

長崎県窯業技術センター

平成15年度研究報告

Annual Report 2004 **51**

Ceramic Research Center of Nagasaki

CRCN

● 研究報告 ●

【経常研究】

波長可変ガラスレーザーの開発	1
無機材質の活用による閉鎖性水環境の窒素・リン除去技術開発	5
非可塑性原料（エコ）を用いた乾式成形法による大型タイルの開発	11
印刷技術による新加飾技術の開発	15
花器に関するマーケティング調査と製品開発	20
焼成腰の強い磁器による注器の開発	27

【受託研究】

抗菌剤の製造とその応用製品開発に関する研究	31
-----------------------------	----

● ノート ●

【連携プロジェクト研究】

藻場再生のための食害動物対策技術開発	39
--------------------------	----

【経常研究】

半導体型においセンサを応用した揮発性有機化合物の高感度モニタリング技術の開発	42
機能性超微粒子材料の開発と応用に関する研究	45
アルミナ強化磁器の品質向上	47
はりつき指導事業	51
インクジェットプリンタによる陶板の下絵印刷	54

【受託研究】

遠心成形法を用いた傾斜材料製造技術の開発	56
----------------------------	----

—特別研究—

波長可変ガラスレーザーの開発

—Ceイオン含有ガラスの光学特性と紫外線耐久性—

研究開発科 吉田英樹
九州大学 村田貴広

要 約

波長可変レーザーのガラス媒体開発を目的として、セリウムイオンを含有したリン酸塩およびフッリン酸塩ガラスを作製し、光学的特性および紫外線耐久性の評価を行った。リン酸塩ガラスでは発光中心波長330nm、半値幅40nmの発光スペクトルが、AlF₃基フッリン酸塩ガラスでは発光中心波長300nm、半値幅35nmの発光スペクトルがそれぞれ得られた。紫外線耐久性評価のため、ガラス試料にNd:YAGレーザーによる266nmの紫外光レーザーを照射した結果、吸収スペクトルの増大現象が見られた。これは、高い照射光エネルギーによるガラス構造内部での酸素欠陥の発生、Ce³⁺イオンの酸化などの光反応が起こったためと考えられる。

キーワード：波長可変ガラスレーザー、Ce³⁺イオン、ガラス組成依存性、紫外発光、吸収スペクトル、紫外線耐久性

1. はじめに

レーザーは、表1に示すように医療、情報通信、レーザー加工¹⁾、大気モニタリング²⁾など、さまざまな分野で活用されている。中でも固体レーザーは、高出力、長寿命、メンテナンスの容易さなどの面からさらに高性能化が期待されている。

しかし波長可変固体レーザーの媒体として主流となっている単結晶は大変高価で、高出力化に不可欠な大型化も困難である。また安価なレーザーとして普及している半導体レーザーも波長可変可能であるが、赤色～赤外の長波長領域しか可変できない³⁾。

一方ガラスは安価な上、大型化も容易で、波長可変レーザーの発光中心となる金属イオンを単結晶同

様に含有することが可能である。特にセリウムイオンを含有したガラスは、紫外域に波長幅の広い発光スペクトルを有することが知られており⁴⁾、紫外波長可変レーザーの媒体として期待されている。

ガラス中のセリウム(Ce)イオンはCe³⁺及びCe⁴⁺というイオン状態で存在するが、発光特性を有するのはCe³⁺のみである。したがって、発光強度を高めるためにはCe³⁺の含有量をより多くすることが必要となる。本研究では、ガラスの持つ組成任意性によりCeイオンの価数を制御することを目的の一つとした。

ガラスや単結晶を発振媒体とする固体レーザーでは、その媒体に強い励起光を照射することでレーザー発振を行う。特に励起光が紫外波長の場合、光のエネルギーが大きいため媒体に大きな負荷がかかる。したがってレーザー発振媒体の紫外線耐久性もレーザー装置開発の上で重要な要素となる。

そこで本研究では、紫外波長可変レーザーの媒体材料となるCeイオンを含有したガラスの光学特性を評価し、高効率発振が可能なガラス組成を探索するとともに、良好な光学特性が得られたCeイオン含有ガラスについて、紫外線耐久性を評価した。

表1 代表的レーザーと用途

レーザーの種類	代表的なレーザー	主な用途
ガスレーザー	ヘリウムネオンレーザー 炭酸ガスレーザー	レーザーメス レーザー加工機
固体レーザー	YAGレーザー チタンサファイアレーザー	光ファイバ評価・開発 大気モニタリング レーザー加工機
半導体レーザー	量子井戸レーザー 面発光レーザー	光通信 レーザーポインタ 光ディスクヘッド

2. 実験方法

本研究では、酸化物ガラスとして50CaO-50P₂O₅（単位：mol%。以下、CP）、フッ化物ガラスとしてAlF₃基フツリン酸塩（以下、AFP）ガラスをホストガラスとし、発光中心となるCeイオン源としてCeF₃試薬を用いた。

ホストガラスの原料となる試薬は、不純物の影響を極力低減するため高純度試薬を用いた。ガラスの調製はいずれもアルゴンガス雰囲気中で行い、CPガラスは1200℃、AFPガラスは1000℃で熔融した。

光学特性評価のため吸光スペクトル及び発光スペクトルを測定した。吸光スペクトルは自記分光光度計（日立製作所製、U-3500）を用い、室温において200nm～400nmの波長範囲で測定した。発光スペクトルは蛍光光度計（日立製作所製、F-4500）を用い、266nmで励起し250nm～450nmの波長範囲で測定した。

紫外線照射試験は、Ce³⁺イオン含有ガラス試料にNd³⁺:YAGレーザーの四倍高調波である波長266nmのパルス光をビーム径7mm、出力17mJ、ショット数10000の条件で照射し、照射後の試料の吸収スペクトルを測定して、照射前後のスペクトル変化により評価した。

3. 結果及び考察

3.1 吸光スペクトル

図1にCe³⁺イオンを含有したCP及びAFPガラスの吸光スペクトルの測定結果を示す。いずれのスペクトルもCeイオンに固有の吸収を示し、それぞれのピーク波長は、CPガラスが290nm、AFPガラスが260nmであった。ピーク位置やスペクトル形状がホストガラスによって大きく異なっており、Ceイオンの吸光特性のガラス組成依存性が認められた。

3.2 発光スペクトル

図2に発光スペクトルの測定結果を示す。発光スペクトルについてもCe³⁺イオンに固有の発光を示している。発光スペクトルのピーク波長はCPガラスが330nm、AFPガラスが300nmであった。波長可変レーザーの可変波長域の目安となる半値幅（ピーク強度の1/2の強度のところのスペクトル幅）は、CPガラスが40nm、AFPガラスが35nmであった。したがってCP及びAFPガラスをレーザー媒体とし

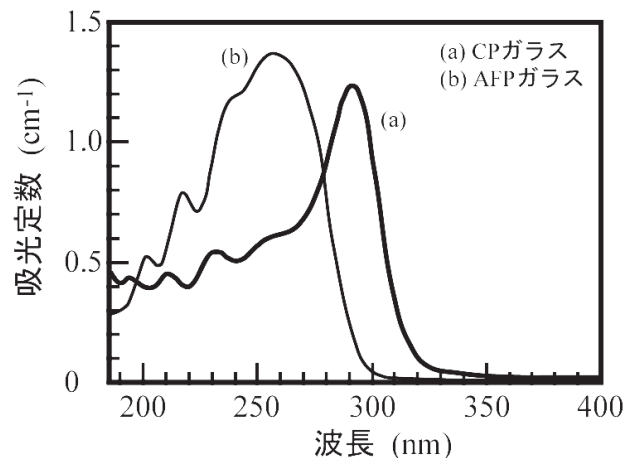


図1 Ceイオン含有ガラスの吸光スペクトル

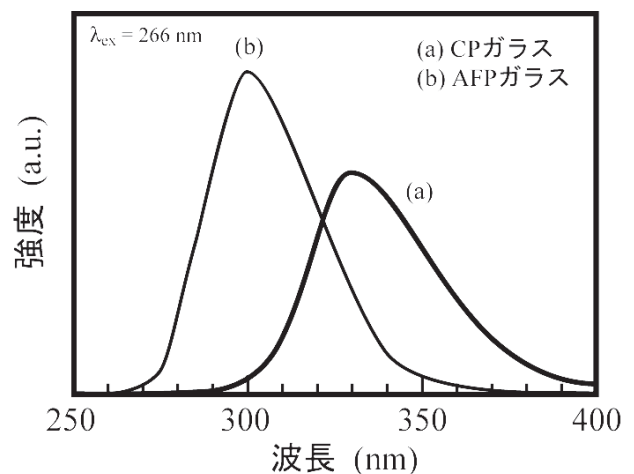


図2 Ceイオン含有ガラスの発光スペクトル

た場合、それぞれ315～355nm及び285～320nmの可変波長域を有する紫外波長可変レーザーの開発が期待できる。

3.3 紫外線耐久性

Ce³⁺イオン含有ガラスに紫外レーザー光を照射した後の試料の外観を図3に示す。いずれの試料においても、目視によりレーザー照射部に着色が確認できた。図4にCPおよびAFPガラスのレーザー照射前後の吸収スペクトルを示す。双方のガラスにおいてレーザー照射後、吸収の増大が確認された。いずれの試料においても、照射前の吸収ピーク位置よりも短波長側での吸収の増大が見られた。また照射前のピーク位置よりも長波長側にブロードな吸収が現れ、その裾野が可視光域にかかっていることから、目視できるような着色が見られたことがわかる。

図5にレーザー照射前後のガラス構造変化の推定

模式図を示す。図4に見られるような吸収増大の原因としては、ガラス中の原子レベルの構造がレーザー光のエネルギー（hV）によりP-O間結合の分断、酸素の欠落による酸素欠陥の形成、Ce³⁺の光酸化反応など、光反応を起こしたためと考えられる。そのためこれらのガラス組成をベースとして、原子間の平均的結合強度を上げるような成分を添加することによって、紫外線耐久性を高めるガラス組成の調整が有効ではないかと考えられる。

4. まとめ

Ceイオンを含有したCP及びAFPガラスについて光学特性及び紫外線耐久性を評価し、以下の知見を得た。

(1) 光学特性の測定結果から、ガラスの組成によってCeイオンの状態が変わる組成依存性を見いだした。

(2) Ceイオン含有ガラスは紫外線領域（260～400nm）で発光し、40nm程度の半値幅を有する。

(3) 紫外線照射試験の結果、いずれの試料においても着色現象が見られ、吸収スペクトルでも光学特性変化が確認された。

(4) 高い照射光エネルギーにより、ガラス構造内部で光反応が起こり、光学特性が変化したと考えられる。

(5) 紫外波長可変レーザー媒体開発のためには、より紫外線耐久性の高い材料の開発が不可欠である。



図3 レーザー照射後の試料写真
左：50CaO-50P₂O₅、右：フッリン酸塩ガラス

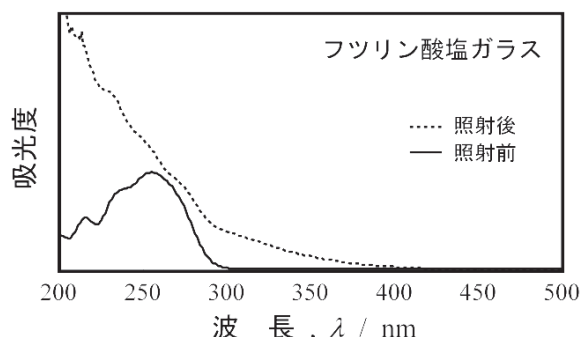
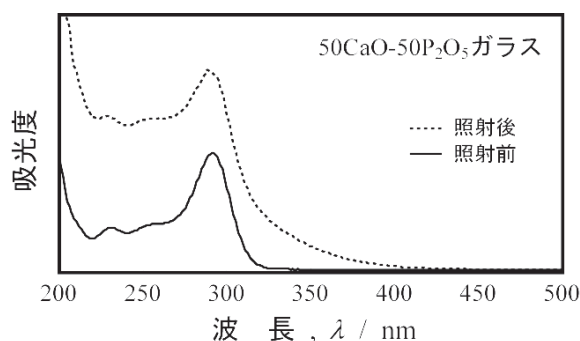


図4 レーザー照射前後の吸収スペクトル
上：50CaO-50P₂O₅、下：フッリン酸塩ガラス

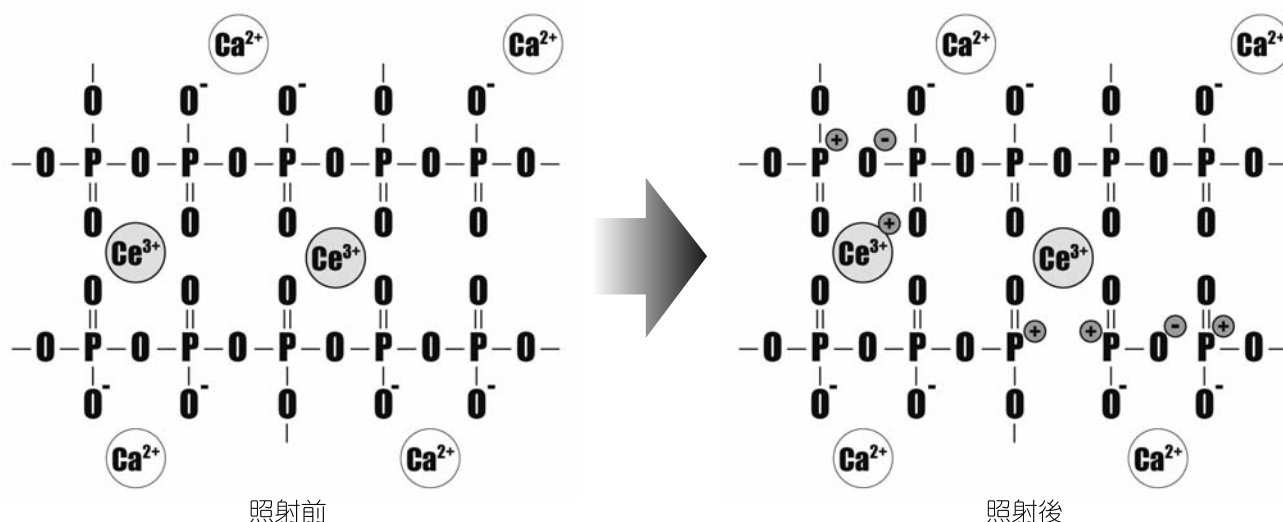


図5 レーザー照射前後のガラス構造変化の模式図

文 献

- 1) 小林春洋、トコトンやさしいレーザーの本、日刊工業新聞社、2002
- 2) 前田三男、レーザー研究、Vol.29、No.3、147-152、2001
- 3) 石川憲、光ファイブス、Vol.11、No.9、30-34、2000
- 4) 猿倉信彦、光学、Vol.25、No.9、518-523、1996

— 経常研究 —

無機材質の活用による閉鎖性水環境の窒素・リン除去技術開発

— リサイクル原料を用いたリン除去材の開発 —

応用技術科 阿部久雄

要 約

牡蠣殻、廃シリカ、粘土を主原料とし、種々の形態を付与した後に熱処理を施しリン除去材を作製した。650℃で熱処理し牡蠣殻を炭酸塩の状態を用いた試料では、初期的なリン除去特性は良いものの、リン除去持続性は低かった。試料の形態は泡状>管状>球状の外表面積が大きい順にリン除去速度が大きかった。牡蠣殻（炭酸塩）-廃シリカ-粘土（もしくはセメント）の系で、180℃-10atmの水熱処理を施すとリン除去持続性は改善されたが、リン除去実験を重ねるとリン除去能は減退し、試料中のCa利用率は0.5%に満たなかった。牡蠣殻-廃シリカ-粘土系試料を800℃で熱処理し、その後上記と同じ180℃-10atmの水熱処理を施すと、試料中に珪酸カルシウム水和物の11 Å-トバモライトが生成し、リン除去持続性は650℃処理の場合の20~30倍に改善された。リン接触後の試料のX線回折結果から、リンは水酸アパタイトの状態で固定化されていることが確認された。

キーワード：牡蠣殻、水環境、リン除去、水熱処理、トバモライト

1. はじめに

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

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

2. 実験方法**2.1 原材料**

原材料には牡蠣殻、卵殻、廃シリカ（高純度シリカ工場より排出）、ガラス屑等を廃棄物資源とし、これに粘土、普通セメント等を結合材として、また

後述のように必要に応じて有機系の増粘剤、起泡剤等を用いた。

2.2 リン除去材の作製

牡蠣殻、廃シリカ及び粘土鉱物等の混合物に、適量の水を加えて混練した後、押出成形機を用いて外径6mm - 内径4mm - 長さ6mm、または外径12mm - 内径10mm - 長さ12mmの円管状試料を成形し、650~800℃の温度で1h焼成し試料とした。さらに一部の試料では組織内部に珪酸カルシウム水和物を合成する目的で、90~180℃の温度範囲の水熱処理を施した。

また、排水に対する試料の接触面積を大きくするために、原料懸濁液の起泡または発泡によって、泡状の連通気孔をもつ試料を作製した。起泡による方法では、メチルセルローズ系バインダーを含む原料を乾粉で混合した後に、適量の水を加えて攪拌機で混合した後、アルキルエーテル系起泡剤を加え、均質な泡が発生しやがてクリーム状になるまで高速で攪拌した。これを石膏ボード上に置いた底なしの型枠に流し込み、脱水・固化させた後、種々の温度で熱処理し試料とした。

また、発泡による方法では、まず、消石灰、廃シリ

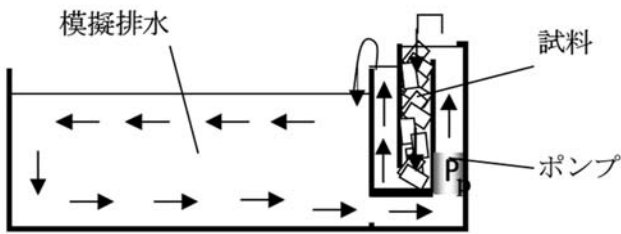


図1 リン除去能の測定用水槽

力等の原料を秤取り、所定量の0.2NのNaOH（またはKOH）水溶液と、必要に応じて分散剤を添加し、プラネタリミキサで10分間解砕・混合した後に、所定量のポルトランドセメントとアルミニウム粉を加え、再度攪拌し型枠（底付）に流し込み静置した。やがてアルミニウム粉がアルカリと反応して生成した水素により、試料中に気孔が形成され硬化した。この硬化体に180°C-10atmの水熱処理を施し試料とした。

2.3 試料の評価

上記により得られた試料の構成相を粉末X線回折により求めた。また、試料のリン除去能は図1に示す装置を用い以下のように評価した。水槽に初期リン濃度5mg/lの模擬排水（ KH_2PO_4 水溶液）10lを入れ、これに対し1mass%のリン除去材を図のよう

に充填し、水溶液を循環しリン除去材と接触させた。所定時間毎に水溶液を採取し、モリブデン青法によりリン濃度の経時変化を調べた。なお、比較のために、石灰資源として卵殻を用いて作製した管状試料、ゴミ焼却灰の無害化処理物を造粒した試料についても同様にリン除去能を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 試料の形態の影響

本研究で用いた試料の外観を図2に示す。試料はいずれも牡蠣殻70mass%、粘土30mass%の配合物を成形後、650°Cで1h熱処理を行ったものを用いており、結晶相は方解石（炭酸カルシウム）と粘土の熱分解により生成した非晶質相からなっている。発泡による泡状成形品については組織の顕微鏡写真も併せて示したが、その組織は、同程度の泡状気孔が連通した構造になっていることが分かる。その他の球状、管状試料は、構成粒子が初期焼結してできた、気孔率30%前後の多孔質組織を有しているが、細孔は微細な粒子間の間隙であるため、実態顕微鏡では判別することができない。

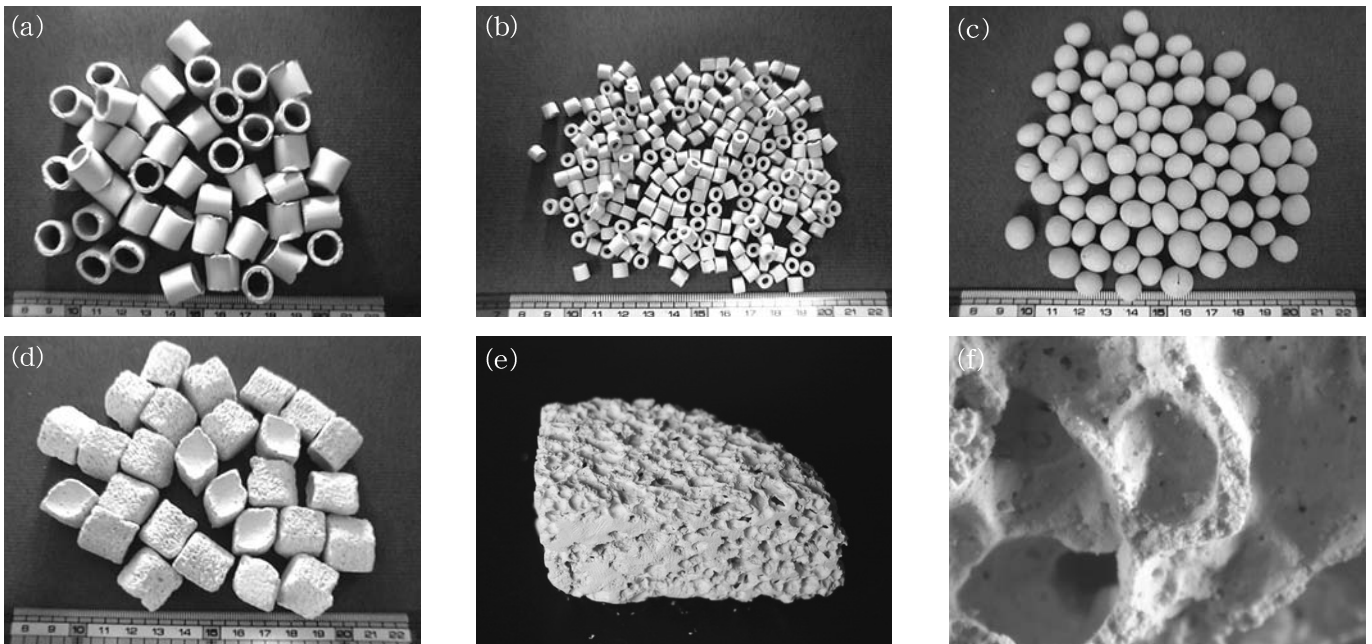


図2 試料の試験及び組織 (a) 管状試料 (12mm ϕ × 3mm ϕ)、(b) 管状試料 (6mm ϕ × 3mm ϕ) (c) 粒状試料 (10mm ϕ)、(d) 泡状試料 (起泡による)、(e) 泡状試料 (発泡による)、(f) (e) の組織 (顕微鏡写真)

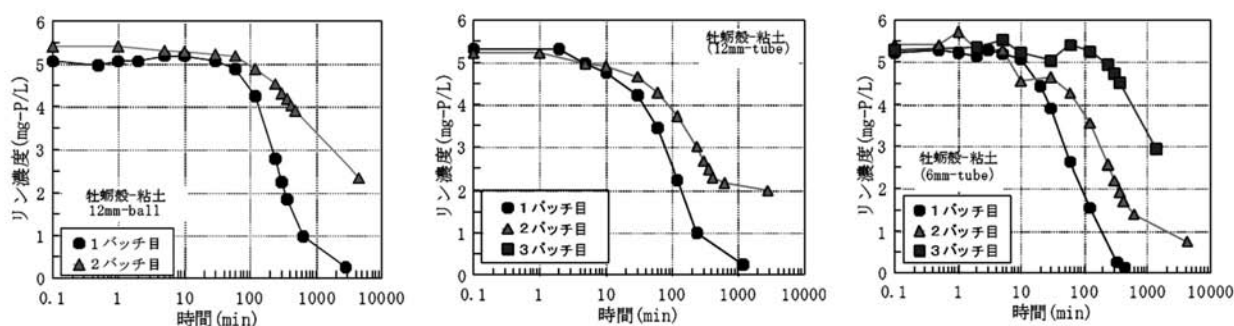


図3 牡蛎殻粘土試料の形態とリン除去特性 (左: 12mmφ球体、中央: 12mmφ管状、右: 6mmφ管状)

図3及び図4に既述の方法で求めた各試料のリン除去特性を示す。球状試料では、初回(1バッチ目)は排水接触後60minから徐々にリン濃度が低下し10h後に1mg/lに達したが、2バッチ目では初期濃度の1/2になるのに60hを要するなど、リン除去能力は大幅に低下している。試料を管状にすると、排水との接触10min後にはリン濃度が低下し始め、2~3h後にはリン濃度は1mg/lに達した(図3中央)。管径がより小さな6mmの試料は、12mmのものに比べて、より短時間でリン濃度を低下させていることが分かる(図3右)。形態を泡状にした試料では接触開始2~5分後には早くも濃度が低下し始め、1バッチ目では90分後にリン濃度は1mg/l以下となった。3バッチ目においても7h後には初期濃度の1/2に達している(図4)。

以上のように、試料の形態を球状、管状、泡状と変えることにより、特に排水との接触初期段階におけるリン除去能力を改善できることが分かった。水中のオルトリン酸は炭酸カルシウムと表面付近で反応し、難水溶性の $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生じるため、試料内部での反応は起こりにくいことから、上記の

結果は、反応に寄与できる試料の外表面積の序列に対応したものと考えることができる。いずれにしても試料のリン除去能はバッチの繰り返しのより低下していった。

3.2 水熱処理によるリン除去特性の改善

(1) 水熱処理後の結晶相

カルシウムを炭酸塩として利用すると、リン除去能力の持続性に限界があることは上記のとおりである。このような反応表面への依存性が比較的少ないリン除去方法として、近年、珪酸カルシウム水和物を種結晶とする晶析脱リン法の変法が知られている^{8)・10)}。この方法では石灰及び珪酸質原料からなる配合物に水熱処理を施して、珪酸カルシウム水和物を合成し、

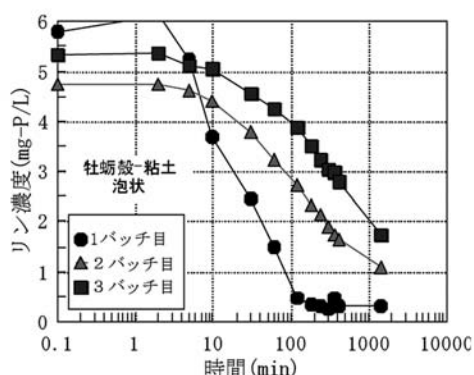


図4 牡蛎殻-粘土配合試料(泡状)のリン除去特性

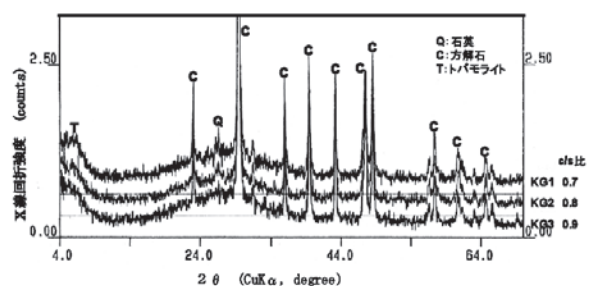


図5 牡蛎殻-ガラス系試料水熱処理後のX線回析図形

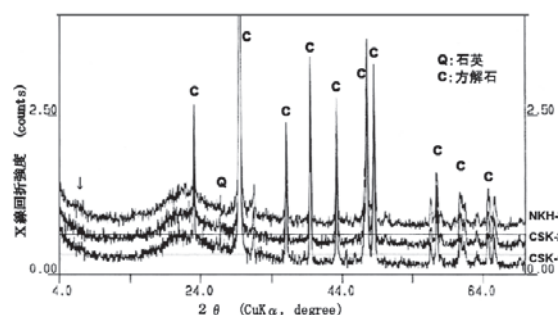


図6 牡蛎殻-廃シリカーセメント系試料の水熱処理後のX線回析図形

表1 水熱処理に供した石灰-珪酸質原料の配合

試料名	C/S比	牡蠣殻	粘土	珪石	廃シリカ粉	セメント
CSK1	0.9	52.3			37.7	10
CSK2	0.9	57.3			37.7	5
NKH3	0.9	60			40	
KBNF1	0.7	51.8	15	33.2		
KBNF2	0.8	55	15	30		
KBNF3	0.9	57.6	15	27.4		

(単位: mass%)

これを種結晶としてCa²⁺とPO₄³⁻の反応により生成する水酸アパタイトを晶出させる。Ca²⁺イオンとPO₄³⁻イオンが供給される限り、原理的には晶析が継続して起こり、連続的なリン除去が可能となる。従って、本研究においても、以下に、種々の石灰-珪酸質原料の成形体に水熱処理を施してリン除去能への影響を調べた。

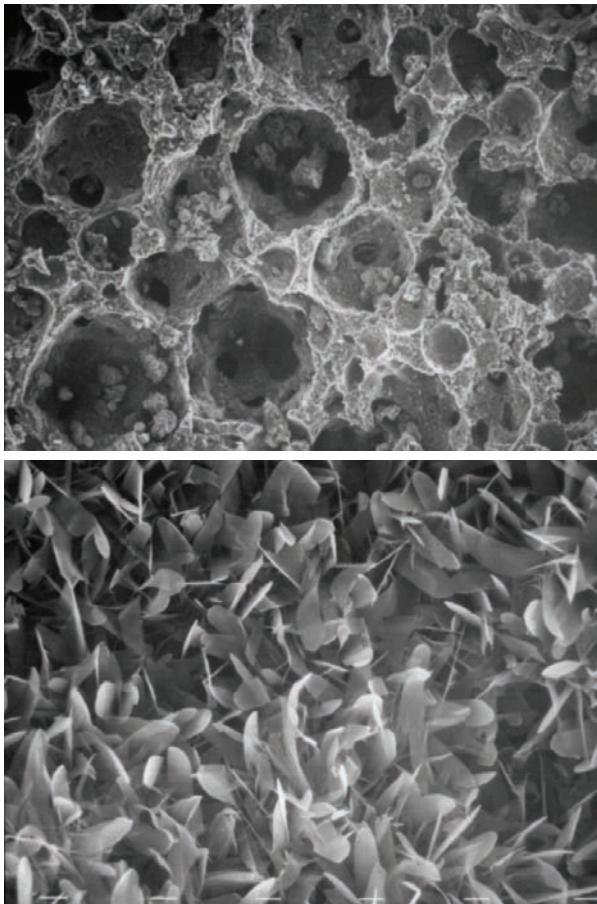


図8 起泡による泡状試料の組織(上)と水熱処理によって生成したトバモライト11Å結晶(下)

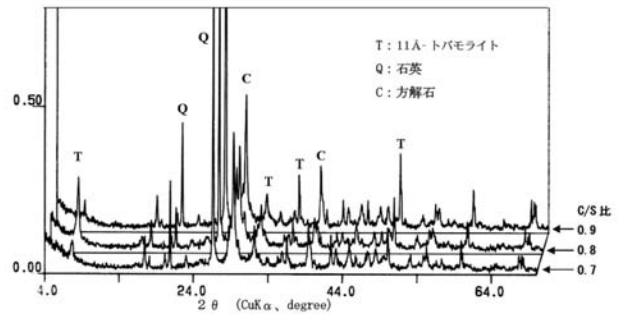


図7 牡蠣殻-珪石-粘土系試料の水熱処理後のX線回折図形

表1に水熱処理を施した試料の配合を示す。表1記載の試料に180℃-10atmの水熱処理を施した後の各試料のX線回折(XRD)図形を図5、図6に示す。牡蠣殻-ガラス系試料のKG1、KG2及びKG3(C/S比はそれぞれ0.7、0.8及び0.9)では、主な結晶相は石灰石(方解石)であったが、少量ながら11Å-トバモライト(Ca₆(Si₆O₁₈H₂)·4H₂O)の生成が認められた。牡蠣殻-廃シリカ-セメント系試料のCSK1、CSK2及び牡蠣殻-廃シリカ系のNKH3(いずれもC/S比が0.9)の場合も、主構成相は方解石であり、低角側にごくわずかながら含水鉱物と見られるバックグラウンドの増加が見られた。このように、牡蠣殻を炭酸塩の状態を用いて水熱処理を施した場合、その反応性は充分とは云えなかった。この原因として、牡蠣殻は膜状の蛋白で仕切られた方解石のブロック状組織であり、そうした有機物による反応の阻害も考えられたので、牡蠣殻を450℃で3h仮焼した後に上記と同様に水熱処理を施したが、結果として明確な珪酸カルシウム水和物の生成を確認できなかった。

表1記載のKBNF1、KBNF2及びKBNF3(C/S比はそれぞれ0.7、0.8及び0.9)は、試料を泡状の組

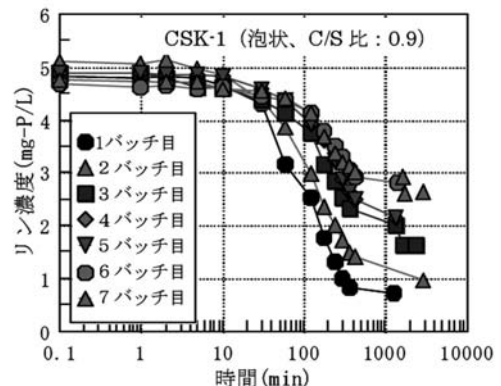


図9 牡蠣殻-廃シリカ-セメント系試料(KSH-1)のリン除去特性

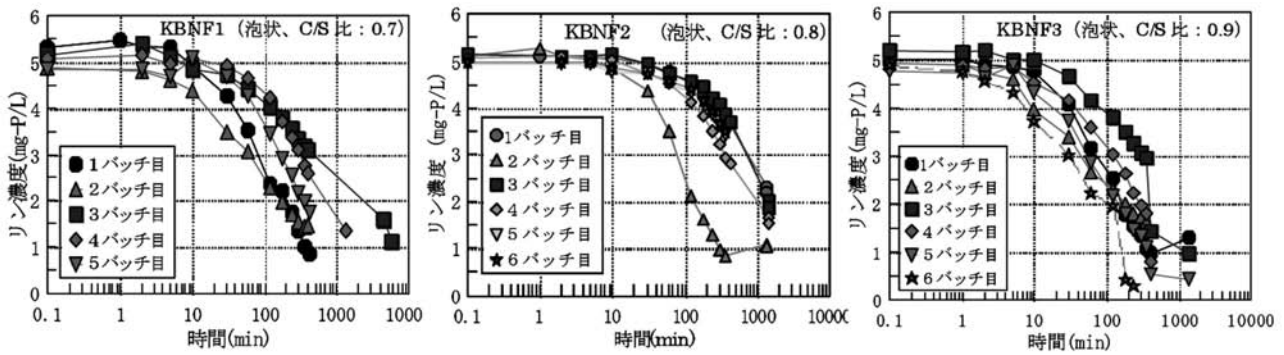


図10 水熱処理を施した牡蛎殻-硅石-粘土系試料のリン除去特性

織に成形し、いずれも800℃で1h熱処理を施して、牡蛎殻を生石灰化（後に消石灰化）した後に、180℃-12hの水熱処理を施し作製した。図7に最終的に得られた各試料のX線回折図形を示す。いずれの試料も主構成相として石英の他に11Å-トバモライトを含んでおり、特にC/S比が0.8のKBNF2において生成量が多いものと思われる。図8(a)にこの試料の組織の電子顕微鏡写真を示すが、100μm程度の大きさの泡状気孔が、数十μm気孔を介して連通している様子が分る。図8(b)は気孔の壁の様子を示しており、短冊状の11Å-トバモライト結晶が隙間なく生成していることが分かる。

(2)水熱処理試料のリン除去特性

牡蛎殻-廃シリカーセメント系から発泡によって作製し、180℃で水熱処理を施した試料のリン除去特性の一例（KSH1）を図9に示す。図9には7バッチ目までの結果を示しているが、この試料は前出の試料よりも持続性が向上し、11バッチ目においても最終リン濃度4mg/lと、リン除去能を維持していた。このリン除去持続性は、前出の牡蛎殻-粘土管状試料のおよそ3~4倍であると云える。しかしながら、この試料の場合もリンとの反応が進行するに伴って、同じ処理時間で得られるリン濃度は次第に高くなり、リン除去能が減退していることが分かる。

図10に牡蛎殻-廃シリカー粘土系試料を泡状に成形し、800℃で焼成した後、180℃-1atmの条件で水熱処理を施した試料のリン除去特性を示す。いずれの試料においても模擬排水との接触10min後にはリン濃度が低下し始め、4~17hを経て概ね1mg/lのリン濃度に達している。特徴的であるのは、バッチ処理を繰り返しても極端にリン除去速度が低下する試料がないことであり、リン除去能の減退は

起こり難いものと思われる。

3.3 リン除去持続性の検討

上記の試料はその後もバッチ処理を繰り返し、リン除去特性の持続性を確認した。図11にバッチ処理を繰り返した時の、各バッチの最終リン濃度（接触時間：概ね17h以上）の経時変化の一例（C/S比：0.8）を示す。これを見ると60バッチ目まではリン濃度は初期リン濃度の50%を維持しており、100バッチ目においても除去率30%を維持していることが分かる。100バッチ目までに試料によって除去された水中のリンを積算すると、試料100g当たり約2.8gであることが分かる。このリン除去量を基に、次式により試料中のカルシウム利用率を計算すると16.4%であった。

$$\text{Ca利用率(\%)} = (\text{リン除去量}) \times 10^4 / (31 \times \text{Ca配合量}) \quad \text{--- (1)}$$

一方、C/S比が0.7、0.9の試料のCa利用率は50バッチ目でそれぞれ7.4%、8.4%であった(同じ条件で、C/S比：0.8の試料は10.1%)。因みにCaを炭酸塩で用いたときのCa利用率は0.5%程度であるので、水

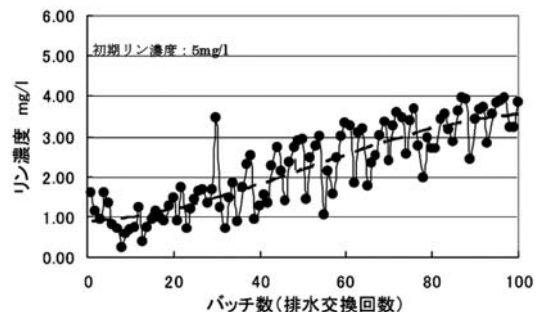


図11 水熱処理を施した牡蛎殻-硅土-粘土試料(泡状)のリン除去持続性

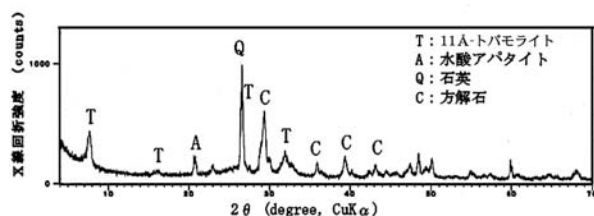


図12 下記の殻配合水熱処理試料のリン水溶液との接触後のX線回折図形

熱処理によりリン除去材の持続性は大幅に改善されたと云える。

図12にC/S比0.8の試料の、模擬排水接触100バッチ目のX線回折図形を示す。これによると、試料の構成相は、排水接触前から存在した11Å-トバモライト及び石英の他に、水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$)が新たに加わっていることが分かる。このことから、本研究によるリン除去材は、オルトリン酸イオンとの接触により水酸アパタイトを生成し、リンを固定化したことが分かる。水酸アパタイトは、通常、pH10以上が安定域となり、微小な結晶粒子を生成する。また、pH9~10は準安定域であり、磷酸カルシウムの種結晶や適当な結晶成長核が存在したときに、その表面に析出することが知られている¹¹⁻¹³⁾。本研究のバッチ処理においても、処理水のpHは、処理開始時の7.2から24h後に8.7になるまで、概ね7から9の間で推移しており、水酸アパタイトの準安定状態にあたることから、上記と同様に11Å-トバモライト結晶上に水酸アパタイト結晶が析出し、リンが除かれたものと考えられる。

4. まとめ

牡蠣殻、廃シリカ、粘土を主原料とし、種々の形態を付与した後に熱処理を施しリン除去材を作製した。得られた知見は概ね以下のとおりである。

(1) 牡蠣殻に粘土を配合し、650℃で処理した試料では、初期的なリン除去特性は良いが、持続性が課題となった。形態は泡状>管状>球状の順にリン除去速度は大きく、これは試料の外表面積の序列である。

(2) 牡蠣殻を炭酸塩の状態、廃シリカ、粘土もしくはセメントと配合し、180℃-10atmの水熱処理を施した試料では、リン除去持続性は改善されたが、

処理を重ねると次第にリン除去能が減退した。

(3) 牡蠣殻-廃シリカ-粘土系試料を800℃で熱処理し、その後に180℃-10atmの水熱処理を施すと、試料中に珪酸カルシウム水和物が生成し、リン除去持続性は650℃処理の場合の20~30倍に改善した。X線回折の結果から、リンは水酸アパタイトの状態に固定化されていることが確認された。

文献

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

— 経常研究 —

非可塑性原料（エコ）を用いた乾式成形法による大形タイルの開発

陶磁器科 大串邦男・矢野鉄也・小林孝幸・諸隈彰一郎
研究開発科 山口英次

要 約

磁器タイルの焼成は一般に1250℃以下であるが、食器とタイルを相詰めで焼成するため、当産地の食器の焼成温度1280～1300℃、還元とした。タイル用坯土は、陶磁器製造工程から廃棄される素焼き素地と本焼き素地、また窯業原料精製工程から廃棄される珪石粉をエコ原料として50%以上とし蛙目粘土や長石を用い坯土を調整した。その坯土を用いプレス成形機（250t₂）で二丁掛けタイルを成形し、シャトルキルンで焼成したタイルの収縮率、吸水率、曲げ強度などJIS規格にそって基礎データを求め坯土の配合割合を決定した。そのデータを元に収縮率を割掛けした大形タイル用金型（325mm角：モルタル用、ポンド用）でプレス圧200kg/cm²で成形した。他産地との差別化を図るため、手書きとスクリーン印刷により下絵加飾を施した。またレリーフタイルは樹脂板を使用し成形した。

キーワード：大形タイル、プレス成形、白化粧土、乳濁釉、エコ原料、レリーフタイル、下絵加飾

1. はじめに

近年、陶磁器業界は景気低迷、海外製品の参入など厳しい状況である。また、環境に関する国際基準や循環形社会への対応が企業に求められている。このため、環境に配慮し、飲食器以外の新製品分野の開拓を目指し、陶磁器廃棄物や窯業原料廃棄物を使用した大型タイルの開発を行った。

2. 実験方法

2.1 原料

本焼き素地（本焼セルベン）は、非常に硬く粉碎しにくい為、クラッシャーで粗粉碎後、遠心ローラーミルで2～3mmまで粉碎した。素焼き素地（素焼セルベン）は、配合行程を考慮しジョークラッシャーで粗粉碎した。また、精製工程から廃棄される珪石粉を使用した。

2.2 坯土調整

各種製造工程から廃棄される珪石の量は、陶磁器業界から出る量より多いため、肥前地区坯土に近い値で配合した。その配合は、長石・カオリン・石英（FKQ）で、長石21～22%、カオリン30～34%、珪石45～50%とした。エコ原料は、素焼き素地5

～10%、本焼き素地15～20%、廃珪石25～30%で、それに蛙目粘土、長石、陶石粉を用い4種類配合した。それをボールミルで約14時間粉碎した。その後、フィルタープレス（以下プレスケーキ）で脱水し、室温で約8～9%まで乾燥させた。

2.3 原料解砕

半乾燥状態のプレスケーキをベルトコンベアで原料解砕機（図1）へ投入し、上部にて数十mmに、さらに、アームで原料を網に圧接し1mmアンダーの顆粒状に調整した。

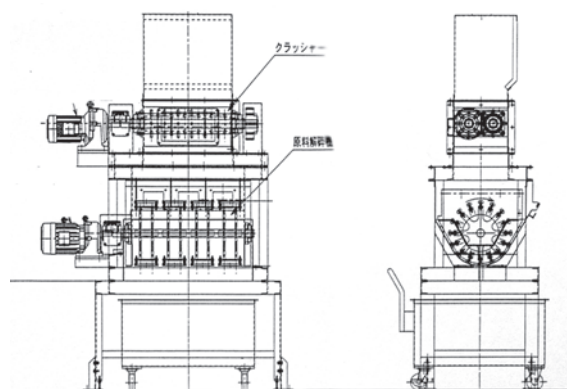


図1 原料解砕機

2.4 プレス成形

原料の配合割合を決定した後、含水率、プレス圧などを固定因子とし既成の金型により予備成形し、素地の全収縮率等を求めた後、大型タイルの金型寸法を決定した。本研究では、既存の金型で二丁掛けタイル用金型（60×230mm）を用い、プレス圧180～250kg/cm²で成形し1280～1300℃で焼成した。そのタイルの焼成収縮率などをJIS A 5209に沿って評価した。最終的に、収縮率を9%とし、300mm角の金型（モルタル用、ボンド用）図2を製作し、それを用いて大型タイルを成形した。またレリーフタイルの製作に当たっては、模様を付けた石膏型に二液性ポリウレタン樹脂を流し込み、レリーフ樹脂版を作成し、成形を行った。

2.5 加飾

下絵加飾は、900℃で素焼成した素地に市販の絵具を用い古陶磁調で描画した。またスクリーン印刷は、生地直接印刷する直刷りで草をアレンジした模様を印刷した。

2.6 化粧タイル（トンネル用）

拡散反射率と鏡面光沢度の向上を図るため、白化粧土（カオリン、長石、珪石にジルコニアを配合）を調整し、スプレーガンで素地に被覆した。この化粧土層の上に石灰釉にジルコンを添加して調整した乳濁釉を上記と同様にスプレーで施釉した。

2.7 焼成

二丁掛タイルは当地区で稼働中のローラーハースを用い、食器焼成と同じ1,280～1,300℃の還元炎で4時間焼成した。また大形タイルはシャトルキルンとローラーハースによりいずれも還元炎で焼成を行った。このように産業界で稼働中の焼成炉を用いると、焼成温度が安定しており、また将来の実用化のためにも有利である。

3. 結果及び考察

3.1 素地の熱膨張

シャトルキルンで焼成した素地の熱膨張を測定し図3に示す。素地の熱膨張係数（40～700℃）は、各素地共、5.23～5.60×10⁻⁶の範囲にあり、石灰釉とほぼ同じ値であった。しかし、200℃付近の伸びは素地中にクリストバライトが生成したことを示している。従って伸びの変化の小さい配合坯土を選ん

だ。若干のクリストバライトが見られる素地でもタイル製品には、異常は見られなかった。

3.2 成形

金型への原料供給方法により焼成後のタイル寸法精度のバラツキが発生したため、以下の動作により金型（30cm角）へ均一に原料供給を行った。1mmアンダーの顆粒をベルトコンベアーで、原料ホッパーへ供給。①粉マスを最前方へ移動 → ②粉マスを途中まで戻す → ③粉マスを前方へ移動 → ④粉マスを途中まで戻す → ⑤粉マスを前方へ移動 → ⑥粉マスを原料ホッパーの下へ移動させる。原料供給後、プレス成形圧は180～250kg/cm²で大形タイルを成形した。

レリーフタイルは、樹脂板（図4）をタイル用金型の上型に両面テープで貼り付け、成形した。その結果、エッジが鋭角の場合、成形体の凸部に剥離する傾向があり、緩やかな凸凹は剥離は起こらなかった。

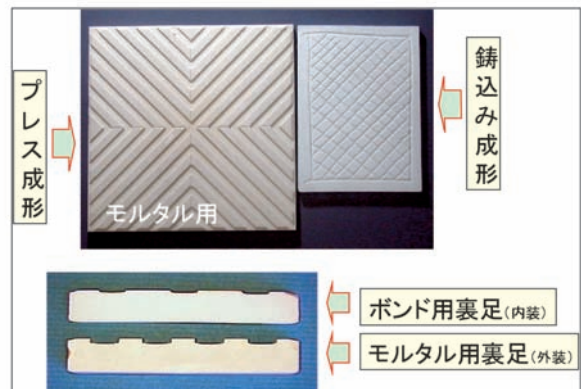


図2 モルタル、ボンド用裏足

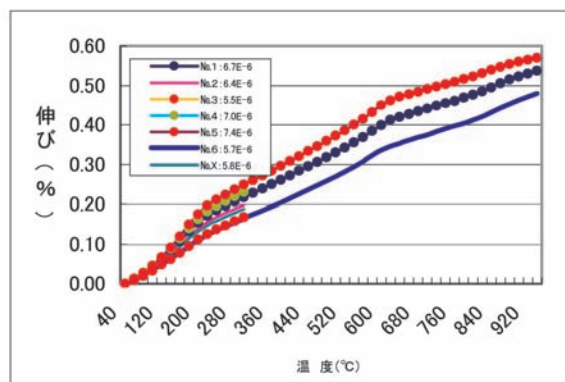


図3 熱膨張曲線

3.3 タイルの寸法

二丁掛タイル80枚の寸法を測定した結果、長辺の長さ $226.58\text{mm} \pm 0.45\text{mm}$ 、短辺の長さ $60.67\text{mm} \pm 0.24\text{mm}$ であった。寸法精度を更に高めるため、プレス圧を高め、他の製造工程を見直し成形した結果、タイル寸法は若干大きくなったが、許容誤差は $\pm 0.25\text{mm}$ 以内の公差に収めることができた。大形タイルをシャトルキルンで焼成したタイルの寸法を測定したところ、縦、横とも 298mm で概ね目的の寸法が得られが、炉内の温度差によっては寸法誤差が生じることもあった。

3.4 拡散反射率と鏡面光沢度

トンネル用タイルは、高レベルの反射率や光沢度が求められている。全国タイル検査協会規格では、拡散反射率（JIS Z 8722）が71.3%以上、鏡面光沢度（JIS Z 8741）は90.1%以上の値が求められている。石灰釉にジルコンを添加した乳濁釉をスプレー掛けしタイルを試作し、タイル表面の拡散反射率と鏡面光沢度を測定したところ、拡散反射率の値が高いと鏡面光沢度は逆に低下する結果となり、満足する目標値は得られなかった。そこで、拡散反射率、鏡面光沢度共に高める為にタイル生地に白化粧土をスプレーガン被服した上に、乳濁釉をスプレーで施した結果、拡散反射率が80%前後に、鏡面光沢度が90%前後になった。目標値より高い値を示すタイルと、低い値を示すものが出来る原因を見出すため、供試タイルを切断研磨し、デジタルマイクロスコープで観察した結果、化粧土と乳濁釉の厚みにバラツキがあることが分かったので、その厚みを一定（図5）にしたところ、目標値である拡散反射率80.0%以上、鏡面光沢度90.0%以上の結果が得られた。その結果を元に大形タイルに化粧土と乳濁釉を施したタイル図6を試作した。

3.5 加飾

タイルの加飾は上絵加飾が一般的であるが、本研究では当産地の得意とする下絵加飾（染め付け）を生かし他産地との差別化を図った。素焼き（ 900°C ）した素地に市販の絵具を用い、手書きによる加飾大形タイル図7を試作した。またスクリーン印刷は、直接生地に印刷する直刷りで加飾した。

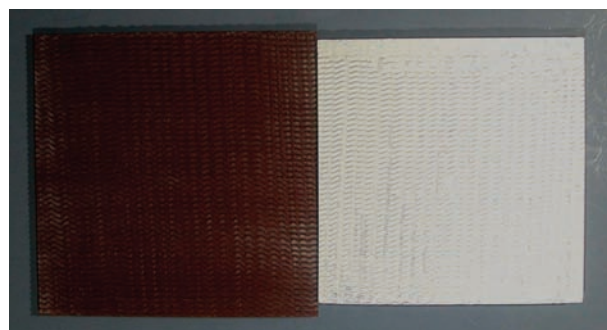


図4 樹脂板とレリーフ大形タイル

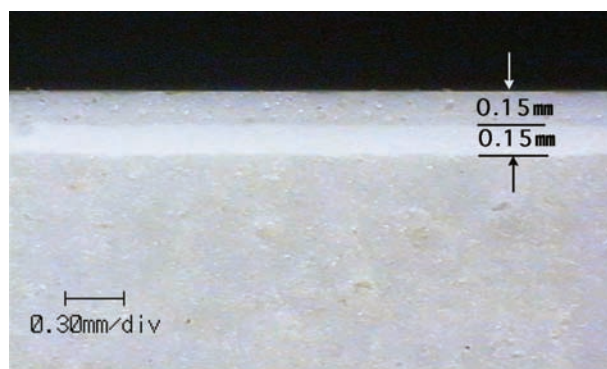


図5 化粧土と乳濁釉の厚み

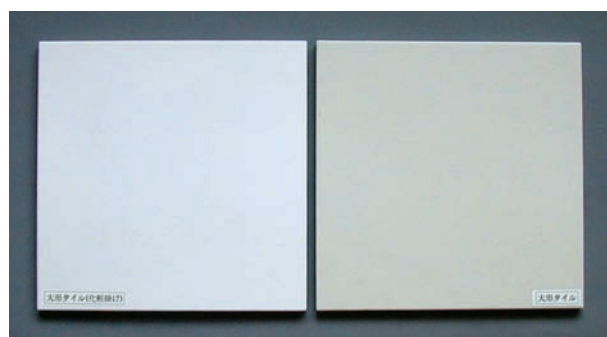


図6 化粧掛と石灰釉を施した大形タイル

4. まとめ

陶磁器業界への技術移転を考慮し、二丁掛タイルで基礎的なデータを求め、大形タイル制作方法について検討した。

- ① 坯土の製造ロットの違いによるタイルの物性は安定しているが、製造ロットが異なると、特に寸法が変化しやすかった。配合する原料の変動は基より、坯土の含水率管理が重要である。
- ② タイル用坯土は食器用坯土より可塑性を下げることでラミネーションを防止することができた。
- ③ タイルの寸法は、プレス圧により若干の調整は可

能である。しかし、低いプレス圧で成形すると曲げ強度や吸水率等に影響が出易い。

- ④タイル寸法が大きくなるほど、成型時の金型への原料充填が均一でないと焼成品のタイルが台形になりやすい。

尚、本研究での技術移転*により製造された、二丁掛タイル（装飾用外装タイル、トンネル用タイル）はエコマークを取得し、長崎県内のトンネル（図8）や公共施設に使用された。（*協力：聖栄陶器（有））



図7 染付と印刷加飾の大形タイル



図8 長崎バイパス：オランダ坂トンネル

－経常研究－

印刷技術による新加飾技術の研究

－レリーフ印刷による象嵌技法の研究－

陶磁器科 兼石哲也・小林孝幸
 研究開発科 山口英次

要 約

前年度行った基礎技術の確立に基づき、本年度は利用の可能性の拡大をはかるため、多色化を行うと共に平面及び立体物への展開を行なった。平面では200×200mmサイズ（焼き上がり寸法）上に各種パターン構成を行ったが、前年行ったテストパターンより絶対面積が広いことによる非印刷物である石膏からの版離れが悪くなることや、多色において先に印刷した絵具が版へくっつくなどの欠点が生じた。このため、印刷におけるオフコンタクトや絵具の調整を行って印刷再現及び成形・焼成後の再現向上を図り、装飾陶板、サイン等の製品化を図った。また、これらの調整結果に基づき、印刷可能な平面を持つ立体物（花瓶）への組み込みを行った。被印刷物である石膏が濡れた状態である為、当初Nキャスト（バキューム）によって鑄込み成形を行ったが、普通鑄込みでも十分成形が可能であった。

キーワード：スクリーン印刷、象嵌

1. はじめに

象嵌は、これまで伝統的には印花や彫りなどの手によって、あるいはサンドブラストやタイルにおけるプレスなどの機械的方法によって必ず生地に凹部を作成し、その後凹部に絵具（象嵌材料）を充填して得ていた。しかしこの方法では、象嵌する為の準備としての凹部作成に手間と時間が必要であった。このため、印刷技術を用い、凹部を作成すること

なく、簡便に精度良く反復生産する方法について検討した。

これまでの方法と印刷による方法の概念を図1に示す。印刷による方法は石膏に直接凸印刷し、その後鑄込み成形することによって、凸印刷された絵具が結果として素地中に反転埋設されて象嵌生地として得られるものであり、初年度、これらの方法を「象嵌セラミックスの製造方法」としてまとめ特許出願した。

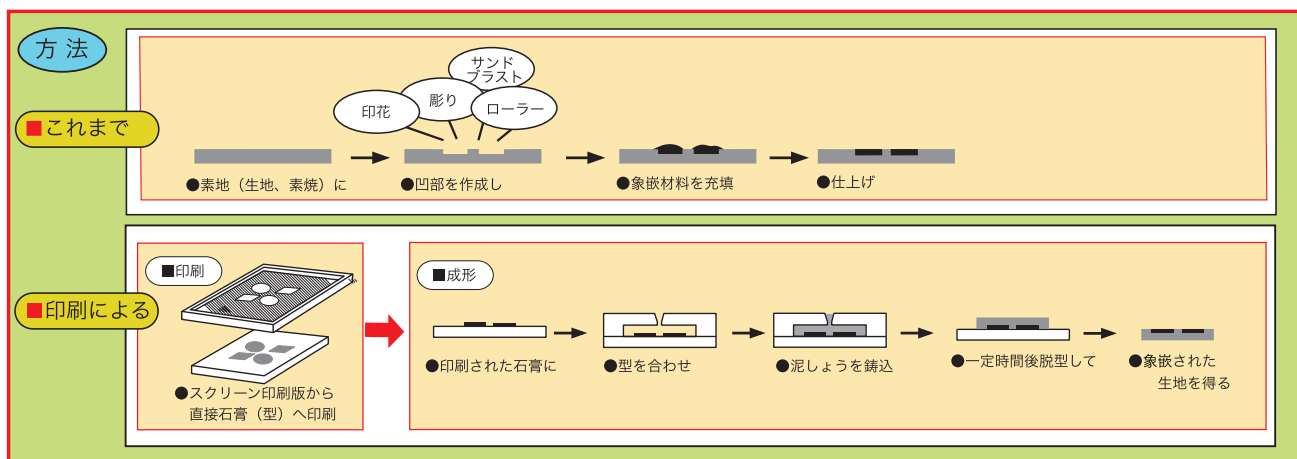


図1 これまでの方法と印刷による方法

本年度は、初年度に確立した基礎技術により陶板及び立体物への展開を図るとともに、製品化の中での問題解決を図った。

2. 実験方法

2.1 陶板への展開

印刷による方法は、印刷そのものの特徴である画像再現が可能であり反復生産が可能である、また版を変えることによって多色印刷も可能である、といえる。このため、実際の利用を想定して陶板のサイズ（焼き上がり）を200×200mmとし数種類の異なるパターンによって試験した。

印刷条件は以下の通り。

○印刷版：版厚400 μ （実測410～430 μ ）
（80#紗、栗田化学研究所製D-51感光乳剤で製版）

○絵具（象嵌材料）：セルペン（天草陶土を1300℃で焼成後粉碎し中心粒径20 μ に調整）と天草陶土を混合し、グリセリン溶液によって印刷適正に調整。

○多色化：上記基礎絵具に顔料、酸化金属を適量加えて色絵具とした。

○印刷：水分25%程度に保水した石膏板（中子）に直接印刷

○成形：印刷した中子を型に組み込み天草陶土により圧力成形。

実際に行ったプロセスを図2に示す。印刷及び脱型反転後の状態を目視により評価した。

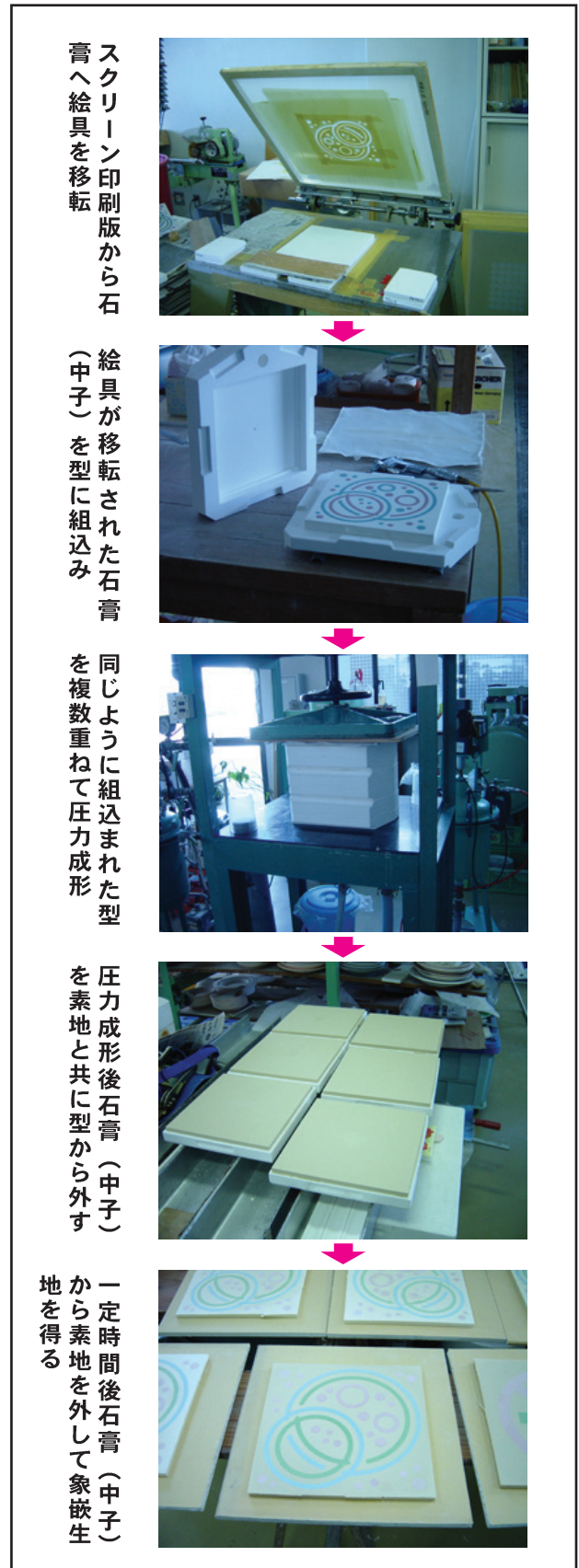
2.2 立体物への展開

印刷版はフラットであり、しかも400 μ もの厚みを持つことから非印刷物もフラットでなければ再現性を得られない。しかしアイテムの展開を考えれば立体物への利用化を考える必要がある。

このことから、石膏型に組み込み可能な被印刷平面を持つ花瓶を例に試験を行った。

成形方法は片面鑄込みによった。しかし、被印刷物である石膏が保水状態であるため、印刷された石膏（保水状態）とそうでない石膏（乾燥状態）に差が出るのが予測された。

このため被印刷物となる石膏はあらかじめNキャスト（バキューム）を組み込んだ型とした。また型の厚さ及びNキャストの為のノズルを含め、その為



スクリーン印刷版から石膏へ絵具を移転

（中子）を型に組込み

同じように組込まれた型を複数重ねて圧力成形

圧力成形後石膏（中子）を素地と共に型から外す

一定時間後石膏（中子）から素地を外して象嵌生地を得る

図2 象嵌生地作成プロセス（陶板への展開）

の印刷台からの高さを確保するため、別途印刷台を作成した。

成形方法以外の、版や絵具等の条件は平面への展開で得られた条件に準ずる。

実際に行ったプロセスを図3に示す。評価は印刷及び脱型反転後の状態を中心に目視により評価した。

3. 結果及び考察

3.1 陶板への展開

実験当初、絵具が被印刷物である石膏にくっついて版離れせず印刷が出来なかった。前年行った試験サイズ（焼き上がり）は100mm×100mm上にパターン構成したもので、特に版離れに関する問題はなかった。しかし絶対面積が広くなり、一般的ないわゆるベタ印刷の面積が広くなればなるほど版離れが難しくなると同時に、被印刷物である石膏は保水状態であっても絵具が水性であるため、絵具の水分を吸水しようとするためと思われる。このため非印刷物の抵抗が総量として大きく、オフコンタクトも高く取ることとなり従って印圧もかけざるを得ないこととなった。

また、成形後型から素地をはずした時、絵具が象嵌として素地中に転移せず、石膏に残ったりメクレ等の欠点を生じた。このこともサイズが大きくなったことによる素地及び絵具の乾燥ムラや収縮のバランス（片乾きや中心と周辺の違い）によるものと思われる。

これら印刷再現と成形・焼成後の象嵌としての再現は互いに関係しあっており、印刷、成形、焼成を繰り返し行って観察評価した。

実験当初は印刷再現を重点的に行い、非粘性原料（セルペン）を多くすることによって良好な、また厚みのある印刷再現を得ることが出来た。しかし印刷再現はよくても成形・焼成再現において、絵具が素地中に転移しなかったり、転移した素地が乾燥に従ってメクレを起こす等の欠点を起こした。一方、粘性原料を多くすると成形・焼成再現はよくなるが、印刷再現においてベタリや気泡を生じやすくなりまた厚みも取れなかった。

両者の関係を図式化すると図4のようであり、再現性は両者のバランスの上であり大変幅の狭いものであった。

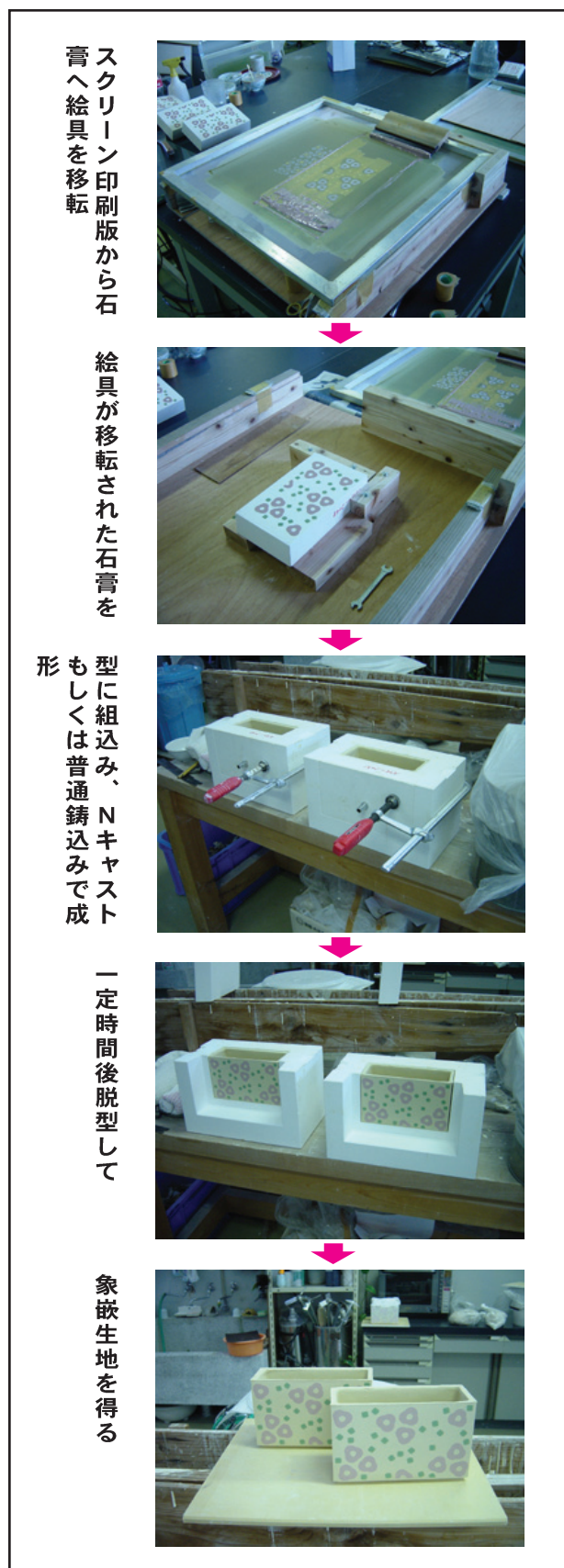


図3 象嵌生地作成プロセス（立体物への展開）

絵具は両者の中心である非粘性原料（セルベン）50%、粘性原料（天草陶土）50%を基本とした。また、できるだけ印刷再現を高めるために非粘性原料を60%とし、粘性原料を天草陶土20~30%、セリサイト10~20%の範囲での調整も行った。これらの配合にコバルト等の酸化金属、顔料を必要量加えて多色化を図り、グリセリン50~70%水溶液で印刷適正に調整した。

石膏への水分も飽和状態までの段階を準備して印刷テストを行ったが、絵具が濡れたままの状態となつてつぎの作業が出来ず、また成形にも不具合であり、やはり水分25%程度が良好と思われる。

多色印刷の場合は、先に印刷した絵具が次ぎの絵具を印刷するとき、版にくっつくという現象が起きた。これは印刷された絵具がまだ乾燥していない状態で印刷しなければならないことによるが、できるだけ絵具表面の濡れを押さえるため非粘性原料60%としたものを用いる、印圧をおさえるもしくは印圧が少なくてもよいパターン構成にする、さらに2版目以降の版作りの際絵具があたる所はあらかじめ抉れた版にする、などの工夫が必要であった。

以上の調整にもとずき、装飾パターンやマーク等の陶板を作成した。得られた焼成品を図に示す。（図5）。

3.2 立体物への展開

版や絵具等の条件は平面への展開で得られた条件に準ずる。その後の作業は印刷された石膏を型に組み込みNキャスト（バキューム）によって鑄込み成形し、その後脱型して象嵌素地を得ることが出来た。

その後、バキュームせず、普通鑄込みによって成形を試みた所、石膏への保水が25%程度であれば被印刷物である石膏（保水）と組み込んだ石膏（乾燥状態）との着肉の差に大きな変化はなく、Nキャストでなくても成形可能であった。ただし、普通鑄込みの場合、印刷された絵具が厚いだけに絵具のエッジにエアーが残りやすい。この為泥漿の流動性や振動等、エアーが残らないよう配慮する必要がある。しかし普通鑄込みで成形可能であれば、印刷された石膏を型に組込むだけで象嵌素地を得ることが可能であるということであり、印刷可能な面を持つ様々なアイテムへの展開が可能であると考えられる。

立体物への展開として得られた焼成品を図に示す。（図6）

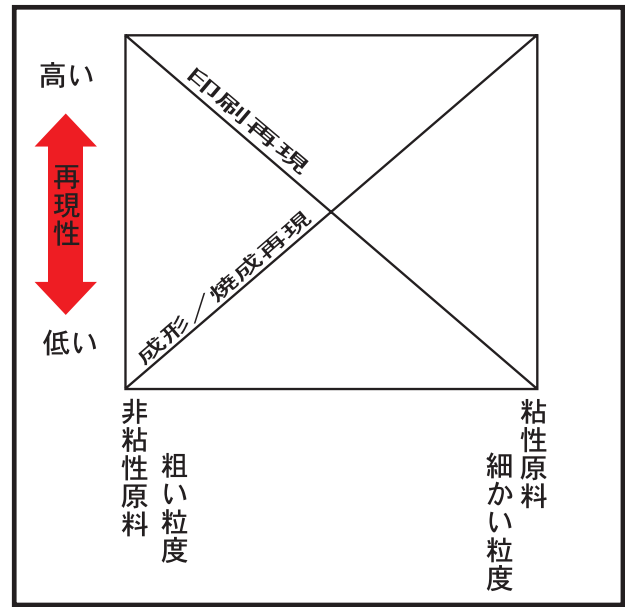


図4 非粘性、粘性原料と再現性

4. まとめ

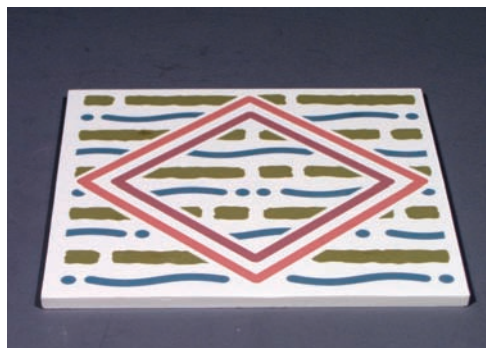
従来の、あらかじめ凹部を作成しその後象嵌材料を充填して象嵌生地を得ていた方法から、スクリーン印刷版（版厚400μ前後）を用い、石膏（水分25%程度の保水状態としたもの）を被印刷物とした上に絵具を凸状に印刷した後、石膏型に組込んで成形することによって、結果として絵具が素地中に反転埋設された象嵌生地を得ることが可能となった。

この時絵具（象嵌材料）は印刷再現及び成形・焼成再現に配慮するため非粘性原料、粘性原料比を50%を中心とし、印刷面積や多色等印刷条件によって被粘性原料を増やし、一方粘性原料をセリサイトに置き換える等の調整が必要であった。

この方法は印刷（フラット版）であること、また400μもの厚みであることから平面への印刷しか出来ないが、圧力鑄込はもちろん普通鑄込でも成形可能であり、印刷可能な平面を持ち且つこれを型に組み込むことができるのであれば成形可能と考える。

今後、さらに利用の可能性の拡大を図るため、象嵌の特長を生かした他の技法との組合せ等によるインテリア用品等への展開を図る予定である。

■装飾陶板



■サイン



図5 焼成品（陶板への展開）

■花瓶



図6 焼成品（立体物への展開）

— 経常研究 —

新製品（デザイン）の開発 — 花器に関するマーケティング調査と製品開発 —

応用技術科 桐山有司・山下行男
陶磁器科 小林孝幸
研究開発科 山口英次

要 約

本研究では、陶磁器製のインテリア用品の中で、代表的な「花器」をテーマとして取り上げマーケティング調査及び製品開発を行った。調査については、一般消費者へのアンケート調査及び市場調査を実施した。アンケート調査は、花器に関するユーザーの使用状況及びニーズを詳細に把握するため、調査票とレンズ付きフィルムを送付して、関東、関西、福岡の各エリアから合わせて200件のデータ（及び1,336点の画像データ）を回収することができた。また、花器の市場での状況を把握するため、消費地に出向き21店舗の調査を実施した。

調査によって得られたデータを集計・分析した結果、現在の住環境・生活者ニーズに対応した花器の方向性について把握することができた。マーケティング調査の結果は取りまとめて報告書を作成するとともに、その結果をもとに6種類の花器の開発を行った。（内2種については実用新案登録済）

キーワード：マーケティング調査、ユーザーニーズ、市場ニーズ、花器、製品開発

1. はじめに

本県の陶磁器産業を取り巻く状況は、長期的な景気の低迷による売れ行き不振や国内外との価格競争などにより、年々厳しさを増している。このような現状を打開するには、消費者ニーズや市場ニーズを把握するためのマーケティングが不可欠であり、マーケットインに対応した商品開発力の強化が最も重要となっている。また、本県の陶磁器産業は、長年食器を主体とする日用生活用品を生産してきたが、生産額の減少もあり食器以外の市場開拓が喫緊の課題となっている。

このため、陶磁器製のインテリア用品、中でも流通の変化や住環境及びライフスタイルの変化などにより、需要の減少が見られる「花器」をテーマとして取り上げ、ユーザーニーズ、市場ニーズに関するマーケティング調査及び製品開発を行った。

2. 実験方法

2.1 花器に関するアンケート調査

都市圏（関東地区、関西地区、福岡地区）の一般消費者を対象に、花器の使用状況に関するアンケートを実施するとともに、今後の商品開発を考える上で参考とすべき潜在的ニーズを明らかにするための調査を行った。

アンケートの対象については、富士総合研究所が保有するイオングループの顧客データベースの中から、インターネットによるプレ調査で、5,000名の該当対象者を選出、その中から220名の調査対象者を絞り込み、アンケート用紙及びレンズ付きフィルムを発送した。

2.2 画像データによる調査

今回の調査では、アンケート用紙によるユーザーニーズ調査に併せて画像データによる花器の調査を行った。各被験者にアンケート用紙とともにレンズ付きフィルムを送付して、被験者の自宅で使用している花器（所有しているものも含む）の写真を同封

のスケールとともに撮影を依頼、回収した。回収した画像データについては、花器の大きさ、材質、模様、種類、形状、色、イメージなどの要素について、分類及び集計を行った。

2.3 市場調査

花器に関する市場ニーズを把握するため、関東地区及び九州地区の百貨店、専門店、雑貨・インテリアショップ、複合型商業施設などの計21店舗の調査を行った。店舗へ出向き調査票をもとに、店舗の特徴及び店舗のテイスト、花器の数、花器の材質、アイテムなどを調査した。

2.4 製品開発

前項までに述べたような調査結果をもとに試作品の開発を行った。アンケート調査結果の、被験者の購入の目安となるポイントや購入時に重要視する項目及びフリーアンサーに記載された被験者からの要望や意見などを参考にコンセプトを検討した。また、回収した画像データによって明らかになった花器についてのユーザーの実状や、花器の市場動向も踏まえ試作品のデザインを行った。

地域	年齢	世帯	アパート・マンション				一戸建て			合計
			和風	洋風	和洋折衷	未記入	和風	洋風	和洋折衷	
関西	20代	配偶者+子			2			1	3	
	30代	配偶者+子	1	1	11	1	1	10	25	
		配偶者と2人	3		2			1	6	
	40代	配偶者+子		1	5	1	2	11	20	
		配偶者と2人			1			1	2	
65人	50代↑	配偶者+子		1	1	1	2	1	6	
	配偶者と2人			1	1		1	3		
関東	20代	配偶者+子		3	4			1	9	
		配偶者と2人						1	1	
		両親と同居			1				1	
	30代	配偶者+子		2	12		4	8	9	35
		配偶者と2人		2	3			1	3	9
		両親と同居			1			1		2
	40代	母と子2人						1		1
配偶者+子			5	6			4	6	21	
89人	50代↑	配偶者+子		1				2	3	
		配偶者と2人						3	3	
福岡	20代	配偶者+子	1		5				6	
		配偶者と2人								
	30代	配偶者+子		1	6			1	7	15
		配偶者と2人		1					1	2
		両親と同居			1				3	4
	40代	一人暮らし						1		1
配偶者+子		1	1	2	1	1	1	2	9	
46人	50代↑	配偶者+子			3	1			4	
		配偶者と2人					1		4	
		両親と同居		1			1		2	4
		配偶者と2人					1	1		

図1 被験者の内訳

3. 結果及び考察

3.1 花器に関するアンケート調査

アンケート用紙の有効回収数は、200名で回収率は91%であった。被験者の内訳については図1に示す。

3.1.1 花器の所有に関する調査

花器の所有状況に関する集計結果については、被験者の花器の平均所有数は2～3個で、地区別では関東地区の4個以下の所有割合が50%以上、年代別では20代の4個以下の所有割合が70%と大半を占めていた。図2には地区別の所有数、図3には年代別の所有数を示す。住宅形態別ではアパート・マンションと一戸建ての所有数はほぼ同じ割合で、家族構成別では核家族の家庭では4個以下の所有割合が50%で、高齢者と同居している家庭では平均で8個と核家族の家庭よりも多く所有していた。所有している材質については、やきものが50%でガラスが40%であった。

これらの結果から、関東地区や20代の若年層が、他地区や高齢層よりも所有数が少ないのは、部屋の広さ・数や、和室の減少による花器を飾るためのスペースが少なくなっていることなどの住宅環境によるものであることが考えられる。

3.1.2 花器の使用に関する調査

花器の使用状況に関する集計結果については、花器の普段からの使用数の平均個数は1～2個で、地区別では関東地区の1～2個の使用割合が70%以上、年代別でも各年代とも1～2個の使用割合が6割となっていた。家族構成別では核家族家庭の1～2個の使用割合が70%と最も多く、両親など同居している家庭では3～5個が一番多かった。また、4割の被験者の家庭が普段から花器を使用していた。図4には材質別の所有数及び使用数の割合を示す。図4からもわかるように、材質については、所有数ではやきものが一番多かったが、使用数ではガラスが51%で一番多く使用されており、使用数/所有数でもやきものより多い値を示していた。また普段使用している場所については、玄関やリビングで使用するという回答が多かった。

これらの結果から、ほとんどの家庭では通常1～2個の花器が使用されていることがわかった。また、所有している花器と使用している花器を比較するこ

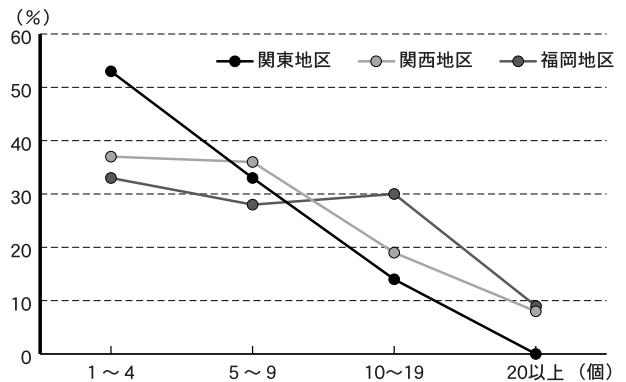


図2 地区別の所有数

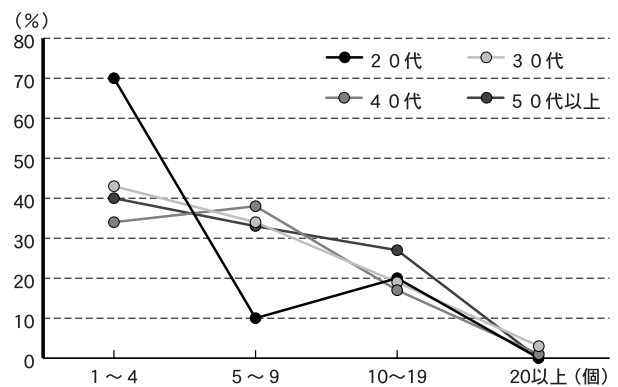


図3 年代別の所有数

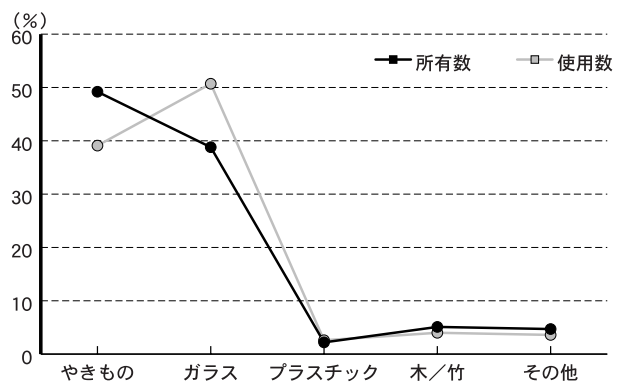


図4 材質と所有数・使用数

とにより、材質においては、やきもの（磁器、陶器）製の花器をガラス製のものより多く所有していても、使用している花器はガラス製のものが多いことがわかった。このことは、最近の住宅様式やインテリア製品の傾向が、シンプルなもの、モダンなもの、ナチュラルなものなどであることから、従来の飾り壺や花瓶などのように総柄の加飾が施されているようなものが、現在の住宅とは調和しなくなっている

ことや、花瓶を飾るのではなく花を飾るための容器として、より実用的な指向が消費者意識の中に浸透してきていることなどが考えられる。

3.1.3 購入動機に関する調査

次に、自宅用として購入する際のポイントについて集計を行った。自宅用として花器を購入する際に、およそ半数の被験者が「気に入ったものを見つけた時」と回答しており、購入の際重視するポイントは、6割の被験者が色や柄などの見た目を重視するという回答であった。図5には価格と購入先、図6には外観と材質について示す。また、価格は3,000円、購入先は雑貨店という回答が一番多かった。外観はシンプルなもの、材質はガラスという回答が最も多いという結果であった。

これらの結果から、前項でも述べたように購入の動機についても、住宅や他のインテリアなどとの調和を重視しており、最近の雑貨の傾向でもあるシンプルテイスト、ナチュラルテイストなどをライフスタイルへ反映させた結果が購入動機にも表われていることが考えられる。

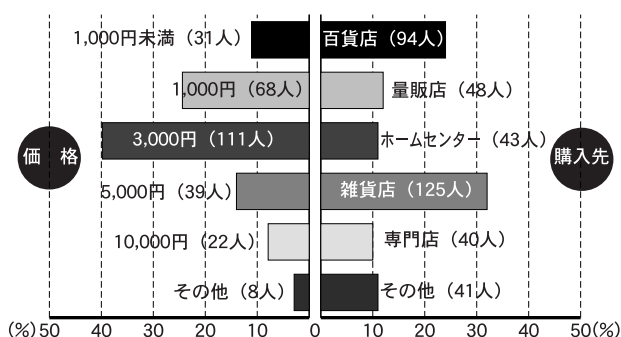


図5 購入した花器の価格と購入先

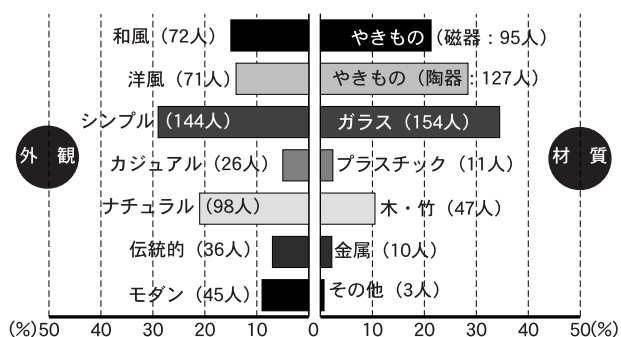


図6 購入したい花器の外観と材質

3.2 画像データによる調査

回収したレンズ付きフィルムは、総計1,336枚の画像データが撮影されており、その内、有効なデータとして使用可能な画像データは全部で921点であった。回収した921点の画像データについて分類及び集計を行った。

大きさについては、同封したスケールによって撮影された花器の大きさを判別して集計を行った。その結果、高さ20cm、幅10cm程度のものが最も多かった。また、材質については、全体の1/3がガラス製で、柄についても無地のものが過半数であった。

花器のイメージは全体の1/4以上が伝統的なものが多く、色についても素材そのものの色が多かった。今後購入したい花器については、シンプルなものを購入したいという回答が一番多かったが、現状所有している花器については、伝統的なものが多いという結果であった。購入年度についての調査は行わなかったが、花器の模様や形状の傾向からそれほど新しいものではないことが推測され、また所有の内訳として、自身で購入したものとギフトなどで頂いたものが同じ割合であることなどからも、今欲しいものとこれまでに所有しているものとの傾向が違っているという現状が結果に表われていると考えられる。

3.3 市場調査

市場調査は、関東地区12箇所（百貨店3店舗、専門店2店舗、複合型商業施設2店舗、インテリアショップ5店舗）、九州地区9箇所（百貨店4店舗、専門店2店舗、インテリアショップ3店舗）計21箇所のデータについて、店舗の特徴、花器の個数、アイテムの割合、素材別の分類などの項目について調査を行った。店舗のテイストをイメージスケールマップにプロットした。図7にはショップのイメージマップを示す。その結果、百貨店では和陶、洋陶などメーカーブランドなどが主なため従来の伝統的なものが多く、百貨店以外では形状、デザインがシンプル・モダンのもので大半を占めた。色、柄については、柄のあるものは少ない傾向にあり、白を主にモノトーンのもので無地のものが多かった。材質についてはガラスのものが多く7割近くを占めていた。値段はかなり安く、大振りなものでも10,000円程度で、中程度で3,000円、小物は1,000円以下で

あった。形状や大きさなどは様々で、アイテムの線引きが曖昧になってきている。今後の傾向は、インテリア性を重視したシンプル、モダン傾向のものが多くなっていくことが予測される。

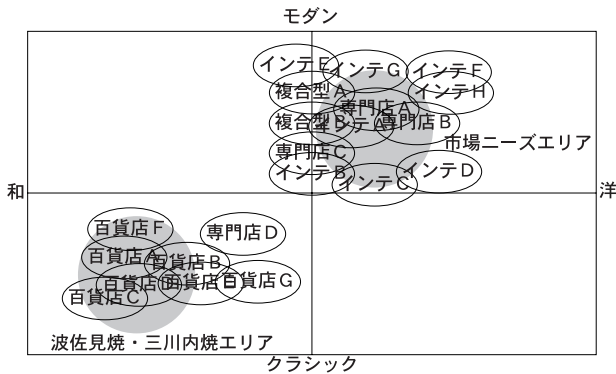


図7 店舗のイメージマップ

3.4 製品開発

アンケート調査において、被験者からの花器に対する要望などのフリーアンサーを記入する欄を設けたところ、花器に関する意見や要望、感想、提案などが多く寄せられた。中でも花器に関する意見では、デザイン（形、色、柄など）や大きさなどについての意見が多く、デザインについては、花生けだけでもインテリアになるもの、シンプルなものなどが多かった。大きさについては、省スペースなもの、小さく収納できるものなどが多く、他には、子どもが小さいなどの理由から倒れにくいもの、花の量に係わらずに上手く生けられるもの、壁などに掛けられるもの、中が洗いやすいものなどの意見があった。これらの被験者からの意見や提案を参考に、アンケート調査及び市場調査の結果も踏まえ、試作品のコンセプトを立て製品開発を行った。

試作品は6種類で、

- (1) セットした花の形を崩さずに水の入替えが容易にできる花器
- (2) 倒れにくい花器
- (3) 色の組合せが楽しめる花器
- (4) 尖底形状の花器
- (5) 花生けのみでもインテリアとして楽しめる花器
- (6) 生ける花の量に合わせて口径を調節できる花器の開発を行った。

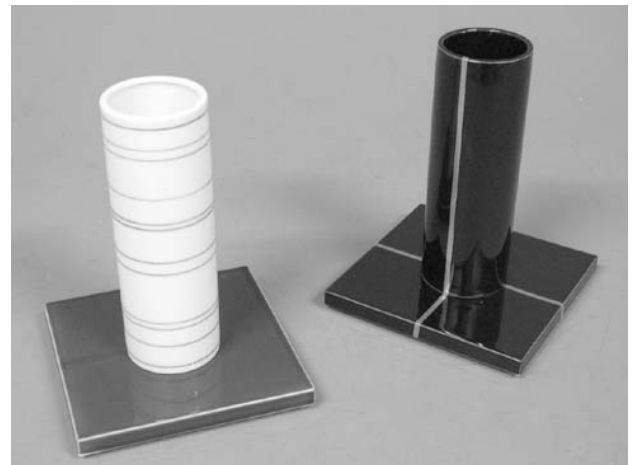
(1) セットした花の形を崩さずに水の入れ替えが容易にできる花器



特長：

花瓶の水を取り替える場合、見映えよくセットされた花を花瓶から取り出し、水を交換した後、再びセットし直すのが一般的であるが、再セットに手間を要し、また花を傷めるなどの問題がある。そこで、見栄えよくセットされた花の形は崩さずに、容易に水の入れ替えができる花器を開発した。

(2) 倒れにくい花器

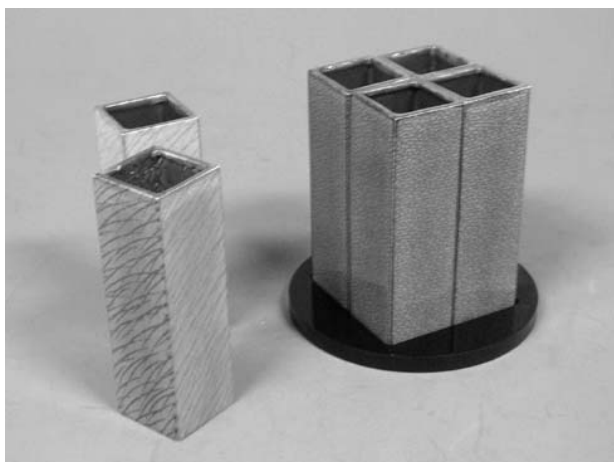


特長：

地震の時や子供が触れた場合などに倒れるのを防ぐ（倒れにくい）花器を開発した。本体と花瓶敷（敷台）はともに磁器製でセットになっており、敷台は動かさずに、本体のみが90度回転することで脱着できる構造になっている。そのため、簡単に

倒れない特長のほか、水の入れ替えが容易で、また着脱部分の構造を統一しておけば、花器本体を入れ替え、デザインの変化も楽しむこともできる。

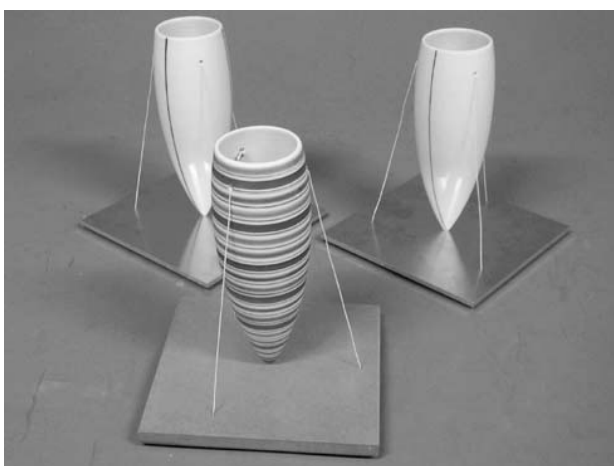
（3）色の組合せが楽しめる花器



特長：

4角柱の4面それぞれの色を変えて、花の色や季節、あるいはインテリアの雰囲気に合わせて、色を変化させることができる花器を開発した。1個でも、また複数個の組み合わせでも、色の変化を自由に楽しむことができる。

（4）尖底形状の花器



特長：

インテリアの「アクセント」的効果を高めるため、不安定な尖底形状をテーマとして試作品の開発を行った。

（5）花生けのみでもインテリアとして楽しめる花器



特長：

一輪挿し、花瓶、水盤が、ひとつのセットになった花器を開発した。それぞれが単独でも花を生けることができ、重ねた状態でも花を生けることができるものである。また花を飾らなくても、花生け自体をインテリアとして使用することもできる。シンプルでモダンなイメージをコンセプトにデザインを行った。

（6）生ける花の量に合わせて口径を調節できる花器



特長：

通常の大きめの花瓶だと少ない花を生けるには、花が片寄ったりするためうまく飾ることができない。また小さな花瓶だとたくさんの花を飾れない。そこで本体と口の部分を2つに分け、孔の形状を

工夫して、口の部分を回転させて口径を調節することによって、少ない量の花からある程度多めの量の花まで、バランス良く生けることができる花器を開発した。

4. まとめ

本研究のまとめとして、アンケート調査及び市場調査の集計・分析結果については、調査報告書を作成して、企業へ参考資料として配布した。開発した試作品については、長崎県窯業技術センター第1回研究成果発表会において成果品の展示を行い、産業界に対して発表を行った。発表した開発品の内数点の試作品については、企業からの共同開発の希望があり、現在、商品化へ向けての作業を行っている。また、「倒れにくい花器」と「生ける花の量に合わせて口径を調節できる花器」については、新規性が高いことから、実用新案の登録を行った。

本研究では、ユーザーニーズの把握を目的に、花器を題材にアンケート調査を実施した。調査会社が保有する顧客データベースを利用して、アンケート調査及び画像データによる花器の使用状況調査を行ったが、被験者が非常に協力的で、また回収された資料の信頼性も高く、製品開発におけるマーケティングの有効性を確認することができた。

— 経常研究 —

焼成腰の強い磁器による注器の開発

陶磁器科 久田松学・大串邦男・小林孝幸
研究開発科 山口英次

要 約

本研究では、注器類の本体と蓋を「別焼き」することで清潔感・高級感といった高付加価値化を図ることを目的として、焼成腰の強い磁器素材の開発と製品試作を行った。また、製品の高品質化を図るため焼成腰が弱く天草磁器では困難であった形状についても試作検討した。焼成腰の強い磁器素材の開発にあたっては、三成分系図により天草陶土に比べ石英量を少なく、カオリン量を多くした6種類の配合陶土を調整し、物性試験を行った。その結果、長石32.5wt%、カオリン47.5wt%、珪石20.0wt%の配合陶土は、変形量が13.32%と天草磁器の19.62%に比べ焼成腰が強くなることが解った。試作にあたっては、本体と蓋を「別焼き」にした急須をはじめ、ハンドルの引きによって口縁部が変形しやすいマグカップや、ステムの溶倒変形が起りやすいワインカップなどの試作開発を行った。

キーワード：焼成腰、別焼き、高付加価値化、変形、カオリン、石英

1. はじめに

天草磁器の特性の中で、焼成腰の弱さがマイナス要因としてあげられる。そのため、焼成中に注口やハンドルの引きによって変形が起りやすい急須やポット等の注器類では、本体に蓋をかぶせた状態で焼成を行う「共焼き」をすることで、ヤエン部が無釉になるため茶渋などによって汚れやすいという問題点がある。

そこで、注器類の蓋と本体を「別焼き」し、ヤエン部への施釉が可能となることによって、清潔感や高級感といった高付加価値化を図ると共に歪みの少ない高品質製品の開発を目的として、焼成腰の強い磁器素材を開発し、製品の試作開発を行った。

2. 実験方法

2.1 焼成腰の強い磁器素材の開発

天草陶土は、シリカ分が多いため焼成腰が弱いといわれている。そこで、アルミナ分を多くして焼成腰を強くするため図1に示すとおり三成分系図により天草陶土に比べ石英を少なく、カオリンを多くする方向で6種類の配合陶土を調整した。

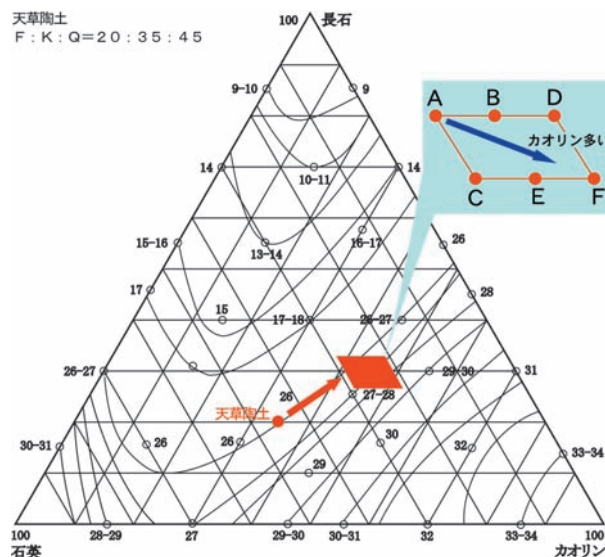


図1 三成分系図による配合割合

原料には、オーストラリア長石、天草陶石粉、中国カオリン、ニュージーランドカオリン、本山蛙目、珪砂を用いてボールミルで粉砕した。配合した6種類の陶土はAからFにいくほどカオリンの配合割合を多くし、最も多いもので天草陶土の1.5倍ほどの配合割合とした。長石量は27.5wt%と32.5wt%の

2段階、石英量は20.0wt%、24.00wt%、28.00wt%の3段階で変化させた。各配合割合は、表1のとおりである。

原料\記号	A	B	C	D	E	F
長石	32.5	32.5	27.5	32.5	27.5	27.5
カオリン	39.5	43.5	44.5	47.5	48.5	52.5
珪石	28.0	24.0	28.0	20.0	24.0	20.0

表1 陶土の配合割合

配合した6種類の陶土により水分30wt%、珪酸ソーダ0.3wt%の鑄込み泥漿を調整し、焼成腰の強さや焼結度合などの物性を観るため湾曲試験用試験体（10mm×70mm×4mm）、収縮率測定用試験体（150mm×10mm×6mm）、吸水率測定用試験体（150mm×10mm×6mm）、熱膨張測定用試験体（φ5mm×20mm）を作製した。作製した試験体は0.1m³のガス焼成炉により、リファサーモ温度で1,275℃と1,295℃で還元焼成をし、物性試験を行った。

物性試験の結果から1種類の配合を選定し、製品の試作・評価を行った。

2.2 別焼きによる注器の試作

注器の「別焼き」による変形を観るために、急須を前提として基本形状の試作・評価を行った。基本形状は、口縁部径90mm×高さ90mmの円柱形状と口縁部、高さは同サイズで高台径が75mmと110mmの3種類の形状とした（図2）。また、蓋、注口、ハンドルは同一の型を使用し、注口とハンドルの接着位置も同じにした。変形度合いを比較するため、天草陶土と選定した陶土により、それぞれ鑄込み用泥漿調整を行い肉厚が同じになるように成形して、焼成後の変形度合を確認した。

試作の結果、焼成での変形が最も大きい基本形状を基に最終試作形状を検討して試作、評価を行った。



図2 急須の基本形状

2.3 注器以外の製品の試作

焼成による変形には、注器類の注口やハンドルの引きによる変形の他に、カップ類のハンドルの引きによる口縁部の変形、皿類の測下がりや底落ち、ステム式ワインカップの溶倒変形などがある。

そこで、天草磁器では焼成時の変形が起こりやすいこれらの製品について試作、評価を行った。試作品の評価にあたっては、成成品の肉厚や乾燥、焼成など同一条件で試作した天草磁器との比較によって変形度合を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 陶土の物性

作製した試験体により各物性試験を行った。図3は湾曲度試験の方法と変形量の求め方である。

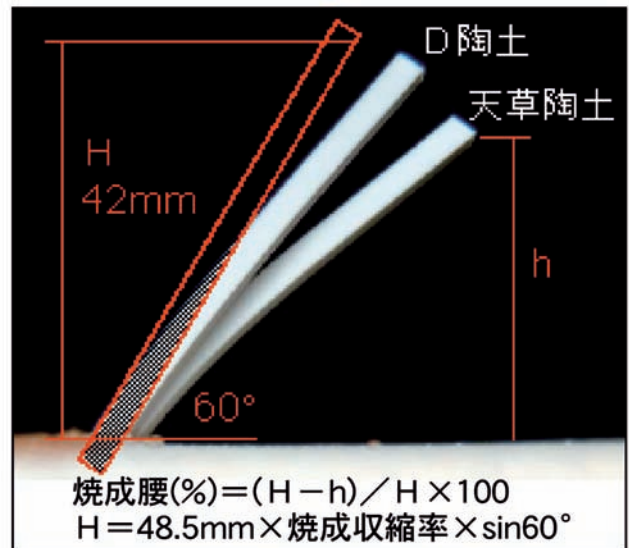


図3 湾曲度試験

上記方法により焼成温度1,275℃、1,295℃（リファサーモ温度）の2温度でみた変形量を図4に示す。

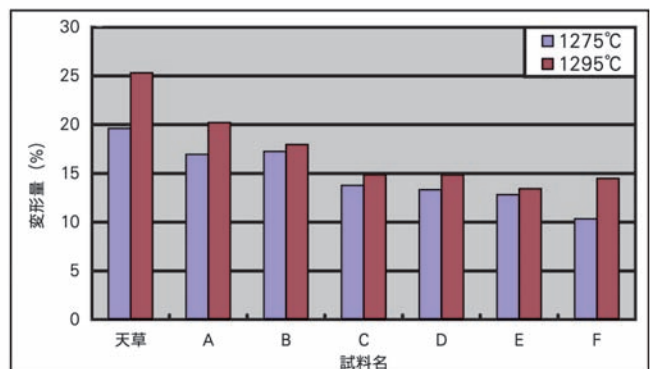


図4 焼成温度の違いによる各素地の変形量

焼成温度が高いほど変形量は大きくなるが、天草陶土は焼成温度の違いによる変形量の差が大きく、配合陶土はカオリンが多くなる程その差は小さくなる傾向にあり、焼成腰が強くと変形が少ないといえる。

定にあたっては、1,275℃と1,295℃の2温度で焼成したもから試験体を切り出した。その結果、カオリンが多く石英が少ないほど熱膨張係数は小さい傾向にある。

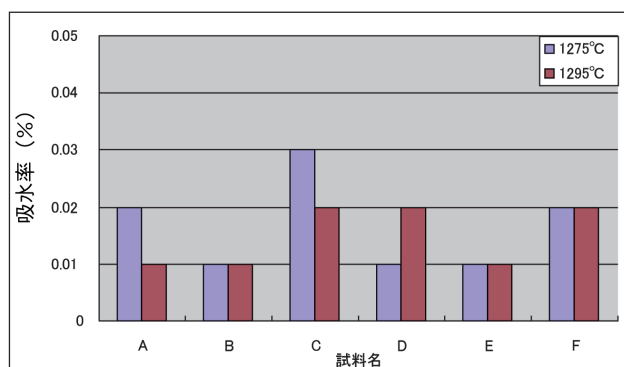


図5 焼成温度の違いによる各素地の吸水率

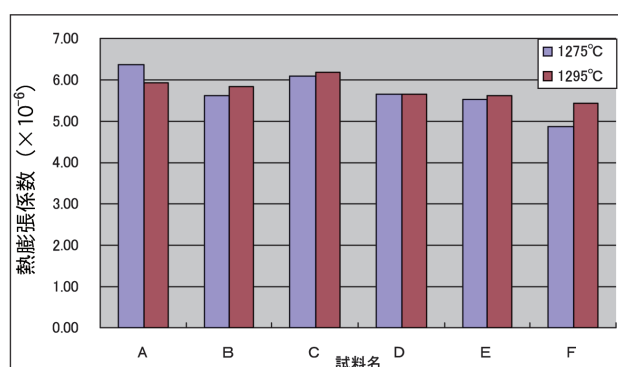


図7 焼成温度の違いによる各素地の熱膨張係数

吸水率試験は、焼結度合を確認するために行ったが、湾曲度試験と同じく2温度で焼成した試験体の吸水率を測定した。結果は、図5に示すとおり6種類の陶土の殆どが0.02%以下の吸水率となり、この値は測定誤差範囲内であるといえるため、1,275℃でも十分に磁器化しているといえる。

以上の物性試験の結果、焼成腰や乾燥・焼成収縮、熱膨張及び成形性を考慮してD陶土（長石32.5wt%、カオリン47.5wt%、珪石20.0wt%）を選定した。

D陶土の熱膨張係数は 5.5×10^{-6} と市販の石灰釉の熱膨張係数と同じため、市販石灰釉のアルカリ成分などを調整することで熱膨張係数を 5.0×10^{-6} に調整し、素地との適合をはかった。

3.2 焼成腰の強い磁器による製品開発

基本形状による試作試験の結果、口縁部径90mm×高さ90mm、高台径が75mmのものが注口、ハンドルの引きによる変形が最も大きく、この形状を基本とした試作形状を検討し、鋳込み成形によって開発したD陶土と天草陶土を使って別焼きによる急須の変形を比較した（図8）。焼成による注口とハンドルの引きのためどちらも変形はしているものの、D陶土はわずかな変形のため蓋をのせた状態では違和感はない。一方、天草陶土では変形が大きく、特にハンドル方向への引きによって蓋をのせたとき変形が強調され、蓋が収まらない程変形したのもあった。

マグカップの変形（図9）では、通常伏せ焼きや傾斜ハマによって変形を防ぐが、起こし焼きによる焼成でD陶土に比べ天草陶土が変形が大きかった。

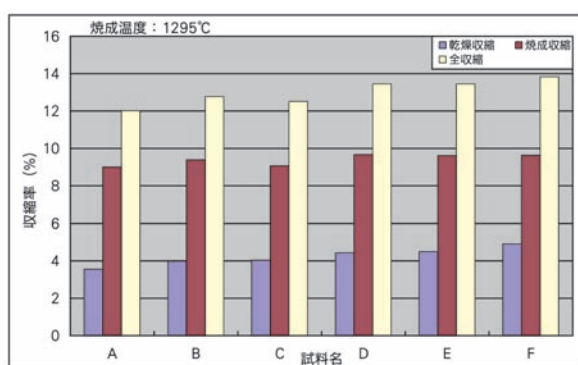


図6 1,295℃焼成による各素地の収縮率

図6は、各陶土の乾燥収縮率や1,295℃で焼成した時の焼成収縮率及び全収縮率を表したものである。カオリンが多くなるほど乾燥収縮、焼成収縮全収縮共に大きくなる。乾燥収縮率が大きすぎる場合、成形段階での収縮による型の抱き込みなどが考えられるため注意が必要となる。

熱膨張係数は釉薬と素地の適合性をみるためのものであり、不適合の場合貫入や割れを生じる。図7は、各陶土の熱膨張係数を測定したものである。測



■ D陶土による変形 ■ 天草陶土による変形

図8 「別焼き」による急須



■ D陶土による変形 ■ 天草陶土による変形

図9 起こし焼きによるマグカップ

また、焼成腰の強さが顕著に現れたものとして図10のステム式ワインカップの試作品があげられる。圧力鋳込みにより、カップ部分とステム部分を一体成形したもので天草陶土ではカップ部分の重量で大きく変形したが、D陶土ではわずかな変形であった。

外にも皿の淵下がりや底落ちをみるための試作を行ったが、型離れの不均一や乾燥以前の変形によって歪みが生じたため、焼成による変形をみる事ができなかった。



■ D陶土による変形



■ 天草陶土による変形

図10 起こし焼きによるワインカップ

4. まとめ

天草陶土の変形量19.62%に対し、開発したD陶土は13.32%と天草陶土に比べ変形量が小さく、焼成腰の強い陶土が得られた。その特性を活かし、注器の他、マグカップやワインカップなどの試作を行い、天草陶土との変形度合いの違いを確認した。

D陶土は、天草陶土に比べ焼成腰は確かに強いがカオリンの割合が多いため成形時に変形が起こりやすいという点も併せ持っており、使用する上では、成形工程や乾燥工程での品質管理が重要である。

—受託研究—

抗菌剤の製造とその応用製品開発に関する研究

—抗菌剤の改良と製造プロセスに関する研究—

応用技術科 阿部久雄・木須一正

要 約

銀錯体—Al水酸化物カチオン—粘土系抗菌剤の実用化に際して求められる抗菌剤の改良と、抗菌剤をベースとした新たな材料開発を行った。モンモリロナイトにチアベンダゾール銀錯体を導入して得られる抗菌剤は疎水性で、抗菌力に間接的に影響していたが、Al水酸化物カチオンを銀錯体の前に添加することで、親水性に改善できることが分かった。水中での分散性は、本研究で定義した疎水性値が50%を上回らないようにAl水酸化物カチオンを添加する必要がある。モンモリロナイトに代表的なポリフェノールであるカテキン（エピガロカテキンガレート粗抽出物）と硫酸第1鉄の塩酸性水溶液を加え接触させて得た試料は、炭素を6mass%以上、 Fe_2O_3 を3.7mass%以上含有しており、カテキンはモンモリロナイト層間（もしくは層面）へ導入されたものと考えられた。また、ハイドロタルサイトに植物生長調節剤のナフチル酢酸(NAA)及びインドール酪酸(IBA)水溶液を接触させ、得られた試料のX線回折分析から、ハイドロタルサイトの再水和以外に依る回折ピークを確認した。HT-植物生長調節剤複合材料開発の可能性を示すものとして位置づけられる。

キーワード モンモリロナイト、カテキン、親水性、ハイドロタルサイト、植物生長調節剤

1. はじめに

わが国における抗菌製品市場は、現在、8000億円超の規模に達しており、繊維、建材、雑貨製品等を中心に幅広く国民生活に受け入れられている。抗菌剤自身も抗菌製品の一部を成しており、その中で無機系抗菌剤は有機系の抗菌剤に比べて後発ではあるが、現在も生産は伸び続けている¹⁾。無機系抗菌剤はガラス、ゼオライト、リン酸塩などの耐熱性の担体に、銀イオンなど金属イオンを分散させたものが主流である。筆者らは粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間に銀錯体を導入（インターカレーション）して作られる抗菌剤に、AlやZrの水酸化物カチオンを同時に導入することで耐熱性を高めた抗菌剤を開発した^{2)~5)}。既に高耐熱性の抗菌剤として、ごく少量の添加で陶磁器製品の表面に抗菌力を発現することを確認している²⁾。

本研究の抗菌剤が上記のように優れた性質を持ち、製造法の原理も確立されているにも拘わらず、未だ実用化に至っていない原因として、製造プロセ

スとしての練度が充分でないこと、親水性など抗菌剤の改良が必要であること、素材の評価技術が整備される必要のあること、また抗菌剤の応用について取組が不十分であることなどがある。

本研究はこのような諸課題を解決し製品化を実現するために、窯業技術センター、衛生公害研究所、県立長崎シーボルト大学、産業技術総合研究所中部センター及び株式会社微研テクノスが、(財)長崎県産業振興財団からの受託事業として、平成14年度と15年度の2年間に亘り取り組んだものである。本稿では窯業技術センターが主に担当した抗菌剤の改良に関する部分のみを示し、共同研究全体については概要を末尾に紹介する。

2. 実験方法

2.1 銀錯体及びアルミニウム水酸化物カチオンの導入順序と親水性の検討

モンモリロナイトへのアルミニウムやジルコニウムなどの金属水酸化物カチオンの導入は、抗菌剤に

耐熱性を付与し、抗菌力を高める上で効果があったが、同時に素材の親水性を改善することも分かっている。ここでは、アルミニウム水酸化物カチオン（以下Al水酸化物カチオン）と銀錯体の導入順序を変え、試料の親水性に与える影響について検討した。

還流冷却管を付した500mlの三角フラスコに純水200mlをとり、これにモンモリロナイト（クニミネ工業製クニピアF、以下粘土とのみ記載）4gを加え、80℃で17h分散させた。上記粘土試料の陽イオン交換容量（115meq/100g、以下CEC）に対して、12.5、25及び50%のAl水酸化物カチオンを、100倍量の純水に溶かし室温で16h養生した後に、上記懸濁液に加え80℃で攪拌しつつ17h接触させた。媒液中の塩素イオンを陰イオン交換樹脂により除いた後、粘土のCECに対して87.5、75及び50%のチアベンダゾール銀錯体（以下TBZ銀錯体）を加え、80℃で17h攪拌して懸濁粒子と接触させた。Al水酸化物カチオン添加17h後と、TBZ銀添加17h後の試料懸濁液をいずれもスライドグラス上に採取し、風乾後、薄膜X線回折法（以下XRD法）により粘土試料の底面間隔の変化を調べた。また、試験管に純水5mlをとり、これに上記により作製した試料2mgを添加し試験管ミキサーにより1分間混合したとき、また同じ試料を超音波浴中に10分間置いた直後、さらにそれを1h静置した後の試料懸濁液の状態を目視観察し、試料の分散性（親水性）を比較した。

2.2 モンモリロナイトとカテキン化合物の複合化

近年、ポリフェノールの抗酸化作用や抗菌作用が注目されているが、カテキン類もその一種として天然物からの抽出法や機能評価など研究が盛んである。そこで、本研究では、天然物から抽出したカテキン化合物の粘土層間への導入について検討した。カテキン類の粘土層間への導入に当たっては、カテキン類の錯形成剤として粗製エピガロカテキンガレート（ $C_{22}H_{18}O_{11}$ 、 M_w :458、以下EGCg）を、また交換性陽イオンには Fe^{2+} を、硫酸第1鉄6水塩（ $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ）として加え、次のいくつかの方法により粘土と接触させた。すなわち、粘土の2mass%懸濁液を、冷却管を付した500mlの三角フラスコにとり、その中に、①粘土陽イオン交換容量（CEC）に対し100%のEGCg水溶液を加える方法、②同じくCEC100%の鉄塩-EGCg水溶液を一度に

加える方法、③はじめにCEC100%の硫酸第1鉄水溶液を加えその後にEGCg水溶液を加える方法、さらに、④はじめにCEC50%のAl多核水酸化物カチオン水溶液を加え、次いで硫酸第1鉄水溶液を加えた後、EGCg水溶液を加える4方法を検討した。それぞれの実験において、硫酸第1鉄水溶液及び鉄塩-EGCg水溶液はpH3の塩酸性水溶液を用い、反応時間は一部を除き17hとした。試料懸濁液をピペットで採取し、これをスライドグラス上に滴下し展開した後に80℃で乾燥し、XRD法により粘土試料の底面間隔の変化を測定した。また、各試料を105℃で乾燥した後に、その化学組成を波長分散型蛍光X線分析装置（フィリップス社製、MagixPRO、以下XRF）によりファンダメンタルパラメーター法（以下FP法）で求め、さらに試料中の炭素、窒素を元素分析計（カルロエルバ社製、エレメンタルアナライザ1208型）により測定し、前記XRFによる分析値の軽元素補正を行った。

2.3 ハイドロタルサイトとオーキシン系植物生長調節剤の複合化

ハイドロタルサイト（以下HT）は $Mg_{(8-x)}Al_x(OH)_6(CO_3^2) \cdot 4H_2O$ の化学式で表され、陰イオン交換能をもった無機層状化合物である。陰イオン交換はこの化合物の層間にある CO_3^{2-} イオンによってもたらされ、この化合物を一度400~500℃で熱処理し、層間を脱炭酸した後に陰イオンを含む水溶液中に投入すると、再水和と同時に陰イオンや糖、アミノ酸等の有機物がこの化合物の層間に入ることが知られている⁹⁾。一方、本研究のグループではモンモリロナイト層間に植物生長ホルモンの6-ベンジルアミノプリン(BAP)-銀錯体が導入されることを確認している。同じ植物生長ホルモンのオーキシン系有機酸は金属錯体を作りにくいことから、ここではHT層間へのオーキシン系植物生長調節剤2種の導入を試みた。操作は次のように行った。1-ナフチル酢酸（ $C_{10}H_7CH_2COOH$ 、 M_w :186、以下NAA）100mM水溶液100ml及びインドール酪酸（ $C_{12}H_{13}NO_2$ 、 M_w :203、以下IBA）の50mM水溶液100mlをそれぞれ還流冷却管を付した500ml三角フラスコにとり、これに前出の熱処理HT（協和化学製、500℃処理）0.4gを加え、室温（25℃）及び50℃で攪拌・還流した。所定時間経過後に試料懸濁

液を採取し、スライドガラス上に展開し風乾した後、XRD法によりその底面間隔の変化を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 銀錯体とAl水酸化物カチオンの導入順序の影響

粘土層間に80℃でAl水酸化物カチオンのみを導入すると、その底面間隔はAl水酸化物カチオン12.5%添加したとき12.8Åであったが、25%添加すると回折ピークはブロードで15.0Åに、また、50%添加すると底面間隔は16.1Åへと増加した。これらの値はAl水酸化物カチオンを100%添加したときの19Åに比べて小さく、Al水酸化物カチオンの添加量によって粘土層間への進入状態が異なるためであろうと考えられる。以上のAl水酸化物カチオン導入試料に、TBZ銀錯体をいずれも50%加えると、底面間隔は21.2Å (Al12.5%)、20.0Å (Al25%)及び20.5Å (Al50%)といずれも増加した。因みにTBZ銀錯体、Al水酸化物カチオンの順序で添加した粘土試料の底面間隔は17.5Å (Al:75%)、20.6Å (Al:50%)及び21.6Å (Al:25%)であった。Al水酸化物カチオン50%の試料では添加順序が変わっても底面間隔はほぼ同じ値になっており、底面間隔はTBZ銀錯体の導入量に依存していることが分かる。因みに、Al水酸化物カチオンを先に加え、次いでTBA銀錯体を加えて作製した試料は親水性で、純水中で容易に高分散の状態となった。

Al水酸化物カチオンを前添加した銀-粘土系抗菌剤の懸濁液の様子を図1に示す。これによると、疎水性の銀TBZを粘土のCECに対して87.5%添加し

たAl12.5AGTBZ87.5以外の試料は、手による振とうで速やかに水中に分散した(試料名におけるAlはAl水酸化物を、AGTBZは銀錯体を表し、その順序と数値はそれぞれの添加順序と粘土のCECに対する添加量%を示す)。この結果は超音波浴中で試料を分散させても変わらなかったが、そのまま放置すると、Al水酸化物カチオンの添加量が多く、Ag(TBZ)₂錯体添加量が少ないAl50AGTBZ50、Al25AGTBZ50を除いて、他の試料では粒子の沈降が起きた。

以上の結果を考察するために、疎水性のTBZ銀錯体の添加量%から親水性のAl水酸化物カチオン添加量%を差し引いた値を、仮の疎水性値として定義すると、図1中の試験管試料は左から右に疎水性値0、25、50、37.5、62.5、70となる。この数値の序列は超音波浴処理1h経過後の試験管内の分散状態(図1右)とよく対応している。すなわち、上記により定義した疎水性値が小さいものほど白濁状態が維持され親水性であることから、層間化合物による親水性には加成性があると見て良い。一方、TBZ銀錯体を先に加え、Al水酸化物カチオンを後から添加した試料では、上記の疎水性値が0の場合でも水への分散が困難であることがこれまでに分かっており、この加成性はAl水酸化物カチオンを前添加したときに限られるようである。

Al水酸化物カチオン、TBZ銀錯体ともに+荷電を有するが、Al水酸化物カチオンは親水性であることから、粘土の層面(-荷電をもつ)にまず吸着し、それから粘土の層間に移動したことが考えられる。

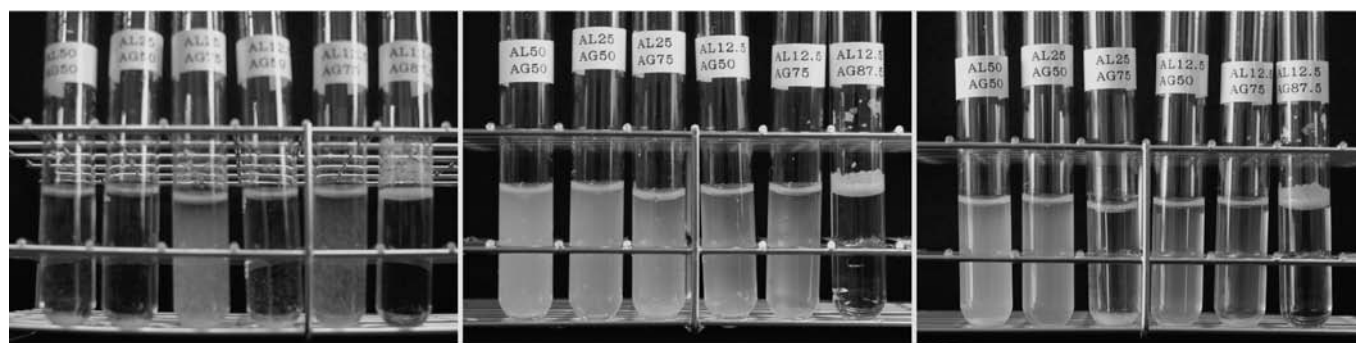


図1 Al水酸化物カチオンを銀錯体の前に添加した抗菌剤の分散性(左:試験管ミキサーによる振とう10分後、中央:超音波浴による振とう10分後、右:超音波浴10分後、1時間放置したもの。各図の試験管はいずれも左からAl50AGTBZ50、Al25AGTBZ50、Al25AGTBZ75、Al12.5AGTBZ50、Al12.5AGTBZ75、Al12.5AGTBZ87.5の各懸濁液である。)

表1 Al水酸化物カチオンとTBZ銀の添加順序のMIC値への影響

層間化合物の割合		Al水酸化物カチオンを後添加	Al水酸化物カチオンを前添加
TBZ銀	Al水酸化物カチオン		
100	0	100	—
75	25	400	200
75	12.5	—	400
50	12.5	—	800
50	25	400~800	400
50 (%)	50 (%)	800~1600(mg/l)	400(mg/l)

一方、TBZ銀錯体は疎水性であるために、層面への吸着は安定ではなく（絶えず水分子に接するため）、結果として粘土層間への移動が起こり易かったものと考えられる。例えば粘土にその層間CECの100%のAl水酸化物カチオンを添加した実験において、層間距離が安定化するのに16h以上を要したのに対し⁷⁾、同様にTBZ銀錯体を加えた場合、層間距離ははじめから20~21 Åが観測されている。従って、Al水酸化物カチオンを前添加したときの親水性は、粘土の層面に吸着し残存するAl水酸化物カチオン自身に依る可能性が高い。蛍光X線分析による銀、炭素の分析値ではAl水酸化物カチオン及びTBZ銀錯体の添加順序の影響はなかった。

試料の抗菌力を大腸菌の最小発育阻止濃度（MIC）と比較すると表1のようになる。Al水酸化物カチオンを後添加したときよりも前添加したときの方がいづれもMIC値は小さく、抗菌力が改善されていることが分かる。

3.2 カテキンの粘土層間への導入

(1) EGCg水溶液の添加による変化

粘土懸濁液にEGCg水溶液を加え80℃で接触させたとき、底面間隔は約13 Åであった。この値はEGCg添加前と変化はなく、粘土層間へのEGCgが導入されたか否かは不明である。

(2) 鉄塩-カテキン水溶液の添加による変化

鉄塩-カテキン水溶液は硫酸第1鉄6水塩（FeSO₄・6H₂O）の塩酸酸性水溶液（pH3）にEGCg水溶液を加えて調製した。水溶液は透明であり沈殿物は存在しなかった。この水溶液を粘土試料のCECに対して100%加え室温で接触させたとき、粘土試料の底面間隔は14.6 Åであったが、水温を40℃にす

ると14.1 Åに、また80℃にすると14.0 Åに減少した。なお、試料懸濁液のpHを1N-NaOHにより7に調節すると底面間隔は12.8 Åに減少した。

表2にNaOHによる中和前の試料のXRF分析結果（及びCHNコーダーによる結果）を示す。この試料の炭素含有量は6.3mass%、Fe₂O₃は3.7mass%であり、鉄塩-EGCg水溶液を添加する前の炭素、Fe₂O₃（約1.5mass%）よりも明らかに増加している。以上のことから、鉄-EGCg錯体は粘土試料の層間（もしくは層面）に何らかの状態が存在したのと考えられる。

(3) 硫酸第1鉄水溶液を添加後にEGCg水溶液を加えたときの变化

粘土懸濁液にはじめに硫酸第1鉄水溶液を添加・接触させた後に、EGCg水溶液を加えたときの粘土のX線回折図形の変化を図2に示す。これによると、鉄塩水溶液を加え室温で攪拌した後の底面間隔は14.9 Å（及び12.8 Å）であった。この底面間隔値は

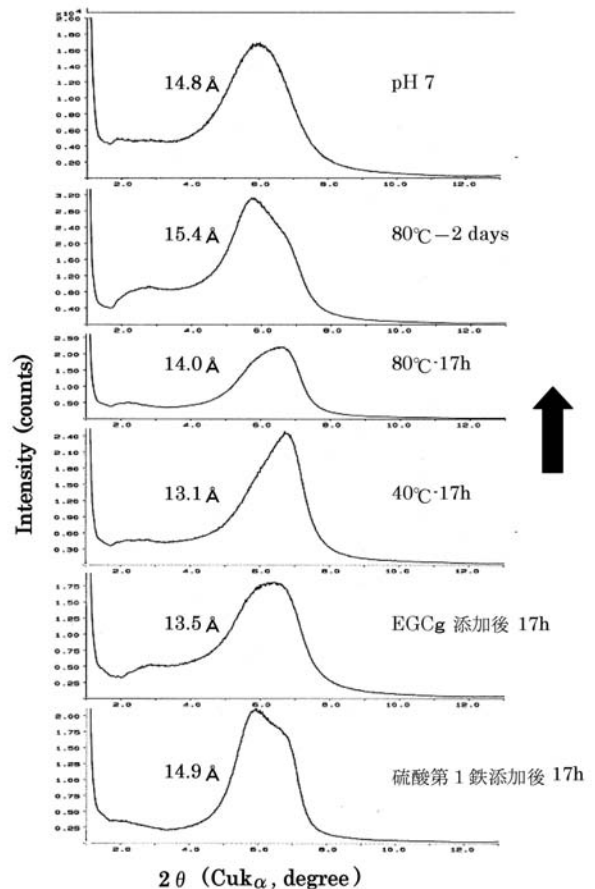


図2 硫酸第1鉄及びEGCg添加並びに中和によるモンモリロナイトのX線回折図形の変化

鉄(II)イオンの粘土層間への進入によるものと考えられる。次にEGCg水溶液を加えるとピークはブロードになり回折ピークの極大位置は13.5 Åとなったが、これは一旦粘土層間に入った鉄イオンが再び水溶液中に溶出し、EGCgと錯塩を形成したためであるかも知れない。水温を40°Cに上げると底面間隔はさらに減少し13.1 Åになったが、水温を80°Cにするとピークは底角側にブロードになり底面間隔は14.0 Åになった。さらに80°Cで継続的に攪拌を続けると回折ピークは15.4 Åになった。このように、EGCgの添加によって一旦、層間から溶出したと考えられる鉄イオンは、水温を上げることにより、再び層間に移動したのと考えられる。1N-NaOHで中和すると粘土試料の底面間隔は14.8 Åと、幾分減少した。

表2に上記の方法で得られた試料のXRF分析値(並びにCHNコーダー分析値)を示す。これによれば試料のFe₂O₃は5.6mass%、炭素は13.0mass%と、硫酸第一鉄-EGCg水溶液を加えたときに比べ、特に炭素含有量が大幅に増加している。以上のことから、鉄塩-EGCgは錯体として粘土層間に導入されている可能性が高いと考えられる。

(4) Al水酸化物カチオン、硫酸第1鉄水溶液、EGCg水溶液の順に加えたときの变化

粘土懸濁液にAl水酸化物カチオン水溶液、硫酸第1鉄塩酸性水溶液、EGCg水溶液の順に加えたときのX線回折図形の変化を図3に、また、化学分析値を表2にそれぞれ示す。この実験は粘土層間をAl水酸化物カチオンによって予め拡げておくことを目的として行った。粘土試料に加えたAl水酸化物カチオンは粘土CECの50%である。室温における接触では、X線回折ピークはブロードで底面間隔は13.2 Åであったが、80°Cでは15.8 Åとなった。

粘土にAl水酸化物カチオン及びTBZ銀錯体を加え

たときの底面反射の変化(最下段)を図3に示すが、前記80°Cの底面間隔の値はほぼ同じものであった。鉄塩水溶液及びEGCg水溶液を加えたときの底面間隔はそれぞれ16.3 Å、16.6 Åであり、Al水酸化物カチオンの導入による底面間隔と大差はないことから、EGCgが粘土の層間にあったとしても、Al水酸化物カチオンによるピラーを障害しないような、層

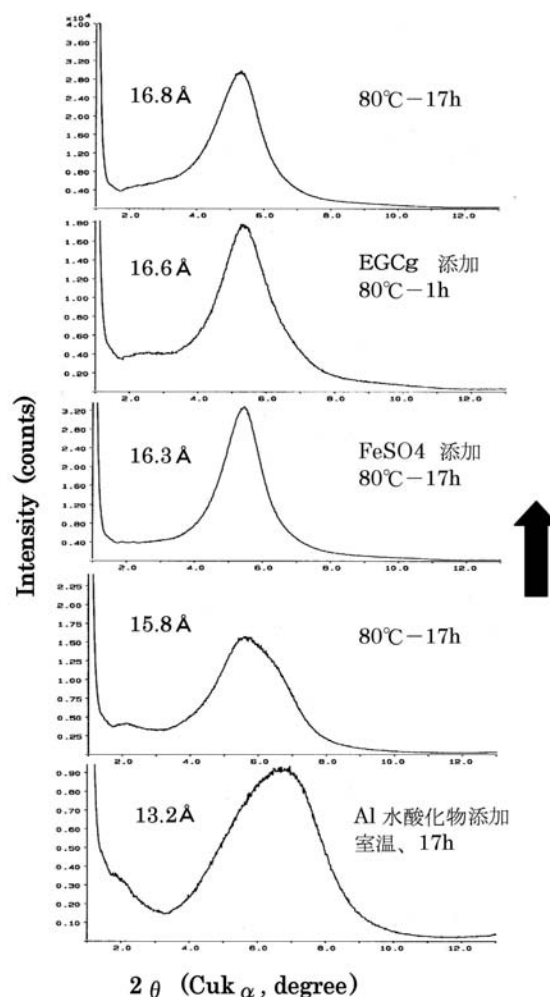


図3 Al水酸化物カチオン、硫酸第1鉄及びEGCE添加物によるモンモリロナイトのX線回折図形の変化

表2 鉄塩及びカテキン添加後のモンモリロナイト試料の分析値 (mass%)

試料名	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C	N
②鉄塩-カテキン水溶液添加	64.4	0.1	20.8	3.7	0.3	2.9	6.3	0.4
③鉄塩添加→カテキンの順に添加	58.0	0.1	18.6	5.6	0.3	2.6	13.0	0.6
④Al水酸化物→鉄塩→カテキンの順に添加	60.5	0.1	24.9	4.0	0.2	2.7	6.0	0.1

面に平行な状態で進入したものと考えられる。表1にXRF分析結果を示すが、Fe₂O₃及び炭素はそれぞれ4.0mass%、6.0mass%であった。この値は鉄塩-EGCg水溶液を加えたときの値にほぼ近いものであるが、この実験では添加した鉄塩、EGCgがともに試料の層間CECの50%であったことから、鉄塩-EGCgがより効果的に粘土層間に導入されたと考えられることが出来る。

3.3 HT層間へのオーキシン系植物生長調節剤の導入

熱処理HTにNAAを加え接触させたときのX線回折図形の変化を図4に、また、同様にIBAを還流処理したときのX線回折図形の変化を図5に示す。

まずNAAを加えたときの熱処理HTの変化を見ると、室温-24hで既に多くのピークが現れており、再水和時の7.6 Å付近のピーク以外に、18.8 Å、16.2 Å、13.0 Åなどのピークが認められる。還流温度を50°Cに上げてさらに24h処理を行うと、これらのうち18.8 Å、16.2 Åのピーク高さは低下したが、13.0 Åのピークはより大きくなっている。さらに還流処理を24h継続したときの変化はあまりないことから、13Åの回折ピークはNAAの導入によってもたらされたものと考えられる。面間隔を13 Åとして、HTの8面体層の厚みである4.8 Åを差し引くと、NAAの導入による層間距離の広がりには概ね8 Åになる。以上、未だ不明の点は少なくないが、NAAの導入は50°C以下の温度でも進行したことが示唆される。

次に熱処理HTにIBAを還流処理した試料のX線回折図形の変化について述べる。HTにIBAを室温-24hの条件で接触させたとき、5.7 Åのピークが最も大きかった。この結果は処理温度を50°Cに上げた場合も同様で、回折ピークはより強いものとなった。5.7 Åの回折ピーク以外では、6.4 Åのピークが接触時間の経過とともに大きくなっており、再水和による7.6 Åのピークは、処理時間が長くなると消失する傾向にある。また、50°C処理を行った試料では24.7 Åの回折ピークも現れており、長周期の構造ができていいる可能性もある。いずれもIBA導入によってもたらされた結果と考えられるが、ここでは、NAAの場合と同様、HTへの植物生長調節剤導入の可能性についての記載としてとどめておきたい。

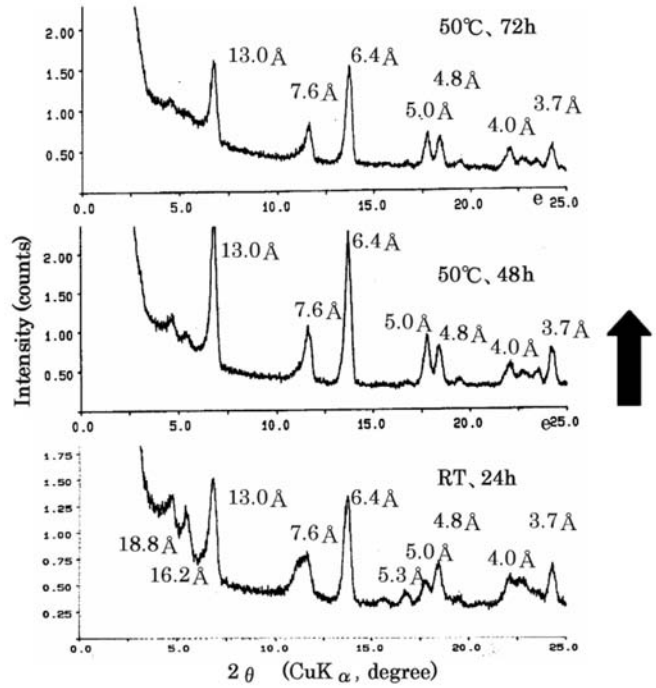


図4 50°C熱処理HTへのナフチル酢酸 (NAA)の導入

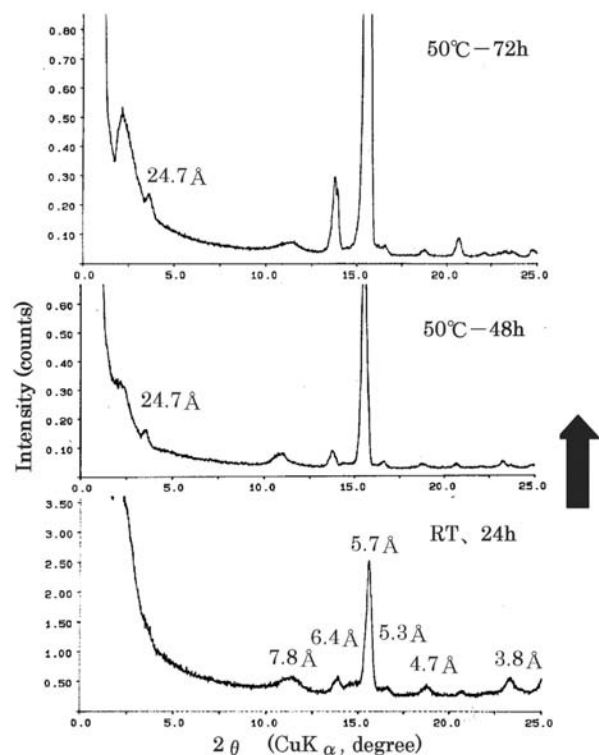


図5 50°C熱処理HTへのインドール酢酸 (IBA)の導入

4. まとめ

以上、銀-Al水酸化物カチオン-粘土系抗菌剤の実用化に際し求められる抗菌剤の改良と、一部の材料開発を実施した。得られた知見をまとめると次のとおりである。

(1) 粘土にチアベンダゾール銀錯体を導入すると得られる抗菌剤が疎水性となり、抗菌力に間接的に影響していたが、Al水酸化物カチオンの前添加（銀錯体の前に添加すること）で大幅に改善できることが分かった。水中での分散性は、本稿で定義した疎水性値が50%を上回らないようにAl水酸化物カチオンを添加する必要がある。

(2) 粘土にポリフェノールの一種であるカテキン（エピガロカテキンガレート粗抽出物）と硫酸第1鉄の塩酸酸性水溶液を加え、粘土層間への導入を試みた。蛍光X線-CHNコーダーによる分析から、炭素を6mass%以上、 Fe_2O_3 を3.7mass%以上含有しており、カテキンは粘土層間（層面）へ進入したものと考えられる。

(3) HTに植物生長調節剤のナフチル酢酸(NAA)及びインドール酪酸(IBA)水溶液を接触させ、得られた試料のX線回折分析から、HTの再水和以外による回折ピークを確認した。未だ不明な点もあるが、HT-植物生長調節剤複合材料開発の可能性を示す結果と位置づけられる。

5. 共同研究全体の概要

5.1 研究の成果

本研究は参加5機関が素材開発と評価技術研究のグループに大きく分かれ、素材開発グループでは主に製造技術、抗菌剤の改良を、また、評価技術研究グループでは抗菌力や防カビ能などの既存の評価技術の整備に取り組んだ他、迅速評価技術の開発を行った。さらに新たな生理活性機能をもつ素材の開発には参加全機関で取り組んだ。以下に具体的に得られた研究成果を記す。

(1) 粘土層間への銀錯体やAl水酸化物カチオンの導入について、その際の適正な温度と時間を明らかにした。

(2) 粘土に疎水性の銀錯体を導入すると、得られる抗菌剤が疎水性となり、抗菌力に間接的に影響していたが、Al水酸化物カチオンを銀錯体の前に添加

することで大幅に改善できた。チアベンダゾール銀錯体の場合は、その約50mol%のAl水酸化物カチオンを添加する必要がある。

(3) 低廉な粗製ベントナイトに、チアベンダゾール銀錯体を添加して作製した抗菌剤はMIC値が200ppm（大腸菌）と十分な抗菌力をもつもので、製造コスト低減の観点から活用が期待される。

(4) 粘土と植物生長調節剤やポリフェノールの一種であるカテキンや没食子酸を金属錯体カチオン化して複合化を行った。新たな材料であり今後の応用製品開発が期待される（特許出願）。

(5) 陰イオン交換能をもつハイドロタルサイト(HT)に、植物生長調節剤のナフチル酢酸(NAA)やインドール酪酸(IBA)水溶液を接触させ、上記と同様に複合化した。陽イオン交換型の粘土と相補の関係にある（特許出願）。

(6) 抗菌力評価試験法のマニュアル（液体培地希釈法、寒天平板培地法、微量液体希釈法、ATP法による迅速抗菌力試験法等）を作成し、県内事業所へ普及した。

(7) 無機材料との複合化に用いる生理活性物質として、天然素材から抽出したカテキン等のポリフェノールについて検討し、その中に特に高い生理活性を示す素材を見出した。

(8) 未だ確立されていない抗菌剤の防カビ試験法として、凍結乾燥したカビ胞子を用い、マイクロプレートにより効率よく試験結果を得る方法を開発した。この方法により大幅な時間短縮と試験操作の簡素化が図られることが明らかとなった。

(9) 本研究による抗菌剤を配合した粒剤により、生花の延命が可能になったことが明らかになった。さらに再現性について確認し、抗菌剤の応用製品として実用化を図る計画である。

5.2 研究の実施体制

(1) 研究組織・管理体制

- ①事務局 長崎県窯業技術センター
- ②研究機関
 - 素材開発研究グループ
 - 産業技術総合研究所中部センター
 - (株)微研テクノス
 - 長崎県窯業技術センター
 - 評価技術研究グループ

- 県立長崎シーボルト大学
- 長崎県衛生公害研究所
- (株)微研テクノス

(2) 研究者氏名

●(株)微研テクノス

田道 雅治、浦川 隆治、森田 茂
松本 弘幸、太田美奈子、谷村 雄大
弘川 抄子、川内 康弘、弦巻 綾香

●県立長崎シーボルト大学

上田 成一、野口 美和

●産業技術総合研究所中部センター

大橋 文彦

●長崎県衛生公害研究所

田栗 利紹

●長崎県窯業技術センター

阿部 久雄（オーガナイザー）、木須 一正

文 献

- 1) 例えば、繊維製品新機能評価協議会、「抗菌加工製品の概要」、JAFET通信創刊号
- 2) 大橋文彦、阿部久雄、田栗利紹、「陶磁器製品用抗菌剤の製造方法」、特開2002-20158、平成14年1月23日公開
- 3) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、上田成一、

「陶磁器製品の抗菌処理に関する研究」、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.68-83、2000

- 4) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、「粘土-銀錯体複合材料の陶磁器製品における抗菌力」、日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集、p.52、2000
- 5) 田栗利紹、阿部久雄、右田雄二、上田成一、「銀系抗菌加工陶磁器製品のATP法による迅速抗菌力試験」、防菌防黴誌、29(8)489-495、2001
- 6) 成田榮一、粘土科学、40(3)、173-178(2001)
- 7) 阿部久雄、木須一正、田栗利紹、平成14年度長崎県窯業技術センター研究報告(50)、pp.1-5、2004
- 8) 白水春雄、粘土鉱物学、朝倉書店、1988、p.47
- 9) 鈴木憲司、堀尾正和、増田浩之、森聡明、日本化学会誌、11、1310-1319、1992

謝辞 研究報告本文中の抗菌力(MIC値)は(株)微研テクノスにお願いして得られた結果である。この場を借りて、厚く御礼申し上げる。

－プロジェクト研究－

藻場再生のための食害動物対策技術開発

－藻食性魚類の忌避する物理的手法による食害防護手法の検討－

研究開発科 吉田英樹
総合水産試験場 桐山隆哉

1. はじめに

海藻類の群落である藻場は、魚類の産卵場、稚魚の育成の場として重要である。しかし海藻類が消失する「磯焼け」現象は、10年ほど前から特に顕著となり、長崎県総合水産試験場の実施した平成6年の調査では、長崎県の有用海岸線総延長のうち19.6%にあたる397kmが磯焼け状態となっていることがわかった。さらに平成10年以降は、アラメ類などの大型褐藻群落の衰退が顕著となり、藻食性魚類による食害が衰退の一因として考えられている。そのため、藻場を魚の食害から防護する技術の開発が望まれている。

基質の主原料には、従来廃棄物として埋立処分されている溶融スラグ、ガラスビン廃棄物、陶磁器くずを用いた。

溶融スラグとは、焼却灰や下水汚泥を1500℃の高温で溶融、水砕したもので、県内で数千トンの溶融スラグが排出されている。

ガラスビン廃棄物は、全国的に30万トンほど廃棄されている。ガラスビンの特徴は、800℃以下で焼結可能で、無色、茶色、緑色、青色などのカラーバリエーションを有することである。

陶磁器くずは、陶磁器製造業が集積する波佐見町において年間200トンほど排出されている。

いずれの廃棄物も県内で大量に排出されることから、その有効利用が望まれている。

当センターでは、アイゴやイスズミといった藻食性魚類から海藻を防護することを目的として、産業廃棄物等の未利用資源を原料として海藻着生基質を開発し、忌避物質の包埋や摂食抑制可能な基質の構造、材質について検討した。

2. 実験方法

溶融スラグ、ガラスビン、陶磁器くずを主原料として、それぞれに焼結助剤となるガラス粉および成形強度を付与する糊剤を添加し、適量の水を加えて混合して成形用の原料とした。ガラス粉、糊剤および水の添加量は、主原料の粒度および特性に応じて微調整した。

基質の焼成には、出力10kWの電気炉を用いた。

溶融スラグまたは陶磁器くずを原料とする基質の焼成温度は950℃に設定した。950℃まで100℃/hrで昇温し、30分保持した後炉冷という条件で焼成した。

ガラスビン廃棄物の示差熱分析結果を図1に示す。ビンガラスは約726℃にガラス転移点、約780℃に軟化点が存在することがわかった。すなわち焼成温度が780℃を超えるとガラス粒子自身が軟化し、基質形状を保持できない。したがってビンガラスを原料とする基質の焼成温度は、焼結が促進されかつ形状を保持できる750℃とした。

藻食性魚類が摂食しにくい基質形状の検討のために、その実験準備として総合水産試験場の水槽において溝付き基質上にホンダワラの幼胚を落とし、着生試験を開始した。

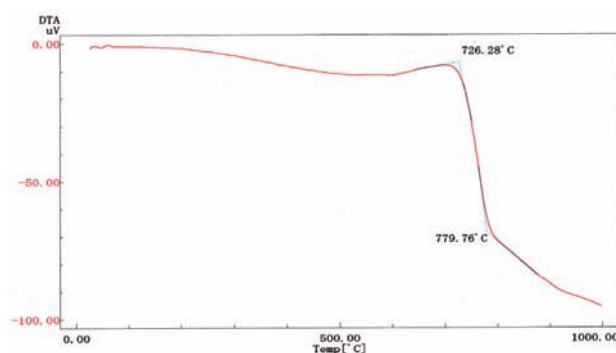


図1 ガラスビン廃棄物の示差熱分析結果

3. 結果及び考察

3.1 忌避物質を含有した海藻着生基質の開発

忌避物質埋込用の凹凸形状を有する基質を試作するため、縦割りした塩ビパイプを木型底面に配置し成形を行った。塩ビパイプを配した木型及び各原料を用いた基質を図2に示す。塩ビパイプを使用すると、離型性が良好で作業性の向上に大きく寄与した。

ガラスビン廃棄物を原料とする基質は、軟化点より低い750℃で焼成したにもかかわらず変形が見られた。基質自体が大きいため自重により変形したと思われる。



図2 塩ビパイプを配置した木型及び各原料を用いた基質

3.2 藻食性魚類が摂食し難い基質形状の検討

幅5,10,15,20mmのそれぞれに対して深さを5,10,15,20mmとした16種類の溝を想定して、そのうち4種類ずつを基質表面に配した基質を作製した。溝の形成にはあらかじめ作製した角柱を木型底面に配置し成形を行った。角柱を配した木型及び熔融スラグを原料とした成形体をそれぞれ図3に示す。

角柱を底板に固定していないため、成形体を木型から外すと角柱がブロック側に食い込んだ状態となる。大きいサイズの角柱は、強度が十分ではない成形直後でも取り出すことができるが、特に幅5mm・深さ20mmの溝形成用角柱は取り出すのが困難なため、乾燥後に取り出した。この際も取り出しに時間

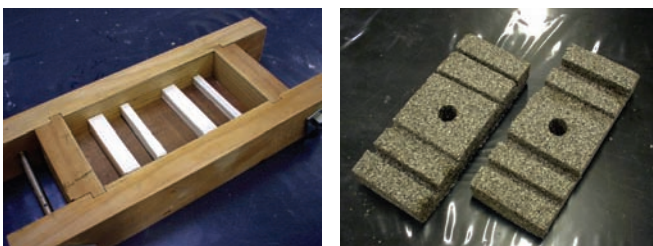


図3 角柱を配置した木型及び熔融スラグの成形体

を要した。

3.3 プレス成形技術の検討

量産化によるコストダウンを目的として、図4左に示す当センター保有の油圧プレス機（最大プレス圧：250トン）による成形技術について検討した。

一般にプレス成形には粘土等を含む可塑性原料が適しているため、本研究で用いるようなほとんど可塑性がない原料はプレス成形には本来不向きである。そのため糊剤や水分の調整、可塑性原料の添加、プレス圧の調整等により、プレス成形に最適な条件を検討しなければならない。

油圧プレス機に金型を取り付け（図4右）、熔融スラグを原料とするブロックの成形試験を実施した。

原 料	熔融スラグ
基質サイズ	252×126×15mm（同時2個抜き）
プレス圧	200kg/cm ² （総荷重63.5トン）

以上の条件で成形した結果、プレス工程は問題なく完了した。しかし高圧プレスにより成形体が金型に圧着された状態となったため、元々強度が低く保形性がない熔融スラグの成形体を無理に取り上げようとすると崩れてしまった。

3.4 基質への海藻着生試験

着生試験は図5に示す総合水産試験場の水槽内で実施した。

平成16年2月2日の段階では、数mm程度の幼体を確認できた。さらに3月1日には10mm前後、4

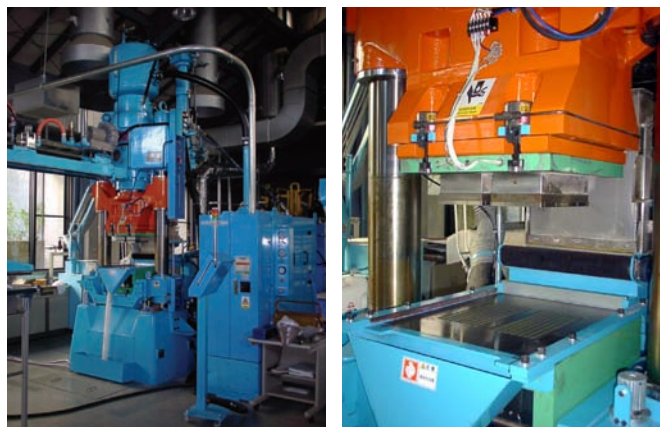


図4 油圧プレス機及び金型部

月5日には20mm程度まで幼体の成長が見られた（図6）。しかし4月5日の段階では、図7に示すように、ホンダワラよりもフクロノリがより多く繁殖して基質表面を覆い尽くし、ホンダワラが埋もれているような状況であった。

基質に形成した溝のうち5mm幅の溝には小さな巻き貝が住みつきやすい傾向が見られ、海藻の着生を阻害する要因にもなりかねない。食害魚種の対象としているアイゴの口のサイズなども考慮すると、溝サイズは幅10mm以上あれば十分と思われる。

4. まとめ

藻食性魚類から海藻を防護することを目的として、産業廃棄物等の未利用資源を原料として海藻着生基質を開発し、忌避物質の包埋や摂食抑制可能な基質の構造、材質について検討した。

(1) 原料となる廃棄物の物性に応じて最適な焼成温度を決定しなければならない。

(2) 忌避物質包埋用基質の成形には、作業性の面から塩ビ製パイプが適している。

(3) 基質に付与する摂食し難い構造として、幅及び深さの異なるコの字型溝を形成した。

(4) 幅5mm、深さ20mmの溝形成の際、溝形成用角柱の除去が困難であった。

(5) 油圧プレス機による成形方法を検討した結果、成形体が金型に圧着し、取り出すことができなかった。

(6) 海藻着生試験を実施し、ホンダワラの着生及び生育が確認できた。

(7) 製造工程における作業効率や着生状況を考慮すると、摂食抑制用の溝幅は10mm以上あればよいと思われる。

以上のことから、今後海藻が着生しやすい素材の探索、プレス成形性の向上、摂食抑制効果の高い形状についてさらに検討を行う。

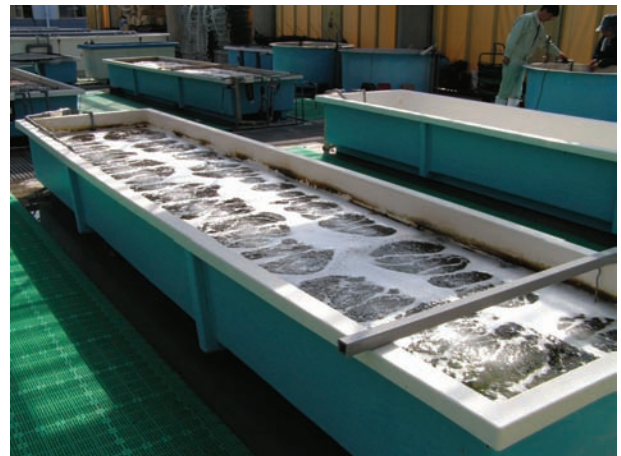


図5 実験水槽



2月2日

3月1日



4月5日

図6 ホンダワラの生育状況（平成16年）



図7 ふくろのりの繁殖状況

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

— 経常研究 —

半導体型においセンサを応用した揮発性有機化合物の高感度モニタリング技術の開発

研究開発科 永石 雅基
衛生公害研究所 香月幸一郎・豊坂 元子

1. はじめに

近年、環境問題に国民の関心が高まる中、環境衛生に関わる機関では、シックハウスの原因である揮発性有機化合物（ベンゼン、ホルムアルデヒド等）や有害大気汚染指定物質（トリクロロエチレン等）の規制や監視等の立ち入り検査を実施している。そして、現場では発生している揮発性有機化合物が排出抑制基準以下であるかを迅速、且つ高感度に対応する装置がないため、サンプリングしたガスを持ち帰り、分析した後に指導を行っている。しかしながら、立ち入り検査と指導の間に時間的な差があるため厳密な指導を行い難いという問題があり、環境衛生機関では、現場で直に高感度計測できる装置が要望されている。また、産業界においても製品の品質やPL法の対応等に関し、客の要求が厳しくなってきたこと、及び従業員に対する労働安全の遵守といった観点からも有害物質の検出・除去が望まれている。このような状況から、揮発性有機化合物や有害大気汚染指定物質等の排出抑制基準に対応できるポータブルで高感度なおいセンサ用の素子を開発する事を目的とした。具体的な実験では、 SnO_2 系素子を基本センサに用い、揮発性有機化合物の中でも感度が得られ難く、センサの開発があまり行われていないベンゼンを対象ガスにして、 SnO_2 系センサのベンゼンに対する応答挙動を検討した。

2. 実験方法

センサ材料の酸化スズ(SnO_2)は、図1に示す方法により、まず塩化スズ2水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)に等モルのシュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)水溶液を添加・混合して生成したシュウ酸スズ(SnC_2O_4)を蒸留水でろ過洗浄後、 105°C で乾燥させ、空气中、 500°C — 5h 焼成することにより調製した。次に、得られた酸化スズ

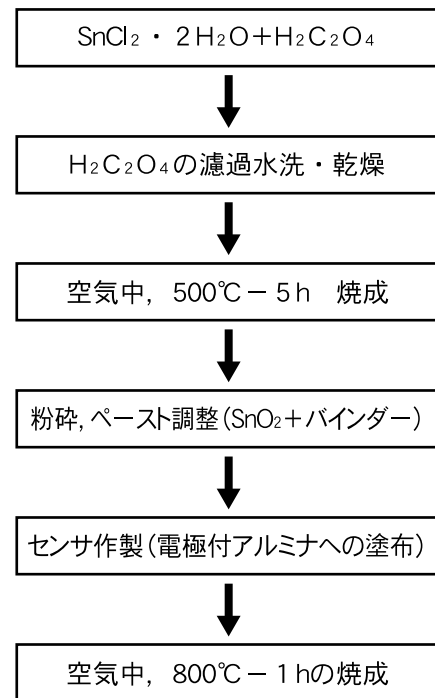


図1 シュウ酸と塩化スズを出発原料とした SnO_2 センサの作製方法

(SnO_2)は遊星型ボールミルにて粉碎後、アクリル酸エステル共重合体のバインダー(OS-4530)を加え、三本ローラーで混練してペーストを調製した。このペーストを金電極を焼き付けたアルミナチューブに塗布し、空气中、 800°C — 1h 焼成することで酸化スズ系のセンサ素子を作製した。また、増感材として貴金属の白金を SnO_2 に担持する場合は、 500°C で焼成した SnO_2 に塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)をPtとして $0.2\text{wt}\%$ となるよう添加し、水素気流中、 600°C で還元処理を行った後、先の酸化スズ系センサの作製と同様な方法でペーストを調製することで白金担持センサ素子(以下 $0.2\text{wt}\%\text{Pt-SnO}_2$ センサと略す)を作製した。続いて、作製したセンサ素子

は、図2に示す測定装置に組み込み素子抵抗を測定した。

測定では、温度を制御した電気炉中において、被検ガスと標準ガスを切り替え、それぞれの電圧を測定することで素子抵抗 ($R = \{(V_s / V) - 1\} \times R_o$) を算出した後、被検ガス中の素子抵抗(R_g)と空気中の素子抵抗(R_a)を比較して、ガス感度 ($= R_a / R_g$) を導いた。ここで、 V_s は印加電圧、 V は基準抵抗の電圧、そして R_o は基準抵抗である。

尚、センサ抵抗測定時の条件は、標準ガスにエアを用い、被検ガスとして100ppmのベンゼンをエアで調製したガスを使用した。また、測定時のガス流速は100ml/minの条件で行った。

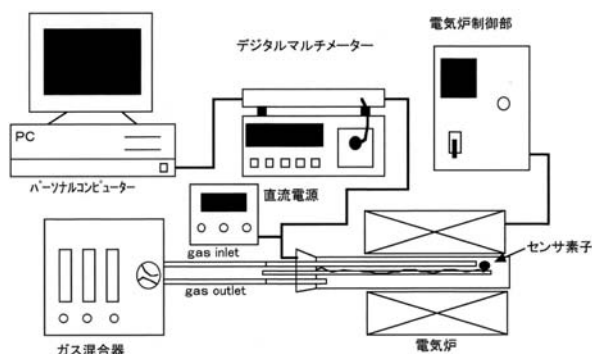


図2 センサ抵抗測定装置の概略

3. 結果及び考察

作製した SnO_2 センサおよび0.2wt%Pt- SnO_2 センサについて、標準ガス（空気）から被検ガス（100ppmベンゼンガス）に切り替えた時の応答挙動を図3と図4にそれぞれ示す。また、それらセンサのガス感度を測定温度に対してプロットしたガス感度の温度依存性を図5に示す。

この結果から、 SnO_2 単独のセンサにおけるベンゼンガス感度は200℃で約1程度で、その後500℃付近まで温度を上げるのに伴わずかにガス感度は増加するものの、それでも最大で約2程度と低感度であり、さらに温度を上げるとガス感度は逆に低下した。

一方、Ptを0.2wt%担持させた SnO_2 センサでは、100ppmのベンゼンガスに対する感度が高くなり、その増加率は未担持の SnO_2 センサに比べ約3倍に

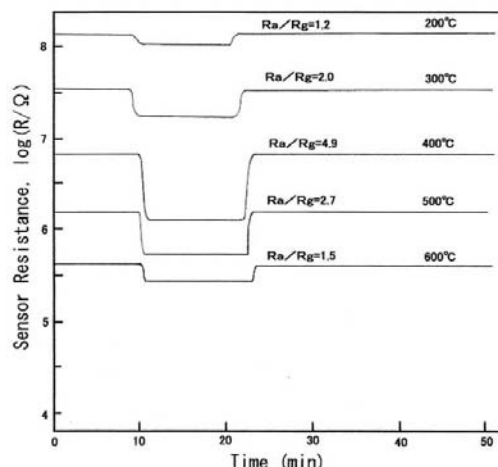


図3 各温度における SnO_2 センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

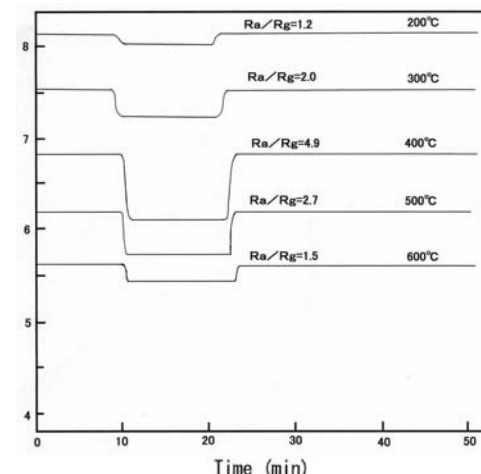


図4 各温度における0.2wt%Pt- SnO_2 センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

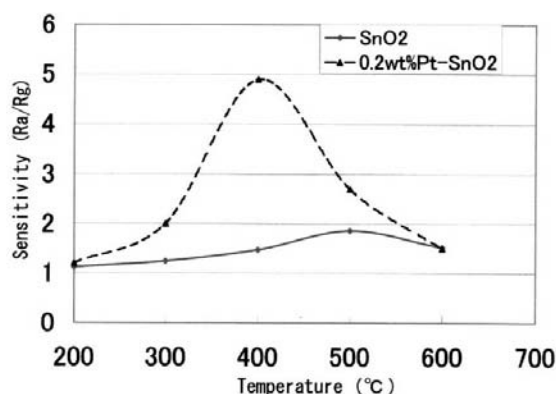


図5 100ppmベンゼンガスに対する SnO_2 系センサの感度の温度依存性

向上した。そして、最大センサ感度を示す温度はSnO₂センサよりも低温側に約100℃シフトすることがわかった。

以上の結果から、Ptの担持はベンゼンガスに対する感度向上の効果があることが分かった。また、全体的なセンシング挙動として、対象となるベンゼンガスは環状構造の安定化合物で、反応性が比較的乏しいため、SnO₂単独のセンサでは良好な感度が得られ難く、Pt等の貴金属触媒の添加による活性向上により、高感度化を図る必要があると考える。

4. まとめ

- (1) SnO₂センサを作製し、100ppmのベンゼンガスに対する感度測定の結果、ガス感度が約2と低い値しか示さなかった。
- (2) 0.2wt%Pt-SnO₂センサではSnO₂単味に比べ約3倍の感度向上が認められると共に、最大センサ感度を示す温度が低温側にシフトすることが認められた。

— 経常研究 —

機能性超微粒子材料の開発と応用に関する研究

研究開発科 狩野伸自
応用技術科 阿部久雄

1. はじめに

光触媒は光のエネルギーを吸収してはたらく触媒で、光の照射だけで有毒な化学物質を水や炭酸ガスにまで分解することができる。光触媒は応用範囲が広く、環境浄化材料としても注目を浴びている。現在、最も一般的な光触媒は酸化チタン（TiO₂）で、安価で耐久性に優れ、資源的に豊富で入手しやすく食品添加物としても利用されている。酸化チタンにはルチル、アナターゼ、ブルッカイトという3種類の結晶形があり、このうちアナターゼが最も光触媒活性を示すと言われている。光触媒用として市販されている試料のほとんどがアナターゼ型の結晶形になっている。

本研究では、県内の高純度シリカ製造の副生成物として廃棄されている非晶質な微粒シリカにチタンアルコキシド溶液の加水分解により表面被覆を施し、高温焼成することで液相中で高い光触媒活性を示す機能性超微粒子材料（粉末・多孔体）を開発することを目的としている。本稿は、中間報告として機能性超微粒子の粉体特性と光触媒活性及び開発品の試作例について報告する。

2. 実験方法

2.1 機能性超微粒子の作製

光触媒機能を示す超微粒子粉末は、図1に示すフローで作製した。未処理の非晶質シリカ微粒子（以下シリカ微粒子）を無水アルコール溶液に加えて懸濁液とし、これにチタニウムテトライソプロポキシド（以下アルコキシド）溶液を加えて溶解させた後、室温で蒸留水を加えアルコキシドを加水分解させ、シリカ微粒子を表面被覆後に遠心分離機で固液分離した。分離した個体を乾燥した後、600℃～1300℃で酸化もしくは還元雰囲気により焼成し白色粉末試料を得た。

2.2 光触媒活性（色素分解能力）の評価

得られた試料は、所定量（0.02g）秤量し、暗室で0.05mMに希釈したメチレンブルー溶液（100ml）中に加えて、攪拌しながら0.045mW/cm²の紫外線強度で4時間照射した。その後遠心分離機で3000rpm×25分間固液分離後メチレンブルー溶液のみを分取し、自記分光光度計でメチレンブルー溶液の吸光度を測定した。反応前後の吸光度の低下率と紫外線を照射しないで同様の評価を行った吸着率との差から色素分解能力を算出した。

3. 結果および考察

3.1 機能性超微粒子の粉体特性

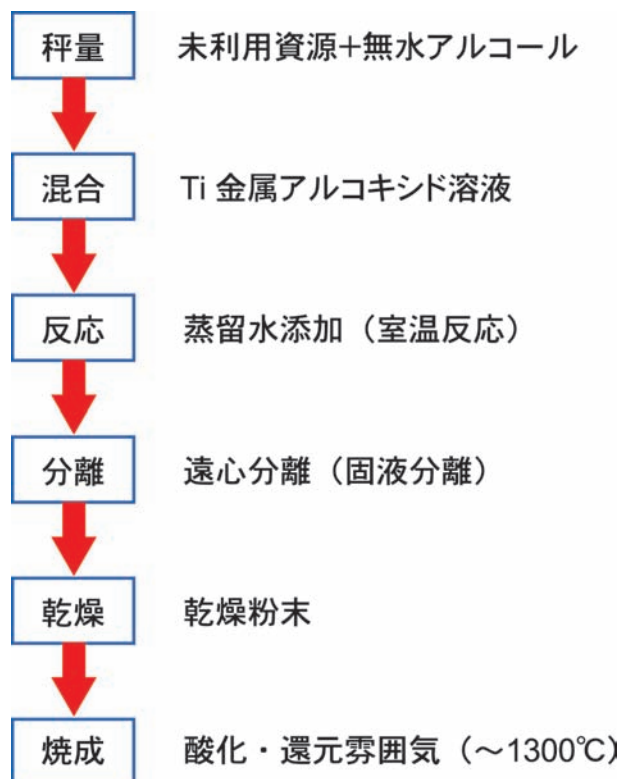
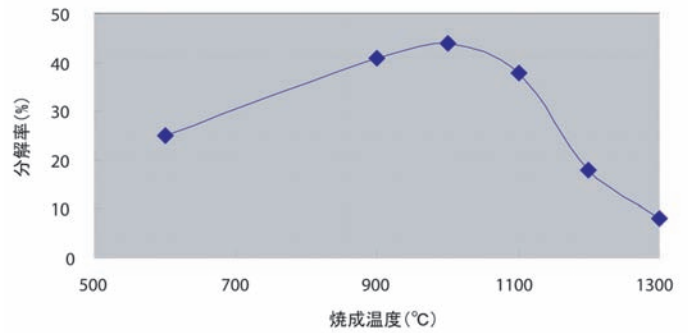


図1 機能性超微粒子の作製フロー



図2 未利用資源の表面観察



メチレンブルー濃度： 0.05 mM 試料濃度： 0.20 g/L
 紫外線強度： 0.045 mW / cm² 反応時間： 4 h

図4 焼成温度と色素分解率の関係

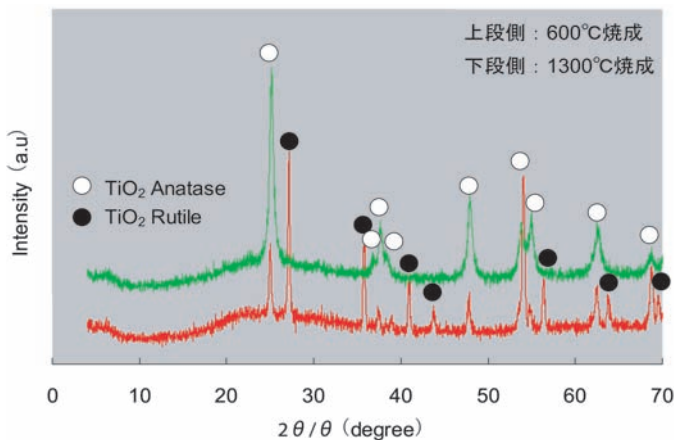


図3 各温度で焼成した粉末のX線回折測定結果

シリカ微粒子は図2に示すように球状で粒径が10～300nm（平均粒子径100nm）である。SiO₂として99.3%と純度が高く、X線回折ではピークは存在しないことから非晶質であることが確認された。600°Cと1300°Cの酸化焼成した粉末のX線回折測定結果を図3に示す。図から600°Cで焼成した粉末も1300°Cで焼成した粉末も、低温型のアナターゼ相が生成していることが確認できた。シリカ微粒子の表面に担持されたチタンははじめ水酸化物になっているが加熱によって脱水し、酸化チタンとなる。酸化チタンの結晶は低温ではアナターゼ相であるが、600°C程度に加熱するとルチル相に変化するものが現れる。今回は1300°Cで熱処理を行っても尚もアナターゼ相が残存したことから酸化チタンの担体であるシリカ微粒子が何らかの変態抑制効果を持っていたものと考えられる。



図5 開発品の試作例

3.2 機能性超微粒子の光触媒活性評価

高温焼成しても光触媒活性の高いアナターゼ相を維持することが判明した為、種々の温度で熱処理した試料の光触媒活性を調べた。その結果を図4に示す。1000°Cで焼成した試料が最も高い色素分解能力を示した。1000°Cより高温側で焼成した試料はシリカガラスの初期焼結が観察され、急激に比表面積が減少している為、分解率が低下していると考えられる。

3.3 開発試作品

機能性超微粒子粉末と結晶セルロースを用いて、押し出し成形品（写真右側）と鑄込み成形品（写真左側）の多孔質体の試作例を図5に示す。1000°Cで焼成しているが異臭や黒煙もなく、成形性にも大きな歪みもなく問題は見られなかった。今後は更に大型製品（300mm角）を試作する。

— 経常研究 —

アルミナ強化磁器の品質向上

陶磁器科 秋月 俊彦・矢野 鉄也・小林 孝幸
 研究開発科 山口 英次
 応用技術科 木須 一正

1. はじめに

学校給食用の食器に用いられる強化磁器の割合は、年々増加する傾向にある。そのような中、他産地製品との差別化とシェア拡大を図るには、給食食器導入において重要視される衝撃強度の向上が求められている。

この衝撃強度に関しては、素材の影響と共に、形状による影響も大きいと考えられているため、本研究では、衝撃に強い縁形状の開発を目的に研究を行った。開発においては有限要素法を用い、食器の縁先端に負荷を与えた場合の応力分布状態をシミュレーションすることで、衝撃に強い縁形状を予測した。更にその結果を基に、実際に試験体を作製し、衝撃強度の測定による確認試験を行った結果についても報告する。

2. 実験方法

2.1 試験体

試験体には既にアルミナ強化磁器食器として製品化されている「セーフティーわん」の小皿（直径160mm×高さ27mm）を使用した。また、縁形状の加工はローラーマシーンで成形後、乾燥の後、目的の形状に切削加工を行った。

2.2 有限要素法による構造解析

構造解析にはアプライド・デザイン株式会社製のソフト（Stress Check 6.2）を用い、静的負荷における解析を行った。解析条件としては図1に示したASTM-C368-88による衝撃試験を想定し、図2に示すようにVブロック接点の横方向の拘束（左側2点）と、試料台による高台の上下方向の拘束、さらに皿中央部を上から下にスプリングで加圧する。そこへ、ハンマーの打点となる縁先端部分（右側）に静的負荷を掛けるという条件で解析を行った。

その解析結果から、試験体内部に発生する横方向の最大引張応力を比較し、次式によって従来の縁形状での強度を100%とした場合に予測される、新しい縁形状での強度値F(%)を算出した。

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

A：従来の縁形状における最大引張応力

B：新しい縁形状における最大引張応力

また、一部の縁形状については、縁先端部分へ横方向からの負荷のみでなく、上下方向からの負荷に対しても、それぞれ構造解析を行い、強度値の比較を行った。



図1 衝撃試験状況

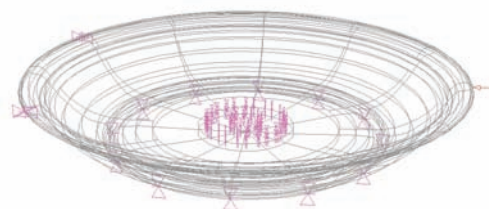


図2 解析条件図

2.3 画像解析装置による引張応力部分の断面積測定

2.2により解析された最大負荷が掛かった時点での、打点からの試験体断面を取り出し、強い引張応力が発生する部分の面積を画像解析装置で計測を行った。計測した面積から、従来の縁形状における面積を100%とし、新しい縁形状での面積比(%)を算出した。

2.4 衝撃強度の測定

図1に示したりサーチアシスト有限会社製の衝撃試験機MIC-110を使用し、ASTM-C368-88に準じて測定を行ない、各形状とも12枚の衝撃強度値から、その平均値を算出した。

2.5 重量測定

各形状とも焼成後の試験体12枚について重量を測定し、その平均値を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 衝撃試験による破壊起点

構造解析により、衝撃試験を想定した条件で試料を拘束し、縁先端部分に静的負荷を掛けた場合の応力分布を図3に示す。打点付近は圧縮応力(青色)が発生し、打点よりやや内に入った表面部分に引張応力(赤色)が発生する結果となった。その引張応力の起点は今回の試験体形状においては、縁先端から6mm入った皿表面であることが示された。そこでこの結果と、動的負荷である実際の衝撃試験との関連性について調べるため、焼成した試験体を用い衝撃試験を行い、破壊起点の確認を行った。その結果、図4に示すように、実際の衝撃試験においても、縁先端より6~7mm程内に入った、赤丸で示した部分から破壊が生じていることが確認され、静的負荷での解析結果と一致する結果であった。これにより、衝撃強度という動的負荷も静的負荷の条件で、解析可能な部分もあることが判明したため、次に破壊起点に発生する引張応力を分散させる方向で縁形状の検討を行った。

3.2 縁形状による応力分散

重量はできるだけ軽くし、衝撃強度は向上させる必要があるため、引張応力が大きい破壊起点部分の形状を図5に示すように直線と窪みに削り込んだ形で検討を行った。まず構造解析により、これら縁形

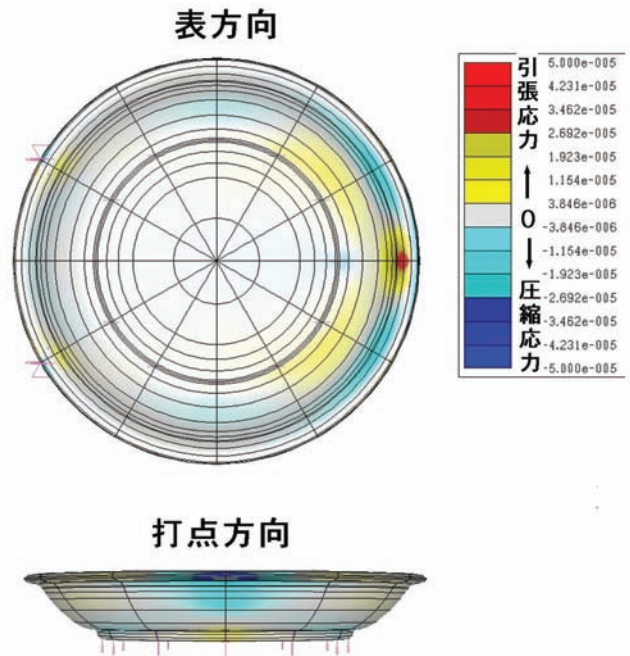


図3 応力分布図

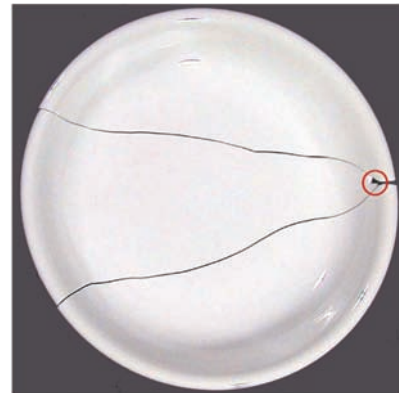


図4 衝撃試験後試料

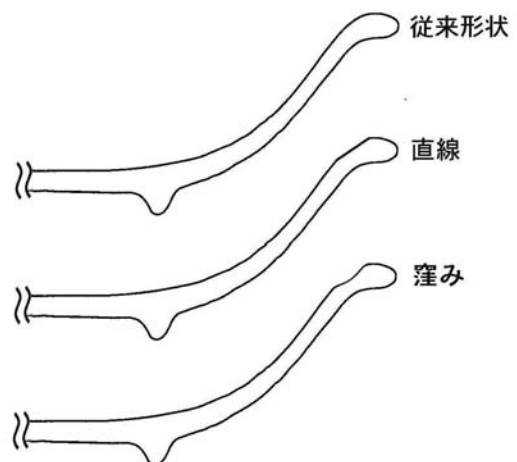


図5 縁形状断面

状の皿における最大引張応力を測定し、その値から予測される強度を算出した。その結果を図6に示す。図6より、破壊起点部分を直線あるいは窪み形状とすることで、解析結果からは強度の向上が予測された。

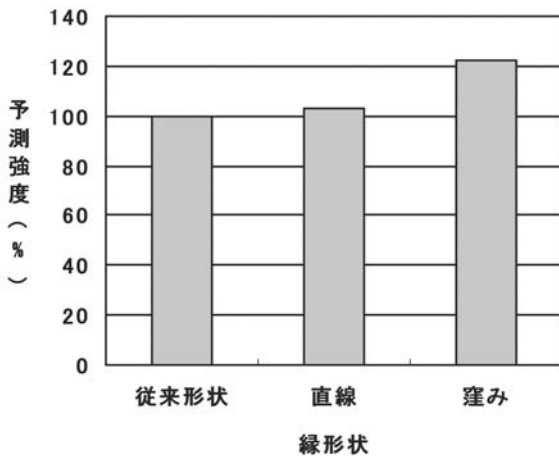


図6 縁形状による予測強度

そこで、縁形状を変えることで、試験体内部にどのような応力の変化が生じているのかを確かめるため、最大負荷時の打点部分の断面を取り出し、強い引張応力が発生している赤色部分の面積比を画像解析により測定した結果を図7に示す。同一負荷を掛けたにもかかわらず、従来形状を100%とした場合、窪みを付けることで強い引張応力が発生する部分が125%と広くなり、引張応力が素地の内部に分散されていることが確認された。

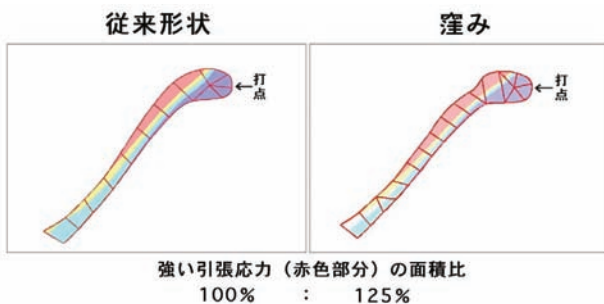


図7 断面の応力分布

そこで、この解析結果が実際の衝撃試験においても同様の結果となるのか、確認試験を行った。各縁形状とも12枚の試験体を作製し、衝撃試験を行い、その平均値を求めた結果を図8に示す。直線、窪みとも構造解析から予測された通り、従来縁形状より

も高い衝撃強度を示し、中でも窪みを付けたものは従来のものより、30%以上衝撃強度が向上する結果となった。また、図9に示した衝撃試験後の破壊形態からわかるように、縁に窪みを付けることで衝撃力が試験体全体に分散された様子が見え、図7で解析し、予測された試験体内部への応力分散を裏付ける結果となった。

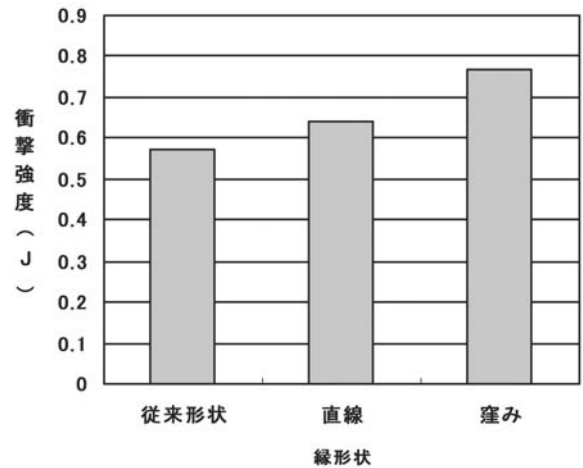


図8 試験体による衝撃強度の実測値

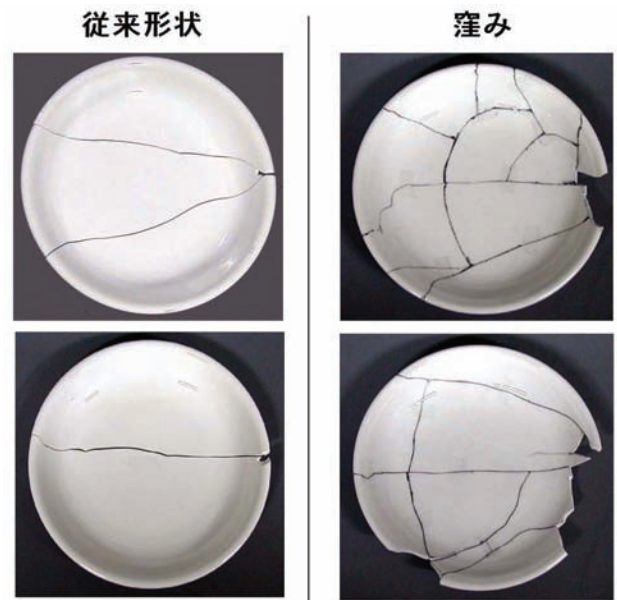


図9 衝撃試験後の破壊形態

3.3 縁形状による重量変化

今回検討した縁形状は直線、窪みともに従来形状のものから削り出して作製したことで、重量がどれ程減少したのか確認を行った。その結果を図10に示す。直線、窪みとも当然重量は減少し軽量化して

いるが、中でも窪み形状の方が、より軽量でしかも衝撃強度も高いことから、製品化においては実用性が高いものとする。

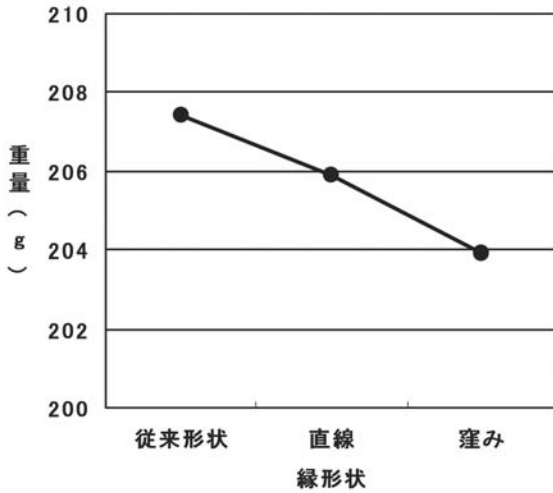


図 10 試験体重量

3.4 窪み形状の上下方向からの負荷

以上の内容から、窪み形状が衝撃強度や軽量化において優れていることが判明したが、実際食器として使用した場合、衝撃試験のように横方向からの負荷だけではなく、上下方向からの負荷も考えられることから、図 11 に示すような負荷に対しても構造解析を行って見た。

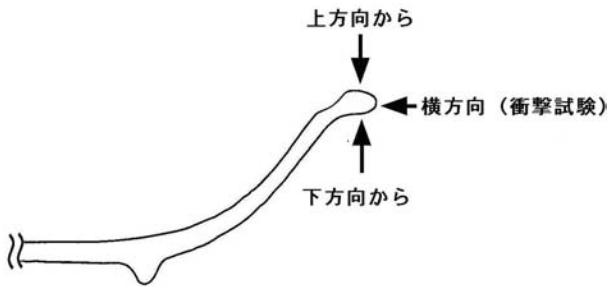


図 11 負荷の方向

その結果、図 12 に示すように、従来の縁形状での同様の解析結果を100%とした場合、窪み形状とすることで、上下方向とも100%を越える値を示した。このことから、構造解析の結果では窪み形状の方が、従来の縁形状よりも上下方向からの負荷に対しても強いことが予測される結果となった。

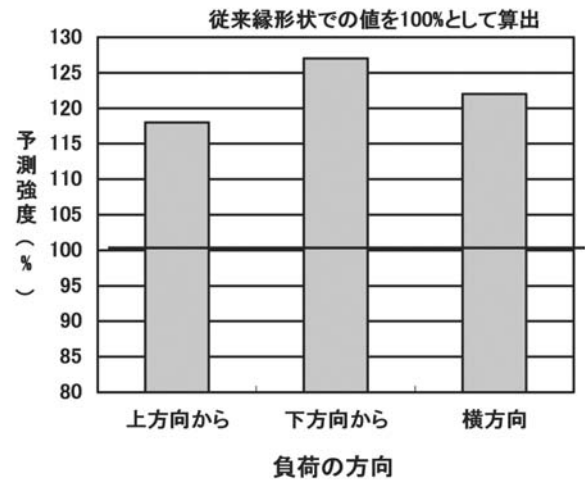


図 12 負荷の方向と予測強度

4. まとめ

以上のように、有限要素法による構造解析を用い、より軽く、より高い衝撃強度を持つ縁形状について検討を行った。その結果、破壊起点となる部分に窪みを付けることで、従来品に比べ重量は軽く、しかも衝撃強度は30%以上向上することが確認された。

尚、本研究の内容については「高強度陶磁器製食器」として特許出願したので併せて付記する。

— 経常研究 —

はりつき指導事業

陶磁器科 大串邦男・小林孝幸・諸隈彰一郎
研究開発科 山口英次

1. はじめに

本事業では、付加価値が高い製品を歩留まり良く製造するため、欠点の発生等、緊急的対応が必要な技術課題が生じたとき、窯業技術センターから専任の指導担当者を企業に派遣して、長期間（約3ヶ月間）の技術指導や工程の管理を行った。平成15年度は、11企業に対し、焼成、釉薬、顔料及び陶土の項目で技術指導を行った。その中からいくつかの指導事例を取り上げ以下に報告する。

2. 内容

2.1 素地中の鉄粉

生地製造業者が窯元に納入した製品（ロクロ成形）から鉄粉が30%以上発生しているとメーカーから報告された。生地成形は通常通りに作業を行っており、その原因がつかめないとの相談が持ち込まれた。

(1) 検証

持ち込まれた6個の製品を観察すると、表側4ヶ所と裏側に3ヶ所、鉄粉がある。また、強い光を当てて見ると素地中にも1ヶ所、黒い陰が見られた。その鉄粉の表面と断面をデジタルマイクロスコープで観察し図1 aに示す。その結果、切断面を観察すると素地中の鉄粉が還元焼成により溶けて釉面に現れたものや、鉄粉が製品表面に降り、釉層中に溶けたものなどが観察（図1 b）された。また、ロクロ成形した陶土の残量4 kgに水と分散材を加え、攪拌機で分散させ微粒を除去。更に粗粒を除去するため、ビーカーの底に磁石を置き、水を加えながら除去した。その残渣は図1 cのように磁性体が含まれていた。

(2) 対策

① 茶褐色の斑点部を観察すると陶土中に鉄粉が含まれている可能性が高いものや、鉄粉が釉と反応し釉層のみ変色している物もある。そこで、定期的に鉄粉の割合と鉄粉が表側か裏側か素地中なのかの検

査を行う事により、どの工程で混入したか、おおよその判断が可能となり、対策が図れた。

② 納入した陶土に日付を書き約1 kgを約1ヶ月間保存すること。今回は、成形した残りの陶土を水簸分級により陶土中に鉄粉があり決定的な原因究明ができた。

③ 降り物の鉄粉は釉と反応し釉層のみ変色している物。また、釉層から素地まで変色している物もあり、定期的な検査が必要である。

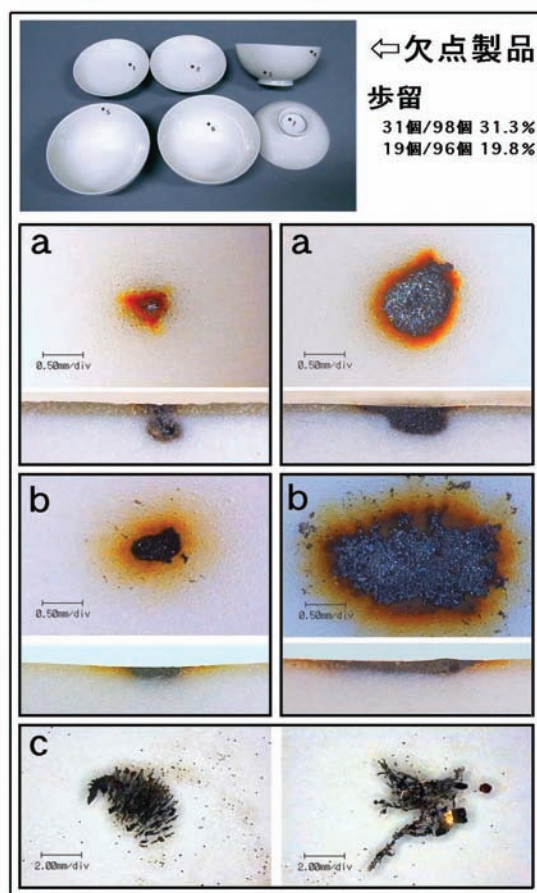


図1 製品と陶土の鉄粉 (a 素地中の鉄粉：b 釉中の鉄粉：c 陶土中の鉄粉)

④ 欠点の検査結果については陶土、生地、窯元の三社で協議し改善策を図ることが必要である。

⑤ 釉薬に混入した鉄粉は、200メッシュの篩を通す事。また篩残査は小皿に入れ焼成呈色を調べるのが有効である。

(3) 総括

欠点試料の観察の結果、鉄粉は陶土に含まれている物が多いことを窯元、陶土製造業者へ報告させた。その結果、問題が発生した時期の陶土は、真空土練機を清掃した時期と一致するとの陶土製造業者からの回答があった。

※欠点が発生し当所に持ち込まれ、技術相談を受けると、通常のように製造しているとの報告されることが非常に多い。しかしながら、ロクロ成形した残りの陶土から鉄粉が観察され、原因を明らかにすることができた。

2.2 液体顔料の変色

角型蓋物製品の蓋のギボシ上部に塩化コバルトを塗り青く発色させて量産を行っていたが、写真2右側のようにギボシ中心部の色抜けが起こった。普段と変わらない塩化コバルトを使用していたため、その原因が分からず、相談として持ち込まれた。

(1) 検証

まず、塩化コバルトの希釈法について問題がないか否か検討したところ、欠点が発生した製品には、2～3日前に調整した塩化コバルトを使用しており問題はなかった。次に正常なギボシと色抜けしたギボシの断面を観察した。正常に発色したギボシ断面（図2左側）は上部と外周部が青くなっている。しかし、色抜けしたギボシ断面（図2右側）は、上部が白く外周も白い事が分かった。この事から、塩化コバルトの水溶液の浸透量が少ないこと。また、施釉時に塩化コバルトがギボシの内部に移動したことなどが原因としてかんがえられたので、以下の2つの方法で検証した。

(2) 対策

① 薄めた塩化コバルトをギボシに素早く塗布した試料と企業が通常で塗布した試料を乾燥した後、施釉し窯に入れ焼成したところ、青の発色に差は見られなかった。

② それで、塩化コバルトの塗布方法を一定として、ギボシに塗布し、乾燥せずに施釉した試料と乾燥さ

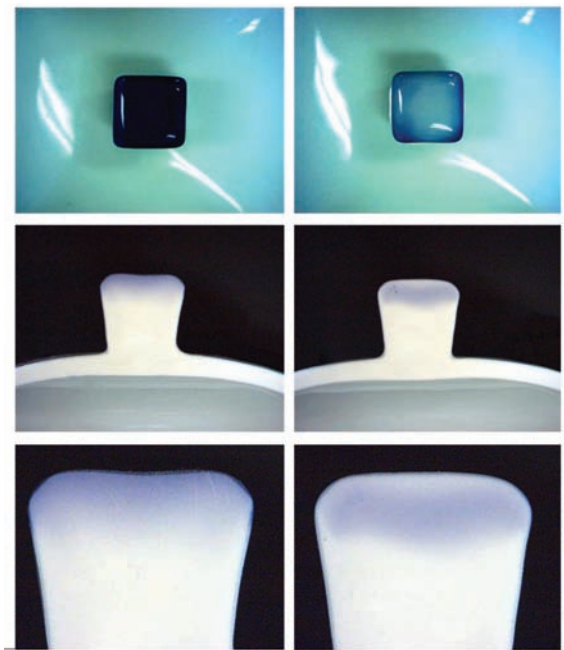


図2 蓋物の蓋のギボシ

せた後、施釉した試料を焼成したところ、乾燥したギボシは目標の青に発色したが、塩化コバルトを塗布した直後、施釉した試料では図2の右側のように色抜けが起こった。このことは、塩化コバルトが乾燥していない状態で施釉すると、ギボシに含まれている塩化コバルトを希釈するように、水が移動し色抜けが起こったものと考えられる。

(3) 総括

① 塩化コバルトを塗った直後に施釉すると色抜けの欠点が発生する。

② 納期や窯詰め量に合わせて、作業を行うことが考えられるため、塩化コバルトの塗布と施釉のタイミングが重要である。

③ 作業工程が微妙に変化した事で、今回のように色抜けが発生するため、欠点が出やすい工程では十分な配慮が必要である。

2.3 天草素地のシバリング

天目釉と青磁釉は自社で配合し、素焼き素地に施釉し量産していたが、最近、貫割れが多く発生するようになった。しかし、同じ素地に石灰釉を施した製品は問題なく焼き上がっており、その原因がつかめないと相談が持ち込まれた。

(1) 検証

天目釉を掛け、貫割れが発生した製品の素地を5mm^φ×20mm^lに切り出した試料と天目釉と石灰釉

をそれぞれ団子状に乾燥させた後、坩堝に入れて焼成した。これらをダイヤモンドで切り出し、その熱膨張を測定した結果を図3及び表1に示す。素地の熱膨張係数（40～700℃）は 7.62×10^{-6} である。それに対し、天目釉と石灰釉は 6.05×10^{-6} と 5.98×10^{-6} で、その差による問題はなかった。しかし、天目釉の転移点670℃の熱膨張係数は 5.83×10^{-6} である。その移転点における素地の熱膨張係数は 7.85×10^{-6} で、その差は 2.02×10^{-6} であった。また、石灰釉の転移点は740℃で熱膨張係数は 6.09×10^{-6} で、素地の熱膨張係数は 7.34×10^{-6} で、その差は 1.25×10^{-6} であった。

(2) 対策

釉薬の熱膨張係数は素地より約 1.0×10^{-6} 小さい値を示すのが理想である。しかし、貫割れが発生した製品の素地と天目釉の熱膨張係数の差を少なくするためには、天草陶土に長石やカオリンを添加し素地の熱膨張係数を小さくした。また、天目釉の転移点を高め、かつ熱膨張係数を大きくするために、長石、珪石を添加して調整した。

(3) 総括

素地と天目釉の熱膨張係数の差が大きいため素地と釉の両面から熱膨張係数を調整した。

① 天目釉の転移点を700℃と、また熱膨張係数は 6.0×10^{-6} 以下を目標とし、珪石及び長石で調整を行った。

② 素地は石灰釉との関係もあり天草陶土に長石やカオリンを添加し熱膨張係数を小さくした。

※ 天目釉と素地の両面から調整した結果、シバリングを止めることができた。

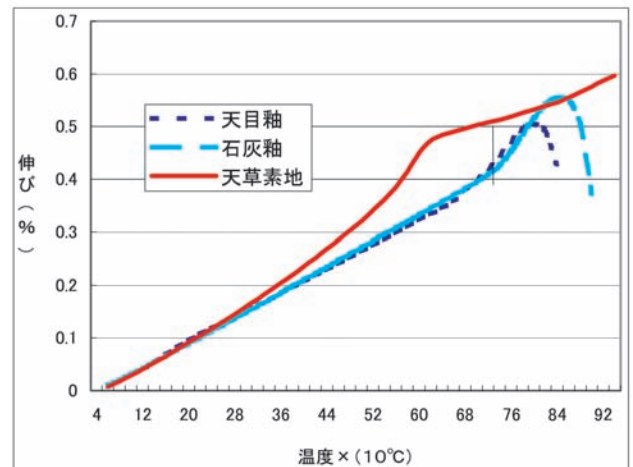


図3 素地と釉の熱膨張曲線

	700℃	670℃	740℃
素地	7.62	7.85	7.34
天目釉	6.05	5.83	—
石灰釉	5.98	—	6.09
素地と釉の差		2.02	1.25

表1 素地と釉の熱膨張曲線 単位 $\times 10^{-6}$

— 経常研究 —

印刷技術による新加飾技術の研究

— インクジェットプリンタによる陶板の下絵印刷 —

政策調整局 科学技術振興課 武内浩一*

1. はじめに

消費者から支持されている陶磁器商品として、オリジナル性が高い一品ものがある。例えば陶芸作家の作品がこれに相当し、これまで県内の陶磁器業界が得意としてきた大量生産方式の対極にある商品である。不況の中にある陶磁器産業がこれから活路を拓く方向のひとつとして、自分だけの食器や室内小物を、顧客に代わって製作し、届けるような企業活動が考えられる。顧客がデジタル写真やコンピュータで制作したデザインをインターネットで直接受信して、データをそのまま原稿として陶磁器に印刷、作製し、1週間程度で送り届けるようなビジネスモデルである（図1）。

インクジェットプリンタによる印刷は、このような少量多品種生産に適しており、陶磁器製品への応用についても、これまでにさまざまな研究がされている。岐阜県セラミックス技術研究所は、無機顔料を微粉碎してインクを製造し、高圧エアージェット方式のノズルでタイルに印刷する技術を開発した¹⁾。また長崎県窯業技術センターと長崎大学および民間企業の共同研究により、水溶性の特殊インクと、インク組成と結合して発色顔料に変化する下地素材で構成される転写紙を作製し、上絵加飾をする技術が開発されている²⁾。しかしながら、まだ印刷の鮮明さやインクの安定性に問題があり、実用化されている段階にはない。

本研究の目的は、ナノサイズの粒子である合成スメクタイトを用いてインクを調製し、通常のインクジェット印刷と同等の鮮明さを持つ印刷技術を開発することである。なお、合成スメクタイトには組成として添加できる元素に制限があるため、本研究では「染め付け」を対象とした単色の下絵印刷を目標とした³⁾。

2. 実験方法

2.1 インクの調整

(1) 原料

印刷用のインクとして、コバルトスメクタイト（SWCo-11）の水系分散液を調製した。スメクタイトは粘土鉱物の一種であるが、今回使用したSWCo-11はコープケミカル株の製品で、珪酸ナトリウム、塩化リチウム、塩化コバルトなどを使って、200℃のオートクレーブ処理で合成したものである⁴⁾。一次粒子の大きさは数十nmで、約46mass%のCoOを含み、コバルト原子が八面体サイトに入った結晶構造を有している。焼成により青色に発色する。

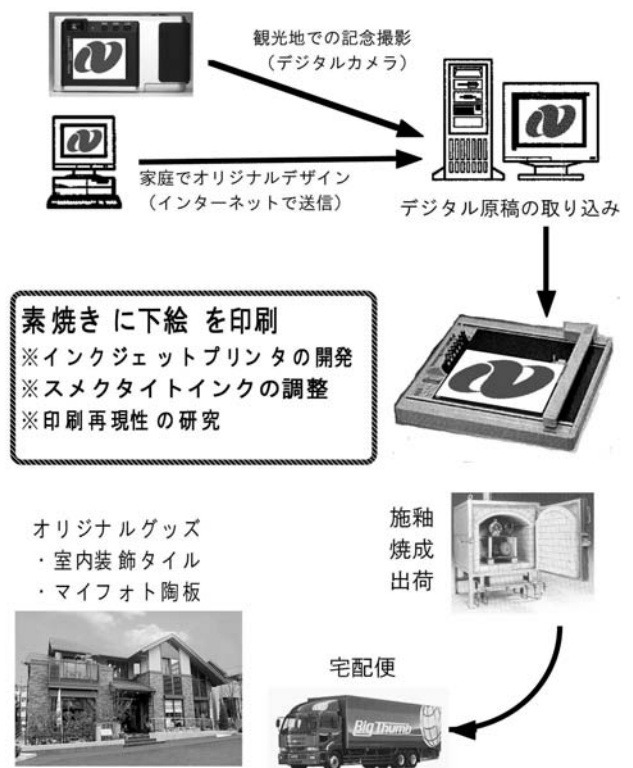


図1 インクジェットプリンタによるビジネスモデル

蒸留水98.0%に対してSWCo-11を2.0%加えて、水系分散液（インク）を作製した。

(2) 粘度調整

インクの粘度調整を目的として、リン酸系分散剤をSWCo-11の乾燥重量に対して1.2%添加した。粘度はB型粘度計（No.1ローター、60rpm）で測定した。スメクタイトの水系分散液は静置状態で粘度が上昇する構造粘性を示す。粘度測定にあたっては、20分間攪拌して静置後、数回の測定を行い、測定値が変化せず一定になった値を記録した。約10mPa・sであった。

また、粗粒の凝集粒子や異物を除去するため、目開き20 μ mのふるいを通した。

2.2 インクの吐出試験

調整したインクをプリンタ製作会社に依頼して、ピエゾ方式のプリンタヘッドを用いて吐出試験を行った。試験方法は特殊な撮影装置による吐出状況の観察と、100回、1万回、10万回吐出後の紙上への印刷状態、およびプリンタヘッドの吐出孔の状況を調べた。

また吐出試験に先立ち、インクの特性を評価する重要な項目として、インクの表面張力を測定した。

3. 結果及び考察

吐出試験の結果は、初期（100回吐出後）において、一部の吐出孔で目詰まりを起こした。1万回吐出後は、半分以上の吐出孔が目詰まりを起こし、10万回吐出試験後は、ほぼ全穴で目詰まり状態となり、吐出不能になった。

また、表面張力は約64mN/mであり、一般的なインクよりも大きい値を示した。

4. 考 察

スメクタイトの一次粒子は、プリンタヘッドの吐出孔よりも十分に小さい。粒子が分散状態になれば、吐出孔が目詰まりすることはないと思われる。またインクは20 μ mのふるいを通しており、粗大な粒子は除去されている。

今回全ての吐出孔が目詰まりを起こした原因は、粒子の大きさではなく、大きな表面張力や強いチクソトロピー性など、インクの粘性特性に問題があったと考えられる。吐出状況の観察からも、ノズルからの吐出液滴の切れが悪く、吐出孔に粒子が沈着する様子が認められた。

今後はインクの表面張力を下げ、吐出に適した粘性特性に改善する研究が必要である。

*本研究は平成14～15年度の2年計画で実施する予定であったが、研究担当者の異動により平成14年度の1年のみで中断されている。ここには研究の途中経過を報告する。

文 献

- 1) 尾石友弘・尾畑成造、陶磁器の新加飾技術の開発、岐阜県セラミックス技術研究所研究報告、23-24（2000）
- 2) 金氏一郎・増元秀子・阿部久雄・高尾雄二、画像データ加工処理による陶磁器上絵付けシステムの開発、長崎県窯業技術センター研究報告、50、42-45（2003）
- 3) 特許第2040616 陶磁器用加飾顔料組成物および加飾陶磁器の製造方法（1996）
- 4) 特許第1458272 合成膨潤ケイ酸塩およびその製造方法（1989）

— 受託研究 —

遠心成形法を用いた傾斜機能材料製造技術の開発

長崎菱電テクニカ株式会社 梁瀬好康・野口博徳
 長崎県窯業技術センター 狩野伸自
 長崎県科学技術振興課 武内浩一

1. はじめに

傾斜機能材料はセラミックスに複合的な機能を付与する方法として適しており、その中でステンレスとジルコニア（以下SUS/ZrO₂）やモリブデンとムライト（以下Mo/ムライト）の傾斜材料は、加工性と耐食性および耐熱性に優れているため構造材料への用途が期待される。しかし、金属とセラミックスの熱膨張係数差に起因した応力を緩和するためには、連続的な傾斜構造を作ることが重要である。

本研究では、緻密で連続的な傾斜組成を持つ金属-セラミックス複合材料の作製を目的として、その製造プロセスにスラリーを用いた遠心成形法と凍結乾燥法を採用した。その結果、多量の水分を含むスラリーからグリーン成形体を得て、焼成後も亀裂の無い焼結体が作製できたので、以下に報告する。

2. 実験方法

傾斜構造材料は、図1に示すようなフローで作製した。ステンレス粉末（大同特殊鋼株式会社製）と酸化ジルコニウム粉末（東ソー株式会社製：TZ-3YS）、またはモリブデン粉末（東邦金属製：平均粒子径3~5 μ m）とムライト粉末（株式会社共立マテリアル製）を、各々所定量配合し、これに蒸留水、分散剤（アロンA6114）及びポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製）をそれぞれ添加し、ポットミルに移して5時間混合してスラリーを得た。このスラリーを直径30mmのポリカップに移し、遠心分離で3000rpmで25分間処理した。遠心処理で生成した固体分を液体窒素中で凍結後、凍結乾燥機内で一昼夜乾燥させた。SUS/ZrO₂成形体は1300℃で1時間、Mo/ムライト成形体は1600℃で1時間、いずれも不活性ガス雰囲気中100MPa/cm²のプレス圧でホットプレス焼結し、円板状焼結体を得た。得ら

れた焼結体の破断面を研磨し光学顕微鏡及びエックス線マイクロアナライザ（以下EPMA）により破断面を観察した。

3. 結果及び考察

3.1 分散剤添加による傾斜構造の構築

ポットミル混合により得られた各種スラリーの分散沈降試験結果を図2及び図3に示す。分散剤の添加量を調整することで、凝集したスラリーから連続的な傾斜構造を得ることが出来た。これは、有機系分散剤がセラミックスと金属粒子表面の電位を変化させることで凝集状態が変化しているためと考えられる。

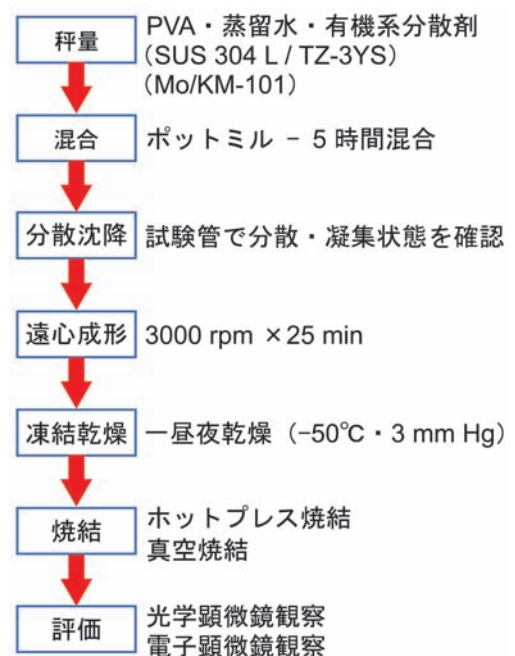


図1 傾斜構造材料の作製フロー

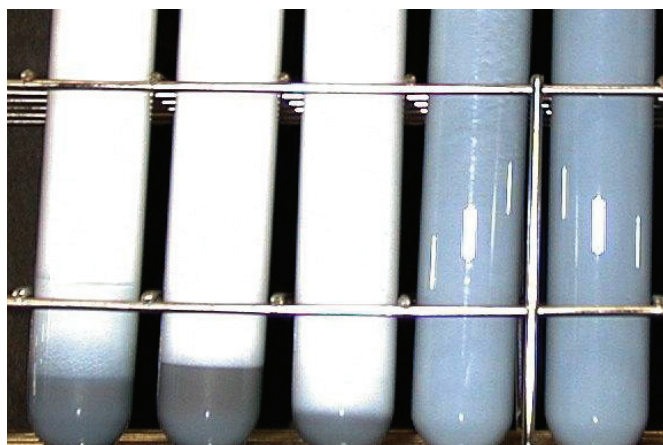
図2 分散沈降結果 (SUS304/ZrO₂)

図4 常温乾燥後の成形体

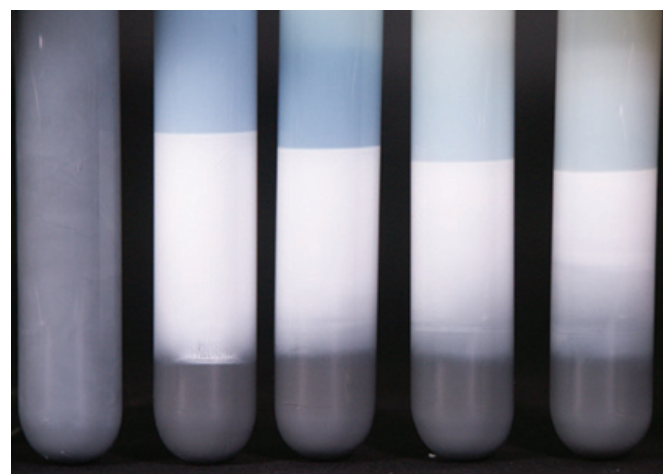


図3 分散沈降結果 (Mo/Mull)

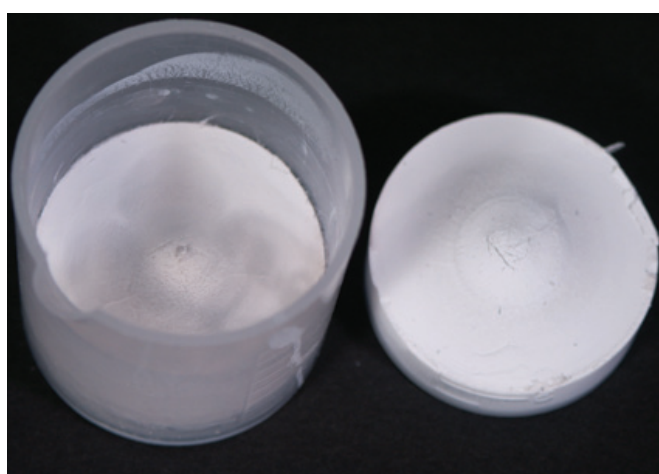


図5 凍結乾燥後の成形体

3.2 凍結乾燥法によるグリーン成形体の作製

各種スラリーは、多量の水分を含んでいる為遠心成形後に、上澄み液を排出した。その後自然乾燥と凍結乾燥を行った、乾燥した成形体の外観を図4及び図5に示す。自然乾燥した試料はペレット表面から亀裂が生じたが、凍結乾燥した試料は、乾燥収縮による亀裂を生じることなく、安定した成形体を得ることが出来た。従って、多量の水分を含んだ試料を乾燥させる方法として凍結乾燥法は有効であることが分かった。試料中の水分を凍結させ、凍結乾燥により水を昇華させると、乾燥収縮が自然乾燥に比べて小さくなる為亀裂を防ぐことが出来たと考えられる。

3.3 ホットプレス焼結体の評価

各種スラリーの凍結乾燥法で得られた試料（分散剤は0.2%添加）をそれぞれ、1300℃と1600℃で1時間ホットプレス焼結した試料の破断面の光学顕微鏡と電子顕微鏡写真を図6～図9（次頁）に示す。SUS304/ZrO₂とMo/ムライト試料のペレット破断面は金属光沢が観察された。焼結体の吸水率は0.5%と低く、緻密な焼結体になっている。また、EPMAの反射電子像から金属とセラミックスの界面は連続した組成変化を示していることが確認できた。傾斜構造を示した理由としては、原料の比重差による遠心成形法と、有機系分散剤の添加による凝集状態が関係していると考えられる。

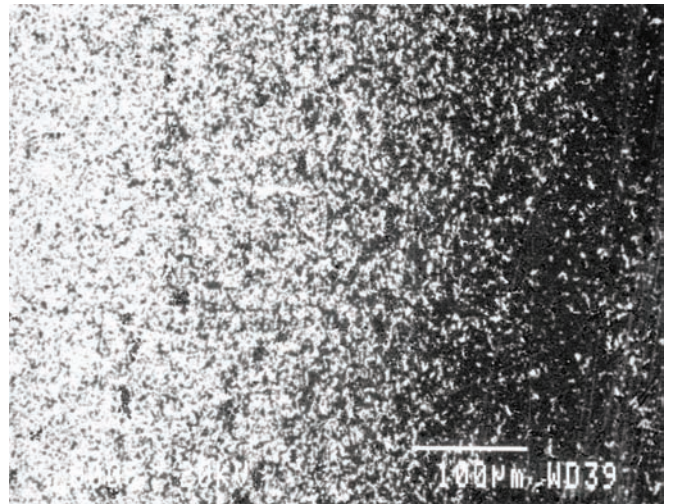
図6 SUS304/ZrO₂の光学顕微鏡写真図8 SUS304/ZrO₂の電子顕微鏡写真

図7 Mo/Mullの光学顕微鏡写真

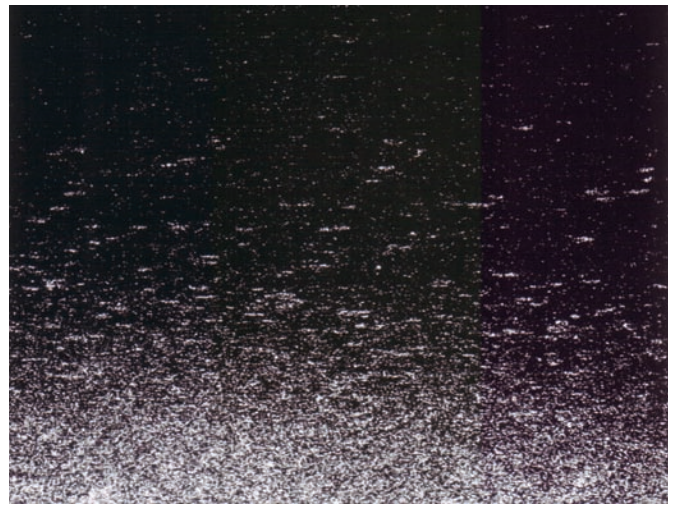


図9 Mo/Mullの電子顕微鏡写真

4. まとめ

以上、本研究の結果をまとめると次のとおりである。

(1) 分散剤の添加量を調整することで凝集したスラリーから連続的な傾斜構造を得ることができた。スラリーを凝集状態に制御することにより、原料粉体の比重差及び粒子径差に因る沈降速度差を緩和することが可能であることを示している。

(2) 凍結乾燥法の適用により、自由水分を多量に含んだ試料からも、乾燥収縮による亀裂を生じることなく、安定した成形体を得ることが出来た。

(3) SUS304/ZrO₂、Mo/ムライトの成形体をホットプレス焼結することにより、セラミックスから金属へと連続的な傾斜組成を持つ材料を作製することが出来た。

謝辞：本研究は、科学技術振興事業団の研究成果最適移転事業（独創モデル化）研究の一部として行われた。この場を借りて感謝申し上げます。

長崎県窯業技術センター15年度研究報告（第51号）
平成16年12月（2004）発行

発行所

長崎県窯業技術センター

〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷605-2

発行者 所長 福村 喜美子

電話 (0956) 85-3140

FAX (0956) 85-6872

URL <http://www.crcn.jp/>

メール info@crcn.jp

Published by

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

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

Nagasaki 859-3726, Japan

TEL | +81-956-85-3140

FAX | +81-956-85-6872

URL | <http://www.crcn.jp/>

E-mail address | info@crcn.jp

印刷所 (有)合同印刷