

目次 Contents

01	研究の概要
03	● 経常研究（報告） ① 3D データを活用した精密な陶磁器製造技術の開発
07	● 経常研究（報告） ② 機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究
13	● 経常研究（報告） ③ 機能性を有する遠赤外線放熱部材の製品化
19	● 経常研究（短報） ④ デジタル印刷技術を利用した転写紙作製技術に関する研究
22	● 受託研究（報告） ⑤ 廃石膏の効率的焼成と高付加価値化の検討
29	● 共同研究（報告） ⑥ 「飯粒」汚れが付きにくい食器の開発
34	● 学協会誌等からの転載（資料） ○ 天草低火度陶石の岩石組織と曹長石の産状 — 乾式研磨法で作製した試料の観察 — ○ 乾式研磨法で作製した陶石の薄片と研磨片の観察

研究の概要（報告）

経常研究（報告）

① 3Dデータを活用した緻密な陶磁器製造技術の開発（平成27年度～29年度）

戦略・デザイン科 依田 慎二
研究企画課 永石 雅基
環境・機能材料科 秋月 俊彦

陶磁器材料を3Dデータどおりに直接切削加工する新しい陶磁器製造技術を確立できれば、型を利用した既存の製造技術では難しい装飾品やホビー製品など精密で複雑な形状の製品を加工することができるとともに、オーダーメイド製品の効率的な製造にも対応が可能となる。本研究では切削が可能な陶土素材及び最適な切削条件について検討すると共に複雑形状品の加工試験を行った。

② 機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究（平成28年度～29年度）

環境・機能材料科 狩野 伸自、秋月 俊彦

水中の有害物質除去を目的として、フライアッシュ及び高純度シリカ副生成物を出発原料として合成したゼオライトを用い、水中のアンモニア吸着の実証試験を実施した。また、光触媒を、ガラス、樹脂及び多孔質フィルターを基材にして固定化し、水溶液中の活性酸素種生成能力及びアセトアルデヒド除去能力を評価し、黒カビ類の増殖抑制のための屋外実証試験を行った。

③ 機能性を有する遠赤放熱部材の製品化（平成28年度～29年度）

研究企画課 山口 典男、永石 雅基

輻射放熱素材の高付加価値化を図るために、高輻射率かつ導電性を有する新規放熱素材を開発した。その中で V_2O_5 - P_2O_5 - Na_2O 系のフリットをアルミニウム表面に施すことにより、既存の輻射放熱素材よりも導電性があり輻射率の高い部材を作製できた。またフリットを施した筐体は放熱効果を示した。

経常研究（短報）

④ デジタル印刷技術を利用した転写紙作製技術に関する研究（平成29～30年度）

陶磁器科 久田松 学、吉田 英樹

陶磁器製品の見本作製の迅速化と低コスト化を目的として、レーザープリンタを利用した転写紙作製技術における、CMYKの混合比による色調整条件や、フルカラー（写真）画像の原稿再現性及び適正な焼成温度について検討した。

研究の概要（報告）

受託研究（報告）

⑤ 廃石膏の効率的焼成と高付加価値化の検討（平成29年度）

研究企画課 山口 典男、環境・機能材料科 高松 宏行

陶磁器用型石膏のリサイクルを目的として、廃石膏のマイクロ波乾燥および α 型半水石膏の大気圧下での合成について検討した。自由水を含む廃石膏はマイクロ波により短時間で温度上昇し効率的に乾燥が行われた。また、水蒸気を流しながら廃石膏を加熱することで、微細結晶からなる α 型半水石膏を合成できた。

共同研究（短報）

⑥ 「飯粒」汚れが付きにくい食器の開発（平成29年度）

戦略・デザイン科 武内 浩一

窯研株式会社

飯粒との間に強い付着力が発生しない食器を開発することを目的として、「上絵付け」の印刷技術を用いて、数百～数十 μm のサイズで構成された凹凸構造を食器の表面に形成し、その効果を評価したところ、凹凸構造は親水性ではなくはっ水性を発現した。一般主婦のアンケートでは飯粒が付きにくいとの評価が得られた。

3Dデータを活用した精密な陶磁器製品製造技術の開発

戦略・デザイン科 依田慎二
研究企画課 永石雅基
環境・機能材料科 秋月俊彦

要 約

陶磁器材料を3Dデータどおりに直接切削加工する新しい陶磁器製造技術を確立できれば、型を利用した既存の製造技術では難しい装飾品やホビー製品など精密で複雑な形状の製品を加工することができるとともに、オーダーメイド製品の効率的な製造にも対応可能である。このような目的を達成するため、本研究では、陶土を使用した陶磁器素材の検討と、最適な切削条件を設定するため加工試験を行った。

キーワード 3Dデータ、モデリング、切削加工、オーダーメイド、小ロット製造

1. はじめに

陶磁器製食器の市場は減少しており、今後も社会環境などの要因から市場は厳しい状況である。このことから、県内の陶磁器産業は高付加価値製品の開発による新規市場開拓が重要となる。高付加価値製品の創出には、伝統的資源の活用や既存製造技術に加えて、新しい発想や製造技術に注目した製品開発が必要である。本県の陶磁器業界では3D技術を活用した新しい製品開発に取り組んでいる企業が多くなってきており、デザイナーからの3Dデータによる製品化の依頼が増加するなど、3Dデータを扱うことのできる産地としての認知度が向上している。しかし、製品の製造は既存の型を利用した陶磁器製造技術に依存することから、緻密なために形状の再現ができないものや、割型が複雑で作製できない形状など、3Dデータによる製品化の要望には対応することができないものもある。より多くの製品化の要望に対応するためには、3Dデータどおりに素材を直接加工して再現できる新しい陶磁器製造技術の確立が必要である。

現在、多くの産業で採用されているNC加工機で材料を直接切削加工する技術は、型の製作が難しい製品やオーダーメイド、小ロットの製造に対して有効であり、製品精度においても優れている。本県の陶磁器産

地の持っている伝統的な資源である陶土を基本原料として、NC加工機で切削可能な素材を開発し、精度よく加工することができるよう技術開発を行うことで、新たな製造技術による高付加価値製品の開発が可能になる。したがって、本研究では、3Dデータどおりに陶磁器材料を直接切削加工する新しい陶磁器素材と切削加工技術について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 素材とワークの開発

2.1.1 ワークの作製

樹脂を配合した陶土を切削加工するためには、通常の陶磁器生地と比較して厚さのあるワークを作製する必要があるため、20mm以上の厚さのあるワークの作製方法を検討した。

2.1.2 原材料と強度の検討

天草陶土を乾燥させた材料を切削加工すると、生地が簡単に割れてしまうため、切削時のヒビや欠けを防止するためにアクリル系樹脂の添加を試みた。また今回は、天草陶土を含め以下の3種の陶土について検討を行った。

(1)天草陶土：肥前地区で利用している陶土であり、産地の特徴を活かすことができる。

(2)透光性陶土：天草陶土と比較して透光性のある陶土である。

(3)焼成腰の強い陶土：変形しやすい形状の製品、寸法精度を必要とする製品に対応できる。

強度を確認するための加工試験は、CAMソフトにC&Gシステムズ製Craft MILL、NC加工機は(株)岩間工業所製モデリングマシンMM1000を使用した。

2.2 切削加工技術の確立

2.2.1 製造する製品に対応した加工条件の設定と企業との共同開発

複数の企業と共同研究を実施することで、企業の要求する製品に対応した試作品開発を行った。

2.2.2 製造工程の整備

企業との共同研究による6製品の試作品作製を行うことで、3Dデータ作製から焼成までの一連の製造工程を、それぞれの製品ごとに整備を行った。

3. 結果及び考察

3.1 素材とワークの開発

3.1.1 ワークの作製

従来の陶磁器製造技術である鑄込み成形(図1)で行った。鑄込み口を26mmとして、鑄込み口手前までを吸水しないよう加工することにより170×115mm厚さ27mmのワーク(図2)を安定して製造することができた。

3.1.2 原材料と強度

天草陶土、透光性陶土、焼成腰の強い陶土の3種の陶土に対して、アクリル系樹脂を1%程度添加することで、加工試験の結果、欠けやヒビなどの欠点も無く



図1 鑄込み成形によるワーク作製



図2 作製したワーク

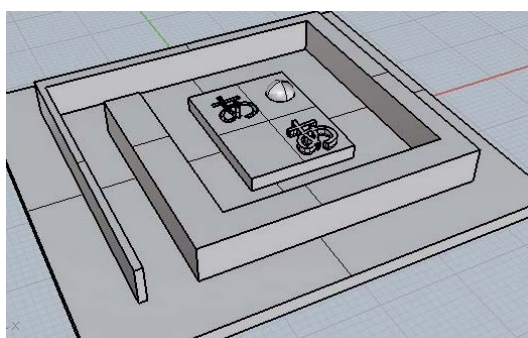


図3 切削加工試験に用いた3D形状データ



図4 加工試験をした試作品

3Dデータどおりに試作品を作製することができた(図3及び図4)。また、加工後の取扱いについても繊細な形状が壊れることなく扱える強度を持つことも確認できた。さらに切削加工においては、エンドミルの形状、加工工程、仕上げ代、エンドミル回転数、送り速度、平面方向ピッチ及び垂直方向ピッチの条件設定が重要であることが分かった。

3.2 切削加工技術の確立

3.2.1 製造する製品に対応した加工条件の設定と企業との共同開発

複数の企業との共同研究による試作品を図5～図10に示す。



図5 陶磁器製造業の試作品
(アクセサリー1)



図6 陶磁器製造業の試作品
(アクセサリー2)



図7 陶磁器商社の試作品
(アクセサリー3)



図8 陶磁器商社の試作品
(社章)



図9 陶磁器商社の試作品
(フィギュア)



図10 陶磁器製造業の試作品
(表札)

以上のように、試作品の製造において、
(1)オーダーメイドに対応した製品例である「表札」は、できるだけ少ない工具を利用して短時間で切削加工できる方法を開発した。

(2)高精度で精密な製品例である「フィギュア」や「アクセサリー」は、3Dデータの再現性を重視して、両面加工に対応した複雑な加工工程を開発した。

3.2.2 製造工程の整備

製造工程の一例として、フィギュア（昆虫）の作製を以下に示す。

(1) 3Dデータの作成

完成後の3Dデータを準備する。

3Dデータは、インターネット上で自由に利用できるデータをダウンロードしたもの（図11）を利用した。このデータを切削加工の方向、焼成による縮小や変形を考慮して分解および変形を行い、エンドミルの大きさや切削の深さを考慮してワーク内に収まるよう配置する。（図12）

(2) 切削加工データの作成

この昆虫フィギュアに使用したエンドミルは、荒削りに直径 6mm半径 3mmのボールエンドミル、仕上げ切削に直径 3mm半径 1.5mmのボールエンドミルと直径 1mm半径 0.5mmのボールエンドミルの3本を、最適な回転数と送り速度、切削ピッチを指定して

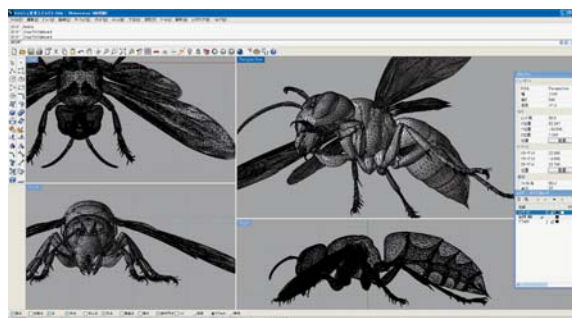


図11 スズメバチの3Dデータ

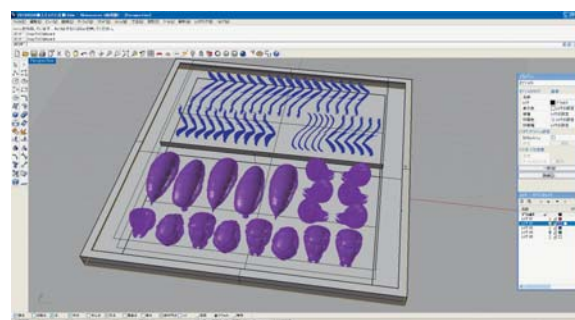


図12 ワークへの加工データの割付

CAMソフト（Vero Software Limited VISI）で加工データの作成を行った。（図13）

(3) ワークの切削加工

NC加工機は（株）岩間工業所製モデリングマシン MM700R-5を利用した。

ワークの片面を切削加工後、位置あわせをして裏面

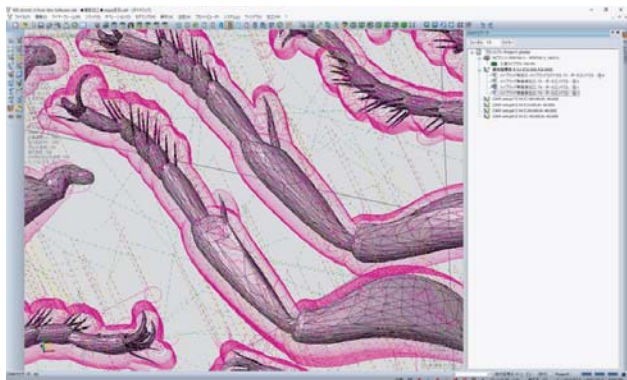


図13 CAMソフトの画面



図14 エンドミルの軌跡を示している

の加工を行っており、図12のデータを両面で約16時間の切削を行った。(図14)

(4)焼成と組み立て

両面を切削加工した生地(図15)は、3Dデータ作成時に焼成による変形が少なくなるようデータの修正がされていることから、無釉のまま棚板に並べて1300度還元で焼成した。

焼成後の組み立て(図16)は再焼成が可能な東亜合成株式会社製アロンセラミックDで接着した。このことにより、接着後の上絵による加飾も可能となる。



図15 両面を切削加工した生地



図16 焼成後の組立

4. まとめ

- (1) 陶磁器生地では、有機バインダとその添加量が強度及び切削加工時のカケや割れに対する発生度合いに及ぼす影響を検討した結果、適正な有機バインダと、その添加量が絞り込めた。また、得られたバインダ添加条件で天草陶土、透光性陶土、焼成腰の強い陶土の3種類の陶磁器生地が開発できた。
- (2) 切削加工技術開発では、開発した陶磁器生地を用いて、企業との共同研究によりフィギュアやアクセサリー等の作製を行った。その中で厚みが0.5mm以下の薄い形状や毛髪のように細い形状など、既存の陶磁器製造技術では作製することが難しい、複雑で精密な造形を反復して行うことが可能となった。また、オーダーメイド製品への適用例として表札をとりあげ、想定される納期や価格が現実的である事が確認できた。以上のようにNC加工機による陶磁器生地の切削加工という新たな製造技術を開発できたことから、陶磁器製品の新たな市場開拓を提案したい。

文献

- 1) 永石雅基、依田慎二、「3Dデータを活用した精密な陶磁器製品製造技術の開発」、平成27年度長崎県窯業技術センター研究報告、64、35-37(2016)

機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究

環境・機能材料科 狩野伸自, 秋月俊彦

要 約

水中に含まれる有害物質を吸着・除去するゼオライトと有機物質を分解する光触媒の各試料を作製し、その能力評価を行い、実証試験も行った。ゼオライトは、県内未利用資源の中でフライアッシュ（石炭灰）よりも高純度シリカ副生成物のシリカを主原料に合成した方が、より白色、微粒で、比表面積、陽イオン交換容量（CEC）いずれも大きな値を示した。合成したゼオライト粉末にアクリル系樹脂エマルジョンと碎石を混練し、180℃で加熱することで、ゼオライト粉末が碎石表面に被覆された粒状ゼオライトを作製した。その粒状ゼオライトについて、5ppm アンモニア水溶液による吸着試験を行った結果、フライアッシュ由来ゼオライトよりも、シリカ由来ゼオライトがアンモニア吸着特性に優れることが分かった。

光触媒は、ガラス、樹脂及び多孔質フィルターを基材にして、その表面に光触媒を被覆した試料を作製した。水溶液中の活性酸素種生成能力を評価したところ、多孔質フィルターを基材にした試料が最も高い活性酸素種生成能を示した。また、光触媒シートのアセトアルデヒド除去能力を評価したところ、光触媒の配合組成や樹脂の種類を変えることで、除去能力が向上した。更に、黒カビ類の増殖抑制のための屋外実証試験では、12ヶ月経過後も黒カビ類の増殖抑制効果が持続することが分かった。

キーワード：粒状ゼオライト、アンモニア吸着、光触媒、活性酸素種、水質浄化、空気浄化、黒カビ

1. はじめに

長崎県は、海外へ活魚を輸送する水質浄化システムの開発を平成 24 年度から戦略プロジェクト研究として進めてきた。その中で当センターの研究役割は、活魚の海外輸送を可能にすることを目標として、素材の開発が求められていた。具体的には、活魚が排出するアンモニアや有機物質を除去・分解する素材をシステムに組み込み、装置の小型化やシステム全体の浄化効率を向上させる。これまで著者らは、フライアッシュ、溶融スラグ、碎石粉およびろう石などを用いて、ゼオライトの作製、アンモニアや重金属などを吸着除去する研究、また、水中に含まれる有機物質を分解する光触媒技術¹⁾の開発を行ってきた。本研究では、ゼオライト吸着剤の高機能化と低コスト作製方法について検討すると共に、光触媒の水中における活性酸素種生成能力評価、水質浄化以外の応用について検討した。さ

らに、ゼオライト又は光触媒を組み込んだ小型モジュールの試作をそれぞれ行った。

2. 実験方法

2.1 県内未利用資源からゼオライト粉末の合成と特性評価

原料には、県内未利用資源であるフライアッシュとシリカについて検討を行った。合成方法は図 1 に示す。フライアッシュ由来ゼオライト粉末の合成にはフライアッシュを 100g、一方のシリカ由来ゼオライト粉末の合成にはシリカを 120g とゼオライト生成に必要なアルミニウムを補うため水酸化アルミニウム 40g を添加した。その後は、いずれも 3 規定の水酸化ナトリウムと 1 規定の塩化ナトリウム混合溶液 1L を添加・攪拌し、乾燥機中 90℃, 24h 加熱処理を行った。室温まで冷却後、吸引濾過を行いながら中性になるまで水洗を

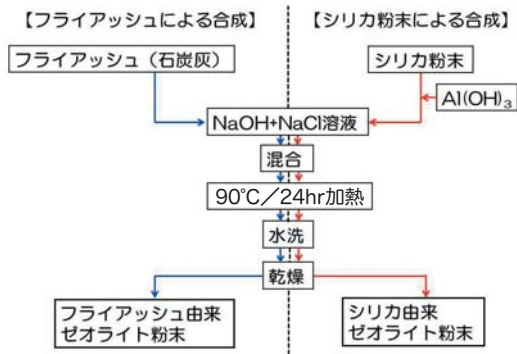


図 1. ゼオライト粉末の合成手順

行った。その後、60℃で乾燥し得られた2種類のゼオライト粉末について、電子顕微鏡観察(以下、SEM)と、X線回折測定による結晶相の同定、BET法による比表面積測定、JIS K1478に準拠した陽イオン交換容量の測定を行った。

2.2 粒状ゼオライトの作製とアンモニア吸着特性の評価

合成したゼオライト粉末10gにバインダーとして固形分20%に希釈したアクリル系樹脂エマルジョン90gと、粒子径が3~4mmの碎石300gを混練した。その後、混練物をステンレスバット上に広げ、バインダーの固化のため乾燥機中180℃で1h加熱し、ゼオライト粉末を碎石表面に被覆した粒状ゼオライトを作製した。得られた粒状ゼオライト20gを5ppmのアンモニア水溶液100mlのビーカーに入れ、スターラーで攪拌しながら経過時間におけるアンモニア吸着率をスペクトロクォントによるアンモニア濃度を測定することで評価した。

2.3 ゼオライトモジュールの作製

2.2で作製した粒状ゼオライトを充填し水質浄化用モジュールとするため、外径40mmのパイプ状と、板状のアクリル製品を切り出して筐体の作製を行った。

2.4 光触媒試料の作製

酸化チタン被覆シリカ粉末等(以下、光触媒)を調製した後、県内の転写紙製造企業に依頼してA4版(100mm×100mm2枚)サイズの光触媒を含む転写紙を作製した。転写紙を50mm×50mmの大きさに切り、蒸留水に浸して剥離したフィルムを50mm×50mm×1.1mm厚さの板ガラス(平岡特殊硝子製)上に張合わせて50℃、24h乾燥させた。その後、電気炉にて600℃~750℃で酸化焼成し、光触媒試料を作製した。また、

市販されている酸化チタン(日本アエロジル製:P25)粉末でも比較のため、同様に依頼して転写紙を作製した。それ以外に、50mm×50mmに加工した樹脂(ブリジストン製:エバーライトSF:HR-08厚さ10mm)上に低火度陶土のスラリーを塗布し、焼成することで多孔質フィルターを作製した。その後、県内の光触媒被膜加工企業に依頼して多孔質フィルター上に光触媒等を被覆し、50mm×50mm厚さ8mmの大きさに加工した光触媒試料を作製した。また、樹脂製のシート上に光触媒等を被覆した光触媒試料(以下、光触媒シート)も作製した。

2.5 光触媒試料の各種特性評価

2.5.1 メタンスルホン酸生成量評価

10種類の光触媒試料(50mm×50mm)を用意し、光触媒表面から生成される活性酸素種を定量した。試験方法は、これまでに報告した内容¹⁾と同様な方法で実施した。光触媒反応によって、ジメチルスルホキシド(以下、DMSO)からメタンスルホン酸(以下、MSA)が、活性酸素種と等モルで生成するため、紫外線照射しながら、5h後に10ml採水して、イオンクロマトグラフ装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製、Integrion RFIC)を用いてMSAを定量した。なお、MSAの定量方法は、JIS R 1704「ファインセラミックス-活性酸素生成能力による光触媒材料の水質浄化性能試験方法」に準拠した。

2.5.2 光触媒モジュールを活用した水質浄化能評価

図2に示した循環水槽の上部に、モジュールを設置し、その中に光触媒試料を設置した。循環水槽には、100ppmのDMSO水溶液30Lを8L/minの速度で循環させた。光触媒試料(光触媒面積140cm²)は、上部からブラックライト(9W/2本:365nm)を照射し、経過時間毎に採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてMSAを定量した。



図 2. 光触媒フィルターと小型モジュールの設置(循環水量:30L)

2.5.3 光触媒シートのアセトアルデヒド除去評価

光触媒シート (50mm×50mm×厚さ 0.8mm : 25cm²) を3種類作製した。各シートは、前処理として表面吸着有機物を除去するための紫外線照射を12h以上行った。その後、標準試験用反応容器内に光触媒シートを設置し、アセトアルデヒドガス 5ppm (相対湿度 50%) を1.0L/min の速度で容器内を通過させた。光触媒シートの上部から 1mW/cm² の紫外線強度 (λ=365nm) で3h 連続照射した。ガスクロマトグラフ装置 (島津製作所製 型式: GC-2014) 及び超高感度 CO₂ 計 (日本サーモ製 形式: Model 41C) を用いてアセトアルデヒド (7min 毎) 及び二酸化炭素濃度 (1min 毎) を自動測定した。なお、試験方法は、JIS R 1701-2 「ファインセラミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法: アセトアルデヒドの除去性能」に準拠した。

2.5.4 光触媒シートの黒カビ類に対する増殖抑制実証試験

主に醸造工場で見られる黒カビ (黒コウジカビ・黒皮カビ・黒色酵母) 類の増殖抑制効果を確認するため実証試験を行った。試験には、県内企業が保有する A4 版サイズの樹脂製シートの表面に光触媒等を被覆した光触媒シートを使用した。光触媒シートは、県内醸造工場内の醪 (もろみ) 製造工程付近の屋外に設置し、比較のため、光触媒を被覆していない樹脂製のシートも設置した。各種シートは、空に向かって平行になるよう固定した。試料表面の経時変化を確認するため、1ヶ月経過毎に写真におさめ、12ヶ月間観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 県内未利用資源から合成したゼオライト粉末の特性評価

フライアッシュ由来とシリカ由来のゼオライト粉末の外観写真と SEM 写真を図 3 に示す。フライアッシュ由来のゼオライト粉末に比べ、シリカ由来のゼオライト粉末は白色で、粒径も約 1μm 以下の微粒であった。また、図 4 に示した X 線回折測定結果から、フライアッシュ由来ゼオライト粉末には、未反応のため残存したと思われる石英やムライトのピークが認められた。それに対し、シリカ由来ゼオライト粉末は、ほぼゼオライト単相であり、しかもピーク強度が非常に高く、シャープであることから、結晶性の良いゼオラ

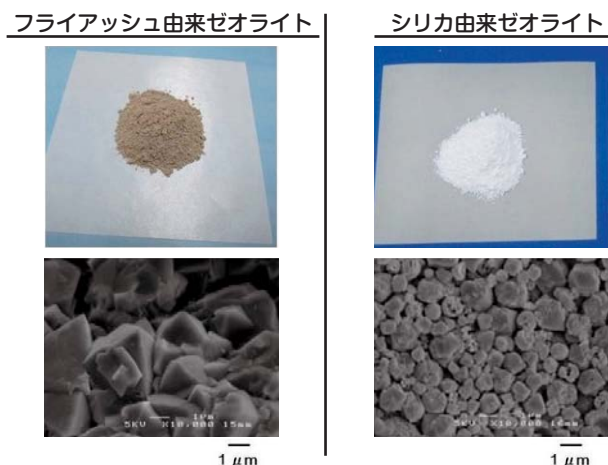


図 3. 合成したゼオライト粉末の外観 (上) と SEM 写真 (下)

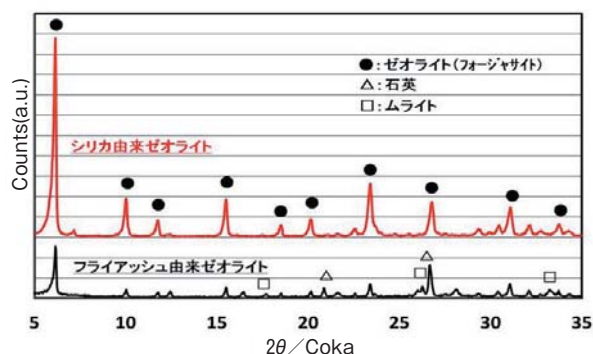


図 4. 合成したゼオライト粉末の XRD 測定結果

表 1 合成したゼオライト粉末の陽イオン交換容量と比表面積

	シリカ由来ゼオライト	フライアッシュ由来ゼオライト
陽イオン交換容量 (cmol/kg)	388	165
比表面積 (m ² /g)	452	219

イトが生成しているものと考えられる。そのため、表 1 に示すように、比表面積と陽イオン交換容量のいずれにおいても、シリカ由来ゼオライトが、フライアッシュ由来ゼオライトに比べ、2 倍以上の大きな値であった。

3.2 粒状ゼオライトによるアンモニア吸着特性評価

作製した粒状ゼオライトを図 5 に示し、そのアンモニア吸着試験結果を図 6 に示す。砕石のみの試料ではアンモニアの吸着は認められないが、フライアッシュ由来粒状ゼオライトとシリカ由来粒状ゼオライトでは、アンモニアの吸着が確認され、中でも、シリカ由来粒状ゼオライトが、アンモニアの吸着特性に優れることが確認された。



図5. シリカ由来粒状ゼオライト

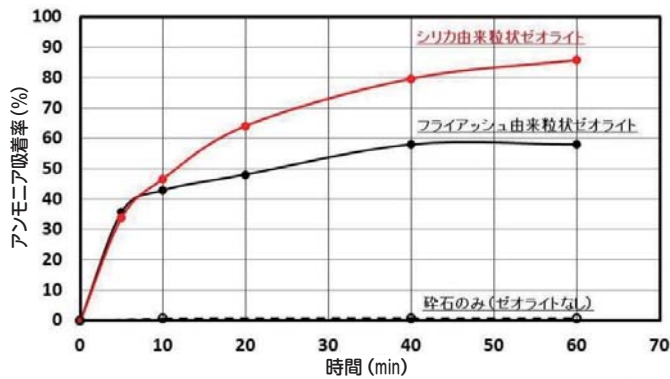


図6. 粒状ゼオライトによるアンモニア吸着特性

3.3 ゼオライトモジュールの作製

アクリル製品を切り出して加工した筐体に、作製したシリカ由来の粒状ゼオライトを充填することでゼオライトモジュールを作製した(図7)。基材に角ばった砕石を使用していることから、モジュール内が密充填とはならず、スムーズな水流が得られた。



図7. 作製したゼオライトモジュール

表2 評価した光触媒試料の内容

試料 No	試料内容
1	光触媒研究所製(50 SQA) ガラス面に光触媒
2	樹脂シート両面に光触媒(ST-01)
3	ガラス板に転写紙の光触媒(P 25)
4	ガラス板に転写紙の光触媒(TiO ₂ -SiO ₂ 系)
5	樹脂シート両面に光触媒(TiO ₂ -SiO ₂ 系)
6	樹脂シート片面に光触媒(TiO ₂ -SiO ₂ 系)を溶射
7	樹脂シート両面に光触媒(TiO ₂ -SiO ₂ 系)
8	樹脂シート片面に光触媒(TiO ₂ -SiO ₂ 系)
9	多孔質フィルターに光触媒(TiO ₂ -SiO ₂ 系)
10	多孔質フィルターに光触媒(TiO ₂ -SiO ₂ 系)

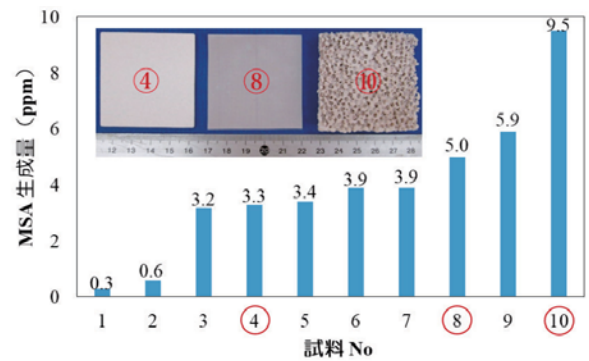


図8. 光触媒試料のMSA生成量

3.4 光触媒試料の特性

3.4.1 活性酸素種生成能力

活性酸素種生成能力は、光触媒反応によって、DMSO からMSA が活性酸素種と等モルで生成するため、MSA を定量することで評価される。今回評価した試料内容を表2に示し、その結果を図8に示す。MSA値は、基材がガラス<樹脂<多孔質フィルターの順に高くなることが分かった。これは、DMSO と酸化チタンの接触効率が向上したことや酸化チタン含有量も増加しているためであると考えられた。最も高いMSA値を示したのは、低火度陶土で作製した多孔質フィルターに湿式法で光触媒等を被覆した試料(No.10: 企業、窯元と共同開発品)であった。

3.4.2 光触媒モジュールの水質浄化能力

図2に示した循環水槽の水溶液を定期的に採水し、その水溶液中に生成したMSAの分析結果を図9に示す。紫外線照射時間の経過とともに、MSAの生成量は増加することがわかった。260h後のMSA生成量は、97ppmを示した。この結果から、100ppmのDMSOを含む30Lの水溶液は、約11日間で分解できることがわ

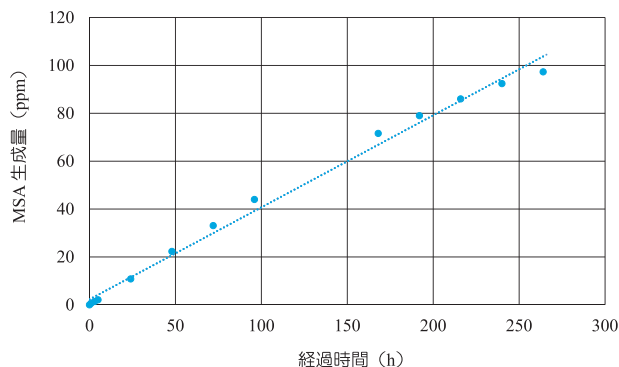


図9. 光触媒フィルターのMSA生成量の時間変化

かった。これまでの研究で、特に分解効率を高めるためには、循環ポンプの流速や光触媒試料の面積を増加すること等^{*2}が必要であることが分かった。

3.4.3 光触媒シートのアセトアルデヒド除去能力

県内企業が保有する種類の異なる樹脂表面に光触媒を被覆した光触媒シートを用意した。それぞれのアセトアルデヒド除去量を表3に示す。基材となる樹脂の組合せや基材表面に被覆した光触媒の配合割合を変化することでアセトアルデヒド除去量が増加することが分かった。また、3サンプルとも、光触媒工業会が定めている試料面積よりも1/2の大きさで、「製品の性能判定基準」を上回ることも分かった。

3.4.4 光触媒シートの黒カビ類の増殖抑制効果

県内の醸造工場内では、醪を発酵する製造工程があり、その近辺では、黒カビ類の増殖が激しく、短期間のうちにステンレス製の表面を黒色に変えていた。光触媒シートの2ヶ月、6ヶ月、12ヶ月経過後の表面を図10に示す。未処理のシートは、実証試験を開始してから2ヶ月後には、黒色斑点が存在することを目視で確認できた。さらに、時間の経過に伴って、黒色斑点の数が多くなることも分かった。一方、光触媒シートの表面は、黒色斑点は見られず、逆に白くなってい

表3. アセトアルデヒドの除去性能試験結果

サンプル	アセトアルデヒド除去量 (μmol/h)
シート①	0.22
シート②	0.37
シート③	0.40

*光触媒工業会規定の1/2サイズ

*光触媒工業会の製品性能判定基準【0.17μmol/h以上】

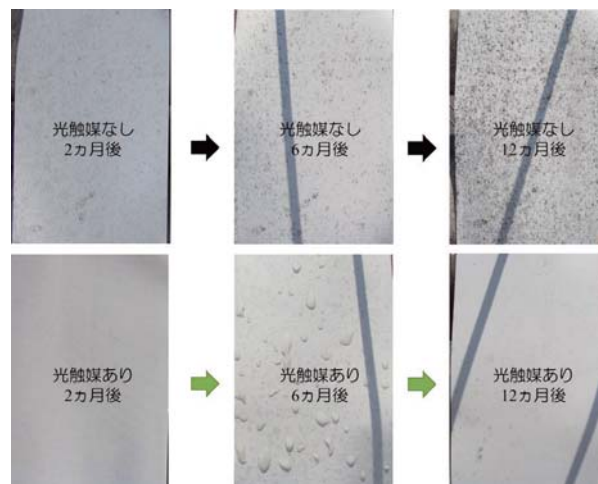


図10. 光触媒シートの屋外実証試験結果

くことが分かった。これは、自然光に含まれる紫外線の照射により、活性酸素種が生成され、黒カビ類の胞子等の有機物を分解し、増殖を抑制していることが考えられた。また、活性酸素種による分解速度が、黒カビ類の増殖速度よりも速いため、増殖を抑制できたと考えられた。

4. まとめ

ゼオライト吸着剤や光触媒のモジュールを試作し、アンモニアの吸着特性や有機物質の分解能力等について評価を行ない、以下のことが明らかとなった。

- (1) フライアッシュ由来のゼオライト粉末よりも、シリカ由来のゼオライト粉末が、比表面積と陽イオン交換容量のいずれも、2倍以上の大きい値を示すことが分かった。
- (2) 合成したゼオライト粉末を、碎石表面に被覆した粒状ゼオライトのアンモニア吸着特性は、フライアッシュ由来のゼオライトよりも、シリカ由来のゼオライトが優れることが分かった。
- (3) 合成したゼオライト粉末を、碎石表面に被覆した粒状ゼオライトを筐体に充填することで、ゼオライトモジュールを作製した。基材が碎石であり、密充填とはならないため、流水がスムーズであることが確認できた。
- (4) 種々の光触媒試料を作製した結果、基材をガラス、樹脂、多孔質フィルターに変えると、最も多孔質フィルターが活性酸素種を生成することが分かった。

- (5) 光触媒モジュールの試作を行い、光触媒フィルターの有機物質分解能力を評価した。100ppmの有機化合物を含む循環水では、時間と比例して分解が進むことを確認できた。
- (6) 光触媒シートは空気中に含まれるアセトアルデヒドを除去できることを確認した。その除去量は、光触媒の配合割合や基材の違いによって変化することが分かった。
- (7) 空と平行に設置した光触媒シートは、黒カビ類の増殖抑制効果を1年間持続することを確認できた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 水環境技術研究グループ 根岸信彰 上級主任研究員には、アセトアルデヒドガスの除去量

の測定と解析結果について、有益なご意見、ご協力を戴きました。また光触媒技術に関する多くのご助言・ご指導も頂き、厚く御礼申し上げます。

長工醤油味噌協同組合の加藤秀男理事には、本研究を遂行するにあたり、光触媒シートの実証試験場所の提供及び経過日数毎の表面観察評価等について、ご理解とご協力を戴き、心より深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 狩野伸自、木須一正、増元秀子、馬越啓介、海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、62、4-10(2014)
- 2) 狩野伸自、永石雅基、機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究、長崎県窯業技術センター研究報告、64、9-13(2016)

機能性を有する遠赤外線放熱部材の製品化

研究企画課 山口典男、永石雅基

要 約

既存の輻射放熱素材との差別化を図ることを目的とし、高輻射率で導電性を有する新規放熱素材の開発を行なった。筐体などで利用されるアルミニウムへの処理を前提とし、低融点フリットであるバナジン酸塩フリットを選択し、添加元素による影響や、焼付温度の選択、放熱特性などについて評価した。70・V₂O₅-30・P₂O₅のフリットに対し、Na₂Oを添加することで、電気抵抗率は約7×10⁻²Ωcmまで低下した。また、V₂O₅-P₂O₅-Na₂O系フリットでは、アルミニウムへの焼付温度が450℃で電気抵抗率が最も下がり、約3×10⁻³Ωcmとなった。また、輻射率については、添加元素および焼付温度にほとんど影響されず、概ね80%以上の高い値を示した。筐体の放熱特性は、未処理のものより温度上昇を半分程度に抑えることができた。ノイズ特性については、アルマイトとほぼ同じ傾向ではあったが、一部の周波数でアルマイトよりも有効に作用した。

キーワード：遠赤外線、輻射、放熱、電気伝導性、バナジン酸塩、フリット

1. はじめに

電子機器などは素子の温度が高くなりすぎると、性能を十分に発揮できない、安定的な動作ができないなどの弊害がでてくる。近年では、小型化や高出力化などにより放熱に対する要求が高まっている。熱の移動機構は、熱伝導、対流、熱輻射の3つがある。一般的には、熱伝導の高いアルミニウムを素材として用いフィン形状とすることで、対流による熱移動を促進している。一方、アルミニウムの輻射率は数%と非常に低く熱輻射による放熱は期待できない。そこで、我々はこれまで熱輻射を利用できる表面処理について検討してきた¹⁾。開発した表面処理皮膜の輻射率は約90%であり、アルマイト(約80%)と比べると高いといった特長がある。しかしながら、100℃以下の温度域では、放熱特性に明瞭な差がでない場合などもあり、更なる差別化が求められている。既存の輻射放熱素材は、セラミックスや有機物を利用したものであり、一般的に絶縁性素材である。筐体へ輻射放熱技術を適用する際に電気伝導性も付与することで、ノイズ対策への貢献も期待できる。そこで、輻射特性と電気伝導特性を併

せもつ新規放熱部材を開発することで、既存の輻射放熱部材との差別化を図ることを目的とし、導電性フリットの輻射放熱への応用について検討した。

2. 実験方法

2.1 フリットの合成

V₂O₅-P₂O₅系フリットの基本組成選択のため、五酸化バナジウム(V₂O₅、特級)と五酸化ニリン(P₂O₅、特級)をV₂O₅が60~90mol%となるように調合した。調合した粉末をアルミナるつぼに移し、電気炉にて1000℃、3h加熱した。その後、1000℃でるつぼを取り出し、ステンレス箔上に流し出し急冷した。得られたカレットを75μmの篩を全通するまで粉碎しフリットを得た。フリットのガラス状態、化学組成、ガラス転移点を把握するために、粉末X線回折(スペクトリス製EMPYREAN)、蛍光X線分析(日本フィリップス製PW2440)、熱分析(リガク製Thermo plusEVO2)をそれぞれ行った。

基本フリットとして、70・V₂O₅・30・P₂O₅、80・V₂O₅・20・P₂O₅を選択(3.1参照)し、基本フリットへの添加元素の影響を評価するために、炭酸ナトリウム

(Na_2CO_3 、特級)、酸化銅(CuO)、酸化鉄(Fe_2O_3 、特級)を基本フリットに対し、配合組成が5~15mol%となるように秤量した。フリットの作製方法および評価は上記と同様に行った。

2.2 サンプル作製と評価

フリットに1%ポリビニルブチラール(PVB)エタノール溶液を混合しペーストを調製し、アルミニウム板(A5052材)上にスクリーン印刷にて塗布した。塗布したサンプルを電気炉にて300~500℃で焼成した。得られたサンプルの遠赤外線放射率(サーモフィッシャーサイエンティフィック製、FIR-1002)、電気抵抗率(三菱化学アナリテック製、ロレスターGX)を測定した。なお、放射率は加熱温度60℃、電気抵抗率は室温にて測定した。また、アルミニウムとフリットの熱膨張の違いを評価するために、アルミニウム板の変形(反り)量をマイクロメータで計測した。

2.3 各種物性の温度依存性

85(7V3P)-15 Na_2O の放射率と電気抵抗率の温度依存性を評価するため、遠赤外線放射率の測定では、ヒータ温度60℃~200℃、電気抵抗率では室温~80℃まで変化させて測定した。なお、電気抵抗率測定における温度の調整は、サンプル裏面に密着させたシリコンラバーヒーターにより加熱を行い、ヒータとサンプルの間に熱電対を挿入して温度を計測した。なお、放射率については、比較としてこれまでに当センターで開発した高放射表面処理²⁾、アルマイト(市販)も測定した。

2.4 筐体による放熱試験とノイズ試験

放熱特性およびノイズ特性を評価するために、200*140*50mmのアルミニウム製筐体にフリット(85(7V3P)-15 Na_2O)を焼きつけた。筐体へのフリットの塗布は、1%PVBエタノール溶液10(重量比)に対し、フリット1(重量比)で混合したスラリーをスプレーにより外面、内面ともに行い、450℃で3h焼成した。

放熱特性の評価は、筐体内部にセラミックスヒータを2個配置し、合計で6.2Wの電力を投入し、筐体内部を温めた。ヒータ、筐体内部および筐体表面の温度を熱電対により計測した。ノイズ測定は、図1に示すノイズ源を内部に設置し、筐体を密閉した後、EMI計測システムで放射電磁ノイズを計測した。

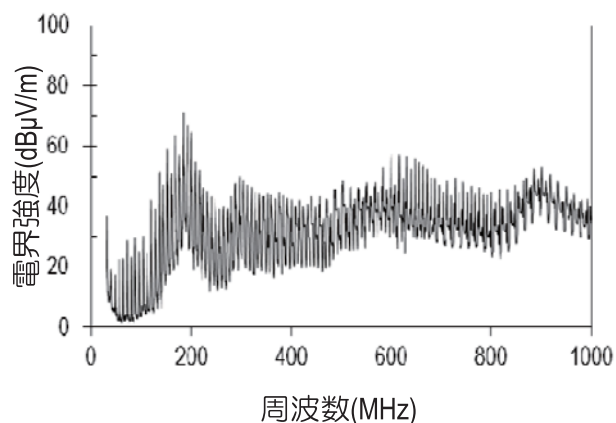


図1 ノイズ発生源の電界強度パターン

3. 結果および考察

3.1 V_2O_5 - P_2O_5 系フリットの基本組成の選択

合成したフリットのXRD(図2)より、 V_2O_5 が90mol%ではハロー以外に酸化バナジウムのピークも確認され、非晶質化しにくいことが分かった。一方、80mol%以下では全て非晶質化しており、非晶質化には、 P_2O_5 が20mol%以上必要であった。DSCの結果から得られたガラス転移点および結晶化温度を図3に示す。 P_2O_5 の増加に伴い、ガラス転移点は高温側にシフトし、 P_2O_5 が40mol%で340℃となった。フリットがガラスのみで構成され、また、ガラス転移点も低い、80 V_2O_5 -20 P_2O_5 (以下、8V2P)および70 V_2O_5 -30 P_2O_5 (以下、7V3P)のフリットを基本組成として選択した。

3.2 各種元素を添加した V_2O_5 - P_2O_5 系フリットの特性

各種元素を添加したフリットの化学組成、ガラス転移点、結晶化温度について、基本組成7V3Pを表1に、基本組成8V2Pを表2に示す。7V3Pシリーズにおいて、Naを添加してもガラス転移点はほとんど変化しないが、Cu、Feにおいては最大約20℃上昇した。また、CuまたはFeを添加したフリットの結晶化温度は、未添加と同じかわずかに高くなる程度であったが、Na添加フリットは未添加よりも最大で約60℃ほど低下し結晶化しやすくなることが分かった。8V2Pシリーズにおいても、ガラス転移点および結晶化温度の添加元素による影響は7V3Pシリーズと同様であり、NaよりもCu、Feの方が高くなりやすい傾向が確認された。

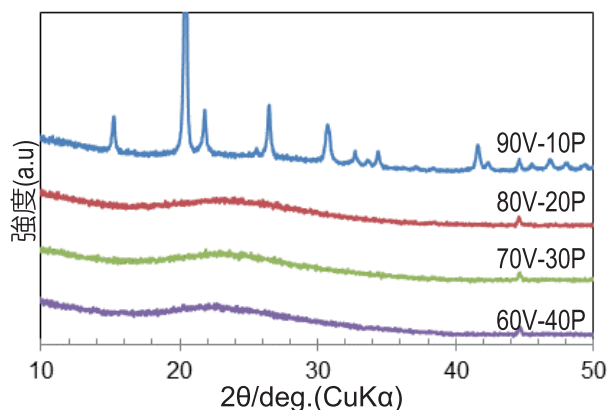


図2 合成フリットのXRDパターン

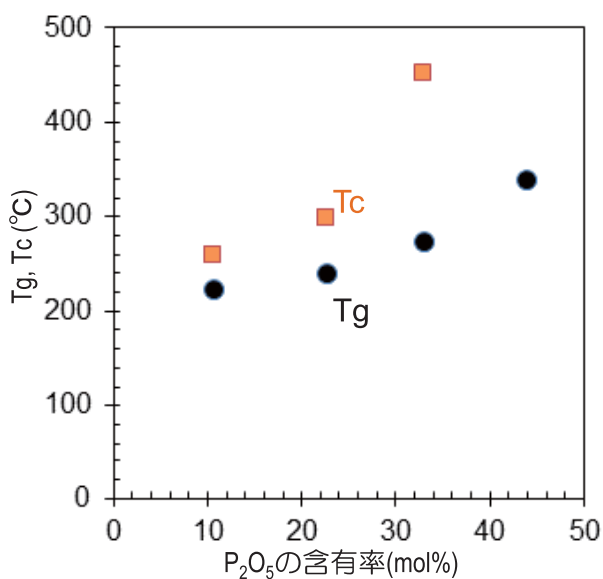


図3 合成フリットのP₂O₅含有量に対するガラス転移点と結晶化温度

3.3 各種元素を添加したフリットの物性

結晶化温度より高い温度で焼成したサンプルのAl板の反り量を図4に示す。白抜きが8V2Pシリーズ、黒抜きが7V3Pシリーズである。8V2Pの方が全体的に反りが少ない傾向であった。サンプル状態を確認すると、被膜が広い面積で脱落しているもの(図5)が多くみられ、界面の密着が十分ではないことが示唆され、これにより反りが起きにくい結果となったと考えられる。一方7V3Pシリーズでは、全体的に反りがあるものの脱落はほとんどなく、界面の密着性が良好であることが示唆された。特に、85(7V3P)-15Na₂Oは被膜の脱落もなく、また、反りも小さい傾向を示した。

次に、7V3Pシリーズの分光放射率曲線を図6に示す。Na, Cuは組成によらずほぼ同じパターンを示した。Feは、15%において放射率が低下する傾向が確認された。これは、85(7V3P)-15Fe₂O₃のサンプル表面だけがわずかではあるが光沢を呈しており状態が異なっ

表1 70V₂O₅-30P₂O₅系フリットの基本特性

配合組成	化学組成(mol%)			T _g (°C)	T _c (°C)
	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	MO		
7V3P	67.1	32.9	0	273.6	451.8
95(7V3P)-5Na ₂ O	64.4	32.3	3.3	277.6	429.6
90(7V3P)-10Na ₂ O	61.7	30.6	7.7	277.8	420.5
85(7V3P)-15Na ₂ O	59.7	29.6	10.7	278.2	392.5
95(7V3P)-5CuO	65.0	30.3	4.8	280.4	445.1
90(7V3P)-10CuO	61.4	29.3	9.3	287.3	476.2
85(7V3P)-15CuO	58.0	27.8	14.2	294.8	468.0
95(7V3P)-5Fe ₂ O ₃	64.3	31.6	4.2	281.5	464.8
90(7V3P)-10Fe ₂ O ₃	61.1	30.2	8.7	288.7	483.4
85(7V3P)-15Fe ₂ O ₃	58.7	28.5	12.8	305.5	463.4

表2 80V₂O₅-20P₂O₅系フリットの基本特性

配合組成	化学組成(mol%)			T _g (°C)	T _c (°C)
	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	MO		
8V2P	77.5	22.5	0	240.0	299.5
95(8V2P)-5Na ₂ O	75.0	21.6	3.5	247.3	320.3
90(8V2P)-10Na ₂ O	72.0	20.8	7.2	249.0	318.1
85(8V2P)-15Na ₂ O	69.5	20.1	10.4	249.6	300.6
95(8V2P)-5CuO	74.1	21.5	4.3	251.6	320.7
90(8V2P)-10CuO	71.1	20.4	8.5	259.2	341.3
85(8V2P)-15CuO	67.8	19.1	13.1	267.1	351.8
95(8V2P)-5Fe ₂ O ₃	74.4	21.2	4.4	253.6	324.4
90(8V2P)-10Fe ₂ O ₃	71.5	20.1	8.4	265.7	342.3
85(8V2P)-15Fe ₂ O ₃	66.7	18.5	14.8	287.8	414.4

ていた。これまでの研究で、光沢があるものよりマット状の方が、放射率が高くなる傾向があることを報告しており³⁾、同様の傾向を示したものと推察された。積分放射率をみると、85(7V3P)-15Fe₂O₃以外は80%以上と比較的高い放射率を示していることが分かった。

次に、電気抵抗率と組成の関係を図7に示す。未添加が約1×10²Ωcmに対し、Cu, Feを添加したものは、未添加よりも高くなる傾向が確認された。一方、Naでは添加量の増加にともない上昇する傾向があるものの、未添加よりも抵抗率が低下することが確認され、Naの添加が導電性において有効であることが分かった。

以上の結果から、添加元素としてNaが有効であることが明らかとなった。

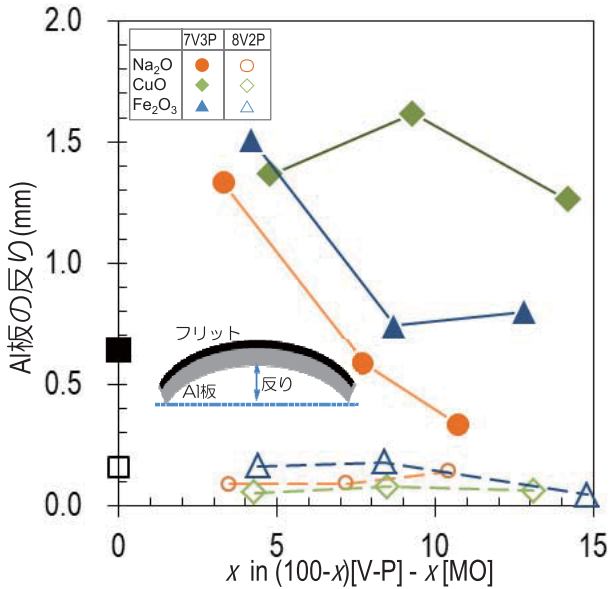


図4 合成フリットの添加元素量に対するアルミニウム板の反りへの影響

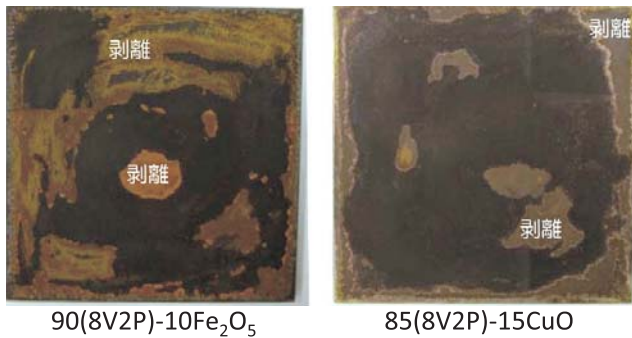


図5 剥離を生じた8V2P系フリットを施したサンプルの例

3.4 7V3P-Na₂O系フリットの焼成温度の影響

7V3P- Na₂O を400℃～500℃で焼成したサンプルの電気抵抗率を図8に示す。焼成温度により電気抵抗率は変化しており、Naの添加率によらず450℃で低下し、導電性が高くなることが分かった。また、輻射率は、焼成温度による明らかな影響はなく、概ね80～90%の高い値を示した。次に、アルミニウム板の反りへの焼成温度の影響を図9に示す。Naの配合量によらず、500℃で反りが急激に大きくなった。

このように抵抗率、熱膨張の観点から450℃付近での焼成が最適であると判断した。

3.5 85(7V3P)-15Na₂Oフリットの温度依存性

85(7V3P)-15Na₂Oフリット、高輻射表面処理、アルマイトの各温度で測定した積分輻射率を図10に示す。加熱温度の上昇にともない、フリットのみが高くなり、

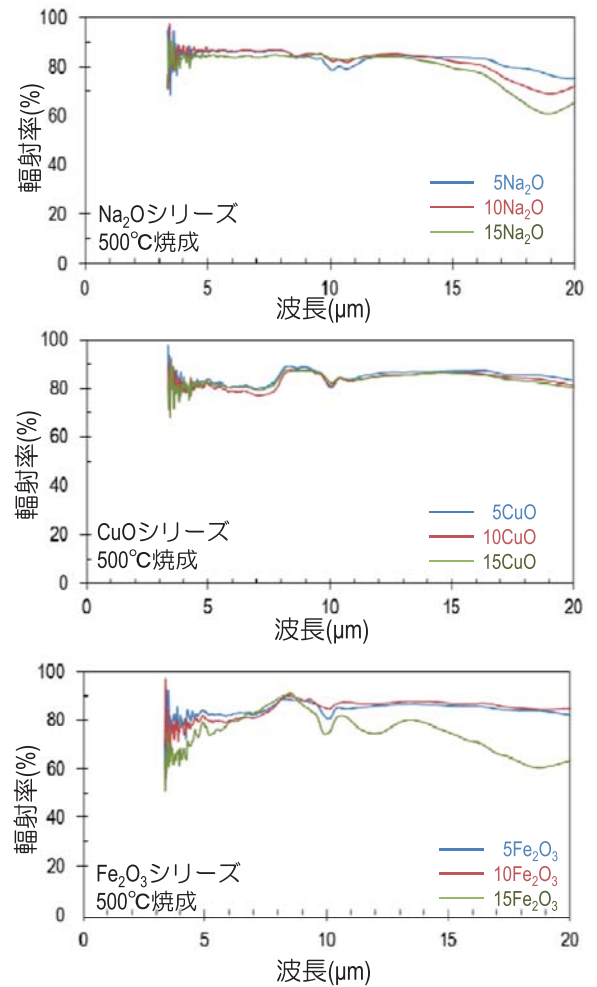


図6 各種元素を添加した7V3P系フリットの分光輻射率曲線

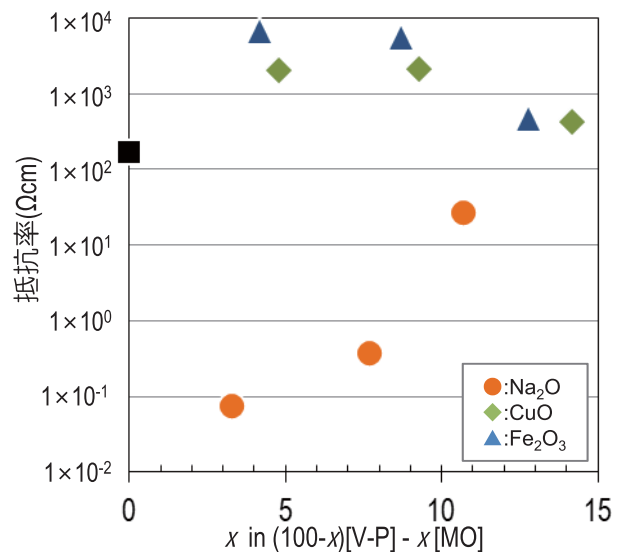


図7 各種元素を添加した7V3P系フリットの組成と電気抵抗率の関係

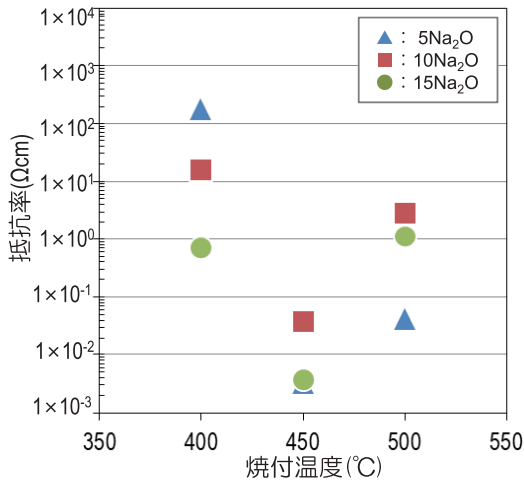


図8 7V3P-Na₂O系フリットの焼付温度と電気抵抗率の関係

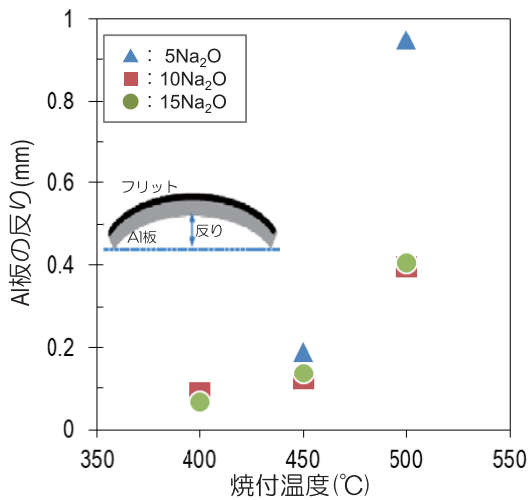


図9 7V3P-Na₂O系フリットの焼付温度とアルミニウム板の変形の関係

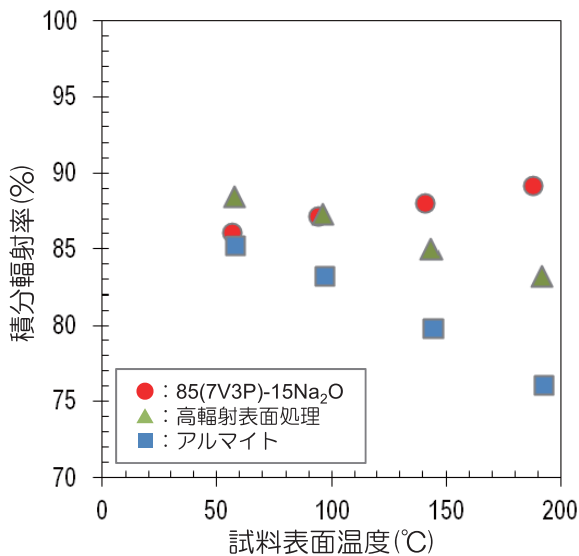


図10 各素材の放射率の温度依存性

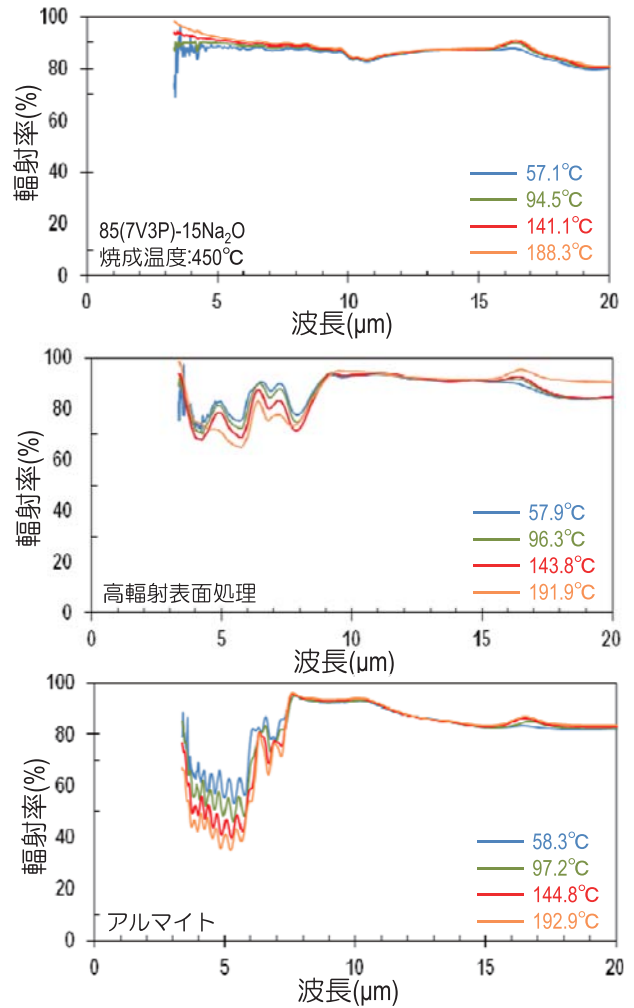


図11 各素材の分光放射率曲線の温度依存性

高放射表面処理およびアルマイトはともに低下した。特にアルマイトの低下は顕著であり、60°C付近での放射率は、フリットとほぼ同じ値であったのに対し、200°C付近まで加熱すると15%ほど差が生じた。

各サンプルの分光放射率曲線(図11)から、約8μm以下の波長の放射率が著しく影響されていることが確認された。すなわち、フリットは温度が高くなるにつれて、8μm以下の波長でわずかではあるが高くなる傾向を示した。一方、高放射表面処理およびアルマイトにおいては、8μm以下の波長で加熱温度の上昇とともに下がる傾向が示された。特にアルマイトでは、下がり方が顕著であった。このように、本研究で開発したフリットは、高温でも放射率を維持または向上できる可能性が示され、導電性の機能以外にも有用な活用法が期待できる結果が得られた。

一方、電気伝導性の温度依存性について、室温から80°C付近では、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ とほぼ同じ電気抵抗率を示しており、温度の影響を確認することができなかった。

表3 フリットを施した筐体の諸物性と放熱特性

	輻射率 (%)	膜厚 (μm)	電気抵抗 (Ω)	[放熱試験] 各部位の温度上昇(°C)		
				ヒーター	筐体内部	筐体表面
未処理	4	0	$<10^{-7}$	107.0	19.6	14.3
フリット	87	15.5	1.1×10^4	103.7	8.9	9.0
アルマイト	77	14.7	$>10^8$	101.9	10.3	8.9

※ヒーターへの供給電力は約6.2W

※フリットは85(7V3P)-15(Na₂O)、450°C焼成

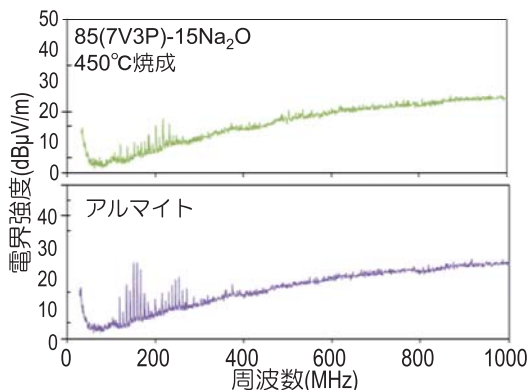


図12 各筐体における放射電磁ノイズ(水平方向)

3.6 筐体による放熱試験とノイズ試験

筐体の輻射放熱特性を評価した結果を表3に示す。未処理のアルミニウムは輻射率が4%と低く筐体内部の温度上昇が約20°Cであった。一方、輻射率の高いフリットや、アルマイトにおいては、筐体内部の温度上昇が約9~10°Cと、未処理のアルミニウムの半分程度の温度上昇に抑えることができた。今回開発したフリットでも輻射による放熱を示すことが確認できた。次に、フリットとアルマイトのノイズ特性を図12に示す。傾向は概ね同じであり、アルマイトに対し著しい改善を確認することはできなかった。しかし、一部の周波数においては、アルマイトより電界強度を低減できていることから、ノイズ放出の削減に導電性フリットが寄与している可能性が示唆された。

4. まとめ

既存の輻射放熱表面処理技術の差別化を図ることを目的として、輻射特性に加え導電性を付与した新規輻射放熱材料の開発を行なった。輻射皮膜となる素材として、バナジウムを主要成分とするフリットを合成し、アルミニウムへの処理を行い、その材料を評価し以下のような知見を得た。

- (1) V₂O₅-P₂O₅の基本フリットにNa₂Oを添加することにより、電気伝導性が高まった。また、輻射率

においては、添加元素の影響はほとんどなく、約80%以上の高い値を示した。

- (2) V₂O₅-P₂O₅-Na₂Oフリットの焼付温度と電気伝導性の関係として、約450°Cで導電性が最も高まり、さらに高温で焼成すると導電性の低下が見られた。
- (3) 85(7V3P)-15Na₂Oフリットの輻射率は、温度が上昇するにつれて高くなったが、アルマイトは、温度上昇により輻射率は低下した。今回開発したフリットは使用環境温度が高くなるほど、放熱に有利に作用する可能性が示唆された。
- (4) フリットを施した筐体の放熱特性は、アルマイトと同等であり、輻射放熱特性を十分有していることが確認された。
- (5) ノイズ特性について、アルミニウムの筐体に施していることで、アルマイトと同じような傾向を示したが、一部の周波数でノイズ放出の抑制が見られたことから、放射電磁ノイズの削減に寄与する可能性が示唆された。

謝辞

EMI計測システムによる放射電磁ノイズ測定に協力いただいた工業技術センターの兵頭竜二氏、堀江貴雄氏に感謝する。

文献

- 1) 山口典男、永石雅基、ワイドギャップ半導体パワーデバイス導入による高効率かつ小型・軽量の電力変換装置の開発-熱輻射活用型放熱部材の開発-、長崎県窯業技術センター研究報告、63、3-10(2016).
- 2) 山口典男、熱輻射活用型放熱部材の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、61、1-7(2013).
- 3) 山口典男、高松宏行、栃原裕、無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究、長崎県窯業技術センター研究報告、56、1-7(2008).

デジタル印刷技術を利用した転写紙作製技術に関する研究

陶磁器科 久田松学、吉田英樹

要約

商品提案の効率化と高付加価値化を目的として、商品見本作りにおける模様展開の迅速化、低コスト化を図るため、レーザープリンタを利用した無機顔料トナーによる上絵転写紙作製技術を検討した。産地で使用頻度が高い絵具を選定し、プリンタ出力後の焼成品が、選定した絵具と同等の発色になるCMYKの混合比を検討した結果、特に赤系（西洋赤、鉄赤など）や透明感のある色合いの発色が弱いことが分かった。また、写真画像データを用いたフルカラー出力による原稿再現性について検討した結果、原稿に比べ焼成品ではコントラストが弱くなる傾向にあるため、データ段階でコントラストを強調した画像補正が必要であることが分かった。焼成温度については、高温になる程表面の光沢は増すが、発色が鈍くなる傾向があり、産地での使用を考慮すると820℃焼成が適正であった。

キーワード：商品見本、迅速化、低コスト化、無機顔料、デジタル印刷、上絵転写紙

1. はじめに

陶磁器製品の印刷による模様展開は、提案段階からパッド印刷やスクリーン印刷用の版を作製して見本づくりをするケースが多く、模様のサイズや配置、配色等に変更がある場合は、版下（ポジフィルム）や版を作り替える必要があるため、時間とコストが掛かり迅速な提案ができないという課題がある。

本研究では、レーザープリンタを利用した上絵転写紙作製技術の研究により、特に手描きでは手間が掛かる模様や多色模様、フルカラー模様などについて、低コストで迅速な見本づくりを可能にし、商品提案の効率化と高付加価値化を図ることを目的とした。

2. 実験方法

本技術は、パソコンに取込んだ手書き模様やパソコンで作成した模様、デジタルカメラによる写真画像などのデータを基に、レーザープリンタを使用して、ベース紙に上絵用の無機顔料トナーを印刷し、カバーコート熱圧着して転写紙を作製する技術である。

2.1 焼成温度の検討

レーザープリンタで使用する上絵用無機顔料トナーは、指定焼成温度が860℃となっているが、産地では800℃前後、高温でも820℃までの範囲で上絵焼成が行われる。焼成温度は、絵具の発色や表面の溶け具合に影響をおよぼすため、3段階の焼成温度による適正を検討した。

2.2 産地色の選定と色再現

産地で使用頻度の高い絵具について、窯元や商社等のアンケート調査により、32種（下絵具23種、上絵具9種）を選定した。無機顔料トナーで出力、焼成した色が、選定した32種と同等の発色になるCMYKの混合割合を検討することで、最適な色調整条件を設定した。

2.3 写真画像の再現性

植物や風景などの写真（フルカラー）画像の印刷再現性について検討するため、デジタルカメラで撮影した画像をフォトショップ上で加工したデータにより転写紙を作製し、焼成後の画像と元データ画像の発色等について比較検討した。

3. 結果と考察

3.1 焼成温度の設定

カバーコートには、焼成後の表面光沢を出すために、flux(溶剤)を塗布しているが、fluxを溶かすために焼成温度は860℃の指定がある。しかし、産地の実態を考慮した場合、800℃~820℃の温度域での焼成が適正と考えられ、指定よりも低い温度域での可能性を探るため、800℃、820℃、860℃での焼成品を比較検討した。結果、860℃焼成では、表面光沢は増すが発色は薄くなる傾向があり、800℃では、fluxの溶け不足による表面のガサツキが残った。この結果から、焼成温度を820℃設定とし、焼成カーブは、カバーコートの燃焼ガスを抜くため、天窓を開放状態のまま4時間で450℃まで昇温し、15分間保持した後、天窓を閉じて3時間で820℃、30分間保持が最も適正であった。

3.2 CMYK比による色調整

産地で使用頻度が高い絵具32種と同等の発色になるCMYKの混合比を検討した結果、特に赤系(西洋赤、鉄赤など)や透明感のある色合い、純色に白を加えた明清色の発色が弱いことが分かった。

CMYKの混色は、C(シアン)、M(マゼンタ)、Y(イエロー)、K(ブラック)を混ぜ合わせて色を作るが、各混合割合が多くなる程、暗色になり黒に近づく。これは、CMYK混色の特徴である減法混色によるためである。

3.3 フルカラー原稿の再現性

従来のスクリーン印刷では、フルカラーの転写紙を作製する場合、原稿をC、M、Y、Kの4色に分解した版下(ポジフィルム)を用いて製版するが、デジタル印刷は、版を必要としないため、時間とコスト削減に有効な技術である。ここでは、デジタルカメラで撮影した画像データにより作製した転写紙を使った焼成品と元データを比較してその再現性を検討した結果、焼成品は原稿に比べコントラストが落ちる傾向にあり、データ段階でコントラストを強調した画像に修正することが必要である。

4. まとめ

本研究では、見本品を迅速に低コストで作製するた

めのツールとして、デジタル印刷による転写紙作製技術を検討した。見本品作製を迅速に行うためには、各社で使用する絵具と同等の発色を持つCMYKの混合割合を探し出すことが重要になってくるが、モニターと紙へのプリント品及び、焼成品では、それぞれ発色が異なり、一つの色を探し出すためには、繰返し調整が必要なことから多くの時間が掛かる。

そこで、希望する発色を得るためのCMYKの混合量を変えた焼成品色見本(図1~3)を作製し、色設定の短縮化を図ることとした。

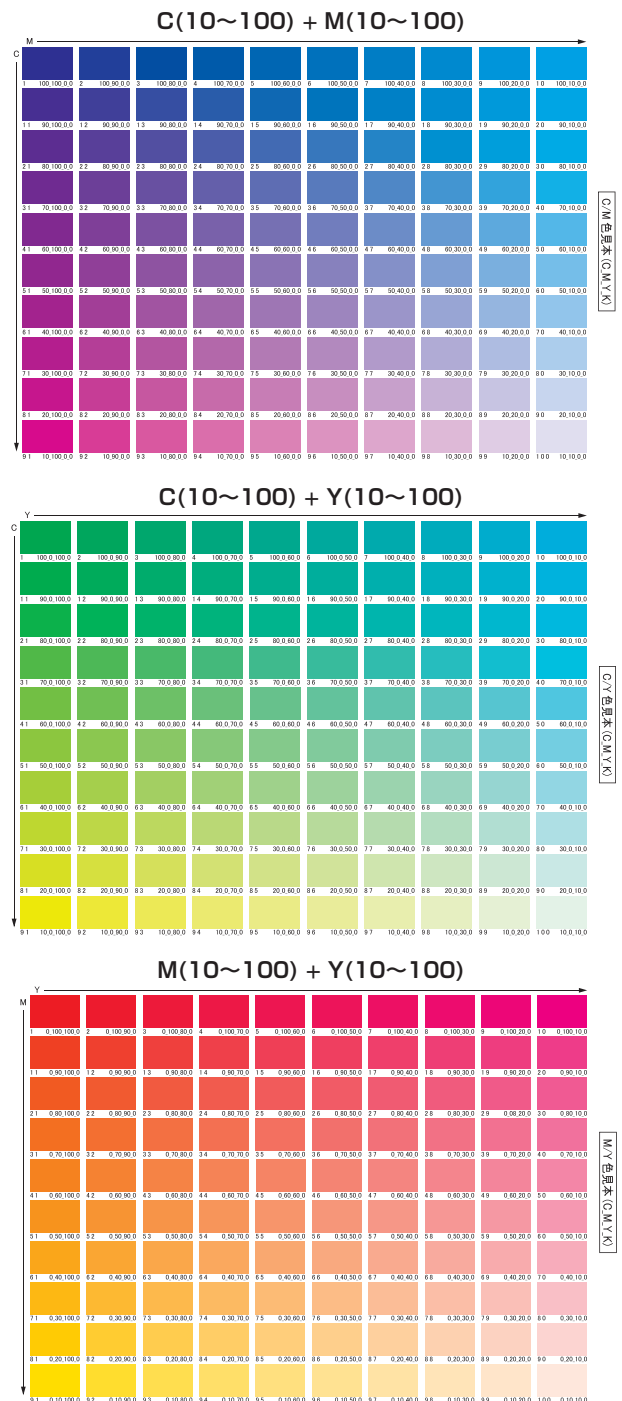


図1 2色の混合量による発色

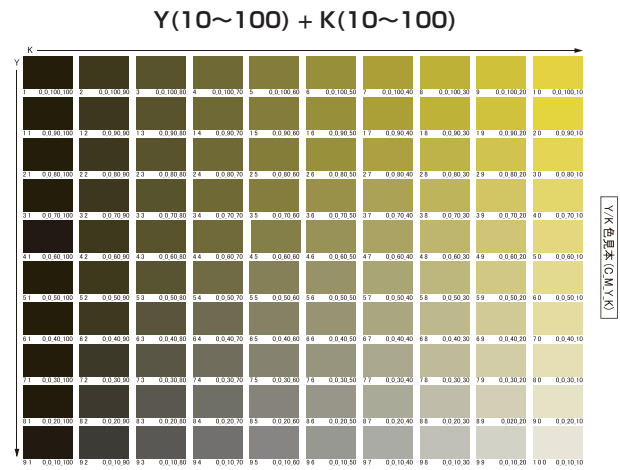
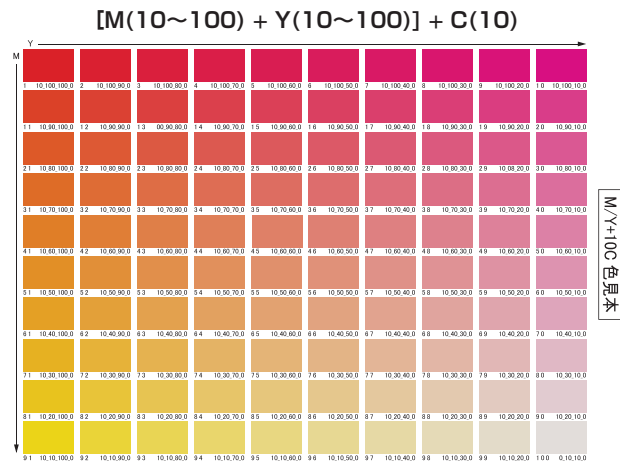
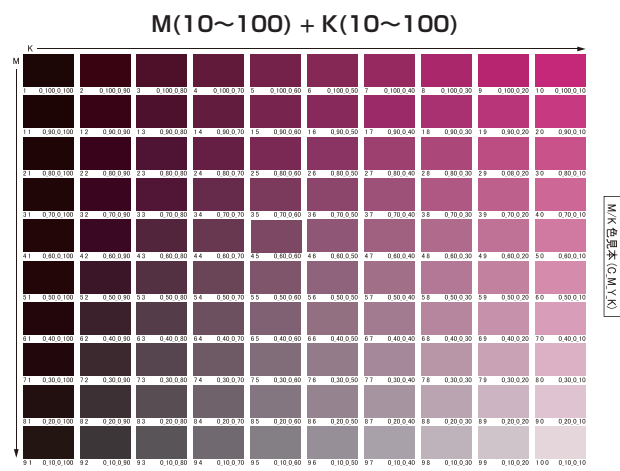
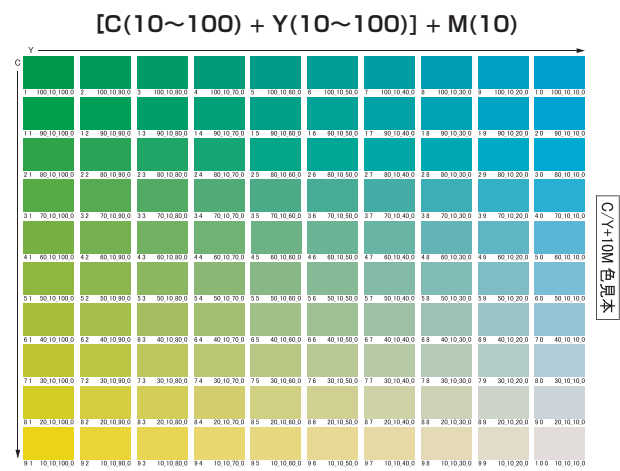
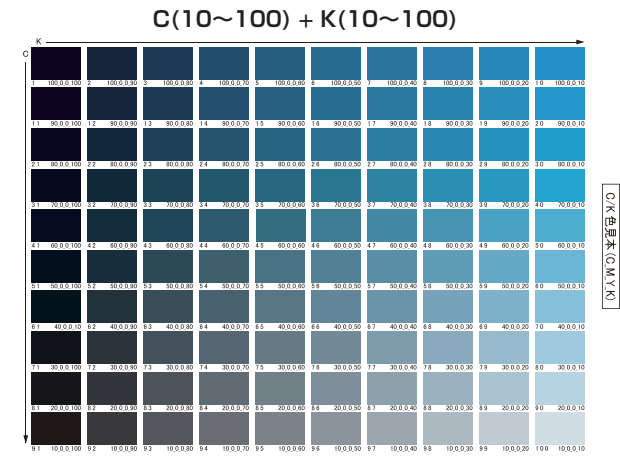
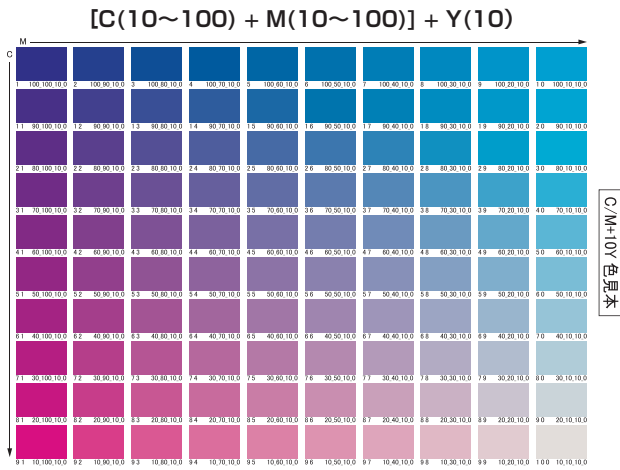


図2 3色の混合量による発色

図3 CMY単色と黒の混合量による発色

廃石膏の効率的焼成と高付加価値化の検討

研究企画課 山口典男
環境・機能材料科 高松宏行

要 約

陶磁器の製造過程で使用される石膏型のリサイクルは、処分場の受入体制や環境配慮の観点から、重要な課題となってきた。持続的なリサイクルにおいて、再生処理コストの低減や高付加価値リサイクル品としての原料化が重要となる。そこで、コスト低減を目的にマイクロ波加熱による含水石膏の乾燥試験を行った。また、高付加価値化を目的に大気圧下での α 型半水石膏の生成の可能性について検討した。マイクロ波加熱乾燥において、含水している廃石膏は、600Wのマイクロ波加熱により2~3分で90℃以上になり、それに合わせて乾燥することが確認された。一方、 α 型半水石膏の合成では、水蒸気を焼成炉内に大量に送り込みながら廃石膏粉を熱処理することで α 型半水石膏の生成を確認した。

キーワード：廃石膏、リサイクル、マイクロ波加熱、 α 型半水石膏

1. はじめに

陶磁器の量産製造において石膏型は、生地を成形する際に必要不可欠である。しかしながら、石膏型は、数十回から百回程度使用すると表面が摩耗などにより荒れてくるため使用できなくなり、長崎県内においても年間数百トンが廃棄されている。廃棄された石膏型は安定型処分場に埋め立てられるが、処分場の確保が難しくなりつつある。また、石膏は有機物の付着など種々の条件が重なった際に嫌気性菌の作用により有毒な硫化水素ガスの発生が懸念される¹⁾ことから、処分された石膏型のリサイクルは喫緊の課題になっている。廃石膏(二水石膏)は100℃以上の加熱で、半水石膏または、無水石膏となることから、再生石膏や地盤改良材としての利用が期待されるが、リサイクルを継続するためには、販売先の確保と同様に、コストをいかに下げるかが重要である。石膏型の焼成において、石膏型に含まれる水分(自由水)が多い場合、焼成コストが高くなる。自由水の除去に対し、水を直接加熱するマイクロ波加熱が有効であると考えられる。そこで、含水廃石膏のマイクロ波加熱挙動から、マイクロ波乾燥

の可能性を検討した。

また、強度の高い硬化体を作ることのできる α 型半水石膏(以下、 α 半水)を製造することができれば、高付加価値リサイクル原料としての利用も可能となる。 α 半水は、一般的にオートクレーブ(圧力釜)での蒸し焼き(水熱条件下)で製造される²⁾。圧力釜を使用せず、大気圧下で α 半水が合成できれば、企業が保有する連続炉(遠赤外線パドルドライヤー)での製造が可能となる。そこで、水蒸気を流入しながら大気圧下で廃石膏を焼成し、 α 半水合成の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

廃棄された陶磁器用石膏型(二水石膏)を破碎・粉砕し3mmの篩により0~3mmとしたものを供試材とした。結晶相は、粉末X線回折(スペクトリス社製EMPYREAN)測定により同定した。化学組成は蛍光X線分析装置(PHILIPS MagiX PRO)を用いて分析した。含水率は、廃石膏を60℃で12h乾燥した際の重量減少量から算定した。

2.2 マイクロ波加熱による乾燥試験

2.2.1 含水率の異なる廃石膏のマイクロ波加熱

廃石膏に水を所定量加え、含水率の異なるサンプル(0、3.6、10.2、17.8%)を調製した。サンプルをテフロンビーカーに25.0g入れ、電子レンジ(SHARP製HEALSIO(AX-SP1))にて600Wで所定時間加熱し、K熱電対をサンプルに差し込んで温度測定した。その後、できるだけ素早く重量も測定し蒸発水分量を算出した。なお、テフロンビーカーはマイクロ波加熱の効率が低く、廃石膏を選択的に加熱できるため選択した。

加熱効率(ρ)については、投入エネルギーに対する受熱エネルギーの割合として式(3)にて算出した。受熱エネルギーは、「廃石膏と自由水の温度上昇に使われたエネルギー(E_1)」(式(1))と「自由水の蒸発に使われたエネルギー(E_2)」(式(2))の和とした。

$$E_1 = C_G \times M_G \times \Delta T + C_W \times M_W \times \Delta T \quad \dots (1)$$

$$E_2 = H \times \Delta M \quad \dots (2)$$

$$\rho = [(E_1 + E_2) / (W \cdot t)] \times 100 \quad \dots (3)$$

ここで、 C_G は二水石膏の比熱($1.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)³⁾、 M_G は石膏の重量(g)、 ΔT は温度上昇($^{\circ}\text{C}$)、 C_W は水の比熱($4.19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)⁴⁾、 M_W は含水量(g)、 H は水の蒸発エンタルピー($2258.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)⁵⁾、 ΔM は重量減少量(g)、 W は加熱出力(W)、 t は加熱時間(s)である。

2.2.2 結晶水の異なる廃石膏のマイクロ波加熱

石膏の結晶水の違いによるマイクロ波加熱状況を把握するために、含水率0%の二水石膏、半水石膏、無水石膏をそれぞれ25.0gテフロンビーカーに量りとり、電子レンジにより600Wで所定時間加熱した。温度計測、重量測定は前項の実験方法に準じて行った。なお、二水石膏は60 $^{\circ}\text{C}$ で12h乾燥したものを、半水石膏は130 $^{\circ}\text{C}$ で48h乾燥したものを、無水石膏は500 $^{\circ}\text{C}$ で20h加熱したものを使用した。加熱効率の算定は前項

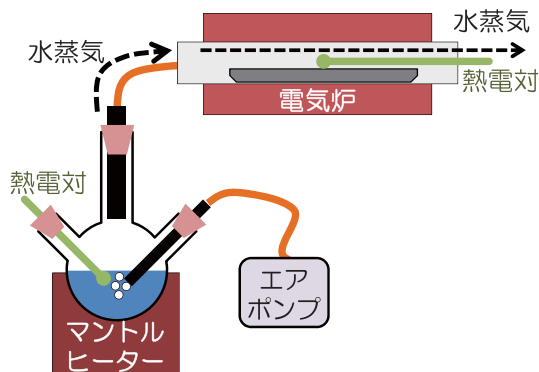
に準じて行った。なお、比熱は、半水石膏 $0.823(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$ ³⁾、無水石膏 $0.732(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$ ⁶⁾である。

2.3 α 型半水石膏の生成条件の検討

水蒸気を1気圧下で流しながら廃石膏を熱処理するための管状電気炉(以下、管状炉)の構成図および装置写真を図1に示す。水蒸気流量は、エアポンプを用いて0~7350ml/minと変化させた。また、水蒸気を発生するための湯煎の水温は60~95 $^{\circ}\text{C}$ 、廃石膏を加熱する管状炉の炉設定温度は150~300 $^{\circ}\text{C}$ とし、管状炉内の温度を熱電対にて測定した。ボート状に成形したステンレス箔に、廃石膏10.0gをのせ、所定条件に設定された管状炉にサンプルを投入し、所定時間(15、30、60min)熱処理した。

熱処理したサンプルは粉末X線回折にて構成相を確認後、リートベルト法⁷⁾にて各相の構成割合を求めた。また、構成相の99%以上が半水石膏であったサンプルにおいて示差走査熱量(DSC)(リガク製Thermo plus EVO2(DSC8231))測定を行い α 半水の生成状態を判定した。 α 半水の判定は、 β 型半水石膏(以下、 β 半水)に特有のⅢ型無水石膏(以下、Ⅲ型無水)からⅡ型無水石膏(以下、Ⅱ型無水)への転移ピーク(350~450 $^{\circ}\text{C}$ 付近)面積の減少を基に行った。また、上記ピーク面積の最も小さなもの(α 半水:多)と大きなもの(α 半水:少)について、電子顕微鏡観察(日本電子製JSM-7100F、以下SEM)を行った。比較のため、受け入れた原料(廃石膏)についてもSEM観察した。

水蒸気流中で合成した α 半水の特徴を把握するために、混練水量、曲げ試験、硬化体の組織観察、細孔径分布測定を行った。混練水量は、試験管に水5.0gをいれ、そこに合成した α 半水を少しずつ加え液面まで到達した際の石膏の重さと水の比率(水/石膏)で求めた。



(a) 構成図



(b) 外観写真

図1 水蒸気流通式管状電気炉の構成図と外観

表1 曲げ試験片の配合組成

	再生石膏	市販石膏	水
市販石膏	—	100	70
α半水(15)	15	85	80
α半水(30)	30	70	92
β半水(15)	15	85	75
β半水(30)	30	70	80

なお、石膏は末粉碎のまま使用した。3点曲げ試験(島津製作所製オートグラフAG-2000G)は、合成したα半水を市販石膏に対し15wt%または30wt% 混合し所定量の水(表1)を加え混練し、10×10×100mmの型枠に流し込み作製した曲げ試験片5本を用いて行なった。曲げ試験で破壊したサンプルを用いて、電子顕微鏡による破面の組織観察および水銀圧入法による細孔径分布測定(Quantachrome製PoreMaster 60GT)を行った。なお、測定には曲げ試験を実施した5本の中で真ん中の強度を示したサンプルを使用した。細孔分布測定には、3mm程度の大きさの粒に破碎し使用した。

3. 結果および考察

3.1 原料

本研究で使用した廃石膏は、全て二水石膏であった。また、化学組成を表2に示す。石膏の構成成分以外に、わずかではあるがSiO₂、Al₂O₃などを含んでいた。また、含水率は2.1wt%であった。

3.2 マイクロ波加熱による乾燥試験

3.2.1 含水率の異なる廃石膏の加熱挙動

各含水率の廃石膏を600Wでマイクロ波加熱した時のサンプル温度変化を図2に、重量変化を図3に示す。自由水を含むサンプルは加熱直後から急激な温度上昇を示し、30 s後には80℃以上となり、120 sで約100℃となった。その後加熱時間が長くなっても、サンプル温度は約100℃のままであった。一方、含水率が0%のサンプルでは、温度上昇の様子が自由水を含むサンプルとは明らかに異なり、300 sの加熱でも約50℃までしか温度上昇しなかった。また、サンプル重量は60 s付近から減少し始め自由水の蒸発が開始し、含水率18%のサンプルにおいて、約5minで自由水を除去

表2 廃石膏の化学組成 (wt%)

SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
52.7	46.2	0.60	0.24	0.05	0.05	0.05

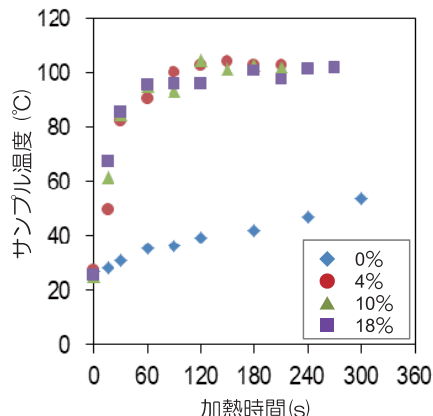


図2 600Wマイクロ波加熱による廃石膏の温度変化

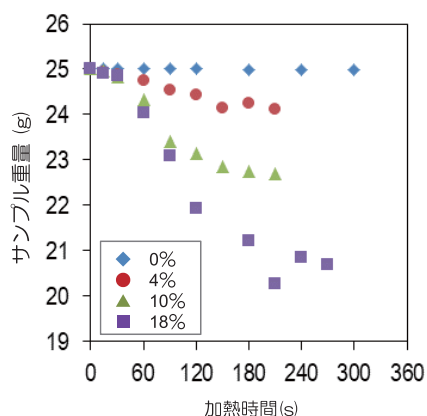


図3 600Wマイクロ波加熱による廃石膏の重量変化

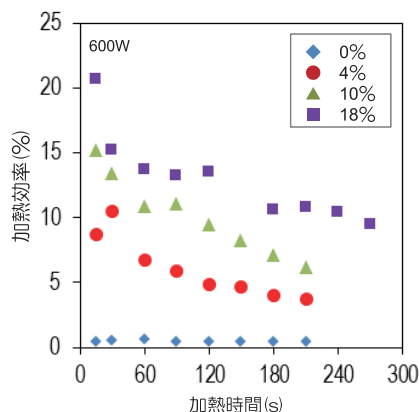


図4 含水率の違いによる加熱効率

できた。

次に、各時間における加熱効率を図4に示す。含水率18%のサンプルでは効率が約20%~10%となり、含水率4%のサンプルでは約10%~4%と時間とともに低下した。このことより、含水率が高いほど加熱効

率が高く、蒸発の進行とともに効率が低下することがわかった。含水率が高いほど効率よくエネルギーを吸収することから、自由水の多い廃石膏の乾燥にマイクロ波加熱が有効であることが示唆された。

3.2.2 結晶水の違いによる加熱挙動

含水率0%である二水石膏、半水石膏、無水石膏を600Wで加熱した時のサンプル温度を図5に示す。加熱による急激な温度変化はなく、どのサンプルにおいても直線的に温度が上昇している。また、結晶水が少ないサンプルほど温度上昇が速いことがわかった。この要因のひとつとして、結晶水が少ない方が、比熱が小さく温度上昇しやすいことが考えられた。加熱効率は加熱初期において、無水石膏の方が高いことがわかるが、加熱時間とともに0.4%に収束していることがわかった(図6)。容器として使用したテフロンビーカーの加熱効率が0.3%でありほぼ同じ値を示したことから、水分を全く含まない石膏自体はマイクロ波による加熱が起こりにくいことが推察された。

このように、廃石膏のマイクロ波加熱において、自由水はマイクロ波により熱せられやすいが、石膏に含まれる結晶水へのマイクロ波の作用は非常に小さく、結晶水の脱水にはマイクロ波は適していないことが考えられた。

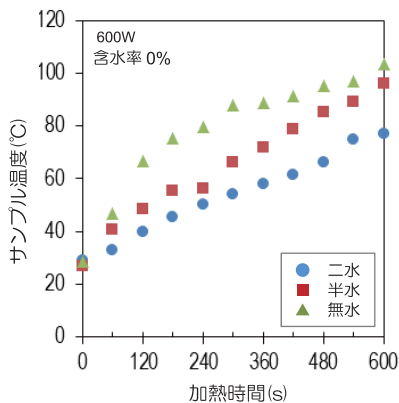


図5 結晶水の異なる廃石膏の温度変化

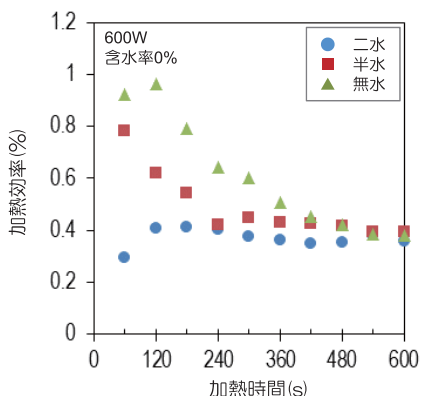


図6 結晶水の異なる廃石膏の加熱効率

3.3 α 型半水石膏の生成条件の検討

3.3.1 水蒸気流量と熱処理温度の影響

湯煎温度80℃、水蒸気流量0、560、2430、7350ml/minにおける熱処理時間に対する半水石膏の生成割合の変化を図7に示す。管状炉設定温度(以下、炉設定温度)300℃では、水蒸気流量によらず15minでほぼ全量が半水石膏になっており、熱処理時間の経過とともに半水石膏が減少し無水石膏が生成した。また、炉設定温度200℃でも同様に、水蒸気流量の違いはほとんど影響せず、温度の影響が大きいことがわかった。一方、炉設定温度150℃では、水蒸気流量により半水石膏の生成速度は著しく異なり、水蒸気流量が2430ml/min以上では、熱処理時間60minでも半水石膏の生成が100%にはならなかった。実際の炉内温度を確認したところ、流量が560ml/minでは127℃であったのに対し、2430ml/minでは117℃、7350ml/minでは106℃と低くなっていたため、実際の炉内温度と半水石膏の生成状況の関係を整理した。熱処理時間60minにおける炉内温度に対する半水石膏の生成割合の関係を図8に示す。炉内温度が120~170℃の範囲で半水石膏の生成割合が100%となり、180℃以上で緩やかに半水石膏が減少しⅡ型無水が生成した。 β 半水からⅡ型無水が生成するには約350℃以上での加熱が必要である。また、 α 半水では、200℃付近の加熱で脱水に伴い、Ⅱ型無水が生成することが知られており⁹⁾、 α 半水の生成の可能性が示唆された。

半水石膏の生成率がほぼ100%であった条件(湯煎80℃、炉設定温度200℃、処理時間60min)のサンプルにおいて、 α 半水の生成に及ぼす水蒸気量の影響を確認するために、DSC測定を行った結果を図9に示す。350~450℃付近の発熱ピークは β 半水によるものであり、 α 半水では現れなくなる⁹⁾。水蒸気流量が多くなるにしたがいピークが小さくなり、 β 半水の生成量が減少しており、 α 半水の生成が示唆された。一方、 β 半水は半水石膏からⅢ型無水への転移(140℃付近の吸熱ピーク)直後に発熱ピークを示すことが知られている⁹⁾。しかしながら、どのサンプルにおいても、明瞭な発熱ピークが確認できなかったことから、一般的な α 半水とは異なった状態である可能性が推測された。

そこで、DSCの測定で β 半水に起因する350℃付近の発熱量が最も小さいサンプル(湯煎80℃、流量7350ml/min、炉設定温度200℃、処理時間60min)と最も大きいサンプル(湯煎60℃、流量7350ml/min、

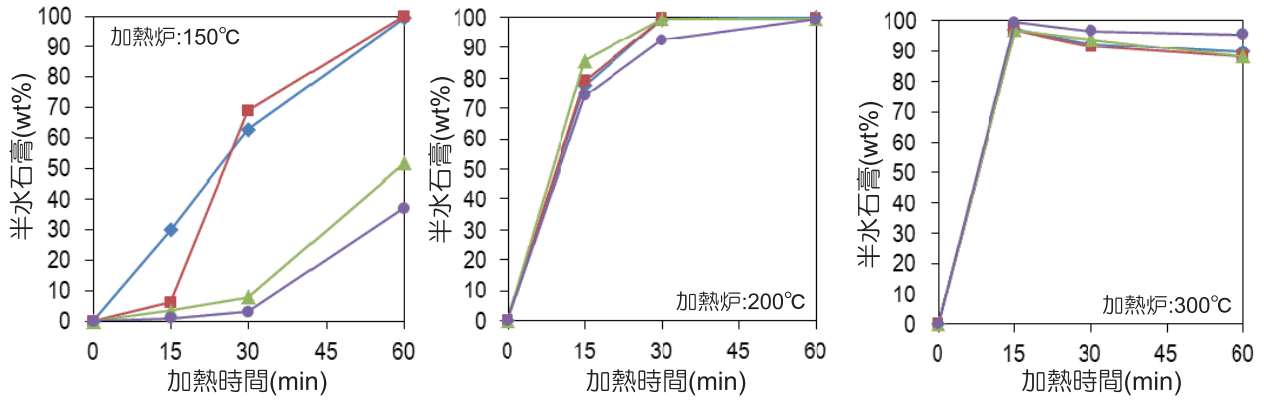


図7 各種処理条件における半水石膏の生成の経時変化

(◆0mL/min、■560mL/min、▲2430mL/min、●7350mL/min)

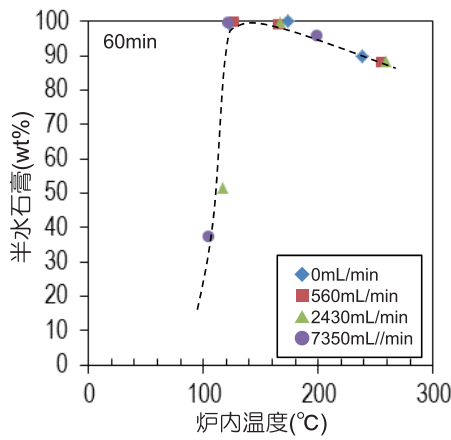


図8 炉内温度と半水石膏生成の関係

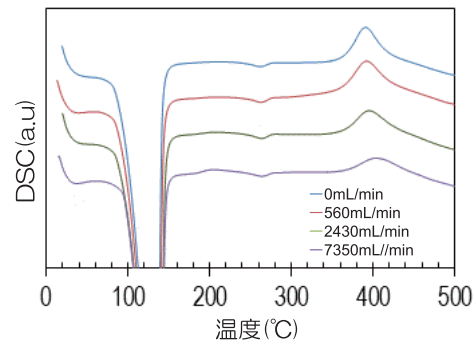


図9 水蒸気処理した廃石膏のDSC

(湯煎80°C、炉設定温度200°C、処理時間60min)

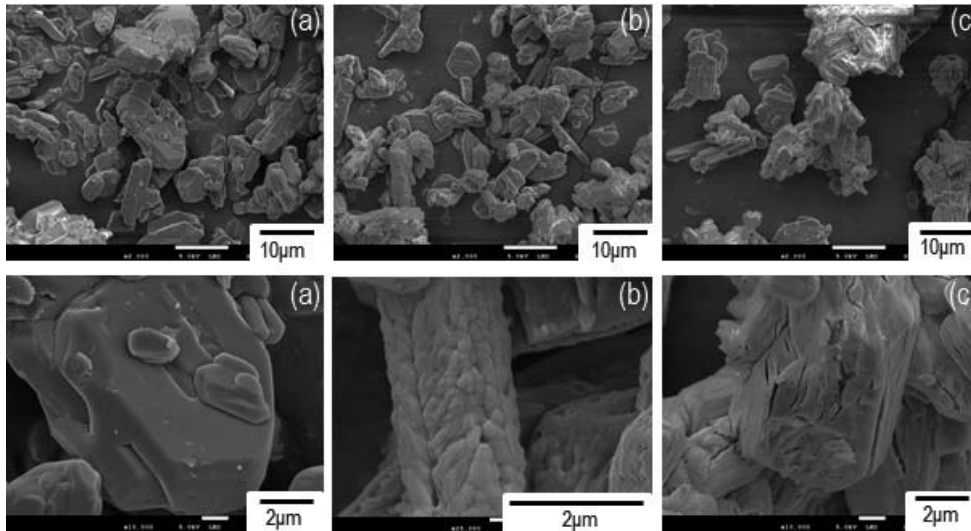


図10 各種処理した廃石膏のSEM写真

(a)原料、(b)水蒸気処理(α 半水:多)、(c)水蒸気処理(α 半水:少)

炉設定温度250°C、処理時間60min)のSEM写真を図10に示す。両サンプルともに粒子サイズは原料とほぼ同じであったが、 β 半水を多く含むサンプルでは、表面にクラックができていたのに対し、 α 半水が生成したと考えられるサンプルでは表面にサブミクロンの

結晶が生成していた。水熱処理で生成する α 半水は粒成長するが、水蒸気流中で生成した α 半水は粒成長が確認されず、微細な結晶を生成していた。このため、DSCにおいて一般的な α 半水の挙動とは異なった結果になったと考えられた。

表3 再生石膏配合硬化体の物性値

	3点曲げ強さ (MPa)	細孔容積 (cc/g)	メディアン径 (μm)
市販石膏	6.82	0.470	1.55
α 半水(15)	6.10	0.541	1.20
α 半水(30)	5.00	0.662	0.93
β 半水(15)	6.08	0.511	2.46
β 半水(30)	6.42	0.558	1.80

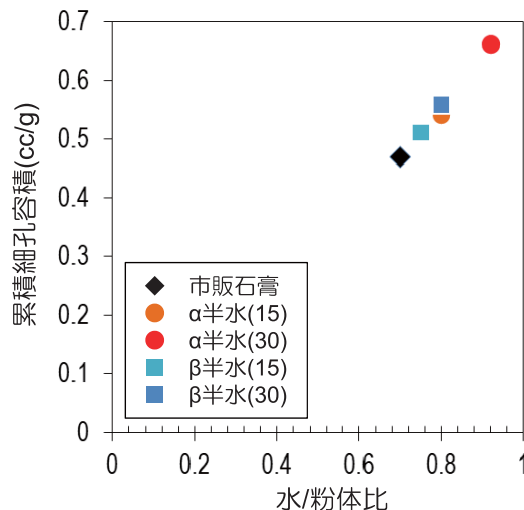


図11 混練水と細孔容積の関係

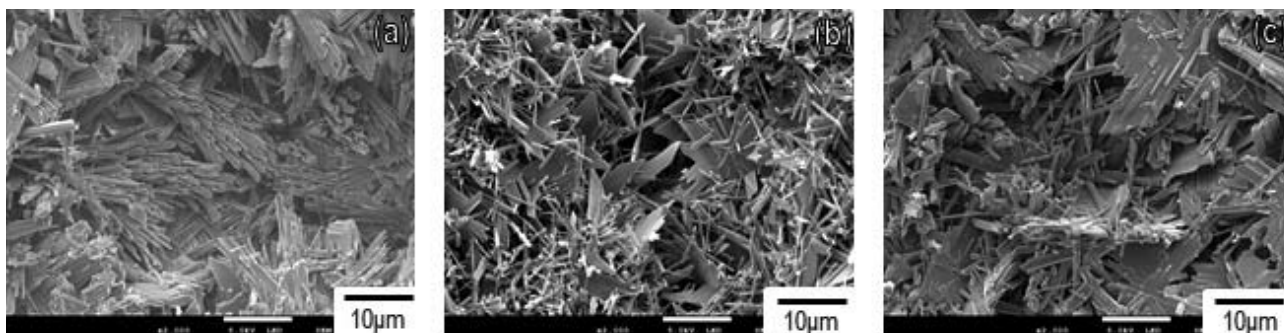


図12 石膏硬化体のSEM写真

(a) 市販石膏のみ、(b) α 半水30%配合、(c) β 半水30%配合

3.3.2 合成した半水石膏の硬化体評価

硬化体の作製にあたり事前に混練水比を確認した。水蒸気流中で合成した α 半水の混練水比は1.29、比較として乾燥機(130℃、20h)にて脱水した β 半水の混練水比は1.05となり、 α 半水では0.2以上も多くの水が必要であることが分かった。一般的に水熱合成された α 半水は粒成長することで混練水比が低くなるが、SEM観察の結果から本研究の α 半水では粒成長していないため、混練水比を低減することができなかったと考えられる。

次に、 α 半水、 β 半水をそれぞれ所定量市販石膏に混合し硬化したサンプルの3点曲げ試験、細孔容積、メディアン径を表3に示す。市販石膏の曲げ強さは6.8MPaであるのに対し、 α 半水では、配合量の増加にしたがい、強度が減少する傾向が確認され、30%配合で5.0MPaとなった。一方、 β 半水では α 半水より緩やかに強度が減少し、30%配合で6.4MPaであった。

細孔容積は、再生石膏の配合量の増加により増えている。一方、細孔径については、 α 半水を配合することで小さい方にシフトし、 β 半水を配合することで大

きい方にシフトする傾向が確認されたが、半水石膏の形態により、なぜこのような違いが生じたかは不明である。

混練水(水/粉体比)と細孔容積の関係(図11)より、細孔容積は混練水量に比例していることがわかる。本研究で合成した α 半水では混練水を多く必要とした結果、細孔容積の増加につながり、強度が低下したものと考えられた。 α 半水は上述のとおり粒成長を示さず、表面に微細な結晶を形成しており、この結果、混練水量が多く必要であったと推察され、結果的に強度に影響示したと考えられた。

硬化体破断面のSEM写真を図12に示す。針状結晶がどの試料にも確認されるが、市販石膏のみで作製した硬化体に比べ、 α 半水を30%配合した硬化体では、針状結晶が細く小さいことがわかる。 β 半水を30%配合したものは、市販石膏のみの硬化体に近い針状結晶をしている。今回合成した α 半水は、サブミクロンの微細な結晶であることを考慮すると、溶解速度が速くなり、多くの結晶核を生成することで、比較的小さな結晶が多くなった可能性が推測された。

4. まとめ

廃石膏の有効利用を図るために、マイクロ波による自由水除去、 α 型半水石膏の大気圧合成について検討し以下の結果を得た。

- (1) 含水率が0%の廃石膏においては、温度上昇が極めて緩慢であるのに対し、含水率が高いほど加熱効率が高く、含水率の高い廃石膏では、マイクロ波加熱による乾燥が有効であった。
- (2) 結晶水量の異なる二水石膏、半水石膏、無水石膏のマイクロ波加熱において、結晶水が少ないほど温度が上がりがやすいことが分かった。このことから、結晶水へのマイクロ波の作用はほとんどないことがわかった。
- (3) 大気圧下で水蒸気を導入しながら焼成することで、サブミクロンの α 半水石膏の生成の可能性が示唆された。なお、今回の実験における最適条件は、水蒸気流量7350mL/min、水蒸気用湯煎温度80℃、炉内温度約123℃、処理時間60minであった。
- (4) 水蒸気流中にて200℃以上で熱処理した廃石膏には、II型無水石膏が含まれることが確認された。これは、水蒸気流中での処理により α 半水石膏が生成したことに起因していると考えられる。
- (5) 水蒸気流中で合成した α 半水を配合した硬化体の強度は、未配合のもの(市販石膏のみ)よりも低下した。この要因として、混練水の増加に伴う細孔容積の増大が影響していると考えられた。

付 記

本研究は長崎県産業振興財団 平成29年度ナガサキ型新産業創造ファンド事業に関連して、有限会社県央リサイクル開発が実施した「廃石膏の効率的焼成と高付加価値化の検討」の一部を受託研究として実施したものである。

文 献

- 1) 小野雄策、廃石膏ボード類埋立における硫化水素ガスの発生とその防止対策、安全工学、49(4)、212-219(2010).
- 2) 三津木力、喜多正義、オートクレーブによる焼石膏の製出について、石膏と石灰、1953(11)、505-509(1953).
- 3) 日本化学会編、化学便覧 基礎編 II(改訂3版)、p.242 (1991).
- 4) 国立天文台編、理科年表(平成14年)、p.506 (2001).
- 5) 国立天文台編、理科年表(平成14年)、p.509 (2001).
- 6) 日本化学会編、化学便覧 基礎編 II(改訂3版)、p.248 (1991).
- 7) 山口典男、梶原秀志、梅本昌秀、廃石膏のリサイクルに関する基礎的検討、長崎県窯業技術センター研究報告、64、24-27(2016).
- 8) 宮崎秀甫、半水セッコウの加熱変化、工業化学雑誌、69(1)、pp.9-11 (1966).
- 9) 宮崎秀甫、半水せっこうからII型無水せっこうへの転移、Gypsum&Lime、99、pp.59-64(1969).

「飯粒」汚れが付きにくい食器の開発

戦略・デザイン科 武内浩一
窯研株式会社

要 約

本研究で開発する技術は、階層化された立体構造を、通常の陶磁器食器の表面に印刷技術で複合化し、水との親和性に優れた機能性の被覆膜を形成することにより、自動食器洗浄機で洗浄する時に、食器表面から飯粒が落ちやすくなり、洗浄効果が向上することを意図したものである。本研究によりスクリーン印刷装置を用いて、数百～数十ミクロンサイズのパターンを三次元的に構築することが可能となった。さまざまなパターンと特性が異なる数種類の材料を用いて、印刷用インクを調製して試験タイル上に印刷・焼成し、表面の濡れ性を評価した結果、全ての試験体で「親水性」ではなく「はっ水性」を示した。実際の飯碗にパターンを作製した試作品で、飯粒の付着性について一般の主婦を対象にアンケート調査を行い、印刷処理した部分は未処理の部分に比べて飯粒が付着しにくいとの評価が得られた。量産工場での製造試験を行った結果では、転写紙による上絵印刷では設計どおりの印刷パターンが構成されており、量産品への応用においても印刷品質は確保されており、商品化への技術的な課題はない。

キーワード：スクリーン印刷、ミクロンサイズの三次元パターン、濡れ性、アンケート調査

1. はじめに

自動食器洗浄乾燥機（食洗機）を使った時の洗いにくい汚れでは、「飯粒」は上位の問題にあげられている。ご飯は毎日食べるものであり、洗い残しに対するユーザーの不満は大きい。食洗機で飯粒を落とすやすくするためには、食器表面と飯粒の間に強い付着力を発生させないことである。大手住宅メーカーのLIXILは、カタツムリの表面構造からヒントを得た技術を開発し、汚れが落ちやすい外壁タイルや衛生陶器を商品化している。カタツムリの殻は表面にそれぞれ500/100/10 μ m程度の、互いに交差する階層的な構造を有しており、この構造により「親水性」が発現され、常に「濡れた」表面となっている。このため油成分や粉塵が殻に付着しにくく、また雨で汚れが流し落とされる「自己洗浄性」が保たれている。

本研究では、「上絵付け」の印刷技術を用いて、数百～数十 μ mのサイズで構成される構造を食器の表面上に形成し、飯粒との間に強い付着力が発生しない食

器を開発することを目的とした。

2. 実験方法

カタツムリに似た表面構造を釉上に形成するため、以下の方法で試作品を作製した。

- (1) スクリーン印刷技術により数百～数十ミクロンサイズの三次元的構造を作製する。
- (2) 上絵転写技術により、釉薬表面上に上絵付け温度（約800 $^{\circ}$ C）焼成で立体構造を構築する。
- (3) 試験体表面の濡れ性を評価する。
- (4) 上絵転写技術を応用して、飯碗内側に立体構造を持った製品を試作する。
- (5) アンケート調査で飯粒の付着性を評価する。
- (6) 一般商品（量産品）における印刷品質を確認する。

2.1 印刷方法および焼成試験

本研究には表1の製版システムを使用した。
(基本パターンの試作試験)

基本パターンは、転写紙で試験を行った。印刷再現

表1 製版システムの仕様

項目	仕様
システム	インクジェットプリンター
製造メーカー	姉ミナグループ
型式	ホシジェットシステム CTS-6090
印字方式	オンデマンドヒート方式
最大作画サイズ	600 × 900 mm
出力解像度	1,440×2,880 dpi

性が良いスクリーン印刷による、転写紙焼付けで試験体を作製した。ぬれ性を測定するため、フラットな表面を持つ陶板タイル上に転写紙を焼き付けた。使用した製版システムで設定どおりの印刷精度が達成できるかどうかを確かめるため、本装置で版下フィルムを作成し、通常のスクリーン印刷技法で上絵転写用の製品（転写紙）を試作した。

立体的な三次元方向への印刷能力を調べるため、複数回の多層印刷を行って、技術的に作製可能な最大厚みを確認した。

転写紙用台紙に印刷した34種類の条件から、釉薬上に構成する立体形状がドットとラインの2種類を選択し、連続繰り返しのパターンとして、線幅設定100 μm (固定)、印刷間隔100、200、300、400 μm の4種類を選択した。

2.2 濡れ性の評価

濡れ性の評価では、学術的に意味がある方法は、器物表面に滴下された個々の液滴と器物表面とが成す角度（濡れ角）を測定することである。しかし、この方法は専用の測定装置を使い、また測定する試験体の形状が指定されているため、印刷した全ての試験体を測定するためには試料を加工するだけでも長時間を必要とする。

そのため今回は、計測の精度は悪くなるが、簡易的に濡れの程度を評価する方法を考案した。一定量の水を試料上に滴下して、円形に広がった水滴の広がり具合が濡れ性を示していると考え、水滴の直径をノギスで測定し、水滴の寸法を濡れ性の評価指標とした。この場合、厳密に定量された一定量の水を、タイル表面上に静かに滴下する必要がある。この作業には、精密化学分析用の定量ピペットを用いて行った。事前のテストで150 μl (マイクロリットル) の水量が、陶板タイル上で測定に適したサイズに広がることを確かめ、以後はこの条件に固定して、実験を行った。実験の様

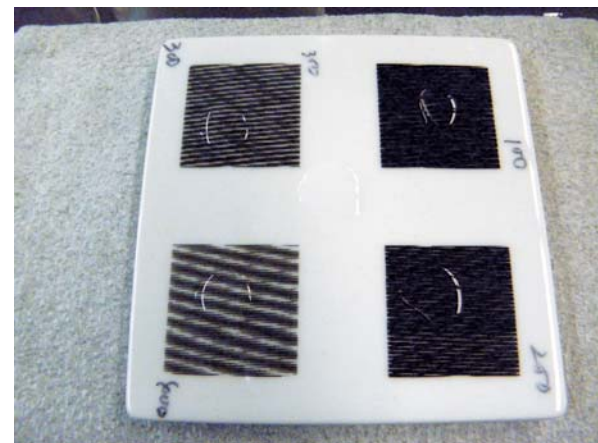
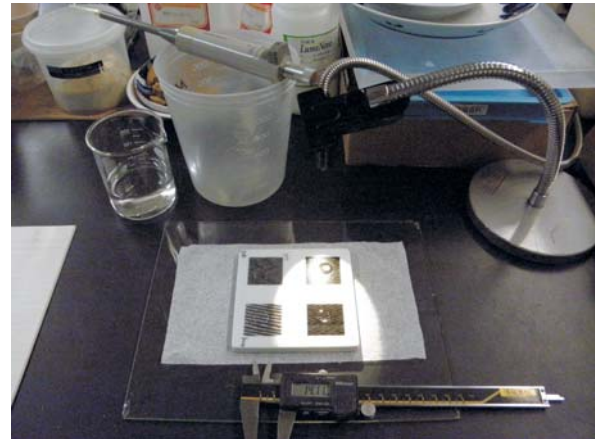


図1 濡れ性の簡易測定実験

子を図1に示す。

2.3 飯碗への転写と試作品の評価

(応用パターンの試作試験)

応用パターンでは試験体を実際の器物である飯碗とし、その表面に印刷を行った。飯碗内面は凹面状に湾曲しているため、印刷精度を維持して平面状の転写紙を張ることは難しい。最初に「たるみ」や「しわ」などが発生しない場所の、縁から2cmほど下がった部分にテープ状の転写紙を貼って試験体を作製した。試験体は基本パターンの試験結果から表3に示した4種類（茶碗A～D）を選択した。応用パターンを焼き付けた試験体をtype-1とした（表4中の写真左）。

type-1の洗浄効果を調べるため、外部の協力者に使用アンケートを依頼した。アンケート結果は処理部分の位置設定が適切でなく、正確な使用効果が判断できないという意見が多数あり、評価を確定することができなかった。使用効果が確認できないと、研究を進めることができないので、貼付位置を改善したtype-2の試験体を作製した（表4中の写真右）。飯碗の底の比較的湾曲が強くない部分に、円形の転写紙をしわが

生じないように貼って焼成した。パターンはtype-1と同じ4種類（茶碗A～D）である。type-2について、外部の協力者に使用アンケートを依頼した。

2.4 一般商品への応用

(実用パターンの試作試験)

実用パターンは、応用パターンの使用者アンケート結果から、最も効果を感じられると評価されたパターンを選択し、協力企業（窯元）において印刷と焼成を行った。試作品TypeⅢは上絵転写紙を飯碗の底部に貼って焼成した製品である（図4）。商品化を考慮して、TypeⅢの試験体の色は黒ではなく、白色～半透明とした。

3. 結果及び考察

3.1 印刷方法および焼成試験

上絵転写用の台紙に印刷された顔料の線幅や形状を顕微鏡で観察した例を図2に示す。設定した印刷条件（紗のメッシュ、設定印刷幅）と実際に印刷された線幅の測定結果を表2に示す。

複数回の多層印刷を行って、技術的に作製可能な最大厚みを確認した結果を図3に示す。印刷回数と顔料の厚みが良好な比例関係にあることがわかる。

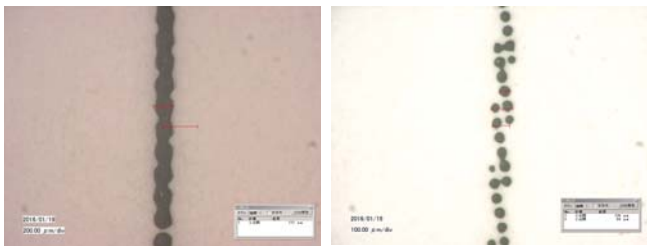


図2 印刷された顔料の線幅や形状

3.2 濡れ性の評価

基本パターンでの濡れ性測定結果を表3に示す。今回行った評価方法では測定精度が高くないため、「洗浄-乾燥-測定」のセットを3回繰り返した。また表面特性の評価は、印刷した試験板上において、印刷していない部分の釉薬表面を標準（対照/blank）として測定し、この値と印刷処理した表面の数値を比較する方法で評価した。印刷面の数値が標準（釉薬）よりも大きいと「親水」的な処理となり、小さいと「はっ水」的な処理が行われたことになる。表3の実験では、全ての試験体で標準よりも小さな値となっており、「はっ水」性の表面になっていることがわかる。

基本パターンでの実験結果は、今回選択した全ての材料と印刷パターンで構築した表面構造が、当初目標としていた「親水性」ではなく「はっ水性」の特徴を持つ表面であることを示している。試作品が当初目標としていた機能とは逆の傾向を持つことが明らかとなったが、はっ水性表面を利用した防汚技術の報告や特許も多く出されていることから、当初の計画にしたがって、応用パターンの作製と試作品の評価、実用パターンの作製と試作品の評価を行った。

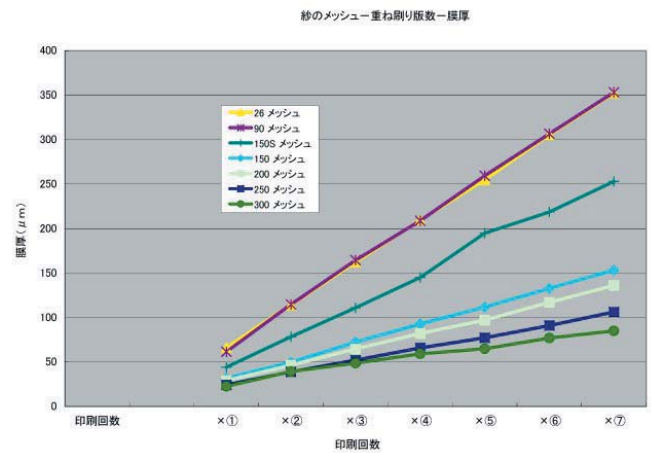


図3 印刷回数と厚みの関係

表2 印刷条件と印刷された線幅

紗のメッシュ、設定線幅、印刷線幅

(単位: μm)

設定線幅	紗のメッシュ	26 メッシュ	90 メッシュ	150S メッシュ	150 メッシュ	200 メッシュ	250 メッシュ	300 メッシュ
0.700mm		802	732	682	844	679	678	751
0.500mm		725	497	492	548	526	569	559
0.300mm		406	312	264	364	279	289	352※
0.100mm		×	×	×	148	112△	66	126※
0.050mm		×	×	×	×	×	43△	64※
0.010mm		×	×	×	×	×	×	×
0.001mm		×	×	×	×	×	×	×

表3 基本パターンでの濡れ性測定結果

水滴のぬれ性試験

水滴量: 150 μ l

メッシュ	間隔	計測値(1日目)			計測値(2日目)			計測値(3日目)			試作品
		1	2	平均値	1	2	平均値	1	2	平均値	
AL-30	100	10.5	12.0	11.3	11.1	-	11.1	11.5	-	11.5	茶碗 B
	200	11.2	12.5	11.9	11.0	-	11.0	11.2	-	11.2	
	300	12.0	-	12.0	11.6	-	11.6	12.1	-	12.1	
	400	11.8	-	11.8	12.6	-	12.6	12.4	-	12.4	茶碗 A
	blank	13.0	-	13.0	11.9	-	11.9	12.5	-	12.5	
BL-25	100	13.6	-	13.6	13.3	-	13.3	12.6	13.1	12.9	
	200	12.3	-	12.3	12.3	-	12.3	12.2	-	12.2	
	300	13.1	-	13.1	14.0	-	14.0	14.2	-	14.2	
	400	12.6	-	12.6	13.3	-	13.3	13.1	-	13.1	
	blank	16.5	-	16.5	15.6	18.4	17.0	15.0	-	15.0	
CL-200	100	13.2	-	13.2	13.1	-	13.1	12.8	-	12.8	
	200	13.1	-	13.1	13.6	-	13.6	14.3	-	14.3	
	300	13.2	-	13.2	14.0	12.0	13.0	14.0	-	14.0	
	400	13.1	-	13.1	13.7	-	13.7	14.2	-	14.2	
	blank	14.0	-	14.0	13.6	15.0	14.3	15.6	12.4	14.0	
DL-15	100	13.8	-	13.8	13.1	-	13.1	13.3	-	13.3	茶碗 D
	200	14.2	-	14.2	12.8	-	12.8	13.4	-	13.4	
	300	14.1	-	14.1	13.7	-	13.7	14.4	-	14.4	茶碗 C
	400	14.6	-	14.6	13.4	-	13.4	12.8	-	12.8	
	blank	16.3	15.4	15.9	14.5	-	14.5	14.9	-	14.9	

3.3 飯碗への転写と試作品の評価

外部の協力者による使用アンケート結果を表4に示す。type-1の結果と比べて、type-2では明らかに「良くなった」との評価が増えている。

3.4 一般商品への応用

最も評価が高かった印刷パターンを選択して、実用パターンとして、量産工場での製造試験を行った結果、転写紙による上絵印刷で、設計どおりの印刷パターンが構成されていた(図4)。量産品への応用においても印刷品質は確保されており、商品化への技術的な課題はない。

4. まとめ

本試作で開発する技術は、階層化された立体構造を、通常の陶磁器食器の表面に印刷技術で複合化し、水との親和性に優れた機能性の被覆膜を形成することにより、自動食器洗浄機で洗浄する時に、食器表面の親水性機能によって飯粒が器物から落ちやすくなり、洗浄効果が向上することを意図したものである。

試作開発は、①機器の印刷精度とパターン構成の確認、②親水性を評価するための基本パターンの作成、

③基本パターンの転写紙化と試験陶板への上絵印刷焼成、④試験陶板を用いてのぬれ性試験、⑤ぬれ性試験結果を反映した応用パターンの作成と試験体での評価(アンケート調査)、⑥量産工場での実用パターンを印刷した飯碗の生産試験と印刷結果の評価の順に行った。

研究の結果、スクリーン印刷装置を用いて、数百~数十マイクロサイズのパターンを三次元的に構築することが可能となった。さまざまなパターンと特性が異なる数種類の材料を用いて印刷用インクを調製して試験タイル上に印刷・焼成し、表面の濡れ性を評価した結果、全ての試験体で「親水性」ではなく「はっ水性」を示した。試作試験では、作製した試作品が当初目標としていた機能とは逆の特性を持つことが明らかとなったが、はっ水性表面を利用した防汚技術の報告や特許も多く出されていることから、当初の計画どおり、応用パターンの作製と試作品の評価、実用パターンの作製と試作品の評価を行った。

飯碗への応用パターンの実験では、飯粒の付着性について一般の主婦を対象にアンケート調査を行い、印刷処理した部分は未処理の部分に比べて飯粒が付着しにくいとの評価が得られた。最も評価が高かった印刷パターンを使って量産工場での製造試験を行った結果、

設計どおりの印刷パターンが構成されていた。量産品への応用においても印刷品質は確保されており、商品化への技術的な課題はない。

表 4 使用アンケート結果

設問	A		B		C		D		混合
	type-1	type-2	type-1	type-2	type-1	type-2	type-1	type-2	
【食事中】									
①違いがない	1	3	2	0	1	0	3	1	6
②悪くなった	0	0	0	0	1	0	0	0	0
③良くなった	2	2	0	5	1	4	2	3	1
④わからない	1	0	0	0	1	0	1	1	0
【洗浄前】									
①違いがない	2	0	2	0	2	0	1	0	4
②悪くなった	0	0	0	0	0	0	0	0	0
③良くなった	1	5	0	4	1	4	2	3	2
④わからない	1	0	1	0	1	0	1	1	1
【洗浄中】									
①違いがない	0	3	1	2	1	1	1	1	5
②悪くなった	0	0	1	0	0	0	0	0	0
③良くなった	2	2	0	1	2	3	3	2	2
④わからない	2	0	1	1	0	0	0	1	0

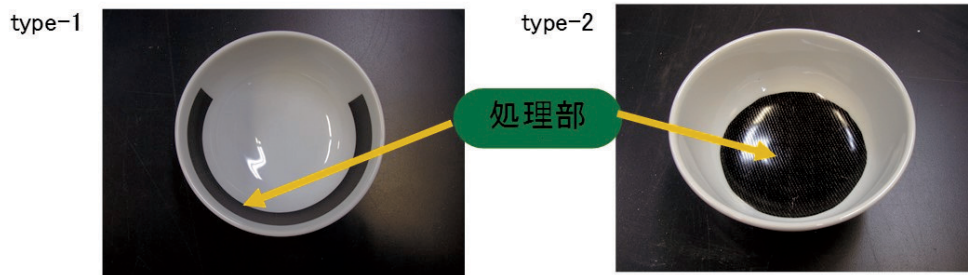


図 4 量産品への応用

学協会誌等からの転載
(資料)

天草低火度陶石の岩石組織と曹長石の産状 —乾式研磨法で作製した試料の観察—

武内浩一 (長崎県窯業技術センター)

鈴木正哉, 森本和也, 大和田朗 (産業技術総合研究所)

Occurrence of albite in the Amakusa pottery stone - Observation of thin section and polished section prepared by dry method -

Koichi Takeuchi* (Ceramic Research Center of Nagasaki),
Masaya Suzuki, Kazuya Morimoto, Akira Owada (AIST)

天草陶石は熊本県天草下島の西海岸に産出する陶磁器用原料で、これまでに200万トン以上が採掘された。鉱床は幅5~10m, 延長4~5kmのほぼ直立した岩脈状で、わが国最大の陶石鉱床である。皿山脈など数本の鉱床が存在する。陶石を構成する鉱物は、石英、カオリナイト、雲母族粘土鉱物（以下セリサイト）、曹長石、菱鉄鉱、方解石などである。鉱石は鉄分の含有量と耐火度の両面から数種類の等級に分類されている。今回報告する低火度陶石は、耐火度が低いため利用されてこなかったが、近年、窯業的な利用技術が開発され、資源としての価値が見直されている。

低火度陶石は耐火度がSK20番以下の陶石で、耐火度が低い主な原因は1~2wt.%のNa₂Oを含んでいることである。低火度陶石をXRDで測定すると曹長石が検出されるが、同じ試料を偏光顕微鏡やSEMで観察しても曹長石の確認は困難で、粒度や共生関係など詳しい産状は不明であった¹⁾。観察に供した琢磨片の表面には欠損した凹部が多く見られ、鉱物が脱落した痕跡であると考えられたので、今回、粘土鉱物の脱落が少ない乾式研磨法で試料を作製して観察を行った。

用いた試料は、皿山脈、村山脈、五層脈で採取された低火度陶石である。XRDではすべての試料で曹長石の存在を認めた。薄片の作製は、試料を樹脂で固定した後、液体に接触させずに#220から#4000まで7段階のSiC研磨紙で研磨し、1μmのアルミナで表面仕上げを行った。仕上げた面をエポキシ系接着剤でスライドガラスに接着し、ワイヤソーで1mmの厚さに切断して、試料の平行度を保ちながら、同様の手順で薄片の厚さを30μmまで削除して表面仕上げを行った。琢磨

片の作製は樹脂で固定した試料を直径1インチの円柱状に樹脂埋包成形し、上記と同じ方法で表面仕上げを行った²⁾。岩石組織の観察にはマイクロXRF、光学顕微鏡（透過、反射）、SEM/EDSを用いた。

琢磨片のマイクロXRFの測定結果では、肉眼レベルでSi, Al, Naは試料全体に均一に分布し、Kも全体に分布するが局所的な濃集も認められた。Fe, Ca, S, Mnは偏在していた。Feは肉眼的な色彩の特徴（縞状組織）と調和的な分布を示すが、Caにはそのような傾向は認められなかった。

琢磨片の偏光顕微鏡観察では、琢磨面上に10~20μmのピットが多く認められたが、従来法での試料に見られた大面積の脱落痕は生じていなかった。鏡下では50μm以下の微粒子が集合する複雑な組織を示した。SEM/EDSの元素マッピングでは、Si, Al, K, Naは試料全体に分布し、Fe, Ca, Cは偏在して大きめの粒子を形成していた。これらの元素分布から、石英、セリサイト、曹長石、カオリナイト、菱鉄鉱、方解石を確認した。曹長石は50μm以下の不定形の粒子であることが多く、微粒子が集合する組織の主要構成鉱物となっていた。

薄片の偏光顕微鏡観察では、石英、セリサイト、カオリナイトに加え、曹長石が多く存在していることを確認した。曹長石は微細な異物を包含する濁った色調の粒子で、場合によっては劈開が認められることもある。また、微小な流体包有物が石英や長石の粒子中に多く存在している様子が観察できた。

1. 岩石鉱物科学, 45, 62-71, 2016
2. 地質調査研究報告, 64, 221-224, 2013

Keywords: pottery stone, dry method, albite

E-mail address: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

乾式研磨法で作製した陶石の薄片と研磨片の観察

1) 長崎県窯業技術センター, 2) 産業技術総合研究所

○武内 浩一¹, 大和田 朗², 森本 和也², 鈴木 正哉²

【はじめに】 岩石や鉱物の光学顕微鏡やSEM/EDSによる組織の観察は、構成鉱物の晶出順序や変質過程を考察する上で、重要な手がかりを与えてくれる。しかし、粘土鉱物を多く含む変質岩の場合、薄片や研磨片を作製する過程で、研磨に用いる液体との作用で多くの鉱物が脱落して組織が欠損し、岩石が持つ本来の組織を観察することは困難な場合が多い。また変質岩の場合、その化学的特性のため、研磨作業の前提として必要な樹脂による固定化作業自体が困難な試料も存在する。今回これらの特徴をもつ試料の例として陶石を選び、乾式研磨法で薄片と研磨片を作製して観察を行った。その結果、これまで見えなかったさまざまな原岩組織が明らかとなって、陶石の変質過程を考えるための新しい知見を得ることができた。

【ギチ土(泉山陶石)】 泉山陶石は佐賀県有田町の市街地にあり、磁器の原料として利用された最初の陶石として有名である。陶石は石英とセリサイトで構成され、カオリン鉱物が含まれる場合もある。鉱床の一部にセリサイトを多く含む部分が脈状に発達しており、ここから産出される粘土質の鉱石は昔から「ギチ土」と呼ばれ、粘性に富む原料として知られている(図1)。

ギチ土は粘土質のため、従来の湿式研磨法では薄片完成には至らなかった。そのため、非加熱、無水による乾式研磨法での作製に取り組んだ。今回、試料の補強には、カルドフィックス・エポキシパック 301・オステオレジンによる樹脂包埋、シアノボンド RP-X 滴下による補強を試みたが、試料から溶出した硫化物と樹脂が反応し、どれも研磨に耐えうる硬さには固化しなかった。そのため、樹脂補強をせずに試料を素(す)のまま研磨し、スライドガラスとの接着面を作製した。スライドガ



ラスの接着には、硬化時間の短いセメダインスーパー30分型を用いることにより硫化物による反応を抑え、研磨に耐えうる強度に接着できた。

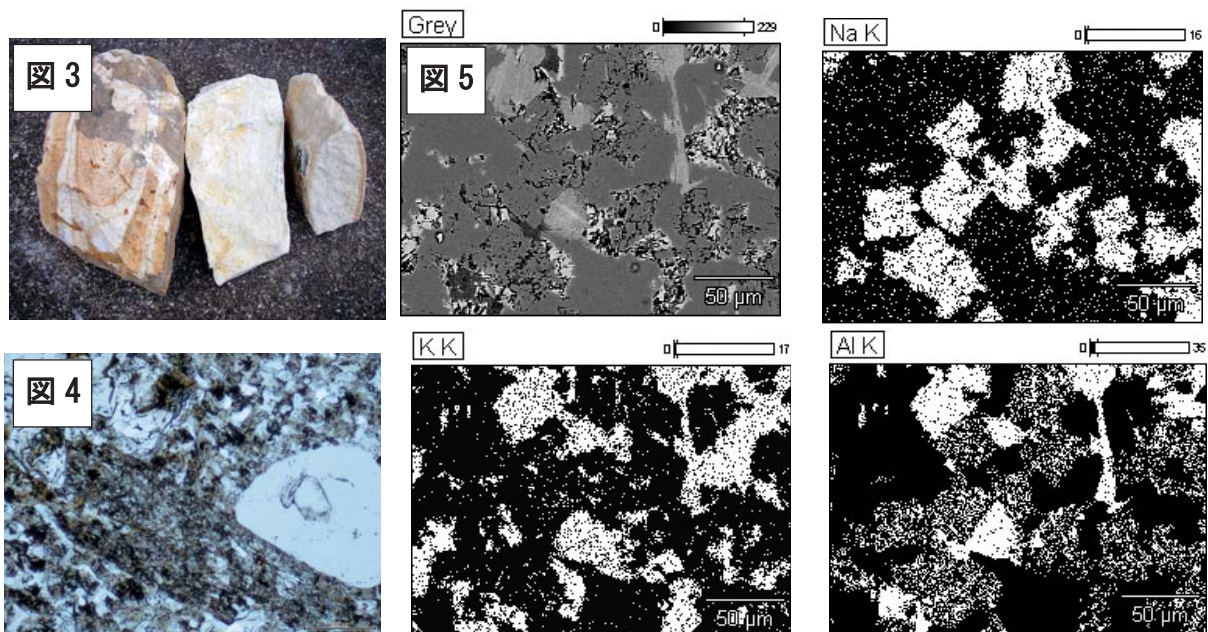
スライドガラスは平行度 $\pm 0.1\mu\text{m}$ を使用し、試料厚約1mmに乾式切断した後、#800、#1000、#2000、#4000、アルミナパウダー $1\mu\text{m}$ の順に乾式研磨を行った。薄片完成後、カバーガラスの接着にはエポキシ系UV硬化型樹脂を用いた。完成した薄片を写真に示す。ギチ土本来の組織である縞状組織が肉眼でも確認できる(図2)。

【天草陶石】 天草陶石は熊本県天草下島の西海岸に産出する陶磁器用原料で、これまでに200万トン以上が採掘された。鉱床は幅5~10m、延長4~5kmのほぼ直立した岩脈状で、わが国最大の陶石鉱床である。陶石を構成する鉱物は、石英、カオリナイト、セリサイト、曹長石、菱鉄鉱、方解石などで、陶石は鉱物組合せによって数種類の品質に分類されている。このうち「低火度陶石」はX線回折の測定では曹長石が検出されるが、同じ試料を薄片や研磨片で観察しても曹長石の確認が困難であった。

乾式研磨法を用いて作製した低火度陶石の薄片と研磨片の観察から、曹長石は $50\mu\text{m}$ 以下の不定形粒子で、微粒子の集合組織で構成される陶石の主要構成鉱物であることが明らかとなった。発表では初めて観察することができた天草陶石のさまざまな岩石組織を紹介し、変質岩を研究する上での乾式研磨法の有効性について述べる。

(図3) 天草陶石外観/低火度陶石, (図4) 薄片/オープンニコル

(図5) 研磨片/反射電子像(左上), Na-K α (右上), K-K α (左下), Al-K α (右下)



長崎県窯業技術センター平成 29年度研究報告（第 65号）

平成 30年（2018 年）11月29日発行

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

TEL (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*)

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

Nagasaki 859-3726, Japan

PHONE +81-956-85-3140

F A X +81-956-85-6872

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

※ Copyright 2018 Ceramic Research Center of Nagasaki

印刷所 有限会社 タイセイ印刷