

研究報告

【連携プロジェクト研究】

生理活性機能をもつ無機有機ナノシート材料の開発と応用	1
----------------------------------	---

【経常研究】

機能性超微粒子材料の開発と応用に関する研究	7
半導体型においセンサを応用した揮発性有機化合物の 高感度モニタリング技術の開発	11
アルミナ強化磁器の品質向上	15
食器洗浄機対応食器の開発 製品開発	21

ノ ー ト

【連携プロジェクト研究】

藻場再生のための食害動物対策技術開発 分担研究課題： 幼胚残存率に及ぼす基質表面性状の検討	24
--	----

【経常研究】

食器洗浄機対応食器の開発 機能性釉薬の開発	27
鑄込成形による磁器パイプ製造技術の開発	29
製品の「使いやすさ」と形状設計技術に関する研究	32
はりつき指導事業	34

- 連携プロジェクト研究 -

生理活性機能をもつ無機有機ナノシート材料の開発と応用

分担研究課題：生理活性ナノシート材料の開発及びその応用加工技術の研究

研究開発科 阿部久雄、高松宏行、木須一正

要 約

本研究は粘土鉱物のモンモリロナイトの層間に、生理活性物質を導入して作られる生理活性ナノシート材料の生産性の向上と、ポリフェノールなど天然物との複合化を目的として行った。モンモリロナイト懸濁液(2mass%)と銀錯体を攪拌操作のみで接触させると、底面間隔値及び炭素含有量が安定化するのに5時間以上を要したが、懸濁液濃度を4mass%にすると1時間余りで安定化した。さらに、超音波を照射しつつ懸濁液と銀錯体を接触させると、懸濁液濃度2mass%、4mass%いずれにおいても、底面間隔値は1時間余りで安定化し、また、炭素含有量はわずか10分間で安定化した。モンモリロナイト懸濁液とアルミニウム水酸化物カチオンを超音波を照射しつつ接触させると、攪拌操作のみでは80 -22時間を要した反応が、50 -4時間の条件で到達できることが明らかとなった。モンモリロナイトにアルミニウム水酸化物カチオン、鉄塩及び没食子酸を添加して得られる試料の炭素含有量は0.8～2.2mass%の範囲にあり、炭素及び鉄の含有量をもとにモンモリロナイト層間における鉄と没食子酸のモル比を推定すると1：2であった。一方、鉄塩、亜鉛化合物及びエピガロカテキンガレートをモンモリロナイトに接触させて得られる試料の炭素含有量は1.9～4.0mass%で、鉄とエピガロカテキンガレートのモル比は1：1であったが、亜鉛とエピガロカテキンガレートでは2：1であった。

1. はじめに

人や動植物を取り巻く生態系は、相互依存によって微妙な均衡が維持されているが、その多様性や物質循環がひとたび損なわれると、容易に修復できない変化をきたす。DDTなど薬剤の乱用による環境破壊は、現代人への警鐘となって、より安全で節度ある抑制技術へと変化してきた。そうした中で、抗菌剤及びその利用技術は人や自然と共存し、清潔、安全、快適などを求める消費者の需要に応え、多機能かつ有効な技術へと発展を続けており、その市場は8,600億円余りに達している¹⁾。

無機系抗菌剤はガラス、ゼオライト、リン酸塩などの耐熱性の担体に、銀イオンなど金属イオンを分散させたものが主流である。著者らは粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間に銀錯体や、Al、Zrなどの水酸化物カチオンを同時に導入することで、耐熱性を高めた抗菌剤を開発した²⁾⁵⁾。また、親水性、抗菌力の改善に加えて、抗菌成分としてポリフェノールのエピガロカテキンガレートや一部の植物生長調節剤が導入可能であることも見出している⁶⁾⁷⁾。

著者らは、こうした粘土鉱物との複合化により作製される機能材料を生理活性ナノシートと呼称しているが、本研究では生理活性ナノシートの実用化に当たり、生産性の改善のために超音波照射の効果や、種々の金属塩との組合せによる天然物複合化について検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 生理活性ナノシート作製における超音波照射

生理活性ナノシート製造の生産性を向上させるためには、その懸濁液濃度を高くすること（バッチ処理量の増加）と、金属錯体の層間導入（インターカレーション）に要する時間の短縮が挙げられる。本研究では、その両方に対する超音波照射の効果について検討した。実験ではまず、還流冷却器を付した500mlの三角フラスコに純水200mlをとり、その中に予め130 で2時間乾燥させたモンモリロナイト（クニミネ工業製、クニピアF）を4gまたは8g加え、80 で17時間攪拌して2mass%または

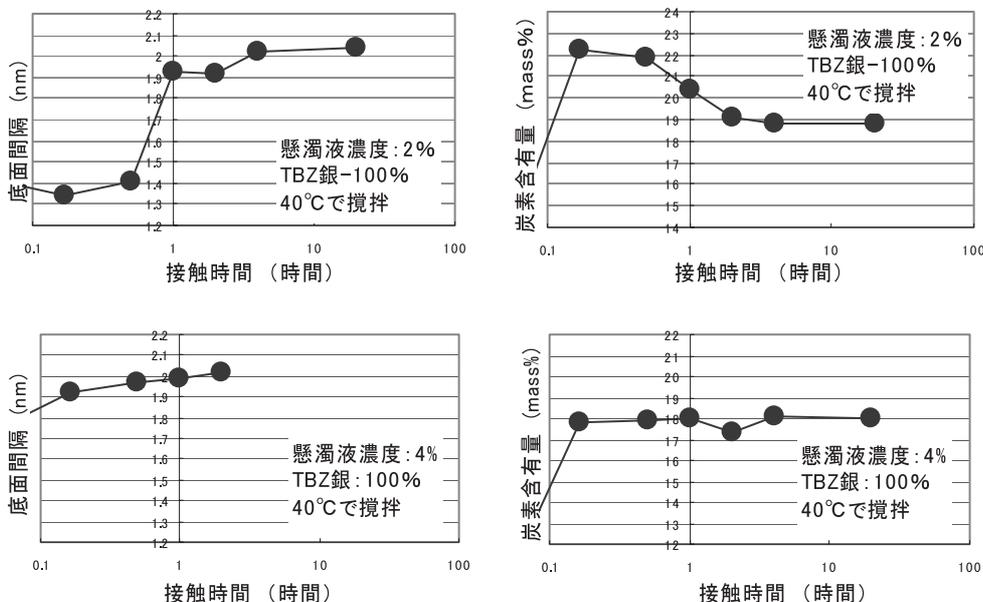


図1 モンモリロナイトへの銀錯体導入における懸濁液濃度の影響
 上段：懸濁液濃度：2mass%、下段：懸濁液濃度：4mass%

4mass%のモンモリロナイト懸濁液を調製した。このモンモリロナイト懸濁液に、その層間の陽イオン交換容量（CEC）に対応した量のチアベンダゾール銀錯体[Ag(TBZ₂)]⁺を加え、三角フラスコ全体を200W - 38kHzの超音波浴中に浸し、内容物を羽根攪拌することにより、モンモリロナイトへ銀錯体を接触させた。

モンモリロナイトとチアベンダゾール銀との接触を開始した後、所定時間毎にピペットで試料懸濁液を採取し、スライドガラス上に塗布し、これを105℃で乾燥して薄膜X線回折試料とし、接触前後のモンモリロナイトの底面間隔の変化を調べた。また、同様に採取した試料を同重量の純水で2回洗浄し、遠心沈降により固液分離した後105℃で乾燥し、CHN分析装置により試料中の炭素、窒素及び水素の含有量を求めた。

2.2 天然物の層間導入

これまでエピガロカテキンガラート(C₂₂H₁₈O₁₁, 以下EGCg)及び没食子酸(C₇H₆O₅)を鉄塩と組合せ、モンモリロナイト層間への導入を試みたが、その導入量はいずれも層間のCECを下回る結果であった⁸⁾。従って、今回、塩基性塩化アルミニウムやアスコルビン酸の添加、硫酸亜鉛との組合せなどにより、モンモリロナイト層間へのEGCg及び没食子酸の導入量増加を目指した。実験では、前記と同様

にモンモリロナイト4gを純水200mlに分散させた後、別に、FeSO₄・7H₂OまたはFeCl₃と没食子酸を1:1または1:2の割合で、またFeSO₄・7H₂O、ZnSO₄・7H₂OとEGCgを1:2の割合で純水に溶解させ、さらに0.1N-HClでpH4としたものを、それぞれモンモリロナイトの層間CECの100%に当たる量だけ加え、40℃または80℃で攪拌した。層間導入の確認は2.1記載の方法と同様に行った。また、モンモリロナイトの層間を上げ、上記配合物の層間導入を容易にする目的で、塩基性塩化アルミニウム(多木化学製、タキバイン)を予め層間CECの25%導入し、その後に層間CECの75%量の没食子酸-鉄塩水溶液またはEGCg-鉄塩水溶液を加え、前記と同様に操作した。さらに、EGCgの操作中の酸化を抑制するために還元物質であるアスコルビン酸を、EGCgに対して10mass%になるように加えた。

3. 結果及び考察

3.1 モンモリロナイト層間導入における超音波照射の効果

(1) チアベンダゾール銀錯体導入時における懸濁液濃度と超音波照射の影響

モンモリロナイトにチアベンダゾール銀錯体(以下TBZ銀錯体)を接触させ層間導入したときの試料の底面間隔値と炭素含有量の変化を図1に示す。

2mass%のモンモリロナイト懸濁液にTBZ銀を加

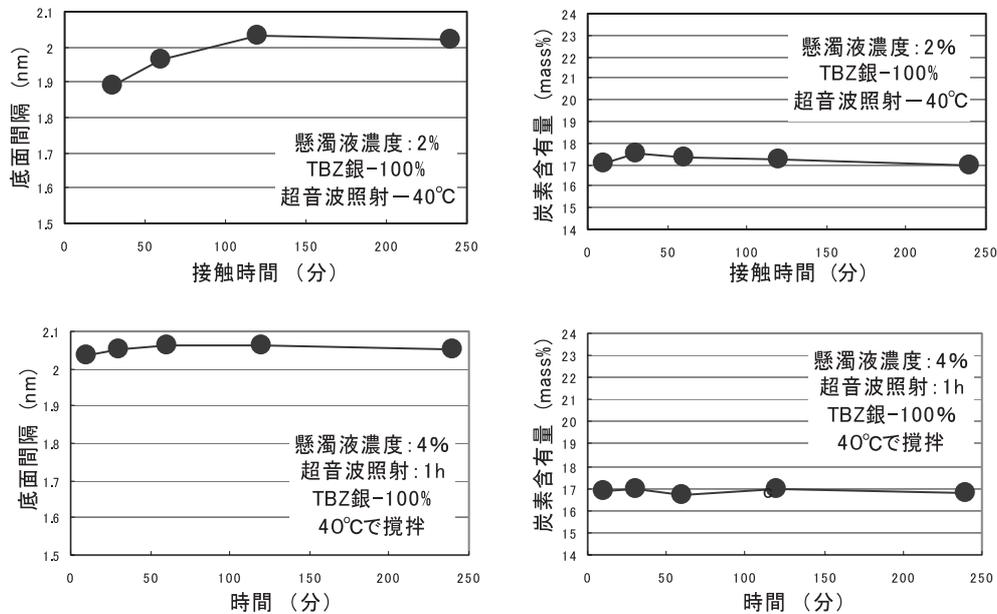


図2 モンモリロナイトへの銀錯体導入における超音波照射効果
 上段：懸濁液濃度：2mass%、下段：懸濁液濃度：4mass%

え、攪拌操作のみにより層間導入を行うと、モンモリロナイトの底面間隔は1時間後に1.9nmに、また、5時間後に2.0nm以上になった。一方、試料の炭素含有量は、接触開始10分後に既に22mass%となったが、時間の経過とともに徐々に減少し、2時間後には19mass%に落ち着いた。懸濁液濃度を4mass%にすると、底面間隔値は接触開始10分後には1.9nmになり、炭素含有量も接触開始間もなく18mass%に達しており、その後もほぼ安定している。このように、懸濁液濃度を2倍にすると、モンモリロナイトの底面間隔値の増加と、炭素含有量の安定化がともに早いことが分かった。モンモリロナイト層間への錯体導入はイオン交換反応であり、反応に参与する物質の濃度が高くなることにより、層間への銀錯体導入が加速された結果と考えられる。

次に超音波照射をしつつモンモリロナイトとTBZ銀錯体の接触を行ったときの試料の底面間隔値と炭素含有量の変化を図2に示す。懸濁液濃度が2mass%のとき、底面間隔値は接触開始10分後に1.9nmに、また、1時間後には2.03nmに達した。炭素含有量は、接触開始直後から17mass%前後で推移したが、接触30分付近ではわずかながら極大を示した。懸濁液濃度を4mass%にして同様に超音波照射しつつ攪拌を行うと、底面間隔値は接触直後から2.05nmを示し、その後の変化もほとんどな

った。また、含有炭素値も接触直後から17mass%となり、その後の変化も小さく安定化した。

以上述べたようにモンモリロナイト懸濁液の濃度が2mass%のときは、得られる試料の底面間隔値、炭素含有量がともに安定化するまでに多少の時間を必要とする。すなわち、底面間隔値が一定値まで増加するために要する時間と、一旦層間に進入した物質が層間から離れて安定した炭素含有量になるまでに要する時間（以下安定化時間）が存在する。モンモリロナイト懸濁液濃度が4mass%になると、この安定化時間は短くなっており、炭素含有量が増加した後に減少する現象は見られない。超音波照射が行われると、この傾向はさらに著しくなり、懸濁液濃度2mass%においても、上記の安定化時間は非常に短くなり、懸濁液濃度が4mass%になると、接触開始から10分程度でほぼ一定となっている。著者らは既報⁷⁾で、モンモリロナイト層間へのTBZ銀錯体導入に要する接触時間を、懸濁液濃度2mass%、40℃で17時間としたが、今回の結果では超音波照射を行うことにより、懸濁液濃度4mass%で10分の条件で到達することができることになり、生産性向上における効果が期待される。

ところで、上記の実験における超音波照射の効果は、モンモリロナイトとTBZ銀錯体との接触初期段階における分散効果であることがまず考えられる。その一方で、近年、超音波照射によって得られ

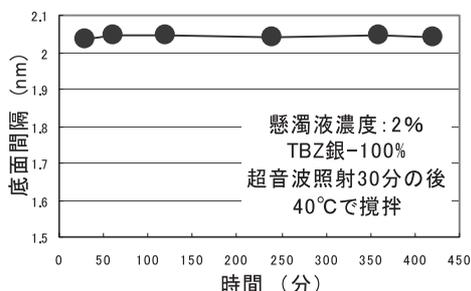


図3 モンモリロナイトと銀錯体の接触初期における超音波照射効果
(30分間超音波照射、その後は撪拌のみ)

る反応場についての報告があり⁹⁾、TBZ銀の層間導入を超音波が直接促進することも考えられる。そこで、モンモリロナイト懸濁液にTBZ銀錯体を添加した後、30分間は超音波浴中で撪拌し、その後は超音波浴から取り出し、マグネットスターラーで撪拌のみを行った。図3にこの実験で得られた試料の底面間隔値の変化を示す。試料の底面間隔値は10分後に既に2.0nmを越えており、その後の変化もほとんどない。TBZ銀錯体のモンモリロナイト層間への導入は超音波照射 - 撪拌30分で既に終わっているように見える。試料の炭素含有量は17.9mass%であることが分かったが、この値は超音波照射の連続処理を行ったときの17mass%よりも1mass%程度高いものの大きな差はない。したがって、超音波照射はモンモリロナイト懸濁液とTBZ銀錯体の接触初期にのみ行うことで充分であると考えられる。

(2) アルミニウム水酸化物カチオンの層間導入における超音波照射効果

次にTBZ銀錯体と同様に、超音波照射しつつ、モンモリロナイト懸濁液にアルミニウム水酸化物カチオン（以下AL水酸化物）を接触させたときの試料の底面間隔値の変化を図4に示す。

AL水酸化物の層間導入による底面間隔値の変化は、水温40℃ではあまり顕著ではなく、1.7nm付近にとどまっていたが、水温をわずかに10℃高めると底面間隔値は接触4時間で1.88nmまで増加した。超音波照射を行わないとき、同様の底面間隔値に到達するには、モンモリロナイトとAL水酸化物を80℃で接触させても、22時間程度を要することが分っている⁷⁾。したがって、超音波照射はAL水酸

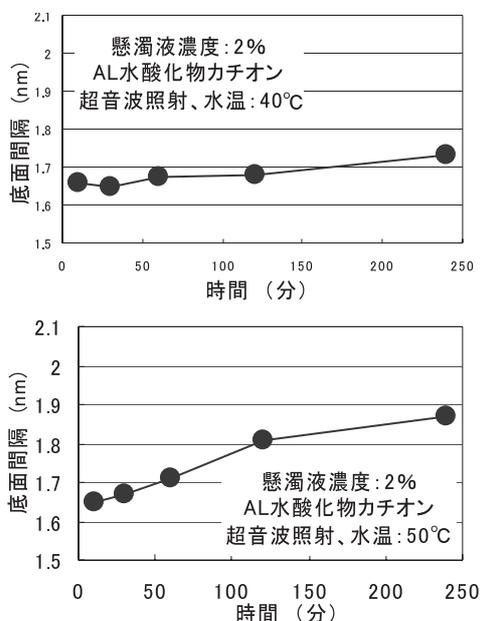


図4 アルミニウム水酸化物カチオンの導入における超音波照射の効果
(水温 上40℃、下50℃)

化物の層間導入においても効果的であると云える。

3.2 天然物導入による生理活性ナノシートの作製

(1) 没食子酸の導入による試料作製

没食子酸及びエピガロカテキンガレート導入によって作製した試料の、CHN分析及び蛍光X線分析結果を表1に併せて示す。表中の試料名は概ね作製条件に対応しており、括弧で括られた成分は混合操作が同時に行われたことを示している。ホスト化合物にはすべてモンモリロナイト（クニミネ工業、クニピアF）を用いている。

鉄塩-没食子酸を添加した試料では、含有炭素値は0.6～2.2mass%の範囲にあり、鉄に対する没食子酸の割合（配位数に対応する）を1：2とした試料で2.0mass%前後の値が得られているが、1：4とした試料では炭素は少なく鉄は最も多い結果となった。試料中の鉄はFe₂O₃として示しているが、この値は供試モンモリロナイトに元々含まれる1.9mass%の鉄分に加えて、イオン交換によって層間に移動した鉄分を含むものである。そこで、表中のFe₂O₃から1.9mass%を差し引いて層間における鉄分を推定し、この層間鉄分に対して含有炭素値をプロットした結果を図5に示す。

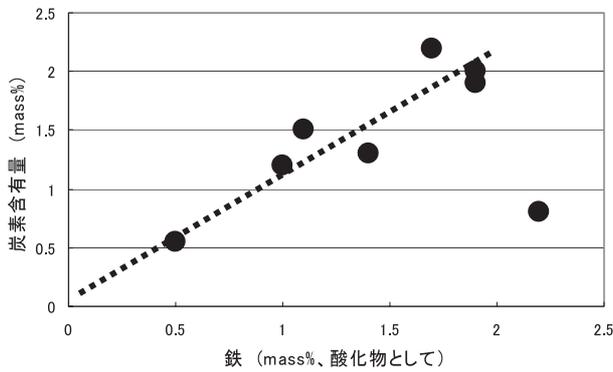


図5 鉄塩-没食子酸添加試料の鉄及び炭素の含有量

AL水酸化物を加えたほとんどの試料は、それを加えなかった試料に比べて炭素含有量が多く、AL水酸化物の添加効果があったと考えられる。AL水酸化物無添加の試料を除いて回帰直線を求めると、その勾配（炭素 / Fe₂O₃）は約1.1であった。この結果をさらに没食子酸と鉄の比に再計算すると、（没食子酸） / 鉄のモル比は2.1 / 1となる。従って、モンモリロナイト層間における没食子酸の鉄に対す

る配位数は2に近かったものと考えられる。これらの試料では陽イオンとしてのAL水酸化物が加えられており、その影響があったものと思われるが詳細は不明である。

(2) エピガロカテキンガレートの導入

次にEGCgを導入した試料の炭素含有量をみると、1.9～4.0mass%の範囲となっている。加えたEGCgの炭素分を基に導入率を求めると、18～33%と低率であった。ほとんどの試料で、EGCgの酸化を防ぐ目的でアスコルビン酸を加えているが、鉄-アスコルビン酸の組合せではモンモリロナイト層間への進入はほとんど起こらないことを予備実験で確認している。没食子酸の場合と同様に、金属成分に対して炭素含有量をプロットした結果を図6に示す。炭素量と金属酸化物量の関係を没食子酸のときと同様に勾配値で表すと1.3～2.3の範囲に広がっている。この勾配値をEGCgと鉄及び亜鉛の比に再計算すると、(EGCg) / 鉄は0.78～1.4、(EGCg) / 亜鉛は0.40～0.71となる（ともにモル比）。このように、モンモリロナイト試料における鉄に対するEGCgの比は概ね1と見なすことができるが、亜鉛

表1 金属塩と没食子酸及びエピガロカテキンガレートの添加により作製した試料の分析値

試料名 (操作順序に対応*)	温度 (°C)	炭素 (mass%)	Fe ₂ O ₃ (mass%)	ZnO (mass%)
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL)-No. 1	40	1.2	2.9	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL)-No. 2	40	1.3	3.3	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL ₂)-No. 1	40	1.5	3.0	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +GL ₂)-No. 2	40	2.2	3.6	
Mont+AL _{0.25} +(FeCl ₃ +GL ₂)	40	2.0	3.8	
Mont+AL _{0.25} +(FeCl ₃ +GL ₄)	40	0.6	2.4	
Mont+(FeCl ₃ +GL)	40	0.8	4.1	
Mont+AL _{0.25} +(FeSO ₄ +EGCg)	80	1.9	2.8	
Mont+(FeSO ₄ +EGCg) -No. 1	40	4.0	3.6	
Mont+(FeSO ₄ +EGCg) -No. 2	40	3.5	4.4	
Mont+(ZnSO ₄ +EGCg) -No. 1	40	2.8	1.9	1.8
Mont+(ZnSO ₄ +EGCg) -No. 2	40	3.2	1.9	2.6
Mont+(ZnSO ₄ +EGCg)	80	2.8	1.9	1.9

Mont : モンモリロナイト、AL_{0.25} : アルミニウム水酸化物カチオン (Mont の CEC の 25% を添加)
 GL_{1,2} : 没食子酸 (1, 2 は Fe に対するモル比を示す)、EGCg : エピガロカテキンガレート
 FeCl₃ : FeCl₃ · 6H₂O、FeSO₄ : FeSO₄ · 7H₂O、*括弧内は予混合の後に添加したことを示す。

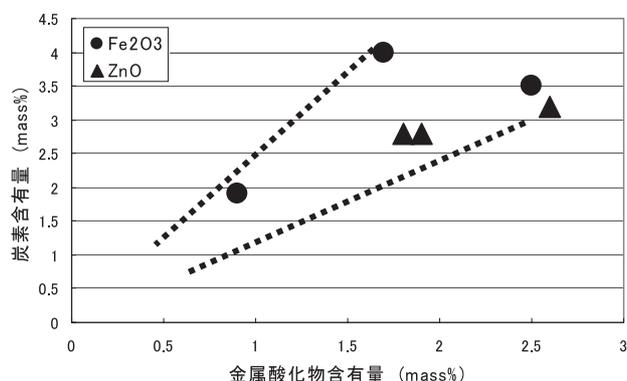


図6 金属塩-EGCg添加試料の金属酸化物と炭素の含有量

に対するEGCgの比は0.5程度と少ない。試料中の金属酸化物量とEGCg量とが正の相関を示すことは、これらが相伴ってモンモリロナイト層間に進入したことを示唆するが、EGCgの分子量は458と大きく、金属イオンと錯体を形成したとしても、モンモリロナイト層間への進入には立体障害を伴うものと考えられる。

4.まとめ

(1)生理活性ナノシート材料の生産性の向上のため、モンモリロナイト懸濁液の濃度と反応速度の両面において改善を試みた。

(2)モンモリロナイト懸濁液と銀錯体を攪拌操作のみでを接触させた場合、懸濁液濃度2mass%では底面間隔値及び炭素含有量が安定化するのに要する時間は5時間以上であったが、懸濁液濃度を4mass%にすると1時間余りで安定化することが分かった。これは反応系濃度の増加によって、イオン交換反応が促進された結果と考えられる。

(3)超音波を照射しつつモンモリロナイト懸濁液へTBZ銀錯体を接触させると、懸濁液濃度2mass%、4mass%いずれにおいても、底面間隔値は1時間余りで、また、炭素含有量はわずか10分間で安定化した。

(4)超音波を照射しつつモンモリロナイト懸濁液へアルミニウム水酸化物カチオンを接触させると、通常80 -22時間で得られる底面間隔値に50 -4時間で達することが分かった。

(5)モンモリロナイトに鉄塩-没食子酸を添加した試料では、炭素含有量は0.6～2.2mass%の範囲にあり、モンモリロナイト層間における鉄と没食子酸

の比は1:2であると推定される。また、アルミニウム水酸化物カチオンを予め添加すると、没食子酸の導入に有利に働く。

(6)鉄及び亜鉛 EGCgをモンモリロナイトに接触させて得られる試料のEGCg / 金属（モル比）はそれぞれ、0.8～1.4（鉄）、0.4～0.7（亜鉛）であった。

文献

- 1) 例えば、繊維製品新機能評価協議会、「抗菌加工製品の概要」、JAFET通信創刊号
- 2) 大橋文彦、阿部久雄、田栗利紹、「陶磁器製品用抗菌剤の製造方法」、特開2002-20158
- 3) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、上田成一、「陶磁器製品の抗菌処理に関する研究」、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告,pp.68-83,2000
- 4) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、「粘土-銀錯体複合材料の陶磁器製品における抗菌力」、日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集、p.52、2000
- 5) 田栗利紹、阿部久雄、右田雄二、上田成一、「銀系抗菌加工陶磁器製品のATP法による迅速抗菌力試験」、防菌防黴誌、29(8)489-495、2001
- 6) 成田榮一、粘土科学、40(3)、173 - 178 (2001)
- 7) 阿部久雄、木須一正、田栗利紹、平成14年度長崎県窯業技術センター研究報告(50)、pp.1-5、2004年1月
- 8) 阿部久雄、木須一正、平成15年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 31-38、2004年12月
- 9) 例えば、飯田康夫、超音波利用技術集成、エヌ・ティー・エス29-39(2005)

付記：本研究は長崎県連携プロジェクト研究「生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用」の中で、長崎県衛生公害研究所、長崎県総合農林試験場、長崎大学大学院、県立長崎シーボルト大学、産業技術総合研究所中部センター、及び（株）微研テクノスとの共同で行った研究の一部として行われた。

- 経常研究 -

機能性超微粒子材料の開発と応用に関する研究

研究開発科 狩野伸自
 研究開発科 阿部久雄
 九州大学大学院 北條純一

1. はじめに

光触媒は光のエネルギーを吸収してはたらく触媒で、光の照射だけで有毒な化学物質を水や炭酸ガスにまで分解することができる。その応用範囲は広く、環境浄化材料としても注目を浴びている。現在、最も一般的な光触媒は酸化チタン（TiO₂）で、安価で耐久性に優れ、資源的に豊富で入手しやすく食品添加物としても利用されている。酸化チタンにはルチル、アナターゼ、ブルッカイトという3種類の結晶形があり、このうちアナターゼが最も光触媒活性を示すと言われている。光触媒用として市販されている試料のほとんどがアナターゼ型の結晶形になっている。光触媒の技術は世界でも日本が最も先行しており、今後光触媒性能評価試験の標準化が進められ、ナノテクノロジー分野と環境分野で産業化が加速されると期待されている。

本研究では、高純度シリカ製造工程の副生成物として廃棄されている非晶質なシリカ微粒子の表面に、チタンアルコキシド溶液の加水分解により表面被覆を施し、熱処理を施すことで、液相中で高い光触媒活性を示す機能性超微粒子材料を開発した。本稿は、得られたチタニア被覆シリカ微粒子の光触媒活性とその応用事例について報告する。

2. 実験方法

2.1 チタニア被覆シリカ微粒子の作製

光触媒機能を示すチタニア被覆シリカ微粒子粉末は、図1に示すフローで作製した。未処理の非晶質シリカ微粒子（以下シリカ微粒子）を無水アルコール溶液に加えて懸濁液とし、これにチタニウムテトライソプロポキシド（以下アルコキシド）溶液を加えて混合後、室温で蒸留水を加え、アルコキシドを加水分解させ、シリカ微粒子表面を被覆後に遠心分離機で固液分離した。その後乾燥した後、600 ~

1300 で酸化もしくは還元雰囲気により焼成し、粉末試料を得た。

2.2 光触媒活性（色素分解能力）の評価

得られた試料を、所定量（20mg）秤量し、暗所で0.05 mMに希釈したメチレンブルー水溶液（100ml）中に加えて、マグネットスターラーで攪拌しながら0.045mW/cm²の紫外線を4時間照射した。この懸濁液を3000rpm × 25分の条件で固液分離し、得られた上澄液のメチレンブルー濃度を自記分光光度計により測定し、反応前後の濃度変化から、試料の色素分解能力を評価した。なお、紫外線を照射しないときの濃度変化によりメチレンブルーの試料表面への吸着分を補正した。

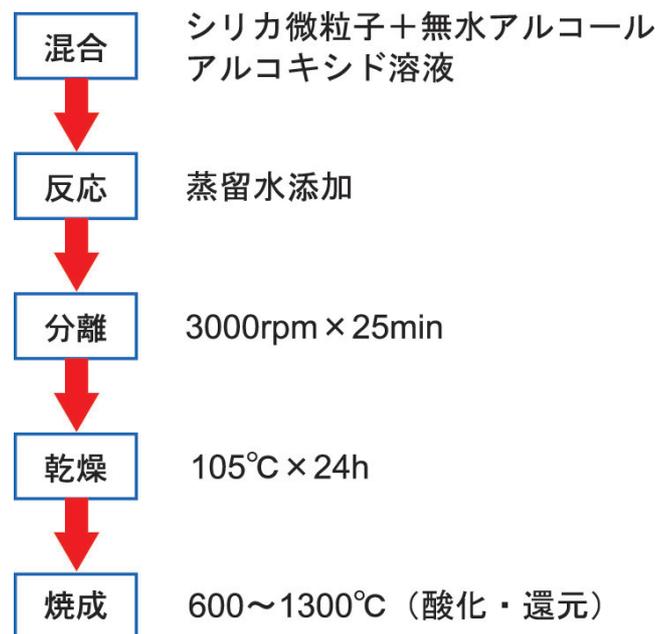
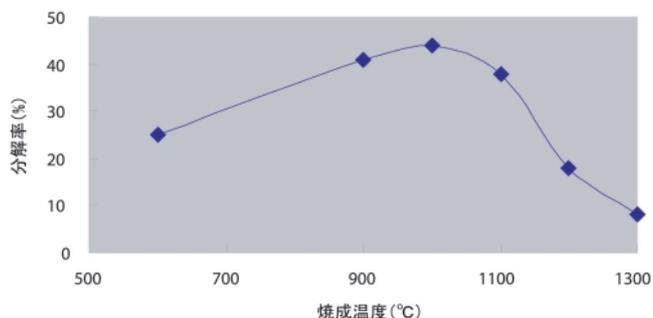


図1 チタニア被覆シリカ微粒子の表面被覆フロー



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

図2 チタニア被覆シリカ微粒子の焼成温度と色素分解率の関係

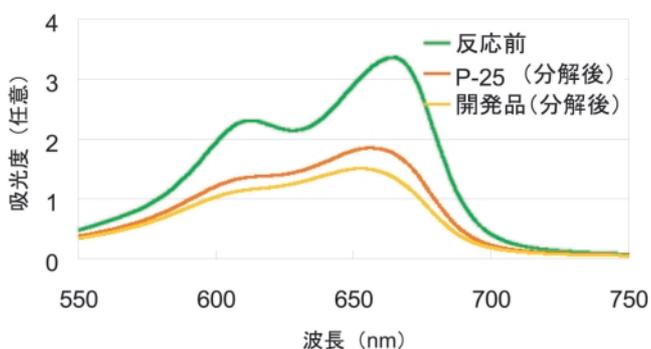


図3 メチレンブルー溶液の吸光度測定結果

3. チタニア被覆シリカ微粒子の焼成温度と光触媒活性評価

熱処理温度の光触媒活性への影響を調べる為、種々の温度で熱処理した試料の光触媒活性を調べた。その結果を図2に示す。1000 で焼成した試料が最も高い色素分解能力を示した。1000 より高温側で焼成した試料はシリカガラスの初期焼結が観察され、急激に比表面積が減少している為、分解率が低下していると考えられる。さらに標準試料であるP-25（デグサ社）粉末と比較した場合、色素分解能力が高い粉末を開発することができた（図3）。



図4 試作品の一例
 （粉末（右上）・押し出し成形品（右下）・鑄込み成形品（左上下））

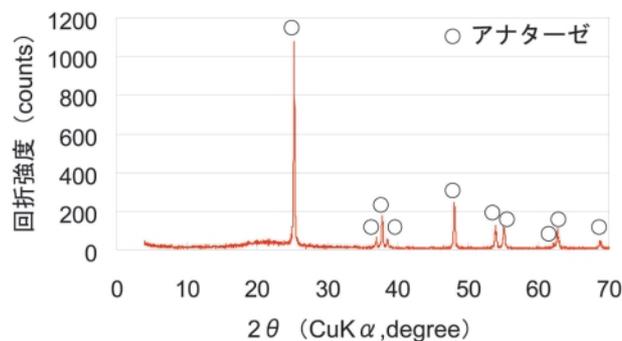


図5 1200 で焼成した粉末のX線回折パターン

4. チタニア被覆シリカ微粒子粉末とセルロースを用いた多孔質体の作製

チタニア被覆シリカ微粒子粉末と結晶セルロースを混合し、押し出し成形機や石膏型を利用して、押し出し成形品と鑄込み成形品を作製した。大気中、1000 で焼成後の試作品の一例を図4に示す。1000 で焼成しているにも関わらず、異臭や黒煙もなく、成形性にも大きな歪みもなく問題は見られなかった。



図6 非晶質シリカ微粒子の電子顕微鏡写真

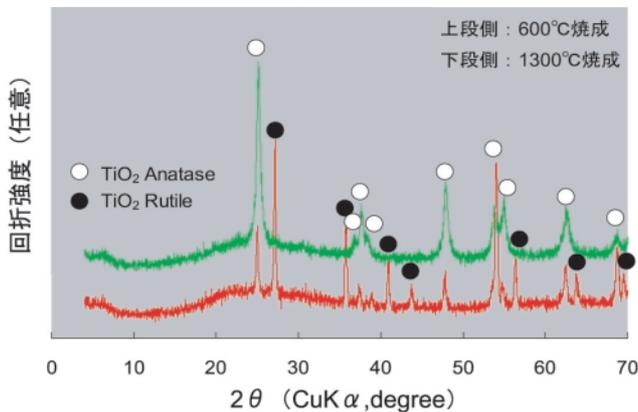


図7 種々の温度で処理した粉末X線回折パターン

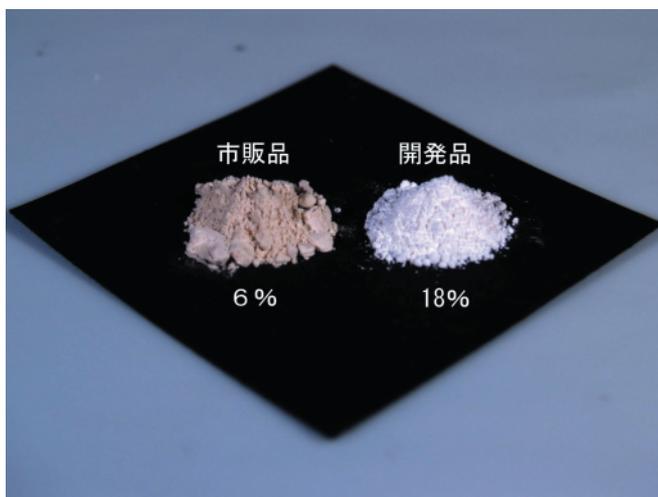


図8 1200 焼成後の粉末
（図中の数字は色素分解率）

5. 高温型光触媒微粒子の開発

酸化チタンは、一般的に約900 以上の温度を施すと低温で安定相を示すアナターゼ相が、高温で安定相であるルチル相へ変態することが知られている。更に超微粒子粉末になればなるほど低温での変態作用が促進される。著者らは、高温用光触媒微粒子粉末の開発を行い1200 で焼成しても単一のアナターゼ相を保持した粉末を開発することができた（図5）。シリカ微粒子は図6に示すように球状で粒径が10～300nm（平均粒子径100nm）である。SiO₂として99.3%と純度が高く、X線回折ではピークは存在しないことから非晶質であることが確認された。600 と1300 の酸化焼成した粉末のXRD測定結果を図7に示す。図から600 で焼成した粉末も1300 で焼成した粉末も、低温型のアナターゼ相が生成していることが確認できた。シリカ微粒子の表面に担持されたチタンははじめ水酸化物になっているが加熱によって脱水し、酸化チタンとなる。酸化チタンの結晶は低温ではアナターゼ相であるが、600 程度に加熱するとルチル相に変化するものが現れる。今回は1300 で熱処理を行ってもアナターゼ相が残存したことから酸化チタンの担体であるシリカ微粒子が何らかの変態抑制効果を持っていたものと考えられる。

市販品（単一アナターゼ相）を1200 で焼成すると全てルチル相に変態して黄色味を示し、塊状になるが、開発した粉体は着色も塊状化も認められなかった（図8）。今後は高温焼成製品への機能性付与を検討し製品化を目指すことにしている。

6. 期待される応用例（養殖海水中の病原虫の抑制）

6.1 光触媒の利用と養殖業の問題点

光触媒の応用として、著者らは養殖海水の浄化利用も試みている。紫外線照射による養殖海水中の一般細菌の滅菌も行っているが、現在とらふぐ養殖で病原虫（アミルウージニウム）（図9）が繁殖して問題となっている。シストと呼ばれる卵は3日間程度で最高256個の細胞分裂を行い急速に増殖することが分かっている。既存の滅菌装置である、オゾンや紫外線照射で殺菌・殺虫を行っているが不十分な状態である。海水中では光触媒の剥離を抑制できる光触媒製品が少ない為、焼結体を試作して紫外線を照射しながら海水中の病原虫の抑制を試みた。



図9 養殖海水中のシスト（写真中央）の光学顕微鏡写真

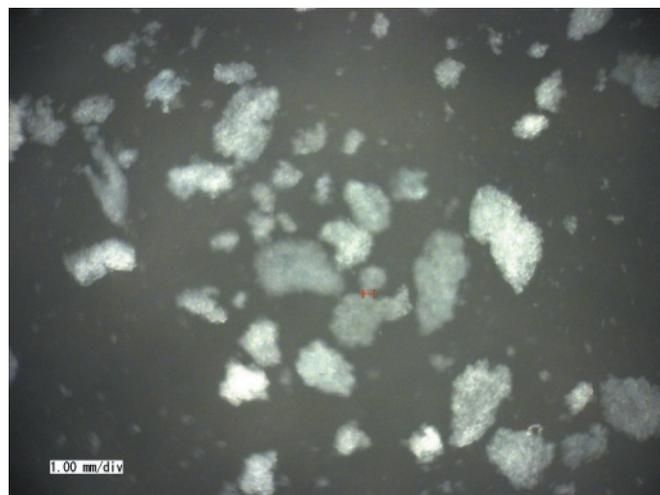


図10 紫外線照射後の養殖海水中の光学顕微鏡写真

6.2 光触媒焼結体による病原虫の抑制試験

アミルウージニウムのシストが入った海水は、予め長崎県水産試験場にて培養したものをを用いた。光触媒焼結体の抑制効果を確認するために板ガラスの上に、紫外線照射のみの海水と光触媒焼結体と紫外線を併用して処理した海水（図10）を用いた。各海水を板ガラス上に所定量滴下し、紫外線（254nm：4mW/cm²）を10秒間照射した。その結果、紫外線照射のみの海水では、シストを確認したが光触媒焼結体と紫外線照射を併用して処理した海水には、シストの確認が出来なかった。光触媒反応を利用して、低コストで魚類や人間にも無害な養殖システムの確立が切望されている状況である。今後は光触媒機能の定量化と病原虫以外の細菌に対しても光触媒反応を利用した海水浄化システムの構築を目指すことにしている。

7. ま と め

(1)1300 で焼成しても、低温で安定相のアナターゼ相を保持したチタニア被覆シリカ微粒子粉末を作製することが出来た。

(2)P-25粉末と比較して、色素分解能力の高いチタニア被覆シリカ微粒子粉末を作製することが出来た。1000 で焼成したチタニア被覆シリカ微粒子粉末が最も高い色素分解能力を示した。

(3)チタニア被覆シリカ微粒子粉末と結晶セルロースを混合して使用することで、焼成しても異臭や黒煙を出さずに、多孔質体を作製することが出来た。

(4)チタニア被覆シリカ微粒子粉末を1200 で焼成しても、単一のアナターゼ相を保持した粉末を作製することが出来た。1200 で焼成したチタニア被覆シリカ微粒子粉末の色素分解能力は市販品と比較しても3倍以上高い色素分解能力を示した。

(5)チタニア被覆シリカ微粒子粉末を焼結体にして、紫外線と併用した場合、養殖海水の病原虫を抑制できる可能性があることがわかった。

- 経常研究 -

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

研究開発科 永石雅基

1. はじめに

近年は環境問題に国民の関心が高まる中、環境衛生に関わる機関では、シックハウスの原因である揮発性有機化合物（ベンゼン、ホルムアルデヒド等、VOCと略す）や有害大気汚染指定物質（トリクロロエチレン等）の規制や監視等の立ち入り検査を実施している。そして、現場では発生している揮発性有機化合物が排出抑制基準内であるかを迅速且つ高感度に対応する装置がないため、サンプリングしたガスを持ち帰り、分析した後に指導を行っている。しかしながら、立ち入り検査と指導の間に時間的な差があるため厳密な指導を行い難いという問題があり、環境衛生機関では、現場で高感度計測できる装置が要望されている。また、産業界においても製品の品質やPL法の対応等に関し、消費者の要求が厳しくなってきたこと、及び従業員に対する労働安全の遵守といった観点からも有害物質の検出・除去が望まれている。

このような状況から、揮発性有機化合物や有害大気汚染指定物質等の排出抑制基準に対応できるポータブルで高感度なおいセンサ用の素子を開発する事を目的とした。具体的な実験では、揮発性有機化合物の中でも感度が得られ難く、センサの開発があまり行われていないベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジメチルスルファイドを対象ガスにして、SnO₂系センサの応答挙動を検討した。

2. 実験方法

2.1 センサ素子の作製

センサ材料の酸化スズ(SnO₂)は、図1に示す方法により、まず塩化スズ2水和物(SnCl₂・2H₂O)に等モルのシュウ酸(H₂C₂O₄)水溶液を添加・混合して生成したシュウ酸スズ(SnC₂O₄)を蒸留水でろ過

洗浄後、105℃で乾燥させ、空气中、500℃ - 5時間焼成することにより調製した。次にセンサ素子の作製方法では、基本操作としては得られた酸化スズ(SnO₂)を遊星型ボールミルにて粉碎し、得られたSnO₂粉末にアクリル酸エステル共重合体のバインダー(OS-4530)を加え、三本ローラーで粒がなくなるまで3~5回ほど混練してペーストを調製した。このペーストを金電極を焼き付けたアルミナチューブに塗布し、空气中、800℃ - 1時間焼成することで酸化スズ系のセンサ素子を作製した。そして、増感材として貴金属の白金(Pt)をSnO₂に担持する場合、当初は通常一般的に行われている貴金属塩化物溶液の含浸法(担持)と貴金属とSnO₂粉末を遊星型ボールミルを用いて強制的に粉碎混合する機械的混合法(担持)の二つの方法で増感材のPtを担持させたセンサ素子を作製し、それぞれのガス感度の測定結果を比較する事で、センサ素子の高感度化を検討した。

担持の方法は、500℃で焼成したSnO₂に塩化白金酸(H₂PtCl₆・6H₂O)をPtとして0.2mass%となるよう含浸・添加し、水素気流中、600℃で還元処理を行った後、先の酸化スズ系センサの作製と同様な方法でペーストを調製することでPt担持センサ素子(以下0.2mass%Pt-SnO₂センサと略す)を作製した。一方、担持の方法は、500℃で焼成したSnO₂を一度遊星型ボールミルで粉碎後、粉碎したSnO₂に白金黒を添加して、再度遊星型ボールミルにて10時間機械的混合を行った。得られたPt担持SnO₂から先述の方法と同様にしてセンサ素子を作製した。

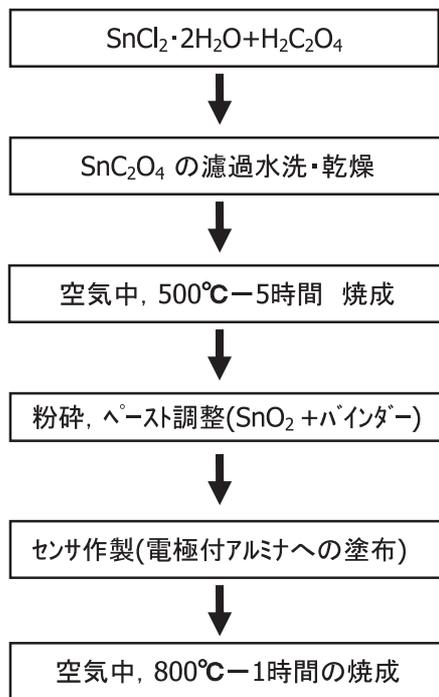


図1 シュウ酸と塩化スズを出発原料とした SnO₂ センサの作製方法

2.2 ガス感度の測定

作製したセンサ素子は、図2に示す測定装置に組み込み素子抵抗を測定した。

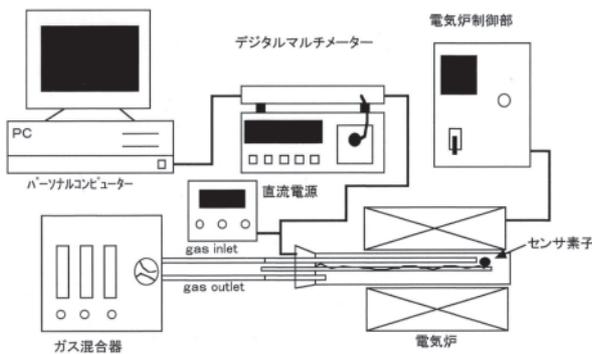


図2 センサ抵抗測定装置の概略

測定では、温度を制御した電気炉中において、被検ガスと標準ガスを切り替え、それぞれの電圧を測定することで素子抵抗 ($R = \{(V_s / V) - 1\} \times R_0$) を算出した後、被検ガス中の素子抵抗 (R_g) と空气中的素子抵抗 (R_a) を比較して、ガス感度 ($= R_a / R_g$) を導いた。ここで、 V_s は印加電圧、 V は基準抵抗の電圧、そして R_0 は基準抵抗である。

尚、センサ抵抗測定時の条件は、標準ガスにエアを用い、被検ガスとして100ppmのベンゼンを

エアで調製したガスを使用した。また、測定時のガス流速は100 ml / minの条件で行った。

3. 結果及び考察

3.1 含浸法センサ素子でのベンゼン検知

作製したSnO₂センサおよび0.2mass%Pt-SnO₂センサについて、標準ガス(空気)から被検ガス(100ppmベンゼンガス)に切り替えた時の応答挙動を図3と図4にそれぞれ示す。また、それらセンサのガス感度を測定温度に対してプロットしたガス感度の温度依存性を図5に示す。

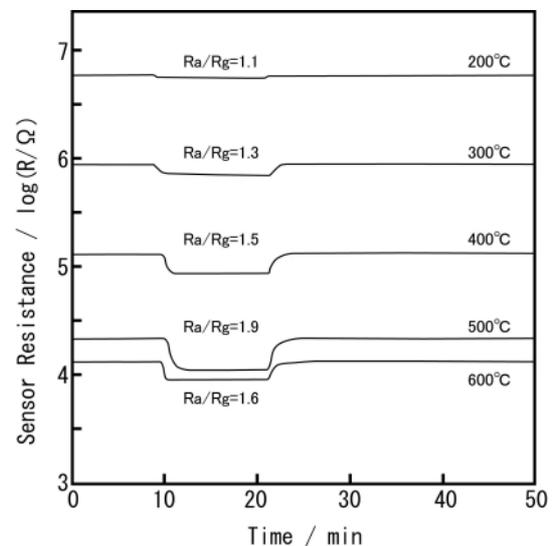


図3 各温度におけるSnO₂センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

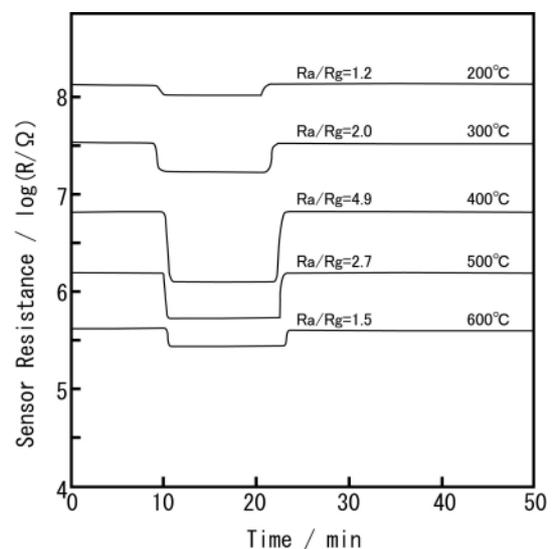


図4 各温度における0.2mass%Pt-SnO₂センサの100ppmベンゼンガスに対する応答挙動

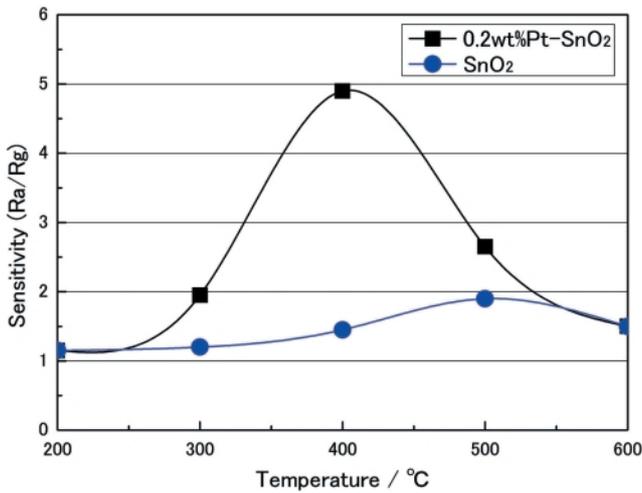


図5 100ppmベンゼンガスに対するSnO₂系センサの感度の温度依存性

この結果から、SnO₂単独のセンサにおけるベンゼンガス感度は200 で約1程度で、その後500付近まで温度を上げるのに伴いわずかにガス感度は増加するものの、それでも最大で約2程度と低感度であり、さらに温度を上げるとガス感度は逆に低下する傾向であった。

一方、Ptを0.2mass%担持させたSnO₂センサでは、100ppmのベンゼンガスに対する感度が高くなり、その増加率は未担持のSnO₂センサに比べ約3倍に向上し、最大センサ感度を示す温度がSnO₂センサよりも低温側に約100 シフトすることがわかった。

以上の結果から、Ptの担持はベンゼンガスに対する感度向上の効果があることが分かったが、ベンゼンガスが安定で反応性に乏しいため、より高感度化を図る必要があると考察した。

そのため、センサの細孔構造を制御することによりガス感度が向上するという研究結果が報告(島ノ

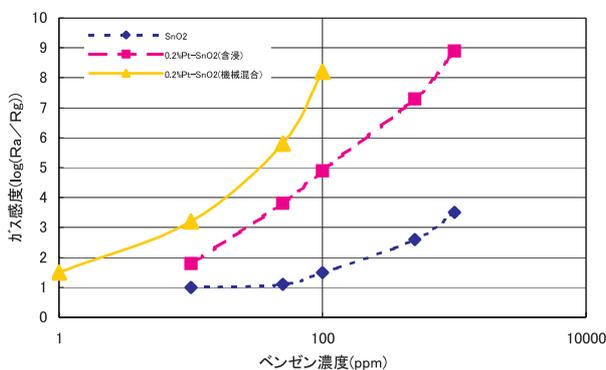


図6 ベンゼン濃度と感度の関係

江等^{1,2)}されているので、この方法を検討することにした。

3.2 機械的混合法センサ素子でのベンゼンガス検知

機械的混合法で作製したセンサ素子におけるベンゼンガス濃度に対する感度の関係を図6に示す。尚、比較のためSnO₂単味と含浸法でPtを0.2mass%担持した各センサ素子の結果も併せて表示した。

この図から、先述の含浸法でPtを担持させたセンサ素子はSnO₂単味に比べガス感度が向上するが、希望とする1ppmの検知は難しかった。一方、今回の機械的混合法で作製したPt担持センサ素子のガス感度は含浸法に比べ、約1桁以上感度が上がることが認められ、目標とする1ppmのベンゼンガスが検知できる水準まで感ガス能がアップした。これは、機械的混合法によりセンサ素子の細孔構造が変化し、素子内部におけるガス透過性が影響を受けることにより、ガスに対する応答挙動がよりセンシティブに成ったためであると考えられる。

以上の結果から、他の揮発性有機物質に対するガス濃度と感度の測定を含浸法で作製した素子と機械的混合法で作製した素子についても実施することにした。

3.3 機械的混合法素子での各種VOCガスの検知

図7に各種VOCガスの濃度に対するガス感度の関係を示す。(図ではトリクロロエチレンを3CE、テトラクロロエチレンを4CE、ジメチルスルファイドをDMSと略す。)

図7からトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジメチルスルファイドのいずれのガスにお

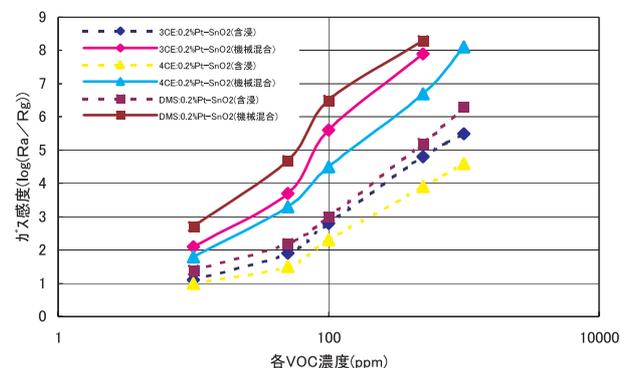


図7 各種VOC濃度と感度の関係

いても機械的混合法で作製したセンサ素子のガス感度が、含浸法で作製したセンサ素子のガス感度に比べ約1桁ほど感度が向上していることが、ベンゼンガスの感度測定と同様に認められた。

測定結果から、本研究の目標である1ppmのベンゼンガス又は10ppmの各VOCガスの検知については、SnO₂単味では感度が得られないものの、Ptを0.2mass%添加することにより感度が向上することが分かった。増感材であるPtを担持する方法でも更に感度の向上を図れ、機械的混合法を用いる方法で作製したセンサ素子では、1ppmのベンゼン、及び10ppmのトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジメチルスルファイドが感度良く測定できる可能性を示唆した。

3.4 センサ装置の試作

得られた機械的混合法センサ素子を組み込んだセンサ装置について、吸引ポンプ、センサ部、制御部、解析部の4ユニットで構成した試作機を作製した。

まとめ

(1) SnO₂センサ素子を作製し、100ppmのベンゼンガスに対する感度測定の結果、ガス感度が約2と低い値しか示さなかった。

(2) 含浸法における0.2mass%Pt - SnO₂センサ素子ではSnO₂単味に比べ、約3倍の感度向上が認

められると共に、最大センサ感度を示す温度が低温側にシフトすることが認められた。

(3) 機械的混合法における0.2mass%Pt - SnO₂センサ素子では含浸法に比べ、約1桁以上の高感度化が図れ、1ppmのベンゼンガスが感度良く測定できた。

(4) 機械的混合法のセンサ素子ではベンゼンガスと同様に10ppmのトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、及びジメチルスルファイドが感度良く測定できた。

(5) 開発したセンサ素子を組み込んだセンサ装置の試作機を作製した。

文献

- 1) Ultrasensitive gas sensor using Co₃O₄-modified SnO₂ U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, Ceramic Engineering and Science Proc., Vol.24, Issue 4, 27th International Cocoa Beach Conf. on Advanced Ceramics and Composites: B, pp. 101-106, 2003.
- 2) Sensing properties of SnO₂-Co₃O₄ composites to CO and H₂ U.-Sung Choi, Go Sakai, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe, Sensors and Actuators B, Vol.98, p.166-173, 2004.

- 経常研究 -

アルミナ強化磁器の品質向上

陶磁器科 秋月俊彦・矢野鉄也
小林孝幸・山口英次
研究開発科 木須一正

要 約

強化磁器食器の衝撃試験における破壊起点は、打点からやや内側へ入った表面上であることが有限要素法によるシミュレーションや、実証試験によって確認された。そこで、破壊起点部分の曲線形状を、直線や窪み形状とすることで、破壊を引き起こす引張り応力が分散され、衝撃強度は最大30%以上向上することが確かめられた。また、底抜けといわれる食器洗浄機で処理された碗製品の破損現象について、有限要素法を用いてシミュレーションした結果、碗内面の底面からやや上の部分に強い引張り応力の発生が認められ、この部分が底抜けの破壊起点であることが予想された。そこで実際に、給食センターにおける底抜け破損品を集めて、破壊起点を確認したところ、ほぼ予測領域内に破壊起点が存在することが確認された。また、食器と金属製の食器籠やスプーン等との接触により発生するメタルマークを除去するための熱処理条件について検討を行った結果、メタルマークは700 以上の熱処理により除去できることが分かった。

1. はじめに

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

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

さらに、給食センターにおいて発生する底抜けについて、その破損現象を有限要素法でシミュレーションし、破壊起点を予測した。そして実際、給食現場における破損品を取り寄せ破壊起点の確認を行った。

また、給食現場において発生するメタルマークは、食器と金属の接触により生じる、頑固な汚れの一種であるが、これを除去するための熱処理条件についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 衝撃強度に及ぼす縁形状の影響

シミュレーションを行う試験体としては、既にアルミナ強化磁器食器として製品化されている「セーフティーわん」の小皿(直径160mm×高さ27mm)を想定し、その縁先端へ荷重を掛けた場合の構造解析を行なった。構造解析にはアプライド・デザイン株式会社製のソフト(Stress Check 6.2)を用い、静的負荷における解析を行った。解析条件としては図1に示したASTM-C368-88による衝撃試験を想定し、図2に示すようにVブロック接点の横方向の拘束(左側2点)と、試料台による高台の上下方向の拘束、さらに皿中央部を上から下にスプリングで加圧する。そこへ、ハンマーの打点となる縁先端部分に静的負荷(右側)を掛けるという条件で解析を行った。その解析結果から、破壊起点を予測すると共に、その破壊起点部分の形状を変化させることで、試験体内部に発生する横方向の最大引張り応力を比較し、次式によって従来の縁形状での強度を100%とした場合に予測される、新しい縁形状での強度値F(%)を算出した。

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

A : 従来の縁形状における最大引張り応力

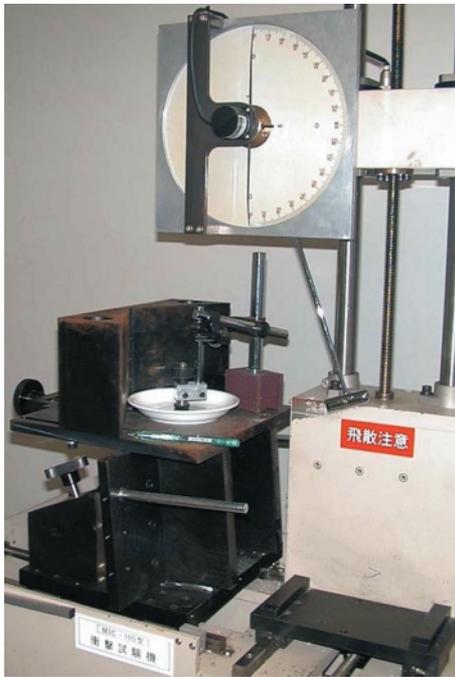


図1 衝撃試験状況

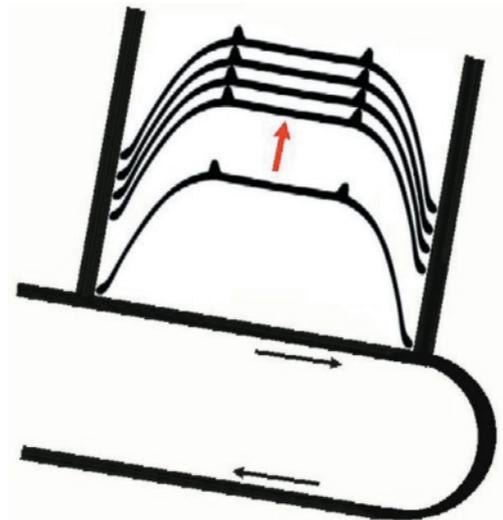


図3 底抜けの発生状況

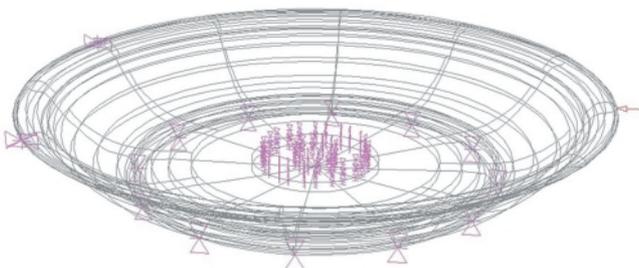


図2 解析条件図

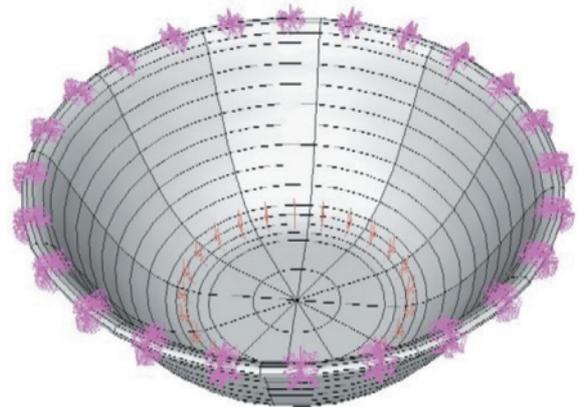


図4 底抜けの解析条件図

B：新しい縁形状における最大引張応力

さらに、最大負荷が掛かった時点での、打点からの試験体断面を取り出し、強い引張応力が発生する部分の面積を画像解析装置で計測を行った。計測した面積から、従来の縁形状における面積を100%とし、新しい縁形状での面積比(%)を算出した。また、一部の縁形状については、縁先端部分へ横方向からの負荷のみでなく、上下方向からの負荷に対しても、それぞれ構造解析を行い、強度値の比較を行った。

さらに実証試験を行うため、アルミナ強化磁器食器をローラマシーンで成形して、乾燥し、三種の縁形状に切削加工を行ない、素焼き、施釉の後、SK10で還元焼成を行った。得られた試験体を用い、リサーチアシスト有限会社製の衝撃試験機RA-112を使用し、ASTM-C368-88に準じて衝撃強度の測定を行ない、各形状とも12枚の衝撃強度値から、その平均値を算出した。また、各形状とも試験体12枚についてあらかじめ重量を測定し、その平均

値も算出した。

2.2 底抜け現象のシミュレーション

底抜けといわれる現象は、図3に示すように、食器洗浄機で洗浄された碗製品が、ベルトコンベアで運ばれ、積み重なって行く段階で発生しやすいといわれている。そこで、有限要素法を用い、そのような状態において製品内部に発生している応力分布をシミュレーションし、底抜けにおける破壊起点の推定を行った。解析条件としては、図4に示すように、縁の部分をも拘束すると共に、積み重ねた場合に衝撃が加わる、高台との接触部分(底面円形状)に内側から荷重を加えた。その結果から、試験体に生じる上下方向の応力分布を解析することで、底抜けの破壊起点となる引張り応力発生部分を予測した。更に実際に、給食現場から破損品を取り寄せ、その中から底抜けに近い破損形態のものを選定し、それらの破壊起点を目視により調査し、シミュレー

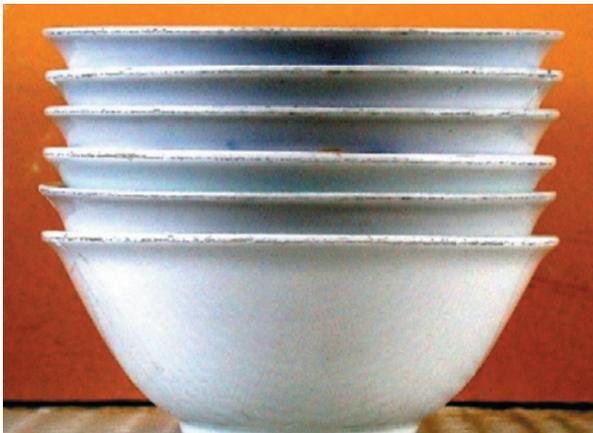


図5 給食食器のメタルマーク

シオン結果との比較を行った。

2.3 メタルマークの除去

図5に示すように、給食現場から取り寄せた、メタルマークが縁の部分に付着した強化磁器食器を、電気炉中3 /minで昇温し、所定の温度で1時間保持した後、徐冷を行った。室温まで冷却の後、試料を炉から取り出し、メタルマークの状態を目視により観察した。

3. 結果及び考察

3.1 衝撃強度に及ぼす縁形状の影響

3.1.1 衝撃試験による破壊起点

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

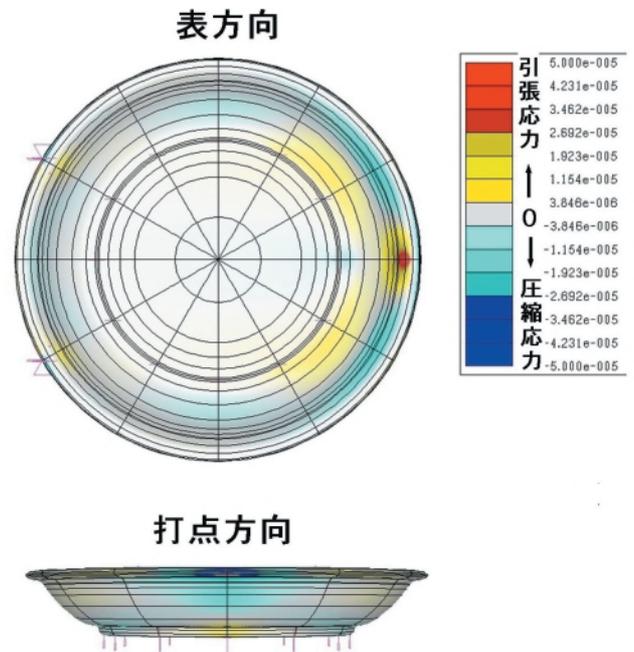


図6 応力分布図

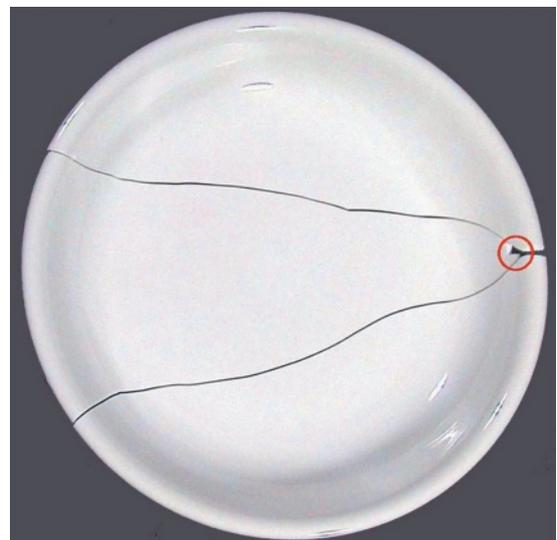


図7 衝撃試験後試料

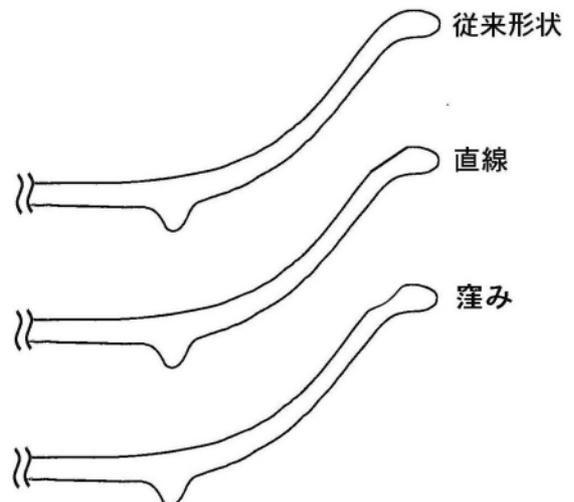


図8 縁形状断面

3.1.2 縁形状による応力分散

重量はできるだけ軽くし、衝撃強度は向上させる必要があるため、引張応力が大きい破壊起点部分の形状を図8に示すように直線と窪み形状に削り込んだ形で検討を行った。まず構造解析により、これら縁形状の皿における最大引張応力を測定し、その値から予測される強度を算出した。その結果、破壊起点部分を直線あるいは窪み形状とすることで、解析結果からは強度の向上が予測された（図9）。

そこで、縁形状を変えることで、試験体内部にどのような応力の変化が生じているのかを確かめるため、最大負荷時の打点部分の断面を取り出し、強い引張応力が発生している赤色部分の面積比を画像解析により測定した結果を図10に示す。同一負荷を掛けたにもかかわらず、従来形状を100%とした場合、窪みを付けることで強い引張応力が発生する部分が125%と広くなり、引張応力が素地の内部に分散されていることが確認された。

この解析結果が実際の衝撃試験においても同様の

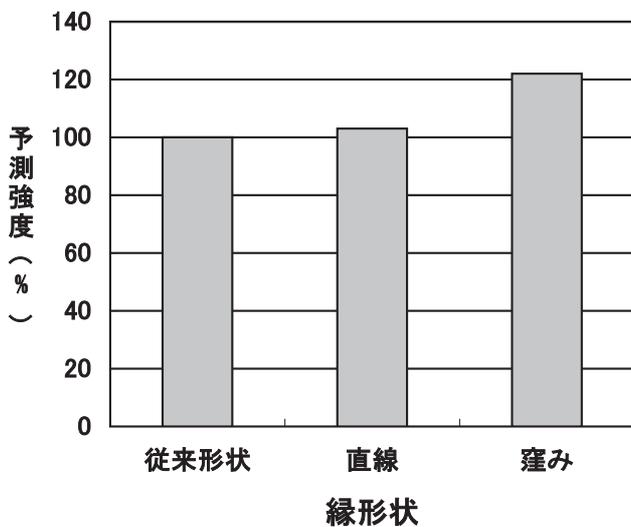


図9 縁形状による予測強度

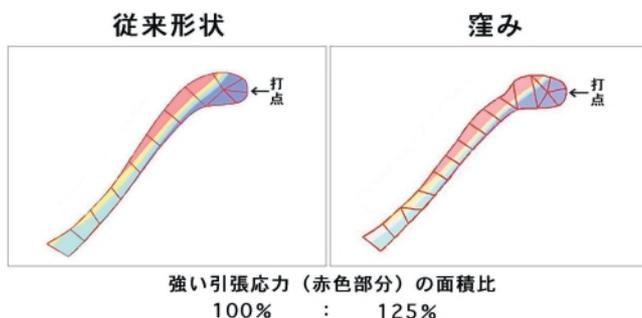


図10 断面の応力分布

結果となるのか、確認試験を行った。各縁形状とも12枚の試験体を作製し、衝撃試験を行い、その平均値を求めた結果を図11に示す。直線、窪みとも構造解析から予測された通り、従来縁形状よりも高い衝撃強度を示し、中でも窪みを付けたものは従来のものより、30%以上衝撃強度が向上する結果となった。また、図12に示す衝撃試験後の破壊形態からわかるように、縁に窪みを付けることで衝撃力が試験体全体に分散された様子が見え、図10で解析し、予測された試験体内部への応力分散を裏付ける結果となった。

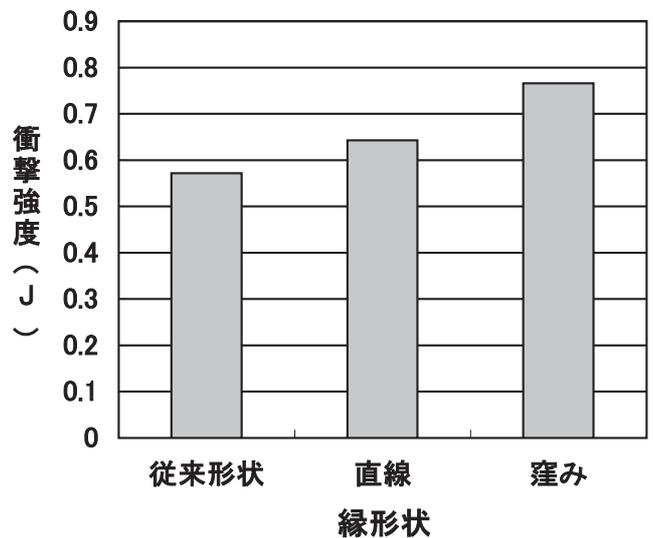


図11 試験体による衝撃強度の実測値

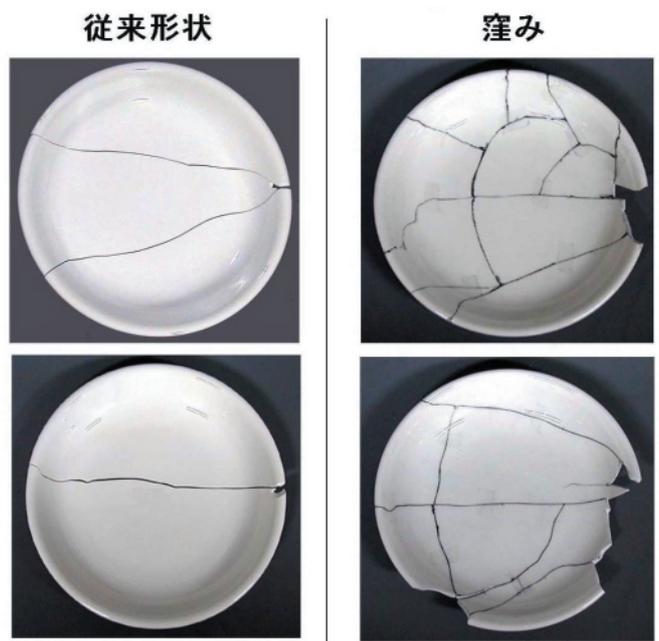


図12 衝撃試験後の破壊形態

3.1.3 縁形状による重量変化

今回検討した縁形状は直線、窪みともに従来形状のものから削り出して作製したことで、重量がどの程度減少したのか確認を行った。その結果を図13に示す。直線、窪みとも当然重量は減少し軽量化しているが、中でも窪み形状の方が、より軽量でしかも衝撃強度も高いことから、製品化においては実用性が高いものと考えられる。

3.1.4 窪み形状の上下方向からの負荷

以上の内容から、窪み形状が衝撃強度や軽量化において優れていることが判明したが、実際食器として使用した場合、衝撃試験のように横方向からの負荷だけではなく、上下方向からの負荷も考えられることから、図14に示すような負荷に対しても構造解析を行ってみたい。

その結果、図15に示すように、従来の縁形状における同様の解析結果を100%とした場合、窪み形

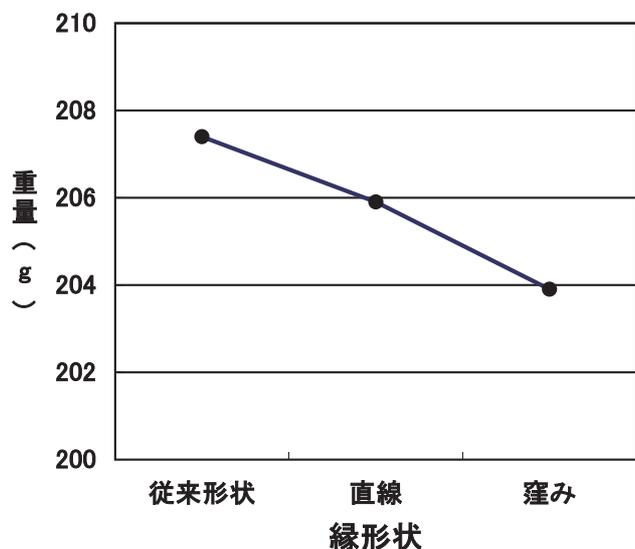


図13 試験体重量

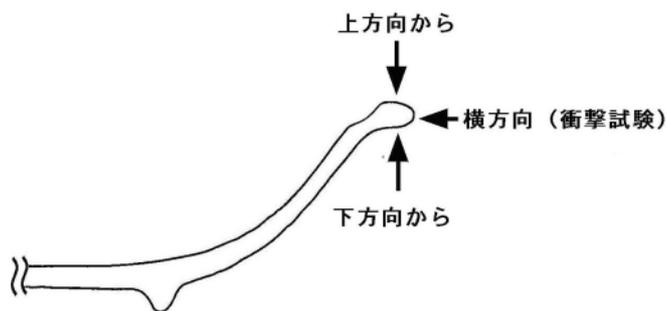


図14 負荷の方向

状とすることで、上下方向とも100%を越える値を示した。このことから、構造解析の結果では、窪み形状の方が、従来の縁形状よりも上下方向からの負荷に対しても強いことが予測される結果となった。

3.2 底抜け現象のシミュレーション

3.2.1 シミュレーション結果

底抜けといわれる破損状況を、シミュレーションした時の応力分布状態を図16に示す。底抜けといわれる破壊現象は、上下方向の強い引張り応力が発生する製品内面の、しかも底面よりやや上の赤色で示された部分が破壊起点であることが予測される結果となった。

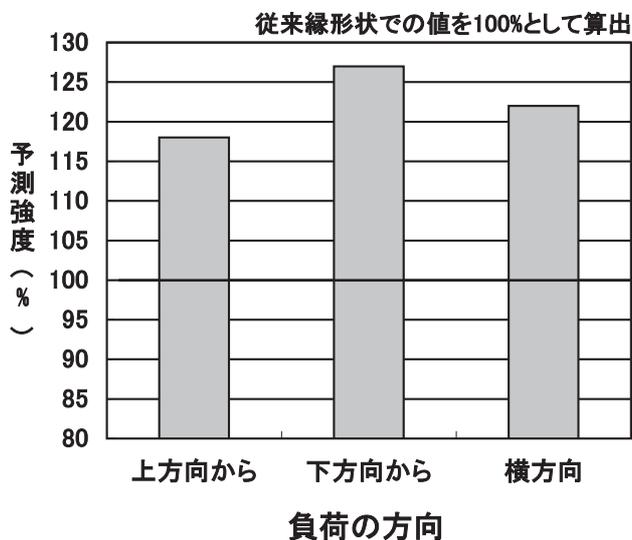


図15 負荷の方向と予測強度

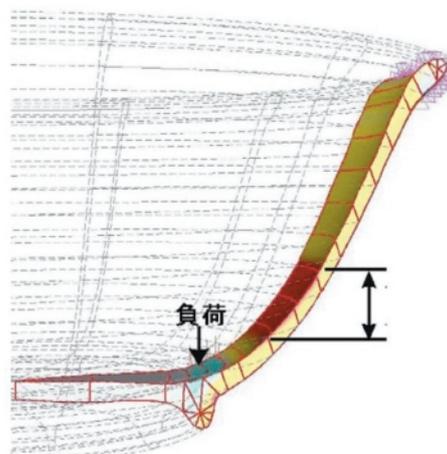


図16 有限要素法による引張り応力発生の予測範囲（矢印間）

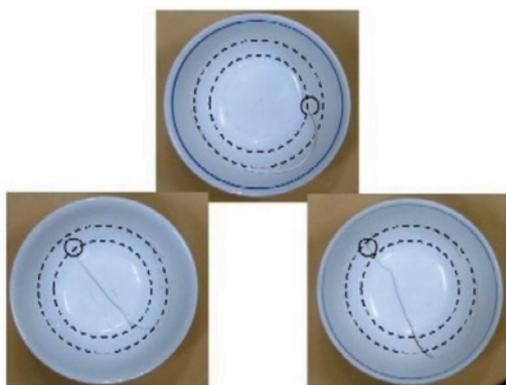


図17 引張り応力発生の予測範囲（点線間）と底抜きの破壊起点（実線丸）

3.2.2 破壊起点の確認

シミュレーションによる破壊起点の予測結果を確認するため、実際に給食現場で底抜けに近い状態で破損した製品を取り寄せ、それらの破壊起点を目視による確認を行い、シミュレーションから予測された破壊起点と比較した。その結果、図17に示すように、シミュレーションにより強い引張り応力が発生すると予測された範囲に、実際の破壊起点が存在することが確認された。

3.3 メタルマークの除去

電気炉による加熱処理で、メタルマークの除去を検討した結果を図18に示す。熱処理前、矢印で示した縁部分のメタルマークは、釉薬表面の摩耗状態などにもよるが、600 以上の加熱処理でやや赤みを帯び、700 以上で加熱した後は、乾いたスポンジで簡単に拭き取ることができた。この結果から、通常の洗浄ではほとんど落とすことのできないメタルマークも、700 以上の加熱処理で、ほぼ全て除去できることが確認され、今後、給食センターからのメタルマーク除去の要望があれば、陶磁器製造用の窯がある県内企業において、対応が可能と考えられる。

700 加熱

600 加熱

500 加熱

処理前

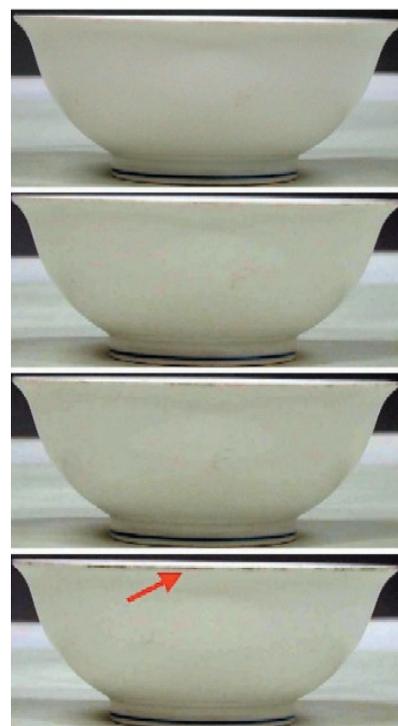


図18 加熱処理前後のメタルマーク

4 まとめ

以上のように、まず有限要素法による構造解析を用い、より軽く、より高い衝撃強度を持つ縁形状について検討を行った。その結果、破壊起点となる部分に窪みを付けることで、従来品に比べ重量は軽く、しかも衝撃強度は30%以上向上することが確認された。さらに、食器洗浄機で洗浄中に発生する底抜けについて、有限要素法を用いシミュレーションを行った結果、製品内面の、しかも底面よりやや上に、強い引張り応力の発生が予測され、実際の給食現場で底抜けに近い状態で破損したものの破壊起点も、この範囲に存在することが確認された。これにより底抜けは、製品内面への強い荷重により、底面よりやや上に、強い引張り応力が発生することで破壊が生じたものと考えられた。さらに、食器籠やスプーンなど、金属との接触により発生するメタルマークの除去方法として、700 以上の加熱処理が有効であることが確認された。

- 経常研究 -

食器洗浄機対応食器の開発

- 製品開発 -

陶磁器科 兼石哲也・小林孝幸
山口英次

1. はじめに

生活を取り巻く環境変化の中で、産地に大きく関係するものに、電化における食器洗浄乾燥機がある。食環境における簡便化や高機能化は生活者に対して大きくアピールし、また有職主婦の増加等により、今後市場の拡大が見込まれている。食器洗浄乾燥機対応食器には、洗剤等に対する耐摩耗性や汚れ等に対する機能としての形状及び界面改質、さらに乾燥（水はけ）や家庭用としてのデザイン性（形状、アイテム）を合わせ持った開発が求められている。

このため、製品開発、および表面改質としての釉薬開発の2点について検討した。本稿では製品開発について報告する。

2. 実験方法

食器洗浄乾燥機対応食器を開発するに当たり、いくつかの前提となる要素がある。食器洗浄乾燥機は家電各社から販売され、洗浄に対するそれぞれの特徴を持っているが、基本的にはあらかじめ碗や皿などのアイテム毎に巾や高さをもったアームによるかごがセットされ、水または熱湯が下からシャワー状態となって吹き上げ、また降り注ぐ構造となっている。その後ヒーターによって乾燥される。従って、あらかじめ作られたかごのスリットに入る必要がある。この時シャワー状態となった水もしくは熱湯が個々の食器に充分あたって汚れを落とし、且つ水残りがなく乾燥できる必要がある。

しかし、食器洗浄乾燥機対応という機能はもちろん、最終的にはテーブル上で食器として用いる事が目的であるから、食との関係に配慮し、日常的に用いられる食器洗浄乾燥機対応食器として、上記機能を合わせ持つデザインとして統一された食器を開発する事をコンセプトとした。

開発するに当たり、かご（上段、下段：N社製）

を実測し、一方一般的なアイテム毎の形状（リムシェープ、クープシェープ）、サイズを図面化して両者をコンピュータ上でかごのスリットへの入り具合（巾＝深さ、高さなど）を事前検討として行った。（図1）ただし、図面では大きさ、深さはもちろん、それぞれの形の傾斜とかごのスリット及びアームとの関係が不明確であり、検討の結果最も適当と思われるクープシェイプ（外R、内R）について高さ、

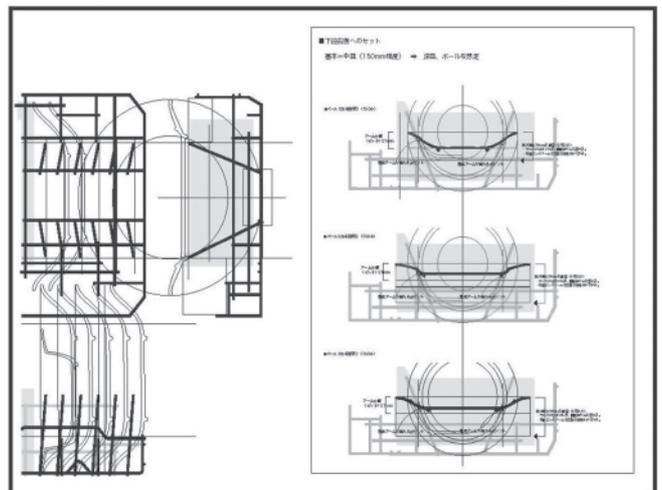


図1 事前検討（かごとの関係）図面

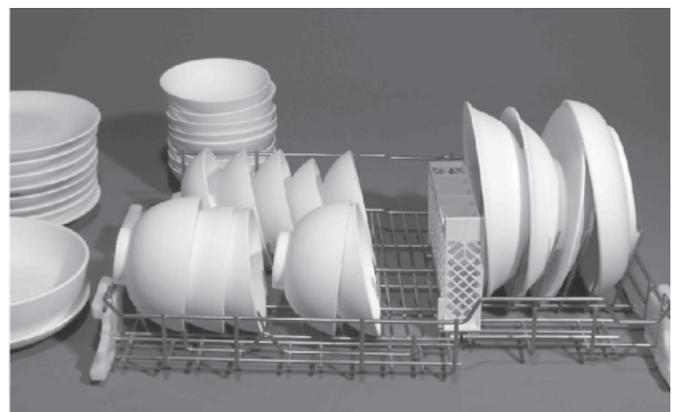


図2 石膏モデルによる検討
（かごへのセット本体）

深さを変えて石膏モデルを作成し、実際にかごにセット（図2）して形や可能な範囲を検討した。その後かごに入る可能な範囲（高さ、深さ）の図面化を図り、その上で食との関係及び成形・焼成上の条件を加味し、デザインとしての統一を図るための絞り込みを行った。

さらに、食器洗浄乾燥機使用上の問題点として、食器の足（高台もしくは糸底）への水残りが解決すべき問題としてある。特に食器洗浄乾燥機の機能から、カップ類は伏せて入れる事となるが、乾燥時間を長く取るドライキープ機能を使用しても足の内側に水が残り、取出す時下の食器にこぼれる事となる。このため、本体の設計と同時に足からの水抜けを良くするための設計を行った。

足についても石膏によるいくつかのモデル作製（図3）を行い、水抜け機能、デザイン性、成形・焼成を加味して検討し、最終設計を行った。最終設計に基づき20点の試作（原型～焼成）を行い、食器洗浄機による洗浄及び水抜け（乾燥）確認（図4）を行った。

3．結果及び考察

形状を平面で見ると、円、楕円、多角、変形があり、正面から見ると特にリムによって特徴づけられるクーブシェーブ（内R、外R）、リムシェーブがある。

これらの形状の中から、平面においては成形性の上から一般的に食器として最も多い円を基本とし、正面においては食に対する多様性（和・洋・中華、浅・深、大・小への対応）および成形・焼成条件（本体に対する足の径＝ゆがみ、変形への対応）さらにかごへのセット（アームもしくはスリットとの関係）を勘案して外Rによる形状を基本とした（図5）。

足は、機能としての水抜けはもちろん、石膏型の成形・素地成形・焼成を考慮するとともに、あらゆるアイテム、サイズに対応してデザイン的統一感を得るため、足の内側を多角形とし、多角形の頂点を切り離して独立させ、水抜きのための隙間を設けた。足の最大幅を7mm程度とし、食器のサイズによって3角形（カップ類）、4角形（碗類）、5角形（皿類）と角数を増やすことによって対応可能とした。このため、成形はローラーマシンによる内鑊成形で行った。開発品の、3角、4角、5角、8角の場合

の足の部分を示す（図6）。（8角の場合の中心部は径が広いためのへこみ防止の足。）

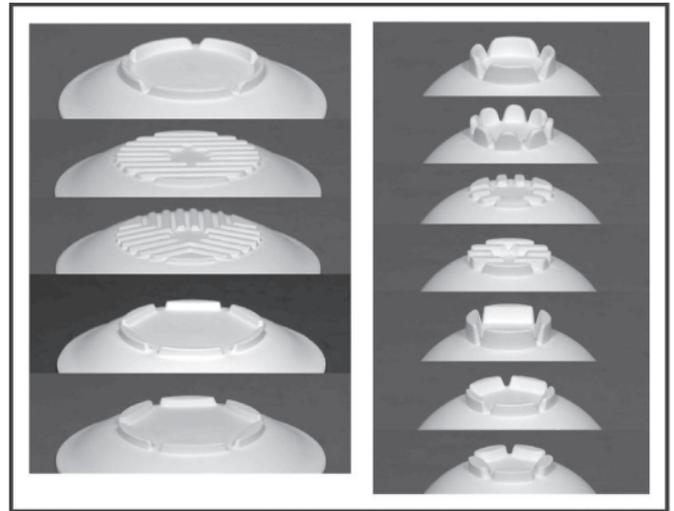


図3 足の石膏モデル作成例



図4 洗浄、水抜け確認



図5 基本形状

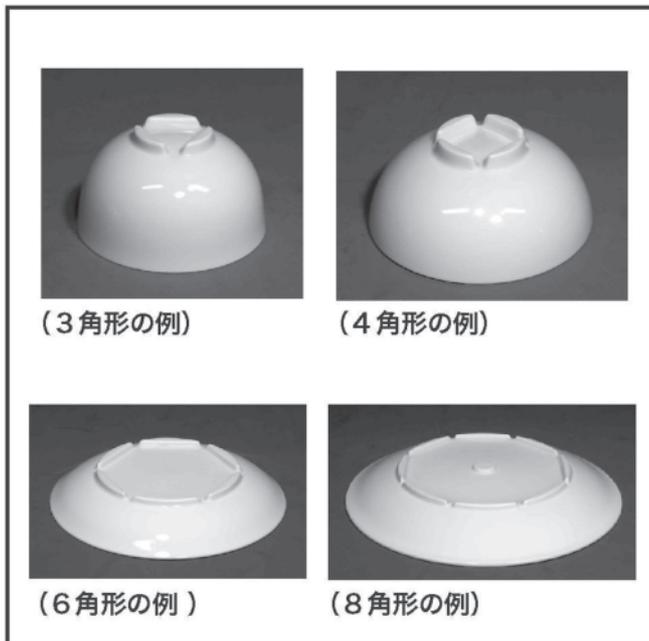


図6 開発品の、多角による足部
（3角、4角、6角、8角）

洗浄試験については、電機工業会では細かく規定を設けて行われているようであるが、これは食器洗浄乾燥機開発の構造に関わる（機能・効力）ものであり、食器開発においては通常の家で使用する汚

れ（簡易）として行った。形状レベルにおいては、食器同士がくっつかず、シャワー状態となった水もしくは熱湯が当たる（通る）限り、問題はなかった。また足からの水抜けについても問題なく、特にかごに伏せていれることとなるカップ類は、水もしくは熱湯は足に降り注ぐと同時に排出され、ドライキープの必要がないレベルにあり、一般的な足で見られる、たまった水もしくは洗剤の残りによる汚れも見られなかった。

4.まとめ

開発品は、食器洗浄乾燥機対応食器として市場性を持つ可能性があると考え。しかし実際に生産するとすれば、市場での評価もしくはモニターによる評価も必要と考える。その上でサイズやアイテムなど細部の検討を行い、和・洋・中華への対応（加飾表現）を考慮するとともに、食器洗浄乾燥機で用いることのできる回転体以外で食生活に必要なアイテムや形状の開発を行う予定である。

付記 本研究のうち、足部の水抜けに関しては「水抜けの良い食器」としてまとめ、特許出願（特願2005 - 175919）した。

- 連携プロジェクト研究 -

藻場再生のための食害動物対策技術開発

分担研究課題：幼胚残存率に及ぼす基質表面性状の検討

研究開発科 吉田英樹

総合水産試験場 桐山隆哉

1. はじめに

近年、海産資源の生育場となる藻場が消滅する磯焼け現象が周辺海域で広く確認されている。この磯焼けの原因の一つである魚類による食害への対策として、生育した海藻が食べられにくくかつ海藻が着生しやすいブロックの形状・素材などについて検討している¹⁾。

今年度は、特に海藻が残存しやすいブロックを製作するため、長崎県内で大量に排出される溶融スラグを主原料としたブロックの幼胚残存率を調査し、一般的に用いられているコンクリートブロックと比較することにより、溶融スラグの海藻着生ブロック素材としての適性について検討した。

2. 実験方法

2.1 原材料

ブロックの主原料に用いる溶融スラグは、焼却灰や下水汚泥を1200～1500℃の高温で溶融し、水砕したものである。平成14年度には県内で約5,500トンの溶融スラグが排出されている。長崎県が平成15年度に策定した「長崎県溶融スラグ有効利用指針」によると、県内の溶融スラグの発生量は平成20年度に16,000トン、平成30年度には39,000トンに達すると予想されており、その有効利用が望まれている。

本研究では、佐世保市下水処理場で下水汚泥を溶融処理したスラグを用いた。溶融スラグに焼結助剤となるガラス粉および成形強度を付与する糊剤を添加して、適量の水で混合し、成形用の原料とした。

2.2 ブロック作製

上記溶融スラグ粒を油圧プレス機を用いて、252×126×15mmの大きさに成形した。成形にあたっては、プレス圧を5、10、15及び20MPaと変

化させ、プレス圧が成形品や最終製品に及ぼす影響について検討した。試料の焼成は、100℃/hで昇温し、950℃で30分保持した後炉冷とした。作製した試験体は、ダイヤモンドカッターで100mm×50mm×10mmのサイズに切り分けて幼胚残存試験に用いた。

また比較のため、一般的なコンクリートブロックを購入し、平面部分を上記の溶融スラグの試験体と同様の大きさに切り出して実験に用いた。

2.3 表面形状観察

成形時のプレス圧の違いによって、上記溶融スラグ試験体の表面凹凸がどの程度異なるのか調べるため、デジタルマイクロスコープ（VHX-100、キーエンス製）を用いて、試料表面の観察を行った。

2.4 幼胚残存試験

幼胚とは、200～300μmほどの小さな海藻の種子で、成熟すると海中に放出される。落下した幼胚は仮根を出して岩石等に固着し、そこで成長を始める。自然海域では波や海流により固着した幼胚が流されることもあるので、幼胚残存率は海藻着生ブロックを製造する上で重要である。

幼胚残存試験の手順は次のとおりである。まず上記の溶融スラグ試験体、コンクリート試験体及び幼胚密度測定用のスライドガラスを水槽内に設置し、幼胚を投入して、攪拌により均一に分散させた後24時間静置して、その表面に幼胚を付着させた。次に、水槽から取り出した各試験体の表面に6リットル/minの吐出量で水を流し、流水前後の幼胚の数を計測して幼胚残存率を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 溶融スラグ試験体の表面形状

デジタルマイクロスコープにより得られたプレス圧5および20MPaで作製した試験体の3次元画像（側面図）を図1に示す。これによれば、試験体表面のくぼみのサイズは、プレス圧5MPaでは直径及び深さがそれぞれ最大で1mm程度であった。一方、プレス圧20MPaでは直径、深さともに200～300 μm であった。ホンダワラの幼胚のサイズが200～300 μm であることから、いずれのプレス圧で作製した試験体においても、物理的には幼胚が入り込めるサイズの凹凸になっていることが分かった。

3.2 幼胚残存率

幼胚残存試験の結果を図2に示す。コンクリート試験体の幼胚残存率が最も高く約88%であった。一方、溶融スラグ試験体の幼胚残存率は、いずれのプレス圧でも低い値を示し、最大でも35%と、コンクリート試験体の3分の1程度であった。

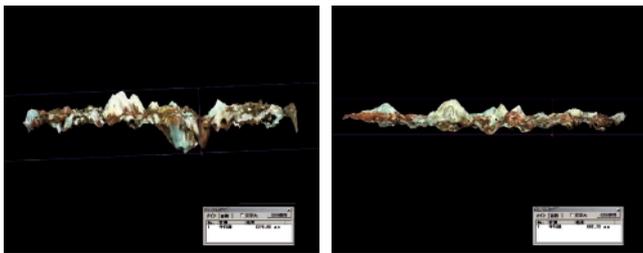


図1 デジタルマイクロスコープにより得られた三次元画像の側面図
成形圧：5 MPa（左）、20MPa（右）

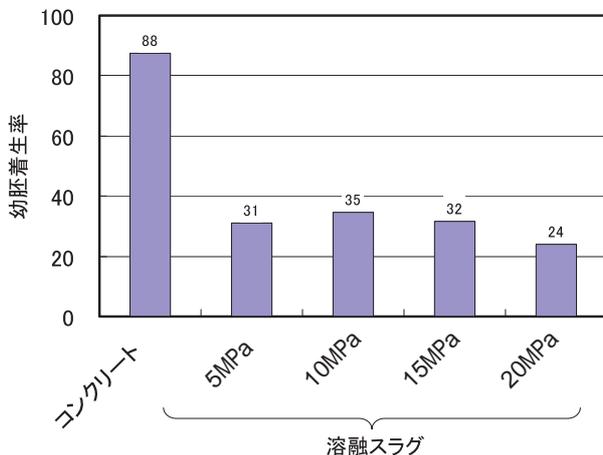


図2 各試験体の幼胚残存率

3.3 試験体表面の微構造観察

溶融スラグ試験体の幼胚残存率が低い原因を検討するため、走査型電子顕微鏡（JSM-6300F、日本電子製）により試験体の表面観察を行った。観察結果を図3に示す。コンクリート表面は数 μm オーダーの凹凸があるのに対し、溶融スラグ表面は凹凸が非常に少ない。これまでの研究で、表面が平滑なブロックは固着に要する時間が長くなることが知られている²⁾。幼胚は、ブロック表面に落下した後、100～200 μm 程度の仮根を出し、仮根の表面に発生した粘着物質で固着する。したがって μm オーダーの凹凸があるコンクリート表面は、仮根を固定しやすい環境にあったと考えられる。一方、コンクリートに比べて μm オーダーの凹凸が少ない溶融スラグは、仮根を固定しにくい状態であったと考えられる。

4. まとめ

海藻が着生しやすいブロックの作製について検討

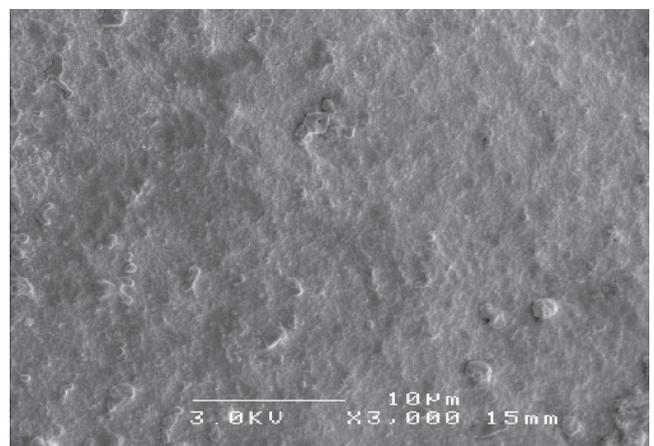
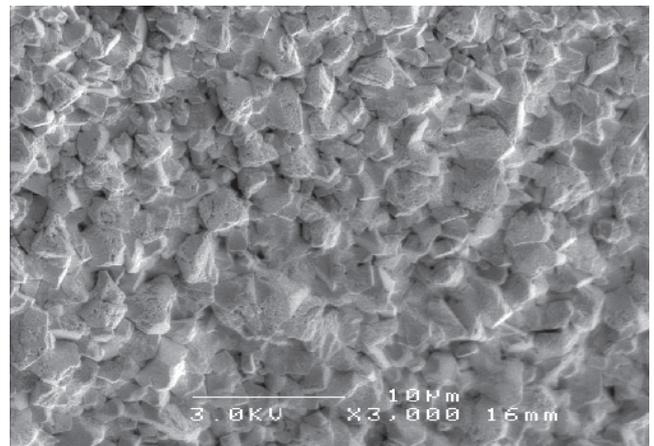


図3 試験体の電子顕微鏡写真
コンクリート（上）及び溶融スラグ（下）

するため、ブロックの素材としてコンクリートと溶融スラグを用いて、ホンダワラ幼胚の残存能力を比較する試験を実施した結果、以下のことが明らかとなった。

（1）溶融スラグブロックは、プレス圧が低いほど、表面凹凸が大きく、幼胚の滞留に適すると考えられるmmサイズの凹凸を有していた。

（2）溶融スラグブロックの幼胚残存率は、コンクリートブロックの3分の1程度だった。

（3）素材による残存率の差は、 μm サイズの微小な表面凹凸によると推測される。

今後は、溶融スラグブロックの幼胚残存率向上を目的として、 μm オーダーの微小な表面形状制御と幼胚残存との関係について検討する。

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

文 献

- 1) 吉田英樹、桐山隆哉、長崎県窯業技術センター研究報告、51、39-41、2004
- 2) 奥田武男、月刊海洋科学、175、38-44、1985

- 経常研究 -

食器洗浄機対応食器の開発

- 機能性釉薬の開発 -

陶磁器科 秋月俊彦・大串邦男
山口英次

1. はじめに

近年、食器洗浄機は、学校や病院の給食用、あるいはホテル・レストランなどの業務用に留まらず、家庭においても、その普及率は年々増加している。そのような中、食器洗浄機での洗浄を前提とした陶磁器製の食器には、従来とは異なる特性が求められている。

一般的に食器洗浄機用の洗剤には、食器の汚れを落とすために、珪酸塩等の研磨剤が含まれているが、これが逆に食器の釉表面を傷つけることになり、汚れが落ちにくくなる原因の一つとなっている。

そこで本研究では、洗剤に含まれる研磨剤に対して傷が付きにくい釉の開発を目的として、釉薬の高硬度化について検討を行った。さらに、釉薬の親水性と撥油性を向上させることで、食器表面と油汚れとの間に容易に流水が入り込み、汚れを落ちやすくする機能性釉薬の開発についても検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 高硬度釉の開発

県内で高純度シリカ製造の副生成物として廃棄されている非晶質な微粒シリカ（図1）を、市販の石灰釉に添加して高硬度釉を調製した。素焼きした試験体に市販の石灰釉を施釉後、調製した高硬度釉をスプレーコーティングした。その後、SK10で還元焼成を行い、得られた焼結体について、JIS-A5209に準じて落砂式摩耗試験（図2）を行った。

2.2 釉薬の親水・撥油化試験

皿形状の試験体の半面に、市販の石灰釉を施釉し、残り半面には微粒シリカを添加した釉薬を直接施釉し、SK10で還元焼成した。得られた試験体について、赤インクで着色した水の中に入れ、取り出した

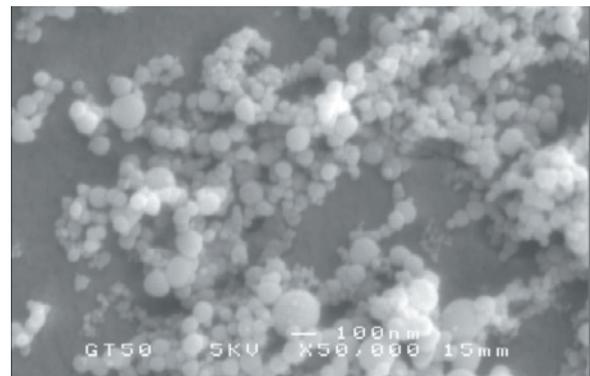


図1 微粒シリカのSEM写真



図2 落砂式摩耗試験

後、壁に立てかけ、目視による親水性の比較を行った。さらに、油性のインクで着色した市販の食用油を、試験体内面に均等に塗り、目視による撥油性の比較を行うと共に、一般家庭用の食器洗浄機（National製 NP-60SS5）にセットし、洗剤無しの水洗のみで4分間洗浄し、油汚れ落ちの比較を行った。

3. 結果及び考察

3.1 釉薬の耐摩耗性

コーティング材の微粒シリカ添加量と、落砂式摩耗試験による摩耗量の関係を図3に示す。微粒シリカの添加により、摩耗量が低下し、試験の結果から、市販の石灰釉に高純度で微粒のシリカを添加することで、研磨剤に対する耐摩耗性が向上することが確かめられた。

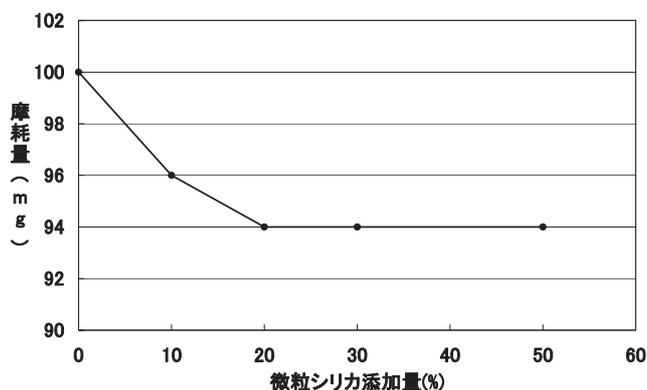


図3 微粒シリカ添加量と摩耗量の関係

3.2 釉薬の親水・撥油性

上記釉薬の高硬度化のために使用した微粒シリカは、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のナノサイズであることから、釉薬表面がナノレベルの凹凸となり、親水性を示すことが予想された。そこで、市販の石灰釉に微粒シリカを内割で20%添加したものをコーティングして焼成後、親水性を確認した結果、図4に示すように市販石灰釉のみのものに比べ、シリカ20%添加したものは水の付着・残存が多く認められた。このことから親水性の向上に微粒シリカが寄与していることが示唆された。しかし、微粒シリカの添加によって必ずしも油汚れが落ちやすくなる傾向は認められなかった。そこで、釉薬中の石英分を適正量、微粒シリカに置き換えたオリジナルの釉薬（開発釉）を用いることで、目視により撥油性の向上が認められた。そこで実際に、食器洗浄機にかけ、



市販石灰釉 100% ← | → 市販石灰釉80%
微粒シリカ20%

図4 着色インクによる親水性の試験結果



市販石灰釉 ← | → 開発釉

図5 着色した油による水洗試験後の試験体

洗剤無しで4分間水洗のみを行った結果、図5に示すように、市販石灰釉より油落ちが良好であることが確認できた。

今後、より油落ちの良好な配合の検討と共に、水や油との接触角の測定や表面の凹凸状態、組織の観察など、機能発現の原因についても検討を行っていく。

尚、本研究の内容については「機能性陶磁器」として特許出願したので併せて付記する。

- 経常研究 -

鑄込成形による磁器パイプ製造技術の開発

陶磁器科 久田松学・小林孝幸・山口英次
研究開発科 山下行男

1. はじめに

本県陶磁器産業の活性化を図るキーワードとしてこれまでにない「新分野製品の拡大」が挙げられる。本研究では、陶磁器業界の既存設備や技術により製品展開可能な磁器パイプの製造技術を確立するとともに製品開発の支援を行い、「新分野製品の拡大」を図ることを目的として、磁器パイプの製造技術を検討した。磁器によるパイプは成形や焼成による変形が生じやすく、また材質の強度や破損に対する不安から、これまで殆ど開発されていない。このため、鑄込み成形を前提として成形方法や乾燥方法、焼成方法などについて比較検討を行った。さらに、検討に基づき製品化の一例として磁器パイプによる手摺りの試作を行った。

2. 実験方法

本研究では、長さ1m、口径35mm、60mm、100mmの丸型、及び35mm角、60mm角の角型の磁器パイプを目標として、歪みの無い均質な製品を得るための成形方法や乾燥方法、焼成方法などの製造技術について、本焼成品の変形や反りを比較検討し、各工程の評価を行った。

2.1 成形方法

鑄込み成形方法では、特に粘土粒子の並び（配向性）による変形が考えられる。このため、型の上から泥漿を鑄込む従来の排泥鑄込み成形と圧力を利用して型の下部から泥漿を鑄込み、着肉後型の下部から真空引きで排泥する成形の2種類の方法について比較した。成形には、天草陶土に水分30%、分散剤として珪酸ソーダを添加した泥漿を使用した。

2.2 乾燥方法

成形品の取扱いについては、脱型時の変形や不均

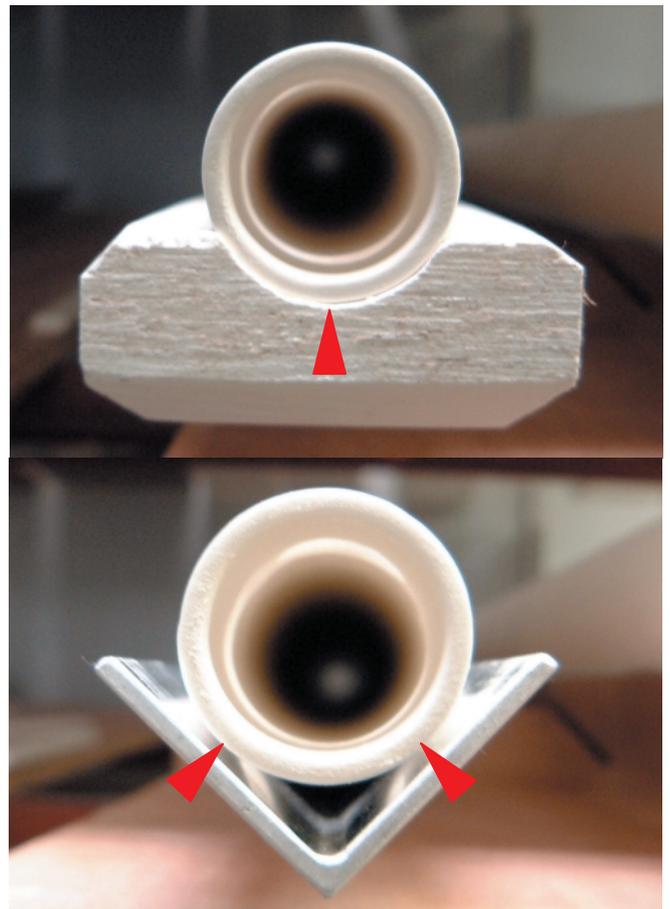


図1 1点支持乾燥（上）、2点支持乾燥（下）

一な乾燥のため収縮速度の違いによって生じる割れや変形、反り等が考えられる。そこで、成形品を脱型、乾燥するためのハマについて検討し、石膏ハマを用いた1点支持による乾燥と、アングルを利用した2点支持による乾燥を比較した（図1）。

2.3 焼成方法

焼成方法は、平置きと吊しによる焼成を比較した。平置き焼成は、棚板にパイプを水平に置いて焼成し、吊し焼成では、さやを製品の高さまで積み上げ、パ

イブの鑄込み口部に開けた吊し穴に炭化ケイ素棒（以下吊し棒）を通してさやに吊した。なお、直火による変形を避けるためさや内部に吊して焼成した（図2）。焼成は、ガス焼成炉によりSK10で還元焼成を行った。

2.4 磁器パイプの補強・飛散防止方法

材質の強度や破損に対する不安を考慮して補強や飛散防止方法など製品化のための技術を検討した。磁器パイプ空洞部に芯材として直径5mmのステンレス棒をセットし、モルタルを充填することで芯材を固定した。また、多様な製品展開を意図してパイプ中心部に貫通する空洞を残すための補強・飛散防止方法として、金属メッシュとモルタルやエポキシ系樹脂を用いた方法を検討した（図3）。

3. 結果及び考察

成形では、型の高さが1300mmあるため、口径が小さいパイプの場合、従来の鑄込み方法では注入した泥漿が型面に直接触れたり、高さがあるため注入した泥漿が飛び散って型に付着することによって均質な成形体を得られなかった。一方、圧力を利用して型の下部から泥漿を注入する方法では、均質な成形体を得ることができた。

乾燥方法では、1点支持による乾燥の場合、乾燥が不均一であると同時に、収縮に伴って成形体と石膏ハマに隙間ができ成形体の可動範囲が広がるため反りが生じやすくなる。一方、2点支持による乾燥では、アングルを使用することにより成形体下部にも空間が生まれ比較的均一に乾燥し、常に2点で支持されるため反りが出にくいといえる。

焼成方法では、平置き焼成に比べ吊し焼成の方が自重による下方への引きにより、反りが少ない焼成品が得られた。しかし、吊し穴を開けた鑄込み口部分が楕円に変形し、これによってパイプ本体に変形が生じる（図4）。口径が大きく、重量の大きなパイプほど変形は大きくなった。これは、吊し棒に接した吊し穴部分が自重によって引っ張られることにより等方的な収縮が妨げられたことによるものと考えられる。

図5は、焼成品の変形や反りを比較したものである。従来の鑄込成形で石膏ハマを使った1点支持による乾燥では、乾燥段階での反りが見られ、焼成後の測定では吊し焼成したものに比べ平置き焼成した



図2 吊し焼成

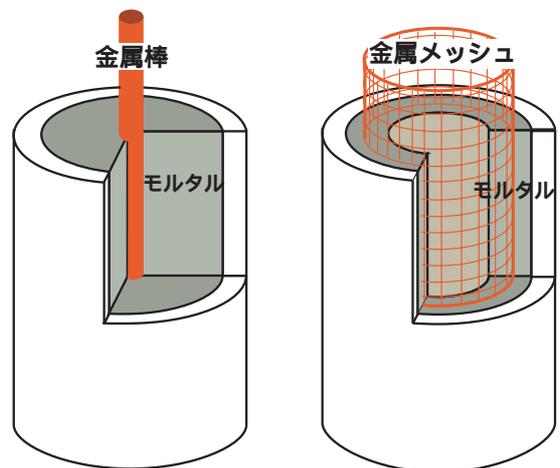


図3 補強・飛散防止方法

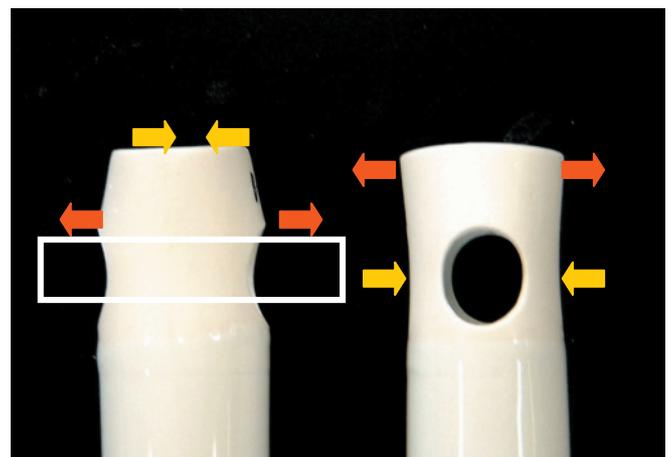


図4 吊し焼成による吊し穴部分の変形

ものは大きく反った。圧力を利用した鑄込成形により、吊し焼成したものは1点支持による乾燥でも反りは少なくなった。さらに、圧力を利用した鑄込成

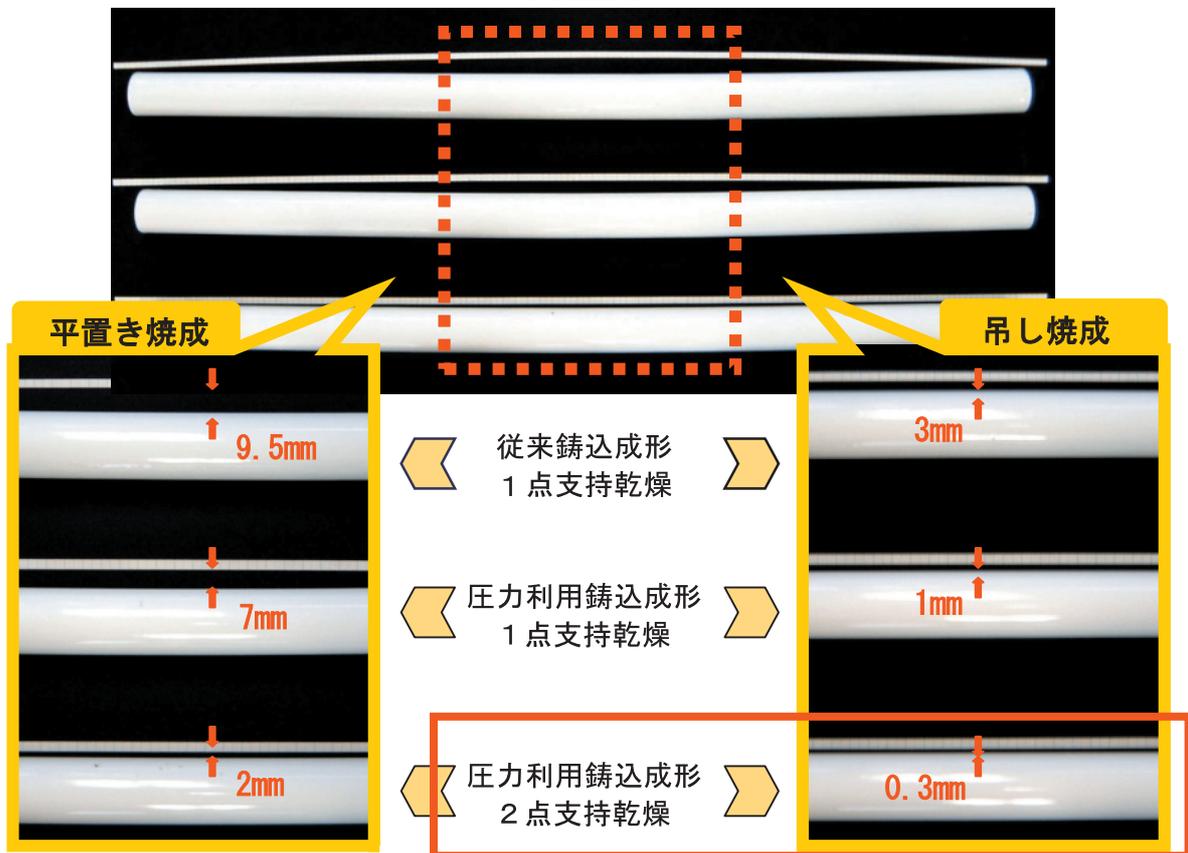


図5 成形、乾燥、焼成の違いによる変形（反り）

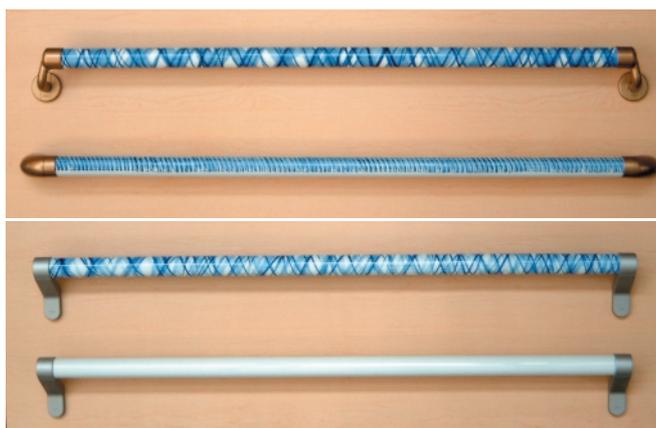


図6 磁器パイプによる手摺り

形品をアングルを使った2点支持乾燥し、吊し焼成したものが最も反りが少ないことが分かった。

最も反りが少ない製造方法により、長さ1m、口径35mmの磁器パイプを作製し手摺りの試作を行った（図6）。

4.まとめ

新たな製品分野の拡大を目的として、磁器パイプ製造技術について検討し、手摺りの試作開発を行った。

製造技術では、圧力を利用した鑄込み成形により2点支持乾燥した成形品を吊し焼成することで反りが少ない焼成品を製造することができた。しかし、吊し焼成については、今後更に吊し部分からの変形を抑える方法を検討する必要がある。

- 経常研究 -

製品の「使いやすさ」と形状設計技術に関する研究

- ユニバーサルデザイン製品の評価技術・設計技術の構築と製品開発 -

研究開発科 桐山有司

九州大学大学院芸術工学研究院 村木里志、齋藤誠二、箕原大悟

1. はじめに

1985年にユニバーサルデザイン（以下UD）の考え方が提唱され、2000年にはUD製品の市場は2兆円を超え、年々市場が拡大しており、かなりの潜在的市場が存在すると考えられ、今後大きなカテゴリーとなることが予想される。（図1）

本研究は、「手」と「モノ」の関係に焦点をあて、ドアノブを対象に、UD製品開発のための評価技術及び設計技術の構築を目的とする。人間工学的手法を用い、行動評価、心理評価についてデータの分析を行うとともに、測定データと主観調査の相関関係についての検証を行い、人間工学的評価手法のUD製品開発における有効性についての考察を行った。

2. 方法

既存のレバーハンドル式ドアノブの問題点（使いにくさ、不満など）についてリサーチを行い、課題の整理・分析をもとに仮説を立て、実験装置（ドアノブ）を製作。被験者に実験装置を使用してもらい、行動評価（動作解析及び筋電図測定など）及び心理評価（アンケートでの主観調査）を実施して、測定データと主観調査の相関関係について検証を行った。（ドアの寸法などモジュールは既存の値を設定。）

3. 結果及び考察

3.1 仮説の設定

a. 既存のドアノブについて、ドアの開閉の時のレバーハンドルの使いにくさ・問題点・違和感などについてのリサーチを行った。回答では、ドア開閉時のドアノブの角度や形状などについて課題があることがわかった。回答によると、ドア開閉時のハンドルの傾きが障害者や高齢者には、不便さを感じていることがわかった。得られた課題について、課題解決のための仮説を立て、実験装置（図2）を用い

レバーハンドル式ドアノブについて考察を行った。

3.2 行動評価

a. 筋電図の測定による評価（図3）

ドアの開閉に必要な上腕二頭筋など5カ所の筋肉に電極を付け、被験者（高齢者男女20名、健常者男女20名）にハンドルをにぎる、ひねる、押す、引くなどドアを開閉する際の動作を行ってもらい、電極を取付けた各5カ所の筋肉の筋積分値により、筋活動量を求めた。

その結果、ドアノブの角度の違いによって筋活動量に差があることがわかった。

b. 動作解析による評価（図4）

2台のカメラを設置して、被験者がドアを開閉する動作を3次元の画像として取り込んだ。被験者の肘、手首など4カ所にマーカーを付け、立体画像として抽出して、それぞれのマーカーが移動した際の稼働角を求め、最大角と最小角との数値差によって稼働域を求めた。

その結果、ドアノブの角度が、指の付け根や手首、肘などの動きに影響を及ぼしており、稼働域に差があることがわかった。



図1 ユニバーサルデザイン製品の市場規模



図2 実験装置



図3 筋電図の測定

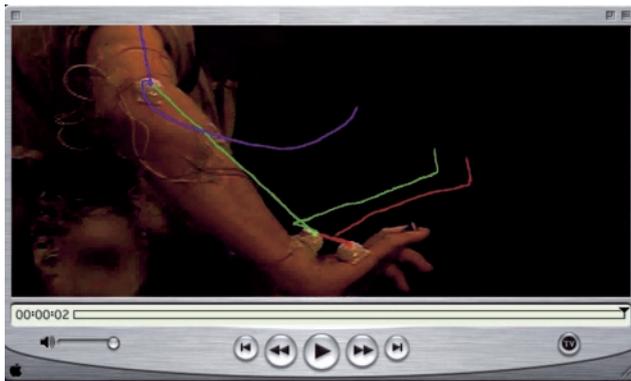


図4 動作解析



図5 主観調査

3.3 心理評価

a. アンケート調査による主観評価（図5）

ドアを開閉する一連の動作の中で、にぎりやすさ、ひねりやすさ、押しやすさ、引きやすさについての主観調査を行った。

主観調査は、高齢者（男女20名）及び健常者（男女20名：主に若壮年層）を対象に行った。ドアノブの角度を変えながら、それぞれの角度について被験者のチャート式のアンケート用紙の回答をもとに、使いやすさについての主観調査を実施した。

集計の結果、にぎりやすさ、ひねりやすさ、押しやすさ、引きやすさ及び総合評価についての傾向がわかり、それぞれの動作について使いやすい角度がわかった。

4.まとめ

筋電図による測定の結果からは、最も筋活動量の小さい（筋肉に負担の少ない）角度が得られた。

動作解析の測定結果からも、最も上肢の稼働域が小さい（腕や手の動きが少ない）角度が得られた。

またアンケートによる主観調査からも、被験者が最も「握りやすい」、「開けやすい」など使いやすく感じる角度がわかった。

行動評価（筋電図の測定及び動作解析）から得られた最も身体に負担や動きが少ない値と、心理評価（主観調査によるアンケート）から得られた「使いやすい」と感じている値には、何らかの相関があることがわかった。

このことから、これら行動評価の測定結果及び心理評価の分析結果については、近似的な相関関係があることが確認でき、人間工学的手法がUD製品の開発における評価手法として、有効であることが推測された。

次年度は、握圧実験を行い、角度の違いでの圧力の分布や大きさを測定して、同時に主観によるアンケート調査も行い、これらについても、人間工学的評価手法と主観調査との相関関係についての検証を実施して、人間工学的手法のUD製品開発プロセスにおける有効性についての研究を行う。

また、これまでの実験結果から得られたデータをもとに、コンピュータでの形状のシミュレーションを行い、ドアノブの製品化を図る。

はりつき指導事業

陶磁器科 兼石哲也・矢野鉄也
山口英次・大串邦男
研究開発科 木須一正・森田ミハル

1 はじめに

本事業は、県内陶磁器製造プロセスにおいて、欠点の発生等の緊急的対応が必要な技術課題が生じた時、窯業技術センターから専任の指導担当者を企業に派遣して、最長3月間の技術指導や工程の管理を行うことを目的としている。平成16年度は、11企業に対し、陶土や絵具、釉薬、焼成等について技術指導を行った。

また、上絵製品の鉛溶出対策として窯元、上絵付業、商社を対象に鉛溶出試験を実施し（3回、試料623点）その結果を踏まえ上絵焼成条件の改善のための技術指導を行った。

2. 内 容

2.1 焼成炉変更による素地、釉薬の評価

トンネルキルンは窯詰め量等により炉内雰囲気、炉内温度差等にバラツキが大きい為、パッチ炉（アッパーダウン方式）を新設し焼成しているが、製品の一部にシバリングが発生した。その為、トンネルキルン焼成品とパッチ炉焼成品の熱膨張を調べ、焼成温度を高めることにより解決を図った。しかし、マット系の釉薬に若干の艶が出たため、カオリン系を多く配合するよう指導した。

2.2 トッテン土を利用した有色坏土の開発

未利用の地元粘土（トッテン土）を65～85%、蛙目粘土を10～15%、長石0～25%の範囲で調合した。トッテン土は鉄粉が多く含まれているため器質になり、「ブク」が発生し易い。その為、配合土の粒子を小さくさせた有色坏土を開発した。

2.3 深みのある青磁釉の開発

タルクが含まれた石灰釉は、酸化鉄を添加しても発色が悪いため、長石を多くした釉薬に酸化鉄を

1%以内で添加した。また、砒系釉薬は石灰石と炭酸バリウムを配合し青色系に発色させた。各釉薬共、発色の深みを出すため、粒度を粗くして厚く施釉した。

2.4 排泥減少に伴う坏土の調整

排泥は、釉薬、坏土、絵具等が含まれ、その中でも釉薬の量が多い。自動施釉機からロボット施釉機に切り替えたため、排泥の排出量が減少し、排泥をリサイクルしていた坏土の配合の変更が求められた。排泥の排出量と坏土の生産量から配合割合を求め、テスト試験を行い徐々に量産体制へ移行した。

2.5 長崎絵具の印刷による色サンプル作成指導

長崎絵具の多色化にともないスクリーン印刷により色サンプル（カタログ）を作成したがチヂレやピンホールなどの欠点が発生した。このため、絵具の調整、印刷方法の改善を行って解決した。

2.6 アルミナシート開発指導

焼成支持体としてのアルミナシートをスクリーン印刷によって作製した。材料調整及び印刷（版厚、オイル比、他）調整を行って、支持体として利用できる範囲を見出した。

2.7 急須内側の釉ハゲ防止

急須内側に釉ハゲが発生した原因について考えられる項目について試験をおこなった。まず、本焼き直前の急須内側の釉薬を調べた。その結果、釉薬層に三日月形にヒビが発生していた。欠点発生の要因として 素焼き温度等の把握 施釉方法（釉タレ、空気の巻き込み等） 施釉後の乾燥等を検討し、急須内側の釉薬の状態について確認等を行うこ

とにより釉ハゲが改善された。しかし工場内の温度、湿度などの要因による欠点も考えられる為、再調査が必要である。

2.8 色釉の調合と効果的な利用方法

色釉による加飾で、発色（単色）や組み合わせによるコントラストなど、狙いとする効果が得られなかったため、基礎釉の設定と顔料の種類や添加量を指導することで狙いとする6種類の色釉を調合し、組み合わせの順序や厚みの調整によって効果的な色釉が得られた。

2.9 本焼成によるヤエンと高台部の変色

パラフィンにアルミナを入れた撥水剤をヤエンと高台に施したところ、本焼成で黄色から赤褐色に変色した。当センターのアルミナ入りの撥水剤をヤエン部に施し、センターの窯で焼成しても赤褐色に変

色した。対応として、石英粒をパラフィンに入れた撥水剤をヤエン部に施すとヤエン部に変色は見られなかった為、石英を使用するよう指導した。尚、アルミナで発色する場合、坏土の中に可溶性塩類が含まれている可能性があるため、坏土の試験が必要である。

2.10 素焼きの焼成方法

素焼き焼成時の炉内温度を把握するため熱伝対を用いて調べた結果、190 の温度差があり、素焼製品の強度や寸法にバラツキが見られた。そこで、火入れ後、数時間、扉を数cm開けたまま焼成し、燃焼ガスを外に排出した。また、自動制御プログラムの出力調整、炎道口の調整、ダンパー調整等を行うことにより炉内温度差も少なくなり、強度や寸法のバラツキも無くなった。これによりパット印刷時の破損、印刷精度向上した。

長崎県窯業技術センター平成16年度研究報告(第52号)

平成17年12月(2005年)発行

発行所

長崎県窯業技術センター

〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷605-2

発行者 所長 福村 喜美子

電話 (0956) 85-3140

F A X (0956) 85-6872

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

メール info@crcn.jp

Published by

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

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

Nagasaki 859-3726, Japan

T E L | +81-956-85-3140

F A X | +81-956-85-6872

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

E-mail address | info@crcn.jp

印刷所 株式会社 つじ印刷