

# 三重県窯業試験場年報

平成2年度 (Vol. 25)

三重県窯業試験場

## はじめに

本県の陶磁器業界は、景気の拡大局面に支えられ内需、輸出とも順調に推移してきました。しかし、本年5月に韓国政府の「輸入先多角化品目」の見直しで、陶磁器製品6品目が追加指定され、土鍋等の台所用品の韓国向け輸出が事実上停止することとなり大きな打撃を受けることとなりました。さらに、ここにきての景気減速あるいは、慢性化した人材確保難等々業界を取り巻く社会経済情勢は厳しいものがあります。こうしたなか、人材不足・多品種少量生産に対応するための成形自動化の研究等業界も組織をあげて取り組んでおります。

このような現状を踏まえ、当試験場では業界の課題に対応すべく、窯業原料の合成技術の開発、釉・素地の開発、消費の多様化・高級化に対応するデザイン開発等に取り組んでおります。伊賀分場では、伊賀焼の特色をいかした素地の開発と試作を行っております。

これらの技術研究開発と併せて、技術相談指導、技術アドバイザーの活用によりキメ細かな技術指導、試験場留学生の受け入れ、加速的技術開発支援事業あるいは地域産業育成支援事業への技術指導等により業界の活性化、発展を支援してまいりました。

ここに平成2年度の業務の概要をまとめましたので、御参考に供していただければ幸いに存じます。

平成3年12月

三重県窯業試験場長

西 田 正 義

# 目 次

1. 概 要	
(1) 沿 革	1
(2) 敷地と建物	1
(3) 機構と業務	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. 指導業務	7
(1) 技術相談指導	7
(2) 技術アドバイザー指導事業	7
(3) 中小企業先端技術研修	8
(4) 試験場留学	8
(5) 講習会・講演会等	8
4. その他	
(1) 客員研究会（職員の技術研修）	9
5. 研究報告	
(1) 伊勢珪砂を出発原料とした カオリナイトの水熱合成（第2報）	10
(2) 県内産窯業原料の調査と利用研究（第1報）	15
(3) リチア系セラミックスの研究 — 焼結と物性に及ぼす使用原料の影響 —	26
(4) セラミックスと金属の接合に関する研究（第1報）	39
(5) 低熱膨張性マット釉薬の結晶配向性	47
(6) 高効率赤外線放射セラミックスの研究（第3報）	54
(7) 試作研究	60
(8) 陶磁器＋金属溶射で新感覚商品をデザインする	62

# 1. 概 要

## (1) 沿 革

明治42年4月	津市に三重県工業試験場窯業部として設置
昭和元年12月	三重県工業試験場四日市分場として四日市市東阿倉川224番地に設置
昭和9年4月	三重県窯業試験場として独立
昭和14年1月	阿山郡阿山村丸柱に伊賀分場開設
昭和20年6月	戦災により本場建物、設備の全部を焼失
昭和22年9月	仮庁舎により業務一部開始
昭和35年3月	旧庁舎完備
昭和37年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置
昭和43年2月	四日市市東阿倉川788番地に新庁舎建設着工
昭和44年3月	新庁舎落成
昭和44年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ開放試験室設置（第2回）完了
昭和45年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第3回）完了
昭和50年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第4回）完了
昭和55年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第5回）完了
昭和59年3月	国庫補助（技術指導施設費補助金）をうけ機器類設置（第6回）完了
昭和60年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第7回）完了
昭和63年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第8回）完了
平成2年3月	国庫補助（技術開発研究費補助金）をうけ機器類設置（第9回）完了

## (2) 敷地と建物

### A 本 場

敷 地	11,147㎡
建 物	2,855㎡

#### [内 訳]

本 館	鉄筋コンクリート造2階建	1,433㎡
試 作 棟	鉄骨平屋建	413㎡
調 土 棟	鉄骨平屋建	455㎡
窯 場	鉄骨平屋建	196㎡
原 料 置 場	鉄骨平屋建	103㎡
変 電 室	鉄骨平屋建	59㎡
廃水処理装置機械室	鉄骨平屋建	45㎡
車 庫	鉄骨平屋建	29㎡
その他（ボイラー室、プロパン倉庫、渡り廊下等）		122㎡

B分 場

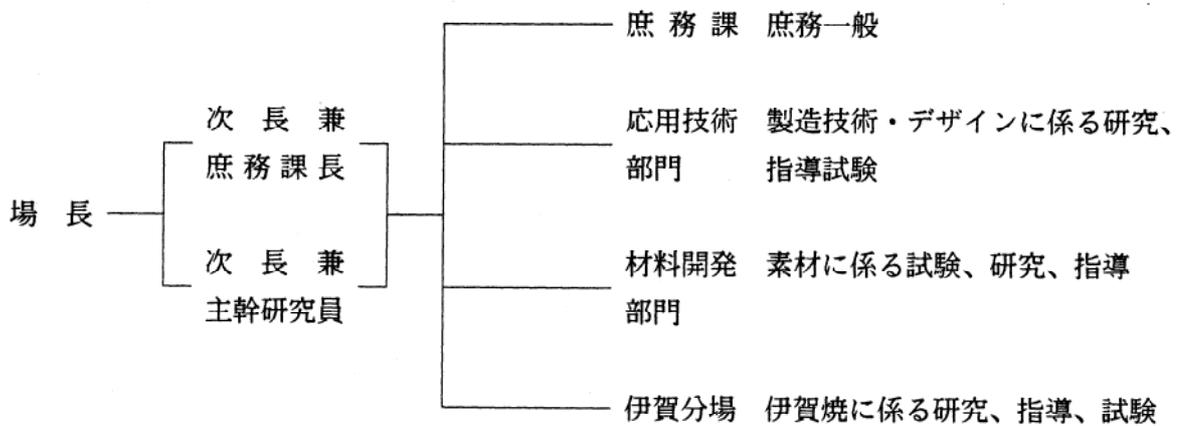
敷 地 ..... 423㎡  
 建 物 ..... 258㎡

[内 訳]

本 館 .....鉄筋2階建..... 258㎡

(3) 組織と業務分担

(平成3年4月1日現在)



(4) 予 算 平成3年度

歳 入

(単位：千円)

科 目	金 額
県 費	42,285
国庫支出金	11,250
使用料及び手数料	4,224
財産収入	1,116
諸 収 入	4,750
計	63,625

歳 出

(単位：千円)

科 目	金 額
賃 金	897
報 償 費	95
旅 費	1,549
需 要 費	9,915
役 務 費	640
委 託 料	1,813
工 事 請 負 費	8,492
使用料及び賃借料	5,413
原 材 料 費	1,543
備 品 購 入 費	33,250
公 課 費	18
計	63,625

(5) 職 員 構 成

平成3年4月1日現在

職 名	氏 名
場 長	西 田 正 義
次 長 兼 庶 務 課 長	野 田 定 子
次 長 兼 主 幹 研 究 員	國 枝 勝 利
主 査	竹 仲 光 子
技 能 員	古 市 美 智 子
主 幹 研 究 員	岡 森 良 次
”	青 島 忠 義
”	佐 波 平 三 郎
主 任 研 究 員	小 林 康 夫
”	服 部 正 明

職 名	氏 名
研 究 員	伊 藤 隆
”	稲 垣 順 一
”	榊 谷 幹 雄
”	林 茂 雄
”	日 比 野 剛
”	近 藤 玲 子
”	岡 本 康 男
伊 賀 分 場 長 兼 主 幹 研 究 員	熊 谷 哉
主 任 研 究 員	北 川 幸 治
”	伊 濱 啓 一

(6) 主要試験研究設備

機器名	メーカー	仕様	備考
走査型電子顕微鏡	日本電子	JSM-T300、分解能6nm(30K D. 8mm倍率×15~200000)	
万能表面形状測定器	東京精密	粗さ測定範囲0.005~100μ、最長100mm	
自動成形機	高木製作所	ニューセラモルダ-MTN-04、容積4ℓ	
熱処理炉	ニイミ産業	炉内容積0.1m <sup>3</sup> 、最高温度1750℃	
精密自動切断研削盤機	笠井商工	試料送り方式、前後150mm、上下50mm	
蛍光X線分析装置	理学電機	System3080Ez、データ処理システム、オートサンプラー付	
高温度恒温器	鵬製作所	温度制御域40~500度、デジタルプログラムコントロール式	
イオンクロマトグラフ	ダイオネックス社	日立データ処理装置付	
恒温恒湿器	ダバイエペック製	温度-20℃~85℃、湿度40%~95%	
示差熱膨張計	理学電機	測定温度範囲RT~1500℃	
精密測長計	ハイデンハイン社	測定距離60mm、システム精度±0.1mm	
実用化試験機器	ニイミ産業	1.8m <sup>3</sup> シャトルキルン(最高1350℃)	
高温曲げ引張り試験装置	東京試験機製作所	クロスヘッド速度0.00001~100mm/min高温試験装置300~1500℃セラミックス用高温曲げ治具付	
熱分析装置	理学電機	加熱範囲RT~1500℃	
熱的電気物性測定装置	理学電機	温度RT~1500℃、炉内寸法20Φmm	
スプレードライヤー	大川原工機	乾燥室1200Φ×1100Hmm	
全自動高温電気炉	広築	炉内寸法200×200×300mm、常用温度1600℃	
原子吸光/炎光共用	日本ジャーレル	測定方式D <sub>2</sub> ランプ式、水冷式スリット	
分光分析装置	アッシュ社	バーナ、高温バーナ付	

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
デザイン開発装置	三菱レイヨン エンジニアリング	本体、タブレット、カラーモニター、 スキャナ、カラープリンター	
X線回析装置	理学電機	回析線湾曲結晶モノクロメーター、 試料高温装置付	
粉体比表面積測定装置	カンタクロム社	B E T方式、データー処理機付	
赤外線放射率測定装置	日本電子	フーリエ変換方式、赤外線放射測定 ユニット	
超微粉化装置	三井三池化工機	ゴムライニング、タンク容量5.5ℓ	
真空乾燥器	東京理化工機	内容量91ℓ(450mm角)	
全自動小型電機炉	中外エンジニアリング	炉内寸法 280×280×280 (mm) カ ンタル、最高1340℃	
全自動小型電機炉	羽根田商会	炉内寸法 300×400×250 (mm) SiC、最高1500℃	
オートクレーブ	日東オートクレーブ(株) N A C - 10型	内容量 2 ℓ Max 295気圧	
遊星型微粒砕機	フリッチェ・ジャパン (株)P - 7 型	メノー及び アルミナ容器	
恒温槽	(株)日立製作所 E C - 20M T C S 型	-40℃ 3相 200V	
フリーズドライヤー	大洋サービスセンター (株)V D - 30型	-80℃ドライチャンバー付2ポート	
蒸留水製造装置	ヤマト科学(株) W A - 73型	10ℓ/h	
酸素分析計	日本ガイシ(株) P A - 110型	CO, O <sub>2</sub> 測定 ジルコニア セン サー式	分 場
ガス分析用 データ処理装置	日本電気(株) P C - 9801R A 型	ディスプレイ、プリンタ、ソフト付	〃
実体顕微鏡装置	オリンパス光学(株) S Z H - 111型	カラーモニター 写真撮影装置付	加連的 転換技術
送風定温乾燥器	ヤマト科学(株) D K - 83型	内容量 300ℓ A C 100V 25A	〃

平成 2 年度 設 置

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
金属顕微鏡装置	オリンパス光学工業(株) BHM-313MW	4 眼鏡筒及び電源12V 100W ダルトン(株)製架台付	
赤外線反射測定 ユニット	日本電子(株)製 IR-DRA110	ハードディスクユニット ライブラリサーチプログラム付	
迅速測定用粒度分析装 置	(株)堀場製作所製 LA-500	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)製 DLY-7000RH	赤外線集中加熱式 多試料同時測定	
接合強度評価用引張り 治具	(株)東京試験機製作所製	材質 SUS 304	
ビデオカメラ他一式	シングルハンドムービー -他	ナショナル NV-S2 他	分 場
スチールカメラ	キャノン	Q-PIC	”
OHP	プラス	CX-100	”

## 2. 依頼試験業務

項 目	件 数	項 目	件 数
定性分析	171	顕微鏡試験	36
定量分析	746	加工試験	217
X線分析	253	試料調整	190
物理試験	211	その他	16
熱的試験	156		
焼成試験	297	合 計	2,293

## 3. 指導業務

### (1) 技術相談指導

項 目	内 容	件 数
原 材 料	窯業原材料（陶石、長石、粘土、金属酸化物等）の選定適正利用法、処理法	87
素地・地形	素地の調整法、成形技術	246
釉・顔料	釉・顔料の調整法、配合の調整	488
窯・焼成	窯、炉材、焼成法	96
デ ザ イ ン	デザイン（パターン、形状、着彩法）装飾技法、試作	101
ファインセラミックス	原料、製造技術	155
そ の 他	陶磁器に関すること	264
計		1,437

### (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	7 社	40 日	18 日	製品開発 3社
	伊 賀	0	0	0	デザイン 5社
	南 勢	0	0	0	管理技術 3社
計		7	40	18	

### (3) 中小企業先端技術研修

課程名：新しい陶磁器釉薬の技術

参加人員：29名

月 日	時 間	科 目	講 師
8月21日(火)	3	釉の化学組成と焼成性質との関連	中京短期大学教授 加藤悦三
8月24日(金)	3	釉性状に及ぼす素地の影響	同 上
8月27日(月)	3	陶磁器顔料の最近の進歩	同 上
8月29日(水)	3	色釉に関する新しい知識	同 上

### (4) 試験場留学

研 修 内 容	期 間	人 員	担 当 者
素地、釉調整技術	H2. 8~H3. 2	9	国枝勝利 伊藤 隆

### (5) 講習会・講演会・展示会等の開催

名 称	年 月	場 所	人 員	内 容
中小企業 先端技術者研修	H2. 8	窯業試験場	29人	新しい陶磁器釉薬の技術
実技講習会	3. 3	窯業試験場	13人	下絵付実習
デザイン講演会	3. 3	窯業試験場	13人	陶磁器のデザインプロセスについて
研究成果発表会及び 技術啓発講演会	2. 11	窯業試験場	25人	(発表) 油滴天目釉の研究 他2テーマ  (講演) 売れ筋商品の企画 について
デザイン講演会	3. 3	伊賀分場	30人	工芸による地域開発
陶磁器試験研究機関 作品展	2. 11	北勢地域地場 産業振興センター		18機関 87点の作品の展示

## 4. その他

### (1) 客員研究会（職員の技術研修）

名 称	機 関	講 師	内 容
マイクロ波加熱と物質の高周波特性研究会	H 2 . 9	大同工業大学教授 柴 田 長吉郎	電子レンジ用周波数での物質の加熱特性
セラミックスの接合研究会	2 . 9	大阪工業技術試験所 ガラス・セラミックス材料部長 木 下 実	セラミックスと金属等の接合方法、理論及び解析法
天然におけるカオリナイト鉱物の生成研究会	2 . 10	元愛媛大学理学部教授 都 築 芳 郎	熱水からの粘土鉱物の生成と実験条件との対比
最新トレンドと商品開発の進め方研究会	2 . 11	U-KITCHEN OFFICE 代表取締役 森 田 祐 加	販売サービスを含めた商品の企画と開発
高圧鋳込成形研究会	3 . 3	東陶機器(株) 基礎研究所 副所長 渡 辺 信 彦	陶磁器の鋳込用泥しょうの諸物性と成形性の関係

## 5. 研 究 報 告

### (1) 伊勢珪砂を出発原料としたカオリナイトの水熱合成 (第2報)

応用技術部門

岡本康男 稲垣順一

#### はじめに

蛙目粘土や木節粘土の様なカオリナイト質粘土は優れた可塑性を持ち、広くセラミック原料として用いられてきた。しかし、鉱床の掘りつくしや、宅地造成等のため採掘が不可能になり、粘土の枯渇化が叫ばれている。そのため代用品となる人工粘土の開発が急務となっている。

そこで、人工粘土の開発にあたって、まずカオリナイトの水熱合成を試みた。

今回は、シリカ源として伊勢珪砂を、アルミニウム源として水酸化アルミニウムを用いて実験を行った。

#### 実験方法

##### 1. 出発原料

###### 1-1 シリカ源原料

昨年に引き続き県内産原料の伊勢珪砂(火山灰性アモルファスシリカ)を用いた。これをトロンメルで粉碎後、さらに、アトライタ(超微粉化装置、三井三池化工(株)製)で微粉碎し、これを出発原料とした。この時の粒度分布をFig. 1に示した。

###### 1-2 アルミニウム源原料

水酸化アルミニウムとして、ギブサイト( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>、和光純薬工業(株)製)、ペーマイト( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、アルコア化成(株)製)を用いた。

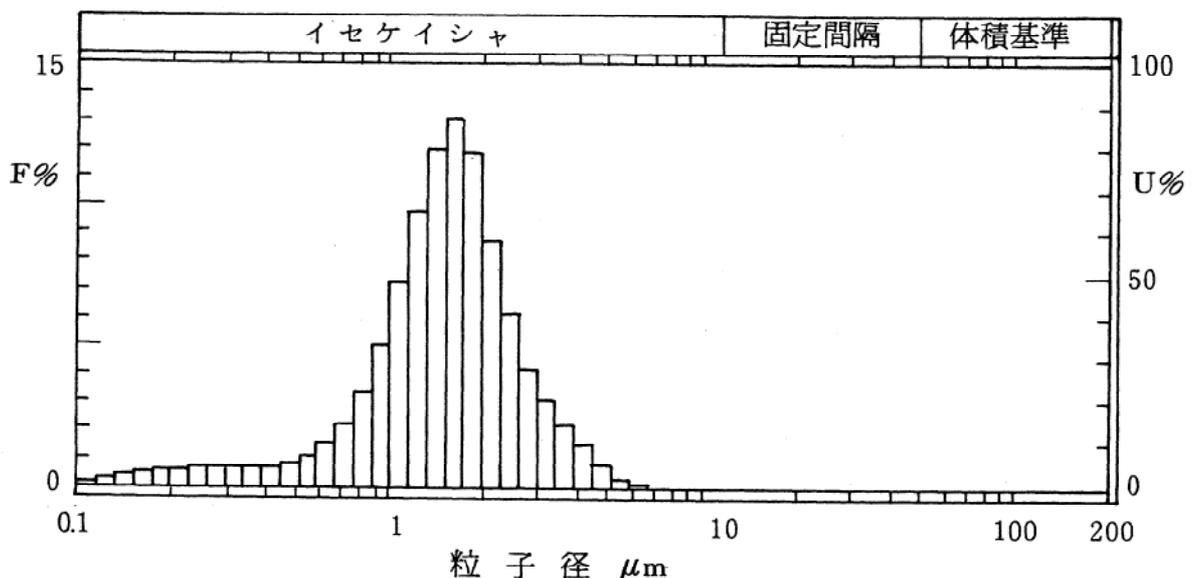


Fig. 1 微粉碎後の伊勢珪砂の粒度分布

## 2. 実験方法

伊勢珪砂とギブサイトもしくはベーマイトを原子比 Al/Si=1/1 になるように秤量、混合した。以後、

伊勢珪砂 —— ギブサイト反応系 —————→ KA系  
 伊勢珪砂 —— ベーマイト反応系 —————→ KB系 とする。

また、酸性域は塩酸で、アルカリ域は水酸化カリウムでpHを調整した溶液を準備した。

混合粉体 2 g と溶液 20 ml をテフロン製反応容器に封入し、脱脂炉内で 220°C に保持して、水熱合成を行った。反応開始から、6, 12, 24, 48, 96, 144 時間後に炉内から反応容器を取り出し急冷した。

固相を溶液とろ別した後、乾燥した。固相粉体は粉末X線回折で生成相の固定および結晶度（ヒンクレイ指数）の測定を行なった。また、熱分析（TG-DTA）によりカオリナイト生成率を測定し、TEM（透過型電子顕微鏡）で合成されたカオリナイト粒子の形状および大きさを観察した。

## 結果および考察

144時間水熱合成を行なったときのpHの影響について、Fig. 2, 3に示した。

アルミニウム源にギブサイト、ベーマイトを用いても、ともにアルカリ域ではカオリナイトは生成せず、酸性域で生成する。特に、pH 2付近で最も生成率が高く、結晶も比較的良好に発達していた。

（カオリナイト生成率はKA系で80%、KB系で83%  
 ヒンクレイ指数はKA系で0.9、KB系で0.8）

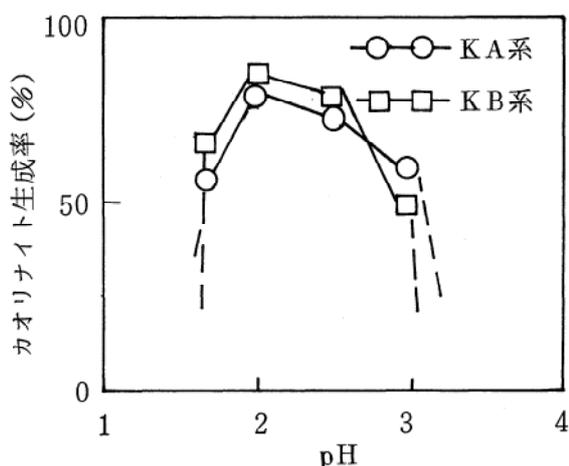


Fig. 2 pHとカオリナイト生成率の関係

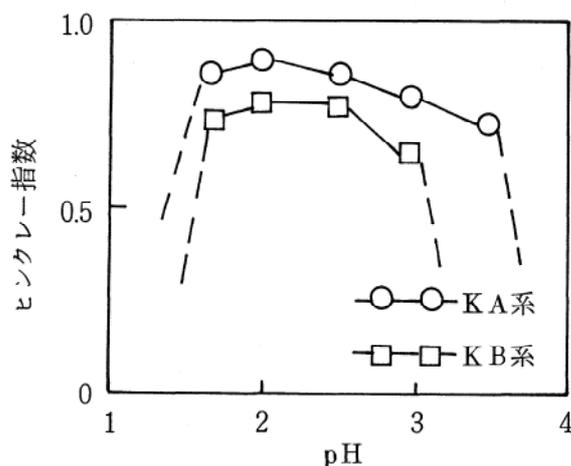


Fig. 3 pHとヒンクレイ指数の関係

これは、伊勢珪砂が高温高压化において全てのpH域で溶解するのに対してギブサイトやベーマイトは酸性域のみで溶解するためと思われる。しかし、強酸性域（pH 1付近）では、伊勢珪砂やアルミナ源は溶解するが、カオリナイトを生成せず、Al-Si-O系のアモルファス物質になった。

次に、pHを2に固定したときの反応時間との関係をFig. 4, 5に示した。反応時間が短いとき、

カオリナイトの生成率やヒンクレー指数は、KA系で高い値を示した。

また、Fig. 6よりカオリナイトの生成過程が、KA系とKB系で違うことがわかる。KB系では、出発原料のペーサイトが徐々に反応してカオリナイトを生成している。

これに対して、KA系ではギブサイトが水熱合成直後にペーサイトを中間物質として生成し、このペーサイトが伊勢珪砂と反応して、カオリナイトを生成している。これは、Fig. 7に示すように、今回の実験条件（220℃，23.3atm）ではギブサイトよりもペーサイトの方が安定なためである。しかも、このペーサイトは結晶性が悪いので、反応性に富んでおり、KA系の方では、短時間のうちにカオリナイト化がすすんでいると思われる。

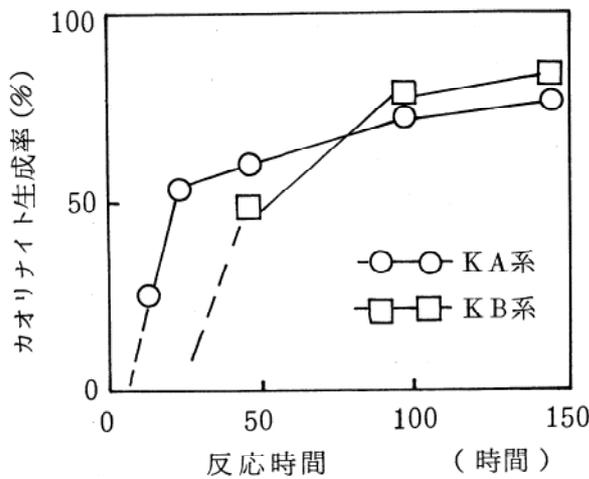


Fig. 4 反応時間とカオリナイト生成率の関係

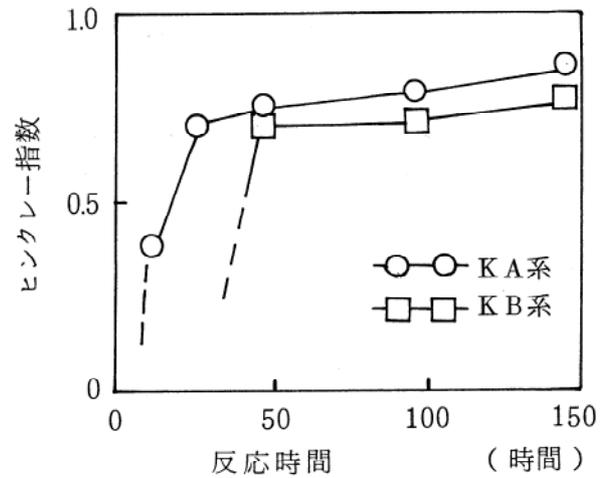


Fig. 5 反応時間とヒンクレー指数の関係

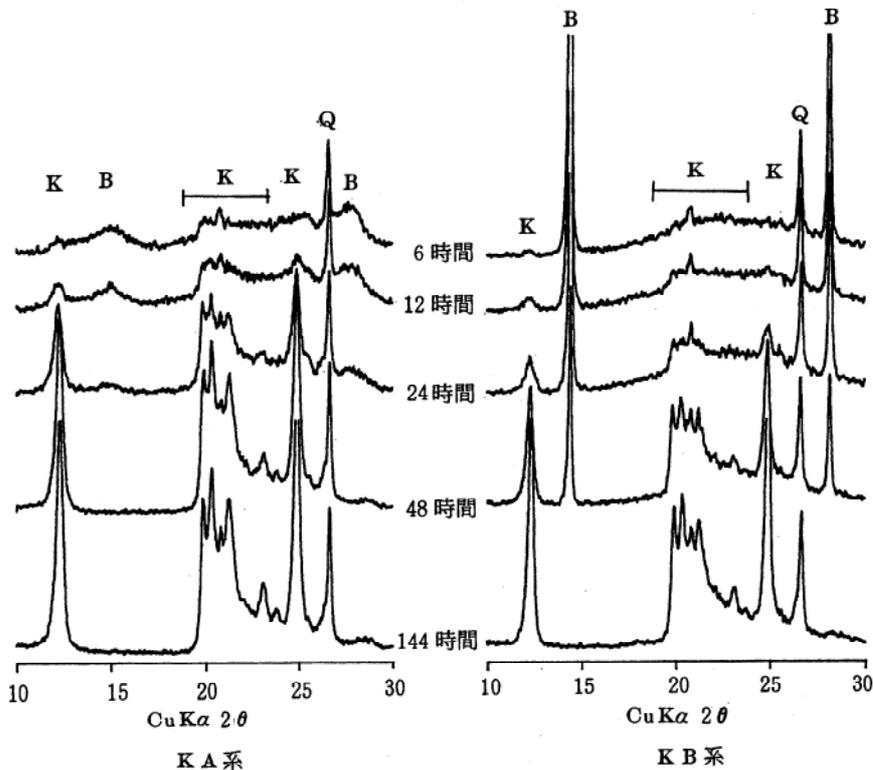


Fig. 6 反応時間による生成相の変化

K : カオリナイト

B : ペーサイト

Q : 石英

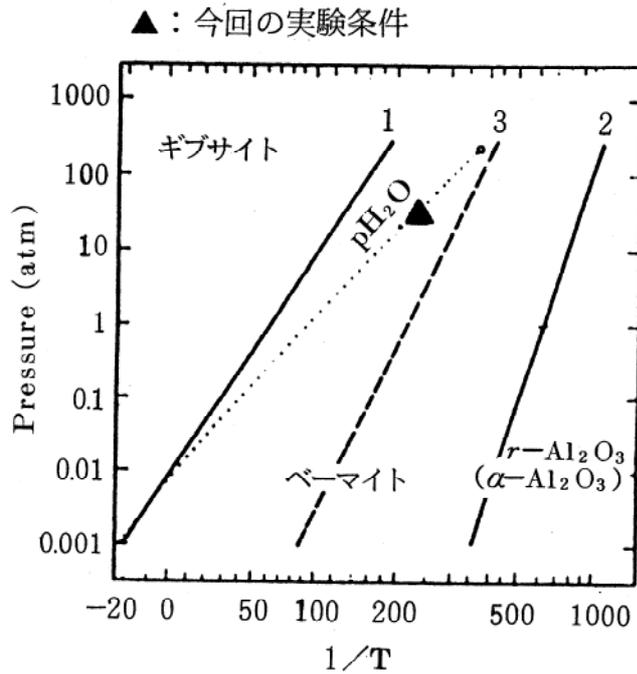


Fig. 7 System  $Al_2O_3-H_2O$ ; p-T (4)

最後に、合成されたカオリナイトのTEM写真をFig. 8に示す。一次粒子はKA系、KB系ともに $0.1 \sim 0.5 \mu m$  ぐらいであるが、KB系の方が凝集も少なく(001)のよく発達した六角板状のカオリナイト粒子になっている。

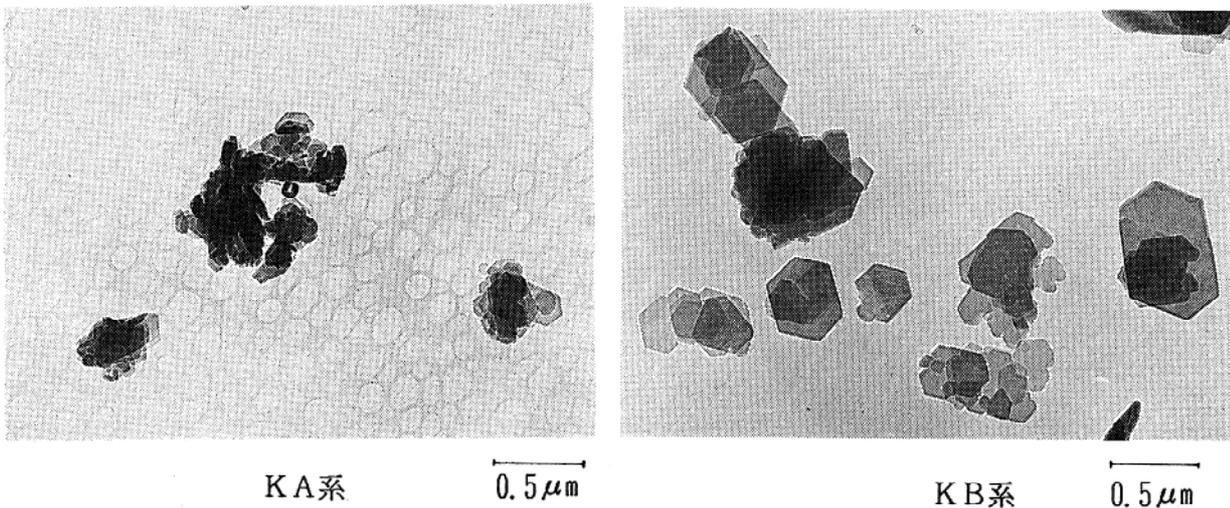


Fig. 8 合成カオリナイト (pH 2.0 220°C 144時間水熱合成)

### まとめ

伊勢珪砂-ギブサイト、伊勢珪砂-ベーサイト系ともに、pH 2でカオリナイトの生成率が高く、合成されたカオリナイトは六角板状の微粒子になる。

伊勢珪砂-ギブサイト系の方が短時間でカオリナイトを合成する。

## 参考文献

- (1) R. Roy, E. F. Osborn(1954):The System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ :Am. Mineral., **39**, 853-885
- (2) C. DeKimpe, M. C. Gastuche and G. W. Brindley(1964):Low-Temperature Synthesis of Kaolin Minerals:Am. Mineral., **49**, 1-16
- (3) 渡村信治他(1983):球状カオリナイトの合成:窯業協会誌., **91**, 306-307
- (4) K. Torker and H. Worel(1957), Monatsh. Chem., **88**, 743

## (2) 県内産窯業原料の調査と利用研究（第1報）

材料開発部門 林 茂 雄  
服 部 正 明  
応用技術部門 國 枝 勝 利

### 1. 緒 言

平成元年5月に四日市市で開催された工業技術連絡会議窯業連合部会第36回会議において、1978年度版「日本の窯業原料」の改訂を行ない、新版を発刊することが決議された。このため、当試験場は、担当の三重県下（地質上の関係から奈良県添上郡月ヶ瀬村も含む）の主として伊賀地方の耐火粘土鉱山及び長石鉱山を再調査すると共に、試料採取を行なった。これら試料の化学分析等の結果は、改訂版「日本の窯業原料」に掲載の予定であるが、この機会に、当試験場は別個に、特に耐火粘土の一層の有効な利用を目的とした研究を行なうことにした。先ず、今回化学分析値と耐火度の関係等の相関に関する研究がまとまったので報告する。

### 2. 伊賀地方の耐火粘土鉱床

研究結果記載の前に、伊賀地方の耐火粘土鉱床の地質概況等について述べる。

この耐火粘土鉱床は、南部は三重県上野盆地から北は琵琶湖のある広大な近江盆地まで、南北約50kmにわたって分布している、鮮新～更新統古琵琶湖層群の最下位にあたる上野累層中に胚胎し、基盤の頷家花崗岩類の凹地を埋める形で堆積したものである。

上野累層は、阿山地域、島ヶ原地域、上野市南西部地域（花の木断層以南の花の木丘陵地域）に分布しているが、このうち花の木丘陵地域で最も早く堆積が始まり、上野累層下部を構成し、それよりやや遅れて他地域でも堆積し始め、同上部層を構成する。下部層は植物の根の化石、淘汰の悪い粘土層、砂礫層から成っており、上部層は亜炭、木節粘土、蛙目粘土からなる陶土を含み、全体の層厚約40～70mで、これが伊賀地方の耐火粘土鉱床を形成している。阿山地区では蛙目粘土や珪砂を主とし島ヶ原地区では蛙目・木節粘土、亜炭層がよく発達する。また花の木丘陵地区では木節粘土が主体となる。この様に各地域で特徴がある。図-1に島ヶ原及び花の木丘陵地域の耐火粘土鉱山の位置を示す。

### 3. 実 験

#### 3-1 原料の採取・処理

三重県内の木節粘土、蛙目粘土、瓦用粘土と長石等の原料を約3kgずつ採取した。採取した原料は風乾した後、細かくなり過ぎないように注意して粉碎し、48メッシュ(297 $\mu$ m)のふるいを全通させた。

なお、原料名は各鉱山から聞き取りによって決めた名称である。

#### 3-2 鉱物組成の分析

採取した窯業原料について、粉末X線回折法による定性分析を行なった。測定装置は、(株)リガク製Geigerflex RAD II A (2 kW)を用いた。測定条件は、ターゲットCu、管電圧35 kV及び管電流15mAとし、ステップスキャン法にて $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ の範囲までステップ巾 $0.02^\circ$ 及びフィックスドタイム1秒にて測定した。

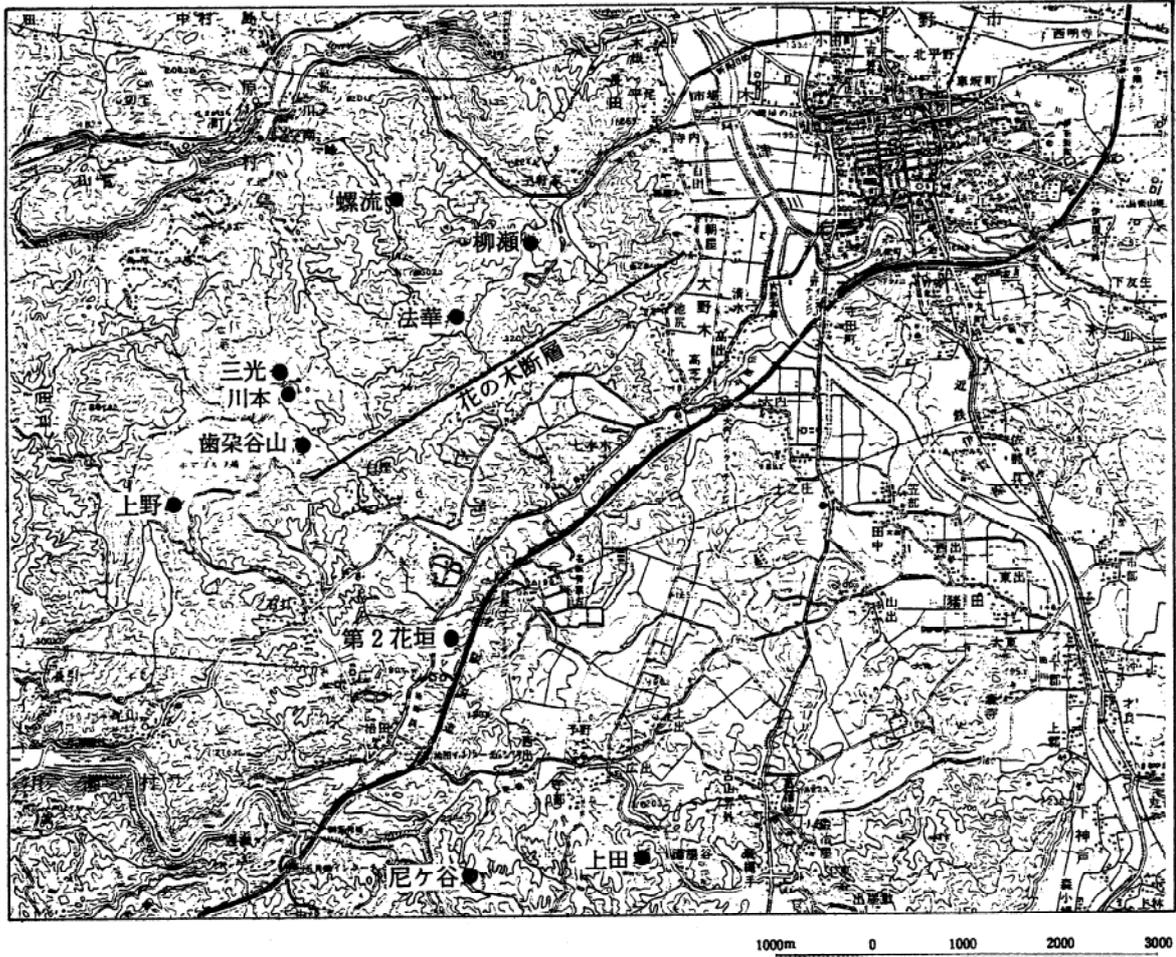


図-1 島ヶ原及び花の木丘陵地域の耐火粘土鉱山位置

### 3-3 化学組成の分析

採取した窯業原料について、波長分散型蛍光X線分析装置による定量分析を行なった。測定装置は、(株)リガク製SYSTEM 3080を用いた。測定条件は、ターゲットRh、管電圧50kV及び管電流50mAとした。100メッシュ(147 $\mu$ m)以下に粉碎した試料を電気炉にて1040°Cで20分間強熱してI g. Lossを測定し、か焼した試料0.3gと融剤(四ほう酸リチウム)3.0gを用いて、1:10の希釈率のガラスビード試料を作成し、その試料を測定した。

### 3-4 耐火度の測定

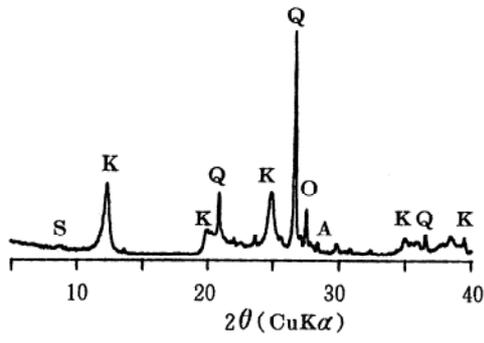
採取した窯業原料について、耐火物原料の耐火度試験法(JIS M 8512)及び耐火レンガの耐火度試験法(JIS R 2204)に準拠し、生原料をコーン状に成形して、耐火度の測定を行なった。

## 4. 結果と考察

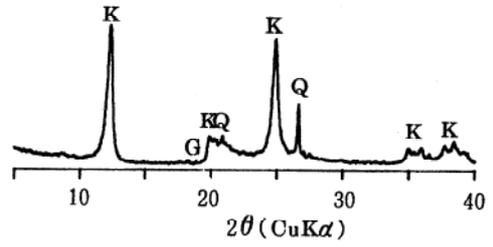
### 4-1 鉱物組成の測定結果

測定結果の一部を図-2の①~⑯に、また、それらの定性分析の結果を表-1に示す。

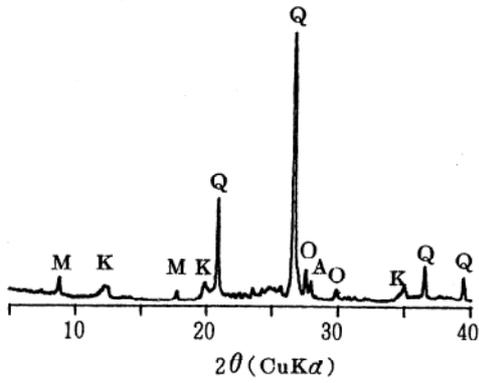
図中の記号は、Q:  $\alpha$ -石英, K: カオリナイト, A: 曹長石, O: 正長石, S: セリサイト, M: 白雲母, C: 緑泥石, 及び、G: ギブサイトである。



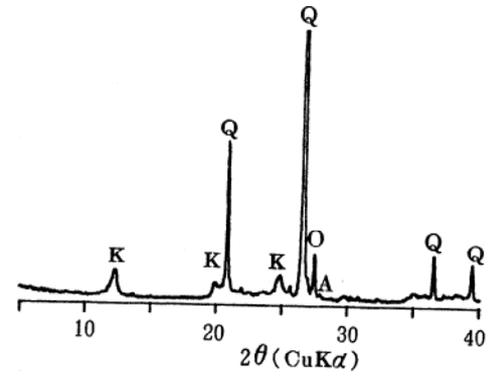
① 白木節粘土 (柳瀬鉦山)



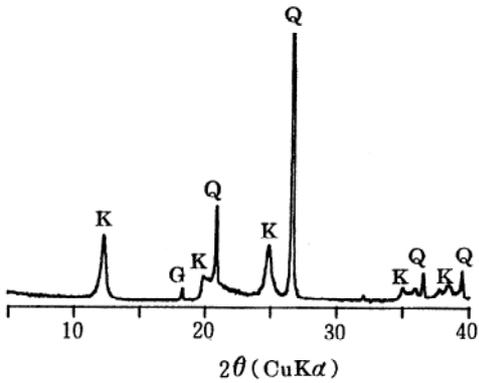
⑤ 水ひ蛙目B (川本鉦山)



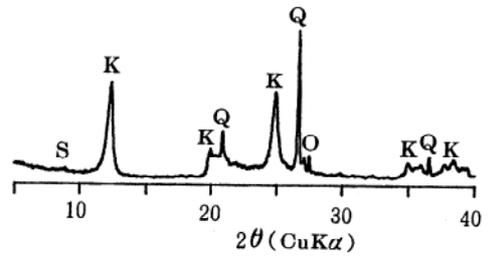
② 松葉粘土 (螺流鉦山)



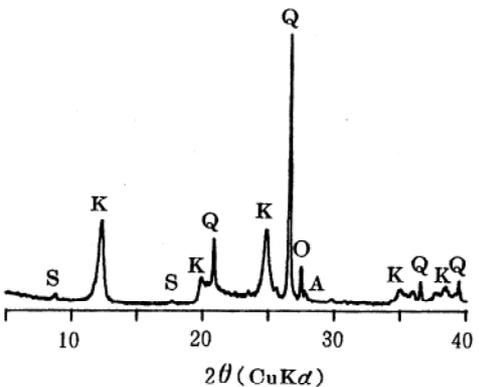
⑥ 黒蛙目原土 (齒朶谷山鉦山)



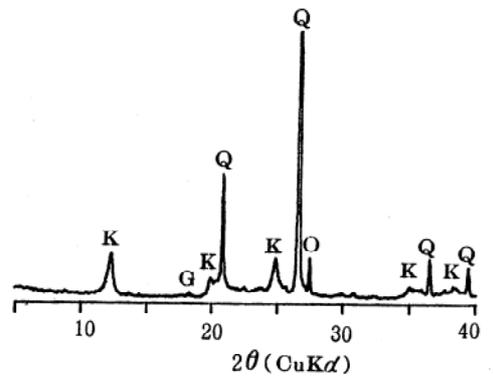
③ 白蛙目原土 (螺流鉦山)



⑦ 水ひ蛙目 (齒朶谷山鉦山)

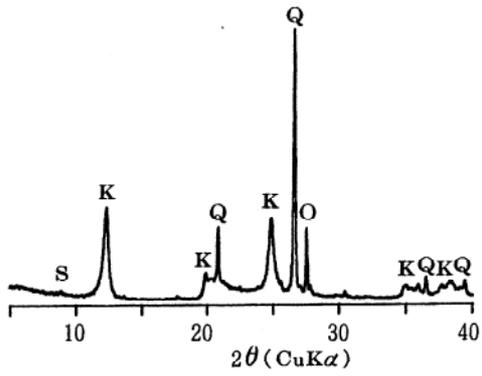


④ 下層木節粘土 (三光鉦山)

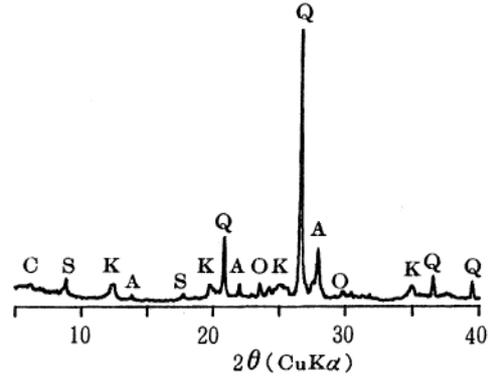


⑧ 黒木節粘土 (尼谷鉦山)

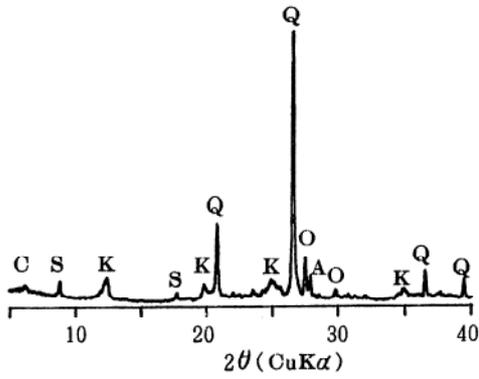
図-2-1 粉末X線回折図形



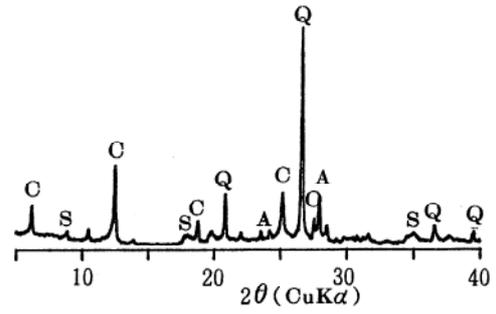
⑨ 粉末黒木節粘土 (上田鉦山)



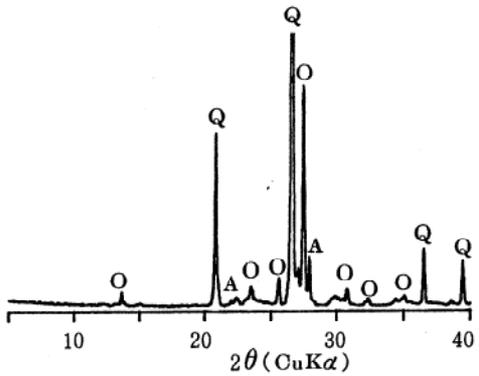
⑬ 楯岡青岩 (山川ガス)



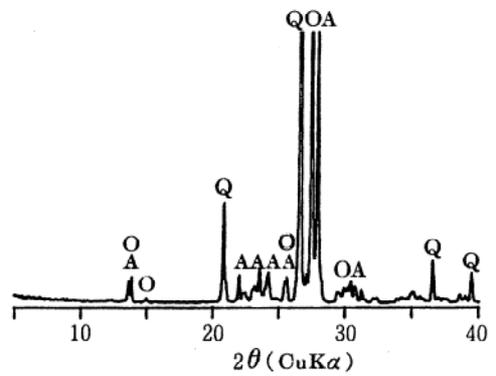
⑩ 上層木節粘土 (第2花垣鉦山)



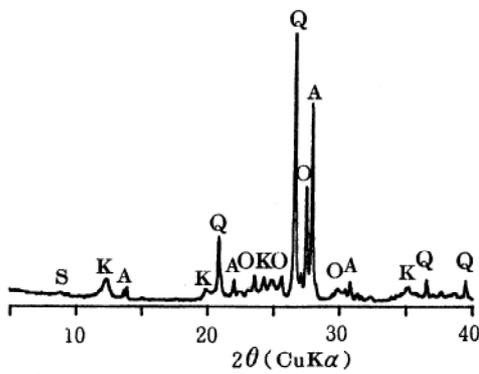
⑭ 勝田瓦粘土 (山口製瓦)



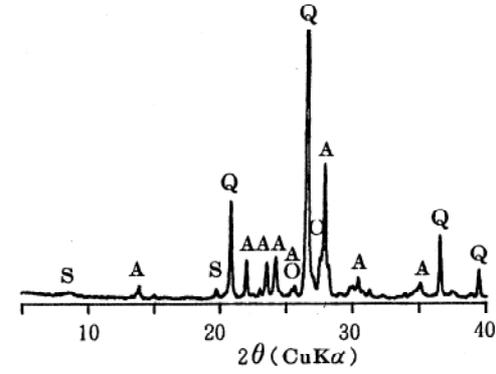
⑪ 珪砂 (横山鉦山)



⑮ 特級塊 (阿山鉦山)



⑫ 水ひ蛙目B (横山鉦山)



⑯ 白峰陶石 (御浜鉦山)

図-2-2 粉末X線回折図形

表-1 鉍物組成

No.	原料名	鉍山名	主成分	その他の成分
①	白木節粘土	柳瀬鉍山	カオリナイト, 石英	正長石, 曹長石, セリサイト
②	松葉粘土	螺流鉍山	カオリナイト, 石英	正長石, 曹長石, 白雲母
③	白蛙目原土	螺流鉍山	カオリナイト, 石英	ギブサイト
④	下層木節粘土	三光鉍山	カオリナイト, 石英	正長石, セリサイト, 曹長石
⑤	水ひ蛙目B	川本鉍山	カオリナイト	石英, 正長石, ギブサイト
⑥	黒蛙目原土	齒朶谷山鉍山	カオリナイト, 石英	正長石, 曹長石
⑦	水ひ蛙目	齒朶谷山鉍山	カオリナイト	石英, 正長石, セリサイト
⑧	黒木節粘土	尼谷鉍山	カオリナイト, 石英	正長石, ギブサイト
⑨	粉末黒木節粘土	上田鉍山	カオリナイト, 石英	正長石, セリサイト
⑩	上層木節粘土	第2花垣鉍山	カオリナイト, 石英	正長石, 曹長石, セリサイト 緑泥石
⑪	珪砂	榎山鉍山	石英, 正長石	曹長石
⑫	水ひ蛙目B	榎山鉍山	カオリナイト, 石英, 正長石, 曹長石	セリサイト
⑬	楯岡青岩	山川ガス	カオリナイト, 石英	セリサイト, 正長石, 曹長石 緑泥石
⑭	勝田瓦粘土	山口製瓦	緑泥石, 石英	正長石, 曹長石, セリサイト
⑮	特級塊	阿山鉍山	曹長石, 微斜長石, 石英	
⑯	白峰陶石	御浜鉍山	石英	曹長石, 正長石, セリサイト

#### 4-2 化学組成の分析結果

化学分析の結果を表-2に示す。

木節粘土11点 ( $Fe_2O_3$  3%以上のNo.23, 25は除外) の平均値は、 $SiO_2$  56.07%,  $Al_2O_3$  26.24%,  $Fe_2O_3$  1.85%,  $TiO_2$  0.77%,  $K_2O$  1.34%, Ig. Loss 12.50%、蛙目原土10点の平均値は、 $SiO_2$  72.09%,  $Al_2O_3$  17.24%,  $Fe_2O_3$  0.95%,  $TiO_2$  0.40%,  $K_2O$  1.86%, Ig. Loss 6.51%、そして水ひ蛙目4点の平均値は、 $SiO_2$  48.52%,  $Al_2O_3$  32.45%,  $Fe_2O_3$  2.29%,  $TiO_2$  0.84%,  $K_2O$  0.79%, Ig. Loss 14.17%であった。

なお、No.28と29の水ひ蛙目は、珪砂を選別した際の残渣で、一般の水ひ蛙目とは異なるので平均値の対象とはしなかった。

これらの分析値と、瀬戸、多治見地区の木節蛙目粘土とを較べると  $Fe_2O_3$  の多いのが特徴である。四日市で生産されている半磁器には他県産の木節粘土が30%弱使われているが、その  $Fe_2O_3$  含有量は平均1%強であるから、伊賀地区の木節粘土は、現在使用している木節粘土より約5割  $Fe_2O_3$  分が多いことになる。伊賀木節粘土を半磁器のような白色陶磁器に利用するためには、坯土製造過程で、脱鉄機を使用し、 $Fe_2O_3$  分を2/3近くまで減少させる事が必要と考えられる。

表-2 化学分析值

No.	原料名	鉱山名	化学組成 (wt%)											Total
			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	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig. Loss	
1	木節粘土(黒)	法華鉱山	51.70	29.84	1.87	0.77	0.01	0.36	0.23	0.19	0.69	0.03	14.07	99.76
2	木節粘土(青)	法華鉱山	54.75	28.20	2.30	0.82	0.02	0.45	0.28	0.35	1.25	0.03	11.36	99.81
3	白木節粘土	柳瀬鉱山	56.87	27.81	1.81	0.72	0.01	0.36	0.24	0.32	1.71	0.03	9.81	99.69
4	黒木節粘土	柳瀬鉱山	58.36	25.56	1.57	0.73	0.01	0.42	0.25	0.40	1.53	0.02	10.83	99.68
5	蛙目原土	柳瀬鉱山	66.03	20.89	1.33	0.60	0.01	0.45	0.21	0.43	1.56	0.02	8.19	99.72
6	松葉粘土	螺流鉱山	68.74	17.53	3.72	0.62	0.05	0.06	0.54	0.43	2.76	0.02	5.47	99.94
7	白蛙目原土	螺流鉱山	64.04	23.62	1.49	0.60	0.01	0.06	0.09	0.04	0.20	0.04	9.51	99.70
8	黒蛙目原土	螺流鉱山	73.32	17.79	0.61	0.55	tr	0.05	0.12	0.07	0.37	0.02	6.79	99.69
9	黒蛙目原土	三光鉱山	67.68	18.20	1.10	0.36	0.01	0.32	0.17	0.42	2.12	0.02	9.30	99.70
10	青蛙目原土	三光鉱山	73.52	15.98	1.27	0.32	0.02	0.19	0.18	0.29	2.13	0.02	5.87	99.79
11	下層木節粘土	三光鉱山	56.44	26.34	1.61	0.67	0.01	0.25	0.28	0.22	1.39	0.03	12.51	99.75
12	上層木節粘土	三光鉱山	55.43	24.47	1.74	0.70	0.02	0.32	0.46	0.36	1.70	0.04	14.48	99.72
13	水ひ蛙目B	川本鉱山	47.19	33.84	2.42	0.84	0.02	0.20	0.35	0.12	0.74	0.04	14.13	99.89
14	水ひ蛙目C	川本鉱山	47.67	33.49	2.45	0.82	0.02	0.20	0.34	0.12	0.79	0.04	13.94	99.88
15	黒蛙目原土	齒朶谷山鉱山	77.20	13.90	0.58	0.31	tr	0.19	0.13	0.18	1.22	0.01	5.99	99.71
16	白蛙目原土	齒朶谷山鉱山	74.21	16.61	0.83	0.33	tr	0.12	0.12	0.16	1.78	0.01	5.56	99.73
17	青蛙目原土	齒朶谷山鉱山	81.64	11.27	0.54	0.19	tr	0.15	0.09	0.23	2.03	0.01	3.64	99.79
18	水ひ蛙目	齒朶谷山鉱山	51.88	29.44	1.99	0.71	0.02	0.27	0.29	0.16	1.09	0.03	13.92	99.80
19	蛙目珪砂	齒朶谷山鉱山	95.79	2.18	0.20	0.02	tr	0.06	0.02	0.12	1.14	tr	0.38	99.91
20	黒木節粘土	尼谷鉱山	66.12	19.06	0.98	0.53	0.01	0.19	0.18	0.16	1.58	0.02	10.88	99.71
21	白蛙目原土	尼谷鉱山	69.39	19.47	0.68	0.53	0.01	0.12	0.14	0.15	2.25	0.02	6.87	99.63
22	粉末黒木節粘土	上田鉱山	58.04	25.23	2.21	0.87	0.02	0.31	0.26	0.26	1.00	0.04	11.48	99.72
23	粉末白木節粘土	上田鉱山	62.15	22.79	3.00	0.73	0.02	0.24	0.27	0.25	1.39	0.03	9.01	99.88
24	粉末木節粘土	第2花垣鉱山	60.12	23.10	2.97	0.84	0.02	0.49	0.39	0.48	1.60	0.04	9.58	99.72
25	上層木節粘土	第2花垣鉱山	66.42	17.05	5.20	0.70	0.10	0.34	0.97	0.57	2.55	0.05	6.17	100.12

No.	原料名	鉾山名	化学組成 (wt%)											
			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	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig. Loss	Total
26	蛙目原土	根組原鉾山	73.85	14.62	1.08	0.19	0.01	0.31	0.11	1.25	4.89	0.01	3.41	99.73
27	珪砂	檜山鉾山	86.70	7.32	0.06	0.01	tr	0.12	tr	0.90	4.49	tr	0.21	99.81
28	水ひ蛙目A	檜山鉾山	56.58	26.27	3.07	0.43	0.03	0.60	0.30	1.63	2.81	0.03	8.14	99.89
29	水ひ蛙目B	檜山鉾山	67.53	19.02	1.48	0.22	0.02	0.57	0.16	2.16	4.21	0.02	4.40	99.79
30	水ひ蛙目	上野鉾山	47.32	33.04	2.28	0.98	0.01	0.29	0.40	0.16	0.55	0.04	14.70	99.77
31	水ひ蛙目残渣	上野鉾山	56.55	26.14	1.95	0.75	0.02	0.47	0.28	0.56	1.71	0.03	11.23	99.69
32	木節黒粘土	上野鉾山	50.04	27.51	1.42	0.78	0.01	0.28	0.18	0.16	1.19	0.04	18.00	99.61
33	木節茶粘土	上野鉾山	48.82	31.51	1.91	1.04	0.01	0.25	0.26	0.13	1.09	0.05	14.55	99.62
34	多度瓦土		69.57	15.97	3.16	0.64	0.03	1.04	0.94	1.93	3.04	0.06	3.42	99.80
35	楯岡青岩	山川ガス(株)	64.62	16.96	6.00	0.84	0.10	0.64	1.38	1.22	2.69	0.09	5.65	100.19
36	石打粘土	山川ガス(株)	69.86	16.30	3.51	0.67	0.05	0.29	0.90	0.51	2.77	0.03	4.96	99.85
37	川谷粘土	伊山瓦協業組合	66.68	16.51	5.64	0.82	0.11	0.31	0.89	0.81	2.69	0.06	5.69	100.21
38	勝田瓦粘土	山口製瓦	55.54	18.87	7.63	1.26	0.13	1.20	2.83	1.22	1.91	0.11	9.58	100.28
39	垂坂青粘土	伊藤建材(有)	60.73	18.58	7.20	0.95	0.12	0.65	1.92	1.34	2.52	0.09	6.11	100.21
40	鶺鴒青粘土	浅岡窯業原料(株)	60.35	18.07	7.50	0.97	0.18	0.67	2.00	1.50	2.79	0.09	5.87	99.99
41	特級塊	阿山鉾山	77.60	12.91	0.11	0.02	tr	0.52	0.02	3.31	4.74	tr	0.47	99.70
42	特級粗碎	阿山鉾山	77.25	13.20	0.22	0.03	tr	0.41	0.04	3.34	4.70	tr	0.71	99.90
43	新2級	阿山鉾山	77.37	13.09	0.19	0.03	tr	0.48	0.03	3.36	4.72	0.01	0.57	99.85
44	2級	阿山鉾山	76.75	13.36	0.42	0.03	0.01	0.46	0.03	3.26	4.80	0.01	0.67	99.80
45	白石長石	阿山鉾山	76.79	13.11	0.64	0.05	0.02	0.54	0.04	3.15	4.62	0.01	0.86	99.83
46	岡本長石		69.38	16.15	1.58	0.17	0.04	1.92	0.18	3.71	3.56	0.04	2.98	99.71
47	白木蛇紋岩	白木鉾山	38.57	0.46	8.50	0.03	0.11	0.49	38.66	0.05	tr	tr	13.05	99.92
48	白峰陶石	御浜鉾山	78.72	12.34	0.57	0.13	tr	0.04	0.11	3.72	3.13	0.05	1.12	99.93
49	石灰石(原石)	鈴鹿鉾山	0.43	0.10	0.03	tr	0.01	54.99	0.60	0.01	0.02	tr	43.47	99.66
50	炭酸カルシウム	鈴峰鉾山	0.23	0.07	0.03	tr	tr	55.01	0.43	tr	0.02	0.05	43.87	99.71

#### 4-3 ノルム計算

X線回折結果と化学分析結果から伊賀地区粘土質原料27点の鉱物組成を計算し、粘土、長石、石英、その他に分類した。結果を表-3に示す。

木節粘土13点の平均値は、カオリナイト57%、長石12%、石英23%、その他8%、蛙目原土10点の平均値は、カオリナイト36%、長石14%、石英46%、その他4%、水ひ蛙目4点の平均値は、カオリナイト78%、長石6%、石英8%、その他8%であった。

表-3 ノルム計算値

No.	原料名	鉱山名	カオリナイト	長石	石英	他鉱山有機物
1	木節粘土(黒)	法華鉱山	71.1	7.0	14.1	8.0
2	木節粘土(青)	法華鉱山	64.4	12.0	17.0	7.0
3	白木節粘土	柳瀬鉱山	62.6	14.1	18.6	5.0
4	黒木節粘土	柳瀬鉱山	56.8	13.9	22.8	6.7
5	蛙目原土	柳瀬鉱山	44.7	14.6	35.8	4.4
7	白蛙目原土	螺流鉱山	58.7	1.7	35.6	4.0
8	黒蛙目原土	螺流鉱山	43.5	2.7	51.2	2.8
9	黒蛙目原土	三光鉱山	37.0	17.3	39.2	6.6
10	青蛙目原土	三光鉱山	32.5	15.6	48.2	3.9
11	下層木節粘土	三光鉱山	60.7	10.7	21.1	7.9
12	上層木節粘土	三光鉱山	54.3	13.6	20.9	11.7
13	水ひ蛙目B	川本鉱山	82.2	5.6	5.0	7.6
14	水ひ蛙目C	川本鉱山	81.1	5.9	5.8	7.6
15	黒蛙目原土	歯朶谷山鉱山	30.2	9.4	57.0	3.5
16	白蛙目原土	歯朶谷山鉱山	35.9	12.2	49.5	2.5
17	青蛙目原土	歯朶谷山鉱山	21.3	14.5	62.3	2.0
18	水ひ蛙目	歯朶谷山鉱山	69.6	8.5	13.8	8.4
20	黒木節粘土	尼谷鉱山	42.3	11.2	39.1	7.7
21	白蛙目原土	尼谷鉱山	41.9	14.9	40.2	3.2
22	粉末黒木節粘土	上田鉱山	58.6	9.1	24.8	7.8
23	粉末白木節粘土	上田鉱山	51.7	10.9	30.8	6.9
24	粉末木節粘土	第2花垣鉱山	49.8	15.1	27.1	8.5
25	上層木節粘土	第2花垣鉱山	32.2	19.4	37.6	10.8
26	蛙目原土	根組原鉱山	16.9	40.8	39.3	2.7
30	水ひ蛙目	上野鉱山	80.1	5.1	6.4	8.9
32	木節黒粘土	上野鉱山	64.4	9.4	14.0	12.4
33	木節茶粘土	上野鉱山	75.0	8.2	8.5	8.6

(注) MgOは、黒雲母 ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ )、 $K_2O$ は正長石 ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ )、 $Na_2O$ は曹長石 ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ )、 $CaO$ は、灰長石 ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) として計算し、残った  $Al_2O_3$  からカオリナイト ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) を計算し、最後に残った  $SiO_2$  を石英とした。

正長石、曹長石と灰長石の合計を長石とした。

#### 4-4 耐火度の測定結果

試験結果を表-4に示す。

木節粘土13点の耐火度の平均値は約SK32、蛙目原土10点の耐火度の平均値は約SK30、水ひ蛙目4点の耐火度の平均値は約SK35、そして瓦用粘土5点の耐火度の平均値は約SK12であった。なお、昭和52年度の同様な耐火度試験の結果<sup>1)</sup>では、木節粘土14点の耐火度の平均値は約SK31、蛙目原土7点の耐火度の平均値は約SK28、水ひ蛙目4点の耐火度の平均値は約SK33であった。

表-4 耐火度の測定結果

No.	原料名	鉱山名	耐火度	No.	原料名	鉱山名	耐火度
1	木節粘土(黒)	法華鉱山	35	21	白蛙目原土	尼谷鉱山	33-
2	木節粘土(青)	法華鉱山	34	22	粉末黒木節粘土	上田鉱山	33
3	白木節粘土	柳瀬鉱山	34-	23	粉末白木節粘土	上田鉱山	32
4	黒木節粘土	柳瀬鉱山	33	24	粉末木節粘土	第2花垣鉱山	30-
5	蛙目原土	柳瀬鉱山	32	25	上層木節粘土	第2花垣鉱山	16+
6	松葉粘土	螺流鉱山	17+	26	蛙目原土	根組原鉱山	16
7	白蛙目原土	螺流鉱山	34	28	水ひ蛙目A	槇山鉱山	28+
8	黒蛙目原土	螺流鉱山	33+	29	水ひ蛙目B	槇山鉱山	17
9	黒蛙目原土	三光鉱山	32-	30	水ひ蛙目	上野鉱山	35
10	青蛙目原土	三光鉱山	30	31	水ひ蛙目残渣	上野鉱山	33
11	下層木節粘土	三光鉱山	33	32	木節黒粘土	上野鉱山	34+
12	上層木節粘土	三光鉱山	33-	33	木節茶粘土	上野鉱山	34+
13	水ひ蛙目B	川本鉱山	35	34	多度瓦土		11
14	水ひ蛙目C	川本鉱山	35	35	楯岡青岩	山川ガス(株)	12
15	黒蛙目原土	齒朶谷山鉱山	30+	36	石打粘土	山川ガス(株)	17-
16	白蛙目原土	齒朶谷山鉱山	32+	37	川谷粘土	伊山瓦協業組合	13
17	青蛙目原土	齒朶谷山鉱山	28	38	勝田瓦粘土	山口製瓦	9
18	水ひ蛙目	齒朶谷山鉱山	34	39	垂坂青粘土	伊藤建材(有)	10
20	黒木節粘土	尼谷鉱山	32+	40	鷗青粘土	浅岡窯業原料(株)	9

#### 4-5 化学組成による耐火度の推定

耐火度と化学組成との間には、相関関係があり、W. Schuen(1926), M. A. Bezborodov(1945) 及び若林らによってSK27以上の耐火原料に対して、化学組成から耐火度を推定する算出式がそれぞれ提案されている<sup>2)</sup>。また、山崎と長谷川(1977)<sup>3)</sup> によって常滑地区の粘土質原料に対して、SK32程度の高耐火度粘土まで適用範囲を有する耐火度の推定式が、さらに、木村、立山、石橋と陣内(1987)<sup>4) 5)</sup> によって、天草陶石に対して鉱物組成と耐火度の関係式、及び化学組成と耐火度の関係式が導かれている。

そこで、伊賀地区の木節・蛙目粘土について、化学組成と耐火度との関係を42個のデータを用いて重回帰分析により求めた。得られた推定式を以下に示す。

$$\text{耐火度温度}(\text{°C}) = 2528 - 8.5 \text{ SiO}_2 - 4.4 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 22.2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 63.9 \text{ MgO} - 39.1 \text{ Na}_2\text{O} - 22.3 \text{ K}_2\text{O} \text{ (式1)}$$

ここで、式中のSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等は、各化学成分の重量%を以下の式によって補正した値を用いる。

$$\text{補正値} = \frac{\text{分析値}}{\text{分析値合計} - \text{I.g. Loss}} \times 100$$

図-3に式1により求めた耐火度温度と実測値との関係を示す。両者の相関計数は0.950であった。なお、求めた耐火度の推定式は、SK26から35の適用範囲を有している。

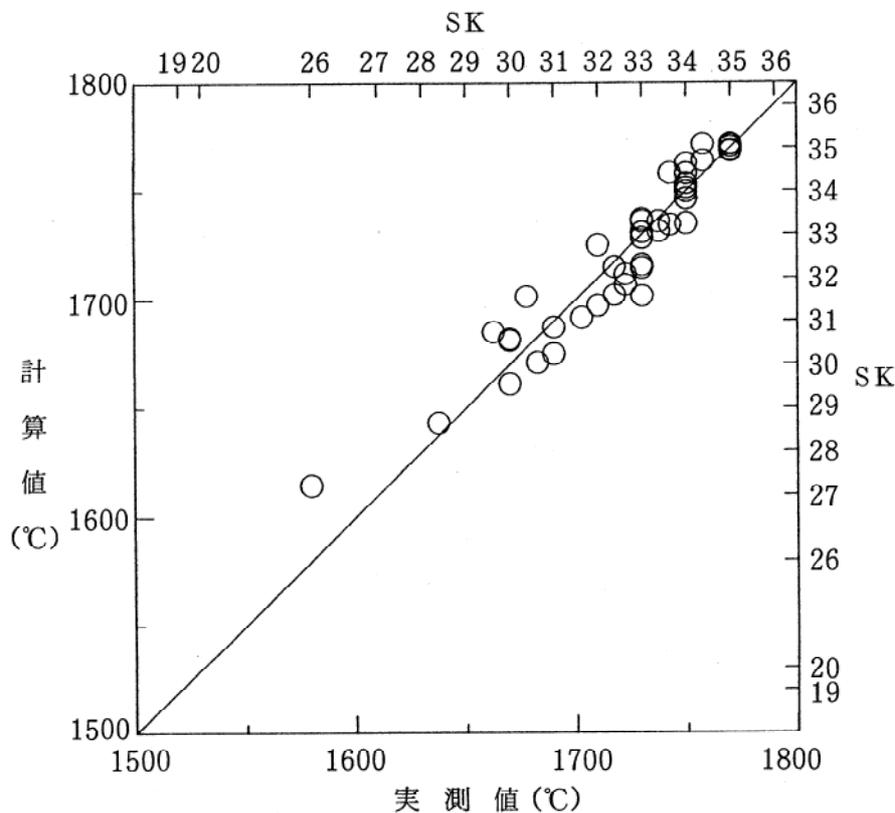


図-3 耐火度温度の計算値と実測値の比較

## 謝 辞

原料採取にあたり御協力賜った各鉱山の方に、及び、鉱山事情の教示や鉱山調査に便宜を計っていただいた三重県耐火粘土鉱業協同組合（理事長 峰 保二郎氏）に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 平賀豊, 伊藤隆, 林君也, 青島忠義, 服部正明, 三重県窯業試験場年報, 12, 6-18(1977)
- 2) 山内俊吉ら, “窯業工学ハンドブック(新版)”, 技報堂出版, 1294-1295(1966)
- 3) 山崎達夫, 長谷川龍三, 愛窯技ニュース, 34, 2(1977)
- 4) 木村邦夫, 立山博, 石橋修, 窯業協会誌, 95[11], 1134-1136(1987)
- 5) 石橋修, 木村邦夫, 立山博, 陣内和彦, 九州工業技術試験所報告, 42, 2703-2707(1989)

### (3) リチア系セラミックスの研究

#### — 焼結と物性に及ぼす使用原料の影響 —

応用技術部門 伊藤 隆  
(現在) 名張市立名張中学校 吉永 友美

#### 1. まえがき

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組成から成るリチア系セラミックスの焼結と物性については、化学組成の選択と調合物の仮焼により、常圧焼結法でも吸水率0%でかなり低熱膨張性の焼結体が得られることをこれまでに報告した。<sup>1) 2) 3)</sup>

このとき、原料は、 $\text{Li}_2\text{O}$ 源として炭酸リチウム、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源として河東カオリン、 $\text{SiO}_2$ 源としてインド珪石を用いた。これらの原料は、調合物の仮焼及び成形体の焼成の際に互いに反応し、 $\beta$ -ユークリプタイトや $\beta$ -スポジュメンなどを形成する。井上ら<sup>4)</sup>は、 $\text{CaO}$ と粘土鉱物の焼成反応において、粘土鉱物の種類による反応性の差を見出しており、本研究の組成系においても、使用原料の違いによって反応の程度が異なることが予想され、それが焼結性や物性の違いによって現われる可能性がある。

そこで、今回は化学組成や結晶の種類異なる原料を用いて調合を行った場合の影響を調べるため、特に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源である河東カオリンを他のカオリンなどに置き換えて試験を行った。また、これによって得られた知見を確認し、焼結性や物性に係わる化学的因子を解明するため、アルカリ金属やアルカリ土類金属酸化物類の添加についても検討した。

#### 2. 実験方法

これまでの研究<sup>2) 3)</sup>により、炭酸リチウム-河東カオリン-インド珪石系の調合で、焼結性と物性が良好であった化学組成範囲内から、 $\text{Li}_2\text{O}$  9.07、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30.93、 $\text{SiO}_2$  60.00 各wt% ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.29\text{SiO}_2$ )を選んだ。

原料は、 $\text{Li}_2\text{O}$ 源として炭酸リチウム(日陶産業(株)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  99%以上)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源として表1の各物質、 $\text{SiO}_2$ 源としてインド珪石(株山森土本鉱業所  $\text{SiO}_2$  99.85%)を用いた。表1の結晶組成は、X線回折と走査型電子顕微鏡観察によって判定した。

各調合割合を表2に示す。各調合物は、図1に示す処理を行った後、 $1\text{ t/cm}^2$ の圧力でプレス成形し、昇温冷却速度  $300^\circ\text{C}/\text{時}$ 、所定温度での保持1時間として、電気炉で焼成した。また、調合物の加熱による結晶相の変化を調べるため、図1の破線で示したように、一部、仮焼をせずに焼成した。

次に、表2のNo.2の調合物に対し、アルカリ金属酸化物( $\text{R}_2\text{O}$ )として各5モル%、アルカリ土類金属酸化物類( $\text{RO}$ )として各10モル%添加した調合を行った。表3に各添加物を示す。これらは全て試薬級ものを用いた。

表1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源としての原料

名 称	化 学 組 成 (wt%)										結 晶 組 成	備 考
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig. loss			
1 河 東 カ オ リ ン	46.28	37.71	0.72	0.06	0.56	0.20	0.39	0.67	13.29		ハロイサイト, カオリナイト, α-石英, 斜長石, ギブサイト, セリサイト	共立窯業原料(株) DK-7
2 ニュ-ジ-ランドカオリン	50.96	34.91	0.20	0.08	0.03	0.05	0.06	0.01	13.56		ハロイサイト, α-石英, α-クリストバライト	日陶産業(株)
3 インドネシアカオリン	46.41	38.20	0.81	0.21	0.03	0.09	tr.	0.77	13.29		ハロイサイト, カオリナイト, セリサイト	"
4 ジョ-ジアカオリン	44.93	38.49	0.60	1.68	0.04	0.05	0.20	0.07	13.73		カオリナイト	住友商事(株)
5 英国チャイナクレー	47.79	36.92	0.40	0.04	0.12	0.26	0.10	1.08	13.05		カオリナイト, ハロイサイト, セリサイト	日陶連原料(株)
6 北朝鮮カオリン	44.56	39.46	0.10	0.13	0.03	0.08	0.03	0.37	15.15		ディッカイト, ミョウバン石, ギブサイト	"
7 富谷カオリン	56.53	31.20	0.04	0.11	0.19	0.13	tr.	0.04	11.39		ディッカイト, α-石英	ソブエクレ- (株)
8 平山青ろう石	72.14	22.56	0.08	0.11	0.09	0.06	0.11	0.16	4.41		パイロフィライト, α-石英	
9 ベ-マイト	-	77.70	172ppm	-	28ppm	13ppm	20ppm	6ppm	22.28		ベ-マイト, γ-アルミナ	ビスタケミカル社
10 水酸化アルミニウム	-	65.04	-	-	-	-	0.40	-	34.46		ギブサイト	日本軽金属(株) B-1403
11 ア-ル-ミ-ナ	0.03	99.30	0.01	-	-	0.05	0.06	-	0.60		α-アルミナ	昭和電工(株) AL160SG1

注) 1~8は化学分析者 三重県窯業試験場 服部正明

表2. 調合割合 (wt %)

原料名 \ No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
炭酸リチウム	17.86	17.95	17.96	17.84	17.91	17.95	18.01	18.18	18.48	17.38	19.88
河東カオリン	64.72										
ニュージーランドカオリン		70.26									
インドネシアカオリン			64.23								
ジョージアカオリン				63.31							
英国チャイナクレー					66.28						
北朝鮮カオリン						62.15					
富谷カオリン							78.85				
平山青ロウ石								66.80			
ベーマイト									32.49		
水酸化アルミニウム								15.02		36.50	
アルミナ											27.35
インド珪石	17.41	11.79	17.81	18.85	15.81	19.90	3.14		49.03	46.12	52.77

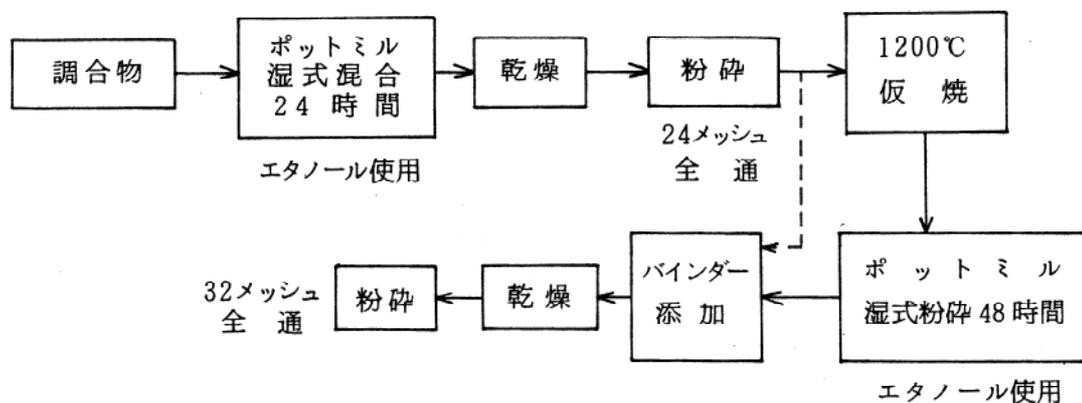


図1. 調合物の処理法

焼成体の吸水率とかさ密度は、アルキメデス法により求めた。X線回折はリガク(株)ガイガーフレックス・RAD-2A、熱膨張は真空理工(株)DL-1500VH/RH、曲げ強度は(株)東京試験機製作所SC-5を用いて各々測定した。熱膨張は5℃/分で測定したが、他の測定条件は既報<sup>2)</sup>と同じである。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 調合物の加熱変化

表2の各調合物を焼成し、結晶相の種類と量的変化を粉末X線回折のピーク強度から定性的に調べた。その結果を図2に示す。図には示さなかったが、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ がNo.9とNo.11は1,280℃以下で、No.10は1,200℃以下で微量認められた。

これから、No.1~8はNo.9~11に比べ、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体の生成が多く、 $\beta$ -スポジューメン固溶体の生成は少ない傾向にある。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源としてNo.1~8は粘土鉱物、No.9~11はアルミナやアルミナ水和物を用いており、これらと炭酸リチウム及び珪石との反応性の違いによるものと思われる。No.9~11は、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ や $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ も存在しており、white<sup>5)</sup>の報告にもあるように、アルミナやアルミナ水和物は粘土鉱物よりも反応性が低いと考えられる。

No.6は粘土鉱物を用いている中では、比較的 $\beta$ -スポジューメン固溶体の生成が多いが、これは、原料の北朝鮮カオリン中にミョウバン石やギブサイトが相当量存在するために、他と反応性が異なることによる可能性が強い。

No.1と5の結晶相は $\beta$ -スポジューメン固溶体が少なく、 $\beta$ -ユークリプタイト固溶体が多いという状態がよく似ていること、No.9~11は逆に $\beta$ -スポジューメン固溶体が非常に多く、1,320℃で急激に結晶化が進むという状態がそれぞれよく似ていることは、共に、以後に述べる焼結性との関連から興味深い。

しかし、粘土鉱物の種類の違いやアルミナ及びアルミナ水和物の種類の違いによる、結晶相の変化の差は明確でない。井上<sup>4)</sup>は900℃でのCaOと粘土鉱物の焼成反応において、ディッカイトとパイロフィライトの反応性の違いを見出しており、素木<sup>6)</sup>は、炭酸リチウムとパイロフィライトの焼成反応で、700℃付近での分解に伴うHedvall効果を利用している。従って、より低温での焼成反応を調べれば、何らかの違いを見出せる可能性はある。

表3. 添加物の種類と量

名 称	添 加 物 名	量(wt%)
$\text{Li}_2\text{O}$ 5wt%	炭酸リチウム	0.90
$\text{Na}_2\text{O}$ 5wt%	炭酸ナトリウム	1.28
$\text{K}_2\text{O}$ 5wt%	炭酸カリウム	1.67
$\text{BeO}$ 10wt%	酸化ベリリウム	0.67
$\text{MgO}$ 10wt%	水酸化マグネシウム	1.44
$\text{CaO}$ 10wt%	炭酸カルシウム	2.43
$\text{ZnO}$ 10wt%	酸 化 亜 鉛	1.99
$\text{SrO}$ 10wt%	炭酸ストロンチウム	3.73
$\text{BaO}$ 10wt%	炭酸バリウム	4.80

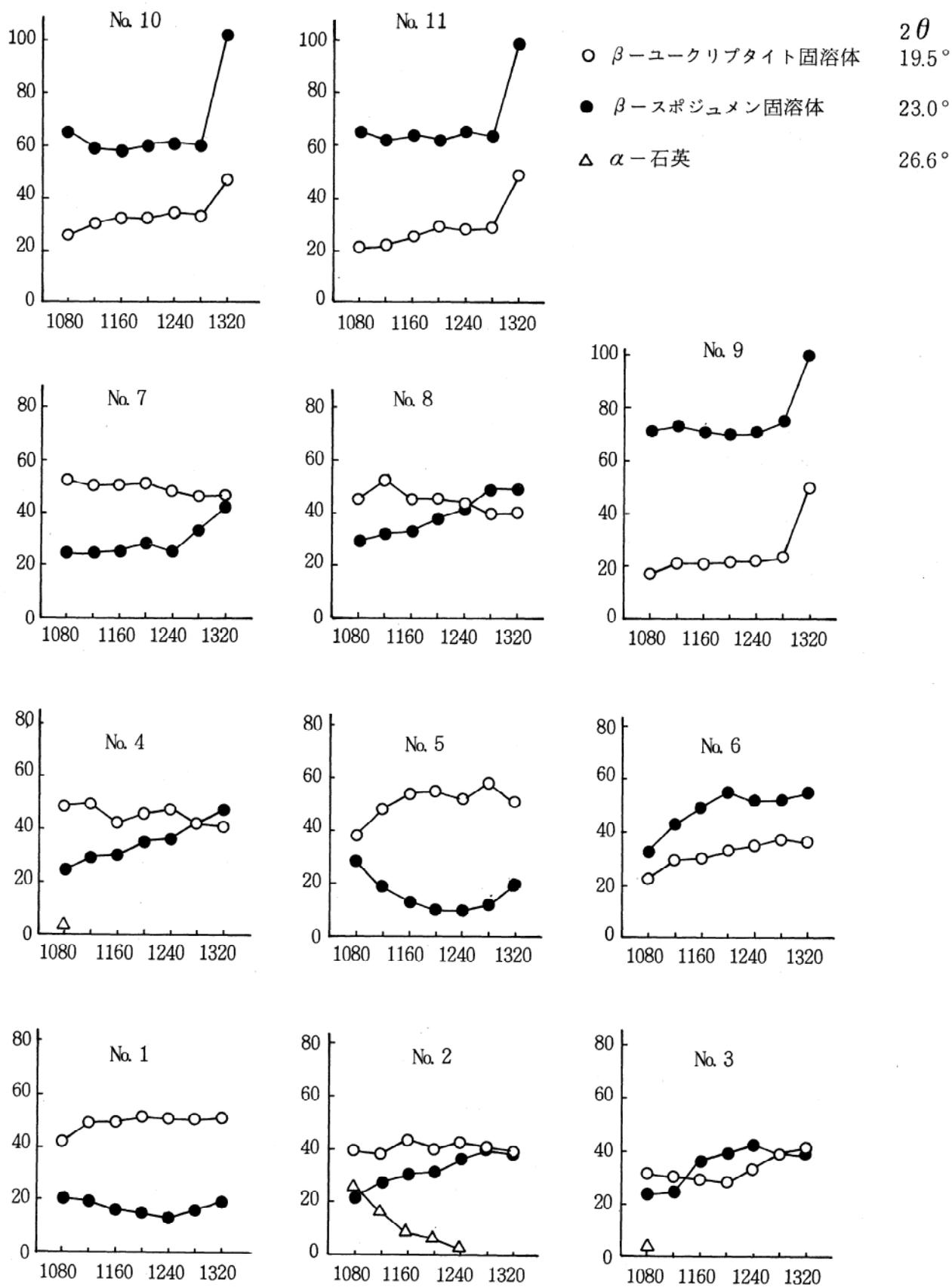


図 2. 調合物の加熱による結晶相の変化 (縦軸: X線回折ピーク強度, 横軸: 焼成温度 (°C))

### 3. 2 焼結性と物性

表2の調査を仮焼等の処理をして焼成し、吸水率とかさ密度を測定した。その結果を図3に示す。なお、記号は表2のNo.にFを付けた。

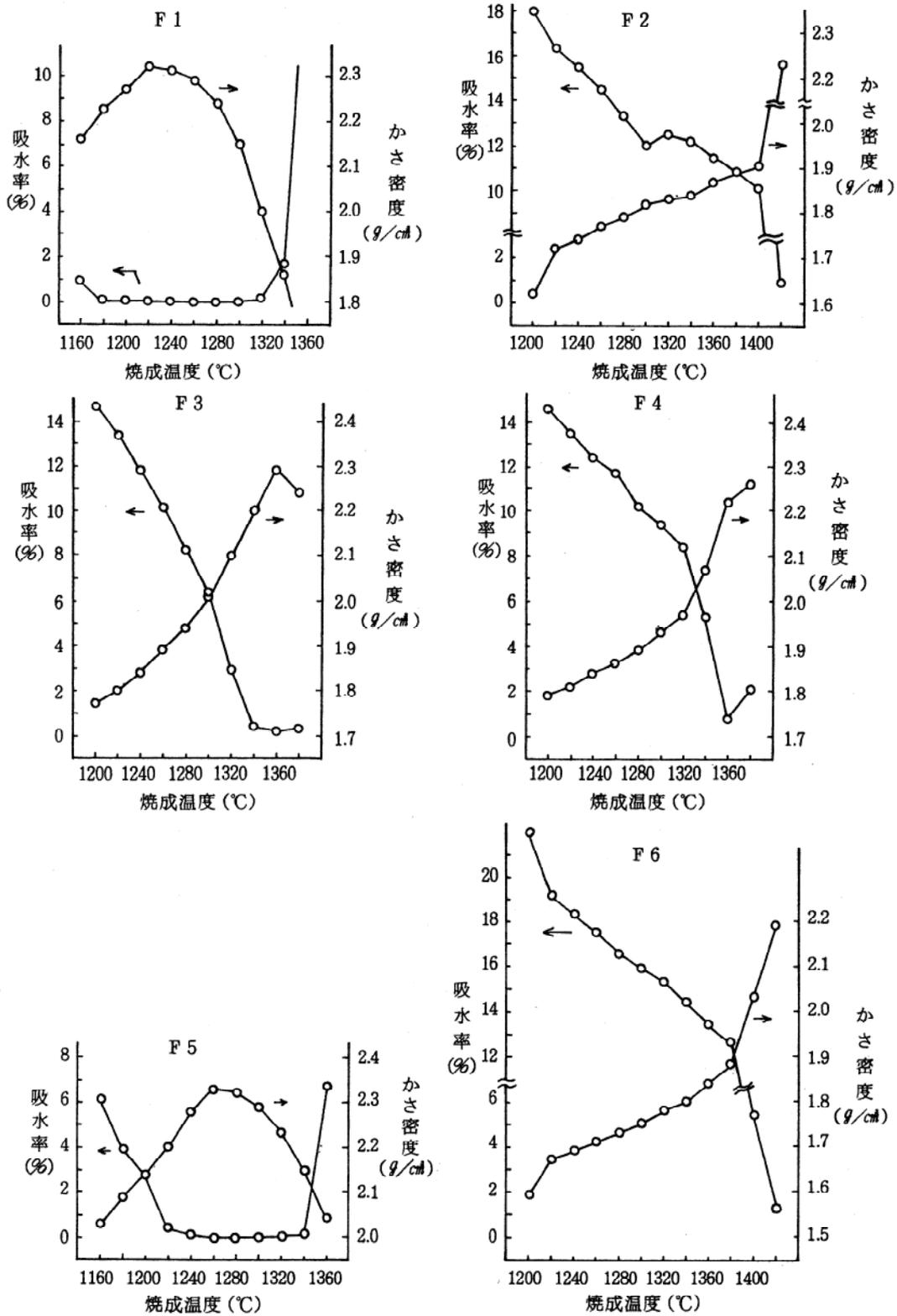


図3-1 吸水率とかさ密度の測定結果

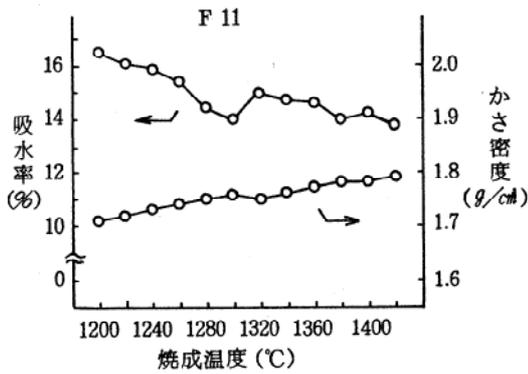
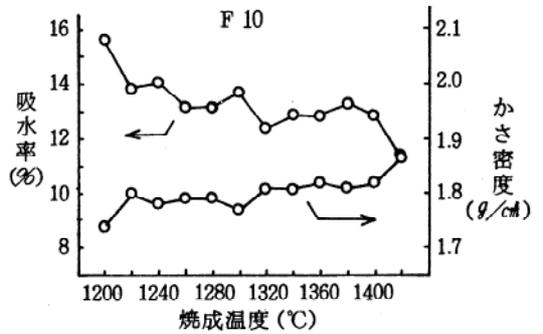
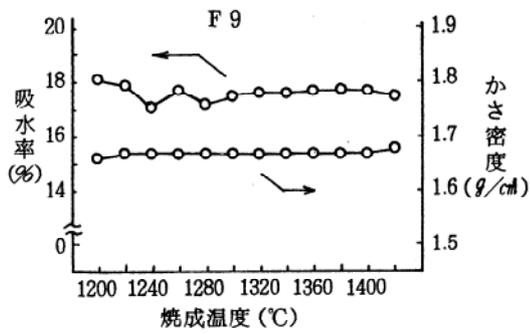
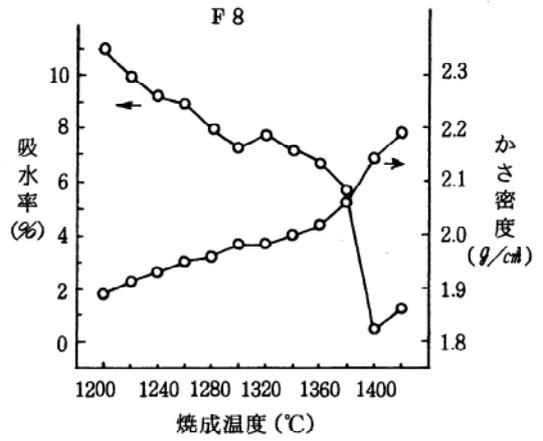
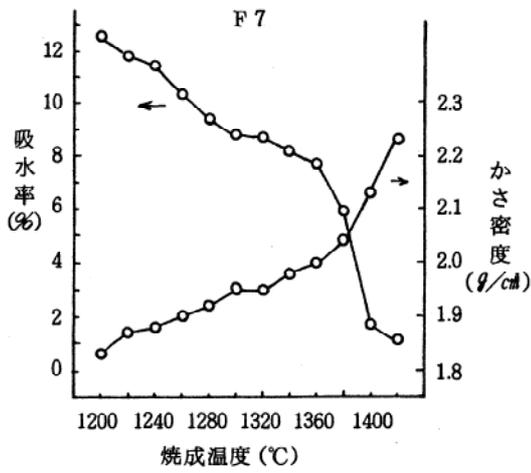


図3. - 2 吸水率とかさ密度の測定結果

F 1とF 5は非常に焼結性が良く、Norrisらの方法<sup>7)</sup>による、吸水率0%の焼結体が得られる焼結温度巾は、F 1が1,180~1,280℃、F 5が1,240~1,300℃であった。しかし、その他のものは、非常に焼結性が悪く、F 3が若干良い程度であった。

この原因として、原料中の不純物の存在が考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源として粘土鉱物を用いたF 1~F 8について、不純物であるCa、Mg、Na及びKのモル数の含量を各焼成体100g中に存在する量として計算した値を表4に示す。これから、F 1とF 5は不純物量が多く、F 3もやや多いが、その他は少ないことがわかる。このように、不純物量と焼結性は強い関係があり、不純物が焼結助剤として働くものと推察される。

不純物は表4に示したものの以外に、TiO<sub>2</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが存在しているが、山井ら<sup>8)</sup>の報告と同様、本組成系も液相焼結と考えられ、ガラスの網目修飾イオンであるCa<sup>2+</sup>や、K<sup>+</sup>などが焼結を促進し、中間酸化物のTiO<sub>2</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、あまり影響しないと考えて、ここでは考慮しなかった。

F 9~F 11は、いずれも焼結性が非常に悪い。特に、F 9は1,200~1,420℃の間で吸水率とかさ密度がほとんど変化せず、非常に興味深い現象であるとともに、何らかに应用できる可能性がある。焼結性が悪い原因としては、やはり原料中に焼結を促進するような不純物が少ないためと思われる。また、3.1で述べたように、焼成反応が進みにくいことも関連するかも知れない。

以上のように、焼結性と使用原料の結晶組成との関係は不明であったが、むしろ、焼結性は使用原料の結晶組成に依存せず、原料中の不純物の種類と量に相関すると考えた方が妥当であろう。

F 1とF 5の焼結体物性を表5に、熱膨張曲線を図4に示す。F 1とF 5は、両方とも非常に低熱膨張性で、曲げ強度も通常の磁器程度以上有り、良く似た値となったが、熱膨張曲線のヒステリシスループはF 5の方がF 1よりも大きく、F 5のマイクロクラック<sup>9)</sup>はF 1よりも多いことを示している。なお、使用原料と焼結体物性との関係は、測定数が少ないため、見出せなかった。

表4. 不純物量

素地名	Ca+Mg+Na+K
F 1	21.80×10 <sup>-3</sup> モル
F 2	2.03 "
F 3	9.91 "
F 4	5.05 "
F 5	18.56 "
F 6	5.63 "
F 7	4.72 "
F 8	5.94 "

表5. 焼結体物性

試料名	焼成温度(℃)	曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )		熱膨張係数 ~700℃(/℃)
		平均値	標準偏差	
F 1	1,220	868	83	0.12×10 <sup>-6</sup>
F 5	1,260	878	41	0.07×10 <sup>-6</sup>

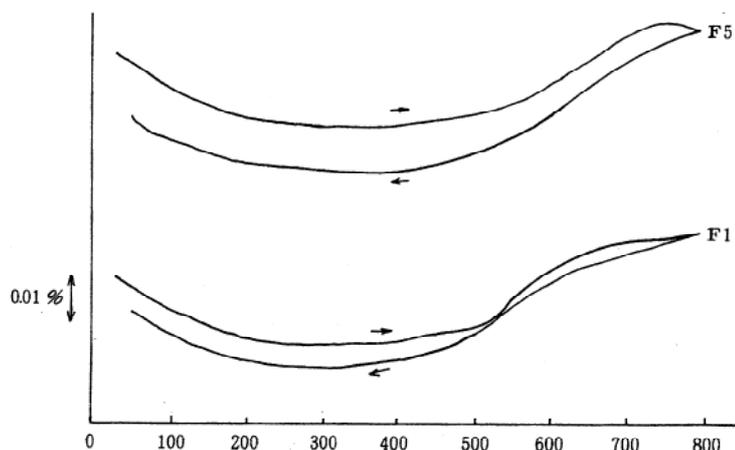


図4. 熱膨張曲線

### 3. 3 アルカリ金属及びアルカリ土類金属酸化物類添加の影響

3. 2の結果を確認するため、焼結性の悪かった表2のNo.2の調合に対し、アルカリ金属酸化物 ( $R_2O$ ) 及びアルカリ土類金属酸化物類 ( $RO$ )を添加し、仮焼等の処理をした後、焼成した。焼成体の吸水率とかさ密度の測定結果を図5に示す。また、それに基づいて求めた焼結温度巾を図6に示す。

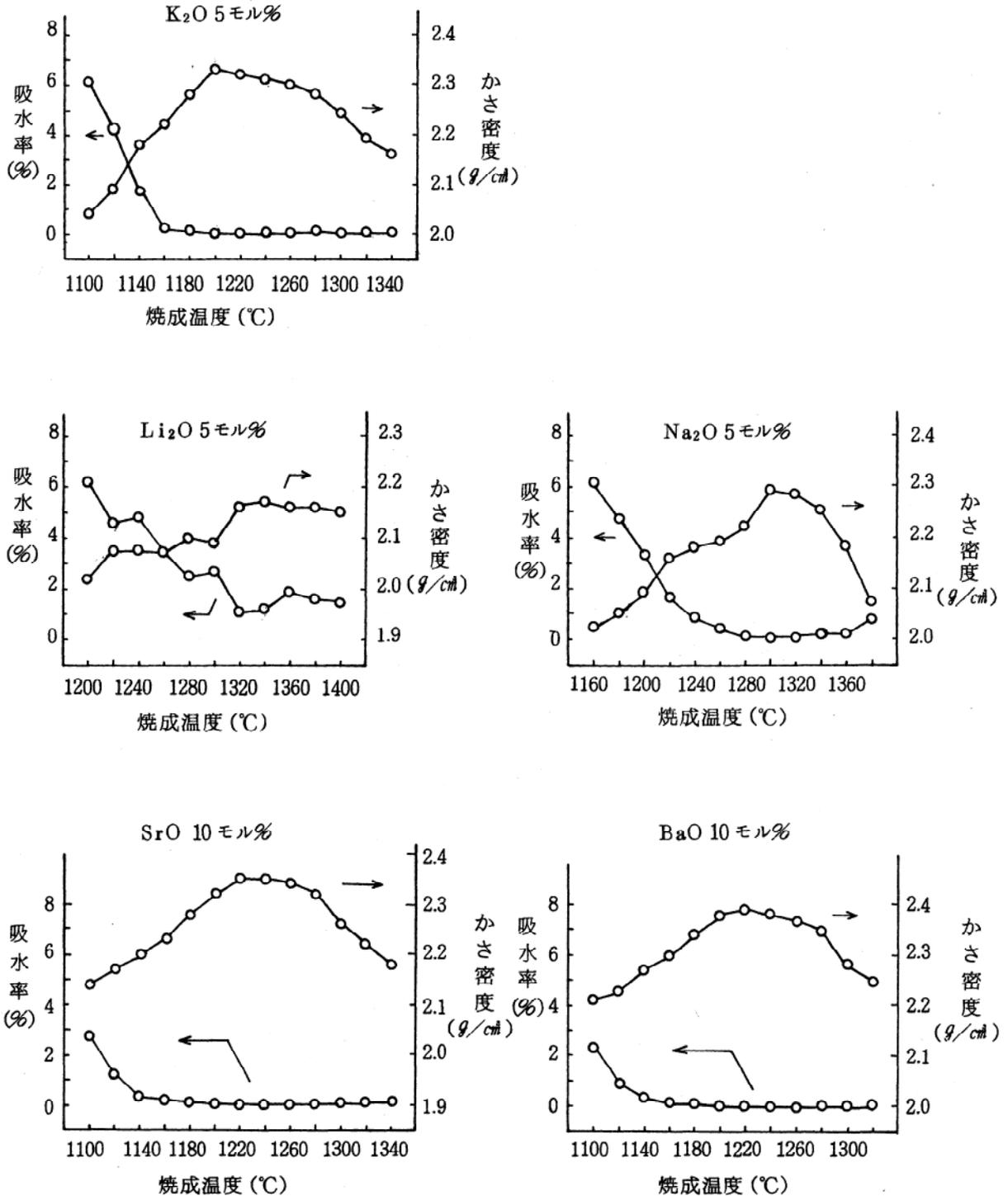


図5. - 1 吸水率とかさ密度測定結果

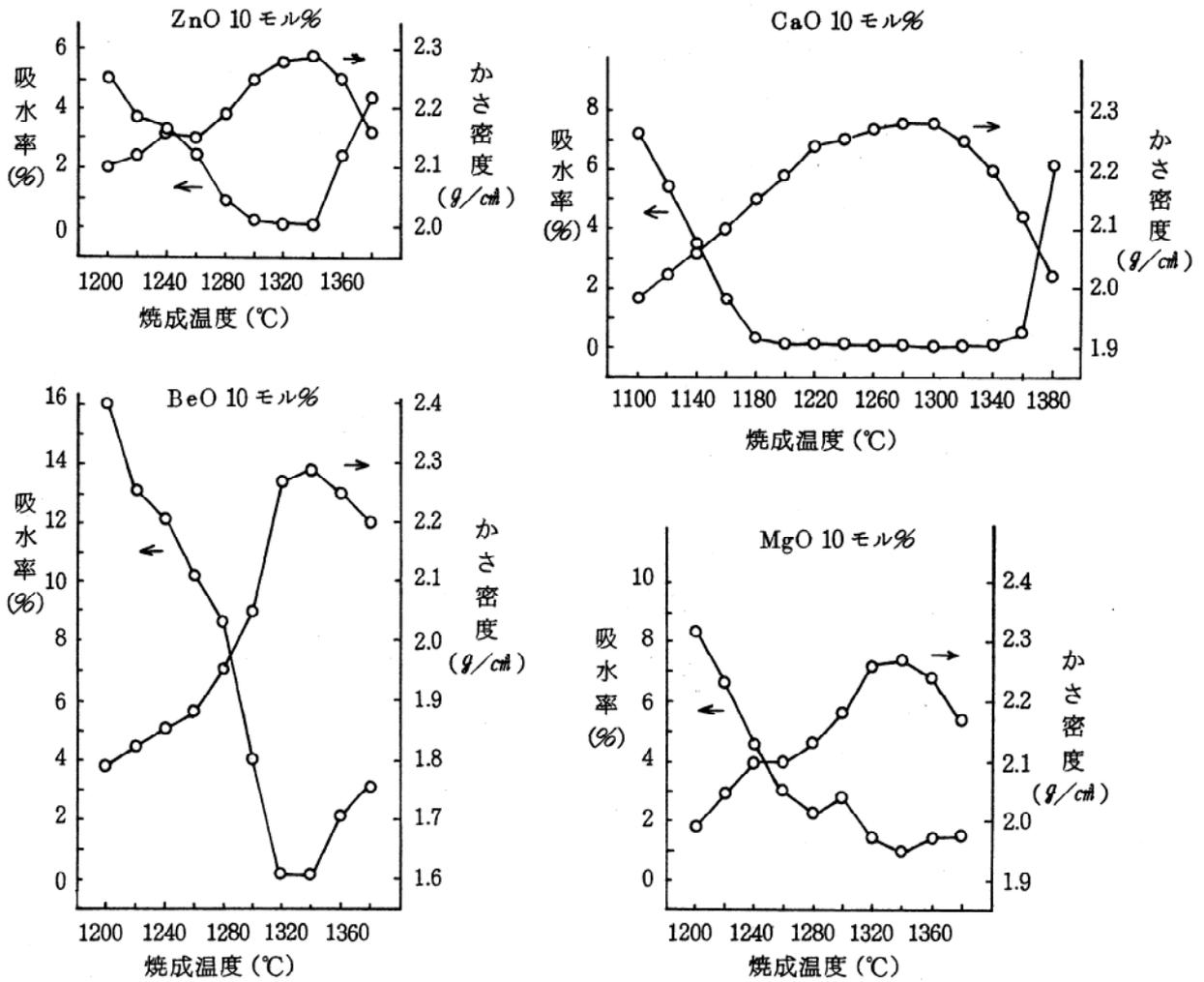


図5. - 2 吸水率とかさ密度測定結果

3. 2のF2と比べると、これら酸化物添加の素地は、かなり焼結性が向上しており、F1やF5の焼結性が良かったのは、原料中の不純物が焼結助剤として働いたためであるという推測を裏付けている。

焼結性が非常に良好で、焼結温度巾も十分広いものは、R<sub>2</sub>OではNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>O、R<sub>0</sub>ではCaO、SrO及びBaOの添加であった。一方、Li<sub>2</sub>O、BeO、MgO及びZnOの添加は、あまり有効でなく、吸水率0%の焼結体を得るのはかなり困難であるが、添加量をさらに増やせば、焼結性の向上が期待できる。

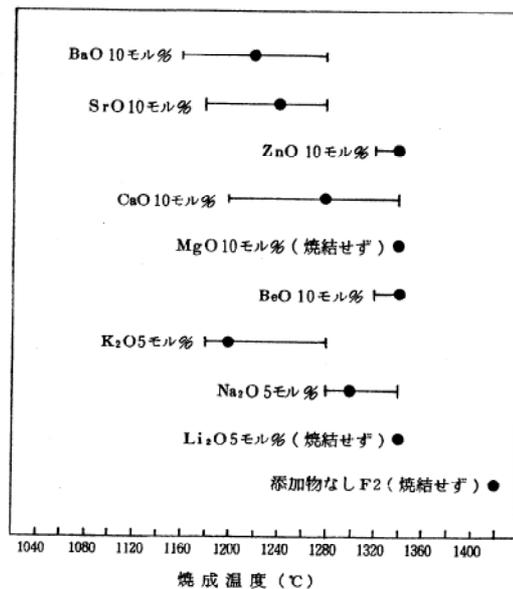


図6. 焼結温度巾 ( — 焼結温度巾 )  
( ● 最大かさ密度温度 )

R<sub>2</sub>O 及びRO成分の添加で焼結性が良くなるのは、これらが高温での溶融性を高くするためと考えられ、R<sup>+</sup> 及びR<sup>2+</sup>のイオン半径と関連がある<sup>10)</sup> と推測される。各イオン半径を表6に示す。これから、Be<sup>2+</sup>やLi<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>は比較的小さく、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>は中間的でK<sup>+</sup>やBa<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>は比較的大きい。図6で最大かさ密度の温度を見ると、イオン半径の大きさと良く似た関係にあることがわかる。同モルのR<sup>+</sup>またはR<sup>2+</sup>を添加した場合、Li<sub>2</sub>OやBeOなどイオン半径の小さい物質に比べ、K<sub>2</sub>OやBaOなどイオン半径の大きい物質を添加した方が、より低温で焼結できることを示唆している。

表6. イオン半径<sup>11)</sup> (Å)

イオン	イオン半径	イオン	イオン半径
Li <sup>+</sup>	0.68	Ca <sup>2+</sup>	0.99
Na <sup>+</sup>	0.97	Zn <sup>2+</sup>	0.74
K <sup>+</sup>	1.33	Sr <sup>2+</sup>	1.12
Be <sup>2+</sup>	0.35	Ba <sup>2+</sup>	1.34
Mg <sup>2+</sup>	0.66		

つまり、液相焼結であれば、K<sup>+</sup>やBa<sup>2+</sup>のようにガラスの網目修飾イオンでイオン半径が大きく、珪酸塩網目構造を切断し、液相生成を助長するような物質を添加することが、焼結を促進すると推察される。

表7. 焼成体の物性

添加物	焼成温度 (°C)	曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )		熱膨張係数 ~ 700°C(/°C)	結晶組成
		平均値	標準偏差		
Li <sub>2</sub> O 5モル%	1,340	388	24	- 0.66 × 10 <sup>-6</sup>	E, S, LS (微)
Na <sub>2</sub> O "	1,300	848	32	0.35 "	E, S
K <sub>2</sub> O "	1,200	1,090	242	0.30 "	E
BeO 10モル%	1,340	780	49	- 0.11 "	E, S
MgO "	1,340	421	42	- 0.17 "	E, S, F (微)
CaO "	1,280	811	51	0.02 "	E, S, Un (微)
ZnO "	1,340	926	33	0.04 "	E, S, G, L, Un
SrO "	1,220	879	67	0.05 "	E, Sr
BaO "	1,200	866	43	0.07 "	E, C

注) E: β-ユークリタイト固溶体, S: β-スボジュメン固溶体, LS: Li<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>  
 F: フォルステライト, Sr: SrO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>, C: セルジアン, G: ZnO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 L: Li<sub>2-2x</sub>Zn<sub>1+x</sub>SiO<sub>4</sub>, Un: 不明相, 微: 微量

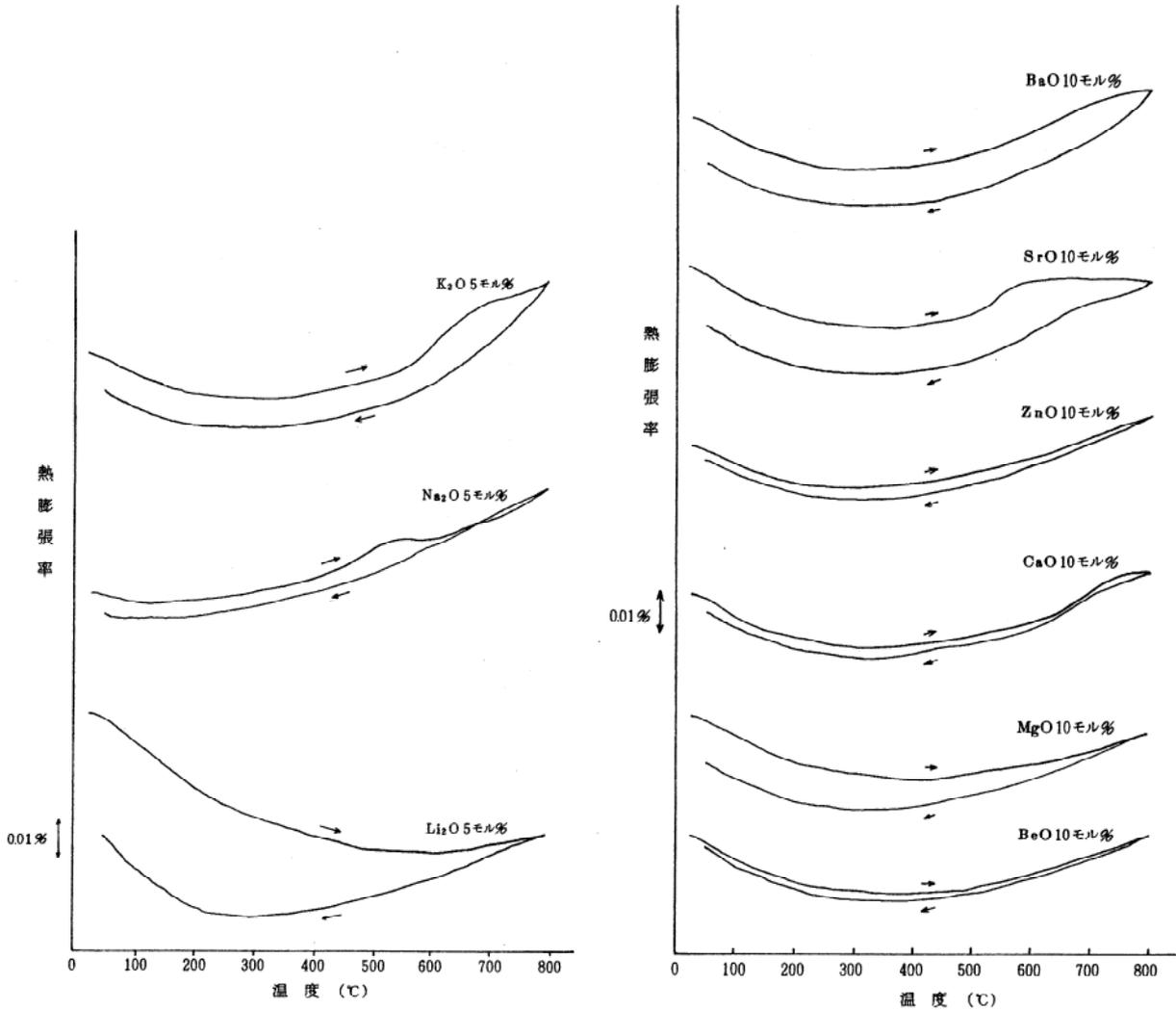


図7. 熱膨張曲線

次に、各焼成体の物性を表7に、熱膨張曲線を図7に示す。Li<sub>2</sub>OとMgOを添加した素地は、吸水率0%まで焼結していないため、著しく曲げ強度が低いが、他の素地は、800~900kg/cm<sup>2</sup>前後の値となり、F1やF5と同程度であった。K<sub>2</sub>O添加素地は最も曲げ強度が高いが、添加物の種類による違いは明確でなく、一応、吸水率0%まで焼結すれば、800kg/cm<sup>2</sup>程度以上の曲げ強度には達するようである。

熱膨張係数は、いずれもかなり低い値となり、熱膨張曲線は、マイクロクラックの存在を示すヒステリシスループを描いた。Li<sub>2</sub>O添加素地のヒステリシスループはかなり大きく、マイクロクラックが多いため、熱膨張係数が負に若干大きな値になったと考えられる。マイクロクラックが比較的少ないのは、BeO、CaO及びZnO添加素地であり、焼結性を考慮するとCaO添加が最も良いと言えるが、化学的耐久性などを調べる必要がある。

マイクロクラックの生成は、曲げ強度の低下や吸水率の増加になる可能性が強く、できる限りこの生成を抑えて焼結させることが重要である。今後は、添加物を多成分系にするなど、さらに詳しく調査し、焼結性と物性を制御できるようにしなければならない。また、化学的耐久性の評価が是非とも必要である。

#### 4. まとめ

リチア系セラミックスの焼結と物性について、 $Al_2O_3$  源としての使用原料の影響を調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 本研究の焼成温度範囲内では、焼成反応における使用原料の差違を明確に見出すことはできなかったが、粘土鉱物の方がアルミナやアルミナ水和物を用いるよりも反応性が良かった。
- (2) 焼結性は使用原料の結晶組成には依存せず、原料中の不純物の種類と量に関係すると考えられた。
- (3) 焼結性の悪い調合に対し、 $R_2O$ 及び $RO$ 成分を添加したところ、焼結性が向上し、原料中の不純物の影響であることを裏付けた。
- (4) 原料中の不純物または添加物としての $R_2O$ 及び $RO$ 成分は、イオン半径の大きいものほど焼結性が良く、これはガラス構造との関連が深いことを推察した。
- (5) 吸水率0%の焼結体になったものは、曲げ強度が約 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上になり、低熱膨張性であったが、マイクロクラックの存在は認められた。なお、物性と使用原料との関係は不明であった。
- (6) 添加物としては、 $CaO$  が良好であると考えられたが、化学的耐久性などを調べる必要がある。

#### 文 献

- 1) 国枝勝利ほか, 昭和59年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会用テキスト第三章, P. 5~11 (1985)
- 2) 伊藤 隆ほか, 昭和62年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会用テキスト第四章, P. 15~26 (1988)
- 3) 伊藤 隆, 三重県窯業試験場年報, **23**, 4~10 (1989)
- 4) 井上圭吉ほか, 窯業協会誌, **81**, 507~512 (1973)
- 5) R.P.White, Trans. Brit. Ceram. Soc., **53**, 324 (1954)
- 6) 素木洋一ほか, 窯業協会誌, **81**, 81~90 (1973)
- 7) A.Norrisら, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **78**, 102~108 (1979)
- 8) 山井 巖ほか, 窯業協会誌, **84**, 351~356 (1976)
- 9) 斎藤 肇監修, ファインセラミックスの活用下, P.194 (1987) 大河出版
- 10) 日本セラミックス協会編, セラミック工学ハンドブック, P.1505 (1989) 技報堂出版
- 11) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, セラミックスの化学, P.75 (1982) 窯業協会

## (4) セラミックスと金属の接合に関する研究 (第1報)

### (日本自動車振興会補助事業)

応用技術部門 日比野 剛 伊藤 隆  
材料開発部門 服部 正明

#### 1. はじめに

近年、工業技術の発展の伴い工業材料および構造部品に要求される性能が多様化したとともに厳しくなっている。そのなかでセラミックス（特に構造用セラミックスと呼ばれるもの）は軽量、高強度、高硬度、耐摩耗性、耐熱性、耐食性などの優れた性質に着目されて構造材料として使用されるようになってきている。しかし、セラミックスはこれらの優れた性質をもつ一方で、研削加工をはじめとして焼結体の加工が難しい、大型・複雑形状物の作製が難しいなどの欠点があり、その使用は小型・単純形状物に限られていた。これらの欠点を補いセラミックスを構造材料として有効に利用するためには、小型・単純形状物を組み合わせて大型・複雑形状物を作製すること、他種材料と組み合わせることにより複合化、高機能化を図ることが必要である。特に、構造材料として広く使用されている金属と組み合わせることは、金属材料がもつ高靱性かつ加工性が大という特長とセラミックスのもつ優れた性質の両方を活かすことができ、今後の工業材料の問題を解決する手段として期待がもたれている。

セラミックスと金属を複合化する方法の一つに、バルク同士を接着・接合する方法がある。この方法によると、構造部品を金属材料で構成し、部分的にセラミックスで置き換えることにより、耐摩耗性や強度、耐熱性を高めたり、軽量化したりすることが可能となる。また目的に合わせていろいろな組み合わせを考えることができる利点もある。さらにセラミックス同士の接合に応用することにより、大型・複雑形状物を作製することが可能になる。

性質の異なる材料同士を強固に接合することからセラミックスと金属の接合は難しく、金属ろう付け法をはじめとする数多くの方法が現在までに研究開発されているが、一部の特別な例を除いて実用に十分使用可能な方法は未だ確立されていない。また、接合強度の評価方法も確立されておらず、研究報告ごとに方法が異なるため客観的な比較ができないという問題もある。

そのなかで有機接着剤による接着は接着強度、耐熱性等はあまり期待できないが、数多い接合方法のうち最も簡単で実用化されている方法の一つである。また接着強度に関する試験法についてもJISにより規定されているために、各接着剤メーカーのカタログによる接着強度のデータの比較ができる利点がある。しかし、これらのデータにはセラミックスの接着に関しては接着力の優劣が記載されている程度で、セラミックスと金属の接着強度に関してはほとんど記載がないために、どれくらいの強度があるかあまり分っていない。

そこで本研究はできるだけ簡単な方法でセラミックスと金属を接合すること、簡単な評価方法でいろいろな接合方法による接合強度を測定、比較することを目的として始めた。今回はその取り掛かりとして、アルミナを接合部材として使用し、セラミックス同士又はセラミックスと金属の接着に有効とされる接着剤数種を使用して接着し、その接着強度を測定したので報告する。

## 2. 実験方法

### (1) 接合用試験体の作製

接合部材としてアルミナ焼結体を作製・加工して使用した。接合用試験体の作製は、原料として易焼結アルミナ粉末を使用し、有機バインダー等と混合してスラリー調整後、スプレードライヤー（大川原化工機(株)製、FL-12CS）を使用して顆粒化した。これを金型プレスにより成形圧  $1 \text{ ton/cm}^2$  で棒状に成形し、カンタルスーパー発熱体電気炉（広築(株)製）で  $1600^\circ\text{C}$ 、2時間焼成して約  $5 \times 5 \times 50\text{mm}$  の焼結体を得た。この棒状の焼結体を中央で切断し、切断面を  $1 \mu\text{m}$  のダイヤモンドペースト、 $15 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$  のダイヤモンド研磨ディスクそれぞれで仕上げて接着面とし、約  $5 \times 5 \times 25\text{mm}$  の接合用試験体を作製した。顆粒化の条件を以下に示す。

表1 顆粒化条件

① スラリー混合比（24時間混合）		② スプレードライヤー条件	
アルミナ（AL-160SG-1）	1 kg	ディスク回転数	約9000rpm
バインダー（バインドセラムWA-320）	30ml	熱風入口温度	175°C
分散剤（セルナ D-305）	10ml	熱風出口温度	85°C
潤滑剤（ステアリン酸、特級）	10 g	スラリー送り量	約4 l/h
消泡剤（フォームクリンW-500E）	1 ml		
蒸留水	600ml		

### (2) 使用接着剤

セラミックス同士、セラミックスと金属の接着に有効<sup>1) 2) 3) 4)</sup>、かつ現在市販され入手が容易な接着剤を使用した。以下に使用した接着剤を示す。

エポキシ系（2液混合型）	① EPOFIX（試料埋め込み用樹脂）
	② アラルダイト・ラピッド（以下接着剤）
	③ ボンド・クイック5
	④ ボンド・Eセット
	⑤ EXCEL・EPO
シアノアクリレート系	⑥ セメダイン・マルチ3000
	⑦ アロンアルファ・ゼリー状
構造用アクリル系（2液性）	⑧ セメダイン・SGA

### (3) 接着試験片の作製

まず 2. (1) で作製した試験体の接着面（約  $5 \times 5 \text{ mm}$ ）に少量の接着剤を塗布し、軽くすり合わせて接着剤を接着面全面にゆきわたらせた後、試験体を立てた状態で硬化させた。接着して1日以上おいてから、ダイヤモンド研磨ディスクで接着試験片の側面をはみ出した接着剤ごと削り出し棒状に仕上げた。さらに  $30 \mu\text{m}$  のダイヤモンド研磨ディスクで試験片の側面と稜を研

磨して仕上げ、約4.8 × 4.8 × 50mmの試験片を作製した。接着面の仕上げが1 μm のダイヤモンドペーストによる試験片は15 μm のダイヤモンド研磨ディスクで側面と稜を仕上げた。

試験片の数はそれぞれ5本とし、接着面の仕上げが15 μm と30 μm のものは研磨の条痕の方向が平行な試料と直角な試料をそれぞれ作製した。

#### (4) 接着強度の測定

接着強度は後に他の接合方法と比較することを考えて、J I Sに従った方法ではなく4点曲げ試験法により測定した。接着面の研磨による条痕の方向を平行にして接着した試験片は、条痕が水平になるようにして強度を測定した。また、接合用試験体として使用したアルミナ焼結体についても側面と稜を15 μm のダイヤモンド研磨ディスクで仕上げ曲げ強度を測定した。

測定条件は次に示す通りである。

上部荷重点間距離	10mm	クロスヘッド速度	0.5mm/min
下部支点間距離	30mm		

### 3. 実験結果

#### (1) アルミナ焼結体の物性

接合用試験体として使用したアルミナ焼結体の物性を接着試験の前に測定した。以下にその結果を示す。

かさ比重	3.91
焼成収縮率	17.6 %
吸水率	< 0.01 %
見掛気孔率	0.01 %
熱膨張係数	$8.0 \times 10^{-6}$ (RT~800 °C)
曲げ強度	4000kgf/cm <sup>2</sup> (試料数21, 標準偏差 450.2)

これらの値はいろいろな文献に記載されているアルミナのデータとほぼ一致している。

#### (2) 接着強度

表2～4に接着強度の測定結果を示す。表中の丸中の数字は2.(2)の接着剤につけた番号である。接着面の仕上げが15 μm, 30 μmのものは全体の平均値も求めた。

表2 接着強度 (1 μmダイヤモンドペースト仕上げ)

(単位: kgf/cm<sup>2</sup>)

接着剤	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
最大値	904.5	553.8	614.5	—	—	805.7	512.6	544.3
最小値	520.8	418.4	436.1	—	—	292.3	287.1	292.7
平均値	710.0	○476.1	○536.5	—	—	◇501.0	◇434.3	446.9
標準偏差	122.33	41.94	70.38	—	—	209.78	90.26	86.78

試料数 各5, ○: 試料数6, ◇: 試料数4

表3 接着強度 (15 $\mu$ mダイヤモンド研磨ディスク仕上げ)(単位: kgf/cm<sup>2</sup>)

	接着剤	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
条痕平行	最大値	618.0	1192.7	637.1	663.8	786.4	797.1	536.5	550.1
	最小値	287.6	845.8	562.6	506.5	417.4	495.8	366.4	306.4
	平均値	△483.1	999.3	618.6	585.3	○601.3	647.6	◇417.5	◇428.0
	標準偏差	117.08	129.97	28.26	65.12	133.10	117.63	69.51	89.40
条痕直角	最大値	752.9	1090.1	824.4	722.6	778.4	765.3	484.1	510.1
	最小値	279.8	578.7	508.1	373.6	566.3	379.1	313.4	271.0
	平均値	□504.7	816.6	◇680.9	590.2	650.4	558.1	410.8	404.4
	標準偏差	168.41	174.73	114.86	65.12	69.49	126.06	59.70	81.68
全体	最大値	752.9	1192.7	824.4	722.6	786.4	797.1	536.5	550.1
	最小値	279.8	578.7	508.1	373.6	417.4	379.1	313.4	271.0
	平均値	492.7	908.0	646.3	587.8	623.6	602.8	413.7	414.9
	標準偏差	142.61	179.04	85.24	96.20	111.60	129.87	64.33	86.00

試料数 各5, △: 試料数10, □: 試料数8, ○: 試料数6, ◇: 試料数4

表4 接着強度 (30 $\mu$ mダイヤモンド研磨ディスク仕上げ)(単位: kgf/cm<sup>2</sup>)

	接着剤	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
条痕平行	最大値	829.7	1075.0	1054.2	772.1	750.0	761.4	528.0	519.7
	最小値	309.4	860.3	394.5	501.2	669.5	464.4	240.4	230.9
	平均値	◎551.9	993.4	761.2	638.4	701.9	607.2	361.3	415.0
	標準偏差	159.19	73.05	247.50	112.17	26.88	105.60	110.21	96.99
条痕直角	最大値	703.3	1058.8	615.3	788.8	745.6	668.9	553.5	491.1
	最小値	256.9	977.9	460.0	522.3	457.0	449.8	417.4	340.1
	平均値	○388.5	1021.0	541.8	673.3	637.6	583.1	467.0	404.5
	標準偏差	146.29	31.59	55.88	96.49	103.58	78.24	46.22	53.38
全体	最大値	829.7	1075.0	1054.2	788.8	750.0	761.4	553.5	519.7
	最小値	256.9	860.3	394.5	501.2	457.0	449.8	240.4	230.9
	平均値	494.3	1007.2	651.5	655.8	669.8	595.2	414.2	409.7
	標準偏差	173.35	57.95	210.31	106.07	82.23	93.71	99.66	78.46

試料数 各5, ◎: 試料数11, ○: 試料数6

### (3) 破断形態と接着強度の関係

今回使用した接着剤はガラス、陶磁器、金属の接着に適し接着力も大と表示がされているだけあり、接着強度は数百kgf/cm<sup>2</sup>と強固なものばかりであった。特にエポキシ系では接着強度1000kgf/cm<sup>2</sup>を越えるものもあり、構造用接着剤としての使用に期待がもてる。

接着強度を検討する上で、破壊の状態は測定値と同様に検討しなければならない<sup>1)</sup>。そこで接着剤の種類、接着面の仕上げ粗さ、接着強度、破断形態を調べたところ幾つかの傾向が認められた。

- ① 全体的に接着強度は大きいバラツキもまた大きい。
- ② 接着面の仕上げが15 $\mu$ mと30 $\mu$ mでは仕上げ粗さが接着強度に影響することはあまりなかった。
- ③ 試験片の破断形態は界面剝離と凝集破壊（接着剤層内での破壊）を両極端として、その中間の形態、剝離途中で接着剤が破れて反対側でまた剝離を起こしているものが多かった。
- ④ エポキシ系埋め込み用樹脂は低粘度であり、他のエポキシ系接着剤と異なる挙動を示した。接着面の仕上げが粗くなるに従って、接着強度が小さくなる。また破断形態も凝集破壊から界面剝離へ移っている。接着面の条痕の方向の違いによる強度差が認められ、直角方向では接着強度が小さくなった。
- ⑤ エポキシ系では接着面の仕上げが粗くなるほど接着強度が大きくなる。条痕の方向による強度の違いはあまりないが、直角方向で強度が少し低下する傾向がある。破断形態は1 $\mu$ m仕上げではどの接着剤も界面剝離に近い形で破壊している。15 $\mu$ m、30 $\mu$ m仕上げではアラライトだけが凝集破壊で接着強度が1000 kgf/cm<sup>2</sup>を越えるものがあるのに対し、他の接着剤は1 $\mu$ m仕上げと同様に界面剝離に近い形で破断していた。クイック5の30 $\mu$ m仕上げで接着強度1000kgf/cm<sup>2</sup>を越えるものがあるが、これは凝集破壊であった。
- ⑥ シアノアクリレート系では、接着面の仕上げが粗くなっても接着強度にはあまり影響がなく、若干低下する傾向がある程度である。破断形態も仕上げ粗さによって異なることなく、ほとんどが凝集破壊であったが、界面剝離に近い形のは接着強度は小さかった。接着面の条痕の方向による強度への影響もあまり認められないが、強度のバラツキが大きなことが平均強度の違いに出てしまった。
- ⑦ 構造用アクリル系では、接着面の仕上げが粗くなるほど接着強度が低下する傾向が認められた。接着面の条痕の方向は接着強度にあまり影響がない。破断形態は1 $\mu$ m、15 $\mu$ m仕上げでは界面剝離と凝集破壊が同程度の割合であり、30 $\mu$ m仕上げでは部分的に剝離しているものが多かった。破断形態と接着強度にはあまり相関が認められないが、完全剝離に近い形のは接着強度があまり大きくなかった。

## 4. 考 察

測定結果からわかるように、全体的に接着強度は大きいバラツキもまた大きい。構造用接着剤として使用する場合、接着強度が大きいことも必要であるが信頼性もまた必要とされる。接着強度に影響を与える因子を制御してバラツキを小さくすることが必要であるが、それらの因子は数が多く互いに影響を及ぼし合うので解析は困難である。そこで接着強度に影響を与えると考

られる因子を接着剤の使用法、性質、試験法などの面から、接着強度へ及ぼす影響を考察する。

まず使用法に関したることについて、エポキシ系、構造用アクリル系は2液性であるので接着時の混合不足・反応不足は接着強度の低下を生ずる原因となる。強度試験後の試験片の破断部を肉眼で観察したところ明らかに欠陥であると思われる部分はなかったが、構造用アクリル系は接着面両面にそれぞれの液を塗布しそれをすり合わせて反応、硬化させるという使用法であるので、十分反応していない部分が存在して接着強度にバラツキを生じさせた可能性はある。1液性のシアノアクリレート系は混合の問題はないが、接着部で剝離したものは強度が小さい、接着するまでの時間が極めて短いことから、接着面のある一部分だけで接着し残りの部分は硬化しただけという状況が存在し、接着強度に寄与しなかったことが考えられる。

次に接着剤の性質に関してであるが、接着剤の被着体とのぬれ性、充填性、硬化後の硬さなどが接着強度に影響すると考えられる。接着理論において重要とされているぬれ性に関して、図1～4にエポキシ系のアラルダイトとシアノアクリレート系のアロンアルファ・ゼリー状について接着部の断面写真を示す。接着面が1 $\mu$ m仕上げの写真と比較すると、アラルダイトは接着剤とアルミナとの界面が鮮明であるのに対しアロンアルファは鮮明でない。このことはアロンアルファの方がアラルダイトよりもアルミナによくぬれることを意味する。充填性について、エポキシ系は接着と充填の両方の機能を兼ね備えているのに対し、一般に低粘度であるシアノアクリレート系はほとんど充填性がない<sup>1)</sup>ことが知られている。硬化後の硬さについて構造用アクリル系は柔らかく弾力性があるのに対し、エポキシ系とシアノアクリレート系は硬くなっていた。特にシアノアクリレート系は硬く脆くなっていた。これらの因子が接着面の仕上げ粗さと硬化後の接着剤層の厚みと関係して接着強度に影響したと考えられる。すなわち、接着する場合に接着剤は薄い方がよいとされているように、シアノアクリレート系ではアルミナによくぬれる、粘性が低い、充填性がほとんどないことから、接着面の凸凹が少なく隙間が小さくて接着剤層が薄く膜状になる

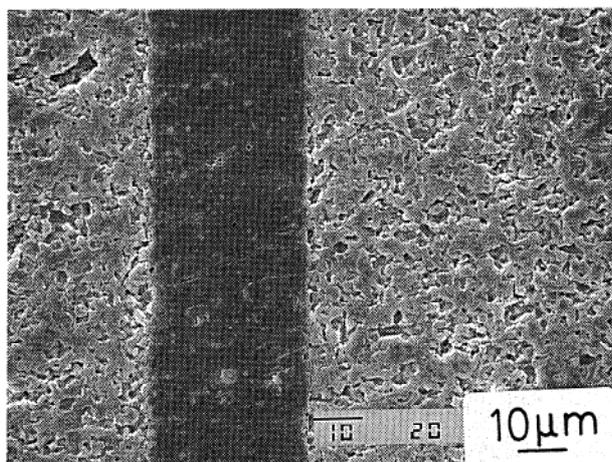


図1 接着部断面写真  
アロンアルファ・ゼリー状  
(1 $\mu$ mダイヤモンドペースト仕上げ)

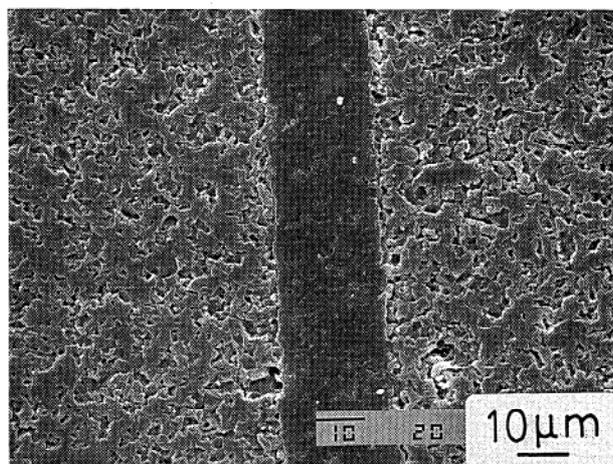


図2 接着部断面写真  
アラルダイト・ラピッド  
(1 $\mu$ mダイヤモンドペースト仕上げ)

ことによって接着剤の硬さ脆さなどの性質が強度に与える影響が小さくなり、ぬれ性と接着力のみが接着強度に影響して強度が大きくなった。逆に接着面の仕上げが粗くなる方は、接着面のすきまが大きくなることによって接着部分に接着剤が多く存在することによって接着強度が小さくなる傾向が現れたと考えられる。エポキシ系においても接着剤層は薄い方がよいが、アルミナに対するぬれ性がシアノアクリレート系ほどよくないため、接着面がなめらかな $1\mu\text{m}$ 仕上げでは十分な接着強度が出なかったようである。 $15\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ と仕上げを粗くすることにより、接着面積を大きくすることでぬれ性を補い接着強度が大きくなったと考えられる。しかし、アラルダイトを除いて界面で剝離して破断するものが多かったことから、 $30\mu\text{m}$ 仕上げではぬれ性を補うほど接着面積が大きくならなかったようである。接着面の仕上げをもう少し粗くすると十分な強度が出ると思われる。構造用アクリル系については一種類であるのでよく分からないが、接着面の仕上げ粗さ、アルミナとのぬれ性、硬化後の硬さ・強さ、均質性、厚さなどのバランスで接着強度に影響があったと考えられる。

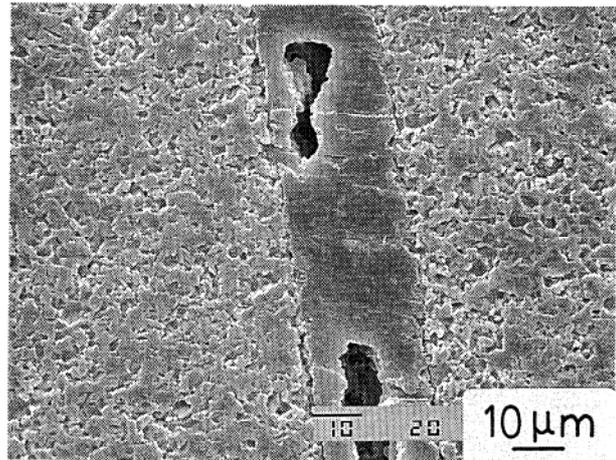


図3 接着部断面写真  
アロンアルファ・ゼリー状  
( $30\mu\text{m}$ ダイヤモンド研磨ディスク仕上げ)

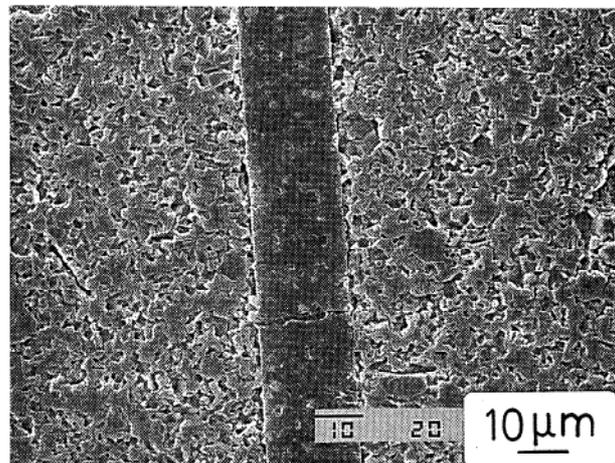


図4 接着部断面写真  
アラルダイト・ラピッド  
( $30\mu\text{m}$ ダイヤモンド研磨ディスク仕上げ)

試験方法に関して4点曲げ試験により接着強度を測定したが、一般に接着剤は「引張り」「せん断」に強く、「剝離」「割裂」に弱い性質がある。<sup>1)</sup>特にエポキシ系やシアノアクリレート系は接着剤層が固化すると硬くなり剝離や割裂の力が加わる場所には不向きとされている<sup>1)</sup>。4点曲げ試験では試験体の上部に圧縮応力が下部に引張り応力がかかり割裂に近い状況を形成しているため、試験片は界面剝離という形態で破断するものが多かったと思われる。エポキシ系において接着面の研磨の条痕を直角に合わせた試験片が条痕を平行にしたものより接着強度が小さくなったことは、エポキシ系接着剤が剝離に弱いことと荷重が加わる方向と条痕の方向が平行になることによって接着面に引掛かる部分がなくなるために生じたと考えられる。試験法に関することとして、試験片の作製方法にも強度への影響がある。今回、作製した試験片は棒状であるが、このような狭い面積でのつきつけ接合はできるだけ避けたほうがよいとされている。<sup>1)</sup>棒の端面を接着するような場合は、接着面積が小さいために十分な強度が得られにくく、4点曲げ試験の

ように棒の側面から力が加わるような場合には非常に弱いからである。また、エポキシ系やシアノアクリレート系など固化すると硬くなる接着剤は、硬くなるほど衝撃や振動に対して弱くなるという性質があるが<sup>1)</sup>、試験片の作製においてダイヤモンド研磨ディスクを使用して削り出す時に衝撃が加わって接着部に剝離などの欠陥を生じさせた可能性がある。事実、試験片の削り出し最中に接着した部分が離れてしまったものが数本あった。試験法の簡便さから4点曲げ試験を採用したが、接着部に働く力は「剝離」のような静荷重ばかりではなく衝撃、振動、繰り返し荷重などいろいろな形態の力が働くことが考えられるので、接着強度は引張り試験や衝撃試験など複数の試験法により比較、評価を行うべきである。

以上、接着強度に影響を与える因子を考察したが、これらの他にもいろいろな要因が存在することが考えられるので、実際の使用条件などを考慮して、接着剤の選択、試験を行うことが望ましい。

## 5. まとめ

セラミックスの接着に適した接着剤を使用してアルミナ同士を接着し、4点曲げ試験によりその接着強度を測定した。

その結果、全体的に接着強度が大きく、特にエポキシ系接着剤では1000 kgf/cm<sup>2</sup>を越える強度を示すものがあった。しかし、接着強度にバラツキが大きいという欠点もあった。

エポキシ系は接着面の仕上げが細かいものより、粗い方が接着強度が大きくなる傾向を示した。シアノアクリレート系、構造用アクリル系では逆に接着面の仕上げが細かい方が接着強度が大きくなる傾向を示した。

接着強度には接着剤の種類・性質、使用方法、試験方法など数多くの要因が影響を与えるので、実際の使用に当たっては、これらの要因が接着強度にどのような影響を及ぼすか考慮し、被着体の種類、使用目的、使用箇所、使用条件などに適した接着剤を選択して種々の試験を行って評価をした上で使用すべきである。

## 参考文献

- 1) 「接着読本」, コニシ株式会社
- 2) 「ボンド製品一覧表」, コニシ株式会社, p26, 27
- 3) 前田勝啓, 「高性能を生む接着剤えらび」, 技術評論社(1983), p81~83
- 4) 高塩治雄, 工業材料 32, 7 (1984), p45

## (5) 低熱膨張性マット釉薬の結晶配向性

応用技術部門 國枝勝利

### 1. 諸言

四日市萬古焼の土鍋を代表とする低熱膨張性素地に適合する釉薬として、 $\beta$ -スポジューメン固溶体を主相とするマット釉が使用されている<sup>1)</sup>。焼成温度は一般的には1,150~1,200°Cであるため、釉薬の原料調合は、それに適する様調整しているが、主原料はペタライトで、添加量も70%前後と多い。焼成した釉薬のX線回折による相同定では、通常、ペタライトから転移した $\beta$ -スポジューメン固溶体が主相として検出される。この $\beta$ -スポジューメン固溶体のX線回折ピーク位置及び回折パターンは試料を塊状で溶融した後、粉末状態で測定した場合は、ペタライト単味を1,200°C前後で加熱処理、或いは、土鍋素地焼成物で見られるものと同様であるため、ペタライト組成と同じ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ の分子式をもつものと考えられる。 $\beta$ -スポジューメン固溶体は全体としては0又は負の熱膨張を示すが、実際は結晶のa軸方向には負の熱膨張係数(～600°C,  $-3.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )、c軸方向には大きい正の熱膨張係数(～1,100°C  $6.21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )をもち、異方性が極めて大きい<sup>2)</sup>(なお $\beta$ -スポジューメン固溶体は正方晶系であるので $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )ものである。従ってもし結晶が配向性をもって物質中に存在すれば、熱膨張は方向性を示すことになる。これを積極的に利用したのがコーゼライト質セラミックハニカムで、そこではハニカムの軸方向と平行にコーゼライトのc軸(熱膨張がa軸より小さい)が配向していて、熱衝撃抵抗性に有利な形となっている<sup>3)</sup>。陶磁器釉薬においても、釉中に存在する結晶に配向性のあることは、ジルコン再結晶型乳白釉で観察されている<sup>4)</sup>。 $\beta$ -スポジューメン固溶体の様に熱膨張異方性の大きい結晶が釉中で配向すれば、素地との適合性に著しい影響を及ぼすことが予想されるため、これに関する知見は重要である。

ところで土鍋に使われている $\beta$ -スポジューメン結晶を含有する低熱膨張性釉薬は、組成により適正焼成巾(釉薬に貫入を生じない溶融温度巾)が非常に影響を受け、単に釉の溶融状態の結果のみではなく、微構造的な要素も含まれていると思われる場合も多い。即ち塊状溶融試料では $\beta$ -スポジューメン固溶体が多量に存在し、熱膨張値も十分小さく、また素地に施釉し焼成した釉外観も塊状試料と同程度のマット状態の場合でも、釉に貫入が生じるということはよく経験する。

本研究は特に焼成後の釉の結晶の配向性の有無、その釉性状への影響等を調べたもので、釉の組成の選択、焼成温度の設定等に知見が得られたので報告する。

### 2. 実験

#### 2-1 試料の作成

低熱膨張釉薬は、表1に示したものを各々約1kgポットミルで、16時間湿式粉碎して使った。塊状試料は、粘土シャモット質匣鉢上に微粒アルミナ(日本軽金属(株)製A-32)を固く敷き詰め、釉乾燥塊状試料をその上に置いて1,170°C30分保持で焼成した。施釉試験体は、土鍋用素地素焼平板の両面に厚さを2段階(薄;焼き上りで約0.2mm,厚;同約0.7mm)に変えて施釉し、ピンで支え焼きした。片面の施釉では、表1の型の釉は焼成後、施釉面を上凸に変曲し、平面が失われるため、両面施釉を行なった。焼成は電気炉で、1,150, 1,190及び一部1,220°C30分保持で行ない、焼成後は炉内放冷した。またA社のシャトル窯でも焼成した。この施

釉焼成試料からX線回折用試料ホルダーの穴の大きさに近い約 1.8×1.5 mmをダイヤモンドカッターで切り出し、釉表面が試料ホルダー表面と同一面にセットできる様工夫し、測定を行なった。

### 2-2 測定

X線回折試験は理学電機製自記X線回折装置で銅ターゲットを35KV, 15mAで励起して行なった。塊状試料は、アルミナ敷粉をグラインダーで完全に除去した後、乳鉢で十分に微粉砕して粉末X線回折測定を行ない、一方施釉試料は2.1に述べた様に釉表面を試料ホルダー表面と一致させて測定した。

表1 低熱膨張性釉薬調合

原 料	T	G 1	G 3
ペタライト	70	65	65
石灰石	5	2	2
垂鉛華	8.8	12	12
炭酸バリウム	0	2	2
生タルク	2.5	0	0
マグネサイト	0	4	4
釜戸長石	0	10	10
ジルコン	2.5	5	0
酸化すず	0	0	6
蛙目粘土	8.8	5	5
けい石	2.5	0	0
合 量	100.1	105	106

### 3. 実験結果及び考察

表2にX線回折によるβ-スποジューメン固溶体の回折強度をピークの高さ（フルスケール1,000 cps）で示した結果及び結晶相の同定結果を、また典型的な回折図を図1に示した。切り出し面積

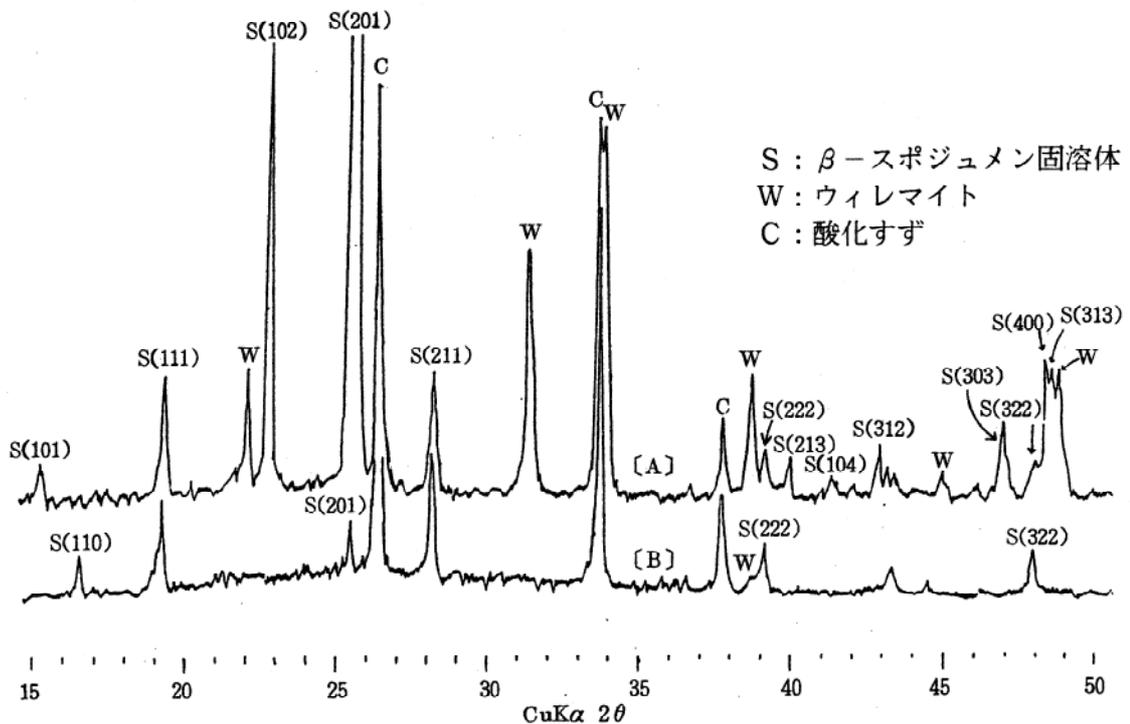


図1. 焼成した釉のX線回折結果

[A] G3釉塊状熔融試料(1,170°C)粉末X線回折図

[B] G3釉素地上A社シャトル窯焼成のX線回折図

(注) β-スποジューメン固溶体(S)の強い回折線(201), (102)が[B]試料ではほとんど又は全く現れない。その他弱い回折線でも[A][B]間に差がある。

表2 釉薬焼成試料のβ-スボジュメン固溶体のX線回折ピーク高さ

hk1	T 釉						G 1 釉						G 3 釉												
	1150°C		1190°C		A 社		1220°C		1170°C		1150°C		1190°C		A 社		1170°C		1150°C		1190°C		A 社		
	薄	厚	薄	厚	薄	厚	薄	厚	塊	薄	厚	薄	厚	薄	厚	薄	厚	塊	薄	厚	薄	厚	薄	厚	
101	15	15	14	47	3	14	8	11	2	7	0	0	5	20	11	5	2	5	20	11	5	2	0	3	
110	5	5	6	12	6	3	2	7	5	4	4	3	1	6	3	4	2	4	6	3	4	2	5	2	
111	30	33	32	30	11	32	21	21	16	15	4	0	17	20	17	10	27	10	20	17	10	27	9	8	
102	90	100	100	100	48	100	80	70	12	34	4	3	62	82	61	6	49	6	82	61	6	49	2	53	
201	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	< 80?	> 100	8	6	> 100	> 100	> 100	< 87?	> 100	> 100	> 100	> 100	< 87?	> 100	0	> 100	
211	26	27	25	25	32	22	22	22	18	9	6	4	17	20	19	20	25	17	20	19	20	25	14	11	
222	10	14	11	12	5	12	8	8	6	10	2	0	8	7	9	6	20	8	7	9	6	20	5	7	
213	8	8	8	9	4	6	8	6	2	0	0	0	6	6	7	7	4	6	6	7	0	4	0	4	
104	3	4	4	4	1	4	3	3	0	0	0	0	3	3	3	3	0	3	3	3	0	0	0	0	
312	10	11	11	12	4	9	8	8	2	3	0	0	7	7	7	7	5	7	7	7	0	5	0	0	
303	17	19	22	60	4	17	14	21	3	7	2	0	11	29	15	35	3	11	29	15	35	3	0	5	
322	7	4	4	3	5	7	5	5	0?	0	0	3	3	4	4	0	3	3	4	4	0	3	2	4	
400	29	25	25	15	29	12	19	19	5	0	0	0	20	20	20	0	20	20	20	20	0	5	0	10	
313	22	25	27	25	22	20	21	19	7	0	3	3	15	18	18	7	0	15	18	18	7	16	0	10	
同定結晶	S	Z	W	G	S	Z	W	G	S	β-Q	W	Z	S	W	Z	S	β-Q	W	Z	S	β-Q	W	Z	S	C
	Z	Q	W	Q	Z	Q	Z	Z	β-Q	W	Z	S	W	Z	S	W	Z	C	W	C	S	C	W	S	C
	W	G	W	W	Q	Q	Z	G	W	Z	Z	Z	W	Z	Z	Z	W	W	C	W	W	W	W	W	G
	G	G	W	W	Q	Q	Z	G	W	Z	Z	Z	W	Z	Z	Z	W	W	C	W	W	W	W	W	G

注) 同定結晶 S: β-スボジュメン固溶体, Z: ジルコン, W: ウィレマイト, G: ガーナイト, Q: α-石英

β-Q: β-石英固溶体, C: 酸化すず

1170塊=1.170°Cで焼成した塊状試料の粉末X線回折

(400)と(313)はときどき1つの巾広いピークとなる(Bで示す。)

T釉1.150°C焼成は、十分に溶融していない。

の差や程度は少ないものの表面の平滑性の差等の影響を考えると試料相互の $\beta$ -スジョメン固溶体の絶対回折強度での比較は理論的に無理があり、また本研究の主目的は結晶の量の多少ではなく配向性であるということもあり、表2に示された回折強度のうち、どの試料でも比較的同程度の値を示す回折線を標準として選び、それを基にした補正値を比較した方が合理的と考えた。そこで(211)面(Cuk $\alpha$ 線で $28.2^\circ 2\theta$ )の回折線を基準に選びこの強度を50に換算した。この換算のための係数を他の回折線強度に掛けて換算強度を計算後、さらに同一軸のうちの塊状試料の測定値を1.00とし、試料相互間には同じ回折線の比を計算した。その結果を表3と図2に示した。

表3 (211)回折ピーク高さと、釉塊状粉末測定値を1としたときの各ピークの相対値

hkl	T 軸								G 1 軸						G 3 軸							
	1150		1190		A 社		1220		1170	1150		1190		A 社		1170	1150		1190		A 社	
	薄	厚	薄	厚	薄	厚	薄	厚		塊	薄	厚	薄	厚	薄		厚	塊	薄	厚	薄	厚
101	1.5	1.2	1.4	1.3	1.4	4.7	0.20	1.7	1	1.5	1.3	0.30	2.0	0	0	1	3.3	1.9	0.86	0.26	0	0.93
110	2.0	0.80	1.8	1.6	2.4	4.8	1.8	1.4	1	3.2	2.8	2.8	4.4	6.6	7.6	1	3.1	1.6	2.0	0.80	3.6	1.8
111	1.1	0.87	1.2	0.85	1.2	1.1	0.32	1.4	1	0.91	0.85	0.83	1.6	0.63	0	1	1.0	0.90	0.50	1.1	0.64	0.72
102	0.87	0.87	0.93	0.84	1.0	1.0	0.38	1.2	1	0.85	0.80	0.17	0.95	0.17	0.19	1	1.1	0.88	0.08	0.54	0.04	1.3
201	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1	1.0	1.0	<0.5	1.0	<0.3	<0.3	1	1.0	1.0	<0.7	1.0	0	1.0
211	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
222	0.95	1.3	1.3	1.2	1.1	1.2	0.40	1.5	1	0.90	0.90	0.85	2.8	0.80	0	1	0.75	1.0	0.63	1.7	0.75	1.33
213	0.75	0.85	0.75	0.65	0.80	0.90	0.30	0.70	1	0.70	0.70	0.30	0	0	0	1	0.83	1.0	0	0.44	0	1.0
104	0.80	1.1	0.80	0.93	1.1	1.1	0.30	1.4	1	0.93	0.93	0	0	0	0	1	0.88	0.88	0	0	0	0
312	0.95	1.2	0.95	0.90	1.1	1.2	0.30	1.1	1	0.90	0.90	0.30	0.85	0	0	1	0.86	0.86	0	0.48	0	0
303	0.94	1.1	0.80	0.91	1.3	3.4	0.17	1.1	1	1.4	1.3	0.23	1.11	0.46	0	1	2.3	1.2	2.8	0.19	0	0.72
322	1.0	0.77	0.54	0.92	0.62	0.46	0.62	1.3	1	0.85	0.62	?	0	0	2.9	1	1.1	1.2	0	0.67	0.78	2.0
400	1.2	}1.4B	0.96	0.98	1.0	0.63	0.94	0.60	1	0.90	0.94	0.29	0	0	0	1	}1.0B	}1.2B	0	0.17	0	0.76
313	0.79		0.87	0.79	1.0	0.94	0.64	0.91	1	0.81	0.77	0.36	0	11.3	0.72	1			0	0.73	0	1.0

注) (201)はフルスケールオーバーするためにおおよその相対値。

T軸の基準はG 1 軸1170塊にした。

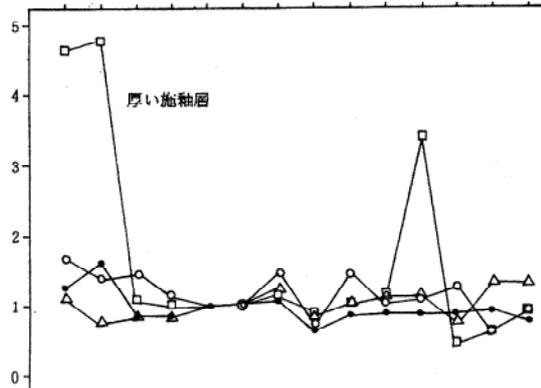
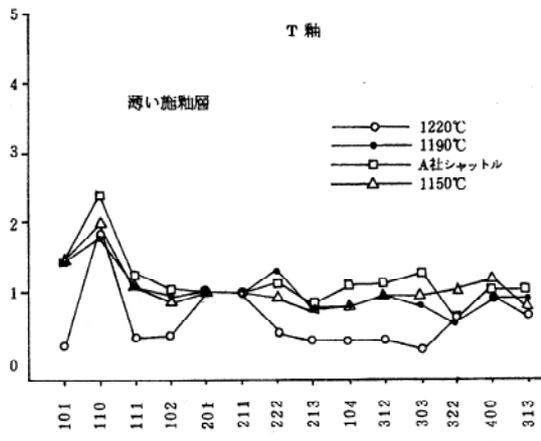
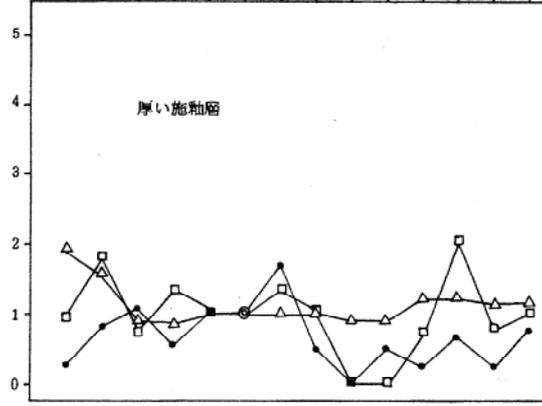
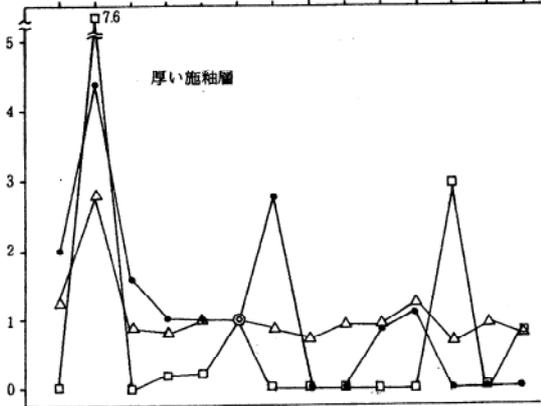
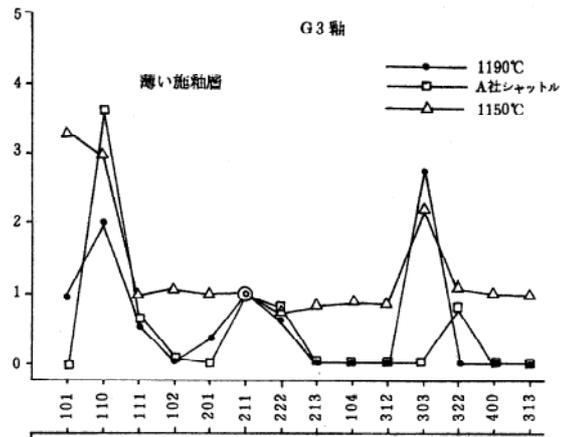
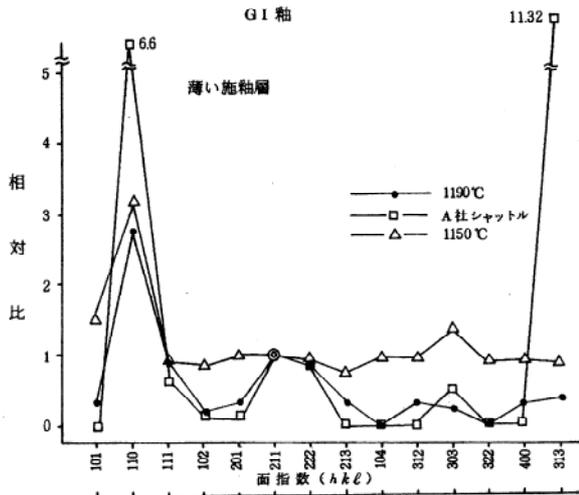


図2. 粘葉中のβ-スポジューメン固溶体のX線回折ピーク相対比：  
(211)面を基準とし、塊状試料の粉末X線によるピークを1としている。

この結果から次のことが言えよう。

- (1) 低熱膨張性マット釉中に存在する $\beta$ -スポジューメン固溶体は、今回試験した釉における適正焼成温度の下限の $1,150^{\circ}\text{C}$ では、釉葉表面に平行に(110)面が配向する傾向があるものの、著しい配向性は見られない。一方、適正焼成温度を越える(G1とG3釉は $1,190^{\circ}\text{C}$ 、T釉は $1,220^{\circ}\text{C}$ )と、上記の配向がさらに著しくなる他、かなりの回折線が消える。
- (2) この配向性にはかなりの規則性があり、いずれの釉でも $a (=b)$ 軸に平行な面が消滅あるいは強度が減じ、 $c$ 軸に平行かあるいは平行に近く、かつ $a$ 、 $b$ いずれの軸にも平行でない面の強度が大きくなる。これは釉葉面に平行に $c$ 軸が伸び、かつ $a$ 、 $b$ いずれの軸も釉表面に垂直でないような配向を示している。
- (3) 同条件で焼成しても釉の厚い場合は配向性が少ない。しかし現業ではふつう施釉厚さは今実験の薄い方に近い。A社シャトル窯の焼成は、ゼーゲル錐による測温では電気炉 $1,190^{\circ}\text{C}$ 30分保持焼成と同等あるいはやや低いことを示している。しかし、 $\beta$ -スポジューメン固溶体の配向性はそれと逆の結果を示している。これは、シャトル窯の冷却速度が特に焼成直後では電気炉よりも非常に速く、釉溶融体からの再結晶が少ないことと関連する様である。表2の同定結晶の結果も、電気炉焼成では $1,190^{\circ}\text{C}$ の試料で $\beta$ -石英固溶体が存在し、この結晶はペタライト質溶融ガラス体からの冷却中の晶出と考えられる<sup>1)5)</sup>ことから、電気炉焼成では $\beta$ -石英固溶体の他に、 $\beta$ -スポジューメン固溶体の再結晶が起り、これが配向性が小さく、全体の配向傾向を緩和していると考えられる。表2に示した $\beta$ -スポジューメン固溶体の(211)面のX線回折ピーク高さにおいて、A社シャトル窯焼成試料が常に $1,190^{\circ}\text{C}$ 電気炉焼成よりも低い傾向を示しているのもそれを裏づけている。
- (4) 釉葉の調合による差が明らかに見られ、適正焼成温度を越えてもT釉は他に比較し $\beta$ -スポジューメン固溶体の配向傾向が非常に小さい。調合上の最も大きい特徴はT釉では長石がなく、珪石が添加されていること等、焼成中、溶融ガラスとなる成分が少ないことが挙げられる。勿論その為に適正焼成温度は他より高くなるが、生成ガラス量の少ない性質は焼成温度が高くなっても保持されるため、 $\beta$ -スポジューメン固溶体の結晶は回転等の運動ができにくく、配向が起りにくいと考えられる。
- (5) 諸言で触れた様に $\beta$ -スポジューメン固溶体は $c$ 軸方向に大きい正、 $a = b$ 軸方向に大きい負の熱膨張を示す。今研究の低熱膨張釉葉は素地上では釉の表面と平行に $c$ 軸が配向しやすい。このため釉表面平行方向の熱膨張が大きくなることになり素地との熱膨張が不適合となって貫入を生ずる。勿論、焼成温度が高くなれば $\beta$ -スポジューメン固溶体結晶は次第に溶けてガラス成分に加わり、熱膨張が高くなるのも大きな原因であるが、結晶の配向による影響も大きいと思われる。表4に釉の貫入の有無を記したが、G1、G3釉では、 $1,190^{\circ}\text{C}$ 焼成での外観は著しい貫入以外は $1,150^{\circ}\text{C}$ 焼成と変わらない。これは結晶の量よりも配向の影響の大きいことを示している。一方T釉では $1,220^{\circ}\text{C}$ というこの型の釉の焼成温度としては不適當に高いのに、若干の貫入が生ずる程度で、結晶の配向性が少ない影響と思われる。

以上述べた様に、 $\beta$ -スポジューメン結晶の配向は釉の素地との適合性に著しい影響を与える。この $c$ 軸が釉面と平行に並ぶ現象は、ペタライトを多量に使うこの型の釉では避けることはで

きないが、傾向を少なくすることは今実験結果からも可能であると考えられる。しかし、一般に、土鍋等の釉には、可能な限り、釉表面の平滑なものが求められているため、釉調合はガラス生成量の多くなるものにならざるを得ず、そうなるこのβ-スジョメン固溶体結晶の配向性が著しくなる事は本実験で示した通りである。生成ガラスの粘性を大きくするのが一つの方法であるが、これを含め今後の釉組成の研究の課題である。本研究により、製品の平面部分の試料のX線回折を行えば、焼成温度が適正域内にあるかどうか“配向性指数”の様なもので具体的数値で捕捉可能であることが明らかとなり、製造プロセス上の制御の知見が得られた。

表4 施釉焼成試験体の貫入の状態

焼成	釉		G1		G3	
	薄	厚	薄	厚	薄	厚
1,150°C	±	±	-	-	-	-
1,190°C	-	-	+	+	+	+
A社 シャットル	-	-	++	+	++	+
1,220°C	+	-	/	/	/	/

T釉1,150°Cは溶融不足で判定不能  
 -貫入なし  
 + "あり(少し)++貫入あり(著しい)

#### 4. まとめ

低熱膨張性マット釉の主結晶相である、β-スジョメン固溶体の釉中での配向性の研究を行った。その結果、焼成温度上昇に伴ない釉表面と平行にc軸が並ぶ傾向が著しいことが明らかとなった。この結晶は熱膨張の異方性が大きく、不運にもc軸方向には大きな正の値をもつため、釉に貫入が生じやすい。この配向性質を指標に、釉の適正焼成域が明確に数値で示しうることが判った。

#### 文献

- 1) 国枝勝利, セラミックスvol.12, 526-531 (1977)
- 2) W.Ostertag 他, J. Am. Ceram. Soc., vol.51, 651-654 (1968)
- 3) I. Lachman 他, Am. Ceram. Soc. Bull., vol.60, 202-205 (1981)
- 4) K. Karsch, Ber. deut. Keram. Ges., vol.44, 440-444 (1967)
- 5) 朽名重治他, 第6回窯業技術担当者会議研究報告集, 103-115 (1971)

## (6) 高効率赤外線放射セラミックスの研究

### 第 3 報 : 金属酸化物添加による陶磁器釉

#### の赤外線放射特性の改良

応用技術部門 國 枝 勝 利

#### 1. ま え が き

第 2 報において、半導体型酸化物は高効率赤外線放射特性を有する場合が多く、その原因として、それら半導体では赤外線領域のエネルギーレベルで価電子帯から電導体への電子遷移が生ずるためであると推論した。またこれら半導体型酸化物のうち、陶磁器素地や釉と反応又は溶融されにくいSnO<sub>2</sub>系 (SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等) を、陶磁器素地や釉に数%添加することで、焼成後のそれらの赤外線放射特性を著しく改良できることを示した。SnO<sub>2</sub>系には着色されていないものもあるので、陶磁器素地・釉の本来の色にほとんど影響を及ぼすことはなく赤外線放射特性を向上できることも判明した。

本研究 (第 3 報) は上記の不溶融型半導体酸化物添加効果と同様な現象が、非化学量論的酸化物の釉ガラス構成成分への導入で可能かどうかを調べるため行なったもので、半導体の赤外線放射特性の推論の裏付け、さらには、伝統的な陶磁器釉にも、極めて赤外線放射特性の優れたもののある可能性を見出すためのものである。

#### 2. 実 験

陶磁器釉に使用される化合物で、還元雰囲気下の熱処理により非化学量論的酸化物となり、半導体性質を示すものがある。TiとVの酸化物がそれに属し、酸素空位型半導体となる。勿論、陶磁器製造プロセスでの還元焼成では、焼成後の冷却過程は酸化雰囲気であるため、TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉体では、昇速過程で、いったんTiO<sub>2-x</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>になっても、冷却中に空気中の酸素との反応で元戻ってしまうため半導体的性質は示さないと予想されるが、釉の一原料として使用すれば、釉組成混合物のガラス形成時は還元雰囲気であるため、TiO<sub>2-x</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>の形で溶融し、ガラス構成イオンとなる。ガラス中にとり込まれるため、冷却過程で空気と接触せず、その状態が保たれると思われる。これは釉の着色状態からも理解できる。TiO<sub>2</sub>を添加した釉は還元焼成ではやや褐色に着色し、酸化焼成での無色～乳濁による白色とは異なり、また特にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加は還元焼成では黒褐色、酸化焼成ではうすい褐色に着色する。森田ら<sup>1)</sup>はこの現象を利用し、還元焼成用のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>添加の美しい海軍釉を開発した。これは深い青味～やや白味の強い、分相型の海軍釉であるが、酸化焼成では深い着色は劇的に全く失われ、淡い褐色に着色 (V<sup>5+</sup>の色) するのみである。

実験は、この海軍釉を中心とした釉及びTiO<sub>2-x</sub>酸化物等の赤外線分光放射率の測定を中心に行なった。

##### 2-1 還元焼成用海軍釉等の赤外線放射特性

森田らの示した還元焼成用海軍釉とその関連した釉を図 1 に示す釉式に従い作成した。調査

を表1に示す。この釉を素焼した磁器用素地に漬しがけし、還元焼成はガス炉で、酸化焼成は電気炉で、共にSK8で焼成した。還元焼成した釉の外観を図2に示す。なお酸化焼成では、H1系は、透明淡褐色釉、H2及びH3系は無色透明釉であった。

これらの釉のうち主なものについて赤外線分光放射率（表面温度400℃で日本電子製FTIR型赤外線分光装置JIR-5300を中心とした装置を使用）と紫外～近赤外域分光反射率（島津製作所製自記分光光度計UV-3100を使用）を測定した。測定結果を図3と図4に示す。

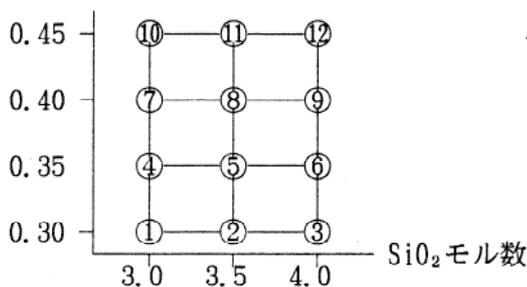
図3から、これらの釉では還元焼成により赤外線分光放射率曲線が非常に高くなり、赤外線放射特性が酸化焼成よりも著しく良くなるのがわかる。特にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とTiO<sub>2</sub>を共に添加した海軍釉では、疑似黒体とも言える放射特性を示す。

この結果から、TiO<sub>2-x</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>の形で釉ガラスに熔融しガラス成分を構成した場合、釉の赤外線放射特性が良いと言える。従って、第2報の結果を考慮すると、半導体特性を示す物質を含む場合、それが酸化物かイオンかの形を問わず赤外線放射特性を著しく向上させると思われる。

ところで、酸化チタンを添加し、還元焼成する釉は昔から数多く知られており、例えば昔一般家庭で使われた火鉢には海軍釉を施釉することが多かったが、これには着色剤の酸化コバルトの他に酸化チタンを乳濁剤として使用したと考えられ、赤外線放射特性に優れた釉が経験的に知られていた可能性もあり、興味深いものである。

釉のゼーゲル式 (H系)

{	0.20KNaO		
	0.15BaO	0.30	3.0
	0.15MgO	~0.45Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~4.0SiO <sub>2</sub>
	0.50CaO		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> モル数		



添加物

H1系	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3%	TiO <sub>2</sub>	3%
H2系	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3%	TiO <sub>2</sub>	3%
H3系	TiO <sub>2</sub>	3%		

H1-5は 添加物H1系のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>モル数5番0.35Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.5SiO<sub>2</sub>のことを指す。

図1 還元焼成用海軍釉関係釉組成

表1 還元用海単釉（H系）基礎調査

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> モル数 表示 No.	釜戸長石 特 級	単石灰石	炭 酸 バリウム	福 島 けい石	河 東 カオリン
1	47.9	16.0	9.2	12.0	9.2
2	43.8	14.6	8.4	19.6	8.4
3	40.3	13.5	7.7	26.0	7.7
4	46.8	15.7	9.0	9.3	13.7
5	42.9	14.3	8.2	17.0	12.5
6	39.5	13.2	7.6	23.5	11.5
7	45.8	15.3	8.8	6.8	18.0
8	42.0	14.0	8.0	14.5	16.5
9	38.7	12.9	7.4	21.1	15.2
10	44.7	15.0	8.6	4.4	22.1
11	41.1	13.7	7.9	12.1	20.3
12	38.0	12.7	7.3	18.8	18.7

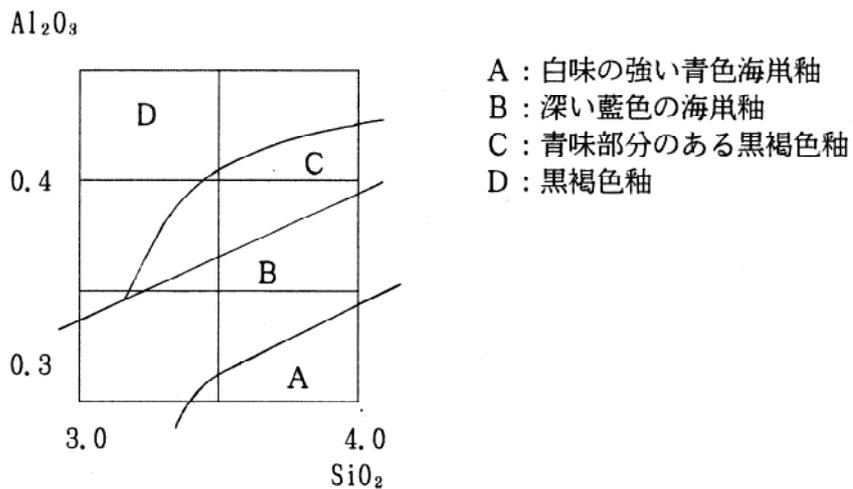


図2 H1系釉還元焼成性状図

次に図4の分光反射率曲線から、第2報で得られた結果と同様に、赤外線放射特性の優れた釉は（H1系RF焼成物等）、近赤外線領域（0.76～2.9 $\mu$ ）で非常に低い分光反射率を示すと同時に、各試料とも特徴的ピークが消え曲線が平滑になる傾向がある。赤外線放射特性が悪くなると逆に赤外線領域の反射率は上昇するが、これは熱平衡下において、その領域の電磁波に対し不透明な物質では、吸収率（＝放射率）＋反射率＝1の関係があるためである。図3と図4を比較すれば、赤外線領域の反射率の高低から、放射率の凡その優劣を予想できることがわかる。分光反射率測定は簡単でかつ短時間で行なえるため、赤外線放射率の予備的測定法として有効である。なお、図4中、赤外線領域で反射率が100%を越えることがあるが、これは標準校正物質に使うBaSO<sub>4</sub>の近赤外線領域の反射率の値が不正確であるためと推定される。

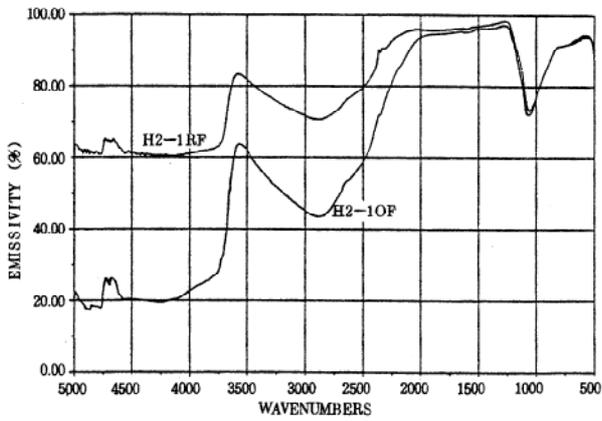
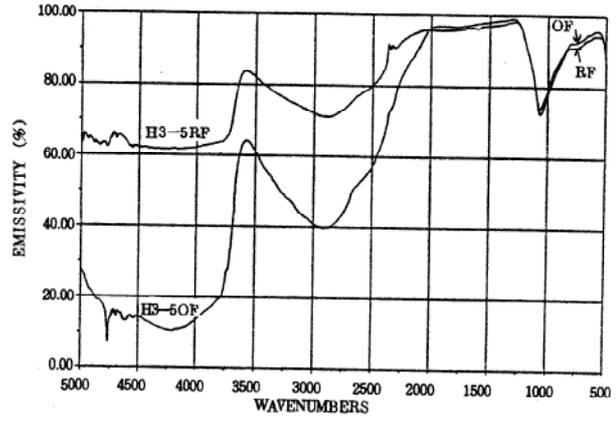
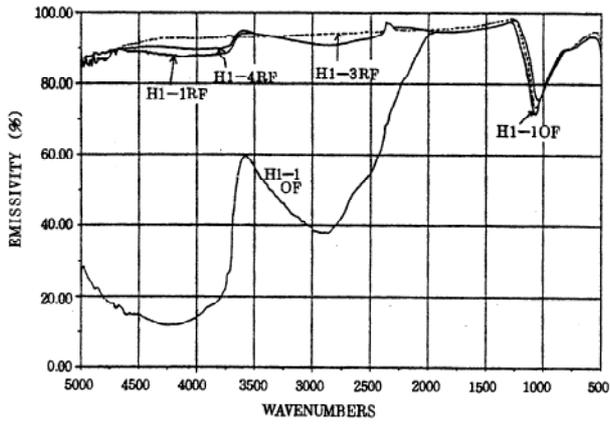


図3 H系糸還元・酸化焼成の赤外線分光放射率曲線

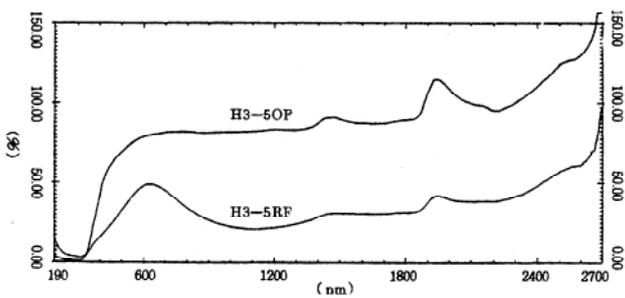
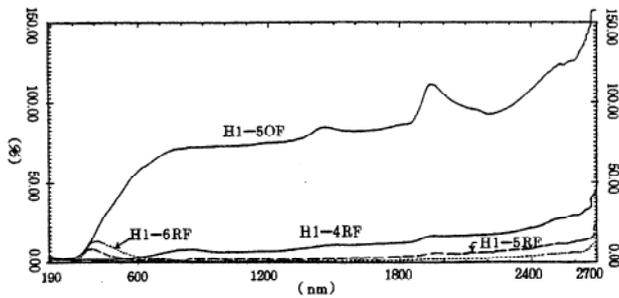
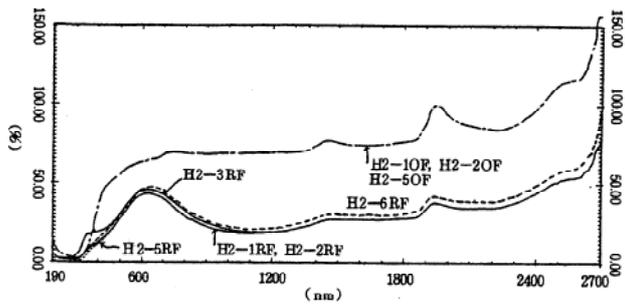
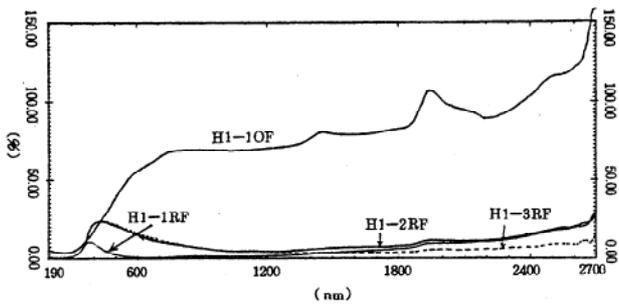


図4 H系糸還元酸化焼成の紫外～近赤外域の分光反射率曲線

## 2-2 還元焼成処理した粉体の赤外線放射特性

高田ら<sup>2)</sup>によれば、 $\text{TiO}_2$ に $\text{Nb}_2\text{O}_5$ をドーピングし、Ar雰囲気下で $1,300^\circ\text{C}$ 加熱処理することで比抵抗  $10^1 \sim 10^3 \ \Omega \cdot \text{cm}$ の半導体を得るが、酸化焼成では $10^6 \ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となり半導体化しない。第2報で行なった $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 等の $\text{TiO}_2$ 系において、赤外線放射特性が全く改良できなかったのは、酸化焼成処理であったためと考えられ、今回は還元焼成による特性改良を試みた。試験は $\text{TiO}_2$ 系の他に $\text{ZrO}_2$ 系及び比較のために酸化焼成で良好であった $\text{SnO}_2$ 系で行なった。添加物のドーピング量は各2 mol原子%、但し $\text{Sb}_2\text{O}_5$ は揮発し易い事も考慮し、4 mol原子%加えた。焼成は普通のガス焼成陶磁器還元焼成プロセスに従ったもので、室温 $\sim 900^\circ\text{C}$ は酸化、 $900 \sim 1,230^\circ\text{C}$ まで還元、焼成後は炉内放冷のため酸化雰囲気である。この様に処理した焼成物粉末の赤外線分光放射率曲線を図5に示す。なお測定は粉体の加熱温度限度が $250^\circ\text{C}$ のために、 $2.0 \sim 2.5 \ \mu$  ( $5,000 \sim 4,000 \text{cm}^{-1}$ )の短波長赤外線領域のデータは得られない。

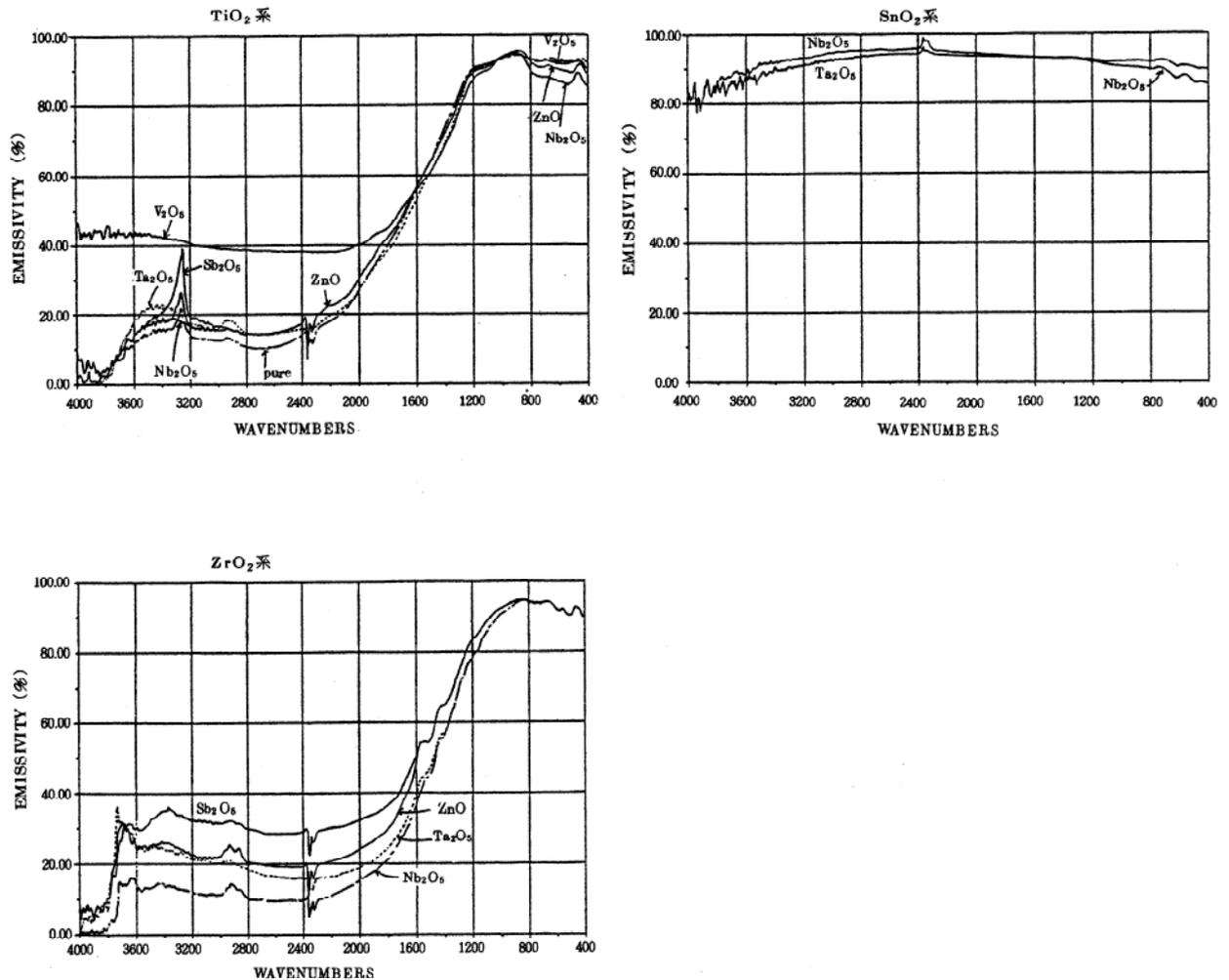


図5 還元焼成した $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 系“半導体”酸化物の赤外線分光放射率曲線

図5から、還元焼成しても得られる赤外線放射特性は第2報で行なった酸化焼成の時と全く同じ結果であることがわかる。これは先に述べた様にSnO<sub>2</sub>系以外は、いったん半導体化した可能性はあっても、炉内冷却中に再酸化し、半導体性質が失われたものであろう。

これとは対比的に、TiO<sub>2</sub>を完全に還元処理しTiO<sub>2-x</sub>化した粉体（石原産業(株)製、黒色酸化チタンM-1及びS-1、X=約0.15）は、図6に示した様に非常に優れた赤外線放射特性を有する。但し測定はこのTiO<sub>2-x</sub>の加熱による酸化を防ぐため150℃で

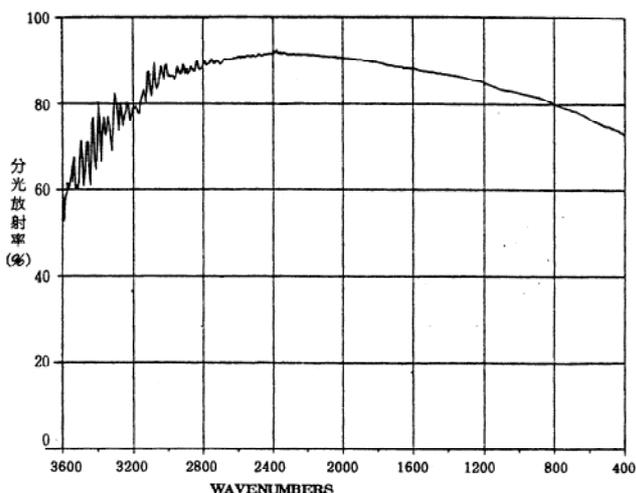


図6 黒色酸化チタンTiO<sub>2-x</sub>の赤外線分光放射率曲線

行なったため、短波長側のデータはあまり正確とは言えない。このTiO<sub>2-x</sub>は優れた半導体特性を持つことが知られている。

以上の結果から、粉体での還元処理は焼成の全プロセス中、その雰囲気を保つ必要のある事が明らかとなった。

### 3. 結 言

本研究から、陶磁器釉の赤外線放射特性は、特に半導体型不溶性酸化物を添加しなくても、ガラス構成成分として非化学量論的酸化物の形で溶融しておれば、その向上が期待できることがわかった。但しこの方法では、いずれも釉は程度の差はあるが着色する。この様に半導体的酸化物やガラス構成成分の存在が赤外線放射特性を著しく向上させることが明らかとなり、赤外線波長領域のエネルギーレベルで価電子帯からの電導体へ電子状態の遷移が、赤外線放射特性と深く関係することがさらに明確となった。今回の試験で扱ったTiO<sub>2</sub>添加の還元焼成釉は、伝統的に古くから使われており、無意識であったかも知れないが、合理的な赤外線放射材として利用していた可能性もあり、陶磁器技術の奥の深さを知らされ、興味深い。

### 〔謝 辞〕

本研究に使用した黒色酸化チタン (TiO<sub>2-x</sub>) を提供していただいた石原産業(株)開発研究本部に謝意を表します。

### 文 献

- 1) 森田四郎ら, 第27回名工試研究発表予稿集, P. 49 (昭和54年11月)
- 2) 高田雅介ら, 窯協, vol. 84, 237~241 (1976)

## (7) 試 作 研 究

応用技術部門 近 藤 玲 子  
榊 谷 幹 雄  
小 林 康 夫

### 1. ま え が き

本年度は「新製品のデザイン開発研究」として、業界在来の特長である半磁器を素材に、スクリーン印刷技法を用いた、上絵付装飾によるテーブルウェア、インテリアグッズの試作と、手づくり感覚を生かした多用途な器の試作を行った。

### 2. 内 容

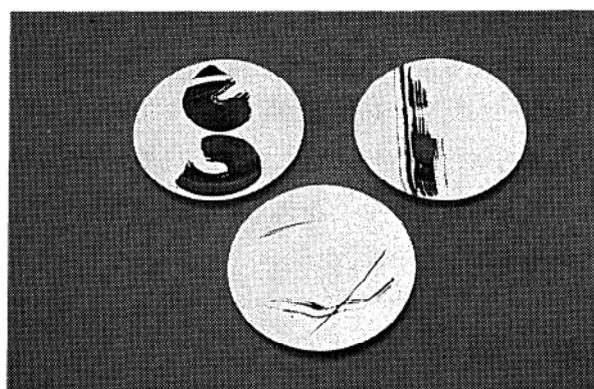
皿や碗などの器は、ふだん食卓においては、様々な食環境に合った食器として、あるいは食環境の雰囲気をつくり出すための、演出効果の役割を果たす食器として使用される。それらを、食器棚からテーブルまでだけではなく、一步飛び出した他の場所でも活躍させることはできないだろうか、という発想から、テーブルウェアとしての「食器」、インテリアグッズとしての「飾器」の両方を満たせることを目的に試作した。

#### 2-1 アート皿

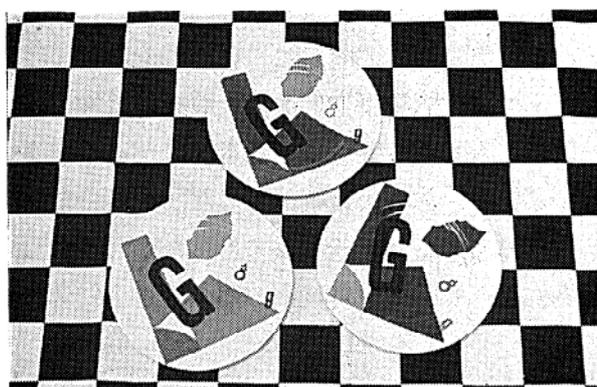
「皿は料理の名脇役」から「個性を発揮する皿」へと発想の起点を変え、テーブルに斬新でシックな感覚を、同時にアクセサリートレイや、絵画、版画、オブジェ感覚で日常の生活空間にインテリアとしても使える、快適生活を楽しみたい人々のためのグッズ。

(写真No.1~3)

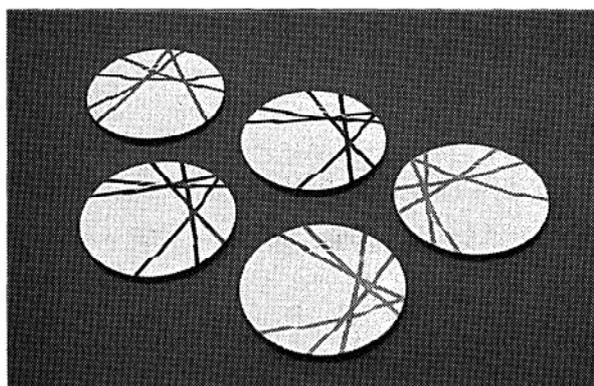
- 材 質 ・半磁器
- 成 形 ・機械ロクロ
- 装飾法 ・透明釉、乳白釉、上絵転写
- 焼 成 ・1,180℃、OF、電気炉  
(上絵 750℃)



No. 1



No. 2



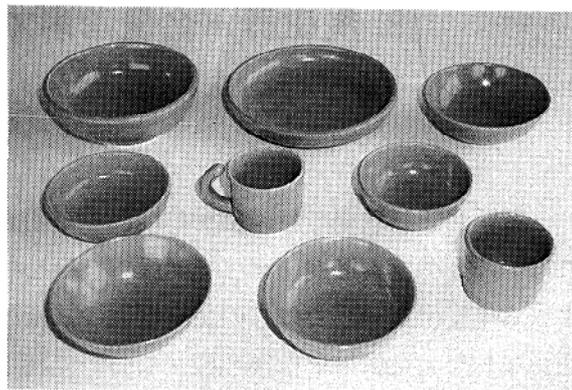
No. 3

## 2-2 ナチュラル・モダンな器たち

毎日の生活のなかで、ふだん使いの食器は、シンプルだけどあたたかい手づくりのやさしさが伝わってくるような、そんな自然な雰囲気になじむ器がいい。でもそこに、ちょっとした遊び心があれば、もっと楽しい生活シーンが広がるのではないだろうか、ということで、テーブルの上でも和洋問わず、またそこから離れたいろいろな場所においても、今風なナチュラルさを演出する器の提案。

(写真No.4、5)

- 材質 ・半磁器
- 成形 ・手ロクロ及び圧力鋳込成形
- 装飾法 ・マット釉（白、アイボリー、ピンク、グリーン、ブルー）
- 焼成 ・1,180℃、OF、電気炉
- 構成 ・平鉢、深鉢、小鉢（3種）、飯碗（2種）、コップ（2種）



No. 4



No. 5

また、これらの使い方アレンジについて、「和」（どんぶり和食膳）、「洋」（パスタランチセット、キャンディーカップ）、「香」（ルームフレグランス・クラッシュソープ入れ）、「飾」（コットン・アクセサリートレイ）、「華」（生花、アレンジフラワー器）等、1つの器が様々に使いこなせること、制限なく自分なりのアイデアでもっと面白く使ってみてほしい、という発信提案をした。

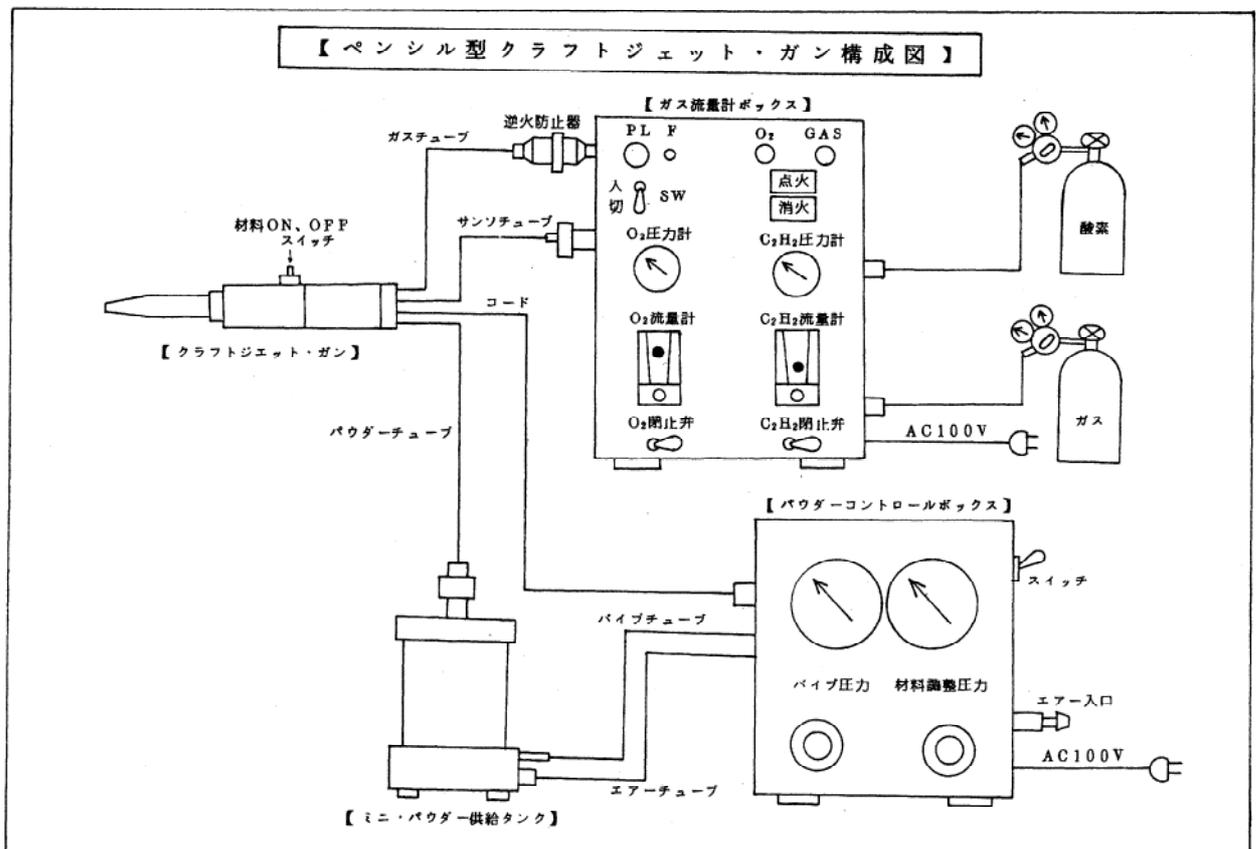
## 3. あとがき

以上が本年度の試作研究の概要である。これらのうち、2-1については、第27回陶磁器試験研究機関作品展に出品し、2-2については、平成3年3月19日～22日に当試において展示発表した。

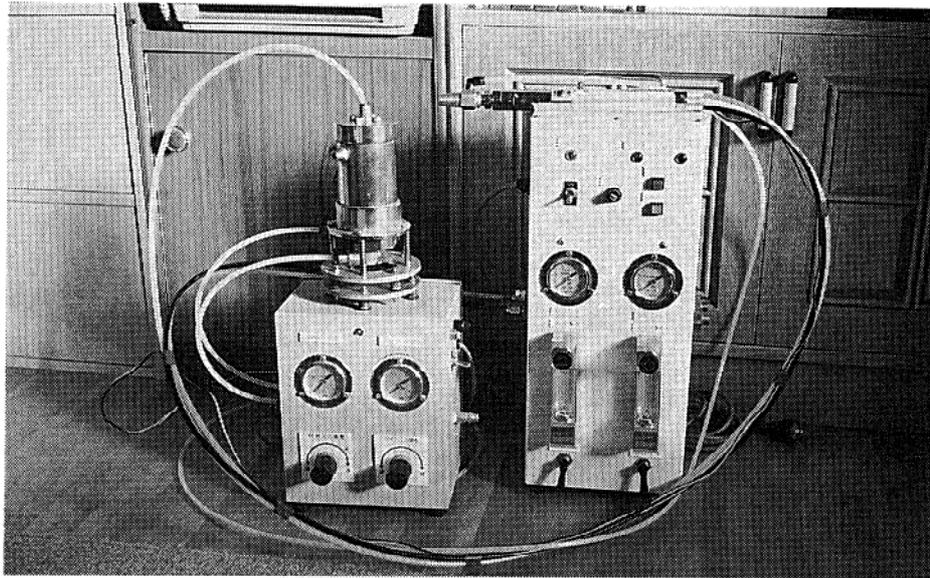
## (8) 陶磁器+金属溶射で新感覚商品をデザインする

伊賀分場 北川 幸治

三重県窯業試験場では昭和59年度に「電磁調理用耐熱厨房食器の研究開発」を行なっている。これはアルミニウム溶射によって薄膜導電層を形成し、電磁調理器に対応する土鍋類の研究である。平成2年度伊賀分場ではこの金属溶射の技術を陶磁器のデザインに応用し、新感覚商品の開発研究を行なった。金属溶射は現在様々な分野で利用されているが、これまで陶磁器の加飾に使われている事例は少ない。その原因の1つに溶射機の軽便化が図られていなかったことにある。幸なことにこの研究に金属溶射の専門家、近藤博美氏の全面的協力と指導を得て、その目的が一応達成され、図1及び写真1. 2にあるように小型化され、取り扱いが簡単になっている。特にペンシル型のガン部分に材料ON OFFスイッチを取り付けたことにより、手の運動性が良くなり表現力がアップされることになった。又供給タンクも粉体の送りがスムーズになるように改良されている。以上の溶射機（ペンシル型クラフトジェットガン）を使用して各種金属の溶射試験を行い、異素材の質感を生かした「インテリア小物用品」を試作し発表している。（写真3.4）平成2年度異業種技術開発補助金を受けたグループ「スペースセラミ」の技術指導も行ない、一部の商品は市販されるまで開発できている。



(図1)



(写真1)

〈ペンシル型クラフトジェット・ガン本体〉

総重量 25kg

\* (本体の外にエアコンプレッサー、酸素、プロパンガスが必要です)

〈クラフトジェットガン溶射試験〉

\* (右手、人差し指のスイッチ操作で材料をコントロールできる。  
マスキングには「布製ガムテープ」「ラテックス液」を使用)



(写真2)



(写真3)

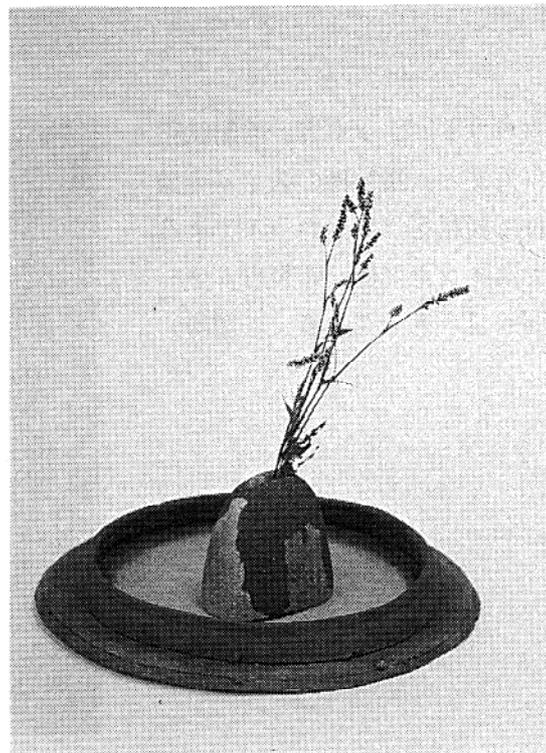
試作品名－「長靴」「黒猫」「花器」

(写真3. 4)

使用粘土－伊賀粘土、信楽赤土

焼成温度－1000℃、1250℃、炭化焼成

溶 射－銅、真鍮、アルミニウム



(写真4)

三重県窯業試験場年報

平成2年度 (Vol.25)

発行所 平成3年12月26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