同士の接合

写真1に接合部断面の二次電子像、Ti、Zr、Cuの面分析結果を示す。二次電子像より溶ダ－とジルコニアとの界面が明瞭に分かれていることがわかる。面分析による元素の分布状況から、ジルコニア中のZrは溶ダ－中には拡散していないことがわかる。溶ダ－中のTiとCuは偏析を起こし、Tiはジルコニアとの界面付近に集中している。Tiの偏析は金属Tiが酸素との親和性が高いため<sup>1)2)</sup>、酸素濃度の高いジルコニアとの界面に集中したものと考えられる。このことは酸素との親和性の高い元素であるZrが酸化物のZrO<sub>2</sub>の状態であるため、金属Tiの酸素の要求力ほど強くないために酸素を奪われ、

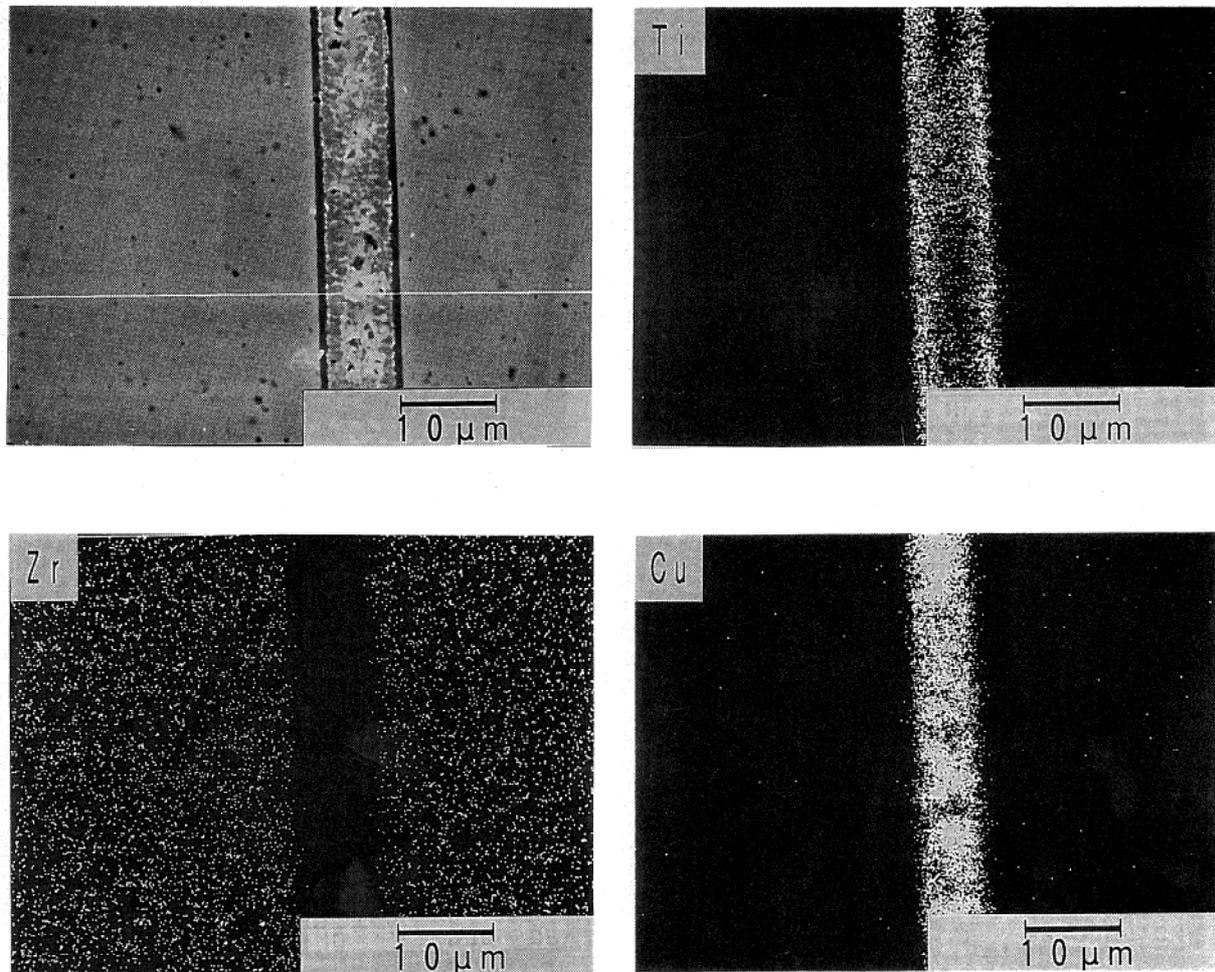


写真1. 接合部断面の様子 KZ-3Y同士の接合体

①	②	① 二次電子像	② Ti Kα <sub>1</sub>
③	④	③ Zr Lα <sub>1</sub>	④ Cu Kα <sub>1</sub>

褐色の $ZrO_{2-x}$ に還元されたことを容易に連想させるものである。酸素Oについては調査できなかったが、ジルコニアと金属Tiとの接合において、接合部界面に酸素の拡散を介してTiの低次酸化物が生成された報告がある。<sup>3) 4)</sup>

溶剤中のCuはTiの偏析によりジルコニアとの界面から遠ざけられ溶剤層の内側に押し寄せられている。また、溶剤の主要成分であるAgは溶剤層の中にはあまり存在せず、接合部から押し出されたような形になっていた。

### 3. 2. 2 ソルダのみによるSUS403との接合体 (ソルダ未溶融)

写真2に接合部断面の二次電子像、および溶剤の主要元素であるTi、Cu、Agの面分析の結果を示す。中央部が未溶融の溶剤で、溶剤の右側がジルコニア、左側がSUS403である。溶剤が溶融していないために溶剤と両側の部材との界面は明瞭である。また、溶剤中の元素の偏

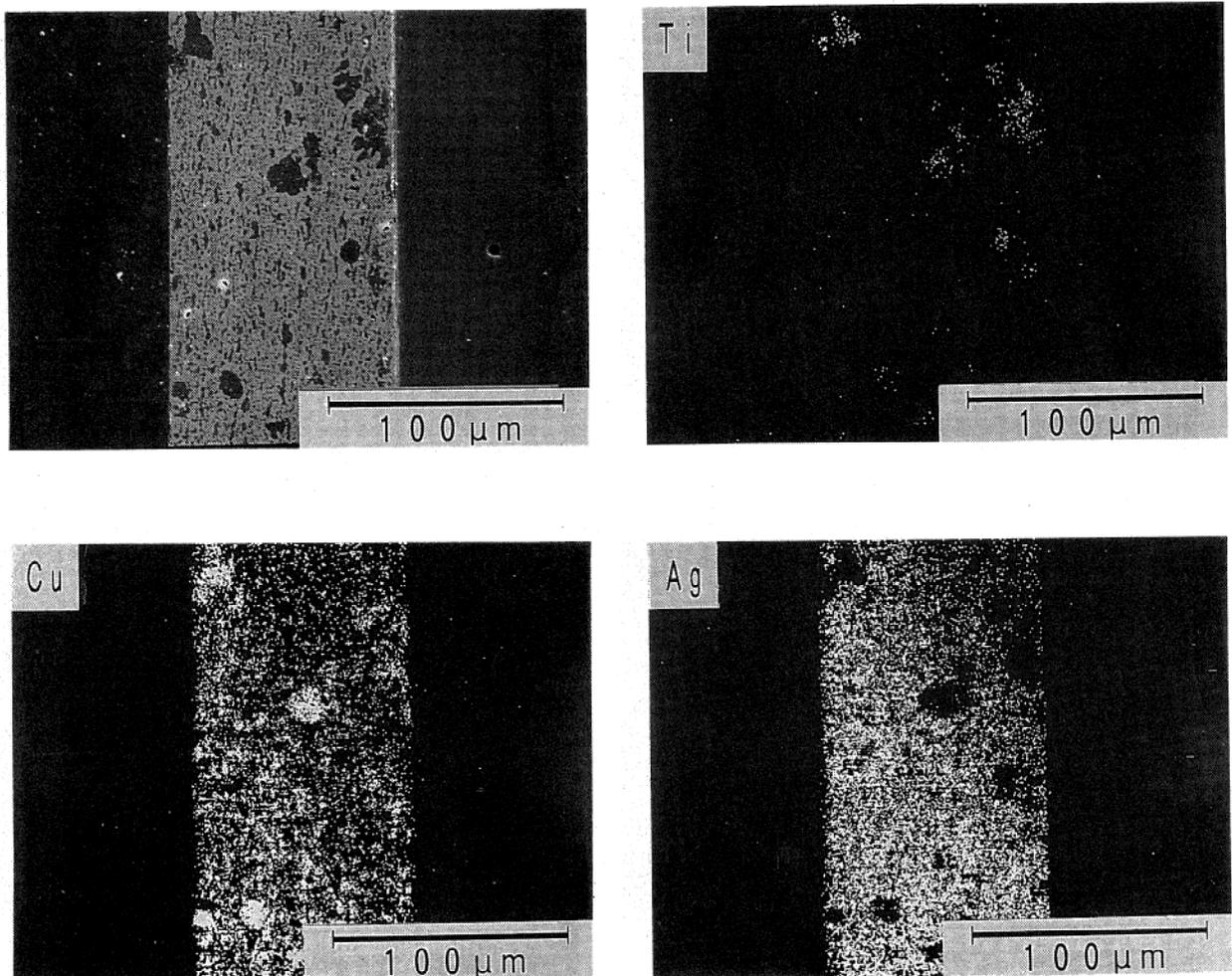


写真2. 接合部断面の様子 KZ-3Y -TKC710-SUS403

①	②	① 二次電子像	② Ti $K\alpha_1$
③	④	③ Cu $K\alpha_1$	④ Ag $L\alpha_1$

析は確認できるが溶融しなかったために、ジルコニア同士の接合のようにTiがジルコニアとの界面に集中するような状況にはなっていない。酸素Oについても調査できなかった。しかし、曲げ試験ではジルコニア部分が破断して高い強度が得られたこと、接合部のジルコニアが薄い褐色に変色していたことより、Ti-ZrO<sub>2</sub>間の酸素Oを介した反応が存在することがここでも予想される。

ジルコニア中のZr、SUS403の主成分のFe、Crについて分布状況を調べたところ、溶剤中への拡散は認められなかった。溶剤中の成分の両側の部材への拡散も認められなかった。

### 3. 2. 3 0.5mm厚の銅を介したS45C、SUS304との接合

S45Cとの接合では、曲げ試験により銅とセラミックスとの接合部で破断したため、接合体を別に作製し、その接合部断面を観察した。SUS304との接合体はセラミックス部で破断したものを観察した。

銅とジルコニアとの接合部断面を観察したところ、S45CとSUS304の両者に破断部位が異なる差違は認

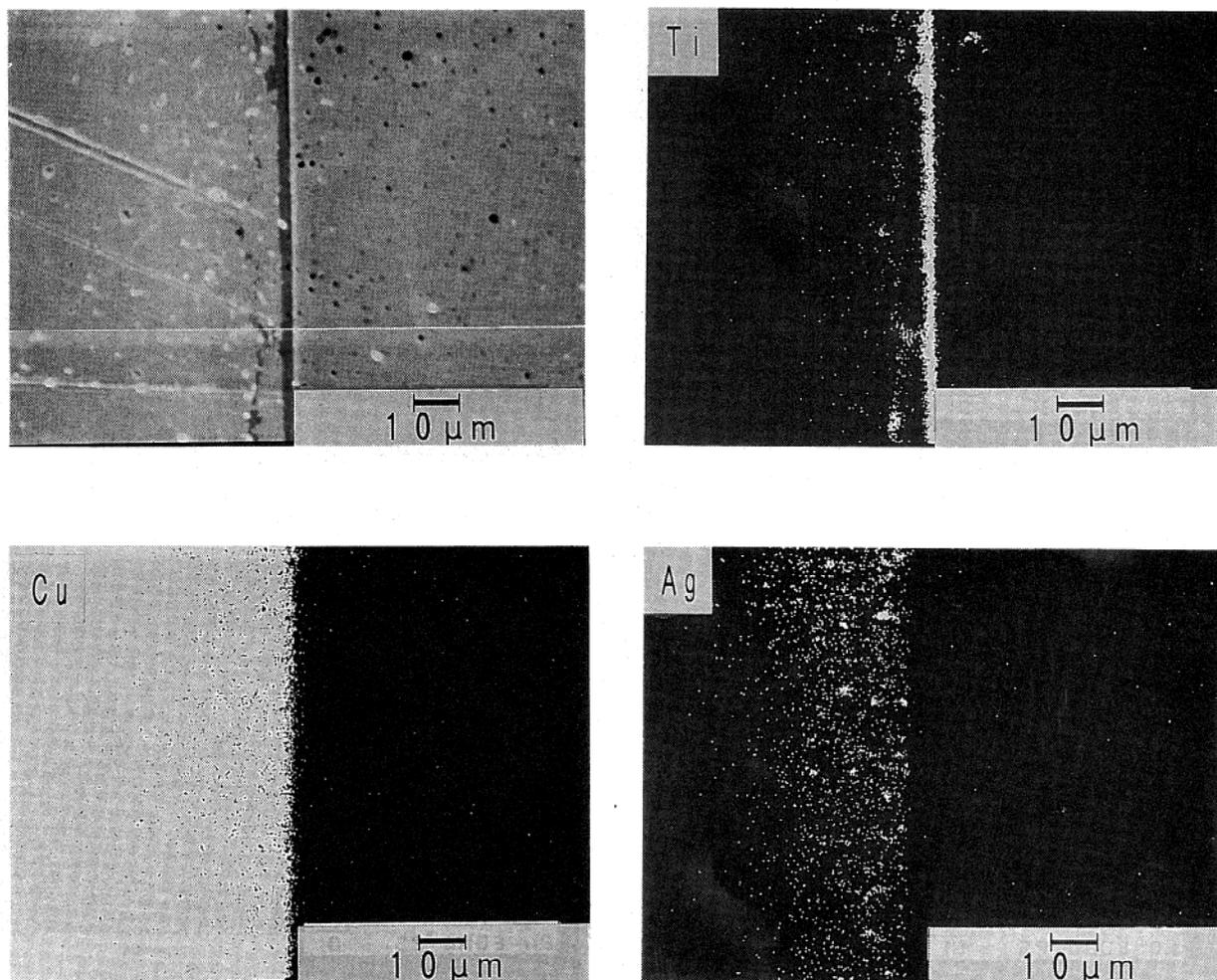


写真3. 接合部断面の様子 KZ-3Y -Cu0.5mm-S45C

①	②	① 二次電子像	② Ti Kα <sub>1</sub>
③	④	③ Cu Kα <sub>1</sub>	④ Ag Lα <sub>1</sub>

められなかった。以下、S45Cとの接合体の調査結果を主に述べる。

写真3に接合部断面の二次電子像、および溶剤中のTi、Cu、Agの面分析結果を示す。写真中右側がジルコニア、左側が溶剤と銅である。二次電子像からジルコニアと溶剤・銅との界面が明瞭に分かれており、写真中央の2  $\mu\text{m}$ 程度の濃い灰色の帯状の部分がTiの偏析した部分であることがわかる。溶剤の厚みは溶剤中のCuが応力緩和材の銅と同化したため溶剤と緩和材とを区別することは困難であるが、Ti、Agの分布状況から約30  $\mu\text{m}$ であることがわかる。

写真4は同じくS45Cとの接合体の二次電子像とTi、Oの面分析結果である。Tiの分布状況から溶剤中のTiとジルコニアとの界面は比較的明瞭であるが、Oの分布状況からでは溶剤部分とジルコニアとの界面は明瞭ではなくTiの偏析部分と少し重なっているようである。このことから、溶剤とジルコニアとの界面で酸素Oの拡散によりTiの低次酸化物が生成していることが予想される。

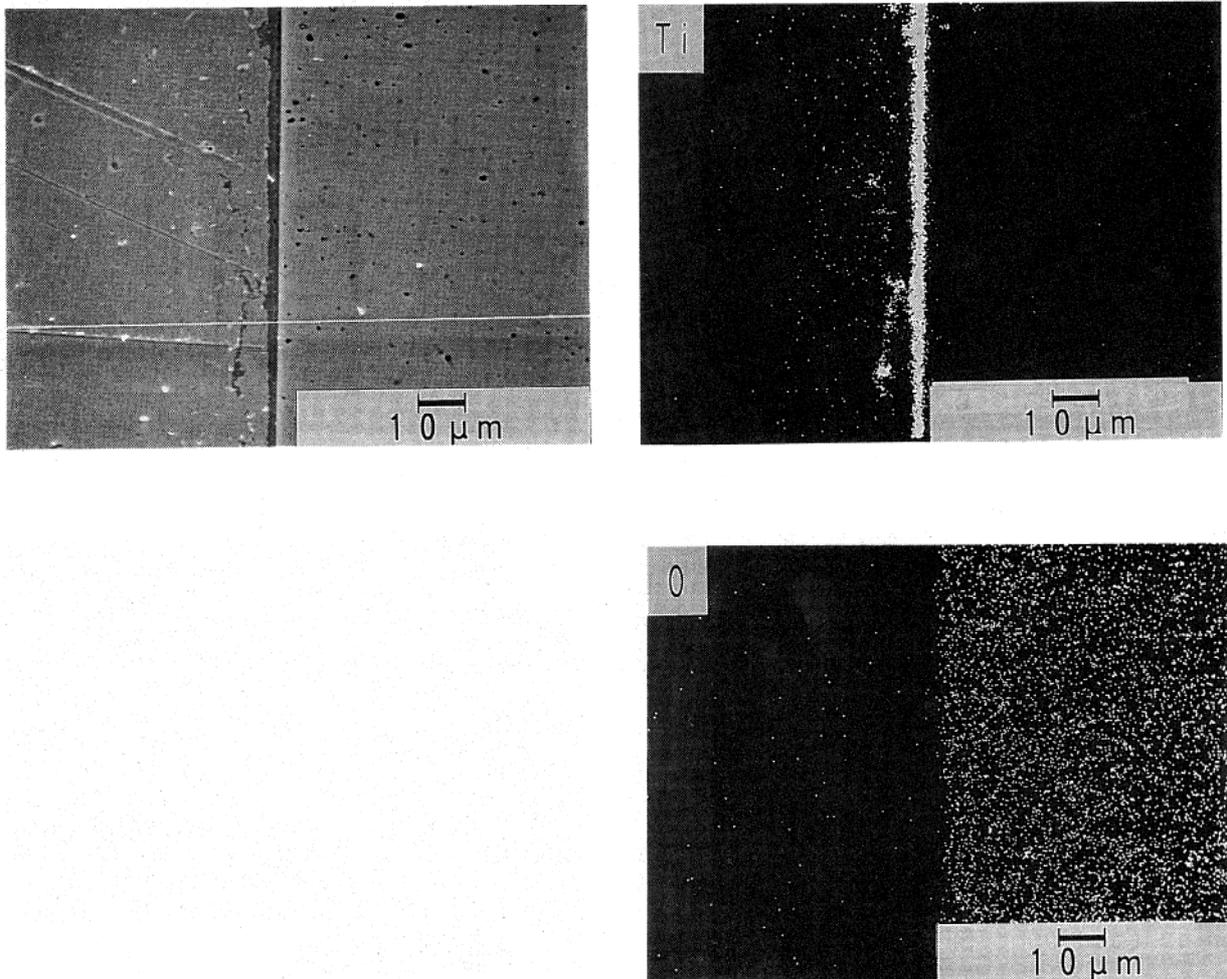


写真4. 接合部断面の様子 KZ-3Y -Cu0.5mm-S45C

- |   |   |         |                  |
|---|---|---------|------------------|
| ① | ② | ① 二次電子像 | ② Ti $K\alpha_1$ |
|   | ③ |         | ③ O $L\alpha$    |

しかし、今回、面分析、線分析を行ったが、Tiの低次酸化物の生成を確認できるまでには至らなかった。

金属部材と応力緩和材の銅との接合界面では、S45C、SUS304の場合とも溶剤中のTiが金属部材との界面に偏析し、Cu、Agも銅と同化してジルコニアとの接合部と同じ分布状況を示していた。また、金属部材S45C中のFe、SUS304中のFe、Cr、Niは溶剤中へ拡散することはなく、接合部の界面は明瞭に区別できる状態であった。

#### 4. まとめ

異種材料の複合化の中で接合法に着目し、金属溶剤によるジルコニアセラミックスと金属部材との接合体を作製して、4点曲げ試験による接合強度の測定、接合部断面のSEM観察、元素分布を調査した。

その結果、接合強度はジルコニア同士の接合では平均100MPa程度しか得られなかった。しかし、金属部材との接合では応力緩和材として脱酸銅を用いることにより室温で170~185MPaの高い強度が得られることがわかった。

接合断面の観察結果から、接合には溶剤中のTiのジルコニア界面への偏析とジルコニア中の酸素Oを介したTiの低次酸化物の生成が関与していることがわかった。ただし、Tiの低次酸化物の生成は今回、確認できるまでには至らなかった。

本研究は競輪の補助金を受け、平成3年度に購入したプレス付き真空炉、平成5年度に購入した平面研削機を使用して行いました。

#### 文 献

- 1) 素木洋一、わかりやすい工業用陶磁器、技報堂出版(1988).
- 2) 岩本信也、須賀唯知、セラミックス接合工学、日刊工業新聞社(1990).
- 3) 小暮英治、星野浩邦、飯田武揚、三田村孝、日本セラミックス協会誌、96, 1057-1065(1988).
- 4) 小暮英治、星野浩邦、飯田武揚、三田村孝、日本セラミックス協会誌、96, 1142-1148(1988).

## (6) 新しい土鍋ライフを演出するための企画提案（産地活性化のためのデザイン開発）

### ー特定中小企業集積活性化の指針となる商品開発プロセスの提案ー

応用技術部門 岡田 征之、北川 幸治  
小林 康夫、榊谷 幹雄

#### 1. はじめに

地場産業の振興には地域のアイデンティティーと経済を相乗的に高めていく効果があると考えられます。そして昨今、旧来の地場産業を活性化させるために、地域の人材育成や高度化技術への対応、情報化への対応、市場開拓の強化などが図られています。こうした状況の中で、新商品開発は地場産業の活路開拓において最も重要な役割を担うという認識がなされるとともに、その今日のかつ実践的な開発手法と効果的な運用が重要な課題となっています。

具体商品には“新技術が必要”とされた従来までの技術志向型商品開発から、既存の技術を用いながらも消費者の感性や購買欲に訴えかけるマーケット志向型の商品開発への転換が考えられます。また各企業のオリジナルな個性とスタイルを発揮できる商品づくり、トレンドリーなデザインと感性を備えた商品企画、生活者の多様な欲求に応えることのできる商品展開など、時代の変化や生活者意識の変化に敏感であることが大切です。

これらの要素は陶磁器の新商品開発においても今まで以上に重要な課題であり、産地全体で取り組むべき内容であると考えられます。

そこで消費者ニーズに基づいたテーマを設定し、それを満たすデザインコンセプトにそって商品開発を行うプロセスを提案し、実際にパイロットデザインを試作展開しました。この試みが平成7年度から実施される「三重県特定中小企業集積活性化事業」の開発手段の一助になればと思います。

#### 2. 開発主旨

多種多様でフレキシブルなライフスタイルにより、現代は消費者の志向、価値観が細分化してつかみにくい時代であるといえます。「価格破壊」という言葉に象徴されるように、消費者の低価格志向は頂点にはありますが、その一方で、文化的レベルの高い個性豊かな商品を求める本物志向が高まっているのも事実です。そこで、消費者の五感に響く感性の高いもの、少量生産でも息の長いもの、アイデアを生かし高品質でありながら身近に感じるもの、といった本物志向で生活提案型の商品開発に的を絞る企画を進めました。

そして“心豊かな食空間づくり”を開発テーマとし、生活基盤である「食空間」の構成を幅広い角度から考察し、設定した結果をデザインコンセプトとしました。

### 3. 開発背景

- 社会環境・社会情報
- 生活者の趣向・嗜好動向
- 市場の動向
- インテリア・エクステリアそしてテーブルウェアの動向
- 食生活・食材の動向
- ギフト市場の動向
- 国内外・他産地の陶磁器業界
- 新素材（素地・釉薬）、焼成、新加飾技法の流れ

### 4. デザインコンセプトの設定

- もう一つのコミュニケーション  
『食空間』は、最大・最適のコミュニケーションの場。
- 健康と食事とコミュニケーションの関係は三つの巴。
- 食空間の芝居づくり……食べる人は主役、食空間は舞台、つくる人と器は大道具・小道具
- 栄養主義から楽しみ主義へ

集◆いま、集まれば家族……集（パーティー）の見直し

食◆いま、食へのこだわり……何を食べるか

談◆いま、人にふれたい……誰と食べるか

器◆いま、雰囲気遊ぶ……どこで食べるか、どんな器で食べるか

★そして集食談器

### 5. ライフステージ

#### 【シーン1】

『わいわいパーティー』（40代夫婦のホームパーティー）

- 都市型マンション住まい、共働き
- アウトドア、カジュアル、ナチュラル、健康志向
- グルメ派、食へのこだわり派
- 職場の友人、子供の父兄関係、お隣さん関係
- 自宅での料理や持ち寄り料理
- ウィスキー、ワイン党
- 週休2日制の金曜日夕食

【シーン2】

『いけいけパーティー』（20代OL伊勢志摩旅行の志摩ペンションでの夕食）

- 40代の脱サラが経営する海辺のペンション
- 仲よし20代の花の独身OL
- 秋～冬の志摩で地元産シーフード料理を満喫
- 地酒の冷酒とビール党

6. アイテムの設定

【シーン1】（写真1）

- ・システム鍋（多機能なべ）（写真2）

- |      |         |      |            |
|------|---------|------|------------|
| パーツ1 | 胴       | パーツ2 | 火力調整蓋      |
| パーツ3 | 焼き肉陶板   | パーツ4 | さざえ焼陶板     |
| パーツ5 | あぶり陶すのこ | パーツ6 | 多目的リバーシブル鍋 |
| パーツ7 | 煎り陶板    |      |            |

- ・魚介盛り皿 肉野菜盛り皿
- ・サラダ皿
- ・パン皿
- ・ワインクーラー
- ・マグカップ
- ・フラワーポット
- ・盛り鉢 中盛り鉢 両口鉢 片口鉢 深鉢 取り鉢 小鉢
- ・急須と湯飲み
- ・箸置き



写真1



写真2

【シーン2】（写真3）

- ・つどいコンロ（ジャンボ炭火コンロ）

- |      |      |
|------|------|
| パーツ1 | コンロ  |
| パーツ2 | コンロ巢 |

- ・魚介盛り鉢 野菜盛り鉢 サラダ鉢
- 変形鉢 両口鉢 片口鉢 タレ小鉢
- ・陶石 陶石受け皿
- ・漬け物鉢
- ・飯碗
- ・冷酒注器 ぐい呑み
- ・ビアマグ
- ・箸置き
- ・高坏デザート皿



写真 3

## 7. 開発キーワード

### 【デザイン・機能面】

- 手作り風
- あたたかさ・やさしさ
- ナチュラル・土・素朴・郷愁
- 遊び心・ゆったり・のんびり・おおらかに・楽しく
- 少し型破り・少し荒っぽさ・少し雑っぽさ・少し歪んだ
- 話題性・物語性・うんちく
- 五感にアピール
- アイディア・ユニーク
- 多目的に・押しつけなし
- 基本を大切に・古き良きものの見直し
- シンプル

### 【製作・製造面】

- 素材感を大切に
- アイテムの質感をアピール
- サイズ・形状の既成概念を破る（歪み・深さ・長さ）
- 貼り付け・取り付け・組立・異素材の複合

## 8. 結 果

以上の内容の研究試作品は平成6年度三重県窯業試験場研究成果発表会及び陶&暮らしのデザイン展'95の場において展示発表され、地元企業の好評を得ました。

## (7) 伊賀産粘土の泥しょう特性について (伊賀焼の特色を生かした釉とデザインと技法の総合研究)

伊賀分場 岡本康男、伊藤 隆

### 1. はじめに

伊賀地区で産出する粘土は耐火度が高く可塑性が大きいので、陶磁器や耐火物として多く使用されてきた。その成形方法はろくろやたたらなど可塑成形であり、鑄込み成形は泥しょうの流動性が悪いことからほとんど行われていない。そこで伊賀粘土の泥しょう特性を調べ、そのときの鉱物的、物理的との関係を考察した。

### 2. 実 験

伊賀地区の鉱山で産出する粘土の4種類を湿式で150mesh以下に篩通しし、フィルタープレスで脱水した後、風乾したものを出発原料(A~D)とした。また伊賀水簸蛙目粘土(E)と比較用として瀬戸産水簸蛙目粘土(F)を用意した。

これらの原料をX線回折、蛍光X線回折、粒度分布、比表面積の測定を行った。

出発原料に対して60~70wt%の蒸留水を加え解こう剤として水ガラスを所定量添加し、ボールミルで混合攪拌をして泥しょうを作成した。この時の相対粘度、pHを測定した。

また、各種原料に福島長石、福島珪石を加え粘土質分、長石質分、珪石質分が一定になるように坯土を調合した。これに45wt%の蒸留水と解こう剤(水ガラス)を添加し、ボールミルで混合攪拌をして泥しょうを作成し、この時の相対粘度、pHを測定した。

### 3. 結果及び考察

各種原料はX線回折よりカオリナイト、石英、カリ長石、ソーダ長石及びセリサイトから成っていた。次に化学分析値を表1に、平均粒径と比表面積を表2に、ノルム計算による鉱物組成比を表3に示す。

同じ伊賀産粘土でも鉱山によって鉱物組成比にばらつきがある。また瀬戸産粘土は水簸されているので微粒子である粘土が多くなり、平均粒径も小さくなっている。

水分量70wt%にしたときの粘性曲線を図1に示す。各種伊賀粘土は水ガラスの添加量が0.8%前後で、瀬戸粘土はその倍の1.6%前後で最大解膠を示した。また最大解こう時の流動性は伊賀産粘土によってもばらつきが見られ、伊賀粘土と瀬戸粘土による違いは確認できなかった。さらに水分量を減らしていくと各粘土の流動性の差が大きくなった。60wt%時の最大解こう時の相対粘度と比表面積の関係を図2に示す。

各原料の比表面積が大きくなるほど流動性が悪くなることがわかる。カオリナイト粒子は球状でなく平板粒子である。粒径があまり変わらず比表面積に差があることよりその粒子の平板さに違いがあり、比表面積が大きいほどカオリン粒子の平板さが大きいと思われ、最大解こう時でも粒子同士の接

表 1. 各種原料の化学分析値及び鉱物組成比

成分	A	B	C	D	E	F
SiO <sub>2</sub>	51.47	53.28	49.85	59.42	51.12	46.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.79	29.21	29.75	24.12	31.37	34.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.28	2.51	1.46	2.59	2.00	1.40
TiO <sub>2</sub>	0.66	0.76	0.68	0.64	0.72	0.95
MnO	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01
CaO	0.18	0.58	0.28	0.18	0.22	0.18
MgO	0.25	0.30	0.20	0.51	0.28	0.29
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.48	0.08	0.17	0.09	0.02
K <sub>2</sub> O	1.70	1.60	1.14	2.04	1.02	0.79
IgLoss	12.30	10.85	16.10	10.67	12.76	14.77
Total	99.74	99.58	99.55	100.38	99.59	100.09

表 2. 各種原料の平均粒径及び比表面積

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
A	10.42	28.18
B	10.00	35.26
C	7.72	28.43
D	7.97	21.22
E	9.87	38.28
F	3.82	37.64

表 3. ノルム計算による鉱物組成比

	A	B	C	D	E	F
粘土質分	72.82	65.72	71.95	54.31	76.2	85.89
長石質分	11.92	16.74	8.48	14.6	8.05	5.84
石英	10.65	13.14	11.77	25.47	11.39	3.87
鉄分	2.33	2.57	1.49	2.43	2.05	1.43
有機質分	2.28	1.83	6.31	3.19	2.31	2.97

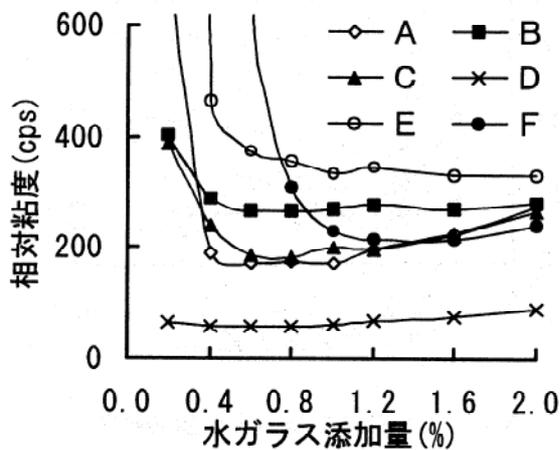


図 1. 水分量70wt%時の各種原料の粘性曲線

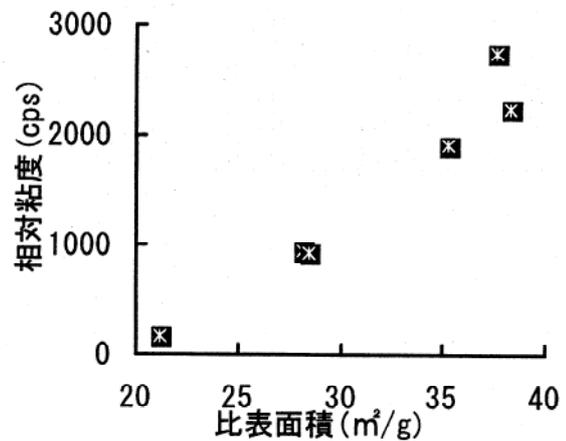


図 2. 水分量60wt%の最大解こう時の相対粘度と比表面積の関係

触しやすくなり流動性が悪くなったと思われる。

次に水ガラスを添加したときのpHの変化を図3に示す。同量の水ガラスを添加してもpHに違いが生じた。普通カオリナイトを含んだ泥しょうは弱アルカリ域で分散し流動性がよくなるが、伊賀産粘土の中でCとDの泥しょうは弱酸性域で流動性がよくなり最大解こうを示した。

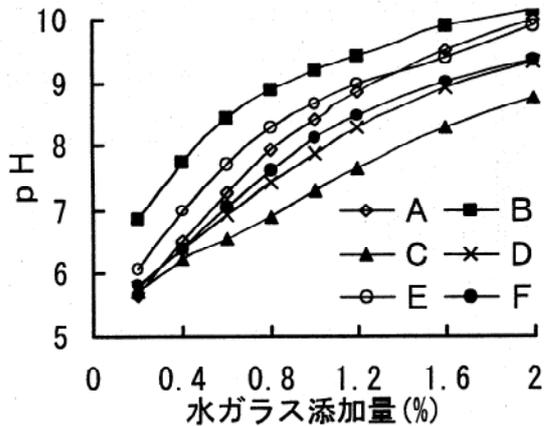


図3. 水ガラスを添加した時のpHの変化 (水分量70wt%)

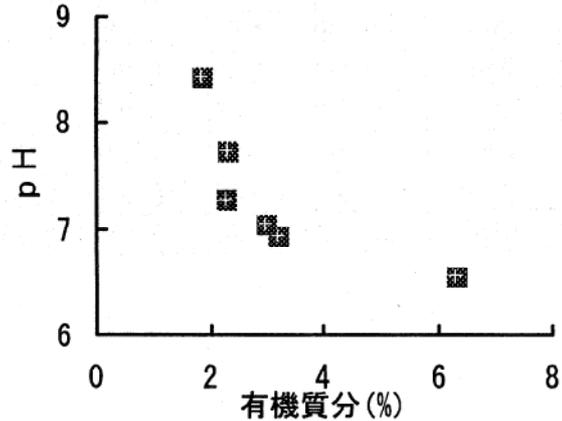


図4. 原料中の有機質分と最大解こう時のpHとの関係 (水分量60wt%)

図4より原料中の有機物が多くなると泥しょうのpHが低下していることがわかる。特に伊賀産粘土中には有機酸が含まれてるため水ガラスを添加してもpHの上昇を制御したものと思われる。しかし今回の実験ではこの有機物が泥しょうの流動性にどのような影響を及ぼしているかわからなかった。

各種粘土の組成比は表3で示すようにならつきがある。そこで、粘土質分35%長石分20%珪石分45%と一定になるように調合し、そのときの泥しょう特性を調べた。その結果を図5に示す。

表4. 各はい土の調合比

	粘土	福島長石	福島珪石
A	45.6	16.6	37.8
B	49.0	15.2	35.8
C	46.2	17.0	36.8
D	60.4	13.0	26.6
E	43.2	19.2	37.6
F	38.0	21.0	41.0

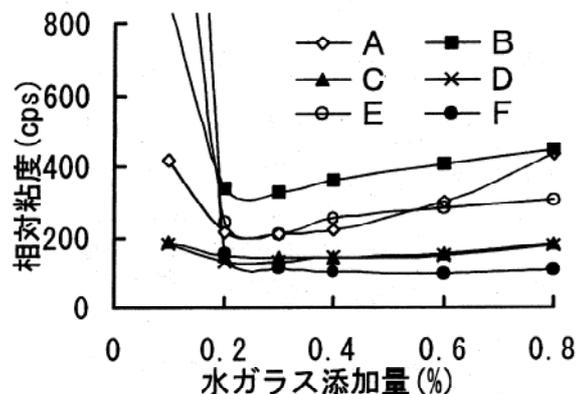


図5. 各はい土の粘性曲線 (水分量60wt%)

粘土分が少なくなったため流動性がよくなり水分量を減らすことができたが、調合して粘土分を一定量にすると伊賀産粘土は瀬戸産粘土に比べて流動性が悪かった。

#### 4. まとめ

1. 泥しょうの流動性は粒子の比表面積に影響される
2. 泥しょうのpHは原料中の有機物によって影響される
3. 長石や珪石を調合市、粘土分を一定にすると伊賀粘土は瀬戸粘土よりも流動性が悪くなる

#### 謝 辞

本研究を進めていくにあたり、X線回折、蛍光X線回析を行っていただいた林茂雄研究員、佐野茂樹前研究員（現四日市港管理組合）に深く感謝いたします。

## (8) ゾル・ゲル法によるZrSiO<sub>4</sub>の作製 (I)

— 1000°C以下におけるZrSiO<sub>4</sub>の合成 —

応用技術部門 庄山昌志

### 1. はじめに

ジルコン (ZrSiO<sub>4</sub>) は高温構造材料として期待されている数少ない複合酸化物材料である。しかしながら、人工的に合成するには1450°C~1500°Cもの高温が必要であるために、その合成の低温化が期待されている。

最近、アモルファスセラミックスの合成にゾル・ゲル法が利用されている。ゾル・ゲル法は液相反応であるために高純度・高均質な試料が得られやすく、更に装置や操作が簡便であることから、非晶質SiO<sub>2</sub><sup>1)</sup>を始めとして様々な物質の合成が試みられている。これまでに、ゾル・ゲル法を利用したZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系化合物の調製については、非晶質薄膜がNogamiら<sup>2)</sup>により、非晶質繊維がKamiya<sup>3)</sup>らにより報告されている。ZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>が1:1のジルコンについては、門側ら<sup>4)</sup>がNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加することにより1200°Cで、また小林ら<sup>5), 6)</sup>がZrSiO<sub>4</sub>種結晶をを添加することにより1500°Cでの合成に成功したことが報告されている。

しかしながら、上記までの報告ではゾル・ゲル法による低温合成化のメリットが十分に発揮されているとは考えられず、まだまだ低温化の余地は残されていると思われる。そこで、本研究では、さらなる低温化を目標とし、1000°C以下においてジルコンを合成することを目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 ゲルの作製方法

図1にゲル作製のフローチャートを示す。Zrの原料にはZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O (オキシ塩化ジルコニウム8水和物、和光純薬、試薬特級、以下ZOC) を、Siの原料にはSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub> (Tetraethoxysilane、コルコート28, 以下 TEOS) を用いた。TEOSに比べてZOCは反応が速いと報告されていることから<sup>5)</sup>、まずTEOSの部分加水分解を行った。TEOSの部分加水分解に関して、Kamiya<sup>1)</sup>らはシロキサソオリゴマーの重合度が、r = 1 (TEOSに対するH<sub>2</sub>Oのモル比をrとする) の場合は2程度であり、r = 2の場合は7程度になることを報告している。これより、本研究ではTEOSの部分加水分解はr = 1が最適と判断し、そのオリゴマーをZOCと反応させる方法を用いた。

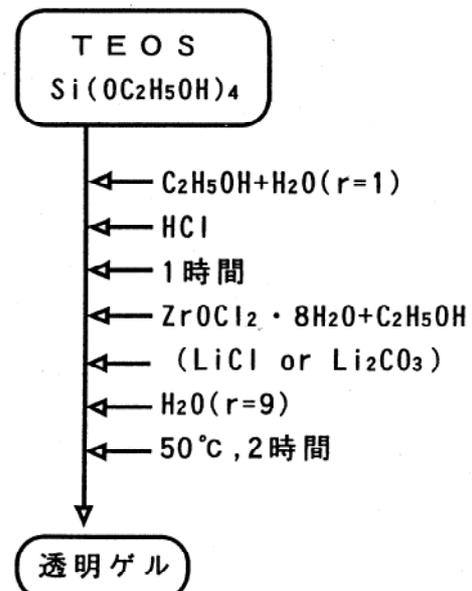


図1. ゲル作製のフローチャート

まず、TEOSを部分加水分解するためにSiと等モル量のH<sub>2</sub>O（以後）を加え、触媒としてHClを添加し、1時間スターラーで攪拌した。次に、Siと当モル量のZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>OをC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとともに添加し、50℃で加熱・攪拌しながら完全に溶解し透明なゾルを得た。次に、r = 9 のH<sub>2</sub>Oを加え60℃で約2時間反応させることにより無色透明なゲルを得た。得られたゲルは乾燥器中110℃で乾燥し、粉末試料とした。

## 2. 2 鋳化剤の添加

ZrSiO<sub>4</sub>のみでは低温での結晶化は困難と報告されていることから<sup>6)</sup>、本実験では鋳化剤としてLiの添加を試みた。Liの導入原料としてはLiClもしくはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用した。LiClはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHに可溶であることからゾルに対してそのまま添加を行ったが、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は不溶のためHClに溶解した後添加を行った。Liの添加量は、ZrSiO<sub>4</sub>のモル量に対し0.05, 0.1, 0.2, 0.3molとした。以下、これらの試料をZrSiO<sub>4</sub>+Li<sub>0.1</sub>等と表す。ゾルへの添加はZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを添加した後にいった。

## 2. 3 焼成方法

ゲルの仮焼は600℃, 5h, 100℃/hとした。また、本焼成は700, 800, 900, 1000℃のそれぞれの温度において3h, 100℃/hとした。

## 2. 4 結晶物質の同定

結晶相の同定はX線回折測定により行った。ジルコン相の生成率は門側ら<sup>4)</sup>、小林ら<sup>5)</sup>の計算方法を参考に、修正を加えた式により計算した。X線回折パターンの21° ~ 31° に現れたZrSiO<sub>4</sub>の(200)面 (2θ=26.98°)、t-ZrO<sub>2</sub> (斜方晶ZrO<sub>2</sub>)の(101)面 (2θ=30.2°)、m-ZrO<sub>2</sub> (単斜晶ZrO<sub>2</sub>)の(111)面 (2θ=28.2°)そしてSiO<sub>2</sub> (Cr:クリストバライト)の(101)面 (2θ=21.8°)の4本のピークをそれぞれの結晶相の指標とみなし、これらの回折ピーク面積 (I) から相対強度を求めて、以下の式によりジルコンの生成率 (α) を算出した。

$$\alpha_{\text{ZrSiO}_4} = I_{\text{ZS}(200)} / (I_{\text{ZS}(200)} + I_{\text{T}(101)} + I_{\text{M}(111)} + I_{\text{Cr}(101)})$$

## 3. 結果と考察

### 3. 1 Li添加の効果と導入原料による比較

図2にZrSiO<sub>4</sub>とZrSiO<sub>4</sub>+Li<sub>0.1</sub>の試料の焼成温度に対するジルコンの生成率の変化を示す。ZrSiO<sub>4</sub>のみの場合には1000℃まで焼成温度を上げてもジルコンは生成しないのに対し、LiClを0.1mol添加した試料では1000℃焼成において45%の生成率を、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の場合では実に84.5%の生成率を示している。また、注目すべき点は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の場合に800℃という低温ですでにジルコンの結晶化が観察され (1.8%)、900℃で76.4%もの生成率を示していることである。これは、Liによる鋳

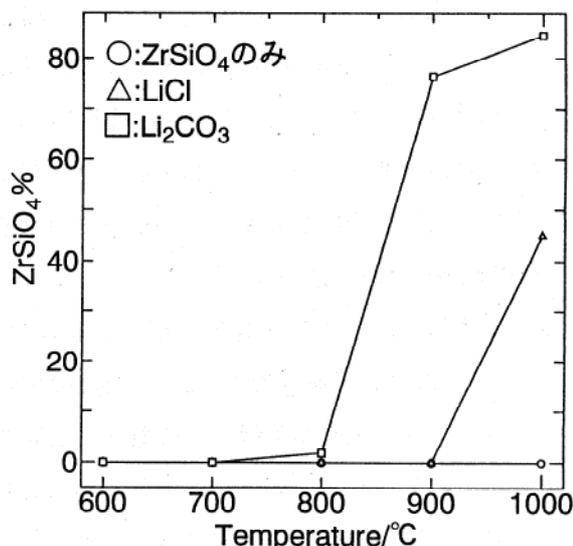


図2. ZrSiO<sub>4</sub>生成率の変化 (Li=0.1mol)

化作用が寄与した結果と考えられ、添加条件の最適化により更なる低温化が期待できる。

図3に900℃焼成におけるLi導入原料を変えた場合のジルコン生成率の変化を示す。図からわかるように、LiClの場合は0.1molの添加ではジルコンは生成せず、0.2mol添加することによりその生成率が著しく向上するのに対し、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の場合は0.1mol添加した試料で生成率が70%を越える試料を得ることができた。このように、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の場合にジルコン生成率が向上することの理由としては、HClの触媒効果が考えられる。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>はエタノールに不溶なためHCl溶解後にゾル中に添加している。HClはゾル・ゲル法では、加水分解重縮合の触媒として使用される<sup>1)</sup>。したがって、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加した場合はゾル中でのHCl濃度が高くなり、加水分解重縮合が促進された結果ジルコンの生成率が向上したもの、と考えられる。

### 3. 2 Liの添加量による変化

図4にLi (LiCl) の添加量別に各焼成温度におけるジルコン生成率の変化を示す。Liを0.2mol以上添加した試料の場合、1000℃の焼成から91%以上の生成率を示しており、ほぼジルコンの単相化が達成されたと考えられる。これらの試料は800℃という低温においてもLi=0.2molの場合に53.8%、Li=0.3molの場合に67.7%と非常に高い生成率を示している。また、さらにLi=0.3molの場合には700℃においてもわずかに1.1%ながらジルコン結晶が析出しており、更なる低温合成化の可能性を示唆している。

このように、Liの添加量が多いほどジルコンの結晶化が促進される傾向が見られる。特に、700、800℃という低い温度領域では、Li=0.3molの場合により多くのジルコン相が得られている。このことより、ジルコンの生成率が低い焼成温度においてはLiの添加量が多い方がジルコンの生成率の向上に寄与すると考えられる。しかしながら、1000℃の焼成の際にはその生成率に差は見られない。この原因としては、過剰Li成分の揮発が考えられることから、ジルコンが十分に生成する温度における最適量は0.2molと判断できる。

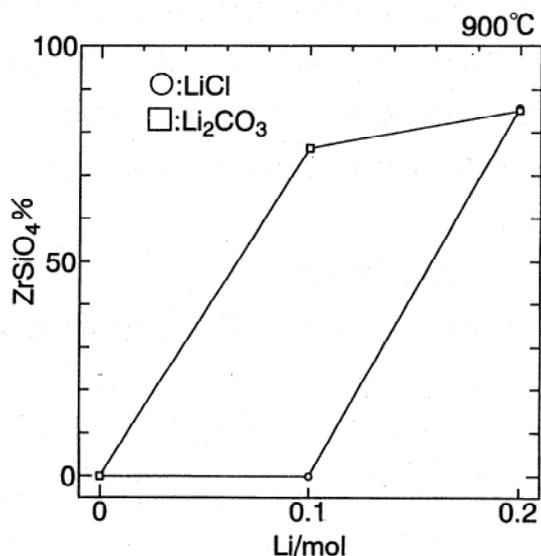


図3. Li原料の違いによるZrSiO<sub>4</sub>生成率の変化

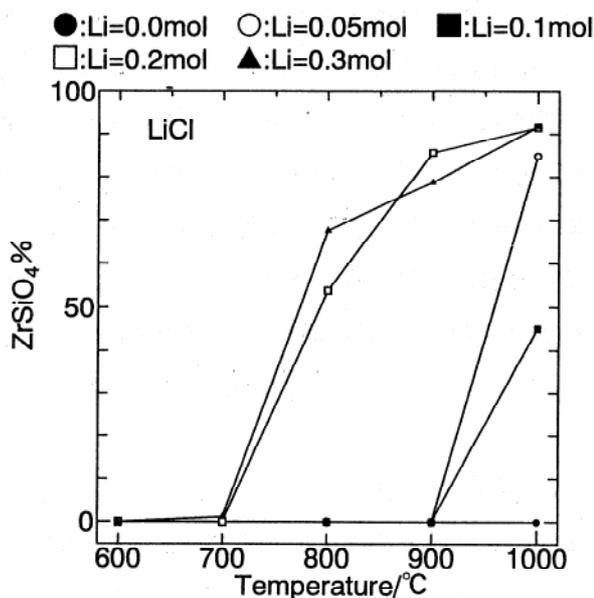


図4. Liの添加量を変化させた場合の焼成温度に対するZrSiO<sub>4</sub>生成率の変化

これまでの報告によると4), 5)、ゾル・ゲル法により、1000°C以下でジルコン結晶を合成した例はなく、ほぼ単相化した試料を得るためには1200°C以上の焼成温度が必要であることを考えると、Li添加による低温合成化は著しい進歩といえる。

### 3. 3 ジルコンの結晶化挙動

図5に $ZrSiO_4 + Li_{0.3}$ 試料の各焼成温度におけるX線回折パターンを示す。1000°Cにおけるピークは $ZrSiO_4$ とわずかの $t-ZrO_2$ ,  $m-ZrO_2$ のみであり、Liに関連するピークは全く観察されない。また、他の温度においても中間生成物としてのLi関連化合物の存在は認められなかった。よって、Liは今回の試験範囲の0.3molまでは純粋に触媒剤として機能し、ジルコンの生成を抑制するような副生成物を形成しないことが確認できた。

700°Cにおいては、 $t-ZrO_2$ が主相であるものの、 $ZrSiO_4$  ((200)面,  $26.98^\circ$ ) の結晶化がすでに始まっているのが確認される。さらに800°Cにおいては $t-ZrO_2$ に代わって $ZrSiO_4$ が主相となり、900°C、1000°Cと焼成温度が高くなるにつれ、その結晶性が良好になり、それに伴い $t-ZrO_2$ が減少していく様子が伺える。門側ら<sup>4)</sup>は、 $ZrSiO_4$ 相は $t-ZrO_2$ と非晶質 $SiO_2$ の反応により生成すると報告しており、本研究の結果と良い一致を示している。門側らはさらに、反応段階における $m-ZrO_2$ の存在はジルコンの生成を抑制すると報告している。また、小林ら<sup>5), 6)</sup>は、 $SiO_2$ の原料にTEOSを使用すると、非晶質から結晶質の $SiO_2$ の転移に伴う“Hedvall”効果により $SiO_2$ の反応性が増大しジルコンの生成率が向上する、と報告している。これらより判断すると、ジルコンを効率よく生成させるためには、 $ZrO_2$ をできるだけテトラゴナルの形で保ち、なおかつ反応性の高い $SiO_2$ と反応させることが必要であると考えられる。

本研究では、 $SiO_2$ の原料にTEOSを使用しており、ZOCと反応するシロキサンオリゴマーの重合度を2前後にコントロールしているために、そ

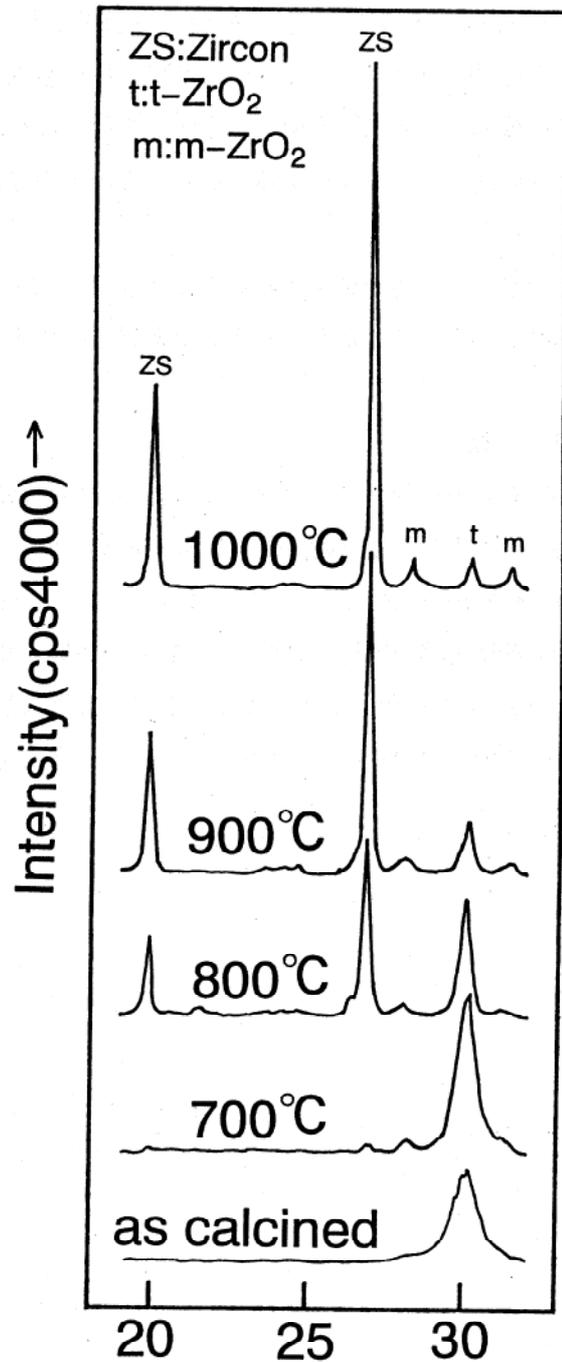


図5. Liを0.3mol添加した場合のX線回折パターン

れより生成する非晶質SiO<sub>2</sub>の反応性は極めて高いと想像できる。また、ZrO<sub>2</sub>は焼成温度が700～1000℃と低温であるために、そのほとんどすべてがテトラゴナルの形で存在していると考えられる。したがって、本研究におけるジルコンの低温合成化は、Liの鉱化作用、SiO<sub>2</sub>の反応性の向上、およびt-ZrO<sub>2</sub>の存在という3つの要因の相乗効果の結果、その結晶化が効率よく進行したためと考えられる。

#### 4. まとめ

1000℃以下でのジルコンの合成を目標として研究を行った。その結果、Liを鉱化剤として0.2～0.3mol添加することにより、900℃焼成の場合に最大85%、1000℃の焼成場合に91.7%のジルコンの生成率を示す試料を得ることができた。これは、ゾル・ゲル法を用いることによる非晶質SiO<sub>2</sub>の反応性の向上、低温化によるt-ZrO<sub>2</sub>の高確立の存在およびLiによる鉱化作用の相乗効果によるものと考えている。

今後この特色を利用することにより、これまで不可能であった成分の導入が可能になることが予想されることから、新たなジルコン系材料の合成の可能性が広がるものと思われる。

#### 文 献

- 1) K. Kamiya et. al., J. Non-Cryst. Solids, **100**, 195-200(1988).
- 2) 野上正行 他、窯業協会誌, **85**, 59-65(1977).
- 3) K. Kamiya et. al., J. Euro. Ceram. Soc., **7**, 295-305(1991).
- 4) 門側幸宏 他、窯業協会誌, **93**, 338-340(1985).
- 5) 小林秀彦 他、日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 567-572(1990).
- 6) 小林秀彦 他、日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 1109-1113(1990).

## (9) 耐酸、耐アルカリ質陶磁器釉薬の開発

次長兼主幹研究員 國 枝 勝 利  
応用技術部門 庄 山 昌 志

本研究は平成6年度中小企業庁技術開発研究費補助事業（共同研究）、指定課題『環境対応セラミックス製品の開発』（名古屋市工業研究所、京都府中小企業総合センターとの共同研究）で行ったものである。無鉛低火度透明釉の耐酸・耐アルカリ性及びボーンチャイナ用無鉛釉薬の開発を行ったもので、詳細な内容は、その成果普及講習会用テキスト（平成7年10月）に記載する。

## (10) 他誌掲載等

(1) 『萬古・土鍋の製法』

次長兼主幹研究員 國 枝 勝 利

掲載誌：セラミックス, 29, 571-572(1994).

**三重県窯業試験場年報**

平成6年度 (Vol. 29)

発行日 平成7年8月18日

発行 三重県窯業試験場

三重県四日市市東阿倉川788

電話 0593-31-2381

FAX 0593-31-7223