

三重県窯業試験場年報

平成5年度 (Vol.28)

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. 指導業務	8
(1) 技術相談指導	8
(2) 技術アドバイザー指導事業	8
(3) 中小企業短期技術者研修	8
(4) 講習会・講演会・展示会等	9
(5) 試験場研修生の指導	9
4. その他	
(1) 客員研究会（職員の技術研修）	10
5. 研究報告	
(1) セラミックスの熱衝撃抵抗性と高周波特性に関する研究（Ⅱ）	11
－多孔質耐熱セラミックスの耐熱衝撃抵抗性と高周波特性－	
(2) 土灰釉に関する研究	20
(3) 低火度無鉛透明釉の開発と化学的耐久性の研究	28
(4) 窯業原料・窯業製品の高品質化に関する研究	29
(5) 産地活性化のためのデザイン開発	31
「萬古土を利用したグリーンの器の提案」	
(6) 複合材料設計支援エキスパートシステムの開発（2）	38
－FRP船外板設計エキスパートシステム－	
(7) 有機溶媒添加による板状水酸アパタイト微結晶の水熱合成	45
(8) 伊賀産粘土による鋳込成形の研究	47
(9) 他誌掲載報告等	52

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3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
平成4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10回）完了
平成5年3月	国庫補助（地域研究者養成事業補助金）をうけ機器類設置（第11回）完了
平成6年3月	国庫補助（地域研究者養成事業補助金）をうけ機器類設置（第12回）完了

(2) 敷地と建物

A 本 場

敷 地	11,147㎡
建 物	2,855㎡

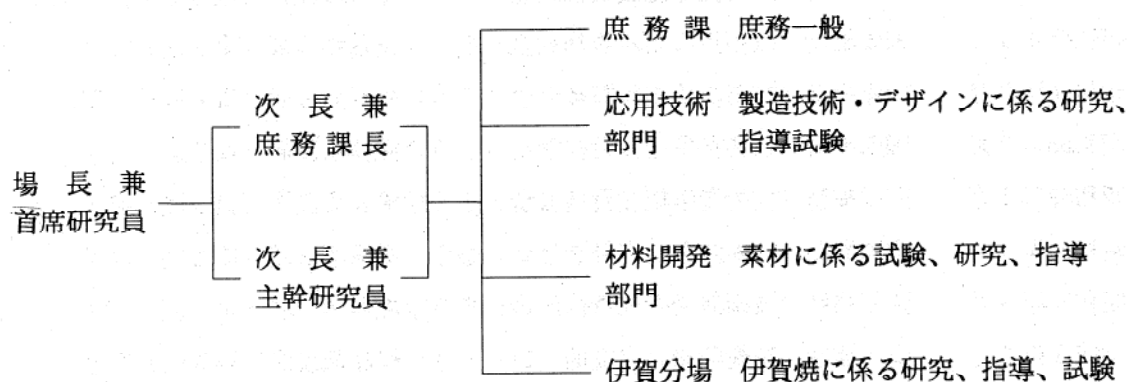
[内 訳]

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6年4月1日現在）



(4) 予 算 平成5年度

歳 入

（単位：千円）

科 目	金 額
県 費	44,511
使用料及び手数料	6,160
財 産 収 入	729
諸 収 入	675
計	52,075

歳 出

(単位：千円)

科 目	金 額
賃 金	897
報 償 費	119
旅 費	1,764
需 要 費	10,819
役 務 費	935
委 託 料	2,184
工 事 請 負 費	1,854
使用料及び賃借料	5,278
原 材 料 費	1,444
備 品 購 入 費	26,763
公 課 費	18
計	52,075

(5) 職員構成

平成6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
"	北 川 幸 治
主任研究員	小 林 康 夫
"	服 部 正 明

職 名	氏 名
研 究 員	稲 垣 順 一
"	榑 谷 幹 雄
"	林 茂 雄
"	日比野 剛
"	庄 山 昌 志
"	佐 野 茂 樹
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	仕 様	備 考
走査型電子顕微鏡	日本電子	J S M - T 300、分解能 6 nm(30kV WD3 8 mm倍率×15~200000)	
万能表面形状測定器	東京精密	粗さ測定範囲0.005~100 μ m、最長 100mm	国 補
自動成形機	高木製作所	ニューセラモルダーMTN-04、容 積 4 ℓ	国 補
熱処理炉	ニイミ産業	炉内容積0.1 m^3 、最高温度1750 $^{\circ}\text{C}$	国 補
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、データー処理システ 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	日立データー処理装置付	
恒温恒湿器	グバイエスペック製	温度-20 $^{\circ}\text{C}$ ~85 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度40%~95%	
示差熱膨張計	理学電機	測定温度範囲RT~1500 $^{\circ}\text{C}$	
精密測長計	ハイデンハイン社	測定距離60mm、システム精度 $\pm 0.1\mu\text{m}$	
実用化試験機器	ニイミ産業	1.8 m^3 シャトルキルン(最高1350 $^{\circ}\text{C}$)	
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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$	
熱的電気物性測定装置	理学電機	温度RT~1500 $^{\circ}\text{C}$ 、炉内寸法20 ϕ mm	
スプレードライヤー	大川原工機	乾燥室1200 ϕ ×1100Hmm	
全自動高温電気炉	広築	炉内寸法 200×200×300mm、常用 温度1600 $^{\circ}\text{C}$	
原子吸光/炎光共用分 光分析装置	日本ジャーレルアッシ ュ社	測定方式D ₂ ランプ式、水冷式スリ ットバーナ、高温バーナ付	
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	

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
X線回折装置	理学電機	回折線湾曲結晶モノクロメーター、 試料高温装置付	国 補
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	国 補
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	東京理化器械	内容量91ℓ(450mm角)	
全自動小型電気炉	羽根田商会	炉内寸法 300×400×250 (mm) SiC発熱体、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	
遊星型微粒碎機	フリッチェ・ジャパン (株) P - 7 型	メノー及び アルミナ容器	
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	
酸素分析計	日本ガイシ(株) P A - 110型	CO, O ₂ 測定 ジルコニアセンサー式	分 場
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
金属顕微鏡装置	オリンパス光学工業(株) B H M - 313MW	4 眼鏡筒及び電源12V 100W ダルトン(株)製架台付	日自振
赤外線反射測定 ユニット	日本電子(株)製 I R - D R A 110	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	国 補
迅速測定用粒度分析装 置	(株)堀場製作所製 L A - 500	レーザービーム式 オートサンプラー付	国 補
熱膨張測定装置	真空理工(株)製 D L Y - 7000 R H	赤外線集中加熱式 多試料同時測定	国 補
接合強度評価用引張り 治具	(株)東京試験機製作所製	材質 S U S 304	日自振
水銀ポロシメータ	湯浅アイオニクス(株)製 オートスキャン・33 ポロシメータ	測定範囲: 200μ~400nm (半径) 測定用付属品、データ処理装置一式	国 補
プレス付き真空熱処理 装置	東京真空(株)製 P R E S S - V A C - II 型	1,300℃ (MAX真空状態) 油圧プレス0.2~2.0TON (オイルクーラー付)	日自振

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
誘電率測定装置一式	黄河・ヒューレット・パッカード(株)製	高周波測定器HP8753C一式 低周波測定器HP4284A一式 データ処理装置、測定治具一式	国 補
還元焼成仕様電気炉	丸二陶料(株) OEL-8型	200V・40A電気炉RF1.300℃ プロパン装置付き一式	伊賀分場
マイクロ波加熱装置	日本高周波(株)	マグネトロン出力4.9KW以上 (水冷式)出力可変 チャンバー容積0.5m ³ ターンテーブル600φmm、付属品一式	
ヤング率測定装置 (動的弾性率測定装置)	京都電子工業(株)	DEM-11R型 JIS R1602及びASTM C848規格に準拠した曲げ共振法による。 データー処理装置一式	国 補 (地域研)
分光光度計	(株)日立製作所	ダブルビーム分光光度計U-2000形一式、データ処理装置一式	国 補 (地域研)
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-3一式 パワーホモジナイザーPM-1一式 マルチディスパーザー40型一式	国 補 (地域研)
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、マニュアル一式、プログラム作成用ソフトウェア一式 端末装置一式	国 補 (地域研)
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	コンピュータNEC PC-H98 model1105-100一式、プリンタ装置キャノンLB P-B406G 一式、付属品一式	国 補 (地域研)
酸素計一式	日本ガイシ(株)	日本ガイシPME形小型酸素分析計RE-110、Bタイプ、付属品一式	

平成5年度設置

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
還元焼成用電気炉	丸二陶料(株)	コイル式発熱体、ガス燃焼還元式 炉内寸法 (cm) ; 約80×50×60H	国 補 (地域研)
恒温振とう機	オザワ科学(株)四日市営業所	二段振とう式、冷凍機冷却方式 庫内寸法 (cm) ; 75×57×57.5H	国 補 (地域研)
遠心分離機	コイケ理化(株)	卓上遠心式、複数架式、一本100ml 回転数5000rpm以上	国 補 (地域研)
誘電率測定用アタッチメント	オザワ科学(株)四日市営業所	横河・ヒューレットパッカード社製 誘電率測定装置 HP4284LCR用 Dielectric Probe Kit	国 補 (地域研)

機 器 名	メ ー カ ー	仕 様	備 考
ゼータ電位測定装置	三田村理研工業(株)	顕微鏡電気泳動方式 ビデオモニタ測定方式	国 補 (地域研)
エアープラスト	大資機販(株)	重力式エアージェット4φ、ノズル 8φ エアー圧力範囲；2-6kg/cm ²	国 補 (地域研)
原子吸光光度計	コロンビア貿易(株)	フレイムレス、フレイム共用型、 ICP方式 データ処理、オートサンプラー付	国 補
真空土練機	丸二陶料(株)	2 HP, 200V, 3 相、ステンレス仕様	国 補
素地作成装置	(有)石崎鉄工所	フィルタープレス；25kg用、 トロンメル；200kg用	国 補
恒温恒湿装置	オザワ科学(株)四日市営業所	恒温恒湿器；225L 10-80℃で50-98%RH制御 定温送風乾燥器；300L 40-200℃制御	国 補
平面研削機	マシナリーサポート(株)	砥石回転数 0-3600rpm、 砥石径 205mmφ 砥石軸切り込み量 最小0.0005mm	日自振
タタラ成形機	丸二陶料(株)	RC-500型セラローラー、有効幅450mm	

2. 依頼試験業務

項 目	件 数	項 目	件 数
定 性 分 析	213	顕 微 鏡 試 験	41
定 量 分 析	711	加 工 試 験	305
測 定	392	試 料 調 整	134
物 理 試 験	175	そ の 他	16
熱 的 試 験	125		
焼 成 試 験	220	合 計	2,332

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	146
素地・成形、焼成	素地の調整法、成形技術、窯、焼成法	417
釉 ・ 顔 料	釉・顔料の調整法、配合の調整	677
デ ザ イ ン	デザイン（パターン、形状、着彩法）装飾技法、試作	152
ファイソセラミックス	原料、製造技術	21
そ の 他	陶磁器に関すること	269
計		1,682

(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	4 社	38 日	13 日	食器と商品開発 2 社 ポスター製作 1 社 素地と釉薬 1 社
計		4	38	13	

(3) 中小企業短期技術者研修

課程名：陶磁器デザインの開発

参加人員：30名

月 日	時 間	科 目	講 師
平成6年 2月17日(木)	午 前 9:30~12:30	最近の市場動向とトレンド	(株)博報堂 第1マーケティング局 グループヘッド 服部 守久
	午 後 13:30~16:30	"	"
2月18日(金)	午 前	ヒット商品と商品企画	"
	午 後	"	"
2月21日(月)	午 前	デザイン開発指導事例	三重県窯業試験場 職 員
	午 後	"	岐阜県陶磁器試験場 長谷川 善一

月 日	時 間	科 目	講 師
2月23日(水)	午 前	CGによるデザインプレゼンテーション技術	平田プランニング 代表 平 田 俊 也
	午 後	” (実習)	”
2月25日(金)	午 前	陶磁器の装飾技法	三重県窯業試験場 職 員
	午 後	” (実習)	”
3月1日(火)	午 前	食と器	(株)伊勢丹研究所顧問 渡 辺 和 子
	午 後	”	”

(4) 講習会・講演会・展示会等の開催

名 称	年 月	場 所	人 員	内 容
陶&くらしのデザイン展	H 5. 10	北勢地域地場産業振興センター	210	23機関 129点の作品の展示
デザインセミナー	H 5. 10	北勢地域地場産業振興センター	103	単品からトータルライフデザインの方向へ
研究成果発表会展示会及びデザインセミナー	H 5. 11	窯 業 試 験 場	61	セラミックスの熱衝撃抵抗性と高周波特性に関する研究他2テーマ 萬古土を利用したグリーンの器の提案
中小企業短期技術者研修	H 6. 2 (36時間)	窯 業 試 験 場	22	陶磁器デザインの開発
デザインスクール	H 6. 3	伊 賀 分 場	18	下絵付の技法とその応用 (下絵付実習)
デザインセミナー	H 6. 3	窯 業 試 験 場	37	食卓からみた陶磁器商品開発

(5) 試験場研修生の指導

研 修 内 容	期 間	人 員	担 当 者
素地と釉薬についての研究 セラミックス製品の開発と品質管理の研究 軽量気泡コンクリートの品質改善 異素材との複合化の研究開発	H 5. 4 H 6. 3	4 人	佐 波 平三郎 小 林 康 夫 稲 垣 順 一 林 茂 雄 岡 田 征 之

4. その他

(1) 客員研究会（職員の技術研修）

名 称	年 月	講 師	内 容
小売業から見た商品動向	H 5 . 11	(株)大丸デザインオフィス 係長 大城戸 建 雄	市場動向と生活者ニーズの変化 商品開発の考え方 小売業から見た地場産業のモノづくりの課題
C Gの機器とその応用	H 6 . 2	平田プランニング 代表 平 田 俊 也	C Gによる陶磁器プレゼンテーション技術
釉・顔料での金属イオンの発色機構	H 6 . 3	京都工芸繊維大学 工芸学部物質工学科 教授 石 田 信 伍	陶磁器顔料の発色機構の現在までに解明されている諸研究の紹介と、今後の新しい顔料の開発手法、分析手段、可能性の高い複合系についての講演
電気泳動成形法とその原料処理	H 6 . 3	I N A X空間技術研究所 基礎研究所長 石 田 秀 輝	電気泳動現象を利用した長大タイルの成形の研究を紹介、単純な因子のみの解明では全く成形結果を説明できない等、複雑な現象を考慮する必要性を示した。

5. 研究報告

(1) セラミックスの熱衝撃抵抗性と高周波特性に関する研究 (II)

—多孔質耐熱セラミックスの耐熱衝撃抵抗性と高周波特性—

研究員 稲垣 順一

1. 緒言

セラミックスは、熱伝導が小さく温度差を生じやすいことと、破壊靱性が小さい（脆性）ため、急熱・急冷（セラミックスが圧縮応力より引張り応力に対してはるかに弱いいため、特に急冷）を行なうと、熱衝撃による破壊を受けやすい。

熱衝撃に対する抵抗性は複雑な現象であり、「破壊抵抗係数」⁽¹⁾、「損傷抵抗係数」⁽²⁾、Hasselmanによる「クラック安定係数」⁽³⁾や「熱衝撃破壊統一理論」⁽³⁾と、セラミックスの物理的、熱的性質を用いて理論的に熱衝撃が表現されてきた。

多孔質焼結体の熱衝撃抵抗性については、耐火物に関するものでLarsonら⁽⁴⁾による報告等があり、多孔質A1203の耐熱衝撃抵抗性についての研究は、荒戸ら⁽⁵⁾によって行なわれている。

気孔率と電気的性質については、五十嵐⁽⁶⁾が述べており、PZTにおける空孔の大きさ、形状および分布と誘電率に関して、BANNO⁽⁷⁾が理論について述べている。

本研究では、四日市特産の耐熱土鍋のように、多孔質化した耐熱セラミックスについて、熱衝撃抵抗性と高周波に対する特性を調べた。

2. 実験方法

2-1 試料作製方法

四日市地区で一般に使用されるペタライト含有量が約40%の耐熱坯土を使用し、松本油脂製薬(株)製の「マイクロスフェアM-305」を重量%で1, 3, 5%になるように添加した。M-305⁽⁸⁾は、架橋アクリルが主成分の中空ビーズで、真比重1.17、粒径5~20 μ mである。

調整した坯土を乾式混合し、目開き710 μ mのふるいで造粒後、フローティングダイ法によって金型プレス成形することにより、電気的性質測定用の成形体（ ϕ 35、厚さ10mm）およびその他の性質の測定用成形体（120×25×3mm）を作製した。

焼成は電気炉を用い、昇温速度200℃/hで1,200℃1時間保持した後冷却した。

2-2 電気的性質の測定

誘電率・誘電正接測定をHP製ネットワークアナライザHP-8753Cおよび村田製作所製DRG-8553誘電体共振器テストフィクスチャを使用して、2.45GHz近傍を室温で測定した。

2-3 物理的性質の測定

見掛比重、高比重、気孔率、吸水率の測定をASTM-C373の方法に従って測定した。ヤング率、ポアソン比の測定は、京都電子工業製DEM-11Rを使用し、ASTM-C848の方法で測定した。

2-4 熱衝撃試験、熱的性質の測定

熱衝撃は $n = 5$ とし、試験12を電気炉で所定温度 ($\pm 5^\circ\text{C}$ 以内) に30分以上保持した後、 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ の水中に投下した。 $\Delta T = 300, 500, 600, 700, 800, 900, 1,000$ で急熱急冷を5回繰り返し、試験片を乾燥後、3点曲げ試験を行なった。このときのスパンは60mmであった。

熱膨張は、同様の試験片から50mmの長さを切出し、真空理工製DLY-7000で室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ まで測定した。

3. 結果と考察

3-1 見掛比重、嵩比重、気孔率、吸水率とヤング率、ポアソン比、曲げ強度

表1に測定結果を示す。BLANK1および2は、加圧力を変化させた。

表1 見掛比重、嵩比重、気孔率、吸水率の測定結果

	見掛比重	嵩比重	気孔率	吸水率
試料			%	%
BLANK1	2.47	2.03	17.61	8.65
BLANK2	2.48	2.03	18.07	8.92
1%添加	2.52	1.94	23.12	11.94
3%添加	2.52	1.91	24.51	12.86
5%添加	2.53	1.83	27.67	15.10

表1に示すように、マイクロスフェアの添加量によって、見掛比重、気孔率、吸水率が向上している。また、気孔の様子を写真1に示す。

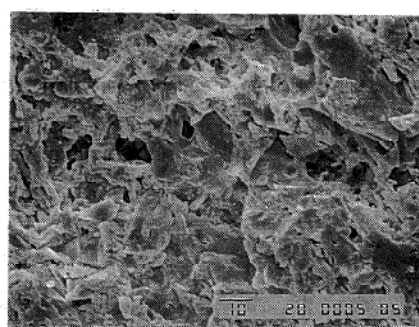
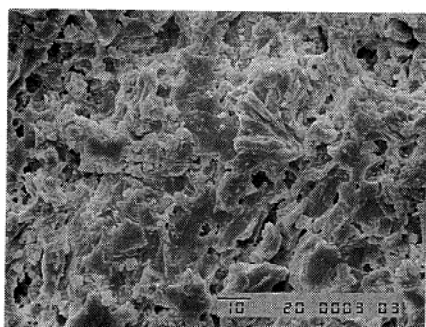
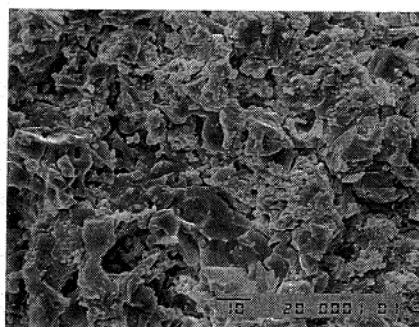
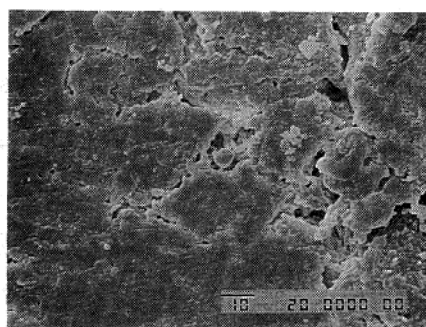


写真1 成形体のSEM象

①BLANK 2 ②1%添加 ③3%添加 ④5%添加

① ②
③ ④

写真より $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の気孔が、①→④に従って増加しているのがわかる。

表 2 にヤング率、ポアソン比、熱衝撃を与える前の成形体の 3 点曲げ強度を示す。

表 2 ヤング率、ポアソン比、3 点曲げ強度の測定結果

試 料	ヤング率		ポアソン比	3 点曲げ強度	
	GPa	Kgf/cm ²		MPa	Kgf/cm ²
BLANK1	27.6	2.81×10^5	0.178	23.73	242.0
BLANK2	26.0	2.65×10^5	0.173	17.85	182.0
1 % 添加	24.9	2.54×10^5	0.126	13.23	134.9
3 % 添加	18.9	1.93×10^5	0.110	11.55	117.8
5 % 添加	16.2	1.66×10^5	0.110	10.43	106.4

表 1 および表 2 の結果より、図 1 の (a) および (b) のように、嵩比重とヤング率、ポアソン比の関係は、正の比例関係にあることがCobleらによって明らかになっている⁽⁵⁾。

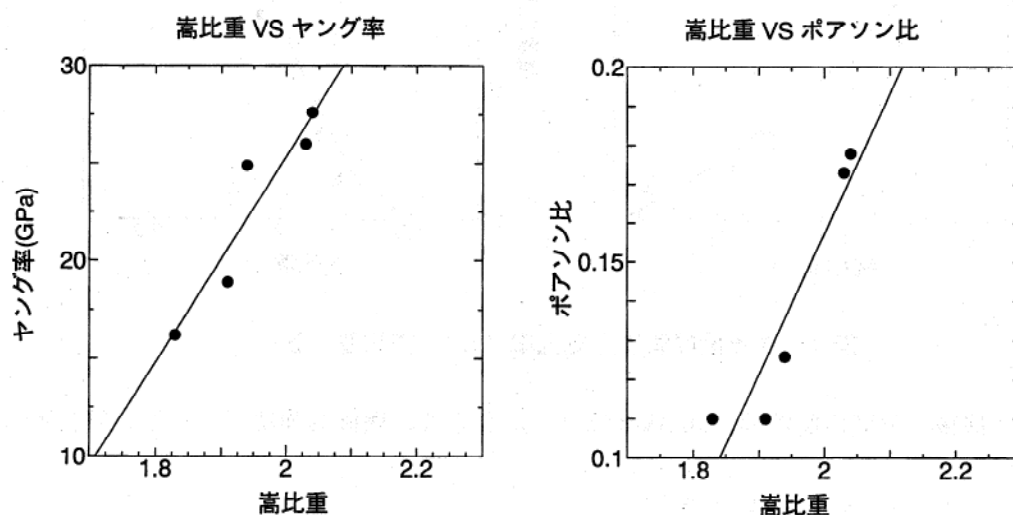


図 1. 嵩比重とヤング率 (a) およびポアソン比 (b)

図 2 に、気孔率 (a)、見掛比重 (b)、吸水率 (c) とヤング率の関係を示す。

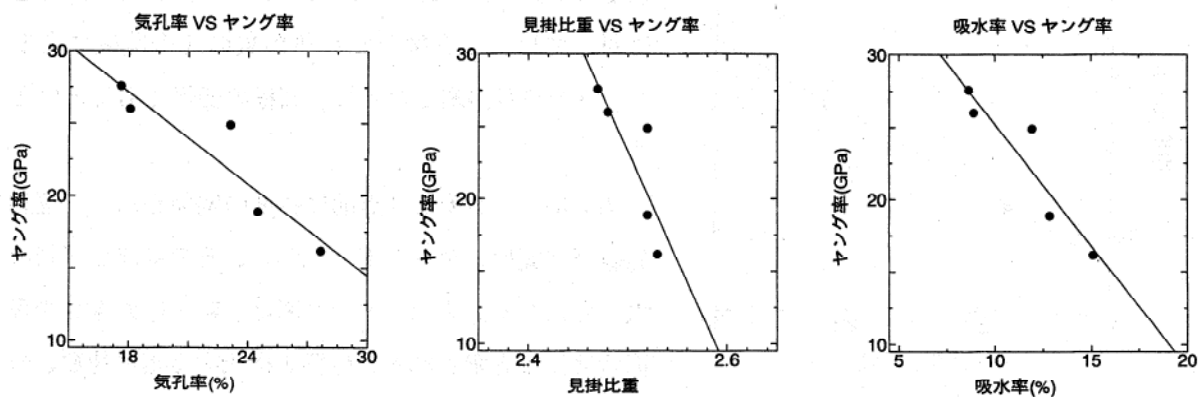


図 2 ヤング率と気孔率 (a)、見掛比重 (b)、吸水率 (c)

多結晶体では、弾性率は気孔率の増加とともに小さくなる⁽⁹⁾。Hunter⁽¹⁰⁾によると

$$E = E_0(1 - bP)$$

のように弾性率 (E) は、気孔率 (P) と負の比例関係にあるが、気孔率の小さい範囲では、ヤング率は、気孔率の増加によって直線的に減少する。本実験結果もHunterの指摘どおりであり、図2 (a) の結果より、気孔の無い場合の弾性率 (E_0) = 46.2 GPa、 $b = 2.3$ となった。 $b > 2.0$ なのはポアソン比が0.2の多結晶体では、理論的には球状気孔が存在し、 $b = 2.0$ とされているが、写真1からもわかるように、成形時に圧縮応力がかかったりしており、実際の気孔が球状でないためである⁽⁹⁾。

図3に3点曲げ強度と気孔率 (a) および嵩比重 (b) の関係を示す。

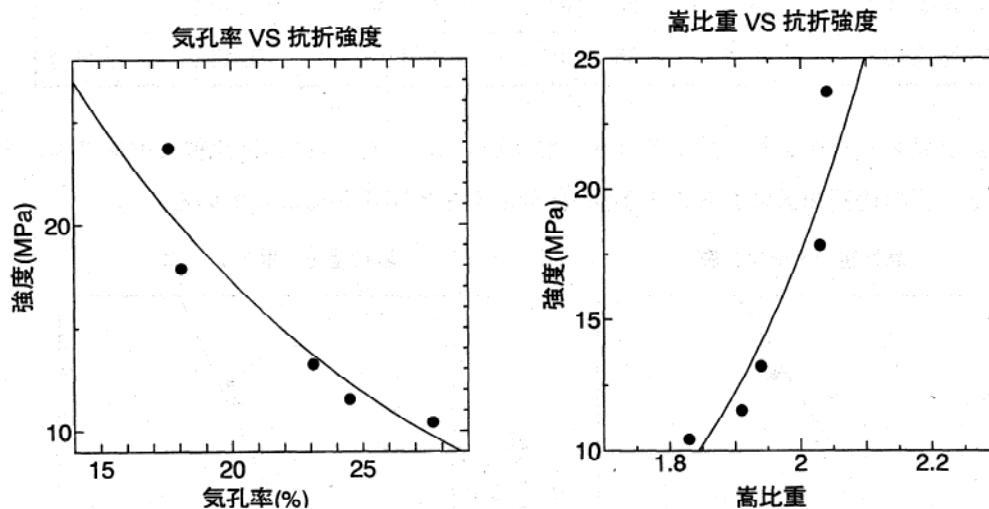


図3 3点曲げ強度と気孔率 (a)、嵩比重 (b)

気孔率と機械的強度の関係は、Duckworth⁽¹¹⁾によると、機械的強度 (σ) は、気孔率 (P) に対して、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

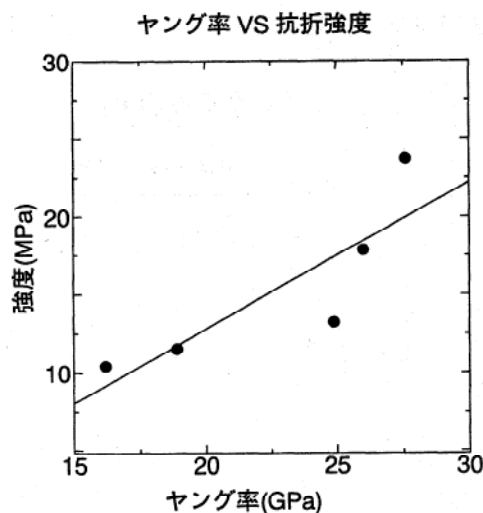


図4 ヤング率と3点曲げ強度

なる関係を持っている。本実験結果においても、実験式が上式にあてはまり、気孔率無しの場合の3点曲げ強度 (σ_0) = 73.7 MPa、 $b = 7.5$ となる。また、嵩比重に対しては、気孔率と嵩比重が負の比例関係にあるが、 b の符号が変わるだけで、同様の関係であるといえる。

図4にヤング率と3点曲げ強度の関係を示す。理想的破壊強度は、ヤング率に比例し、そのほぼ1/10の大きさになる。また、ヤング率は、粒子の大きさや表面状態には影響されず、材料を構成する相の種類、分布割合、気孔率に影響される⁽¹¹⁾。図2 (a) で示し

たように、気孔率（P）の小さい範囲では、ヤング率は気孔率の増加にともなって直線的に減少するが、図3（a）で示したようにヤング率と機械的強度は比例しないので、直線的な関係が認められない。

3-2 熱膨張

表3に、400、600、800℃の熱膨張係数を、図5に熱膨張率を示す。

表3 熱膨張係数

試料	400℃	600℃	800℃
BLANK2	1.82	2.05	2.10
1%	1.85	2.08	2.14
3%	1.83	2.06	2.13
5%	1.66	1.90	1.94

($\times 10^{-6}$)

FILE名1:POL0A
FILE名2:POL1A
FILE名3:POL3A
FILE名4:POL5A

試料名1:ADD0%
試料名2:ADD1%
試料名3:ADD3%
試料名4:ADD5%

試料No1:POL0
試料No2:POL1
試料No3:POL3
試料No4:POL5

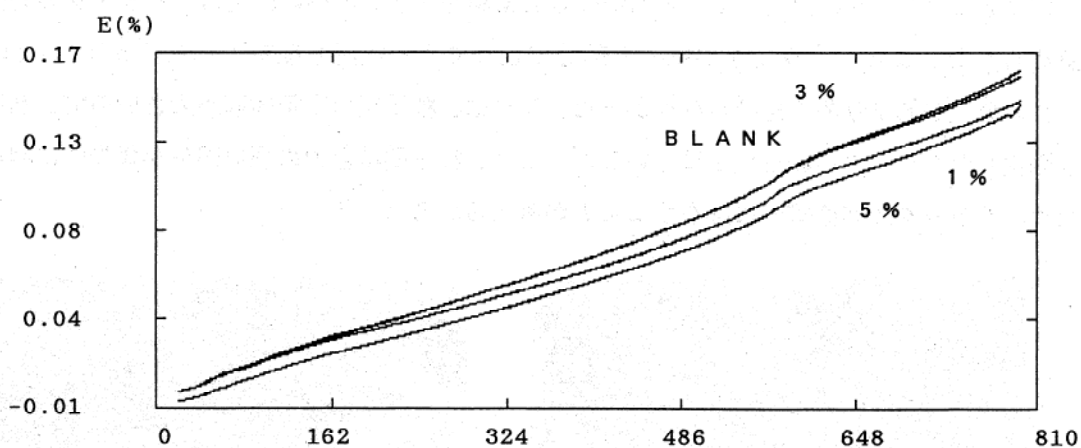


図5 熱膨張率

Cobleらによると、熱膨張係数は相対密度に依存しないが⁽⁵⁾、表3および図5に示したように、4つの試料間の差は僅かである。

3-3 熱衝撃抵抗係数と損傷係数

図6に、BLANKと5%の試料に対して熱衝撃を実際に与えた後、3点曲げ強度を測定した結果を示す。

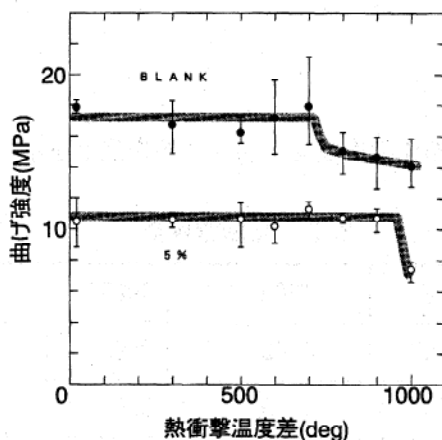


図6. 熱衝撃破壊試験

図6の結果より、BLANKの熱衝撃破壊温度は700℃、5%は950℃であった。BLANKのカーブは、初期クラックが大きい場合に相当する。写真2に、クラックを示すが、長さが数10 μ mあることが観察される。この場合、衝撃破壊を起こす温度以上では、強度が連続的に低下する⁽¹⁾。また、5%の方は写真2より、初期クラックが10 μ m程度のものが観察されており、1,200℃程度まで測定すると、Hasselman⁽³⁾の実験結果と同様のカーブが得られるであろうと予想される。

写真2にクラックの発生している状況のSEM象を示す。BLANK(a)では、クラックの発生が多く認められた。また、クラックが気孔の部分で止まっている状況も観察された。5%(b)では、クラックの発生があまり多く認められなかった。これは、粒子間の空隙体積が大きいので、熱衝撃により発生したクラックが顕在化しにくいこと、また、粒子間結合力の弱い部分が優先的に破壊されるため、クラックが非直線的に存在することが考えられる⁽⁵⁾。

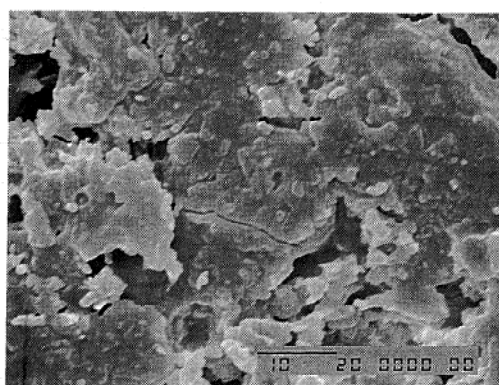
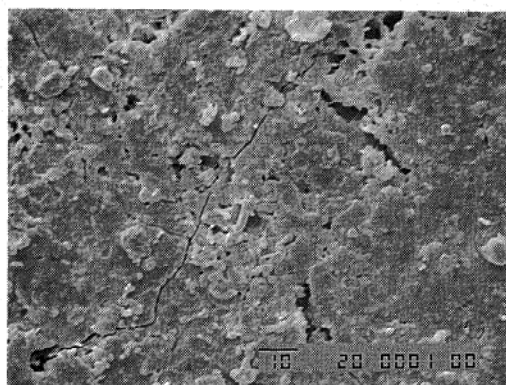


写真2. BLANK(a)および5%(b)のクラックのSEM象

表4に熱衝撃抵抗係数および損傷係数、ビオ数の計算結果を示す。

表 4. 熱衝撃抵抗係数および損傷係数、ビオ数

	ヤング率	ポアソン比	強度	膨張係数	抵抗係数		損傷係数	1/2試片	熱伝導率	ビオ数
	GPa		MPa	(800度)	R	R'	R'''	m	W/(m・k)	
				$\times 10^{-6}$		$\times 10^3$		$\times 10^{-3}$		
BLANK	26.0	0.173	17.85	2.10	270.3	2.18	0.099	1.60	7.8	25.8
1%	24.9	0.126	13.23	2.14	217.0	1.50	0.163	1.66	6.9	30.3
3%	18.9	0.110	11.55	2.13	255.4	1.69	0.159	1.68	6.6	32.1
5%	16.2	0.110	10.43	1.93	296.9	1.87	0.167	1.70	6.3	34.0

表 4 の熱伝導率は、気孔があると伝導率が減少する⁽¹²⁾、陶磁器の伝導率が2.4~24kcal/m・hr・℃程度⁽¹³⁾、荒戸らの結果⁽⁵⁾より推定した値である。

熱衝撃抵抗係数は、次式で定義される⁽¹⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$R = \sigma \cdot (1 - \nu) / (E \cdot \alpha) \quad \dots \textcircled{1}$$

$$R' = R \cdot \kappa \quad \dots \textcircled{2}$$

σ ;破壊強度(MPa)、 ν ;ポアソン比、 E ;ヤング率(MPa)、 α ;線膨張係数

κ ;熱伝導率(W/(m・k))

セラミックスの熱衝撃破壊は、表面の引っ張り応力によって引き起こされるので、 σ は、本来引っ張り強度(0.57×(曲げ強度))を用いるべきだが、本実験では、 σ =曲げ強度で計算を行なった。

①式よりRの値を計算すると、図6のデータと著しく異なる。そこでビオ数の計算を行なった。ビオ数の定義は以下のとおりである⁽¹⁾⁽¹²⁾。

$$\beta = r_m \cdot h / \kappa \quad \dots \textcircled{3}$$

r_m ;試片の1/2の厚さ(m)、 h ;急冷媒体の熱伝達係数(水の場合 4.2×10^4 W/(m・k))

κ ;熱伝導率(W/(m・k))

ビオ数>50以上の急冷の場合、①式を適用できるが⁽¹¹⁾、本実験では熱伝導係数が小さいであろうと予想したこと、試片の厚みが3mmとかなり薄いことから、②式を適用した。BLANKのR'が大きいのは、曲げ強度が大きいため、本実験結果と一致しない。

そこで、クラックの伝播に係する式として、損傷係数を計算した。損傷係数の定義⁽¹⁾⁽¹²⁾は、以下のとおりである。

$$R''' = E / (\sigma^2 \cdot (1 - \nu)) \quad \dots \textcircled{4}$$

④式より、BLANKの損傷抵抗はかなり小さく、クラックの伝播によって損傷を受けやすいことがわかり、実験結果と一致する。

3-4 気孔率と電気的性質

気孔率と誘電率(a)および誘電正接(b)の関係を図7に示す。

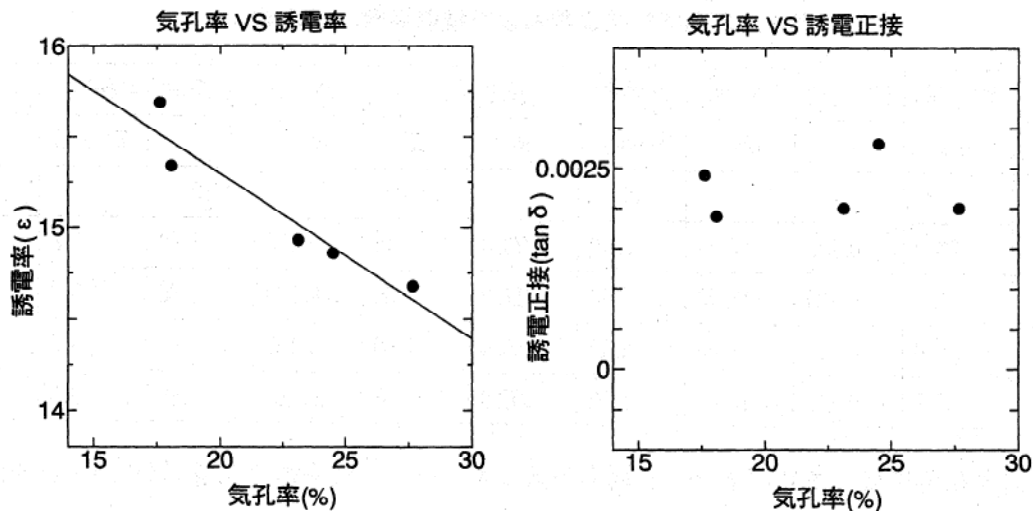


図7. 気孔率と誘電率(a)および誘電正接(b)

図7において、気孔率と誘電率は負の比例関係があり、気孔が増加すると誘電率が減少する。これは、気孔によって単位体積当たりの双極子能率の現象および気孔による反電界で説明することができる⁽⁶⁾。実際には、気孔の形状や分布形態にも依存するが⁽⁷⁾、ここでは、ほぼ同一の成形プロセス、焼成プロセスで試料を作製したため、これらの影響は無視できると考えられる。誘電正接は材料固有の定数で、構造に依存しないので図7(b)のように相関関係を持たない。

4. まとめ

熱衝撃破壊に対する抵抗を大きくするには、破壊応力(σ)および熱伝導率(κ)を大きくし、ポアソン比(ν)、ヤング率(E)、熱膨張係数(α)を小さくすべきであることが言われている。本実験で多孔質化することにより、ヤング率ポアソン比を小さくすることができるため、一定の効果があることがわかった。しかしながら、耐熱衝撃性を持たせ、セラミックス本来の強度を発現するためには、熱膨張係数を下げることが最も効果がある。

多孔質耐熱セラミックスは、初期強度が低い、熱衝撃による強度の低下も低く、カタストロフィックな破壊が起こりにくい。

マイクロ波特性を改善する上で、多孔質化は誘電率の低減に効果があり、セラミックス自体の発熱を抑えることができる。

本実験では、理論抵抗係数による多孔質耐熱セラミックスの評価を行なったが、理論抵抗係数自体が単純化されたモデルから導出されており、実際の熱条件と異なる場合もある。また、土鍋を評価する上で形状によるファクタは重要であるが、本実験で評価できなかった。土鍋を始めとする耐熱セラミックを設計・評価する上で、これらの物性値を検討することは重要であるが、実際の使用状況に合せたシミュレーションも必要である。

【謝 辞】

マイクロスフェアM-305を提供頂いた松本油脂製薬㈱に感謝します。

【References】

- (1) 中山淳(1973), "セラミックス材料の熱衝撃抵抗", セラミックス, vol. 8, No. 5, p343
- (2) D. P. H. Hasselman(1963), "Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Criteria for Thermal Shock", J. Am. Ceram. Soc., vol. 46, No. 11, p535
- (3) D. P. H. Hasselman(1969), "Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics", *ibid.*, vol. 52, No. 11, p600
- (4) D. R. Larson, J. A. Coppola, and D. P. H. Hasselman(1974), "Fracture Toughness and Spalling Behavior of High-Refractories", *ibid.*, vol. 57, No. 10, p417
- (5) 荒戸利昭, 中村浩介, 祖父江昌久(1989), "多孔質Al₂O₃焼結体の耐熱衝撃特性", セラミックス 論文誌, vol. 97, No. 8, p803
- (6) 五十嵐秀二(1975), "セラミックスの空隙と電気的・磁気的性質", セラミックス, vol. 10, No. 10, p799、あるいは五十嵐秀二(1977), "誘電性セラミックスの微細構造の制御と性質", *ibid.*, vol. 12, No. 2, p126
- (7) H. Banno(1987); "Effects of Shape and Volume Fraction of Closed Pores on Dielectric, Elastic and Electromechanical Properties of Dielectric and Piezoelectric Ceramics-A Theoretical Approach", Bull. Am. Ceram. Soc., vol. 66, No. 9, p1332
あるいは、坂野久夫(1988), "セラミックスの空孔と電気的・弾性的性質", セラミックス, vol. 23, No. 8, p753
- (8) 松本油脂製薬カタログ
- (9) 丸山忠司(1988), "セラミックスの評価法Ⅲ. 7焼結体・単結晶の弾性率", セラミックス, vol. 23, No. 8, p774
- (10) O. Hunter, Jr., H. J. Korklan, and R. R. Suchomel(1974), "Elastic Properties of Polycrystalline Monoclinic Sm₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., vol. 57, No. 6, p267
- (11) 窯業協会編集委員会講座小委員会編(1979), "セラミックスの機械的性質", 窯業協会, p33
- (12) W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann(1976), "Introduction to Ceramics 2nd. Ed.", Jhon Wiley & Sons, New York, p816
- (13) 素木洋一編(1972), "セラミックス手帳", 技報堂出版, p477

(2) 土灰釉に関する研究

応用技術部門研究員 庄 山 昌 志
次長兼主幹研究員 國 枝 勝 利

1. 研究概要

ビードロ釉などの土灰を基本とする釉は陶磁器に用いられる釉薬の中で最も代表的な釉の一つである。ところが、最近になってビードロ釉に結晶化が認められるようになってきている。これは、原料として使用する合成土灰の化学組成が変化していることも考えられるが、現在のところ正確な分析データはでていないために結晶化の原因ははっきり分かっていない。そこで、本研究では合成土灰の化学分析を行い、その結晶化の原因を探ることを目的とした。

次に、これまで石灰立の調合で土灰釉と同じ色調、色合いのものを調製することは困難なこととされてきた。しかしながら、石灰立の方がより組成上の調合の幅があり、土灰立に比べてきめ細かな組成調整ができると考えられる。そこで、本研究では石灰立において土灰釉と同様な色調のビードロ釉を調製し、土灰立釉に比べて結晶化を起こしにくい釉薬を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 化学分析

化学分析を行った原料は合成土灰（太平洋化学社製）、丸仙蛙目粘土、釜戸長石、河東カオリン、鼠石灰そして福島珪石である。分析装置は主に蛍光X線装置を使用し、Ca成分についてのみEDTAによる湿式分析を行った。

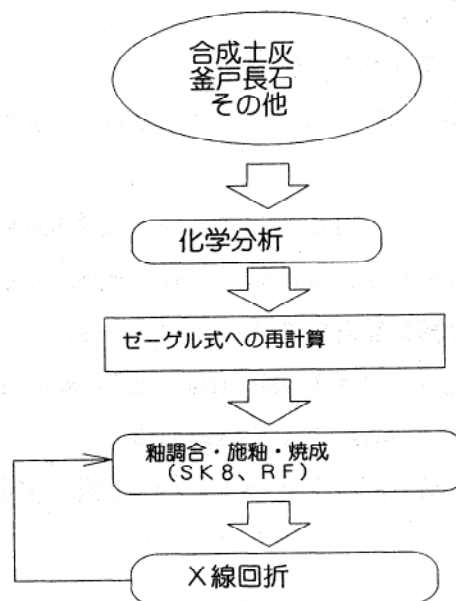
2-2 素地、焼成条件

素地には信楽の並こし土及び磁器土とした。施釉は3.5cm×5cmのテストピースとした。焼成はSK8（～1,230℃、還元）とし、当試験場の0.1m³ガス窯、藤総製陶所および工房すずかで焼成した。

2-3 釉の表面分析

焼成後の釉薬の表面の分析はX線回折により行った。

以上の実験フローを図1に示す。



・化学分析	蛍光X線、湿式分析（Ca）
・施釉素地	信楽なみこし土、磁器土
・焼成窯	藤総製陶所、工房すずか、 窯業試験場

図1 実験フローチャート

3. 結果と考察

3-1 化学分析結果

原料の化学分析値及びそのゼーゲル式を表1-1、表1-2に示す。また、表2に代表的な土灰の分析値を示す。単に土灰といっても大きく組成が違ってくる。

表1-1 原料の化学分析値

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ig. Loss	合計
合成土灰	18.943	2.393	35.788	6.231	0.036	0.224	2.835	0.133	0.089	34.090	100.761
丸仙蛙目	51.82	31.69	0.15	0.24	0.16	1.67	0.02	1.12	0.69	12.00	99.56
釜戸長石	76.44	13.40	0.57	0.02	3.51	5.36		0.11	0.03	0.46	99.90
河東カリン	47.63	35.26	4.15	0.37	1.51	0.72		0.86	0.11	9.22	99.83
鼠石灰	0.18	0.06	54.86	0.66	0.01	0.01		0.01	0.01	43.41	99.21
福島珪石	99.50	0.08			0.04			0.01	0.01	0.09	99.73

表1-2 原料のゼーゲル式

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	KNaO	CaO	MgO	塩基合計	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	合計
合成土灰	0.396	0.029	0.004	0.802	0.194	1.000	0.025	0.001	0.001	1.453
丸仙蛙目	29.801	10.740	0.702	0.092	0.206	1.000	0.005	0.242	0.298	42.087
釜戸長石	10.244	1.058	0.914	0.082	0.004	1.000	0.000	0.006	0.003	12.310
河東カリン	6.882	3.002	0.278	0.642	0.080	1.000	0.000	0.047	0.012	10.943
鼠石灰	0.003	0.001	0.000	0.983	0.016	1.000	0.000	0.000	0.000	1.004
福島珪石	2,565.938	1.216	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.097	0.194	2,568.445

表2 代表的な土灰の分析値

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	Ig. Loss
土灰(高取)	20.63	9.14	46.73	6.15	1.5	3.69	2.88	2.99	3.87	30.6
土灰(蘆原)	7.07	3.98	52.71	11.14	1.45	6.21	7.85	3.34	2.61	34.61

3-2 石灰立の影響

まず、土灰立と石灰立の違いを観察するためにゼーゲル式の化学組成が全く同じになるように両者の方法で調合を行った。この時、合成土灰中に含まれるP₂O₅成分は第2リン酸カルシウム

($\text{CaHP0}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) から摂取し、鼠石灰からは CaO 当量分差し引いた。また、 Fe_2O_3 は外割で2%とした。表3-1に土灰立て調合、表3-2に石灰立て調合、表3-3にゼーゲル式を示す。また、図2に SiO_2 、 Al_2O_3 のモル数のプロットを示す。その結果、組成点5、6番(図2中丸枠内)から良好な緑色の透明釉(ビードロ釉)が得られた。これは図3の釉性状図においてもガラス領域であることから、ビードロ釉はそのあたりがよいことがわかる。またその際、土灰立・石灰立ともに外観上の差は認められなかったことより、化学組成を完全に同じにあわせることで石灰立においても土灰立と同様の外観が得られることがわかった。そこで、以下の試験はすべて石灰立で行った。

石灰立の調合から MgO 成分だけ抜いて調合してみたところ、全体的に結晶化が顕著になり、特に1~4番の組成において著しかった。これより、 MgO 成分を完全に取り去ることは好ましくないことがわかった。

表3-1 土灰立調合

№	釜戸長石	合成土灰	丸仙蛙目
1	20	80	5
2	30	70	5
3	40	60	5
4	50	50	5
5	60	40	5
6	70	30	5
7	80	20	5

調合1~7の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 図

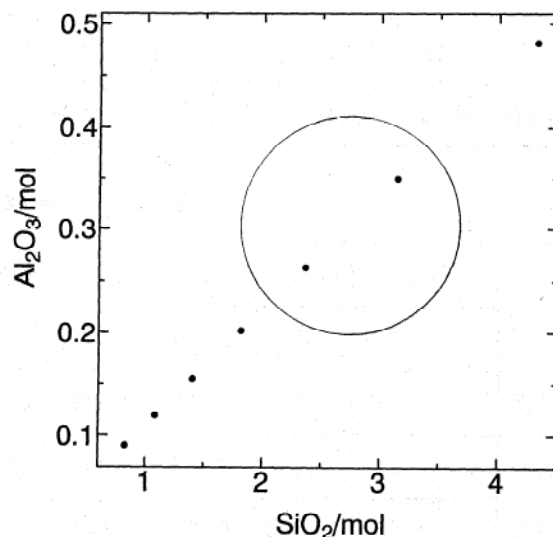


図2 調合1~7の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 図

表3-2 石灰立調合

№	釜戸長石	鼠石灰	丸仙蛙目	マグネサイト	福島珪石	第2リン酸Ca
1	19.35	48.05	9.67	10.03	12.90	5.04
2	27.50	41.96	9.57	8.73	12.24	4.25
3	35.68	35.98	9.25	7.46	11.62	3.76
4	43.58	30.00	9.21	6.22	10.99	3.13
5	51.61	24.12	8.92	4.95	10.40	2.41
6	59.62	18.25	8.67	3.73	9.73	1.80
7	67.46	12.45	8.47	2.50	9.12	1.15

表 3 - 3 ゼーゲル式

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	KNaO	CaO	MgO	塩基合計	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	0.829	0.091	0.039	0.773	0.187	1.000	0.024	0.002	0.002
2	1.084	0.120	0.062	0.755	0.182	1.000	0.023	0.002	0.002
3	1.402	0.155	0.091	0.732	0.176	1.000	0.023	0.002	0.002
4	1.814	0.202	0.128	0.703	0.169	1.000	0.022	0.002	0.003
5	2.365	0.263	0.178	0.663	0.158	1.000	0.020	0.003	0.003
6	3.144	0.350	0.249	0.607	0.144	1.000	0.018	0.003	0.003
7	4.324	0.482	0.356	0.523	0.122	1.000	0.015	0.004	0.004

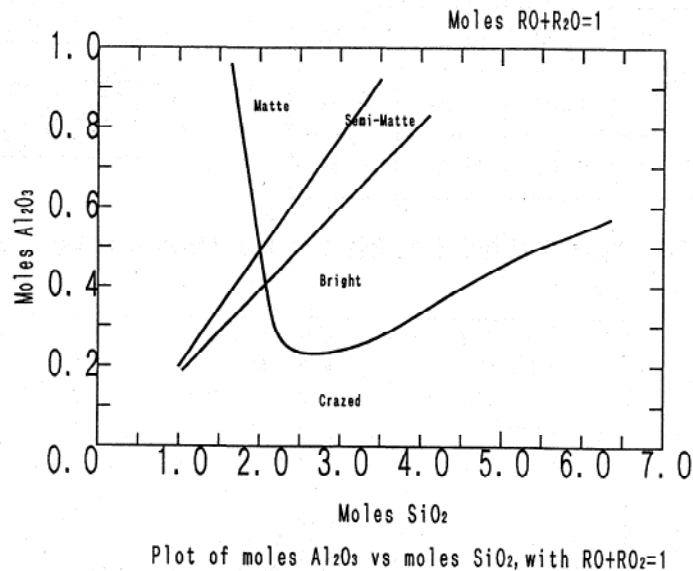


図 3 釉性状図

3 - 3 MgOの影響

上記の結果より、ゼーゲル式でSiO₂ = 3、Al₂O₃ = 0.3と固定し、KNaO、CaO、MgOのアルカリ成分を変化させて釉薬を調製した。図 4 に三角組成図とそのゼーゲル式を示す。SK8、還元雰囲気で焼成したサンプルを切断し、析出結晶をX線回折で観察した結果を図 5 に示す。M-0 (MgO = 0) においてはウォラストナイト (CaO・SiO₂) が、またM-2~M-6 (0.6 ≥ MgO ≥ 0.2) においてはジオプサイト (CaO・MgO・2SiO₂) が析出しているのがわかる。しかし、M-1 (MgO = 0.1mol) の場合は全くピークが見られず、ガラス相であることがわかる。よって、ビードロ釉にとってMgO = 0.1molが最も良好な領域と考えられる。表 1 - 2 の合成土灰のゼーゲル式を見ると、MgO = 0.194molとなっており、本実験から得られた最適量のほぼ倍の量のMgOが含まれており、図 5 中M-2のようにジオプサイトの結晶化が進んでしまうと考えられる。現在使用されている土灰釉では合成土灰の使用比率が非常に高いために (60~90wt%) MgOの量が0.1molをこえてお

り、それが結晶化の原因となっていると考えられる。よって、結晶化を防ぐためには土灰釉中に使用する合成土灰の量を約50wt%程度に抑えることが必要であると考えられる。現在、業界内で析出している結晶はウォラストナイトかジオブサイトがほとんどである。これは今回の結果と非常に良い対応をしており、現業で使用する釉中のMgOの仕込量を0.1molに調製することで結晶化を防止することができると思われる。

Na	SiO ₂	Al ₂ O ₃	KNaO	CaO	MgO
M-0	3.00	0.31	0.30	0.70	0.00
M-1	3.00	0.30	0.25	0.65	0.10
M-2	3.00	0.30	0.20	0.60	0.20
M-3	3.00	0.30	0.15	0.55	0.30
M-4	3.00	0.30	0.10	0.50	0.40
M-5	3.00	0.30	0.05	0.45	0.50
M-6	3.00	0.30	0.00	0.40	0.60

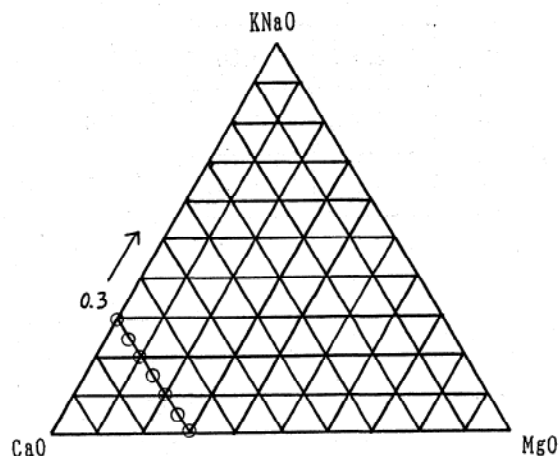


図4 MgO量を変化させた場合のアルカリ組成およびゼーゲル式

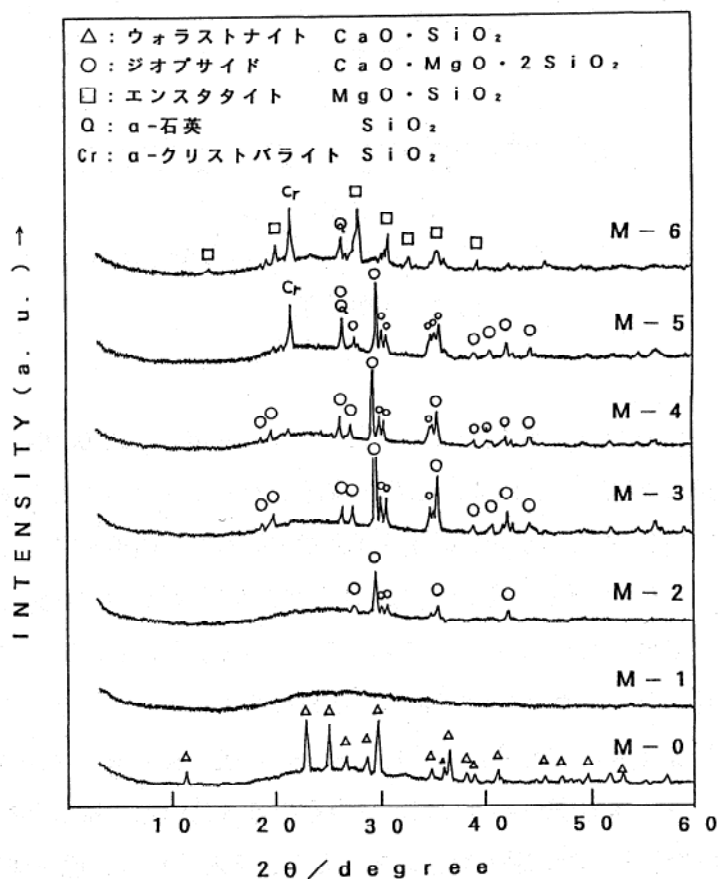


図5 MgO量を変化させた場合のX線回折チャート

3-4 BaO, SrOの効果

上記の結果より、ゼーゲル式を $\text{SiO}_2=0.3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 、 $\text{MgO}=0.1$ 、 $\text{KNaO}=0.25$ と固定しCaOの一部をBaOもしくはSrOで置換し、その釉薬の状態の観察を行った。図6に三角組成図とゼーゲル式を示す。その結果、釉の色調が最初は黄色味を帯びた緑であったのが、 $\text{BaO}/\text{SrO}=0\sim0.6\text{mol}$ ($\text{B/S-0}\rightarrow\text{B/S-6}$) と置換量が増えるに従って青みを帯びた緑に変化していった。この色調の変化はSrO、BaOともに同様であった。また、磁器土および並こし土ともにこの色調変化の傾向は同様であった。

No.	SiO_2	Al_2O_3	KNaO	MgO	CaO	BaO/SrO
B/S-0	3.00	0.30	0.25	0.10	0.65	0.00
B/S-1	3.00	0.30	0.25	0.10	0.55	0.10
B/S-2	3.00	0.30	0.25	0.10	0.45	0.20
B/S-3	3.00	0.30	0.25	0.10	0.35	0.30
B/S-4	3.00	0.30	0.25	0.10	0.25	0.40
B/S-5	3.00	0.30	0.25	0.10	0.15	0.50
B/S-6	3.00	0.30	0.25	0.10	0.05	0.60

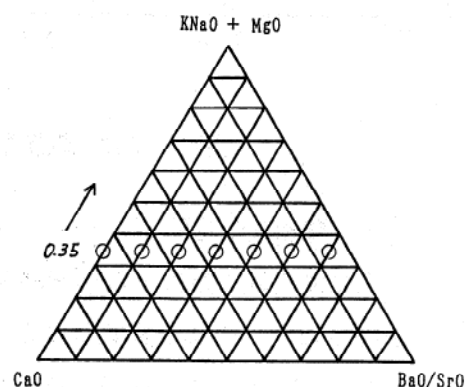


図6 CaOの一部をBaO/SrOで置換した場合のアルカリ組成図およびゼーゲル式

次に、結晶化の観点から観察を行うとBaOとSrOでは若干の差異が観察された。SrOは0 molから0.6 molまで置換量を増加させていっても結晶化は起こさずピンホールが若干増えるのみで、0.4 mol程度までは置換が可能と思われる。それに対し、BaOは同じように変化させていくと、0.4 molまでは結晶化しないものの0.3 mol以上でピンホールが顕著になり、0.5~0.6 molになると結晶化を引き起こした。この際のX線回折パターンを図7に示す。析出結晶はセルジアン($\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$)、および α -石英(SiO_2)であった。これは、明らかにBa過多が原因であり、BaOの場合の最適置換量は0.2 mol以下と考えられる。よって、以上の結果よりCaOの一部を置換する場合、BaO、SrOともに色調の差はないものの、SrOの方がピンホールが少ないことおよび結晶化しないという点でより安定しているということがわかった。また、置換量としてはピンホールがでない範囲である0.2 mol以下が好ましいと思われる。

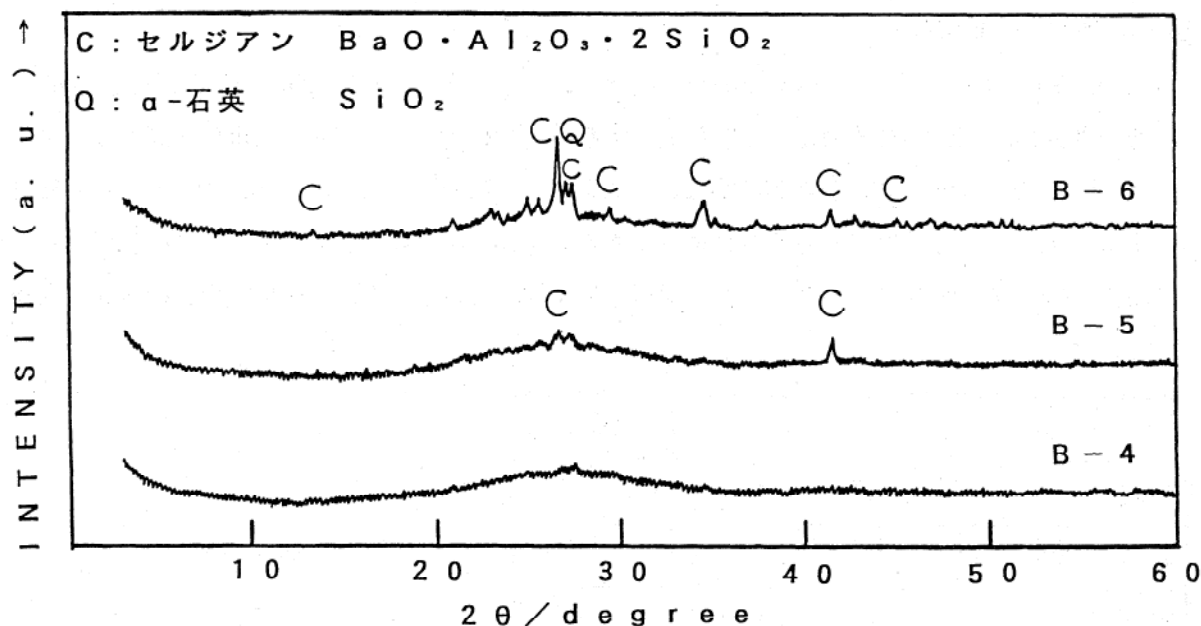


図7 BaOの置換量を変化させた場合のX線回折パターン

3-5 酸化鉄の効果

次に酸化鉄の量による色調の変化を観察するために $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3, 4, 5\%$ （外割）とし試験を行った。その時の試験組成は $\text{SiO}_2 = 2.8$ （上記試験よりも若干下げた）、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$ 、 $\text{KNaO} = 0.25$ 、 $\text{MgO} = 0.1$ 、 $\text{CaO} = 0.45 \sim 0.55$ 、 $\text{SrO} = 0.1 \sim 0.2$ とした。その結果、 Fe_2O_3 が3、4、5%と増加するに従い、釉の色調は暗緑から飴茶色に変化し、鮮やかな緑色は得られなかった。よって、これらの色調はビードロ釉には濃すぎることから Fe_2O_3 の添加量は2%以下が好ましいと思われる。

3-6 ビードロ釉の調製

これまでの結果より、 $\text{MgO} = 0.1$ 、 $\text{SrO} = 0.15$ 、 $\text{CaO} = 0.55$ 、 $\text{KNaO} = 0.2$ とし、 $\text{SiO}_2 = 1.6 \sim 2.8$ （0.4刻み）、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.23 \sim 0.29$ （0.03刻み）の間で変化させて試験を行った。その時の Fe_2O_3 の添加量は1または2%とした。図

8にそのゼーゲル組成点を示す。その結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\%$ の時に $\text{SiO}_2 = 2.8$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.26$ （No.8）の点において鮮やかな緑色のビードロ釉を得ることができた。この釉は、並こし土および磁器土ともに結晶化は認められず、今回試験した中で最も窯の冷めが遅い現業窯でも結晶化は認められなかった。表4に8番の調合を示す。

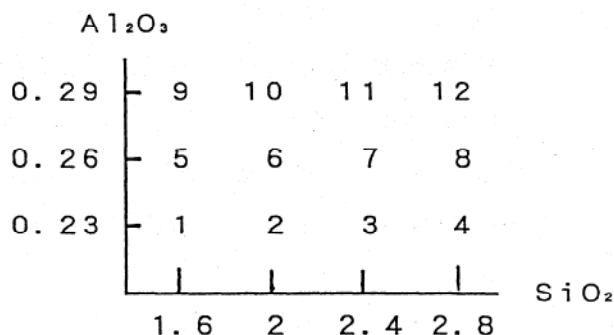


図8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を変化させたゼーゲル調合図
（ $\text{KNaO} = 0.2$ 、 $\text{CaO} = 0.55$ 、 $\text{SrO} = 0.15$ 、 $\text{MgO} = 0.1$ ）

表 4 良好なビードロ釉が得られた組成（8 番）

No.	釜戸長石	丸仙蛙目	福島珪石	鼠 石 灰	マグネサイト	SrCO ₂	Fe ₂ O ₃	合計
8	58.93	3.04	9.62	18.19	2.79	7.44	2.00	102.01

5. ま と め

土灰釉における結晶化にはMgOが著しく影響し、その最適量はMgO=0.1molであることがわかった。さらにCaOに対するBaO/SrOの置換量の最適化（SrO=0.15mol）、およびFe₂O₃量の最適化（2%）により従来の土灰釉に比べて結晶化を引き起こしにくく、なおかつ従来のビードロ釉と同等の外観を有する釉を得ることができた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、テストピースの焼成その他で大変お世話になりました(有)藤総製陶所ならびに(有)工房すずかに感謝申し上げます。

(3) 低火度無鉛透明釉の開発と化学的耐久性の研究

応用技術部門 國 枝 勝 利
庄 山 昌 志

本研究は平成5年度中小企業技術開発研究費補助事業（石川県九谷焼試験場、岐阜県陶磁器試験場及び多治見市陶磁器意匠研究所との共同研究）で行なったものである。

研究内容・成果

低火度素地とボーンチャイナ素地用の無鉛透明釉の開発を目的とした。前者用の釉では、現業に劣らない外観を持ち、耐酸性に優れ、たとえ溶出しても無害の成分で構成したものの開発ができた。しかしボーンチャイナ用釉についてはまだ満足な外観のものは得られていない。

詳細な内容は、その成果普及講習会用テキスト（平成6年10月）に記載した。

(4) 窯業原料・窯業製品の高品質化に関する研究

本研究は平成5年度中小企業庁地域活性化事業・地域研究者養成事業で行ったものである。

サブテーマは以下の5テーマで、その詳細な内容は、平成5年度地域研究者養成事業「成果報告書」(平成6年3月)に記載した。

サブテーマ

(1) 窯業原料粉末の改質と窯業製品の評価技術

研究指導担当 國 枝 勝 利

研究内容・成果

ジルコンの微粉末を作成し、これを利用して高密度、高強度、高耐摩耗性を持つ、ジルコンセラミックス焼結体を得る事を目的とした。成形用のバインダーの選定、色々な焼結助材の効果等の検討を行い、それぞれ良好なものを選ぶ事ができた。比重が大きい(4.2前後)ため湿式粉碎処理時の粉碎用メディアに利用する。

(2) 高効率赤外線放射耐熱衝撃性セラミックスの検討

研究指導担当 國 枝 勝 利・林 茂 雄

研究内容・成果

昨年度の研究で得られた、低熱膨張素材に黒色着色材に色々なタイプの陶磁器用黒顔料を添加し焼成した後、顔料の発色状況、焼結への影響、熱膨張の変化、赤外線放射性質への影響を調べた。さらに黒色発色性を良くするため微量のアルカリ、アルカリ土類化合物を添加した。その結果、赤外線放射効率の極めて高い、高効率放射体を得る事ができた。

(3) 希土類を用いた新しい無機顔料の研究—希土類を用いたジルコン系顔料の研究—

研究指導担当 國 枝 勝 利・庄 山 昌 志

研究内容・成果

昨年度の研究に続き Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-Tb}_4\text{O}_7$ 等と鉱化剤を添加しジルコン合成への効果、発色効果を調べた。また、X線回折により固溶状態を考察した。この結果、イオン半径、原子価数でジルコン合成の難易を整理できることがわかった。

(4) セラミックス材料による水質浄化の研究

研究指導担当 佐 野 茂 樹

研究内容・成果

ゼオライトの高い陽イオン交換能、比較的高い結晶構造破壊温度、天然原料で安価な事に注目し、

工場排水、簡易上水道陽水質浄化材としての可能性を検討した。その結果工場排水中の重金属イオンをよく吸着し、特にPb、Cd、Cuに対し効果が大きい事が解った。今後、活性炭では吸着できない有機物（農薬、有機溶剤等）の吸着効果を中心に、簡易上水道水源浄化のための研究を行う。

(5) 伝統的釉薬の研究

研究指導担当 庄 山 昌 志 ・ 國 枝 勝 利

研究内容・成果

伝統的な釉薬に科学的な考察を加え、より安定で又装飾効果の良好なものに改良する事を目的に、今研究では、いらぼ釉の考察を行った。その結果、釉の塩基組成により晶出結晶が、灰長石、偽珪灰石、ジオプサイドと変化し、着色剤を添加すると色調が晶出結晶により変化することが解った。また、良好ないらぼ用釉組成を確定できた。

(5) 産地活性化のためのデザイン開発

「萬古土を利用したグリーンの器の提案」

応用技術部門 岡 田 征 之

北 川 幸 治

小 林 康 夫

1. はじめに

依然として低迷する経済状況の中で、当産地が抱える商品開発の問題は大きく、産地活性化につながる課題は暗中模索である。その商品開発を考えるにあたり、大きく多様化するライフスタイルの変化をないがしろにはできません。その中でも健康・自然志向は相変わらず強く、商品開発の重要なポイントであります。自然との共存を求めたい気持ちは、アウトドアと同様に室内にもいえます。部屋に温かい植物を取り入れ、やさしさと清々しさを楽しみたい環境づくりが求められています。家庭やオフィスという空間の中で、どのようにグリーン（植物）を取り入れ、その器が求められているかを調査しその分析結果をふまえて陶磁器のパイロットデザインを提案してみました。

2. 内 容

自然とそれによるくつろぎを再確認するために、“花と緑を部屋に取り込もう”という企画コンセプトのもとに、グリーン（植物）の容器をペーパーアイディアと陶磁器製品で試作提案しました。

■ステップ1 消費者の意識調査 (表1)

グリーンに関する意識調査を2カ月かけて県下191人にアンケート調査（試料1）とヒアリングを行いました。

内容としては、①グリーンへの興味②玄関まわりのグリーンとその設置場所③リビングルームのグリーンとその設置場所④寝室のグリーンとその設置場所⑤台所のグリーンとその設置場所⑥容器の入手法⑦容器の材質⑧容器についての要望など調査分析を行いました。

結果としてグリーンに対しての興味は強く、室内で自然との共存志向は大きいが使いたい器には不満が見られました。また、意外に個人買いや自分で創作する意識が強く趣味嗜好性が高かった。材質は陶磁器が多く本物・自然嗜好が高かった。

■ステップ2 ターゲットの設定 (図1)

パイロットデザインを試作するために、ある家庭像を設定しました。都市型マンションで、サラリーマン家族、夫37歳・妻35歳・子供7歳・5歳の4LDKを想定しました。その部屋に設置可能な（置く・掛ける・吊るす）場所の設定をしました。

■ステップ3 アイテムの決定と試作 (表2)

想定した部屋に設置可能なアイテムを12種類決定し、萬古土を用いて試作しました。

○アイテム

・鉢カバー

- ・花 器
- ・プランター
- ・連花器
- ・植木鉢

○材 質

- ・赤土、白土

○釉 薬

- ・透明釉、灰釉、イラボ釉、黒釉、ラスター釉、マット釉、天目釉、飴釉

○焼 成

- ・酸化、還元、炭化焼成

○加 飾

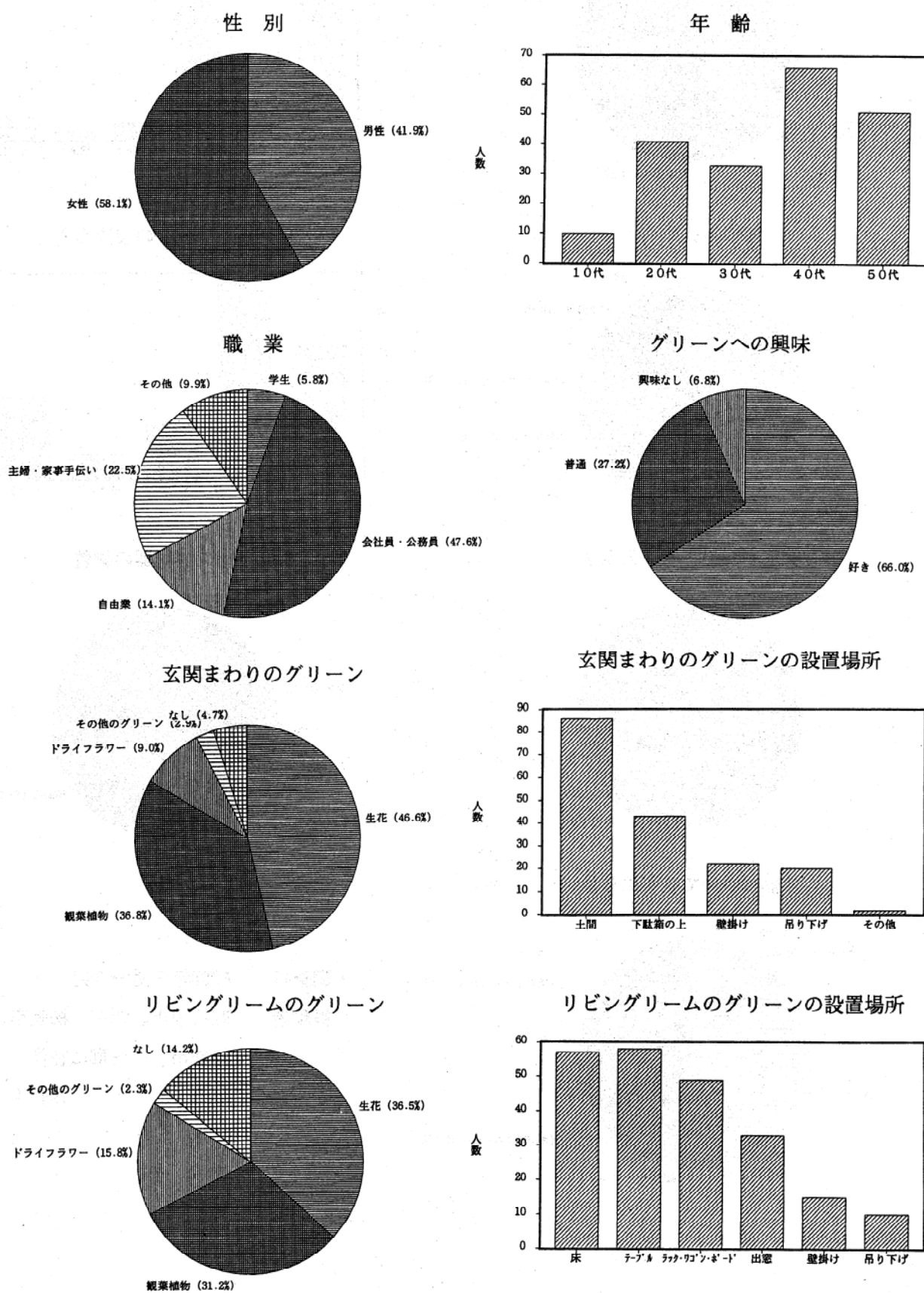
- ・スクリーン下絵印刷、呉須絵付け、鉄絵、釉薬吹き付け、ドローイング、白化粧、鉄刷毛目、金銀彩、サンドブラスト

3. 結果と考察

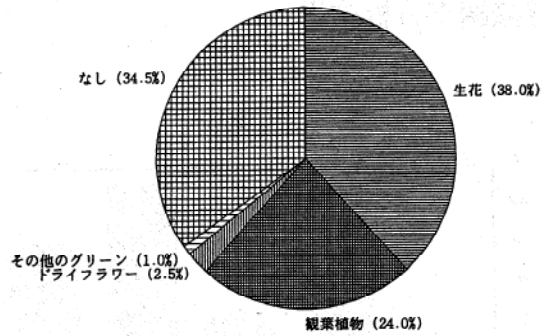
当地場産業の萬古焼業界の中で花器のシェアは多い。しかし、花器という元来の商品は飽和状態にあり、新しい開発が必要とされている。今回の研究試作は花器の用途を広げ、切り花のみならず、観葉植物、ドライフラワーなど自然を部屋に取り込む楽しさや、生活の中に潤いを与える容器を提案したものです。これらは展示会で成果発表し、企業の評価を仰ぎながら商品企画の参考としました。

(表1)

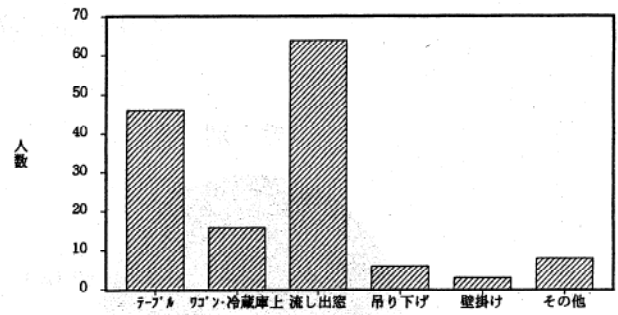
グリーンに対する意識調査分析結果



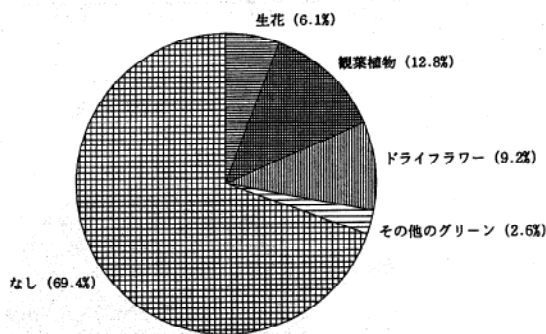
台所のグリーン



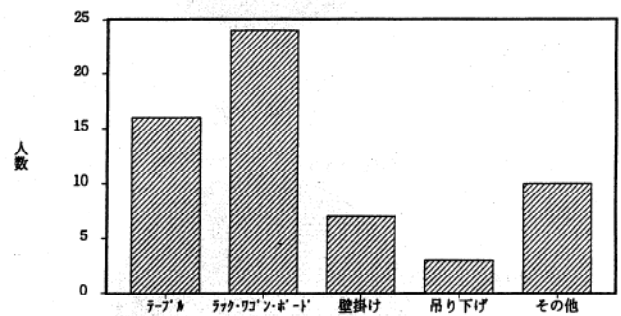
台所のグリーンの設置場所



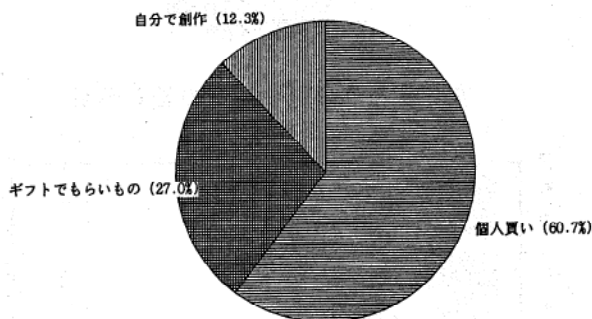
寝室のグリーン



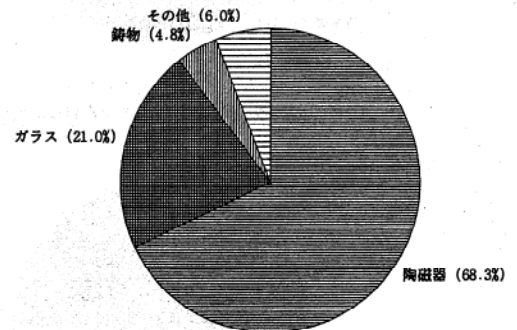
寝室のグリーンの設置場所



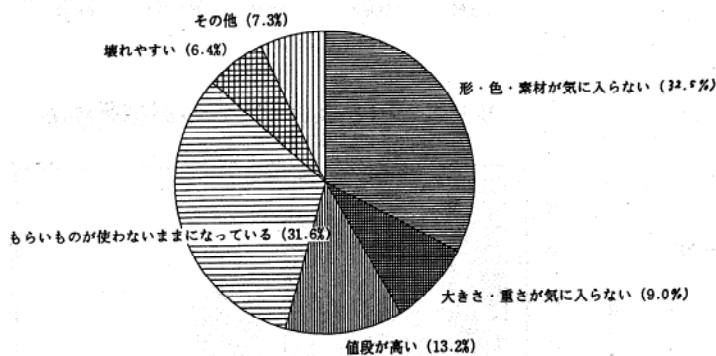
グリーンの容器の入手法



グリーンの容器の材質



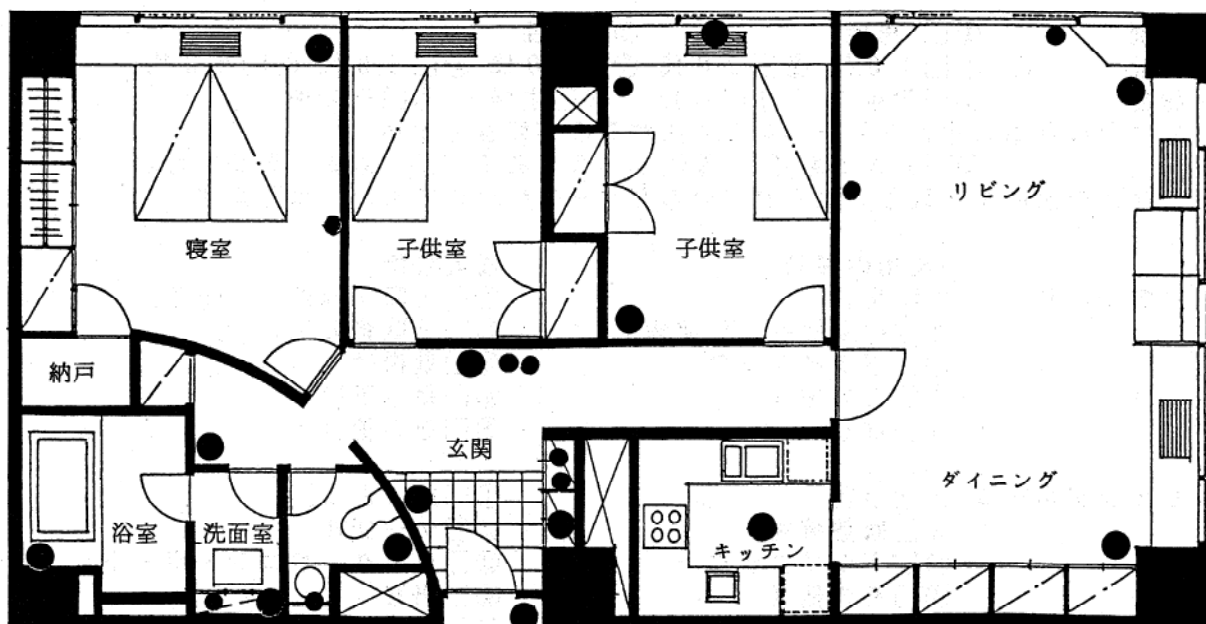
容器についての不満な点



- ・調査日 1993年8月～9月
- ・被験者 四日市市、津市、松阪市、鈴鹿市、一志郡に在住

191人

(図1)



(表2)

	作 品 名	材質	成形法	釉 薬	焼 成	加 飾 等
1	鉢カバー	赤土	ロクロ成形	透明釉	1,200℃酸化焼成	スクリーン下絵転写
2	"	白土	"	"	"	
3	"	"	"	"	"	
4	"	赤土	"	"	"	
5	"	白土	"	灰釉	1,230℃還元焼成	
6	花器	赤土	"	イラボ釉	1,250℃炭化焼成	呉須絵付け
7	変形花器	"	"	黒釉	"	"
8	立方花器	"	手びねり	イラボ釉	1,250℃還元焼成	鉄絵
9	四角錐花器	"	"	ラスター釉	1,230℃酸化焼成	
10	カナコ花器	"	"	イラボ釉、ラスター釉	1,250℃還元焼成	釉薬吹き付け
11	花台付き花器	"	ロクロ成形	マット釉	1,250℃炭化焼成	ドローイング
12	"	"	"	灰釉、天目釉	1,250℃還元焼成	ドローイング
13	台付きプランター	"	"	透明釉	1,230℃還元焼成	白化粧、鉄刷毛目
14	"	白土	"	"	"	呉須絵付け
15	壁掛けプランター	"	"	天目釉	"	
16	四連プランター	赤土	"	灰釉、天目釉	"	白化粧
17	カナコ連花器	"	"	"	1,250℃炭化焼成 1,230℃還元焼成	鉄・呉須下絵、金銀彩、サンドブラスト
18	植木鉢	"	"	鉛釉	1,230℃酸化焼成	白化粧

アンケート用紙

- ・性別 ① ☐ 男性 ② ☐ 女性
- ・年齢 ① ☐ 10代 ② ☐ 20代 ③ ☐ 30代 ④ ☐ 40代 ⑤ ☐ 50代～
- ・職業 ① ☐ 学生 ② ☐ OL ③ ☐ 主婦 ④ ☐ その他
- ・あなたは部屋の中にグリーンを取り入れるのが好きですか
 ① ☐ 好きである ② ☐ ふつうである ③ ☐ あまり興味がない
- ・あなたの家の中に取り入れられているグリーンについておたずねします

- | | 植物の種類 | 設置場所 |
|-------|--|--|
| 玄関まわり | ① ☐ 生花
② ☐ 観葉植物 (ミニ植物含)
③ ☐ ドライフラワー
④ ☐ その他 ()
⑤ ☐ なし | ① ☐ 土間 (ゆか) ・廊下
② ☐ 下駄箱の上
③ ☐ 壁掛け
④ ☐ 吊り下げ
⑤ ☐ その他 () |

- | | | |
|---------|--|---|
| リビングルーム | ① ☐ 生花
② ☐ 観葉植物
③ ☐ ドライフラワー
④ ☐ その他 ()
⑤ ☐ なし | ① ☐ 床 (とこ)
② ☐ テーブル
③ ☐ ラック・ワゴン・ボード
④ ☐ 出窓
⑤ ☐ 壁掛け
⑥ ☐ 吊り下げ
⑦ ☐ その他 () |
|---------|--|---|

- | | | |
|----|--|---|
| 寝室 | ① ☐ 生花
② ☐ 観葉植物
③ ☐ ドライフラワー
④ ☐ その他 ()
⑤ ☐ なし | ① ☐ テーブル
② ☐ ラック・ワゴン・ボード
③ ☐ 壁掛け
④ ☐ 吊り下げ
⑤ ☐ その他 () |
|----|--|---|

- | | | |
|----|--|--|
| 台所 | ① ☐ 生花
② ☐ 観葉植物
③ ☐ ドライフラワー
④ ☐ その他 ()
⑤ ☐ なし | ① ☐ テーブル
② ☐ ワゴン・冷蔵庫の上
③ ☐ 流し出窓
④ ☐ 吊り下げ
⑤ ☐ 壁掛け
⑥ ☐ その他 () |
|----|--|--|

- ・今、お使いになっているグリーンの容器 (花器・鉢カバーなど) についておたずねします

- (1) 容器の入手はどうでしたか ① ☐ 個人買った ② ☐ ギフトでいただいた ③ ☐ 自分で創作

- (2) 容器の材料は何ですか ① ☐ 陶磁器 ② ☐ ガラス ③ ☐ 鋳物 ④ ☐ その他 ()

容器についてどんな事がお気づきですか

- ① ☐ 自分に気に入った形・色・素材のものが無い
- ② ☐ 自分に気に入った大きさ・重さのものが無い
- ③ ☐ 値段が高すぎる
- ④ ☐ 頂いたものが使わないままになっている
- ⑤ ☐ こわれやすい
- ⑥ ☐ その他 ()

- ・陶磁器の容器について要望や不満がありましたらご自由にお書きください

(ご協力ありがとうございました)

試 作 品 写 真

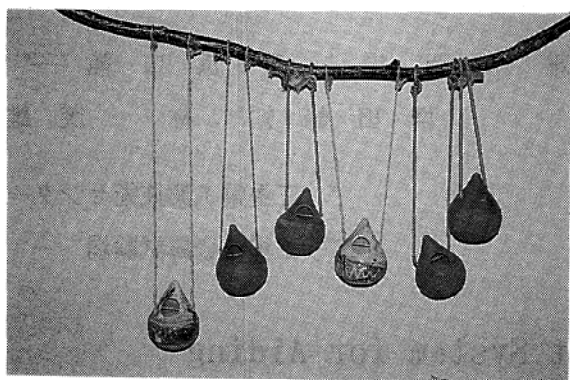


写真 1

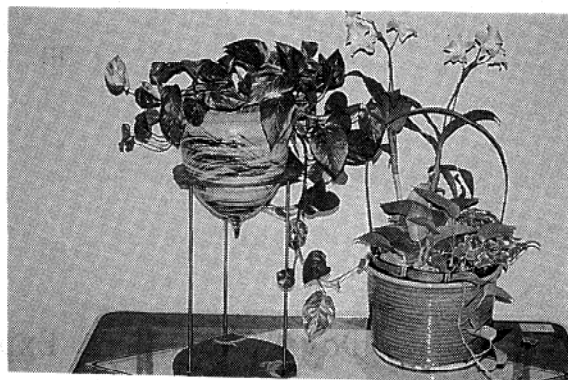


写真 2

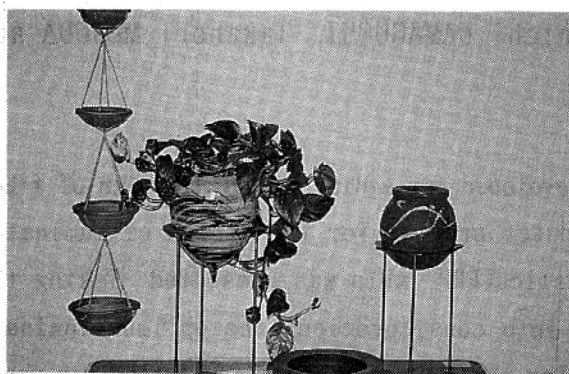


写真 3



写真 4



写真 5

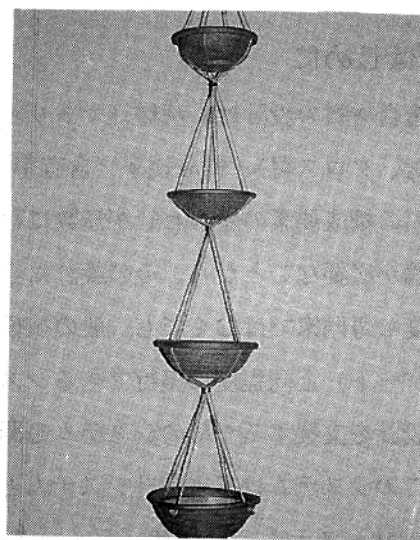


写真 6

(6) 複合材料設計支援エキスパートシステムの開発(2)

— FRP 船外板設計エキスパートシステム —

田 中 雅 夫*, 西 川 孝*, 浜 口 純 一*

増 田 峰 知**, 林 茂 雄

* 三重県工業技術センター

** 三重県金属試験場

Development of Expert System for Aiding

Design of Composite Materials (2)

— Expert System for Aiding Design of Laminated Shell Plating in Glassfibre Reinforced Plastics Ship —

by Masao TANAKA, Takasi NISIKAWA, Zyunichi HAMAGUCHI, Takanori MASUDA and
Shigeo HAYASHI

A personal computer expert system has been developed for aiding material design of fiber reinforced composites. In this paper a computer program for the design of laminated shell platings in glassfibre reinforced plastics (FRP) ship was presented. Taking the cost, the weight and mechanical properties into consideration, the optimum laminate construction of shell plating was determined. For this optimization FI evaluation was used. It is considered that the proposed FI evaluation based on the concept of fuzzy integral is a very useful method for optimizing design of laminated composites.

Key Words : Exprt System, Shell Plating, FRP Ship.

1. はじめに

複合材料の設計は、基材（マトリックス樹脂、強化材）の選定や強化材の形態（一方向材、マット材、クロス材）、構成比率（含有率）、配置（積層角、積層順序）を決定することであるが、複合材料の構成要素の組合わせが無数に存在すること、更には異方性理論など高分子系複合材料固有の理論が必要なことから、その設計に当たっては高度な専門知識を必要とする。従って、複合材料の高度な専門家ではなくても一般の技術者が、容易に複合材料の力学解析や材料設計を専門家（エキスパート）と同程度に実行できるシステムを開発することは大いに意義がある。そこで、複合材料の設計を支援するためのシステムを開発した。^{1) 2)}

このシステムは基本設計システムと応用設計システムの2つのシステムから構成されており、基本設計システムでは積層パラメータ法とAI法（Artificial Intelligence）を用いて、一方向材による強化繊維の選定、積層角や積層順序の決定などの基本的な複合材料の設計がシミュレーショ

ンできる。応用設計システムはFRP製品の設計を支援するシステムであり、ここではFRPの代表的な応用例の一つであるFRP船を取り上げ、その外板設計エキスパートシステムについて報告する。

FRP船の外板設計においては、使用するガラス繊維基材の種類によって多数の組合せが存在し、それぞれの積層構成により外板の力学的特性などが大きく変化するため、最適な積層構成を決定することは困難を要する。そこで、外板の積層設計を効率的に支援するシステムを開発した。

2. FRP船外板設計エキスパートシステムの概要

本システムのフローチャートを図1に示す。その概要は、まず積層組合せに関する知識ルールを用いて組合せ数の絞り込みを行い、外板に要求される力学的許容値を満たす組合せに対して重量、価格、力学的特性を総合的に考慮して最適な積層構成を決定する。最適化処理にはファジィ積分による評価法を用いた。なお、システムはPC-9800シリーズおよびその互換機で動作する。

2-1. 材料の選定

外板に使用する材料は、ガラス基材として2種類のチョップドストランドマット（M450、M600：日本硝子繊維）と2種類のロービングクロス（R580、R810：日本硝子繊維）を、マトリックス樹脂としてオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂（ポリマール8285：武田薬品工業）を用いた。その積層基材の主な物性値を表1に示す。

2-2. 積層構成の組合せ

積層構成の組合せ数 N は、積層数を n plyとすると $N = 4^n$ となり、莫大な数になる。そこで、次に示す積層組合せに関するルールを適用することにより組合せ数の絞り込みを行う。

◎ルール1

外板の外表面、内表面にロービングクロス（以下Rで示す）を用いない。

◎ルール2

接着性の考慮より、R-Rの積層構成は除外する。

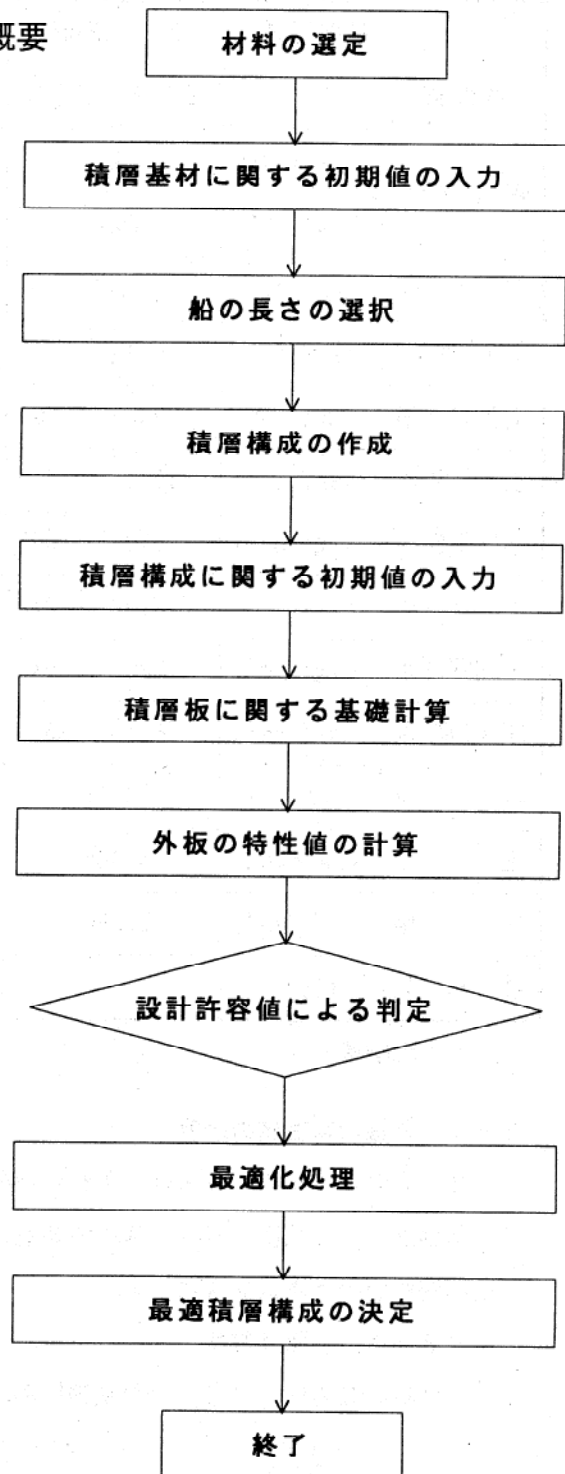


図1 FRP船外板設計のフローチャート

◎ルール 3

Rは出来るだけ応力の高い部分に使用する。

◎ルール 4

対称積層構成とする。

表 1 積層基材の物性値

積層基材 物性値		M 1 (M450)		M 2 (M600)		R 1 (R580)		R 2 (R810)	
		X方向	Y方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向
繊維含有率	vol %	16.5		15.7		35.6		35.6	
	wt %	29.8		28.6		54.3		54.0	
密度 (g/cm ²)		1.43		1.42		1.69		1.69	
引張強さ (kgf/mm ²)		8.0	7.0	7.3	6.1	31.0	30.5	34.0	28.5
引張弾性率 (kgf/mm ²)		920	890	850	860	1,950	1,900	2,000	1,750
曲げ強さ (kgf/mm ²)		15.3	15.0	15.2	14.2	45.0	47.0	52.0	45.0
曲げ弾性率 (kgf/mm ²)		910	900	920	860	1,300	1,260	1,300	1,200
ポアソン比 *		0.310	0.310	0.311	0.311	0.119	0.119	0.119	0.119
圧縮弾性率 (kgf/mm ²)		980	940	1,030	920	2,130	2,020	2,130	2,020
圧縮強さ (kgf/mm ²)		26.1	25.5	27.3	24.7	26.5	28.5	26.5	28.5
板 厚 (mm)		3.17		2.96		3.16		3.16	
重 さ (g/m ²)		4,526		4,194		4,273		4,500	
価 格 (円/m ²)		2,250		2,100		2,960		3,150	
積 層 数 (ply)		3		2		4		3	

* : 理論値

2-3. 外板の特性値の計算

2-2のルールにより組合わされた積層板について、ポアソン比、引張弾性率、曲げ弾性率、引張強度、曲げ強度、ガラス基材所要量、マット換算値、ロービング比、重量、価格を計算する。主な特性値の計算式を次に示す。³⁾

2-3-1. 引張弾性率

外板のX方向、Y方向の引張弾性率は次式より計算する。

$$E_x = \frac{\sum_{m=1}^N K_x^{(m)} t_m - \frac{(\sum v_x^{(m)} K_y^{(m)} t_m)^2}{\sum K_y^{(m)} t_m}}{(1)} \quad (1)$$

$$E_y = \frac{\sum_{m=1}^N K_y^{(m)} t_m - \frac{(\sum_{m=1}^N v_y^{(m)} K_x^{(m)} t_m)^2}{\sum_{m=1}^N K_x^{(m)} t_m}}{1} \quad (2)$$

$$\text{ここで } K_x^{(m)} = \frac{E_x^{(m)}}{1 - v_x^{(m)} v_y^{(m)}}$$

$$K_y^{(m)} = \frac{E_y^{(m)}}{1 - v_x^{(m)} v_y^{(m)}}$$

$E_x^{(m)}$: 第m層目の積層基材のX方向の引張弾性率

$E_y^{(m)}$: 第m層目の積層基材のY方向の引張弾性率

$v_x^{(m)}$: 第m層目の積層基材のX方向のポアソン比

$v_y^{(m)}$: 第m層目の積層基材のY方向のポアソン比

t_m : m層目の積層基材の全板厚に対する板厚比

2-3-2. 曲げ弾性率

外板のX方向、Y方向の曲げ弾性率は次式より計算する。

$$E_x = \frac{1}{h^3} [E_{x1} h_1^3 + \dots + E_{xm} (h_m^3 - h_{m-1}^3) + \dots + E_{xN} (h_N^3 - h_{N-1}^3)] \quad (3)$$

$$E_y = \frac{1}{h^3} [E_{y1} h_1^3 + \dots + E_{ym} (h_m^3 - h_{m-1}^3) + \dots + E_{yN} (h_N^3 - h_{N-1}^3)] \quad (4)$$

ここで t_m : 1層目からm層目までの板厚

2-3-3. 引張強度

積層理論により各層における応力配分率を求め、最大応力説から破損応力を計算する。いま、第m層のX方向の引張応力の配分率は次式で表すことができる。

$$\frac{\sigma_x^{(m)}}{\sigma} = \frac{K_x^{(m)} - v_x K_{xy}^{(m)}}{E_x} \quad (5)$$

ここで E_x : 外板のX方向の弾性率

v_x : 外板のX方向のポアソン比

従って、第m層の積層基材のX方向の引張強度を $F_x^{(m)}$ とすると、

$$\sigma_x^{(m)} = F_x^{(m)} \quad (m = 1 \sim N)$$

となり、これを式(5)に代入すると、第m層の応力値 σ が計算できる。こうしてすべての層について計算し、応力配分による各層の応力値を計算する。そして、その最小の応力を初期破損応力とし、その時の層を初期破損層とする。次に、初期破損した層の弾性率を0として、初期破損と同様にして、各層の応力配分による応力値 σ を計算し、その最小の応力を第2破損応力とする。こうして、第N破損応力まで計算し、初期破損応力から第N破損応力における最大値を積層板のX方向の引張強度とする。同様にして、Y方向の引張強度も計算できる。計算のフローチャートの図2に示す。

2-3-4. 曲げ強度

初期破壊による外板のX方向の曲げ強度 σ は、次式より計算する。

$$\sigma_x = \left(\frac{E_x}{E_{out}} \right) \sigma_{out} \quad (6)$$

ここで、 E_{out} : 最外層積層基材の
圧縮弾性率

σ_{out} : 最外層積層基材の
圧縮強度

E_x : 外板の曲げ弾性率
(X方向)

同様にしてY方向の曲げ強度も計算できる。

2-3-5. ポアソン比

外板のX方向、Y方向のポアソン比は次式より計算する。

$$v_x = \frac{\sum v_x^{(m)} K_y t_m}{\sum K_y^{(m)} t_m} \quad (7)$$

$$v_y = \frac{E_y}{E_x} v_x \quad (8)$$

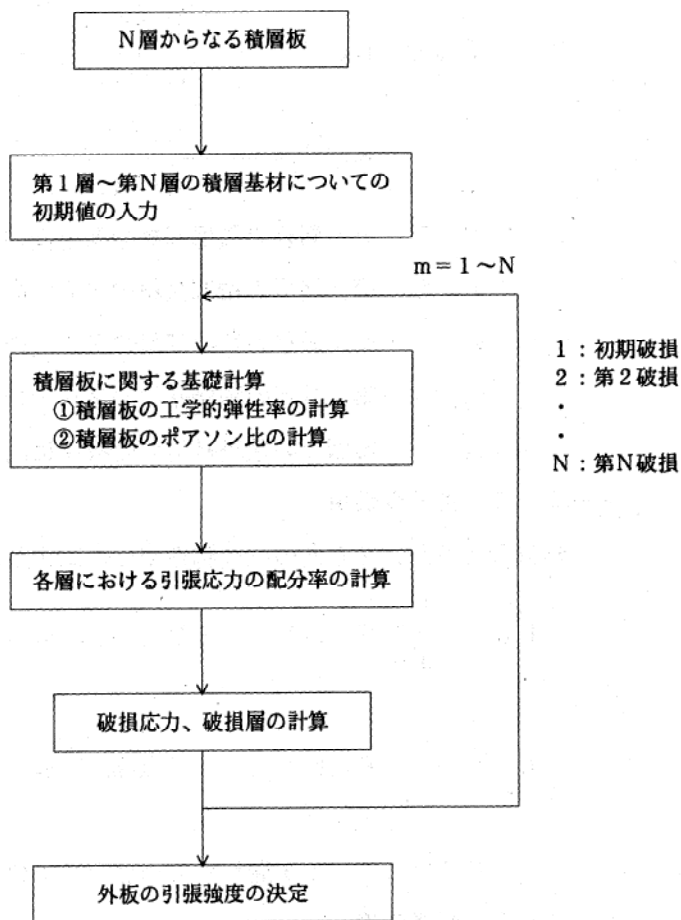


図2 外板の引張強度計算フローチャート

2-4. 最適化処理

設計値（マット換算値、板厚、力学的許容値）を満足する積層組合せの中から、重量、価格、力学的特性を考慮して最適な積層構成を決定する。ここでは、ファジィ理論を応用した^{4) 5)} ファジィ測度とファジィ積分を用いて最適化を行った。

いま、ある積層構成を評価するにあたり、価格、重量、力学的特性などのいくつかの評価項目 $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ を設定する。この評価項目を設計者がどの程度重視するかという重視度をファジィ測度 $g(\cdot)$ で表し、ある評価項目 X_i に対する積層構成の望ましさの程度を $h(X_i)$ とすると、その積層構成の評価値 μ は次式のようにファジィ積分により求めることができる。

$$\begin{aligned} \mu &= f \ h(x_i)g(\cdot) = \sup_{1 \leq j \leq n} [h(x_i) \wedge g(X_j)] \\ &= \max_{1 \leq j \leq n} [\min_{x_i \in X_j} h(x_i) \wedge g(X_j)] \end{aligned} \quad (9)$$

以上より、各積層構成の評価値 μ を求め、それが最大となる積層構成を外板の最適積層構成とする。そのフローチャートを図3に示す。

3. 解析結果

システムの実行例として、船の長さが12m以上15m未満、15m以上20m未満、20m以上35m未満の3つの場合における外板の設計を取り上げた。「ロイド規則」によれば、FRP船外板の部材寸法は積層品1㎡に使用するマット換算のガラス基材重量によって表示され、船の長さによってマット換算値は決まっている。ここでは、設計基準をマット換算値とし、力学的許容値は次の値とし、

引張弾性率：700kgf/mm² 以上

引張強度：10kgf/mm² 以上

曲げ弾性率：700kgf/mm² 以上

曲げ強度：15kgf/mm² 以上

価格を重視する場合について最適化を実行した。その結果を表2に示す。同様に、重量、力学的特性を重視する場合についても最適な積層構成が得られる。

また、本システムでは板厚を基準とした設計も可能であり、外板の板厚を入力することにより最適な積層構成が決定される。

一方、最適化処理にける積層組合せ数が500以上存在する場合は、更に、積層構成組合せルール（ルール5）を追加し組合せ数の絞り込みを行う。

◎ルール5

チョップドストランドマットおよびロービングクロスにおいてそれぞれ同種類の積層基材にする。

（R1-R2、M1-M2の組合せは除外する）

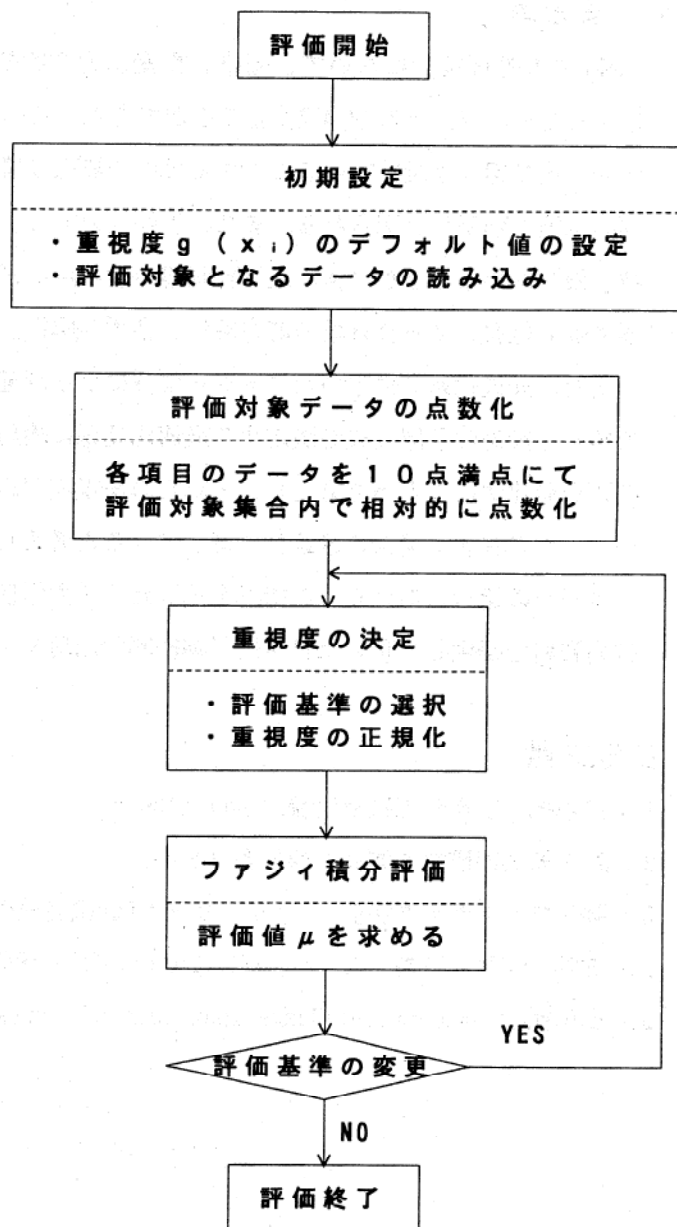


図3 ファジィ積分による最適化システムのフローチャート

表2 外板の最適積層構成

船の長さ	マット換算値* (g/㎡)	積層構成
35m未満20m以上	7650～5500	M1R2M1R1M1R2M1
20m未満15m以上	5500～4800	M1R2M1M1R2M1
15m未満12m以上	4800～4350	M1R2M1R2M1

*：「ロイド規則」によるマット換算値
M1、M2：チョップドストランドマットM450、M600
R1、R2：ロービングクロスR580、R810

4. まとめ

FRP船の外板設計において、価格、重量、力学的特性を総合的に考慮した最適な積層構成を決定するためのシステムを開発することができた。このシステムでは自動選択と手動入力を選択が可能で、自動選択は設計条件を入力するだけで最適な積層構成を決定することができ、大幅な設計期間の短縮と効率化が図られる。また、手動入力では、任意の積層構成を入力することにより外板の特性値を求めることができ、設計計画案の検討用などに活用できる。更に、本システムでは、有限要素性も付属してあり外板の応力解析、ひずみ解析、破壊解析が可能である。

また、最適化処理に用いたファジィ積分による評価法は価格、重量、力学的特性などを総合的に考慮して最適な積層構成を決定する最適化問題に適用することができる。このように評価項目は厳密に数量化することができても、それらの重視度が設計者の主観により決定されるような「あいまいさ」が存在する場合の最適化に適していると考えられる。

本研究の遂行にあたり、ご指導を頂いた三重大学横山敦士助教授に、また、ガラス織物に関する技術資料を提供して頂いた日本硝子繊維(株)中川恒文主席技師に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 田中他, 三重県工技セ研報, No.17 (1993)
- 2) 新技術共同研究事業完了報告書 (H 6)
- 3) 強化プラスチック協会, “ハイブリッドFRP積層板の力学的特性に関する研究報告書”, (1984)
- 4) 寺野, 浅居, 菅野, “ファジィシステム入門” (1987) オーム社
- 5) 奥田徹示, Memoirs of Osaka Institute of Technology, Series : A, Vol.25, No.2 (1981)

(7) 有機溶媒添加による板状水酸アパタイト微結晶の水熱合成

伊賀分場 岡本 康男

本研究は、平成5年度中小企業技術指導員養成課程（6カ月コース）の実習として、工業技術院名古屋工業技術研究所で行ったものである。その内容については、中小企業技術指導員養成課程「実習報告書」に記載されているので、概要について報告します。

1. まえがき

生体親和性に優れている水酸アパタイト（以下HApと略記す）は、人工歯や人工骨などのインプラント材料として盛んに検討されている。また、HApのタンパク質への吸着性に注目してカラム充填材としても多く検討されているが、結晶面によって吸着するタンパク質の種類が異なると報告もされている。そこで、一方の結晶面の成長を抑えて結晶の形状を制御する事によりタンパク質の選択性を高めることが可能となる。

これまで、非晶質リン酸カルシウムスラリーに各種のアルコールを添加し、水熱処理すると、板状HAp結晶が得られ、また、アルコールの価数が違うことによっても形状が異なるという報告されているが、今回は添加溶媒を炭素数3つのアルコール（1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン）に限定する事によってアルコールのアルキル基の影響を相殺し、その時の添加量および水酸基の数による結晶形状の変化について検討した。

2. 実験方法

CaCO_3 と $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を Ca/P 比を1.67に調整した後蒸留水とともに24時間ボールミル内でメカノケミカル合成して得られた低結晶性HApスラリーを出発原料とした。これに各種アルコールを添加した後、アンモニアでpH10に調整したスラリーを180℃で攪拌しながら5時間水熱処理した。

得られた生成物をTEMで観察するとともに、XRDによる結晶相の同定、IR分析、TG-DTAによる熱分析を行った。また、生成物の化学組成はICPによる分析結果から求めた。

3. 結果・考察

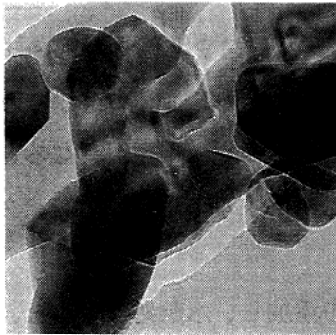
アルコールを添加して、水熱処理をすると添加量、種類に関わらずHApが生成されたことがX線回折ピークより確認できた。各種アルコールを1 mol/l 添加して得られた結晶をTEMで観察したところグリセリンを添加したものは板状結晶のみ存在し、その他のアルコールについては板状結晶と棒状結晶が混在していることがわかった。つぎに、3 mol/l 添加したときは、1-プロパノールでは板状結晶と棒状結晶がみられるが他のアルコールについては板状結晶のみみられた。また、2価以上のアルコールでは板状結晶が不定形であることが観察された。



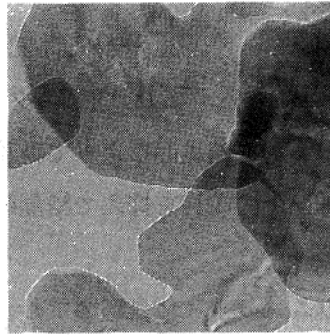
1-プロパノール



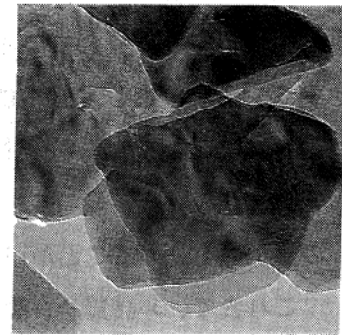
2-プロパノール



1、2-プロパンジオール



1、3-プロパンジオール



グリセリン

写真 各種アルコールを 3 mol/l 添加して水熱処理したときのHAp結晶

アルコールの添加量を増やすことによって特定の結晶軸の成長が制御され、結晶形状に変化が起こったと言える。生成されたHApの赤外線吸収スペクトルをみるとメチル基を示すピークが存在しない事より、アルコールが結晶内に入り結晶成長を妨げているとは考えにくい。HApは吸着性のある物質のためアルコールのOH基が結晶表面に吸着し、その結果アルコール分子が立体障害となって結晶成長を妨げていると思われる。

グリセリンについては、添加量を0.5mol/lまで減らしても、板状結晶のみ生成した。これはHApは極性が高い物質ほど吸着されやすいので、ほかのアルコールよりも極性の高いと思われるグリセリンだと少量でもHAp結晶表面に吸着し結晶成長を妨げたと思われる。

4. まとめ

非晶質リン酸カルシウムにアルコールを添加して水熱処理を行うと、板状結晶が得られた。1価のアルコールを添加したときは、比較的形の整った六角形の板状結晶が得られた。

2価のアルコールを添加したときは、不定形の板状結晶が得られた

3価のグリセリンを添加したときは、少量でも板状結晶が得られた

最後に、実習期間中熱心にご指導いただきました名古屋工業技術研究所セラミックス応用部の永田夫久江氏に深く感謝いたします。

(8) 伊賀産粘土による鑄込成形の研究

伊賀分場 伊藤 隆
材料開発部門 熊谷 哉

1. まえがき

伊賀地域は、古琵琶湖層群と呼ばれる地層中から、木節粘土、蛙目粘土という世界でも屈指の優れた窯業原料を産出する。この粘土は耐火度が高く、水と混練すると可塑性が良いことから、陶磁器や耐火物に古くから用いられているが、成形法はロクロや押し出しといった練り土による可塑成形であり、スラリーによる鑄込成形はほとんど行われていない。これは、伊賀産粘土をスラリー状にしたとき、流動性が悪く、鑄込成形性に劣るためと考えられるが、その原因は未だに不明である。そこで、本研究は、伊賀産粘土スラリーの流動性に影響する因子を解明し、物理、化学的処理を行うことにより、流動性を向上させ、鑄込成形を可能にすることを目的とする。今回は伊賀産粘土を始め、各種粘土スラリーの流動特性を調べ、鉱物組成などとの関連について考察した。また、流動性を改善するための処理法についても若干検討した。

2. 実 験

試料は三重県島ヶ原村の粘土鉱山から産出した3種類の伊賀産粘土(A、B、C)と愛知県瀬戸産水ヒ蛙目粘土、岐阜県土岐口蛙目粘土及び四日市で調整されている半磁器土を用いた。伊賀産粘土AとBは灰色の蛙目粘土、Cは黒色で有機物を多く含む蛙目粘土である。伊賀産粘土(A、B、C)は、それぞれ水と混合してスラリー状とし、振動ふるいにより150メッシュのふるいを通したものをフィルタープレスで脱水し、風乾後、粉碎した。また、その他の試料は、市販のものを風乾し、必要であれば粉碎して実験に供した。

各試料に対し、所定量の珪酸ソーダ(1号)と水分量70wt%となるように蒸留水を加え、ボールミルで1時間混合した。スラリー温度を一定にするため、 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽中で10分間攪拌混合した後、B型粘土計でみかけ粘度を測定した。測定条件は特別な場合を除いて、ローター#2、30rpmとした。このスラリーを30分間静置した後、同様に粘度を測定し、粘度の上昇程度からチキソトロピー性を評価した。また、スラリーのpHをガラス電極により測定した。

次に、伊賀産粘土の流動性を改善するための処理法として、試料を 400°C で仮焼した。そして、そのスラリー粘度などを上記と同様に測定した。仮焼条件は、電気炉で、室温 $\sim 110^{\circ}\text{C}$ を1時間、 $110 \sim 400^{\circ}\text{C}$ を30時間で昇温させ、 400°C 1時間保持とした。

3. 結果と考察

3. 1 スラリーの流動特性とその要因

珪酸ソーダ添加量によるみかけ粘度の変化を図1に示す。各試料とも珪酸ソーダの解膠作用により粘度が低下する様子が見られるが、試料によって粘度の低下度合いにかなり差がある。特に、

伊賀産粘土Aは粘度が低下しにくい。そこで、X線回折により各試料の鉱物組成を調べた。その結果を表1に示す。

四日市半磁器土以外は粘土質が主体の物質であり、比較的良く似ており、伊賀産粘土Aが他に比べ、粘度が低下しにくい原因は見出せない。しかし、この粘土の原鉱をよく観察すると、所々に白色の粘土が少量存在しているのが認められ、これをX線回折で調べたところ、図2に示すように10Å付近のピークが170℃1時間の加熱により、7Å付近へ移動しており、加水ハロイサイトが多く含まれていることがわかった。これは、試料全体から見れば微量であるため、表1の結果には現れていないが、火山灰からできたものと考えられ、小倉らの報告¹⁾にもあるように、島ヶ原村周辺の粘土鉱床にはモンモリロナイトや加水ハロイサイトから成る火山灰起源の白色粘土層が随所に存在し、愛知県瀬戸地域の粘土鉱床とはこの点で異なることが明らかにされている。

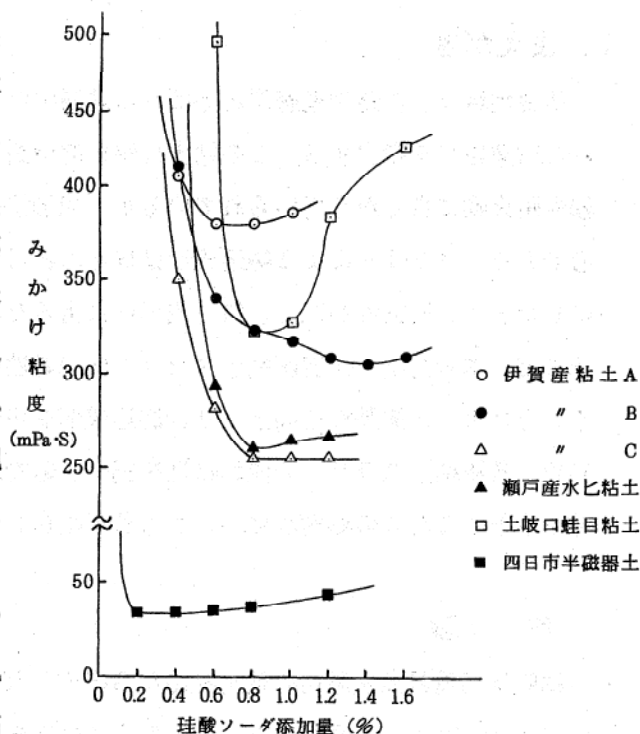


図1 珪酸ソーダ添加量によるみかけ粘度の変化

表1. 各試料の鉱物組成

試料名	カオリナイト	石英	長石	セリサイト	パイロフィライト	ギブサイト
伊賀産粘土A	*****	**	**	*		
〃 B	****	***	**			
〃 C	****	***	*	*		*
瀬戸産水ヒ蛙目粘土	*****	**	*	*		
土岐口蛙目粘土	****	**	*	*		
四日市半磁器土	**	*****	***	***	**	

***** 非常に多い、**** 多い、*** やや多い、** 少ない、* 微量

火山灰起源の粘土鉱物はモンモリロナイトや加水ハロイサイトの他、アロフェンやイモゴライトなどがあり²⁾、これらは表面電荷や粒子の形状がカオリナイトとはかなり違っており³⁾、カオリナイト系粘土のスラリー中に混入すると、粘度が高くなることが予想される。伊賀産粘土Aはアロフェンやイモゴライトも極微量含んでいる可能性があり、火山灰起源の粘土鉱物を微量含有することが、スラリーの流動性を悪くしている一つの原因であると推定されるので、今後、さらに詳しく調査する必要がある。

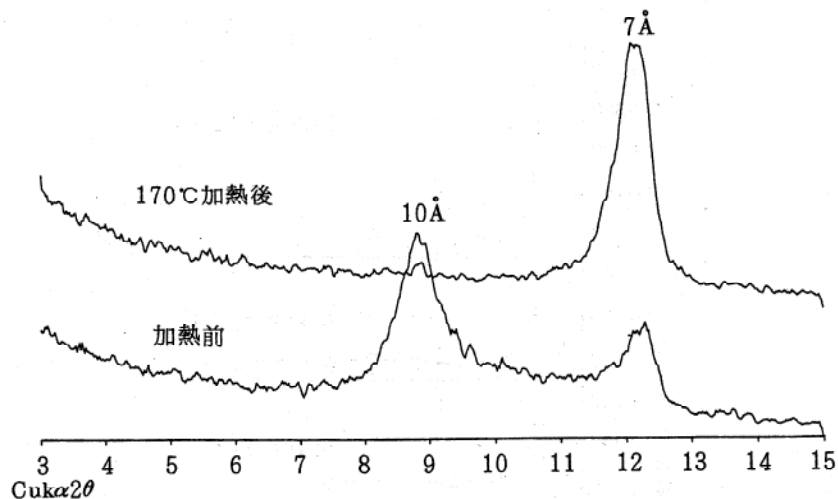


図2 伊賀産粘土A中の白色粘土の加熱変化

四日市半磁器土はカオリナイトが少なく、石英や長石などが多く含まれていることから、微粒成分が少なく、スラリーの流動性が非常に良いと考えられる。従って、鑄込成形に適しており、伊賀産粘土もこのような配合をすれば、鑄込成形がかなり容易になると思われる。

珪酸ソーダ添加量によるpHの変化を図3に示す。これから、伊賀産粘土A、Bや瀬戸産水ヒ粘土、土岐口蛙目粘土は良く似た挙動を示しているが、四日市半磁器土は珪酸ソーダの増加に伴ってpHが上昇しやすく、カオリナイト分が少ないことと対応している。また、伊賀産粘土CはpHが上昇し難く、土壤酸性成分⁴⁾である微量のギブサイト及び多量の有機物を含んでいることがその原因と考えられる。

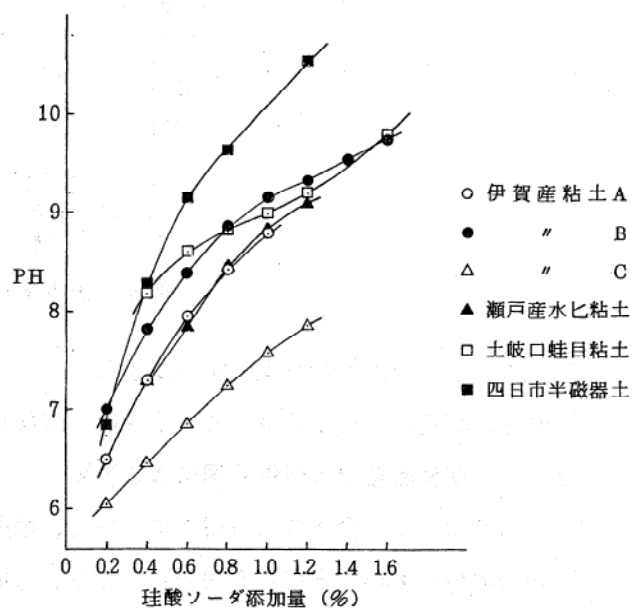


図3 珪酸ソーダ添加量によるpHの変化

一般に、カオリナイトの水中での分散性は、アルカリ性領域で良くなることが知られている。しかし、本研究の結果では、珪酸ソーダによるpHの上昇の難易度とスラリーの流動性とは必ずしも一致しない。

次に、チキソトロピー性の評価結果を図4に示す。チキソトロピー性が大きければ、静置後の粘度が静置前よりも高くなるはずであり、四日市半磁器土を除いて、各試料とも珪酸ソーダ添加量が少なく、解膠が不十分のとき、著しいチキソトロピー性を示した。珪酸ソーダ添加量を増やし、最も良く解膠した状態のスラリーは、ほとんどチキソトロピー性がないようであり、伊賀産粘土が特に他と異なる様子は見られなかったが、より高濃度のスラリーで実験してみる必要がある。

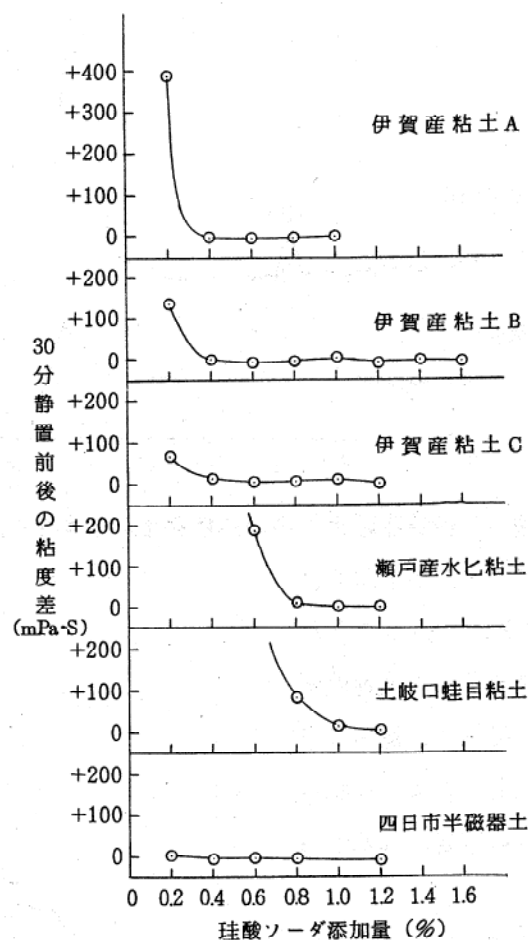


図4 チキトロピー性の評価

スラリーの流動性を支配する要因として、溶出イオンや粒度分布なども重要であり、今後、これらの測定と併せて考察していかなければならない。

3. 2 伊賀産粘土の仮焼処理による影響

伊賀産粘土に含まれる有機物について、堀尾ら⁶⁾は、瀬戸、東濃地域の粘土に比べてアルカリ可溶成分が多いことなどを報告しており、有機物が粘土の分散性に及ぼす影響については、渡辺らの報告⁶⁾にもあるように、種類によって様々な作用があることがわかっている。従って、伊賀産粘土を 400℃で仮焼すれば、有機物はある程度除去されるとともに、微量含まれる加水ハロイサイトなどの形態も変わり、流動性が変化すると予想される。伊賀産粘土の400℃仮焼物に対し、珪酸ソーダ1.0wt%、水分量70wt%添加し、スラリー粘度等を測定した。その結果を表2に示す。

表2. 仮焼による変化

試料名	粘度(mPa・S)		pH	
	仮焼前	仮焼後	仮焼前	仮焼後
伊賀産粘土 A	385	231	8.78	8.05
〃 B	317	208	9.15	8.78
〃 C	255	2,600	7.58	7.72

伊賀産粘土AとBは、仮焼することによってスラリー粘度が低下したが、Cは逆にかなり上昇した。また、pHは、仮焼によりA、Bは低下し、Cは上昇した。CはA、Bに比べて多くの有機物を含んでいるようであり、仮焼後もかなり黒色を呈していることから、有機物は完全には除去されておらず、何らかの形態で残留していると、考えられる。これがCの粘度やpHの変化がA、Bと異なる原因である可能性が強い。従って、400℃での仮焼処理は、流動性の改善に役立つ場合とそうでない場合があり、粘土の種類と関係している。特に、有機物を多く含む伊賀産粘土の仮焼には注意を要する。

4. まとめ

伊賀産粘土を中心としたスラリーの流動特性とその要因及び仮焼処理による影響について調べた結果、次のことが明らかになった。

- 1) 伊賀産粘土は、種類によってかなり流動性が異なり、流動性が悪い粘土には、火山灰起源の加水ハロイサイトが微量含まれていた。伊賀産粘土の流動性が悪いとされる原因の一つは、火山灰起源の粘土鉱物を含有するためと推定される。
- 2) 土壌酸性成分であるギブサイトや有機物を多く含む伊賀産粘土は、珪酸ソーダを添加してもpHが上昇し難いが、pH上昇の難易度と流動性とは必ずしも一致しなかった。
- 3) チキソトロピー性は、珪酸ソーダが少ない未解膠状態のとき、顕著に現れたが、解膠性が良い状態のときは、本研究のスラリー濃度では認められなかった。
- 4) 有機物を多く含む伊賀産粘土は、400℃で仮焼処理することにより、スラリーの粘度が上昇し、pHも高くなったが、有機物が比較的少ない伊賀産粘土は全く逆の挙動を示した。従って、仮焼処理は粘土の種類による影響が大きく、注意を要する。

文 献

- 1) 小倉義雄ほか、三重大学教育学部研究紀要, 42, 43-58 (1991)
- 2) 須藤談話会編, 土をみつめる, P. 35-40, 三共出版 (1986)
- 3) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック (第二版), P. 137-148, 技報堂 (1987)
- 4) 日本化学会編, 土の科学, P. 106-107, 学会出版センター (1989)
- 5) 堀尾正和ほか, 名古屋工業技術試験所報告, 39, 185-190 (1990)
- 6) 渡辺栄次ほか, 同上, 42, 30-36 (1993)

(9) 他誌掲載報告等

「2-1-14 三重県産珪砂を利用した合成」

研究員 稲垣 順一 岡本 康男

重要地域技術研究開発制度

「ニューセラミックス用人工粘土の合成技術」研究成果報告書

平成5年4月20日

口頭発表等

「(4) 人工粘土の合成技術（伊勢珪砂原料）」

研究員 ○稲垣 順一 岡本 康男

平成5年度地域技術シンポジウム

ニューセラミックス用人工粘土の合成技術の研究開発 名古屋会場

平成5年9月20日

三重県窯業試験場年報

平成5年度 (Vol. 28)

発行日 平成6年12月5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