

目次

研究報告

【経常研究】

01 低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料の開発
ー溶融スラグとフライアッシュの有効活用技術の開発ー

07 新規な耐熱素材の開発

【受託研究】

11 陽極接合技術を用いた陶磁器と金属箔の直接接合(JSTつなぐしくみ事業)

17 高輝度蓄光製品の開発(新エネルギー・環境産業事業可能性調査事業)

【共同研究】

23 抗菌・防カビ機能をもつ粘土鉱物系複合材料の作製と循環水における
レジオネラ属菌抑制

ノート

【戦略プロジェクト研究】

28 環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究
ー新規リン吸着材による排水高度処理システムの構築と回収リンの循環利用技術の開発ー

【経常研究】

31 新製品開発のためのデザイン手法の開発
ー「感性」価値を指標としたユーザー意識調査とその検討ー

34 デザインプロセスにおける陶磁器分野に
特化した立体作成デザインツールの開発

37 新陶土による軽量食器の開発
ートリジマイト量産化技術の基礎的検討ー

40 陶磁器製給食食器の市場調査報告(研究マネジメントFS事業)

43 溶融スラグ、廃ガラス等を活用した水熱反応による吸着材の開発
(産業廃棄物税充当事業)

46 人工海浜造成のための覆砂材料に関する研究
(大村湾の水といのちを守り育む事業)

■ 研究の概要

低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料の開発

—溶融スラグとフライアッシュの有効活用技術の開発—

研究開発科：永石雅基・山口典男・木須一正

山口大学：池田 攻・中邑義則

県内5箇所より排出された溶融スラグを原料とし、高強度のジオポリマー固化体を作製することができた。また、県内4箇所より排出されたフライアッシュを原料とし、NaOHを添加した水熱処理によりゼオライトが合成された。

新規な耐熱素材の開発

陶磁器科：秋月俊彦・梶原秀志・小林孝幸・山口英次

客員研究員：井上元之

白色で吸水性のない低価格のコーディエライト質耐熱素材の開発を行った。その結果、素地の化学組成を制御することで吸水率0.1%以下、急冷温度差 (ΔT) 300°Cの熱衝撃に耐える白色の食器を試作することができた。

陽極接合技術を用いた陶磁器と金属箔の直接接合 (JSTつなぐしくみ事業)

研究開発科：山口典男

陶磁器と金属箔の陽極接合において、金属箔の種類および箔の厚みが接合性へ及ぼす影響について検討した。大気中と真空中の両方で接合可能であったのはアルミニウム箔のみであり、厚さ25 μm 以下において強固な接合が達成された。

高輝度蓄光製品の開発 (新エネルギー・環境産業事業可能性調査事業)

陶磁器科：吉田英樹

九州大学大学院：藤野 茂・梶原稔尚

(有)筒山太一窯：福田太一・福田友和

蓄光顔料とガラスを原料とする高耐候性・高輝度蓄光製品の開発を行った。焼成条件やガラス組成を最適化することにより、視認可能な輝度を20時間維持でき、屋外で翌朝まで発光する蓄光製品の基本技術を確立した。

■ 研究の概要

抗菌・防カビ機能をもつ粘土鉱物系複合材料の作製と
循環水におけるレジオネラ属菌抑制

研究企画課：阿部久雄、研究開発科 高松宏行・木須一正・増元秀子

粘土鉱物のモンモリロナイトに銀とカフェインの混合物を導入した抗菌・防カビ材は、大腸菌、黄色ブドウ球菌、青カビ、クロコウジカビなどに対して著しい抑制効果を示した。更に循環水中のレジオネラ菌を24～48時間でほぼ完全に抑制することが明らかとなった。

環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究

—新規リン吸着材による排水高度処理システムの構築と回収リンの循環利用技術の開発—
研究開発科：高松宏行・永石雅基・狩野伸自

長崎県諫早市の中央干拓地から排出される農業排水よりリンを除去する技術の開発を目的に、1日に500Lの処理が可能な小型リン吸脱着システムを用いたフィールド試験を実施する。平成22年度は、小型リン吸脱着システムの設計および実験に必要なリン吸着材の製造を行った。

新製品開発のためのデザイン手法の開発

—「感性」価値を指標としたユーザー意識調査とその検討—
研究開発科：桐山有司
陶磁器科：依田慎二・中原真希
長崎県立大学：山口夕妃子

本研究では、感性を指標として定量化することにより、新製品開発のための新しいデザイン手法を提案することを目的としている。感性を感覚的要素と機能的要素に分け、ユーザー意識調査を行った結果、用途別、年代別などにおける傾向が明らかとなった。

デザインプロセスにおける陶磁器分野に特化した立体作成デザインツールの開発

陶磁器科：依田慎二
研究開発科：桐山有司

本研究は、陶磁器のデザインを容易に行うことができる3次元CADソフトの開発を目的としている。平成22年度は、市販のソフトを陶磁器製品専用にカスタマイズを行い、茶碗、皿などの5種類の回転体について開発することができた。

■ 研究の概要

新陶土による軽量食器の開発

—トリジマイト量産化技術の基礎的検討—

研究開発科：山口典男・武内浩一

陶磁器科：河野将明

トリジマイトの商業的合成を目的とし、アモルファスシリカに鉱化剤として炭酸カリウムを混合し、最適合成条件について検討した。1400°Cで焼成した場合に最もトリジマイトの生成割合が高くなることが明らかとなった。

陶磁器製給食食器の市場調査報告（研究マネジメントFS事業）

陶磁器科：河野将明

陶磁器製品の販売促進を図ることを目的に、全国および長崎、佐賀、福岡の小中学校における陶磁器製食器採用率、また導入に際しての阻害要因を調査した。その結果、長崎県内の小中学校の陶磁器製食器の採用率は36.5%であり、更なる導入の余地があることが示された。

溶融スラグ、廃ガラス等を活用した水熱反応による吸着材の開発

（産業廃棄物税充当事業）

研究開発科：永石雅基

溶融スラグ等を水熱処理し、合成試験を行った。溶媒に水のみを用い水酸化カルシウムを添加した系ではトバモライトが生成した。一方、溶媒に5N NaOH水溶液を用いた系ではフォージャサイト型のゼオライトとトバモライトが生成した。合成したゼオライトを用いた吸着試験では、天然ゼオライトに比べ鉛やカドミウムを短時間で吸着することが明らかとなった。

人工海浜造成のための覆砂材料に関する研究（大村湾の水といのちを守り育む事業）

研究開発科：高松宏行

全国的に砂浜が減少傾向にある中で、人工的に海岸を造成する覆砂材料について検討した。陶磁器屑に牡蠣殻を約20%配合することで、かさ密度を天然海砂に近づけることができ、色調についても白色度が高い人工覆砂材料が得られた。

— 経常研究 —

低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの 機能性材料の開発 — 溶融スラグとフライアッシュの有効活用技術の開発 —

研究開発科 永石雅基・山口典男・木須一正
山口大学 池田 攻・中邑義則

要 約

県内5箇所では排出された溶融スラグと県内4箇所のフライアッシュの分析結果では、スラグは $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ が主成分であり、フライアッシュは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主成分のものと $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主成分のものが存在していた。溶融スラグを用いたジオポリマー固化体は、従来の固化体に比べ、最大3倍の強度を示すことが確認された。フライアッシュの水熱合成では、アルカリ添加でゼオライトが生成することが認められ、特に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が低いほどゼオライトが多く生成すること、および処理温度によりゼオライト相が変化することが確認された。また、溶融スラグを用いたジオポリマー固化体を水熱処理することでゼオライトが生成することが確認された。

キーワード：溶融スラグ、フライアッシュ、ジオポリマー、水熱合成、ゼオライト

1. はじめに

長崎県内の廃棄物処理事業所における一般廃棄物を処理した焼却灰は、減容化等の目的のため溶融処理により溶融スラグとして年間約12,000トンが排出されている。これら溶融スラグのうち、アスファルト骨材や路盤材等として利用されているのは65%であり、35%(4,300トン/年)の溶融スラグは利活用されず、年々貯留量が増加している。さらに、各事業所から排出される溶融スラグの化学組成や物性等が異なるため、同じ条件による加工や利用も難しい現状である。一方、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュはセメント混和材に使用されているが13%(約10万トン/年)が未利用となっている。

このような状況から、環境への負荷が少ない低温、省エネ、低コストのプロセスを用い、これら無機系廃棄物を有効活用できる技術開発が、県内の廃棄物処理事業所や電力事業所から求められている。当センターは、無機粉末に硬化液(水ガラスと苛性ソーダの混合水溶液)を加えることで、ブロック状の固化体を作製する「ジオポリマー技術」を保有しており、この技術を用いた無機系廃棄物の有効利用の研究を行っている。一方、水熱合成は熱水条件下で無

機イオンを反応させることで鉱物を合成する技術であり、無機系廃棄物の処理活用に応用されており、フライアッシュからゼオライトの合成も行われている¹⁾。

本研究では、未利用の溶融スラグおよびフライアッシュを、建材・魚礁・吸着材等の素材として有効活用する目的で、ジオポリマー技術による無機廃棄物の固化と、無機廃棄物からのゼオライトの合成を検討した。

2. 実験方法

2.1 県内無機系廃棄物の収集と分析

県内5箇所の一般廃棄物焼却灰の溶融スラグ(以下スラグ)と県内4箇所の発電所やボイラーなどから排出されるフライアッシュを収集し、蛍光X線分析装置(Philips製 MagiX PRO)による化学分析および粉末X線回折装置(Philips製 MPD1800)による鉱物相の同定を行った。また、一般廃棄物焼却灰のスラグのうち1箇所を選定し、1年間サンプリングを行い、年間を通じたスラグの組成変動について測定した。

2.2 ジオポリマー技術を用いたスラグ固化体の作製

長崎県内で排出される一般廃棄物のスラグがジオポリマー技術により固化が可能であるかを検討するために固化実験および固化体の強度測定を行った。原料粉末は、スラグをボールミルで乾式粉碎し、目開き63 μ mの篩を通過したスラグ粉末(S)を用いた。また、硬化液(L)は1号水ガラスを希釈し、嵩比重が約1.27g/cm³とした水ガラス水溶液と10N NaOH水溶液を体積比で3:1となるように混合した液を用いた。固化性能についてはセメントの凝結時間を評価するJIS R5201を参考にし、ピカー針(始発用標準針)を用いて針の侵入深さから簡易的に固化状態を評価した。スラグ粉末と硬化液の比(L/S)を0.4とし、混練後直径30mm、高さ25mmのプラスチック容器に入れ、室温で養生した。所定時間毎にサンプルを取出し、針の侵入深さを測定した。このとき、針を表面に載せてから、3 min後の侵入深さを読み取った。

固化体の性状を評価するために、L/S比が0.4とし、混合物を粘性が出るまで混練したスラリーを、20×20×80mmの型枠に流し込み、養生温度80℃、相対湿度100%で、3～48h反応させ固化体を作製した。固化体の3点曲げ強さ、細孔径分布測定装置(Quantachrome製 Pore Master 60GT)を行い評価した。

2.3 水熱技術によるフライアッシュからの鉱物(ゼオライト)の合成

出発原料にフライアッシュを用いてゼオライトを合成する条件の検討として、SiO₂/Al₂O₃モル比、溶媒(水)へのアルカリ添加、処理温度を変化させた実験を行った。SiO₂/Al₂O₃モル比はアルミニウム源として水酸化アルミニウムを添加することで2.00、1.00、0.66の3水準、アルカリ添加は未添加と2N NaOH水溶液の2水準、および水熱処理温度は180℃と220℃の2水準を組み合わせた計12条件で実験を行った。水熱処理後の試料の評価では、粉末X線回折装置による鉱物相同定と電子顕微鏡(JEOL製 JSM-6300F)による形状観察を行った。さらに、5ppmのアンモニア水溶液にゼオライト試料1gを添加し、時間経過における水溶液中のアンモニア濃度をスペクトロクアント(メルク製 NOVA60)により吸光度を測定した。測定したアン

モニア濃度を基にゼオライト試料1gにおけるアンモニア吸着力を算出した。

2.4 水熱技術によるジオポリマー固化体のゼオライト化の検討

県内で排出された溶融スラグを63 μ m以下に粉碎した粉末を出発原料に用い、2.2に記載の硬化液を加え混練後、15×15 mm角柱状のプラスチック容器に流し込み、養生温度80℃、相対湿度100%で48h反応させ固化体を作製した。このジオポリマー固化体にゼオライト生成助剤としてAl(OH)₃と5N NaOH水溶液を添加し、180℃で24hの水熱処理を行った。生成した試料は、X線回折による鉱物相同定と走査型電子顕微鏡による形状観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 県内無機系廃棄物の収集と分析

各施設における一般廃棄物焼却灰のスラグの主要構成元素と構成相を表1に示す。酸化鉄の含有量に大きな違いが見られるが、どのスラグもSiO₂-CaO-Al₂O₃が主要構成成分になっていることが明らかとなった。また、一部のスラグで構成相に石英が少量含まれていたが、主要構成相は非晶質相であった。

県内4事業所から出るフライアッシュの主要構成元素割合を表2に示す。この表から発電所A、B、Cから出てくるフライアッシュでは、多少の含有量の違いは認められるがSiO₂-Al₂O₃が主要構成成分であった。一方、工場DのフライアッシュはCaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃が主要構成成分で、特に

表1 都市ごみ溶融スラグの化学成分

	(mass%)				
	施設A	施設B	施設C	施設D	施設E
SiO ₂	40.5	35.7	31.7	33.4	37.0
CaO	27.7	19.0	37.4	33.2	24.0
Al ₂ O ₃	16.8	13.0	13.9	14.2	14.0
Fe ₂ O ₃	1.4	20.3	4.3	5.3	10.9
P ₂ O ₅	2.1	2.5	2.7	4.1	2.0
MgO	2.5	2.0	2.6	2.9	2.5
アルカリ [*]	5.8	4.3	3.4	2.8	5.2
構成相	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質 石英(少)	非晶質

^{*}アルカリは、Na₂O、K₂Oを合算した値

表2 各フライアッシュの主要構成成分割合 (mass%)

	発電所A	発電所B	発電所C	工場D
SiO ₂	67.4	59.4	58.0	20.0
Al ₂ O ₃	24.9	27.8	29.0	10.0
CaO	0.9	2.8	4.8	35.7
Fe ₂ O ₃	2.7	4.8	3.3	20.9
MgO	0.8	0.9	1.3	7.8
アルカリ※	1.8	1.8	1.1	0.4

※アルカリは、Na₂O、K₂Oを合算した値

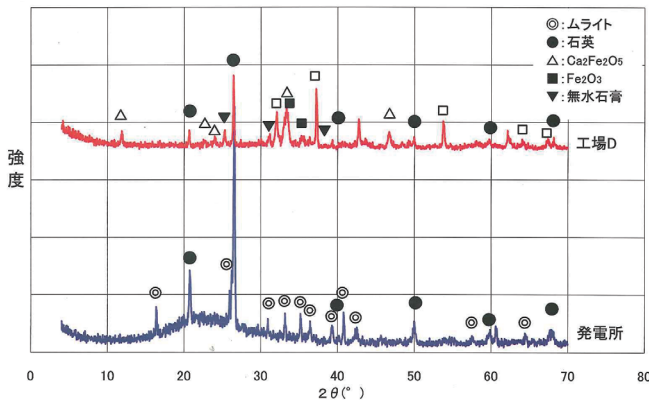


図1 各フライアッシュのX線回折パターン

CaOやFe₂O₃が著しく多いことが確認された。これらの違いは図1のX線回折測定でも顕著で、発電所のフライアッシュが結晶相として石英とムライトから構成されているのに対し、工場Dのフライアッシュは石英、CaO、Ca₂Fe₂O₅、Fe₂O₃および無水石膏など多くの結晶相から構成されていた。

スラグの年間化学組成変動(主要構成元素)を図2に示す。SiO₂とCaOの変動幅は約10%で最も大きく、SiO₂が増えた時にはCaOが減少し、SiO₂が減少した時には、CaOが増える傾向が確認された。Al₂O₃や他のアルカリ、アルカリ土類金属は、ほとんど変化がないことが確認された。

3.2 ジオポリマー技術を用いたスラグ固化体の作製

固化体スラグのビカー針試験の結果を図3に示す。侵入深さ25mmは、容器の底まで針が到達し、固化が進行していないことを表し、侵入深さ0mmは、表面に針が留まっており、固化していることを

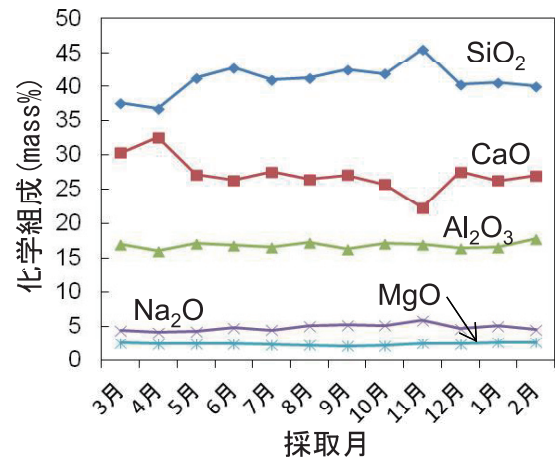


図2 都市ごみ溶融スラグの年間組成変動

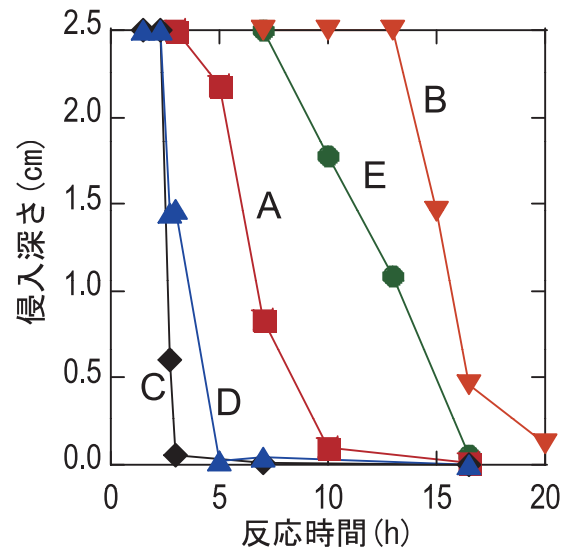


図3 反応時間と針の侵入深さの関係

表している。溶融スラグの種類により、固化するまでの時間が著しく異なっており、施設Cのスラグでは約3時間で針が侵入しなくなっている。一方、施設Bのスラグでは、20時間経過後もわずかに針が侵入しており、完全には固化していないことが分かる。このような違いが生じた理由としては、表1に示す化学組成のCaO量が影響していると考えられる。すなわち、CaO量が多いスラグでは、固化が早く進行し、少ないスラグではゆっくりと固化が進行している。この結果から、CaOが40%を越えるスラグでは、固化が極端に早く進行することが予想され、室温での混練・鑄込みなどの作業時間を確保できない可能性が考えられた。また、反応がゆっくり進むスラグにおいては、養生温度を上げ、反応性

表3 各溶融スラグジオポリマー固化体の3点曲げ強さ

(MPa)					
施設A	施設B	施設C	施設D	施設E	文献値 ²⁾
16.8	12.4	10.5	4.4	3.7	5.3

※文献値は、代表的な活性フィラーであるフライアッシュを用いたジオポリマー固化体

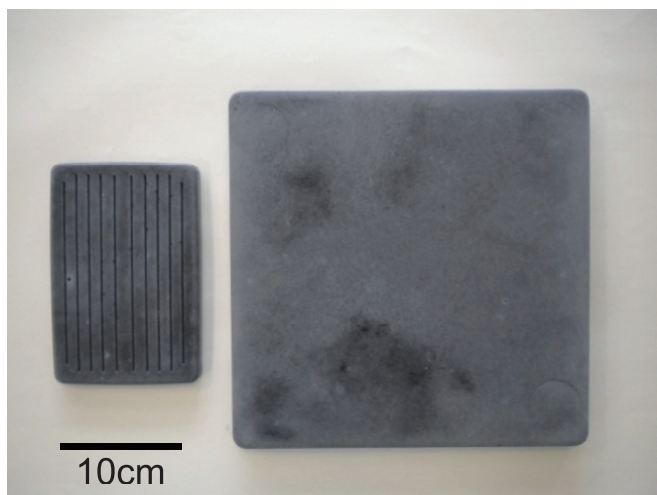


図4 都市ごみ溶融スラグを用いたジオポリマー固化体の一例(施設A)

を向上させることで、固化までの時間を短くすることが可能である。

次に、80℃、24h養生した固化体の3点曲げ強さを表3に示す。固化までの時間はスラグの種類により異なるが、80℃の条件では概ね20～60min程度であった。最も強度の高い施設Aのスラグを用いた固化体の外観写真を図4に示す。施設D、Eのスラグでは発泡現象に伴う体積増加(図5)を示し、嵩密度の低下により強度が低くなっていた。一方、施設A、B、Cのスラグは発泡現象を示さず、代表的な活性フィラーであるフライアッシュの固化体²⁾と比べ、約2～3倍の強度を示し、ジオポリマー固化体としては、非常に高い強度を有することが確認された。

80℃で養生した各固化体の累積細孔容積曲線を図6に示す。最も高い強度を示す施設Aの固化体は10nm付近の細孔が多い組織を形成していた。また、施設B、C、D、Eの細孔構造は類似しており、100μm

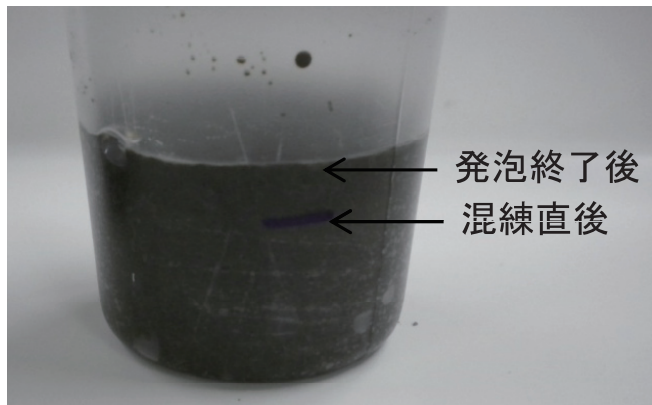


図5 都市ごみ溶融スラグの発泡現象による体積膨張の一例(施設D)

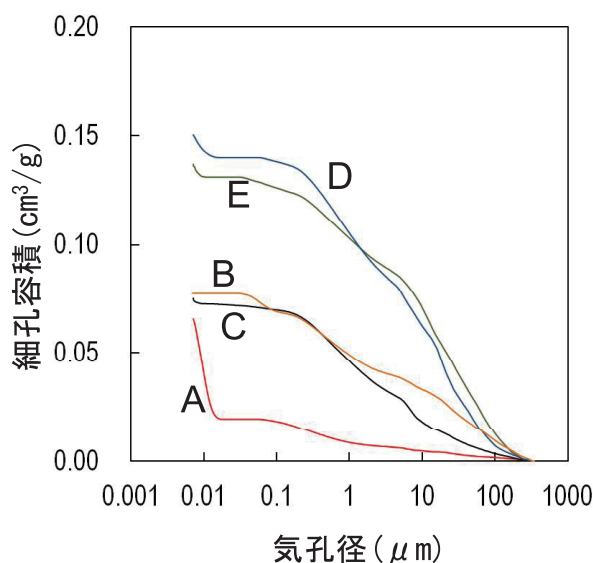


図6 都市ごみ溶融スラグの累積細孔分布曲線

から100nmにかけて、細孔が分布しており、100nm以下の細孔はほとんどないことが分かる。施設D、Eは細孔容積量が、施設B、Cよりも多く多孔質となっていることがわかった。これは、上でも述べたように、施設D、Eのスラグは発泡現象を示したことから、細孔容積が大きくなったと考えられた。このように、スラグの種類によって、化学的・物理的性質は著しく異なっており、ジオポリマー技術を適用する場合には、その性質を見極めることが重要であることが明らかとなった。また、類似の性質を示すスラグを大量に得ることは難しく、都市ごみ由来のスラグを利用する場合には、発生した地域で活用する「地産地消」型の利用方法を考える必要があると考えられる。

表4 フライアッシュの水熱反応条件

条件	出発原料	溶媒	処理温度	原料の鉱物相
A	F.A※	水	180℃	ムライト、石英
B	F.A※	NaOH溶液	180℃	ムライト、石英
C	F.A※+Al(OH) ₃	NaOH溶液	220℃	ムライト、石英、キョウサイト

※: F. Aはフライアッシュの略

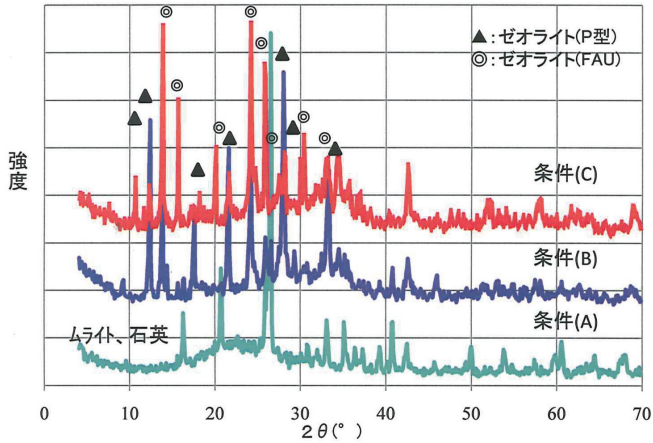


図7 フライアッシュの水熱処理後のX線回折パターン

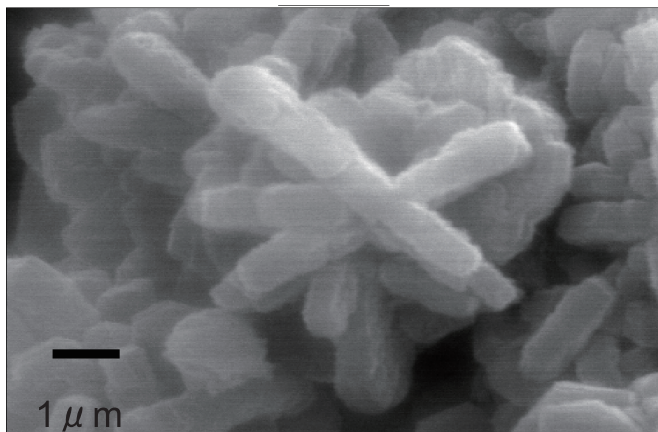


図8 水熱合成して得られたゼオライト(P型)の電子顕微鏡写真例

3.3 水熱技術によるフライアッシュからのゼオライトの合成

発電所Cのフライアッシュを出発原料にした水熱合成条件を表4に示す。これらの条件でフライアッシュを水熱合成することで得られた試料のX線回折測定結果を図7に示す。この図からNaOHを添加した条件ではゼオライトが生成したが、NaOH未添加ではゼオライトは生成せず、水熱処理前と同様に石英、ムライトおよび水酸化アルミニウムのまま

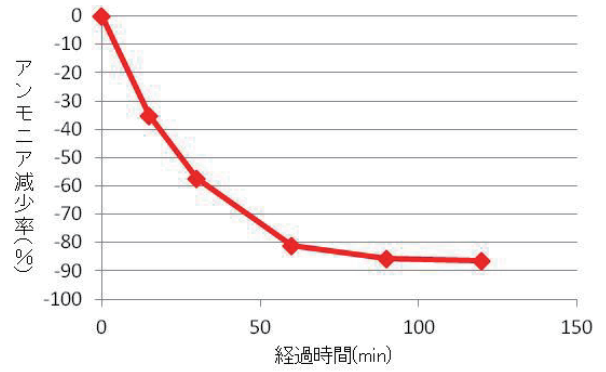


図9 合成ゼオライト(フォージャサイト型)のアンモニア吸着特性(5ppmアンモニア水溶液50ml中に試料1gを添加)

であった。また、SiO₂/Al₂O₃比率が低くなるほど原料中の石英やムライトは減少し、ゼオライトの生成量が増加した。処理温度による違いでは、180℃ではP型ゼオライトが主相でフォージャサイト型ゼオライトが含まれる状態であったが、220℃ではフォージャサイト型ゼオライトが主相となりP型ゼオライトがわずかに認められるという状態で、相の構成割合が逆転していた。また、形状観察ではブロック状、板状および針状の形態をした粒子が確認された(図8)。

また、フライアッシュから合成したフォージャサイト型ゼオライトのアンモニア吸着試験の結果を図9に示す。この図から見られるように合成したゼオライトのアンモニアの吸着試験では、1時間後に約80%のアンモニアが吸着され、2時間後には約90%のアンモニアを吸着できることが確認できた。

3.4 水熱技術によるジオポリマー固化体のゼオライト化の検討

溶融スラグを用いたジオポリマー固化体の水熱処理試料のX線回折測定結果を図10に示す。この図からジオポリマー固化体の水熱処理では、立方晶系のアナルサイム型ゼオライトが生成することが確認された。また、形状観察では粒状の形態をした生成物が確認された(図11)。

4. まとめ

(1) 県内5箇所のスラグと県内4箇所のフライアッシュの分析結果では、スラグはSiO₂-CaO-Al₂O₃が

参考文献

- 1) 逸見彰男、石炭灰廃棄物を原料にするゼオライトおよびその関連鉱物の合成、日本土壤肥料学雑誌、第58巻、pp.150-152 (1987).
- 2) 党鋒、三国彰、平野義信、小松隆一、池田攻、フライアッシュをフィラーとするジオポリマー材料の蒸気養生による調製、特にバインダー物質について、J.Ceram.Soc.Jpn, 113(1)、pp.82-86 (2005).

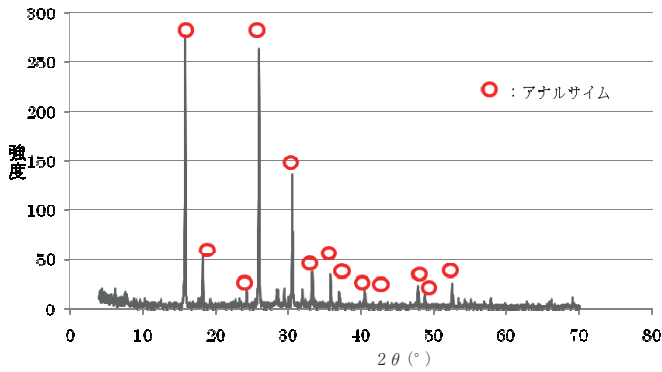


図10 溶融スラグを原料としたジオポリマー固化体の水熱処理品のX線回折パターン

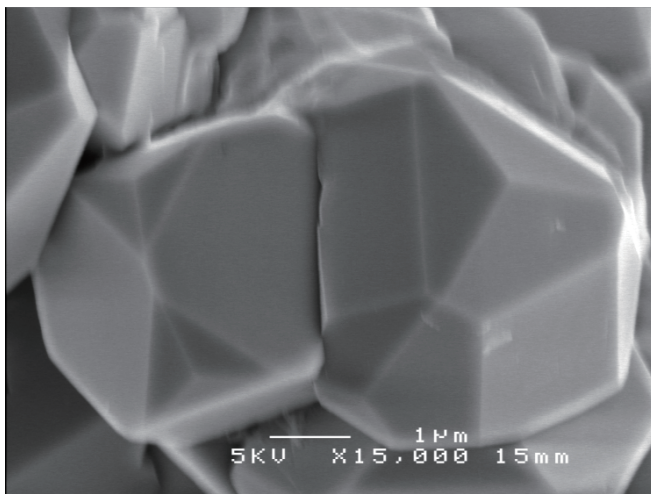


図11 溶融スラグのジオポリマー固化体の水熱合成試料の電子顕微鏡写真

主要構成成分であり、フライアッシュは主要構成成分が $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のものと $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のものが存在した。

(2) 一般廃棄焼却灰のスラグのジオポリマー固化体は、フライアッシュを用いたジオポリマー固化体と比べ、約3倍の強度を示すものが確認された。

(3) フライアッシュの水熱合成では、 NaOH を添加することでゼオライトが生成することが認められた。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が低いほど原料中の石英やムライトが減少し、ゼオライトが多く生成すること、および処理温度が高くなるとゼオライトのP型が主体の構成からフォージャサイト型が主体の構成に変化することが確認された。

(4) スラグを用いたジオポリマー固化体の水熱処理では、アナルサイム型ゼオライトが生成することが確認された。

— 経常研究 —

新規な耐熱素材の開発

陶磁器科 秋月俊彦・梶原秀志
小林孝幸・山口英次
客員研究員 井上元之

要 約

現在、耐熱性の陶磁器食器は、低熱膨張であるペタライトを主原料に用いたものが主流となっている。しかし、ペタライト系の耐熱陶器は吸水性があるため汚れやすいことと、近年ペタライトの価格が高騰を続けていることが問題となっている。そこで、吸水性のない磁器質で、低価格原料のタルクを主原料に用いたコーディエライト質の耐熱磁器製品を得ることを目的に素地と釉薬の開発を行った。まず、磁器質で、耐熱衝撃性に優れた低い熱膨張係数と、湾曲度の小さい焼結体を得るため、原料中の $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量の影響について検討を行った。その結果 $\text{SiO}_2:53\text{mass}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:33\text{mass}\%$ 、 $\text{MgO}:14\text{mass}\%$ の配合組成で、外割 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量が $2.2\text{mass}\%$ のときSK10還元焼成した焼結体が、吸水率 0.1% 以下の磁器質で、 70°C における熱膨張係数が 3.1×10^{-6} となる焼結体が得られた。そこで次に、開発した素地に適合する低熱膨張の釉薬について検討を行った結果、 700°C での熱膨張係数が素地よりも低い、 2.5×10^{-6} の釉薬が得られた。さらに、開発した素地と釉薬を用いて直径 300mm の白色で磁器質の試作品を作製し、熱衝撃試験を行ったところ、急冷温度差(ΔT) 300°C の熱衝撃に耐えることが確認された。

キーワード：コーディエライト質、白色磁器、耐熱衝撃性、低熱膨張

1. はじめに

現在、電子レンジの普及率は一般家庭において 90% を越え、オープンレンジやスチームオープンといった新しい機能が付加されたものも多く市販されている。そのため、使用する陶磁器製の食器も、そのような新機能の家電製品に対応できるものが市場から求められている。具体的には、耐熱衝撃性はもちろんのこと、汚れを防止するため吸水性のない磁器質であることが必要である。また、一般的な耐熱陶磁器の主原料であるペタライト($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)の価格が年々高騰していることから、ペタライトに代わる低価格原料を用いた耐熱素材であることも必要である。これらの観点から今回、これまで報告されている文献¹⁾を基に、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を主原料に用いたコーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)質の耐熱磁器製品の開発を目的に素地と釉薬の研究を行った。

2. 実験方法

2.1 素地の開発

天草磁器と同じSK10還元焼成において、磁器質で耐熱衝撃性に優れた低い熱膨張係数(目標値として 700°C での熱膨張係数が 3.0×10^{-6})と、湾曲度の小さい磁器焼結体を得るため、原料中の $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量の影響について検討を行った。

原料には、表1に化学分析値を示した焼タルク、アルミナ、ペタライト、中国セリサイト、蛙目粘土、SPカオリンを使用し、 $\text{SiO}_2:53\text{mass}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:33\text{mass}\%$ 、 $\text{MgO}:14\text{mass}\%$ の組成で、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量が外割で $2.9\text{mass}\%$ (No.1)、 $2.2\text{mass}\%$ (No.2)、 $1.5\text{mass}\%$ (No.3)、 $1.2\text{mass}\%$ (No.4)の4種類の調合点を目標に原料配合を行った。配合した原料をボールミルにより16時間湿式粉碎後、脱水処理したものを試験坯土とした。

得られた試験坯土を、水と珪酸ソーダで泥漿粘度 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下に調整を行った後、石膏型に流

し込み、試験体(10mm×70mm×4mm)を作製した。

試験体は乾燥後、900℃で素焼きを行い、図1に示すように、60°の角度で耐火煉瓦に設置し、ガス窯SK10で還元焼成を行った。比較用として、市販の天草陶土でも同様の試験体の作製と焼成を行った。得られた試験体について、60°から焼成

後の角度を引き、湾曲度を測定するとともに、吸水率と嵩比重の測定、さらに熱機械分析装置(リガク製 TMA8310)を用いて700℃における熱膨張係数の測定を行った。また、X線回折装置(Philips製 MPD 1800)を用いて、試験体の鉱物組成の同定も行った。

2.2 釉薬の開発

開発した素地に適合する熱膨張の低い釉薬について検討を行った。釉薬の原料には、珪石、ペタライト、長石、アルミナ、焼タルク、ドロマイトを使用し、表2に示すA、B、C3種類の配合について検討を行った。各配合について秤量の後、ボールミルで湿式粉碎を行い、その後、脱水したものを塊状にして電気炉1300℃で酸化焼成を行った。得られた塊状の釉薬焼結体から試験片(直径5mm×長さ20mm)を切り出し、熱膨張の測定を行った。

表1 使用し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	
焼タルク	65.0	0.2	0.1	-	2.2	32.5	-	0.1	
アルミナ	-	99.5	-	-	-	0.2	0.4	-	
ペタライト	77.8	16.9	-	-	0.3	0.1	0.3	0.2	
中国セリサイト	52.3	35.9	0.4	0.8	0.2	0.3	1.6	8.6	
蛙目粘土	57.4	38.0	1.7	0.8	0.2	0.4	0.1	1.4	
SPカオリン	54.9	41.7	0.8	0.1	0.1	0.4	0.1	2.0	

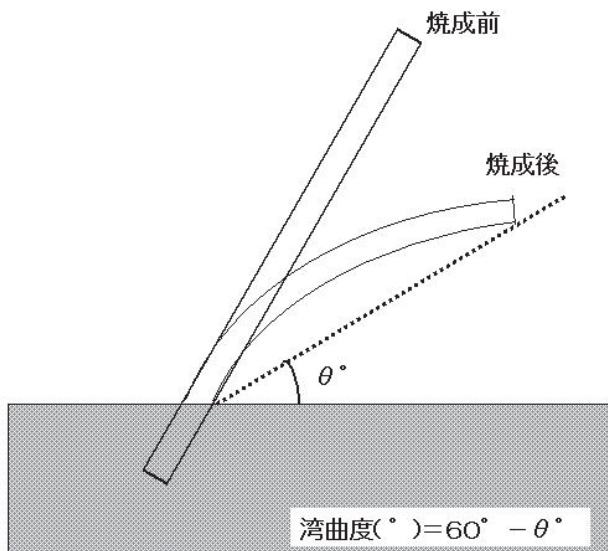


図1 湾曲度の測定方法

表2 釉薬の配合表

	(mass%)		
	A	B	C
珪石	42.5	42.5	42.5
長石	12	11	9.5
アルミナ	6.7	6.7	6.7
焼タルク	5.3	5.3	6.1
ドロマイト	3.5	4.5	5.2
ペタライト	30	30	30

2.3 試作品の作製

今回開発した坯土を用いて、圧力鑄込みにより、直径300mmの皿の成形を行った。成形体を乾燥の後900℃で素焼きを行い、呉須による下絵の加飾を行った。その後、開発した釉薬を施釉し、ガス窯でSK10還元焼成を行った。

2.4 試作品の熱衝撃試験

作製した直径300mmの皿形状の試作品を用いて、JIS-S2400に準拠し熱衝撃試験を行った。

また、オープンでの使用を想定し、オープン最高温度350℃における下記のオープン・ツー・テーブルテストとフリーザー・ツー・オープンテストも実施した。

オープン・ツー・テーブルテスト

試作品を350℃に加熱したオープンに入れ1時間保持した後、室温のアルミ板(5mm厚)上に取り出し5分間放冷してから、ひび割れ、貫入などの有無を調べた。

フリーザー・ツー・オープンテスト

試作品に水を2/3容量入れてフリーザー中にマイナス20℃、3時間放置する。次いで350℃に加熱したオープンに移し、5分間おいた後取り出してひび割れ、貫入の有無を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 素地の開発

今回検討した、原料配合の異なる4種類の生地について、得られた焼成後試験体の嵩比重、700℃での熱膨張係数、湾曲度と、さらに吸水率の測定結果を図2と表3に示す。

図2と表3より、Na₂O+K₂O量が低下するに従い、湾曲度は小さくなり、変形は抑えられるが、逆に、吸水率は大きくなり磁器化しにくくなることが明らかとなった。

また、700℃での熱膨張係数もNa₂O+K₂O量の減少と共に、その値が小さくなる傾向が認められた。これらのことから、原料中のNa₂O+K₂O量が、それら焼結体特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

そして今回、目標とする素地の特性の一つとして、吸水率が0.1%以下の磁器質であることが必要条件であり、それを満足するのはNo.1とNo.2の試験体であった。さらにその中でも、No.2の試験体が、湾曲度の値が天草磁器の値より小さいことから、天草磁器に比べ、焼成による変形が小さく、嵩比重は天草磁器とほぼ同等の素材であることが示された。また、No.2の試験体は、700℃での熱膨張係数の

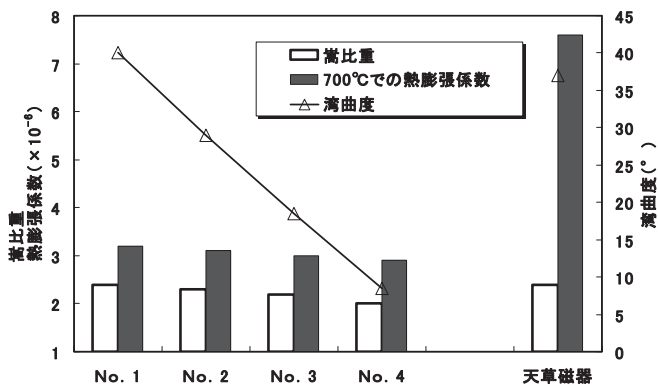


図2 ガス窯SK10還元焼成における各種試験体の特性

表3 ガス窯SK10還元焼成における各種試験体の吸水率

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	天草磁器
吸水率	<0.1%	<0.1%	0.3%	9.9%	<0.1%

値も、今回目標とした 3.0×10^{-6} にほぼ近い 3.1×10^{-6} の値を示し、磁器質でありながら、良好な低熱膨張素材であることが確認された。

X線回折装置により、各試験体の鉱物組成の同定を行った結果、すべての試験体がコーディエライト単相であることが確認された。その中で特に、試験体の特性が良好なNo.2試験体の測定結果を図3に示す。

3.2 釉薬の開発

今回検討を行った3種類(A、B、C)の釉薬について、熱膨張率の測定結果を図4に示す。図4より、長石の添加量が少なくなるほど、熱膨張率が小さくなる傾向が認められ、3種類の中で長石の割合が最も少ないC配合の釉薬が、熱膨張率の小さな釉薬になることが示された。

開発した素地とC配合の釉薬の熱膨張曲線を重ねると図5になる。図5より、700℃における熱膨張係数の値は、素地が 3.1×10^{-6} に対し、C配合の釉薬は 2.5×10^{-6} と、素地より小さい値を示した。こ

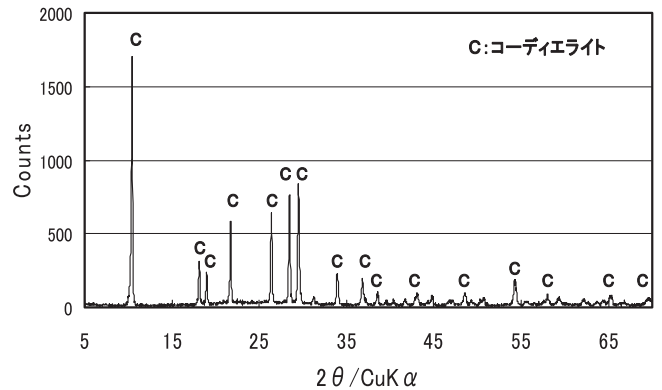


図3 No.2試験体の鉱物組成

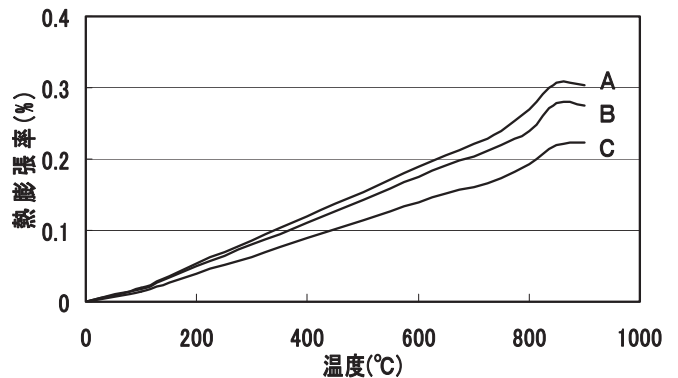


図4 各種釉薬の熱膨張曲線

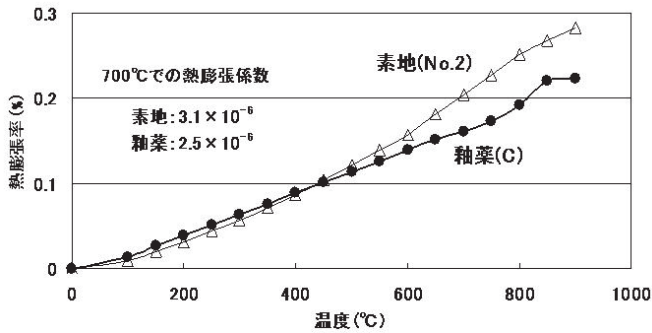


図5 素地と釉薬の熱膨張曲線



図6 耐熱磁器試作品

のことから、C配合の釉薬は素地に施釉した場合、釉薬層にわずかに圧縮の応力が発生することで、貫入の発生しない、素地に適合する釉薬であると考えられる。

3.3 試作品による特性評価

今回開発した素地と釉薬の適合性の確認と、その焼結体特性を評価するため、今回の素地と釉薬で皿(直径300mm)形状の試作品の作製を行った。試作した皿の外観を図6に示す。

試作品を目視により観察した結果、貫入など亀裂の発生のないことが確認できた。このことから、素地と釉薬の熱膨張差は適切であったと考えられる。また、図6より、釉薬は半マット状態ではあるが、呉須による下絵を確認することができ、染付けによる加飾が可能である。

また、耐熱衝撃性を確かめるため、作製した試作品を用いて、JIS-S2400による熱衝撃試験を行った結果、急冷温度差(ΔT)300°Cに耐えることが確認された。

さらに、オーブンでの使用を想定した最高温度350°Cでのオープン・ツー・テーブルテストとフリーザー・ツー・オープンテストにおいても試験後、亀裂の発生などの異常は認められなかった。

以上のことから今回の研究により、素地が吸水性のない磁器質であり、下絵が施せる白色で、しかも耐熱衝撃性のある磁器食器を得ることができた。本製品は白色の磁器食器でありながら、食品を食器ごと冷凍保存し、そのままオーブンやスチームオーブンで加熱することが可能である。

4. まとめ

(1) 吸水性のない磁器質で、室温~700°Cでの熱膨張係数が 3.1×10^{-6} のコーディエライト質焼結体が得られた。

(2) コーディエライト質焼結体は、天草磁器に比べ、湾曲度の値が小さいことから、焼成時の変形が小さく、嵩比重はほぼ同等の素材であることが明らかになった。

(3) コーディエライト質焼結体の吸水率、湾曲度、熱膨張係数は原料中の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 量に大きく影響することが明らかとなった。

(4) 長石の添加量が少なくなるほど、釉薬の熱膨張率は低下する傾向を示し、今回700°Cにおける熱膨張係数が 2.5×10^{-6} と、素地に適合するものが得られた。

(5) 開発素地(No.2)と釉薬(C)で作製した試作品は、貫入の発生がなく、下絵による加飾も可能で、直径300mmの皿も作製できた。また、JIS-S2400(2000)による耐熱衝撃試験において温度差(ΔT)300°Cで亀裂は認められず、さらにオーブンを使用した耐熱衝撃試験でも充分熱衝撃に耐えることが確認された。

参考文献

- 1) 井上元之、特許第599661号公報。

—受託研究—

陽極接合技術を用いた陶磁器と金属箔の直接接合

研究開発科 山口典男

要 約

陶磁器と金属箔の陽極接合の用途拡大を目的として、箔の厚みおよび金属箔の種類が接合性へ及ぼす影響について検討した。アルミニウム箔の厚みを変えることで、接合力は著しく影響を受け、箔厚 $25\mu\text{m}$ 以下の箔を用いる必要性があることが分かった。また、チタン、ステンレスなど他の箔は、大気中のみならず真空中においても接合体を得ることが出来なかった。

キーワード：陽極接合、陶磁器、アルミニウム箔、釉薬、ガラス、アルカリイオン、高電圧

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、高温で焼付けが行なわれる。例えば、加飾のひとつである金彩は、金液を用い $600\sim 750^{\circ}\text{C}$ で焼成することで得られる^{1,2)}。また、電磁誘導加熱(IH)用土鍋などでは、銀転写紙を用い、約 850°C で焼成される³⁾。このように陶磁器表面を覆う釉薬(ガラス相)と金属との異種材料間の接合には高温での熱処理が必要となる。

一方、ガラスと金属を低温で接合する技術に陽極接合があり、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ている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°C 以上で接合が行なわれる⁵⁾。

これまで、陶磁器に施される釉薬層がガラス相であることに着目し、アルミニウム箔を釉薬上に強固に接合することを明らかにしてきた^{6,7)}。しかしながら、接合後の釉薬の状態、アルミニウム以外の金属での接合の可能性、アルミニウム箔が大気中でも強固に接合する原因などまだ明らかとはなっていない点が多く存在する。そこで、本研究では、アルミニウム箔の厚みの影響および金属箔の種類の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 アルミニウム箔と釉薬の陽極接合

本研究で用いた陽極接合装置の概略図を図1に示す。組成(モル比)が $0.53\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.09\text{K}_2\text{O} \cdot 0.38\text{CaO} \cdot 0.61\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ でガラス相が主となっている釉薬を施した陶板の上に、直径 22mm φで箔厚 $5, 25, 50, 75\mu\text{m}$ のアルミニウム箔をそれぞれ載せ、加熱温度 400°C 、印加電圧 500V 、接合時間 15min の条件で接合した。接合雰囲気は大気中とした。なお、各条件で3検体ずつサンプルを作製した。

2.2 接合体の評価

図2に示すアドヒージョンテスターを用いて、箔

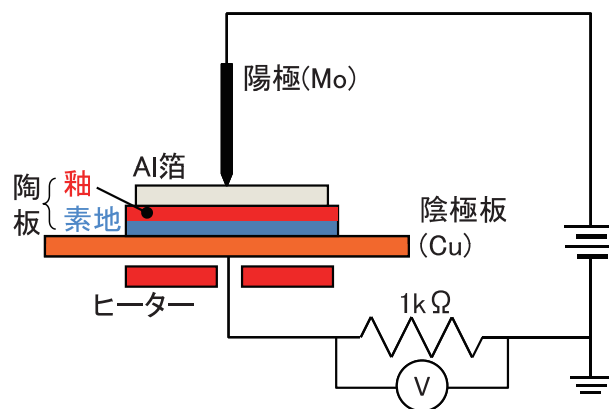


図1 陽極接合装置の概略図と試料配置

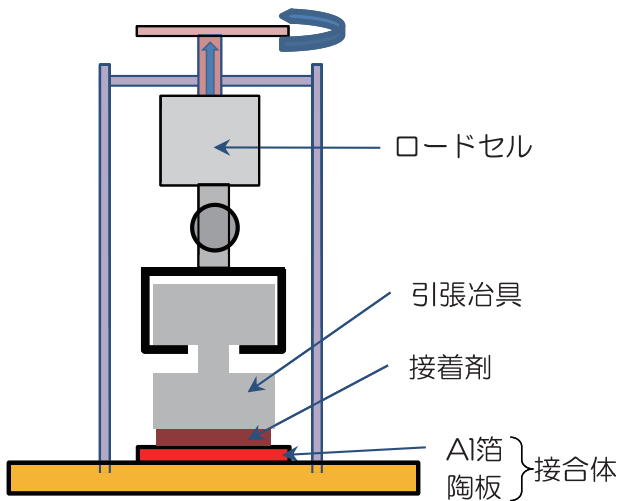


図2 アドヒージョンテスター概略図

と釉薬の剥離荷重を測定した。Al箔と引張治具の接着は、エポキシ系接着剤を用い12時間以上静置することにより行なった。接合界面を観察するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行なった。観察には、接合サンプルを樹脂に包埋し、切断面を研磨したものをを用いた。また、界面付近のアルカリイオンの分布を測定するために、厚み12.5 μ mのAl箔を接合したサンプルを用い、エネルギー分散型X線分析 (EDX) により組成分析を行なった。

2.3 各種金属箔と釉薬の陽極接合

陶磁器への陽極接合において、金属箔の種類の影響を検討するために、チタン(Ti)箔、ステンレス304(SUS304)箔、ステンレス430(SUS430)箔、コバル合金(Fe-Ni-Co)箔を選択し接合実験を行なった。このとき、(1) 雰囲気の影響と(2) 釉薬に含まれる酸化物に着目して検討を行なった。雰囲気の影響については、大気中および真空中で接合実験を行なった。大気中の接合実験は、2.1で示した当センター保有の設備を用い、接合温度400 $^{\circ}$ C、印加電圧500V、接合時間15minとした。また、真空中での接合実験では、神奈川県産業技術センター保有の設備(図3)を用い、接合時の雰囲気圧力を1~3 $\times 10^{-3}$ Paとし、接合温度400 $^{\circ}$ Cもしくは500 $^{\circ}$ C、印加電圧400V、接合時間10minとした。釉薬は石灰釉(0.3Na₂O・0.1K₂O・0.6CaO・0.55Al₂O₃・5SiO₂:以下、基本釉)を用いた。釉薬に含まれる酸化物の影響については、接合金属に主として含まれる元素の酸化物TiO₂もしくは、Fe₂O₃を10mass%基本釉に混合した釉薬を用い、上記と同じ接合条件で実験を行なった。

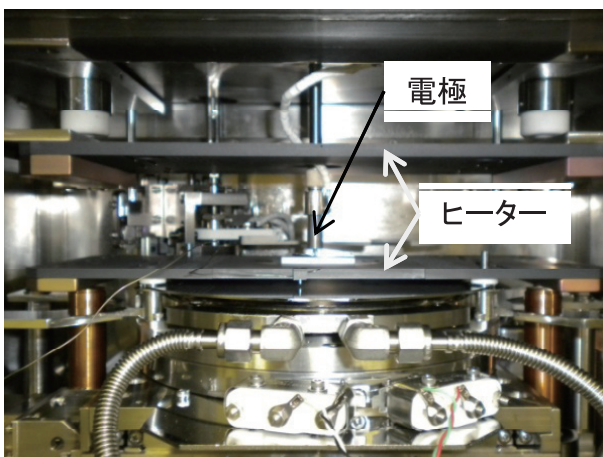
3. 結果及び考察

3.1 アルミニウムの箔厚の影響

図4に各箔厚のAl箔を接合したサンプルの剥離荷重を示す。同一接合条件でも剥離荷重にばらつきが見られたが、箔が薄くなるほどに、剥離荷重が大きくなる傾向が確認された。箔厚が5 μ mと薄い場合には、剥離荷重は最大で1000Nを超え、約2.6MPaの付着強度を示した。一方、75 μ mと箔が厚い場合には、剥離荷重は40N(0.1MPa)と非常に小さな値となった。付着力試験後のサンプルの外観を図5に示す。Al箔の厚みが5、25 μ mで大きな剥離荷重を示した試験片(図4の赤丸)は、付着力



(a) 装置外観



(b) 真空チャンバー内

図3 真空での陽極接合装置外観とチャンバー内部 (神奈川県産業技術センター設備)

試験中に、陶板が割れたり(図5(a))、接着剤面で剥離する(図5(b))など、釉とAl箔の間で剥離が生じておらず、Al箔/釉接合界面の真の付着強度は測定値よりも高いと判断される。また、Al箔の厚みが50、75 μm のサンプルでは、すべての試験片で接合界面での剥離が確認された(図5(c))。

箔厚の異なるAl箔と陶板の間で接合時に流れる電流の測定結果の一例を図6示す。箔厚が厚いほど電流が流れにくい傾向にある。そこで、接合中に流れる電荷量(Q)を(i)式から算出した。

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

ここで、I(t)は接合時に流れる電流である。単位

面積当たりの電荷量と剥離荷重の関係を図7に示す。単位面積当たりの電荷量が増加するに従い、剥離荷重は大きくなる傾向を示した。この傾向は、Al箔が厚くなり剛直性が増すと、釉との密着性が損なわれる部分が多くなるためと考えられ、密着性の低下が釉中の電場形成に影響し、釉中のアルカリイオンの移動、すなわち接合時の電流低下につながったものと考えられる。付着力試験の結果から判断すると、25 μm よりも薄いAl箔が強固な接合には望ましいと考えられる。

また、種々の厚みの箔を用いた接合体界面(Al箔/釉)のSEM写真を図8に示す。どの厚みの箔の場合も、釉と接合している様子が確認できたが、接合界面から10~40 μm の深さの釉内に、クラックの

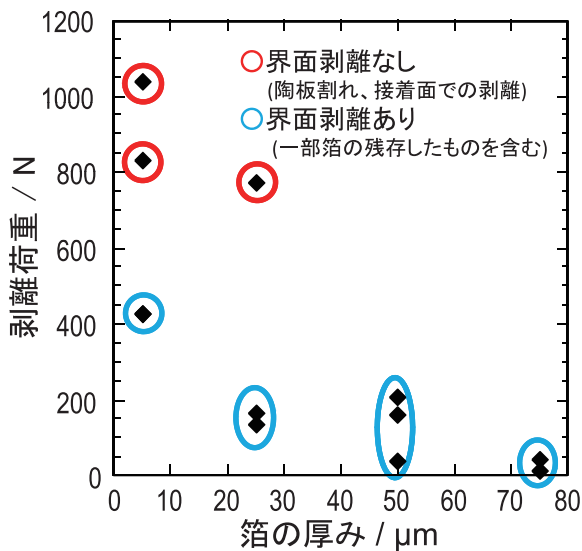


図4 箔の厚みによる剥離荷重

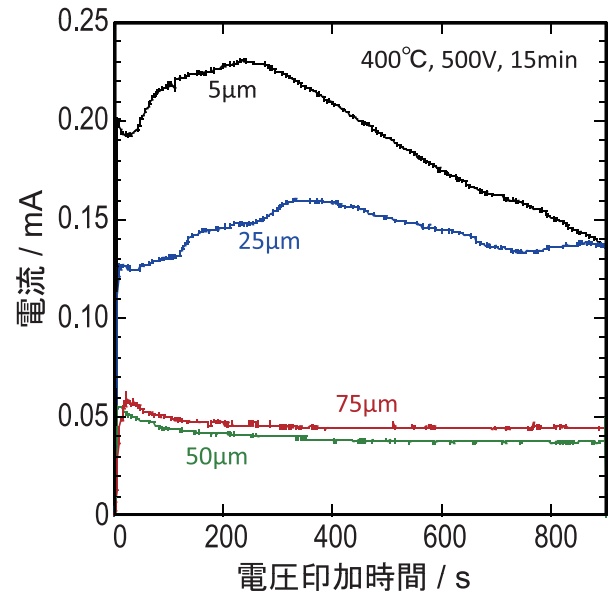


図6 箔の厚みによる電流の流れ方



(a)母材破壊
(Al箔:5 μm)

(b)接着剤剥離
(Al箔:5 μm)

(c)界面剥離
(Al箔:50 μm)

図5 剥離試験後の外観写真

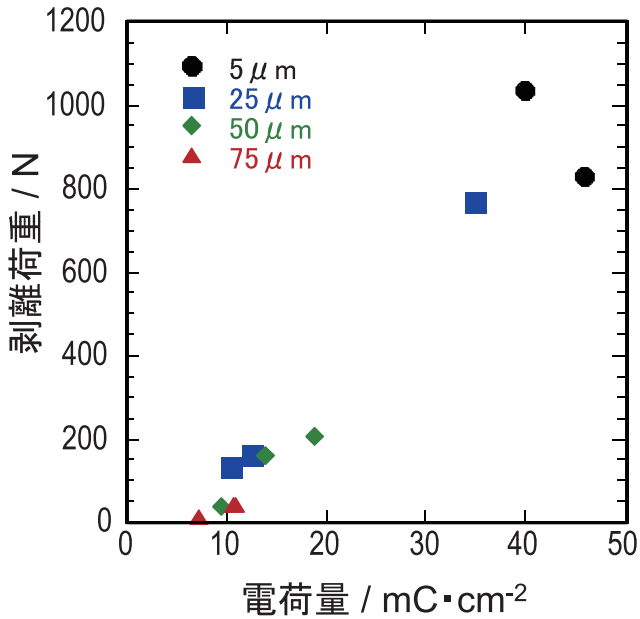


図7 電荷量と剥離荷重の関係

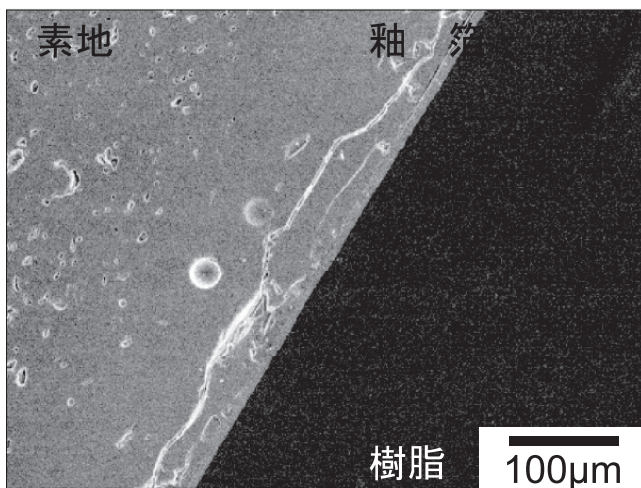
形成が認められた。箔厚25 μm(図8 (b))では、釉が割れ、Al箔の方に釉が接合していることがわかる。

厚み12.5 μmのAl箔を用い、400℃、500V、30min接合したサンプルの接合界面のNaおよびKの元素分布を図9に示す。クラックが確認できる付近でNaおよびKの濃度が減少している。特に、Kは界面から釉内部に向かって濃度が減少し、クラック周縁部で濃集していることが確認された。このように、陽極接合時に生じるアルカリイオンの移動によって釉内に組成のギャップが生じており、クラック発生の原因となったと考えられる。

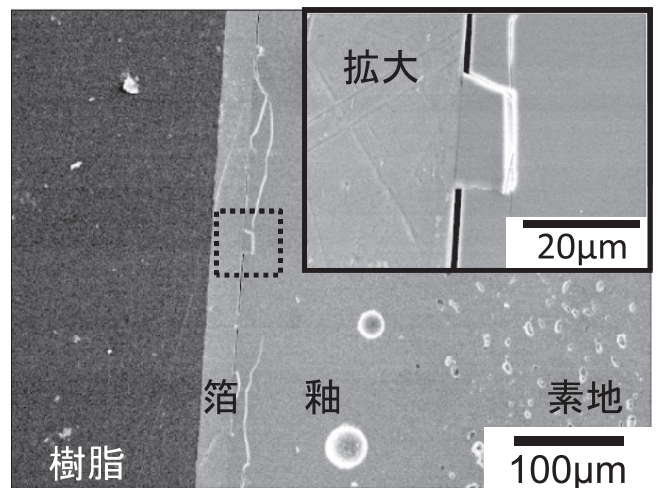
3.2 金属種の違いによる接合性への影響

(1) 雰囲気の影響

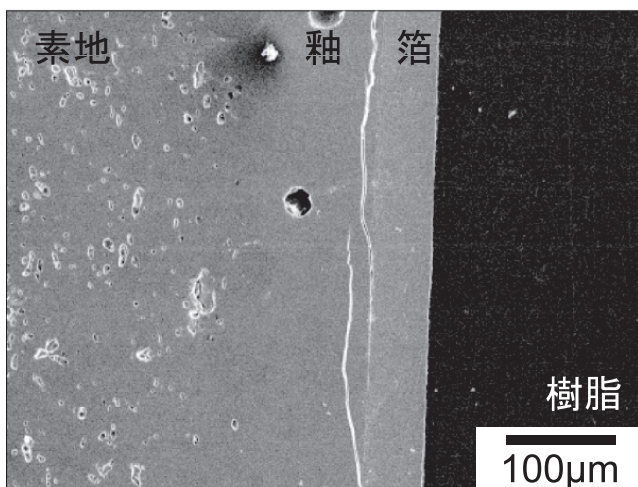
各種金属と基本釉の接合性の結果を表1に示す。



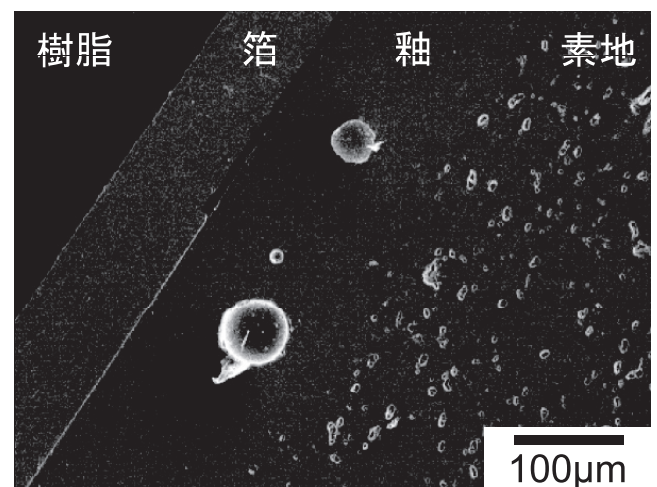
(a) 5 μm



(b) 25 μm



(c) 50 μm



(d) 75 μm

図8 界面付近のSEM写真

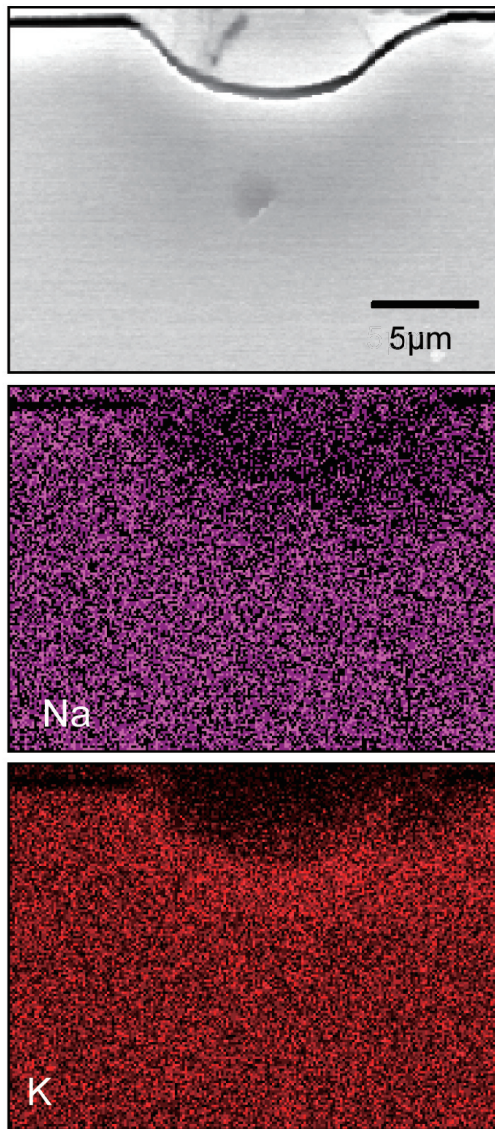


図9 クラック付近の組織と Na,Kの元素マッピング

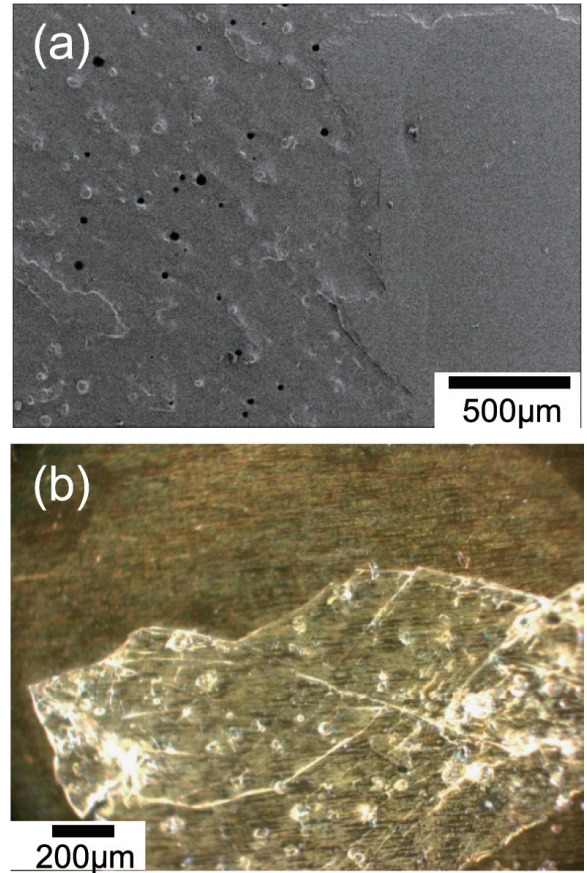


図10 SUS430を真空中で陽極接合した後の界面の様子:(a) 釉表面のSEM写真, (b) SUS430表面の光学顕微鏡写真

表1 各種金属箔と各種釉との接合性

		接合温度(°C)	金属箔の種類			
			チタン	SUS304	SUS430	コパール
基本釉	大気	400	△	×	×	△
	真空	400	△	×	△	△
		500	△	×※	×※	△
酸化物混合釉 (10mass%)	大気	400	×	×	×	×
	真空	400	△	×	×	×

・接合条件は、大気中：400°C-500V-15min、真空中：400°C(500°C)-400V-10min

・記号の意味

△：冷却後も貼りついてしたが、非常に弱い

×：冷却時点で、自然に剥離

※：釉表面が金属箔にはぎ取られて、金属箔に付着している部分を確認

大気中では、Ti箔が釉上に貼りついている様子が見られたが、手で簡単に剥離した。また、鉄系の各種箔は金属箔の酸化が進行する様子が確認され、冷却後箔は自然と釉から浮いた状態になっており、接合体を得ることはできなかった。このように、大気中では、接合体の形成が出来ないことが確認されたので、次に真空中での接合を試みた。

真空中では、箔の酸化は目視では確認されなかったが、400℃ではほとんどのサンプルにおいて手で簡単に剥離できる状態であった。Tiおよびコバルト箔では、500℃でも400℃の結果と同じであり、接合体を形成しなかった。一方、SUS304およびSUS430において、500℃での接合では、接合体を形成できなかったが、図10に示すように釉薬の一部が箔にはぎ取られた様子が確認された。この現象は、ステンレスと釉薬が一旦接合していたことを示唆しているが、冷却時にそれぞれの熱膨張係数の差により剥離したとが考えられる。

(2) 酸化物の添加の効果

強固に接合する金属もしくは半導体材料として、アルミニウムとシリコンが知られている。一般的なガラスには、 SiO_2 や Al_2O_3 が含まれていることが多く、ガラスを構成するこれら酸化物により、アルミニウムやシリコンが強固な接合を達成している可能性が推測される。そこで、チタンの場合には酸化チタンを、ステンレスやコバルトなどの鉄系金属には、酸化鉄を含んだ釉薬が、接合性を改善するために有効であると仮定した。しかしながら、どの金属箔においても、大気中および真空中ともに、接合性が改善されることはなく、酸化物の添加は全く効果がなことが確認された。

以上の結果から、チタンおよびステンレスは陽極接合に適さないことが明らかとなった。

4. まとめ

陶磁器片に各種金属箔の陽極接合を試み、以下の知見を得た。

(1) アルミニウム箔が薄いほど強固な接合体が得られることが明らかとなった。特に、 $25\mu\text{m}$ よりも薄いアルミニウム箔が接合に適していると考えられた。

(2) 接合体の釉薬にクラックが発生していることが明らかとなった。電圧印加時に生じるアルカリイオンの移動による釉組成のギャップが観察されてお

り、クラックの発生につながったと考えられた。

(3) アルミニウム箔以外の金属箔では、大気中、真空中いずれでも良好な接合体を得ることができなかった。

付 記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成21年度「良いシーズをつなぐ知の連携システム(つなぐしくみ)」に採択され実施したものである。

参考文献

- 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、平成10年度三重県工業技術総合研究所研究報告、No.23、pp.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.
- 6) 山口典男、大橋修、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、長崎県窯業技術センター平成19年度研究報告55、pp.36-38(2009).
- 7) 山口典男、大橋修、陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合に関する研究 —釉薬組成の影響—、長崎県窯業技術センター平成20年度研究報告56、pp.50-54(2010).

—受託研究—

高輝度蓄光製品の開発

陶磁器科 吉田英樹
九州大学大学院 藤野 茂・梶原稔尚
(有)筒山太一窯 福田太一・福田友和

要 約

蓄光体-ガラス複合体の蓄光性向上を目的として、ガラスの組成および焼成条件が蓄光体-ガラス複合体の残光輝度特性に及ぼす影響について検討した。その結果、緑色蓄光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ と $50\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-2.0\text{Al}_2\text{O}_3-0.2\text{Na}_2\text{O}-6.5\text{K}_2\text{O}-0.5\text{MgO}-3.0\text{CaO}-1.5\text{BaO}-3.8\text{ZnO}-2.5\text{ZrO}_2$ (mol%) の組成を有するガラス粉末を、蓄光体配合割合35mass%となるように混合し、焼成温度780°Cで30分間焼成したとき、輝度が最も向上し励起光照射停止1時間後に $125 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した。これは、光の散乱因子となる複合体内部の閉気孔生成と蓄光体/ガラス界面における発光の全反射をそれぞれ抑制したことにより、蓄光体の発光を複合体外部に効率的に放出できたことが要因と考えられる。

キーワード：蓄光体-ガラス複合体、残光輝度、ガラス組成、塩基度、蓄光体/ガラス界面

1. はじめに

蓄光体は、紫外線などの光エネルギーによって内部の電子が励起され、励起光遮断後に電子のエネルギー緩和に基づく発光を数時間オーダーで示す物質である。村山ら¹⁾によって開発・実用化された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ は、緑色光を発する残光特性に優れた蓄光体として知られている。この蓄光体は、発光時に電気エネルギーを必要としないため、ランニングコストゼロ、CO₂排出ゼロの環境に優しい材料として期待されており、現在、避難誘導標識など屋内で多く利用されている。

図1に示す代表的な蓄光製品である蓄光式避難誘導表示板は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ を上絵用ガラスで磁器タイル上に焼き付けた製品である。その残光輝度の経時変化を図2に示す。蓄光式避難誘導表示板は、その品質基準がJIS Z 9107:2008に規定さ

れており、励起光遮断から1時間後の最低輝度値が図中の破線で示す $7 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ と定められている。前記製品は、1時間後の輝度が $37.0 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ あり、蓄光式避難誘導表示板としては十分な残光輝度特性を有する。

一方、避難場所案内板や車歩道の境界を明示する道路鋸など屋外の夜間視認性向上を目的として、蓄光製品の屋外への導入も進みつつある。屋外で使用する場合、励起光源が太陽光であるため、徐々に弱くなる励起光でも翌朝まで視認可能な残光輝度性能

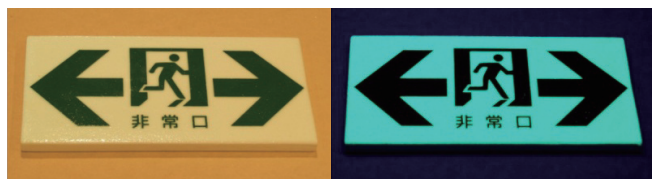


図1 蓄光式避難誘導表示板
(左:明視野像、右:暗視野像)

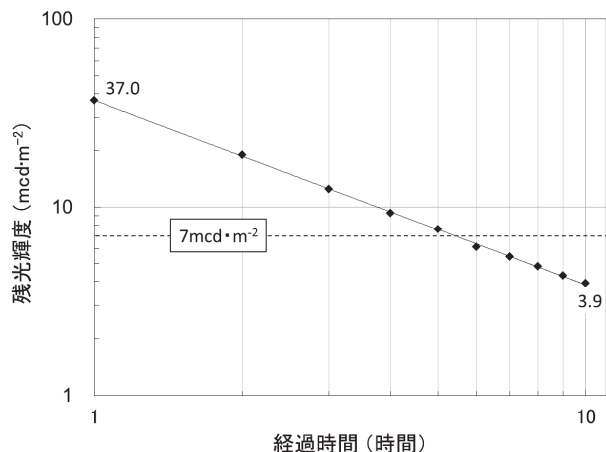


図2 蓄光式避難誘導表示板の残光輝度特性

と、屋外環境において長期間性能を維持できる耐候性の付与が課題である。したがって、残光輝度性能に関しては、少なくとも10時間後にJISの最低基準値である $7 \text{ mcd} \cdot \text{m}^2$ 以上を維持できなければならない。しかし、図2において、蓄光式避難誘導表示板は6時間後には $7 \text{ mcd} \cdot \text{m}^2$ を下回り、10時間後には $4 \text{ mcd} \cdot \text{m}^2$ 未満となり、残光輝度性能が十分ではない。

この輝度性能に影響を及ぼす因子としてガラス組成と焼成温度が考えられるが、この関係を明らかにした例はない。また、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ は水や水蒸気に対して化学的に不安定²⁾なため、従来はさまざまな樹脂に練り込む手法で製品化が図られている^{3), 4)}。しかし、屋外において長期間蓄光性能を維持するには、樹脂の耐候性がきわめて乏しい。

そこで、本研究では、蓄光体-ガラス複合体(以下、複合体)の蓄光性向上を目的として、ガラスの組成および焼成条件が複合体の残光輝度特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 蓄光体-ガラス複合体の調製

蓄光体として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ の組成を有する市販のルミノーバ(根本特殊化学(株)製)を用いた。蓄光体との複合化に用いたガラス粉末の組成は、陶磁器の上絵付用ガラスフリット組成を基本として、モル比で $50\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2.0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}\text{-}(6.7-x)\text{K}_2\text{O}\text{-}0.5\text{MgO}\text{-}3.0\text{CaO}\text{-}1.5\text{BaO}\text{-}3.8\text{ZnO}\text{-}2.5\text{ZrO}_2$ (ここで $x = 0.2, 3.7, \text{および} 6.2$)とした。上記の組成に調合した原料を 1500°C で30分間熔融した後、水中に投入して急冷することでガラス化した。それらをボールミルで乾式粉碎し、300メッシュの篩いを通ったものをガラス粉末として用いた。

ルミノーバとガラス粉末の混合割合は、ルミノーバの質量比で30、35、40および50mass%とし、それぞれプレス圧 24.5 MPa にてプレス成形して直径45mm、高さ15mmの円柱状の成形体を得た。上絵付の標準的な焼成温度である 780°C を中心として、大気中 $730, 750, 780, 820, 850^\circ\text{C}$ にて30分間焼成を行った。

2.2 蓄光体-ガラス複合体の物性評価

輝度、発光スペクトル、吸水率を測定するとともに、結晶相の同定および微細構造の評価を行った。

輝度試験は、JIS Z 9107:2008に準拠して以下のとおり行った。光を完全に遮断した箱中に48時間静置して前処理した試料に対して、励起光源として常用光源蛍光ランプ D_{65} ⁵⁾を用い、平均照度200ルクスの励起光を20分間照射し励起した。照射停止後から経過時間ごとの輝度を、クローズアップレンズを装着した輝度計(LS-100、コニカミノルタセンシング(株)製)を用い、焦点距離205mmにて測定した。すべての過程を室温にて行った。

上記と同様の条件下で励起した試料の300、600、1800および3600秒後の発光スペクトルを、マルチチャンネル分光光度計(PMA-11、浜松ホトニクス(株)製)を用いて測定した。

吸水率は、JIS A 1509-3:2008に準拠して測定した。

各温度で焼成した複合体中の蓄光体の結晶相を確認するため粉末X線回折装置(以下、XRD)(MPD1880、日本フィリップス(株)製)を用いた。

複合体の微細構造は、エネルギー分散型X線分析装置(NORAN System 7、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)を搭載した電界放射型走査電子顕微鏡(以下、SEM-EDX)(JSM-6300F、日本電子(株)製)を用いた。主要成分(Si、Sr、NaおよびK)の線分析は加速電圧 20 kV にて行った。

3. 結果及び考察

3.1 残光輝度の評価

常用光源蛍光ランプ D_{65} で励起した蓄光体割合35mass%で $x = 0.2$ のガラスを用いた複合体の300、600、1800および3600秒後の発光スペク

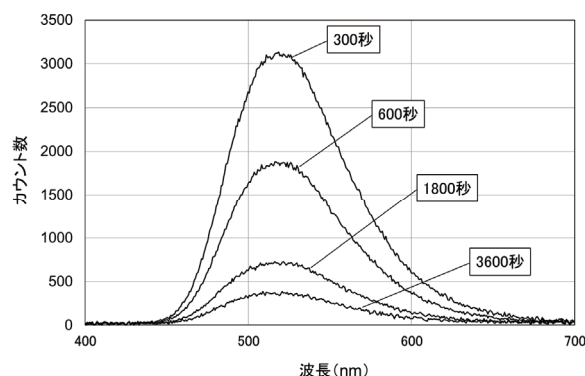


図3 蓄光体割合35mass%で $x = 0.2$ のガラスを用いた複合体の300、600、1800および3600秒後の発光スペクトル

トルを図3に示す。すべての経過時間において、ルミノーバに含まれるEu²⁺の4f-5d遷移に基づく520nmにピークを持ち、半値幅83nmのブロードな発光スペクトルを示した。

蓄光体割合35mass%でx = 6.2のガラスを用いて730~850℃で焼成した複合体の残光輝度と経過時間の関係を両対数で図4に示す。

一般に、長残光性蛍光体の輝度の減衰は次式で表される⁶⁾。

$$I_p = I_{p0} \cdot t^{-n} \quad (i)$$

ここでI_pは励起光遮断後からの経過時間tにおける残光輝度、I_{p0}は初期輝度(t=0)、nは蛍光体に固有な減衰定数である。(i)式の両辺を対数で表すと、

$$\log I_p = \log I_{p0} - n \cdot \log t \quad (ii)$$

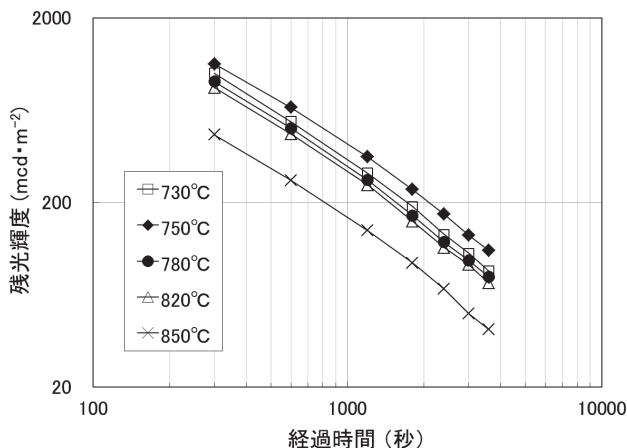


図4 蓄光体割合35mass%でx = 6.2のガラスを用いて730~850℃で焼成した複合体の残光輝度と経過時間の関係

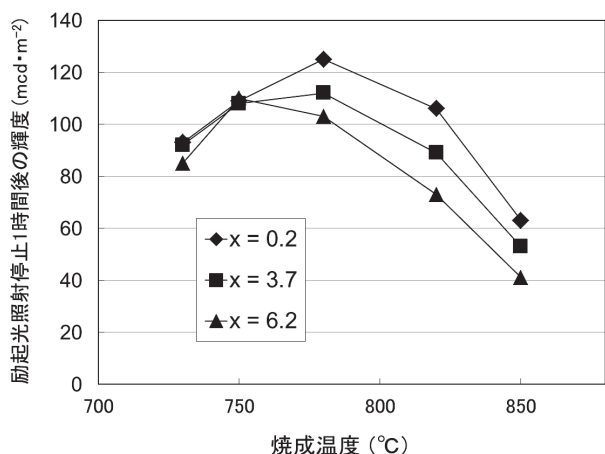


図5 x = 0.2のガラスを用いて750℃で焼成した複合体の蓄光体混合割合と励起光照射停止1時間後の輝度および吸水率の関係

となる。(ii)式より、初期強度が高いほど、またnが小さいほど残光時間が長くなることが示唆される。本研究では、調製条件を変化させて作製した各試料のn、すなわち(ii)式の傾きはほぼ一定であった。したがって、残光特性を支配する因子は初期輝度である。しかし、励起光遮断直後の初期輝度は指数関数的に減衰するため、初期輝度の測定時に読み取り誤差が大きい。そこで、以降の実験については、より安定に測定可能な励起光照射停止3600秒後、すなわち1時間後の輝度で残光特性の比較を行った。なお、焼成温度による輝度特性の変化については後述する。

3.2 蓄光体の混合割合の影響

x = 0.2のガラスを用いて750℃で焼成した複合体の蓄光体混合割合と励起光照射停止1時間後の輝度および吸水率の関係を図5に示す。蓄光体混合割合が30~35mass%の範囲では、混合割合の増加に伴い輝度は上昇し、35mass%で109mcd・m²を示した。40および50mass%では蓄光体の混合割合が増加しているにもかかわらず、35mass%より輝度が低下した。吸水率は40mass%まではほぼ0%であるが、50mass%では3%以上の吸水率を示した。

蓄光体混合割合40および50mass%において輝度が低下した原因を明らかにするため、x = 0.2のガラスを用いて750℃で焼成した試料断面の反射電子像をSEMにより観察した。その結果を図6に示す。図中の白色およびやや灰色がかった粒子は蓄光体、その周囲の灰色領域はガラスであることがEDXによる定性分析より確認された。図6(c)に顕著に見られる黒色部分は気孔であり、それらは蓄光体混合割合の増加に伴って増加した。吸水率およびSEM観察の結果、蓄光体を40mass%含む試料は閉気孔のみを、50mass%含む試料は閉気孔および開気孔の両方を有することがわかった。一方、蓄光体を35mass%含む試料には、いずれの気孔も存在しないことがわかった。

そのため、以後の実験では、蓄光体の混合割合は35mass%で一定とした。

3.3 ガラス組成および焼成温度の影響

x = 0.2、3.7および6.2の各ガラス組成を用いた複合体における焼成温度と励起光照射停止1時間後

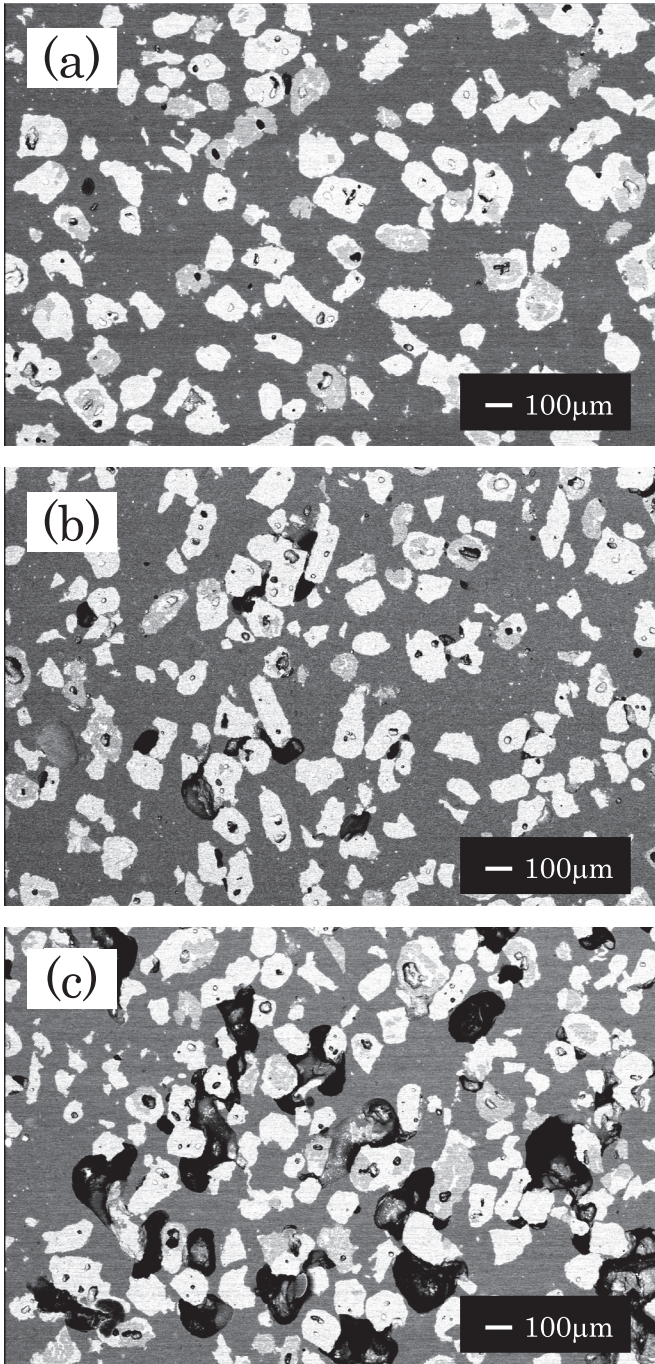


図6 $x = 0.2$ のガラスを用いて750°Cで焼成した蓄光体混合割合 (a) 35 (b) 40, および (c) 50 mass%の試料の反射電子像 (白色粒子:蓄光体、灰色領域:ガラス、黒色部分:気孔)

の輝度の関係を図7に示す。焼成温度の上昇に伴って輝度も上昇し、 $x = 0.2$ および3.7の試料においては780°Cでそれぞれ最大値125および112 $\text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ を示し、 $x = 6.2$ の試料は750°Cで最大値110 $\text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した。その後、いずれの試料も焼成温度の上昇に伴って輝度は低下した。また、ガラス組成においては、 x の減少、つまりガラス相

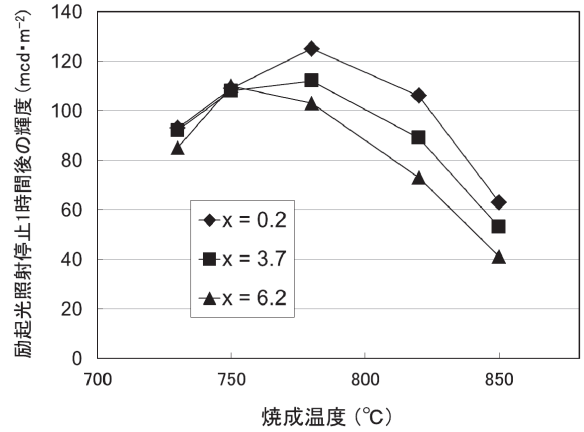


図7 $x = 0.2, 3.7$ および6.2の各ガラス組成を用いた複合体における焼成温度と励起光照射停止1時間後の輝度の関係

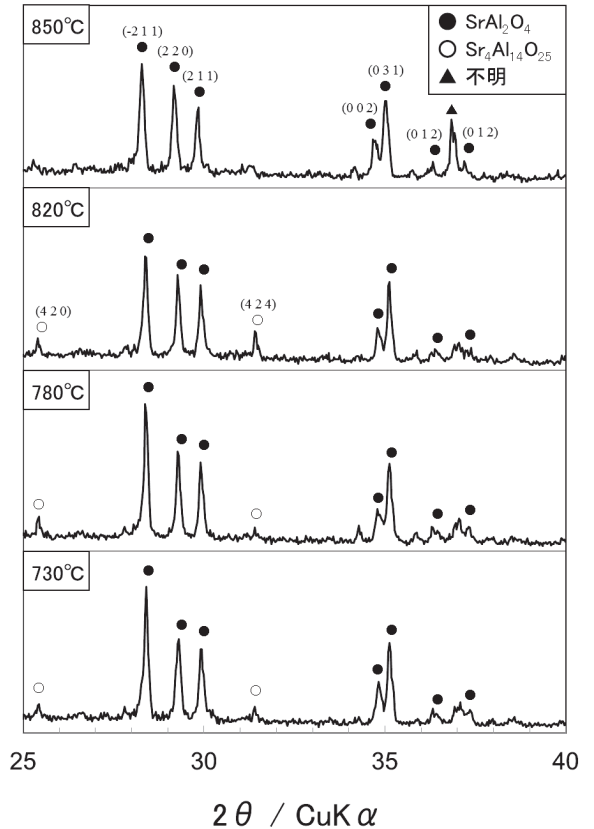


図8 $x = 0.2$ のガラスを用いて730, 780, 820 および850°Cで焼成した試料のXRDパターン

中の K_2O 含有量が増加するほど、輝度が上昇した。
 $x = 0.2$ のガラスを用いて730, 780, 820および850°Cで焼成した試料のXRDパターンを図8に示す。すべての試料において蓄光体の母結晶である SrAl_2O_4 (JCPDS 74-794)が同定された。また、850°C焼成試料を除いて、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (JCPDS 74-1810)も検出された。 $2\theta = 28.4^\circ$ に存在する

SrAl₂O₄のメインピーク(-211)の強度を比較すると、焼成温度の上昇に伴って強度が低下した。他のガラス組成を用いた試料においても同様の傾向を示した。820℃以上で焼成した試料の輝度が低下した原因は、ガラス相との反応によりSrAl₂O₄結晶相が一部分解したためと考えられる。

3.4 複合体の微細構造

780℃で焼成した $x = 0.2$ および6.2のガラスを用いた複合体の蓄光体/ガラス界面における反射電子像および主要成分(Si, Sr, NaおよびK)の線分析結果を図9に示す。EDX測定の結果から、白色および暗灰色の領域は、それぞれ蓄光体およびガラス相であることがわかった。さらに、図9(a)の反射電子像では、蓄光体とガラスの界面部分に中間の階調を呈する厚さ約1 μ mの界面層が認められた。一方、図9(b)の反射電子像では明瞭な界面層は認められなかった。EDXによる線分析の結果、蓄光体とガラス相は、その界面において反応していることがわかった。図中に示すように $x = 0.2$ および6.2の試料の反応領域の幅は、それぞれおよそ4および6 μ mであった。蓄光体/ガラス界面における界面層の形成は、ガラス相の組成に依存しており、Naよりも大きなイオン半径を持つKの含有量が多いほど界面層が狭く明瞭になった。

本研究では、以上のような蓄光体/ガラス界面状態のガラス組成による相違を、塩基度パラメーターを用いて考察した。塩基度を実験的に求める方法も報告されている⁷⁾が、森永ら⁸⁾によって提案された塩基度パラメーター B値は、イオン半径と原子価に基づく陽イオン-酸素イオン間のクーロン力から非常に簡便に算出でき、多成分系ガラスの平均的塩基度を表している。この方法により算出した $x = 0.2$ 、3.7および6.2の各ガラス組成のB値は、それぞれ0.39、0.35および0.32であり、同様に計算した蓄光体のB値は0.58である。物質間の塩基度差が大きいほど反応性が高まることが知られていることから⁹⁾、蓄光体とガラス相間のB値の差が大きいほど、互いに反応しやすいといえる。そのため、蓄光体とのB値の差がより小さい $x = 0.2$ のK₂O含有量が高い試料が狭い反応相を示し、図9(a)に見られるような界面層が形成されたと考えられる。一方、 $x = 6.2$ のNa₂O含有量が高い試料では、蓄光体とガラス相間の反応がより進み、蓄光体結晶構造

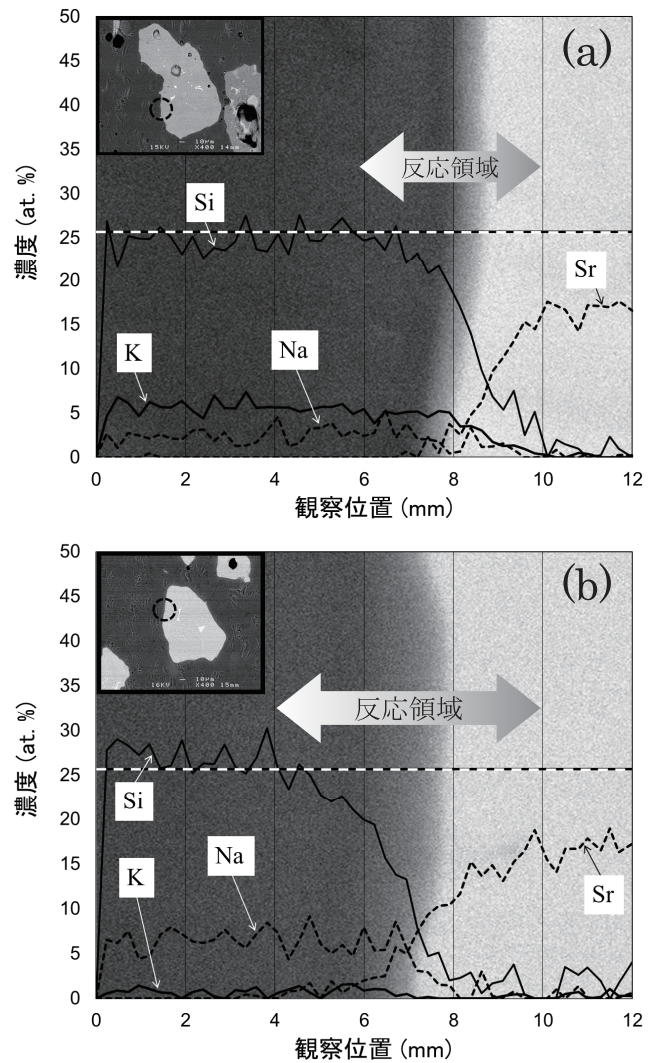


図9 780℃で焼成した(a) $x = 0.2$ および(b)6.2のガラスを用いた複合体の蓄光体/ガラス界面における反射電子像および主要成分(Si, Sr, NaおよびK)の線分析結果(図中左上の写真は蓄光体粒子の全景を示し、破線で囲った部分が分析位置を示す。)

の破壊が起こり、発光源が減少したものと考えられる。

SEMで観察される反射電子は、原子番号および密度の増加とともにより多く検出される¹⁰⁾。すなわち、図9(a)に示す界面層は、蓄光体よりも原子番号の小さな元素を含むか、密度が小さいことを示している。蓄光体の屈折率は1.66¹¹⁾でガラス相の屈折率1.47(実測値)よりも大きい。この場合、蓄光体の発光がその内部で全反射を起こし、光の一部しか外部に出ることができないため、総体的な発光特性が低下することとなる。Lorentz-Lorenz式によれば、屈折率は物質の密度に依存し、密度の減少に伴って減少する¹²⁾。つまり、界面層の屈折率は、

蓄光体の屈折率より小さく、ガラス相のそれより大きいと推測される。よって、界面層が反射防止膜の役割を果たすことによって全反射が抑制され、複合体中の蓄光体の発光がより効率的に複合体外部に放出できたと考えられる。

4. まとめ

蓄光体-ガラス複合体の蓄光性向上を目的として、ガラスの組成および焼成条件が複合体の残光輝度特性に及ぼす影響について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 緑色蓄光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ と $50\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2.0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Na}_2\text{O}\text{-}6.5\text{K}_2\text{O}\text{-}0.5\text{MgO}\text{-}3.0\text{CaO}\text{-}1.5\text{BaO}\text{-}3.8\text{ZnO}\text{-}2.5\text{ZrO}_2$ (mol%) の組成を有するガラス粉末を、蓄光体配合割合 35mass%となるように混合し、焼成温度 780°C で30分間焼成したとき、励起光照射停止1時間後の輝度が最も向上し最大 $125\text{ mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ を示した。
- (2) 蓄光体配合割合が35mass%のとき、蓄光体の発光の散乱因子となる開気孔および閉気孔が存在しなかった。
- (3) 蓄光体の母結晶である SrAl_2O_4 結晶相を変化させることなく緻密化する温度は 780°C であった。
- (4) ガラス中の K_2O 含有量が高いほど蓄光体/ガラス界面での反応性が低く、蓄光体を保持できると考えられる。
- (5) 蓄光体/ K_2O 高含有ガラス界面に明瞭な界面層が生成し、これが全反射を抑制することで蓄光体粒子外部に蓄光体の発光を効率的に放出したと考えられる。

本研究の成果に基づき、さらに輝度が向上する製造プロセスを検討した結果、20時間視認可能な輝度を保持できる複合体の開発に成功し、高輝度蓄光製品「エコほたる」(図 10)として(有)筒山太一窯が商品化した。

付 記

本研究は、(有)筒山太一窯が実施した(財)長崎県産業振興財団の新エネルギー・環境産業事業可能性調査事業の一部を窯業技術センターが受託し実施したものである。

参考文献

- 1) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and



図 10 高輝度蓄光製品「エコほたる」カタログ

- Y. Murayama, J. Electrochem. Soc., 143, 8, pp. 2670-2673 (1996).
- 2) C. Guo, L. Luan, D. Huang, Q. Su, Y. Lv, Mater. Chem. Phys., 106, 2-3, pp. 268-272 (2007).
- 3) Z. Haitao, D. Yan, J. Jianqing, H. Jinhua and M. Changwen, J. Rare Earths, 24, 1, 1, pp. 160-161 (2006).
- 4) D.B. Bem, A.S. Luyt, F.B. Dejene, J.R. Botha and H.C. Swart, Physica. B: Conde. Matt., 404, 22, pp. 4504-4508 (2009).
- 5) ISO 11664-2:2007, "Colorimetry -- Part 2: CIE standard illuminants".
- 6) 蛍光体同学会, "蛍光体ハンドブック", (株)オーム社, 東京, pp. 65-74 (1987).
- 7) J. A. Duffy and M. D. Ingram, J.Non-Cryst. Solids, 21, 3, pp. 373-410 (1976).
- 8) K. Morinaga, H. Yoshida, and H. Takebe, J. Am. Ceram. Soc., 77, 12, pp. 3113-3118 (2005).
- 9) H. G. Schurecht, J. Am. Ceram. Soc., 22, 1-12, pp. 116-123 (1939).
- 10) K. Katakami, S. Shimoda, K. Kobayashi, and K. Kawasaki, Dentomaxillofacial Radiology, 37, pp. 330-339 (2008).
- 11) Y. Imai, R. Momoda, and C. N. Xu, Mater. Lett., 61, pp. 19-20, 4124-4127 (2007).
- 12) D. E. Aspnes, Am. J. Phys., 50, 8, pp. 704-709 (1982).

—共同研究—

抗菌・防カビ機能をもつ粘土鉱物系複合材料の作製と循環水におけるレジオネラ属菌抑制

研究企画課 阿部久雄
研究開発科 高松宏行・木須一正・増元秀子
長崎県環境保健研究センター 田栗利紹

要 約

粘土鉱物のモンモリロナイトの層間に、カフェイン又は銀イオン-カフェイン混合物を複合化することにより無機-有機複合材料を作製し、その抗菌力・防カビ力を評価した。カフェインのみを複合化した試料は抗菌、防カビ活性を示さなかったが、銀イオン-カフェイン混合物を導入した試料の最小発育阻止濃度(MIC)は、大腸菌で25mg/l、黄色ブドウ球菌で25~50mg/l、レジオネラ属菌で12.5mg/l以下と著しい抑制効果を示したほか、真菌類に対してもアオカビで50mg/l、クロコウジカビで50mg/lなど十分な防カビ力を示した。銀-カフェインを複合化した試料を、温浴循環水及び工業循環水を想定した条件でレジオネラ属菌と接触させたところ、いずれも24~48時間でレジオネラ属菌をほぼ完全に抑制することができた。

キーワード：銀、カフェイン、抗菌、防カビ、レジオネラ、温浴、循環水

1. はじめに

抗菌剤及びその利用技術は人や自然と共存し、清潔、安全、快適などを求める消費者の需要に応えつつ発展を続けており、大きな市場を形成している。著者らはこれまでに、モンモリロナイトなどの粘土鉱物と金属/有機化合物錯体とを複合化し、抗菌・防カビ機能をもつ粘土鉱物系複合材料を開発した¹⁾⁴⁾。特に、抗菌力をもつ銀イオンと、防カビ力をもつイミダゾールなど有機化合物をモンモリロナイトと複合化した試料は安定した抗菌・防カビ力を示し、有効成分が水に対して数カ月間にも亘り徐々に溶出する徐放性を有している。

本研究では銀イオンと複合化する有機化合物として、茶抽出物の1成分であるカフェインを用いて複合材料を作製し、その抗菌、防カビ力について調査した⁵⁾。また、この複合材料の応用として、温浴循環水、工業循環水におけるレジオネラ属菌抑制を想定した試験を実施し、十分な抑制効果が確認されたので報告する。

2. 実験方法

2.1 金属イオン/カフェイン錯体と粘土の複合材料の作製

複合材料の調製にあたり、ホスト化合物に粘土鉱物のモンモリロナイト(クニミネ工業製、クニピアF、以下粘土)を用い、その4gを純水200mlに分散させた。次に、この粘土のイオン交換能(115meq/100g)に対応する硝酸銀0.7814gを純水20mlに溶解させ、これに硝酸銀に対してモル比で2倍量のカフェイン($C_8H_{10}N_4O_7$)1.7865gを純水50mlに溶解したものを徐々に加え、硝酸銀とカフェインの混合水溶液を調製した。この混合水溶液を前記の粘土懸濁液に加え、pH4もしくはpH10に調整し、室温もしくは80℃で17h攪拌した。この粘土-硝酸銀-カフェイン混合液を吸引濾過により固液分離し、得られたケーキを凍結乾燥し粉末試料(以下抗菌剤試料：タイプCと記す。)を得た。

2.2 試料の基礎物性評価

抗菌剤試料の炭素及び窒素をCHN分析により、その他の成分を蛍光X線分析(以下XRF)により測定した。また粘土の底面間隔の変化を薄膜X線回

折(XRD)により評価した。さらに、各抗菌剤試料の大腸菌及び黄色ブドウ球菌に対する抗菌力を最小発育阻止濃度(以下MIC:抗菌製品技術協議会)により評価した。

2.3 循環水におけるレジオネラ属菌抑制効果の評価

(1) 温浴施設における循環水を想定した評価試験(以下「温浴循環水評価」)

温浴施設におけるレジオネラ属菌等微生物の抑制効果を確認するため以下の評価を行った。抗菌剤試料には、前記タイプCの他に比較のため、銀/イミダゾール/粘土系抗菌剤(タイプI)を用いた。抗菌剤と温浴水との接触のため12L水槽3台を用い、そのうち2台には水道水を9Lずつ、1台にはアルカリ泉(アルカリ性単純泉:ピュア鉱泉製造)を9L入れ、試験前日から42°Cに加熱循環した(図1参照)。翌朝、水道水の残留塩素が消失していることを確認後、それぞれの水槽に2日間追い炊き入浴した風呂水を3Lずつ入れ、循環攪拌後レジオネラ属菌を終濃度約105cfu/100mlとなるように接種した。これに、前記の抗菌剤3種を、いずれも透水性不織布小袋に3gを封入し、8日間連続して温水を循環し、0日目(0h)、1日目(24h)、5日目

(120h)、8日目(192h)に検水を採取した。得られた検水100ml中のレジオネラ数を濃縮法(新版レジオネラ防止指針⁶⁾)により測定した。また、検水の一般細菌、色度、濁度、銀濃度(いずれも水道法施行規則に定める検査方法)を8日目のみ測定した。

(2) 冷却塔や工業施設の循環水を想定した評価試験(以下「冷却循環水評価」)

工業施設の冷却水など工業循環水における、抗菌剤による微生物抑制効果を確認するため以下の評価を実施した。12L水槽2台に水道水を10Lずつ入れ、試験前日から25°Cに温度調節した(装置は(1)に同じ)。翌日の朝、水道水の残留塩素が消失していることを確認後、それぞれの水槽にレジオネラ属菌を終濃度約105cfu/100mlとなるように接種した。上記のうち水道水1台には(1)と同様に抗菌剤2種をいずれも透水性小袋に各3gを封入してセットし、別の水道水1台には抗菌剤をセットせず対照とした。装置における冷水循環を2日間連続して行い、0、1、6、24および48時間後に検水を採取し、検水100ml中のレジオネラ属菌数を前記濃縮法により測定した。また、検水中の銀濃度を2日目のみ測定した。

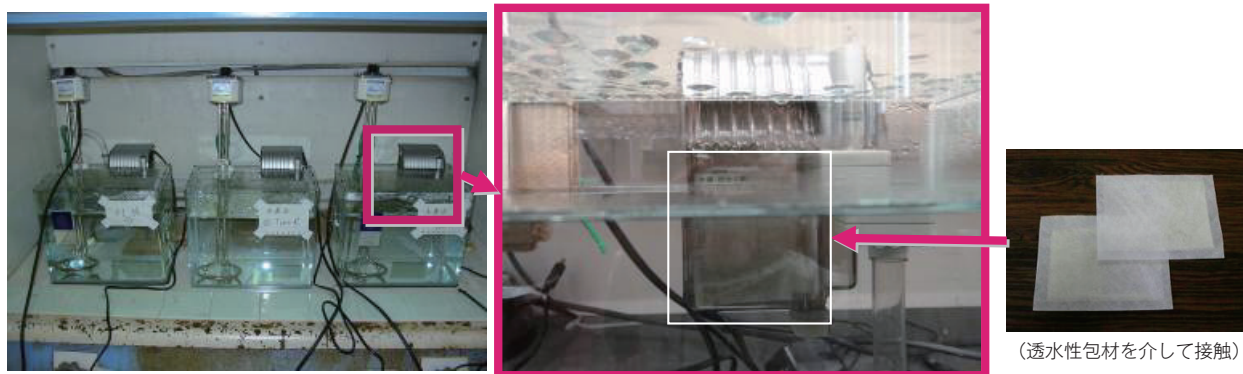


図1 温浴・冷却循環水評価試験に用いた装置 (左:装置全体、右:抗菌剤接触部)

表1 硝酸銀-カフェインと粘土の接触により得られた試料の分析結果

試料名	N (mass%)	C (mass%)	Ag ₂ O (mass%)	カフェイン (mol)	Ag (mol)	カフェイン/銀比 (mol/mol)
C-1	4.66	8.20	6.74	0.085	0.058	1.5
C-2	4.74	8.25	6.75	0.086	0.058	1.5

(抗菌剤試料の作製条件は、C-1: pH4-80°C、C-2: pH10-80°C)

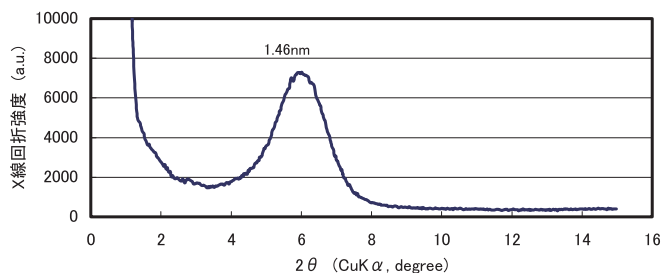
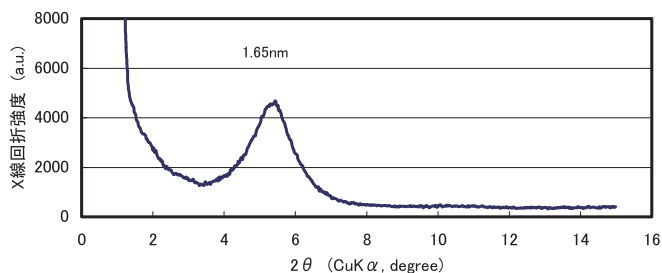


図2 抗菌剤試料の薄膜XRDプロファイル(調製時のpH:4(左)、10(右))

3. 結果及び考察

3.1 抗菌剤試料の基本物性

硝酸銀-カフェイン水溶液を粘土に接触させて得られた抗菌剤試料の分析値を表1に示す。試料のN/C比(重量比)はいずれも0.58で、これはカフェインのN/C比である0.58に等しい。試料中の炭素が全てカフェインによるものとしてカフェイン/銀比(モル比)を求めると、いずれも1.5であった。粘土へ添加した時のカフェイン/銀比は2であったことから、抗菌剤試料を生成する際に両者の比が変化していることが分かる。薄膜XRDより求めた試料の層間隔(図2)は、1.65nm(pH4)、1.46nm(pH10)と、調製時のpHにより一定ではなかったが、粘土層間に水分子があるときの1.28nmよりいずれも大きく、表1の結果と併せ、粘土の層間に銀及びカフェインが進入(複合化)した結果と考えられる。

3.2 試料の抗菌力

各試料の大腸菌および黄色ブドウ球菌に対する最

表2 各試料の抗菌活性(MIC値(液体))

試料名	大腸菌	黄色ブドウ球菌
タイプC-1	25	25
タイプC-2	25	50
カフェイン(参考)	>3200	>3200

表3 銀-カフェイン複合試料(C-2)の抗菌力の水中持続性(大腸菌)

時間(週)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	16
抗菌力 (MIC: mg/l)	50	50	50	100	50	100	100	100	100	100	100	100

小発育阻止濃度(MIC)値を表2に示す。カフェイン-銀複合試料の抗菌力は、大腸菌:25mg/l、黄色ブドウ球菌:25~50mg/lと十分に強い。粘土にカフェインを導入した試料のMIC値を参考として示したが、カフェイン-銀複合試料の抗菌力には及ばないことから、試料の抗菌力は銀イオンによってもたらされたものであることが分かる。また、抗菌剤試料C-2の抗菌力は水中に浸漬すると、はじめは50mg/lを示し、4週目に100mg/lと一旦低下したが、その後は浸漬16週を経ても100mg/lを維持しており、その持続性が高いことが分かる(表3)。抗菌剤試料C-2のレジオネラ属菌に対する抑制効果と持続性を表4に示す。抗菌剤試料のレジオネラ属菌抑制力は非常に強く、試料を水中に50日間浸漬し続けた場合でも12.5mg/lであった。

抗菌剤試料C-2のカビに対する抑制効果はMIC値で50~200mg/lであったが、カフェインのみを導入した試料では防カビ活性は認められなかった(表5)。一般に銀イオンの防カビ力は低く有機系防カビ剤と併用される⁷⁾。本研究で用いた抗菌剤試料タイプIも銀イオンと防カビ剤イミダゾールの複合体である。今回のように防カビ力のないカフェインと銀イオンの組み合わせにより強い防カビ力が得られたことは興味深く、カフェイン-銀の相乗効果が示唆される。

3.3 温浴循環水でのレジオネラ属菌抑制

レジオネラ属菌を接種した温浴循環水に対し、透

表4 銀-カフェイン複合試料(C-2)のレジオネラ属菌抑制活性

浸漬時間(日)	1	20	40	50
寒天MIC値(mg/l)	<1.56	≤12.5	6.25	12.5

表5 銀-カフェイン複合試料の防カビ活性(表中の単位はmg/l)

カビ菌種		試料名	C-2	カフェイン
クロカワカビ	NBRC6348		200	>1600
クロコウジカビ	NBRC6341		50	>1600
アオカビ	NBRC6352		50	>1600

表6 温浴循環水中のレジオネラ属菌数の変化

試料/温浴水	時間	0日後(0h)	1日後(24h)	5日後(120h)	8日後(192h)
対照(水道水)		5.9×10^5	4.7×10^4	6.1×10^4	7.5×10^4
タイプC/水道水		4.3×10^5	<10	<10	<10
タイプC/アルカリ泉		4.7×10^5	10	<10	<10
タイプI/水道水		4.1×10^5	10	10	10
タイプI/アルカリ泉		4.9×10^5	<10	<10	<10

表7 温浴循環水の水質(8日目)

試料(試験水)	項目	一般細菌(個/ml)	色度(度)	濁度(度)	銀濃度(mg/l)
対照(水道水)		5.2×10^3	2.5	0.3	<0.01
タイプC(水道水)		3.0×10^1	2.9	<0.2	0.02
タイプC(アルカリ泉)		2.8×10^1	1.8	<0.2	0.03
タイプI(水道水)		7.5×10^1	1.4	0.6	0.02
タイプI(アルカリ泉)		2.0×10^1	2.2	0.8	0.03

(水道法飲料水基準 一般細菌：100個/ml以下、色度：5以下、濁度：2以下)

水性小袋を介して抗菌・防カビ剤各試料を接触させたときの抑制効果を表6に示す。タイプC(C-2)、タイプIを接触させた温浴循環水では、水道水、アルカリ泉の別を問わず、接触24時間後の菌数が既に10cfu/100ml以下になっており、レジオネラ属菌に対する強い抑制効果が示された。

抗菌剤との接触8日目の温浴循環水の状態を調べた結果を表7に示す。温浴循環水中の一般細菌数は、

タイプC、タイプIを接触した場合、対照の概ね1/100程度になっており、水道水の基準(100個/ml以下)を満たした。

いずれの温浴水でも色度は3以下、濁度は0.8以下であり、これらは水道法水質基準(色度5度以下、濁度2度以下)を満たしている。また、銀濃度はいずれの温浴循環水においても0.02~0.03mg/lであり、安全上の問題はないと考えられる(米国

表8 冷却循環水におけるレジオネラ属菌の抑制

試料(試験水)	時間	0時間後	1時間後	6時間後	24時間後	48時間後	銀濃度(mg/l)
対照(水道水)		3.5×10^5	4.3×10^5	3.9×10^5	7.4×10^5	3.5×10^5	<0.01
タイプC(水道水)		6.5×10^5	4.1×10^5	3.5×10^5	7.4×10^2	<10	0.01
タイプI(水道水)		3.5×10^5	4.0×10^5	4.0×10^5	<10	<10	0.02
市販抗菌剤(水道水)		5.0×10^5	4.3×10^5	3.9×10^5	7.4×10^5	5.1×10^5	<0.01

FDAの飲料水基準：0.1mg/l以下。日本国内の基準はない。)

3.4 冷却循環水でのレジオネラ属菌抑制

冷却循環水を模して、レジオネラ属菌を接種した水道水に抗菌剤試料を接触させたときの抑制効果を表8に示す。冷却循環水中のレジオネラ属菌は、抗菌剤タイプI、タイプCを接触させた場合、それぞれ24時間後、48時間後に10cfu/100ml以下になった。市販の銀系抗菌剤では48時間後も菌数の減少は全く認められなかった。循環水中の銀濃度はいずれも0.02mg/l以下で、前記の飲料水基準と比べても十分に低かった。

4. まとめ

(1) 銀イオン-カフェイン混合水溶液を粘土鉱物のモンモリロナイトに接触させ抗菌剤を作製した。この抗菌剤は、大腸菌、黄色ブドウ球菌、各種のカビの他、レジオネラ属菌に対しても強い抑制効果を有していた。

(2) 温浴循環水中にレジオネラ属菌を接種して抗菌剤による抑制効果を調べたところ、レジオネラ属菌は接触24時間後にほとんど死滅した。冷却循環水に対しても同様の試験を行ったところ、レジオネラ属菌は24~48時間でほぼ死滅することが分かった。

(3) 抗菌剤接触後の温浴循環水及び冷却循環水中の色度、濁度、銀濃度はいずれも飲料水基準を満たしていた(銀濃度は米国FDA基準)。

謝辞

本報告のうち抗菌剤作製に関する部分は平成16~18年度に実施した長崎県連携プロジェクト研究において行われた未発表分を含む。また、循環水

中のレジオネラ属菌に対する抑制試験に関する部分は平成22年度長崎県課題公募型共同研究の中で行われた。ここに記して、関係者に深く謝意を表する。

○長崎県連携プロジェクト研究連携機関：長崎県環境保健研究センター・長崎県農林技術開発センター、長崎大学、長崎県立大学、産業技術総合研究所、微研テクノス

○課題公募型共同研究連携機関：長崎県環境保健研究センター、T.Mエンタープライズ

参考文献

- 1) 阿部久雄、田栗利紹、大橋文彦、陶磁器製品用抗菌剤の製造方法、特許第3579636。
- 2) 阿部久雄、木須一正、田栗利紹、他3名、生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の製造方法、特許第4759662。
- 3) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、「生理活性ナノシートの開発並びにその応用加工技術の研究」、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、8-12、2006。
- 4) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、田栗利紹、大橋文彦、浦川隆治、「有機金属錯体/モンモリロナイト複合材料の抗菌・防カビ特性」、平成18年度日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会要旨集、2006年12月。
- 5) 阿部久雄、田栗利紹、松尾和敏、他4名、粘土鉱物系抗微生物材料、特開2009-242337。
- 6) 厚生労働省健康局生活衛生課、「循環式浴槽におけるレジオネラ症防止対策マニュアルについて」(健衛発第95号)、2001年9月11日。
- 7) 西野敦、富岡敏一、富田勝巳、小林晋、抗菌剤の科学、工業調査会、57-79、1996。

—戦略プロジェクト研究—

環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究 —新規リン吸着材による排水高度処理システムの 構築と回収リンの循環利用技術の開発—

研究開発科 高松宏行・永石雅基・狩野伸自

要 約

本研究では、長崎県諫早市の中央干拓地からリンを除去する技術の開発を目的とし、1日に500Lの排水を処理可能な小型リン吸脱着システムの開発、中央干拓地でのフィールド試験を行なう。平成22年度は、フィールド試験の準備として、窯業技術センターで開発したリン吸着材の製造および小型リン吸脱着システムについて検討した。

キーワード：リン除去、吸着、諫早干拓地、リン回収

1. はじめに

近年、長崎県の諫早干拓地において大規模な営農が開始されている。図1に示すいさはや新池（調整池）の水質を改善するためには、背後地と中央干拓地からの栄養塩流入を低減する必要がある。窯業技術センターでは、中央干拓地から遊水池に集積され、いさはや新池に排出される農業排水を浄化対象とし、これまでに開発したリン吸着材^{1),2)}を適用して、農業排水中のリンの除去およびリン資源の回収を目標としている。平成22年度は、平成23年度より開始予定の小型リン吸脱着システムによる浄化実験に向けて、リン吸着材の製造、リン吸脱着システムを収納するためのプレハブの設置、リン吸脱着システムの処理工程の検討を行なった。

2. リン吸着材の製造

本システムでは、1条件で約6kgの吸着材が必要であり、3条件の実験を実施することを想定して、約20kgの吸着材（コバルト系およびジルコニウム系）を製造した。製造フローを図2に、製造したリン吸着材を図3に示す。

3. プレハブの設置

諫早市および九州農政局と調整し、本システムを格納する4坪のプレハブを遊水池の畔に設置した。プレハブ設置箇所および設置したプレハブの外観を図4に示す。



図1 諫早干拓地の位置関係

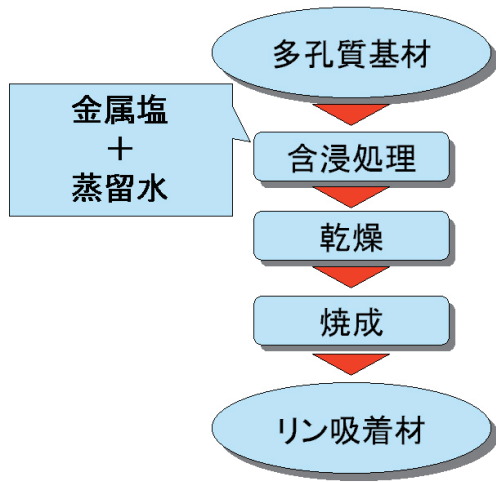


図2 リン吸着材の合成フロー³⁾



図3 合成したリン吸着材



(a) プレハブ設置箇所



(b) プレハブの外観

図4 遊水池の畔に設置した4坪プレハブ

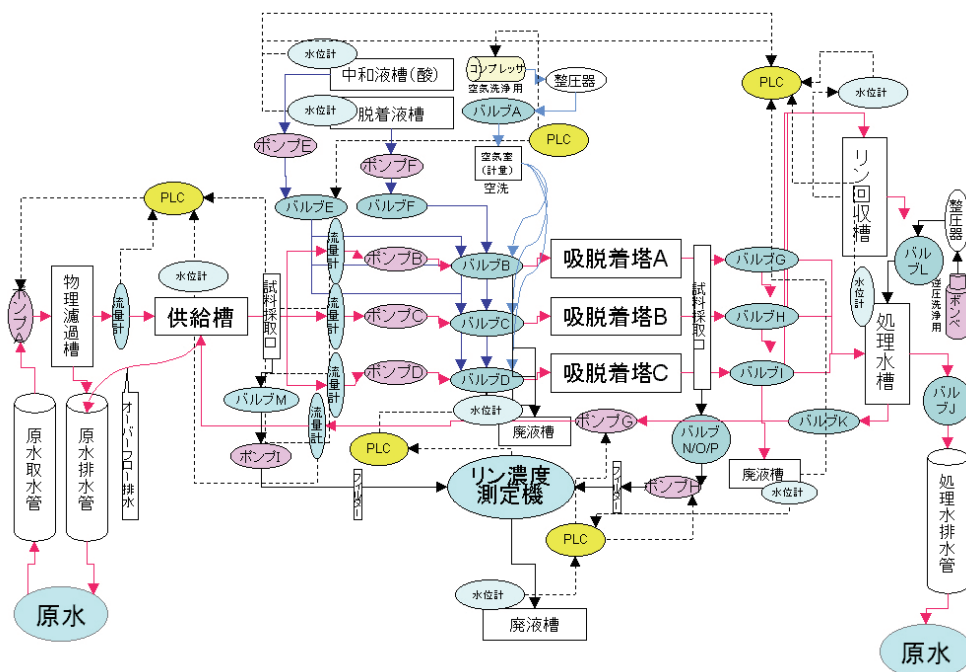


図5 リン吸脱着システムの作動概念図

4. リン吸脱着システムの処理工程の検討

1日に500Lの排水を処理可能なシステムの設計を行なった。リンの吸脱着が可能であるリン吸着材の能力を効率的に発揮させるには、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」を順繰りに制御する必要がある。そのためには、リン吸着材を充填する3基の吸着塔、送液管、送液ポンプ、各種の弁(3方弁、2方弁)、原水槽等の貯留槽、プログラマブルロジックコントローラ(PLC)、自動リン酸イオン濃度測定装置等により構成される。リン濃度の変化は、自動リン酸イオン濃度測定装置によって検知し、その値に応じてPLCで電磁弁を制御して流路を変えるシステムとした。作成したフロー図(作動概念図)を図5に示す。

5. おわりに

今後は、遊水池の畔に建てたプレハブ内にリン吸脱着システムを設置し、リン吸脱着のフィールド試験を実施する。また、脱着されたリンの資源化、資源化したリンの物性評価等についても検討する。

付記

本研究は、科学技術振興局(現・産業労働部産業技術課)、長崎県農林技術開発センター、長崎県環境保健研究センター、長崎県総合水産試験場と共同で実施している戦略プロジェクト研究「環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究」のうち、窯業技術センター担当の研究課題について実施したものである。

参考文献

- 1) 高松宏行、阿部久雄、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 46-49 (2005).
- 2) 高松宏行、阿部久雄、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 6-11 (2006).
- 3) 高松宏行、平成21年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 30-34 (2011).

— 経常研究 —

新製品開発のためのデザイン手法の開発 —「感性」価値を指標としたユーザー意識調査とその検討—

研究開発科 桐山有司
陶磁器科 依田慎二・中原真希
長崎県立大学 山口夕妃子

要 約

長崎県の陶磁器製造業の製品出荷における新製品の割合は年々減少の傾向にあり、喫緊の対応が必要である。また従来の「価格」等の価値観だけでは、市場の優位性も保てなくなっており、新たな価値観によるデザインが求められている。本研究は、新たな価値観として「感性」価値を導入したデザイン手法の提案を目的とした。本年度は、長崎県立大学との共同研究で、インターネットを利用したユーザー意識調査を実施した。調査は購入時に重視している点など感性を感覚的な要素と機能的な要素に分け、県外と県内の420件の回答をもとに集計・分析した。その結果、日用食器の購入時には若年層ほど感覚的な要素を重視しており、高齢層では機能的な要素を重視する傾向にあった。また日用食器は機能的な要素を重視、来客用・贈答用食器では感覚的な要素を重視している傾向にあった。

キーワード：デザイン手法、商品開発プロセス、感性価値、ユーザー意識調査

1. はじめに

中小企業庁の「平成20年中小企業実態基本調査速報」¹⁾によると、平成20年度の製品出荷における新製品の割合は製造業で8.1%と低く、新製品開発の件数は年々減少している。長崎県の陶磁器産業においても同様に、新製品開発の中でも特に新規で型を製作するような製品開発が減少している傾向である。

長引く景気の低迷による需要の減少や他国製品の輸入による流通構造の変化、市場の二極化、消費者の買い控え等が要因で、これまでの「価格」「信頼性」等の価値観だけでは、新商品の市場導入が厳しくなっている。これらの現状を解決するためには、新たな価値観として、五感に訴えるような「感性」価値の導入が求められている。そのため、感性価値を指標とした新たなデザイン手法を検討するために調査を実施した。

本研究では、新製品開発の手がかりとなるようなデザイン手法を提案するため、新たな価値観である「感性」価値について、ユーザーの意識調査やデザイン開発プロセスを検討することで、「感性」価値

を導入したデザイン開発手法の開発と提案を目的としている。

2. 方 法

本年度は、長崎県立大学との共同研究および委託調査事業で、「新製品開発のためのユーザー意識調査」²⁾を実施した。調査は、インターネットを利用し、回答者は、長崎県外（東京、愛知、大阪）および長崎県内で、有効回答総数420サンプルで実施した。回答者の属性は、男女比1：1、県内：県外＝1：1（N＝各210）とし、年代、家族構成などを記入してもらい、購入時の主たる購入者、購入動機、購入の際に重視しているなどの質問に回答してもらった。また、「感性」を見た目の好みやブランドなどの感覚的な要素と、使い勝手や安全性などの機能的な要素に分け、購入対象毎に、どちら要素を重視しているかなどの調査を行い、それらの割合や相関について検討した。また、波佐見焼・三川内焼などの食器類を対象として、これらの認知度やイメージについても調査を行った。

3. 結果

3.1 回答者の属性

回答者の家族構成を表1に示す。回答者の年代構成は、各年代がそれぞれ20%となるよう調査した。表1の家族構成では、夫婦(または自分)+子供が31.2%と最も多かった。

3.2 感覚的要素と機能的要素の比較

「感性」価値の要素を「見た目」などの感覚的要素と「使いやすさ」「安全性」などの機能的要素とに分け、購入時の割合などについて集計、比較を行った。日用食器と来客用・贈答用食器とでは、日用食器が機能的要素を重視している傾向にあるのに対して、来客用・贈答用食器は感覚的要素を重視している傾向にあった(図1)。

日用食器の年代別における購入の際に重視する要素の割合を図2に示す。感覚的要素は若年層ほど重視しており、機能的要素では僅かであるが高齢層の方が重視している傾向にあった。また、贈答用食器の年代別の購入の際に重視している点を図3に示す。贈答用食器は日用食器に比べ、年代による差は認められなかった。

また、図4には、日用食器の購入時に重視する感覚的要素と機能的要素の項目を、図5には、贈答用食器の購入時に重視する感覚的要素と機能的要素の項目を示す。日用食器における機能的要素の上位は「使い勝手」「付加機能」「収納性」など、感覚的要素では「生活スタイルに合う」「値頃感」などが挙げられた。

表1 回答者の属性(家族構成)

家族構成	回答数	%
一人暮らし(独身)	57	13.6
一人暮らし(既婚単身)	7	1.7
夫婦で二人暮らし(子供なし)	50	11.9
夫婦で二人暮らし(子供別居)	45	10.7
親+夫婦(または自分)	77	18.3
夫婦(または自分)+子供	131	31.2
親+夫婦(または自分)+子供	25	6.2
夫婦(または自分)+子供+孫	4	1.0
その他	23	5.5

贈答用食器における機能的要素の上位は「素材・材質」「使い勝手」などであった。感覚的要素では「高級感」「有名ブランド」「伝統を感じる」などが挙げられた。感覚的要素の「好みの色や柄、形」は、日用、贈答用の用途に関わらず上位に位置していた。

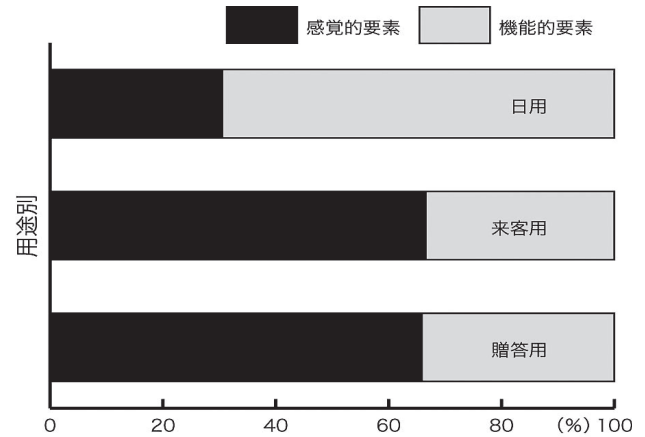


図1 用途別にみた購入時に重視する要素

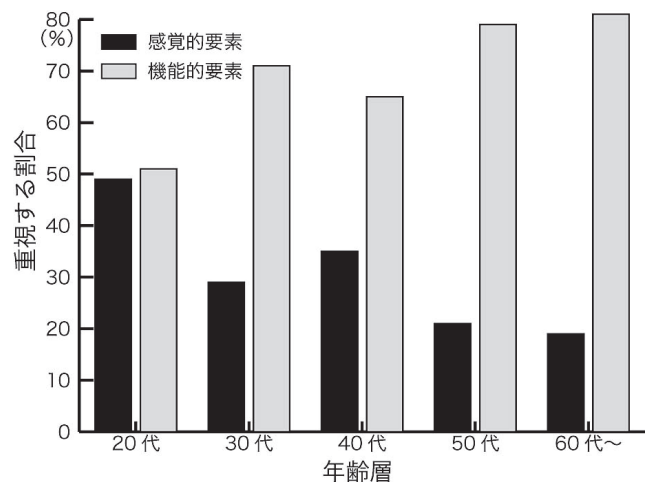


図2 年代別にみた日用食器購入時に重視する要素

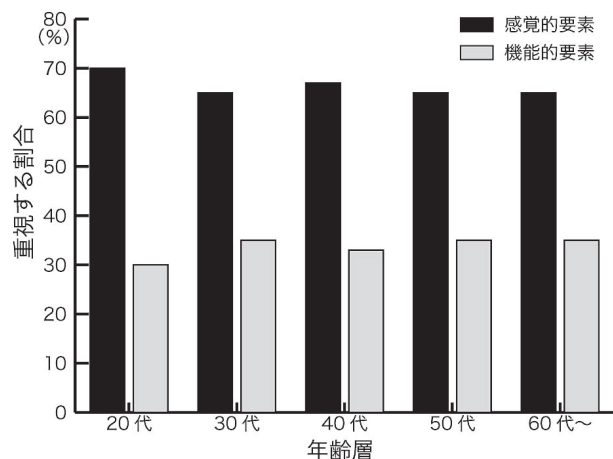


図3 年代別にみた贈答用食器購入時に重視する要素

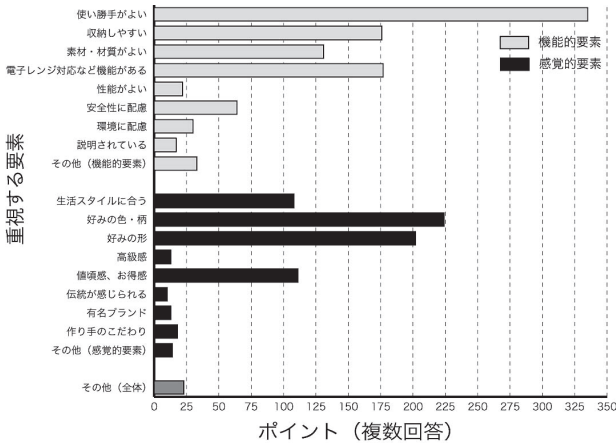


図4 日用食器の購入時に重視する要素

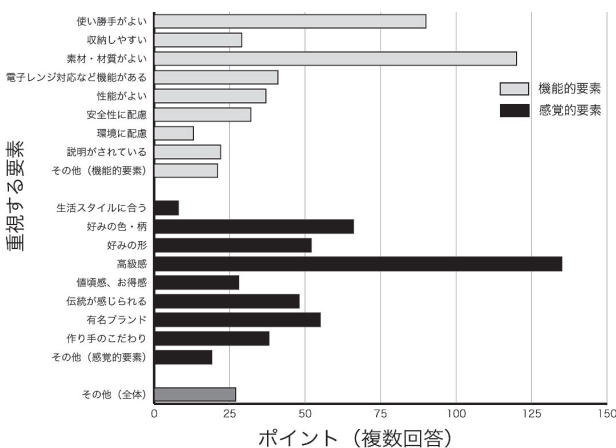


図5 贈答用食器の購入時に重視する要素

表2 波佐見焼・三川内焼の認知度・主なイメージ

対象	認知度	主なイメージ
波佐見焼	県内 92.8%	伝統的 36.9%、家庭用
	県外 10.1%	19%、価格が安い 13.1%
三川内焼	県内 82.4%	伝統的 32.6%、贈答用
	県外 7.1%	11.4%、信頼性 9.8%

3.3 波佐見焼、三川内焼に関する調査

表2に波佐見焼、三川内焼の認知度を示す。波佐見焼は、長崎県内で92.8%とほとんどの回答者が知っているという回答したが、県外(東京、愛知、大阪)では、10.1%とかなり認知度は低かった。主なイメージとして、「伝統的」が36.9%、「家庭用」が19.0%、「価格が安い」が13.1%などであった。三川内焼は、長崎県内で82.4%と大半の回答者が知っているという回答したが、県外では、7.1%とほとんど知られていなかった。主なイメージは、「伝統的」

が32.6%、「贈答用」が11.4%、「信頼性」が9.8%などであった。

4. まとめ

「感性」価値の要素を「見た目」などの感覚的要素と「使いやすさ」などの機能的要素とに分け、調査および検証を行った。今回の調査によって得られた知見を以下に述べる。

(1) 日用食器を購入する場合、若年層ほど感覚的要素を重視しており、高齢層ほど機能的要素を重視していた。来客用・贈答用食器では大きな差は認められなかった。

(2) 日用食器、来客用・贈答用食器の購入時の感覚的要素では、用途に関わらず「好みの色、柄、形」を重視していた。

(3) 日用食器では、主に機能的要素を重視しており「使い勝手がよい」「レンジ対応などの機能」「収納しやすい」などを重視していた。

(4) 来客用・贈答用食器では、主に感覚的要素を重視しており、「高級感がある」「有名ブランドである」「伝統が感じられる」などを重視していた。

(5) 波佐見焼、三川内焼の認知度では、長崎県内では殆ど知られているのに対して、県外では1割程と認知度は低かった。

(6) 波佐見焼、三川内焼のイメージは、どちらも伝統的なイメージが強く、波佐見焼は家庭用、三川内焼は贈答用という回答が多かった。

次年度は、調査結果をもとに「感性」価値を指標に用いたツールを検討し、検討したツールを使用した製品の試作開発を行う。また、開発品のモニター評価による検証を行い、感性を指標とした新製品開発のためのデザイン手法を提案する。

謝 辞

本研究を実施するにあたりご支援、ご協力をいただいた人間生活工学研究センターの畠中順子様へ感謝いたします。

参考文献

- 1) 中小企業庁事業環境部企画課調査室：「平成20年中小企業実態基本調査速報」, 2009.
- 2) 長崎県立大学委託研究：「新製品開発のためのユーザー意識調査」報告書, 2011.

— 経常研究 —

デザインプロセスにおける陶磁器分野に特化した立体作成デザインツールの開発

陶磁器科 依田慎二
研究開発科 桐山有司

要 約

本研究は、専門的な知識と複雑な操作が必要であったCADソフトを陶磁器専用カスタマイズ開発することで、デジタルデータ作成の作業を容易にし、陶磁器製品の3次元CADによるデザイン開発の普及を図るものである。本年度は、「茶碗」、「皿」、「湯のみ」、「マグカップ」、「ティーポット」の製品設計に特化したカスタマイズを行い、試作ソフトを開発した。

キーワード：陶磁器製品専用 3次元CAD ソフトウェア カスタマイズ

1. はじめに

陶磁器産業における新製品開発では、手作業により試作品を作製するため、企画から開発までに多くの時間やコストが掛かることから十分な検討を行うことができない状況であった。この課題を解決するために、著者らは新たな製品開発プロセスとして3次元シミュレーション技術が有効であることを確認して、陶磁器産業への普及を図っている。

しかしながら、この技術の基本であるデジタルデータ作成には、コンピュータ支援設計：Computer Aided Design (CAD) を用いており、専門的な用語による複雑な操作の習得をすることが必要となる。これまでにCADソフトを扱ったことのないデザイナーにとっては、直感的な感性を設計データにストレスなく反映させることが難しく、CAD技術の普及に大きな障害となっている。

本研究では、上記の課題を解決することを目的として、市販の3次元CAD既成ソフトを、陶磁器製品開発用に特化したカスタマイズをすることにより、陶磁器デザイナーがストレスなく製品開発に利用することができるデザインツールを開発する。

2. 3次元CADソフトのカスタマイズ開発

2.1 デザインをする陶磁器製品のアイテム

カスタマイズは、データの互換性に優れ、汎用性を有している(株)C&Gシステムズ製

「CG eModeler」上で動く陶磁器製品設計専用CADの開発を行った。

陶磁器製品設計専用3次元CADソフトのカスタマイズ開発を行うにあたり、アイテムは県内産地で製造する一般的な製品である「茶碗」、「皿」、「湯のみ」、「マグカップ」、「ティーポット」の5種を選定した。

また、今回のカスタマイズ開発では、どのアイテムの形状についても本体と高台が回転体で作成できるもののみとした。

スタート画面では、作りたいアイテムのデザインを容易に開始することができるように、メニューバーに「窯業」メニューを追加し、その項目として陶磁器製品のアイテム名を配置した(図1)。

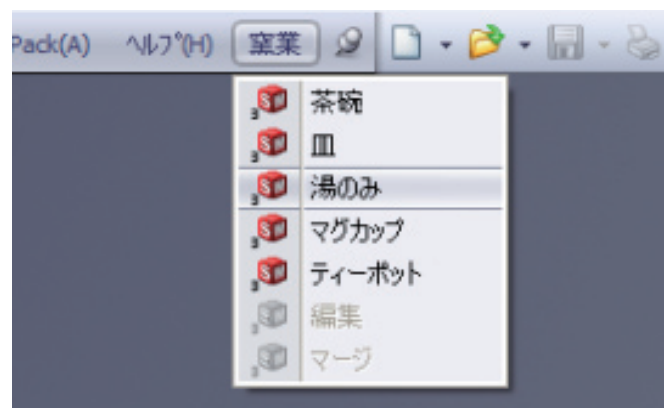


図1 スタート画面「窯業」メニュー内のコマンド

2.2 必要な編集機能の抽出

既存CAD画面(図2)は、専門用語による編集機能が多数存在し、CADに不慣れた作業者にとっては、数多くの機能から必要なコマンドのみを選択する上で支障となる。そこで、陶磁器のデザインに必要な機能のみを選定し、編集機能として「肉盛り」、「削り」、「フィレット」、「面取り」の4つのコマンドを設定して、より少ない操作で容易に作業を行えるようにした(図3)。

2.3 試作ソフトの特徴

陶磁器製品の形状のうち「器部」、「高台」のデザインは、「窯業」メニュー内にあらかじめ用意した数種類のベースモデルを呼び出して編集を行うこととした。

ベースモデルは正面から見たスケッチによる断面形状の直線と曲線の組み合わせで構成しており、初

期の状態では1種の製品につき5種類以上のベースモデルを設定している。なお、このベースモデルは使用者によって変更を自由に行うことができる。

ベースモデルのデザインは指定された点や線をつまむことにより変形をする方法と、点や線を選択してその座標や寸法を専用ダイアログで指示し数値により変形を行う方法の2種類とした。なお、数値による変形は陶磁器デザインに必要な0.5mm間隔を初期設定とした(図4、5)。

また、マグカップの「取っ手」やティーポットの「注ぎ口」のデザインについても、数種類のベースモデルを呼び出して適当な位置に移動し、必要な寸法調整を施して、「器部」、「高台」と同様に編集処理を行うことができる。

以上により、作成したCADデータは、PC画面上でのプレゼンテーション、3Dプリンタによる試作品製作に活用され、さらにデータを加工してモデ

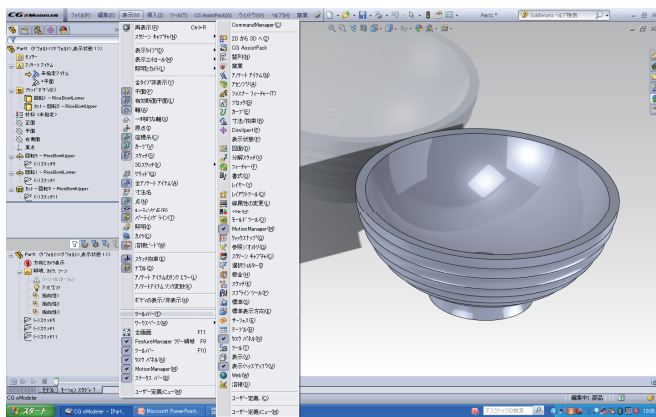


図2 既存CG eModelerの画面

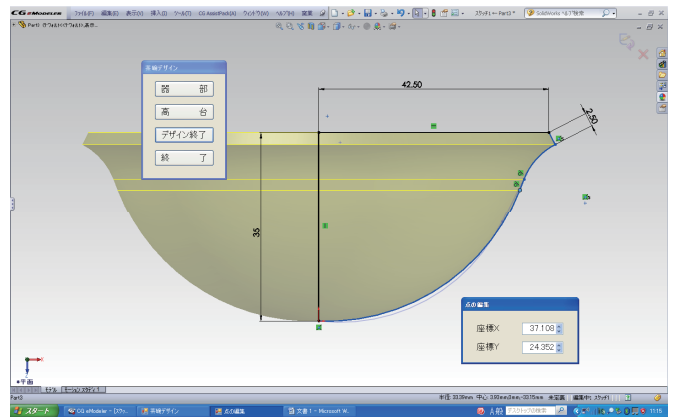


図4 スケッチによる断面形状

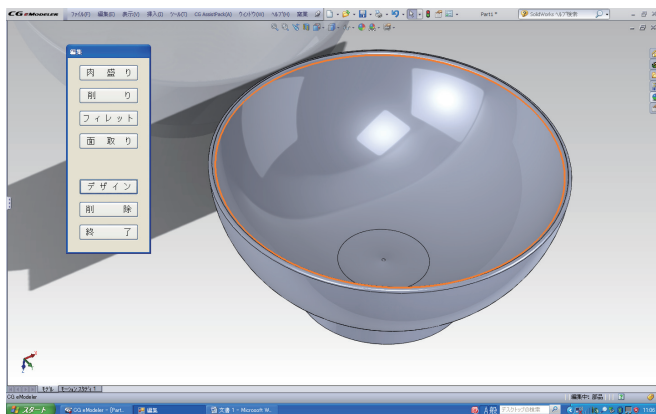


図3 カスタマイズした画面

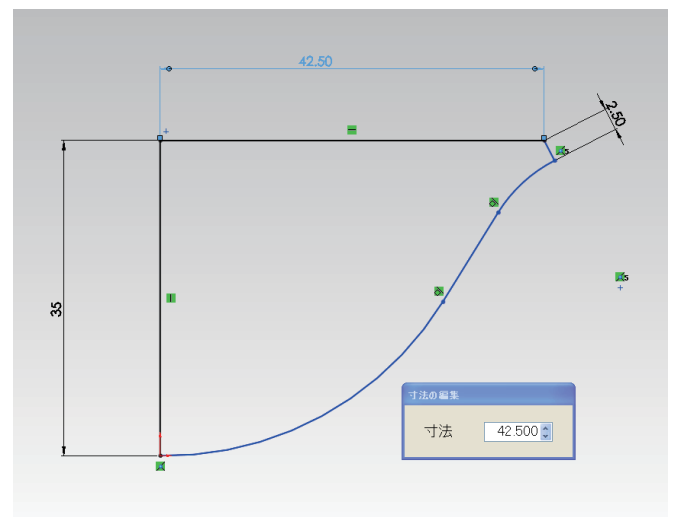


図5 寸法数値入力による設計

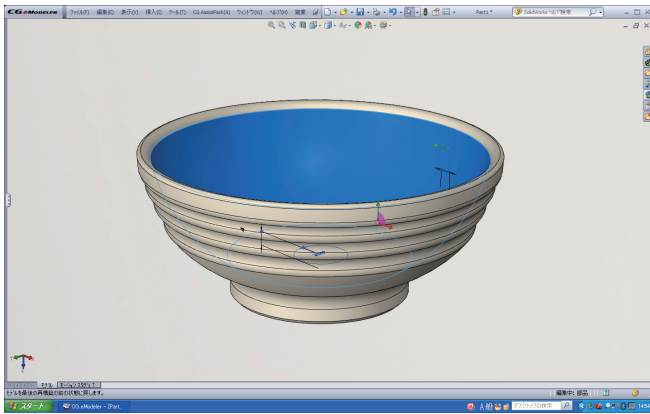


図6 試作ソフトによる設計の例「茶碗」

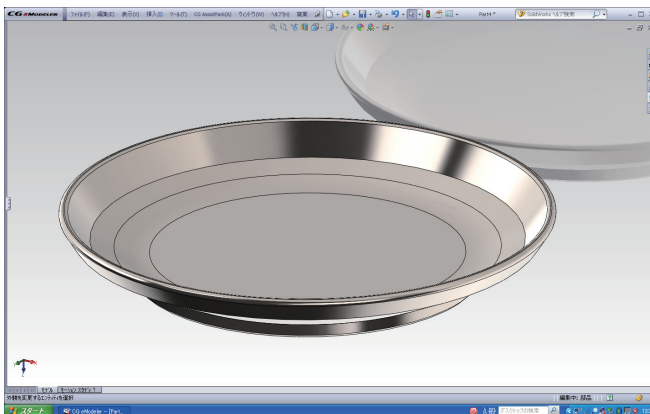


図7 試作ソフトによる設計の例「皿」

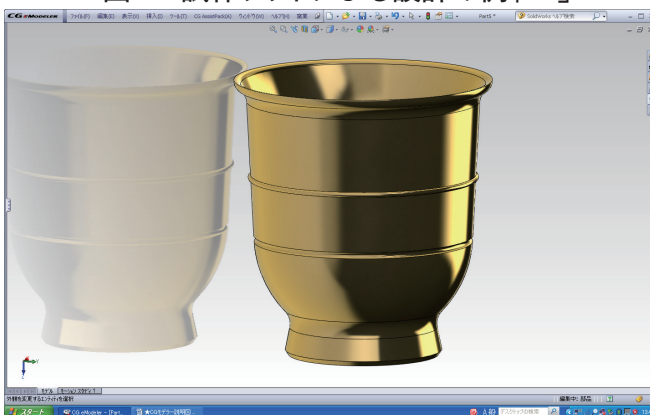


図8 試作ソフトによる設計の例「湯のみ」

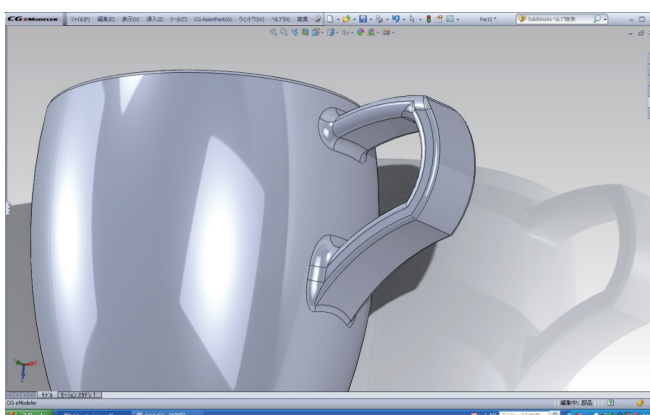


図9 試作ソフトによる設計の例「マグカップ」

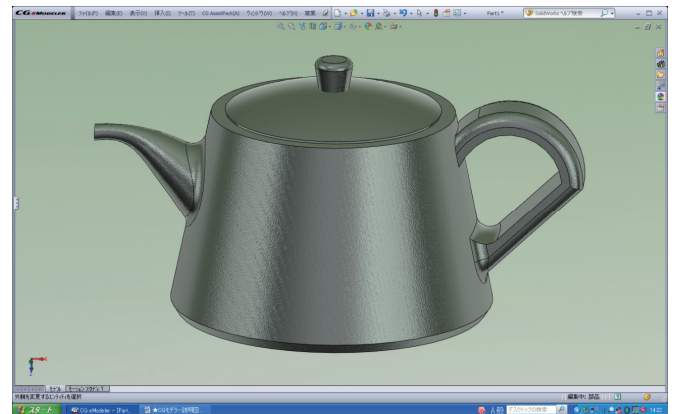


図10 試作ソフトによる設計の例「ティーポット」

リングマシンにより原型や型の切削加工などに利用することができる。

試作ソフトを利用して設計した陶磁器製品のPC画面の画像を図6～10に示す。

3. 今後の方針

以上述べたように、今回は回転体による5種類の陶磁器製品を設計するためのカスタマイズ開発を行った。今後は、この試作ソフトの実用性を評価し、抽出された課題から機能の向上と不足する機能の充実を図る。また、モデリング支援機能の追加、楕円形及び多角形製品への対応についての検討を進める。

— 経常研究 —

新陶土による軽量食器の開発 — トリジマイト量産化技術の基礎的検討 —

研究開発科 山口典男・武内浩一
陶磁器科 河野将明

要 約

トリジマイトの商業的合成を目的とし、ロータリーキルン焼成を想定した短時間焼成実験を行ない、トリジマイトの最適合成条件を検討した。急加熱短時間焼成において、炭酸カリウムが7.5mass%のとき、1400℃でトリジマイトの生成割合が最も高く約53mass%となった。また、徐熱短時間焼成を行なうことにより、トリジマイトの生成割合を約80mass%まで高めることができた。この結果からロータリーキルン焼成によるトリジマイトの量産化の可能性が示唆された。

キーワード：トリジマイト、炭酸カリウム、ロータリーキルン、軽量食器、徐熱

1. はじめに

近年、陶磁器産業(和飲食器)は全国的に販売額の落ち込みが激しく、平成22年度は約236億円で平成15年度のおよそ半分となっている¹⁾。このような状況において、売れ筋の商品として機能性食器があるが、「軽量食器」もそのひとつであり、超高齢社会を反映した消費者ニーズに適合した商品である。従来の軽量食器には、高温焼成でも変形しにくい磁器を薄造りにしたものや、気孔形成により軽量化したものなどがある。しかしながら、一般磁器と比べ衝撃強度が低いことが課題となっている。

一方、長崎県セラミックス研究会が、従来陶土にトリジマイトを配合した陶土(新陶土)を開発し、その新陶土を用いて作製した磁器が従来磁器の約2倍の強度を有していることを明らかにした²⁾。この素材を利用することで、薄造りをしても、一般磁器と同程度の強度を維持できることが見込まれる。一般的に、トリジマイトは石英などのシリカ鉱物に炭酸カリウム等を鉱化剤として混合し、長時間電気炉で焼成することで合成できることが知られている³⁾。しかしながら、トリジマイトの量産技術が開発されていないため、トリジマイト磁器の製造には至っていない。そこで、本研究は、新陶土による軽量食器の量産化技術の確立を目標とした。平成22年度は、無機原料の商業的製造プロセスであるロータリーキ

ルンによるトリジマイトの製造を想定した合成条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 トリジマイトの合成

使用するロータリーキルンの最高温度(焼点)での保持時間が20~30minであるため、短時間焼成における焼成温度と鉱化剤の量の影響について検討した。アモルファスシリカ粉末に鉱化剤として炭酸カリウムを外割りで7.5、10.0、12.5mass%加え、ボールミルを用いて乾式混合した。混合粉末を直径20mmの円板状にプレス成形したものを所定温度(1350~1500℃)に設定した炉中に入れ、30min後に炉から取出し大気中で急冷した。

2.2 合成サンプルのキャラクタリゼーション

焼成サンプルの生成相の確認およびトリジマイトの生成量を定量するために、粉末X線回折(XRD)測定を行なった。トリジマイトの生成量は、トリジマイトの(112)面(20.50°)およびクリストバライトの(101)面(21.99°)のピーク面積比から検量線を用いて算出した。

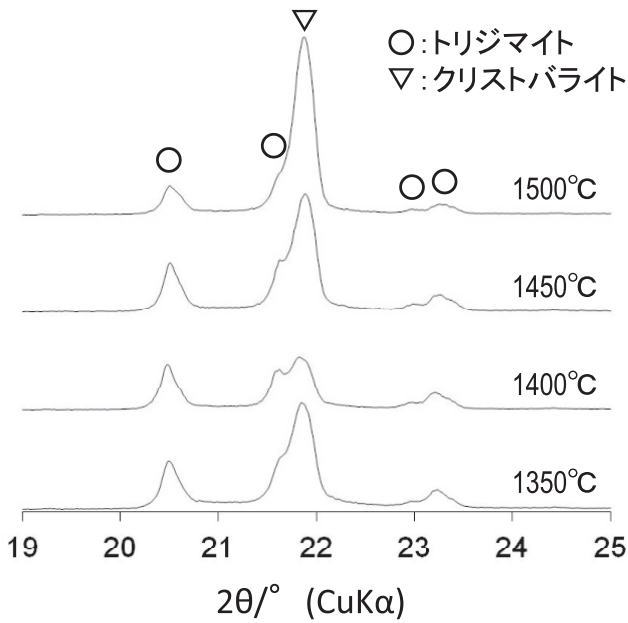


図1 各温度で焼成したサンプルのXRDパターン
(焼成時間:30min、炭酸カリウム:7.5mass%)

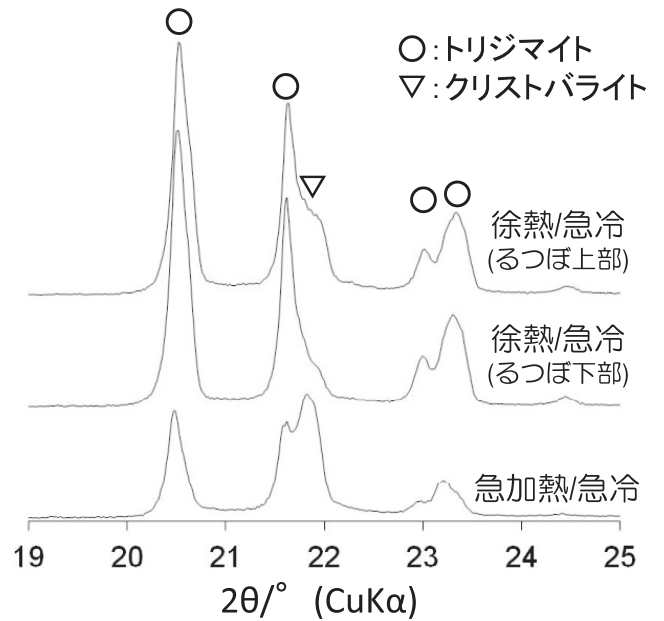


図3 徐熱および急加熱した試料のXRDパターン
(焼成温度:1400°C, 保持時間:30min)

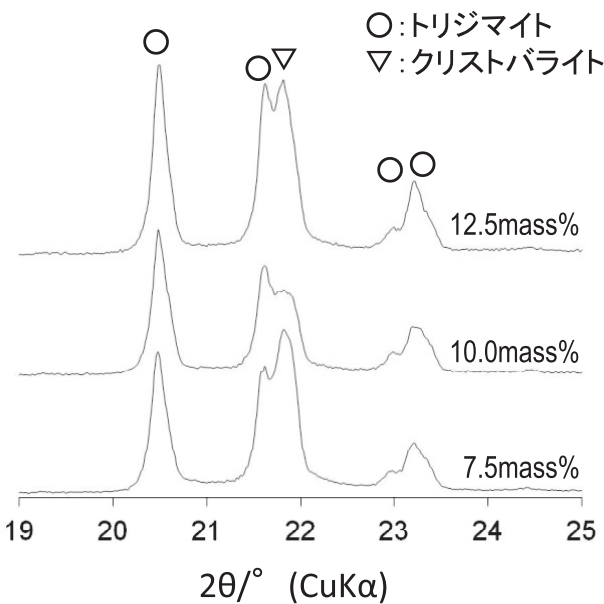


図2 鉱化剤(炭酸カリウム)の量の異なるサンプルのXRDパターン
(焼成温度:1400°C, 焼成時間:30min)

表1 各温度におけるトリジマイトの生成割合

焼成温度 (°C)	1350	1400	1450	1500
生成割合 (mass%)	38.8	52.9	37.3	21.9

3. 結果及び考察

3.1 合成条件によるトリジマイトの生成割合への影響

図1に各温度で焼成したサンプルのXRDパターンを示す。焼成温度1400°Cまではクリストバライトのピーク強度が低下しているが、1450°C以上でクリストバライトのピークが著しく高くなっており、1450°C以上の高温では、クリストバライトが生成しやすくなることが分かった。図2に炭酸カリウム混合量の異なるサンプルのXRDパターンを示す。炭酸カリウムの混合量が増えても、トリジマイトとクリストバライトのピーク強度比は、図1と比べて著しく変化せず、トリジマイト合成への影響は少ないと考えられる。炭酸カリウムは高価な原料であり、混合量はできるだけ少なくすることが望ましいことから、炭酸カリウムの混合量は7.5mass%でよいと判断した。

炭酸カリウムの混合量が7.5mass%において、XRDパターンのピーク面積を基に検量線より算出したトリジマイトの生成割合を表1に示す。トリジマイトの生成割合は1400°Cで約53mass%、1500°Cでは約22mass%となっており、焼成温度が100°C上昇するだけで、トリジマイトの生成割合は半分以下になっていることが明らかとなった。

このことから、化学反応を促進するために焼成温度を上げることはトリジマイトの生成においては適切ではなく、最適焼成温度が1400℃であることが明らかとなった。

3.2 トリジマイトの生成に及ぼす徐熱効果

3.1で行なった焼成実験では、急加熱・急冷のため、正味の加熱時間が30minであった。実際のロータリーキルンでは、最高温度(焼点)に至るまで平均昇温速度5~10℃/minで加熱される。そこで、昇温速度10℃/min、1400℃、30min保持の条件で焼成し、徐熱の効果を検討した。このとき、ロータリーキルンで用いる原料と同様に直径約10mmに造粒した原料を用い、直径約8cm、高さ約10cmのアルミナるつぼに充填した。焼成後、降温途中の1300℃付近で試料を取出し急冷した。徐熱および急加熱した試料のXRDパターンを図3に示す。急加熱・急冷のサンプルではトリジマイトの生成割合が約53mass%であるのに対し、徐熱サンプルではるつぼ上部で約78mass%、るつぼ下部では約86mass%の生成割合を示した。このことから、ロータリーキルンでもトリジマイトの生成割合が80mass%程度のサンプルを得ることができ、量産化することが可能であると推測される。

4. まとめ

アモルファスシリカを原料に炭酸カリウムを鉱化剤として用い、ロータリーキルン焼成を想定したトリジマイトの短時間焼成実験を行なった結果、以下の知見を得た。

- (1) 急加熱短時間焼成において、炭酸カリウムが7.5mass%のとき、1400℃でトリジマイトの生成割合が最も高く、約50mass%となった。
- (2) 徐熱短時間焼成を行なうことにより、トリジマイトの生成割合を約80mass%まで高めることができた。
- (3) ロータリーキルンにおける量産が可能であることが示唆された。

5. 今後の方針

平成23年度は、ロータリーキルンを用いて、炭酸カリウム7.5mass%、1400℃の条件でトリジマイトの大量合成実験を行なう。また、製造したトリジマイトを用いて、新陶土の量産化を確立し、陶

磁器製品製造プロセスにおける歩留まり評価等を行なう予定である。

参考文献

- 1) 経済産業省生産動態統計(H22年窯業・建材統計年報)、経済産業省ホームページ(http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/04_yogyo.html#menu2).
- 2) 松尾勝美、渡邊一行、軽量強化磁器の製造法(特開2002-362963).
- 3) M.Higuchi and Y.Azuma, J.Ceram.Soc. Jpn, 105(5), 385-390(1997).

— 経常研究 —

陶磁器製給食食器の市場調査報告

陶磁器科 河野将明

要 約

陶磁器製品の販売促進を図ることを目的に、全国および長崎、佐賀、福岡の小中学校における陶磁器製食器採用率、また導入に際しての阻害要因を調査した。その結果、長崎県内の小中学校の陶磁器製食器の採用率は36.5%であり更なる導入の余地があることが示された。自治体において、陶磁器製食器は、有害物質の影響が懸念される樹脂製食器よりも安全性が高いため選ばれることが多いが、一方、樹脂製食器と比べてコスト高であることや重いことなどが阻害要因になっていることがわかった。

キーワード：給食食器、採用率、市場規模

1. はじめに

新商品の開発するためには、その方向性、市場動向を把握したうえで取り組む必要がある。そのために市場調査やお客様の声などからニーズをいち早くつかみ、新商品に反映することが重要である。本報告では、長崎、佐賀、福岡三県の給食食器の動向と、その市場性について調査したので報告する。

2. 調査方法

本調査は平成22年度に「業務用食器の市場調査」として(株)工業市場研究所に委託して実施した。給食用食器市場に関する調査において、調査方法は、2011年3月に統計情報の収集・分析、文献調査およびヒアリング調査で行った。その調査項目は、(1)小中学校の陶磁器製食器の購入量(全国)、(2)陶磁器製食器を採用している小中学校の個別事例で、九州北部三県(長崎、佐賀、福岡)を調査対象とした。

3. 結 果

3.1 全国の給食用食器市場に関する調査

全国の小中学校における陶磁器製食器の採用率を図1に示す。採用率は、1994年から2006年の12年間で約10%から約30%に上昇している。同様に、全国の小中学校の陶磁器製食器の市場規模を購入量から見積もったものを図2に示す。図2は給

食食器セットの市場規模が、どのくらいかを示したものであり、年々、増加傾向を示している。今回調査委託した報告書によれば、セットの内訳は、例えば、A市の1セットは、ご飯茶碗、汁椀、皿、カップ、B市では、碗、大皿、小皿であり、この背景には、食育の観点から米飯を給食で食べるようになり、樹脂製から出る有害物質の影響を懸念されたりなどの観点から伸びてきていると述べられている。

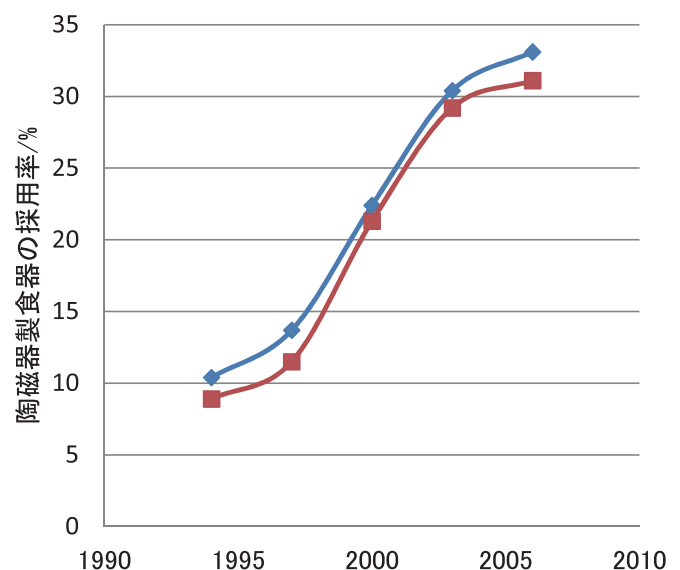


図1 全国の小中学校の陶磁器製食器の採用状況 (◆:小学校、■:中学校)

3.2 九州北部三県における陶磁器製食器に関する調査

九州北部での陶磁器製食器の採用率と陶磁器製食器のセット数を表1に示す。

採用率を九州北部3県で見ると、長崎県が小中学校計で36.5%、佐賀県が小学校81.3%、中学校77.0%、福岡県が小学校33.9%、中学校30.0%であった。

次に、この採用率から市場規模を推測した。セット数は、児童・生徒数×採用率より算出した。各県のセット数は、小中学校計で長崎県では約4.7万セット、佐賀県で約6.4万セット、福岡県で約14

万セットとなる。

3.1の調査結果からA市とB市の納入価格はそれぞれ2553円、1466円であることから、1セットあたり2千円と仮定した場合、長崎県の採用率から現在の購入金額は、約9300万円と見積もられる。破損率が20%と仮定すると年間9300セット、約1800万円の補充が見込まれる。また、採用されていない63.5%の小中学校が導入したと仮定して同様に見積もると約1.6億円の購入金額と補充分が約3000万円となり、この合計金額が未開拓の市場となる。これらのことから給食食器は、長崎県内の採用率からみると市場開拓の余地があると考えられる。

3.3 給食食器に陶磁器製食器を導入する要因と阻害要因

調査委託報告書では、自治体が導入する理由には、樹脂製食器では有害物質を出すことが懸念され、安全性の高い陶磁器製食器を選ぶケースが多いことが挙げられていた。また、陶磁器製食器は、破損しやすいので、モノを大切に作る心の育成や家庭と同じ食器を使わせたいといったことも導入する理由となっている。一方、導入を妨げる要因としては、陶磁器製食器のインシヤルコストが樹脂製食器に比べて2~3倍高いこと、重量があるため調理師や生徒の負担が大きいことや専用の保管スペースを用意しなければいけないことなどが挙げられた。

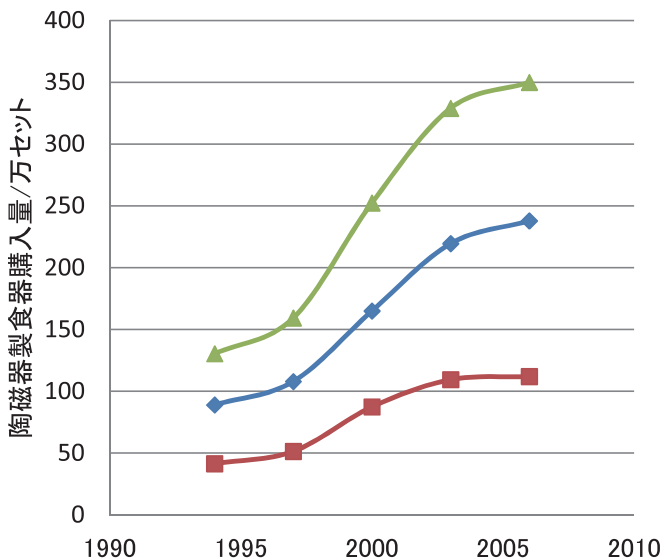


図2 全国の小中学校の陶磁器製食器の購入量 (◆:小学校、■:中学校、▲:小中学校合計)

表1 九州北部における陶磁器製食器の採用率と陶磁器製食器のセット数

	小学校 児童数/人	中学校 生徒数/人	陶磁器製食器 採用率/%		陶磁器製 食器市場規模/セット	
			小学校	中学校	小学校	中学校
長崎県	127,932		36.5		46,695	
佐賀県	52,382	27,833	81.3	77.0	42,587	21,431
福岡県	283,523	144,361	33.9	30.0	96,114	43,308

4. まとめ

今回の調査結果では、長崎県内において学校給食の現状から63.5%の小中学校が陶磁器製食器を未採用であり、給食食器の市場性は十分に期待できる。

陶磁器製給食食器を導入するためには、阻害要因に挙げられたイニシャルコストを考慮した素材や食器の重量の問題を解決しなければならない。しかし、三川内焼の陶磁器製給食食器が平成24年度秋以降に佐世保市立中学校15校に導入される予定¹⁾であり、陶磁器製給食食器の導入が調査で判明した阻害要因と必ずしも一致しないが、学校給食食器には軽くて強い食器が望まれており、この素材を開発することで市場性のある給食食器に参入できる可能性があることがわかった。

今後、県内小中学校の給食用陶磁器製食器の導入率は、全国平均より上回っているものの、導入率が殆ど増加していない現状について、県内の学校における給食用陶磁器食器の導入に係る実態(市場規模・流通ルートなど)を調査し、導入普及率を上げるべく販売戦略構築について把握していく予定である。

5. 文 献

- 1) 長崎新聞(平成23年5月25日).

— 経常研究 —

溶融スラグ、廃ガラス等を活用した水熱反応による吸着材の開発

研究開発科 永石雅基

要 約

県内の溶融スラグを原料に水熱技術によるゼオライトの合成試験を行った。溶媒として水を用いた水熱合成ではゼオライトの生成は認められず、水酸化カルシウムを添加した系でトバモライトの生成が確認された。一方、溶媒として5N NaOH水溶液を用いた水熱合成では、ゼオライト（フォージャサイト型）やトバモライトが生成することが認められた。また、吸着特性評価結果では、合成したゼオライトは天然ゼオライト（モルデナイト型）に比べ鉛やカドミウムを短時間で吸着することが確認された。

キーワード：溶融スラグ、水熱合成、ゼオライト、重金属吸着

1. はじめに

長崎県内より年間約12000t排出されている一般廃棄物溶融スラグや廃ガラス等の無機廃棄物はアスファルト骨材や路盤材等として利用されているが、およそ5000tは利活用されず、年々未利用の溶融スラグの貯留量が増加している。

このような状況から、環境への負荷が低い方法で、無機系廃棄物を有効利用できる技術開発が県内の環境関連の事業所から求められている。

そこで本研究では、毎年大量に排出される無機系廃棄物を有効活用するための技術として、高圧の水蒸気雰囲気中で無機イオンを反応させることで鉱物を合成する水熱合成技術に着目し、溶融スラグからゼオライト等の吸着材を合成することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 出発原料

ゼオライト合成の出発材料のうち、主原料となる溶融スラグは、県内5箇所(佐世保市西部クリーンセンター、諫早市環境センター、南島原市南有馬衛生センター、佐々クリーンセンター、上五島広域クリーンセンター)から排出されたものを用いた。

また、廃ガラスは、市販の板ガラスを製造する企業から排出された規格外品や加工くずを粉砕した粉

末を用いた。

2.2 ゼオライトの合成

水熱合成の溶媒として、水と5N NaOH水溶液の2通りを用い、それぞれの溶媒に原料の配合の組み合わせとして、①溶融スラグのみ、②溶融スラグ+廃ガラス、③溶融スラグ+水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)、④溶融スラグ+水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)の4通りの配合原料を入れ、計8通りの水熱処理を行なった。水熱処理は、オートクレーブを用い、180℃、24時間の条件とした。このときの圧力は180℃における水の自己発生圧である10気圧であった。

2.3 生成物の評価

水熱処理後の生成物の基礎物性評価として、X線回折による鉱物の同定と電子顕微鏡による形状観察を行った。

また、特性評価として処理試料の陽イオン交換容量と、重金属の吸着能力を測定した。陽イオン交換容量の測定は、JIS K 1478の人工ゼオライトの陽イオン交換容量測定方法に規定された振とう・カリウム法にて行った。また、重金属の吸着能力は、鉛(Pb)では8mg/Lの標準溶液を、カドミウム(Cd)では0.8mg/Lの標準溶液を用い、1gのゼオライト

合成品に対し50mLの標準溶液を接触させ、振とう機で攪拌を行い、鉛の吸着試験では接触後60、120、180分、カドミウムの吸着試験では接触後30、60、120分の標準溶液中の重金属濃度を原子吸光光度計で測定することで評価した。同様の評価を天然ゼオライト（モルデナイト型：以下天然品と略す）についても実施し、生成物との比較を行った。

3. 結果及び考察

3.1 生成物の基礎物性

図1に水を溶媒として水熱合成した試料のX線回折パターンを示す。この結果から、溶融スラグのみ及び溶融スラグに廃ガラスを添加した系においては反応物が認められず、出発原料のガラス相のブロードなピークだけであった。また、溶融スラグに水酸化アルミニウムを添加したものも反応物が認められず、出発原料の溶融スラグからのガラス相のブロードなピークと水酸化アルミニウムからと考えられる水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)とペーサイト(AlOOH)のピークのみが確認された。一方、溶融スラグに水酸化カルシウムを添加したものでは、出発原料のピークの外にわずかにトバモライトとみられるピークが認められた。以上の結果から、溶媒と

して水を用いた溶融スラグの水熱合成では、ゼオライトは生成されないことが明らかとなった。また、水酸化カルシウムを添加した系において、トバモライトのピークが認められたのは、スラグから溶出したケイ酸イオンとカルシウムが反応したためであると考えられる。

次に、図2に5N NaOH水溶液を溶媒として水熱合成した試料のX線回折パターンを示す。この結果から、全ての条件でゼオライト（フォージャサイト¹⁾）に帰属されるピークが認められた。ここで水酸化アルミニウムを添加していない配合では、ゼオライトに加えケイ酸カルシウム水和物であるトバモライト²⁾のピークも認められた。また、水酸化カルシウムを添加した配合ではゼオライトに加え炭酸カルシウムのピークも認められた。これは、水熱合成の過程で、水酸化カルシウムが炭酸化することで生成されたものと考えられる。一方、水酸化アルミニウムを添加した配合では、ゼオライトの他に未反応の水酸化アルミニウム由来と考えられるピークが認められた。

以上の結果から、溶媒として5N NaOH水溶液を用いた水熱合成でゼオライトが生成されたのは、アルカリ的作用により、スラグやガラス等の溶解が促進され、ケイ酸イオンやアルミン酸イオンの溶出が多くなり、ゼオライトの合成反応が起こりやすい状態になったためと推測される。また、水酸化アルミニウムなどのアルミニウム原料の添加はケイ酸カルシウムの生成を抑制し、ゼオライトの合成反応を促進させたものと考えられる。また、電子顕微鏡による形状観察では板状および針状の形態をした結晶構造のものが確認された(図3：ゼオライトの板状結晶)。

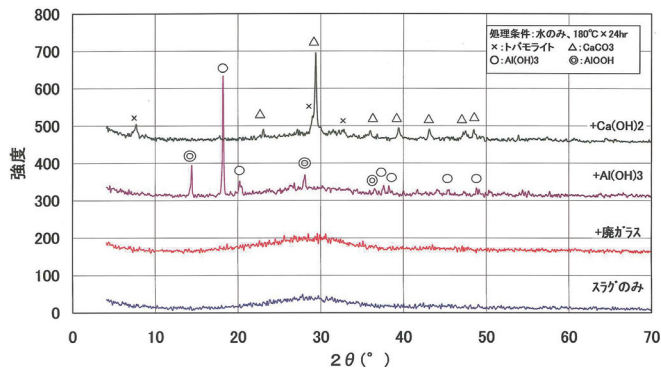


図1 合成試料のXRDパターン(水のみ)

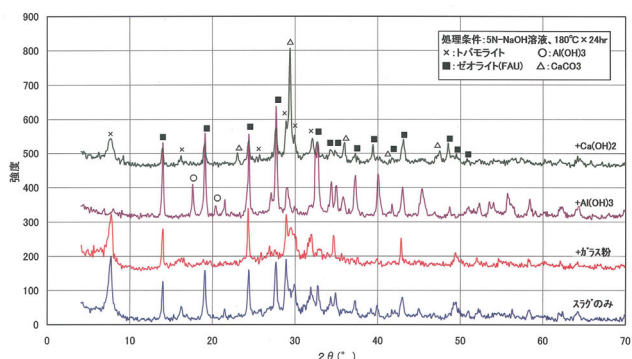


図2 合成試料のXRDパターン(NaOH溶液)

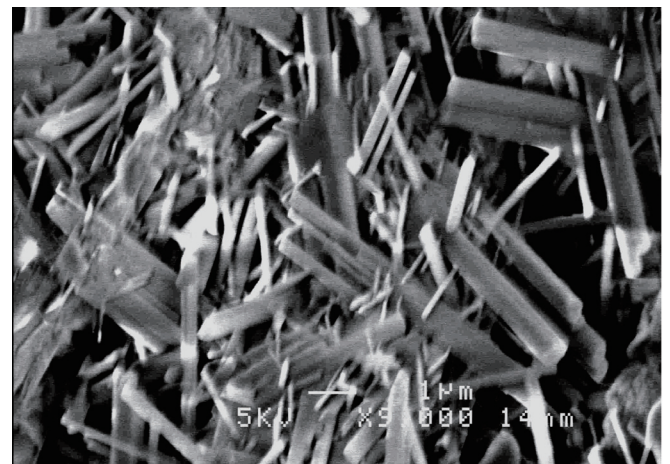


図3 水熱合成した生成物の電子顕微鏡写真

3.2 生成物の陽イオン交換容量および重金属の吸着能力

溶融スラグ+水酸化アルミニウムを原料として合成したゼオライト（フォージャサイト型：以下合成品と略す）の陽イオン交換容量を評価した結果、陽イオン交換容量は約100meq/100gであり、市販ゼオライトの天然品と同程度の値であった。

鉛の吸着試験結果を図4に示す。合成品は60分後には機器の定量限界値以下と鉛の濃度減少率はほぼ100%となり、合成品が鉛に対して優れた吸着力を有することが確認された。一方、天然品は、180分後でも鉛の濃度減少率が90%程度であった。

カドミウムの吸着試験結果を図5に示す。合成品は30分後に0.002mg/L、60分後には機器の定量限界値以下とカドミウムの濃度減少率はほぼ100%となり、合成品がカドミニウムに対しても優れた吸着力を持つことが確認された。一方、天然

品は、120分後でもカドミウムの濃度減少率が80%程度であった。

これら吸着試験の結果は、合成品と天然品の陽イオン交換容量は同程度であったが、天然品のモルデナイト型に比べ合成品のフォージャサイト型の方が結晶表面のカチオン吸着サイトが多いといった報告もある³⁾ことから結晶形態の違いによる表面吸着サイトの有効容量が影響していると考えられる。また、PbとCdの吸着速度がPbの方がCdに比べ低いのはイオン半径が $Pb^{2+}(133pm) > Cd^{2+}(92pm)$ と鉛のイオン半径が大きくゼオライトの結晶構造内に入りにくいと推察される。

4. まとめ

(1) 溶媒として水を用いた水熱合成では、ゼオライトの生成は認められず、水酸化カルシウムを添加した場合においてはトバモライトが生成することが確認された。

(2) 溶媒として5N NaOH水溶液を用いた水熱合成では、フォージャサイト型のゼオライトが生成するとともに、トバモライトも生成することが確認された。

(3) 溶融スラグ+水酸化アルミニウムを原料として合成したゼオライトの陽イオン交換容量は約100meq/100gであり、市販の天然ゼオライトと同程度の値であった。

(4) 溶融スラグ+水酸化アルミニウムを原料として合成したゼオライトは、市販の天然ゼオライトに比べ、鉛およびカドミニウムに対して高い吸着能力を示すことが確認された。

付記

本事業は、長崎県産業廃棄物税収活用事業の一環で実施したものである。

参考文献

- 1) 水熱科学ハンドブック編集委員会編, 「水熱科学ハンドブック」, 技報堂出版(1997), pp350-pp372.
- 2) 水熱科学ハンドブック編集委員会編, 「水熱科学ハンドブック」, 技報堂出版(1997), pp292-pp318.
- 3) C.B.Amphlette Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam, 1964.

表1 ゼオライトの陽イオン交換容量

試料名	陽イオン交換容量 (meq/100g)
合成品	98
天然品	90

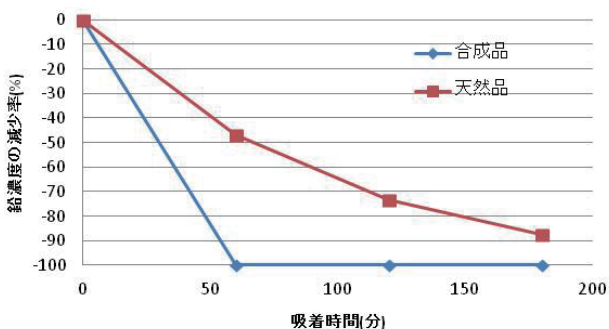


図4 ゼオライトによる鉛の吸着試験結果(合成品と天然品)

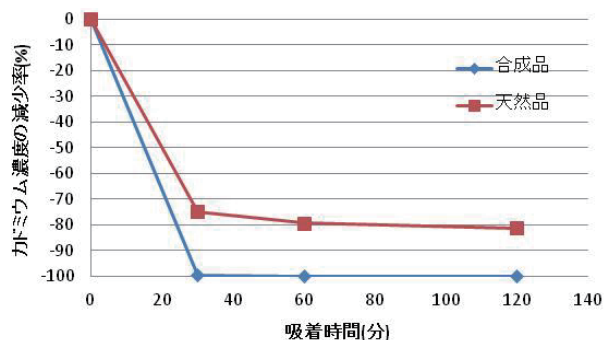


図5 ゼオライトによるカドミウムの吸着試験結果(合成品と天然品)

—行政要望課題—

人工海浜造成のための覆砂材料に関する研究

研究開発科 高松宏行

要 約

全国的に砂浜が減少傾向にある中で、人工の覆砂材料について検討した。素材の候補を長崎県内で排出される陶磁器屑（セルベン）および牡蠣殻、また有効活用が望まれるろう石および碎石屑とし、真密度、嵩密度および色調についても評価し、天然海砂との比較を行なった。結果は、セルベンに牡蠣殻を20%程度配合することで、嵩密度を天然海砂に近づけることができ、色調についても白色度が高い人工覆砂材料が得られた。

キーワード：セルベン、牡蠣殻、人工海浜、覆砂

1. はじめに

河川の護岸による海域への土砂の流出量の減少等により全国的に砂浜が減少傾向にあると云われている。従来は、侵蝕された砂浜を修復するために、砂が潤沢にある地域から採取し、覆砂する方法が採られていたが、近年、砂を供給していた地域において砂不足となる問題が生じている。一方、長崎県内では、未利用資源として、年間数百トンもの磁器屑（セルベン）が陶磁器業界より、また牡蠣殻が県内沿岸部より排出されており、これらの有効活用が求められている。更に、五島地区のろう石や県内各地の碎石屑の活用も望まれている。

これらの背景から、本研究では、本県大村湾に人工海浜を造成するための素材のスクリーニングを目的とした。素材として、県内より排出される未利用資源に着目し、これらを粉砕することによって得られる人工覆砂材を用いて基礎物性評価および色調評価を実施した。

2. 実験方法

2.1 基礎物性評価

人工覆砂材を、長崎県内で排出される陶磁器屑（セルベン）および牡蠣殻、また有効活用が望まれるろう石および碎石屑とした（図1）。

基礎物性評価として、真密度および嵩密度を測定

した。比較として、県内で美しい砂浜として知られる五島市の高浜と頓泊の天然海砂、福岡市の人工海浜の海砂なども同様に評価した。真密度は、真密度計（AccuPyc1330、SHIMADZU）により、嵩密度は、メスシリンダーを用いたタップ試験により測定した。また、真密度と嵩密度から空間率を算出した。なお空間率は、充填された粒子の単位体積に占める粒子内外の空隙の割合として本研究で定義したものであり、次式により算出した。

$$\text{空間率 (\%)} = (\text{真密度} - \text{嵩密度}) / \text{真密度} \times 100$$



図1 人工覆砂材の候補

表1 天然海砂および人工覆砂材候補の真密度、嵩密度、空間率およびハンター白色度

海浜素材	セルベン1mm未満	セルベン1-3mm	セルベン3-4mm	セルベン4-5mm	ろう石1-3mm	ろう石3-4mm	ろう石4-5mm	牡蛎殻500 μ m上	砕石	高浜	頓泊	シーサイドもち	セルベン1mm未満+牡蛎殻10%	セルベン1mm未満+牡蛎殻15%	セルベン1mm未満+牡蛎殻20%	セルベン1mm未満+牡蛎殻25%
真密度(g/cm ³)	2.44				2.72			2.41	2.57	2.73	2.71	2.65	—	—	—	—
嵩密度(g/cm ³)	1.54	1.36	1.34	1.38	1.55	1.48	1.51	0.73	—	1.40	1.32	1.62	1.46	1.39	1.36	1.37
空間率(%)	36.8	44.2	45.0	43.4	42.9	45.6	44.4	69.7	—	48.7	51.3	38.9	40.1	42.9	44.0	43.6
ハンター白色度	83.5				75.2			84.4	56.6	68.6	68.1	59.3	—	83.7	—	81.6

2.2 色調評価

人工覆砂材の候補と天然砂について分光測色計(CM-3700d、MINOLTA)により明度、色相、彩度を測定することで、ハンター白色度を算出した。

3. 結果と考察

3.1 基礎物性評価

真密度の測定結果を表1に示す。天然海砂は、約2.7g/cm³であり、ろう石はこれに近い値を示した。一方、セルベンおよび牡蛎殻は、約2.4g/cm³と、天然海砂と比較して低密度であった。

嵩密度の測定結果を表1に示す。天然海砂、人工覆砂材候補ともに1.3~1.4g/cm³となった。一方、牡蛎殻は0.73g/cm³と低い値を示した。

空間率の算出結果を表1に示す。天然海砂は、空間率約50%であったのに対し、人工覆砂材候補は40~45%であり、中でも牡蛎殻は70%と高い値を示した。「セルベン1mm未満」では空間率は37%程度と低い値であったが、これに牡蛎殻を配合することで空間率を向上させることができ、牡蛎殻を20%配合することで最大44%まで空間率を向上させることができた。これは、板状の牡蛎殻に不均一に粒状のセルベンが挟まれることによって多くの空間が生じるためと推察される。空間率は、人工海浜として施工したときの潮通し、或いは貝類などの生息のし易さの指標として考えることができ、

人工覆砂材の空間率を天然海砂に近づけることが望ましい。

3.2 色調評価

ハンター白色度の測定結果を表1に示す。天然海砂では60~70%であったのに対し、人工覆砂材候補では75~85%であり、天然海砂と比較して高い白色度を示した。ただし、砕石は57%と低い値を示した。

4. まとめ

人工覆砂材候補として、セルベン、牡蛎殻、ろう石について、真密度、嵩密度および色調の評価を実施し、天然海砂と比較した結果、以下の知見を得た。

- (1) 真密度は、ろう石が天然海砂に最も近い値を示したが、他の人工覆砂材候補は天然海砂より低い値を示した。
- (2) 嵩密度は、天然海砂と人工覆砂材候補で同様の値であったが、牡蛎殻は低い値を示した。
- (3) 空間率は、人工覆砂材候補より天然海砂の方が高い値を示したが、牡蛎殻は天然海砂より高い値を示した。
- (4) 「セルベン1mm未満」の試料に牡蛎殻を20%配合すると、空間率は44%と天然海砂(約50%)に近い値を示したことから、覆砂材として有効と考えられる。

(5) ハンター白色度は、人工覆砂材候補が天然海砂より高い値を示した。

付 記

本研究報告は、長崎県環境部環境政策課および長崎県環境保健研究センターと共同で実施した「地域資源を活用した人工海浜造成に向けた基盤調査」のうち、窯業技術センター担当の研究項目についてまとめたものである。

長崎県窯業技術センター平成22年度研究報告(第58号)

平成24年(2012年)2月発行

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

FAX (0956) 85-6872

URL <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

※許可なく転載・転用を禁ず。

Published by

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

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

Nagasaki 859-3726, Japan

TEL | +81-956-85-3140

FAX | +81-956-85-6872

URL | <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

印刷所 株式会社 つじ印刷