

長崎県窯業技術センター

CERAMIC RESEARCH CENTER of NAGASAKI

平成28年度研究報告

ANNUAL REPORT 2016

64号

No. 64

---

研  
究  
報  
告

---

2016

---

64

---

CRCN

目次 Contents

01	研究の概要
03	● 経常研究（報告） ① 陶磁器の表面改質に関する研究
09	● 経常研究（短報） 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
14	● 研究マネジメント FS（短報） ③ 各種排液からのリン回収可能性調査試験
17	● 受託研究（報告） ④ 休廃止鉍山中和殿物を原料とする脱硫化水素剤の開発
24	● 共同研究（短報） ⑤ 廃石膏のリサイクルに関する基礎的検討
28	● 技術人材養成事業（報告） ⑥ 透明釉の表面状態と傷の形成について
34	● 学協会誌等からの転載（資料） ○ 天草陶石鉍床の特徴と鉍床生成に関する考察 ○ 可塑性原料の現状と可塑性数値化の試み ○ 苛酷条件下の TM-N5 株による非接触抗カビ作用の検討 ○ TM-I-3 株による非接触状態でのカビ抑制の検討 ○ 陶磁器産地における環境保全・アメニティ製品の開発

# 研究の概要（報告）

## 経常研究（報告）

### ①陶磁器の表面改質に関する研究（平成 27 年度～ 28 年度）

陶磁器科 吉田 英樹、戦略・デザイン科 武内 浩一

つけ置きすることなく食洗機で洗浄可能な飯碗の開発を目的に、釉薬のぬれ性、表面粗さ、炊飯米の付着性の関係性について検討した。表面粗さが大きく、ぬれ性が相対的に低いほど付着力が減少する傾向のあることが分かった。

## 経常研究（短報）

### 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、永石 雅基

水質浄化用のゼオライト吸着剤及び光触媒転写材活用の光触媒モジュールを作製し能力評価を行った。砕石粒の表面にゼオライトを合成し、フォージャサイト型が安定に生成することを確認した。また、光触媒モジュールを試作し、成形体の有機物質の分解能力を評価したところ、成形体面積と循環水の流速の増加に伴ってメタンスルホン酸生成量も大幅に増加することが分かった。

## マネジメント FS（短報）

### ③各種排液からのリン回収可能性調査試験（平成 28 年度）

環境・機能材料科 高松 宏行

下水汚泥のメタン発酵処理の脱水ろ液と、畜産関連排液について吸着材によるリン回収能力を評価したところ、脱水ろ液中のリンは有機態として存在し回収困難であったが、畜産排液中のリンはオルトリン酸イオンとして 90% 以上を回収できた。

## 受託研究（報告）

### ④休廃止鉱山中和殿物を原料とする脱硫化水素剤の開発

（中和殿物の押出成形技術の研究）平成 28 年度

研究企画課 阿部 久雄、環境・機能材料科 木須 一正

休廃止鉱山坑廃水中和殿物の脱硫化水素剤への活用を目的として、押出成形のための成形助剤等の配合条件を検討し、練土の保水性や滑りを改善する無機、有機の成形助剤の配合により、円柱状試料の押出成形を行った。

## 研究の概要（報告）

---

### 新製品・新技術共同開発事業共同研究（短報）

#### ⑤廃石膏のリサイクルに関する基礎的検討（平成 28 年度）

環境・機能材料科 山口 典男、陶磁器科 梶原 秀志  
県央リサイクル開発 梅本 昌秀

型石膏のリサイクルを目的として、遠赤外線パドルドライヤーでの焼成試験を行った結果、無水石膏の生成割合は、出口温度が約 240℃以上となる焼成条件で、100%となることがわかった。また、石膏の定量化手法として、リートベルト解析が適用できることも明らかとなった。

### 技術人材養成事業（報告）

#### ⑥透明釉の表面状態と傷の形成について

（その 1：気泡及び珪石粒子の影響）平成 28 年度

研究企画課 阿部 久雄、環境・機能材料科 木須 一正

表面傷やメタルマークが付きにくい透明釉を開発することを目的として、透明釉の表面状態への気泡や珪石粒子の影響を調べ、これらが釉表面の凹凸形成に影響していることを確認した。

# 陶磁器の表面改質に関する研究

陶磁器科 吉田英樹  
戦略・デザイン科 武内浩一

## 要 約

本研究ではつけ置きすることなくすぐに食洗機で洗浄可能な付加価値の高い飯碗の開発を目的に、釉薬のぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係性について検討した。釉薬データベースから選抜した 51 種の釉薬試料について、ぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係について検討した結果、ぬれ性は釉薬組成や表面粗さに大きく依存することが分かった。MgO を含有する釉薬は、組成変化に伴う表面粗さの変化が大きいことから、表面粗さの制御により有効であると考えられる。炊飯米の付着性について検討した結果、表面粗さが大きく、ぬれ性が相対的に低いほど付着力が減少する傾向を示した。これは釉薬の表面粗さによる炊飯米との物理的な接触面積の減少と、炊飯米の表面を被覆する水分を多く含む糊状物質とのぬれ性の相対的な低下が要因と考えられる。

キーワード：陶磁器、飯碗、食器洗浄乾燥機対応、表面粗さ、ぬれ性、炊飯米付着性

## 1. はじめに

共働き世帯の増加に伴う家事の負担軽減への期待を反映して、食器洗浄乾燥機（以下、食洗機）の普及率は図 1 に示すように 34.4%（平成 28 年）まで増加しており<sup>1)</sup>、今後もさらに需要が高まっていくものと思われる。

しかしながら、汚れ落ちが十分でないと感じた経験がある人の割合も 89.3%と高く<sup>2)</sup>、期待外れと

感じている人が多いことも事実である。なかでも炊飯米がこびりついたデンプン汚れは、落ちにくい汚れの代表で、食洗機での洗浄前につけ置きの手間がかかり、食洗機の利便性を損なう要因となっている。この炊飯米が飯碗に付着するメカニズムは、炊飯米の弾力性及び表面糊状物質の粘着性と炊飯米に直接接触する釉薬表面のぬれ性や表面粗さが関係していると推測されるが、その関係性はほとんどわかっていない。

そこで、本研究ではつけ置きすることなくすぐに食洗機で洗浄可能な付加価値の高い飯碗の開発を目的に、釉薬のぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係性について検討した。

## 2. 試験方法

### 2.1 試料の調製

当センターが保有する釉薬データベースから、量産性と表面性状の変化を考慮して選抜した釉薬調合を表 1～6 に示す。

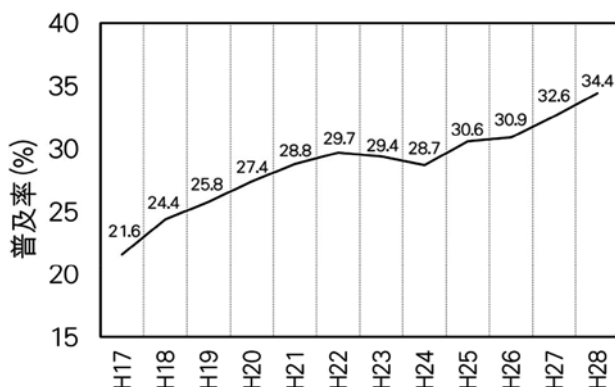


図 1 食器洗い機の普及率の推移

表1 石灰石・タルク系釉薬調合表 (単位: mass%)

試料No.	福島長石	石灰石	焼タルク	NZカオリン	珪石
A-1	65	10	5	10	10
A-2	55	10	15	10	10
A-3	50	10	20	10	10
A-4	40	10	30	10	10
A-5	45	10	5	10	10
A-6	35	10	15	10	10
A-7	30	10	20	10	10
A-8	20	10	30	10	10
A-9	55	10	5	20	10
A-10	45	10	15	20	10
A-11	40	10	20	20	10
A-12	30	10	30	20	10
A-13	45	10	5	20	20
A-14	35	10	15	20	20
A-15	30	10	20	20	20
A-16	20	10	30	20	20

表2 ドロマイト系釉薬調合表 (単位: mass%)

試料No.	対州長石	ドロマイト	NZカオリン	珪石
B-1	75	5	10	10
B-2	65	15	10	10
B-3	55	25	10	10
B-4	65	5	10	20
B-5	55	15	10	20
B-6	45	25	10	20
B-7	55	5	10	30
B-8	45	15	10	30
B-9	35	25	10	30
B-10	60	10	20	10
B-11	55	15	20	10
B-12	50	20	20	10
B-13	40	10	20	30
B-14	35	15	20	30
B-15	30	20	20	30

表3 マット釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	釜戸長石	対州長石	石灰石	焼タルク	NZカオリン	蛙目粘土
C-1	0	50	20	0	0	30
C-2	33.4	11.7	22	0	38	0

表4 乳濁釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	対州長石	珪石	酸化亜鉛	石灰石	TiO <sub>2</sub>	焼タルク	骨灰
D-1	74	0	4	14	0	4	4
D-2	74	0	0	14	0	4	8
D-3	74	0	4	14	0	0	8
D-4	74	0	0	14	0	0	12

表5 石灰マット釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	益田長石	石灰石	KC-2カオリン	珪石
E-1	87.3	12.7	0.0	0.0
E-2	70.7	10.3	5.4	13.7
E-3	77.0	11.2	11.8	0.0
E-4	59.3	8.6	9.1	23.0
E-5	55.6	14.8	0.0	29.6
E-6	61.1	16.2	6.5	16.2
E-7	67.7	18.0	14.3	0.0
E-8	49.8	13.2	10.5	26.5

表6 天目釉調合表 (単位: mass%)

試料No.	福島長石	合成土灰	合成わら灰	酸化鉄
F-1	90	2	8	8
F-2	90	8	2	8
F-3	60	2	38	8
F-4	60	8	32	8
F-5	30	2	68	8
F-6	30	8	62	8

各試料を総量 30g になるように秤量し、乳鉢にて混合した。混合した試料に 30g の蒸留水を添加し、さらに攪拌して釉薬試料とした。50mm 角の板状試験板に施釉し、SK9 (1280℃) の還元雰囲気にて焼成を行った。

## 2.2 めれ性の評価

めれ性の評価については、釉薬の組成を一定のまま表面粗さを制御することは事実上不可能であるため、釉薬に近い組成を有するソーダ石灰ガラス板をサンプルとして、1、3、6、15、40  $\mu\text{m}$  の平均粒径を有するアルミナ砥粒で研磨することで粗面を調整し、めれ性との関係を調査した。自動接触角計(クルス社製 DSA20) を用いた 2  $\mu\text{L}$  及び 4  $\mu\text{L}$  の水滴に対する接触角測定によりめれ性の評価を行った。

## 2.3 表面粗さの評価

表面粗さは、小形表面粗さ測定機(ミットヨ製 SJ-310) を用いて、ISO 4287:1997<sup>3)</sup> に基づき算術平均粗さ Ra を測定した。

## 2.4 炊飯米の付着性評価

炊飯米の付着性評価は、以下の手順により実施した。

評価用の炊飯米は、市販の炊飯器を用いて標準設定で炊飯し、炊飯終了後直ちに密封容器に入れ、室温に冷めるまで静置したものをを用いた。

付着性の評価には図2に示すレオメーター(株山電製 RE-3305) を用い、図3に示す要領で測定を行った。

半分に切断した試料を、それぞれステージと円板治具に釉面が向かい合うように固定し、その隙間に無負荷状態で炊飯米を挟み込む(図3(a))。炊飯米

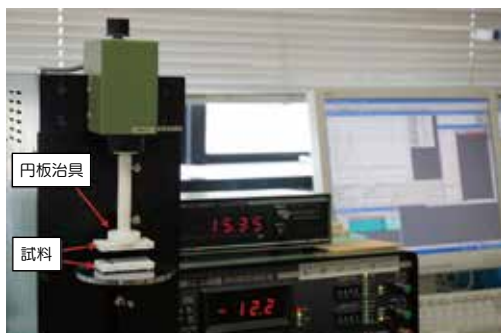


図2 レオメーター

の高さに対して 80%まで 1mm/sec の速度で圧縮変形を加える(図3(b))。80%まで変形を加えた後、直ちに 1mm/sec の速度で隙間を広げる(図3(c))。炊飯米が釉面から脱離した時点で終了する(図3(d))。

図3の過程で測定されるデータの一例を図4に示す。横軸が時間、縦軸が応力を示し、図中のアルファベットは図3の(a)から(d)の過程における応力に対応する。

(a) から (b) の過程においては圧縮応力が発生し、(b) の時点で最大応力となる。(b) から (c) の過程では、圧縮応力が緩和し、さらに釉面と炊飯米の付着に伴う引張応力が発生する。さらに試料間の空隙が大きくなり、(d) の炊飯米が脱離した時点で応力が0となる。すなわち、釉面と炊飯米の付着力は、(c) の引張応力が発生している領域に対応していると推測される。そこで、本研究では図4の朱塗りで示す引張応力発生領域の面積を付着性の指標として用いた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 釉薬の組成とめれ性の関係

以下のゼーゲル式で示される釉薬を調整し、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の組成比を系統的に変化させて、釉薬組成に対する蒸留水とのめれ性の関係を調査した。

$0.4 \text{ KNaO} - 0.6 \text{ CaO} - y \text{ Al}_2\text{O}_3 - x \text{ SiO}_2$  ( $x = 1.52 \sim 3.32$ ,  $y = 0.2 \sim 0.35$ )

$y = 0.2$  に固定し  $\text{SiO}_2$  含有量を変化させた結果を図5に示す。 $\text{SiO}_2$  含有量の変化によって接触角が比較的大きく変化しており、 $\text{SiO}_2$  含有量が親水性に影響を及ぼしやすいことがわかった。

以上の結果、釉薬の表面粗さ及び組成を制御することで釉薬表面を改質し、親水性を制御できる可能性が示唆された。

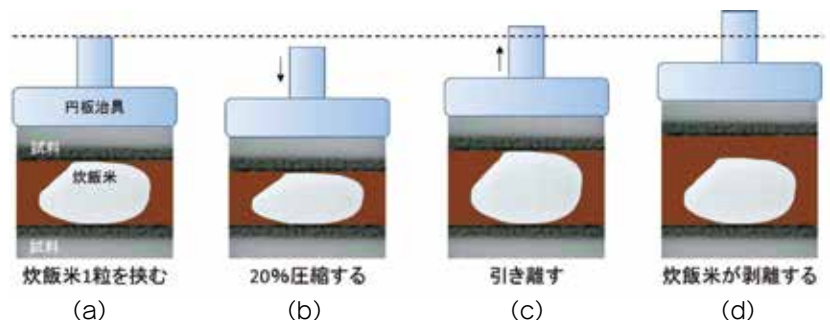


図3 レオメーターによる測定手順

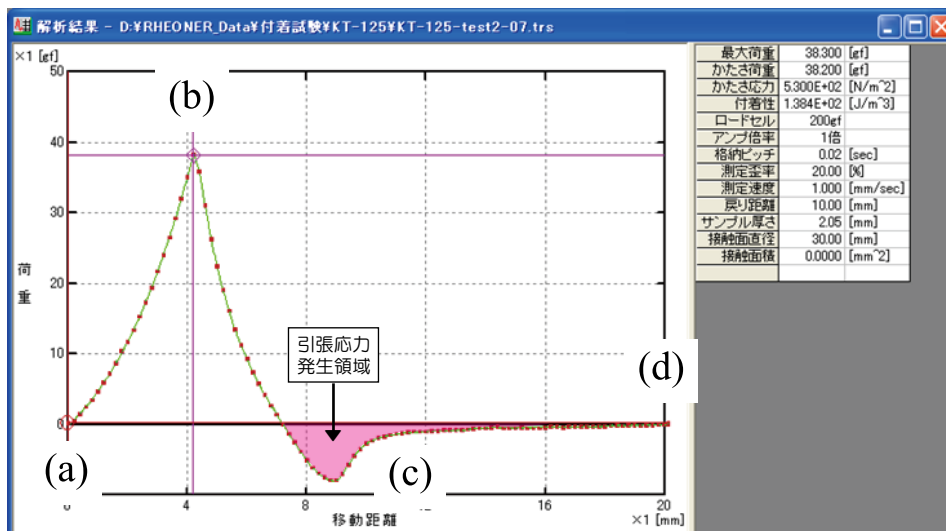


図4 レオメーターによる付着性試験結果の一例

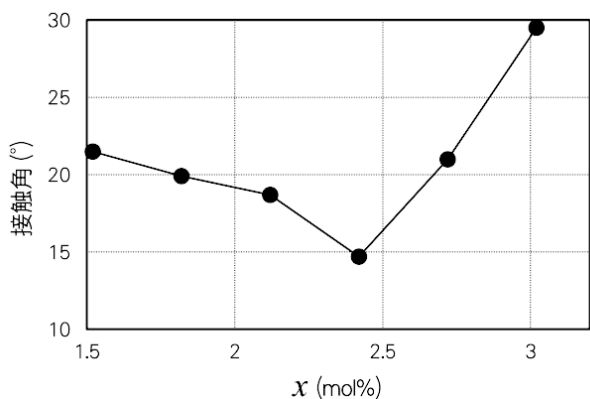


図5 蒸留水の接触角と SiO<sub>2</sub> 含有量の関係

表7 研磨に用いたアルミナ砥粒の粒径とガラス板の表面粗さの関係

アルミナ砥粒の粒径 (μm)	表面粗さ Ra (μm)
(未処理)	0.008
1	0.041
3	0.284
6	0.483
15	0.697
40	1.989

### 3.2 表面粗さとぬれ性の関係

アルミナ砥粒で研磨したガラス板の表面粗さを表7に示す。粒径の増大に伴ってガラス板の表面粗さも増加する傾向が見られた。

表7に示す異なる表面粗さを有するガラス板の接触角を測定した結果を図6に示す。液適量2 μLの結果に着目すると、未処理試料から1 μm処理試料では大きく接触角が低下したあと増加に転じ、6 μm処理で一旦ピークを示す。15 μm処理で再度低下したのち 40 μm処理で増加するという非常に複雑な傾向を示した。

粗面のぬれ性は、次の Wenzel の式<sup>4)</sup> で表されることが知られている。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta$$

ここで、 $\theta_w$  : 粗面上での接触角、 $\theta$  : 同じ素材の平坦面での接触角、 $r$  : 平面に対する粗面の面積比 ( $r \geq 1$ 、粗いほど面積比が増大する) を表す。この式によれば、釉薬のように  $\theta$  が  $90^\circ$  以下の場合、表面粗さの増加に伴い  $\theta_w$  が減少、すなわち接触角が小さくなることを示唆しているが、図5の結果はこの式の傾向に合致しなかった。実際の表面は凹凸の大きさに分布があるものの算術平均粗さ Ra のみで論じていることなどが要因とも推測されるが、現状では6 μm処理でピークを示す理由は定かではない。ただ、ぬれ性が表面粗さに大きく依存し、鋭敏に対応することが明らかである。

以上のことから、ぬれ性は釉薬組成と表面粗さの状態から一義的に決定されるため、ぬれ性のみの制御は困難であると推測される。



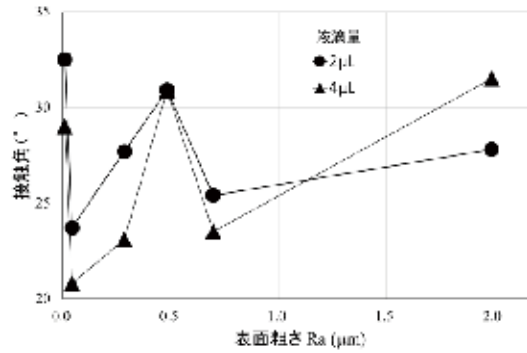


図6 表面粗さの異なるガラス板の接触角測定結果

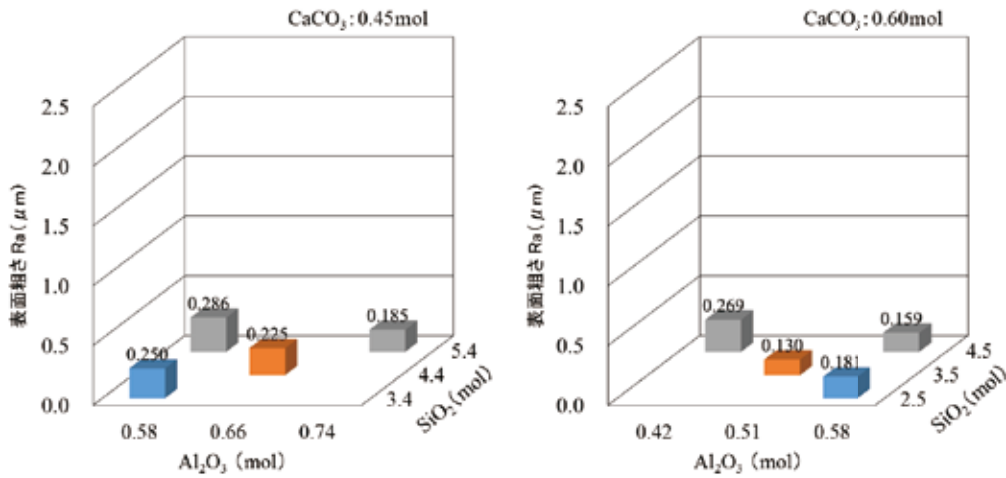


図7 石灰マット釉の組成と表面粗さの関係

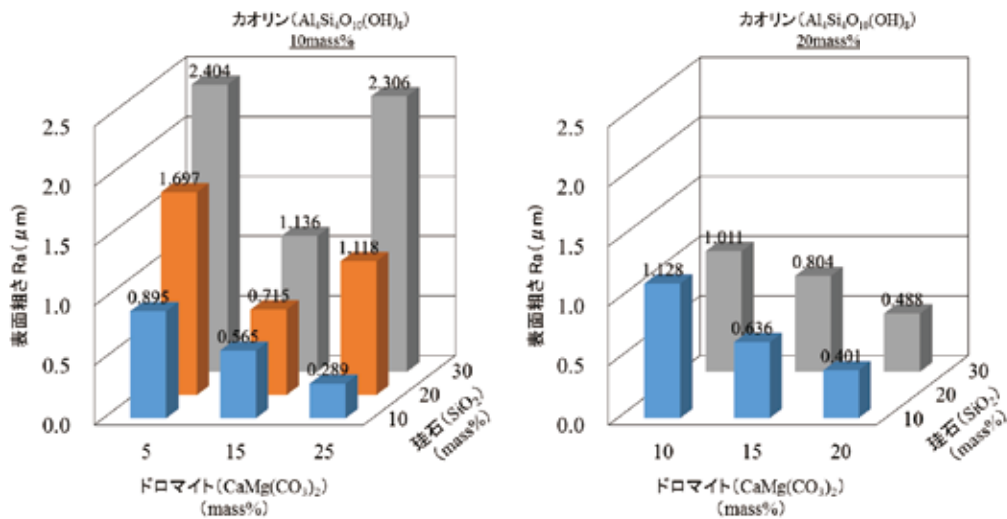


図8 ドロマイト系釉薬の組成と表面粗さの関係

### 3.3 釉薬組成と表面粗さの関係

石灰マット釉とドロマイト系釉薬試料の表面粗さ測定結果を図7及び図8に示す。

石灰マット釉は、組成を変えても表面粗さが 0.3 μmを超えるものはなく、表面粗さの組成依存性が

低いことがわかった。一方、MgOの含有を特徴とするドロマイト系釉薬は、組成変化に伴う表面粗さの変化が大きいことがわかった。すなわち、Mg成分含有組成の釉薬は、表面粗さの制御に有効であると考えられる。

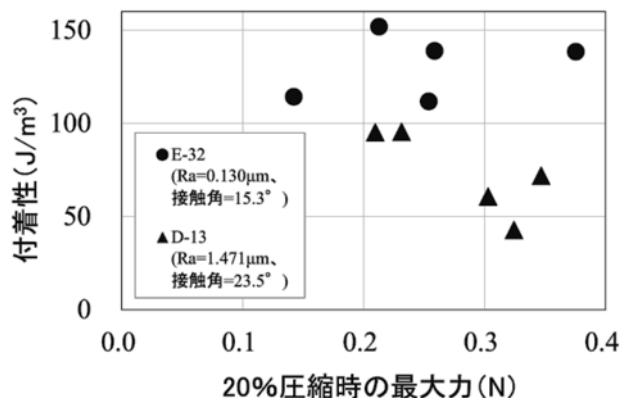


図9 付着性評価結果

### 3.4 釉薬試料への炊飯米付着性

図9に最も付着力が大きかった試料及び最も小さかった試料について、付着力を5回繰り返し測定した試験結果を示す。測定値のばらつきはあるものの、表面粗さが大きく、ぬれ性が相対的に低いほど付着力が減少する傾向が見られた。これは釉薬の表面粗さによる炊飯米との物理的な接触面積の減少と炊飯米の表面を被覆する水分を多く含む糊状物質とのぬれ性が相対的に低いことが要因と考えられる。

6) レオメーターを用いて付着力の直接測定を行った結果、表面粗さが大きく、ぬれ性が相対的に低いほど付着力が減少する傾向が見られた。これは釉薬の表面粗さによる炊飯米との物理的な接触面積の減少と炊飯米の表面を被覆する水分を多く含む糊状物質とのぬれ性が相対的に低いことが要因と考えられる。

## 4. まとめ

- 1) 釉薬データベースから選抜した51種の釉薬試料について、ぬれ性及び表面粗さと炊飯米の付着性の関係について検討した。
- 2) 表面粗さ一定のもと、釉薬組成とぬれ性の関係について調査した結果、SiO<sub>2</sub>含有量の変化によって接触角が比較的大きく変化しており、SiO<sub>2</sub>含有量が親水性に影響を及ぼしやすいことがわかった。
- 3) 組成一定のもと、ぬれ性と表面粗さの関係について調査した結果、表面粗さに応じて接触角が複雑に増減し、ぬれ性が表面粗さに鋭敏に対応することがわかった。
- 4) 以上の結果、ぬれ性は釉薬組成と表面粗さの状態から一義的に決定するため、ぬれ性のみの制御は困難であると推測される。
- 5) MgOを含有するドロマイト系釉薬は、組成変化に伴う表面粗さの変化が大きいことから、Mg成分含有組成の釉薬は表面粗さの制御により有効であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 内閣府「消費動向調査」平成28年3月
- 2) ハウスキーピング協会「家事労働に関する調査」平成24年1月
- 3) International Organization for Standardization (ISO) 4287:1997, Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Terms, definitions and surface texture parameters.
- 4) R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Ind. Eng. Chem.*, 28, 988-94 (1936).

# 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、永石雅基

## 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吸着剤と有機物質を分解する光触媒転写材（以下、成形体）を活用した水質浄化サンプルを作製した。光触媒に関しては、光触媒モジュールを試作し、そのモジュール内に種々の成形体を装填した。ジメチルスルホキシドが溶解した水溶液を光触媒モジュールに循環させて、一定時間毎に水溶液を分取し、その水溶液に含まれるメタンスルホン酸を定量した。メタンスルホン酸生成量の増加に寄与した条件は、成形体の面積と循環速度であった。また、メタンスルホン酸生成量の紫外線強度依存性や循環水に対する成形体の設置方向の違いも確認した。また、ゼオライトに関しては、県内産砕石粒をコア材としたゼオライト吸着剤サンプルを試作した結果、ゼオライト吸着剤を簡単かつ大量に製造できることが確認できた。

キーワード：ゼオライト、フォージャサイト型、光触媒、活性酸素、転写紙、水質浄化

## 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。当センターの研究の役割として、生物から排出され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むことで、装置の小型化やシステム全体の浄化効率を向上させて、長期輸送を可能にするための素材開発が期待されていた。これまで当センターは、フライアッシュ、溶融スラグ、砕石粉およびろう石などを用いたゼオライト吸着材を作製し、アンモニアや重金属などの吸着除去に関する研究や、水中に含まれる有機物質を分解する光触媒技術<sup>1)</sup>の開発を行ってきた。本研究では、それらの要素技術を活用し、それぞれ小型モジュールの試作に取り組んだ。ゼオライトについては、ゼオライト吸着材の低コスト作製方法について検討した。光触媒モジュールについては、紫外線強度の違いや成形体の設置方向等の諸条件を変えて、有機物質の分解能力を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 ゼオライト吸着剤の低コスト製造方法の検討と生成相の評価

川棚町から産出される砕石粒（BET比表面積：0.4 m<sup>2</sup>/g、主要鉱物組成：石英（SiO<sub>2</sub>）等）をコア材として、その表面にゼオライトを合成することを試みた。砕石粒は粒子径が3～4mmのものを使用した。砕石粒1500gを丸い回転台に入れ、フライアッシュ1000g、ジオポリマー硬化液（1号珪酸ソーダ水溶液3に対し10規定苛性ソーダ水溶液を1加えたもの）500g、水120g、およびバインダー（リカボンド SA-203）28gを添加してフライアッシュスラリーを調製した。このフライアッシュスラリーを砕石粒に垂らし掛け、砕石粒表面に均等にコーティングするとともに、同時に温風で乾燥させて表面にフライアッシュスラリーを固着させた。この被覆物を、80℃、80%湿度、24hrの硬化処理させた後、3規定の水酸化ナトリウム水溶液中、90℃、24hrの水熱処理を行うことで、表面にゼオ

ライトが生成した吸着剤を作製した。

また、作製した吸着剤の結晶相は、粉末X線回折装置 (PHILIPS製 PANalytical PW1825) を用いて同定を行った。

## 2.2 光触媒モジュールの作製

県内の電子機器製造企業と連携して、光触媒式水質浄化モジュールを試作した。光触媒モジュールの紫外線部と電源部を図1にそれぞれ示す。紫外線部内には、アルミ製の放熱板と反射板、及びLED基板と紫外線LED素子 (LED ENGIN製: LZ1-00UV00) が固定されている。成形体は、紫外線透過能を有するアクリル製 (縦: 128mm×横: 75mm×高さ: 20mm) 内部に装填した。電源部については、定電流 (直流) 駆動方式に設定した。紫外線LED素子の光変換効率は、30%であるため、電流値と消費電力値から光出力値を算出した。光出力値が、1, 10, 200 mW/cm<sup>2</sup> 一定となるように電流値を制御した。



図1 光触媒モジュールの外観  
上側: 紫外線部 下側: 電源部

## 2.3 光触媒モジュールの水質浄化能評価

(1) メタンスルホン酸生成量の紫外線強度依存性  
成形体の作製方法は、これまでに報告した内容<sup>2)</sup>と同様な方法で作製した。図2に示す循環水槽 (ジェックス製: マリーナ水槽 450 水容量 35 L) の上部に光触媒モジュールを設置し、100ppmのジメチルスルホキシド水溶液 30 Lを 0.575 L/minの速度で循環させた。成形体 (光触媒面積 100 cm<sup>2</sup>) は、光触媒モジュール内に充填し、成形体の上部から紫外線LED (主波長: 365nm) を種々の紫外線強度 (1, 10, 200mW/cm<sup>2</sup>) で 24hr 照射した。光触媒反応によって、ジメチルスルホキシドからメタンスルホン酸が活性酸素と等モルで生成するため、1hr, 3hr, 5hr, 24hr 後に 10ml 採水して、イオンクロマトグラフ装置 (横河アナリティカルシステムズ製, IC7000E 型) を用いてメタンスルホン酸を定量した。なお、メタンスルホン酸の定量方法は、JISR1704「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) 循環水に対する成形体の設置方向の違いによるメタンスルホン酸生成量

図3に示すように、循環水に対して垂直方向に設置した成形体と平行方向に設置した成形体をそれぞれ作製した。光触媒モジュール内には、100 ppmのジメチルスルホキシド水溶液 30 Lを 0.575 L/minの速度で循環させた。成形体 (光触媒面積 152 cm<sup>2</sup>) は、光触媒モジュール内に充填し、成形体上部から、紫外線LEDを 1 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線強度で照射し、1 hr, 3 hr, 5 hr, 24hr, 48hr, 72 hr, 96 hr 後に 10 ml 採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてメタンスルホン酸を定量した。

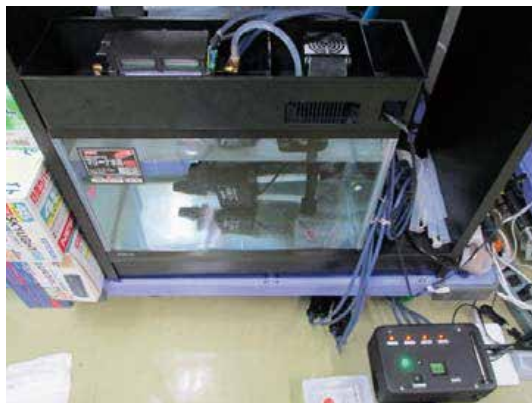


図2 光触媒モジュールを設置した循環水槽



図3 循環水に対する成形体の設置方向  
上側：垂直型 下側：平行型

### (3) メタンスルホン酸生成量の成形体面積依存性

成形体面積が  $100\text{cm}^2$  と  $152\text{cm}^2$  の成形体を作製した。光触媒モジュール内には、 $100\text{ppm}$  のジメチルスルホキシド水溶液  $30\text{L}$  を  $0.575\text{L}/\text{min}$  の速度で循環させた。成形体は、光触媒モジュール内に充填し、成形体の上部から、紫外線 LED を  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線強度で照射し、 $1\text{hr}$ 、 $3\text{hr}$ 、 $5\text{hr}$ 、 $24\text{hr}$  後に  $10\text{ml}$  採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてメタンスルホン酸を定量した。なお、成形体は循環水に対して平行に設置した。

### (4) メタンスルホン酸生成量の流速依存性

$100\text{cm}^2$  の成形体を作製した。光触媒モジュール内には、 $100\text{ppm}$  のジメチルスルホキシド水溶液  $30\text{L}$  を  $0.575\text{L}/\text{min}$  と  $0.085\text{L}/\text{min}$  の速度でそれぞれ循環させた。成形体は、光触媒モジュール内に充填し、成形体の上部から、紫外線 LED を  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線強度で照射し、 $1\text{hr}$ 、 $3\text{hr}$ 、 $5\text{hr}$ 、 $24\text{hr}$  後に  $10\text{ml}$  採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてメタンスルホン酸を定量した。なお、成形体は循環水に対して平行に設置した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ゼオライト吸着剤の低コスト製造方法の検討および生成相評価

砕石粒を多量に用いたゼオライト吸着剤の製造試験の結果、1回の作製で約  $2000\text{g}$  のゼオライト吸着剤を簡単に得ることができた。また、XRD 測定結果から表面生成物は、フライアッシュの鉱物相(石英とムライト)の他、水熱合成によるフォージャサイト型ゼオライトのピークが認められた。多量製造したゼオライト吸着剤でも、表面にゼオライトが良好に生成していることを確認できた。

### 3.2 光触媒モジュールの水質浄化特性

#### (1) 紫外線強度依存性

光触媒モジュールの紫外線強度を変化させた場合のメタンスルホン酸生成量を表1に示す。全ての紫外線強度で照射時間の増加に伴い、メタンスルホン酸の生成量も増加した。 $24\text{hr}$  後に最もメタンスルホン酸を生成していたのは、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線強度であった。この原因としては、紫外線強度が高くなるに従い、成形体から活性酸素生成量が増加し、ジメチルスルホキシドのメチル基を切断する確率も高くなったためと考えられた。しかしながら、紫外線強度が小さくても、一定量のメタンスルホン酸を生成していた。メタンスルホン酸の生成量は、紫外線強度を200倍にしても、わずか1.5倍の増加であった。メタンスルホン酸の生成量が大幅に増加しなかったのは、水中での紫外線の減衰や成形体の設置方向等が寄与しているためであると考えられた。紫外線強度を小さくできれば、大規模な放熱対策が不要となり、装置の小型化や光触媒モジュールのコストダウンを実現できる可能性が示唆された。

表1 メタンスルホン酸生成量の紫外線強度依存性

照射時間(hr)	紫外線強度( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )		
	1	10	200
1	0.1	0.1	0.3
3	0.7	0.7	0.8
5	1.2	1.2	1.5
24	8.3	8.6	12.4

単位 /ppm

表2 メタンスルホン酸生成量の循環水に対する成形体の設置方向依存性

照射時間(hr)	垂直型	平行型
1	0.2	0.4
3	0.9	1.0
5	1.6	2.2
24	11.1	13.1
48	19.6	24.1
72	32.0	39.0
96	45.2	51.9

単位 /ppm

### (2) 循環水に対する設置方法(垂直型と平行型)

光触媒モジュール内に成形体を設置する方向を変えた場合のメタンスルホン酸生成量を表2に示す。紫外線照射時間が5hr以降になると、メタンスルホン酸生成量の差がつきはじめ、平行型に設置した成形体が高いメタンスルホン酸生成量を示した。平行型の96hr後は、約52ppmを示し、垂直型は、約45ppmを示した。メタンスルホン酸生成量に差が出た要因としては、垂直型は、循環水の流れが停滞している箇所が多くあり、効率的にジメチルスルホキシドを分解することができなかつたためであると考えられた。一方、平行型は、循環水の流れが停滞する箇所が少なく、活性酸素が効率的にジメチルスルホキシドを分解できたためと考えられた。

### (3) 成形体面積の違いによるメタンスルホン酸生成量

成形体の面積を変えた場合のメタンスルホン酸生成量を図4に示す。どちらの試料も、メタンスルホン酸生成量は、時間経過とともに増加した。成形体面積を1.5倍増加すると、それに伴いメタンスルホン酸生成量も増加した。成形体面積を増加することで、酸化チタン含有量も増加し、ジメチルスルホキシド水溶液と活性酸素の接触確率が増加するため、メタンスルホン酸生成量も増加したと考えられた。しかしながら、成形体面積を増加すれば、高い水質浄化能を期待できるが、装置の小型化とは逆方向である。そのため、より効率的に有機物質を分解するためには、他の要素も検討する必要があると考えられた。

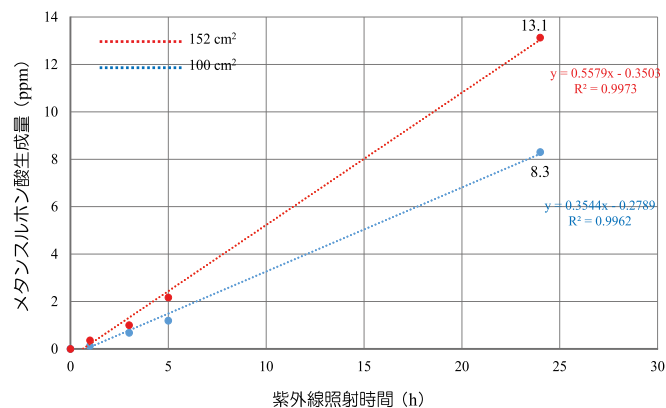


図4 メタンスルホン酸生成量の成形体面積依存性

### (4) 循環水の流速の違いによる有機物質分解能

ジメチルスルホキシドと光触媒の接触確率を上げるには、循環水の流速を増加することを考えた。光触媒モジュール内を通過する循環水の流速を変えた場合のメタンスルホン酸生成量を図5に示す。紫外線照射時間の経過とともに、どちらの試料もメタンスルホン酸生成量は増加した。しかしながら、流速が小さいと、24hr後のメタンスルホン酸生成量も少なく、流速が大きいとメタンスルホン酸生成量も増加した。流速を増加することで、ジメチルスルホキシド水溶液と活性酸素の接触確率も増加し、メタンスルホン酸生成量も増加した結果となった。流速を増加すれば、更にメタンスルホン酸生成量の増加が期待されるが、光触媒モジュール内部にかかる水圧の増加も予想されるため、より効率的に水質浄化を行う光触媒モジュールの設計が必要であることがわかった。

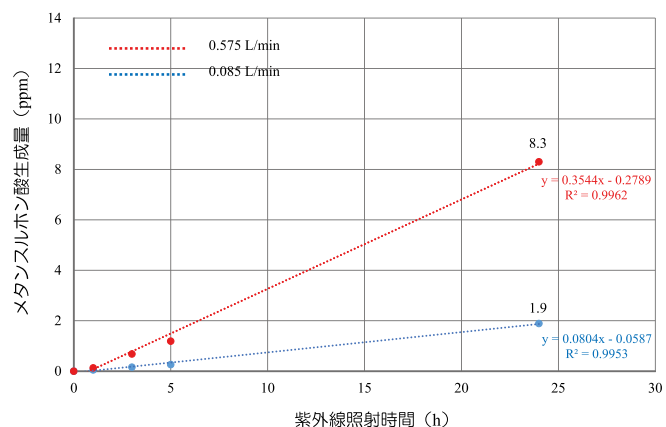


図5 メタンスルホン酸生成量の流速依存性

#### 4. まとめ

ゼオライト吸着剤や光触媒モジュールを試作し、有機物質の分解能力について評価を行ない、以下のことが明らかとなった。

- 1) 砕石粒を使用した表面ゼオライト吸着剤の多量試作の結果、フォーサイト型ゼオライトが良好にできることが確認できた。
- 2) 光触媒モジュールの試作を行い、各種条件を振って、成形体の有機物質の分解能力を評価した。その結果、成形体面積と循環水の流速を増加することでメタンサルホン酸生成量も大幅に増加することがわかった。

#### 文 献

- 1) 狩野伸自、永石雅基、水質浄化モジュール化に関する可能性調査、長崎県窯業技術センター研究報告、63、38-41(2015)。
- 2) 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)。

# 各種排液からのリン回収可能性調査試験

環境・機能材料科 高松宏行

## 要約

長崎県において開発されたリン吸着材およびリン回収システムの実用化に向け、下水汚泥のメタン発酵の工程で生じる排液や畜産関連排液からのリンの回収可能性を調べた。提供された下水汚泥のメタン発酵の工程で生じる排液中のリンは、オルトリン酸イオンの状態ではなかったため、当センター開発技術を適用することは困難であった。一方、提供された畜産排液中のリンは、オルトリン酸イオンの状態で存在しており、当センター開発のリン吸着材により90%以上のリンを除去・回収できることが分かった。

キーワード：吸着材、リン資源、回収、吸着、畜産排液

## 1. はじめに

リンは化学肥料や工業用原料に利用される資源として重要であるが、近年、採掘量の減少により、価格が高騰するなどリン資源の安定供給が世界的に危惧されている。そのような背景から、著者らは、生活排水や事業所排水からリンを吸着・回収するためのリン吸着材<sup>1), 2)</sup>を開発してきた。開発材は、その表面にオルトリン酸イオンを吸着し、吸着飽和となった際にはアルカリ水溶液で吸着されたリンを脱着することで、繰り返し吸着材を利用できだけでなく、吸着したリンを資源として回収することができるものである。これまでに、生活排水を想定したリン濃度の模擬排水や諫早中央干拓地から排出される農業排水からリンを80%以上回収できることを確認してきたが<sup>3), 4)</sup>、リンを資源として積極的に回収するという観点で考えた場合、リンをより高濃度に含んだ排液を処理するのが効率的である。

本研究では、これまでに開発したリン除去・回収技術の適用範囲を拡大するとともにより効率よくリン資源を回収することを目的とし、リンを高濃度で含有していると考えられる下水汚泥のメタン発酵処

理の工程で生じる脱水ろ液や畜産排液に対しての適用の可能性について調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 リン吸着材および各種排液の入手

#### (1) リン吸着材

リン吸着材は、長崎県が開発した方法により県内陶磁器製造企業と共同で作製したものをを用いた(図1)。

#### (2) 脱水ろ液

県内企業から下水汚泥のメタン発酵処理の工程で生じる脱水ろ液の提供を受けた。



図1 リン吸着材



### (3) 畜産排液

農林技術開発センター畜産研究部門から敷地内で排出される畜産排液の提供を受けた。

## 2.2 排液の前処理

### (1) 脱水ろ液の前処理

提供を受けた脱水ろ液は、濁り、臭いがあり、褐色を呈していた(図2)。

SS成分の除去を目的に2500rpm、10minの条件で遠心分離の後、5.00 $\mu$ m、1.20 $\mu$ m、0.45 $\mu$ m、0.20 $\mu$ mメッシュのフィルターで段階的にろ過を行った。

次に脱色と消臭を目的に有効塩素濃度約39%の次亜塩素酸ナトリウム五水和物を排液50mLに対し0.05g、0.15g、0.30g、0.50g、1.00g添加した。

### (2) 畜産排液の前処理

ほぼ無色透明でわずかなSS成分が確認される程度であったため、前処理を必要としなかった(図3)。

## 2.3 排液からのリン除去・回収

排液100mLに対し、リン吸着材を1g接触させ、24時間後の排液中のオルトリン酸イオンの濃度をモリブデンブルー法により測定した。これらの測定値と吸着処理前の排液の初期オルトリン酸イオンの測定値からリン吸着率を算出した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 脱水ろ液の前処理の効果

遠心分離処理による沈殿物は僅かしか得られず、濁りが解消されなかったことから、SS成分は微粒子であることが示唆された。遠心分離処理後フィルタリングした排液は、目視レベルにおいて、濁りの低減が確認された。その後の次亜塩素酸ナトリウム五水和物の添加では、添加量の増加に伴い排液の脱色と消臭効果が高まることが確認された(図4)。これらの前処理後の排液の初期オルトリン酸濃度は、0.37mg/Lであった。

しかしながら、分析用試薬を添加した際に、多くの着色した懸濁物質が確認された(図5)のに加え、前処理で除去できなかった褐色色素が分光法による分析を阻害した可能性があるため、得られた分析値の精度は不明であった。着色した懸濁物質が確認されたことから、脱水ろ液中のリンの大部分は、粒子

性有機態リンの状態で存在しているものと推測された。

実験に用いたリン吸着材は、排液中のリンがオルトリン酸イオンの状態でなければ吸着・回収ができ



図2 脱水ろ液(未処理)



図3 畜産排液(未処理)



図4 脱水ろ液(前処理後)  
左から、次亜塩素酸ナトリウム五水和物  
0.05g、0.15g、0.30g、0.50g、1.00g 添加

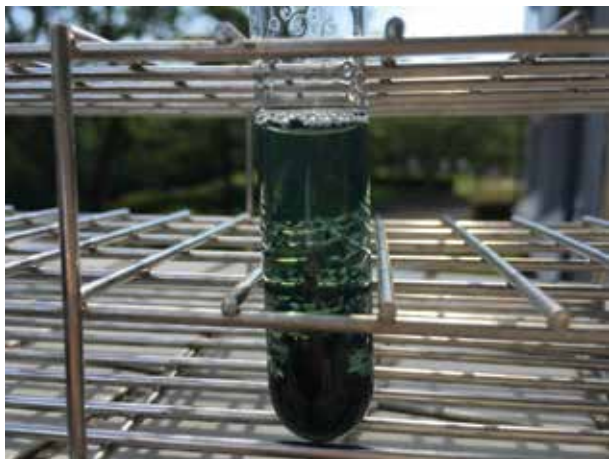


図5 確認された懸濁物質

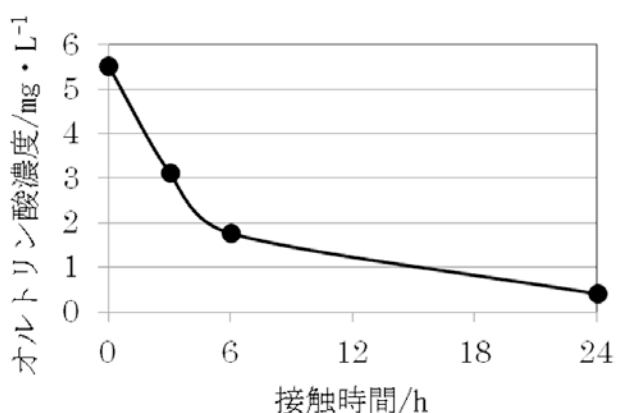


図6 畜産排液からのリン吸着・回収実験結果

ないため、本研究では脱水ろ液からのリン回収は困難であった。粒子性有機態リンをオルトリン酸イオンに分解するための簡便かつ実用的な前処理方法について、今後更なる検討を要する。

### 3.2 畜産排液からのリン除去・回収

畜産排液の初期オルトリン酸濃度は、5.52mg/L

であり、リン吸着処理を24時間行った排液中のオルトリン酸濃度は、0.40mg/Lであった(図6)。これらの結果からリン吸着率を算出すると90%以上のリンを除去・回収できることが確認された。これより、畜産排液からのリン回収は有望であると考えられた。

## 4. まとめ

下水汚泥のメタン発酵処理の工程で生じる脱水ろ液や畜産関連排液からリンを回収するための前処理方法の検討および前処理した排液からのリン除去・回収能力評価を実施した結果、以下の知見を得た。

- (1) 脱水ろ液中のリンの大部分は、吸着対象であるオルトリン酸イオンでなく、粒子性有機態リンの状態で存在しているものと推測され、当該排液からのリン回収は、現状では難しいことが明らかになった。
- (2) 畜産排液中のリンは、吸着対象であるオルトリン酸イオンの状態で存在し、当該排液から90%以上のリンを除去・回収できることが確認された。

## 参考文献

- 1) 高松宏行、阿部久雄、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 6-11 (2006).
- 2) 高松宏行、阿部久雄、リン吸着材、特許第5200225号。
- 3) 高松宏行、永石雅基、平成20年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 13-17 (2008).
- 4) 高松宏行、阿部久雄、平成24年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 3-8 (2012).

# 休廃止鉱山中和殿物を原料とする脱硫化水素剤の開発 (中和殿物の押出成形技術の研究)

研究企画課 阿部 久雄  
環境・機能材料科 木須 一正

## 要 約

休廃止鉱山坑廃水中和殿物の脱硫化水素剤への活用を目的として、押出成形のための成形助剤等の配合条件を、同じ鉄化合物資源であるリモナイトを比較試料として検討した。中和殿物、リモナイトはともに主成分は鉄で、アルミニウム、ケイ素等を30wt%余り含み、平均粒径はそれぞれ3 $\mu$ m、12 $\mu$ mであった。中和殿物の粒子は凝集構造を持ち、10MPa以下の圧力ではリモナイトよりも含水率が0.40~0.55(水分%で29~35%)多かった。中和殿物を含む練土は、押出成形時の圧力やスクリュートの摩擦によって脱水し、液状化を来すことがあったが、練土の保水性や滑りを改善する無機、有機の成形助剤を配合することにより、円柱状試料の押出成形が可能となった。

キーワード：リモナイト、中和殿物、押出成形、保水性、液状化

## 1. はじめに

わが国の休廃止鉱山の一部では、残存する硫化鉱物と地下水が酸素の存在下において反応し、金属を含む酸性の抗排水が発生している。こうした抗排水は、下流域の環境問題とならないよう、中和処理によって金属を析出・沈殿させ、その上澄み液が放流されている。一方、この処理によって発生する析出・沈殿物(以下中和殿物)は、地元公共団体や鉱業権者によって処分が行われている<sup>1)</sup>。筆者らは、こうした中和殿物のうち、鉄を主成分とするもの入手し、熊本県阿蘇市に産出する褐鉄鉱のリモナイト(日本リモナイト)との比較において、押出法による柱状成形品の作製を試みた。中和殿物の物理的性質と成形補助剤等の関係について得られた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 原材料及び成形助剤

実験には中和殿物(日本リモナイト提供)及びリモナイト(日本リモナイト)を主な原材料として用

いた。また、その成形を補助するために、無機成形助剤としてカオリン(SPカオリン・共立窯業原料扱い)、生タルク(中国産・五島鉱山扱い)を、有機成形助剤としてポリビニルアルコール(東レ製・ポパール)、カルボキシメチルセルロース(信越化学製・メトローズ)、セララン(ユケン工業製・有機系配合結合材)、KCフロック(日本製紙グループ製・セルロースパウダー)、結晶性セルロース(旭化成製・コロイダルグレード)を用いた。

### 2.2 成形用坯土の調製と試料の成形

上記の原材料及び成形助剤を種々配合し、プラネタリミキサ中、乾式で5min混合した後、徐々に水を加えつつ攪拌・混合を繰り返した。配合物に水を加えて5min混合する度に、配合物を指間で延ばして、原材料の適度な可塑性が発現する添加水量を求めた。その後、羽根攪拌速度を速くして、配合物に対してより強い混練を加え、配合物を練土状態に変化させた。この練土を押出成形機(宮崎鉄工製MV-30)にとり、直径12mmの円柱状に成形し、長さ50mmに切断したものを、60℃で乾燥し、成

形試料とした。

### 2.3 原材料及び試料の評価

中和殿物及びリモナイトの化学組成を、波長分散型蛍光 X 線分析装置により FP 法にて測定した。両試料の真比重をヘリウムピクノメーター (Micromeritics 社製 Acupic1330) により、粒度分布をレーザー回折型粒度分布測定装置 (CILAS 社製 850B) によりそれぞれ測定した。また、既述の円柱試料の硬さを粘土硬度計 (NGK 製 NGK-01) により評価した。さらに、円柱試料を 1 昼夜風乾した後、送風乾燥器中 60℃で 5h 乾燥し、乾燥試料の測寸 (ノギス) と重量測定により嵩密度を算出した。同試料の強度 (硬度) を木屋式硬度計 (藤原製作所製) により測定するとともに、万能強度試験機 (島津製作所製) にて 3 点曲げ強さ (支点間距離 30mm) を測定した。

実際の成形圧に近い 10MPa 以下の成形圧における、原材料等の保水性を評価するために、計量した原材料等を円板成形用の金型 (内径 45mm) にとり、これに適量の純水を加えて飽水させた後、万能強度試験機 (島津製作所製 AG-2000D) にて、クロスヘッド速度 0.5mm/min で加圧し、粒子間の水を金型の隙間から押し出した。ロードセルに掛かる応力とクロスヘッドの下降距離を記録するとともに、加圧後に金型から取り出した成形体 (含水状態) の秤量と測寸を行った。成形体の秤量値  $W_w$  と測寸値 (半径  $r$ 、厚み  $t$ ) を元に、加圧中の原材料等の嵩密度  $D_{BW}$  (以下、含水嵩密度) と圧力  $P$  の関係を求め、さらに含水率  $C_w$  と圧力との関係に変換した。本研究では、この圧力と含水率の関係を、加圧下にある原材料等の保水性を表す尺度として扱うこととした\*1。含水嵩密度  $D_{BW}$  と含水率  $C_w$  は次式により求めた。

$$D_{BW} = \frac{W_w}{\pi r^2 \cdot t}$$

$$C_w = \frac{(G_s - 1) \cdot D_{BW}}{G_s \cdot (D_{BW} - 1)} \quad (G_s: \text{粒子の真比重})$$

中和殿物及びリモナイト試料を前記の金型にとり、純水を加えて飽水させた後、10、15、20、50、75及び100MPaの圧力で一軸加圧し、円板試料を作製した。円板試料の直径、厚み、重量から、それぞれの含水嵩密度  $D_{BW}$  を求め、次式により水分容積率  $V_w$  (体積分率) 及び相対密度  $D_R(\%)$  を計算し充填性を評価した。

$$V_w = \frac{G_s - D_{BW}}{G_s - 1}$$

$$D_R(\%) = (1 - V_w) \cdot 100$$

(※1: 粘土の保水性については、2 段階の乾燥温度による水分率の差を保水率とする方法<sup>2)</sup> や、シリンダー内に練土をとり圧縮試験装置のピストンで圧力を掛けて分離水量を計る方法<sup>3)</sup> があり、本稿では後者に近い方法を採用した)

## 3. 結果及び考察

### 3.1 原材料の性質

#### (1) 化学分析値

リモナイト及び中和殿物の化学分析値を表1に示す。両試料とも主成分は  $Fe_2O_3$  であるが、中和殿物は  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SO_3$  の順に多く、リモナイトは  $SiO_2$ 、 $SO_3$ 、 $Al_2O_3$  の順に多い。上位 5 成分の合計は中和殿物が 96.5wt%、リモナイトが 98wt% である。

表 1 中和殿物及びリモナイトの化学分析値 (FP 法。上位 9 成分。各成分は酸化物として表示)

中和殿物	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$SO_3$	CaO	ZnO	CuO	MgO	$Na_2O$
	67.7	10.1	9.4	6.5	2.8	1.4	0.6	0.3	0.2
リモナイト	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$SO_3$	$Al_2O_3$	CaO	$P_2O_5$	$K_2O$	$TiO_2$	MgO
	66.6	18.1	6.7	3.9	2.7	0.6	0.5	0.3	0.2

(試料は微量の水分を含む。灼熱減量未実施)

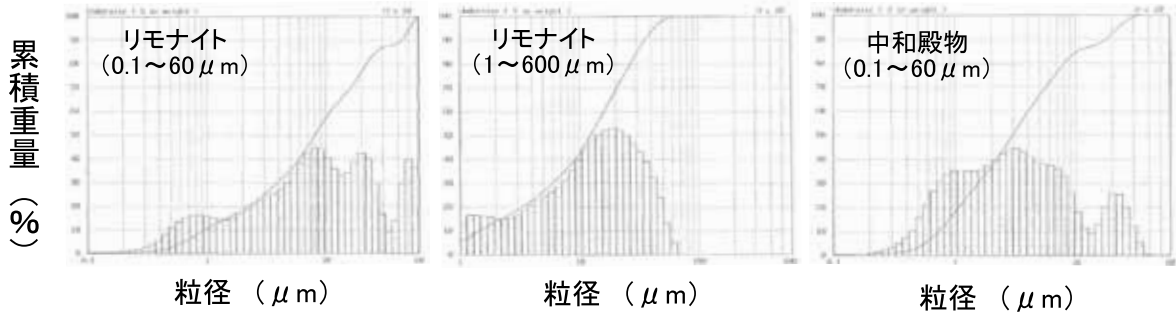


図1 原材料の粒度分布

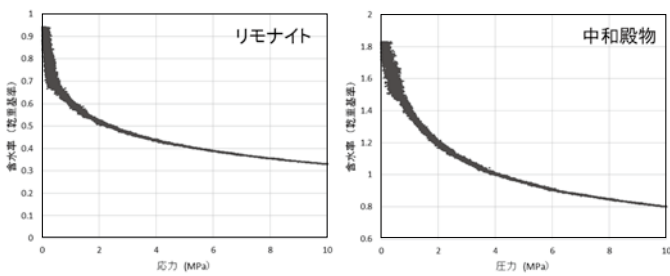


図2 原材料の成形圧力と含水率の関係

(2) 原材料の密度と粒度分布

原材料の粒度分布を図1に示す。中和殿物の平均粒径は3.0μm、リモナイトのそれは約10μmと、中和殿物はリモナイトよりも構成粒子がかなり小さい。原材料の粒度分布(ヒストグラム表示)は、ともに分布の山が分離しており、構成粒子が凝集状態にあるものと考えられる。

原材料の真比重は、中和殿物が2.59(σ<sub>n-1</sub>:0.001)、リモナイトが2.99(σ<sub>n-1</sub>:0.003)であった。中和殿物是非晶質<sup>※2</sup>であることや、化学分析値から推測されるように、鉄化合物以外にケイ酸塩や硫酸塩を含むことから、真比重が小さくなっているものと考えられる。(※2:日本リモナイトデータ)

(3) 加圧による原材料の充填構造変化

実際の押出成形圧に近い10MPa以下の圧力<sup>3),4)</sup>で圧縮したときの、中和殿物及びリモナイトの含水率(%)<sup>※3</sup>の変化を図2に示す。中和殿物の含水率は、

加圧開始時の1.8から0.6MPaの1.5まで、圧力に対して直線的な減少を示した。その後、1MPaから10MPaの圧力範囲においては、含水率の減少幅は次第に小さくなり、4MPaで1.0、10MPaで0.8であった。

一方、リモナイトの含水率は中和殿物と同様に、加圧開始時の0.9から0.5MPaの0.7まで直線的に減少し、その後は指数関数的に減少し、4MPaで0.44、10MPaで0.33であった。

両者の圧力-含水率曲線を比べると、中和殿物の含水率は、0.77(1MPa)~0.56(10MPa)と同じ圧力におけるリモナイトと比べて高い。この含水率は水分%で表すと44~36%に相当し、中和殿物がリモナイトよりも大きな保水性をもっていることを示している。中和殿物、リモナイトの粒子はいずれも凝集状態にあることを既に述べたが、中和殿物はリモナイトに比べてより小さな粒子から構成されており、加圧によって容易に壊れない凝集構造をもつことが示唆される。なお、中和殿物、リモナイトいずれも、加圧開始から0.5MPaの範囲で見られた直線的な含水率の減少は、主に凝集構造の周囲にある自由水が押し出された結果と考えられる。

次に両原材料を10~100MPaの圧力でプレス成形した直後の成形体(飽水状態)の含水嵩密度を表2に、また、含水嵩密度から求めた含水率及び相対密度の変化を図3に示す。成形直後の成形体は、

表2 中和殿物及びリモナイト圧粉体の含水嵩密度 G<sub>BW</sub> (g/cm<sup>3</sup>)

試料名	成形圧力(MPa)					
	10	15	20	50	75	100
中和殿物	1.54	1.57	1.64	1.74	1.79	1.80
リモナイト	1.81	1.88	1.94	2.02	2.06	2.05

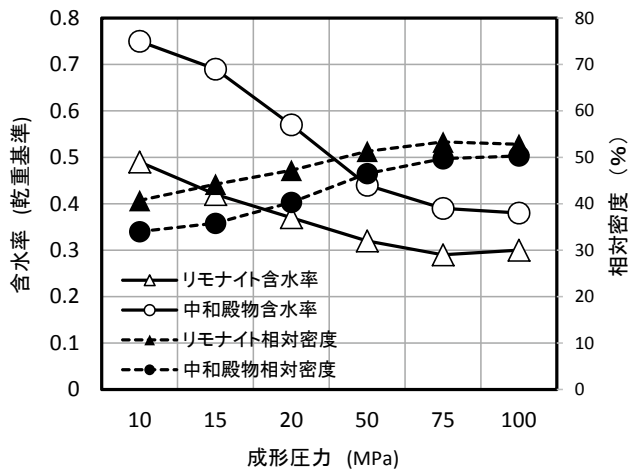


図3 原材料の成形圧力と含水率及び相対密度の関係

粒子以外の空間を水が満たした状態のため、含水嵩密度は成形圧力に対する原材料の保水性に対応しており、中和殿物はリモナイトと比べて粒子間により多くの水を保持していることを示している。両者の含水率の変化を図3で見ると、中和殿物がリモナイトより減少幅が多く、水を保持している構造に変化があったことを示唆している。図3に示した相対密度は水分容積率と背反の関係にあり、中和殿物とリモナイトの真比重差の影響を除いたものである。成形圧力が10MPaのときの相対密度は、中和殿物が34%、リモナイトが41%と、7%程度の差があるが、圧力の増加とともに両者の相対密度は接近し、最終的に中和殿物が50.3%、リモナイト52.8%となった。リモナイトの相対密度の変化に比べて、中和殿物の変化量は多く、それだけ凝集構造の変化が継続していたことが窺われる。なお、金型を用いた上記の実験における成形圧力は、いずれも水を含む原材料に対して加えられており、静水圧の性質に近いものであったと考えられる。

(※3：本稿では水分値を表すのに、主に乾重基準の含水率を用いており、湿重基準の水分は水分%と表記している。含水率は水分の変化に対して直線性や加減則が成り立つが、水分%は分母に水分重量が加わり、水分変化に対して直線性がなく加減則が成立しない)

### 3.2 押出成形試験

中和殿物及びリモナイトに成形助剤及び水分を加えて円柱試料の押出成形試験を行った。試料の配合

を表3に、配合により得られた練土と成形体の性質を表4に示すとともに、練土の成形性状を一連の観察結果として以下に説明する。

#### (1) リモナイトの押出挙動

リモナイトを原材料に配合した実験のうち、L1はリモナイトに対し、成形助剤として市販押出成形用バインダーのセラミダを9.1wt%加えた配合である。成形性は良好で乾燥強度も7.3N/mm<sup>2</sup>と充分であった※4。L2はリモナイトにメトローズ2.0wt%、KCフロックを0.5wt%加えている。練土の含水率がやや多かったが成形は可能であった。成形試料の表面に若干のヒビが発生したにも拘わらず、曲げ強さは充分にあり、これはパルプ粒子の添加効果と考えられる。L3は無機成形助剤としてカオリン及びタルクをいずれも5wt%、ポパールを1wt%加えている。練土の硬度はL1に近かったが、成形体表面にヒビが発生し、曲げ強さは前二者に比べ小さく、ポパールの結合材としての効果は小さかった。また、曲げ強さが2.8N/mm<sup>2</sup>以上の試料では、木屋式硬度がいずれも測定上限の196N/mm<sup>2</sup>を超えていた。以上、リモナイトは有機成形助剤の他、無機可塑性の配合により成形が可能であった。リモナイトの押出成形上の障害は少ないと考えられる。

(※4：脱硫化水素剤の規格はなく、本研究では、「白墨」(JIS S6009)の曲げ強さ1.5N/mm<sup>2</sup>の2倍である3N/mm<sup>2</sup>を基準として表現した)

#### (2) 中和殿物の押出挙動

既述のように、中和殿物粒子の凝集はリモナイトよりも顕著で、一般的な押出成形圧である1~4MPaの圧力範囲を含め、100MPaまでの圧力範囲で、含水率の減少と相対密度の増加が継続的に観察された。中和殿物の凝集構造と保水性は成形圧力に伴って大きく変化することが予想される。本研究の押出成形品が脱硫化水素剤として用いられる場合、粒子の凝集構造は気体の粒内拡散を助けるので、凝集構造を残して成形した方が、吸着剤の物性上は期待できる。一方、充填密度が低過ぎると成形品の強度低下を招くので、その点を配慮する必要がある。

P0は中和殿物にメトローズを2wt%加えて調製したが、押出口金から成形品が25cm出た時点で、押出が停止した。投入した練土は含水率が0.63と高く、NGK硬度は8と軟質であった。押出成形機

表3 成形用試料の配合割合

試料名	原材料		無機成形助剤		有機成形助剤				
	リモナイト	中和殿物	カオリン	タルク	セラランダー	メトローズ	ポパール	パルプ	セルロース
L1	90.9	0	0	0	9.1	0	0	0	0
L2	97.6	0	0	0	0	2	0	0.5	0
L3	90	0	5	5	0	0	1	0	0
P0	0	98	0	0	0	2	0	0	0
P1	0	72.7	18.2	0	9.1	0	0	0	0
P2	0	72.7	0	18.2	9.1	0	0	0	0
P3	0	76.2	9.5	9.5	0	4.8	0	0	0
P4	0	76.2	4.8	14.3	0	4.8	0	0	0
P5	0	76.2	0	19	0	4.8	0	0	0
P6	0	77.7	4.9	14.6	0	1.9	0	0	1
P7	0	78.4	4.9	14.7	0	0	2	0	0
P8	0	89.1	5	5	0	0	1	0	0
P9	0	89.6	5	5	0	0	0.5	0	0
P10	0	94.8	2.5	2.5	0	0	0.2	0	0

表4 押出成形試料の性質

試料名	原材料	含水率	練土硬度	硬度/水分	嵩密度	木置式硬度	曲げ強度	練土・成形体の状態
L1	リモナイト	0.256	12.0	0.59	1.67	196	7.31	成形性良好
L2	リモナイト	0.294	13.1	0.58	1.74	196	6.24	成形可。成形体表面にヒビが入る
L3	リモナイト	0.308	12.4	0.53	1.59	196	2.79	成形可。成形体は表面にヒビが入り脆い
P-01	中和殿物	0.626	8.0	0.21	/	/	/	成形不可。押出が途中で停止
P1	中和殿物	0.523	8.3	0.25	1.22	196	8.17	成形可。機体への付着あり
P2	中和殿物	0.468	9.0	0.29	1.32	196	12.9	成形性良好。坏土はやや柔らかい。機体付着なし
P3	中和殿物	0.485	12.9	0.4	1.48	196	5.61	成形可。坏土は硬く、押出速度が小さい
P4	中和殿物	0.528	11.8	0.35	1.33	196	16.0	成形可。練土が硬く、押出速度が小さい
P5	中和殿物	0.509	12.2	0.37	/	/	/	成形不可。ダイス内で練土が液状化
P6	中和殿物	0.578	9.9	0.28	1.23	196	5.62	成形性良好。成形体は強度あり。機体への付着なし
P7	中和殿物	0.593	8.0	0.22	1.16	190	2.27	成形可。成形品は強度なくもろい
P8	中和殿物	0.640	7.2	0.19	1.1	196	1.80	成形可。成形体はもろくヒビ発生
P9	中和殿物	0.526	13.3	0.39	1.27	158	2.19	成形性良好。成形体は硬く曲がりがない。機体付着なし
P10	中和殿物	0.510	13.8	0.41	1.29	142	1.45	成形可。10cmでヒビが発生

内を観察すると、練土が押出ノズル内で硬化しており、ノズル手前の押出室では一部が液状化していた。これは、練土が圧縮されて脱水し、その浸出水分によって、後続の練土が水分過多となった結果と考えられた。

図2で見たように、成形圧 2~4MPa に対応する中和殿物の含水率は 1.2~1 であり、P0の含水率 0.63 よりも十分に大きく、この圧力条件で練土の脱水は起こらないように思える。この点については、金型内での圧力が静水圧に近い性質であったのに対し、押出成形機内では静水圧以外の強い応力がスクリューによって練土に加えられていると考えることにより理解できる。すなわち、練土の可塑性が十分に存在するときは、スクリューの表面は練土に対し主に押出方向の力を与えているが、一旦、練土の動きがノズル部分で停滞すると、練土がスクリューに押し付けられる。スクリューの表面では押し付けられた練土に対して、摩擦によるずり応力（剪断応力）が繰り返し働くことになり、やがて練土中の中和殿物の凝集構造が壊れ、保持されていた水分が浸出したのではないかと考えられる。

従って、中和殿物を配合した練土には、余剰水分を吸収し保水する性質をもった成形助剤の配合が必要となる。また、スクリューによる粒子構造の剪断は、スクリュー表面との摩擦によって生じることから、摩擦を生じ難い成形助剤、すなわち滑材の配合が必要と考えられる。そこで次に、中和殿物を配合した練土については、可塑性、保水性、滑り性を補う助剤を加え、その効果を調べた。

### (3) 中和殿物の液状化対策と成形品の物性

前項の考察から、本研究では可塑性をもつカオリンと、粒子間の滑りを助けるタルク（滑石）を無機系成形助剤として用いた。成形助剤としてカオリンを加えた P1 は、タルクを加えた P2 よりも含水率が 0.055（水分 5.2%）多く、その結果として P2 の練土の硬度、高密度、曲げ強度はいずれもより大きくなっている。成形性は P1 より P2 がより優れており、P1 は成形機内への付着が見られるなど練土の結合性が弱かった。しかしながら、P2 の練土は軟質で成形性が充分とは言えない。SP カオリンとタルクの金型内での圧力-含水率曲線を図 4 に示すが、1MPa 未満の成形圧力ではタルクがより多く保水しており、上記の現象に対応している。

P3 はカオリン、タルクをいずれも 9.5wt% 配合し、さらにメトローズを 4.5wt% 加えた。また、P4 はカオリンを P3 の半分の 4.8wt% に、タルクを 1.5 倍の 13.3wt% に増やした。P3、P4 の練土の含水率は、それぞれ 0.47、0.63 と差が大きい。練土硬度は 12.9、11.8 と比較的大きく、両者とも押出時間を要したが、押出成形は可能であった。

P5 はメトローズを 4.8wt% に保ち、タルクをさらに 19wt% まで増やしたが、練土硬度が 12.8 と、P4 よりも高くなり、押出室で練土が液状化した。このように、メトローズ、タルクを併用しても、練土が硬く、保水性に乏しいと、液状化が起こることがあった。

P6 は P4 の配合をベースとして結晶性セルロースを 1wt% 添加した。練土の含水率は 0.58 と大きく、硬度は 2 段階低くなった。また、練土の結合性もよく機体への付着がないなど、成形性は大幅に改善した。乾燥後の曲げ強さも 5.6N/mm<sup>2</sup> と十分に大きい。

P7 は、P4 の配合をベースとして、メトローズをポパールに替えたものである。練土硬度は P4 の 11.8 から 8 まで低くなり、成形性は改善したが、一方で、乾燥後の硬度、曲げ強さは低下し、成形品に脆さがあった。実用上の問題は比較的に少ないと考えられる。P8 は実用上の観点から、P7 のポパール配合量をさらに半減させ、タルク配合量を 3分の1に減らしている。練土硬度はさらに低く押出成形の障害は少なかったが、成形体の結合力が低く、長さ 10cm 程度でヒビが入るなどの問題が出た。

P9 は、P8 のポパールを半減させると同時にメトローズを同量加え、成形体の強度を改善した。ポパールが減ることにより、配合水分量が大幅に減少し、練土硬度は 13.3 まで増加したものの、押出成

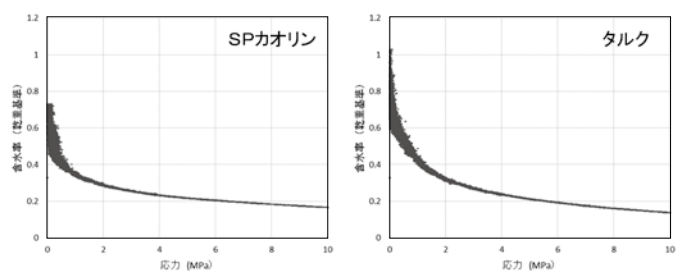


図4 成形補助剤の成形圧力と含水率の関係



形性は良好で、ノズルから出てきた試料は曲がらずに真っすぐに伸びた。曲げ強さは P8 より 20% 改善している。P10 は P9 のポパール、メトローズをさらに半減させ、カオリン、タルクも半減させている。含水率はさらに少なくなり、練土硬度が 13.8 に達したものの、成形性は維持されていた。一方、成形体はノズルから 10cm 程度の長さでヒビが入り折れるなど、練土の結合力は弱く、成形体の曲げ強さが 1.45MPa まで低下した。以上、本研究では P9 の配合条件が最善と判断される。

#### 4. まとめ

休廃止鉱山抗廃水の中和殿物の押出成形を可能とするために、練土の作製、成形性、成形品の物性等について具体的に検討した。本研究を総括すると以下のとおりである。

- (1) 中和殿物、リモナイトは、主成分はともに鉄酸化物であるが、それ以外の成分を 30wt% 余り含み、中和殿物では  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  の順に割合が多い。構成粒子の真比重は中和殿物が 2.59、リモナイトが 2.99 と異なり、また両者の平均粒径は中和殿物が  $3.0\mu\text{m}$ 、リモナイト  $12.3\mu\text{m}$  と、中和殿物がより小さかった。
- (2) 中和殿物及びリモナイトを飽水させた後、金型内で加圧し、成形圧力と含水率の関係を調べると、10MPa 以下の圧力では、中和殿物の含水率はリモナイトのそれよりも 0.40~0.55 高く維持されていた。この原因は中和殿物粒子が凝集構造をもち、その中に水分を保持しているためと考えられた。一方、中和殿物は 1MPa 以上の加圧により継続的に含水率を減少させたことから、実際の成形においても、中和殿物の粒子構造の変化が起こったものと考えられる。
- (3) 中和殿物を配合した練土が押出ノズル内で停滞すると、その手前の押出室で練土が液状化することがあった。これはノズル内で練土の脱水と硬化が進み、練土が押出室のスクリューに押し付けられた結果と考えられた。すなわち、練土とスクリューの摩擦によって練土に強い剪断力が加えられ、練土の凝集構造が壊れるために、凝集構造の中から水分が浸出し液状化が起こるものと推察される。その抑制の観点から、保水

性や滑りをもたらす無機、有機の成形助剤を配合し、円柱状試料の押出成形が可能となった。

#### 付 記

本研究は独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構の平成 28 年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業に関連して、株式会社リモナイトが実施した「休廃止鉱山坑廃水中和殿物の減容化、あるいは中和殿物の有効利用法の開発」の一部を受託研究として行ったものである。

#### 文 献

- 1) 経済産業省 HP、原子力安全・保安院鉱山保安課、鉱害防止事業の取り組みについて、平成 24 年 8 月
- 2) 福永均、榊原一彦、安井克幸、愛知県常滑窯業技術センター研究報告、2、76-79(2003)
- 3) 福永均、榊原一彦、安井克幸、愛知県常滑窯業技術センター研究報告、3、72-75(2004)
- 4) 芝崎靖男、人口粘土、139-146 (1999)
- 5) 早川和久、助剤でこんなに変わるセラミックス、ティー・アイ・シー、73-85 (1998)

# 廃石膏のリサイクルに関する基礎的検討

環境・機能材料科 山口典男  
陶磁器科 梶原秀志  
県央リサイクル開発 梅本昌秀

## 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を目的として、遠赤外線パドルドライヤーでの焼成試験を行った。無水石膏の生成割合は、窯尻から排出された際の温度に比例しており、約240℃以上となる焼成条件で、100%となることがわかった。また、熱処理した廃石膏に含まれる各石膏の定量化手法として、リートベルト解析が適用できることも併せて確認した。

キーワード：廃石膏、リサイクル、焼成、リートベルト解析、定量

## 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整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ことから<sup>1)</sup>、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。

石膏型は、石膏ボードと比べるとパルプ等の混入もなく品質がよいため、セメントの凝結調整材としての利用について検討がなされてきた<sup>2)</sup>。結果として、回収・保管などでの異物の混入に注意することで廃棄された石膏型を利用できることが分かったが、コストの点で課題が残り十分な活用ができていない状況である。

一方、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。そこで、遠赤外線パドルドライヤーでの焼成条件について検討した。また、焼成により得られたサンプルの生成相の定量化を行うために、リートベルト法の適用について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 リートベルト法による定量方法

各石膏は市販の半水石膏を原料とし、水利後自由水を乾燥して二水石膏を、500℃、24h 焼成し無水石膏を調製した。各種石膏を所定量ずつ混合し、粉末 X 線回折測定を行ない、リートベルト法により各相を定量した。粉末 X 線回折の測定にはスペクトリス社製 EMPYREAN を用い、45kV、40mA、積算時間40s、走査範囲5~100°で測定した。リートベルト解析は同装置に付属の解析ソフトを用い、各相の結晶構造データ(JCPDF)として、二水石膏は1-70-983、半水石膏は1-80-7957、無水石膏は1-70-909を用いた。解析に用いたパラメータと

表1 リートベルト解析におけるパラメータの設定順

順番	パラメータ
①	スケールファクタ・バックグラウンド・ 試料高さずれ・ゼロシフト・格子定数
②	①+プロファイル変数 (U, W)
③	①+プロファイル変数 (ピーク形状因子)
④	②+③
⑤	①+配向因子
⑥	②+③+⑤



図2 遠赤外線パドルドライヤーの外観

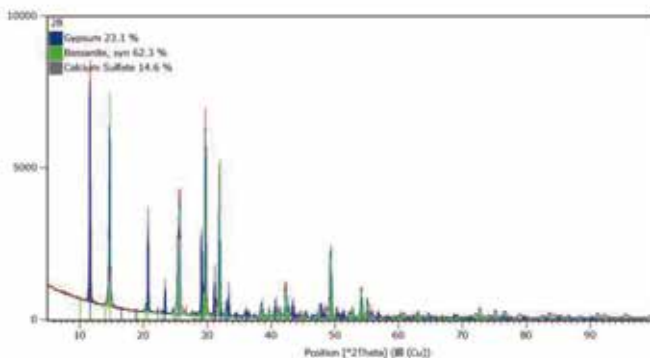


図1 リートベルト法による解析例

精密化順を表1に示す。なお、配向因子モデルは、March/Dollasモデルとし、配向面は、二水石膏、半水石膏、無水石膏ともに(010)を指定して精密化した。なお、各種石膏混合物のリートベルト解析結果の一例を図1に示す。

## 2.2 廃石膏の焼成条件の検討

3mm以下に粉砕した廃石膏を県央リサイクル開発に設置されている遠赤外線パドルドライヤー(図2)で、1回あたり2~6トンを所定の条件で焼成した。炉内の温度は270~650℃とし、フィーダーでの原料の供給速度(F)を1.8~15(Hz)とした。なお、パドルドライヤーのスクリュウ速度(S)は15(Hz)で一定とした。また、窯尻から出てきた焼成廃石膏の温度(以下、出口温度)を測定した。種々の条件で焼成した廃石膏を粉砕後、粉末X線回折測定およびリートベルト解析を行い、各相を定量した。なお、定量方法については、2.1に準じて行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 リートベルト法による定量方法

二水石膏、半水石膏、無水石膏を所定量で混合し、リートベルト解析により定量した結果を表2、および図3に示す。二水石膏、半水石膏、無水石膏の定量値は、配合組成とほぼ同じ結果が得られており、約2.5wt%以内の誤差で解析できた。このことから、廃石膏の焼成で生成する半水石膏、無水石膏および未反応である二水石膏をリートベルト解析で定量できることが明らかとなった。

表2 リートベルト解析における配合割合と定量結果

No	配合 (wt%)			解析結果 (wt%)		
	無水	半水	二水	無水	半水	二水
1	30	30	40	31.6	29.2	39.2
2	10	10	80	11.1	10.5	78.4
3	80	10	10	81.2	8.9	9.8
4	10	60	30	11.7	58.1	30.2
5	60	20	20	61.6	18.5	19.9
6	20	50	30	22.3	47.8	29.9

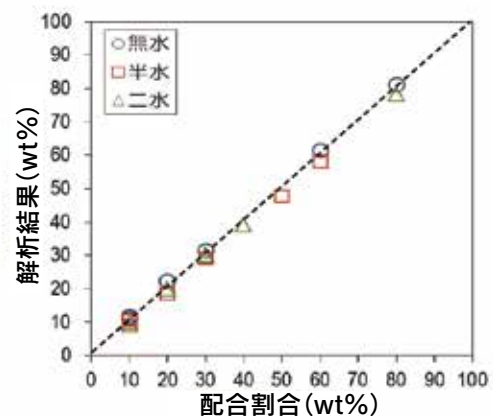


図3 リートベルト解析結果と配合割合の関係

### 3.2 廃石膏の焼成条件の検討

焼成条件および定量結果を表3に示す。同じ炉内制御温度でも、原料の供給(F)が少ない場合には、赤外線加熱が全体的に及ぶため、出口温度が上昇しやすいことがわかる。

出口温度に対する二水石膏、半水石膏、無水石膏の割合を図4に示す。なお、図中のマークは、炉内制御温度ごとに分類している。二水石膏は、炉内制御温度により多少異なるが、出口温度が約100℃から二水石膏の半水石膏などへの転化が始まり、約150℃で二水石膏が消失した。二水石膏から半水石膏への脱水温度<sup>3)</sup>は、熱分析測定で100～130℃であることが知られており、ほぼ同じ結果となった。

半水石膏は出口温度120℃付近で70～80wt%生成していることが確認されるが、更なる温度の上昇で直線的に減少することがわかる。無水石膏は、炉内制御温度にほとんど依存せず、出口温度の上昇に比例して、その生成割合が増加した。出口温度が約240℃以上で全てが無水石膏に転化した。半水石膏からⅢ型無水石膏への脱水反応は、150℃付近で起こり、Ⅲ型無水石膏はⅡ型無水石膏へ約300℃付近で転化する<sup>3)</sup>。Ⅲ型無水石膏は、大気中の湿気により容易に半水石膏に戻ることが知られていることから<sup>4)</sup>、今回定量した無水石膏はⅡ型に相当する。出口温度が200℃の場合でも、Ⅱ型無水石膏が生成していることから、試料は炉内の設定温度に近い温度まで到達していることが推察される。一方、炉内制御温度が500℃や600℃の条件であっても、無水石膏100%になっていないことから、試料全体が温度上昇しておらず、部分的な温度上昇となっていることが考えられる。今後、コストを下げるための効率的な焼成を行うためには、更なる均質加熱が課題となる。

## 4. まとめ

石膏型の有効活用を図ることを目的として、遠赤外線パドルドライヤーにて廃石膏の焼成試験を実施し、半水石膏および無水石膏への転化の様子を確認した。

- 1) 二水石膏、半水石膏、無水石膏を定量化するために、リートベルト解析を適用し、約2.5wt%以内の誤差で定量できることが明らかとなった。

- 2) 遠赤外線パドルドライヤーで焼成した結果、無水石膏に転化するためには、出口温度が約240℃以上となる焼成条件が必要であることがわかった。

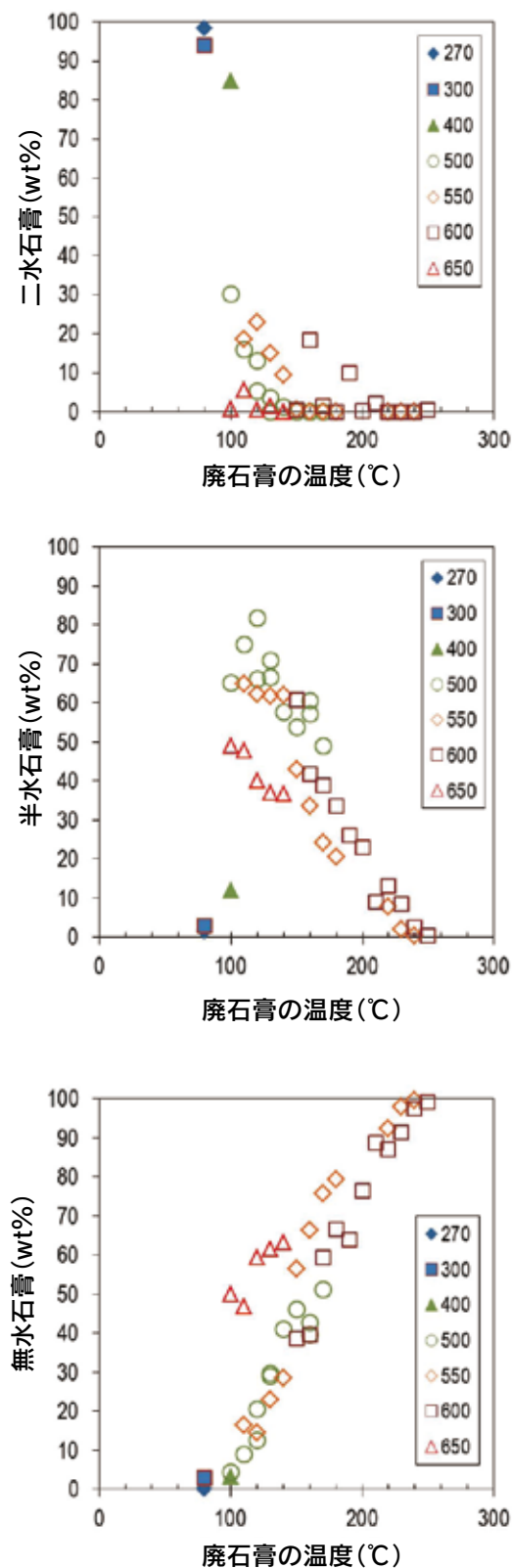


図4 出口温度と各相の生成割合

表3 遠赤外線パドルヒータの条件と定量結果

No.	フィーダー F(Hz)	炉内制御温度 (°C)	出口温度 (°C)	定量値 (wt%)		
				無水	半水	二水
1	15	270	80	0.0	1.5	98.5
2	12	300	80	2.9	3.1	94.0
3	15	400	100	3.3	11.8	84.9
4	13	500	100	4.5	65.2	30.3
5	11.5	500	110	9.0	75.0	16.0
6	7	500	120	12.7	81.9	5.4
7	6.6	500	120	20.6	66.2	13.2
8	5	500	130	29.1	70.9	0.0
9	4.9	500	130	29.8	66.6	3.6
10	3.6	500	140	41.1	57.6	1.4
11	3	500	150	46.2	53.8	0.0
12	3.2	500	160	42.7	57.3	0.0
13	3	500	160	39.5	60.5	0.0
14	3.1	500	170	51.1	48.9	0.0
15	15	550	110	16.4	64.9	18.7
16	14	550	120	14.6	62.3	23.1
17	13	550	130	23.1	61.9	15.0
18	8.5	550	140	28.5	62.0	9.5
19	4.2	550	150	56.4	43.0	0.6
20	3.8	550	160	66.3	33.7	0.0
21	3.7	550	170	75.7	24.3	0.0
22	3.6	550	180	79.3	20.7	0.0
23	2.7	550	220	92.3	7.7	0.0
24	2.2	550	230	98.0	2.0	0.0
25	1.8	550	240	99.6	0.4	0.0
26	8	600	150	38.7	60.7	0.6
27	7.2	600	160	39.6	41.9	18.5
28	5.9	600	170	59.4	39.0	1.6
29	5.7	600	180	66.5	33.5	0.0
30	5.3	600	190	63.9	26.2	9.9
31	4.6	600	200	76.5	23.1	0.4
32	4.3	600	210	88.7	9.1	2.2
33	3.7	600	220	87.0	13.0	0.0
34	3.5	600	230	91.5	8.5	0.0
35	3.2	600	240	97.4	2.6	0.0
36	2.5	600	250	99.2	0.3	0.5
37	15~7	650	100	50.0	49.1	0.9
38	6.1	650	110	46.8	47.7	5.6
39	5.3	650	120	59.3	40.1	0.6
40	5.2	650	130	61.5	36.9	1.6
41	5.1	650	140	63.3	36.7	0.0

## 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) 永石雅基、廃石膏のリサイクル技術と適正処理技術の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、59、40-41(2012)。
- 3) 無機マテリアル学会編、セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、p.142 (1995)。
- 4) 無機マテリアル学会編、セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、p.141 (1995)。

# 透明釉の表面状態と傷の形成について (その1:気泡及び珪石粒子の影響)

研究企画課 阿部 久雄

環境・機能材料科 木須 一正

## 要 約

常用の透明釉 A と故意に粗大珪石粒子を配合した透明釉 B について、光学顕微鏡観察、表面粗さ測定等を行い、釉表面状態への気泡と珪石粒子の影響を調べた。釉表面付近の気泡の観察、表面粗さから、釉表面の凹凸形成には釉表面付近の気泡の関与が示唆された。また、透明釉 A の表面には大きさが数 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ の不定形粒子が数多く認められ、釉に未溶解の珪石粒子と推定された。粗大な珪石粒子を配合した透明釉 B の表面には、さらに大きな珪石粒子が存在し、50 $\mu\text{m}$ を超える珪石粒子の周囲には円弧状の亀裂が認められた。珪石粒子による釉面の凸部は、表面粗さ曲線では比較的大きな山として計測された。透明釉 A、B の表面にサファイヤ針によって形成した条痕の観察、マイクロビッカース硬さ測定を行なったが、珪石が未溶解になることによる硬さの変化は確認できなかった。透明釉 A の釉面同士の接触によって条痕傷が、またステンレススチール製のスプーンとの接触によりメタルマークが形成され、これらはともに数 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ の条痕が集合しており、透明釉の表面凹凸が関わって出来たものと考えられる。

## 1. はじめに

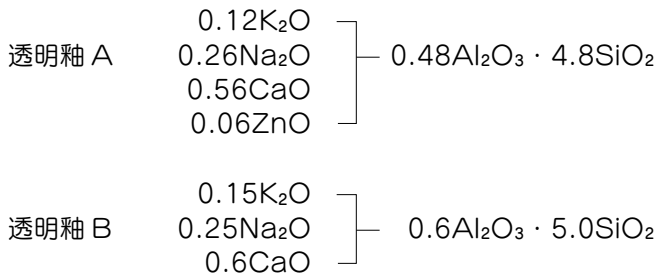
陶磁器の透明釉の役割は、製品に光沢を与え、汚れから守り、また下絵の彩色をいっそう引き立てることにある。透明釉の表面に傷が出来ると、光沢、防汚、下絵の発色はいずれも損なわれ、製品のイメージを低下させる。透明釉を傷から守るために、釉の表面を硬くするという発想があり、他のガラス製品と同じように、その成分の影響が調べられている。著者らは過去の研究において、透明釉の成分と硬さの関係を調べ、透明釉の組成の中でアルミニウム、カルシウム量が増加すると、釉の硬度が高くなることを確認した<sup>1)~3)</sup>。一方、透明釉が硬くなると傷は出来にくくなるが、高台の仕上げが充分でない飯碗同士の重ねると、高台が当たった釉面に容易に傷が入る。これは透明釉よりもはるかに硬い石英粒子が高台素地の表面に存在するためであると考えられる。また、透明釉に配合した石英粒子が焼成中に充

分に溶解せずに、透明釉の表面に残ることがあるが、こうした石英粒子は釉面同士が接触したときに、釉面に傷を付けることが考えられる。従って、本研究では透明釉の表面状態を詳しく観察するとともに、透明釉に配合する石英粒子の粒度を調整し、焼成後の表面性状への影響について調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試釉及びテストピースの作製

本研究では、当センターで通常使用している石灰釉（以下透明釉 A）と、以下に説明する透明釉 B を用いた。透明釉 A、透明釉 B のゼーゲル式を以下に示す。釉原料には珪石、益田長石、石灰石、SPカオリンを用いた。透明釉 B の調合に当たり、粒径が異なる3種の珪石、粗粒（平均粒径:100 $\mu\text{m}$ ）、中粒（平均粒径 18.5 $\mu\text{m}$ ）、微粒（平均粒径:7.1 $\mu\text{m}$ ）を用い、それぞれを含む釉を、B-L釉、B-M釉、



B-S 釉とした。各釉の調合バッチを水分 50% の懸濁液としたのち、自動乳鉢でいずれも 1 時間粉碎・混合した。これらの釉を市販天草選中陶土により作製した素焼のテストピース (50mm×50mm×7mm) に施釉し、1300℃還元焼成を行って以後の実験に供した。

## 2.2 釉表面の観察と評価

各試料の釉面の様子をデジタル顕微鏡 (ニコン ShuttlePix) 及び光学顕微鏡 (ニコン OPTIPHOTO-POL) で観察するとともに、その表面の押し込み硬度を微小硬度計 (明石製作所製 MVK-E) により測定した。また、釉面における引掻き傷の観察のため、引掻き硬度計 (新東科学製 HEIDON18) により、サファイヤ針を釉面に垂直に降ろし、荷重を 50g、100g 及び 200g と変化させて条痕を形成させた。さらに、釉面の微小な凹凸を表面粗さ計 (ミツトヨ製 SURFTEST SJ-310) で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 透明釉 A (常用釉) の観察

#### (1) 透明釉 A の表面状態

透明釉 A の表面付近の様子を図1に示す。釉の内側には直径 20 ~ 60 μm の気泡が無数に存在する。これらの気泡の一部は釉表面のごく近くに存在し、気泡の一部が釉表面で外部に通じると臼状の凹部を形成し、間口が狭く内部に広がった気孔になっている。また、釉の表面直下にある多数の気泡は、それぞれ、釉面を僅かに持ち上げ小さな凸部を作っており、さらにこれらが多数集まって釉面を持ち上げ、低くて緩やかな凸部となっているように見える。このように、釉面の凹凸部分の多くは、釉面付近にある気泡が関わっているものと考えられる。

透明釉 A の表面粗さ曲線の一例を図2に示す。これを見ると、釉の表面は、概ね 200 μm ~ 1m の間隔で比較的大きな凹凸が不規則に現れており、

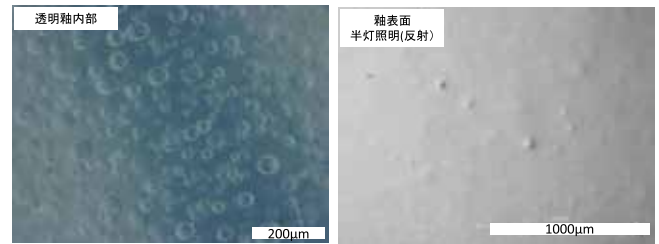


図1 透明釉 A の気泡と表面の状態

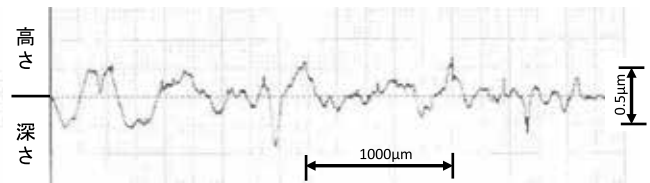


図2 透明釉 A の表面粗さ

その間には小さな凹凸が繋がってできた平坦部となっていることが分かる。表面粗さ値は、Ra (算術平均粗さ) 0.118 μm、Rq (二乗平均粗さ) 0.143 μm、Rz (最大高さ粗さ) 0.610 μmであった。既述の顕微鏡観察と併せて考えると、比較的大きな凹凸の多くは、釉面付近の気泡に依るものであると考えられる。

また、透明釉 A の表面付近には、球状の気泡に由来する気孔 (凹部) や緩やかな凸部の他に、不定形の粒子が所々に観察された (図3)。粒子は釉表面に近いところにあり、焦点を釉内部に移動して観察すると、その大きさは数 μm ~ 20 μm 程度である。鉱物の同定を行っていないが、状況から判断すると、これらは釉中に十分に溶解しなかった珪石粒子であると推察される。粒子の大きさは気泡と比べてはるかに小さいが、釉面に一部が露出していることから、表面粗さ測定では凸部として計測されているものと考えられる。

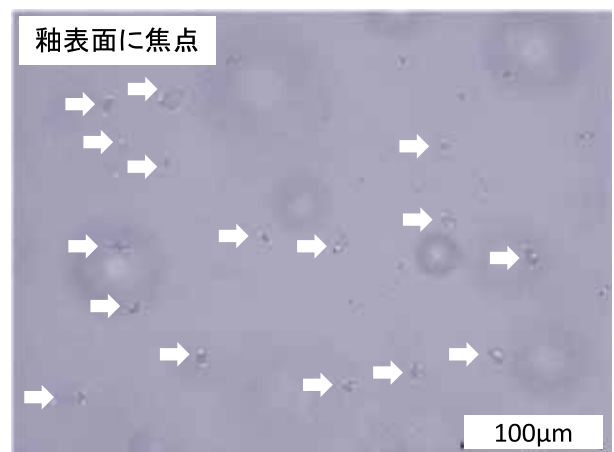


図3 透明釉 A の表面付近の様子 (不定形粒子(矢印)と釉内部の気泡)

表1 透明釉 A の条痕幅及びマイクロビッカース硬度

荷重L(g)	条痕幅・硬度 d (μm)	1/d	1/d <sup>2</sup>	HV0.1 (σ <sup>n-1</sup> )
50	20.9	0.048	0.0023	-
100	24.4	0.041	0.0017	59.6(1.6)
200	27.8	0.036	0.0013	-

(2) 透明釉 A における条痕の形成

透明釉 A の表面に、100g の荷重を加えたときのサファイヤ針による条痕の例を図4に示す。サファイヤ針は釉の表面を直進しており、2つの気泡の上を通過しているが、条痕の幅の変化はほとんどない。また、途中2箇所には障害物に当たったような形跡が確認できるが、それ以外の場所では条痕の幅はほぼ一定しており、条痕の形成に気泡や凹凸の影響はあまりなかったと考えられる。

マルテンスによる引掻き硬度は、一定荷重 L に対する条痕の幅 1/d もしくは 1/d<sup>2</sup> をもって硬度数としており<sup>4)</sup>、透明釉 A における条痕幅からこれらを求めると表1のようになる。荷重Lの変化に伴って 1/d、1/d<sup>2</sup> の値は変化したが、L/d、L/d<sup>2</sup> が一定値に収束することがないため、ここでは、荷重と硬さを表す値の組み合わせとして扱う。表1には荷重 100g で測定した透明釉 A のマイクロビッカース硬度 (HV) を併せて示す。透明釉 A 表面の様々な凹凸や粒子の存在にもかかわらず、計測した HV の標準偏差は十分に小さい。過去に計測した組成の近い釉薬のマイクロビッカース硬度は、58.3HV (σ<sup>n-1</sup>: 2.6) であり<sup>3)</sup>、今回の数値は妥当な結果と考えられる。

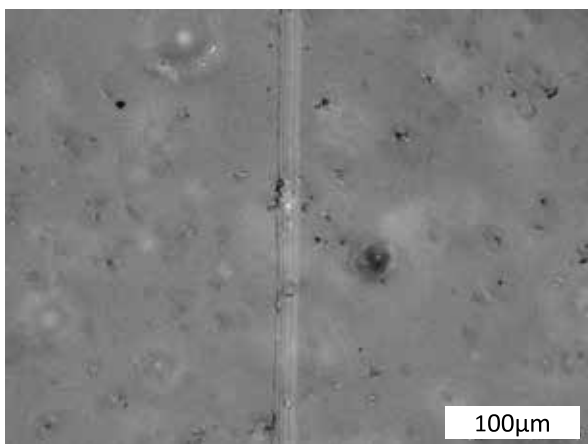


図4 透明釉 A 表面の条痕

表2 透明釉 B に用いた珪石粒子

珪石粒子	粒度 (μm)			
	10%径	50%径	90%径	最大粒径
L	31.9	100	207	380
M	2.0	18.5	54.0	116
S	1.5	7.1	30.4	60

なお、マルテンス引掻き硬度はダイヤモンド圧子を用いる方法であり、本研究ではサファイヤ針を用いていることから、本研究では試料間の硬さの比較に限定して用いる。

3.2 珪石粒子の影響

(1) 透明釉 B の粒度分布

既述のように、透明釉 B は粒度が 3 段階に異なる珪石粒子を配合して調製したので、釉の粒度分布も 3 段階に異なる (表 2)。配合段階の珪石粒子 L、M、S に対応させ、B-L、B-M、B-S と表記する。これら 3 種の透明釉 B を自動乳鉢で 1 時間混合したときの粒度分布を図5に示す。

透明釉 B-L、B-M、B-S の平均粒径は、それぞれ、11.5μm、6.7μm、5.6μm と、配合珪石の粒度の序列と対応している。通常の透明釉の平均粒径は約 5μm であり、3 種の中では B-S がこれに比較的近い。一方、各釉の粒度分布から最大粒度を読み取ると、B-L: 150μm、B-M: 63μm、B-S: 50μm となっており、乳鉢粉碎後も粗大な珪石粒子が残存していることが分かる。

(2) 透明釉 B の表面状態

透明釉 B-L、B-M、B-S の表面の光学顕微鏡写真を図6に示す。透明釉 B の表面には、不定形粒子による突起部が認められ、釉内部にわずかに焦点を移動するとその輪郭が見てとれる。大きさが 50μm を超える粒子の周囲には円弧状の亀裂が形成されており (B-L、B-M)、釉のガラス質部分と不定形粒子の熱膨張歪により形成されたものと考えられる。図6から各釉における最大の不定形粒子を推定すると、B-L、B-M、B-S においてそれぞれ、150μm、約 50μm、約 40μm と見積もられ、これらは前項の最大粒度にも対応しており、釉に未溶解の珪石粒子と考えられる。なお、各釉の厚みは概ね 150μm であり、B-L の不定形粒子は釉面から素地まで届く大きさである。



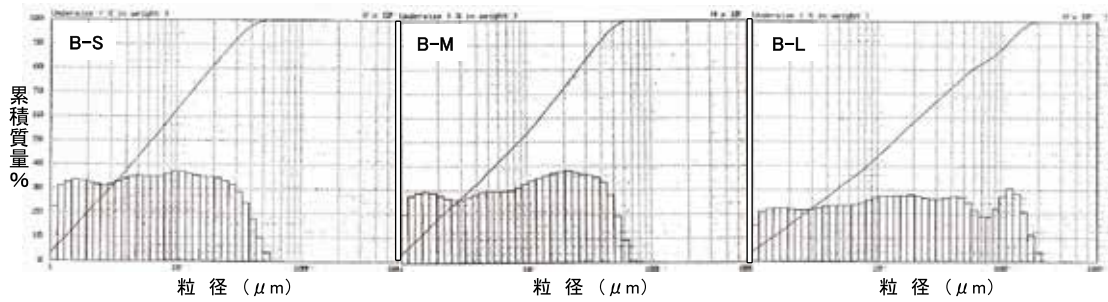


図5 透明釉 B-L、B-M 及び B-S の粒度分布

表3 透明釉 B (B-L、B-M、B-S) の表面粗さ

試料名	パラメーター		算術平均粗さ(μm)		二乗平均粗さ(μm)		最大高さ粗さ(μm)	
	Ra	$\sigma_{n-1}$	Rq	$\sigma_{n-1}$	Rz	$\sigma_{n-1}$		
B-L	0.476	0.095	0.605	0.150	2.462	0.719		
B-M	0.271	0.036	0.323	0.037	1.303	0.071		
B-S	0.202	0.066	0.254	0.089	0.995	0.383		

透明釉 B-L、B-M、B-S の表面粗さ曲線の一例を図7に、また表面粗さの計測値を表3に示す。透明釉 B の表面粗さは、各釉いずれのパラメーターも大きく、既述の透明釉 A と比べると、1.7 倍 (B-S)、2.3 倍 (B-M)、4 倍 (B-L) であった。透明釉 A の表面粗さは釉薬の気泡の影響が大きく、例えば最大高さ粗さ Rz 0.610 μm は、平面方向には約 200 μm の長さのある緩やかな山谷に相当し、これらは主に釉表面付近の気泡が形成したものと考えられる。一方、透明釉 B では、気泡を主要原因とする山谷の他に、顕微鏡で確認された珪石粒子を原因とする表面粗さが加わったものと考えられる。これは、釉表面に明らかに認められる数十 μm

～ 100 μm 程度の珪石粒子と、表面粗さ曲線の山谷の長さがほぼ対応しているからである。

(3) 透明釉 B の条痕形成 (珪石粒子の影響) と硬度

透明釉 B-L、B-M、B-S の表面に 100g の荷重で形成したサファイヤ針による条痕の例を図8に示す。透明釉 B の表面には珪石粒子や気泡が数多く存在するにも拘わらず、条痕幅はいずれも比較的安定していた。各釉の条痕幅をマイクロビッカース硬さと併せて表4に示す。透明釉 B 上の、荷重 100g のときの条痕幅は 27.9 ~ 31.3 μm であり、透明釉 A の 24.4 μm と比較していずれも大きく、透明釉 B の硬さは透明釉 A よりも低いと考えられる。これは透明釉 B のマイクロビッカース硬さが 52.1 ~ 55.5 N/mm<sup>2</sup> と、透明釉 A の 59.6 N/mm<sup>2</sup> よりも小さかったことにも対応している。

一方、これまでの観察から、各釉における珪石粒子の溶解は B-L < B-M < B-S の順に少ないことが予想され、硬度に影響することも考えられるが、表4において定量的な確認は難しい。

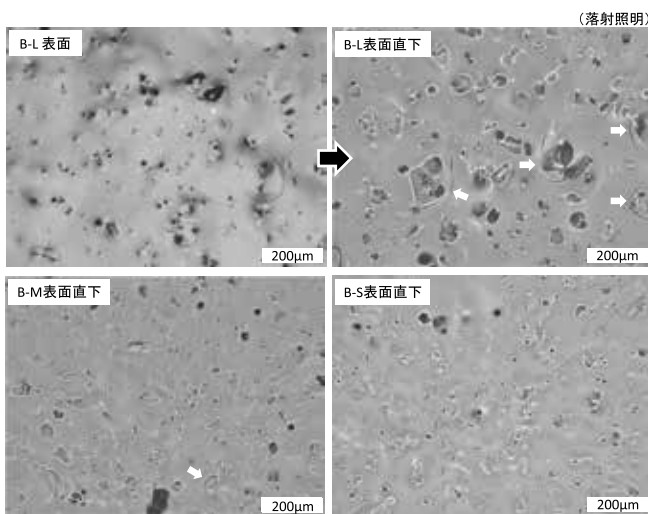


図6 透明釉 B の表面及び不定形粒子  
図中の矢印 (白) は不定形粒子の周囲にある亀裂を示す

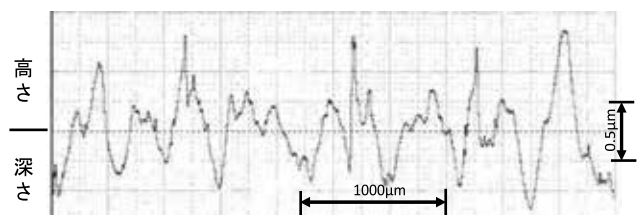


図7 透明釉 B の表面粗さの一例 (B-M 釉の場合)

表4 透明釉 B の条痕幅及びマイクロビッカース硬度

透明釉B	荷重L (g)	条痕幅・硬度 d (μm)	1/d	1/d <sup>2</sup>	ビッカース硬度 HV0.1 (σ <sub>n-1</sub> )
B-L	50	25.9	0.039	0.0015	—
	100	27.9	0.036	0.0013	54.9 (1.0)
	200	31.4	0.032	0.0010	—
B-M	50	28.8	0.035	0.0012	—
	100	32.3	0.031	0.0010	52.1 (1.8)
	200	32.7	0.031	0.0009	—
B-S	50	28.8	0.035	0.0012	—
	100	31.3	0.032	0.00102	55.5 (2.0)
	200	33.8	0.030	0.000875	—

### 3-3 接触による釉表面の条痕形成

冒頭に述べたように、透明釉の表面に傷が生成すると、光沢、防汚の機能が損なわれる。常用の透明釉においても、傷やメタルマークの形成などが実際に起こるため、既に確認した透明釉の性状との関連において以下に示す。

#### (1) 透明釉 A 同士の接触による表面傷の形成

透明釉 A を施釉・焼成して得た試験板 (40mm×40mm×3mm<sup>1)</sup>) 2枚を、釉面同士が接触するように重ね、その上に 200g の分銅を載せて、試験板を 2 回往復し接触させた。

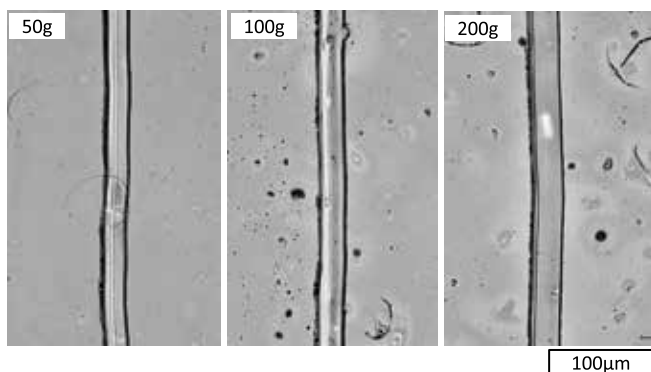


図8 透明釉B上の条痕の例 (B-L 釉)

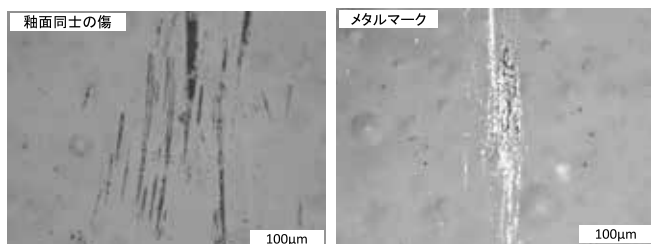


図9 透明釉同士の接触による表面傷及びメタルマーク

透明釉 A の表面に形成された表面傷の顕微鏡写真を図 9 (左) に示す。釉面の傷は条痕として残っており、条痕には幅の変化がある。恐らく、釉面同士を重ねたときに、片方の突起部が相対する釉面に押し付けられ、それが引きずられた後、釉面同士が次第に離れて出来たものと考えられる。釉面の突起部は、ガラス質な釉よりも硬かったものと考えられ、状況からみて、突起部は未溶解の珪石であった可能性が高い。

#### (2) 透明釉 A メタルマークの形成

(1) と同じ試験板に食卓用スプーン (SUS304 製) の底を重ね、その上から 200g の分銅を載せて、スプーンを 2 回往復させ、釉面に食卓用スプーンをすり付けた。得られたメタルマークを図 9 (右) に示す。メタルマークの中央部は 50 μm 程度の幅をもっているが、これは数 μm ~ 10 μm の線状のマークが集まってできているように見える。釉面には無数の気泡や小さな突起部があり、こうした凹凸にスプーンの底が当たり、小さく削り取られて出来たものと思われるが、凹凸いずれがメタルマークの形成に寄与しているのか、図の観察では明確には分からない。

## 4. まとめ

常用の透明釉 A と、粗大珪石粒子を故意に配合した透明釉 B について、釉の顕微鏡観察、引掻・押込による硬さ評価、珪石粒子の影響を調べた。まとめると以下のとおりである。

(1) 透明釉 A においては、釉表面付近の気泡が釉面をわずかに持ち上げ、開気孔が凹部を作るな

ど、釉表面の凹凸形成に参与していることが、光学顕微鏡観察や表面粗さ測定により示唆された。透明釉 A の表面粗さは最大高さ粗さ値で  $0.610\ \mu\text{m}$  であった。

- (2) 透明釉 A の表面には多くの不定形粒子が認められ、これらは釉に未溶解の珪石粒子と考えられた。その大きさは数  $\mu\text{m}$  ~  $20\ \mu\text{m}$  で、釉の表面粗さには比較的小さな凸部として計測されたものと考えられる。
- (3) 粗大な珪石粒子を配合した透明釉 B の表面には、透明釉 A に比べてより大きな珪石粒子が観察され、 $50\ \mu\text{m}$  を超えるような大きな珪石粒子の周辺には円弧状の亀裂が認められた。珪石粒子による釉面の凹凸は、表面粗さ曲線では比較的大きな山として計測された。
- (4) 透明釉 A、B 上へサファイヤ針により形成した条痕は、気泡や不定形粒子の存在にも拘わらず、一定幅で直進する傾向を示し、荷重に対する条痕幅は硬さに定性的に対応していた。また、珪石が未溶解となるために、釉のガラス質部分の組成がゼーゲル式から偏ると思われたが、マ

イクロビッカース硬度への影響は見られなかった。

- (5) 透明釉 A の釉面同士を重ねて一定荷重ですり合わせると、最大幅が数  $\mu\text{m}$  ~  $20\ \mu\text{m}$  の条痕が形成された。また、透明釉 A にステンレススチール製のスプーンを一定荷重で押し当て擦り合わせると、数  $\mu\text{m}$  ~  $10\ \mu\text{m}$  幅のメタルマークが形成された。いずれも透明釉の表面粗さが関係していると考えられる。

## 文 献

- 1) 阿部久雄、昭和 57 年度長崎県窯業試験場業務報告、19 (1983)
- 2) 阿部久雄、中小企業だより、長崎県、106、14-17 (1983)
- 3) 阿部久雄、昭和 57 年度工業技術連絡会議九州地方窯業専門部会講演予稿、1-6 (1983)
- 4) 窯業協会、窯業工学ハンドブック、技法堂、1984、1114-1115

学協会誌等からの転載  
(資料)

## 総説

## 天草陶石鉱床の特徴と鉱床生成に関する考察

## Characteristics and genesis of the Amakusa pottery stone deposit

武内 浩一(Koichi TAKEUCHI)\*

Many pottery stone deposits are distributed in the western region of Amakusa-Shimosima Island, Kumamoto Prefecture. They extend 30 km in the north-south direction and 5 km in the east-west direction. More than two million tons of pottery stone has been produced from these deposits and used as raw material for tableware and insulators. Nagasaki metamorphic rocks and Cretaceous and Paleogene sedimentary rocks that have been intruded by a Miocene granodiorite stock and rhyolite dikes are distributed in this area. The pottery stone deposits were formed by the alteration of the rhyolite dikes and they resemble a vein deposit in their form. Major deposits such as the Sarayama vein and the Kaigan vein extend 4-5 km. The width of the veins is generally about 10 m but reaches a maximum of 25 m. Previous studies on the pottery stones revealed the mineral assemblages, the geochemical features of major and minor elements, and the K-Ar ages. The mineral zonation at Denbeikoba quarry, the Sarayama vein, was also clarified. The remarkable characteristics of the Amakusa pottery stone deposits include their widespread distribution, long and narrow form of the ore bodies, and similarity in mode of alteration and mineral assemblage in the high-grade ore. The thermal history and thermal structure of the area surrounding the pottery stone deposits was proposed based on a close examination of the clay minerals in the pottery stone and the vitrinite reflectance of the carbonaceous matter in the surrounding sedimentary rocks. Recently, some data on the microthermometry of fluid inclusions in the pottery stone and radiometric dating by various methods have been reported. These results suggest that the genesis of the Amakusa pottery stone deposits has a close relation with the high geothermal gradient in this area. The genetic process of the Amakusa pottery stone deposits can be better understood by confirming the physicochemical properties, such as the temperature, salinity, and fugacity of carbon dioxide of the alteration fluids.

**Keywords:** Amakusa pottery stone, Characteristic, ore genesis, Mineral assemblage, Texture, Fluid inclusion, Alteration type

## I. はじめに

佐賀県有田町を中心とする西九州地方は日本を代表する陶磁器の生産地で、2012年にこの地域で生産された陶磁器製品の工業出荷額は100億円にのぼる。わが国の重要な地場産業の発展を長年にわたり支えてきた原料は陶石である。九州には多くの陶石鉱床があり、各地の陶磁器食器や碍子などの原料として利用されてきた(Fig. 1)。陶石資源の開発と利用技術は、九州のセラミックス産業史のなかで常に中心的な課題であった。

陶石が陶磁器原料として初めて利用されたのは、豊臣秀

吉の朝鮮出兵の時に鍋島藩に連れて来られた朝鮮陶工団が、有田の泉山鉱床を発見した1610年代にさかのぼる。それ以前は古第三紀の堆積岩が風化して軟弱化した地表面の粘土が、唐津焼などの原料として利用されていたが、陶石の発見を契機として、硬い岩石を粉碎して粘土分を取り出す方法が開発された。同じ時期に大村藩で三股鉱床が、平戸藩では網代(三岳)鉱床が発見され、西九州各藩で高級磁器の生産が開始された。さらに天草地方に産する砥石が優秀な磁器原料であることがわかり、17世紀後半から天草陶石の本格的な利用が始まった。明治になって藩の庇護や統制がなくなり、以後は西九州各地の陶磁器産地で天草

doi: 10.2465/gkk.150406

(平成27年4月6日受付, 平成27年12月18日受理, 平成28年3月1日早期公開. 担当編集委員: 藤本光一郎特集号ゲスト編集委員)

\* 長崎県窯業技術センター, 〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町榊木場郷 605-2

\* Ceramic Research Center of Nagasaki, Hiekoba-Go 605-2, Hasami-Cho, Nagasaki 859-3726, Japan E-mail: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

## 天草陶石鉱床の特徴と鉱床生成に関する考察

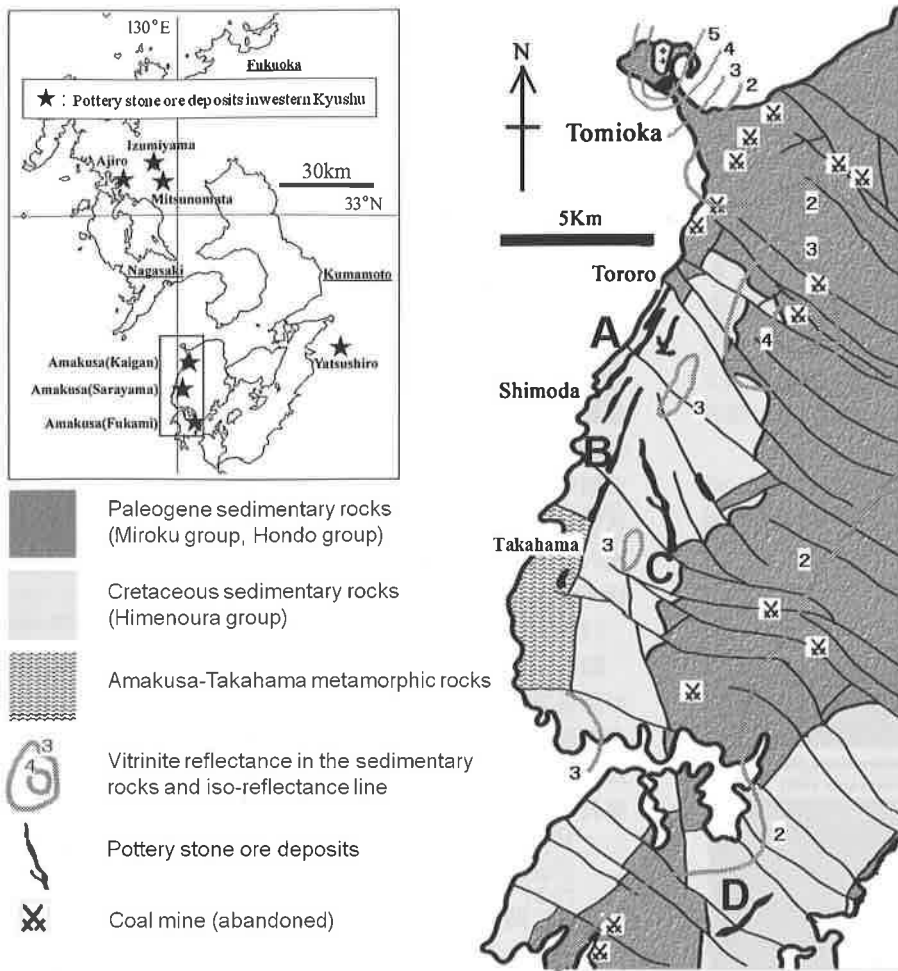


Fig. 1. Locality map and geological map of Amakusa-Shimoshima Island (modified after Takai *et al.*, 1997; Aizawa, 2000). (A) Kaigan vein. (B) Murayama vein. (C) Sarayama vein. (D) Fukami vein.

陶石が使われるようになった。

鉱物資源としての陶石生産量は1973年に全国で33万トンの最高を記録したが、その後減少が続き現在は2万トンを切っている。代表的な陶石である天草陶石の生産量も、最盛期には8万トンを出荷したが、現在は1万トン台となっている。戦後に採掘された天草陶石の総量は200万トンを超えると推定される。

陶石は「他の原料を混合することなく陶磁器が製造できる岩石」と定義されているが、実際に陶石として採掘されている原料には、より幅広い種類の岩石も含まれている。いずれにしても、陶石には粘土鉱物や長石などの二次鉱物が含まれており、岩石組織から見ても変質作用を受けたことは明らかで、本特集のテーマである「水-岩石相互作用」が関与して生成された重要な鉱物資源である。しかしこれまでに具体的な温度・圧力・関与した流体の性質などを解明したうえで、個々の陶石鉱床の成因について詳しい内容を議論した、鉱床学的な研究はあまり多くない。鉱床の形態・岩石学的特徴・鉱床胚胎の場としての地質環境・生成年代に関するデータなども考慮して、陶石生成プロセスについて新しい観点からの検討を加える必要がある。ここで

は陶磁器原料として最も重要な天草陶石を対象に、これまでの研究成果と著者のデータを紹介し、天草陶石の成因について考察を加える。

## II. 天草陶石鉱床のこれまでの研究

### 1. 天草陶石鉱床の概要

熊本県天草下島西海岸の富岡半島から高浜を経て牛深に至る南北30kmの範囲に、主要な陶石鉱床が分布している。この地域には、長崎変成岩(天草高浜変成岩)、白亜紀の姫浦層群、古第三紀の弥勒層群・本渡層群の堆積岩が分布し、これらに中新世の花崗閃緑岩と流紋岩などの各種岩脈類が貫入している。本渡層群の砥石層からは無煙炭を産し、天草炭田を形成している。高井ら(1997)によれば、前期の構造運動として北北東～南南西系と南北系の正断層を生じ、後期の構造運動として北西～南東系の横ずれ断層を生じている(Fig. 1)。

陶石鉱床は流紋岩の岩脈全体が、ほぼ原岩を残すことなく変質したものであり、形態としては鉱脈鉱床に似ている(Fig. 2)。大規模な鉱床に海岸脈・村山脈・皿山脈があり、それぞれ延長4-5kmで脈幅は10m程度であるが、

最大 25 m に達することがある (Table 1)。海岸脈と村山脈は前期の構造運動で形成された正断層に平行しており、ほぼ直立している。村山脈は長崎変成岩と姫浦層群を区切る高浜断層の北部延長部分に一致している。一方、皿山脈は皿山断層中に存在しており、海岸脈などとは走向・傾斜が異なっている。皿山断層は前期と後期の中間に活動しており、皿山脈を形成した岩脈は前 2 者よりも少し遅れて貫入したと考えられている (高井ら, 1997)。

陶石鉱床は海水準から標高 300 m 付近の高所まで分布している。鉱床の傾斜延長は 200 m 以上と推定されるが、深部の状況は明らかでない。これまでに 50 か所以上の採掘場が設けられて主に坑内掘りを行っていたが、現在は 3 社が 5 か所程度の採掘場で露天掘りを行っている。

#### (1) 天草陶石の種類

陶石脈全体の中で主たる採掘対象となっているのは外観が白色の岩石であるが、その他にいろいろな特徴を持った低品位の陶石が共に産出する (濱崎・須藤, 1999)。鉱山で

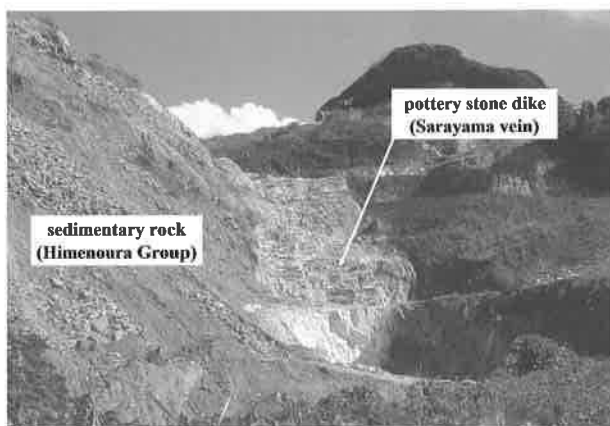


Fig. 2. Typical mode of occurrence of the Amakusa pottery stone (Sarayama vein, Denbeikoba quarry). The height of each bench is ~ 10 m. The size of the Sarayama vein is shown in Table 1. Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.150406>.

Table 1. Properties of main veins of Amakusa pottery stone deposit

Name	strike	length (km)	width (m)	
			mean	maximum
Kaigan vein	NNE-SSW	4	7-8	15
Murayama vein	NNE-SSW	6	7	13
Sarayama vein	NW-SE	3	15	25
Binnomizu vein	NNW-SSE	1.7	5-7	sheet shape
Fukami vein	NE-SW	3	8-15	12

Data from Togashi (1974).

は、採掘後に手作業の選鉱だけで出荷できる高品位陶石を「特等～2等 (Fig. 3a)」, 塩酸を使った脱鉄処理をして出荷する必要がある低品位陶石を「3等～4等」のようにランク分けをしている。また、低品位陶石のなかでも岩石的な特徴に基づいた呼称もある。「縞石 (Fig. 3b)」は褐色に着色された縞状の「リーゼガングリング」構造が顕著に発達する陶石である。「変色 (Fig. 3d)」と呼ばれる陶石は破碎されて大気にさらされると、数ヶ月で岩石の表面全体が着色する性質がある (Fig. 3)。

一方、窯業原料としての特性による品位区分も行われている。西九州の磁器は一般に 1300 °C で焼成するので、標準的な陶石の耐火度は SK26-27 番であるが、鉱床中には「低火度陶石 (Figs. 3-3c)」と呼ばれる SK26 番未満の岩石が相当量存在しており、未活用の資源として採掘されない状態で埋蔵されている。これら性質の異なる各種陶石の鉱床内での分布は採掘場所によってさまざま、一定の規則性が存在するかどうかは明らかになっていない。

#### (2) 天草陶石の品質

陶石には陶磁器製品の原料として要求される、いくつかの品質項目がある。① 1300 °C (SK10 番) の焼成温度で形状が変形することなく磁器化して、吸水率が 0.1% 以下になること。② 製造した磁器製品ができるだけ白く、透光性に優れていること。③ 坏土 (成形作業時に使用する練った土のこと) の可塑性を確保するため、一定量の粘土鉱物を含むことである。①と②は陶石の化学組成に関係し、③は鉱物組成に関係している。各種の天草陶石の化学分析値を Table 2 に、粉末 X 線回折 (XRD) の実験結果を Figure 4 に示した。なお Table 2 および Figure 4 にはいくつかの新たなデータが含まれているが、これらの詳細については III 章で述べる。高品位の陶石は化学成分として Si, Al, K の 3 成分で構成され、着色原因となる Fe, Ti が少ない。また、耐火度を下げて形状変形の原因となる Na, Ca もほとんど含まれていない。鉱物組成では石英, セリサイト, カオリナイトからなり、粘土鉱物を多く含んでいる。低火度陶石などの低品位の陶石では着色の原因となる元素や、耐火度を下げる元素が増えている。鉱物組成では可塑性がない曹長石が加わり、坏土の成形性を悪くしている。

通商産業省工業技術院 (1999) には、天草地区の 9 個所の鉱床 (陶石脈) から収集した 218 個の試料について、化学組成・鉱物組成 (粉末 X 線回折図形と構成鉱物種の定量値)・耐火度 (推定値) などのデータが納められており、公表された天草陶石のデータベースとしては最も充実している。数多くの分析値からわかることは、10 km 以上離れた採掘場で産出した試料を比較しても、高品位陶石においては Si, Al, K の主成分組成の変動幅が小さいことで、天草陶石は品質的に安定した優れた窯業原料となっている。なお、これらのデータは陶石性状データベース (<http://www.kumin.ne.jp/vsi/pspdb>) として、木村邦夫氏のホームページにも紹介されている。

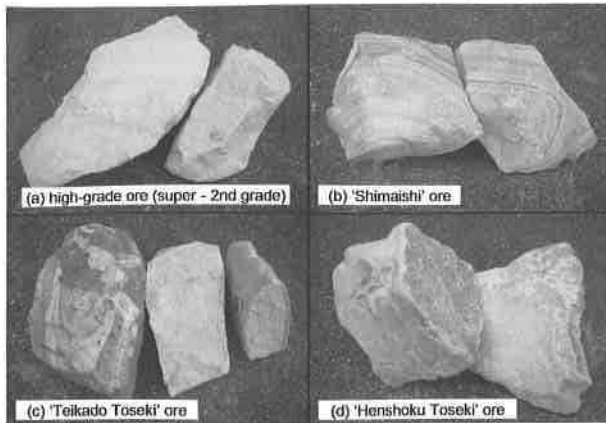


Fig. 3. Various types of Amakusa pottery stone. (a) High-grade ore: white and with low iron content. (b) 'Shimaishi' ore: remarkable banded structure. (c) 'Teikado Toseki' ore: having refractoriness lower than SK26. (d) 'Henshoku Toseki' ore: characterized by a color change from white to gray caused by weathering. Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.150406>.

Table 2. Chemical compositions of Amakusa pottery stones

Sample	1	2	3	4	5	6
(wt %)						
SiO <sub>2</sub>	79.08	82.12	76.99	76.11	76.92	76.88
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.81	12.96	14.90	15.49	15.00	14.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.27	0.83	0.88	0.88	0.97
MgO	0.08	0.06	0.06	0.07	0.09	0.30
CaO	0.03	0.02	0.05	0.06	0.22	0.59
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.08	1.97	1.97	0.08	0.06
K <sub>2</sub> O	2.62	2.26	2.90	3.01	3.28	2.20
LOI	2.68	2.04	2.17	2.30	3.25	4.69
Total	99.65	99.82	99.89	99.92	99.73	99.94

- 1, Super grade: Sarayama vein/Denbeikoba (MITI, 1999).
- 2, 2nd grade: Sarayama vein/Iguchiyama (MITI, 1999).
- 3, 4th grade: Murayama vein/Gosou (this study).
- 4, Shima-Ishi: Murayama vein/Uchiyama (this study).
- 5, Teikado: Sarayama vein/Denbeikoba (this study).
- 6, Henshoku: Kaigan vein/Shimizu No. 4 (this study).

## 2. 天草陶石に関する研究

天草陶石は江戸時代から継続的に使用されており、窯業原料としての工学的な研究は明治初頭から今日に至るまで数多く行われている(社団法人日本窯業協会, 1929; 濱野ら, 1988)。1950年代から偏光顕微鏡や粉末X線回折法を使った岩石・鉱物学的研究が開始され(武司・秦, 1947; 中村ら, 1957), 1970年代以降は陶石を構成する粘土鉱物の詳細な記載(金岡, 1975; 中川ら, 1982; 中川, 1988; Nakagawa, 1994; Nakagawa and Matsuura, 1994), K-Ar法による粘土鉱物の生成年代測定(柴田・富樫, 1975; 濱崎, 1996), また安定同位体による熱水起源の検

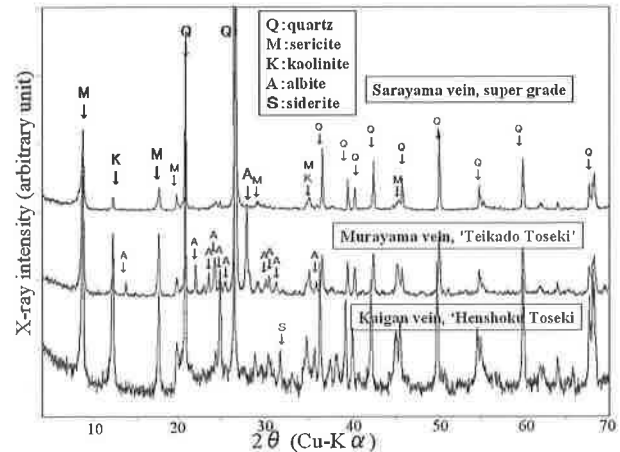


Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of some types of Amakusa pottery stone. Top: super grade ore; middle: 'Teikado Toseki' ore; and bottom: 'Henshoku Toseki' ore.

討(富樫・松久, 1978)などさまざまな研究が行われている。さらに河島・小木(1991)は天草陶石を含む日本各地の窯業原料とそれらを使用した陶磁器製品について、放射化学分析法による微量元素の定量分析を行っている。また富樫(1973)は陶石化過程に関する鉱床学的な研究を行った。

これらの研究の結果、天草陶石について以下の特徴が明らかになった。陶石中のセリサイト(全岩)を使ったK-Ar年代は、皿山脈(伝兵衛木場)で  $16.4 \pm 0.3$  Ma と  $16.6 \pm 0.8$  Ma (濱崎, 1996), 海岸脈で  $13.3 \pm 0.6$  Ma (柴田・富樫, 1975)である。皿山脈(伝兵衛木場)での陶石(全岩)の酸素同位体比は  $+13.1$ – $+15.8$ ‰で、マグマ水の関与と動的同位体効果の影響が考えられ、また、炭酸塩鉱物の酸素同位体組成から推定される平衡温度は  $300$  °Cであった(富樫・松久, 1978)。陶石の構成鉱物は石英、セリサイト(本報では雲母族粘土鉱物を総称してセリサイトと記載する)、カオリナイトを基本とするが、粘土鉱物としてトスタイトやレクトライトの規則型混合層鉱物やスメクタイトも報告されている(中川, 1988; Nakagawa and Matsuura, 1994)。さらに、低品位の陶石には曹長石、方解石、菱鉄鉱、電気石が含まれている(尾崎・中川, 1985)。天草陶石中のセリサイトには不規則型の雲母/スメクタイト混合層鉱物も含まれるが、混合層中のスメクタイト成分は皿山脈で多く、海岸脈と村山脈ではほとんど含まれていない。セリサイトの粒度とポリタイプの種類および生成順序の関係についても詳しく研究されており、これらの結果からはセリサイトの生成温度に違いがあることや、海岸脈に対して皿山脈での陶石化の温度幅が広く、比較的長期間の熱水変質を被った可能性があることが指摘されている。さらに陶石中のセリサイトと共存する細粒石英の鉱物学的特性からは、海岸脈と村山脈に対して皿山脈の細粒石英が比較的低温で晶出した可能性が指摘され、特に白色の高品位鉱で後期の低温変質を受けていることが示されている(中川,



1988 ; Nakagawa, 1994 ; Nakagawa and Matsuura, 1994)。

鉱床学的な研究では、富樫(1973)が皿山脈の伝兵衛木場採掘場で鉱物組成に基づいて、炭酸塩鉱物化帯・粘土鉱物化帯・けい化帯・弱変質帯の4つの変質帯に分帯した。変質帯の形成過程について化学組成、特に熱水溶液中の $K^+$ / $H^+$ 比と $Na^+$ の濃度変化に注目し、アルカリ長石・カオリナイト・セリサイト鉱物の安定領域の考察から、陶石化には水素交代作用が強く働いたことを明らかにした。濱崎・須藤(1999)は伝兵衛木場採掘場においてカオリン・セリサイト・炭酸塩鉱物・曹長石の分布を明らかにして、炭酸塩帯(変色帯)・高品位部・低品位部・弱変質部の4部分に分けて品位分布図を作成し、炭酸塩帯の分布が熱水の上昇通路と関係していることを示した。

さらに、天草陶石に特有な特徴として、化学組成上Tiの含有量が一般の流紋岩に比較して極端に少ないこと、希土類元素のYbとLuが他地域の陶石と比べて少ないことが明らかになっている。Table 2に示した産地と品質が異なる6試料の化学分析値では、 $TiO_2$ は0.01-0.03%の範囲にある。通商産業省工業技術院(1999)にリストされた海岸脈、村山脈、皿山脈の主要3鉱床から採取された試料146個の化学分析値でも、0.01%が68個(46%)、0.02%が64個(44%)、0.03%以上が14個(10%)となっている。Imai *et al.* (1995)では、流紋岩標準物質の $TiO_2$ はJR-1(0.11%)、JR-2(0.07%)、JR-3(0.21%)である。古澤(2012)による鹿児島県北部(50試料)と菱刈地域(29試料)の各種火山岩類の分析値(79試料)を見ても、 $TiO_2$ が0.01-0.03%の範囲の値を示す試料は1試料もなく、Ti含有量が極端に少ない天草陶石は特異な岩石である。

河島・小木(1991)の分析値をコンドライトで規格化した結果をFigure 5に示した。分析対象の元素種が少ないこと、この文献以外に陶石の希土類分析のデータがないので詳しい検討はできないが、天草陶石のYbとLuが他地域の陶石よりも1桁近く少ないことが示されている。また上記の流紋岩標準物質(JR-3)と比較しても、同様に1桁小さい(Fig. 5)。

Tiは変質作用や風化作用では移動しにくい元素であり、希土類元素のパターンも低温の変質作用で変化することはないと考えられる。これらの化学組成上の特徴は、陶石の原岩である流紋岩マグマの形成場とも関連すると思われる。天草陶石の生成環境を考える上で重要なポイントと思われる。

### III. 最近の研究と天草陶石鉱床生成に関する考察

これまでの天草陶石の研究で明らかになったことは、構成鉱物、皿山脈伝兵衛木場での変質分帯、化学組成(主成分元素の安定性:窯業原料として品質が安定、TiとREEの特異性)、変質年代である。また、陶石鉱床としての重要な特徴では次があげられる。

- 分布範囲が広い。

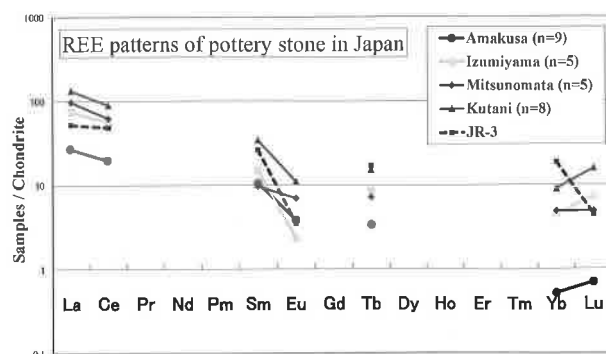


Fig. 5. REE patterns of the Amakusa pottery stone (●), the Izumiyama pottery stone (■), the Mitsunomata pottery stone (◆), the Kutani pottery stone (▲), and the JR-3 (■). 'n' represents the number of samples analyzed (Kawashima and Ogi, 1991). Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.150406>.

- 鉱体が長大かつ狭いが、変質様式が分布域全体で一定している(高品位陶石)。
- 炭酸塩鉱物(特に菱鉄鉱)を含む部分が普遍的に存在する(変色陶石)。
- 曹長石を含む部分が普遍的に存在する(低火度陶石)。
- 周囲の堆積岩(白亜系姫浦層群)に顕著な熱水変質作用の影響が見られない。

多様な研究が行われてきたが、生成環境を考えるために必須である流体包有物の研究は進んでいない。各所の堀場から数多くの研究試料が採取されてきたが、石英脈や水晶を観察した報告はなく、流体包有物も未発見だった。熱水変質作用を被った岩体にもかかわらず、顕著な石英脈が認められない事実も重要な特徴である。

鉱床学的に成因を考えるために、明らかにしなければならないテーマとして以下が考えられる。

- 鉱床の生成温度と関与した流体の性質: 流体包有物、鉱物の生成順序、炭酸塩鉱物の生成環境など基礎データの集積。
- 変質分帯の規則性: 各採掘場での「高品位陶石」「変色陶石」「低火度陶石」の分布様式に規則性があるかどうか。
- 安定同位体組成: 特に「変色陶石」中の炭素の起源について検討が必要。
- 曹長石の産状と生成環境: 「低火度陶石」の主成分鉱物であり、XRDでは容易に検出されるが、鏡下観察での曹長石の報告例は少ない。中村ら(1957)は海岸脈、皿山脈、深海脈などの陶石を偏光顕微鏡観察して正長石と斜長石を記載しているが、これらはすべて初生鉱物であるとしている。Nakagawa and Matsuura(1994)は皿山脈の弱変質帯で変質を免れて残留した初生の曹長石を報告している。しかし、鉱石品位の分類で4割近く(鉱山企業からの私信)を占める「低火度陶石」について、曹長石

の産状を詳細に観察して生成環境(①流紋岩マグマの初成鉱物であるか, ②その変質鉱物であるか, ③熱水からの晶出物であるか)を明らかにすることは, 天草陶石の変質過程を考察するうえで特に重要である。

- 周囲の堆積岩がほんとうに変質作用を被っていないのかどうかを検証し, 熱水が影響を及ぼした空間的な広がりを明らかにする。

本章ではこれらの問題に関して筆者が行った若干の実験データと, 最新の研究成果を合わせて紹介し, 天草陶石鉱床の生成について考察する。

### 1. 陶石の観察および分析

偏光顕微鏡と波長分散型 X 線分光器付きの走査型電子顕微鏡(SEM/WDS)を用いて, 陶石の観察を行った。試料は Figure 3 に示した「2 等石」「低火度陶石」「変色陶石」である。SEM による破面観察用試料の作製は, 1.5–2.5 mm に粉碎した試料をエタノール中で数 10 秒間超音波処理し, 35 °C で真空乾燥後, 白金蒸着を行った。SEM/WDS での組織観察用の試料作製は, 樹脂埋包した試料をダイヤモンド砥粒で研磨し, 観察表面に炭素蒸着を行った。使用した装置は日本電子製 JXA-840AP である。

また, Table 2 に示した一部の化学分析と Figure 4 の XRD 測定には, Figure 3 の試料から 50 g 程度を採取して粉碎し実験に用いた。化学分析にはフィリップス製蛍光 X 線分析装置 MagiX PRO を用い, 試料 0.4 g を 10 倍の四ホウ酸リチウムで希釈してガラスビード化した後, 検量線法(JIS R 2216: 2005)で測定した。XRD 測定では試料約 1 g をメノウ乳鉢で微粉碎してアルミホルダーに詰めて整形し, フィリップス製粉末 X 線回折装置 MPD 1880 を用いて測定した。

#### (1) 2 等石(皿山脈, 伊口山採掘場)

XRD で確認した構成鉱物は石英, セリサイト, カオリナイトであった(Fig. 4)。鏡下では 50  $\mu\text{m}$  程度の石英粒子の間を粘土鉱物が埋める微細な組織を示す(Fig. 6)。セリサイトは大きいレターゲーションを示すため容易に確認できる。セリサイトには 30  $\mu\text{m}$  程度の大きな粒子と, より微細な粒子の 2 種類が認められる。カオリナイトは干渉色が低い, 5–10  $\mu\text{m}$  の葉片状の集合体として認識できる。

SEM 観察では石英の周囲を粘土鉱物が取り囲む組織が認められる(Fig. 6)。セリサイトはゆるく湾曲した不定形の葉片状を示し, 破面から非常に薄い鱗片状の微粒子として分離している状態が観察された。カオリナイトは径が 5  $\mu\text{m}$  程度の葉片が積層したような産状で, 全体として長柱状を呈する。へき開が発達している, 陶土を作製する時の粉碎工程でへき開面で分離して, セリサイトよりも厚みのある板状粒子になると考えられる。

#### (2) 低火度陶石(縞石)(五層脈, 三助谷採取場)

XRD で確認した構成鉱物は石英, セリサイト, 曹長石, カオリナイトであった(Fig. 4)。鏡下の組織は 2 等石と同様であるが, 縞状構造を反映して褐色に着色された部分が認められた。XRD チャートにおける 2 等石との違いは, 曹長石が存在していることである。全岩の化学分析値は約 2% の  $\text{Na}_2\text{O}$  を示しており(Table 2), 丹念に鏡下観察を行ったが, 曹長石を確認することができなかった。SEM/WDS を用いて試料の数ヶ所で特性 X 線のマッピングを行ったが, Na については顕著な反応をとらえることができなかった(Fig. 7)。

#### (3) 変色陶石(海岸脈, 清水四坑)

XRD で確認した構成鉱物は石英, セリサイト, カオリナイトであった(Fig. 4)。変色陶石は一般的に炭酸塩鉱物を含んでおり, Figure 4 では菱鉄鉱の最強線に該当する小さなピークが認められる。鏡下で確認できた鉱物は石英, セリサイト, 菱鉄鉱, 方解石であった(Fig. 8)。菱鉄鉱は淡褐色の 30  $\mu\text{m}$  程度の粒子で, 岩石全体に斑点状に分布し, 脈を作ることはない。方解石は菱鉄鉱と近接して分布している。SEM/WDS での特性 X 線マッピングを Figure 8 に示す。菱鉄鉱と方解石が接して生成している。両鉱物は相互に固溶量が小さく独立の鉱物相として晶出しており, 共生関係にあると考えられる。

### 2. 流体包有物(均質化温度, 塩濃度)

これまで天草陶石鉱床中には顕著な石英脈を見つけることができず, 流体包有物に関する研究は行われてこなかったが, 大平ら(2012a)は陶石の石英斑晶中に流体包有物を見出し, 均質化温度と NaCl 換算塩濃度を測定した。海岸脈(230–260 °C), 村山脈(210–250 °C), 皿山脈(160–190

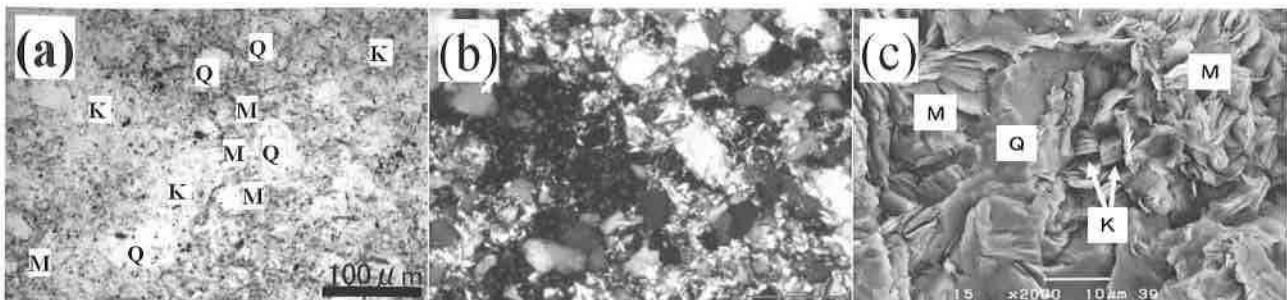


Fig. 6. Photomicrographs of the high-grade Amakusa pottery stone. (a) Open nicols, (b) crossed nicols, and (c) secondary electron image. Q, quartz; M, sericite (mica clay mineral); K, kaolinite. Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.150406>.

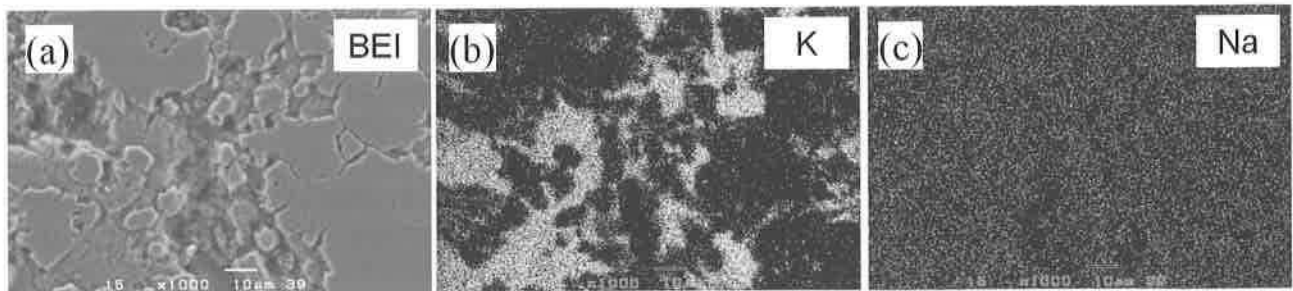


Fig. 7. Photomicrographs of the 'Teikado Toseki' ore. Backscattered electron image (a) and characteristic X-ray images: (b) K and (c) Na.

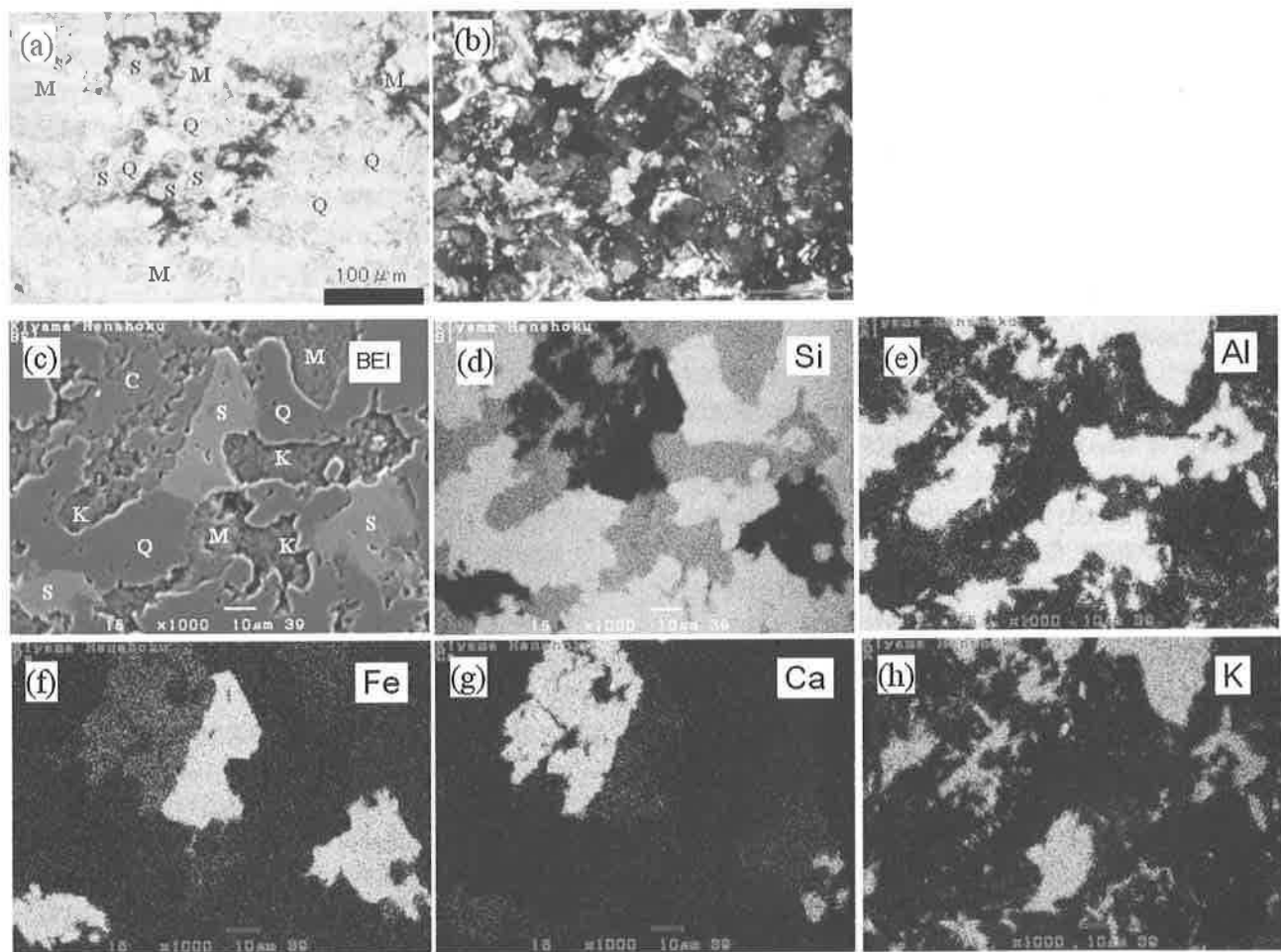


Fig. 8. Photomicrographs of the 'Henshoku Toseki' ore. Open nicols (a), crossed nicols (b), backscattered electron image (c), and characteristic X-ray images: (d) Si, (e) Al, (f) Fe, (g) Ca, and (h) K. Abbreviations: Q, quartz; M, sericite; K, kaolinite; S, siderite; C, calcite. Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.150406>.

℃), 塩濃度 2-7% という結果が得られ, これらの測定値は Nakagawa and Matsuura (1994) が述べたように, 皿山脈での陶石化温度が高温から低温まで幅広く, 熱水変質がより長期間続いたとする指摘とも調和的である。

流体包有物を探するため今回あらためて薄片試料を観察し, 「皿山脈良質陶石」とされた薄片中に約 500  $\mu\text{m}$  の石英斑晶を認めた。石英粒子本体は原岩由来の斑晶と考えら

れるが, その内部に直線的に並んだ 10  $\mu\text{m}$  以下の流体包有物を観察することができた (Fig. 9)。気液 2 相の包有物である。包有物の配列形状から, 石英斑晶中に生じた亀裂に沿って形成されたものであると考えられる。今後, このような斑晶中を丹念に探すことで, 多くの包有物を見出すことができると思われる。縞石や変色陶石, 低火度陶石などの鉱種別に流体包有物の研究を行うことにより, 変質

作用に関与した熱水についての重要な知見が得られると期待される。

### 3. 年代測定

陶石鉱床の生成に関係した年代測定は、陶石中のセリサイトの K-Ar 年代として、皿山脈(伝兵衛木場)で 16.4 Ma と 16.6 Ma(濱崎, 1996), 海岸脈で 13.3 Ma(柴田・富樫, 1975)が報告されている。三浦・大平(2012)は皿山脈(伝兵衛木場)で陶石中に捕獲された堆積岩中のジルコンから  $14.7 \pm 0.7$  Ma と  $15.1 \pm 0.9$  Ma のフィッシュン・トラック年代と、同じ場所で採取したセリサイトから  $13.8 \pm 0.3$  Ma と  $14.0 \pm 0.3$  Ma の K-Ar 年代を得た。また大平ら

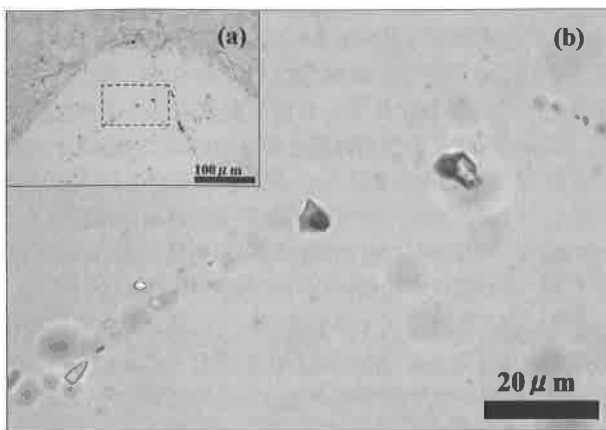


Fig. 9. Fluid inclusions in a quartz phenocryst from the Sarayama vein (a) and enlarged photomicrograph of the rectangular area shown by the broken line in the low-magnification photograph (b). Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.150406>.

(2012b)では陶石中のジルコンを使って LA-ICP-MS による U-Pb 年代を測定し、14.4 Ma(皿山脈伝兵衛木場), 14.3 Ma(海岸脈文七), 14.9 Ma(富岡半島流紋岩)の値を得ている。年代値のばらつきが試料の処理や測定方法の違いによるものか、あるいは変質作用の時間的継続性を意味するのかについては、さまざまな知見が蓄積され、総合的な見地から明らかにされる必要がある。

### 4. 陶石鉱床の生成プロセスの考察

「陶石」は工業的な用途上から名付けられた名称であり、その成因にはさまざまタイプが考えられる。Fig. 10 に陶石の生成プロセスを模式的に示した。タイプ1から3はこれまでに提唱されたもの、タイプ4は天草陶石の成因を説明するために、新たに提案するものである。

タイプ1は古くから説明されてきた「初生変質」あるいは「自変成作用」で、マグマから分離された流体が、固化した岩石自身と反応するタイプである。このような変質作用は気成鉱床に伴うグライゼン化や、斑岩銅鉱床での変質に近いものである。このタイプの鉱床からは高温・高塩濃度の流体包有物の出現が予想される(Roedder, 1984)。日本では群馬県御座入鉱山(須藤, 2001)や長野県藪原鉱山(須藤・高木, 1994)の長石鉱床がこの条件に近い地質環境にあり、今後検討する必要がある。

タイプ2はマグマが貫入固化した後、地表面に比較的近い場所で火山ガスや水蒸気による変質を受けて陶石化する場合である。鉄成分の溶脱、オパール CT や長石微結晶の生成などの現象が見られる。流体包有物は均質化温度、塩濃度ともに広い範囲にばらつき、一定しない。火山の噴気作用に関係する変質作用であり、その空間的、時間的な広がりには限定される。このタイプの例として長崎県網代陶石

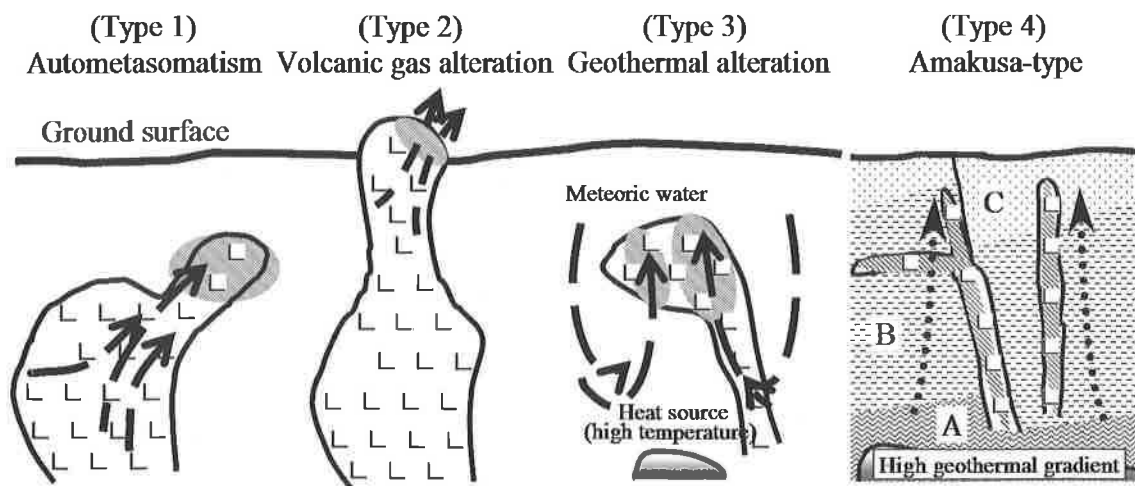


Fig. 10. Diagram showing four types of genetic model of the pottery stone ore deposit. Types 1 to 3 were previously proposed as ordinary models. Type 4 is the 'Amakusa-type' model for explaining the hydrothermal alteration by which a rhyolite dike is converted uniformly into pottery stone over a wide region under a high geothermal gradient. The hatched areas indicate altered regions, namely pottery stone ore deposits. The wide broken arrows represent the paths of geothermal fluids. The dotted arrows in the Amakusa-type model represent the direction of heat flow and a small amount geothermal fluid. In the figure of 'Amakusa-type', (A), (B), and (C) represent metamorphic rocks, Cretaceous sedimentary rocks and Paleogene sedimentary rocks, respectively.

(武内ら, 1999; 武内, 2010)が考えられる。

タイプ3は地熱系における変質作用と同じもので、循環する地熱水によって既存の岩石が変質を受けて陶石化する場合である。長期にわたって地熱系が活動するため、比較的広い範囲が変質作用をこうむり、岩体全体が陶石化することもある。多量の熱水が作用するので、石英脈や珪化帯、また硫化鉱物も形成される。浅熱水性金銀鉱脈鉱床と同様の特徴が考えられ、作用した熱水は200–300℃の均質化温度、数%の塩濃度、天水起源の安定同位体組成などが予想される(鹿園, 1977)。このタイプの例として長崎県三股陶石(武内ら, 2002)が考えられる。熱水変質を引き起こした熱源との空間的位置関係は、陶石化した岩体の直下に存在する場合から、離れた場所にあつて特定できない場合も存在する。またマグマの貫入からその後の変質作用に至るまでの時間も、泉山陶石や三股陶石のように数十万年の時間差が生じる場合がある(前田ら, 1996; Hirasawa and Uehara, 1999; 武内, 2010)。

天草陶石鉱床は、大平ら(2012a)が述べた均質化温度と塩濃度からはタイプ3に該当する。しかし、陶石鉱床の分布域である南北30kmに及ぶような大規模な熱水系を作りうる火成岩体が顕在化していないことや、熱水変質の影響が確認できない白亜系堆積岩中で、脈幅は狭いながら数km連続する流紋岩脈だけを選択的に変質させるような熱水系や熱水循環モデルを考えることは難しい問題である。また、顕微鏡レベルも含めて石英脈が観察されないことは、シリカ鉱物が自由空間に沈殿する環境ではなかったことを示唆しており、変質に関与した熱水の量、つまり水/岩石比の視点からもタイプ3で説明することは難しい。

天草地域での陶石化に関与した熱源と変質温度さらに熱水の供給について、マグマの貫入とそれに引き続く熱水変質という視点だけではなく、この地域の過去の地温勾配を考慮する必要があると考えている。特定の地層が被った最高温度を知る方法として、堆積岩中の炭質物(ビトリナイト)の反射率を測定することが行われている。地質図(Fig. 1)にAizawa(2000)によるビトリナイトの等反射率線を記入したが、白亜系～古第三系の地質構造とは関係なく、おおむね東から西に向かって反射率が上昇し、富岡半島では19MaのK-Ar年代を示す花崗閃緑岩(柴田・富樫, 1975)に関係するように、高い反射率が分布している。陶石鉱床に近い場所にも反射率3以上の場所がスポット的に存在しており、Aizawa(2000)は当地域の堆積岩中の石英脈に含まれる流体包有物から、142–273℃の均質化温度を報告している。大平ら(2012a)が測定した陶石中の流体包有物の均質化温度もこの範囲に入っている。

濱崎(1996)は陶石の原岩も含んだ火成岩の貫入が、19Maから14Maまでの長期間にわたって連続的に生じていたことを述べている。粘土鉱物の研究からは変質作用は温度が変化しながら、一定期間継続したことが指摘されている(Nakagawa and Matsuura, 1994)。これらのことから、

この時期に地域全体の地温が高くなる特殊な地温勾配が継続していた可能性が考えられる。また、これまでに測定された陶石鉱床の変質年代が16Maから13Maの広い範囲におよぶことは、変質作用が高い地温環境下で継続的に進行したと考えられる。

以上をまとめると、天草地域では過去に高い地温勾配の時代があり(鮎沢, 1990)、流紋岩脈中にセリサイトやカオリナイトが生成するのに十分な温度条件が形成されたと考えられる。このような局所的な高い地温勾配と大量の熱水が循環しない環境下で、広域的に同質の変質作用が行われるプロセスを、4番目の陶石化作用(天草タイプ)として提案したい。

天草陶石の具体的な生成環境は少しずつ明らかになりつつあるが、未解明な部分も多い。主要な陶石鉱床の大部分でチタン成分(TiO<sub>2</sub>)が0.03%以下であり、このことが西九州地方の磁器の特長である白色度に大きく貢献している。工業技術連絡会議窯業連合部会(1992)に掲載されている全国37ヶ所の陶石鉱山で、チタン成分が0.03%以下を示すものは伊西陶石や洪草陶石を産する岐阜県飛騨地方だけである。天草陶石では新鮮な原岩が発見されていないため、マグマの組成や起源についての検討は進んでいない。チタンに枯渇したマグマが生成されて、貫入した岩脈群が陶石化したと考えるのか、陶石化の過程でチタンを特異的に溶脱する地球化学的環境が生じたと考えるのか、根本的な課題が未解明である。陶石化過程についても、変質に関与した熱水の温度、塩濃度、pH、二酸化炭素分圧、水/岩石比などについて研究を行い、長大な岩脈がまるごと陶石に変質するような鉱床生成プロセスを明らかにし、この地域における熱史とも関連付けた地史的位置付けの検討が待たれる。

#### IV. おわりに

本稿は、鹿園直建先生と天草陶石について研究を開始したいと思い、その研究に取りかかるための説明資料として考えていた内容である。鹿園先生は慶応義塾大学を退職された年の平成24年9月、奥様とご一緒に伊万里・有田・波佐見など九州のやきもの産地を一週間の長期にわたって訪問された。奥様はやきもの工房を、先生は筆者と共に泉山陶石、三股陶石、波佐見金山を見てまわられた。その時に、陶石鉱床の成因にかなり興味を持たれ、筆者が、陶石鉱床を研究するのであれば生産量・品質共に最高の天草陶石を最初に攻めるべきと申し上げると、「じゃ、次は天草に行きましょう」と言われ、筆者はその時を楽しみに待っていた。しかし、先生の天草行きは実現することなく、ご逝去された。

鹿園先生は伊万里市大河内山のある窯元で、そこで焼成している天然青磁が気に入られ、店主が話す原料や焼成方法の説明を熱心に聞いておられた。奥様からいただいたお便りには、いま先生は青磁の中で眠っておられると、添え

書きがあった。

謝辞 各種陶石の特徴を調べるため、有限会社木山陶石鉱業所、共立マテリアル株式会社天草鉱業所、有限会社上田陶石から陶石サンプルを提供していただいた。流体包有物の観察には、元長崎県窯業技術センター所長の関秀哉氏が作製した薄片を使用させていただいた。蛍光X線での定量分析には長崎県窯業技術センターの木須一正氏の協力を得た。また、2名の査読者の方からは、文献の取り扱いや考察での問題点を指摘していただき、丁寧なコメントをいただいた。査読者の意見により、筆者は基本的な考え方を再整理することができ、本稿の内容も大きく改善された。これらの方々に心から感謝の意を表します。

電子付録 Figures 2, 3, 5, 6, 8, 9のカラー図は下記のWEBサイトに掲載しています。

<http://doi.org/10.2465/gkk.150406>

#### 引用文献

- 鮎沢 潤(1990): 流体包有物に基づく統成過程の古地温と炭質物の統成度—北西九州第三紀堆積盆の場合—。岩鉱, **85**, 145-154.
- Aizawa, J. (2000): Thermal history of selected sedimentary basins in an island arc: evidence from organic matter and fluid inclusions. In *Organic Matter and Mineralization: Thermal Alteration, Hydrocarbon Generation and Role in Metallogenesis* (Glikson, M. and Mastalerz, M. Eds.). Kluwer Acad. Pub., 400-420.
- 古澤美由紀(2012): 九州の鉱床を伴う新第三紀および第四紀火成岩の地球化学。 <http://hdl.handle.net/10232/12640>
- 濱野健也, 岡田 繁, 波多野敦(1988): 曹長石含有天草陶石による高強度磁器素地の開発。日本セラミックス協会昭和63年年会講演予稿集, 58.
- 濱崎聡志(1996): 熊本県天草地域の火成活動とセリサイト化熱水変質作用のK-Ar年代。地調月報, **47**, 201-207.
- 濱崎聡志, 須藤定久(1999): 熊本県天草地方の陶石鉱床, 地質ニュース, **538**, 38-47.
- Hirasawa, K. and Uehara, S. (1999): Hydrothermal history of the Izumiyama pottery stone deposit inferred from Microstructure analysis of illite by SEM and TEM. *Res. Geol. Spec. Issue*, No. 20, 113-122.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995): 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series", *Geostandards Newsletter*, **19**, 135-213.
- 金岡繁人(1975): 陶石中のTOSUDITE様粘土鉱物について。須藤俊男教授退官記念論文集, 34-41.
- 河島達郎, 小木一良(1991): 陶磁器胎土の科学分析, 古九谷の実証的見方。pp. 177, 創樹社美術出版。
- 工業技術連絡会議窯業連合部会(1992): 日本の窯業原料(1992)。pp. 919, ティー・アイ・シー。
- 前田勝彦, 渡辺公一郎, 井澤英二, 板谷徹丸, 武内浩一(1996): 西九州, 有田-波佐見地域の金鉱化作用と粘土化作用のK-Ar年代。資源地質, **46**, 25-31.
- 三浦千佳, 大平寛人(2012): 熊本県天草地域の陶石脈の変質作用とフィッシュン・トラック年代。フィッシュン・トラックニューズレター, **25**, 46-49.
- 中川昌治(1988): 天草陶石の構成鉱物。粘土科学, **28**, 11-29.
- Nakagawa, M. (1994): Clay mineral associations and mineralogical properties of quartz in some pottery stones of western Kyushu, Japan. *Appl. Clay Sci.*, **8**, 331-347.
- Nakagawa M. and Matsuura T. (1994): Hydrothermal alteration at Denbekoba deposit of Amakusa pottery stone. *Clay Sci.*, **9**, 123-136.
- 中川善兵衛, 浜野健也, 武司秀夫, 宇野泰賞(1982): 天草陶石の構成鉱物と2, 3の鉱物学的性質。粘土科学, **22**, 179-191.
- 中村小四郎, 松村英雄, 田中圭吾, 岡部 博(1957): 天草陶石の顕微鏡的研究, 熊本大学工学部研究報告, **6**, 36-44.
- 大平寛人, 三浦千佳, 田村明弘, 荒井章司, 武内浩一, 田口幸洋(2012a): 天草陶石鉱床の熱水変質作用とジルコンの放射年代。日本地質学会学術大会講演要旨第119年学術大会, 196.
- 大平寛人, 三浦千佳, 田村明弘, 荒井章司, 武内浩一, 田口幸洋(2012b): 天草陶石鉱床のジルコンのLA-ICP-MSによるU-Pb年代。資源地質学会第62回年会講演会講演要旨(O-30), 56.
- 尾崎正陽, 中川昌治(1985): 熊本県天草富岡半島産含電気石陶石脈。三鉱連合学術講演会講演要旨集, 60.
- Roedder, E. (1984): Ore deposition environments. In *Fluid inclusions* (Roedder, E. Ed.). pp. 646, *Reviews in Mineralogy*, **12**, Mineral. Soc. Amer., Washington, 413-471.
- 社団法人大日本窯業協会(1929): 工学博士北村弥一郎窯業全集第二巻, 108-125.
- 柴田 賢, 富樫幸雄(1975): 熊本県天草下島西部に分布する酸性火成岩類のK-Ar年代。地質調査所月報, **26**, 187-191.
- 鹿園直建(1977): 鉱脈鉱床。現代鉱床学の基礎(立見辰雄: 著)。pp. 257, 東京大学出版会, 188-202.
- 須藤定久(2001): 日本の長石及び長石質資源。地質ニュース, **559**, 50-58.
- 須藤定久, 高木哲一(1994): 長野県, 藪原鉱山の交代性長石鉱床—その産状と岩石記載—。地調月報, **45**, 247-265.
- 高井保明, 坊城俊厚, 原田種成(1997): 熊本県天草炭田の地質及び石炭鉱床。日本炭田図XIV, 天草炭田地質図説明書, 地調, 77.
- 武司秀夫, 秦 孝明(1947): 天草陶石中の絹雲母質鉱物の研究。窯業協会誌, **55**, 115-117.
- 武内浩一(2010): 熱水性非金属鉱床 熱水性陶石・粘土鉱床。日本地方地質誌8, 九州・沖縄地方, 朝倉書店, 527-537.
- 武内浩一, 大串邦男, 都築 宏(1999): 長崎県針尾島の網代陶石。第43回粘土科学討論会講演要旨集, 128-129.
- 武内浩一, 島田允堯, 田口幸洋(2002): 長崎県三股陶石と網代陶石の流体包有物と生成環境。資源地質学会第52回年会講演会講演要旨集, 84.
- 富樫幸雄(1973): 熊本県天草陶石鉱床における変質作用。地調月報, **25**, 491-508.
- 富樫幸雄, 松久幸敬(1978): 安定同位体組成からみた天草陶石鉱床の熱水の起源について。三鉱学会連合学術講演会講演要旨集, 99.
- 通商産業省工業技術院(1999): 陶石の鉱物・化学・熱的性質。研究情報公開データベースCD-ROM版。

## 特集 陶磁器産業を支援する取り組み

可塑性原料の現状と  
可塑性数値化の試み

Supply Crisis of Ceramic Raw Materials in Japan and the Development of the Quantitative Expression of Plasticity

Key-words : Ceramic raw materials, Supply crisis, Plasticity, Quantitative expression

## 吉田 英樹・武内 浩一

Hideki YOSHIDA\*<sup>1</sup> and Koichi TAKEUCHI\*<sup>2</sup>(\*<sup>1</sup>Industry & Labor Department, Nagasaki Prefecture, \*<sup>2</sup>Ceramic Research Center of Nagasaki)

## 1. はじめに

昭和時代に拡大の一途をたどっていた陶磁器業界は、バブル経済の崩壊とともに市場規模が縮小し、最近の工業統計では最盛期の7割台で推移している。特に食器類の落ち込みは激しく、出荷額は2割近くにまで減少した。生産量の減少は原料使用量の減少に直結しており、現在の国内の窯業原料の供給状態は、陶磁器産業が輸出の一翼を担っていた活気ある時代に比べて、かなり様変わりをしている。

ここでは日本の窯業原料の変遷を概観し、最近急に供給が危ぶまれ始めた可塑性原料の状況について紹介する。また、可塑性原料を配合してロクロ成形や押出成形等可塑性成形に適した坯土を調製するために開発した、配合計算における可塑性値の数値化の試みについても紹介する。

## 2. 可塑性原料の現状

## 2.1 消えた銘柄品—「日本の窯業原料」に見る変遷—

昭和34年発行の一般向け教科書「陶磁器—楽焼から本焼まで—」には、川俣（福島）長石、朝鮮（河東）カオリン、泉山陶石、服部陶石等が代表的な原料として紹介されている<sup>1)</sup>。これらは現在全く利用されていないか、一部の限られた需用者だけに供給されているに過ぎない。良質な国内原料として長く全国的に利用されていた村上粘土と金丸長石は21世紀をまたずに閉山した。また20年前に彗星のごとく現れて世界を席卷した中国（龍巖）カオリンも、今は特定のルートだけで流通している状態である。さらには現在も国内産の長石原料として重要な存在である大平長石が、在庫品を出荷した後に事業から撤退することが決まっている。これら窯業原料界の銘柄品とされた多くの原料

表1 「日本の窯業原料」に見る原料産地数の変遷

種類	細目	2001年版 (Web版)	1992年版	1978年版	1965年版
けい石類	けい石	53	45	211	76
	炉材けい石				45
	軟けい石				45
長石類	けい砂	46	38	103	70
	バグマタイト	2	2	91	77
	アプライト	13	14		
	風化花崗岩	8	16		
	その他	7	5		
粘土類	蛙目粘土	32	32	86	75
	木節粘土	29	40	132	101
	耐火粘土	13	4	41	70
	カオリン	7	16	44	29
	せっき器粘土	46	55	132	43
陶石		34	37	139	97
	セリサイト	1	6	12	8
	ロウ石	19	32	135	102
	石灰石	135	130	169	—
	ドロマイト	11	8	31	—
	滑石	3	2	32	30
	ペントナイト	12	13	22	9
	酸性白土	6	9	12	—
	けい藻土	14	9	13	—
	シラスおよび火山灰	11	5	2	—
	パーライト	10	11	2	—
	けい灰石	1	1	2	—
	ゼオライト	16	16	—	—
蛇紋岩	9	9	15	—	
雑原料	副産粘土	20	12	—	—
	都市生活廃棄物	2	3	—	—
	工業副産物	7	4	—	—
その他	2	3	3	—	
	釉薬、着色原料等				

が、次々と生産現場から消えている。

自治体の公設試と産総研で組織する産業技術連携推進会議セラミックス分科会（旧工業技術連絡会議窯業連合部会）は窯業原料に関する全国規模の調査を定期的に行っており、「日本の窯業原料」として1965年から2001年にかけて4回の改訂版を発行している<sup>2)~5)</sup>。この調査では19種31項目の原料が対象となっている。表1に原料種類別の約40年間の原料産地数の変遷を示した。各時代の産業構造を反映して、窯業原料の掲載項目にも少しずつ変化が見られる。鉄鋼の増産や都市のインフラ整備が最重要の課題であった高度成長期には、けい石の種類が用途別に細かく分類されている。最近では高層ビル建設用の軽量骨材や断熱材の原料であるパーライトやシラス類が、また環境関連産業の発展を反映してゼオライトや工業副産物の登録件数が増えている。その一方でロウ石は耐火物原料や農薬用資材としての需要減少により著しく減っている。

可塑性原料について見てみると、表1の分類では、粘土、陶石、セリサイト、ペントナイトの項目が該当する。それぞれの変化を1965年に対する2001年の登録数の割合で表すと、蛙目粘土（43%）、木節粘土（29%）、耐火粘土（19%）、カオリン（24%）、陶石（35%）、セリサイト（13%）、ペントナイト（133%）となり、ペントナイト以外のすべての項目で登録数が減少している。経済産業省の生産動態統計調査によると、台所・食卓用品の生産量は最高を記録した1977

年の53万5千tに対して、2001年は17万1千t(32%)となっている。可塑性原料はタイル、衛生陶器、磚子等幅広い陶磁器製品に利用されており、台所・食卓用品だけに供給されているのではないが、食器類の生産動向は「日本の窯業原料」に掲載された原料産地の変化と同じ傾向を示している。食器の生産量の減少とともに原料産地も少なくなっていることがわかる。食器生産量は2015年には5万tまで減少しており、原料需要はさらに縮小し、国内の陶磁器原料産地は存続の岐路に立たされている。なお、ベントナイトがあまり変動していないのは、利用分野が窯業だけでなく鑄造や製鉄用の副資材、また建設関係での需要が多いためと考えられる。

## 2.2 可塑性原料の現状

可塑性原料の産地の現状を少し詳しく見てみる。木節粘土と蛙目粘土について、岐阜県の調査<sup>6)</sup>や新聞情報によれば、岐阜県内に1992年に32ヶ所あった粘土鉱山が2011年には7ヶ所となった。2012年に小名田木節鉱山(小名田木節)が不採算により閉山した。最近ではオクムラセラム山又鉱山(小名田木節)が、2017年度完成予定の多治見長瀬テクノパーク内の工業用地として売却された。土岐口財産区中山鉱山(大洞木節)は、2019年度開業予定の大型商業施設用地として売却された。また、主として瀬戸地区で採掘されている、白磁用の良質蛙目粘土の採掘量も年々減少しており、2013年に供給量の制限が、2014年には販売価格の一部値上げが実施されている。

天草陶石は300年以上前から採掘されている最も有名な陶石原料である。1980年には11社が操業していたが、2004年以降は3社による採掘が続いている。生産量は1970年代の最盛期に10万t以上を出荷したが、2014年は1万3千tまで減少している。九谷焼原料の花坂陶石も枯渇が心配されたが、調査の結果十分な資源量が確認された。セリサイトは現在登録されているのは振草セリサイトだけである。村上粘土は可塑性に優れたセリサイト原料として、普通磁器だけでなくボンチャイナにも好んで使われていたが2000年に閉山した。埋蔵量は残っているが、地下50mでの坑内採掘であるため、再開発には多額の資金が必要になる。鳥根県の斐川セリサイトは2013年に豪雨災害のため坑内が水没したため採掘を終了し、現在は在庫品の出荷だけを行っている。

## 3. 可塑性の定量化

日本の陶磁器業界を支えてきた代表的な可塑性原料が枯渇し、入手できなくなる事態は確実に訪れる。天

然原料が持つこの本質的なリスクに対して、対応策を常に準備しておく必要がある。最も現実的な方法はこれらに代わる原料(代替原料)を、前もって探索しておくことである。また、坏土を調製するためには代替原料の配合割合を決める作業が必要となる。代替原料が従来原料と全く同じ性質を持っていれば単純に置き換えればいいが、そのような原料が手に入ることは極めてまれである。特に可塑性を評価して配合割合を決定する過程は、経験を積んだ技術者にとってもかなりの困難を要する作業である。具体的な評価手法も、配合試験で試作した多数の坏土について、技術者が官能試験で定性的に判断することになる。陶磁器技術者が減少している現状では、この面でも代替原料を選定する困難さが増大している。

これから直面することが予想されるこれらの問題を解決するためには、技能のアーカイブ化や技術の定量化が欠かせない。特に、材料特性の数値化は必須の課題である。用途に対応した坏土を調製するうえで、原料の化学組成は重要な特性であり、焼成温度が固定される工業的な陶磁器製造では基本的なデータである。ところが、これまでの原料調合計算では「可塑性」について、化学組成と同様な定量的な取り扱いが可能な数値データの類は、少なくとも学生用の教科書には掲載されていない。もし、例えば「指数3」であればローラマシン成形に使えるが機械ロクロ成形には向かない、というような使い方ができる「可塑性値」を個々の原料に対して割り振ることができれば、調合計算をするうえでたいへん便利な定量指標となり、経験が浅い技術者にとっても便利なツールとして利用できると思われる。

### 3.1 さまざまな可塑性評価法

可塑性とは、固体に降伏応力以上の外力を加えると変形し、外力を取り去っても変形後の形状を保持する性質のことで、粘性と弾性の両方の性質を持っている。特に陶磁器の成形歩留まりを大きく左右するのは、坏土が変形している時の粘性の度合いである。

陶磁器坏土の可塑性評価法はこれまでにさまざまな方法が提案されている<sup>7)</sup>。古くから用いられているのが「Pfefferkorn法」で、一定条件下での急速な圧縮変形試験において、坏土が特定の変形割合を示すときの含水比を求めるものである。「一軸圧縮試験法」は通常の圧縮試験機を用いて、緩やかな圧縮変形試験下での坏土の変形と反発力を、応力-ひずみ曲線で解析する試験法である。「ブラベンダープラストグラフ法」は熔融状態のプラスチックの粘性を測定する試験機を用いて、原料に水を添加しながら一定速度で混練し、



含水率と混練に要した回転トルクの関係から可塑性を評価する方法である。また、動的粘弾性測定装置を用いて坯土に小球を一定速度で圧入し、小球の圧入深さと計測された負荷力との関係で可塑性を評価する方法等がある<sup>8)</sup>。

### 3.2 動的粘弾性測定装置（クリープメータ）による可塑性の評価

長崎県窯業技術センターでは、クリープメータ（またはレオメータ）を用いたクリープ試験によって求めた粘性率を、可塑性の特徴を示す指標として採用し、可塑性の定量化を試みた<sup>9)</sup>。クリープ試験は材料の変形時の変位-荷重-時間の関係を直接的に測定する方法である。物体に一定荷重を負荷したときの変形量と時間の関係を求め、縦軸に変形率を横軸に経過時間をプロットして得られるクリープ曲線に基づいて、材料の弾性率と粘性率を求めることができる。

図1にクリープ曲線の模式図を示す。横軸が荷重開始からの経過時間を、縦軸が変形率を示す。クリープ曲線は、図中に示すように荷重直後の瞬間変形に対応する瞬間変形部と、徐々に変形速度が遅くなる遅延変形部、変形速度が一定となる定常粘性部に分けられる。3区間の変形率をモデル化して定式化し、足し合わせた下記の式で、測定試料のクリープ曲線に対する近似計算が可能である。

変形率=瞬間変形部+遅延変形部+定常粘性部  
最適化された近似式の各変形部を表す式では、それぞれの弾性率と粘性率が算出されている。ここでは可塑性の中でも成形性に大きく関与している定常粘性部の粘性率に注目した。

実験では可塑性原料単体と非可塑性原料を配合した試験体について、配合割合と水添加量を変化させ、可塑性が発現する範囲をクリープ試験により探索した。可塑性原料に村上セリサイトとニュージーランドカオリン（NZカオリン）を用い、標準試料としてロクロ成形用の天草陶土を用いた。調合用の非可塑性原料には平均粒径40 $\mu\text{m}$ のペタライトを用いた。

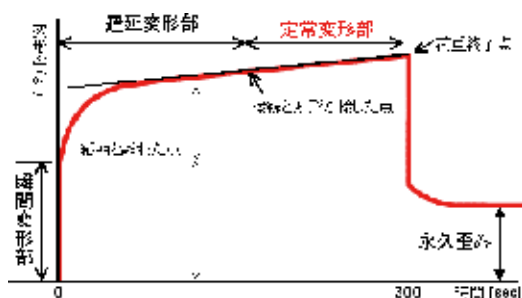


図1 クリープ曲線の模式図

クリープ試験は図2に示すレオメータを用いた。ステージに乗せた円柱試料を円板状治具で上から挟み、一定荷重を加えることで試料が次第に潰れて試料高さが減少する過程での、試料の初期高さに対する変化量から試料の変形率を求めた。図3に水を30mass%添加した天草陶土のクリープ曲線を示す。荷重開始から110秒後に変形速度が一定となる定常粘性状態へと移行した。荷重開始300秒後に除荷すると変形率が低下したが、これは試料の高さが回復したことを示している。このクリープ曲線から求めた定常粘性部の粘性率は $1.2 \times 10^9 \text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。さらに天草陶土に対する水添加量（25~32mass%）と粘性率の関係を調べたところ、粘性率は $0.9 \sim 1.2 \times 10^9 \text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲を示し、水添加量にはほとんど依存しなかった。これにより天草陶土では粘性率が $10^9 \text{Pa}\cdot\text{s}$ オーダーにあれば、機械ロクロやローラーマシン成形等の可塑成形が可能であることがわかる。

NZカオリンと村上セリサイトについても、単体および非可塑性原料との配合物のクリープ試験を行って粘性率を求めた。図4にペタライトとの配合割合と水添加量を変化させた実験の結果を示す。図中で粘性率が $10^9 \text{Pa}\cdot\text{s}$ オーダーとなる配合を○、それ以外を×とした。破線は○と×の境界を示し、破線内の○の領域が可塑性を発現した領域となる。図からわかるように、原料によって可塑性発現領域の面積や、可塑性が発現するために必要な最低限の配合量が大きく異なっている。

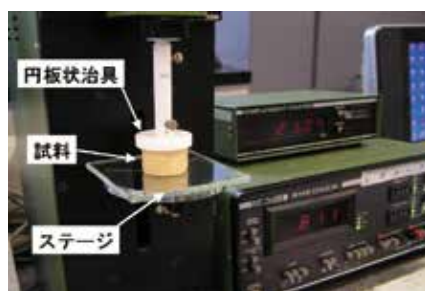


図2 動的粘弾性測定装置（レオメータ）

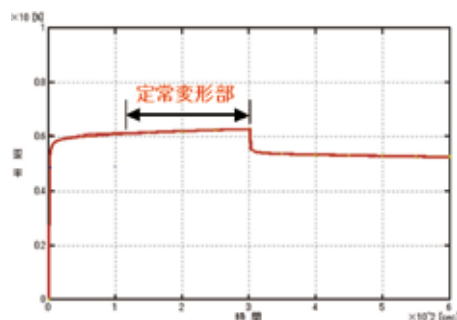


図3 天草陶土のクリープ曲線（水分量30mass%）

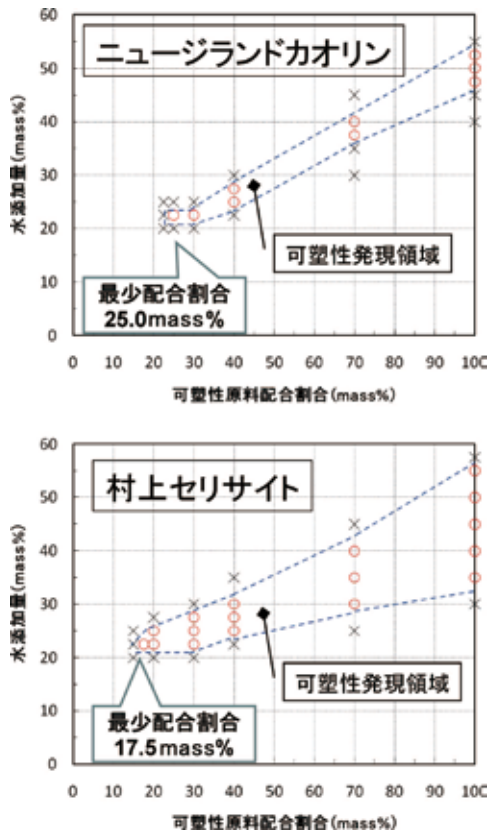


図4 可塑性原料の配合割合と水添加量に対する可塑性発現領域

る。NZカオリンは最少配合割合が25mass%，単体での許容含水範囲は約5mass%であった。村上セリサイトは最少配合割合が17.5mass%，単体での許容含水範囲は約20mass%であった。NZカオリンは最少配合割合が高く、許容含水範囲が狭いのに対し、村上セリサイトは最少配合割合が低く、許容含水範囲が広いことがわかる。最少配合割合が低い原料は少ない配合量で可塑性を与える効果が大きく、許容含水範囲が広いと坏土状態での土の硬度の選択領域を広くすることができる。

### 3.3 可塑性指数の導入と応用例

可塑性原料の最少配合割合は可塑性付与効果と密接な関係があることから、最少配合割合を指標として、

定量的取り扱いが可能な「可塑性指数」の導入を検討した。まず、可塑性原料を最少配合量だけ添加したときの原料の可塑性指数が1となるように、以下の $P_1$ を定義した。

$$X_{\min} \times P_1 = 1, P_1 = 1 / X_{\min}$$

ここで、 $X_{\min}$ は最少配合割合(mass%)である。算出した $P_1$ は可塑性原料1mass%あたりの可塑性指数と考えることができる。NZカオリンおよび村上セリサイトの最少配合割合を上式に代入すると、可塑性指数 $P_1$ はそれぞれ0.040および0.057となる。さらに、原料単体(100mass%)あたりの可塑性指数を $P_{100}$ と定義すると、 $P_{100}$ は次式で求められる。

$$P_{100} = P_1 \times 100$$

したがって、NZカオリンと村上セリサイトの可塑性指数 $P_{100}$ は、それぞれ4.0および5.7となる。また同様に求めた天草陶土単体の可塑性指数 $P_{100}$ は1.50となった。

次に、この可塑性指数 $P_1$ を、複数原料を用いた配合計算に適用した。配合原料の可塑性指数は次式により算出する。

$$P_{\text{mix}} = \sum X_i \times P_{1i}$$

ここで、 $P_{\text{mix}}$ は配合原料の可塑性指数、 $X_i$ は原料 $i$ の配合割合、 $P_{1i}$ は原料 $i$ の可塑性指数である。可塑性成形が可能な磁器坏土の配合表に、可塑性指数を適用した例を表2に示す。ここで使用した原料の可塑性指数 $P_1$ は、上述の方法で最少配合割合から求めたものである。計算の結果、この磁器坏土の可塑性指数は1.52となった。前述のように、天草陶土の可塑性指数 $P_{100}$ も1.50であることから、配合陶土についても可塑性指数( $P_{\text{mix}}$ )1.50程度を目標に調合計算すれば、可塑性の評価試験をすることなく、可塑性成形可能な坏土が製造できることを示している。

## 4. おわりに

ボーダレス化する経済のもとで、日本の陶磁器製品はより一層の高品質化が求められている。「白く、薄く、軽く、強く、透光性があり、耐熱衝撃性に優れた」陶磁器を作らなければ、国際競争のなかで生き残って

表2 「可塑性指数」による磁器坏土の配合計算例

原料	インド長石	KC2カオリン	NZカオリン	村上セリサイト	皿山低火度陶石	けい石	合計
原料可塑性指数( $P_{1i}$ )	0	0.033	0.04	0.057	0.011	0	
配合割合( $X_i$ )	21.8	7.07	16.53	3.98	36.68	13.94	100
配合可塑性指数( $X_i \times P_{1i}$ )	0	0.23	0.66	0.23	0.4	0	1.52

いけない時代になっている。一方でそのような高付加価値製品が製造できる天然原料の開発は、今後は日本国内において期待することは難しい。良質な海外原料を見いだして輸入することが現実的な対応策であるが、輸送コストは全世界共通なので、中国や東南アジアの陶磁器メーカーとの価格競争にさらされることは必至である。

別の選択肢として、技術開発によって既存の国内原料を加工・精製し、用途を広げることも重要である。加工工程を加えることはコストアップにつながるが、高付加価値製品へのルートを開拓することで原料供給量が増大し、鉱山の経営体質の強化にもつながる。天草陶石の脱鉄技術の導入は、この方向で大きな成果を納めた成功例である<sup>10)</sup>。

さらに、可塑性メカニズムの解明による新しい可塑性付与技術の開発が、人工粘土の開発を通して試されている<sup>11)</sup>。このような可塑性発現に関する研究が進めば、可塑性に乏しい未利用の原料を「使える原料」に改質することも可能になる。改質技術の開発に際しては可塑性を定量的に記述することが必要になるが、そのような要請に対しても、今回紹介した「可塑性指数」の適用は有効な手法になると考えている。

#### 文 献

- 1) 宮川愛太郎, “陶磁器—楽焼から本焼まで—”, 共立出版(1959).
- 2) 工業技術連絡会議窯業連合部会編, “日本の窯業原料(1965)”, 工業技術院名古屋工業技術試験所(1965).
- 3) 工業技術連絡会議窯業連合部会編, “日本の窯業原料(1978)”, 名古屋工業技術協会(1979).
- 4) 工業技術連絡会議窯業連合部会編, “日本の窯業原料(1992)”, ティーアイシー(1992).
- 5) 産業技術総合研究所, “日本の窯業原料(2001)”, 産総研データベース(2001).
- 6) 公益財団法人岐阜県産業経済振興センター, 地場産業等調査「陶磁器産業 平成27年度」, (2016).
- 7) 日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック(第2版)[応用]”, 技報堂(1989) pp.631-632.
- 8) 神尾 典, 木村邦夫, VSI 研究会会報, 21, 5-11 (2006).
- 9) 吉田英樹, 長崎県窯業技術センター研究報告(平成21年度, 1-5 (2010)).
- 10) 林 文男, 永田正典, セラミックス, 14, 333-37 (1979).
- 11) 芝崎靖雄, セラミックス, 51, 120-129 (2016).

#### 筆者紹介

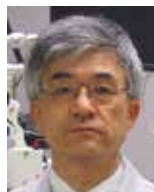
##### 吉田 英樹 (よしだ ひでき)

1995年九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻修士課程修了。同年長崎県窯業技術センター研究員。2011年博士(工学)(九州大学)。専門は無機材料工学、コンピュータ利用技術、陶磁器製造技術。  
[連絡先] 〒850-8570 長崎市江戸町2-13 長崎県産業労働部企業振興課  
E-mail: hyoshida@pref.nagasaki.lg.jp



##### 武内 浩一 (たけうち こういち)

1977年九州大学理学部地質学科卒業。1979年東京大学大学院修士課程修了。1981年長崎県窯業試験場勤務。2002年博士(九州大学)。窯業用天然原料の鉱物学的研究と、陶磁器製造に関する材料の変化や反応過程に興味を持っている。  
[連絡先] 〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷605-2 長崎県窯業技術センター  
E-mail: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp



## 苛酷条件下の TM-N5 株による非接触抗カビ作用の検討

## Study of Antimicrobial Ingredients Emitted from Strain TM-N5 under severe conditions

○大浦 皓紀(学生会員)<sup>1)</sup>, 松本 未来(学生会員)<sup>1)</sup>, 臼井 千尋(学生会員)<sup>1)</sup>  
山口 辰哉(会員)<sup>1)</sup>, 浦川 真二<sup>2)</sup>, 中島 幸彦<sup>3)</sup>,  
満生 慎二<sup>4)</sup>, 永石 雅基<sup>5)</sup>, 佐藤 博(会員)<sup>1)</sup>

1) 長崎国際大学・薬学部, 2) (有) T.M エンタープライズ, 3) 福岡大学・薬学部  
4) 九州産業大学, 5) 長崎県窯業技術センター

○ Koki OURA<sup>1)</sup>, Miku MATSUMOTO<sup>1)</sup>, Chihiro USUI<sup>1)</sup>, Tatsuya YAMAGUCHI<sup>1)</sup>, Shinji URAKAWA<sup>2)</sup>,  
Yukihiko NAKASHIMA<sup>3)</sup>, Shinji MITSUIKI<sup>4)</sup>, Masaki NAGAISHI<sup>5)</sup>, Hiroshi SATO<sup>1)</sup>

1) Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki International University, 2) T.M Enterprise,  
3) Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University, 4) Kyusyu Sangyo University  
5) Ceramic Research Center of Nagasaki

Abstract: We previously identified strain TM-N5 as *Bacillus* sp. and verified that they have contactless antibacterial and deodorizing actions, as well as the substances emitted from the bacterial that cause these phenomena. In this study, we examined whether strain TM-N5 can still have such antibacterial and deodorizing effects under severe conditions. When subjected to strenuous environmental circumstances, strain TM-N5 forms spores and continues to sublime some volatile antibacterial substances.

キーワード：芽胞 (Spore), バチルス属 (*Bacillus*), カビ抑制 (Inhibition of mold generation), 消臭 (Deodorization), 苛酷条件 (Severe Conditions)

## 1. 緒言

これまで我々は長崎県内の土壌から採取した *Bullicus* 属に属する TM-N5 株について、非接触状態での消臭能と抗菌作用の有無を確認し、本菌から揮散する成分を解析してきた。最近では、乾燥状態においても、消臭能や抗菌作用を発揮するとの報告があったため、苛酷条件下での本菌の作用について検討を行った。

## 2. 方法

〈抗菌成分の分析〉

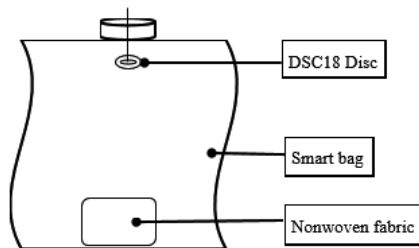


Fig.1 Structure of capture device

温度条件を2つ設定して以下の実験を行った。乾燥パーライトに TM-N5 株を含浸させた粉体 4 g を不織布に封入し、これを検体とした。対照としては未含浸パーライト 4 g を封入した不織布を用いた。それらを、それぞれ(温度条件 1) 室温、(温度条件 2) 80 °C の条件下で 24 時間恒温した。

それぞれを 5 L スマートバッグにいれ、TM-N5 株から産出される気体を捕集するために、Mono Trap; DSC18 ディスク 1 枚をバッグ上部に取り付けた。これらを、それぞれ(温度条件 1) 37 °C、(温度条件 2) 80 °C 条件下で 24 時間恒温した。その後、それぞれの DSC18 ディスク 1 枚を取り出し、ジクロロメタン 1000 μL に浸し、5 分間超音波処理を施した。この抽出液を以下の条件で GC 分析した。

【GC 条件】

装置：島津 GC-2014

カラム：DB-WAX(J&W)(0.25 mm×30 m, 0.25 μm)  
 検出器：水素イオン化検出器 (FID)  
 キャリアガス：He 注入口：260 °C  
 注入量：1.0 μL 検出温度：250 °C  
 流入量：1.5 mL/min  
 試料注入方法：スプリット (1:5)  
 カラム条件：50 °C(5 min)-10 °C/min-220 °C/min  
 同定としては、標準品の保持時間の直接比較を行った。

〈濁度上昇による芽胞化の評価〉

Bacto™ Tryptic Soy 液体培地で TM-N5 株を 48 時間培養した。この菌液 1 mL を 1.5 mL のディスプレイセルに入れ、更にマイクロ回転子(6×φ4)を入れた。これを、紫外線可視分光光度計(日光分析 V-530/温度調節装置付き)を用いて、波長 650nm での OD (Optical Density) を 10 秒間隔で 120 分まで測定し、濁度曲線を得た。測定時は、スターラーをオンの状態にし、温度条件は(1)37°C, (2)70°Cに設定した。

### 3. 結果

〈抗菌成分の分析〉

温度条件 1 では、GC 分析の結果、limonene, benzaldehyde, 1-butanol, 2-butanol が検出された。温度条件 2 は、加熱によって生菌は死滅し芽胞状態のみの菌が残った状態を想定し測定を行った。GC 分析の結果、limonene, 1-butanol, 2-butanol が検出された。

〈濁度上昇による芽胞化の評価〉

Fig.2 から、温度条件が 37°Cの時は、OD<sub>650</sub> は時間経過と共に、徐々に減少し、2 時間後には、初期の OD<sub>650</sub> と比べて、約 0.07 の減少を示した。一方、70°Cの時は、OD<sub>650</sub> は時間経過と共に、徐々に上昇し、初期の OD<sub>650</sub> と比べて約 0.18 の上昇を示した。

### 4. 考察

〈抗菌成分の分析〉

抗菌成分の分析において、温度条件 1 は、通常生菌と芽胞状態の混在した状態を想定して測定された。これより、TM-N5 株は通常状態で、limonene や benzaldehyde といった抗菌成分で知ら

れる物質を発していると推定される。一方、温度条件 2 は、加熱によって生菌は死滅し芽胞状態のみの菌が残った状態を想定し測定を行った。これより、TM-N5 株は苛酷条件下でも、limonene といった抗菌成分を発している可能性が示唆された。

〈濁度上昇による芽胞化の評価〉

温度条件が 37°Cの時は、TM-N5 株の OD<sub>650</sub> は減少を示しており、発芽が徐々に促進されたと推定される。一方、温度条件が 70°Cの時は、TM-N5 株は OD<sub>650</sub> が上昇しており、高温という苛酷条件下では芽胞化が進むと考えられる。

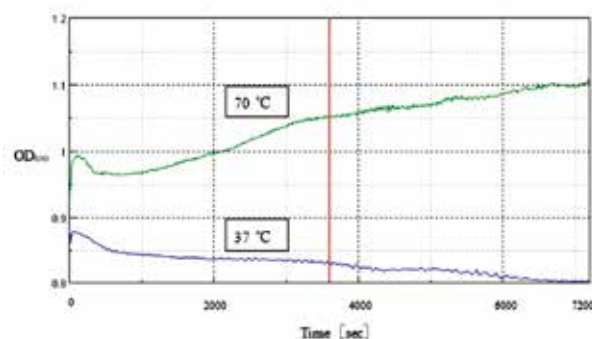


Fig.2 Time-dependent change at OD<sub>650</sub> and 37 °C versus 70 °C

### 5. 文献

- 1) TechnoSuruga Laboratory Co., Ltd., Bacterial identification Premium Report (2015)
- 2) Patent application (2015-028161) Microorganism having antibacterial and deodorizing action/Antibacterial agent and method and deodorizing agent and method using this microorganism
- 3) Patent application (2016-131236), T.M Enterprise, Inc., Antibacterial agent and method using substances emitted from bacterial spores
- 4) Yoshio Aoyama, Germination Behavior of *Moorella thermoacetica* Spores, Toyo Institute of Food Technology Research Reports, **30**, pp.49-54. (2014)

## TM-I-3 株による非接触状態でのカビ抑制の検討

Study of Antimicrobial Ingredients Emitted from *Bacillus* Strain TM-I-3

- 臼井 千尋 (学生会員)<sup>1)</sup>, 大浦 皓紀 (学生会員)<sup>1)</sup>, 松本 未来 (学生会員)<sup>1)</sup>,  
相田 美和 (会員)<sup>1)</sup>, 浦川 真二<sup>2)</sup>, 小川 由起子<sup>1)</sup>,  
中島 幸彦<sup>3)</sup>, 満生 慎二<sup>4)</sup>, 松原 英隆<sup>5)</sup>, 永石 雅基<sup>6)</sup>, 佐藤 博 (会員)<sup>1)</sup>  
1) 長崎国際大学・薬学部, 2) (有) T.M エンタープライズ, 3) 福岡大学・薬学部  
4) 九州産業大学, 5) チューケン生活環境研究所, 6) 長崎県窯業技術センター  
○Chihiro USUI<sup>1)</sup>, Kouki OURA<sup>1)</sup>, Miku MATSUMOTO<sup>1)</sup>, Miwa SOHDA<sup>1)</sup>, Shinji URAKAWA<sup>2)</sup>,  
Yukiko Ogawa<sup>1)</sup>, Yukihiko NAKASHIMA<sup>3)</sup>, Shinji MITSUIKI<sup>4)</sup>, Hidetaka MATSUBARA<sup>5)</sup>,  
Masaki NAGAISHI<sup>6)</sup>, Hiroshi SATO<sup>1)</sup>  
1) Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki International University, 2) T.M Enterprise,  
3) Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University, 4) Kyushu Sangyo University  
5) Chuken Laboratory for Life and Environment, 6) Ceramic Research Center of Nagasaki

Abstract: This study was conducted in order to investigate the deodorizing and antimicrobial effects of *Bacillus* strain TM-I-3 and clarify its properties. Additionally, we attempted to analyze *Bacillus* strain TM-I-3 and the substances that were emitted from this bacterium. Notably, antimicrobial ingredients released from strain TM-I-3 identified by gas chromatography and mass spectrometry as 1-butanol, decanal, and benzaldehyde—demonstrated possible efficacy in inhibiting the generation of *Cladosporium cladosporioides*, *Aspergillus niger*, which are often observed in general households, and *Penicillium expansum*, related to contaminated food products such as oranges and bread.

キーワード: バチルス属 (*Bacillus*), カビ抑制 (Inhibition of mold generation), 消臭(deodorization)

## 1. 緒言

長崎県内の土壌から採取した単離菌(TM-I-3)について非接触状態での消臭能と抗菌作用の有無を確認し、本菌から揮散する成分を明らかにすることを目的とした。また、TM-I-3 株の性状を明らかにし、本菌を使用することの有用性について検討を行った。

## 2. 方法

〈脱臭試験〉脱臭対象としてアンモニア、トリメチルアミンを用いた。

- 25%アンモニア 10 μL を 10 L のバロンボックス内に入れ、ガス化させた。
- TM-I-3 を含浸させたゼオライト 10 g を不織布に封入した検体を 10 L バロンボックスに入れた。
- バロンボックス内のアンモニアの濃度をガス

化直後と 15 分後、30 分後、45 分後、60 分後、90 分後、120 分後まで測定した。測定はガステック製検知管(No.3L)で吸引した。

- 6%トリメチルアミン 50 μL を用いて同様の操作を行った。ただし、180 分後まで測定した。また、検知管は No.180 を用いた

〈抗菌試験〉

- 標準寒天培地に TM-I-3 株を含浸し乾燥されたパーライト粉末 1.5 g を乗せ、恒温機で 3 時間 32°C インキュベートしたものを試験菌とした。
- PDA 培地に *Cladosporium cladosporioides*, *Aspergillus niger* 及び *Penicillium expansum* の孢子懸濁液をそれぞれ塗布した。
- TM-I-3 株を含浸し乾燥されたパーライト粉末 1.5g を乗せた標準寒天培地と被験菌の 1 種類を塗布した PDA 培地を 10 L のプラスチックボックスに Fig.1.のように設置し、処理区とした。これを 3

室内環境学会「平成 28 年室内環境学会学術大会要旨集、つくば、2016-12/15-16、2016、292-293」より全文を転載

種類の被験菌で行った。

4. 未処理の標準寒天培地と被験菌の1種類を塗布したPDA培地を10LのプラスチックボックスにFig.1のように設置し、対照区とした。これを3種類の被験菌で行った。7日後に処理区と対照区のPDA培地に発生したコロニーの数を記録し、撮影した。

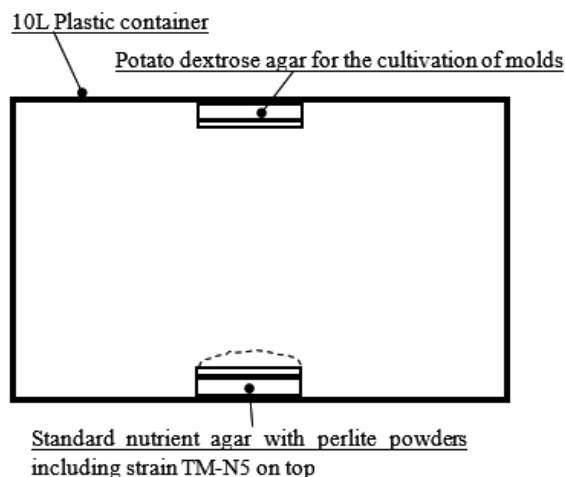


Fig.1. Structure of experimental equipment

#### 〈抗菌成分の分析〉

TM-I-3株を含浸し乾燥させたパーライト粉末3gを不織布に入れた試験菌を5Lテドラーバッグに入れ24時間放置後、TM-I-3株から揮散される成分を処理区とし、以下の条件でGC/MS分析を行った。対照区として、未含浸パーライト粉末3gを入れた不織布を5Lテドラーバッグに入れて、24時間放置後、テドラーバッグ内の成分を同様の条件でGC/MS分析した。

#### 【GC/MS条件】

装置: Thermo Fisher DSQII,

カラム: DB-WAX (0.25 mm×30 m, 0.25 μm),

注入口温度: 220 °C, 注入量: 500 mL,

試料注入方法: コールドトラップ法,

カラム条件: 50 °C(5min)-10 °C/min-220 °C/min,

検出方法: MS Full Screen

### 3. 結果及び考察

#### 〈脱臭試験〉

Fig.2より、検体ありでは、各々の初期濃度40 ppmのアンモニアと初期濃度42 ppmのトリメチルア

ミンに対して濃度が15分後には50%以下に減少した。これより、TM-I-3の揮散する物質との反応より脱臭効果が起こったと考えられる。

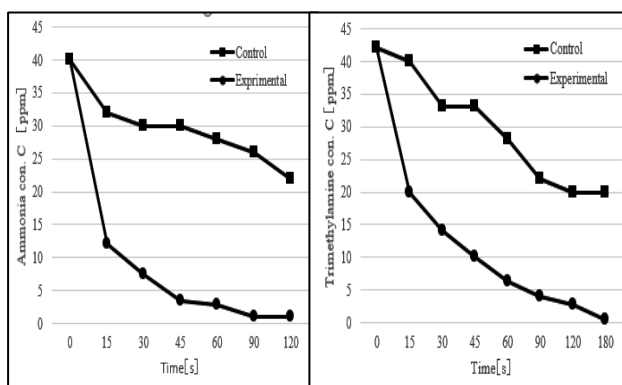


Fig.2. Comparison of ammonia and trimethylamine levels between control and experimental group.

#### 〈抗菌試験〉

処理区は、対照区と比較して被験菌のコロニーが存在しないか微小なコロニーしか観察されなかった。*Cladosporium cladosporioides*, *Aspergillus niger*は、代表的な屋内のカビ汚染を引き起こす黒カビであり、TM-I-3株を使用することにより、非接触状態でカビ汚染を防ぐことが可能と考えられる。また、*Penicillium expansum*は食品に生える青かびの原因であり、TM-I-3株を用いることで輸送される果実等の食品汚染防止にも活用できる可能性がある。

#### 〈抗菌成分の分析〉

GC/MSの結果から、TMI-3株から揮発する成分は1-butanol, decanal および benzaldehyde と特定することができた。これらは抗菌作用があることが分かっており、これらの物質がTM-I-3株より揮発して産出されることで抗カビ効果を生み出していると推察する。

### 4. 参考文献

- 1) TechnoSuruga Laboratory Co.,Ltd., Bacterial identification Premium Report (2015)
- 2) Patent application (2015-198153) T.M Enterprise, Inc.
- 3) Nobuyuki Kato, Antibacterial action of alcohols, Konan Women's University researches, **15**, pp189 ~198(1978)

# 陶磁器産地における環境保全・アメニティ製品の開発

## 長崎県窯業技術センター

阿部 久雄

### 1. はじめに

長崎県窯業技術センターは、江戸時代に庶民の磁器をはじめて生産した波佐見の地に1930年に設置され、以来、陶磁器など窯業の技術支援のため、技術相談、依頼試験、設備機器開放、研究開発など、様々な業務に当たっている。長崎県の窯業は和飲食器に特化しており、その支援が設立以来の主たる目的であることに、過去も現在も変わるところはないが、時代とともに技術支援のあり方は変化していると感じている。筆者は1979年に長崎県窯業技術センターへ入所したが、その翌年には長崎県の和飲食器出荷額が過去最高となるなど、地元陶磁器業界の業績は好調であった。筆者に与えられた最初のテーマは、陶土の可塑性、泥漿のレオロジーであり、その後、釉薬の熱膨張と硬度、顔料などに取り組んだ。やがて1980年代の後半に入るとニューセラミックス研究の1大機運が全国的に盛り上がり、その波紋は最西端の長崎県にも及んだ。地元陶磁器業界ではニューセラミックス研究開発部会を組織し、セミナーやサンプル製作などを通して、参入可能な方向性を探っていた。そうした状況を受けて、センターでは従来の陶磁器素材を発展させたアルミナ強化磁器や、環境保全用セラミックスの研究を行うようになった。その後、平成のバブル期を経て陶磁器産業が低迷するなか、公設試験研究機関においても経済効果を伴う成果（売れる技術）が強く求められ、清潔、快適、低環境負荷などの機能をもつセラミックス製品の開発が行なわれた。本稿では、そうした陶磁器産業をめぐる社会環境の変化のなかで、筆者自身が携わったいくつかの研究開発をご紹介します。

### 2. 環境保全用セラミックス製品の開発

#### 2-1 ムライト質多孔体の開発

多孔質セラミックスは素材に依らず、その気孔組織により分離、分散、吸収、担持等の機能性を付与できる材料技術である。筆者らは、分相、溶出処理によって作られる多孔質ガラスの製法に着想を得て、ムライト質多孔体の開発に取り組んだ。

液相焼結をする陶磁器の組織中には、しばしば、よく発達したムライ

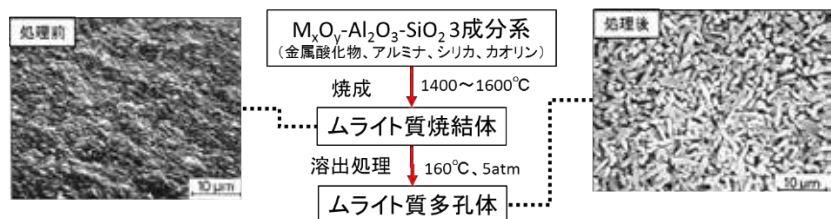


図1 ムライト質多孔体の製造プロセス

日本セラミックス協会九州支部「春季特別講演会予稿集、佐賀、2016-4-15、2016、p.1-7」より全文を転載



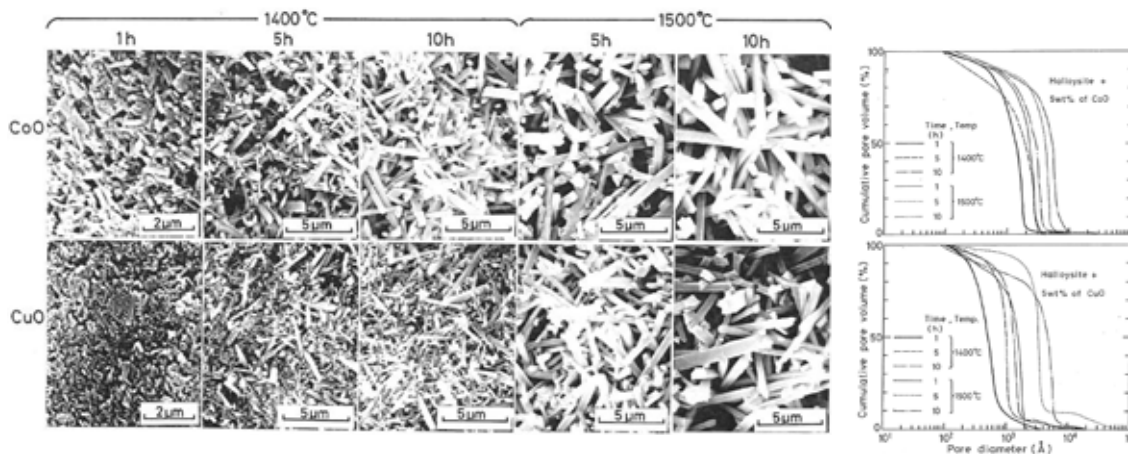


図2  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MxOy}$  3成分系焼結体からのムライト質多孔体  
(金属酸化物、焼成条件による気孔径制御)

トの針状粒子が観察される。ムライト粒子の観察には、氷浴中でのフッ化水素酸によるエッチング処理が常套手段となっており、この手法をムライト質多孔体の製造法として発展させた<sup>1)</sup>。

アルミナーシリカー金属酸化物の3成分系試料を一旦焼結させ、これを多孔体の前駆体として、オートクレーブ中、5NのNaOH水溶液を153°C、0.5MPaで接触させることにより、針状・柱状のムライト粒子からなるムライト質多孔体を作製した<sup>2),3)</sup>。金属酸化物の種類と焼成条件によりムライト粒子の大きさを変化させると、その隙間としての気孔径を50~500nmの範囲で制御することができた。図2に金属酸化物としてCoO、CuOを用いたときの組織と気孔径分布の変化を示す<sup>4)</sup>。

この素材の気孔は針状・柱状のムライト粒子に囲まれた構造で、空隙率が50%超と大きく、気孔の屈曲率が1.4と小さいことにより、流体透過性に優れている。管状の精密ろ過フィルター、円盤状の液クロマトグラフ用ラインフィルターなどが製品化された(図3)。一方向に成長したムライト粒子から構成されるセラミックスフィルターを、溶出処理によって作製した例は他にないと思う。

## 2-2 牡蛎殻配合リン除去材の開発

長崎県には閉鎖性水域として代表的な大村湾がある。海水中のCODが環境基準を超過し、水域の類型指定が行われたことで、窒素及びリン除去対策も重要な課題となっていた。そこで、水産業廃棄物の牡蛎殻とシリカ廃棄物を主原料に用い、排水中のリン除去材を開発した<sup>5)</sup>。

牡蛎殻粉、廃シリカ粉、粘土の懸濁液にセメント用起泡剤、固化剤を加え、泡立ててクリーム状とし、型枠内で固化させた後、窯元の素焼炉により800~900°Cで焼成した。自

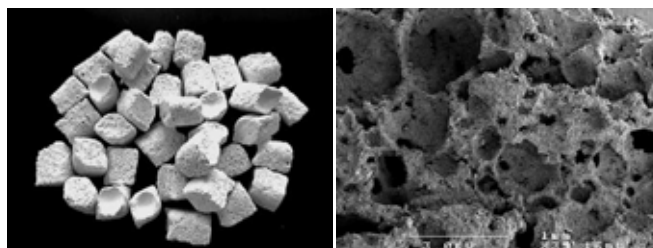


図4 牡蛎殻配合リン除去材の外観と泡状組織



図3 ムライト質多孔体による精密ろ過フィルター及び液クロ用ラインフィルター(白枠内)

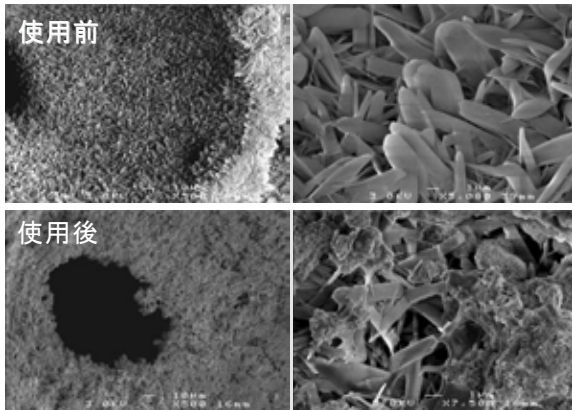


図5 リン除去材の使用前後の組織の変化

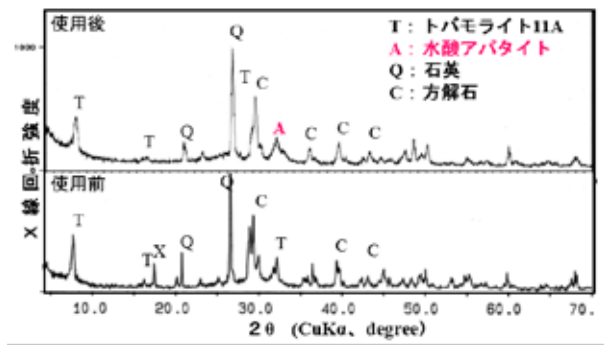


図6 牡蛎殻配合リン除去材の使用前後における結晶相の変化

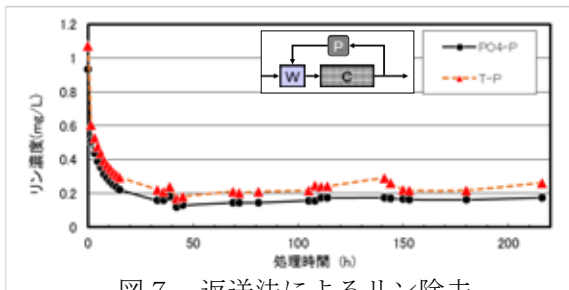


図7 返送法によるリン除去



図8 実証試験(大村湾南部浄化センター)

然消化による崩壊を防ぐため、飽水によって強制消化した後、水熱処理により 11 Å-トバモライトを合成した(図4)。このリン除去材は泡状の組織をもち、水中のリンを水酸アパタイトとして粒内に固定化する(図5、図6)。リン除去材中のカルシウム利用率(リン固定に使われたCaの割合)が32%と高いという特長もある<sup>6)</sup>。

また、同材の固定床カラムの入口付近は中性で、Ca濃度も低く、水酸アパタイト生成に好条件でないことから、カラム出口のCa濃度、pHがともに高い排水を入口側に返送し、Caとリンの反応性を改善する「返送法」を開発した<sup>7)</sup>。この方法により、長崎県衛生公害研究所と共同で、下水処理場の実排水を用いた実験を行い、空間速度 0.8h<sup>-1</sup>、返送率 1/2 の条件で、リン除去率 80%を持続することができた(図7、図8)。

### 3. 快適・低環境負荷機能性製品の開発

#### 3.1 粘土鉱物系抗菌・防カビ・防ダニ製品開発

抗菌は、細菌を長時間増やさないようにする技術と云われ、陶磁器分野では衛生陶器やタイルへ利用された後、食器への利用が検討された。長崎県では陶磁器業界からの要請により 1997年から研究に着手し、2000年に最初の特許を出願した<sup>8)</sup>。粘土鉱物と有機銀錯体を複合化した抗菌剤の作製法を産業技術総合研究所(以下産総研)の支援を得て導入した。陶磁器製品用の

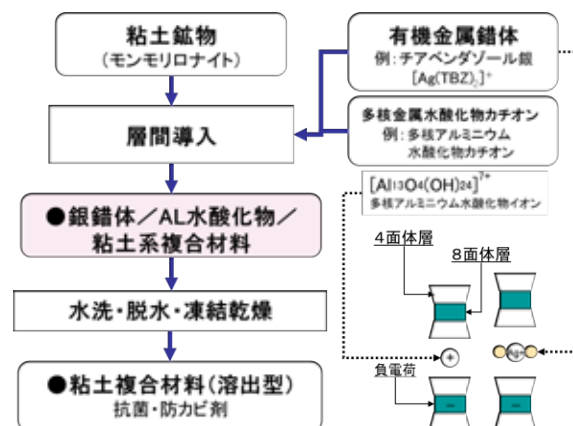


図9 陶磁器製品用抗菌剤の製造プロセス

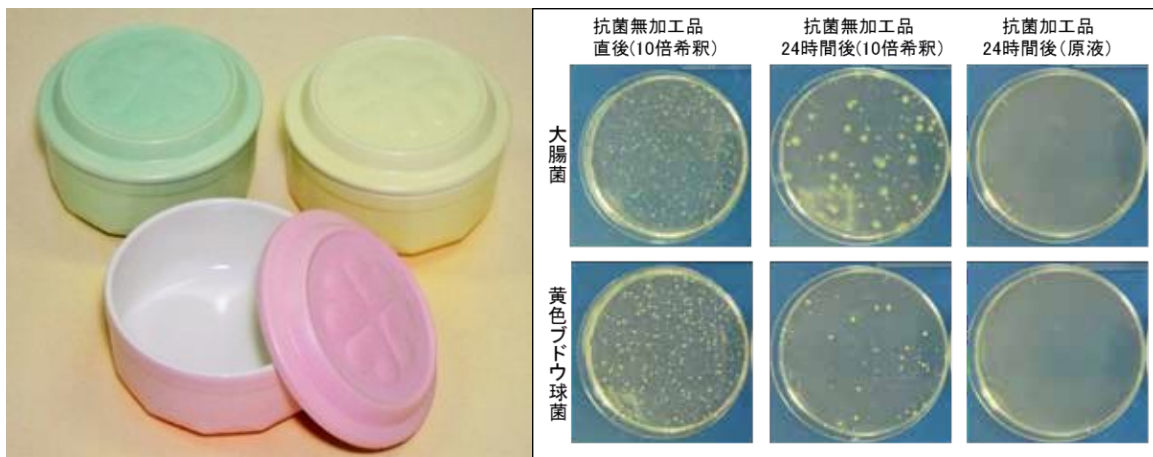


図 10 抗菌性陶器製容器と抗菌力評価結果 (フィルム密着法 JIS Z 2801)

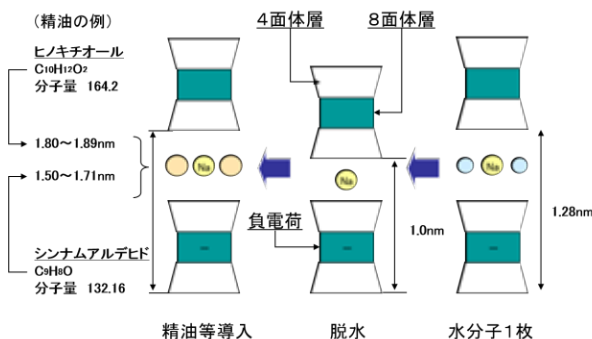


図 11 精油/粘土複合材料の模式図

表1 精油/粘土複合材料の防カビ力 (最小発育阻止濃度 MIC: mg/l)

精油/粘土複合材料	供試菌株			
	<i>A. niger</i> コウジカビ	<i>P. citrinum</i> アオカビ	<i>Au. Pullulans</i> 黒色酵母	<i>R. oryzae</i> クモノスカビ
ヒノキチオール	15.6	50	31	16
ベンジルイソチオシアネート	125	100	50	>1000
オイゲノール	500	200	250	>1000
シナマルデヒド	1000	250	500	>1000

表2 精油/粘土複合材料のダニ抑制 (死亡率: %)

精油/粘土複合材料	日数			
	19	37	48	62
ヒノキチオール	100	100	70	70
シナマルデヒド	100	100	50	50
オイゲノール	100	100	80	0
ゲラニオール	100	20	20	10

抗菌剤として耐熱性を高めるために、有機銀錯体に加え、Al や Zr の多核水酸化物カチオンを粘土の層間に導入した(図 9)。また、銀イオンの配位子には、当初、チアベンダゾール等の防カビ剤を用いていたが、天然物利用の試行錯誤から、カフェイン銀錯体が代用できることがわかった<sup>9)</sup>。上記抗菌剤は陶磁器釉に添加し酸化焼成するか、上絵付焼成で用いる。ネギなどを保存する陶器製容器の釉薬に抗菌剤を配合し、信頼感、安心感を高めた製品が販売されている(図 10)。



図 12 精油/粘土複合材料製品

抗菌剤開発のプロジェクトを進めていたとき、大気中で効果のある材料を求められ、精油/粘土複合材料(蒸気型)を開発した<sup>10)</sup>。層間を脱水した粘土に、ヒノキチオールなど精油を直ちに接触させると、精油が層間に導入された。この方法で得られる精油/粘土複合材料は不安定なため、精油は層間から蒸気として徐放される。精油/粘土複合材料のカビ抑制能力を表 1 に、ダニ抑制能力(死亡率)を表 2 に示す。表 2 に示したダニ抑制(死亡率)は 1 カ月程度で減退するが、ダニ忌避の効果はさらに持続する傾向があり、ヒノキチオール/粘土複合材料はダニを 5 カ月間忌避することができた。カビ・虫よけ製品として実用化されている(図 12)。

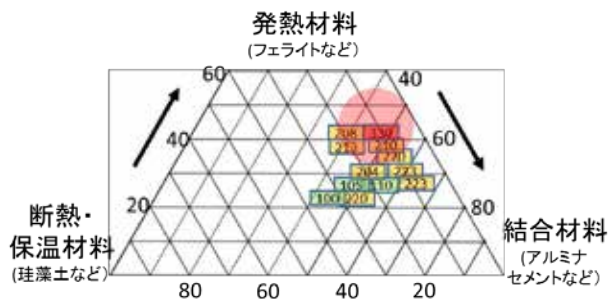


図13 不焼成フェライトヒーターの配合

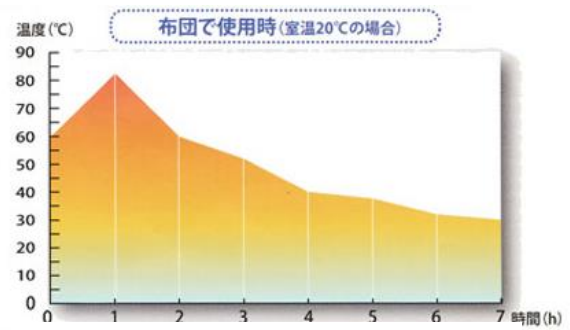


図14 電子レンジあんかの保温能力

### 3-2 環境負荷を低減する機能性製品の開発

21世紀は環境の世紀といわれ、循環型社会の構築に向けて、環境の3R(リデュース、リユース、リサイクル)など、環境負荷を低減する考え方が定着した。そうしたなか、製品の原材料、製造プロセス、製品の機能などが環境に配慮したものであることが、製品の付加価値としてユーザーに認識されるようになった。公設試には商品開発の技術相談が直接寄せられることが少なくない。以下に企業との共同開発の過程において、環境負荷低減の要素を織り込んで、商品化に至った事例を2例紹介する。

#### (1)電子レンジあんかの開発

電子レンジは最も普及した家電の一つであり、電子レンジ加熱式の湯たんぽが販売されていたが、熱媒となるジェルが破裂する火傷事故があり、経済産業省が注意喚起を行った<sup>11)</sup>。破裂の危険がない無機素材によるあんかの開発を企業から求められ、フェライトを発熱材料とし、珪藻土を蓄熱・断熱材とする不焼成ヒーターを共同開発した<sup>12)</sup>。このヒーターを磁器製の容器に封入し、あんか製品として実用化した(図15)。この製品において環境に配慮した点は、ヒーターを不焼成で製作するため、焼成設備、燃料コストが削減されたことであり、焼成歪やクラック等欠陥の発生からも解放された。ランニングコストにおいても、6分の加熱で7時間程度布団を温めることができ、電気代は1回約1円と低コストである。

#### (2)低温固化陶土の開発

卵パック、イチゴパックなどを破碎・分解して作られるポリ乳酸オリゴマー(以下オリゴマー)が持ち込まれ、その活用により、低温度で固まる配合陶土を企業と共同で開発した<sup>13)</sup>。陶磁器で主に使用されている坯土は、骨材(石英)―媒溶材(長石)―可塑材(カオリン)の構成であるが、オリゴマー配合陶土は、骨材



図15 電子レンジあんか製品



図16 各種成形法による製作例

(石英・長石)ー結合材(オリゴマー)ー可塑材(粘土・セリサイト)の構成に整理できることを実験的に確認し、配合陶土を開発した。この配合陶土は、普通の陶土と同じ製土設備を用いて製作することができ、種々の成形法を同じように適用できる点が実用的である(図16)。成形品を200℃前後の温度で加熱すると、素焼品<sup>\*</sup>の2~3倍の曲げ強さを発現することから(表3)、製品の大きさや形状の自由度が増すと考えられる。そのほか、通常の素焼のように素地に含まれる鉄分による赤みがなく、様々な白さを表現することも可能である。(※素焼品の曲げ強さは約9MPa)

陶土配合系	曲げ強さ (MPa)	白色度 (%)
骨材-カオリン-オリゴマー系	9~12	76~95
陶土-オリゴマー系	12~16	84~87
陶土-カオリン-オリゴマー系	16~23	93~95



図17 低温固化陶土による博多人形 (FOLMICS®, <http://folmics.jp/>)

また、環境配慮型素材の特長としては、まず使用済みポリ乳酸製品のリサイクル品であるオリゴマーを用いていること。200℃程度の熱処理により固化するため、焼成の熱エネルギーコストを大幅に低減できること。また、焼成を行わないことにより、粘土鉱物の構造が保たれており、不要になった素地は破碎し自然界に戻すと、やがて完全に土に帰ること、などが挙げられる。これまでにタンブラーや陶人形に活用されている(図16、図17)。

#### 4. おわりに

公設試には地域産業の技術支援機関としての使命がある。技術支援には、生産管理や欠点防止など企業の生産活動に関わるものと、企業の新製品開発に関わるものなどがあり、本稿で紹介した数例は後者に当たるものである。大手企業の研究開発が基礎から実用化まで幅広く行われるのに比べ、中小企業の研究開発は、はじめから実用化を目指して行われることが多い。こうした中小企業と公設試の共同研究では、実用化への明確な目的意識の共有に加え、開発のスピードも求められる。さらに実用化の判定は、成果の経済効果が確認されて、はじめて「達成」と判断されるなど、実効性の検証も行われるようになってきている。一方、上記のように公設試の研究が実用化へシフトしても、その基礎となる要素技術や科学とのつながりは必要である。すると、そうした基礎的な蓄積が公設試の内部にない場合は、基礎的研究を担う大学や産総研に連携協力をお願いすることになる。オープンイノベーションの一つの形である。大学など教育機関での研究を修了して間もない研究者は、ニーズオリエントな実用化研究に戸惑いを感じることもあるかも知れないが、必要に応じて基礎的研究へ遡上することも、公設試の研究には必要となる。私自身は公設試の研究者として、企業、大学、産総研などの多くの方々と交流し、成果を共有できたことをこの上ない幸運と感じている。この場をお借りしてお礼申し上げる。

## 文献

- 1) ムライト質多孔体の製造方法(酸処理法)、特許第1602556号.
- 2) ムライト質多孔体の製造方法(アルカリ処理法)、特許第1862296号.
- 3) 阿部久雄、関秀哉、他2名、セラミックス論文誌、97、604-11(1989).
- 4) 阿部久雄、多孔質セラミックスの組織制御及び応用に関する研究、博士論文(長崎大学)(1992)、39-63.
- 5) 水質浄化材とその製造方法、特許第4827045号.
- 6) 阿部久雄、川井仁、高松宏行、セラミックス、46、128-130(2011).
- 7) リン除去方法、およびリン除去装置、特許第4649596号.
- 8) 陶磁器製品用抗菌剤、特許第3579636号.
- 9) 粘土鉱物系抗微生物材料、特許第5299750号.
- 10) 粘土鉱物系複合材料、特許第5489030号.
- 11) リコール情報、電子レンジ加熱式湯たんぽ、経済産業省、2008年9月8日.
- 12) 加熱保温具及びその製造方法、特許第5181092号.
- 13) 成形用組成物、特開2015-086350.

**長崎県窯業技術センター平成 28年度研究報告（第 64号）**

平成 29 年（2017 年）11月発行

**発行所**

長崎県窯業技術センター

〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷 605-2

**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 (C) Ceramic Research Center of Nagasaki. All Right Reserved.

印刷所 株式会社 康真堂印刷

