

長崎県窯業技術センター

平成17年度研究報告

Annual Report 2005

53

Ceramic Research Center of Nagasaki

● 研究報告 ●

【連携プロジェクト研究】

- 藻場再生のための食害動物対策技術開発 — 藻食性魚類の食害を考慮した海藻増殖手法の開発 — … 1
- 生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用 …… 8

【経常研究】

- 食器洗浄機対応食器の開発 — 製品開発 — …… 13
- 食器洗浄機対応食器の開発 — 機能性釉薬の開発 — …… 23
- 鑄込み成形による磁器パイプ製造技術の開発 …… 25
- 貯水機能を持つ屋上床タイル製造技術の開発 …… 30
- 強化磁器食器の衝撃試験方法の研究 …… 33
- 製品の「使いやすさ」と形状設計技術に関する研究
—ユニバーサルデザイン製品の評価技術・設計技術の検討と製品開発研究— …… 36

● ノート ●

【経常研究】

- はりつき指導事業 …… 42
- 無機系産業廃棄物の有効活用による新事業創出 …… 44
- 水環境におけるリン固定と回収プロセスに関する研究 …… 46
- 傾斜機能材料技術を用いた光触媒製品の開発 …… 50
- 紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発 …… 52

【技術調査】

- 大村湾水質浄化対策事業 …… 53

－ 連携プロジェクト研究 －

藻場再生のための食害動物対策技術開発

－ 藻食性魚類の食害を考慮した海藻増殖手法の開発 －

研究開発科 吉田英樹・山口典男・武内浩一
総合水産試験場 桐山隆哉

要 約

海藻が着生しやすく、かつ着生した海藻が魚類に食べられにくいブロックの形状・素材について検討した。海藻が着生しやすいブロックの開発について、コンクリート及び溶融スラグを原料とするブロックを作製し幼胚残存試験を実施した結果、諫早市灰溶融施設から排出された溶融スラグを用いたブロックが、従来のコンクリートブロックと同等以上の幼胚残存率を有することがわかった。海藻が食べられにくいブロックの開発について、凹み付きブロックを用いて食害防止効果を検証した結果、直径10～20cm、深さ10～20cmの凹みを有するブロックにおいてアイゴの食害を抑制する効果が見られた。

キーワード：藻場、磯焼け、食害、海藻着生ブロック、溶融スラグ、凹み構造

1. はじめに

近年、海産資源の生育場となる藻場が消滅する磯焼け現象が周辺海域で広く確認されている。この磯焼けの原因の一つである魚類による食害への対策として、生育した海藻が食べられにくくかつ海藻が着生しやすいブロックの形状・素材などについて検討している^{1,2)}。今年度は、溶融スラグの有効利用を図るために、これらを主原料とした海藻の着生する基質を製作し、ホンダワラ類の幼胚が着生して脱落しにくい微細な表面構造の形状について検討する。また、着生した海藻が魚の摂食圧を受けにくい基質の凹凸などの表面構造の形状を明らかにする。

2. 実験方法**2.1 幼胚残存率の高いブロックの試作及び幼胚残存試験****2.1.1 溶融スラグブロックの作製**

ホンダワラ類の幼胚を着生させる基質の原料として、県内で年間1万トン以上排出される溶融スラグを用いた。溶融スラグとは、ゴミ焼却灰や下水汚泥の減容化、無害化を目的として、1200～1500℃の高温で溶融し、冷却固化したものである。長崎県内の溶融スラグ排出状況について、長崎県廃棄物・リサイクル対策課が平成14年度に調査した結果に、当センターが聞き取り調査した17年度実績を一部

表1 長崎県内の溶融施設とスラグ排出状況

長崎県内の溶融施設	処理能力(t/日)	処理対象物	スラグ排出量(t) (14年度実績)
県央県南広域環境組合	300	可燃ごみ	5,000*
諫早市灰溶融施設	24	焼却残さ	4,001
北松北部環境組合	70	可燃ごみ	903*
南高南部衛生福祉組合	30	可燃ごみ	752
佐々クリーンセンター	36	可燃ごみ	570*
佐世保市下水処理場	9	乾燥汚泥	317
上五島広域クリーンセンター	40	可燃ごみ	176
福江市清掃センター	58	可燃ごみ	97
対馬総町村組合ごみ処理施設	60	可燃ごみ	78

(出展) <http://www.pref.nagasaki.jp/eiken/taiki/slag.html> ※聞き取り調査による17年度実績

加えた結果を表1に示す。

本研究では、表1の溶融スラグのうち、諫早市灰溶融施設及び佐世保市下水処理場から排出されるスラグ（以後、それぞれ諫早スラグ、佐世保スラグという）を原料としてブロックを作製し、各種実験に用いた。

各施設のストックヤードから無作為にサンプリングした溶融スラグをジョークラッシャーにて粗粉碎し、5 mm以下に分級した粒子をブロックの原料に用いた。スラグ原料80wt%に対し、ガラス粉を20wt%配合したものに糊材を添加し、水分を加えて混合した。湿った状態の混合物を油圧プレス機にて150 MPaのプレス圧でブロック状に成形したのち乾燥させた。試料の焼成は、電気炉にて100℃/hで昇温し、950℃で1 h保持した後炉冷した。作製した試験体は、ダイヤモンドカッターで70mm×70mm×30mmのサイズに切り分けて幼胚残存試験に用いた。

また比較のため、一般的なコンクリートブロックの平面部分を上記の溶融スラグの試験体と同様のサイズに切り出して実験に用いた。

2.1.2 幼胚残存試験

コンクリート、佐世保スラグ及び諫早スラグ製の

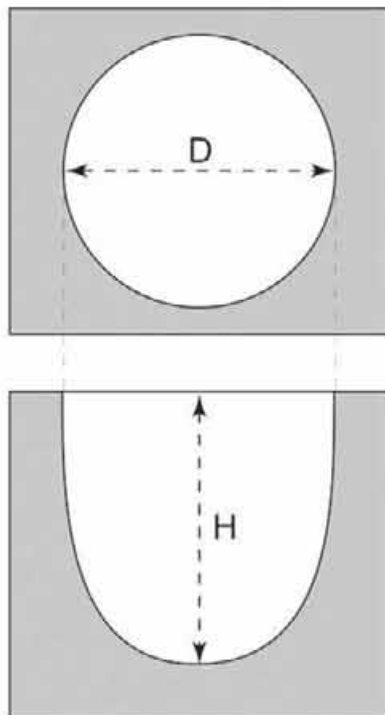


図1 凹み付きブロック概略図

ブロックについて、アキヨレモクの幼胚残存試験を行った。着生時間は48hとし、水洗前後における幼胚の残存率を計測した。計測は、1cm²の範囲に存在する幼胚の数を1つのブロックにつき4カ所ずつ数え、その平均をとることで算出した。

まず、水洗条件を決定するため、コンクリートブロックを用いて着生したアキヨレモク幼胚の残存率の測定を行った。水流は水量と蛇口からサンプルまでの距離で調整し、適切な流水条件を決定した。次に決定した流水条件のもとで、溶融スラグブロックについても幼胚残存試験を実施した。

2.1.3 ブロック表面の電子顕微鏡観察

コンクリート、佐世保スラグ及び諫早スラグ製ブロックについて、表面の微構造を評価するため、走査型電子顕微鏡（日本電子(株)、JSM-6300F）による観察を行った。

2.2 マクロ構造を有する基質の試作及びアイゴの食害防護効果の検証

2.2.1 凹み付きブロック

これまでの観察結果から、磯焼け帯周辺では、10cm程度の岩の窪みに比較的海藻が残存していることが確かめられており、このような凹み構造が魚の摂食圧から海藻を防護していることが推察される。そこで、5～20cm程度の直径及び深さの凹み付きブロックを試作して、水槽内でのアイゴの摂食試験を行い、食圧低減効果のある凹みサイズが存在するかどうかを検討した。

凹み付きブロックの概略図を図1に示す。ブロックの材料は、電源開発(株)松島火力発電所の提供によるクリンカーアッシュを骨材としたコンクリートである。凹みサイズ（直径D×深さH）は、5×5cm、10×5cm、10×10cm、15×15cm、20×20cmの5種とした。5×5cm、10×5cm、10×10cmサイズについては、凹み部分を形成する中子の素材にシリコン樹脂を用い、これらと外枠を組み合わせた鋳込み型に、クリンカーとともに混練したセメントスラリーを流し込み、振とう機で振動を与えて脱泡した（図2）。型ごと乾燥機に入れ、50℃で1昼夜養生し硬化したところで脱型した。

15×15及び20×20cmサイズのブロックについては製作を外注した。



図2 凹み付きブロックの作製工程



図3 凹み構造ブロックの凹み部分と上面に瞬間接着剤で接着したマメタワラ（矢印）

2.2.2 アイゴの食害防護効果の検証

供試したアイゴは、長崎漁港内で籠によって漁獲されたもので、体長別に小型区（尾叉長12～16cm）、中型区（16～18cm）、大型区（25～30cm）の3試験区に分けた。摂食試験は陸上の1t円形水槽を用い、試験区ごとにアイゴを10個体ずつ收容し、凹み付ブロックにアイゴが好んで摂食するマメタワラ[®]を接着して水槽底面に設置し、24時間後のマメタワラの残存状況を調べた。マメタワラの接着はシアノアクリレート系接着剤を用い、凹み部分の底面と対照試験としてブロック上面の2箇所とした（図3）。

2.2.3 凹み底部に凸形状を有するブロックの試作及びゴミ堆積防止効果の検証

天然の海域においては、ゴミや砂泥等が浮遊し、凹み部分に堆積することが予想される。ゴミ等の堆

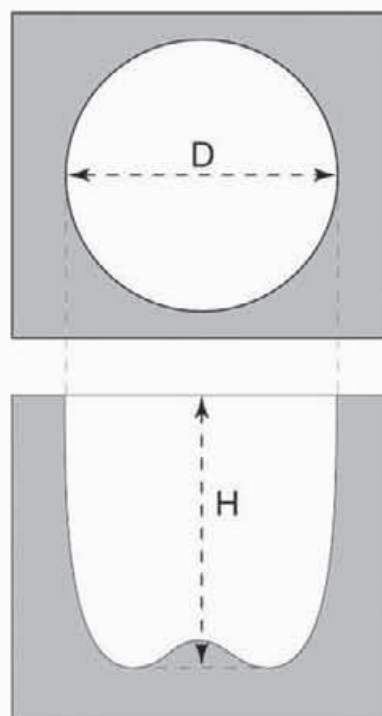


図4 凹み部の底に凸形状を有するブロック概略図

積により凹み底部に着生した幼胚の生長を妨げるおそれがある。そこで、凹み内にゴミが溜まっても幼胚の生長を阻害しない形状を検討するため、図4に示すような凹み底部に凸形状を有するブロックを試作し、ゴミの堆積・除去の予備的実験を実施した。凸部にホンダワラ類の幼胚を着生・固定させると、波や海流による水流が起こった場合にも、幼胚は動かず、凸部に積もったゴミのみが凸部周辺の溝に落ち込むような構造である。

凹み形状のサイズは、直径10cm、高さ10cmとし、凸部は底面から1cm高くした。使用した材料は、ク



図5 ゴミ堆積・除去実験



図6 熔融スラグ及びコンクリート試験体

リンカーアッシュを骨材とするコンクリートである。ゴミの堆積・除去の予備的実験の方法を以下の手順で行った（図5）。

- ①ブロックを、水を張った水槽内に設置する。
- ②浮遊物として水酸化アルミニウムの粉末を水中に投入し、すぐに攪拌する。
- ③静置して粉末を沈降させ、凹み底部全体を均一に粉末で覆う。
- ④波の動きを想定して、再度水を攪拌し水流を起こす。

3. 結果及び考察

3.1 幼胚残存率の高いブロックの試作及び幼胚残存試験

3.1.1 熔融スラグブロックの作製

作製した熔融スラグ及びコンクリートの試験体を図6に示す。

3.1.2 幼胚残存試験

コンクリートブロックを用いて、幼胚残存率に及ぼす流水条件の影響を検討した結果を図7に示す。

吐出量が大きく、蛇口からの距離が長くなるほど残存率が下がることがわかる。この結果、スラグにおける残存率試験は、コンクリートで残存率が約60%となった水量10L/min、蛇口からの距離30cmで行った。図8にアキヨレモク幼胚の残存率の結果を示す。佐世保スラグブロックに比べ諫早スラグブロックは2倍の残存率を示し、さらにコンクリートと比較しても同等以上の残存能力を示すことがわかった。また、1週間後の残存率の測定を行った結果、各試料の残存率は、48時間の結果と有意の差は認められなかった。

3.1.3 ブロック表面の電子顕微鏡観察

電子顕微鏡を用いた表面構造観察の結果を図9に示す。佐世保スラグ表面が非常に平滑であるのに対し、コンクリート及び諫早スラグブロックの表面は、骨材や析出した結晶に由来すると思われる凹凸を有している。凹凸のサイズは、コンクリートよりも諫早スラグの方がより微細で、サブミクロンオーダーであることがわかった。

ホンダワラ類の幼胚は、基質表面に落下した後、100~200 μ m長の仮根を出し、仮根表面の厚さ数 μ mの粘着物質層により基質に固定・着生する⁹⁾。したがってガラスのように平滑な表面を有する佐世保スラグでははがれやすく、幼胚残存率がもっとも低かったと考えられる。一方、凹凸があるコンクリートや諫早スラグでは、仮根が固定しやすい環境にあると考えられ、特に諫早スラグの場合、粘着層の厚みに対し、適度な凹凸サイズであることが幼胚残存率の向上に寄与したと考えられる。

3.2 マクロ構造を有する基質の試作及びアイゴの食害防護効果の検証

3.2.1 凹み付きブロック

試作した凹み付きブロックを図10に示す。また、

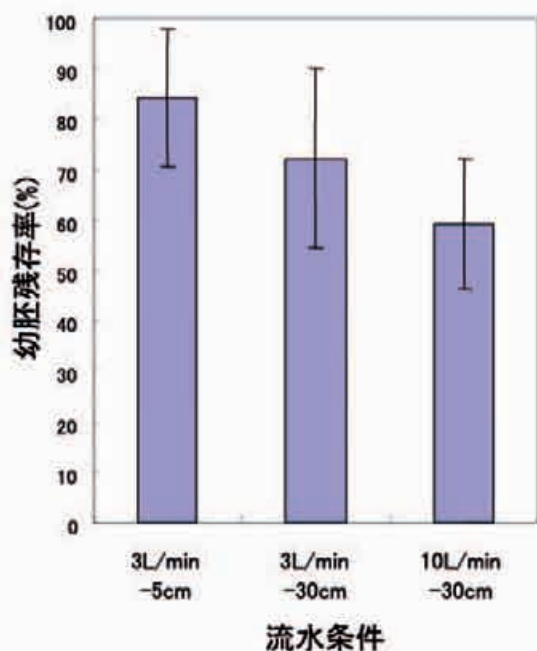


図7 残存率への流水の影響

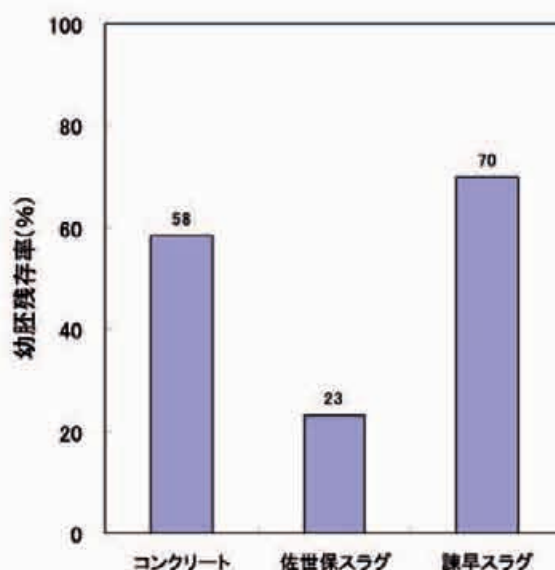
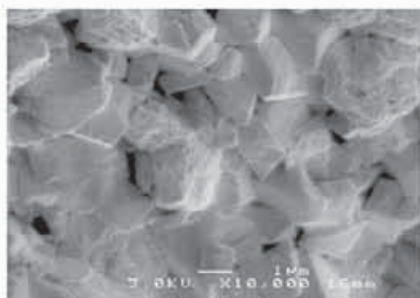
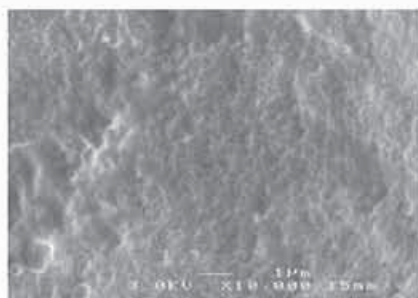


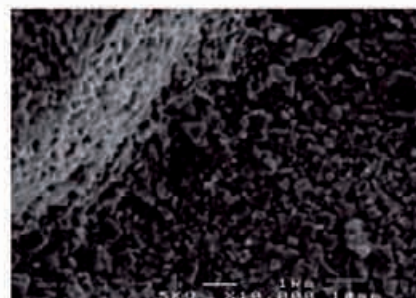
図8 各ブロックにおける幼胚残存率 (着生日数 2日)



(a) コンクリート



(b) 佐世保スラグ



(c) 諫早スラグ

図9 ブロック表面の電子顕微鏡写真

フィールド試験用として、フック付きブロックもあわせて作製した（図11）。

3.2.2 アイゴの食害防護効果の検証

直径と深さの異なる各種の凹み構造に設置したマメタワラについて行ったアイゴの摂食試験の結果を表2に示す。直径×深さが5cm×5cmではアイゴ中型区のみ結果であるが、マメタワラは試験区と対照区とも接着部の主枝をわずかに残すのみとなった。10cm×5cmのブロックでは、アイゴ小型、中型、大型区の各試験区と対照区のいずれもマメタワラは摂食され主枝のみとなった。一方、10cm×10cmのブロックではアイゴ小型区と大型区では、いずれも試験区のマメタワラは残り、設置10日後の試験区と対照区のマメタワラの体長は、小型区では15cm

と3cm、大型区では4cmと0.2cmと明らかな差がみられた。また、15cm×15cm、20cm×20cmのブロックでは、対照区は設けなかったが、アイゴ大型区では設置6日後までマメタワラは残り、体長はそれぞれ13cmと18cmであった。一方、アイゴ小型区では、試験区と対照区のマメタワラはそれぞれ体長18cmと10cmで残ってはいるが、主枝のみとなった。

以上の結果から、凹み構造のブロックの形状については、直径10cm×深さ10cmがアイゴの食害防止には最も有効であり、15cm×15cm、20cm×20cmの形状についてもアイゴ大型魚には食害防止効果が期待できると判断された。今後は、天然海域での実証試験や、着生した海藻の生育への影響、凹み構造であることからゴミの堆積や藻食性動物の食害の影響などについても明らかにしていく必要がある。

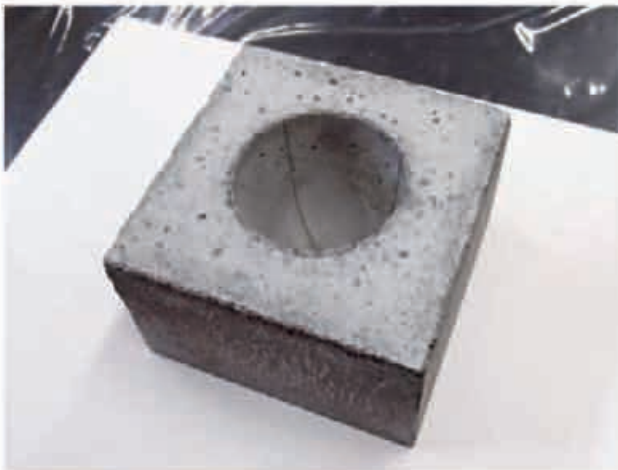


図10 凹み付きブロック



図11 凹み付きブロック（フック付き）

表2 凹み構造の基質に設置した海藻のアイゴの摂食による残存状況

凹み構造 直径×深さ	設置後 の日後	アイゴ小型区(12~16cm)		アイゴ中型区(16~18cm)		アイゴ大型区(25~30cm)	
		試験区	対照区	試験区	対照区	試験区	対照区
		藻体長	藻体の状態	藻体長	藻体の状態	藻体長	藻体の状態
5cm×5cm	2日後			1.7cm	主枝のみ	0.2cm	主枝のみ
10cm×5cm	2日後			0.5cm	主枝のみ	0.2cm	主枝のみ
	4日後	16cm	主枝のみ	16cm	主枝のみ	0.3cm	主枝のみ
10cm×10cm	10日後	15cm	葉・気胞が残る	3cm	主枝のみ	4cm	葉・気胞が残る
	15cm×15cm	6日後	18cm	主枝のみ		13cm	葉・気胞が残る
20cm×20cm	6日後	10cm	主枝のみ			18cm	葉・気胞が残る

3.2.3 凹み底部に凸形状を有するブロックの試作及びゴミ堆積防止効果の検証

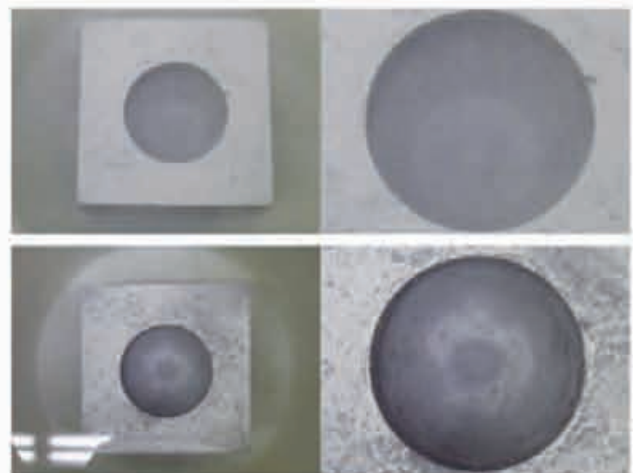
水酸化アルミニウム粉末（白色）を投入後、攪拌・静置すると、図12の上段に示すように凸部を含めて凹み底部全体を粉末が均一に覆っていることがわかる。

この状態で再度水を攪拌し水流を起こすと、凹み底部において、凸部に堆積していた粉末が凸部周辺の溝に落ち、凸部上の粉末が減少したことがわかる（図12下段）。以上の結果、凹み底部に凸部を設けることにより、ホンダワラ類の幼胚の生長を阻害するゴミの影響を少なくする可能性を見出した。

4. ま と め

(1) 藻場再生を目的として、海藻が着生しやすく、かつ着生した海藻が食べられにくいブロックの形状・素材について検討した。

(2) 佐世保スラグブロックに比べ諫早スラグブロックは2倍の残存率を示し、さらにコンクリートと比較しても同等以上の残存能力を示すことがわかった。また、1週間後の残存率の測定を行った結果、



(a) 全体

(b) 凹部の拡大

図12 ゴミ堆積試験状況
（上段：攪拌・静置後、下段：再攪拌後）

各試料の残存率は、48時間の結果と有意の差は認められなかった。

(3) 電子顕微鏡を用いた表面構造観察の結果、佐世保スラグ表面が非常に平滑であるのに対し、コン

クリート及び諫早スラグブロックの表面は、骨材や析出した結晶に由来する凹凸を有している。凹凸のサイズは、コンクリートよりも諫早スラグの方がより微細で、サブミクロンオーダーであることがわかった。この微細な凹凸サイズが幼胚残存率の向上に寄与したと考えられる。

(4) 凹み構造のブロックの形状については、直径10cm×深さ10cmがアイゴの食害防止には最も有効であり、15cm×15cm、20cm×20cmの形状についてもアイゴ大型魚には食害防止効果が期待できる。

(5) 凹み底部に凸部を設けることにより、ホンダワラ類の幼胚の生長を阻害するゴミの影響を少なくする可能性を見出した。

(6) 今後は、天然海域での実証試験や、着生した海藻の生育への影響、凹み構造であることからゴミの堆積や藻食性動物の食害の影響などについても明らかにしていく必要がある。

文 献

- 1) 吉田英樹、桐山隆哉、長崎県窯業技術センター研究報告、51、39-41、2003
- 2) 吉田英樹、桐山隆哉、長崎県窯業技術センター研究報告、52、24-26、2004
- 3) 桐山隆哉、舩田大作、金子仁志、森 洋治、藤井明彦、長崎水試事報、86-88、2001
- 4) 難波信由、日本水産学会誌、66、744-745、2000

付記：本研究は、平成15～17年度の連携プロジェクト研究として、総合水産試験場、工業技術センター、九州大学、鹿児島大学、長崎大学、佐賀大学、信和技研株式会社、長崎蒲鉾水産加工業協同組合と共同で実施した。

－ 連携プロジェクト研究 －

生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用

－ 生理活性ナノシート材料の開発及びその応用加工技術の研究 －

研究開発科 阿部久雄・高松宏行・木須一正

要 約

モンモリロナイトを230℃で熱処理し、層間水を完全に排除した後に、ポリフェノール、天然物精油、合成農薬など生理活性有機化合物を接触させると（熱処理・接触法）、これらをそれぞれ複合化することが出来た。エピガロカテキンガラート接触試料は炭素を12.3mass%含み、嵩高い状態で層間に進入していることが示唆された。一方、ミリシトリン接触試料の炭素含有量は23～33mass%と大きかったが、ミリシトリンを含むヤマモモ粗抽出物の接触試料では炭素含有量は8～13mass%であった。また、合成農薬のシアゾファミド水和剤接触試料は炭素を9.3mass%、窒素を2.8mass%含み、底面間隔は1.28nmであった。一方、メタラキシル水和剤は炭素2.7mass%、窒素0.3mass%と前者より少なかったが、底面間隔は1.54nmと広がっていた。さらに、天然物精油を熱処理・接触法でモンモリロナイトに接触させて得られる試料の炭素含有量は、ケイヒ油接触試料は42.1mass%、オリガヌム油接触試料は11.0mass%と高い値を示したが、その他の試料では炭素含有量は3～6mass%であった。精油接触試料の底面間隔は、それぞれユーカリ油：2.45nm、オリガヌム：1.44nm、ローズ：1.77nm、レモン：1.76nm、ケイヒ油：2.70nmと、いずれも一様に広がっていた。熱処理直後のモンモリロナイトを有機物と接触させる本研究の方法は、金属錯体を予め形成することなく、比較的速やかに層間化合物を形成できる方法であると考えられる。

1. はじめに

抗菌剤及びその応用製品は人や自然と共存し、清潔、安全、快適などを求める社会の需要に応えつつ発展を続けており、その市場は8,600億円余りに達している¹⁾。無機系抗菌剤はガラス、ゼオライト、リン酸塩などの耐熱性の担体に、銀イオンなど金属イオンを分散させたものが主流である。著者らは粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間に銀錯体や、Al、Zrなどの水酸化物カチオンを同時に導入することで、耐熱性を高めた抗菌剤を開発した²⁾³⁾。また、親水性、抗菌力の改善に加えて、抗菌成分としてポリフェノールのエピガロカテキンガラートや一部の植物生長調節剤が導入可能であることや、その導入に当たっては超音波照射が有効であることも見出した⁴⁾⁵⁾。著者らは、こうした粘土鉱物との複合化により作製される機能材料を生理活性ナノシートと呼称しているが、今回、粘土鉱物の層間水を熱処理によって完全に排除した直後に有機化合物を接触させると、両者による複合化が促進されることを見

出したので報告する。

2. 実験方法**2.1 モンモリロナイトの熱処理直後の接触による生理活性ナノシートの作製**

モンモリロナイトは15Å（1.5nm）粘土鉱物と呼ばれ、層間に水分子層が3枚まで入ることが知られている。層間に含まれる水分子層の数によって対応する底面間隔はそれぞれ、1.0nm（0枚）、1.2～1.3nm（1枚）、1.4～1.6nm（2枚）、1.8～1.9nm（3枚）となっている。水分子層は層間の金属イオンに水和する形で層間に取り込まれており、金属錯体カチオンがインターカレーションによってモンモリロナイト層間に入るとき、層間の水分子と錯形成分子は結果的に置換することになる。これまでモンモリロナイトの懸濁液に金属錯体イオン溶液を添加し、分散媒である水を介して金属錯体イオンを層間に導入していたが、今回、その導入時間を短縮する目的で、熱処理直後のモンモリロナイトを錯形成分

子に接触させることにより、粘土鉱物層間への導入時間を短縮する方法（以下、熱処理・接触法）を検討した。

モンモリロナイト（クニピアF、クニミネ工業製）4gを230℃で3h加熱し、この熱処理モンモリロナイト試料を、いずれもモンモリロナイト層間の陽イオン交換容量（CEC）相当量（1グラム等量を1モルに対応させた量）に当たるエビガロカテキンガレート（EGCg）及びミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物を、また、農薬のランマンフロアブル4g、リドミル2gを、酸化防止剤として0.4gのアスコルビン酸を含む水溶液100mlに、炉から取り出して直ちに投入した。なお、ヤマモモ粗抽出物は主成分としてミリシトリンを含む。いずれの試料も、その後超音波を30min間照射し、純水を加えて全量を200mlとした後、マグネットスターラーで攪拌し、24h及び48h後に試料を採取して固液分離後、その成分を蛍光X線分析及びCHN分析により求めた。

また、天然物精油のユーカリ油、オリガヌム油、ローズ油、レモン油及びケイヒ油についても、そのいずれも4mlをエタノール50mlに溶かし、さらに純水を加えて全量を200mlとした。これら超音波浴中にて乳化させ、以下、上記と同様に操作して試料を得た。

3. 結果及び考察

3.1 EGCg、ミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物の複合化

熱処理・接触法によって作製した、EGCg、ミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物の各導入試料の作製条件と分析値を表1に示す。これによると、EGCgは接触24h後に炭素を12.3mass%含んでいたが、48h後にはそれが5.9mass%に減少している。一方、同様に実施した2回目の実験では、炭素含有量は7.6mass%(24h)、8.7mass%(48h)と接触時間が長くなると逆に増加した。従来法（層間水を排除せずに接触させる方法）で作製した際の炭素含有量は、5.3mass%（20日後）、4.0mass%（40℃-24h）が最多の結果であったことを考えると、上記の炭素12.3mass%は比較的大きな値であり、加えたEGCg量の80%余りが複合化されたことになる。

EGCg接触試料におけるEGCgの層間進入を確認するために、試料を80～180℃の温度で熱処理し、薄膜X線回折により底面間隔の変化を調べた結果を

表1 熱処理・接触法によって作製したポリフェノール接触試料の分析値

タイプ・試料名	温度 (°C)	C (mass%)	N (mass%)	SO ₂ (mass%)	Fe ₂ O ₃ (mass%)
(Mont+EGCG+ASCO)HC-24h	RT	12.3	0.0	—	—
(Mont+EGCG+ASCO)HC-48h	RT	5.9	0	0.1	2.0
(Mont+EGCG+ASCO)HC-24h	RT	7.6	0.2	—	—
(Mont+EGCG+ASCO)HC-48h	RT	8.7	0.2	—	—
(Mont+MYRI+ASCO)HC-24h	RT	23.4	0.0	—	—
(Mont+MYRI+ASCO)HC-48h	RT	32.7	0.0	0.0	1.1
(Mont+YAMA+ASCO)HC-24h	RT	7.8	0.1	—	—
(Mont+YAMA+ASCO)HC-48h	RT	12.7	0.1	—	—

Mont: モンモリロナイト、EGCG: エビガロカテキンガレート、MYRI: ミリシトリン
ASCO: アスコルビン酸、YAMA: ヤマモモ抽出物、HC: 熱処理・接触法により作製
試料名は添加・混合の順序に対応し、() 内は同時機に操作が行われたことを示す。

図1に示す。これによると、加熱温度が80～120℃では、層間水1枚の存在を示す7°付近のピーク（層間間隔は約1.25nm）と2.5～4.5°付近のブロードなピークが認められるが、試料を140～180℃で加熱すると、7°付近のピークは消失し、代わって層間水が存在しないことを示す8°付近のピークが認められる。一方、2.5～4.5°付近のブロードなピーク（底面間隔3.5～2.0nmに対応）は加熱後も残っていることから、現段階で詳しい構造は不明であるが、前記のCHN分析の結果と併せて考えると、試料の層間にEGCgが嵩高く不規則な状態で進入していることが示唆される。

ミリシトリンを熱処理・接触法で導入した場合、その炭素含有量は23.4mass%(24h)、32.7mass%(48h)であり、攪拌によって減少することはなかつ

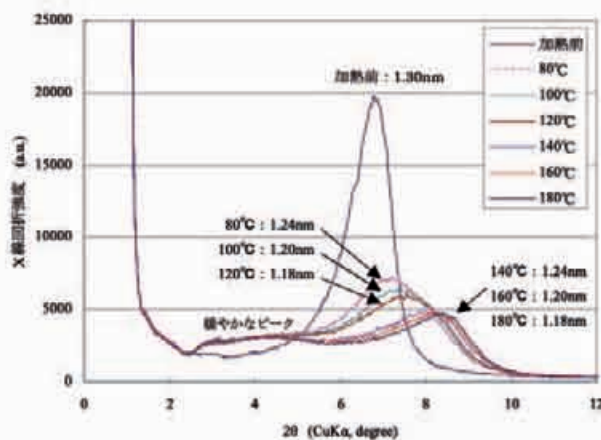


図1 熱処理・接触法により作製したエビガロカテキンガレート接触試料の加熱による底面間隔の変化（薄膜X線回折）

た。ミリシトリンのみによる炭素含有量の計算値は約17mass%であるため、上記の分析値にはミリシトリンのみならず、酸化防止剤として加えたアスコルビン酸の層間導入量が含まれているものと考えられる。ヤマモモ粗抽出物を熱処理・接触法で導入すると、その炭素量は7.8mass%(24h)、12.7mass%(48h)であったが、これはヤマモモ粗抽出物中のミリシトリン含有量を反映したものと考えられる。

3.2 農薬系試料の熱処理・接触法による複合化

合成農薬のシアゾファミド水和剤（商品名：ランマンフロアブル）及びメタラキシル水和剤（商品名：リドミル水和剤）を接触させたときの試料の分析結果を表2に示す。シアゾファミド水和剤接触試料では、炭素が9.3mass%、窒素が2.8mass%含まれていた。シアゾファミドの化学式 $C_{13}H_{13}ClN_4O_2S$ からN/C比を計算すると0.36であるが、分析値から求めたN/C比は概ね0.3であり、これに近い。ランマンフロアブル4gはシアゾファミドを0.38g(9.4mass%)含むが、この値を基に炭素導入量を算出すると100%を超えるため、試料中にはランマンフロアブルに含まれる乳化剤等が混入しているものと思われる。底面間隔は1.28nmと水分子の場合と大差はなかった（図2）。また、メタラキシル水和物から得られた試料は炭素2.7mass%、窒素0.3mass%と前者より少なかったが、面間隔は1.54nmと広がっている（図6）。リドミル2gは同

表2 熱処理・接触法によって作製した農薬系有機物接触試料の分析値

タイプ-試料名	温度 (°C)	C (mass%)	N (mass%)
(Mont+CAFH)-24h	40	8.1	2.3
(Mont+CAFH)-48h	40	9.3	2.8
(Mont+CAFH)-48h-FD	40	9.0	2.5
(Mont+MXH)-24h	40	2.3	0.3
(Mont+MXH)-48h	40	2.1	0.3
(Mont+MXH)-48h-FD	40	2.7	0.3

CAFH：シアゾファミド水和剤（ $C_{13}H_{13}ClN_4O_2S$ 、ランマンフロアブル）

MXH：メタラキシル水和剤（ $C_{13}H_{21}NO_4$ 、リドミル水和物）。

-FD：凍結乾燥したことを示す。

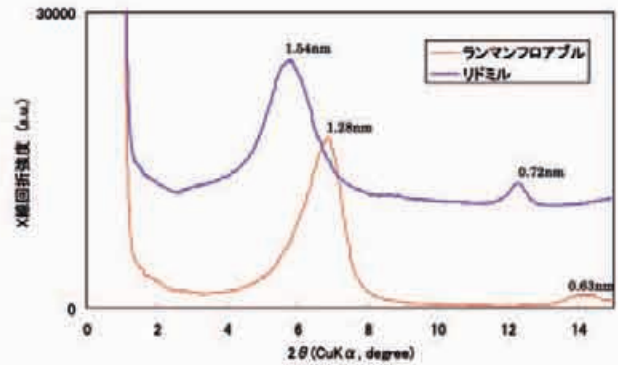


図2 ランマン（シアゾファミド水和剤）及びリドミル（メタラキシル水和剤）を導入した試料の底面間隔（薄膜X線回折）

様にメタラキシル0.5g(25mass%)、1.8mmolを含み、分析値から導入率を計算すると33.5%となる。

3.3 天然物精油の熱処理・接触法による導入

次に天然物精油を熱処理・接触法で導入した試料の炭素、窒素含有量を表3に示す。天然物精油接触試料の炭素含有量は、ケイヒ油接触試料において42.1mass%、オリガヌム油接触試料において11.0mass%といずれも比較的高い値を示した。そ

表3 熱処理・接触法によって作製した天然物精油接触試料の分析値

タイプ-試料名	温度 (°C)	C (mass%)	N (mass%)
(Mont+ECL)HC-4h	40	0.7	0.2
(Mont+ECL)HC-24h	40	4.0	0.2
(Mont+ECL)HC-24h-FD	40	3.2	0.1
(Mont+CNMN)HC-4h	40	15.0	0.1
(Mont+CNMN)HC-24h	40	19.5	0.1
(Mont+CNMN)HC-24h-FD	40	42.1	0.1
(Mont+ROSE)HC-2h	40	1.4	0.3
(Mont+ROSE)HC-24h	40	1.9	0.1
(Mont+ROSE)HC-24h-FD	40	5.6	0.1
(Mont+LEMN)HC-4h	40	2.0	0.3
(Mont+LEMN)HC-24h	40	3.0	0.3
(Mont+LEMN)HC-24h-FD	40	4.7	0.1
(Mont+ORGM)HC-4h	40	3.7	0.3
(Mont+ORGM)HC-24h	40	3.6	0.1
(Mont+ORGM)HC-24h-FD	40	11.0	0.1

ECL：ユーカリ油、CNMN：シナモン油、ROSE：ローズ油

LEMN：レモン油、ORGM：オリガヌム油

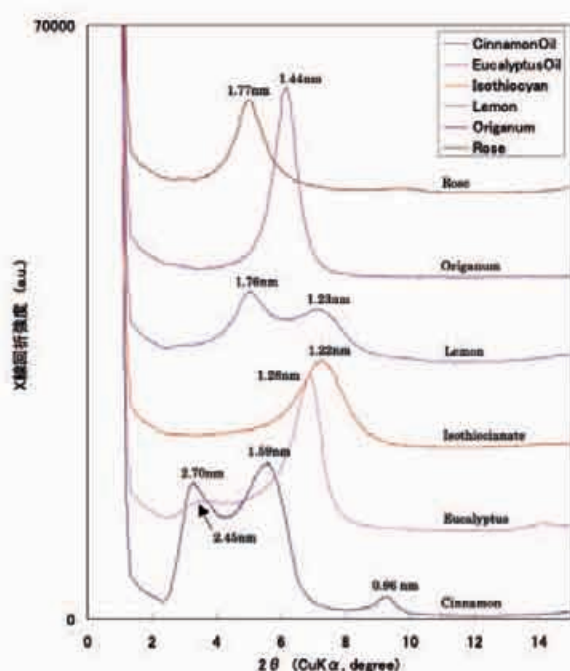


図3 天然物抽出油を導入した試料の底面反射（薄膜X線回折）

他の試料では炭素は3~6mass%の値を示した。天然物精油はいずれも揮発性であり、操作中に損失のあったことが考えられる。図3に薄膜X線回折による各試料の底面反射を示す。図から求めた各試料の層間距離は、ユーカリ油：2.45nm(弱)、オリガヌム：1.44nm、ローズ：1.77、レモン：1.76nm、ケイヒ油：2.70nmであった。いずれの試料の層間距離も一様に広がっており、上記分析値と併せ、モンモリロナイトと複合化されたことが示唆される。

4. まとめ

(1)熱処理・接触法によってエピガロカテキンガラート、ミリシトリン、ヤマモモ粗抽出物をモンモリロナイトに接触させると、これらを複合化することが出来た。EGCg接触試料ではモンモリロナイト層間が3.5~2.0nmに広がっており、嵩高く不規則な状態での層間導入が示唆された。一方、ミリシトリン接触試料の炭素含有量は23~33mass%と大きかったが、ミリシトリンを含むヤマモモ粗抽出物の接触試料では炭素含有量は8~13mass%であった。

(2)合成農薬のシアゾファミド水和剤（商品名：ランマンフロアブル）接触試料は炭素を9.3mass%、窒素を2.8mass%含み、底面間隔は1.28nmであった。一方、メタラキシル水和剤（商品名：リドミル

水和剤）は炭素2.7mass%、窒素0.3mass%と前者より少なかったが、底面間隔は1.54nmと広がっていた。

(3)天然物精油を熱処理・接触法でモンモリロナイトに接触させて得られる試料の炭素含有量は、ケイヒ油接触試料は42.1mass%、オリガヌム油接触試料は11.0mass%と高い値を示したが、その他の試料では炭素含有量は3~6mass%であった。一方、薄膜X線回折による各精油接触試料の底面間隔は、ユーカリ油：2.45nm、オリガヌム油：1.44nm、ローズ油：1.77nm、レモン油：1.76nm、ケイヒ油：2.70nmと、いずれも一様に広がっており、層間導入が裏付けられる。

(4)本研究では熱処理直後のモンモリロナイトを有機物と接触させることにより、予め金属との錯体イオンを形成することなく、速やかに層間に導入できることが分かった。この方法は、例えば重金属を含むことが望ましくない用途などで、有効な製造方法になり得るのではないかと考えられる。

文 献

- 1) 上田重晴、西野敦監修、抗菌・抗カビの最新技術とDDSの実際、エヌ・ティー・エス(2005) p.141.
- 2) 大橋文彦、阿部久雄、田栗利紹、「陶磁器製品用抗菌剤の製造方法」、特開2002-20158.
- 3) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、上田成一、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 68-83 (2000).
- 4) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、「粘土-銀錯体複合材料の陶磁器製品における抗菌力」、日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集、p.52 (2000).
- 5) 田栗利紹、阿部久雄、右田雄二、上田成一、「銀系抗菌加工陶磁器製品のATP法による迅速抗菌力試験」、防菌防黴誌、29(8)、pp. 489-495 (2001).
- 6) 成田榮一、粘土科学 40(3)、pp. 173-178 (2001).
- 7) 阿部久雄、木須一正、田栗利紹、平成14年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 1-5 (2004).
- 8) 阿部久雄、木須一正、平成15年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 31-38 (2004).

- 9) 飯田康夫、超音波利用技術集成、エヌ・ティ
ー・エス（2005）pp.29-39.

付記：本研究は長崎県連携プロジェクト研究「生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用」の中で、長崎県衛生公害研究所、長崎県総合農林試験場、国立大学法人長崎大学大学院、長崎県公立大学法人県立長崎シーボルト大学、独立行政法人産業技術総合研究所、及び株式会社微研テクノスが共同で行った研究の一部として行われた。

— 経常研究 —

食器洗浄機対応食器の開発

— 製品開発 —

陶磁器科 兼石哲也・小林孝幸・山口英次

要 約

食器洗浄機（以下食洗機）対応食器開発における最も大きな要素として、かごへのセット（大きさ・深さ・洗えやすさ）、シャワーとなって降り注ぐ水又はお湯が溜まらないための水抜け（特に足部＝高台）の2つの機能がある。さらに食卓上で用いるためのアイテム（種類）やデザイン性を合わせ持った開発が望まれており、これらの要素に基づき昨年20種類の製品開発を行った。

これらの開発品に対し、実際の暮らしにおける効果を計るため、開発品の中から日常最も良く用いると思われる6アイテムを選び、一般公募によるモニター調査を行った。

この結果、水抜けについては全ての人々が効果があると認め、これまで食洗機から取出す時溜まった水が下の食器にこぼれるなどの嫌な思いをしなくて済むなどの好評を得た。また食器としての使い勝手については92%が「良い、もしくは普通」と回答し、食洗機に入れた場合の使い勝手は89%が「良い、もしくは普通」と回答した。また全ての人々が、もし市販されたとすれば「ぜひ、もしくは種類によっては使っても良い」と回答した。

また、他のアイテムや模様についての設問、自由回答によって要望を導き出し、多様性要求への対応として7種類の形状・アイテムを開発した。さらに、模様についての要望に基づき5種類のパターン展開を行って製品化を図った。

1. はじめに

食洗機は、生活者側の時間の節約願望（有職主婦の増加など）の一方、食洗機メーカー各社の洗浄方式や乾燥機能の高機能化により、その普及率は既に20%を超え、家電製品購入希望アイテムのトップにランクされている。

一方、各家庭で用いられる食器は、食洗機購入以前より使用されていた一般的な食器が用いられており、これらの食器を使用することによる生活者の不満がある。すなわち高台に水が残る、汚れが残る、入れにくい等であり、食洗機に対応するためには、電機工業会もしくは各家電メーカーで決められたかごにセットしやすく、洗えやすく、また水が溜まらないといった機能を持った設計の必要がある。

限られたかご（容量、スリットの中、高さ等）にセットするためには各家庭の食器棚にある多種多様な食器すべてを対象とすることは困難であるが、これら消費者の不満、日常必要な食器、食洗機への対応必要条件、さらに、最終的には食卓上で使用する

ことこそ目的であるから、食とのコンビネーションを基本としたトータルなデザイン設計とするべきである。これらの概念設計により、昨年度20種類（碗類、皿類、カップ類）の製品を開発した。

今年度は、これらの製品をモニターによって効果測定を行い、得られた意見要望に基づく新製品（アイテム、形状）の開発及び模様の展開を行った。

2. 実験方法

2.1 モニター調査

一般公募により、3ヶ月以上食洗機を使用している長崎県内在住の家庭を対象に、1ヶ月のモニター調査を行った。

一般的にアンケートなどの場合、その有効性を考えて少なくともN=100とされるが、単品、単アイテムでなくもっとも良く使用されるであろう6アイテム（太白：湯呑、マグカップ、小鉢、飯碗、18cm鉢、18cm皿）をそれぞれ家族数準備することとして20名（家族）程度の募集とした。複数ア

アイテム、複数個を用い、個人でなく家庭を対象とし、1ヶ月間試用してもらうことによって対食洗機（入れやすさ、洗えやすさ、水抜け・乾燥など）、対食（使いやすさ、持ちやすさ、食べやすさなど）への評価は精度の高いものが得られると考えた。尚、モニター調査には無地の製品を用いた。

調査概要を図1に示す。質問内容は「現在使用の食器について」「モニターされた食器について」「模様について」及び自由意見とした。

また併せて朝と夜の食事内容、及びその時使用した食器についても調査した。季節要因はあるが、今後の開発に役立つ予定である。本報告では省略する。

2.2 製品開発

具体的にはモニター調査による意見要望を待って開発を進めた。要望の中にはモニターで使用した6種以外（種類及び大きさ、深さの異なる）のアイテムもあったが、既に開発したものもあり、昨年度開発したローラーマシンによる回転体以外の形及び成形方法によって、今後食洗機対応食器を開発するための基本となる形、アイテム開発を心掛けた。

2.3 パターン（模様）開発

模様もモニター調査による意見要望を待って開発を進めた。模様は、その構成、色まで含めると千差万別であるためモニター調査において「もし模様をつけるとすればどのような？」を設問し意見、要望を求めた。回答は、選択項目12項目による複数回答とした。

3. 結果及び考察

3.1 モニター調査

調査の内容、結果概要を図2に示す。また、個々の質問に対する回答結果をQ1～17に示す。

Q1～3は現在使用の食器について、Q4～9は水抜きを意図して開発した足部（高台）について、Q10～13は対食洗機及び食器としての本体（形）について、Q14～16は模様や色、今後について設問した。

またQ9、Q14は自由記入であるが、モニターの実感の部分であり貴重な意見としてそのまま記載する。

3.2 製品開発

モニターによる要望、及び一般的に必要とされるアイテム、さらに成形方法を勘案し、今後開発する

【調査対象】 長崎県内在住で、3ヶ月以上食洗機使用の複数家族
【調査方法】 製品モニターによるアンケート調査



（モニター製品：湯呑み・マグカップ・飯碗・小鉢・18cm鉢・18cm皿×家族数）

【調査期間】 2005年11月7日～12月6日（1ヶ月）
【回答者数】 24名

図1 モニター調査概要

- モニター対象者は、食器洗浄乾燥機購入以前から使用していた食器を使用し、高台に水が溜まる（最多意見）、量が入らない、入りにくいあるいは汚れが落ちにくい、といった不満を持っている。
- 足部（高台）については、水抜けは全員が効果的であると認め、機能やデザイン処理、また手触りなどについても好評を得た。
- ボディについては、食洗機に入れた場合の、入れやすさ、汚れ落ち（良い、普通計88.9%）、さらに食器としての使い勝手（良い、普通計92.3%）も好評を得た。
- モニター試用品に対しては全体として好評であり、もし市販されれば全ての人が使いたい（ぜひ、もしくは種類によって計100%）と考えている。

図2 モニター調査結果

ための基本となるアイテム・形による7種類の製品を開発した（図3）。

要望の中にはモニターで使用した6種類以外の欲しいとするもの（汁碗など）があったが、円（回転体）によって既に開発したものもあり、楕円、四角、八角の皿・鉢を圧力鋳込み成形によって、また面取りによるカップ類をローラーマシン成形によって開発した。これらの足部（高台）は、昨年度申請した特許に基づき、形（本体）とのコンビネーションによって対応させた。

これらのアイテム、形、成形方法によって、今後モニターの要望にも見られるような、様々な食洗機

対応食器の開発が可能であると考える。

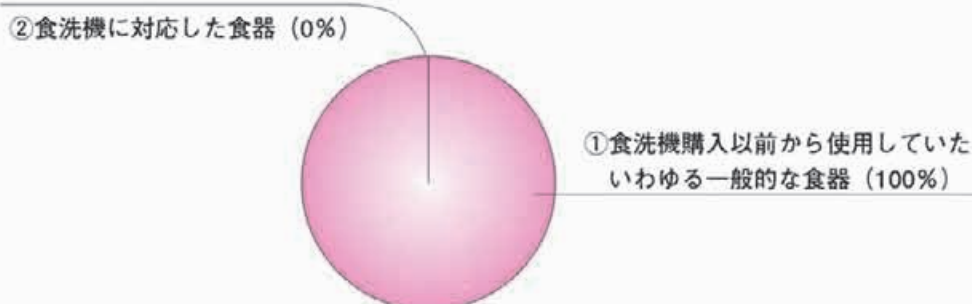
3.3 パターン（模様）開発

3.3.1 開発及びアンケート

選択項目12項目を要約すると“白もしくは白を基調にシンプルな絵柄を少し”であった。色は“白を基調に中間色の青、オレンジ、グリーン、イエローなどカラフルな”であり、総柄や伝統的な模様は少数であった。

これらの意見要望に基づき各種パターンを開発した。ただし、要約しても具体的な表現範囲は大変多様であり、的確な模様を導き出すのは困難であった。

■ Q1. 現在使っている食器は？（34名回答）



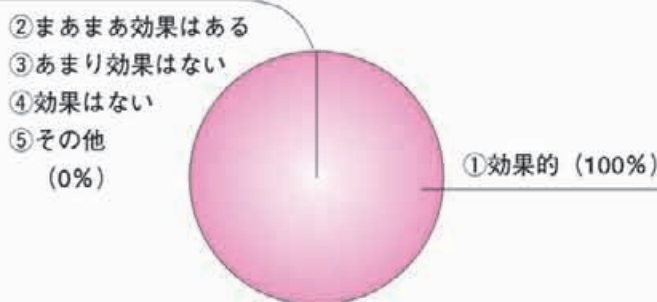
■ Q2. Q1で①と答えた良かった点、悪かった点は？

- | | |
|--|---|
| <p>● 良かった点（6名 8件回答）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・形がいろいろあって良かった ・殆どの食器は使えたので、新しく買わずにすんだ ・洗機でもよく洗うことができる。（多分給食用食器） ・小ぶりの物なら多数は入る点良かった | <p>● 悪かった点（24名 32件回答）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高台に水が溜まる ・量が入らない／入りにくい／並べにくい ・汚れが落ちにくい ・絵柄がはげてきた／ひびが入ってきた／金縁は洗えない |
|--|---|

■ Q3. Q1で②と答えた種類（湯呑み、飯碗など）は？またその特徴は？（2名 2件回答）

- ・多分給食用食器（人の顔がある）
- ・あまり深くなく、手触りが薄い。底も高くない。

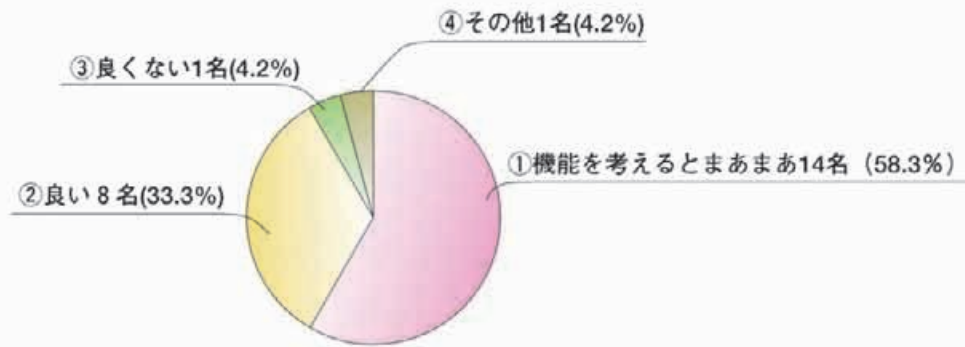
■ Q4. 高台は、水抜きを意図して内側を多角として切込みを入れましたが、水抜きの効果は？（24名回答）



■ Q5. 効果のあるものないものがあるとすればその種類は？

- 効果のあるもの（21名 21件回答）
 - ・すべて
 - ・単品では、飯碗／湯呑み／伏せて洗うもの／マグカップ
- 効果のないもの（8名 8件回答）
 - ・皿類（立てかけて洗うため、特に必要ない）
 - ・湯呑みは4ヶ所がよい

■ Q6. 高台の形（デザイン）の、全体の印象は？（24名回答）



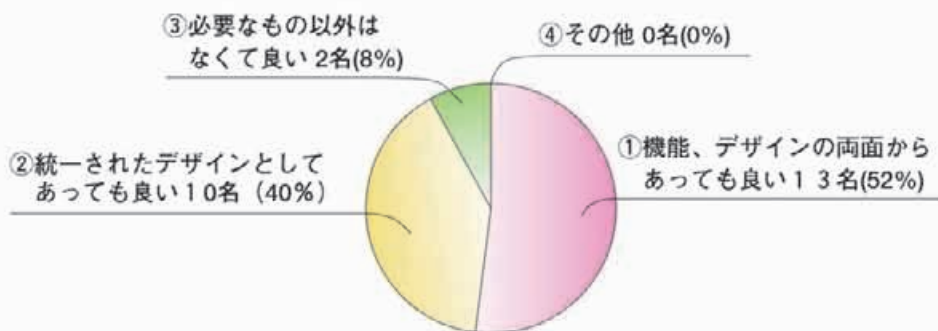
※③：・特に皿類、マグは良い
 ※④：・少し目につきすぎ（存在感ありすぎ）

■ Q7. では、高台の形の、手触りの印象は？（24名回答）



※③：・湯呑み／飯碗だけ
 ※④：・ちょっと気になる

■ Q8. 全ての種類に同じ処理（大きさに合わせて画数を変える）とした点については？（24名 1名複数回答）

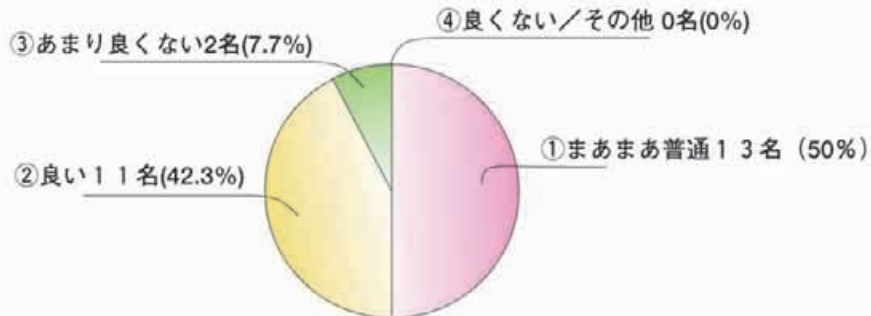


※③：・機から出すときによくわかる。水がはけている。
 ・マグ

■ Q9. 足部（高台）についての総合的な感想、意見を自由にご記入下さい。（23名 43件回答）

- ・これからも続けて使っていきたいのですが、まったく絵柄がなく、寂しすぎます。モニター用としては、しょうがないのですがこのままなおしこんでしまうのもったいないし・・・。機能としては、◎でした。底の水はけは、いつも嫌な思いをしていたので、この食器だと解消できました。
- ・湯呑みも足の部は4か所がよいのでは。てざわりが3つでは、どうも安心感がない。持った時、「あれ」と思った。小鉢に刺身をもると少々窮屈だった。足部が高いのは、ひっくり返るようすぎではない。この位で最高。病人用には皿は2種類とも大きすぎる。小皿は一寸小さすぎる。小皿の大小が欲しいと思った。
- ・いつも伏せて洗っているマグカップなどは、終了して取出す時に、底の部分に水が溜まって、下の皿などを濡らすことがありましたが、今回、モニターで使ったマグカップなどは、水はけがよく、使いやすいと思いました。
- ・高台に切り込みを入れてありましたので、水気が溜まらなくて良かったと思います。できればお皿の種類（例；小皿、だ円形）大きさ形の違う物が1客ずつあったら良かったと思います。高台の切れは伏せた時には結構模様になっていいと思いました。
- ・ドンブリ（うどん・ラーメン）等を試してみたい。平皿は、サイズを増やして。全ての試食器に水が残りませんでした。みそ汁碗を考えてみて下さい。足部はないですが、ビールコップなどもあれば。
- ・今まで使用していた茶わん、小鉢は足部に水が溜まって、取出す時に他の食器がぬれてしまっていました。モニターの食器はきれいに乾いていて拭く手間がなく良かったです。
- ・飯碗、小鉢などにはデザインの必要だが、お皿には特にいらないので統一して購入する人以外はあまり購買しようと思わないと思うのでニーズがあるかな？と思います。手触りは握りやすく、水はけもよく、山口の萩焼みたいでデザイン的にもいいと思う。飯碗の深さ（高さ）が割と低めで食洗機に入れやすかった。
- ・飯碗だけ、手に持ったとき、違和感があった。他は、気にならなかった。水切れが良くて大変良かった。
- ・足部（高台）が付いていたので水切れがとても良かった。流し台から食洗機に皿を入れる時、食器がすべらずに良いと思いました（高台が付いているのでとても持ちやすいと思う）。食器がとてもじょうぶに作られてありました。
- ・最初に見た時は「えっ？」と思いました。使ってみると違和感はなくなりました。とにかく水切れがいいのでとても気に入っています。
- ・切り込みは、いい具合に指がひっかかるので、持った時に安定が良いです。仕上がってから、食器が動いていることもなくて、水抜けも大変効果的です。食洗機を使用しない時は、自然乾燥しますが、その際途中で一度高台の水を抜くために今までは引っ張り返していましたが、モニターの食器はその必要がなく、食洗機を持たない自然乾燥派の人にも需要が見込めるのではないかと思います。
- ・今まで使っていたカップ、湯呑みは足部に水が溜まっていたが、切り込みを入ただけでそれが解決しました。ぜひ実用化して下さい。ご飯茶碗は最初使った時は、手触りはごつごつした感じがあったが、慣れてくると気にならなくなった。私は手が大きいのでそんなでもなかったが、手の小さい人は持ちにくくないでしょうか？
- ・飯碗などは、スリットのところに指を当てるとすべらなくていい。水抜けは、100%効果あり。とても良かったです。
- ・見た目はあまり、カッコが良いとはいえないが、確かに、底には水が溜まらない。しかし、手に触った時は、あまり良い感じではない。足部は、結構低く取ってあるみたいだがもう少し、削っても良いと思うのだが、全体的なバランスがあるかもしれないが・・・
- ・ほとんど初めて見るデザインなので、不思議な形だなあと感じました。でも、これまで横にして食洗機に入れていた湯呑みやコーヒーカップは、乾燥しても高台に水が溜まっていることが多かったのですが、工夫されたデザインだけにそれがなかったのが、驚きました。
- ・慣れるまでは、高台が低くて切れ込みがあり、落としそうになる時があったが、2～3回使ううちに慣れてきました。水が溜まらないので後の処理が省けていいと思います。
- ・湯呑み、マグも全体的に軽量のものが好みなので、少々大ぶりすぎて使いづらい気がしましたが、機能的にはすばらしいと思いました。今後、さらにさり気なく高台に切り込みがあるといったデザインのものが登場してくると嬉しいです。
- ・普通の食器だと、少しの足部があるだけでも水切りができなくて困っていましたが、水切りがあるだけで助かりました。手に持って食べた時は、足部の切れているところに指が入り、いつもの食器よりも力を入れずに、しっかり持つことができたのが良かったです。
- ・食洗機を使用する上で、高台の切り込みは是非必要なものだと感じました。見た目は、切り込みのないものよりは悪いですが・・・。使用させていただきました6種類、飯碗以外は（見た目、切り込みの数）満足いたしました。特に手に持って使用する湯呑みに関しては、切り込みに指がかかり、すべらなくて非常に使いやすいと、別の意味で主人の評価を得ました。飯碗の高台が高すぎ、切り込みが異常にめだち過ぎ、見た目が悪く感じました。
- ・最初に見た時は慣れてないせいか、高台について違和感がありましたが、慣れてしまえば気にならなくなりました。デザインはともかく水が溜まっていたのが、すごく気になっていたのが、機能性で考えるとありがたいかなと思いました。
- ・食洗機への収納上、伏せるのはカップ類のみのため、それ以外はなくて良い。デザイン的にもう一工夫欲しい。
- ・高台を手のひらに乗せた時、（碗）が少し違和感を感じます。見た目、デザイン的にはとっても良いと思います。
- ・高さが少し足りないのが、持ちづらい。直立しているのが、ふせたものが持ち上げにくい。切り込みを生かしてデザインしたら、かわいいのでは。

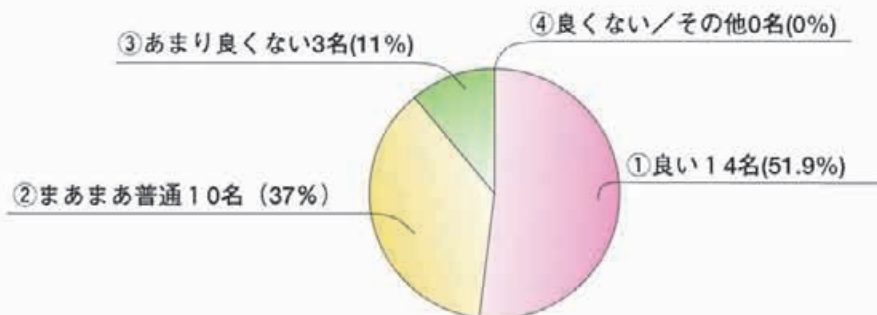
■ Q10. 食器としての使い勝手は？（24名 2名複数回答）



■ Q11. 使い勝手が【#あまり良くない、④良くない】理由は？（2名回答）

- ・カーブが欲しい。（病人対応？）
- ・18cm鉢が洗いかごに入れづらかった（ナショナルNP-810 据置）

■ Q12. 食洗機に入れた場合の使い勝手（入れやすさ、汚れ落ちなど）は？（24名 3名複数回答）



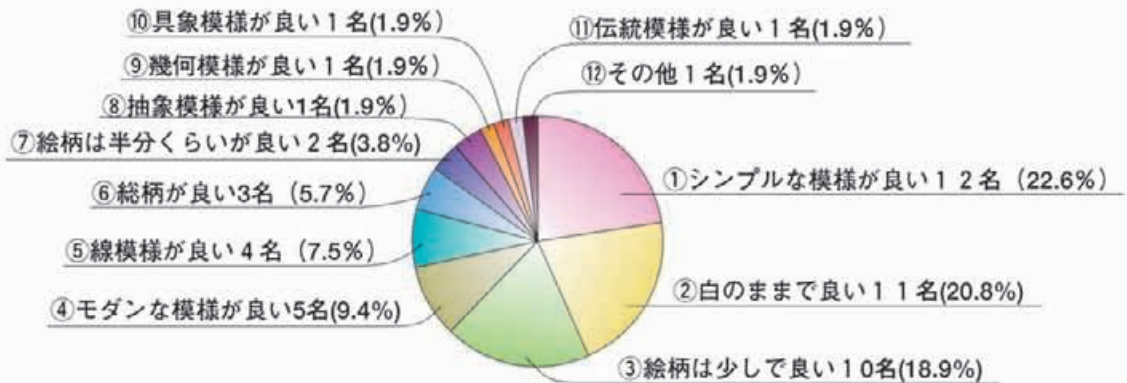
■ Q13. 使い勝手が 【③あまり良くない、④良くない】理由は？（3名回答 4件）

- ・もうちょっと小さく。もうちょっと深く。 *図あり
- ・18cm鉢が洗いかごのサイズに合わなかった（少々きつかった）※ナショナルNP-810
- ・小鉢のカーブが急なので、たてかけにくい。（形は好きなので使いたいけど。）
- ・もう少し大きめの皿などがあればと思った。

■ Q14. 本体（形）についての総合的な感想、意見を自由にご記入下さい。（23名 59件回答）

- ・皿は大きすぎる。洗機に入れるにしても、使うにしても大きすぎる。それに、「ふち」がないと病人は食べにくい。子供もそうではないかと思う。なにしろ、さじで食べるので「ふち」が欲しかった。病人用であるのは、使うのに嫌がるのではと思って、使用不用です。お湯呑みではなく、スープ皿（碗）だったらよかった。白色は料理は、はれる。
- ・形はオーバル、色はどんなお料理にも合うように白。ワンプレートでいただけそうな大きさ。
- ・個人的にはマグカップなどは、もう少し厚めが良いと思います。モスバーガーのコーヒーを頼んだ時のカップが、口当たりが良いです。・・・参考まで。その他はシンプルで使いやすいし、おしゃれだと思います。
- ・丼、小皿、汁碗などがあると良かったのではと思いました（形、大きさ、種類の違うもの）。高台に切り込みが入っているのは、食洗機で洗う場合はいいと思いました（高台に水が溜まっていなかった。）。送っていただいた食器だけでは、和食が多いので器と食品のバランスが取りにくかった（種類を一客ずつ欲しかった）。Q12で②と書きましたが、湯呑み（7.3cm）マグカップは、7.0cm以下が良かったです。→おさまりにくかったです。飯碗は、もう少し大きくても（男3人）良いかなと。小鉢はどこにでも取まって、一番良かった。台は、すばらしい考えです。いつも困ってました（特に丼、湯呑み）。18cm鉢は、もう少し薄い方が。
- ・底のくぼみも気に入らず、使いやすかったです。深丸皿とマグカップは、もう少し大きい方が良かったです。おかずをよくのせる丸皿は白が料理が映えて良かったです。マグカップやお茶碗は絵柄や色があった方が良く思います。我が家では大皿プレートを使って、一盛りにすることが多いので大きい皿があれば良いと思います。お茶碗の子供用は、大きさがちょうど良かったです。パパ用がもう少し大きかったら良かったです。
- ・よごれ落ちもよく、さわり心地がわりとずっと手に馴染むツルツル感と軽さが良いと思います。軽さが今までの食器よりも良かったです。
- ・画期的だった。もっと色んな種類にとり入れて欲しい。汁碗がありましたら、良いと思います。スープ皿、サラダボールもほしいです。
- ・茶碗のカーブは、手に持ちやすく気に入りました。マグカップは、我が家にとっては大きさが子供には大きすぎ、大人には小さすぎた気がします。形も底を狭くして高さを持たせた方が、食洗機にたくさん入るので、使いやすいと思います。このタイプだと場所を取って、あまり入りません。我が家は、大皿に盛った料理をみんなで取り分けるという形態なので、大皿が使ってみたかったと思いました。よって、sampleの中鉢はあまり使用しませんでした。すみません。食器が薄くて、とても使いやすかったです。
- ・飯碗、湯呑み、マグカップは、家族の中でも好みの大きさがあって、統一は難しいです。たとえば、義父は特大の飯碗に湯呑み、コーヒー好きの私たち夫婦は、大きめのマグカップ、毎日、一日何度も使用するの、こだわりの（柄や形、大きさ）マイカップを使いたくなります。皿、鉢に関しては、統一しやすいと思いますが、例えば、一枚割ってしまっても、また同じものが買い足せるように、白あるいはシンプルなずっと変わらない柄だといいたいです。今回初めて白い食器を使いました。最初は寂しい感じがしましたが、盛り付けると気にならず、かえってなに色にでも合うので、盛りつけやすいと思いました。モニターを募集される前から、この食器のことは新聞で知っていて興味を持っていたので、実際使用してその効果を実感でき、うれしく思っています。～最後になりましたが、ありがとうございました。毎日使わせていただきます。～
- ・形とサイズが統一されているので、かごに入れた時並べやすかった。湯呑みとカップは、しきりの間にびったり入るサイズだったので数多く並べられた。白だと素っ気ない感じがするので、模様や色を付けた方が、暖かみがあると思います。
- ・飯碗、湯呑みは持ちやすい。18cm皿、18cm鉢は、使い勝手がよく、使用頻度が高い。マグカップ→持ちやすい。飲み物の種類にもよるので、大きさは好みだと思う。野菜ジュースを飲む時は、もう少し大きいのが欲しいし、（300cc）コーヒーを飲む時はもう少し小さいのがいいので手持ちのカップを使うことが多かった。御飯茶碗→パッと見た時、とても形がいいと思った（夫）。御飯がくっつかないので良かった。
- ・わりとよく使う大きさの食器であったので、使いやすかったのですが、これは好みかもしれませんが、食器の厚さがとても気になりました。もう少し薄くても思いました。マグカップの取手が厚すぎて、持ちにくかった。
- ・スープ皿には大きさも丁度良く、使いやすかったが、食洗機に並べる時、我が家には並べにくかった。もう少し薄いとしっかり並べられるが、そうするとスープ皿としての機能がなくなりそうで、何とも言えない。
- ・模様が無いということで、目に慣れていなかったが、手触り、汚れ落ちは良かった。皿が厚いので安定感はあるが、人数が多くなると取り扱いに力があるかなと思いました。（私の家は3人なのでその点では問題ありませんでしたが）皿・小鉢類は同じ大きさでもいいが、湯呑み・飯碗は個人差があり、おかわりが必要となりました。
- ・小さめの茶碗（飯碗）のデザインは丸っこくてかわいらしく、子供にも喜ばれました。小皿や角皿などがあると、より使い勝手が良いのでは・・・と今後の開発に期待しました。
- ・白の食器だったので、色んな種類の料理に合いました。今までの食器だと食洗機に入れた場合、上の洗場（コップなど置くところ）にコップを入れて洗っても、洗ってない時があり、すこしだけ不満でしたが、この食器は大き過ぎず、すみずみまであらえてました。手洗いの時も水切れがよく、びっくりしました。大きなお店など、たくさん同じ食器を使うところだと、二度拭きしなくていいと思います。
- ・大体の形はどれも使いやすく、便利に利用させていただきました。個人的なといいますか、我が家の希望といたしましては、コーヒーカップは、もう少し大きい物を求めます。小鉢・18cm鉢は、とても重宝いたしました。
- ・いつも、茶碗の底に水が溜まって、取出す時に仕方がないかなあって、あきらめてましたが、こういう茶碗もありなのか、と思うと嬉しくなりました。次は、このお茶碗にどんな絵柄が入るのか楽しみです。ぜひ、ステキな食器洗い用のお茶碗作って下さい。
- ・本体形状は、食洗機に収まりやすく、汚れ落ちも良く良好でした。モニターで1か月は長過ぎます。
- ・かごに並べやすかった。食材によって、若干汚れが落ちにくかった。（ソース等）
- ・モニター用なので白なのでしょうが、洋風献立は抵抗ないが、和風を盛るとしっくりしない。やはり、バリエーションがあった方が良さ。

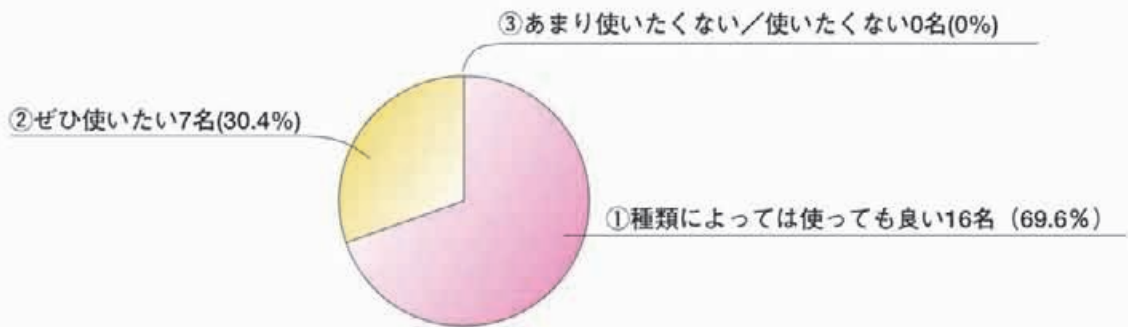
■ Q15. もし模様を付けるとすればどのような（いくつでも）？（24名 53件回答）



■ Q16. では色（モノトーン、カラーなど）は？（14名 14件回答）

オレンジや紺色でシンプルな柄/モスグリーン/白がいい/モノトーン/白地に絵柄、子供はピンク、ブルーなど/グリーン、イエロー、オレンジ/白/うすい朱色/青、飽きのこない落ち着いた色/青のグラデーション、淡い色なら多色でも可/真っ白でなく、少し乳白色なのがよい。/あまり奇抜な色でなければ。/飯碗以外は、白のままでよい。/白

■ Q17. 最後に、もしこの形（足とボディの組合せ）が市販されたとすれば？（23名回答）



※①①類によっては使っても良いアイテムは？（17名回答）
飯碗/小鉢/湯呑み/マグカップ/18cm皿/18cm鉢

※その他欲しいアイテム
色々な形のものがあれば/大皿/取り皿/割れにくい食器ってないのでしょうか？あと、子供向けに配慮されているもの/汁碗、中ぐらいの深い皿/13cm小皿/20cm位の角皿/丸皿/スープ皿/深皿/鉢物

このため、手描きによる下絵付けによって、色や構成、配色の異なる5種類の基本パターンを作製して形や大きさの異なる各アイテムへ展開し、その上で、消費者にどの様に評価され又好みの傾向があるかを測るため、前記モニターに対してアンケートを行った。

併せて、モニター製品のその後の使用状況についてもアンケートを行った。

図4に、開発した5種類の模様（アンケートに用いた飯碗、6寸皿の例）を示す。

3.3.2 アンケート結果（概要）

このアンケートは、当初のモニターへの約束ではなかったにも関わらず19名から回答があった。

その結果、模様について、好きな順に集計すると①②③⑤④の順であった。しかし、上位にあるものを嫌いとし、下位にあるものを好きとする者もあり、

また、自由意見では白のままが良い、模様でなく色が良い、線だけで良い、花柄は合わない、子供向き（かわいいもの、動物等）もほしい、など、千差万別であった。

しかし、食洗機対応というジャンルについては、上記モニターによる模様への要望及びこれらの意見は貴重な意見であり、今後商品化する場合の参考としたい。

その後の使用状況については、全ての人が何らかの形（アイテム、頻度）で使用し、6種類すべてを毎日使用している人も多く見られた。

その理由は、水抜けが良く、食洗機へセットしやすく、又食器としての使い勝手も良い、といったモニター時点での追認となったが、アンケートはモニターから半年後のことであり、日常生活で普通に、もしくは食洗機対応として積極的に使われている事が判った。

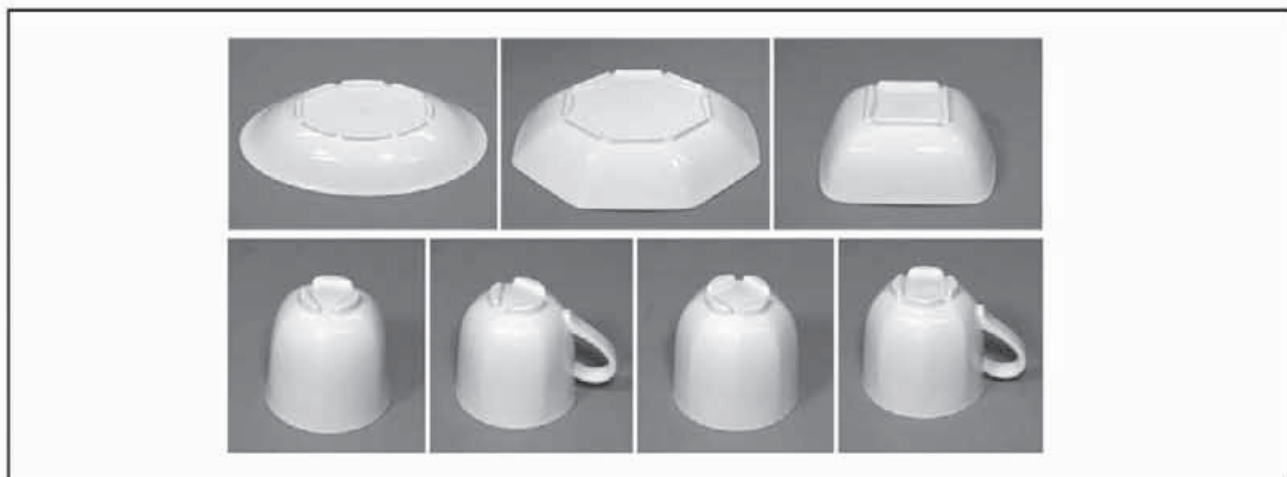


図3 製品開発例（圧力成形による楕円・四角・八角の皿・鉢、ローラーマシンによる面取りカップ）

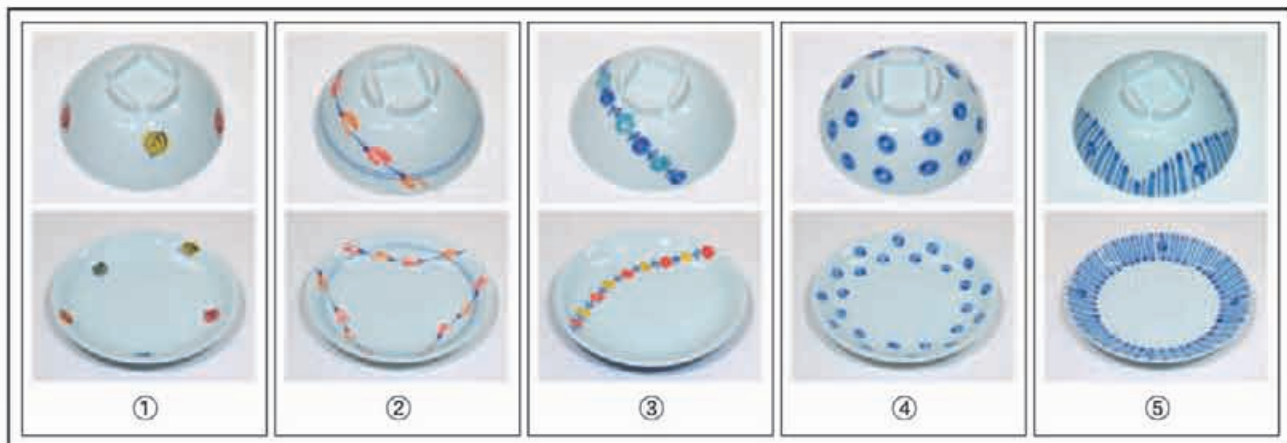


図4 模様開発（飯碗、6寸皿の例）

自由意見では、色（素地：白は寂しい、逆に白が何にでも合って良い）に対する意見、汁碗や長方形の皿といった種類の要望、飯碗・マグ等自分持ち食器への模様やより細かいサイズ・容量の要望等、個々の要望や暮らしの感覚も読み取ることができた。これらも併せて今後商品化する場合の参考としたい。

4. まとめ

食洗機の普及率は既に20%を超え、最も欲しい家電製品のトップにランクされている。社会生活、食のあり方を考えると、時間の節約や簡便化、さらに水の節約や環境への配慮などからも今後ますます

普及するものと考えられる。

一方、モニターでも見られるように、そこで使われる食器はいわゆる一般食器であり、水抜け等多くの不満を持っており、これらの不満、要望に応える必要がある。

開発した食洗機対応食器は、モニターを通し、さらにその後のアンケートにより、一定の評価を得、日常生活の中で普通に、あるいは食洗機対応として積極的に使ってもらっていると判断される。

模様も含め多くの要望・意見があり、今後これらの意見を参考にさらに検討を重ね、可能なところからマーケットインを図る予定である。

— 経常研究 —

食器洗浄機対応食器の開発

— 機能性釉薬の開発 —

陶磁器科 秋月俊彦・大串邦男・山口英次

1. はじめに

昨年度、食器洗浄機用の洗剤に含まれる研磨剤に対して、傷が付きにくい釉の開発を目的に、釉薬の高硬度化について検討を行なうと共に、釉薬の撥油性を向上させることで、油污れが落ち易い釉薬の開発についても検討を行った。

そこで今年度は、撥油性釉薬の熱膨張や撥油性に及ぼす焼成温度の影響について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 熱膨張特性

石灰系の釉薬配合に微粒シリカを混合し、水を加えボールミル粉碎を行うことで釉薬を調製した。塊状にして焼成した釉薬から、直径5mm×長さ20mmの試験片を切り出し、熱膨張の測定を行った。

2.2 撥油性に及ぼす焼成温度の影響

皿形状の素焼き素地半面に、調製した釉薬をそのまま施釉し、残りの半面には市販の石灰釉を施釉した後、所定の温度で還元焼成を行った。焼成後の試験体表面に、油性インクで着色した食用油を塗布し、目視により撥油性を確認した。

3. 結果及び考察

3.1 熱膨張特性

市販石灰釉及び開発釉の熱膨張測定結果を図1に示す。転移点における熱膨張係数は、市販石灰釉が 5.89×10^{-4} 、開発釉が 7.51×10^{-4} となり、開発釉が大きな値を示すことがわかった。

3.2 撥油性に及ぼす焼成温度の影響

撥油性の焼成温度による影響を調べるため、SK8とSK10で還元焼成した試験体について、撥油

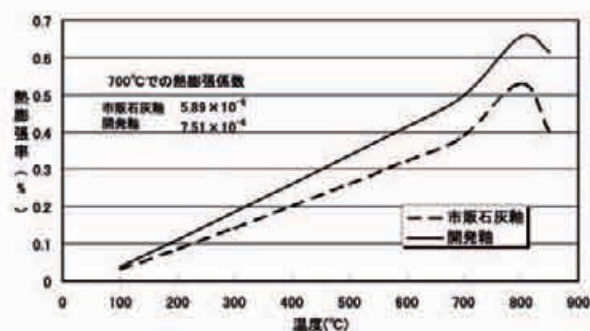


図1 熱膨張測定結果

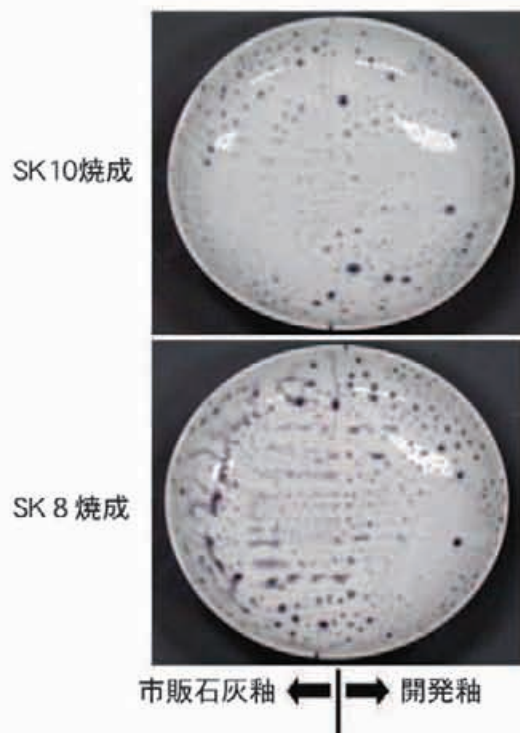


図2 焼成温度による撥油性の比較結果

性の比較を行った結果を図2に示す。市販石灰釉もSK10焼成品では良好な撥油性を示すが、SK8焼成になると撥油性が低下している。それに対し開発釉では、SK8及びSK10焼成共に撥油性に大きな変化

がないことが確認された。

4 ま と め

(1) 開発釉は市販石灰釉より、熱膨張係数が大きいことが分かった。

(2) 開発釉はSK8及びSK10焼成において撥油性に大きな変化がなく、市販石灰釉に比べ若干撥油性が良好であった。

－ 経常研究 －

鑄込み成形による磁器パイプ製造技術の開発

－ 製品開発 －

陶磁器科 久田松学・小林孝幸
山口英次・山下行男**要 約**

本研究は、磁器パイプの製造技術を確立するとともに磁器パイプを利用した製品開発を支援し、「食器以外の新たな製品分野の拡大」を図ることを目的として行った。長さ1m、口径30mm～100mmの丸形や角形の歪みのない磁器パイプを目標として成形方法や乾燥方法、焼成方法などの製造技術や補強、飛散防止方法などの製品化技術について検討した。製造技術では、圧力を利用した排泥鑄込成形、アングルを利用した2点支持による乾燥及び吊し焼成によって、歪みや反りを抑えた磁器パイプの製造が可能となった。また、補強、飛散防止方法としてパイプ中心部に金属棒をセットし、モルタルを充填することで特に飛散防止について効果を得た。この磁器パイプを活用して、歩行補助用手摺りや照明具、パーティションスタンド、コートハンガー、などインテリア用品の試作開発を行った。

キーワード：磁器パイプ、鑄込み成形、2点支持乾燥、吊し焼成、飛散防止

1. はじめに

本県陶磁器産業の活性化を図るキーワードとしてこれまでにない「新たな製品分野の拡大」が挙げられる。当産地においては、食器類の生産が主であり最近では、家電製品に対応した食器や新たな機能を付加した食器等の開発が見られる。一方、食器以外の製品では、花器類や装飾品など従来のアイテムから大きく変化していない。

本研究では、陶磁器業界の既存設備や技術により製品展開可能な磁器パイプの製造技術を確立するとともにインテリア用品などの製品開発を支援し、「食器以外の新たな製品分野の拡大」を図ることを目的として、磁器パイプの製造技術を検討した。磁器によるパイプは成形や焼成による変形が生じやすく、また材質の強度や破損に対する不安から、これまで殆ど開発されていない。このため、鑄込み成形を前提として成形方法や乾燥方法、焼成方法などについて比較検討を行った。さらに、上記に基づいて磁器パイプを活用した歩行補助用手摺りや照明具、パーティションスタンド、コートハンガーなどのインテリア製品の試作を行った。

2. 実験方法

本研究では、長さ1m、外径35mm、60mm、100mm、の丸型、及び35mm角、60mm角の角型の磁器パイプ製作において、歪みの無い均質な製品を得るために、成形や乾燥、焼成など製造技術について、本焼成品の変形や反りを比較検討し、各工程を評価した。また、磁器パイプを活用した製品化のために補強や飛散防止の方法について検討した。

2.1 成形方法

鑄込み成形では、特に粘土粒子の並び（配向性）による変形が考えられる。このため、型の上部から泥漿を鑄込む従来の排泥鑄込み成形と圧力を利用して型の下部から泥漿を鑄込み、着肉後型の下部から真空引きで排泥する2種類の成形方法について比較した。成形には、天草陶土（選中）の泥漿を水分30%、分散剤として珪酸ソーダを添加して使用した。

2.2 乾燥方法

成成品は脱型時の変形や不均一な乾燥のため収縮速度の違いによって割れや変形、反り等が生じる。

そこで、成形品を脱型、乾燥する際に石膏ハマを用いた1点支持による乾燥と、アングルを利用した2点支持による乾燥を比較した（図1）。

2.3 焼成方法

焼成は、平置きと吊しによる方法を比較した。平置き焼成は、棚板にパイプを水平に置いて焼成し、吊し焼成では、さやを製品の高さまで積み上げ、パイプの鑄込み口部に開けた吊し穴に炭化ケイ素の棒を通してさやに吊した。なお、直火による変形を避けるためさや内部に吊して焼成した（図2）。焼成は、均熱容積0.5m³のガス焼成炉によりSK10番で還元雰囲気で行った。その結果に基づいて、さらに以下の焼成方法についても検討をした。

吊し穴部分の均一な収縮を図るため、磁器パイプに使用した泥漿を使って成形した筒を本体の吊し穴に通し、筒の中に吊し棒を通して磁器パイプの変形を調べた。さらに、2点で吊すことに起因する不均一な収縮による変形を抑えるため、1点で吊すための治具を作り検討した。1点吊し用の治具は、成形後に鑄込み口外側に泥漿で接着する方法と、作業性や乾燥の均一性などを考慮し、素焼き後に鑄込み口の勾配を利用して製品内部から装着する方法の2種類について、それぞれ治具の形状や厚みを検討し、焼成による変形を調べた。

2.4 磁器パイプの補強・飛散防止方法

材質の強度や破損に対する不安を考慮して補強や飛散防止方法など製品化のための技術を検討した。磁器パイプ空洞部に芯材として直径5mmのステンレス棒を長さ方向にセットし、モルタルを充填することで芯材を固定した。また、多様な製品展開を意図してパイプ長さ方向に貫通する空洞部分を残すための補強・飛散防止方法として、金属メッシュとモルタルやエポキシ系樹脂による方法を検討した（図3）。

3. 結果及び考察

3.1 空気圧を利用した排泥鑄込み成形

成形は、型の高さが1,300mmあるため、口径が小さいパイプの場合、従来の排泥鑄込み方法では注入した泥漿が型面に直接接触することにより、粒子の並びが不均一となり乾燥段階で変形が生じた。また、高さがあるため注入した泥漿が落下点から飛び散

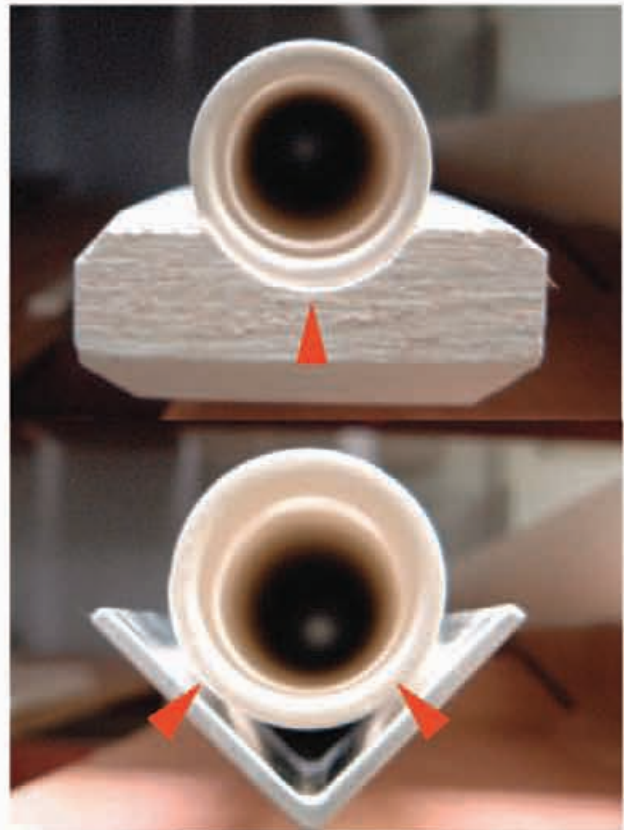


図1 1点支持乾燥（上）、2点支持乾燥（下）



図2 吊し焼成

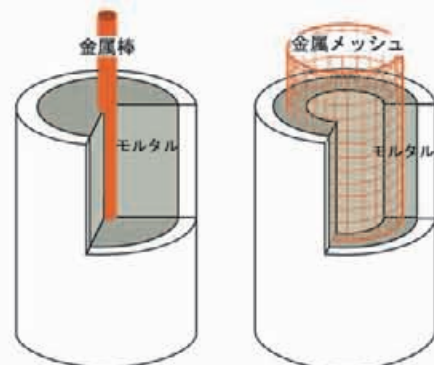


図3 補強・飛散防止方法

り、型に付着することによって焼成後、表面に細かい凹凸となって現れる等、均質な成形体を得られなかった。一方、空気圧を利用した排泥鑄込み成形では、型の下部から上部まで均一な速度で泥漿が充填され、着肉後真空によって均一な速度で排泥を行うため、均質な成形体を得ることができた。しかし、泥漿の粘性が高い場合、排泥時にパイプ内面にタレ跡が残るため流動性の良い泥漿調整が必要である。

3.2 2点支持による乾燥

1点支持と2点支持による乾燥では、1点支持による乾燥が長さ方向の反りが大きかった。

磁器パイプは、パイプ内面に比べ外面の乾燥が速く、さらに1点支持による乾燥では、ハマは成形品を面で受けるためハマに接する面とそうでない面の乾燥が不均一になる。また、収縮に伴って成形品と石膏ハマに隙間ができ、成形品の可動範囲が広がることによって、長さ方向の反りが生じやすくなったと考えられる。一方、2点支持による乾燥では、アングルを使用することにより成形品は、面ではなく2本の線で支持される。そのため成形品の下部にも空間が生まれ、横にした成形品の上下が比較的均一に乾燥し、収縮が進んでも常に2点（線）で支持さ

れるため反りが出にくいことが分かった。また、成形品の半径を考慮してアングルのサイズを選定することで、成形品を变形させることなく容易に脱型することが可能となるため、生地段階での変形を抑えることができた。

3.3 磁器パイプの焼成方法

3.3.1 2点吊しによる焼成

焼成方法では、平置き焼成に比べ吊し焼成の方が自重による下方への引っ張りがあり、反りが少ない焼成品が得られた。図4は焼成品の变形や反りを比較したものである。従来の鑄込み成形で石膏ハマを使った1点支持による乾燥では、乾燥段階での反りが見られ、焼成後の測定では吊し焼成したものに比べ平置き焼成したものは大きく反った。圧力を利用した鑄込み成形と、吊し焼成を併用した場合、1点支持による乾燥を行っても反りは少なくなった。さらに、圧力を利用した鑄込み成形品をアングルを使った2点支持で乾燥し、吊し焼成したものが最も反りが少ないことが分かった。

しかし、パイプ鑄込み口部分に穴を開けて吊し棒を通したため、2点で吊し棒に接する状態となり吊し穴を開けた鑄込み口部分が楕円に変形し、これに

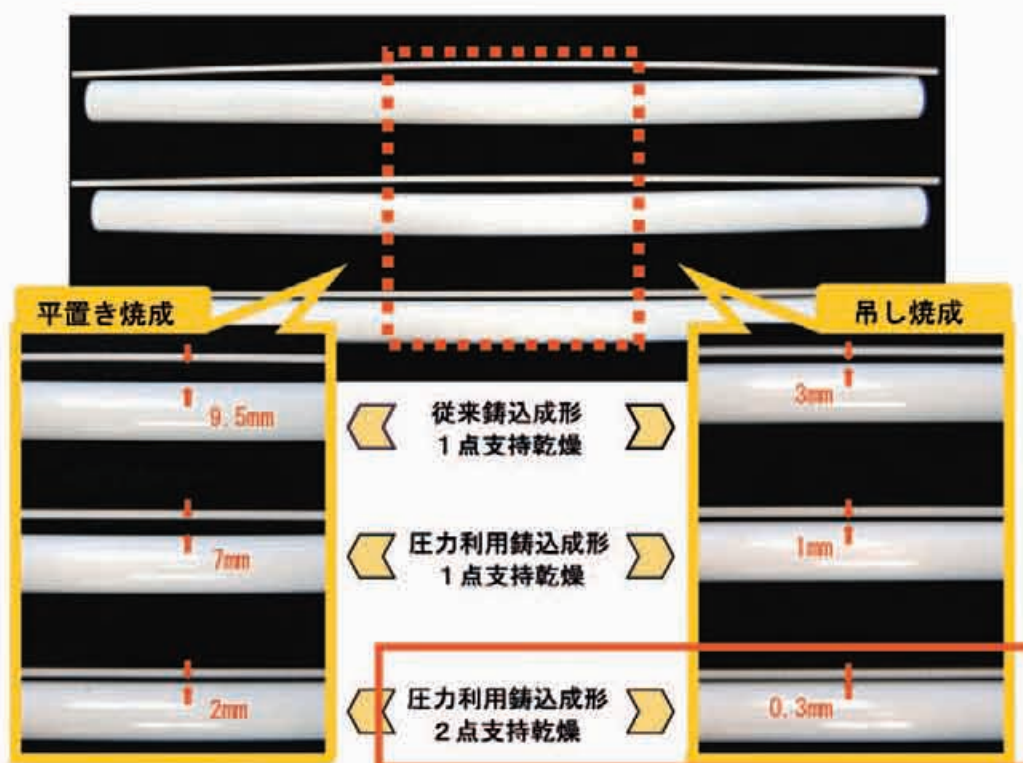


図4 成形、乾燥、焼成の違いによる磁器パイプの反り

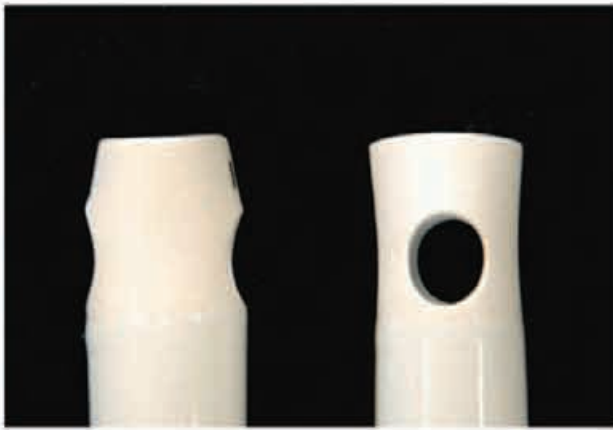


図5 吊し焼成による吊し穴部分の変形

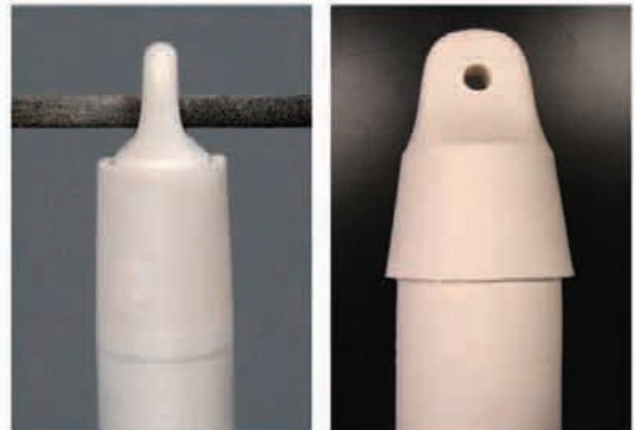


図7 1点吊し焼成（左／素焼き装着、右／生接着）

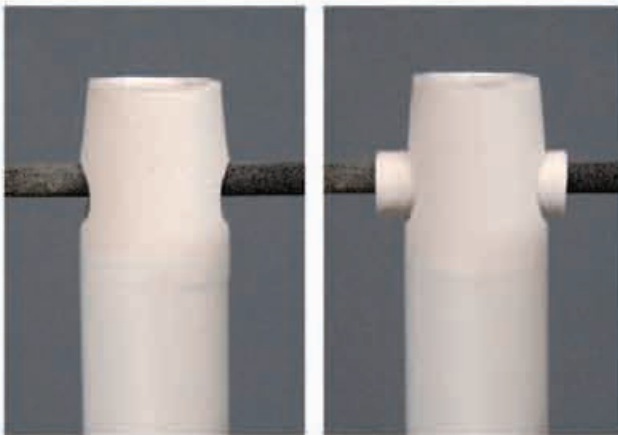


図6 2点吊し焼成

よってパイプ本体に変形が生じた（図5）。外径が大きく、重量の重いパイプほど変形は大きくなった。これは、吊し棒（炭化ケイ素棒）に接した吊し穴部分が自重により下方に引っ張られるため、吊し棒に接する2点間の収縮が抑制されたためと考えられる。

そこで、吊し穴の2点間の均一な収縮を図るため共生地で作製した筒を使った焼成を行ったところ、パイプ径の小さいものでは変形は生じなかったが、径が大きく自重が重くなる程、変形は大きくなることが分かった（図6）。

3.3.2 1点吊しによる焼成

2点で吊す方法では自重による吊し穴部分の変形が避けられないため、1点で吊す方法を検討した（図7）。吊し用治具は、重量が一点に集中し焼成中の切れが発生しないよう、吊し穴から上・左右の外形までの距離を十分に採り、吊し部分の素地を厚くしたものを使用した。成形品鑄込み口の勾配を利用して素焼き後にパイプ内部から1点吊し用治具を装

着する方法では、焼成中に素地が軟化するため自重によりパイプが抜け落ちた。一方、1点吊し用治具を成形後に生接着する方法では、パイプの脱落や変形もなく一点吊し焼成が可能となった。これらの結果を基に磁器パイプによるインテリア製品の試作を行った（図8）。

4. ま と め

(1)陶磁器産業における「食器以外の新たな製品分野の拡大」を目的として、磁器パイプ製造技術について検討し、手摺りや照明具、パーティションスタンド、コートハンガー等の試作開発を行った。

(2)製造技術では、圧力を利用した鑄込み成形後、1点吊し用治具を生接着し、2点支持乾燥した成形品を吊し焼成することで反りが少ない焼成品を製造することができた。

(3)試作開発では、補強・飛散防止の処置はもちろんのこと、異素材との組合せは製品の移動等を十分に考慮し接合方法を吟味する必要がある。

(4)磁器パイプを利用した開発品はこれまでの市場に無いものであり、新たな製品分野の拡大が図られるものとするが、市場に向けた販路の開拓が重要になるものと思われる。

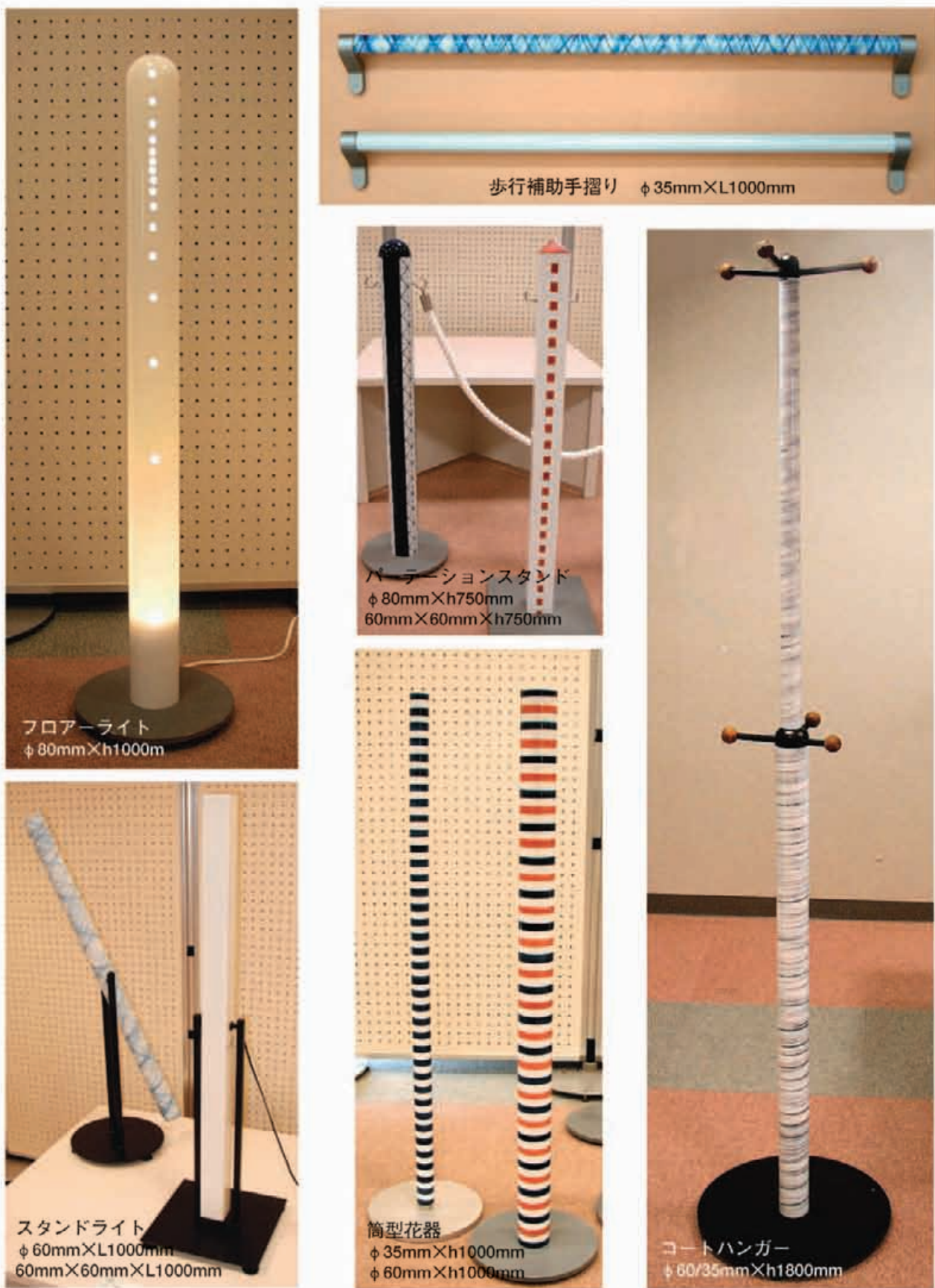


図8 磁器パイプによるインテリア製品の試作開発

— 経常研究 —

貯水機能を持つ屋上床タイル製造技術の開発

陶磁器科 矢野鉄也・小林孝幸・山口英次

要 約

本研究は、県内未利用原料の溶融スラグ利用による屋上床タイル製造技術の確立、及び開発タイルによる屋上温度抑制効果を目的とした。このため、前年度に行ったタイル製造についての基礎試験を踏まえ、1・タイル製造技術の開発 2・タイルの性能試験 3・貯水タイルの開発について検討を行った。その結果、原料は汚泥溶融スラグ、成形焼成助剤は珪酸ソーダ13%、粒度は粗粒と細粒を除く中粒0.7～1.4mmであることが解った。混合方法は混練機、成形方法は油圧プレス成形機150kg/cm²、焼成温度は1,050℃が最適の製造条件であることが解った。また、温度抑制効果については、最大温度差、13℃で、研究目標の温度差5℃については、8時間継続することが確認された。

キーワード：タイル、溶融スラグ、プレス成形

1. はじめに

緑地が少ない都市部では、雨水は直ぐ排水されるため、昼間の太陽エネルギーによるコンクリートへの蓄熱、そして夜間の放熱による温度上昇現象（ヒートアイランド現象）が社会問題となっている。そのため、本研究では建物屋上のコンクリート床面における、気化熱による温度上昇緩和を目的とした「貯水機能を持つ屋上床タイル製造技術の開発」を行った。まず、主原料には県内で未利用の溶融スラグを検討した。非可塑性である溶融スラグを原料としているため、スラグの種類、スラグ粒度、調整、成形方法、焼成方法等、製造の適正条件を解明する試験を実施した。次に試験体（インターロッキングブロック）を使用した性能試験や温度抑制緩和効果試験を実施した。また、貯水機能を持つタイルの試作を行った。

2. 実験方法

2.1 タイル製造技術の検討

原料については、県内の焼却灰溶融スラグと下水汚泥溶融スラグを使用した。原料の粉碎については、粗粒の割合が多くみられた焼却灰溶融スラグについて、ロールクラッシャー粉碎（1mm間隔）を実施

した。溶融スラグ原料は、十分に天日乾燥した後粒度を揃えるため、微粒0～0.7mm、中粒0.7mm～1.4mm、粗粒1.4mm～2.8mmに分級した。

主原料である溶融スラグ自体に可塑性が全くないため、成形助剤には、珪酸ソーダを、焼結助剤には、ガラス粉を用いてタイルを作製した。製造工程を図1に示す。まず、混練機に溶融スラグ、ガラス粉、珪酸ソーダの順に投入・表面にベタつきが無くなるまで十分混練した。次に、混練済みの溶融スラグをインターロッキングブロック金型（253mm×126mm×30mm）に入れ、150kg/cm²の圧力でプレス成形した。焼成は、焼成温度を950℃、1,000℃、1,050℃に設定し電気炉で酸化焼成した。

原料→粉碎/分級→原料調整→プレス成形→乾燥→焼成

図1 製造工程

2.2 タイル性能試験

試作したタイルについて寸法精度、曲げ強度、浸透性などの試験を実施した。

また、試作タイル及び同サイズのコンクリートタイルについて、温度上昇緩和効果の比較試験を行っ

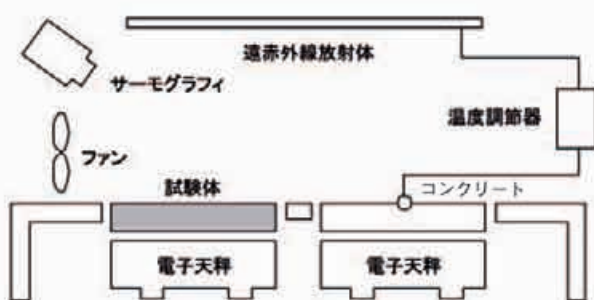


図2 実験装置



図3 開発品とコンクリートの評価試験

た(図2, 図3)。試験では、飽水状態から乾燥状態になるまで重量・温度の経時変化を測定した。

試験条件は、湿度40%、室温30℃、風速1.8m/sとし、遠赤外線放射体及び温度調節器を用いた模擬日照により加熱を行った。

2.3 貯水タイルの開発

成形・焼成したW300mm×D300mm×H35mmの凹型のタイル2枚を用いて、中空構造の貯水タイルを試作した。

3. 結果及び考察

3.1 タイル製造技術の開発

タイルの主原料については、熔融スラグのタイル表面に白化現象(硫酸ナトリウム)が発生することが確認された。そのため、殆どその現象が確認されなかった汚泥熔融スラグを主原料とした。また、焼成助剤として有効と考えていたガラス粉は、変形や膨張傾向があることが確認されたため、ガラス粉は使用せず焼結助剤としての役目を果たす珪酸ソーダを使用した。珪酸ソーダは、成形及び焼結助剤として使用した。その結果、可塑性の無い熔融スラグにおいて珪酸ソーダを使用することで、成形から焼成

まで大きな変形や膨張も無く、良好に製造できることが分かった。製造条件としては、中粒(0.7mm~1.4mm)の汚泥熔融スラグに成形焼成助剤として珪酸ソーダを内割りで13%添加して、混練機で混合し、油圧プレス成形機にて150kg/cm²でプレス成形したものを焼成温度1,050℃で焼成するのが最適であった。

3.2 タイル性能試験

タイルの性能試験では、製造技術開発で得られた最適製造条件によりインターロッキングブロックを試作して性能試験を実施した。その結果、焼成収縮+1.6%、重量1.8kg、曲げ強度5.2MPa、浸透性では1分で7cm、5分で8cm吸い上げた。吸水率は12.6%であった。耐凍害試験ではJISに基づき-20℃の10サイクルで割れは無いことが分かった。また、温度抑制効果についての試験結果では、最大温度差13℃となり、研究目標の温度差5℃については、8時間継続することを確認した(図4, 図5, 図6)。

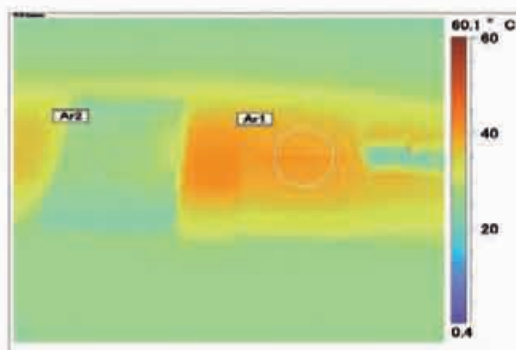


図4 試験体の熱画像
(左: 開発品 右: コンクリート)

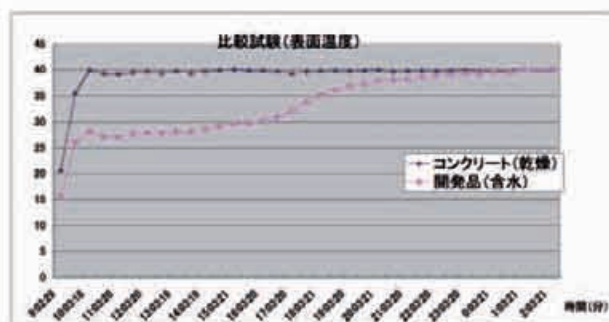


図5 表面温度比較

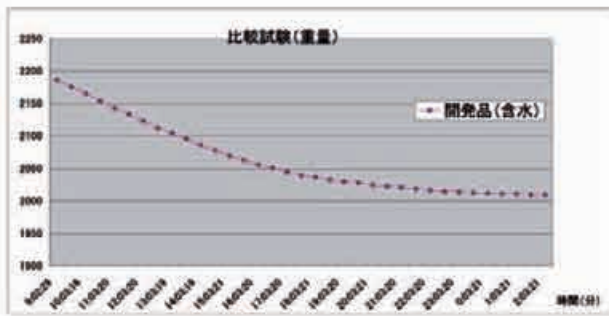


図6 開発品重量の減少推移

3.3 貯水タイルの開発

貯水タイルについては、タイルの最適製造条件により中空構造の貯水タイルの試作を行った（図7）。タイルの構造は、2枚の凹型のタイルを成形・焼成することで、中間部に貯水層を設け、上部の4穴やスラグから取水するものとした。防水処理は、無機材料処理が不十分だったため樹脂塗布で処理した。重量は8.2kgあり、単位面積当たりに換算すると91kg/m²である。保水量は2.6ℓ/枚で同じく28.9ℓ/m²である。湿潤状態では、119.9kg/m²という結果がでた。建築基準法による屋上荷重制限130kg/m²の範囲内であることが解った。



図7 貯水タイル

4. ま と め

非可塑性原料を主原料とした熔融スラグによるタイル製造試験の結果から、成形助剤及び焼成助剤として珪酸ソーダが適していることが分かった。また、さらにプレス成型時の成型品の強度を高め保形性を高めるためには、炭酸ガスを注入することが効果的であることが予備試験により確認できた。温度抑制効果についてのインターロッキングを試験体とする試験結果では、最大温度差が13℃。研究目標の温度差5℃については、8時間継続することが確認できた。今後は、さらに30cm角貯水タイルを用いた建物屋上での表面温度抑制効果、汚れ・耐久性等の実証試験による確認が必要である。

— 経常研究 —

強化磁器食器の衝撃試験方法の研究

陶磁器科 秋月俊彦

要 約

本研究は、強化磁器食器の衝撃試験において、試験体中心部を押さえる荷重が、衝撃強度に与える影響について解明することを目的とした。有限要素法によるシミュレーションの結果、試験体中心部を押さえる荷重が大きくなると、試験体内部に変形を伴う応力が発生することが解った。特に衝撃試験においては、破壊起点となる縁近辺に圧縮応力が発生することで、最大30%程度強度が増加することが予測される結果となった。そこで実証試験として、試験体中心部におもりを載せ、衝撃試験を行ったところ、おもりの重量が増加するほど衝撃強度の値も増加することが確認され、その影響が大きいことが解った。

キーワード：強化磁器、有限要素法、シミュレーション、圧縮応力、衝撃試験

1. はじめに

現在、国内には陶磁器食器の衝撃強度を測定する試験方法の規格がない。そのため、国内の試験機関では、米国の規格であるASTM-C368に準じた測定が行われている。しかし、この規格は、衝撃強度に影響を及ぼす製品の押さえ方やハンマーの重さといった細部にわたる規定がないため、同じ製品ロットでも衝撃強度の測定値が試験機関ごとに異なっているのが現状である。

このようなことから、強化磁器食器の衝撃試験方法の規格化へ向けて、独立行政法人産業技術総合研究所中部センターと全国14の地方公設試験研究機関が、共同で研究を行った。当センターの分担課題である、試験体中心部の押さえ荷重が衝撃強度に与える影響について検討するため、有限要素法を用いたシミュレーションと実証試験を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 シミュレーション

シミュレーションには、構造解析ソフトStress Check 6.3（アプライド・デザイン株式会社製）を用いて、既にアルミナ強化磁器食器として製品化されている「セーフティーわん」の碗（直径



図1 衝撃試験状況

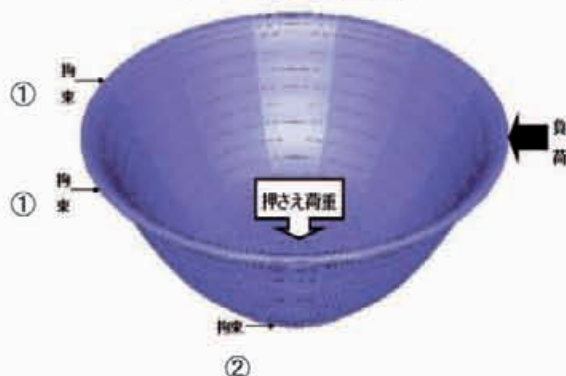


図2 解析条件図

135mm×高さ56mm) について解析を行った。解析条件としては、図1に示した試験体中心部に金属製のおもりを載せた状態でASTM-C368-88による衝撃試験を想定、図2に示すようにVブロック接点の横方向の拘束①（左側2点）と、試料台に接する高台の上下方向の拘束②、さらに試験体中心部を上から下にばねで荷重する。その状態でハンマーの打点となる縁先端部分（右側）に静的負荷を掛けるという条件で行った。解析により強度値は直接求まらないため、導き出される最大引張応力の値をもとに、試験体中心部の押さえ荷重が1の場合の強度を100%とし、中心部押さえ荷重を変化させた場合の予測される強度比F(%)を次式によって算出した。

$$F(\%) = A / B \times 100$$

A：中心部押さえ荷重が1での最大引張応力
 B：押さえ荷重を変化させた場合の最大引張応力

2.2 実証試験

図3に示す重量2kgと5kgの金属製のおもりを下部がゴム製の金属棒に積み重ね、試験体中心部へ載せた状態で、衝撃試験を行った。この時、1kg以下の荷重については、片手で軽く押さえた状態で試験を行なうこととした。碗形状の試験体には、図4に示す他県の強化磁器食器製品(A社製とB社製)を使用し、各試験条件で10個の衝撃強度の測定を行い、その平均値を算出した。さらに各試験体の平均値の中で、手で押さえた時の

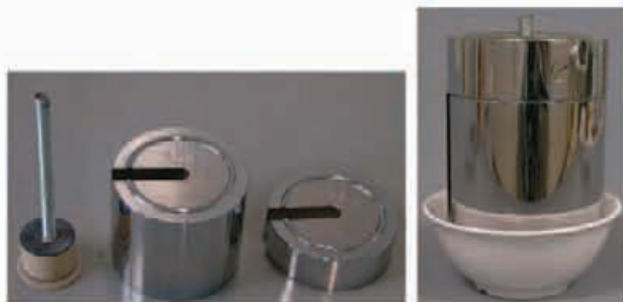


図3 試験体荷重用のおもり



A社製 B社製
 図4 衝撃強度測定用試験体

値を100%として、強度比を計算した。

3. 結果及び考察

3.1 シミュレーション

シミュレーションの結果から算出した試験体中心部の押さえ荷重と予測強度比の関係を図5に示す。中心部押さえ荷重が増加するほど、強度も最大30%程度の増加が示され、中心部押さえ荷重は、強度に大きく影響を及ぼすことが予測される結果となった。そこで、なぜそのような予測結果となったのかを検討するため、中心部押さえ荷重により試験体に発生する応力分布のシミュレーション結果を図6に示す。これにより、中心部に荷重が掛かること

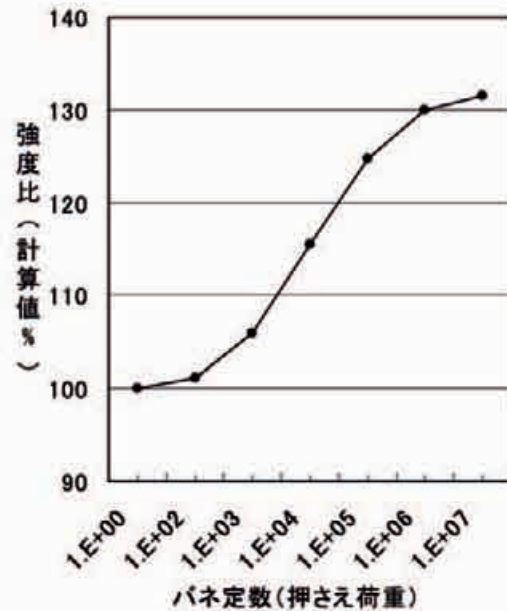


図5 押さえ荷重と予測強度比

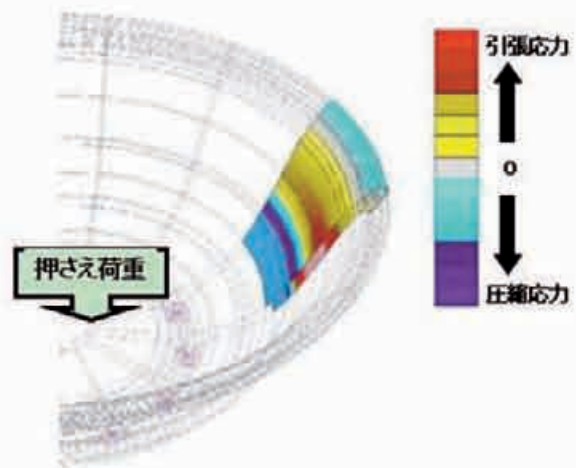


図6 押さえ荷重による応力分布

で、試験体各部に変形に伴う圧縮や引張といった応力が発生する。中でも破壊の起点となる縁近辺には、圧縮応力が発生しているために、衝撃試験のように縁先端に負荷を掛けた場合に発生する強い引張応力が緩和され、予測される強度が増加したものと考えられる。

3.2 実証試験

前記シミュレーション結果を実証するために、2社の強化磁器食器について衝撃強度の測定を行った結果、最も低荷重の場合A社の試験体は0.47 J、B社の試験体は0.21 Jであった。これらの値を100%とし、それぞれの衝撃強度の強度比を求めた結果を図7に示す。2つの試験体における押さえ荷重の影響の大きさは異なるものの、いずれの試験体においても、押さえ荷重が増加するほど衝撃強度の

値も増加する傾向が確認され、シミュレーションの予測を裏付ける結果となった。

4. ま と め

(1) 衝撃強度に及ぼす試験体中心部の押さえ荷重の影響について、シミュレーションを行った結果、押さえ荷重の増加によって試験体に変形し、縁近辺に圧縮応力が発生する。そのため破壊に対する抵抗性が増加することが予測された。

(2) 実際に試験体を用いた衝撃試験においても、衝撃強度の値は、試験体中心部を押さえる荷重に影響を受け、押さえ荷重が大きくなるほど衝撃強度値も大きくなる傾向を示した。

付記：今回、実証試験に用いたおもり並びに碗形状試験体（A社製、B社製）は、独立行政法人産業技術総合研究所中部センターから、強化磁器食器分科

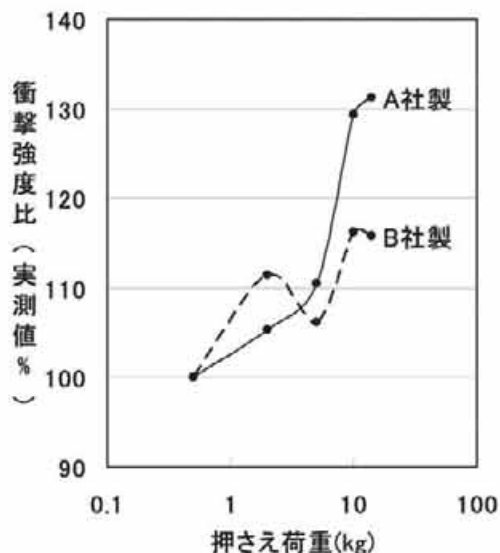


図7 押さえ荷重と実測強度比（A社製）

－ 経常研究 －

製品の「使いやすさ」と形状設計技術に関する研究

－ユニバーサルデザイン製品の評価技術・設計技術の検討と製品開発研究－

研究開発科 桐山有司

陶磁器科 小林孝幸・山口英次

九州大学大学院芸術工学府 村木里志・斉藤誠二・箕原大悟

要 約

本研究は、ユニバーサルデザイン（以下UD）製品開発に必要な評価技術及び設計技術について、レバーハンドル式ドアノブ（以下ドアノブ）をケーススタディに、人間工学的手法を用いて検討した。既存のドアノブ（解錠回転角は30°）を水平位置から15°間隔で+に5、-に2、計8段階に調節できるよう加工した実験用ドアを製作、角度毎に心理評価（主観調査）と行動評価（動作解析、筋電図測定）を実施した。主観調査は高齢者男女と20代男女各20名にアンケート調査を行った。調査の結果、解錠時にドアノブが水平なものが最も使いやすいという回答を得た。行動評価は6名の高齢者男性を対象に実験を行った。その結果、解錠時に斜め下へ-30°傾斜する既存のドアノブよりも解錠時にハンドルの角度が水平なものが稼働領域が小さかった¹⁾。握圧測定と形状シミュレーションによるドアノブの試作を行った。その結果、既存のドアノブよりも解錠時に水平なものが筋電量及び握圧量が少なかった。以上のことから、既存のドアノブよりも解錠時に水平になるよう予めドアノブを傾斜させたものが、「使いやすい」ことが確認できた。これらの結果をもとに3次元CADを用いて形状のシミュレーションを行い「使いやすい」ドアノブを製作した。

（キーワード：ユニバーサルデザイン、人間工学、上肢、レバーハンドル式ドアノブ、評価技術）

1. はじめに**1.1 研究の背景と現状**

高齢社会を迎え福祉の分野は、介護などの医学的領域に限らず住環境を始めとする工学的分野においてもその重要性が目され、様々な医工融合分野による取り組みが行われている。その中でも、我々に身近なものが1985年に提唱されたユニバーサルデザイン（以下UD）であり、UDの市場は今後も大きく成長すると予想される。本来モノ（製品）とは、「使いやすさ」に配慮されているべきで、今後の製品開発にはUDの評価が不可欠である。

UDの市場規模は、共用品推進機構の調査によると、平成15年度（2003年度）には、2兆3,743億円と推計され、前年度（2002年度）比+4.9%、金額にして1,100億円強の伸びとなっている²⁾。上位品目の中で住宅設備関連は2,589億円、前年比+9.4%となっている（図1）。また、回答があった住宅関連企業から、「施錠システム（ドアノブも含む）、引き戸などについてもUD製品と言えるものもあ

る」という意見があった。これまで“部材”として捉えられていたが、それ自身が単独で機能を発揮する製品として新たな需要を生み出しており、今後も需要が伸びると予測されるため、正式な調査品目の有力な対象とすべきとのことである。

UD製品の普及度については、経済産業省調査統計部の工業統計データ（従業者10人以上の事業所）も参照して、工業製品全体の出荷額におけるUD製品出荷額の割合を求めた³⁾（図2）。

また、UD製品の配慮事項には「本体への配慮」「包装・容器への配慮」の二つの類型がある。前者には、「それ自身が全てUD製品として位置づけられる品目」と「一部がUD化に配慮された品目」の2種類がある。UD化への配慮については、工業分野製品の本体の部類では、まだ製品の基本機能までには至っておらず、「付加価値」「差別化」の一つとしての位置づけである。一方、包装・容器の部類では、「家庭用ラップ（凸マークでホイルと区別）」「缶ビール・缶酒類（フタ上部に点字でお酒と表示、

非アルコール飲料と区別)」「シャンプー・リンス(シャンプー容器には上面、側面のギザギザでリンスと区別)」などは、業界全体が導入しており、ほぼ100%普及している²⁾。

1.2 研究の目的

本研究は、「手」と「モノ」の関係に焦点をあて、ドアノブをケーススタディに、UD製品開発のための評価技術、設計技術の確立を目的とするものである。評価技術については、九州大学と共同研究契約を結び人間工学的手法を用いて、行動評価、心理評価について実験を行った。また、人間工学的評価手法のUD製品開発における有効性についても検討した。設計技術については、分析結果をもとに3次元CADによる形状設計のシミュレーションを行い、ドアノブの試作を行った。

2. 実験方法

現在、室内用ドアノブの9割以上をレバーハンドル式のドアノブが占めている(国内住宅メーカー、建材メーカー、施錠システム製造メーカーなどを調査)。これら既存のドアノブの「不便さ」(使いにくさ・問題点など)について障害者や高齢者への調査を行ったところ、得られた回答の中から、ドア開閉時のドアノブの角度などに「不便さ」があることが解った。

これらドアノブの「不便さ」を解決するため、人間工学的評価手法を用いて実験を行った。ドアノブを水平位置から15°間隔で+に5段階、-に2段階、計8段階に角度が調整でき、実際の室内用ドアと同寸法の実験用ドアを製作した(使用したドアノブの解錠回転角は約30°)。

2.1 心理評価

a. アンケート調査による主観評価

実験用ドアを用いてドアを開閉する動作を被験者に行ってもらい(図3)、各角度でのドアノブの握りやすさ、捻りやすさ、押しやすさ、引きやすさについて、アンケート形式での主観調査を実施した。被験者は高齢者(男女20名)及び若年層(男女20名)を対象に実験を行った。

2.2 行動評価

a. 動作解析による評価

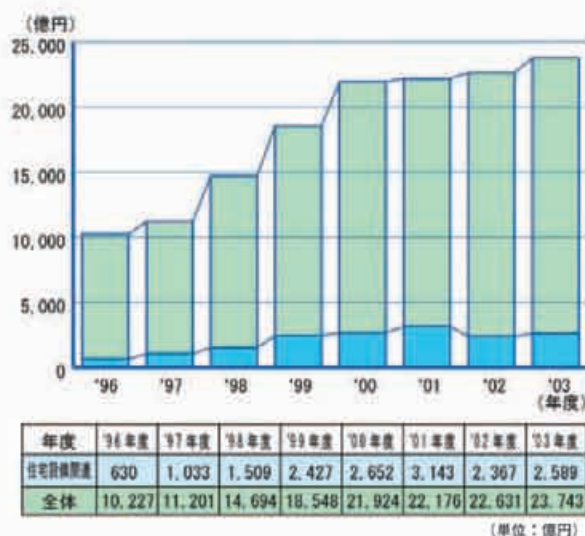


図1 ユニバーサルデザインの市場規模

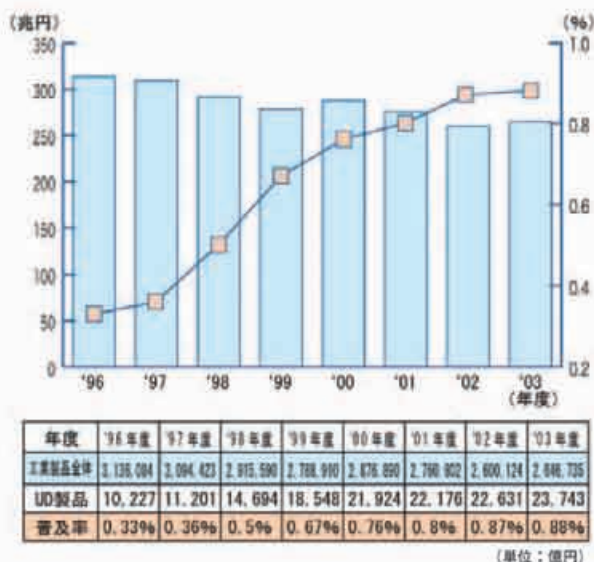


図2 ユニバーサルデザイン製品の普及度



図3 主観調査風景

2台のカメラを設置して、被験者がドアを開閉する動作を3次元の画像として取り込んだ（図4）。被験者の肩、肘、手首、小指の付け根の4カ所にマーカーを付け、画像を抽出してそれぞれのマーカーが移動した軌跡を求め、最大角と最小角との数値差によって稼働域を求めた。

b. 筋電図の測定による評価

ドアの開閉に必要な、上腕二等筋、上腕三頭筋、腕橈骨筋、橈側手根屈筋、尺側手根伸筋の5カ所の筋肉に電極を付け、各角度毎に被験者にドアノブをにぎる、捻る、押す、引く動作を行ってもらい、電極を付けた各筋肉の筋電量の最大値によって、筋活動量を求めた（図5）。

c. 握圧測定による評価

ドアを開閉する際に、ドアノブに掛かっている力を測定するため、ハンドルの部分に圧力センサーを装着して握圧量を求めた（図5）。

また、既存のドアノブ（最大手2社の製品80種類）のCADデータを用いて、ハンドルの直径（幅）と長さの平均寸法を調べたところ、直径（幅）が25.3mm、長さが117.7mmであったため、直径が20mm、25mm、30mmの3種類のドアノブのモデルをRP（ラピッドプロトタイプング）装置を用いABS製の実験モデル製作して、ハンドルの大きさの違いによる主観調査を実施した。

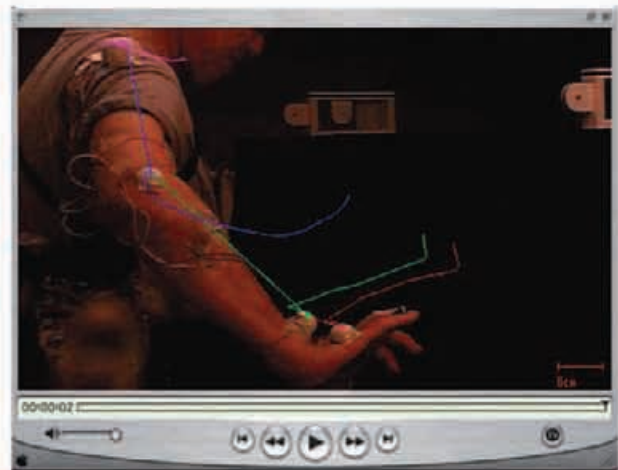


図4 動作解析の実験風景



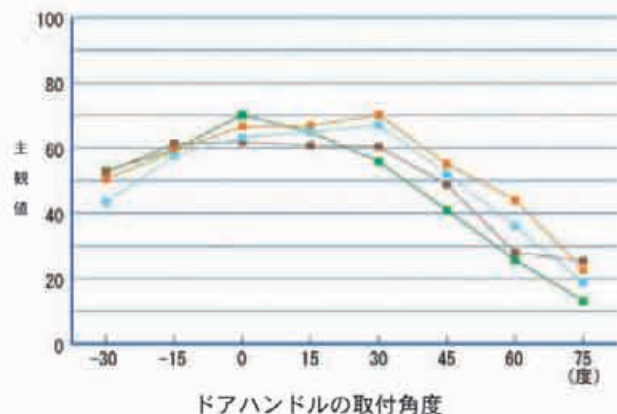
図5 筋電図及び握圧測定風景

3. 結果及び考察

3.1 心理評価

a. アンケート調査による主観評価

被験者にドアを開閉する動作を行ってもらい、8段階の角度での各動作（握る、捻る、押す、引く）と総合的（全体的）な印象を0～100（0：使いにくい、100：使いやすい）までの目盛りを付けた直線のチャート上に、その度合をプロットしてもらい、その位置までの線の長さ（0からの距離）を測ることで、握る、捻る、押す（引く）動作の「使いやすさ」について評価した。図6に示すように、握る動作の場合、傾斜が0°（水平に設置）、捻るや押す動作の場合、+30°傾斜（解錠時水平）、引く動作の場合、傾斜が0°という結果が得られた。引く動作を除くどの動作の場合も、動作時にハンドルが水平（角度）になっている状態が、最も「使いやすい」と感じていることが解る。このことは聞き取り調査においても、「開ける時真横になっているものが力



角度	-30	-15	0	15	30	45	60	75
握る	53.1	59.5	70.1	64.9	55.9	41.0	25.7	13.2
捻る	43.3	57.6	63.2	85.0	87.0	52.2	36.1	17.7
押す	50.5	59.0	66.6	66.8	70.1	55.1	44.0	22.7
引く	52.5	61.3	61.8	60.7	60.4	48.7	28.0	25.5

（主観値：0～100）

図6 アンケートによる主観調査

もいらず一番開けやすい」という回答もあり、アンケートによる主観評価では、ドアノブの位置はドア開閉時に水平なものが最も「使いやすく」感じていることが解った。但し、引く動作については、他の動作が、手と体の位置が同じ距離もしくは手が体から離れていく（腕を伸展する）方向に動作しているのに対して、引く動作は、手が体の方に近づく（腕を屈曲する）動作であることから、他の動作と違い、水平よりもマイナス角度方向に傾いている方が開けやすく感じたのではないかと推測される。

3.2 行動評価

a. 動作解析

図7は、手首と肘の押す時の稼働域をグラフにしたものである（ドアノブを握ってドアを開けた時点までの動作の最大値と最小値の差を稼働域としてプロットしたもの）。ドアノブの角度が手首、肘などの動きに影響を及ぼすことで、稼働域に差があることがグラフからも読みとれる。実験の結果から、手首では+30°、肘では+15°ハンドルを傾けた時が、最も稼働域が小さいことが解った。

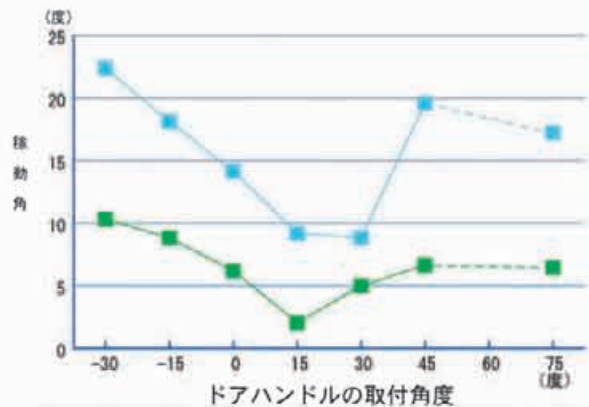
b. 筋電図の測定

図8は、筋肉の部位と作用である。回外とは、手掌を外側に回転させる（手掌を上に向ける）動作で、前腕の尺骨と橈骨の運動で起こり、上腕及び前腕の筋が作用している。外転とは手を母指側に曲げることで、背屈とは手を手背側に伸ばすことである。ドアノブを握る動作は、手根骨の動きが関わっており、捻る時には前腕の回外、押す動作では肘関節の伸展、引く動作では肘関節の屈曲が作用している¹⁾。

図9は、「押す」（上腕三頭筋）、「引く」（上腕二頭筋）時の筋電量及び握圧量のグラフである。角度毎に各動作時の筋活動量を見ても、「押す」では+30°、「引く」では+15°で最小値を示している。このことから、各動作における筋肉への負荷が最も少ない角度が認められた。「押す」「引く」の両動作とも+側に傾斜をつけ、ドア開閉時に斜め下に傾かなくすることで、筋肉への負荷が既存のドアノブよりも軽減できることが解った。

c. 握圧測定

握圧量でも解錠時にドアノブが、水平なもの（+30°傾斜）が最も値が小さく、設置角度が一方へ傾いているものが、ドアノブを握る力を多く必要としていることが解った。また、被験者12名に



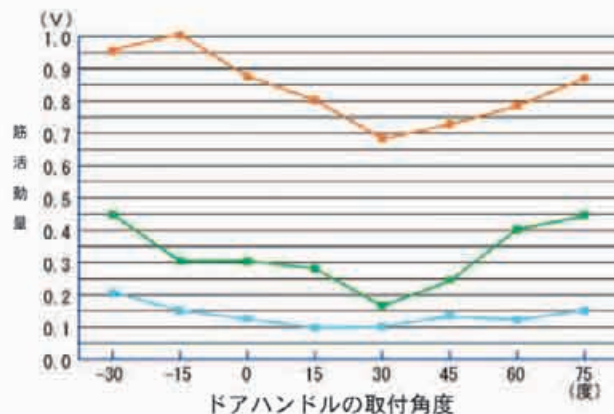
角度	-30	-15	0	15	30	45	60	75
手首(°)	27.387	18.143	14.158	9.193	8.837	29.598	(誤測定)	17.241
肘(°)	10.319	8.833	5.212	2.060	5.016	6.658	(誤測定)	6.448

(単位:度)

図7 手首、肘（押す）の稼働域

部位	作用
上腕二頭筋	前腕を回外、前腕を屈曲、腕を外転など
上腕三頭筋	手を回外、肘関節を伸展など
腕橈骨筋	前腕を回外、肘関節を屈曲など
橈側手根屈筋	手関節を背屈、前腕を回外など
尺側手根伸筋	手関節を背屈、手関節を外転など

図8 筋肉の部位と作用



角度	-30	-15	0	15	30	45	60	75
押す	0.4495	0.3038	0.3085	0.3921	0.1049	0.2423	0.4024	0.4438
引く	0.2085	0.1501	0.1261	0.0979	0.1017	0.1341	0.1237	0.1505
握圧	0.9590	1.0067	0.8753	0.8034	0.6827	0.7262	0.7844	0.8695

※押す：上腕三頭筋、引く：上腕二頭筋の最大値

(単位:V)

図9 筋電量及び握圧量

してドアノブの直径を変えたもの（図10）による主観調査を行った結果、12名中10名の被験者が直径25mmのドアノブが最も握りやすいとの回答を得た。

3.3 製品試作

これまでの心理評価及び行動評価の結果から、ラッチを解錠する際に水平となるような形状（構造）のものが、最も心理的にも「使いやすく」感じ、身体的負担も少ないことが解った。これらの結果をもとに、既存のレバーハンドル式のドアノブのハンドルの角度を、あらかじめ30°傾斜をつけたモデルをRP装置を用いて製作して（図11）、30°角度をつけたものと既存のものについて主観調査を行った。その結果、8割の被験者が30°傾斜をつけたものが主観として「ドアを開けやすく感じる」との回答を得た。

これらを踏まえ、3次元CADによる設計シミュレーションを行い、陶磁器製（軸の部分は金属製）、金属製、木製のレバーハンドル式ドアノブを製作した（図12）。

4. ま と め

本研究は、UD製品の開発を目的として、ドアノブをケーススタディに、人間工学的手法を用いた評価技術の検討を行い、下記の知見を得た。

（1）既存のドアノブの「不便さ」（⇨使い勝手）について調査した結果、既存のドアノブは、レバーハンドルが水平に設置されており、解錠時に斜め下方に傾くため「不便さ」を感じていることが解った。

（2）主観調査において、解錠時にドアノブの角度が水平になるものが、最も「使いやすく」感じていることが解った。

（3）筋電図測定、握圧測定及び動作解析の結果から、解錠時にドアノブの角度が水平となるものが、筋肉などへの負担が少ないことが解った。

（4）上記（2）、（3）の調査及び実験結果から、解錠時に水平になるように予めハンドルを斜め上方に角度を付けたもの（今回の実験では30°）が、既存のドアノブよりも「使いやすい」ことが解った。

（5）今回の研究の結果、人間工学的評価手法が、ユニバーサルデザイン製品の開発における評価手法として有効であることが確認できた。

今後は、既存の製品開発プロセスに人間工学的評価技術やコンピュータシミュレーションでの設計技術を導入して、UD製品の開発プロセスの構築を図る。

謝 辞

今回の研究に際して、シルバー人材センターの



図10（左から）直径30,25,20mmの
ドアノブモデル



図11 30°角度を付けたドアノブモデル



図12 ドアノブの試作品

方々をはじめ、調査に協力していただいた皆様に、心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) 桐山有司、村木里志、斎藤誠二、箕原大悟：
「製品の「使いやすさ」と形状設計技術に関する研究」平成16年度長崎県窯業技術センター研究報告（52）p32-33、平成17年12月
- 2) (財) 共用品推進機構：「2003年度共用品市場規模に関する調査報告書」第3,4章、平成17年6月
- 3) 経済産業省調査統計部：「工業統計調査結果電子データ一覧」産業編、平成8～15年度
- 4) ロレフ・ヴィルヘッド著：「目で見える動きの解剖学 新装版」p58-69

付記：本研究の成果は、九州大学の村木助教授とともに実用新案を申請した。また今回の研究結果から、ドアノブを握る段階からドアを開ける段階までの動作において、常に水平状態であるものが実験や調査の結果からも最も負担が少なく「使いやすい」と感じていることから、解錠機構を考案したものを、新しいレバーハンドル式のドアノブとして共同で特許を申請した。

－ 経常研究 －

はりつき指導事業

陶磁器科 兼石哲也・矢野鉄也・久田松学
小林孝幸・山口英次・大串邦男
研究開発科 吉田英樹・山口典男・森田ミハル

1 はじめに

本事業は、企業の生産現場で発生する製品の欠点や、緊急的対応が必要な技術的課題及び商品開発におけるデザイン上の問題などに対し、窯業技術センターの職員を企業に派遣して共同で品質管理や工程管理に必要なデータを収集、分析し問題解決を図ることを目的として実施している事業である。継続的な支援を行うことによって企業における品質管理や付加価値の高い商品開発力の向上を図るものである。

平成17年度は、陶磁器メーカー8社、商社1社、組合1社の合計10社11件のテーマについてはりつき指導を実施した。

2. 内 容

2.1 本焼成における黒ずみ防止技術

焼成時のCO濃度測定や温度測定の結果、CO濃度が4%~5%と多少濃く、還元開始温度が880℃と早めであること、また、最高温度が1260℃と低いことが解り、黒ずみを防止することができた。

2.2 磁器とガラス製品の貫入防止技術

磁器とガラスの融合による商品でガラスに貫入が発生したため、生地、釉薬、ガラスの熱膨張を測定し、生地製造、焼成の指導を行うことで、歩留まりが50%以下から80%以上に改善された。

2.3 ポット類に発生するシバリング対策

リファサーモを使ったトンネル窯や素焼き窯の温度分布測定や温度と吸水率の関係、陶土・釉薬の熱膨張測定などにより、温度分布と熱膨張の異なる多数の陶土の把握ができ、陶土にあった適正な温度で焼成することでシバリングを防止できた。

2.4 蓄光製品の残光特性

蓄光製品に使用するフリットの光学的特性を把握するため、単独で熔融固化し板状に切り出したフリットを鏡面研磨し、屈折率を測定することで、より残光特性を向上させるフリット配合の指針を得た。

2.5 上絵付面積や焼成方法による鉛溶出防止（管理）方法

組員各自が絵付した2種類の和絵具を焼成、鉛溶出試験し、1種類に絞り5色を使って絵付面積を変えた鉛溶出試験により、絵具の種類（色）、面積、厚味の違いによる鉛溶出量の変化を把握することで絵具使用上の管理に役立てることができた。

2.6 上絵付製品の変色（焼成後）の原因と対処方法

変色品を785℃で再焼成することで変色は、解消された。また、変色品と再焼成品の鉛溶出試験による比較では再焼成品の鉛溶出量のはるかに少なく、表面の変色は、焼成温度不足により鉛分がでたものと解った。

2.7 ハニカム・セラミックスの作製技術

ゼオライト粉末2種の粉体性状を明らかにすることで粉碎工程の簡略化、ハニカム・セラミックスへの施釉性などの作成技術の向上が図られ、精密な温度制御が可能なセンターの高温恒温器を使用することで、適切なゼオライト担持ハニカムを作製した。

2.8 スクリーン印刷による精度向上技術

直接印刷においてベタリが発生するため、スキーガイドを使用した印刷方法により、チキソタイプのオイルを用いることでベタリを防止し、反復印刷の精度を向上することができた。

2.9 生地欠点の歩留まり向上技術

歩留まり調査の結果、生地スポ、歪み、鉄粉等生地製造時に発生する欠点や焼成時のサヤからの降りもの等があり歩留まり85%であった。欠点原因の究明、指導により歩留まりは95%まで向上した。

2.10 フォトセラを利用した円弧型陶板の製造技術

写真原稿から原形、型作製の方法や耐火レンガを

使ったハマの加工及び焼成方法など、円弧型陶板作製のための製造技術を指導することにより狙いとする円弧型陶板を試作した。

2.11 焼成腰の強い磁器による急須の製造技術

焼成腰の強い磁器を用いた蓋と身の別焼きによる急須の製造技術について、スライドハンドル式機械ロクロを用いた形状の多様化や本体と注口、ハンドルの適正な接着時期等について指導した。

— 経常研究 —

無機系産業廃棄物の有効活用による新事業創出

研究開発科 狩野伸自

1. はじめに

光触媒は光のエネルギーを吸収してはたらく触媒で、光の照射だけで有毒な有機化合物を水や炭酸ガスに分解することができる。その応用範囲は広く、環境浄化材料としても注目を浴びている。

現在、本県には高純度シリカを製造する企業があり、その製造過程の副産物として比較的純度の高いシリカガラス等（以下シリカ微粒子）が年間1300 t 以上も廃棄されている。シリカ微粒子は、耐熱性や光透過性及び耐腐食性を有しており純度（ SiO_2 ）が99 %以上を示す微粒子で、微粉末である、取扱いが不便で、ほとんどが埋め立て処理されている状況であった。

本研究では上記シリカ微粒子を主原料とし、その表面処理を施すことで光触媒機能を示すナノ粒子（以下、チタニア被覆シリカ粉末）を開発し、県内企業の産業支援に貢献することを目的として行った。

本稿は、得られたチタニア被覆シリカ粉末の作製方法と光触媒機能（色素分解能力）について報告する。

2. 実験方法

2.1 シリカ微粒子の粉体特性評価

シリカ微粒子は、走査型電子顕微鏡によって表面観察を行い、X線回折装置を用いて結晶相の同定を行った。

2.2 チタニア被覆シリカ粉末の作製

光触媒機能を示すチタニア被覆シリカ粉末は、図1に示すフローで作製した。排出されたままのシリカ微粒子を無水アルコール溶液に加えて懸濁液とし、これにチタニウムテトライソプロポキシド（以下、アルコキシド）溶液を加えて混合後、室温で蒸

留水を加え、アルコキシドを加水分解させ、シリカ微粒子表面を被覆後に遠心分離機で固液分離した。その後、凍結乾燥法にて48時間乾燥した後、 1000°C で酸化焼成してチタニア被覆シリカ粉末を調製した。

2.3 光触媒活性（色素分解能力）の評価

得られた試料を、所定量（20mg）秤量し、暗所で0.05 mMに希釈したメチレンブルー水溶液（100ml）の中に加えて、マグネットスターラーで攪拌しながら $0.045\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を4時間照射した。この懸濁液を3000rpm×25分間の条件で固液分離し、得られた上澄液のメチレンブルー濃度を自記分光光度計により測定し、反応前後の濃度変化が



図1 チタニア被覆シリカ粉末の作製方法

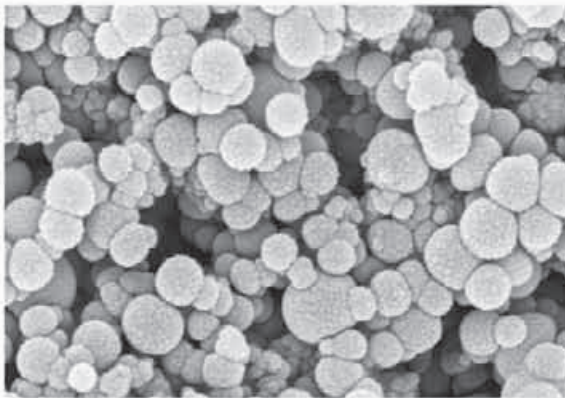


図2 シリカ微粒子の電子顕微鏡写真

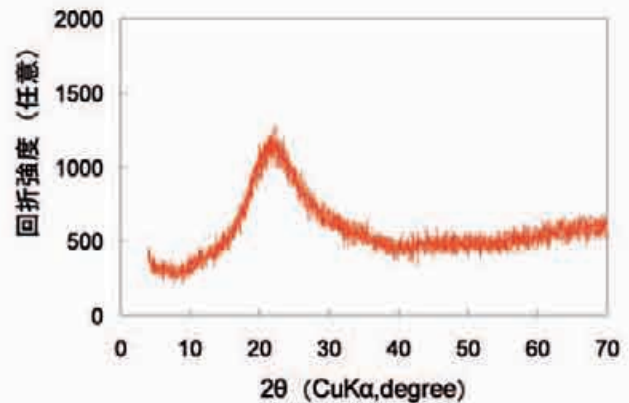


図3 シリカ微粒子のX線回折パターン

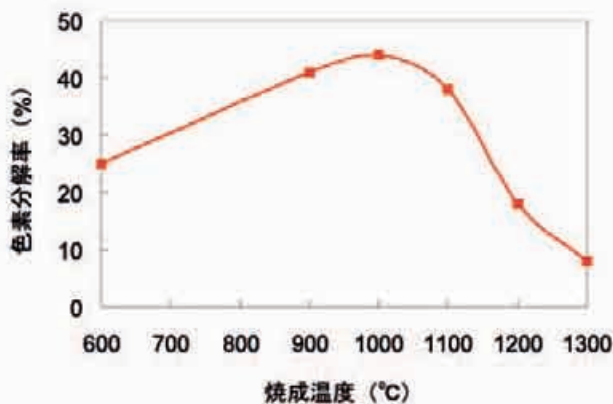


図4 焼成温度と色素分解率の関係

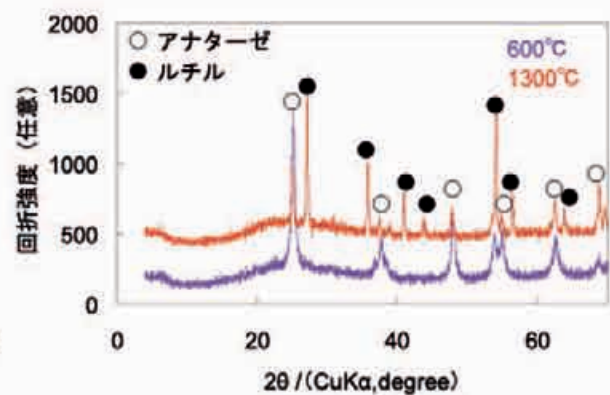


図5 各温度で焼成した粉末のX線回折パターン (青600°C, 赤1300°C)

ら、試料の色素分解能力を評価した。なお、紫外線を照射しないときの濃度変化によりメチレンブルーの試料表面への吸着分を補正した。

3. 結果および考察

3.1 シリカ微粒子の粉体特性

シリカ微粒子は図2に示すように球状で粒径が10~300 nm (平均粒子径100nm)である。X線回折ではブロードなピークを示したことから非晶質であることが確認された(図3)。

3.2 チタニア被覆シリカ粉末の焼成温度と色素分解率評価

色素分解率の焼成温度依存性を調べる為、種々の温度で焼成した試料の結果を図4に示す。チタニア被覆シリカ粉末は、焼成温度の上昇に伴い色素分解率は増加した。1000°C焼成した試料が最も高い色素分解率を示した。それ以上の温度で焼成した試料は、色素分解率が低下した。その理由として、

1000°C以上になるとチタニア被覆シリカ粉末の表面積が減少したこと、アナターゼ相よりもルチル相の生成比率が増加している為、分解率が低下したと考えられる(図5)。

4. まとめ

(1) シリカ微粒子粉末の表面にアルコキシドチタンを被覆して、焼成すると光触媒活性(色素分解能力)を示すことが分かった。

(2) 1300°Cで焼成しても、低温で安定なアナターゼ相を維持することが分かった。

(3) 1000°Cで焼成したチタニア被覆シリカ粉末が最も高い色素分解能力を示すことが分かった。

(4) 1000°C以上の温度で焼成するとルチル相の生成が増加し、光触媒活性(色素分解能力)が低下した。

付記：本研究は長崎県環境部廃棄物・リサイクル対策課の行政要望課題として実施した。

— 経常研究 —

水環境におけるリン固定と回収プロセスに関する研究

研究開発科 高松宏行・阿部久雄

1. はじめに

閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾において各種排水、山林や田畑からの流入水に含まれるリンによって、湾全体の富栄養化が進行し、赤潮や有害藻類の異常発生などが深刻になっており、水産業や周辺県民への影響は大きい。富栄養化を抑制するためにはリンの削減が不可欠であるが¹⁾²⁾、リン除去を目的とした高度処理は一部の下水処理施設に導入されているだけで、リンの大部分は未処理のまま放流されている。本研究は、排水処理施設の高度処理に適用可能な繰り返しリンを固定・脱離することでリンを資源として回収可能な新材料を開発し、開発した材料を用いたリン回収プロセスについての要素技術を確認することを目的としている。

今年度は、特にリンの固定と脱離を繰り返し行うことのできる新規リン回収材に応用可能な物質を見出すべく、その候補物質として繰り返しの使用に耐えるという前提に基づき、水に対して不溶もしくは難溶³⁾であるいくつかの金属酸化物に着目し、これら候補物質についてリン固定能評価ならびにアルカリ処理によるリン脱離能評価を実施した。

2. 実験方法

2.1 リン回収材の候補物質

リン回収型の水環境浄化材は、繰り返しの使用に化学的、物理的に耐えることが必要となる。本研究では、リンを吸着・脱離する機能性材料を、セラミックス多孔体基材に担持することで上記の要件を達成することを前提とし、セラミックス基材と同時焼成可能かつ化学的に安定な物質⁴⁾として、金属酸化物を候補物質とした。今回試験に用いた物質は、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム(III)、酸化ホルミウム、酸化セリウム(IV)、酸化イッテルビウム(III)、酸化ジルコニウム、酸化ラ

ンタン、四三酸化鉛、酸化テルビウム(III, IV)、酸化エルビウム、酸化コバルト(II)、酸化亜鉛、酸化インジウム(III)、酸化すず(II)、酸化クロム(III)、酸化ニッケル(II)、酸化タンタル(V)、酸化ビスマス(III)、二酸化チタン(ルチル型)である。上記はいずれも粉末状である。試料の比表面積は、全自動ガス吸着量測定装置(AUTOSORB-1、Quantachrome)により行なった。

2.2 リン固定能評価

小規模事業所排水のリン濃度を想定し、模擬排水として5mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液(KH₂PO₄水溶液)を調製した。KH₂PO₄水溶液100mLに対し粉末状の金属酸化物を1g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料の模擬排水への接触から1、6、24時間経過後にシリンジを用いてスラリーをサンプリングし、フィルターでろ過したろ液について、モリブデンブルー法によるリン酸イオン濃度の測定を行うことでリン固定能を評価した。

2.3 リン脱離能評価

リン脱離能評価にはリン固定能評価後の試料を用いた。リン脱離処理液として、0.1N-NaOHおよび0.01N-NaOH水溶液を調製した。上記2種類の濃度のNaOH水溶液50mLに対し、試料を0.5g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料のリン脱離処理液への接触から1、6、24時間経過後にシリンジを用いてスラリーをサンプリングし、フィルターでろ過したろ液について、リン酸イオン濃度の測定を行うことでリン脱離能を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 各種金属酸化物のリン固定能

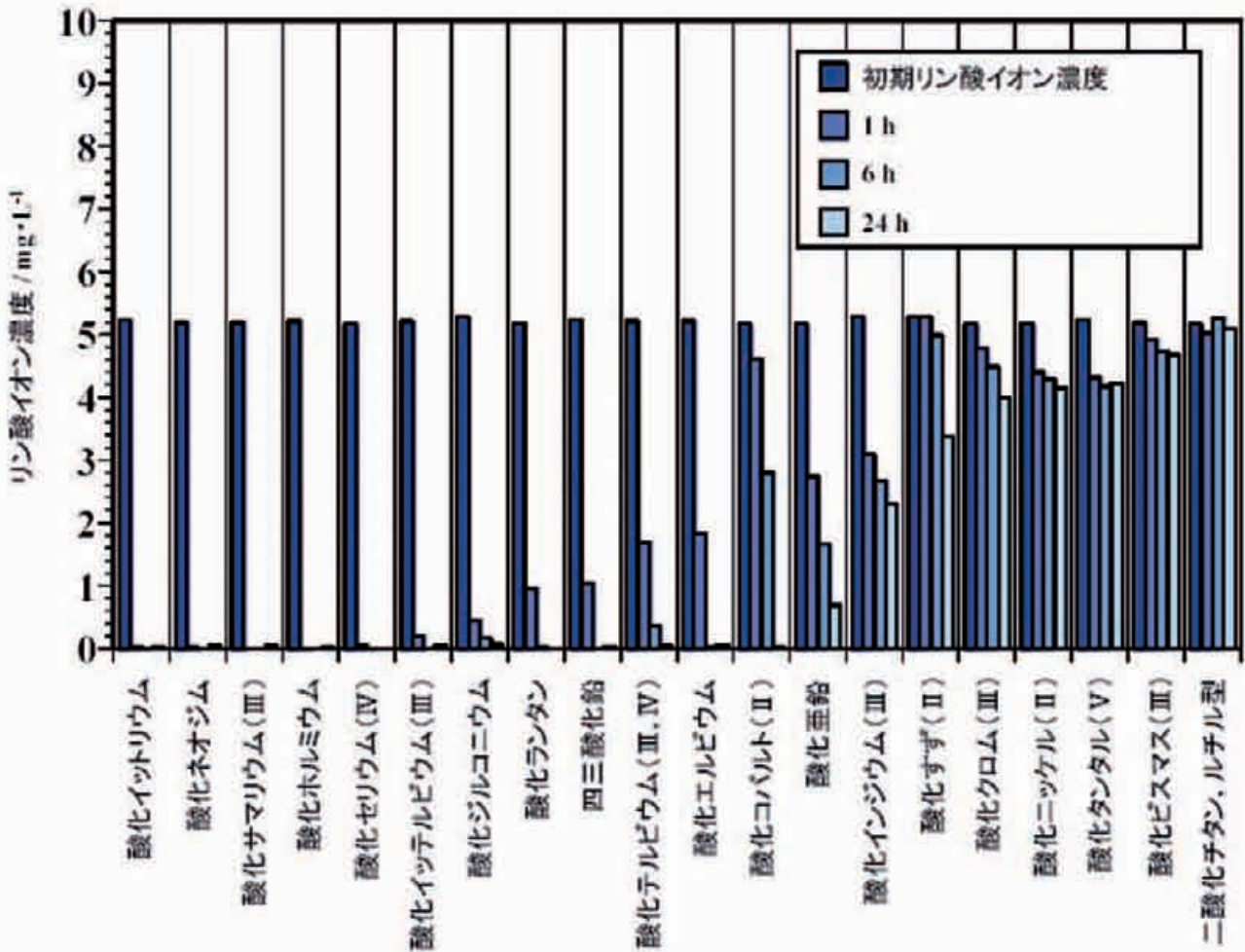


図1 各種金属酸化物の KH_2PO_4 水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

各種金属酸化物試料粉末の KH_2PO_4 水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図1に示す。リン酸イオン濃度の減少は金属酸化物表面へのリンの固定を意味する。初期リン酸イオン濃度はおよそ5 mg/Lである。図1より、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム(III)、酸化ホルミウム、酸化セリウム(IV)、酸化イッテルビウム(III)、酸化ジルコニウムは、試料の KH_2PO_4 水溶液への接触後1h以内でリン酸イオン濃度がほぼ0mg/Lとなり、接触時間が増加してもその濃度は変化しない。また、酸化ランタン、四三酸化鉛、酸化テルビウム(III, IV)、酸化エルビウムは試料の KH_2PO_4 水溶液への接触後6h以内でリン酸イオン濃度がほぼ0 mg/Lとなった。これらの物質はリン固定速度が極めて高いと云える。酸化コバルト(II)、酸化亜鉛、酸化インジウム(III)は試料の KH_2PO_4 水溶液への接触時間の増加に伴い徐々にリンを固定量も徐々に

増加する傾向であった。これらの物質はリン固定速度が低い。二酸化チタン(ルチル型)は試料の KH_2PO_4 水溶液への接触24 h経過後においても、リンの固定が確認されなかった。

次に、各候補物質の結晶構造を表1に示す。「ZnSタイプ, C-希土, D5_h, Ia3, 立方」に属する金属酸化物は高いリン固定速度を示す傾向があった。同様に「ホタル石タイプ, C1, Fm3m, 立方」に属する金属酸化物も高いリン固定速度を示す傾向が確認された。

次に、各種金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1時間経過後における単位表面積あたりのリン固定量を表2に示す。なお、表2において、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム(III)、酸化ホルミウム、酸化セリウム(IV)は、試料の模擬排水への接触から1時間以内に、模擬排水中に含まれる0.5mgのリン全量を固定しており、リン固

表1 金属酸化物の結晶構造による分類

結晶構造	金属酸化物
ZnS タイプ, C-希土, D5 ₃ , Ia ₃ , 立方	Y ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , In ₂ O ₃
NaCl タイプ, B1, Fm3m, 立方	CoO, NiO
ホタル石タイプ, C1, Fm3m, 立方	CeO ₂ , ZrO ₂ , TbO ₂
PbO タイプ, B10, P4/nmm, 立方	SnO
コランダム, D5 ₁ , R3c, 菱面体, 六方	Cr ₂ O ₃
CsCl タイプ, C4, P4 ₂ /mm, 正方	TiO ₂
ZnS タイプ, B3, F43m, 立方	ZnO

表2 金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1時間経過後における単位表面積あたりのリン固定量

試料名	単位表面積あたりのリン固定量(mg/m ²)	試料名	単位表面積あたりのリン固定量(mg/m ²)
酸化イットリウム	>0.60	酸化エルビウム	4.43
酸化ネオジム	>2.70	酸化コバルト(II)	0.02
酸化サマリウム(III)	>1.24	酸化亜鉛	0.64
酸化ホルミウム	>3.34	酸化インジウム(III)	0.61
酸化セリウム(IV)	>0.03	酸化ナズ(II)	0.00
酸化イッテルビウム(III)	1.88	酸化クロム(III)	0.14
酸化ジルコニウム	0.41	酸化ニッケル(II)	0.26
酸化ランタン	1.65	酸化タンタル(V)	0.29
四三酸化鉛	4.86	酸化ビスマス(III)	2.11
酸化テルビウム(III, IV)	4.36	二酸化チタン, ルチル型	0.01

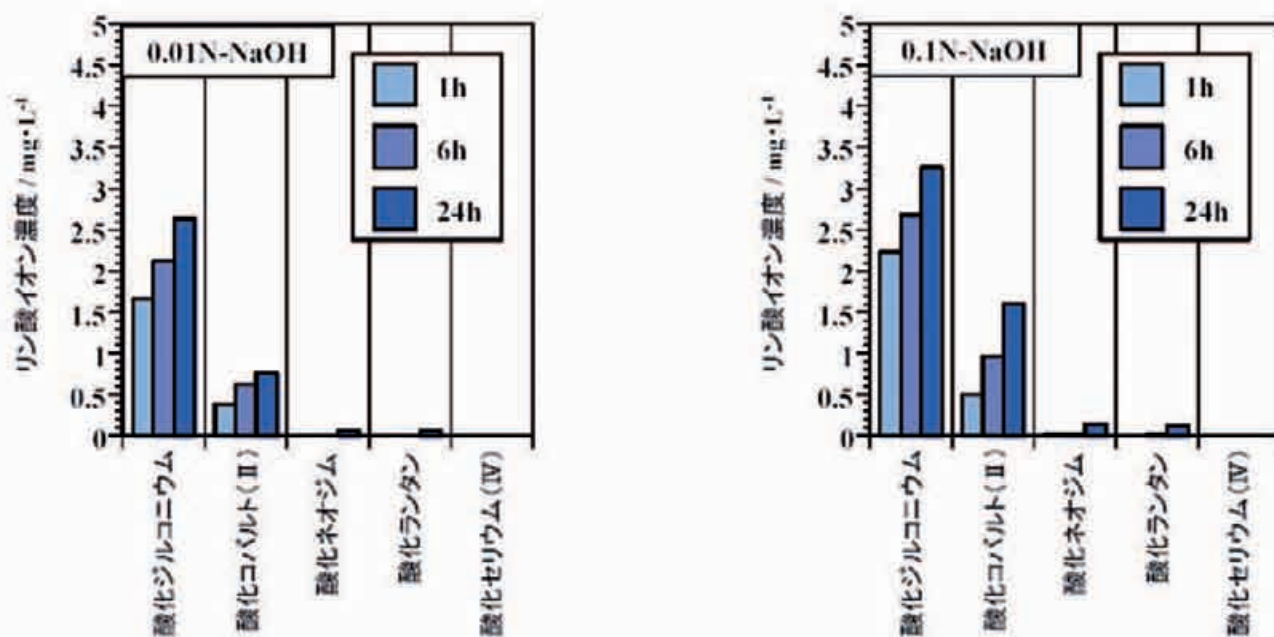


図2 リン固定後の各種金属酸化物の(a) 0.01N-NaOH水溶液および(b) 0.1N-NaOH水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

定限界に達していないと考えられる。四三酸化鉛、酸化エルビウム、酸化テルビウム(III, IV)、酸化ホルミウム、酸化ネオジムは、大きな単位表面積あたりのリン固定量を示した。これらの物質は、比表面積を大きくすることで、リン固定量を増加させることができる可能性がある。

以上の結果から、希土類元素の金属酸化物が高いリン固定速度ならびにリン固定量を示すことがわかった。これは、金属酸化物の模擬排水への僅かな溶解にともなうリン酸イオンと金属イオンの化学反応によるリン固定メカニズム、模擬排水中で金属酸化物表面の一部が水酸化物となりリン酸イオンを化学

吸着するリン固定メカニズムなどが考えられた。

3.2 各種金属酸化物のリン脱離能

リンを固定した各種金属酸化物試薬粉末の0.1N-NaOHおよび0.01N-NaOH水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図2に示す。リン酸イオン濃度の増加は金属酸化物表面からのリンの脱離を意味する。酸化ジルコニウム、酸化コバルト(II)において、試料のNaOH水溶液への接触時間の増加にともないリンの脱離量は増加した。また、NaOH水溶液を高濃度にする事で、リン脱離量が増加した。一方、酸化ネオジム、酸化ランタン、酸化セリウム(IV)の希土類元素の金属酸化物は試料のNaOH水溶液への接触時間を増加させても、濃度を増加させても、リン酸イオンはほとんど脱離されない。これは、希土類元素の金属酸化物のリン酸イオン吸着力が高いためと推察される。

4. ま と め

リンの固定と脱離を繰り返し行うことが可能な物質として金属酸化物に着目し、スクリーニングとしてリン固定能ならびにリン脱離能評価を行い以下の知見を得た。

(1) 金属酸化物のリン固定能評価において、 KH_2PO_4 水溶液への接触後、リンを速やかに固定する物質、徐々に固定する物質、24 hの接触でも固

定しない物質の3通りに分類できた。

(2) リン固定能評価では、希土類元素の金属酸化物において、高いリン固定速度ならびにリン固定量を示した。

(3) 酸化ジルコニウム、酸化コバルト(II)において、その表面に固定されたリンは脱離液としてNaOH水溶液を用いて処理することで脱離させることができ、試料のNaOH水溶液への接触時間の増加、NaOH水溶液の濃度増加によりリンの脱離量は増加することがわかった。

(4) 酸化ネオジム、酸化ランタン、酸化セリウム(IV)の希土類元素の金属酸化物は試料のNaOH水溶液への接触時間を増加させても、濃度を増加させても、リン酸イオンはほとんど脱離されないことがわかった。これは、希土類元素の金属酸化物が、リン酸イオンの吸着力が高いためと推察された。

参考文献

- 1) 稲森悠平、藤本尚志、須藤隆一、用水と廃水、35、pp. 19-26 (1993).
- 2) 稲森悠平、野田尚宏、須藤隆一、資源環境対策、37、pp. 141-146 (2001).
- 3) 中原勝儼、無機化合物・錯体辞典、講談社、pp. 216-238 (1997).

— 経常研究 —

傾斜機能材料技術を用いた光触媒製品の開発

研究開発科 狩野伸自

1. はじめに

光触媒は光のエネルギーを吸収してはたらく触媒で、光の照射だけで有毒な有機化合物を水や炭酸ガスにまで分解することができる。その応用範囲は広く、環境浄化材料としても注目を浴びている。現在、光触媒の市場のほとんどは、ガス浄化分野であり、水質浄化分野は極端に少ない状況である。水質浄化分野への利用が少ない理由として次の2点が考えられる。1. 液相中での分解反応速度は、気相中の分解反応速度に比べて遅いこと。2. 水環境中で酸化チタンを使用した場合、膜の剥離により、経時安定性に欠け、長期間安定して使用できないこと。この2点を改良出来れば、今後、水環境中での光触媒製品の開発が進められていくと予想される。これまで筆者は、高純度シリカ製造工程の副生成物として廃棄されている非晶質シリカ微粒子の表面に、チタンアルコキシド溶液の加水分解により表面被覆を施した粉末（以下、チタニア被覆シリカ粉末）を開発している。

本研究ではチタニア被覆シリカ粉末と各異種材料粉末の比重差を利用して傾斜構造を構築し、焼結することで液相中でも剥離強度が高く、長期安定した光触媒製品を開発することを目的とする。異種材料と傾斜させる事で界面が十分に混合される為に異種材料からの剥離強度が向上すると考えられます。本稿では、得られたチタニア被覆シリカ粉末と各種材料粉末の傾斜構造を有したペレット作製結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 チタニア被覆シリカ粉末の作製

光触媒機能を示すチタニア被覆シリカ粉末は、図1に示すフローで作製した。産業廃棄物として排出されたままの非晶質シリカ微粒子（以下、シリカ微



図1 チタニア被覆シリカ粉末の表面被覆方法

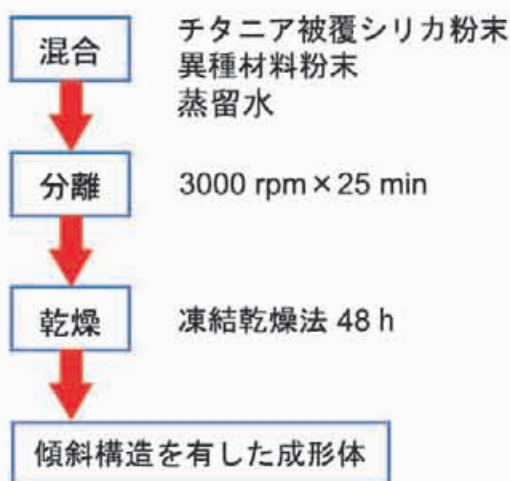


図2 傾斜構造を有した成形体の作製方法

粒子) を無水アルコール溶液に加えて懸濁液とし、これにチタニウムテトライソプロポキシド（以下、

アルコキシド) 溶液を加えて混合した。その後、室温で蒸留水を加え、アルコキシドを加水分解させ、シリカ微粒子表面にチタニアを被覆させた。遠心分離機で固液分離した後、凍結乾燥法にて48時間乾燥し、チタニア被覆シリカ粉末を得た。

2.2 チタニア被覆シリカ粉末と異種材料粉末の傾斜構造を有したペレットの作製

今回使用した異種材料粉末は、市販されている次の4種類を用いた（ポリイミド（株）三井化学製）・ステンレス（SUS304）・ソーダガラス（株）五島鉱山製）・アルミ合金（株）ミナルコ製）。傾斜構造を有したペレット（φ30mm）は、図2に示すフローで作製した。

3. 結果及び考察

遠心分離後の試料は、比重差で傾斜構造を示すことを確認した。遠心分離をした試料の中で、チタニア被覆シリカ粉末とステンレス粉末の組み合わせが最もなだらかな傾斜構造であった（図3）。そこで、破損の無い成形体を得るために、チタニア被覆シリカ粉末とステンレス粉末試料をそれぞれ凍結乾燥法と大気中で乾燥（常温法）させた結果を図4に示した。この結果から、ペレット試料は、常温法では亀裂や破損が見られたのに対し、凍結乾燥法では、そのようなものは見られなかった。このことから本実験条件下において、この手法は多量の水分を含んだ試料から破損の無い試料を得るために、きわめて有効であることがわかった。また、凍結乾燥法で作製したSUS304/SiO₂-TiO₂ペレットの断面を光学顕微鏡で観察したところ、なだらかな傾斜構造を有していることを確認した（図5）。チタニア被覆粉末と各材料粉末を傾斜構造にすることで、熱膨張差に起因する焼結時の熱応力が緩和されることが期待される。更に異種材料とチタニア被覆シリカ粉末を傾斜させることで剥離強度の高い焼結体が作製できることも期待される。

4. まとめ

- (1) 遠心分離機を利用して傾斜構造を構築できることが分かった。
- (2) チタニア被覆シリカ粉末とステンレス粉末が特になだらかな傾斜構造を構築した。
- (3) 水分を多量に含んだ試料は、凍結乾燥法が

有効であることが分かった。



図3 遠心分離機を利用した各種傾斜材料



図4 乾燥方法の違い（上段：凍結乾燥法、下段：大気乾燥）



図5 チタニア被覆シリカ粉末とステンレス粉末傾斜ペレットの光学顕微鏡写真（断面）

— 経常研究 —

紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発

研究開発科 吉田英樹
九州大学大学院 村田貴広
分子科学研究所 猿倉信彦

1. はじめに

平成13～15年度に実施した「波長可変ガラスレーザーの開発」で、発振波長の短波長化を目指して、短波長域に発光を示す金属イオンを含有したガラス素材の検討を行った。これまでセリウムイオンの原子価の制御が困難だったガラスにおいて、ガラス組成および溶融条件を調整することで紫外域（発光中心波長300nm、半値幅50nm）での発光スペクトルが得られ、発振波長400nm以下、可変波長域30nm以上という目標値を達成する素材を開発できた。しかしセリウムイオン含有ガラスの紫外線耐久性がレーザー発振用ロッド素材としては十分ではないため、ガラス組成のさらなる調整が必要となった。

本研究では、まず紫外線耐久性の高いガラス組成を探索するにあたり、上記の開発したセリウムイオン含有ガラスと市販のガラス組成において、紫外レーザー光照射試験を実施し、紫外線耐久性を比較した。

2. 実験方法

市販のガラスとして、青板ガラス、パイレックスガラスを用いた。照射試験の概略を図1に示す。透過率可変フィルタにより照射パワーを制御し、サンプル内部に欠陥が起こる最小パワーを確認した。

3. 結果及び考察

図2に、照射試験結果を示す。青板ガラス、パイレックスガラス、セリウムイオン含有ガラスにおいて、レーザー照射により変化が起こる最小パワーは、それぞれ3mW、2mW、0.5mWとなり、セリウムイオン含有ガラスの紫外線耐久性が低い結果となった。青板ガラスはケイ酸塩が、パイレックスガラスはホウケイ酸塩が主成分であることから、紫外線耐久性は、各ガラスの平均的な原子間結合力に対応していると考えられる。



図1 紫外レーザー光照射試験の概略図

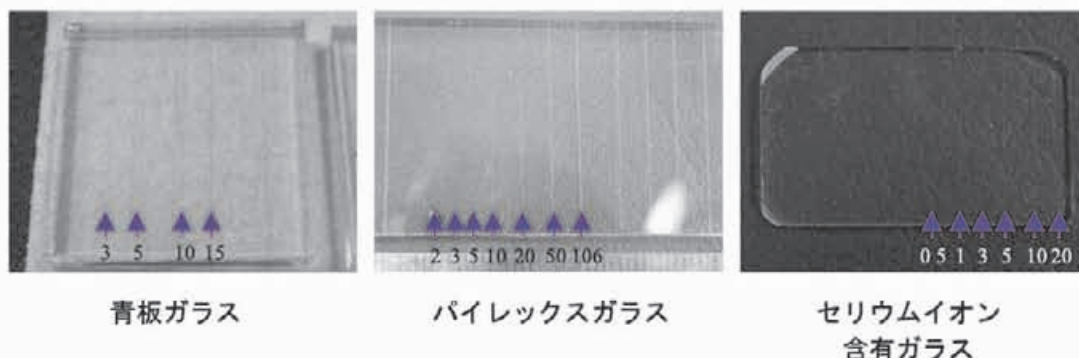


図2 紫外レーザー照射試験結果（矢印：照射位置 数値：照射レーザーパワー/mW）

－ 技術調査 －

大村湾水質浄化対策事業（陸域対策）

－ 牡蠣殻を配合したリン除去材の開発 －

研究開発科 阿部久雄・高松宏行

1. はじめに

栄養塩類の蓄積が進行する多くの閉鎖性水域では、赤潮や有害藻類の発生防止の観点から窒素・リン除去への対策が求められている¹⁾。閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾においても海水中のCODが湾内の全域において環境基準を慢性的に超過しており、その対策が必要となっている²⁾。

一方、本県には陶磁器産業廃棄物や水産業廃棄物の貝殻、高純度珪石粉などの無機系廃棄物がリサイクル可能な資源として存在し、その対策も必要である。著者らは既に、水産業廃棄物の牡蠣殻に粘土を配合したものに熱処理を施し、リン除去材を作製したが³⁾⁷⁾、この素材を実用化するためにはリン除去能力の持続性を高めることが必要であった。従って、本稿では上記の石灰系リン除去材のリン除去特性の改善について検討した結果を報告する。

2. 原材料

2.1 牡蠣殻石灰の活用

本県内の水産業廃棄物を有効活用する観点から、牡蠣殻をリサイクル資源として活用した処理方法を検討した。牡蠣殻はその嵩高い充填性を利用した微生物固定化担体としての活用が既に試みられているが、ここでは、牡蠣殻の主成分であるカルシウムを活用し、その化学的な性質を利用したリン除去方法を検討した。長崎県内の牡蠣養殖業から廃棄される牡蠣殻は年間に約500tである（図1：殻殻の集積場と採取）。牡蠣殻の化学分析値を表1に示す。牡蠣殻は炭酸カルシウム（方解石）を主成分とし、それ以外にシリカ、カリウム、鉄などを少量ずつ含んでいる。

2.2 陶磁器産業廃棄物

陶磁器産業廃棄物は多くが安定型であり、水溶性

の有害成分等をほとんど含んでおらず、水処理材への配合に支障なく用いることができる。陶磁器産業廃棄物としては屑土（未焼成回収陶土）、素焼屑（素焼欠陥品）、セルベン（焼成品粉砕物）等があり、



図1 牡蠣殻の集積場と牡蠣殻

表1 牡蠣殻の化学組成

		(mass%)							
成分	CaO	SrO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	C	N
重量%	92.7	0.2	0.9	1.5	2.9	0.8	0.8	(12.2)	(0.6)

（エネルギー分散型X線分光法による。灼熱減量分は含まない。炭素、窒素はCHNコーダーによる。）

表2 陶磁器産業廃棄物の化学組成

成分 銘柄	(mass%)							
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Loss
屑土	0.1	3.2	0.1	0.1	74.4	15.5	0.5	5.3
セルベン	0.6	2.7	1.3	0.1	75.1	19.4	0.6	-

(蛍光X線分析による。)

本県内では毎年合量で400t程度が廃棄されている。

屑土は陶磁器の製造工程のうち、成形工程において「削り作業」などに伴って発生する未焼成の陶土であり、陶土に特有の可塑性（粘り）を残している。素焼屑は施釉工程の前に、900～950℃の温度で行われる素焼焼成後に発生する素焼欠陥素地の破砕物であり、可塑性は失われているものの、未だ強度は低く粉砕は比較的容易である。セルベンは陶磁器生産の最終工程である本焼成後に廃棄される欠陥品の破砕物である。可塑性はなく粉砕にはエネルギーを必要とするが、近年、粉砕設備を備えた事業所が県内に稼働中であり、供給が可能である。

2.3 廃珪石粉

長崎県内には高純度シリカを製造する事業所がいくつか立地しているが、特殊ガラス用原料として珪石を扱う事業所から、比較的純度の高い珪石粉（SiO₂：99.8重量%以上）が廃棄されている。陶磁器産業廃棄物と同様に化学的に安定なリサイクル原料として利用することができる。

3. リン除去方法の原理

カルシウムを活用した水中のリン除去方法には、既に石灰凝集沈殿法⁸⁾があり各方面で試みられているが、リンを含む生成沈殿物の処理が必要になるため、リン回収がより容易なリン除去方法が望まれている。長崎県ではこれまでに、①牡蠣殻に陶磁器廃棄物、粘土を混ぜて600℃付近の温度で熱処理し、牡蠣殻を炭酸塩のままリン除去に用いる方法（以下炭酸塩法）^{3),5)}、②牡蠣殻に粘土、廃珪石粉を配合し、800℃で一度熱処理した後に、180℃で水熱処理を施して珪酸カルシウム水和物として活用する方法⁹⁾⁻¹¹⁾（以下珪酸塩法）の2方法に取り組んでいる¹²⁾。

牡蠣殻を炭酸塩のまま用いる炭酸塩法は、熱処理によって活性化された牡蠣殻粒子の表面に、水中の

オルトリン酸イオンが直ちに反応し、浄化材の表面にブラッシュ石（CaHPO₄・2H₂O）として固定化されることにより、リンが水中から除去される。炭酸塩法は、後述のように、リン酸イオンの固定化は早く起こるものの、反応が粒子の表面付近でのみ起こるため、リン除去の持続性が十分ではなかった。

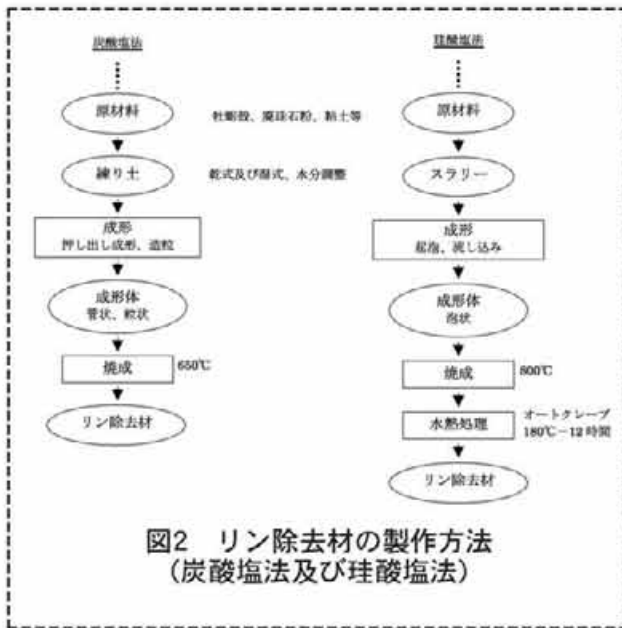
珪酸塩法で用いる浄化材は、800℃以上で熱処理してその配合中の牡蠣殻を生石灰（やがて消化により消石灰）とし、これを水熱処理することにより珪酸と反応させて、牡蠣殻をトバモライト（Ca₅(Si₆O₁₈H₂)・4H₂O）へと変化させて作られる。水中のリン酸イオンは浄化材から溶出するCa²⁺イオンと反応して、トバモライト結晶上に水酸アパタイトとして析出することにより固定化される。このように浄化材中のトバモライトは、水酸アパタイトが生成する際の結晶成長の場として機能する。一旦、生成した水酸アパタイト結晶の表面に更に水酸アパタイトが析出するため、リンの固定化は持続的である。類縁のリン除去技術としては晶析脱リン法¹³⁾が知られている。

4. 実験方法

4.1 リン除去材試料の作製

炭酸塩法では、牡蠣殻、廃シリカ及び粘土鉱物等の混合物をプラネタリミキサにとり、適量の水を加えて混練した後、押出成形機を用いて外径6mm－内径3mm－長さ6mm、または外径12mm－内径9mm－長さ12mmの管状試料を成形し、650℃で1hr焼成し試料とした。また、同様に直径12mm－長さ12mmの円柱状試料を成形し、これを球形整粒機にとり転動により粒状の試料を作製した。これらの成形試料を50℃で乾燥した後、650℃で1hr焼成しリン除去材試料とした。

一方、珪酸塩法では、牡蠣殻、廃シリカおよび粘土の割合を、トバモライトの石灰/珪酸比（以下CaO/SiO₂比）である0.84を基に、CaO/SiO₂比が0.7～0.9の範囲になるように配合を変動させた。配合した原材料がすべてトバモライトの合成に与るのではなく、後述のように未反応で残存するものもあることから、このCaO/SiO₂比は必ずしも最善の組み合わせではない。上記の配合物をプラネタリミキサにとり、乾式で混合した後、適量の水を加えてさらに混合し懸濁液とした。次に排水に対する試料の接触面積を大きくするために、この懸濁液にアルキ



ルエーテル系の起泡剤を添加し、高速で羽根攪拌を施して試料懸濁液に泡を導入した。攪拌により懸濁液中に泡が均質に導入されてクリーム状となったスラリーを、石膏ボード上に置いた底なしの型枠に流し込み、脱水・固化させた。固化した泡状試料を50°Cで乾燥した後800°Cで焼成し、さらにオートクレーブに移して180°C・12hの条件で水熱処理を施した。泡状の組織は水熱反応を速やかに進めるために必要であるが、リン除去材として排水と接触する際にも有利にはたらく。なお、原材料のうち粘土は市販の材料ではなく、既述の屑土を用い、目標とするCaO/SiO₂比になるように配合することができる。

炭酸塩法及び珪酸塩法によるリン除去材試料の製作方法を図2にフロー図で示す。珪酸塩法は炭酸塩法に比べて、はじめの焼成温度が150°C高く、さらにオートクレーブ処理の工程が加わる。

4.2 試料の評価

上記により得られた試料の構成相を粉末X線回折により、また、試料の組織と化学組成を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置によりそれぞれ評価した。試料のリン除去能は図3に示す装置を用い以下のように評価した。水槽に初期リン濃度5mg/Lの模擬排水 (KH₂PO₄水溶液) 10Lを入れ、これに対し1mass%のリン除去材試料を図3のように充填し、水溶液を循環しリン除去材試料と接触させた。所定時間毎に水溶液を採取し、モリブデン青

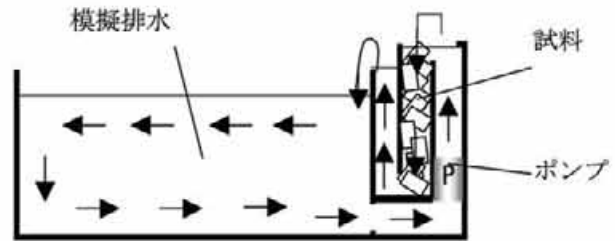


図3 リン除去能の測定用水槽

法によりリン濃度の経時変化を調べた。

5. 結果及び考察

5.1 試料の形態の影響

実験に用いた試料の外観を図4に示す。試料はいずれも牡蠣殻70mass%、粘土30mass%の配合物を成形後、650°Cで1h熱処理を行ったものを用いており、結晶相は方解石 (炭酸カルシウム) と粘土の熱分解により生成した非晶質相からなっている。管状、粒状試料の気孔率は概ね30%で均質であるが、泡状試料は100 μm程度の大きさの球状気孔が、数

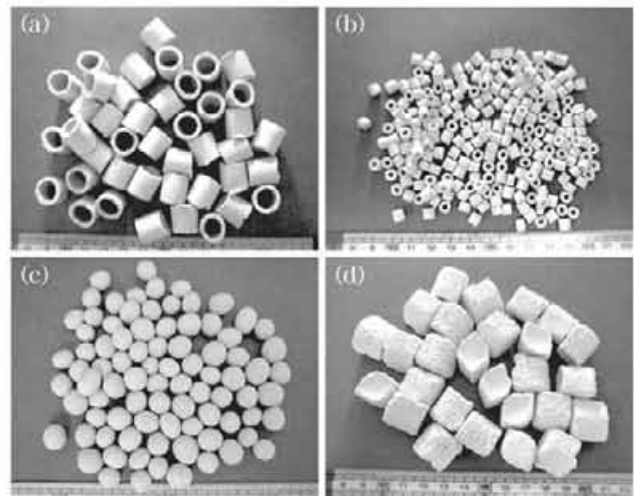


図4 試料の外観 (a)管状試料 (12mmφ×9mmφ)、(b)管状試料 (6mmφ×3mmφ) (c)粒状試料 (10mmφ)、(d)泡状試料 (起泡による)

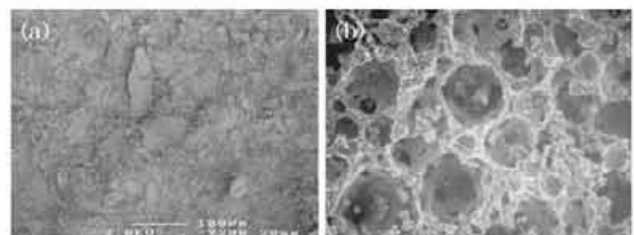


図5 リン除去材の電子顕微鏡写真 (a)通常の充填組織、(b)泡状組織

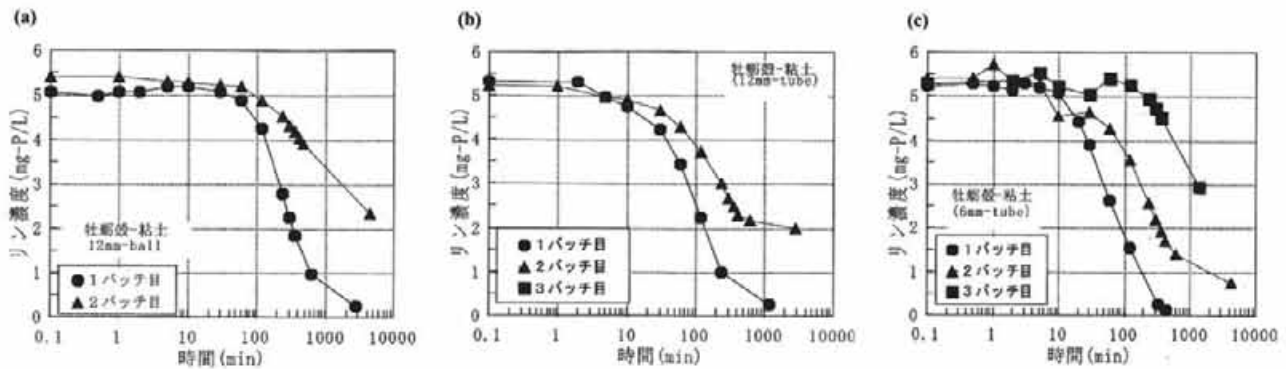


図6 牡蛎殻-粘土試料の形態とリン除去特性 (a)12mmφ球状、(b)12mmφ管状、(c)6mmφ管状

10 μ mの気孔を介して連通した構造となっている(図5)。

図6及び図7に既述の方法で求めた各試料のリン除去特性を示す。球状試料では、初回(1バッチ目)は排水接触後60minから徐々にリン濃度が低下し10hr後に1mg/Lに達したが、2バッチ目では初期濃度の1/2の濃度になるのに60hrを要するなど、リン除去能力は大幅に低下している。試料を管状にすると、排水との接触10min後にはリン濃度が低下し始め、2~3hr後にはリン濃度は1mg/Lに達した(図6中央)。管径がより小さな6mmの試料は、12mmのものに比べて、より短時間でリン濃度を低下させていることが分かる(図6右)。

一方、形態を泡状にした試料では接触開始2~5分後には早くも濃度が低下し始め、1バッチ目では90分後にリン濃度は1mg/L以下となった。3バッチ目においても7h後には初期濃度の1/2に達して

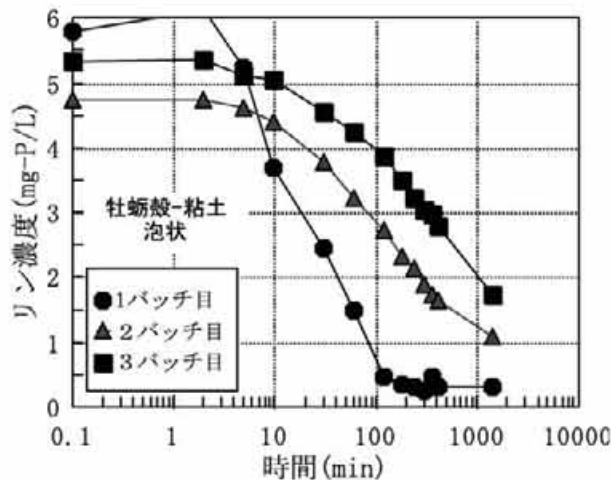


図7 牡蛎殻-粘土配合試料(泡状)のリン除去特性

いる(図7)。

以上のように、試料の形態を球状、管状、泡状と変えることにより、特に初期段階のリン除去能力が改善できることが分かった。水中のオルトリン酸は試料中の炭酸カルシウムと表面付近で反応し、難水溶性のブラッシュ石($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を生じるため、試料内部での反応は起こりにくいことが分かっており³⁾、上記の結果は、反応に寄与できる試料の外表面積の序列に対応したものと考えることができる。しかしながら、牡蛎殻を炭酸塩として用いる場合、そのリン除去能はバッチ処理の繰り返しの伴って低下していくことは避けられない。

5.2 珪酸塩法による持続性の改善

(1)リン除去特性

炭酸塩法の場合、試料を泡状組織に加工しても、上記のように数回のバッチ処理により、リン除去能力の限界が現れる。試料中のCa利用率(後述)を計算すると、0.5%と実用性に乏しい結果となった。以上に述べる珪酸塩法は、こうした持続性の課題を解決するために行われた。

既に第3節で述べたように、珪酸塩法はリン酸塩である水酸アパタイトの析出の場合、カルシウムの供給源である石灰と異なることから、リン除去の持続性において原理的に有利である。珪酸塩法の実験においても、炭酸塩法においてリン除去率改善に効果のあった泡状組織の試料を製作し、リン除去特性を調べた。

図8にCaO/SiO₂比がそれぞれ0.7、0.8及び0.9の配合物(試料名はそれぞれKBNF1、KBNF2及びKBNF3)を泡状の組織に成形し、いずれも800℃で1h熱処理を施して、牡蛎殻を生石灰化し

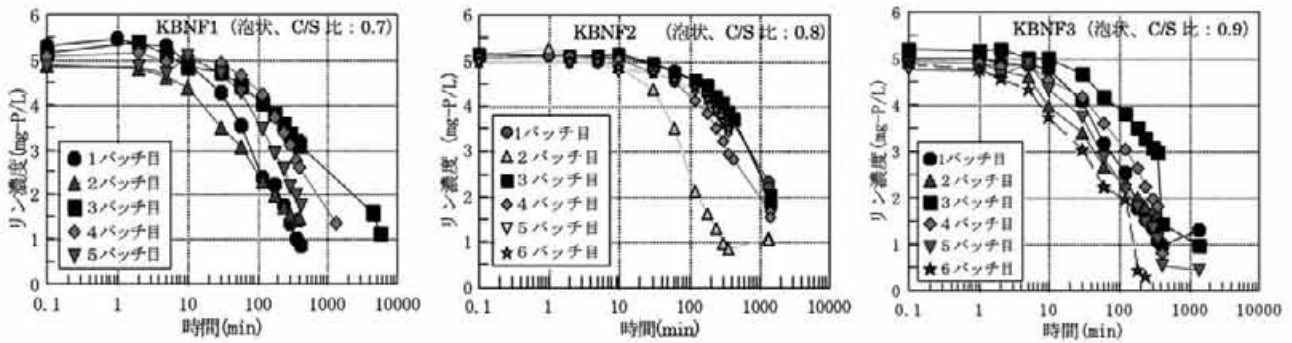


図8 水熱処理を施した牡蛎殻-珪石-粘土系試料のリン除去特性

た後に、180℃-12hの水熱処理を施した試料のリン除去特性を示す。

いずれの試料においても、模擬排水との接触10min後にはリン濃度が低下し始め、4~17hを経て概ね1mg/Lのリン濃度に達した。いずれも、初回よりも2バッチ目のリン濃度低下が早く起こり、その後一旦はリン濃度低下に要する時間が長くなることがあっても、バッチ処理の繰り返しに伴って、再び初回と同程度の（リン除去速度）に復帰しており、リン除去能力の低下が起こり難いことが特徴である。そこで、CaO/SiO₂比が0.8の試料に対して、その後もバッチ処理を繰り返し、リン除去能の持続性を確認した。各バッチ処理における最終リン濃度（接触時間：概ね17h程度）の変化を図9に示す。これを見ると60バッチ目まではリン濃度は初期リン濃度の50%を維持しており、100バッチ目においてもリン除去率30%を維持していることが分かる。100バッチ目までに試料によって除去された水中のリンを積算すると、試料100g当たり約2.8gであった。このリン除去量を基に、次式により試料中

のカルシウム利用率を計算すると16.4%であった。

$$\text{Ca利用率(\%)} = (\text{リン除去量}) \times 104 / (31 \times \text{Ca配合量}) \quad (1)$$

一方、CaO/SiO₂比が0.7、0.9の試料のCa利用率は50バッチ目でそれぞれ7.4%、8.4%であった（同じ条件で、CaO/SiO₂比0.8の試料では10.1%である。）。既述のように炭酸塩法におけるCa利用率は0.5%程度であり、珪酸塩法によるリン除去材の持続性はこれを大幅に上回るものであると云える。

(2) 試料の構成相及び組織とリン除去能の関係
珪酸塩法によるリン除去材各試料のX線回折図形を図10に示す。いずれの試料も水熱処理後に残存した石英の他に、トバモライト、方解石が含まれていることが分かる。トバモライトの生成量はCaO/SiO₂比0.8の試料が最も多く、CaO/SiO₂比が0.7及び0.9の試料はこれよりも同程度に少ない。牡蛎殻からもち込まれた方解石は800℃の熱処理後に生石灰（さらに消石灰）となり、水熱反応に寄与するが、図で示される方解石は、未反応の石灰が炭酸化した

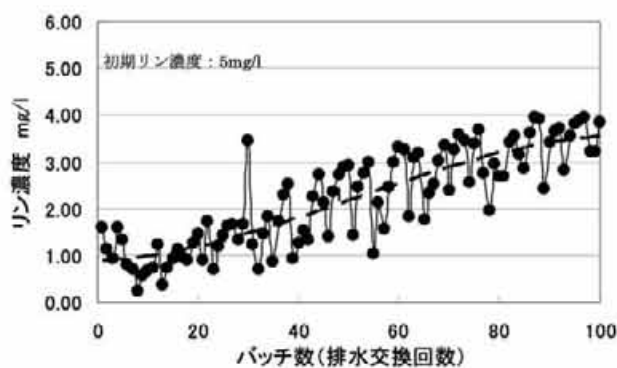


図9 水熱処理を施した牡蛎殻-珪石-粘土系試料(泡状)のリン除去持続性

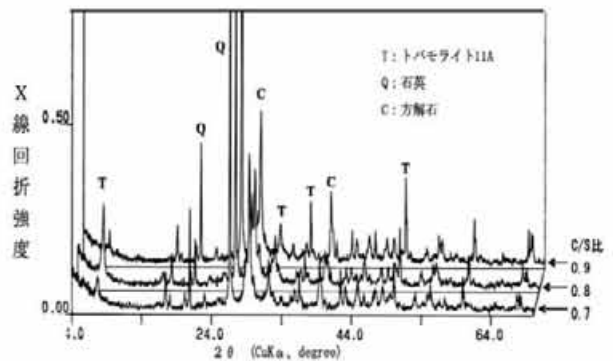


図10 牡蛎殻-粘土配合試料(泡状)のCaO/SiO₂比と構成相

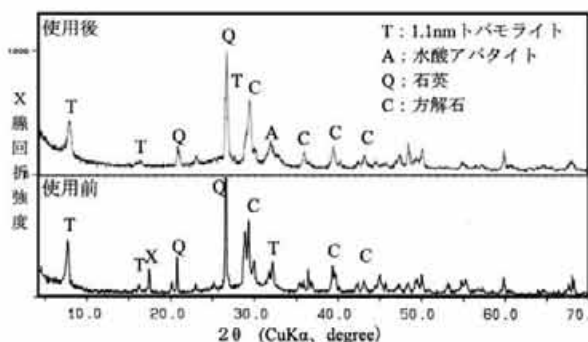


図11 使用に伴うリン除去材の構成相の変化

ものと考えられる。

図11にリン除去実験前後の構成相の変化をCaO/SiO₂比が0.8の試料についてのみ示す。実験前後で試料の構成相を比較すると、実験後（50バッチ目）の試料には水酸アパタイト（Ca₅(OH)(PO₄)₃）が新たに加わっていることが分かる。これは、Ca²⁺がオルトリン酸と反応し水酸アパタイトとしてリン除去材試料中に生成していることを示す。水酸アパタイトは、通常、pH10以上が安定域であり、微小な結晶粒子を生成するが、pH9~10は準安定域であり、リン酸カルシウムの種結晶や適当な結晶成長核が存在するときに、その表面に析出することが知られている¹³⁾¹⁵⁾。供試リン除去材試料においても処理

水のpHは、概ね7~9の間で推移したことを確認しており、水酸アパタイトの準安定状態を与える効果があったものと考えられる。

リン除去実験前後における試料組織の走査型電子顕微鏡写真を図12に示す。リン除去材試料は泡状の大気孔が連結して構成されているが（図12(a)）、この大気孔内部には幅数μmの短冊状結晶が一面に生成していることが分かる（図12(b),(c)）。図11のX線回折の結果から、この短冊状結晶は1.1nmトバモライトであると考えられる。次にリン除去実験後の気孔内組織(d)を見ると、前記の短冊状結晶が一見消失したように見えるが、さらに拡大すると、短冊状結晶の上に、より小さな組織の物質が沈積していることが分かる（図12(e)）。これをさらに拡大すると、沈積物は100nm程度の薄片状の物質がカードハウス状に重なっていることが分かる（図12(f)）。この物質はX線回折の結果から水酸アパタイトであろうと考えられる。

実験前後におけるリン除去材試料の組成の変化をエネルギー分散型X線分析により調べた結果を表3に示す。結果は主要な金属元素の比で示しており、これらに結合していると考えられる酸素は除いている。使用前の試料の成分はSi>Ca>Alの順に多く、Pは含まれていないが、使用後の試料の成分はCa>P>Si>Alの順に多く、Pが新たに加わっている。

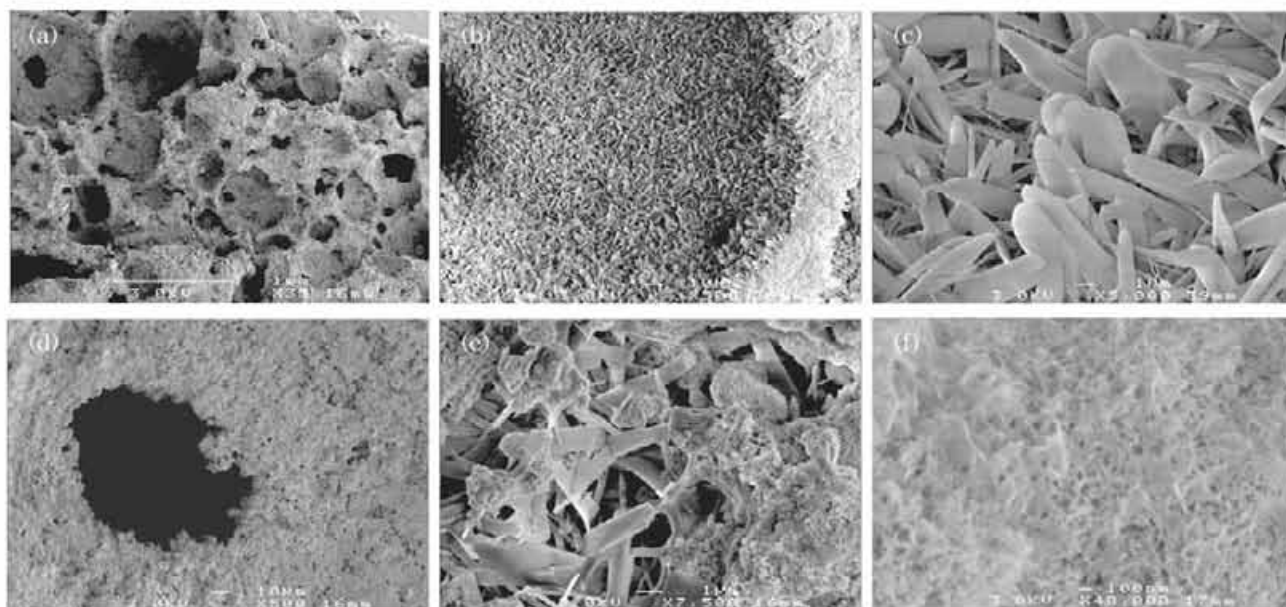


図12 リン除去前後における試料の組織変化（走査型電子顕微鏡写真）
 (a)試料の泡状組織、(b)気孔内組織（使用前）、(c)短冊状結晶（使用前）
 (d)気孔内組織（使用后）、(e)短冊状結晶上の沈積物、(f)沈積物（拡大）

表3 実験前後におけるリン除去材試料の組成の変化

元素 試料	(モル比)								
	Mg	Na	Al	Si	P	K	Ca	CaO/SiO ₂	
使用前	0.1	0.3	2.2	9.2	0	0.1	7.6	0.83	
使用后	0.1	0	0.5	2.2	3.9	0.2	9.6	4.4	

これは既述のように、試料中に新たに水酸アパタイトが析出したために他ならない。実験前後における試料のCaO/SiO₂比は、0.83（実験前）、4.4（実験後）であり、実験前の値は配合時の0.8とほぼ同じであるが、実験後はCaが大幅に増加していることが分かる。実験後の試料のCa/P比は2.5であり、水酸アパタイトの2より少し大きい。これはリン除去材試料内にリン除去に寄与しないCaが残存しているためと考えられる。Si/Al比は4.2（実験前）、4.4（実験後）と実験前後でほとんど変化していないことから、以上の元素比の変化は主にPが試料中に蓄積されたことによるものと考えられる。

6. まとめ

閉鎖性水域への富栄養化対策に資するために、無機系産業廃棄物の牡蠣殻、廃珪石粉を主原料とし、種々の形態を付与した後に熱処理を施しリン除去材を作製した。リン除去能の持続性を重視する観点から検討し、得られた知見を総括すると以下のとおりである。

(1) 牡蠣殻に粘土を配合し650℃で熱処理した試料は、初期的なリン除去能は高いものの、リン除去能の持続性が不十分であった。リン除去速度は泡状>管状>球状の形態の順に大きく、試料の外表面積の序列と対応している。

(2) 牡蠣殻、廃シリカ及び粘土をCaO/SiO₂比が0.7~0.9になるように配合し、800℃で熱処理した後に180℃-10atmの水熱処理を施して、試料中に珪酸カルシウム水和物であるトバモライト(Ca₅(Si₆O₁₈H₂)·4H₂O)を生成させた試料のリン除去持続性は、650℃処理試料の20~30倍に達した。

(3) X線回折及び電子顕微鏡観察により、水中のリンは水酸アパタイトとして、試料中の短冊状のトバモライト粒子周辺に固定化されていることが確認された。これはリン除去実験後に試料中のリンが増加したことで、CaO/SiO₂比が0.83（実験前）か

ら4.4（実験後）へと変化したことから支持される。

文 献

- 仁井正夫、柴垣泰介、資源環境対策、38(8)、pp.756-763 (2002)
- 香月幸一郎、本多邦隆、松尾征吾、水環境学会誌、9、pp.616-621 (1997)
- 阿部久雄、福永昭夫、香月幸一郎、本多邦隆、松尾征吾、平成8年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.60-66 (1997)
- 阿部久雄、福永昭夫、本多邦隆、坂本文秀、平成10年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.11-16 (1999)
- 阿部久雄、福永昭夫、日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム講演予稿集、p.193 (1999)
- 平成11年度長崎県技術開発研究委託（学官枠）事業研究報告書、pp.61-113 (2000)
- 阿部久雄、福永昭夫、本多邦隆、坂本文秀、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.7-14 (2000)
- 村田恒雄編、下水の高度処理、第3版、理工図書 (1996) pp.107-114
- 竹内誠、資源環境対策、33(12)、pp.35-38 (1997)
- 特開昭63-116798、「水中のリンおよび窒素イオンの除去方法」
- 特開2003-305480、「脱リン剤の製造方法」
- 阿部久雄、平成15年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.5-10 (2004)
- 門間英毅、無機マテリアル、3(11)、pp.607-614、1996
- 京才俊則、Gypsum & Lime、No.196、pp.42-47 (1985)
- 松野清一、山田さつき、他2名、Gypsum & Lime、No. 171、pp.54-60 (1981)

付記：本報告書は平成13~17年度に長崎県環境部環境政策課の行政要望課題として長崎県衛生公害研究所が中心となって実施した大村湾水質浄化対策事業（陸域対策）の報告書「廃棄物活用等による陸域の窒素・リン削減に関する研究」のうち、長崎県窯業技術センターが担当・分筆したリン除去材開発に関する第2章を転載したものである。

長崎県窯業技術センター平成17年度研究報告（第53号）

平成18年12月（2006年）発行

発行所

長崎県窯業技術センター

〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷605-2

発行者 所長 福村 喜美子

電話 (0956) 85-3140

F A X (0956) 85-6872

U R L <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

メール info@crcn.jp

Published by

Ceramic Research Center of Nagasaki (**CRCN**)

605-2 Hiekoba-go, Hasami-cho, Higashisonogi-gun,

Nagasaki 859-3726, Japan

T E L | +81-956-85-3140

F A X | +81-956-85-6872

U R L <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

E-mail address | info@crcn.jp

印刷所 株式会社 つじ印刷