

目次

研究報告

【経常研究】

- 01 食器洗浄乾燥機に対応した釉による加飾技術の開発
- 06 電子レンジ対応食器の開発
- 12 ユニバーサルデザインの開発プロセスとその評価方法の研究

ノート

【経常研究】

- 18 低温焼成磁器の量産化製造技術開発に関する研究
- 23 新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築
- 27 無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究
- 30 高活性複合型光触媒の開発

【共同研究など】

- 34 辰砂釉中の銅ナノ粒子の結晶状態
- 36 陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における接合条件の影響
- 39 透光性のよい照明具の開発
- 43 フェムト秒レーザーによるシリカガラスの加工特性

■ 研究の概要

食器洗浄乾燥機に対応した釉による加飾技術の開発

陶磁器科：兼石哲也・吉田英樹・小林孝幸・山口英次

研究開発科：久田松 学

食器洗浄乾燥機で使用する食器の加飾方法として、上絵に代わる落剥や退色しない加飾方法の開発を目的に、釉を彩色材料とし、合わせて補完するための輪郭線及びイングレース用絵具の開発・検討を行い、これらを組み合わせた1300°C本焼成によるカラフルな表現をスクリーン印刷による転写法によって表現することが可能となった。また太白上及び生釉上への転写法の2方法によって同じ効果を得ることが可能となった。

電子レンジ対応食器の開発

陶磁器科：秋月俊彦・小林孝幸・山口英次・林 史郎

研究開発科：久田松 学

電子レンジで食品を温めすぎた場合でも、素手で取り出すことができる磁器食器の開発を目的に、素材と形状の両面から研究を行った。その結果、器に入れた水を沸騰するまで電子レンジで加熱する条件において、試作した開発磁器は、素材と形状の効果により、普通形状の天草磁器に比べ、縁先端が約15°C低い温度を示し、十分に素手で取り出すことが可能であった。

ユニバーサルデザインの開発プロセスとその評価方法の研究

—ユニバーサルデザイン製品の製品開発と開発プロセスの構築—

研究開発科：桐山有司

九州大学：村木里志

長崎大学：長尾哲男

山口鍛冶工場：山口良仁

様々な分野で、人にやさしく使いやすいユニバーサルデザイン製品の開発が取り組まれ、一般消費者の要望も高まっている。ユニバーサルデザイン製品の開発は、従来品の不便さに気づき、その不便さを解決することで、使いやすく安全・安心な製品を開発することである。今回の研究では、県産品である手打ち包丁を対象に、新たな市場の開拓と競争力の強化を目的に、人間工学的評価方法を用い、使いやすく安心・安全な包丁の開発と開発プロセスの構築を行なった。

低温焼成磁器の量産化製造技術開発に関する研究

陶磁器科：河野将明・吉田英樹・山口英次・小林孝幸・兼石哲也

現在、陶磁器は1300°Cの高い焼成温度でつくられている。これより低い1200°Cで磁器化(緻密化)する陶磁器の開発に取り組んでいる。1200°Cで焼くことができる陶土を用いて茶付け、湯飲み、平皿、平鉢などを成形した。また、1200°Cでの呉須や下絵具の発色を見たところ1300°C焼成の従来の天草陶磁器とほとんど変わらない発色であることを確認した。

■ 研究の概要

新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築

研究開発科：高松宏行・阿部久雄

富栄養化問題の対策として水環境中のリン除去技術が求められている一方で、リンは有限な資源でありリンの循環技術が求められている。本研究ではこれまでに開発したリン吸着材を活用したリン回収型排水高度処理システムを構築することを目的とした。システムの骨子を作製し、通水法により吸着材のリン吸着能を評価したところ、コバルト系において空間速度 10.4 h^{-1} 以下の条件でリン除去率80%以上を達成し、吸着容量は約 1.1 mg-P/g と算出された。

無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究

研究開発科：山口典男・高松宏行

高い放射率を有する遠赤外線セラミックス材料の開発および放射メカニズムの解明を目的とし、各種セメントの硬化体が有する遠赤外線放射特性について評価を行った。普通ポルトランドセメントは、波長依存性も少なく積分放射率が約93%を示した。セメントの種類によらず、高い放射率を示すことが明らかとなった。石英 (SiO_2) を添加したセメント硬化体は、約 $8\sim 10 \mu\text{m}$ の波長域において、放射率の低下が確認された。

高活性複合型光触媒の開発

研究開発科：狩野伸自・木須一正

本研究では、各種基材表面に酸化チタンを被覆した複合型光触媒を作製した。空気浄化能力の高い複合型光触媒と水質浄化能力の高い複合型光触媒をそれぞれ作製することを目的とした。空気浄化能力の高い複合型光触媒を作製するため、基材にセピオライト粒子を選択して酸化チタンを被覆した。水質浄化能力の高い複合型光触媒を作製するため、基材に光透過性の高い高ケイ酸ガラス粒子を選択して酸化チタンを被覆した。

辰砂釉中の銅ナノ粒子の結晶状態ーシンクロトロン放射光によるEXAFS解析ー

研究開発科：武内浩一

九州大学：日高昌則・上原誠一郎

発色過程を透視型焼成炉で確認した辰砂釉を試料として、シンクロトロン放射光を用いたEXAFS解析を行った。この釉中には分相したガラス相の中に、直径が数十nmの銅の微小結晶が存在していることが透過電子顕微鏡で確認され、電子線回折により金属状態であることが推定されていた。今回のEXAFS解析の結果からも、金属銅であることが確認された。一方、同じ調合組成の釉薬を酸化焼成した試料のEXAFSパターンは、辰砂釉とは異なっており、銅イオンの状態であることを示した。

■ 研究の概要

陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における接合条件の影響

研究開発科：山口典男

新潟大学：大橋 修

陶磁器製品への金属箔の低温接合を目的とし、陶磁器とAl箔の陽極接合における条件因子の影響について検討した。接合温度、印加電圧の上昇により接合性は向上し、より強固な接合を得ることができた。350°Cでは800Vで、450°Cでは、500V以上で剥離面積割合が10%以下となった。陶磁器とAl箔の接合性は、釉薬層の分極状態に依存し、接合時の電流変化から算出される電荷量とよい相関を示すことが明らかとなった。

透光性のよい照明具の開発

陶磁器科：河野将明・吉田英樹・小林孝幸・山口英次・兼石哲也

陶磁器製の照明具を作製することを目的に、透光性のよい素材の開発を行った。天草陶石や長石、カオリンといった原料を組み合わせ、1300°C焼成をしたところ、透光性のよい素材を得ることができた。この開発した素材を利用して陶磁器製の照明具への展開を図っている。

フェムト秒レーザーによるシリカガラスの加工特性

陶磁器科：吉田英樹

名古屋工業大学：小野晋吾

大阪大学：猿倉信彦

DVDやブルーレイなどの光ドライブには光導波路という回路部品が不可欠である。本研究では、フェムト秒レーザーを照射することでガラス内部の屈折率を変化させ光導波路を作製する方法について検討しており、より低出力なレーザーでの加工条件について探索している。

— 経常研究 —

食器洗浄乾燥機に対応した釉による加飾技術の開発

陶磁器科 兼石哲也・吉田英樹・小林孝幸・山口英次
研究開発科 久田松 学

要 約

食器洗浄乾燥機で使用する食器の、上絵に替わる落剥や退色しない加飾技術の開発を目的に、釉を彩色材料とし、スクリーン印刷技術を用いた太白上・生釉上への転写法による加飾技術を開発した。釉薬は、前年度行った実験¹⁾をもとに、赤・黄・緑・青・紫及びこれらの中間色や濃淡を含め45色の色釉を開発した。この内の5色（黄、黄緑、緑、青、紫）及びこれと同等色の上絵具（市販の無鉛盛り絵具、有鉛盛り絵具各5色）をそれぞれ印刷・焼成して食器洗浄乾燥機及び恒温器を用いた試験によって比較し、色釉は退色などの変化を起こさないことを確認した。開発した色釉は上絵で用いる盛り絵具として使用し、合わせて色釉を効果的に使用するための絵具として輪郭線用絵具（上絵の書き黒に相当）、イングレース（上絵の洋絵具に相当）についても検討し、これら3者それぞれを太白上、生釉上に転写・本焼成して色見本を作製した。これら3者を組み合わせた具体的なパターン（模様）によって試作品を開発した。試作品では7種類のパターンを用い、盛り（釉薬による）、線画（輪郭線・イングレースによる）、ハーフトーン（イングレースによる）を組み合わせた製版・印刷を行い、皿、鉢など6種類の素地に展開して効果的な利用化の方向を示した。

キーワード：スクリーン印刷技術、転写、釉薬、食器洗浄乾燥機

1. はじめに

食器洗浄乾燥機（以下食洗機）庫内はアルカリ性洗剤と約80℃の温水によって繰り返し洗浄されるため、低温で焼付けられた上絵具には過酷な条件となる。現に、上絵具が退色、変色したというクレームが寄せられており、食洗機の普及に対応した、食洗機で使用可能な上絵と同等の多色でカラフルな加飾技術の開発が必要となっている。

これらの問題を解決するため、釉を彩色材料とし、さらに、上絵と同等の表現を得るために輪郭線（上絵の書き黒に相当）、イングレース（上絵の特に花などの表現に相当）を合わせて開発し、これらの組合せによって、耐摩耗性・耐薬品性を付加すると同時に、精度良く反復生産を可能とするスクリーン印刷による加飾技術を開発する。

2. 実験方法

前年度得られた基礎¹⁾をもとに、釉については

多色化をはかり、食洗機及び恒温器による耐久試験を行った。また色釉を上絵と同等の表現効果を得るための材料として輪郭線及びイングレースについて検討し、これら3者のサンプル（色見本）を作製した。さらに、具体的な効果を見るための試作品を開発した。その後色釉については上絵盛絵具と同等の厚みを得るための再調整を行った。

2.1 釉の多色化

昨年度開発した基礎釉に赤・黄・緑・青・紫の基本5色及びこれらの中間色を得るために、市販の顔料、酸化金属を混合し、以下の条件（前年同）によって転写紙に印刷し、転写・焼成して発色や透明度を評価し、最終的な絵具として選択した。

○多色化（調合）：市販の酸化物（クローム、コバルト）、スピネル顔料（陶試紅、本窯赤、本窯ヒワ、トルコ青、本窯ライラック）、インクルージョン顔料（赤・オレンジ・黄）、の単品もしくは混合物を

基礎釉と調合。

- テストパターン：溶融した釉の厚みや透明度を判断するために、輪郭線を釉の下に印刷して構成。
- 版：
 - ・感光乳剤：SD-90A（栗田化学研究所製）
 - ・紗：T-80S（NBC工業製）
 - ・版厚（総厚）：255 μ m
- 印刷：釉に対し、オイル（OS-1000・互応化学工業製）40%を混合・混練、3回の重ね印刷とした。
- 転写・焼成：印刷された転写紙を生釉上（素焼に施釉後コーティング処理した上）及び太白上（素焼に施釉後一度本焼成した上）へ転写し、1300 $^{\circ}$ Cで還元焼成。

2.2 耐久試験

得られた色釉の中から5色（黄、黄緑、緑、青、紫）を2-1の条件で、またこれらと同等色の上絵具（市販の無鉛、有鉛上絵盛り絵具各5色）を、釉と同じく輪郭線を印刷した上に版厚205 μ mの版で印刷し、転写、焼成したものを以下の条件により試験を行った。

- 食洗機による試験
 - ・試験機：食洗機（ナショナル製NP-50SX3）（設定＝パワフル洗浄／高温すすぎ／30分ドライキープ＋汚れはがしミスト／除菌）
 - ・洗剤：PG製ハイウオッシュジョイを標準使用
 - ・被試験体：内絵（18cm皿）、外絵（飯碗）各2個ずつをセットし、1回試験ごとに位置を移動。一定の回数ごとに取り出して目視観察。
- 恒温器による試験
 - ・試験機：定温恒温器（ヤマト科学製DK43）
 - ・温度：80 $^{\circ}$ Cに設定
 - ・洗剤：PG製ハイウオッシュジョイ（溶液としてPH11.0）、業務用液体洗剤（溶液としてPH12.6及びPH12.99の2段階）の3種類
 - ・被試験体：試験板に焼きつけた各色を切り出し、プラスチックビーカーに入れた各洗剤溶液に浸せき。経過時間を判断しながら取り出し、表面の液を拭き取って目視観察。

2.3 釉の再調整、輪郭線、イングレース

- ・釉の再調整：サンプル（色見本）作製及び試作品開発の結果として、より厚みを確保するため基礎釉に対し天草選上陶土を仮焼したものを10～30重量%混合して試験用絵具とした。このとき中心

粒径4.1 μ m、9.3 μ mの2段階。印刷条件は2-1による。

- ・輪郭線：市販の顔料（黒系）及びコバルト、マンガ、クローム、鉄、水酸化アルミニウムを材料として合成し、200メッシュの版で印刷し、転写・焼成試験。
- ・イングレース：主に花の表現に用いることを目的に、市販の顔料（陶試紅、本窯赤、インクルージョン顔料、トルコ青）を用い200メッシュの版によって印刷し、転写・焼成試験。

2.4 製品開発

得られた色釉、輪郭線、イングレースを用い、盛り、線画、ハーフトーンによるパターンを構成した。構成したパターンを分解・製版し、印刷した転写紙を素地（生釉上、太白上）へ転写・本焼成した。

3. 結果及び考察

3.1 釉の多色化

釉の下に印刷した輪郭線（3.3を参照）によって、釉の溶け具合や透明感を判断した結果、各色とも一定の透明感を持ち、輪郭線とのコンビネーションは良好であった。この結果に基づき、全ての色を色見本として作製した（図1）。試作品にはこれらの色釉の中からパターン（模様）に適切な色を選択して使用した。

ただし、試作品では複数の色を使ったり重ね印刷となった。このため色釉は、焼成後の厚みを観察すると色見本の独立した印刷・焼成物と比較して、溶融した色釉が素地の釉に溶け込み、厚みが減じて上絵盛りのような“盛り”の特性が損なわれる現象が見られた。このため、できるだけ厚みを確保し、かつ輪郭線もクリアに視認できる透明性を確保するための再調整（3.3参照）を行った。

3.2 耐久試験

○食洗機による試験：

食洗機による洗浄は1回に約2時間を要し、洗浄ごとに目視観察した（図2）。上絵については、有鉛、無鉛、あるいはそれぞれの色によって多少の差はあるが、30回程度から少しづつ表面が失透状態を起し、50回程度ではさらに失透が進み艶消し状態になった。その後、失透、艶消しはさらに進み、あるいは絵具によっては変色を起した。盛り絵具



図1 色見本（多色釉）

は一定の厚みがあるため、色がなくなるといことはなく、表層から少しずつ変化していくことが観察された。この試験は、100回で終了した。開発した色釉は素地の透明釉と同じく変化はなかった。

○恒温器による試験

上絵は2時間後では変化は見られなかったが、5時間後には営業用洗剤においてごくわずかにマット化や失透が認められた。20時間後には家庭用洗剤でも同じ状態となり、絵具によっては液を拭き取ったウエスに色移りするものがあり、以後マット化、失透あるいは変色が進み、表層から少しずつ変化していくことが観察された。このため、162時間で終了した。開発した色釉は素地の釉と同じく変化はなかった。

3.3 釉の再調整、輪郭線、イングレース

・釉の再調整：

印刷再現においては粗い粒度（中心粒径 $9.3\mu\text{m}$ ）で調整した釉が良好であった。粘性のない原料を用いることによって印刷における画像再現と印刷厚を確保することを意図したが、粒度が小さいと



図2 食洗機による耐久試験

厚みが確保できずまたベタリを生じやすかった。

また焼成後の透明度、厚み（盛り具合）を見ると、基礎釉に対して天草選上陶土の仮焼物を10～30重量%混合した全ての範囲で利用可能であるが、厚みを保ると同時に透明感を得るには天草選上陶土の仮焼物20重量%の混合が適当と考える。天草選上陶土の仮焼物20重量%混合した粗い粒度による釉の熱膨張係数は6.2であった。

・輪郭線：

当初、市販の黒系顔料を用いて試験したが、全てにじみやぼけを生じクリアな輪郭線を得ることができなかった。このため、酸化金属と水酸化アルミニウムによる合成を行った結果クリアな輪郭線を得ることができた。しかしいずれもコバルトの発色が強く青みが濃いものであった。このためより黒みを得る目的で鉄を加えて合成した。しかし焼成したものを観察するとにじんだ線となりクリアな線は得られなかった。この結果から、青みはあってもクリアな線を用いることとした。これらの色見本を図3に示す。

・イングレース：

インクルージョン3色及びトルコ青に媒溶剤として白釉0～30%を混合したものをスクリーンオイル30～60%の範囲で混練した各色は、特に問題なくそれぞれ利用可能な濃度・発色を示した。これらのサンプルを図4に示す。

陶試紅、本窯赤によるものはより多くの釉を混合しなければ釉中に沈まず、発色の弱いものとなった。

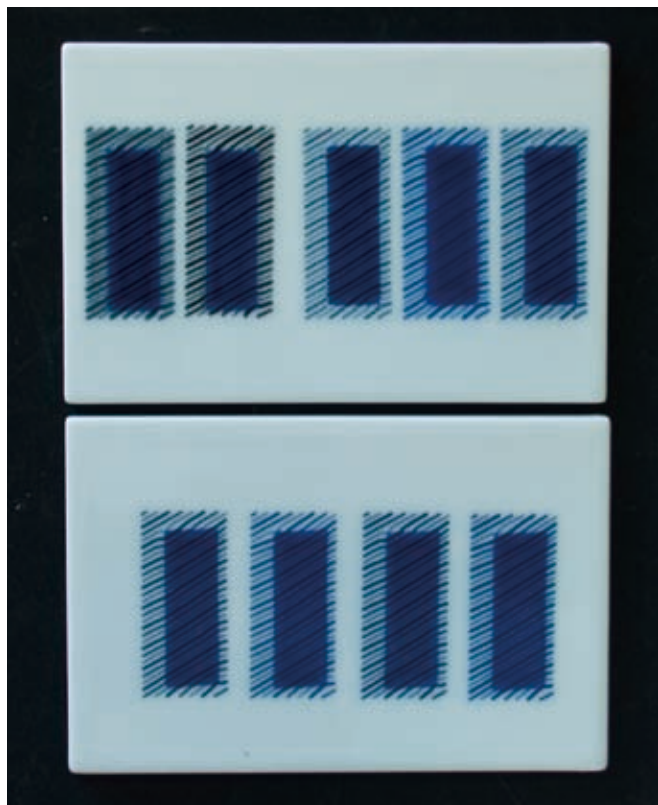


図3 色見本（輪郭線）

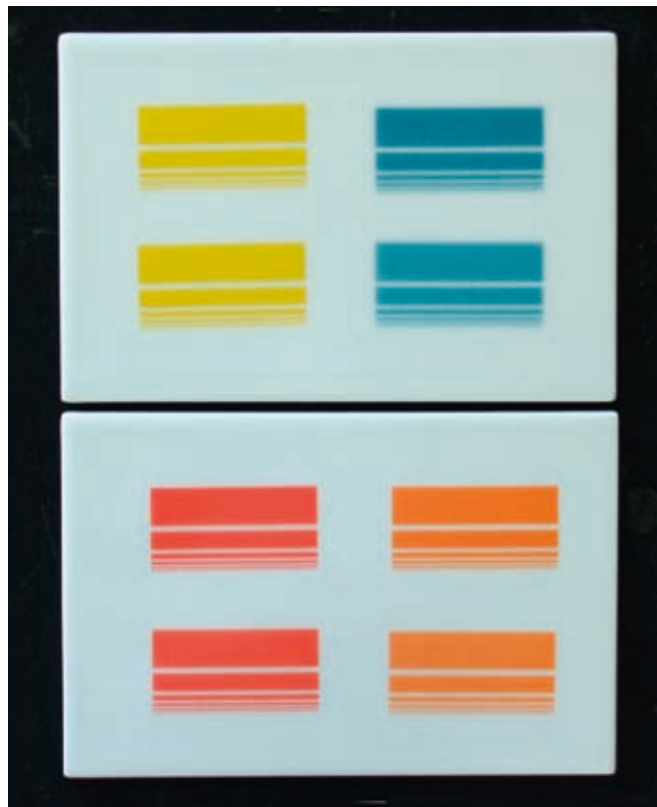


図4 色見本（イングレース）

3.4 製品開発

得られた色釉、輪郭線、イングレースの各色を、それぞれ上絵における盛り絵具、書き黒、洋絵具として組み合わせ、組み合わせの効果を見るために構成した7種類のパターンによって展開した結果、本焼成によるカラフルで効果的な表現を得ることが出来た。また、太白上、生釉上に転写・焼成した結果、太白上、生釉上とも同等の焼成物が得られた。これらの製品を図5に示す。

ただし、パターン（模様）構成では、色釉（盛り絵具）は単色で印刷したサンプル作製の場合と異なり多色印刷であり、版を重ねるあるいは色を重ねることによって具体的なパターン（模様）が構成されることとなる。このことによって印刷工程での転移された絵の具の厚みにばらつきが生じ、また焼成において厚みが減じて盛り絵の具としての特徴を十分発揮されないものが見られた。このため、色釉についてはできるだけ厚みを減じないための調整（2.3及び3.3の釉の再調整の項を参照）を行った。

4. まとめ

食洗機で使用する食器において、退色を起こさない加飾材料として45色の色釉を作製し、さらに色釉を上絵と同等の表現効果を得るための材料として輪郭線及びイングレースの開発・検討を行い、これらを組み合わせた上絵における盛り絵具、書き黒、洋絵具を組み合わせたカラフルな表現を、スクリーン印刷技術を用いた転写法によって表現することが可能となった。また太白上及び生釉上のどちらにも転写法によって同じ効果を得ることが可能となった。

今後、食洗機対応食器の加飾材料及び方法としてのみならず、これまでの上絵（低温で焼付ける）にかわる、高温焼成の上絵としての一般的な加飾方法として普及を図る。

文 献

- 1) 兼石哲也, 久田松学, 吉田英樹, 小林孝幸, 山口英次, 長崎県窯業技術センター研究報告, No54, pp.22-25(2006).



図5 釉・輪郭線・イングレースによって構成したパターン各種（全体と部分）

— 経常研究 —

電子レンジ対応食器の開発

陶磁器科 秋月俊彦・小林孝幸
山口英次・林 史郎
研究開発科 久田松 学

要 約

本研究は、電子レンジで食品を温めすぎた場合でも、素手で取り出すことができる食器の開発を目的に、素材と形状の両面から研究を行った。まず素材に関しては、一般の天草磁器よりも20%以上マイクロ波による昇温を抑える素材を開発した。さらに、この開発した素材は焼成温度幅が一般の天草磁器よりも広く、しかも低温で緻密化した。また形状に関しては、加熱された食品からの熱の伝導を抑えるため、食器本体に取手を付けた形状とし、本体との境界部にスリットを入れることが有効であった。今回開発した素材と形状を組み合わせて食器を試作し、電子レンジによる加熱試験を行った結果、開発磁器は天草磁器と比べ、取手部分の温度を約15°C低く抑えることができた。

キーワード：電子レンジ、マイクロ波、スリット、取手

1. はじめに

電子レンジは広く国民生活の中に普及し、頻繁に使用されているが、その中で一般磁器食器は、温めすぎると熱くなって素手で持てないことがある。その場合、食器をミトンや布巾で取り出すか、少し冷めるのを待つなどの対応が必要となる。また、最悪の場合には、指先を火傷する危険性なども充分考えられる。このような煩雑さや火傷の危険性をできるだけ少なくするため、電子レンジで食品を温めすぎても、素手で取り出せる磁器食器の開発を目的に、素材と形状の両面から検討を行った。

2. 実験方法

2.1 素材の開発

MgO-SiO₂系の素材は、マイクロ波の吸収が小さいことが知られている¹⁾。そこで、使用する原料にタルク (3MgO・4SiO₂・H₂O)、カオリン、マグネサイトを用いて試験を行った。図1の3成分系において、楕円で示した領域内で、A～F 6種類について坯土を調製し、天草選中陶土と比較検討した。調製した坯土で試験板を成形し、電気炉を用いて焼成温度1200°C～1325°Cの範囲で酸化焼成を行った後、得られた焼結体について吸水率、嵩比重、収縮率、

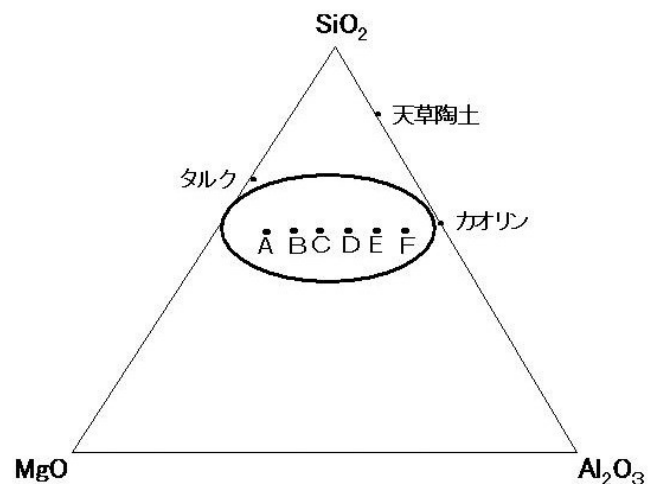


図1 試験坯土の組成領域

湾曲度の測定を行った。さらに、円盤状の成形体をシャトル窯でSK10により還元焼成を行った後、直径55mm、厚み5mmに研削加工した。この試験体を図2に示すように電子レンジの中心部に置き、マイクロ波で加熱し、加熱開始から5 min後にサーモグラフで表面温度を測定した。次に、それらの中から最も低温で緻密化した組成領域について、タルク、珪石、アルミナ、カオリン、蛙目粘土を原料として選定し、より低温で緻密化できる配合割合の検討を

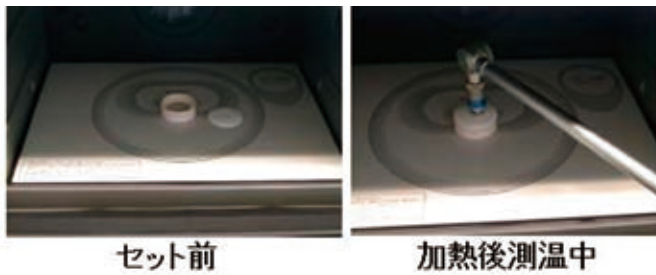


図2 電子レンジによる加熱試験状況

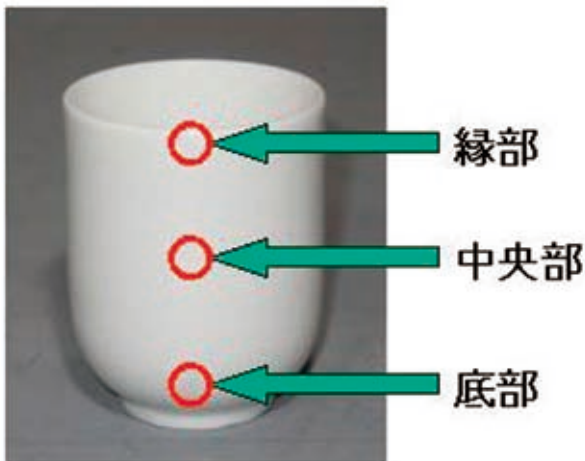


図3 試験体形状と測温部位

行った。調製した開発坯土で試験板を成形し、電気炉を用いて焼成温度 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1325^{\circ}\text{C}$ の範囲で酸化焼成し、得られた焼結体について吸水率、嵩比重、湾曲度の測定を行った。さらにその開発坯土と、比較用の天草選中陶土を用い、直径 $67\text{mm}\times$ 高さ 85mm の湯呑み形状の試験体を成形し、これらを 1300°C で還元焼成した後、電子レンジによる加熱試験を行った。加熱試験条件は、まず湯呑みに何も入れない空の状態で行った。電子レンジの出力を 1000W に設定し、 2min と 5min 加熱させた。その時の湯呑みの表面温度について、縁部、中央部、底部3ヶ所(図3)の表面温度をサーモグラフで測定した。次に、湯呑みに8分目まで水を入れ、電子レンジの出力を 1000W 設定で加熱し、沸騰直後の縁部、中央部、底部3ヶ所の表面温度を測定した。

2.2 形状の開発

食品からの熱の伝導を抑える縁形状について検討するため、湯呑み(直径 $67\text{mm}\times$ 高さ 85mm)を基本形状に、天草磁器の試験体を作製し 150cm^3 の水を入れ、レンジ出力 500W で 2min 加熱を行った。加熱直後の容器の温度分布を、サーモグラフで測定し

て、形状の違いによる温度上昇の違いを観察した。

また、縁部分に溝や穴を施した形状による温度分布の変化について、構造解析ソフトStress Check 7.0(アプライド・デザイン株式会社製)を用いて、シミュレーションを行い、熱の伝導を抑える効果的な形状についてもさらに検討を行った。

2.3 試作品の特性評価

これまで検討を行った素材と形状をもとに試作品の作製を行うと共に、比較用として天草磁器でも同形状のものを作製した。これらの試作品の中から、深鉢について水を 500cm^3 入れ、電子レンジ 1000W で加熱を行い、沸騰直後の表面温度をサーモグラフで測定した。

3. 結果及び考察

3.1 焼結体特性

酸化焼成によって得られた焼結体の吸水率、嵩比重、焼成収縮率および湾曲度の測定結果を、それぞれ図4～図7に示す。図4の吸水率の測定結果より、A～Fの試料はいずれも天草磁器よりも高温で緻密化することが分かった。これらの中では試料Fが比較的低温で緻密化し、しかも収縮率が天草磁器に比べて1%ほど大きいものの、嵩比重や湾曲度は天草磁器よりも小さく良好な特性を持つことが分かった。

次に、SK10で還元焼成を行った円盤状の各試験体について、電子レンジによる加熱試験を行った結果を図8に示す。A～Fいずれの試験体も、天草磁器と比較し、 $20\sim 35\%$ 程度表面温度が低く、電子レンジで昇温しにくい素材であった。

そこでさらに、原料にタルク、珪石、アルミナ、カオリン、蛙目粘土を用い、試料Fの組成領域になるよう調合を行った開発坯土について、成形後、焼成し得られた焼結体について、吸水率、嵩比重、湾曲度の測定を行った。その結果をそれぞれ図9～図11に示す。図9より、開発磁器は、天草磁器よりも低温で緻密化した。しかも図10、図11より、嵩比重は天草磁器とほぼ等しく、湾曲度は天草磁器よりも小さく、焼成により変形しにくいものと考えられる。そこで次に、 1300°C で還元焼成した、湯呑み形状の開発磁器と比較用の天草磁器を用いて、電子レンジによる加熱試験を行った。まず湯呑みに、何も入れない空の状態、電子レンジ 1000W で 2min と 5min 加熱直後の縁部、中央部、底部3ヶ所の

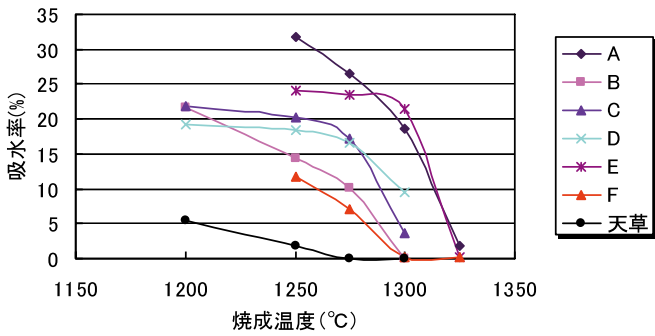


図4 各種焼結体の焼成温度と吸水率の関係

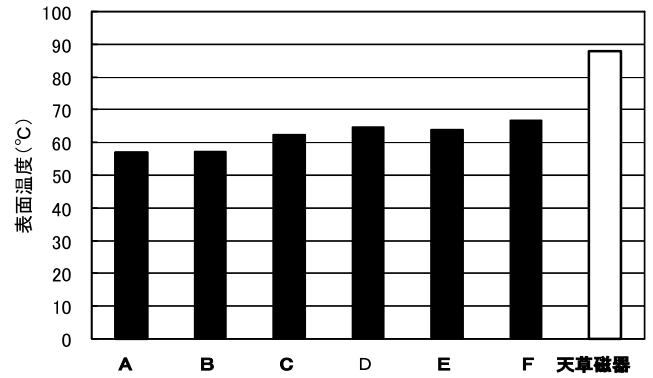


図8 各種焼結体を電子レンジ1000Wで5min加熱した直後の表面温度

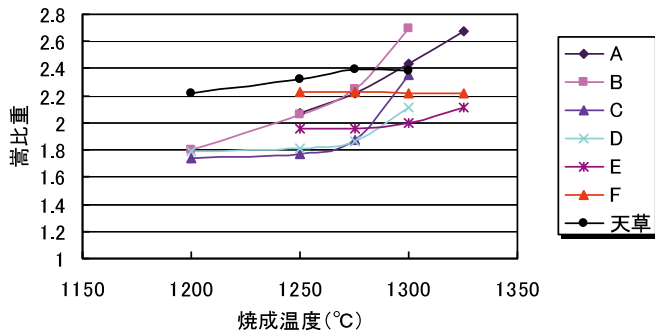


図5 各種焼結体の焼成温度と嵩比重の関係

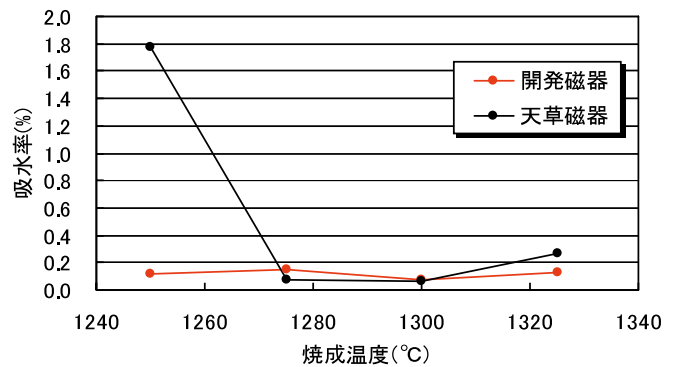


図9 焼成温度と吸水率の関係

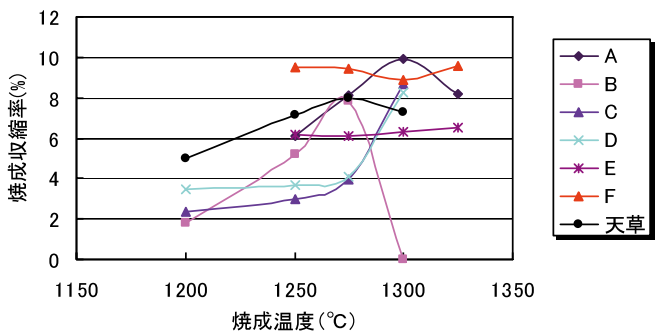


図6 各種焼結体の焼成温度と収縮率の関係

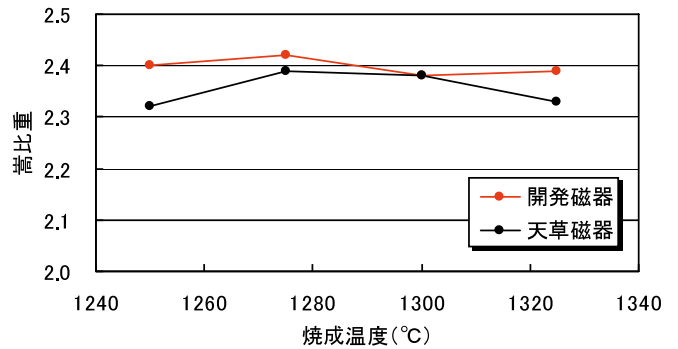


図10 焼成温度と嵩比重の関係

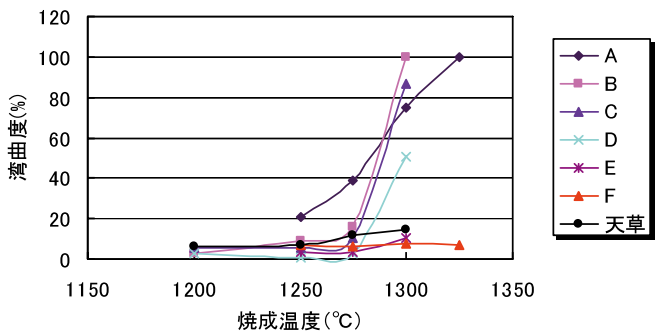


図7 各種焼結体の焼成温度と湾曲度の関係

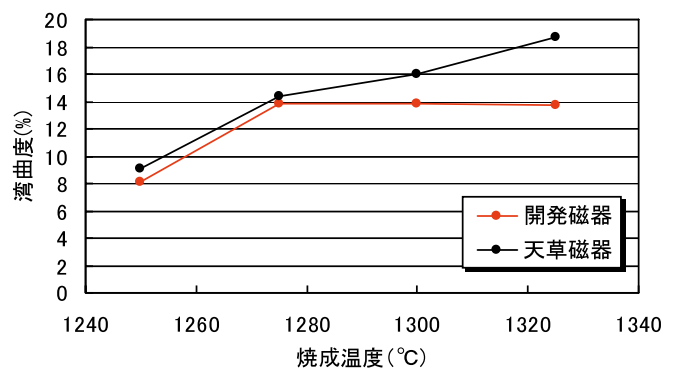


図11 開発品の焼成温度と湾曲度の関係

表面温度をサーモグラフで測定した結果を図12に示す。いずれの測定部分も、天草磁器に比べ、開発磁器が20~30%程度表面温度が低く、高温になるほど、その差は大きくなる傾向を示した。一方、湯呑

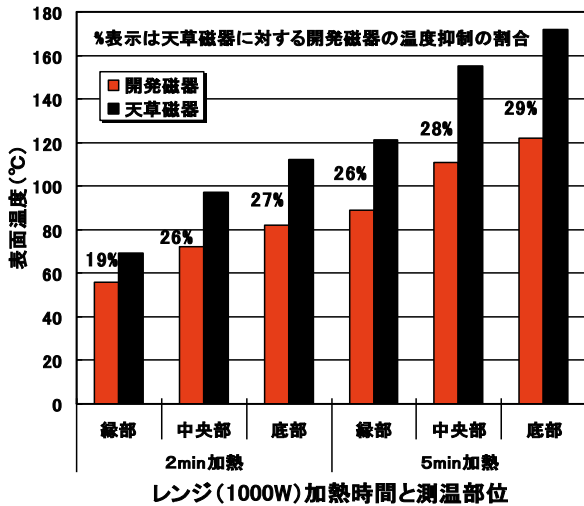


図12 空状態での電子レンジ加熱による表面温度

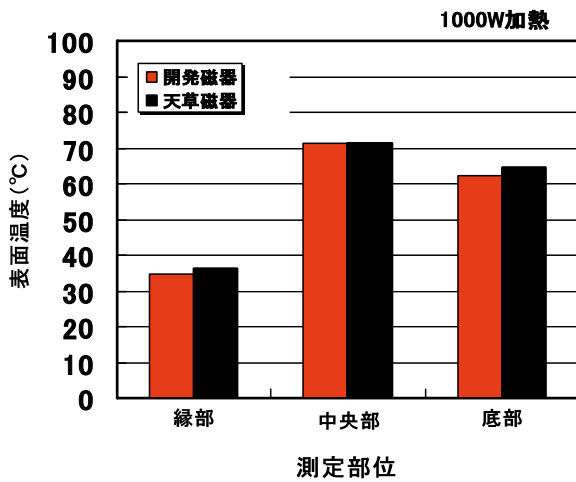
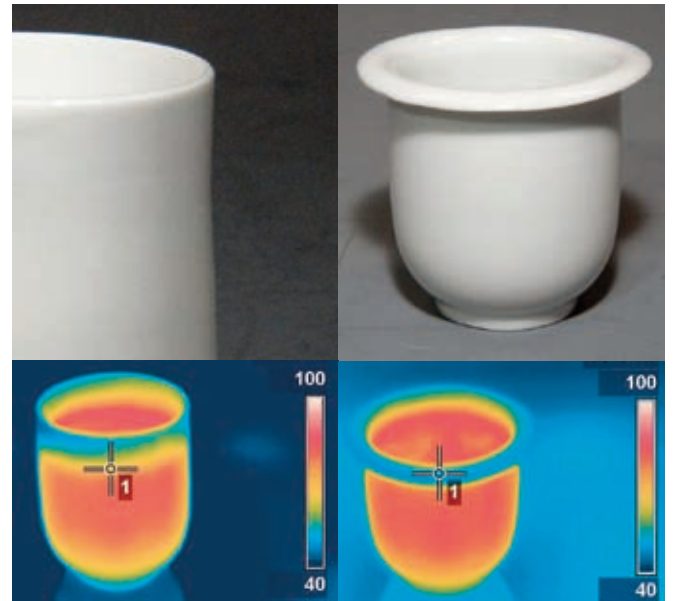


図13 水を入れた状態での電子レンジ加熱による表面温度

みに水を8分目まで入れた状態で、電子レンジ加熱を行ったところ、図13に示すように、縁部と底部で開発磁器がわずかに数度低い程度であった。これは、電子レンジのマイクロ波が、磁器本体よりも水に吸収されやすいため、水が優先的に加熱され、磁器素材の違いによる影響は割合として小さくなったためと考えられる。

3.2 形状による表面の温度分布

基本形状と縁を反らせた形状の天草磁器の湯呑みを作製し、その中に水を入れ電子レンジ加熱した直後のサーモグラフによる表面温度の状態を図14に示す。縁を反らせることで、その部分の青色が基本



基本形状 縁反り

図14 加熱直後の容器の温度分布

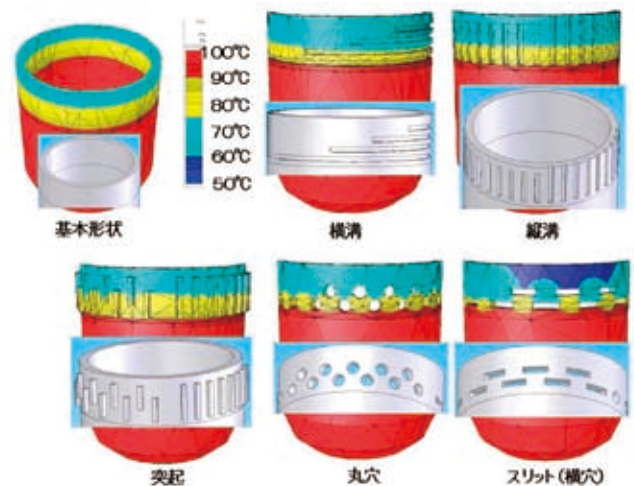


図15 縁形状による温度分布のシミュレーション

形状のものに比べ濃くなっており、温度が低いことが分かる。さらにシミュレーションにより、温度が低くなる縁形状について検討した結果を図15に示す。溝や突起は温度低下に及ぼす効果が少ないが、スリット（横穴）はその効果が大きいことが予想される結果となった。

3.3 試作品による加熱特性評価

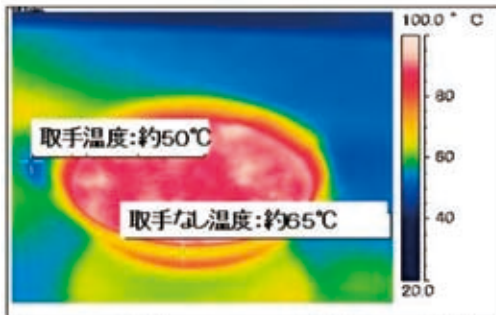
これまで検討してきた素材と形状を組み合わせ電子レンジで熱くなりにくい食器を試作した（図16）。従来の食器に比べ、どの程度熱くなりにくいのかを確認するため、天草磁器でも同形状のものを作製し、比較試験を行った。



図16 電子レンジ対応食器試作品



電子レンジ加熱試験形状



水500cm³入れ、1000Wで電子レンジ加熱により沸騰後、サーモグラフによる測温

図17 電子レンジ加熱試験による縁温度の測定

まず、図17に示すように、開発磁器で試作したスリットありの食器に、水を8分目まで入れ、電子レンジにセットし、加熱沸騰直後の状態をサーモグラフで測温した。その結果、水温は沸騰直後であるため、80～100℃と高温であるが、取手部分の温度は急激に低下しており、その温度は約50℃で充分素手で持つことが可能な温度であった。一方、取手のない縁部分は約65℃あり、素手で持つことが困難な温度であった。

次に、開発磁器と天草磁器で作製したスリットな



スリットなし

スリットあり

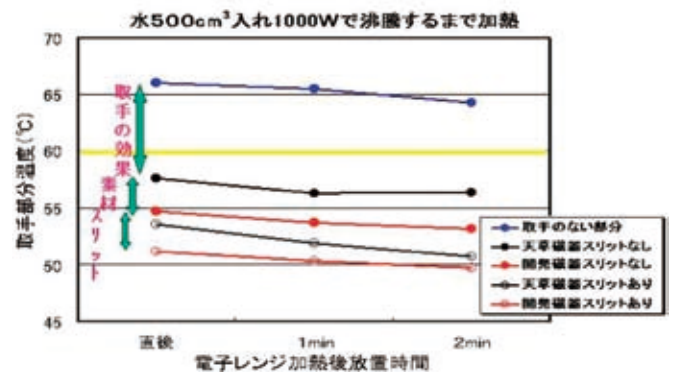


図18 電子レンジ加熱試験における縁温度に及ぼす素材と形状の影響

しとありの食器に水を入れ、電子レンジで沸騰するまで加熱した直後と、そのまま1minと2min放置した時の、取手部分の温度測定結果を図18に示す。

この図からまず、いずれも加熱後放置することで、時間の経過と共に、取手部分の温度は低下していく傾向を示した。そして、天草磁器で作製したもので、取手のない縁部分は65℃以上で、素手で持つことが可能な温度60℃（黄色のラインで示す）を越えていた。それに対し、スリットのない取手を付けるだけで58℃程度まで低下しており、この温度差は

取手の効果と考えられる。また、開発磁器で同じスリットなし形状においては、55℃付近まで低下しており、この温度差は素材の影響と考えられる。さらに、開発磁器でスリットを入れることで、51℃程度まで低くなり、この差はスリットの影響と考えられる。

このように、今回検討した素材と形状に関しては、形状における取手の効果が最も大きく、素材の効果と、形状におけるスリットの効果は同程度であった。それらの効果を合わせることで、電子レンジで水が沸騰するまで加熱した場合でも、約15℃取手部分の温度が低くなることで、素手でも充分取り出すことが可能となった。

4. まとめ

従来の磁器食器に比べ、電子レンジ加熱により昇温しにくい素材と、加熱された食品からの熱の伝導を抑える形状を持つ電子レンジ対応食器を試作した。本研究で得られた知見は次の通りである。

(1) 今回の開発磁器は水を入れない素材だけの比

較において、従来の天草磁器に比べ約20～30%電子レンジにより昇温しにくい素材であった。また、天草磁器に比べて焼成可能な温度幅が広く、しかも低温で緻密化し、湾曲度も小さい良好な坯土であることが分かった。

(2) 一方、水を入れた状態で、電子レンジ加熱を行った場合、開発磁器と天草磁器の表面温度の違いは小さく、これは、マイクロ波が磁器よりも水の方に優先的に吸収されるためと考えられる。

(3) 縁部分において、加熱された食品からの熱の影響を少なくするには、形状として取手やスリットが効果的であることが分かった。

(4) 今回試作した電子レンジ対応食器は、電子レンジにより水が沸騰する加熱条件において、素材と形状の効果により、取手部分は60℃以下となり、充分素手で取り出せる温度であった。

文 献

- 1) (社)窯業協会編, “窯業工学ハンドブック”, 技報堂(1984), p.1262.

— 経常研究 —

ユニバーサルデザインの開発プロセスとその評価方法の研究

— ユニバーサルデザイン製品の製品開発と開発プロセスの構築 —

研究開発科 桐山有司
九州大学 村木里志*
長崎大学 長尾哲男**
山口鍛冶工場 山口良仁***

要 約

本研究は、昨今の経済の低迷と市場の二極化により、製造出荷額が減少している県内工業系中小製造業及び伝統産業を対象として、長崎県の県産品で伝統産業でもある「長崎手打ち刃物」をケーススタディに、新たな競争力の強化と新規市場の開拓を目的に、ユニバーサルデザインの導入のため、製品開発プロセスにおける評価手法の研究と、ユニバーサルデザイン製品の開発とその製品開発プロセスの構築を行うものである。今回は、手打ち刃物の中でも包丁を事例として取り組み、従来品の不便さを抽出して、主観評価と筋電図測定による人間工学的評価を行い、新規なユニバーサルデザインの包丁を開発した。また、これまでのユニバーサルデザインに関する研究も含め、製品開発プロセスの検証を行い、ユニバーサルデザイン製品開発のための製品開発プロセスの構築を図った。

キーワード：包丁、ユニバーサルデザイン、人間工学的評価

1. はじめに

1985年にロナルド・メイスが提唱したユニバーサルデザイン（以下UD）の市場は、現在では2兆円を超え、今後も大きく成長すると言われている。今後は一般消費者のニーズも高まる傾向にあり、新たなカテゴリーとして定着すると予測される。一方で県内工業系中小製造業においてUDは殆ど取りまわされていない状況であり、UD製品への取り組みは喫緊の課題である。

今回ケーススタディとして取り組んだ長崎県の県産品で伝統的工芸品である「長崎手打ち刃物」は、全国の都道府県別の手打ち刃物（包丁類）に関する工業統計では、全国7位であるが、事業所数は減少傾向にあり、製造出荷額も年々厳しい状況になってきている。また、手打ち刃物の主な販売先は、県や百貨店などが主催する物産展などでの販売と農協への出荷がほとんどで、一部専門店（金物店）への出荷もあるが、大手ホームセンターなどへの出荷は、

ほとんど見られず、製造出荷額とともに市場も厳しい状況である。

本研究は、手打ち刃物の新たな競争力の強化とUDという新規市場の開拓を目的に、従来品の不便さを取り除き、ユーザーの使い勝手に配慮した新しいUD手打ち刃物の開発を目指した。開発した成果は、企業に導入して、企業のオリジナル商品（ブランド）の確立を図り、UD分野の市場への参入のための実用化を目標に製品開発を行った。

2002年度から取り組んできた「手」と「モノ」の関係におけるUDの研究¹⁾では、人間工学的評価方法を用いて、主観評価と筋電図測定などの行動評価についての実験を行い、実験結果をもとにしたUD製品開発とUD製品開発プロセスの構築を図った。構築したプロセスを、企業の製品開発へ提案することにより、県内企業によるUD製品開発と商品の実用化を目的としている。

主観評価と行動評価については、八高ら²⁾の研究でも、調理用の包丁の評価において、刃の材料、形状などの物理的に計測可能な因子と切れ味や操作性の心理量の両方によってその特性を評価している。

* 九州大学大学院芸術工学研究院
** 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科
*** 山口鍛冶工場

その中で、包丁の特性評価については、官能検査も有力な研究手段として利用できると述べており、本研究では、さらにUD製品開発における人間工学的評価手法の有効性について検討した。

2. 研究内容

最初に、従来品の包丁について不便さなどの課題を抽出するために、従来品の一般家庭における使用状況の調査を実施した。被験者は、長崎県の県央・県北地区に在住の主婦20名を対象に行った。調査項目は、被験者の年代、被験者の家族構成、包丁の所有数、所有している包丁の種類について調査を行い、合わせて包丁に対する要望についても調査した。

また、市販されている鋼製の手打ち包丁、ステンレス製のプレス成形の包丁、UD包丁として販売されている包丁2種類の計4種類の包丁について、主観調査と筋電図による測定を行った。また、刃の切れ味が影響しないように、共通の刃に異なる形状のグリップ部分を付け替えながら、主観調査及び筋電図による行動評価を行った。

包丁を使用する際の使いやすさを評価するファクターは、かなり複雑でありそれぞれのファクターが複合して影響するため、評価するファクターをあらかじめ検討して、本研究では包丁の刃とグリップのなす角度と、グリップの形状にしばった2種類のファクターについて評価を行った。評価は、包丁操作時の使用感覚によるアンケート形式の主観評価と、主に包丁の操作に使われる尺側手根伸筋、橈側手根屈筋、浅指屈筋の筋肉3カ所（図1）に電極を付け、筋電図測定による人間工学的行動評価を行い、両データの相関についても検討を行った。

刃とグリップのなす角度についての評価は、現在市販されている包丁で、刃とグリップの角度が変えられる包丁を使用して実験を行った（図2）。グリップの形状については、市販されている包丁の中で多く見られる、断面が楕円のもの、断面が角形のもの、断面は楕円形状でグリップの刃側から後方に向かって徐々に太くなる形状（以下コーン形）の3種類のグリップを、3次元プリンタ（米国Stratasys社製）で製作して、共通の刃を付け替えながら実験を行った（図3）。また、グリップの形状を変えることで、重心位置が刃側かグリップに近い手元の位置にあるのかによって全体のバランスが変化するため、包丁の取り回しや重さなどの主観についても実

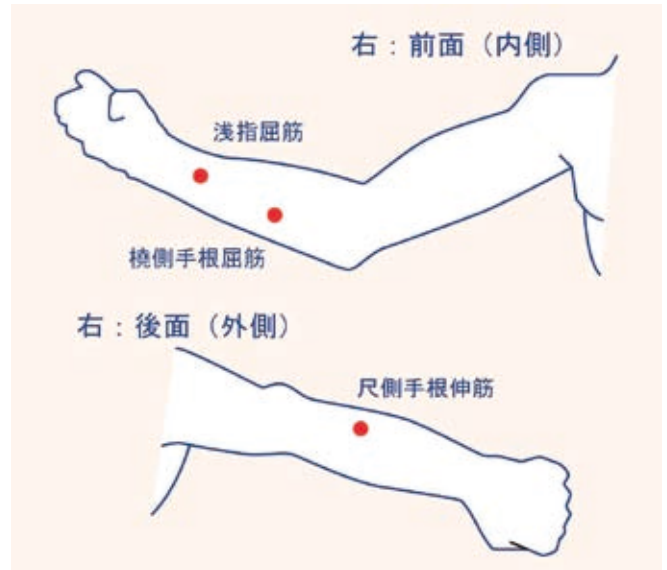


図1 筋電図を測定した筋肉



図2 角度に関する調査



図3 3次元プリンタで製作した包丁のグリップ各種

験を実施した。楕円形状のものは、主に手打ち刃物などの鋼製の包丁に多く使われており、角形のは主にステンレス製の包丁に多く使われている。

角度及び形状についての実験の被験者は長崎県の県央・県北地区に在住の主婦6名を対象に行った。

3. 結果及び考察

3.1 包丁の使用状況調査

従来品の一般家庭での使用状況の調査では、被験者の年代、被験者の家族構成、包丁の所有数、所有している包丁の種類について、調査を行った。

これらの調査に対する被験者の回答は、図4のような結果となった。被験者の年代別の所有数では、50代が全体の平均を上回る平均6.7個で最も多く、年齢が高くなるにつれ所有数も増えている傾向が見られた。家族構成別の所有数では、3世代家族が核家族を0.4ポイント上回っており、包丁の使用者が多い家庭が、所有数についても多いのではないと思われる。所有している包丁の種類については、万能（三得）包丁がもっとも多く、これには包丁の所有数や和包丁（主に鋼製手打ち包丁）と洋包丁（主にステンレス製プレス包丁）の所有率も関係していると思われる。包丁の所有数が少ない利用者は、ある程度どのような用途でも使える万能（三得）包丁を所有しており、もともと使い方に応じて包丁の種類がある和包丁と違って、サイズの違いはあるが用途毎に種類が少ない洋包丁については、万能（三得）包丁と区分したため、万能（三得）包丁がもっとも多く所有している結果となった。

また、手打ち刃物に対する要望では、「刃が錆びやすい」「（木製の）柄が傷みやすい」「バランスが悪い」「置きにくい、しまいにくい」などの回答があった。

3.2 包丁の刃とグリップの角度に関する評価

刃とグリップの角度についての評価は、市販されている刃とグリップの角度が変えられる包丁を使用して実験を行った。

0度（水平）、7.5度、15度、22.5度、30度の5段階の角度について、それぞれ主観調査と筋電図による筋活動量の測定を行った。被験者は長崎県の県央・県北地区に在住の主婦6名を対象に行った。

主観調査の結果から、7.5度～15度傾けた場合が、最も使いやすく感じていることが解った。筋電図の測定では、尺側手根伸筋、橈側手根屈筋、浅指屈筋の3カ所の筋肉に電極を付け、角度が変わる包丁を使って、切る動作と剥く動作を被験者に実験してもらい、筋活動量の各角度における最大値を測定して、筋肉の負荷を測った。図5（A：尺側手根伸筋、B：橈側手根屈筋、C：浅指屈筋）は切る動作時の筋活動量のグラフで、図6は剥く動作時の筋活動量のグ

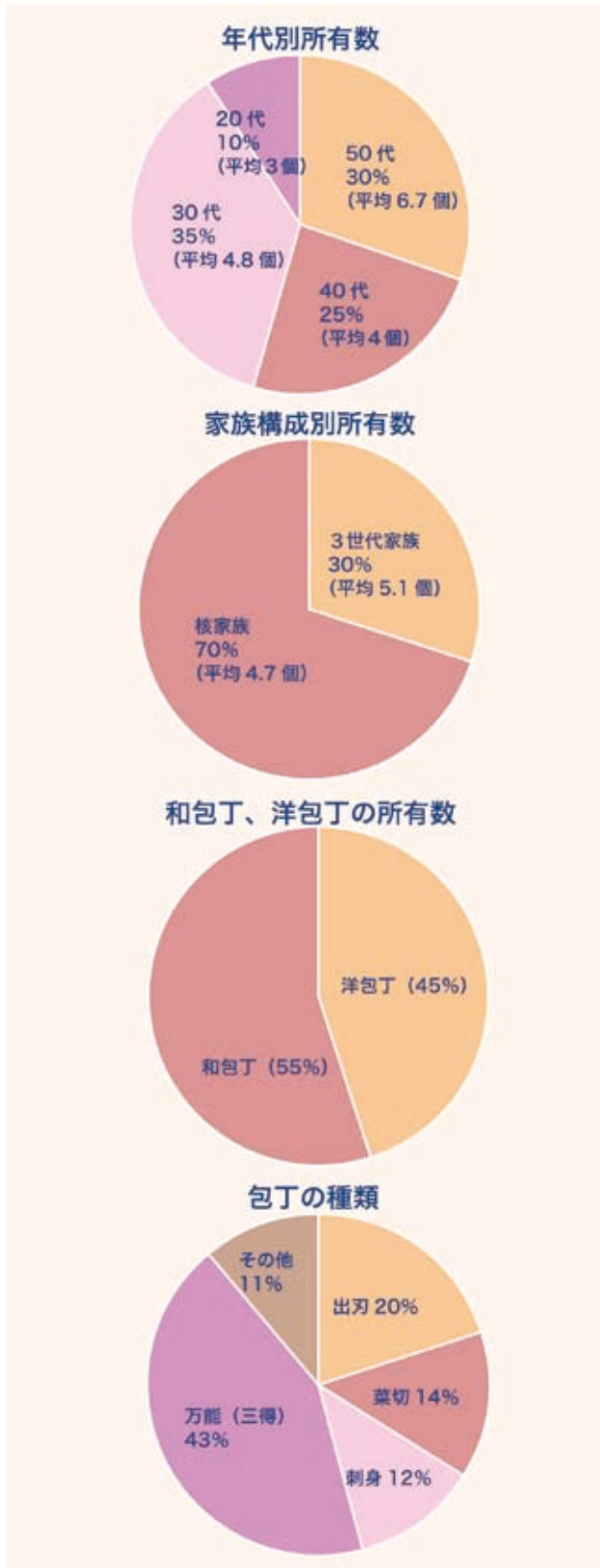


図4 包丁に関する使用状況調査

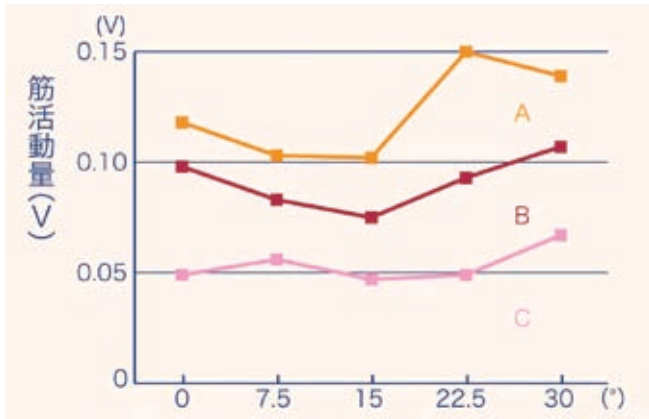


図5 筋電図：角度(切る)

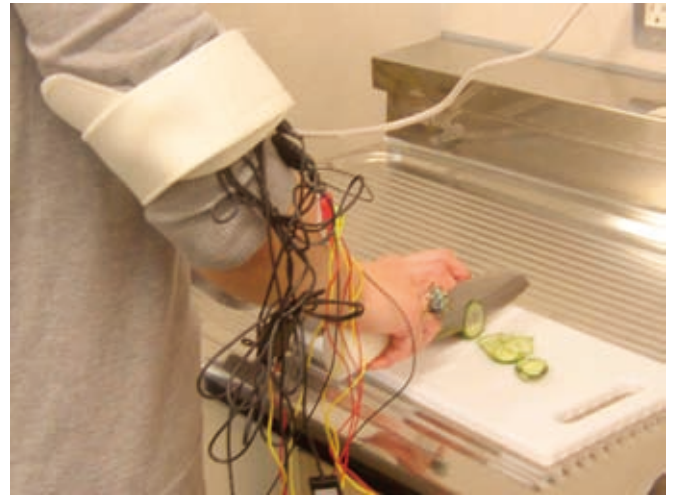


図7 筋電図の測定

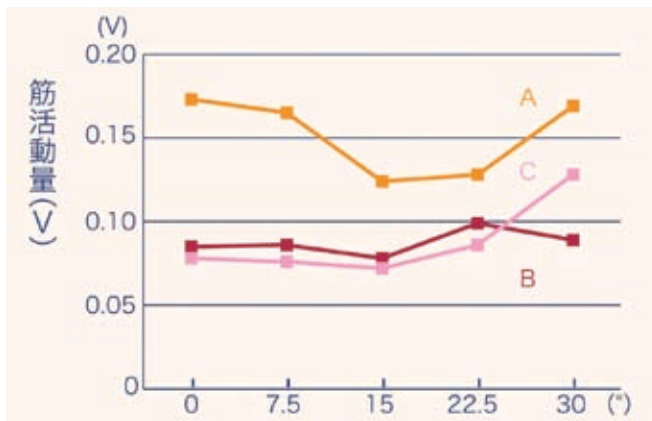


図6 筋電図：角度(剥く)

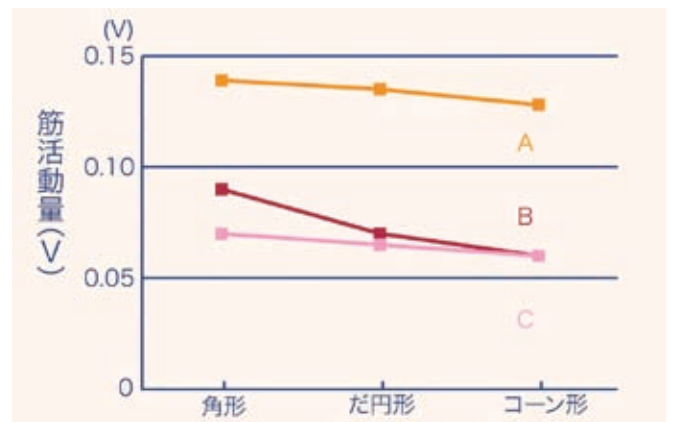


図8 筋電図：形状(切る)

ラフである。グラフからどの筋肉も7.5度～15度傾けた場合が、最も筋肉への負荷が少ないことが解った。

上記のように、包丁の刃とグリップの角度についての評価においては、主観評価の結果と筋電図の測定結果が同じ結果となり、両者には相関関係があることが推測できた。

3.3 包丁の刃とグリップの形状に関する評価

グリップの形状についての評価は、断面が楕円のもの、断面が角形のもの、コーン形の3種類のグリップを3次元プリンタで製作して、共通の刃を付け替えながら実験を行った。被験者は刃とグリップの角度についての評価と同様の長崎県の県央・県北地区に在住の主婦6名を対象に行った。

主観調査の結果では、3種類の包丁のどれもが際だった評価は得られなかったが、わずかながら断面が楕円形状の包丁が、他の断面形状の包丁よりも、使いやすいという傾向が見られた。

筋電図の測定については、図7のように、前述の角度の実験と同様に、主に包丁の作業時に使われる

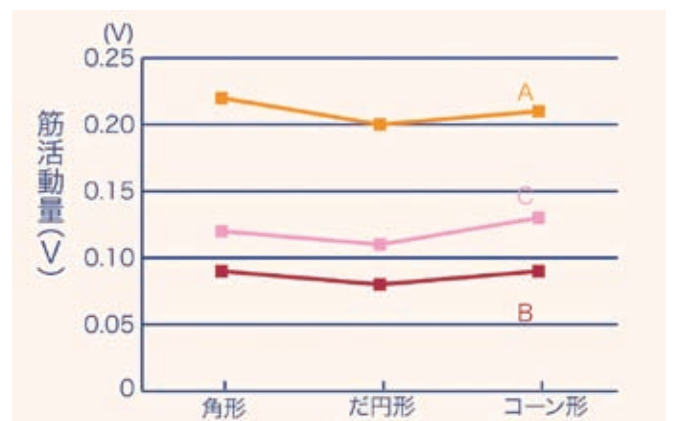


図9 筋電図：形状(剥く)

尺側手根伸筋、橈側手根屈筋、浅指屈筋の3カ所の筋肉に電極を付け、筋活動量の各形状における最大値を測定して、筋肉の負荷を測った。図8は切る動作時の形状の違いによる筋活動量のグラフで、図9は剥く動作時の形状の違いによる筋活動量のグラフである。断面が楕円形のものと同様にコーン形の包丁が比較的筋電の値が小さく筋肉への負荷が少ないことが解った。切る動作については、コーン形の包丁が筋

肉への負荷が少ないという結果が出たが、これについては、コーン形は小指、薬指に力を入れなくてもグリップに沿うように自然に指が締まるため、切る動作時に、指を締める力が少ない状態で把持できたのではないかと考えられた。上記のように、包丁の刃とグリップの形状についての評価においては、前述の包丁の刃とグリップの角度の評価と同様に、主観評価の結果と筋電図の測定結果が同じ結果となり、両者には相関関係があることが推測できた。

このことは、これまでに鴨下ら³⁾による官能検査での切れ味の心理量と切れ味試験機による実験結果での物理量において、両者にはかなり良い一致を示すということがすでにわかってきており、本研究の評価においても同様に、主観評価と筋電図測定による行動評価が一致するという結果が得られた。

3.4 包丁の試作

これまでの実験結果や評価結果をもとに、包丁の試作を行った。これまでに得られたデータをもとに、刃とグリップの角度、断面の形状、グリップのサイズの検討、安全面への配慮、UD（子どもや高齢者、手のサイズが小さい利用者など）への配慮を踏まえ、試作品の形状をデザインした。試作品の検討の結果、刃とグリップの角度は約10度傾けた。断面形状は小判型形状を採用して、断面を後方に向かって少しずつ太くした。グリップサイズについては、人体計測データベース⁴⁾からデータを割り出した。重心位置については、八高ら²⁾の研究の包丁の操作性と慣性モーメントの関係において、和包丁の柄尻に重りを付けることで、重心位置が柄に近く軽い洋包

丁の操作感覚と一致すると報告がある。本研究でも、重心位置をできるだけ手元（グリップ側）に持ってきて軽く感じさせ取り回しを良くするために、グリップの材料の比重や大きさ、長さ、刃とのバランスを調整した。また、安全面への配慮から、手が濡れている時でも、包丁が滑ったり手から抜けて落としたりすることを軽減するために、グリップの刃側にガイドを、後方に返しを付けた。UDへの配慮から子どもサイズを用意して2種類のサイズの包丁を製作した。また、手を握る力が弱い利用者や高齢者への配慮から、グリップに指が掛かるガイドを付けたものを試作した。包丁の握り方には、主に押さえ型、握り型、指さし型などがあり、握り型が一般的な握り方とされている。試作品のグリップ（図10）は、この握り型を想定したものである。

3.5 試作品の評価

製作した包丁のグリップを評価するために、従来品と開発品（図11）についてのモニター調査（主観）を実施した。開発品は従来品に比べて、概ね良好な評価を得ることができた。主な回答では、①グリップに角度を付けたことについては評価が高かった。②開発品は、従来品に比べ重心位置が手元に近いため、細かな取り回しが楽であるとの評価を得た。③手を握る力が弱い利用者には、ガイドを付けたものが操作は安定しているとの回答を得た。④成人女性には包丁を持つ際に日頃の癖があるため、ガイドがある方は、かえって違和感があるというコメントがあった。⑤子どもには、子ども用サイズでガイドがあるものが、持ち方の指導になるとの意見もあった。

4. まとめ

これまでのUDに関する研究のまとめとして、UD



図10 試作品のグリップ



図11 開発した製品

ユニバーサルデザイン製品の開発フローの例



図12 ユニバーサルデザイン製品の開発プロセス

製品の開発プロセスについて、検討を行った。従来の製品開発プロセスに加え、本センターが考えるUD製品の開発のプロセスには、大きくは、①ユーザーの要求、従来品の不便さを把握する、②人間工学的評価方法を取り入れたプロセスである、の2点があげられる（図12）。UD製品は、既製の製品にあるバリアを取り除くのではなく、最初からバリアのない製品を開発するという観点から、ユーザーの要求や既存の製品の不便さ（バリア）に気づき、課題を解決することがひとつで、もうひとつは、製品の評価にアンケートなどによる主観評価と合わせて人間工学的手法（筋電図の測定、動作解析など）による評価を取り入れ、これらの相関を検証して心理面、物理面の両方での評価を行うことである。

また、今回の研究は「手」と「モノ」との関係について検討を行ってきた。手（上肢）の動作については、①前腕から先、②上肢全体、③上肢+体の一部の大きく3つに分類でき、①では包丁などを切る動作、②ではマグカップで飲むなどの動作⁵⁾、③ドアなどを開けるなどの動作¹⁾が該当すると考えられ、それぞれについて研究を行ってきた。これらの動作区分に応じて、人間工学的評価方法を選択することができる。本研究では、①の主に前腕から先の動作について、筋電図測定による評価を実施した。

このように、開発する製品について、その製品の不便さに気づき、その不便さをどのように解決する

かを考え、動作の区分に応じた人間工学的評価と主観評価とを実施して、不便さを取り除き製品としてまとめていく。

これらのプロセスを県内工業系中小企業や伝統産業のデザインの現場に導入することにより、県内産業の支援と普及を図っていく。

謝 辞

本研究に際して、被験者として協力していただいた県央、県北地区在住の方々及び佐世保調理師専修学校の方々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, 小林孝幸, 山口英次, 長崎県窯業技術センター研究報告 (2005) p36~41.
- 2) 八高隆雄, 松尾弘子, 日本機械学会機械力学講演会論文集 (2000) p1934~1937.
- 3) 鴨下隆志, 矢野宏, 人間工学15-6 (1979) 325.
- 4) (社) 人間生活工学研究センター, 「Japanese body size data 1992-1994」 (1997) .
- 5) 桐山有司, 小林孝幸, 山口英次, 長崎県窯業技術センター研究報告 (2003) p20~26.

付記：本研究の成果は、山口鍛冶工場の山口良仁氏とともに実用新案を登録した。

— 経常研究 —

低温焼成磁器の量産化製造技術開発に関する研究

陶磁器科 河野将明・吉田英樹・山口英次
小林孝幸・兼石哲也

要 約

天草陶石を採掘の際に天草低火度陶石も採掘され、その大部分は未利用のまま鉱山に放置されている。この低火度陶石は耐火度が低いことや鉄分を多く含むことから、これまで陶磁器原料として用いられなかった。本研究では、低火度陶石や長石やカオリン、粘土を配合した低温焼成用陶土の成形性について、鑄込み成形、機械ろくろ成形、ローラーマシン成形、圧力鑄込み成形により比較検討した。それぞれの試作したアイテムにおいて、割れ、歪み、垂れなどの欠点もなく、それぞれの成形歩留まりはほぼ100%であった。呉須の発色は、釉薬が溶け始めるとともに発色し始め1200℃焼成では明瞭に発色した。また、下絵具の発色試験においても1200℃で十分に発色することが認められた。

キーワード：低温焼成陶土、成形性、1200℃焼成、呉須・下絵具の発色

1. はじめに

近年、陶磁器産業は市場規模の縮小、海外窯業原料の価格上昇、安価な外国製品の輸入などに加え、石油価格の高騰により生産コストが増大している。このため、原材料費や燃料費などの生産コスト低減のための技術開発が陶磁器業界から求められている。これらを解決する手段として、陶石採掘場に放置されている天草低火度陶石の活用による原料費の低減が考えられる。さらには従来よりも低い温度(1300℃→1200℃)による焼成を実現することで、燃料費の低減および二酸化炭素排出量を抑制し、環境にやさしい陶磁器の製造が行われることが期待できる。このような取り組みを三県の公設試験研究機関(長崎県、佐賀県、熊本県)で共同研究を行っている。

本研究の目的は、低温で陶磁器の生産が可能な製造技術を確認することである。そのためには、低温焼成温度に適した陶土および釉薬原料の配合を検討し、成形、加飾等のそれぞれの要素技術を構築しなければならない。これは、従来よりも焼成温度が100℃下がることで陶磁器製造過程やその製品に及ぼす影響、たとえば、素地の磁器化、釉薬の適合性および熔融性等、呉須や下絵具の発色など従来の焼成温度では満たされてきたことが、どのように変化

するのか基礎データを把握する必要がある。本研究では、成形技術の検討(各成形手法による歩留まりや成形性の評価)、陶土に適合する釉薬配合の検討、加飾(下絵具の評価)の検討を行った。

2. 実 験

2.1 焼成による吸水率・鉱物相の変化

低温焼成用陶土¹⁾は陶土メーカーで作製したものをを用いた。この陶土を適量秤量し、L字型に成形したものを試料として用いた。焼成はガス炉(内容積0.1m³)で行い、所定の温度(800~1250℃)で試料を取り出した。吸水率はJIS R2205-1992に準拠した。鉱物相は粉末X線回折装置にて同定した。

2.2 成形技術の検討

成形は、排泥鑄込み成形、圧力鑄込み成形、機械ろくろ成形、ローラーマシン成形について検討した。各成形は、生地メーカーの製造現場でそれぞれのメーカーが保有している型を利用して成形を実施し、試作品を作製した。このとき、陶土の硬さは成形法に応じて調節した。

表1 釉薬の組成

釉薬A : 0.26KNaO	0.74RO ⁾	0.36Al ₂ O ₃	4.02SiO ₂
釉薬B : 0.24KNaO	0.76RO ⁾	0.32Al ₂ O ₃	2.80SiO ₂

) RO:アルカリ土類金属酸化物

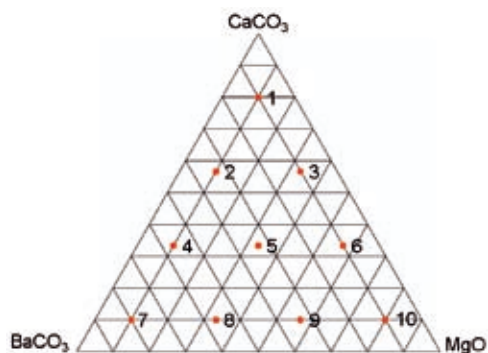


図1 CaCO₃-BaCO₃-MgO系におけるRO成分の割合

2.3 低温焼成用釉薬の開発

釉薬原料は、長石、カオリン、石灰、タルク、珪石、酸化マグネシウム、炭酸バリウムを用いて表1に示す組成になるように調合した。このとき、アルカリ土類金属酸化物(RO)は図1の割合で変化させた。調合した釉薬の熔融状態は、焼成温度1200℃でポタン試験により評価した。

3. 結果と考察

3.1 各焼成温度における低温焼成陶土の吸水率および鉱物相の変化

各温度でガス炉より抜き出した試料の吸水率の変化と鉱物相の変化をそれぞれ図2、表2に示す。

800~950℃の焼成温度域の吸水率は、20%以上であった。950℃以上の焼成温度では吸水率は急激に減少し始め、1150℃でほぼ0%となった。

鉱物相は、焼成温度950℃域までは用いた原料に由来するセリサイト、長石類、石英であった。950℃以上では、セリサイトのXRDピークは消滅し、長石類のピーク強度は弱くなり、この鉱物は1150℃で消失した。また、この温度域から新たにムライト相の生成が認められた。これらのことから焼成温度の増加により、用いた原料が各焼成温度で相転移、固相反応、固液反応などをともないながら、1200℃の温度域で安定なムライト相へ鉱物相が変化し磁器化したものと考えられる。

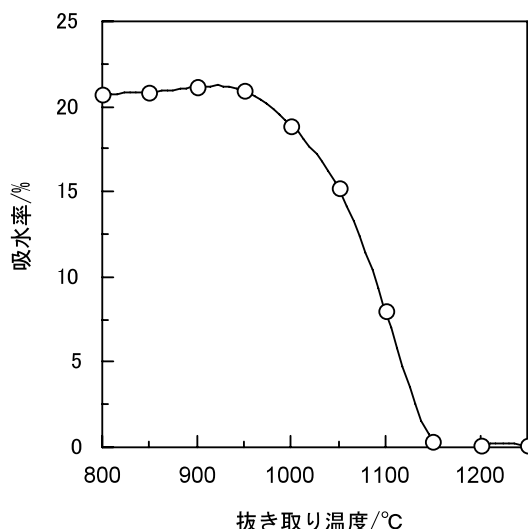


図2 各焼成温度における吸水率の変化

表2 各焼成温度における鉱物組成の変化

焼成温度/℃	同定された鉱物相		
800	セリサイト	長石類	石英
1050		長石類	石英 ムライト
1100		長石類	石英 ムライト
1150			石英 ムライト
>1200			石英 ムライト

3.2 成形方法の検討

各成形方法により試作したアイテムの外観写真と成形現場における成形性の評価を表3に示す。

各成形方法を検討した結果、低温焼成用陶土の成形性は、天草陶土よりも陶土の粘りが少ないこと、鑄込み用泥漿の調製において、水分量が従来よりも多く必要であった。4つの成形方法で作製した試作品の成形歩留まりはほぼ100%であった。試作するアイテムに応じて陶土の水分量や硬さなどの微調整は必要であるが、成成品の型離れも良いこと、また、成形乾燥後の割れ、歪みも見られなかった。

3.2 釉薬・加飾技術等の検討

3.2.1 低温焼成用釉薬の開発

釉薬A、Bの熔融状態の外観写真を図3に示す。低温焼成用釉薬を調合し1200℃で焼成した結果、どちらの釉薬もRO成分を変化させたとき、図3に示す熔融状態のなかで5番が良好であった。

表3 各成形法により試作したアイテムと成形性の評価











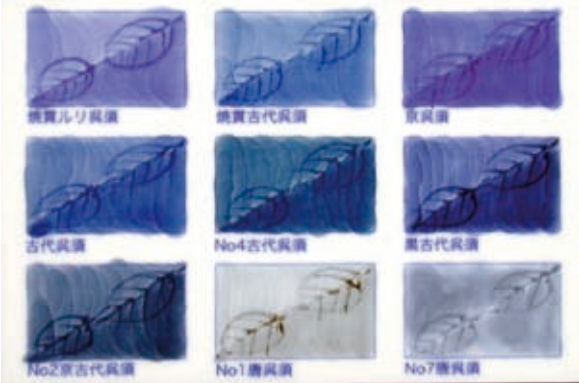
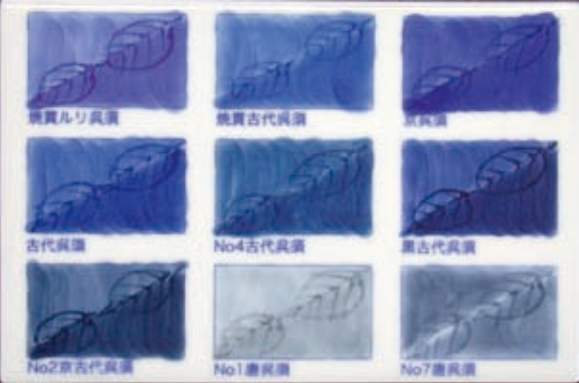
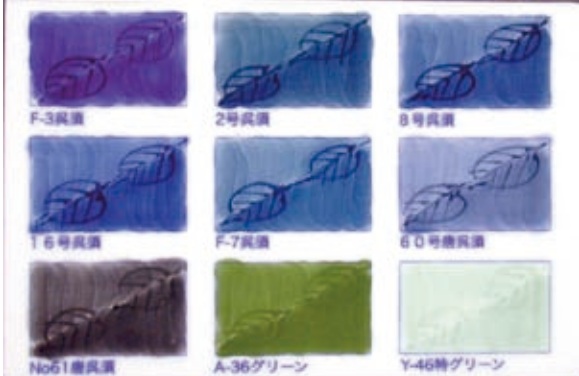
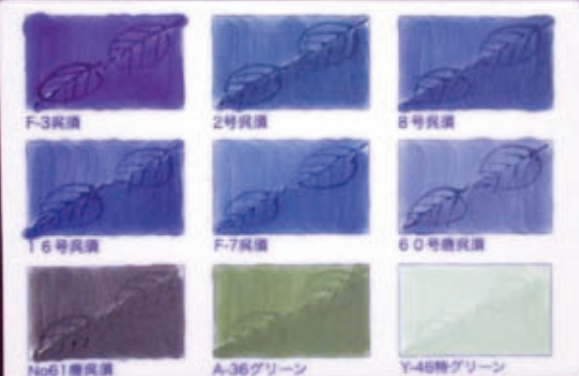



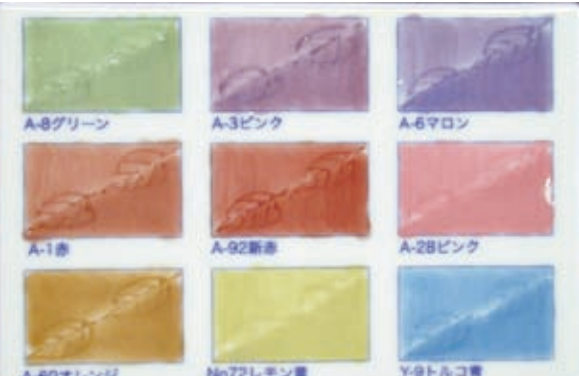
成形方法	アイテムの外観写真		評価	
排泥鑄込み	急須（上面と側面） 		<ul style="list-style-type: none"> ・泥漿水分：約 32% （天草選中陶土では約 30%） ・着肉時間：約 18 分 （天草選中陶土では約 15 分） 	
圧力鑄込み成形	ハケ目 6 寸皿 	グラタン皿 	<ul style="list-style-type: none"> ・天草陶土と同等 	
機械ロクロ成形	外ゴテ	茶付け 	7 寸皿 	<ul style="list-style-type: none"> ・天草陶土より柔らかい ・粘りが少し足りない
	内ゴテ	平鉢なぶり 	湯飲み 	<ul style="list-style-type: none"> ・天草陶土と同等
ローラーマシン成形	外ゴテ	3 寸, 5 寸キキョウ縁平皿 		<ul style="list-style-type: none"> ・天草陶土と同等 ・陶土の伸びはよい
	内ゴテ	茶付け 	湯飲み 	

表4 天草選中素地と低温焼成用素地による下絵具の発色写真

天草選中素地(1300°C還元焼成)	低温焼成素地(1200°C還元焼成)
 <p>桃實ルリ呉須 桃實古代呉須 京呉須 古代呉須 No4古代呉須 黒古代呉須 No2京古代呉須 No1唐呉須 No7唐呉須</p>	 <p>桃實ルリ呉須 桃實古代呉須 京呉須 古代呉須 No4古代呉須 黒古代呉須 No2京古代呉須 No1唐呉須 No7唐呉須</p>
 <p>F-3呉須 2号呉須 8号呉須 16号呉須 F-7呉須 60号唐呉須 No61唐呉須 A-36グリーン Y-46特グリーン</p>	 <p>F-3呉須 2号呉須 8号呉須 16号呉須 F-7呉須 60号唐呉須 No61唐呉須 A-36グリーン Y-46特グリーン</p>
 <p>No11唐呉須 朱赤 新オレンジ 特別黄 トルコ青呉須 グリン No1ヒワ P3ピンク 黒C</p>	 <p>No11唐呉須 朱赤 新オレンジ 特別黄 トルコ青呉須 グリン No1ヒワ P3ピンク 黒C</p>
 <p>A-8グリーン A-3ピンク A-6マロン A-1赤 A-92新赤 A-28ピンク A-60オレンジ No72レモン黄 Y-9トルコ青</p>	 <p>A-8グリーン A-3ピンク A-6マロン A-1赤 A-92新赤 A-28ピンク A-60オレンジ No72レモン黄 Y-9トルコ青</p>

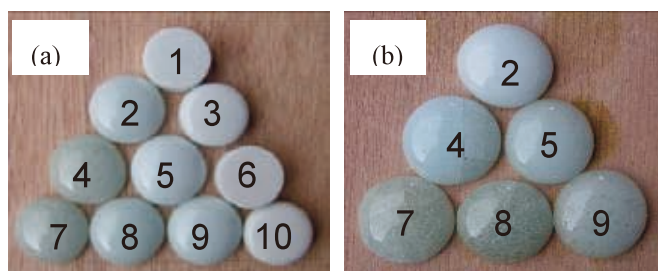


図3 (a)釉薬Aと(b)釉薬Bの溶融状態の外観写真ボタン試験結果

その釉薬を低温焼成用釉薬として選定した。

次に、選定した釉薬(A-5およびB-5)が低温焼成用素地との適合性を検討するため熱膨張測定を行った。

釉薬A、Bと低温焼成用素地の650°Cにおける熱膨張係数はそれぞれ 7.12×10^{-6} 、 7.03×10^{-6} 、 6.97×10^{-6} ¹⁾とを2種類見いだした。その差は小さかった。このことから貫入あるいはシバリリングのようなそれぞれの熱膨張差に起因する欠点は起こりにくいと判断された。

3.2.2 下絵具の評価

市販下絵具による線画とダミによる濃淡を低温焼成用素地と天草選中素地上に描いた。これに天草選中陶土は市販石灰釉を、低温焼成用陶土には、上述の釉薬Bを用いて、それぞれ1300°C、1200°Cで還元焼成を行い、目視による発色状態を評価した(表4)。

天草選中素地と低温焼成用素地上に下絵付したものを比較すると、低温焼成用素地上では、呉須系の色の発色は、ほぼ問題なかったが、他の色の発色は

鮮やかさ、透明感に劣るものも見られた。また、釉薬の表面に、いくつか気泡がはじけたような欠点が見られた。しかし、従来の焼成温度より100°C下げても色合いに大きな差は見られなかったため、下絵具は市販のもので十分に対応できると思われる。

4. まとめ

低温焼成用素地は従来の天草陶土と同様にいずれの成形方法においても試作品を成形することができた。従来よりも100°C低い1200°Cまでの種々の温度で焼成した素地の吸水率の変化から1150°C以上の温度で低温焼成陶土は磁器化することが明らかとなった。1200°Cに適應する釉薬についてスクリーニングを実施し、素地との熱膨張差が小さい釉薬組成を2種類見いだした。さらに加飾技術では、呉須の発色も明瞭であり、下絵の具は1200°Cでも発色することが認められた。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、成形性の評価は、長崎県陶磁器生地工業協同組合（馬場正明代表理事）にご協力を賜った。各成形法を担当して戴いた組合員の方々に、ここに記して感謝する。

文 献

- 1) 寺崎 信, 佐賀県窯業技術センター研究報告, 44(2001).

— 経常研究 —

新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築

研究開発科 高松宏行・阿部久雄

要 約

本研究では、H17～18年度に開発した水環境中のリンを吸着し、尚且つ吸着したリンを脱着することでリン資源として回収可能な金属酸化物系リン吸着材の実用化に向け、通水法による吸着材評価、吸着材の改良、吸着材を活用した排水高度処理システムの開発を行うことを目的とした。製作中の排水高度処理システムに開発した吸着材を充填し、模擬排水を用いて通水法により吸着材のリン吸着能を評価したところ、コバルト系およびジルコニウム系リン吸着材において空間速度 10.4 h^{-1} 以下の条件でリン除去率80%以上を達成し、その吸着容量はコバルト系で 1.1 mg-P/g 程度、ジルコニウム系で 1.7 mg-P/g 程度であった。さらに表面にリンを吸着した状態の吸着材に脱着液として 0.1N-NaOH を循環式の通水法で接触させたところ、コバルト系で約40～60%、ジルコニウム系で約55～70%のリンの脱着が認められた。

キーワード：オルトリン酸イオン、吸着、リン資源回収、富栄養化対策技術、排水処理

1. はじめに

閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾は、海水の出入りが少なく、各種排水、山林や田畑からの流入水に含まれるリン、窒素等が蓄積されやすい。そのため、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いる。水産業や周辺県民への影響は大きく、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^{1), 2)}。このような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、H17～18年度に開発した水環境中のリンを吸着し、尚且つ吸着したリンを脱着することでリン資源として回収可能な金属酸化物系リン吸着材^{3), 4)}の実用化に向け、通水法による吸着材評価、吸着材の改良、吸着材を活用した排水高度処理システムの開発を行うことを目的とした。

平成19年度は、リン回収型排水高度処理システムの骨子の作製、作製した排水高度処理システムを用いた既開発リン吸着材の通水法によるリン吸脱着性能評価を実施した。

2. 実験方法

2.1 リン回収型排水高度処理システムの作製

本研究ではリン回収型排水高度処理システムとして、メリーゴーランド方式を採用した。メリーゴーランド方式とは、ろ材等を充填する複数の吸着塔、送液管、送液ポンプ、各種の弁、原水槽等の貯留槽、制御装置等により構成され（図1）、弁の制御により複数の吸着塔のいずれかで排水中のリンを吸着除去する「リン吸着工程」、吸着材に付着したリンを脱着する「リン脱着工程」を切り替え、あたかもメリーゴーランドのように各工程を順繰りに制御する方式（図2）である。

開発したリン吸着材（図3）を充填する吸着塔としてアクリルパイプ、送液管としてタイゴン製チューブ、送液ポンプとしてデジタル定量ポンプ、弁は手動の3方弁を用いて実験室レベルの排水高度処理システムの骨子を作製した。

2.2 既開発リン吸着材の通水法によるリン吸脱着性能評価

作製した排水高度処理システム（図4）を用いた既開発リン吸着材^{3), 4)}の通水法によるリン吸着性能

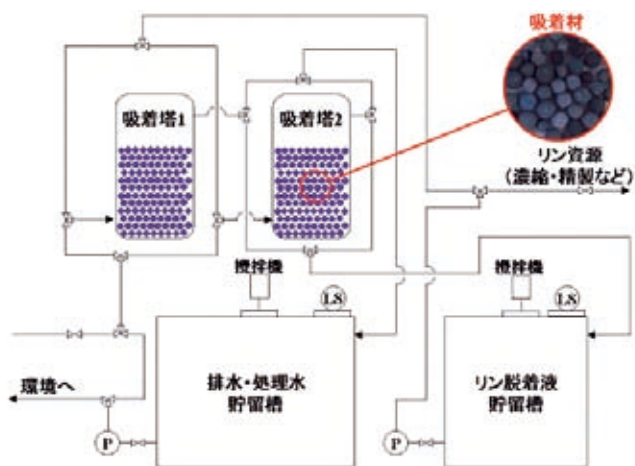
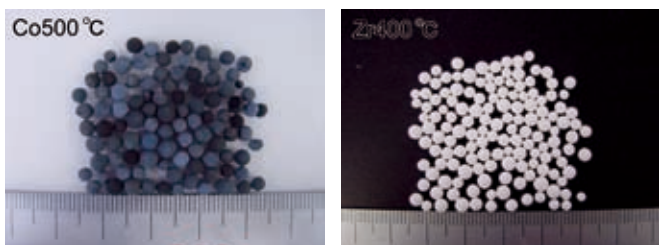


図1 メリーゴーランドシステムのご概念



図2 メリーゴーランド法によるリン吸脱着工程の切替え



(a)コバルト系 (b)ジルコニウム系

図3 リン吸着材の外観

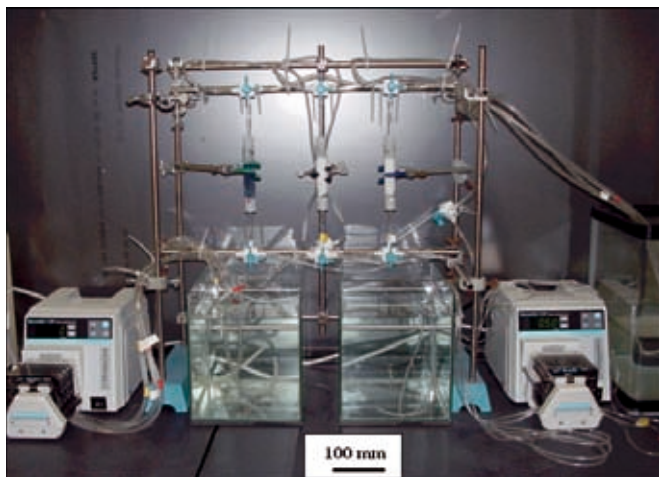


図4 排水高度処理システムの外観

を評価するために、小規模事業所排水のリン濃度を想定した5 mg-P/Lのリン酸二水素カリウム水溶液 KH_2PO_4 水溶液、以下、模擬排水) を調製した。既開発リン吸着材 (コバルト系およびジルコニウム系) を吸着塔に約10 g充填し、流速0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mL/minで模擬排水をワンパスで通水し、種々の時間に吸着材によって処理された試験水をサンプリングした後、リン酸イオン濃度をモリブデンブルー法によって測定することでリン吸着能を評価した。なお、リン吸着能の評価では、リン除去率80%以下となった時点で吸着材のリン吸着限界とした。

また、リン吸着材のリン脱着性能は、表面に種々の吸着量でリンが付着した状態の吸着材10 gを用い、0.1N-NaOH水溶液 (以下、脱着液) 420 mLを流速5.0 mL/minの条件で循環通水し、種々の時間で脱着液をサンプリングした後、リン酸イオン濃度をモリブデンブルー法によって測定することで評価した。

ここで、吸着試験では通水式、脱着試験では循環通水式としたのは、本技術の実用化を想定し、吸着工程では排水をワンパスで処理して放流する必要があること、脱着工程ではワンパスの通水法を採用すると脱着液貯留槽と脱着液受け槽の2基が必要になってしまうが、循環通水式とすることで脱着貯留槽と脱着液受け槽を兼ねることができると期待されるためである。

3. 結果及び考察

3.1 既開発リン吸着材の通水法によるリン吸着性能

コバルト系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果を図5に示す。図5はリン酸イオン濃度の減少をリン除去率に換算したものである。また、模擬排水の流速と吸着材の充填体積より空間速度 (SV) を算出したところ、各流速0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mL/minに対応するSVは2.6、5.2、10.4、15.6、26.2 h^{-1} であった。図5よりSV 10.4 h^{-1} 以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続する結果となった。リン除去率80%を長期間維持したSV 2.6 h^{-1} の結果よりリン除去率80%以下となった時点で吸着材のリン吸着限界としてリン吸着容量を算出したところ1.1 mg-P/gであった。回分法 (バッチ法) によるリン吸着容量は2.3 mg-P/g⁴⁾であったのに対し、通水法では1.1 mg-P/gと50%以下の吸着容

量であった。これは、回分法と比較して通水法では吸着材への模擬排水の接触時間が極端に短いためであると考えられる。

次にジルコニウム系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果を図6に示す。図6よりコバルト系と同様、SV 10.4 h⁻¹以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続する結果となった。ただし、ジルコニウム系では、模擬排水通水直後は十分なリン除去率が得られず、十分なリン吸着能が発現するまでに時間を要する傾向が認められた。リン除去率80%を長期間維持したSV 2.6 h⁻¹の結果よりコバルト系同様リン吸着容量を算出したところ1.7 mg-P/gであった。回分法（バッチ法）によるリン吸着容量は6.9 mg-P/g⁴⁾であったのに対し、通水法

では1.7 mg-P/gと25%以下の吸着容量であった。これもコバルト系同様、吸着材への模擬排水の接触時間の違いによるものと考えられる。

3.2 既開発リン吸着材の循環通水法によるリン脱着性能

コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果を図7に示す。図7は吸着材表面に吸着されたリン量の異なるサンプルについて、その脱着傾向をプロットしたものであり、リン酸イオン濃度の増加はリン脱着率に換算している。図7より吸着材表面に吸着されていたリン量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおよそ40~60%の範囲となること

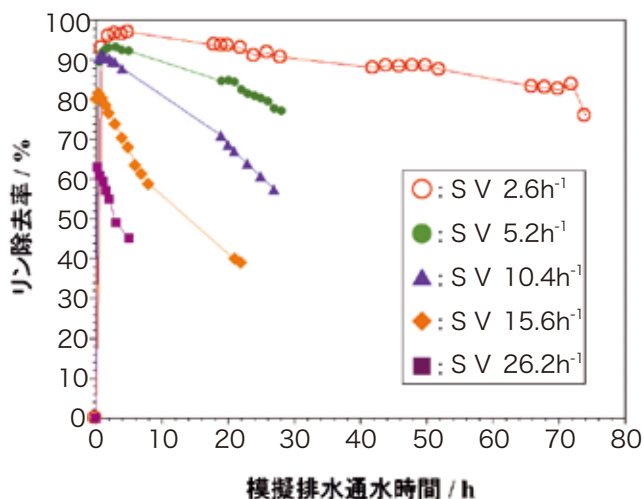


図5 コバルト系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

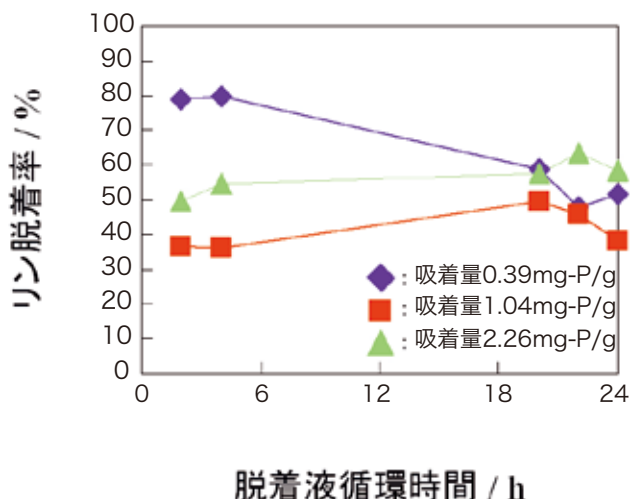


図7 コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果

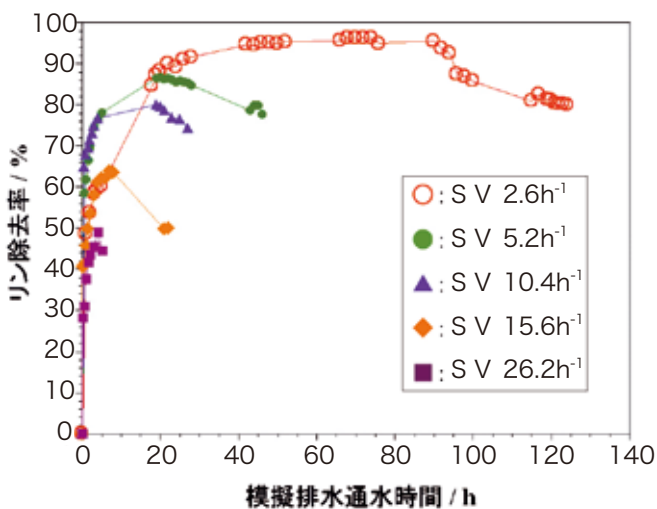


図6 ジルコニウム系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

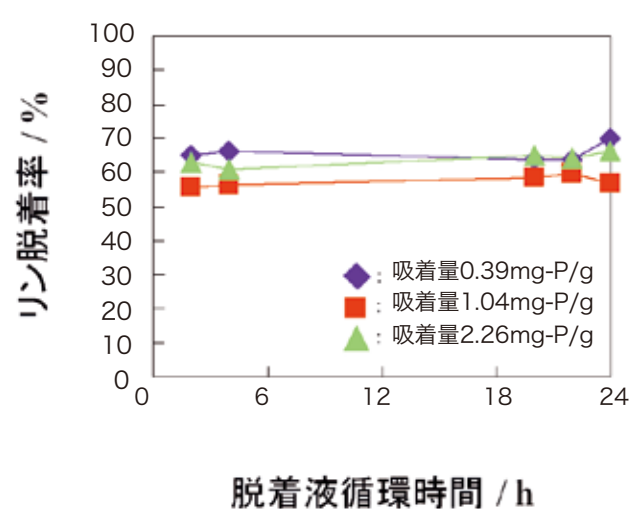


図8 ジルコニウム系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果

がわかった。また、脱着液循環時間によってもリン脱着率の変動がみられた。これはリン濃度を測定するための脱着液のサンプリングを吸着塔の出口で行っているために脱着液循環の初期段階では脱着したリンが脱着液中に平均化されていない状態のサンプル液を測定したことでリン濃度の値が極端にばらついたが、循環時間の増加に伴い脱着液中のリンが均一化され、平衡状態に達したため、循環24h後のリン濃度の値のばらつきが低減したものと考えられる。

次にジルコニウム系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン吸着試験結果を図8に示す。図8よりコバルト系同様吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおおよそ55～70%の範囲となることがわかった。また、ジルコニウム系についてもコバルト系と同様リン脱着率の変動がみられた。

4. まとめ

リン回収型排水高度処理システムの骨子を作製し、既開発リン吸着材の通水法によるリン吸脱着性能評価を実施し、以下の知見を得た。

(1) 通水法によるコバルト系吸着材のリン吸着能試験より、SV 10.4 h^{-1} 以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続し、SV 2.6 h^{-1} の条件下においてリン吸着容量を算出したところ1.1 mg-P/gであった。

(2) 通水法によるジルコニウム系吸着材のリン吸

着能試験より、SV 10.4 h^{-1} 以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続し、SV 2.6 h^{-1} の条件下においてリン吸着容量を算出したところ1.7 mg-P/gであった。

(3) 回分法と比較して通水法では小さなリン吸着容量を示したが、これは回分法と比較して通水法では吸着材への模擬排水の接触時間が極端に短いためであると考えられた。

(4) 循環通水法によるコバルト系吸着材のリン脱着能試験より、吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおおよそ40～60%の範囲となることがわかった。

(5) 循環通水法によるジルコニウム系吸着材のリン脱着能試験より、吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後24hでおおよそ55～70%の範囲となることがわかった。

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) 高松宏行, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, pp. 46-49 (2005).
- 4) 高松宏行, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, pp. 6-11 (2006).

— 経常研究 —

無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究

研究開発科 山口典男・高松宏行

要 約

高い放射率を有する遠赤外線セラミックス材料の開発および遠赤外線の放射メカニズムの解明を目的とし、各種セメント硬化体の遠赤外線放射特性について評価を行った。普通ポルトランドセメントを用い、水セメント比が積分放射率に与える影響を検討した。水セメント比が高いセメント硬化体は嵩密度が低くなるが、遠赤外線放射率にほとんど影響を及ぼさず、約93%という高い積分放射率を示した。また、セメントの種類による影響を検討するために、早強ポルトランドセメント、白色セメント、アルミナセメントの各硬化体の遠赤外線放射率を測定した。どのセメント硬化体においても、波長依存性はほとんどなく、積分放射率は約93%と高い値を示すことが分かった。また、普通ポルトランドセメントに石英（SiO₂）を添加したセメント硬化体について遠赤外線放射率を測定した結果、波長領域約8~10μmにおいて、遠赤外線放射率の低下が確認され、Si-O結合が影響することが示唆された。

キーワード：遠赤外線、セメント、積分放射率、波長依存性

1. はじめに

遠赤外線技術は、塗膜の乾燥技術として利用され、発展してきた技術である¹⁾。これまでに遠赤外線を利用した商品がブームとなった時期が何度かあり、数多くの研究がなされてきた^{2~7)}。近年、岩盤浴を中心とした健康・癒しグッズなどの遠赤外線商品などが数多く見られるようになり、再びブームとなってきている。このような中で、遠赤外線高放射材料として、どのようなものが良いのか、放射メカニズムはどのようになっているのか、また、生体に対する遠赤外線の作用などについて、不明な点が多く残されている。

筆者らは、これまでに基礎的実験においてセメント材料が高い積分放射率を示すことを確認している。そこで、セメント硬化体を対象として、遠赤外線の放射特性について検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 セメント硬化体の作製

各種セメント粉末に所定量の水を混練し、型枠に流し込んだ後、室温で養生した。セメント硬化体(以

下、硬化体)を一片が約45mm、厚さ約4mmになるように加工し、両面を#220のダイヤモンドパッドで平面研磨した。加工したサンプルをアセトンに約1日浸漬し、水和を停止し80℃で乾燥した後、遠赤外線放射率の測定に供した。

このとき、水セメント比の影響の検討において、普通ポルトランドセメントを選択し、水セメント(W/C)比を0.3~0.7(質量比)とした。セメントの種類を検討では、早強ポルトランドセメント、白色セメント、アルミナセメントを選択し、W/C比を0.5(質量比)とした。ケイ酸分の影響を検討するために、普通ポルトランドセメントにシリカ(SiO₂)を0~60mass%添加し硬化体を作製した。また、このときの混練水量は、粉末(セメント、シリカ)に対し50mass%とした。

2.2 遠赤外線放射率測定

遠赤外線放射率(以下、放射率)は、日本電子製JIR-E500を用い、ヒーター温度50℃、波長範囲3.33~25.42μmで測定した。サンプル温度は、サンプル表面にK型熱電対を取り付け測定した。測定は、

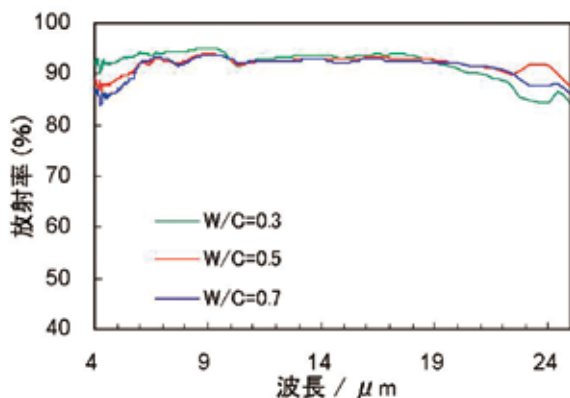


図1 水セメント比の異なる硬化体の遠赤外線放射率曲線

表1 セメント硬化体の性状

W/C	積分放射率 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	見掛け密度 (g/cm ³)
0.3	93.5	1.91	2.62
0.5	93.4	1.54	2.59
0.7	91.9	1.35	2.60

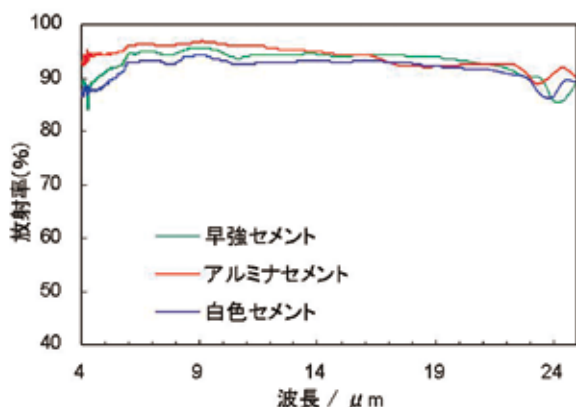


図2 各種セメント硬化体の遠赤外線放射率曲線

サンプルを加熱ステージに固定した後、熱的平衡を得るために1h以上経過してから測定を行なった。40.4℃および161.3℃の2つの黒体炉を測定し、2

点温度標準検量法により遠赤外線放射率曲線(以下、放射率曲線)を得た。また、遠赤外線積分放射率(以下、積分放射率)は、波長範囲3.33~25.42μmにて算出した。

3. 結果及び考察

3.1 セメント硬化体の遠赤外線放射特性に及ぼす水セメント比の影響

W/C比の異なる普通ポルトランドセメント硬化体の放射率曲線を図1に、嵩密度などの性状を表1に示す。見掛け密度はW/C比によらずほぼ同じであるが、嵩密度はW/C比が高くなるにつれて低下しており、W/C比が高いほど多孔質になっていることがわかった。しかしながら、積分放射率および放射率曲線はほぼ同じであった。このことから、W/C比は硬化体の組織(気孔)に影響するものの、放射特性に著しい影響は及ぼさないことが確認された。以後の実験では、W/C比を0.5として作製することとした。

3.2 各種セメントの遠赤外線放射特性

セメントには目的に応じた色々な種類があり、構成成分・鉱物に違いがある。そこで、種々のセメント硬化体の放射率を測定することにより、構成成分の相違による放射率への影響について検討した。今回は、早強ポルトランドセメント、白色セメント、アルミナセメントを選択した。これらセメントの化学組成を蛍光X線分析のファンダメンタルパラメータ (FP) 法により求めた。その結果を表2に示す。早強ポルトランドセメントは、一般的なセメントである普通ポルトランドセメントとほとんど同じ成分を有している。また、白色セメントは、セメントの着色原因である酸化鉄(Fe₂O₃)が少なくなっている。アルミナセメントは、アルミナ(Al₂O₃)が他のセメントよりもかなり多く、シリカ(SiO₂)、カルシウム(CaO)

表2 セメントの化学組成

(mass%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂
普通ポルトランドセメント	19.7	5.1	3.2	0.3	1.4	66.3	0.2	0.4	2.7	0.4
早強ポルトランドセメント	19.5	4.4	0.2	3.0	0.9	66.9	0.2	0.4	3.8	0.4
アルミナセメント	5.6	50.2	1.2	0.1	0.5	39.2	0.0	0.2	0.2	2.5
白色セメント	21.1	4.6	0.2	0.0	1.0	68.8	0.1	0.1	3.9	0.2

※蛍光X線分析(FP法)による定量

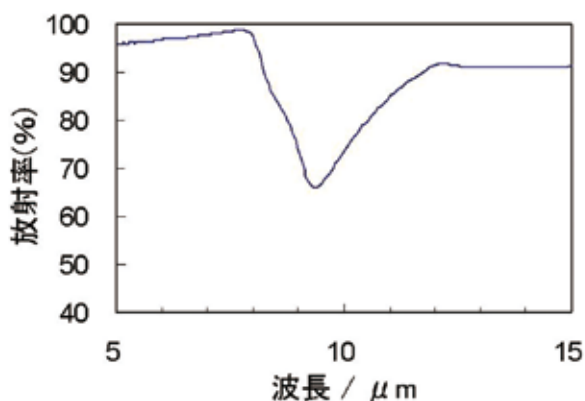


図3 石灰釉を施した磁器の遠赤外線放射率曲線

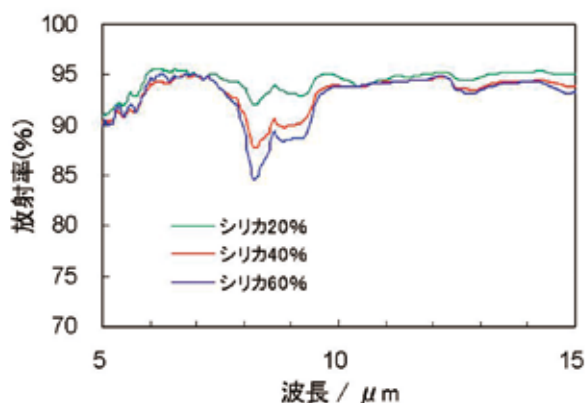


図4 シリカを混合した普通ポルトランドセメント硬化体の遠赤外線放射率曲線

が少なくなっている。

各種セメントの放射率曲線を図2に示す。化学組成は上述のように異なるが、放射率曲線は同じような傾向にあり、波長依存性をほとんど示さなかった。また、どのセメントにおいても積分放射率は約93%であり、有為な差は見られなかった。このことより、セメント硬化体は遠赤外線の高放射素材であることが明らかとなったが、高放射率の要因については明らかにすることができなかった。

3.3 シリカを添加したセメント硬化体の遠赤外線放射特性

セメントのようにケイ酸成分(SiO_2)を有する材料は、一般的に波長域約8~10 μm において、ケイ素と酸素間(Si-O)の結合に由来する放射率低減領域が見られる。図3に放射率の低減が特徴的な石灰釉を施した磁器の放射率曲線を示す。波長が9 μm では、放射率が70%以下となっていることが分かる。

これに対し、図1、2からも分かるように、各種

セメント硬化体は、8~10 μm における放射率の低下は見られない。そこで、普通ポルトランドセメントに、石英(SiO_2)を添加した硬化体の放射率を測定した。放射率曲線を図4に示す。添加量が増加するにつれて、Si-Oに由来する放射率の低下が確認された。

以上のことから、セメントのケイ酸成分は約20mass%で、放射特性への影響がほとんどないことが推察された。一方、一般的な石灰釉ではケイ酸成分が約70mass%含まれており、放射率曲線に影響を及ぼしたと推察された。

4. まとめ

セメント硬化体の低温における遠赤外線放射特性を評価し、以下の知見を得た。

(1)普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、白色セメント、アルミナセメントは、どれも90%を越える高い積分放射率を示し、高放射材料であることがわかった。また、どのセメント硬化体においても波長依存性は少ないことが明らかとなった。

(2)ケイ酸成分の量が多いほど、約8~10 μm の波長域で、放射率の低下が顕著になることが明らかとなった。また、ケイ酸分の含有量が約20mass%以下では、約8~10 μm の波長域での放射率の低減はほとんど無いことが推察された。

(3)水セメント比を変え、硬化体の高密度を変えても、セメント硬化体の放射率に影響は無いことが分かった。

文 献

- 1) 高嶋廣夫, 杉山豊彦, セラミックス, 23(4), pp.287-293(1988).
- 2) 高田紘一, セラミックス, 23(4), pp.310-315(1988).
- 3) 石黒智明, 舩田純男, 加藤一実, 富山県工業技術センター研究報告, No.4, pp.14-15(1990).
- 4) 島田忠, 加藤布久, 倉知一正, 岐阜県陶磁器試験場研究報告, pp.12-17(1991).
- 5) 尾谷賢, 北海道立工業試験場報告, No.293, pp.115-121(1994).
- 6) 天野和男, 浅井徹, 山田義和, 愛知県産業技術研究所研究報告, pp.95-101(2002).
- 7) 角田世治ら, 青森県工業総合研究センター事業報告書, pp.70-74(2005).

— 経常研究 —

高活性複合型光触媒の開発

研究開発科 狩野伸自・木須一正

要 約

本研究では光触媒機能を向上できる基材を探索し、各種基材表面に酸化チタンを被覆させ、焼成温度を変えて、空気浄化能の高い複合型光触媒と水質浄化能の高い複合型光触媒を作製することを目的とした。空気浄化能の高い複合型光触媒を作製するため、基材にセピオライトを選択した。セピオライト粒子の表面に酸化チタンを被覆した試料について、アセトアルデヒドガスの減少率評価を行った結果、1時間の紫外線照射で約70%のアセトアルデヒドガス減少率を示した。水質浄化能の高い複合型光触媒を作製するため、基材に光透過性の高い高ケイ酸ガラスを選択した。高ケイ酸ガラス粒子の表面に酸化チタンを被覆した試料についてメチレンブルーの色素分解率を評価した結果、4時間の紫外線照射で30%の色素分解率を示した。

キーワード：光触媒、セピオライト、ガラス、メチレンブルー、アセトアルデヒド

1. はじめに

酸化チタン（光触媒）は、光のエネルギー（紫外線）を吸収すると価電子帯の電子が伝導帯へ励起される。電子が励起した結果、価電子帯には電子の抜けた正孔（ホール）が生成する。この電子と正孔が、それぞれ酸素と水に反応して、活性酸素を生成し、有機物と接触して最終的に無害物質へ変化させる。酸化チタンは環境浄化材料として、空気中の悪臭除去¹⁾や水中の有機物除去²⁾等にも利用されている。当センターでは、平成15年度よりシリカ粒子を利用して、チタニア被覆シリカ粒子の開発を行った³⁾。この粒子は、高温焼成しても光触媒機能の高い結晶相（アナターズ）を維持することを確認しており⁴⁾、色素分解能や有害ガスの減少能力を持った光触媒材料である。

本研究では、低温焼成することにより、複合型光触媒の比表面積を高め、有害ガス減少能力の高い複合型光触媒を作製することと、高温焼成することで、酸化チタンの結晶性を向上させて、色素分解能力の高い複合型光触媒を作製することを目的とした。今年度は、特にアルコキシド法を用いて、空気浄化能と水質浄化能を有したそれぞれの複合型光触媒粒子を作製し、評価を行った。

2. 実験方法

2.1 空気浄化能を有した複合型光触媒粒子の調製

酸化チタンを被覆する基材に、セピオライト粒子（楠本化成株式会社製：S15）を選択した。この基材は、針状構造でゼオライト孔を有した材料である。

セピオライト粒子は、所定量メタノール溶液中に添加後、チタニウムアルコキシドを添加し、その後蒸留水を加えた。チタニウムアルコキシドの加水分解は、室温で大気中300mlの三角フラスコを用いて、30分間マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。セピオライト粒子の重量は、3.24gで固定し、メタノールの容量は100mlで固定した。チタニウムアルコキシドの添加量は、3.4mlから17.2mlの範囲で変化させた。蒸留水の添加量は100mlで固定した。反応後の生成物は遠心分離機を用いて固液分離し、大気乾燥を行った。乾燥した粒子はチタンの水和物を結晶化するために、大気中、420℃で焼成を行った。

2.2 水質浄化能を有した複合型光触媒粒子の調製

酸化チタンを被覆する基材に、高ケイ酸ガラス

（株式会社ビードレックス製：バイコール7913）を選択した。この基材は、光透過性と高耐熱性を有した材料である。

高ケイ酸ガラス板を遊星ボールミルで乾式粉碎後、粒子を所定量メタノール溶液中に添加し、超音波分散を行った。更にチタニウムアルコキシドを添加し、その後蒸留水を加えた。チタニウムアルコキシドの加水分解は、室温で大気中300mlの三角フラスコを用いて、30分間マグネチックスターラーを用いて、30分間マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。高ケイ酸ガラス粒子の重量は3gで固定し、メタノールの容量は100mlで固定した。チタニウムアルコキシドの添加量は、2.5mlから16mlの範囲で変化させた。蒸留水の添加量は100mlで固定した。反応後の生成物は遠心分離機を用いて固液分離し、大気乾燥を行った。乾燥した粒子はチタンの水和物を結晶化させるために、大気中、600℃から850℃で焼成を行った。

2.3 特性評価

各種粒子の形態は、白金蒸着後に高分解能走査型電子顕微鏡装置（加速電圧5kV：Hitachi S-5200）を用いて観察した。粒子の比表面積は、N₂吸着によるBET法により、全自動ガス吸着測定装置（Quantachrome AUTOSORB-1）を用いて分析した。

チタニア被覆セピオライト粒子の空気浄化能を評価するため、アセトアルデヒドガスの減少率を評価した。評価方法は、1gの粉末をシャーレに入れ5Lのテドラーバック内に置いた。その中にアセトアルデヒドガス（濃度60ppm in air）を封入し、ガス検知管で定量後、ブラックライト（λ365nm：6W×2）を1時間照射した。1時間後、再度ガス検知管でテドラーバック内のガス濃度を確認した。

各種板ガラス（ソーダ石灰・ホウケイ酸・高ケイ酸・石英）の光透過率の波長依存性を調べるため、60φ積分球付属装置を取り付けた自記分光光度計装置（Hitachi U-3300）を用いて200nmから400nmの範囲で透過スペクトルを測定した。

チタニア被覆ガラス粒子の水質浄化能評価のため、メチレンブルー溶液分解評価を行った。メチレンブルー溶液濃度を減少させる要因として、混合物による吸着と分解の二つが考えられる。そのため、メチレンブルーの分解率は、暗所で4時間攪拌後のメチレンブルー溶液濃度と、紫外線を照射しながら4時間攪拌後のメチレンブルー溶液の濃度差から算出し

た。評価試料は、20mg秤量し、300mlの石英ガラスビーカーで50μMのメチレンブルー水溶液100mlに混合し、はじめに、メチレンブルーの吸着量を評価する為、暗所で4時間マグネチックスターラーを用いて攪拌した。次に、ブラックライト（λ365nm：6W×2）で4時間照射した後、遠心分離機にかけ、メチレンブルーの上澄み液のみを分取して自記分光光度計（Hitachi U-3300）で550nmから750nmの範囲で吸収スペクトルを測定した。メチレンブルー水溶液の吸光度は、664nmの最大ピーク位置で測定した。

3. 結果および考察

3.1 チタニア被覆セピオライト粒子の形態

セピオライト粒子とチタニア被覆セピオライト粒子の走査型電子顕微鏡写真を図1、2に示す。図2からセピオライト粒子の表面に微粒子が堆積している

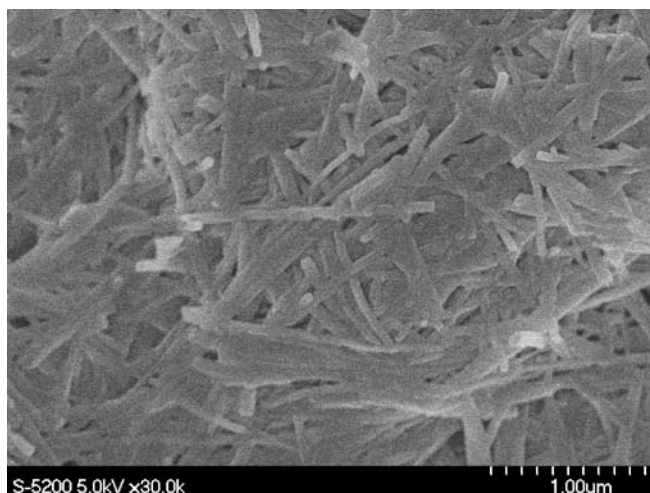


図1 セピオライト粒子の電子顕微鏡写真

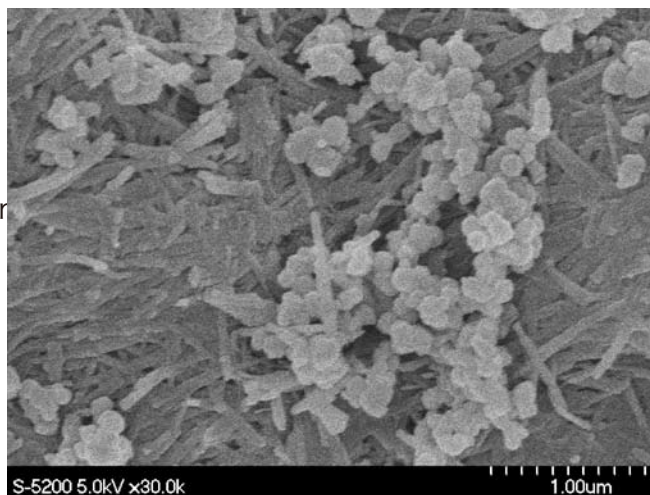


図2 チタニア被覆セピオライト粒子の電子顕微鏡写真

ことを確認した。堆積した微粒子の見かけの粒子径は、およそ100~200nmだった。

3.2 チタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子の形態

高ケイ酸ガラス粒子とチタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子の走査型電子顕微鏡写真を図3, 4に示す。図4から、高ケイ酸ガラス粒子と微粒子が堆積していることを確認した。堆積した微粒子の見かけの粒子径は、およそ100~200nmだった。

3.3 チタニア被覆セピオライト粒子のアセトアルデヒドガス減少率評価

比表面積とガス減少率の組成比依存性結果を図5に示す。チタニア被覆セピオライト粒子は、モル比が高くなるにつれて、焼成後の比表面積は減少傾向を示した。また、モル比が16の時に最も高いアセトアルデヒドガス減少率を示した。モル比が16を

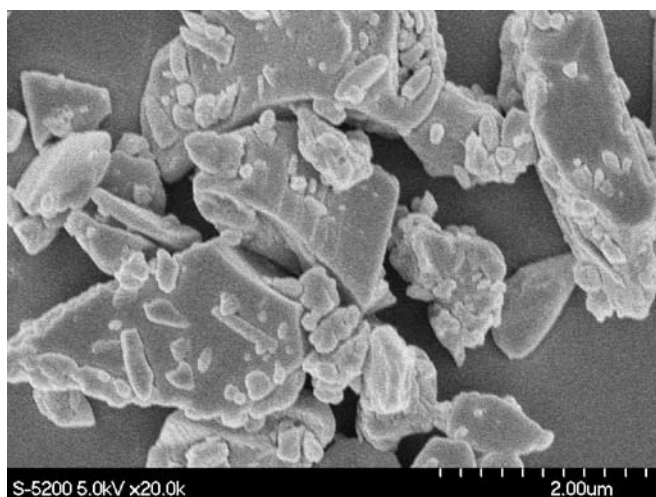


図3 高ケイ酸ガラス粒子の電子顕微鏡写真

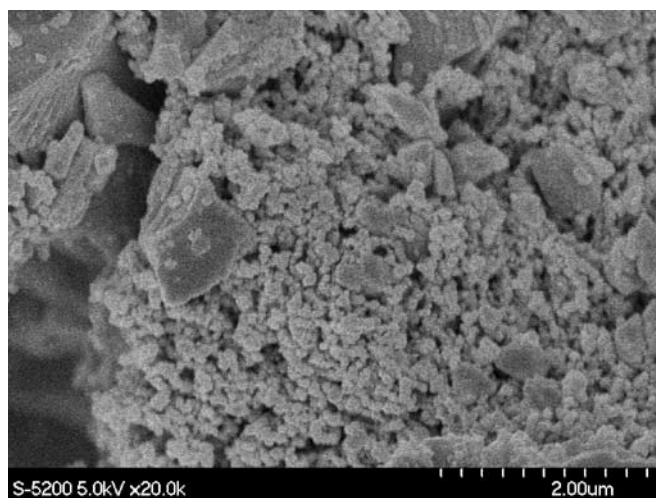


図4 チタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子の電子顕微鏡写真(600°C)

超えるとセピオライト粒子表面の被覆範囲が広がり、セピオライト粒子の全表面が被覆され、ガス減少率が低下したと考えられた。

3.4 各種ガラス板の光透過率評価

図6は、各種板ガラスの透過スペクトルを示す。高ケイ酸ガラスは、200nm から 400nm の範囲で約96%以上の透過率を示し、各種板ガラスの中で最も透過率が高いことがわかった。石英ガラスは、200nm から 400nm の範囲で約93%以上の透過率を示した。ソーダ石灰ガラスとホウケイ酸ガラスは、320nm から透過率が徐々に減少し、270nm 以下の範囲で約65%以上の透過率を示した。以上の結果から、各種板ガラス中に SiO₂ 成分が多く含まれていると透過率が高くなることがわかった。また、ソーダ石灰ガラスやホウケイ酸ガラスのように広く利用されているガラス材料でも、ある一定値以上の

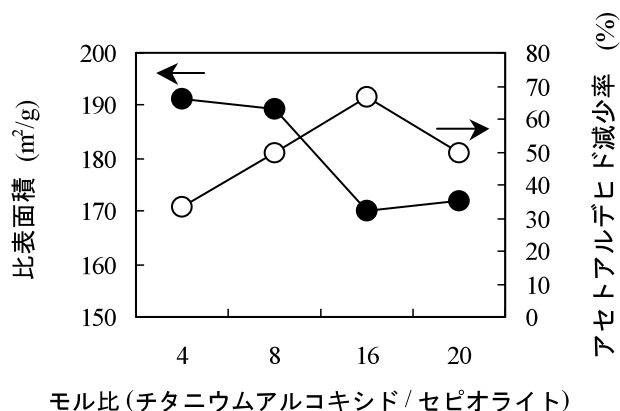


図5 チタニア被覆セピオライト粒子の比表面積とアセトアルデヒドガス減少率の組成比依存性

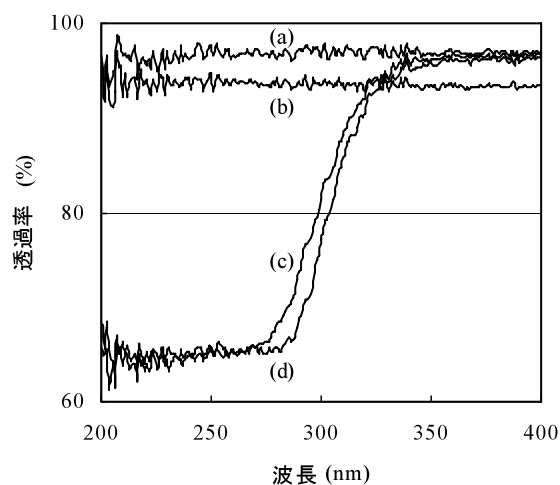


図6 各種ガラス板の透過スペクトル (a)高ケイ酸, (b)石英, (c)ホウケイ酸, (d)ソーダ石灰

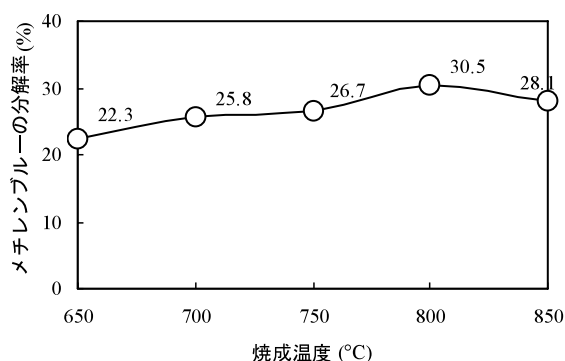


図7 チタニア被覆ガラス粒子のメチレンブルー分解率と焼成温度依存性

透過率を有することがわかった。

3.5 チタニア被覆ガラス粒子の色素分解率評価

3.4 で最も高い光透過率を示した高ケイ酸ガラス粒子を用いてチタニア被覆ガラス粒子を調製した。色素分解率の焼成温度依存性を図7に示す。焼成温度の上昇に伴い、色素分解率が高くなる傾向を示し、800°C で最も高い色素分解率を示した。この理由は、800°C で焼成した試料が、最も低い吸着率を示したため、高い色素分解率が得られた。

4. まとめ

空気浄化能を有する複合型光触媒粒子と水質浄化能を有する複合型光触媒粒子を調製した。以下に本研究で得られた知見を示す。

(1) チタニア被覆セピオライト粒子は、チタニウムアルコキシドとセピオライトのモル比が16のとき、アセトアルデヒドガス濃度を約70%減少させることがわかった。

(2) 200nm から 400nm の波長域で最も高い光透過率を示すガラスは、高ケイ酸ガラスだった。

(3) チタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子は、800°C で最も高い色素分解率を示し、その値は30.5%であった。

文 献

- 1) 平島康, 香川敏昌, 松原敏夫, 徳島県立工業技術センター研究報告書, Vol.14, pp.34-36 (2005).
- 2) Shon H. K., Vigneswaran S., Ngo H. H. Kim Jong-Ho, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.172, pp.559-560(2007).
- 3) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No51, pp.45-46 (2003).
- 4) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No52, pp.7-10 (2004).

辰砂釉中の銅ナノ粒子の結晶状態 —シンクロトン放射光によるEXAFS解析—

研究開発科 武内浩一
九州大学 日高昌則*・上原誠一郎*

要 約

発色する過程を透視型焼成炉で確認した辰砂釉（還元焼成）を試料として、シンクロトン放射光を用いたEXAFS（広域X線吸収微細構造）解析を行った。この釉中には、分相したガラス相の中に、直径が数十nmの銅の微小結晶が分散していることが、透過型電子顕微鏡により確認されていた。微小結晶は電子線回折の観察により金属状態であることが推定されていたが、今回のEXAFS解析の結果からも金属銅であることが示された。また、同じ調合組成の釉薬を酸化焼成した試料のEXAFSパターンは還元焼成の場合とは異なっており、銅イオンの状態であることを示していた。陶磁器の釉中における銅の存在状態は、昇温過程で溶けた状態にある珪酸塩溶融物（溶けた釉）の、酸化還元状態（酸素飽和度等）に大きく影響されていると考えられる。

キーワード：辰砂釉、銅ナノ粒子、EXAFS、還元焼成

1. はじめに

辰砂釉は釉組成にCu（銅）を添加して、還元焼成を行うことにより釉全体が深紅に発色する伝統的な釉薬である。還元焼成によってCuがどのような結晶状態になるのかについて、これまでに多くの議論や実験が行われてきた。著者らもこれまでにTEM（透過電子顕微鏡）による観察を行って、分相したガラス中に100nm以下のCu球状粒子が生成されていることを明らかにした（図1）¹⁾。この報告では電子線回折の結果から、この球状粒子が金属銅である可能性が強いことを示したが、明確な結論を得るには至らなかった。今回、Cuナノ粒子の結晶状態を明らかにするためシンクロトン放射光によるEXAFS解析を行った。

2. 実験方法

実験に使用した試料は先にTEM観察を行ったものと同じ試料である。この辰砂釉は「透視型焼成炉」で焼成を行い、冷却段階の900～800℃の間に赤い

発色現象が生じたことを確認した試料である²⁾。釉式は [0.15KNaO 0.51CaO 0.18BaO 0.17ZnO 0.22Al₂O₃ 2.46SiO₂ 0.07B₂O₃] で調成され、さらに [CuO 1%, SnO₂ 3%, 骨灰 2%] を外部添加している。なお、還元雰囲気制御は昇温中のみであり、冷却過程は酸化雰囲気となっている。今回、EXAFSの実

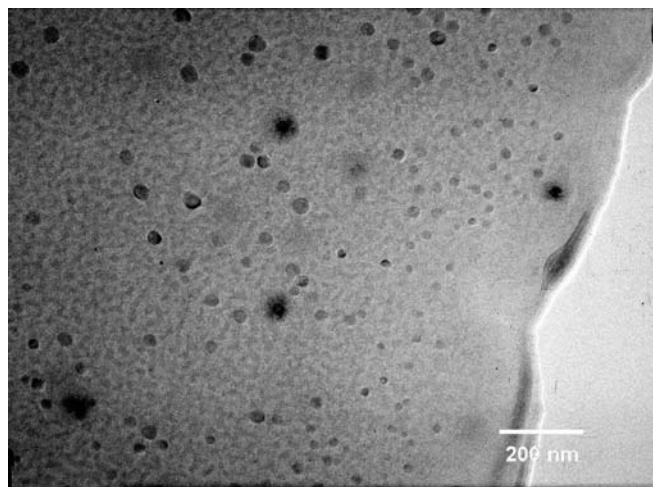


図1 辰砂釉のTEM観察像
球状の粒子が金属状態の銅ナノ粒子

*九州大学大学院理学研究院

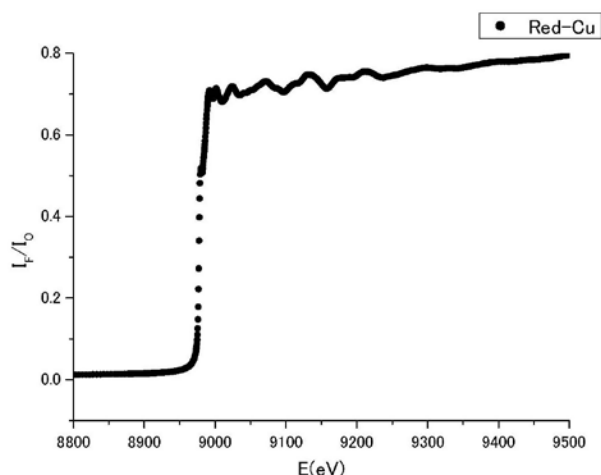


図2 辰砂釉（還元焼成）のEXAFSパターン

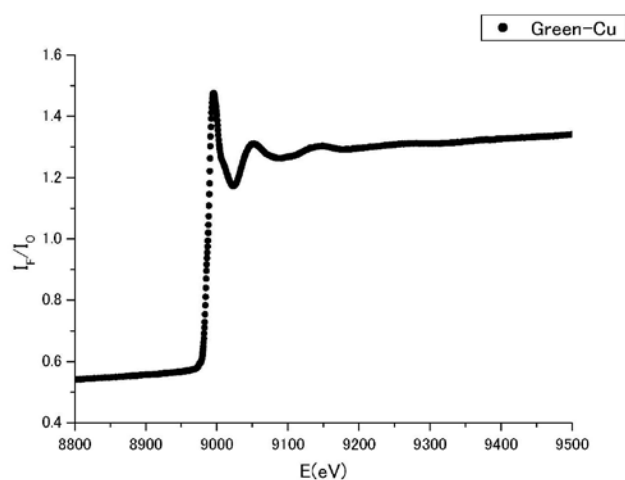


図3 酸化焼成した辰砂釉調合物のEXAFSパターン

験は韓国浦項に設置されているシンクロトロン放射光施設において、反射法を用いた解析を行った。

またCuは酸化雰囲気では緑色に発色することが知られている。比較のため上記と同じ釉薬を酸化雰囲気のガス窯で1300℃焼成して緑色に発色させ、その釉薬についてもEXAFSおよびTEM観察を行った。

3. 結果及び考察

深紅に発色した辰砂釉のCu吸収端近傍の吸収スペクトルは、参照として測定したCu箔と同じパターンを示し、Cuが金属状態で存在していることが明らかとなった（図2）。一方、酸化焼成した緑釉の試料ではCu吸収端が強いピークとして観測され、イオン状態のCuが存在していることが示された（図

3）。TEM観察によっても、緑釉試料中にはCuナノ粒子の存在を確認することができなかった。最近では、辰砂釉の深紅の発色はCuナノ粒子と粒子近傍の珪酸塩ガラス相との相互反応（プラズモン共鳴）であると考えられており、今回の実験からもそのことが示唆される結果となった。

本実験に用いた辰砂釉は美しい発色を目的とした調合であるため、多成分系の複雑な化学組成となっており、Cuナノ粒子の生成機構を考察するには適していない。しかし、還元焼成によるCuナノ粒子の生成が、母体となる珪酸塩ガラス相の状態（分相、塩基度、酸素飽和度）と深い関係にあることは容易に想像される。今後は高温で熔融状態にある珪酸塩ガラス相中の酸素の状態や構造が、還元焼成下でどのように変化するのかについてより深い考察が必要である。

4. まとめ

発色過程を透視型焼成炉で確認した辰砂釉（還元焼成）を試料として、シンクロトロン放射光を用いたEXAFS（広域X線吸収微細構造）解析を行った結果、以下の知見を得た。

(1) この釉中には、分相したガラス相の中に、直径が数十nmの銅の微小結晶が分散しており、電子線回折により金属状態であることが推定されていた。今回のEXAFS解析の結果からも金属銅であることが示された。

(2) 同じ調合組成の釉薬を酸化焼成した試料のEXAFSパターンは還元焼成の場合とは異なっており、銅イオンの状態であることを示していた。

(3) 陶磁器の釉中における銅の存在状態は、昇温過程で溶けた状態にある珪酸塩熔融物（溶けた釉）の、酸化還元状態（酸素飽和度等）に大きく影響されていると考えられる。

文献

- 1) 武内浩一, 上原誠一郎, 日本セラミックス協会第11回秋季シンポジウム講演予稿集(2001), p436.
- 2) 武内他, 日本セラミックス協会第11回秋季シンポジウム講演予稿集(2001), p440.

陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における接合条件の影響

研究開発科 山口典男
新潟大学 大橋 修

要 約

陶磁器製品への金属箔の低温接合を目的とし、陶磁器とAl箔の陽極接合における条件因子の影響について検討した。石灰釉を施した陶板にAl箔を載せ、所定の条件で陽極接合を行ない、テープ剥離試験にて接合性を評価した。350℃、500Vの条件において接合時間が15min以上で接合性が良いことが確認された。また、接合温度、印加電圧の上昇により接合性は向上し、より強固な接合を得ることができた。350℃では800Vで、450℃では、500V以上で剥離面積割合が10%以下となった。陶磁器とAl箔の接合性は、釉薬層の分極状態に依存し、接合時の電流変化から算出される電荷量とよい相関を示すことが明らかとなった。

キーワード：陶磁器、釉薬、ガラス、金属箔、陽極接合、電荷量

1. はじめに

陶磁器製品への金属のコーティングや接合は、一般的に高温での焼付けが主である。例えば、加飾のひとつである金彩は、金液を用い600～750℃で焼成することで得られる^{1,2)}。また、誘導加熱(IH)用土鍋などでは、銀転写紙を用い、約850℃で焼成される³⁾。このように陶磁器と金属という異種材料の接合には高温が必要となる。

ところで、陽極接合は、インクジェットプリンタヘッドや加速度センサーといった電子デバイスを製造する際に利用される接合技術である⁴⁾。この接合方法は、ガラスと導体を加熱下で電圧を印加して接合する方法で、一般的にアルカリイオンの移動度が高くなる約300℃以上で接合が行なわれる⁵⁾。

陶磁器に施されている釉薬層は、ガラス相から構成されていることがほとんどであり、陽極接合を適用できると考えられる。そこで、陽極接合プロセスを利用し、陶磁器とアルミニウム箔(以下、Al箔)の接合の可能性を検討することを目的とし、温度、電圧、時間などの接合因子について検討した。

2. 実験方法

2.1 陽極接合

ゼーゲル式が $0.06 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.31 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.62 \text{ CaO} \cdot 0.56 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.90 \text{ SiO}_2$ からなる石灰釉を施した一辺が約30mm、厚さ約4mmの陶板の上に一辺約20mm、厚さ約1 μm のAl箔を重ね、図1に示すような配置で陽極接合装置にセットした。ヒーターを所定温度に加熱し、接合試験片の温度が均一となるようにするため、30min経過後、所定電圧を印加した。接合時間の影響を検討するために、接合温度(T_H)350℃、印加電圧500Vの条件のもとで電圧印加時間を1, 5,

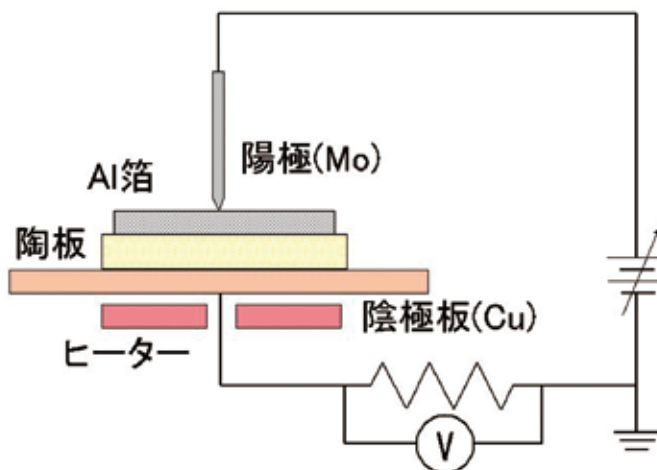


図1 接合装置概略図

* 新潟大学大学院自然科学研究科

15, 30minとし接合実験を行なった次に加熱温度、印加電圧の影響を検討するために、接合温度250, 350, 450℃、印加電圧200, 500, 800Vで接合し、このとき、電圧印加時間は15minとした。

また、接合時に試験片に流れる電流を測定するために、抵抗(1kΩ)両端の電位差を計測した。

2.2 テープ剥離試験

接合したサンプルの剥離しやすさを評価するために、テープ剥離試験を行なった。粘着力が22N/25mm幅のテープをAl箔側に貼り付け、1指で押さえつけた後50s静置してから、接着面に対して180°の方向にゆっくりとはがした。残存しているAl箔の面積は点算法にて計測した。点算法におけるメッシュは一辺15mmの1mm間隔とした(図2)。

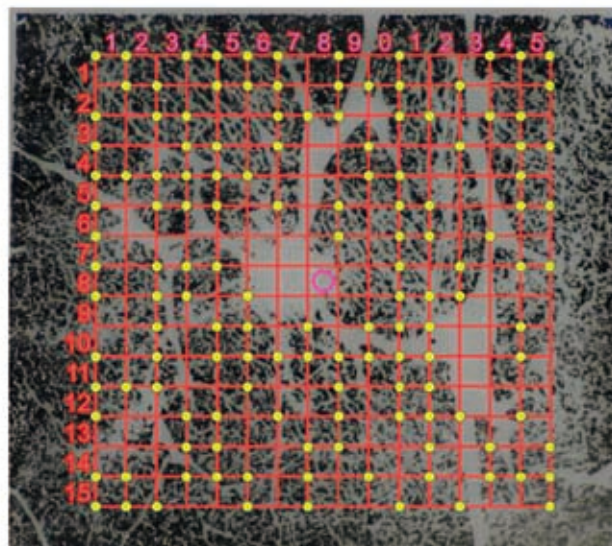


図2 点算法による面積計測方法

3. 結果及び考察

3.1 電圧印加時間の影響

電圧印加と同時に、Al箔は釉薬表面に引き寄せられるような動きを示した。このことから、接合初期においても、電場により釉薬中のアルカリイオンが移動していると考えられ、Al箔と釉薬の間に静電引力が作用していることが示唆された。

テープ剥離試験後のAl箔の状況を図3に示す。また、Al箔の剥離面積割合を図4に示す。この結果から、接合時間が長くなるにつれて、剥離するAl箔が減少していることが明らかとなった。接合時間の増加により、釉薬とAl箔の界面における化学反応が進行していることが推察された。

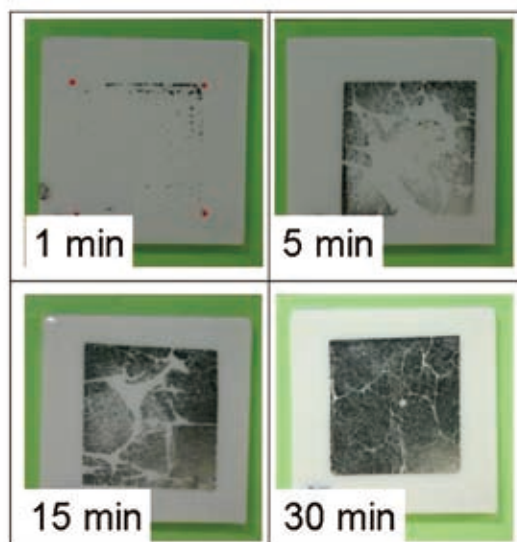


図3 接合時間の異なる試験片の剥離試験後の概観（接合温度：350℃、印加電圧：500V）

3.2 接合温度と印加電圧の影響

種々の接合温度、印加電圧で接合したサンプルのテープ剥離試験後の概観、剥離面積割合を図5、図6に示す。接合温度が250℃では、印加電圧を上げてもほとんど接合しなかった。一方、接合温度が350℃以上では、印加電圧により強固な接合が達成された。350℃では800V、450℃では500Vでほぼ全面で接合することが確認された。このように、接合温度、印加電圧が高いほど良好な接合が行なわれることが明らかとなった。

3.3 電荷量と接合性

上述のとおり、接合時間が長く、接合温度、印加

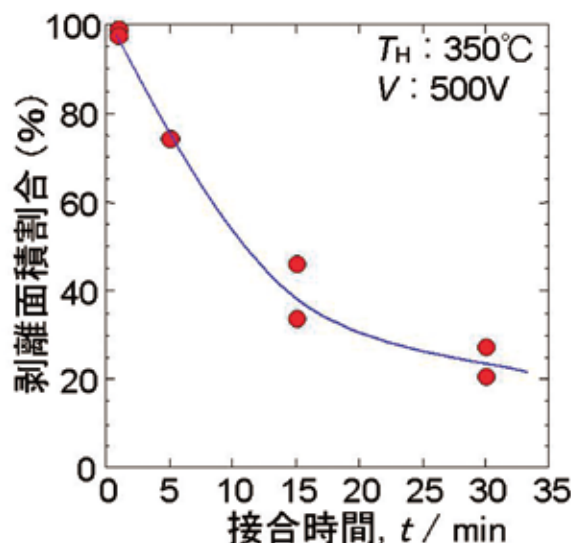


図4 接合性に及ぼす接合時間の影響

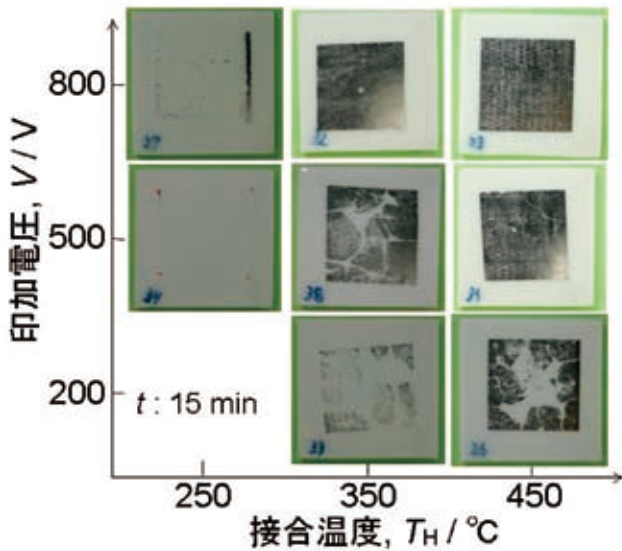


図5 接合温度・印加電圧の異なる試験片の剥離試験後の概観

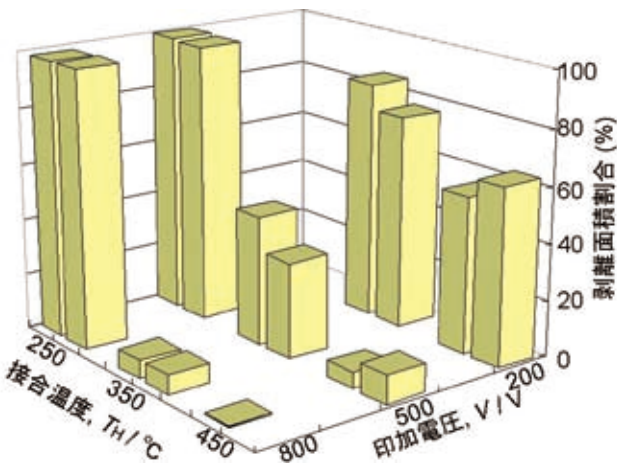


図6 接合温度・印加電圧が接合性に及ぼす影響

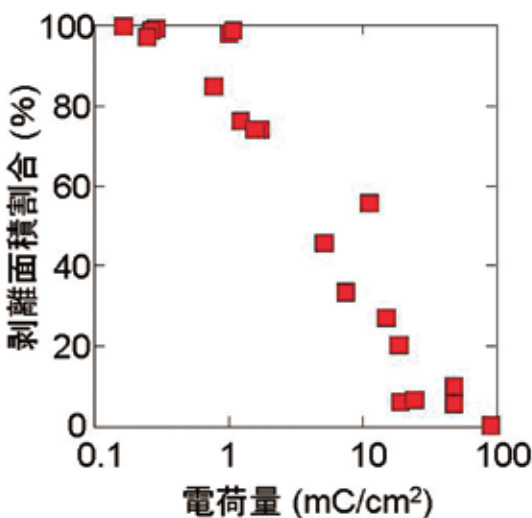


図7 電荷量と剥離面積割合の関係

電圧が高いほど接合性は良好であることが明らかとなった。そこで、接合サンプルに流れる電流から、釉薬中の分極状態を（1）式により見積もった。

$$Q = \int I(t) dt \quad (1)$$

ここで、 Q は電荷量(C)、 $I(t)$ は電流の時間変化である。単位面積あたりの電荷量と剥離面積割合の関係を図7に示す。電荷量が増加するにつれて、剥離面積割合は減少することがわかった。約 $20\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上で強固な接合が達成されることが分かった。このことから、接合施工因子として、接合時間、接合温度、印加電圧が挙げられるが、接合状態は電荷量により著しく影響されることが明らかとなった。この結果をもとに 450°C 、 800V の条件で、約 $20\text{mC}/\text{cm}^2$ となるための時間は約3minであり、高温高電圧を印加することで大幅な時間の短縮を図ることが可能であると推察された。

4. まとめ

陶磁器とAl箔の陽極接合を行ない、以下の知見を得た。

- (1) 陽極接合プロセスを用いて、釉薬を施した陶磁器上にAl箔を $350\sim 450^\circ\text{C}$ という低温で接合できることが確認された。
- (2) 接合時間が長く、接合温度、印加電圧が高いほど接合性が向上することが分かった。強固な接合を達成するには、 350°C では 800V 、 450°C では 500V 必要であった。
- (3) 釉薬の分極状態、すなわち電場によるアルカリイオンの移動量が接合状態に密接に関係していることが明らかとなった。 $20\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上で剥離面積割合が約10%以下となった。

文献

- 1) 浜野健也他編，窯業の事典，朝倉書店(1995) p.250.
- 2) 素木洋一，陶芸セラミック辞典，技報堂出版(1982) p.1032.
- 3) 小林康夫ら，高機能土鍋の開発研究，三重県工業技術総合研究所研究報告，No.23pp.143-146(1999).
- 4) 前田龍太郎ら，MEMSのはなし，日刊工業新聞社(2005) pp.55-82.
- 5) 最新「異種材料」の接着・接合 トラブル対策事例集，技術情報協会(2006) pp.313-338.

透光性のよい照明具の開発

陶磁器科 河野将明・吉田英樹・小林孝幸
山口英次・兼石哲也

要 約

熊本県から産出される天草陶石を利用して、透光性にすぐれた陶磁器の開発を行った。耐火度の低い天草陶石を用いて、長石、カオリン、石英などとともに湿式配合し透光性試料を調製し、一軸加圧成形により円盤状試料を作成した。これらの試料は、1200～1300℃焼成を行い、焼成にともなう諸物性（鉱物組成、吸水率、透光性）を検討した。1200～1300℃還元焼成をおこなうと、試料は1250℃以上の焼成温度で磁器化することがわかった。また、分光光度計によりこの試料の透過率は、1200℃焼成では透過率は低かったが、焼成温度の増加とともに透過率は向上した。たとえば、1300℃焼成で厚みが3mmの試料の透過率は3.9%を示し、従来の天草陶土から作製した磁器(0.5%)と比べて高い透過率を示した。

キーワード：低火度陶石、透光性、照明具

1. はじめに

陶磁器を用いた照明具は種々あるが、穴を開けて光を導き出す製品がほとんどであり、磁器の透光性を利用した照明具は数少ない。ポーンチャイナ¹⁾がその一つであるが、これは素地の原料として骨灰を用いることによって透光性を高めたものである。この素地は熔化性であるため、焼成方法が専用窯道具を使用することや酸化焼成であることなど日本で普及している方法と異なり、製造が困難である。また、素地の肉厚を薄くすることによって透光性を高めた三川内焼（佐世保市）の薄胎、三重県の白陶火があるが、成形後の素地は、脆く、手間をかけた精密加工技術を必要とするだけでなく、加工による割れにより歩留まりが落ちるため、製造を困難にしている。

陶磁器のメリットは、既存のプラスチック製品に比べると耐候性に優れており、ガラス製品に比べると曲げ強度などの点で優っている。

本研究では、従来利用できなかった天草低火度陶石を用いて新たな用途開発を目的に、透光性磁器素地の検討を行い、その諸物性を調べるとともに陶磁器製の照明具の試作を行った。

2. 実 験

2.1 透光性素地の調製

透光性素地の配合は、天草2等陶石、低火度陶石、長石、カオリン、石英などの原料を所定量を配合したものを(試料A)、その配合に媒熔剤を加えたものを(試料B)を用いた。これら原料の調合には、遊星ボールミルを用いて湿式混合し、適切な粒度分布を示すように条件設定を行った。その後、室温にて混合物を乾燥し粉末を得た。この粉末を所定量とり、φ45mmの金型に入れ、一軸加圧成形した。試験片は、粉末の粉末量を変化させることで異なる厚み(約2.5-4.5mm)を持つ試験片を作製した。比較として天草選中陶土の試験片も作製した(試料C)。

2.2 試料の焼成

焼成は、0.1m³のガス炉にて、1200～1300℃で還元焼成を行い、炉圧調整によりCO濃度を約2～3%で行った。

2.3 焼成後試料の諸物性

各焼成温度(850～1300℃)で得られた試験片の鉱物相は粉末X線回折装置により同定し、透過率、白色度は分光光度計により測定した。吸水率の測定

はJIS R2205-1992に準拠した。

3. 結果と考察

3.1 原料の化学分析値と鉱物相

蛍光X線分光分析による用いた原料の化学組成を表1に示す。

天草陶石の分析値において、2等陶石と天草低火度陶石の主成分はSiO₂とAl₂O₃である。天草低火度陶石が天草陶石と比べてSiO₂量が1.7mass%少なかった。これらの陶石中に含まれているSiO₂やAl₂O₃以外の成分では、Na₂O量が0.8mass%、K₂O成分が0.6mass%と多かった。また、本研究で用いた低火度陶石は酸による脱鉄処理しておりFe₂O₃やTiO₂量は2等陶石と比べてあまり変わらなかった。

また、用いた原料の鉱物相を表2に示した。天草2等陶石と天草低火度陶石の鉱物組成はほぼ同じであった。

表1 蛍光X線分光分析による用いた原料の化学分析値

	/ mass%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
天草2等陶石	80.5	15.6	0.33	tr	0.02	0.06	0.08	3.13	99.7
天草低火度陶石	78.8	15.0	0.33	0.02	0.03	0.04	0.91	3.75	98.9
インド長石	65.9	18.9	0.10	0.01	tr	0.02	0.05	12.3	97.3
NZカオリン	56.67	42.79	0.30	0.08	0.01	0.01	0.03	0.01	99.9
石英	99.9	-	-	-	-	-	-	-	99.9

tr : trace, 定量限界値以下

表2 用いた原料の鉱物組成

原料名	鉱物組成			
天草2等陶石	セリサイト	カオリン	曹長石	石英
天草低火度陶石	セリサイト	カオリン	曹長石	石英
インド長石		微斜長石	曹長石	石英
NZカオリン	ハロイサイト			石英
石英				石英

表3 焼成後試料の鉱物組成

焼成温度/°C	鉱物組成			
850	セリサイト	カオリン	長石類	石英
1050	セリサイト	カオリン	長石類	石英
1100			長石類	石英 ムライト
>1200				石英 ムライト

3.2 試料の焼成性状

用いた原料を組み合わせて得られた試料を850°Cから1300°Cまで焼成したときの鉱物相の変化を表3に示す。

850°C焼成のとき、試料の鉱物相は、カオリンやハロイサイトをのぞいて原料に由来するものが残存していた。焼成温度を上げていくと、セリサイトや曹長石は1050°Cで、長石類は1200°Cで消失した。また、この温度では残存している石英に加えてムライトが生成した。これは、低い温度で無定形化するカオリンやハロイサイト、XRDピークが消失した長石類の成分がムライト層を形成したと考えられる。

焼成温度を変化させたときの吸水率の変化を図1に示す。

吸水率は、850°Cと焼成温度が低いとき、約31%と高かった。焼成温度を上げていくと吸水率は減少する傾向を示した。XRDパターンから用いた原料が消失していく1050°Cでは16%と850°Cのときと比べて約半分になった。さらに焼成温度を上げた1200°Cでは、3.2%と小さくなり、焼成温度が1250°C以上ではほぼ0%であった。焼成にともなう吸水率の変化から、焼成温度の増加は吸水率を減少させ試料の緻密化を推定することができる。一般的に、吸水率から推定される磁器化の目安は、吸水率が1%以下であることから1250°C以上の焼成温度で本研究で配合した試料A, Bは磁器化することがわかった。また、磁器化したとき、試料A, Bの全収縮率は1250

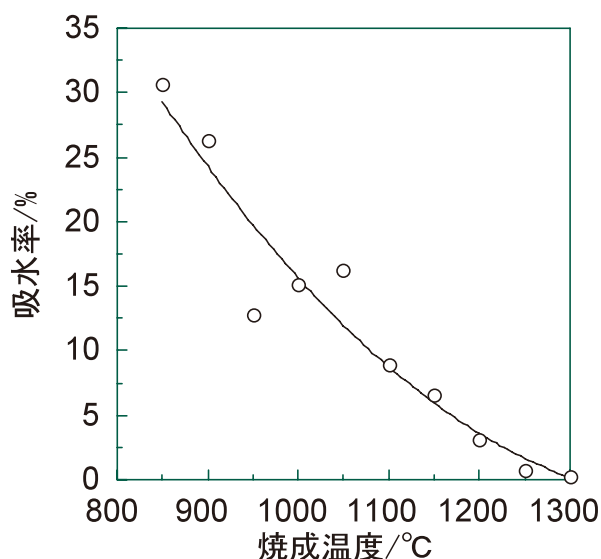


図1 焼成温度と吸水率の変化(試料B)

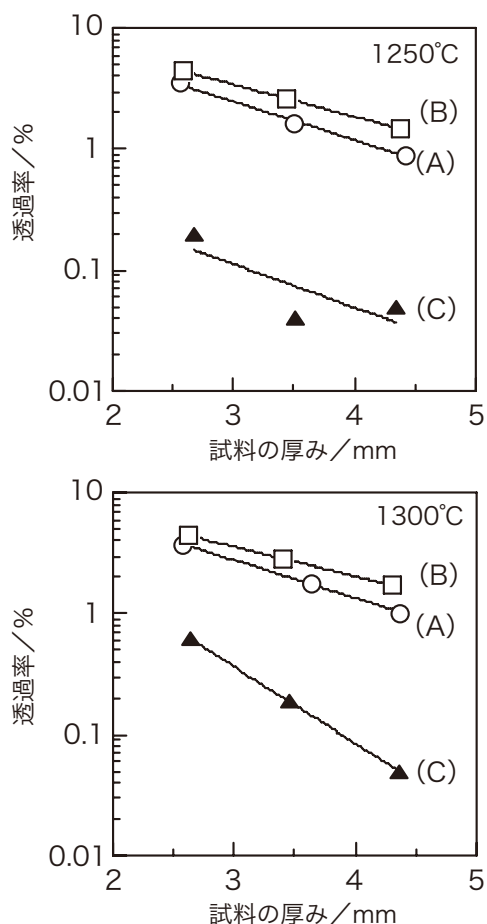


図2 焼成温度1250°C、1300°Cにおける試料厚みと透過率の関係（A:試料A, B:試料B, C: 試料C）

1250°C、1300°C焼成のどちらも約11%程度であり、試料Cは9.4%であった。

3.3 試料の透過率および色彩値

焼成温度1250°C、1300°Cで得られた試料の厚みと透過率の関係を図2に示す。

いずれの試料も焼成温度1200°Cでは透過率は低かった(<0.1%)。焼成温度1250°C以上では透過率は向上した。たとえば、焼成温度1300°C、厚みが3mmの試料の透過率を比較すると3.9%を示し、従来の天草陶土から作製した試料(0.5%)と比べて高い透過率が得られた。

得られた試料A、Bの色彩値を表4に示す。比較として天草選中陶土から作製した試料もあわせて示す。試料A、Bの白色度は、焼成温度が1250°C、1300°Cのどちらも試料Cと比べて高かった。用いる原料とその配合量により陶磁器製造に用いられる原料で高い透過率と色彩値をもつ試料が得られた。

表4 透光性素地と天草選中素地の色彩値

	1250°C			1300°C		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
試料A	89.9	-0.7	-0.8	90.3	-0.5	-1.0
試料B	92.1	-1.6	-0.6	92.6	-1.8	-0.9
試料C	87.2	-0.9	-0.6	87.2	-1.2	-0.1



図3 試料Bを用いて試作した照明具（施釉品）

3.4 透光性素地を用いた試作品への展開

本研究で取り組んだ透光性素地を用いて泥漿を作製し鑄込み成形で図3に示すような照明具を試作した。

この形状を鑄込み成形したとき、着肉時間は約60分と従来の食器などに使われる天草陶土から作製した泥漿鑄込み成形とあまり変わらなかった。この形状の脱型は天草陶土と同様で容易であり乾燥後の割れや歪みといった欠点は見られなかった。このような応用展開していくためには変形や歪みを改善するような形状、焼成方法が今後の課題である。

また、この試作品に電器部材を装着し、明かりを灯すと柔らかい明かりが見られた。また、明かりを灯さないときは高い白色度を示すため、陶磁器のインテリアとして利用できる。

4. まとめ

長石、カオリン、石英などの陶磁器原料と未利用資源である天草低火度陶石を利用して透光性素地を配合したところ、1250℃以上の焼成温度で磁器化し、このとき素地はムライト相と石英相と溶融成分のガラス相から成る。媒熔剤の添加により透過率は向上することがわかった。今後の課題は、透光性の発現

機構を種々の分析手法を用いて明らかにしていくとともに、試作品へ展開したとき、焼成による欠点(変形、歪みなど)を改善する方向を検討していく。

文 献

- 1) 特開平5-294666

付 記

本研究は、経済産業省・地域資源研究開発事業「陶磁器製造技術を活用した機能性食器・透光性のよい照明具」に採択され実施している。

フェムト秒レーザーによるシリカガラスの加工特性

陶磁器科 吉田英樹
名古屋工業大学 小野晋吾*
大阪大学 猿倉信彦**

要 約

次世代のDVD装置などに活用可能な導波路デバイスの作製の基礎となる易屈折率加工性ガラスの実現を目指し、ガラス内部の加工手段として用いられるフェムト秒レーザー照射による合成石英ガラスの加工特性について検討した。その結果、照射時間が長いほど歪み領域が拡大することがわかった。また、レーザー出力が大きくなるほど加工領域は大きくなり、側面から見た形状はくさび形となることがわかった。

キーワード：光導波路、レーザー加工、フェムト秒レーザー、シリカガラス

1. はじめに

ハイビジョン記録を可能とする光記録デバイスであるブルーレイディスクは、読み書き用波長が一気に短波長化し、光ピックアップとして405nmの青紫色レーザーを使用する。ここ数年で光記録デバイスの主流がブルーレイディスクへと移行することは確実で、低コスト化や高機能化、コンパクト化のためには、短波長領域で透明かつ十分な屈折率差を持つ新光素材でできた導波路デバイスの実現が不可欠である。

Murataらは紫外波長可変レーザーガラス材料の研究の中で、Ce含有酸化物およびフッ化物ガラスにNd:YAGレーザーの四倍高調波を照射すると、 Ce^{3+} に基づく吸収及び蛍光スペクトルが変化することを報告している^{1, 2)}。 Ce^{3+} は $Ce^{3+} + h\nu \rightarrow (Ce^{3+})^+ + e^-$ で表されるように紫外励起光によって原子価が変化し、光学不活性の Ce^{4+} に類似した電子構造を有する $(Ce^{3+})^+$ へ劣化する。これにより蛍光強度が低下し、レーザー発振が阻害される。しかし、この現象はNd:YAGレーザー程度の低ピークパワーで、かつ集光照射せずにガラスを加工できることを示唆している。また裏を返せば、集光することで、さらに低いレーザーパワーで加工できる可能性がある。

本研究では、次世代のDVD装置などに活用可能な導波路デバイスの作製の基礎となる易屈折率加工性ガラスの実現を目指し、ガラス内部の加工手段として用いられるフェムト秒レーザー照射による加工特性について検討した。今回用いる装置構成においてガラスを加工した場合、どのような加工状態になるか把握する必要があるため、本年度はフェムト秒レーザー加工によく用いられる合成石英ガラスを対象として、加工特性を検討した。

2. 実験方法

本研究では、市販の板状合成石英ガラスを用いた。レーザー照射試験の装置構成は以下のとおりである。照射レーザーは、Ti:Al₂O₃を再生増幅した波長870nm、パルス幅150fs、繰り返し周波数1kHzのフェムト秒レーザーを使用した。レーザーの集光には焦点距離4.5mmのレンズを用い、レーザーの出力はNDフィルターにより調整した。電動ステージに固定したガラス試料を光軸に垂直に移動させることで導波路を作製した。

直交位に組み合わされた2枚の偏光板の間に鋭敏色板を入れた偏光顕微鏡を用いて観察する鋭敏色法によりレーザー照射部を観察した。

3. 結果及び考察

図1は、所定時間（1、10、30、60、300s）合成

* 名古屋工業大学大学院

** 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター

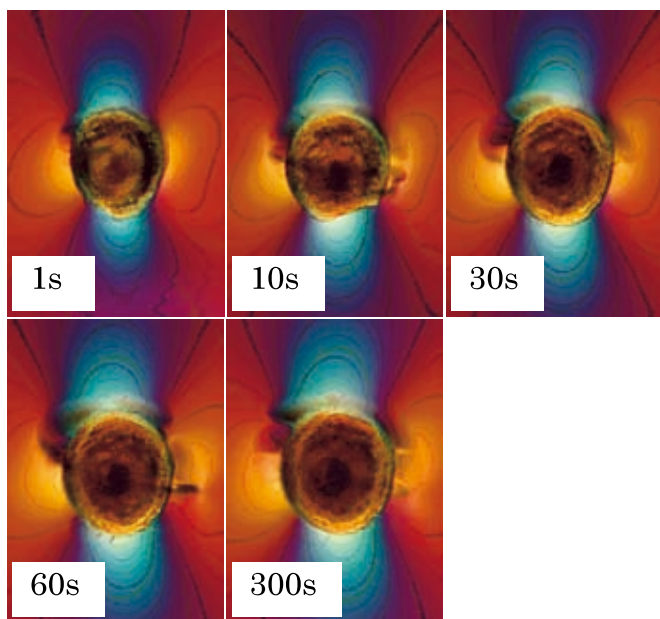


図1 合成石英ガラスに集光したフェムト秒レーザーを所定時間照射したときの、鋭敏色法による入射方向からの顕微鏡写真

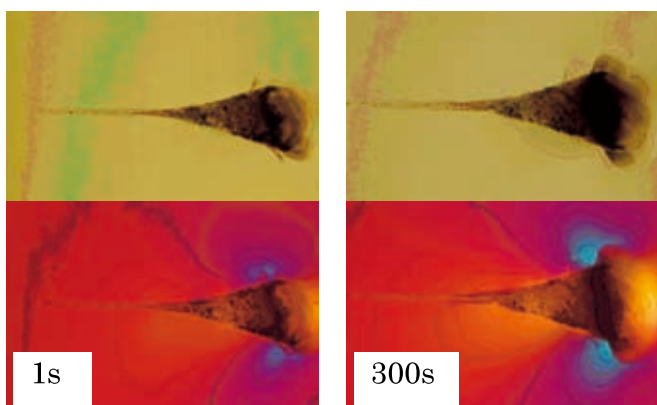


図2 合成石英ガラスに集光したフェムト秒レーザーを所定時間照射したときの、鋭敏色法による側面からの顕微鏡写真
（上段：明視野像 下段：鋭敏色法）

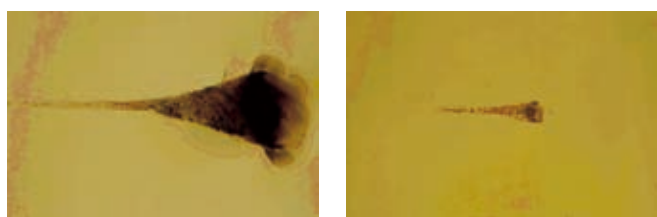


図3 合成石英ガラスに集光したフェムト秒レーザーを300s照射したときの側面からの顕微鏡写真（左：145mW 右5mW）

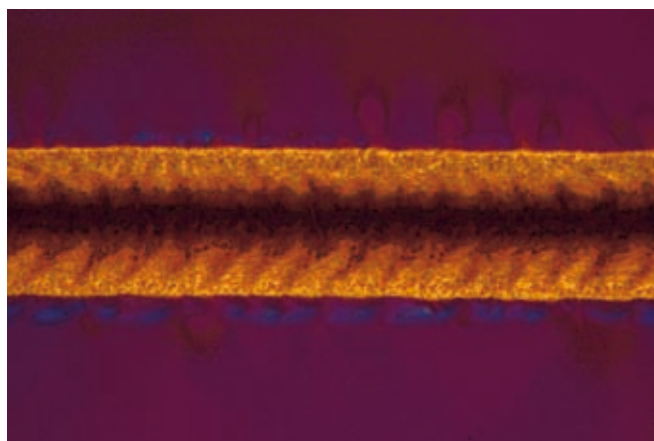


図4 合成石英ガラスを走査しながらフェムト秒レーザーを照射した試料の鋭敏色法による入射方向からの顕微鏡写真

石英ガラスに出力145mWのレーザーを照射したときの照射部を、入射方向から鋭敏色法により観察した写真である。いずれの写真も、レーザーが直接的に作用した円形部分と、その周辺の明るい部分（実際の写真では縦方向が青色、横方向が橙色）からなる。この周辺部分の色分布は歪みを表し、中心から外側に向かって同心円状に応力が分布していることを示す。照射時間が長くなるにつれて、円形部分のサイズがわずかずつ大きくなるとともに、周辺の歪み領域も広がっている。すなわち、円形部分の拡大に伴い、歪み部分も拡大している。さらに照射時間の増加に伴う歪みの増大により、クラックも発生している。

照射時間1sと300sの照射部を側面から観察した写真を図2に示す。レーザーの照射方向は写真の右から左である。照射部分を側面から見ると、くさび形となっている。これは、集光したレーザーのビーム形状に由来するものと考えられる。照射時間1sに比べ300sでは、くさび部分がやや拡大するとともに周辺の歪み領域も拡大している。

図3に、レーザー出力145mWおよび5mWで300s照射した照射部の側面写真を示す。レーザー出力を低くすると加工領域の長さが短くなるとともに幅が狭くなるが、形状はくさび形である。非線形屈折率変化により自己収束を起こし、あるエネルギー密度に達した時点から加工が始まると考えられる。

次に、光軸に垂直に25μm/sで試料を走査しながら出力50mWのレーザーを1kHzで合成石英ガラスに照射した結果を図4に示す。入射方向からの観察で

はコアとクラッドを形成しているように見えるが、断面形状は図2と同様、くさび形となっている。加工部内に見られる規則的なパターンは、ステップ駆動の電動ステージで試料を走査したことにより形成されたものである。He-Neレーザーを用いた試験の結果、導波は確認できなかった。

4. まとめ

合成石英ガラスにフェムト秒レーザーを集光照射し、照射部分の加工特性について検討した。その結果、照射時間が長いほど歪み領域が拡大することがわかった。また、レーザー出力が大きくなるほど加工領域は大きくなり、側面から見た形状はくさび形

となることがわかった。レーザー照射部の断面形状は、くさび型ではなく円または楕円になるとの報告³⁾もあることから、今後は照射部の加工形状と照射条件の関係についてさらに検討していくとともに、本テーマの主目的であるフッ化物ガラスについて加工特性を検討する。

文 献

- 1) T. Murata et al., J. Non-Cryst. Solids, 351, 312 (2005).
- 2) T. Murata et al., Phys. Chem. Glasses, 46(2), 220 (2005).
- 3) K. Miura et al., Appl. Phys. Lett., 71(23), 8 (1997).

長崎県窯業技術センター平成19年度研究報告（第55号）
平成21年1月（2009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 振 角 俊 一
電 話 (0956) 85-3140
F A X (0956) 85-6872
U R L <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

Published by
Ceramic Research Center of Nagasaki (CRCN)
6052 Hiekoba-go, Hasami-cho, Higashisonogi-gun,
Nagasaki 859-3726, Japa
T E L I +81-956-85-3140
F A X I +81-956-85-6872
U R L <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo>

印刷所 株式会社 つじ印刷