

目 次

研究報告

【連携プロジェクト研究】

- 01** 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

【経常研究】

- 06** 水環境におけるリン固定と回収プロセスに関する研究

- 12** 傾斜機能材料技術を利用した光触媒製品の開発

- 17** 紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発

ノ ー ト

【経常研究】

- 22** 食器洗浄乾燥機に対応した釉による加飾技術の開発

- 26** ユニバーサルデザイン製品の開発プロセスとその評価方法の研究

- 29** 電子レンジ対応食器の開発

■ 研究の概要

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

研究開発科：阿部久雄・高松宏行・木須一正

農作物鮮度保持、害虫忌避などの生理活性をもつ物質を徐々に放出する、粘土鉱物系の複合材料開発を目的として、熱処理により層間水を完全に除いたモンモリロナイトを、テルペンなど有機化合物と直ちに接触させ、有機・無機複合材料を作製した。モンモリロナイトの層間に導入された有機化合物は、層間から徐々に脱離する徐放性を示した。これらを直径2～5mmの造粒体に加工した試料は、野菜鮮度保持、防ダニなどの生理活性を示した。

水環境におけるリン固定と回収プロセスに関する研究

研究開発科：高松宏行・阿部久雄

富栄養化問題の対策として、水環境中のリン除去技術が求められている。一方でリンは有限な資源であり、一度利用したリンを再利用するリンの循環技術が求められている。そこで、水環境中のリンを吸着する吸着材を開発した。リン吸着材1gあたり6.9mgのリンを吸着可能で、吸着したリンは水酸化ナトリウム水溶液で脱着し、資源として回収可能である。高濃度にリンを含んだ排水を環境に流出する前に高度処理する用途に適している。

傾斜機能材料技術を利用した光触媒製品の開発

研究開発科：狩野伸自・山口典男

光触媒が基材から剥離するのを抑制する為に、光触媒と基材の傾斜構造を有した焼結体を作製することを目的とした。チタニア被覆シリカ粉末と各種基材粉末の比重差を利用して、遠心分離機で傾斜構造組織を構築した。試料は、凍結乾燥後、放電プラズマ焼結法で焼結した。焼結体断面を電子線マイクロアナライザ(EPMA)で観察した結果、連続した傾斜組成を有する組織が確認できた。光触媒焼結体の表面に油を滴下し、紫外線照射を行うと油重量が減少した。

紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発

陶磁器科：吉田英樹・九州東海大学：村田貴広

半導体製造等の分野で必要不可欠な紫外線を発振するガラスレーザーシステム開発のため、紫外線発振源となるセリウムイオンを含有したガラス媒体の開発を行なった。これまでの研究では、高い紫外発光強度を示すものの、励起光の照射により発光強度が低下してしまう現象がみられた。そこで、この現象の解明を目的に発光強度が低下しないガラス組成の探索を行なった。その結果、発光強度の低下を防止できるガラス組成の発見には至らなかったが、熱処理により発光強度を回復できることがわかった。

■ 研究の概要

食器洗浄乾燥機に対応した釉による加飾技術の開発

陶磁器科：兼石哲也・吉田英樹・小林孝幸・山口英次

研究開発科：久田松 学

上絵加飾された食器を食器洗浄乾燥機で使用する場合、上絵の退色や剥離といった問題がある。このため、釉を彩色材料とし、反復生産を可能とするスクリーン印刷を用い、印刷再現及び素地への転写・焼成再現試験を行った。その結果、粘性原料を減じた釉により、厚み及び画像再現の良い焼成物を得ることが可能となった。また、釉を効果的に生かすための輪郭線となる絵具の調整、印刷・焼成試験も行い、クリアな輪郭線を得ることができた。

ユニバーサルデザインの開発プロセスとその評価方法の研究

研究開発科：桐山有司・久田松 学

長崎県総合農林試験場：片岡正登

九州大学大学院：村木里志

長崎大学大学院：長尾哲男

高齢社会を迎え、人にやさしく使いやすいユニバーサルデザインの製品開発が望まれている。今ある製品の不便さに気づき、製品の不便さを解決することで、使いやすく安心して安全なユニバーサルデザイン製品を開発することができる。今回は日常生活品の中でも包丁などを対象に、既存品の使用状況や不便さに関する調査を実施して、人間工学的評価方法を用いた、ユニバーサルデザイン製品の開発に必要なプロセスの検討を行った。

電子レンジ対応食器の開発

陶磁器科：秋月俊彦・小林孝幸・山口英次

研究開発科：久田松 学

電子レンジを使って食品を温める場合、食品は温まりすぎても、器自体は熱くなりにくく素手で取り出せるよう、電子レンジで熱くなりにくい磁器素材と、加熱された食品からの熱が縁の部分まで伝わりにくい形状について検討を行った。その結果、素材に関しては原料にタルクを用いたものが一般の磁器よりも20%以上熱くなりにくいことが分かった。また、形状に関しても縁を大きく反らせ、できるだけ食品から距離を置くことが有効であることが分かった。

－ 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

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

農作物鮮度保持、害虫忌避などの生理活性をもつ物質を徐々に放出する、粘土鉱物系の複合材料開発を目的として、熱処理により層間水を完全に除いたモンモリロナイトを、有機化合物と直ちに混合・接触させることにより、有機化合物／モンモリロナイト複合材料を作製した。シンナムアルデヒド、オイゲノール、シトラール、ゲラニオール、ヒノキチオールなど植物精油等を接触させて得られた試料の基底面間隔値は1.5～2.7nmと、層間水が無いときの0.95nm、層間に水分子が1枚入ったときの1.28nmのいずれよりも拡がり、試料の炭素含有量が15～20mass%であったことから、有機化合物がモンモリロナイトの層間に進入した複合材料が得られたものと考えられる。試料のCHN分析により、その炭素含有量は徐々に減少し、有機化合物を徐放することが分かった。炭素含有量の半減期を調べると、多くの試料が700hを超える一方、300hに満たないものもあった。示差熱分析により、供試有機化合物の脱離温度は、その原体の蒸発温度より30～60℃低くなることが分かった。試料を2～5mm径の造粒体に加工し、生理活性試験に供した。

キーワード：モンモリロナイト、インターカレーション、複合材料、精油、徐放、鮮度保持、害虫忌避

1. はじめに

国民の安全、清潔志向を背景に、抗菌製品市場は現在8,000億円超と云われており、繊維、樹脂、金属、建材などの多種・多様な民生品に応用されている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担持したものが主流であるが、最近では光触媒系抗菌剤など脱臭、有機物分解などの多機能型のものが上市され、特徴ある抗菌剤の開発が求められている。著者らはこれまで、層間にイオン交換能をもつ粘土鉱物のモンモリロナイトに金属錯体²⁻⁵⁾、植物生長調節剤（植物生長ホルモン）、ポリフェノールなどを接触させ^{6,7)}、抗菌、防カビなどの生理活性をもつ複合材料開発が可能であることを明らかにしてきた^{2),8-10)}。その後、熱処理直後のモンモリロナイトを金属錯体に接触させると、短時間にインターカレーションが進行することを見出したが、この方法は多くの天然物精油（主にテルペノイド）に対して適用できることが明らかとなった⁹⁾。本稿では、上記の方法を発展させ、熱処理モンモリロナイトをテルペ

ン等有機化合物へ直ちに接触させることにより、有機化合物と粘土鉱物との複合材料を効率よく作製する方法を見出したので報告する。

2. 実験方法**2.1 テルペン等有機化合物とモンモリロナイトとの接触による複合試料の作製**

遊星ボールミル容器に所定量のテルペン等有機化合物を秤取し、これに230℃で3h熱処理を施して、その層間を完全に脱水したモンモリロナイト（以下粘土鉱物）粉体を加え、回転数500rpmで15分間混合し、有機化合物／粘土鉱物系複合試料を作製した。粘土鉱物層間への有機化合物の挿入による複合化は、薄膜X線回折、CHN分析により確認した。

2.2 試料の徐放性及び加熱変化の評価

上記試料をシャーレにとり、これをドラフトチャンバー内にて25℃のシリコンラバーヒーター上に置き、空気流と接触させることにより、試料から有機化合物蒸気を徐放させた。試料を所定時間毎に採

取し、試料中の炭素含有量をCHNコーダー（カルロエルバ社製元素分析計）で測定し、試料からの有機化合物の徐放性を評価した。また、試料の加熱変化を示差熱重量分析により調べた。

3. 結果及び考察

3.1 粘土鉱物系複合試料の生成

遊星ボールミル内での混合・接触によって得られた各試料のX線回折図形を図1に、また、初期炭素含有量（作製して風乾3h後の炭素含有量）を表1に示す。図1にはそれぞれのピークから計算した底面間隔値を記入している。各試料の底面間隔値を対応する有機化合物名に対して示すと、シンナムアルデヒド：1.51nm、オイゲノール：2.69nm、シトラール：1.63nm、ゲラニオール：2.33nm、ヒノキチオール：1.88nm、ベンジルイソチオシアネート：1.13nm、ローズ油：1.77nmであった。これらは粘土層間に層間水が無いときの基底面間隔値である0.95nmや、同じく水分子が1枚入ったときの1.28nmと比較して、いずれも大きな値であり、粘土層間に水分子以外の分子が進入していることを示

表1 粘土鉱物系複合試料の炭素含有量変化（徐放性、25℃）

試料名 (複合有機化合物)	初期炭素含有量 (mass%)	炭素半減期 (h)
シンナムアルデヒド	16.1	650
オイゲノール	16.9	400
シトラール	19.6	>>700
ゲラニオール	18.9	280
ヒノキチオール	15.4	>>700
ベンジルイソチオシアネート	16.5	140
ローズ油	17.3	600

唆する。また、風乾3h後の試料中の炭素含有量はいずれも15~20mass%となっていること（表1）と併せて考えると、有機化合物と粘土鉱物の接触により、層間導入（インターカレーション）による複合化が起こったものと考えられる（以下複合試料と記す。）。

3.2 複合試料からの有機化合物の徐放性

複合試料の炭素含有量の変化の例を図2に、また、試料中の炭素含有量が初期値の1/2になる時間（炭素半減期と定義）を前出の表1に示す。複合試料の炭素含有量は空気流中で徐々に減少し、概ね図2に示すような変化を示した。炭素含有量の減少は粘土層間の有機化合物が徐々に放出（徐放）されたことを示す。有機化合物の徐放性を炭素半減期の長さで表すと、ローズ油：600h、シンナムアルデヒド：650hのように比較的長期の値を示すものがある一方で、ベンジルイソチオシアネート：140h、ゲラニオール：280hのように比較的短いものもあった。実用的観点からみた炭素半減期は各試料の用途により様ではないが、実用的な徐放期間を仮に3カ月とすると、対応する炭素半減期は700h程度と考えられる。表1においてその条件を満たすものは数例であり、今後は徐放期間の延長が必要である。

3.3 粘土鉱物系複合試料の加熱重量変化

示差熱分析により求めた供試有機化合物原体と、その粘土鉱物系複合試料における有機化合物の加熱減量温度を表2に示す。また、示差熱分析の例（有機化合物：オイゲノール、チモール、シンナムアルデヒド）を図3に示す。ここで、加熱減量温度は、示差熱曲線の吸熱ピークトップの温度とした。表2によれば、粘土鉱物系複合試料における有機化合物の脱離温度は、元の有機化合物原体の沸点と比較し

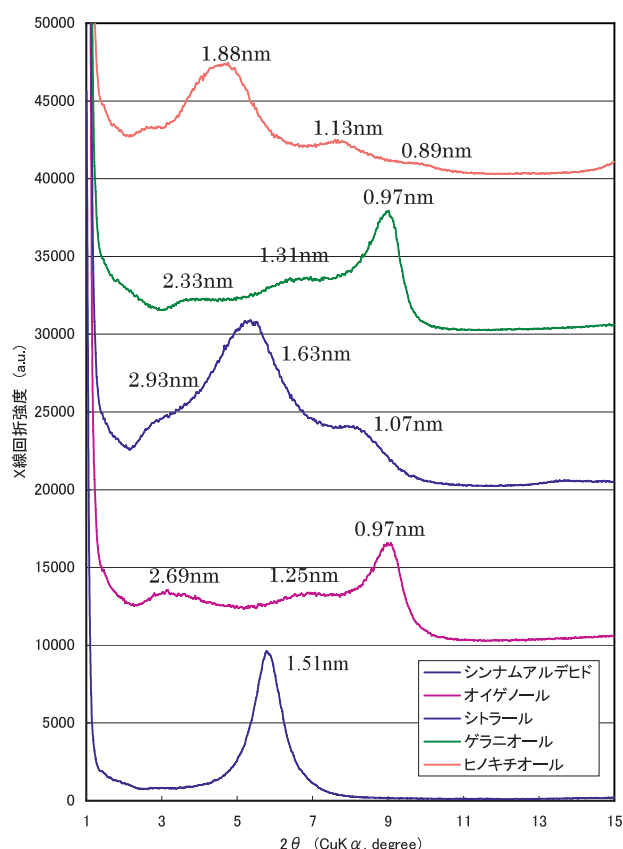


図1 有機化合物／粘土鉱物複合試料の薄膜X線回折図形

表2 有機化合物原体とその複合試料の加熱減量温度（℃）

粘土複合試料名 (有機化合物名)	原体	粘土複合試料
シンナムアルデヒド	220	180
オイゲノール	225	158
シトラール	153	-
ゲラニオール	172	140
ヒノキチオール	242	(165*)
ベンジルイソチオシアネート	200	165
ローズ油	173	142

(*大きな吸熱を認めなかった。)

ていずれも30～60℃低くなっていることが分かる。

オイゲノールは室温で液体であり、室温から150℃にかけて既にブロードな吸熱が見られ（図3-上）、蒸気の発生が起こったものと考えられるが、粘土鉱物との複合試料では、同じ温度域の蒸発は抑えられている。一方、175℃付近に吸熱のピークがあり、原体の相当するピークは225℃であることから50℃程度低下したと見る事が出来る。

チモールは室温で固体の物質であり、原体に見られる50℃付近の鋭い吸熱は融解によるものである（図3-中）。チモールと粘土鉱物との複合試料ではこの吸熱ピークは非常に小さい。複合試料の100℃付近の吸熱は昇華に伴うもので、チモール原体の159℃と比べて60℃低い。複合試料では150℃付近にも小さな吸熱があるが、これは層間に入っていないチモールの昇華によるものと考えられる。

このように、供試の有機化合物はモンモリロナイトとの複合化により、昇華が起こる温度がいずれも低くなる一方、低温度域の融解や昇華も抑えられる傾向にある。

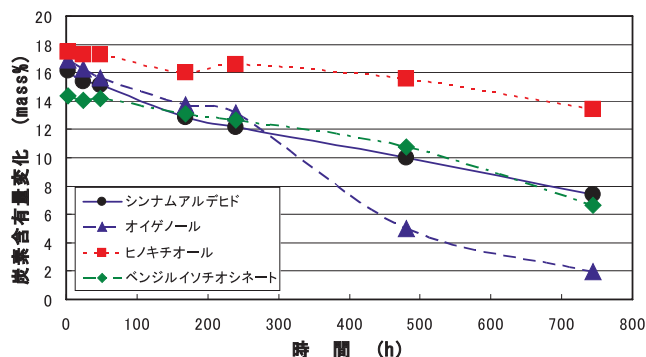


図2 有機化合物／粘土鉱物系複合試料の炭素含有量の変化（徐放性）

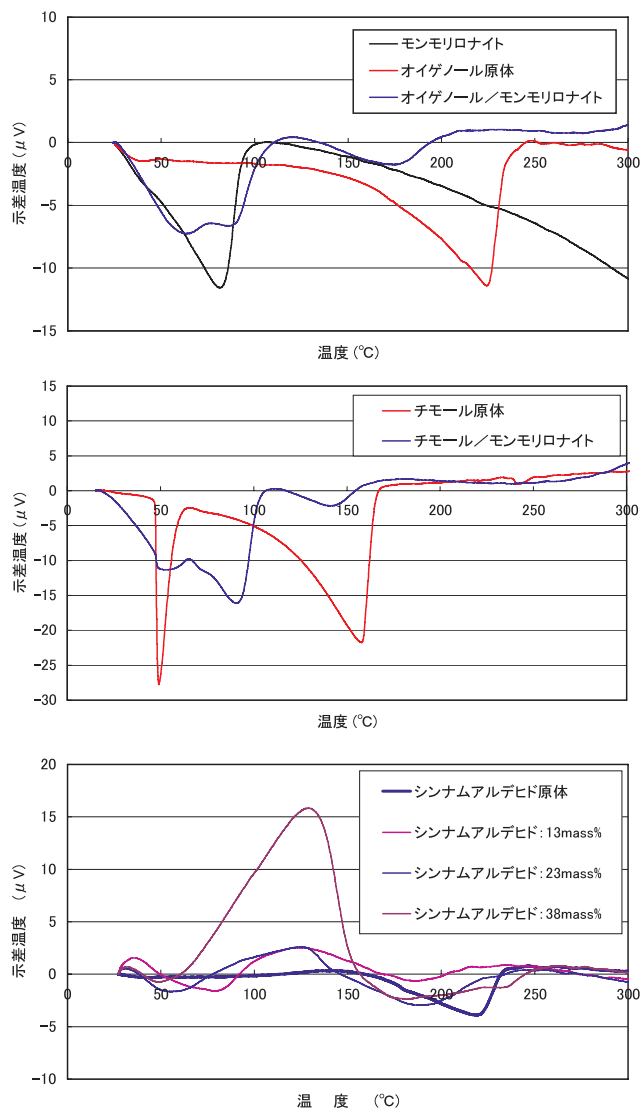


図3 有機化合物／粘土鉱物系複合試料の示差熱分析例（有機化合物は、上：オイゲノール、中：チモール、下：シンナムアルデヒド）

図3-下には、粘土鉱物に対して加えるシンナムアルデヒド量を段階的に増加していったときに得られる複合試料の加熱変化を示す。この実験は粘土鉱物層間への有機化合物の進入が起こる範囲を調べるために行った。この例では有機化合物添加量が13、23mass%までは、加熱減量温度は40℃程度低下する一方、38mass%では複合化前と同程度の200℃付近においても減量が起こっている。これは38mass%添加の場合、層間に入ることのできないシンナムアルデヒドが試料中に残存したためと考えられる。粘土鉱物の層間に導入された有機化合物の減量温度が、層間導入前のそれよりも低くなる原因は未だ不明であるが、有機化合物の蒸気圧が高められることになり、粘土鉱物との複合化は有機化合物



図4 粘土鉱物系複合試料の造粒体の外観

蒸気の徐放の点においては有利に働くものと考えられる。なお、シンナムアルデヒド／粘土鉱物複合試料の示差熱曲線において、50～150℃の範囲で発熱が認められるが、これは粘土鉱物の層間にないシンナムアルデヒドの酸化によるものと考えられる。

3.4 有機化合物／モンモリロナイト複合試料の生理活性と加工品試作例

ベンジルイソチオシアネート／粘土複合材料にイチゴ鮮度維持活性*が、また、シンナムアルデヒド及びヒノキチオール／粘土複合試料に防ダニ活性**がそれぞれ認められた。評価の詳細は本稿では割愛し別稿に譲る（*長崎県総合農林試験場の評価、**県立長崎シーボルト大学の評価）。造粒加工品の外観を図4に示す。

4. ま と め

熱処理によって層間水を完全に除いた粘土鉱物のモンモリロナイトを、テルペンなどの有機化合物と直ちに接触することにより、有機化合物／モンモリロナイト複合試料を作製した。本研究で得られた知見は次のとおりである。

(1) 熱処理モンモリロナイトと有機化合物を接触させて得られる試料の基底面間隔は、モンモリロナイトの脱水時の0.95nmから1.51～2.69nmへと、いずれの試料においても広がった。複合試料の炭素含有量が16.1～19.8mass%であったことと併せ、有機化合物がモンモリロナイトの層間に進入した有機化合物／モンモリロナイト複合試料が得られたものと考えられる。

(2) 得られた複合試料の炭素含有量は、空気中で徐々に減少する徐放性を示した。徐放性の程度を試料の炭素含有量が1/2になる炭素半減期で表すと、ベンジルイソチオシアネート複合試料のように140hと短命のものから、シトラール複合試料のように700hを超えるものもあり、有機化合物の種類によって一様ではなかった。

(3) 示差熱分析により調べた複合試料からの有機化合物の脱離温度は、有機化合物原体のそれよりも30～60℃低くなることが分かった。

(4) 本研究で得られた複合試料のいくつかは、イチゴ鮮度維持活性（ベンジルイソチオシアネート複合試料）、防ダニ活性（シンナムアルデヒド及びヒノキチオール複合試料）を示した。造粒加工などの形態に加工することが可能である。

文 献

- 1) 上田重晴、西野敦監修、抗菌・抗カビの最新技術とDDSの実際、エヌ・ティー・エス(2005) p.141.
- 2) 陶磁器製品用抗菌剤の製造方法、特許3579636
- 3) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、上田成一、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)、pp.489-495 (2001).
- 6) 成田榮一、粘土科学 40(3)、pp.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、pp.1-5 (2004).
- 8) 生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の製造方法、特願2004-101529
- 9) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、「生理活性ナノシートの開発並びにその応用加工技術の研究」、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.8-12 (2006).

- 10) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、田栗利紹、大橋文彦、浦川隆治、「有機金属錯体／モンモリロナイト複合材料の抗菌・防カビ特性」、平成18年度日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会、2006年12月15日、長崎市

「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）微研テクノスが共同で行った研究の一部である。

付記：本研究は長崎県産学官連携プロジェクト研究

－ 経常研究 －

水環境におけるリン固定と回収プロセスに関する研究

研究開発科 高松宏行・阿部久雄

要 約

水環境中のリンは、富栄養化の原因物質のひとつである。本研究では金属酸化物に着目し、水環境中のリンを吸着し、さらには吸着したリンを脱着し、リン資源として回収可能な材料を開発した。30種類以上の金属酸化物について、事業所排水の平均的なリン濃度に調製した模擬排水を用いてリン吸着能を評価した。また、吸着したリンは、脱着液として水酸化ナトリウム水溶液を用い、リン脱着能を評価することで、リンの吸脱着に有効な素材のスクリーニングを行った。また、スクリーニング結果より明らかとなったリンの吸脱着に有効な素材をアルミナ多孔体表面に担持したリン回収材を作製した。得られたリン回収材のリン吸着能を評価したところ、コバルト系リン回収材では2.3 mg-P/g、ジルコニウム系リン回収材ではコバルト系の3倍に当たる6.9 mg-P/gのリンを吸着した。リンを飽和状態まで吸着したリン回収材を脱着液に接触させることにより、高濃度リン溶液を得られることが明らかとなった。

キーワード：オルトリン酸イオン、吸着、リン資源回収、富栄養化対策技術、排水処理

1. はじめに

閉鎖性水域として代表的な本県の大村湾は、海水の出入りが少なく、各種排水、山林や田畑からの流入水に含まれるリン、窒素等が蓄積されやすい。そのため、湾全体の富栄養化が進行し、赤潮や有害藻類の異常発生などが深刻になっている。水産業や周辺県民への影響は大きく、富栄養化を抑制するためにはリンの削減が不可欠である^{1) 2)}。このようなリン除去を目的とした高度処理は一部の下水処理施設に導入されているだけで、リンの大部分は未処理のまま放流されている。

本研究は、排水処理施設の高度処理に適用可能な繰り返しリンを吸着・脱着することでリンを資源として回収可能な新材料を開発し、開発した材料を用いたリン回収プロセスについての要素技術を確認することを目的とした。

平成17年度は、リンの吸着と脱着を繰り返し行うことのできる新規リン回収材に応用可能な物質のスクリーニングを実施した。候補物質として、繰り返しの使用に耐えるという前提に基づき、水に対して不溶もしくは難溶³⁾であるいくつかの金属酸化物

に着目した。これら候補物質についてリン吸着能評価ならびにアルカリ処理によるリン脱着能評価を実施した。

平成18年度は、リン吸着と脱着に有効な物質をアルミナ多孔体に担持したリン回収材の作製ならびに作製したリン回収材のリン吸着・脱着能力の評価を実施した。

2. 実験方法

2.1 リン回収材の候補物質

リン回収型の水環境浄化材は、繰り返しの使用に化学的、物理的に耐えることが必要となる。本研究では、リンを吸着・脱着する機能性材料を、セラミックス多孔体基材に担持することで上記の要件を達成することを前提とし、セラミックス基材と同時焼成可能かつ化学的に安定な物質³⁾として、金属酸化物を候補物質とした。今回試験に用いた物質は、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム(III)、酸化ホルミウム、酸化銀(I)、酸化イッテルビウム(III)、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、四三酸化鉛、酸化テルビウム(III, IV)、酸化エル

ビウム、酸化コバルト（II）、酸化亜鉛、酸化インジウム（III）、酸化すず（II）、酸化クロム（III）、酸化ニッケル（II）、酸化タンタル（V）、酸化ビスマス（III）、二酸化チタン（ルチル型）である。上記はいずれも粉末状である。試料の比表面積の測定は、全自動ガス吸着量測定装置（AUTOSORB-1、Quantachrome社製）により行なった。

2.2 候補物質のリン吸着能評価

小規模事業所排水のリン濃度を想定し、模擬排水として5mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液（ KH_2PO_4 水溶液）を調製した。 KH_2PO_4 水溶液100 mLに対し粉末状の金属酸化物を1 g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料の模擬排水への接触から1、6、24 h 経過後にシリンジを用いてスラリーをサンプリングし、フィルターでろ過したる液のリン酸イオン濃度を、モリブデンブルー法によって測定することで、そのリン吸着能を評価した。

2.3 候補物質のリン脱着能評価

リン脱着能評価にはリン吸着能評価後の試料を用いた。リン脱着処理液として、0.1N-NaOH水溶液を調製した。上記のリン脱着処理液50 mLに対し、試料を0.5 g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料のリン脱着処理液への接触から1、6、24 h 経過後にシリンジを用いてスラリーをサンプリングし、フィルターでろ過したる液について、リン酸イオン濃度測定を行うことでリン脱着能を評価した。

2.4 リン回収材の作製

上記スクリーニングより明らかとなったリン回収材に有効な金属酸化物をセラミックス多孔体表面に担持することでリン回収材を作製した。セラミックス多孔体としては、市販の活性アルミナを用いた。金属塩を用いた飽和水溶液を調製し、その中に活性アルミナ多孔体を浸漬し、乾燥後、種々の温度で酸化焼成することでリン回収材を得た。

2.5 リン回収材のリン吸着能評価

作製したリン回収材1 gに模擬排水100 mLをバッチ処理により接触させ、リン除去率が80%以下となるまで処理を繰り返し、リンの吸着量を算出した。

2.6 リン回収材のリン脱離能評価

リン回収材のリン脱着能評価にはバッチ処理により限界までリンを吸着させたリン回収材を用いた。リン脱着処理液として、0.1N-NaOH水溶液を調製した。上記脱着液100 mLに対し、試料を1 g加え、マグネットスターラーによる攪拌を行った。試料のリン脱着処理液への接触から1、6、24 h 経過後にシリンジを用いてスラリーをサンプリングし、フィルターでろ過したる液について、リン酸イオン濃度の測定を行うことでリン脱着能を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 各種金属酸化物のリン吸着能

各種金属酸化物試薬粉末の KH_2PO_4 水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図1に示す。リン酸イオン濃度の減少は金属酸化物表面へのリンの吸着を意味する。初期のリン酸イオン濃度はおよそ5mg/Lである。図1より、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム（III）、酸化ホルミウム、酸化銀（I）、酸化イッテルビウム（III）、酸化ジルコニウムは、試料の KH_2PO_4 水溶液への接触後1h以内でリン酸イオン濃度がほぼ0mg/Lとなった。また、酸化ランタン、四三酸化鉛、酸化テルビウム（III、IV）、酸化エルビウムは試料の KH_2PO_4 水溶液への接触後6h以内でリン酸イオン濃度がほぼ0mg/Lとなった。これらの物質はリン吸着能が比較的高いと云える。酸化コバルト（II）、酸化亜鉛、酸化インジウム（III）は試料の KH_2PO_4 水溶液への接触時間の増加に伴いリン吸着量も徐々に増加する傾向であった。

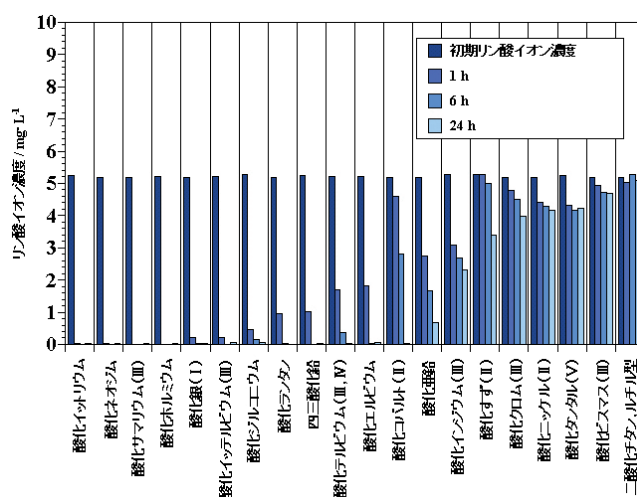


図1 各種金属酸化物の KH_2PO_4 水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

表1 金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1h経過後における単位表面積あたりのリン吸着量

試料名	単位表面積あたりのリン吸着量 (mg/m ²)	試料名	単位表面積あたりのリン吸着量 (mg/m ²)
酸化イットリウム	>0.60	酸化エルビウム	4.43
酸化ネオジム	>2.70	酸化コバルト (Ⅱ)	0.02
酸化サマリウム (Ⅲ)	>1.24	酸化亜鉛	0.64
酸化ホルミウム	>3.34	酸化インジウム (Ⅲ)	0.61
酸化銀 (Ⅰ)	0.83	酸化すず (Ⅱ)	0.00
酸化イッテルビウム (Ⅲ)	1.88	酸化クロム (Ⅲ)	0.14
酸化ジルコニウム	0.41	酸化ニッケル (Ⅱ)	0.26
酸化ランタン	1.65	酸化タンタル (Ⅴ)	0.29
四三酸化鉛	4.86	酸化ビスマス (Ⅲ)	2.11
酸化テルビウム (Ⅲ, Ⅳ)	4.36	二酸化チタン, ルチル型	0.01

た。これらの物質はリン吸着速度が低い。二酸化チタン（ルチル型）は試料のKH₂PO₄水溶液への接触24h経過後においても、リンの吸着が確認されなかった。

次に、各種金属酸化物粉末の模擬排水への接触から1h経過後における単位表面積あたりのリン吸着量を表1に示す。なお、表1において、酸化イットリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム（Ⅲ）、酸化ホルミウムは、試料の模擬排水への接触から1h以内に、模擬排水中に含まれる0.5mgのリン全量を吸着しており、これらの物質は、リンの吸着限界に達していないと考えられる。四三酸化鉛、酸化エルビウム、酸化テルビウム（Ⅲ, Ⅳ）、酸化ホルミウム、酸化ネオジムは、単位表面積あたりのリン吸着量が大きかった。これらの物質は、比表面積を大きくすることにより、リン吸着量を増加させることが可能と考えられる。

以上の結果から、希土類元素の金属酸化物が高いリン吸着速度ならびにリン吸着量を示すことがわかった。しかし、その吸着のメカニズムは現段階では解明できていない。

3.2 各種金属酸化物のリン脱着能

リンを吸着した各種金属酸化物試薬粉末の0.1N-NaOHへの接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図2に示す。リン酸イオン濃度の増加は金属酸化物表

面からのリンの脱着を意味する。酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化銀（Ⅰ）、酸化コバルト（Ⅱ）試料は、NaOH水溶液との接触時間の増加にともないリンの脱着量が増加した。一方、酸化ネオジム、酸化ランタン、酸化セリウム（Ⅳ）の希土類元素の金属酸化物は試料のNaOH水溶液への接触時間を増加させてもリン酸イオンはほとんど脱着されない。これは、希土類元素の金属酸化物とリン酸イオンの親和性が高いためと推察される。

3.3 リン回収材について

得られたリン回収材の一例としてコバルト系リン回収材ならびにジルコニウム系リン回収材の外観を図3に示す。また、コバルト系リン回収材ならびにジルコニウム系リン回収材のX線回折結果と比表面積測定結果を図4に示す。

コバルト系リン回収材において、図4(a)のX線回折結果より熱処理を行っていない活性アルミナはベーマイト（Al₂O₃・H₂O）に、これを500℃で熱処理したものはγ-アルミナ（Al₂O₃）に帰属された。このときの加熱に伴う比表面積の減少率は約24%であった。一方、作製したコバルト系回収材は、X線回折より500℃以上の熱処理でコバルト系酸化物のブロードなピークがγ-アルミナのピークと共に観察された。酸化コバルト以外に基材のアルミニウムとコバルトとの複合酸化物が生成している可能性が

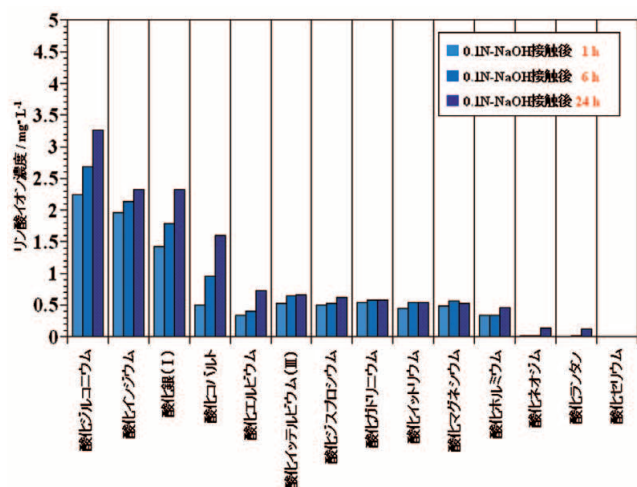
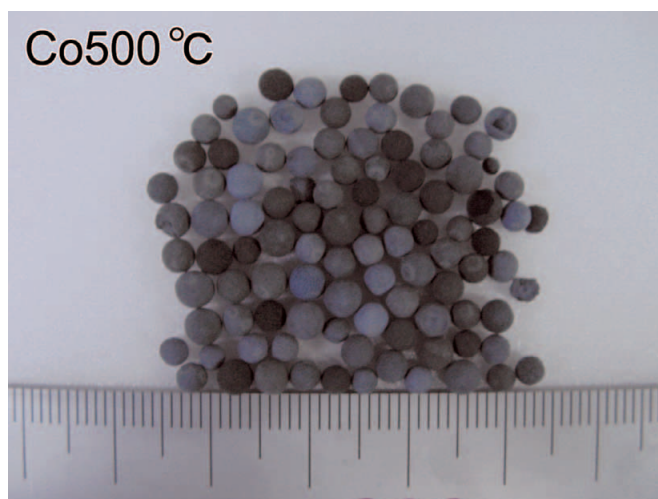


図2 リン吸着後の各種金属酸化物の0.1N-NaOH水溶液への接触時間とリン酸イオン濃度の関係

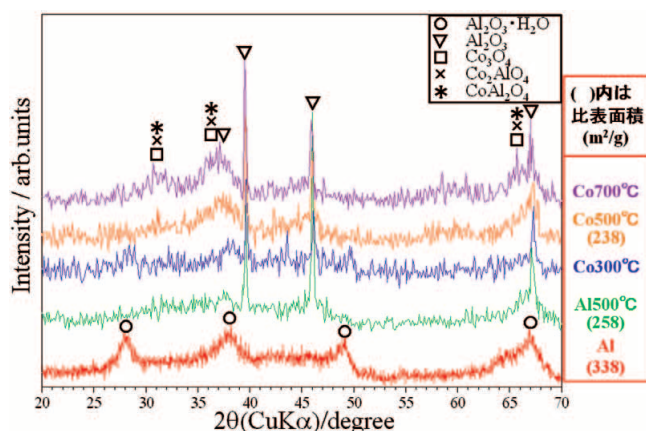


(a)コバルト系リン回収材（500℃焼成）

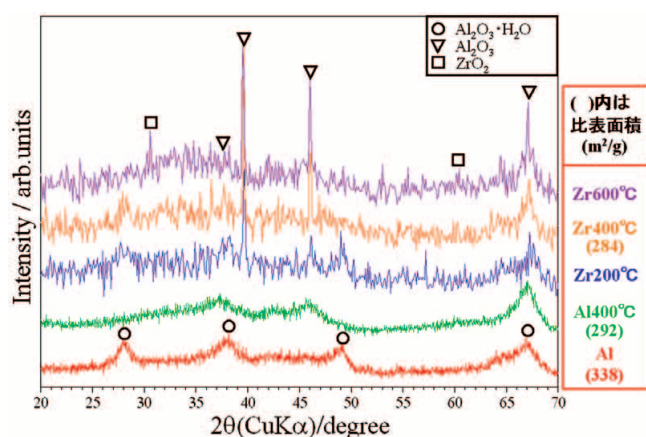


(b)ジルコニウム系リン回収材（400℃焼成）

図3 リン回収材の外観



(a) コバルト系リン回収材



(b) ジルコニウム系リン回収材

図4 リン回収材のX線回折と比表面積測定結果

考えられる。コバルト系酸化物の基材への被覆による比表面積の減少率は500℃で熱処理したアルミナとの比較で約6%であった。このことから、リン回収材作製時の比表面積の減少は、基材へのコバルト系酸化物の被覆の影響は小さく、活性アルミナ基材を焼成する際の焼結の影響が大きいことがわかった。

ジルコニウム系リン回収材において、活性アルミナのみを400℃で熱処理したものは、ベーマイトとγ-アルミナに帰属された。このときの加熱に伴う比表面積の減少率は約14%であった。一方、ジルコニウム系回収材は、400℃以上の熱処理を施すと、酸化ジルコニウムのブロードなピークがγ-アルミナのピークと共に観察された。ジルコニウム系酸化物を基材に被覆すると、比表面積の減少率は400℃で熱処理を行ったアルミナとの比較で約3%であった。

ジルコニウム系はコバルト系より、基材被覆後の比表面積の減少が小さい。これは金属イオンを基材に被覆する過程において、金属イオンと基材との親和性の違いにより、基材への金属イオンの被覆量が異なったためと考えられる。以上より、ジルコニウム系リン回収材もコバルト系リン回収材と同様に、リン回収材作製時の比表面積の減少は、基材への ZrO_2 の被覆の影響は小さく、活性アルミナ基材を焼成する際の収縮の影響が支配的であることがわかった。

3.4 リン回収材のリン吸着能

500℃で焼成したコバルト系リン回収材のリン吸着実験結果を図5に示す。図5より、基材のアルミナ多孔体は模擬排水への接触1バッチ目でリン除去率80%以下であるが、コバルト系リン回収材は、模擬排水への接触が5バッチ目までリン除去率80%以上を維持し、6バッチ目でリン除去率80%以下となり、このときのリン吸着容量を算出すると、2.3 mg-P/gであった。このことからアルミナ多孔体表面にリンの吸着に有効な物質を被覆することでリン吸着能が高くなると云える。

400℃で焼成したジルコニウム系リン回収材のリン吸着実験結果を図6に示す。図6より、模擬排水への接触が14バッチ目までリン除去率80%以上を維持し、15バッチ目でリン除去率80%以下となった。このときのリン吸着容量を算出すると6.9 mg-P/gであり、コバルト系リン回収材の3倍のリン吸着能を有することがわかった。スクリーニングの結果においても、酸化ジルコニウムは酸化コバルトより高いリン吸着能を示したが、これらの系の酸化物をアルミナ多孔体表面に被覆した場合にも同様の傾向が得られることが明らかとなった。

3.5 リン回収材のリン脱着能

リンを吸着したリン回収材の0.1N-NaOHへの接触時間とリン酸イオン濃度の関係を図7に示す。図7よりコバルト系リン回収材はNaOH水溶液への接触時間の増加にともないリンの脱着量が増加した。一方、ジルコニウム系リン回収材は、NaOH水溶液への接触後1h以内に吸着したリンのほぼ全量を脱着することが分った。したがって、リン吸着特性、リン脱着特性ともにジルコニウム系リン回収材が優れていると云える。

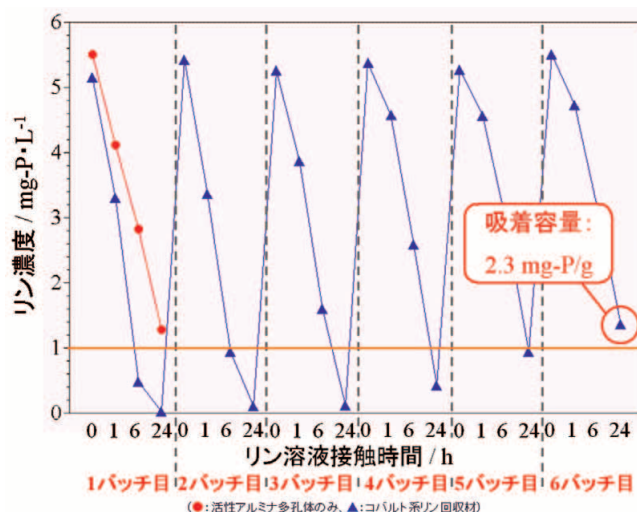


図5 コバルト系リン回収材（500℃焼成）のリン吸着能

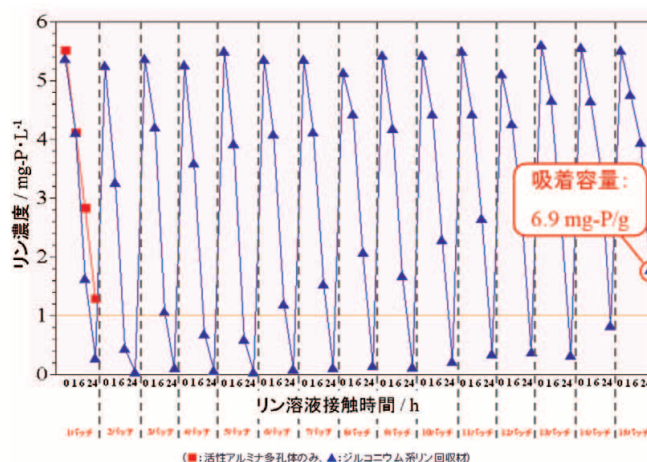


図6 ジルコニウム系リン回収材（400℃焼成）のリン吸着能

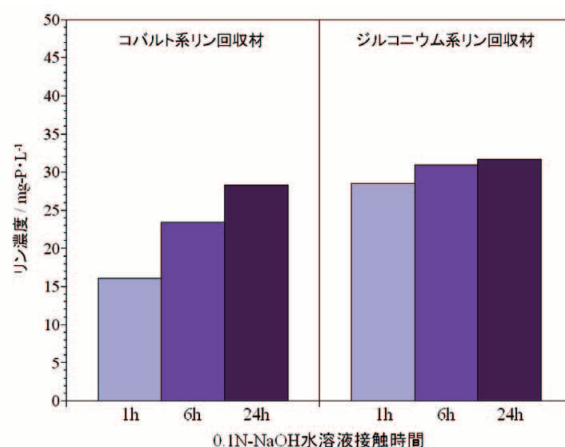


図7 リン回収材のリン脱着能

4. まとめ

リンの吸着と脱着を繰り返し行うことが可能な物質として金属酸化物に着目し、そのリン吸着能ならびにリン脱着能評価を行い、有効な物質を選抜した。更に、これら有効な金属酸化物を含浸法によりセラミックス多孔体表面に被覆したリン回収材を作製し、リン吸着能ならびにリン脱着能評価を行い、以下の知見を得た。

（1）金属酸化物のリン吸着能評価において、 KH_2PO_4 水溶液への接触後、リンを速やかに吸着する物質、徐々に吸着する物質、24 hの接触でも吸着しない物質の3通りに分類できた。

（2）リン吸着能評価では、希土類元素の金属酸化物が高いリン吸着速度およびリン吸着量を示した。

（3）酸化ジルコニウム、酸化コバルト(Ⅱ)において、その表面に吸着したリンは、 NaOH 水溶液によって処理することにより脱着させることができ、試料と NaOH 水溶液との接触時間を長くすることにより、脱着量が増加することがわかった。

（4）酸化ネオジム、酸化ランタンなどの希土類元素の金属酸化物は、 NaOH 水溶液への接触時間を

長くしても、リン酸イオンはほとんど脱着されないことが分った。これは、希土類元素酸化物とリン酸イオンの親和性が高いものと考えられる。

（5）リン回収材作製時の比表面積の変化は、アルミナ多孔体の加熱による減少の影響が大きく、表面に被覆した金属酸化物の影響は小さいことがわかった。

（6）コバルト系酸化物をアルミナ多孔体に被覆したコバルト系リン回収材は、 2.3 mg-P/g のリン吸着容量を示した。一方、ジルコニウム系酸化物をアルミナ多孔体に被覆したジルコニウム系リン回収材は、 6.9 mg-P/g とコバルト系リン回収材の3倍のリン吸着容量を示した。

文 献

- 1) 稲森悠平、藤本尚志、須藤隆一、用水と廃水、35、pp. 19-26 (1993).
- 2) 稲森悠平、野田尚宏、須藤隆一、資源環境対策、37、pp. 141-146 (2001).
- 3) 中原勝儼、無機化合物・錯体辞典、講談社、pp. 216-238 (1997).

－ 経常研究 －

傾斜機能材料技術を利用した光触媒製品の開発

研究開発科 狩野伸自・山口典男

要 約

傾斜構造を有する光触媒成形体を得る為に、チタニア被覆シリカ粉末と各種異種原料粉末（ソーダガラス、SUS304、ポリイミド、Al合金）を混合したスラリーを遠心分離機にかけた。特にステンレス粉末を使用した場合、なだらかな濃度分布を示した。常圧焼結法や放電プラズマ焼結法で、光触媒焼結体試料を作製した。放電プラズマ焼結法では、チタニア被覆シリカ粉末とソーダガラス粉末を混合した試料で亀裂の無い焼結体（100mm×100mm）を作製することが出来た。その焼結体断面をEPMAで観察した結果、連続した傾斜組成分布を持つ組織を確認できた。傾斜構造を有する光触媒焼結体の表面に油を滴下し紫外線照射を行うと、照射時間の経過に伴い油重量が減少した。光触媒焼結体は、恒温循環水中に3ヶ月間放置しても初期形状とほぼ同じ状態を維持した。

キーワード：光触媒、傾斜構造、チタニア被覆シリカ粉末、焼結体

1. はじめに

酸化チタンを用いた光触媒による酸化反応は、触媒表面で反応が起こるため、通常、基材へコーティング処理して使用されている。酸化チタンの応用範囲は広く、環境浄化材料として注目を浴びている。現在、光触媒製品の市場のほとんどは、ガス浄化分野であり、水質浄化分野は極端に少ない状況である。この理由としては、液相中での表面反応速度が気相中の表面反応速度に比べて遅いことと、水環境中で酸化チタンを使用した場合、酸化チタン膜の剥離により、経時安定性に欠け、長期間安定して使用できないためである。今後は、水環境中で使用する光触媒製品の開発が進むものと予想される。

当センターでは、平成15年度より産業廃棄物のシリカ粉末を利用して、チタニア被覆シリカ粉末の開発を行った¹⁾。この粉末は、高温焼成しても光触媒機能の高い結晶相（アナタース）を維持することを確認しており²⁾、色素分解能や有害ガスの減少効果を持った光触媒材料である。

本研究では、開発したチタニア被覆シリカ粉末（以下、複合型光触媒）とセラミックスや金属材料などの異種材料と傾斜構造を構築し、焼結体にする

ことで複合型光触媒の接着強度を高め、耐剥離性に富む光触媒部材の開発を目的として行った。

昨年度までは、複合型光触媒と異種材料の比重差を利用した傾斜構造体の構築を主に検討した³⁾。今年度は、特に放電プラズマ焼結法を用いて、複合型光触媒粉末とソーダガラス粉末の傾斜構造を有した焼結体（100mm×100mm）を作製し、この焼結体について、光学顕微鏡観察、電子線マイクロアナリシス（EPMA）、光触媒能評価を行うとともに、水中放置による状態変化を確認した。

2. 実験方法

2.1 遠心成形法による傾斜構造の構築

複合型光触媒と異種材料（ソーダガラス、SUS304、ポリイミド、Al合金）粉末をそれぞれ所定量秤量し、蒸留水を添加してポットミルで1h混合した。調製したスラリーを遠沈管（30mmφ）又は角形ポリ容器（100mm×100mm）に移し3000rpm 25minの遠心処理を行い、傾斜構造を構築した。遠心成形後の試料の上澄み液を除去し、大気乾燥と凍結乾燥を行った。

2.2 放電プラズマ焼結法による焼結体の作製

放電プラズマ焼結装置（エス・エス・アロイ社製：CSP-IV-40S）の内部と焼結装置の構造をそれぞれ図1と図2に示す。黒鉛製の型枠に凍結乾燥した100mm角の試料を入れ、20MPaの仮成形を行った。仮成形後、5MPaで加圧した。雰囲気圧力が200Paに到達した後、25℃/minの昇温速度で加熱し935℃で焼結を行った。

また、比較のために普通の電気炉を用いて常圧焼結を行った。常圧焼結法では、大気中、5℃/minの昇温速度で加熱し1000℃で焼結を行った。

2.3 特性評価

放電プラズマ焼結法で作製した複合型光触媒とソーダガラス焼結体の傾斜構造を確認するため、デジタルマイクロスコブ観察（KEYENCE社製：VHX-100）とEPMA観察（日本電子社製：JXA-840A）を行った。また、光触媒活性を調べるため、室温25℃一定で図3のような評価装置（主波長365nm：紫外線強度2.5mW/cm²）を組み、焼結体表面に菜種油を滴下し、紫外線照射時間の変化にともなう油重量の変化を調べた。また、ブランクとして透明ガラス板にも同様に菜種油を滴下して評価を行った。

水中で使用した場合の破損やクラック発生の有無を確認するため、恒温循環水（10L/minの流速）中

に3ヶ月間光触媒焼結体を静置した。

3. 結果及び考察

3.1 各種スラリーの傾斜構造の構築と乾燥結果

各種スラリーを遠沈管に入れ、遠心処理後の外観を図4に示す。図に示すように、ポリイミドとSUS304を用いた場合、なだらかな濃度分布を示した。特に、SUS304と複合型光触媒のスラリーにおいてなだらかな傾斜構造を示した。この原因は、SUS304と複合型光触媒の比重がそれぞれ7.80、2.28と離れているため、沈降速度に大きな差が生じた結果と考えられる。また、図5にSUS304と複合型光触媒の乾燥方法の違いによる乾燥状態の結果を示す。凍結乾燥では、亀裂のない試料を得ることがで

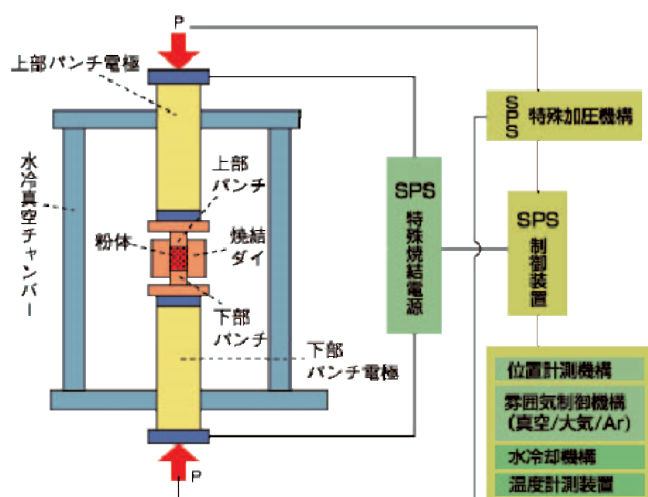


図2 放電プラズマ焼結装置の構造



図1 放電プラズマ焼結装置内部

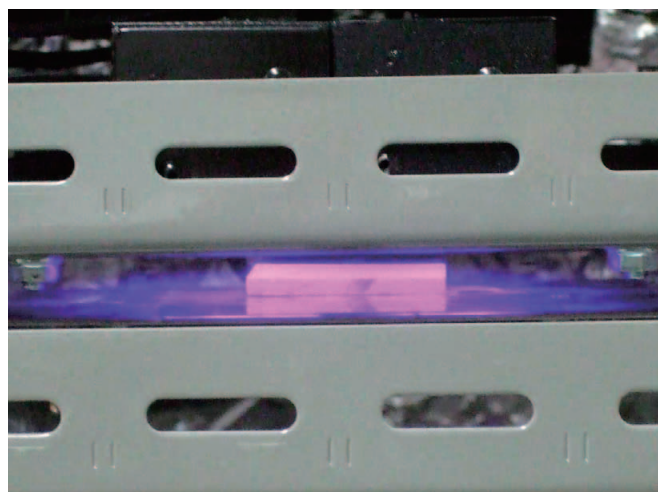


図3 光触媒活性の評価状況（紫外線照射）

きたが、大気乾燥では、乾燥途中で試料表面に大きな亀裂が入った。多量の水分を含んだ試料を乾燥させるには凍結乾燥が有効であった。

3.2 常圧焼結法と放電プラズマ焼結法による焼結体の作製

常圧焼結法で作製したSUS304とソーダガラスの焼結体を図6と図7に示す。どちらの試料も焼結後は、試料表面に亀裂が入っており、試料強度が不十分であった。これは、焼成温度が低く緻密化が進まなかったためと考えられた。次に放電プラズマ焼結法で作製したソーダガラスの焼結体を図8に示す。焼結後は、亀裂の無い焼結体を得られた。亀裂が入らなかった試料は、ソーダガラスと複合型光触媒の焼結体のみであった。



図4 各試料の遠心処理後の傾斜組織



図5 乾燥方法の違いによる試料表面
(上段：凍結乾燥、下段：大気乾燥)

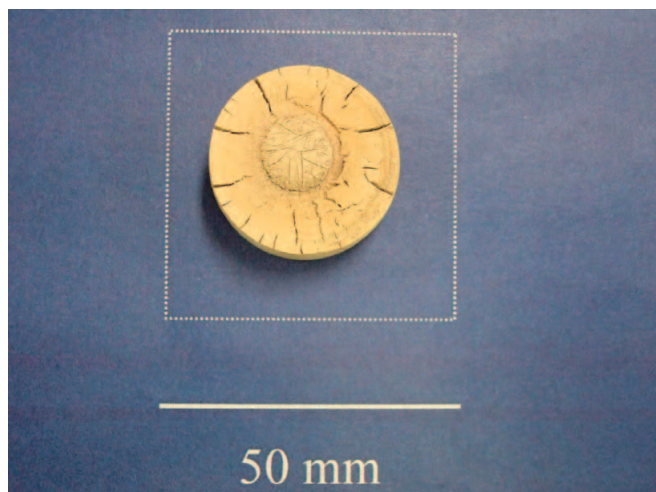


図6 常圧焼結後のSUS304－複合型光触媒系傾斜試料の状態（1000℃）

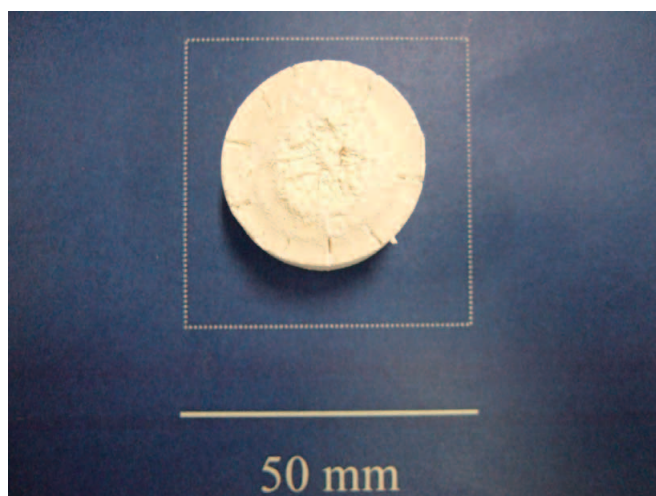


図7 常圧焼結後のソーダガラス－複合型光触媒系傾斜試料の状態（1000℃）

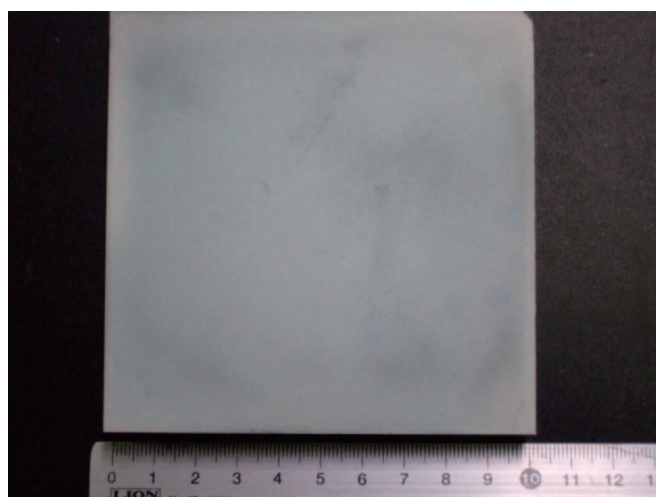


図8 放電プラズマ焼結後のソーダガラス－複合型光触媒系傾斜試料（935℃）

3.3 焼結体のデジタルマイクロスコブ観察と電子顕微鏡観察

ソーダガラス－複合型光触媒系試料の焼結体における傾斜組成分布を調べるため、焼結体試料断面の光学顕微鏡観察を行った。その結果を図9に示す。ソーダガラスと複合型光触媒がともに白色であったので傾斜組成分布を確認することができなかった。そこで、その試料を使って EPMA による Si と Ti の分析を行った。その結果を図10から図12に示す。Si はいずれの部分でも約 7000 counts/sec のX線強度を示したが、Ti は上段域が約 1800 counts/sec、中段域が約 1000 counts/sec、また下段域が約 500 counts/sec であった。このように、上段から下段にかけて Ti の傾斜組成分布を確認することができた。

3.4 焼結体の光触媒活性性能

焼結体の光触媒能を調べるため、菜種油の重量減少を調べた。その結果を図13に示す。焼結体試料では紫外線照射時間の増加に伴い、油の重量減少が確認できた。一方、透明板ガラスの場合は、紫外線を4h照射しても油重量に変化は見られなかった。この結果から、傾斜構造を有した焼結体でも光触媒能を発現することが確認できた。

3.5 水中における焼結体の状態変化

恒温循環水中に沈めた焼結体の外観を図14に示す。投入初期に比べて目視で確認できる損傷は無く、初期と同様な状態を維持することが出来た。

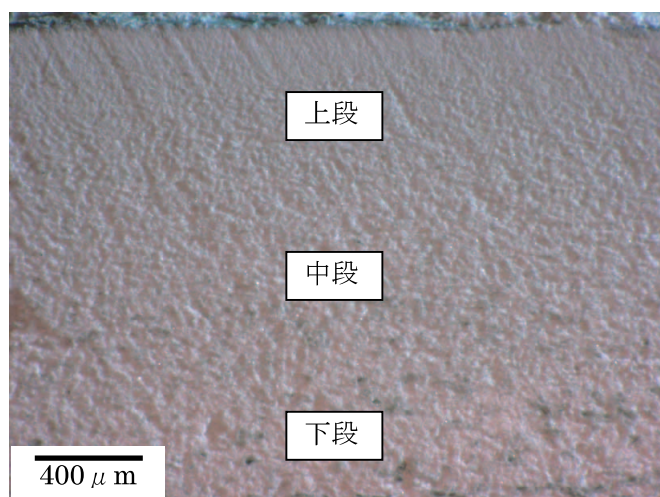


図9 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の光学顕微鏡写真

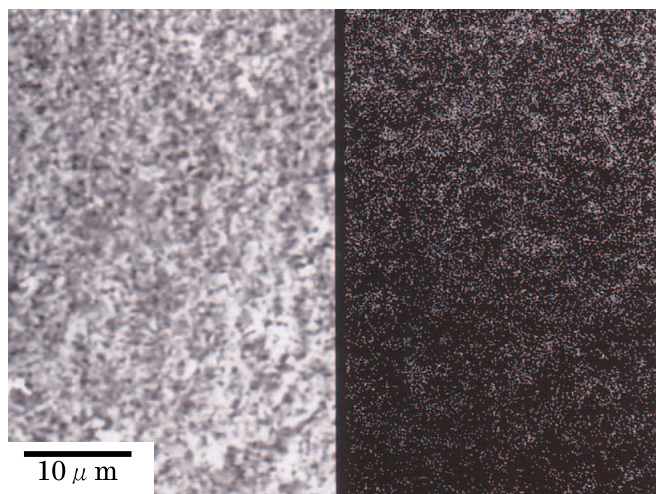


図10 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の電子顕微鏡写真（上段域）
左）二次電子像、右）Tiの特性X線像

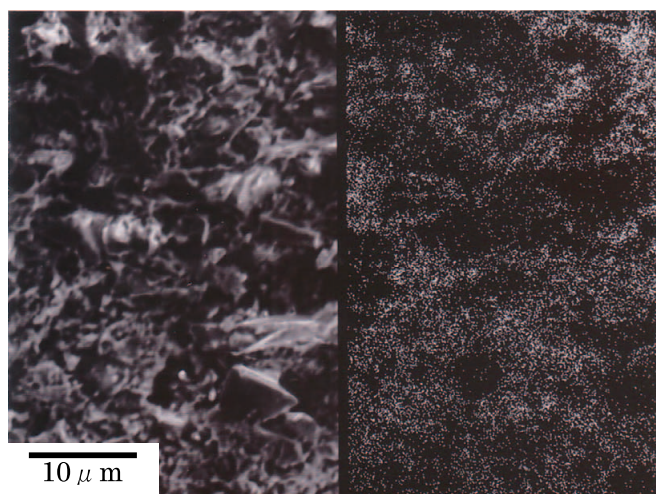


図11 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の電子顕微鏡写真（中段域）
左）二次電子像、右）Tiの特性X線像

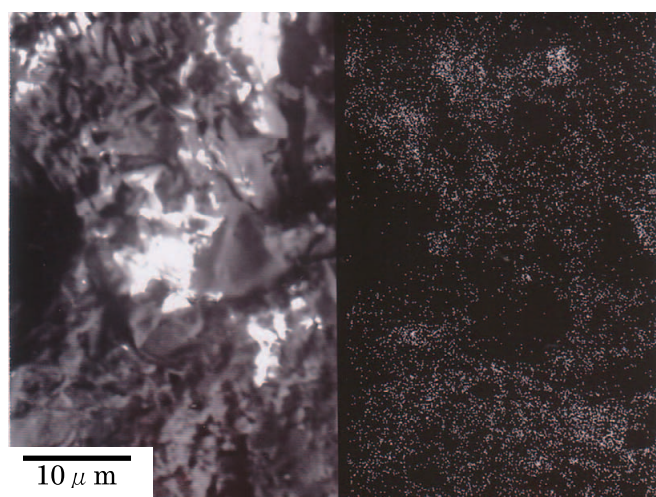


図12 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の電子顕微鏡写真（下段域）
左）二次電子像、右）Tiの特性X線像

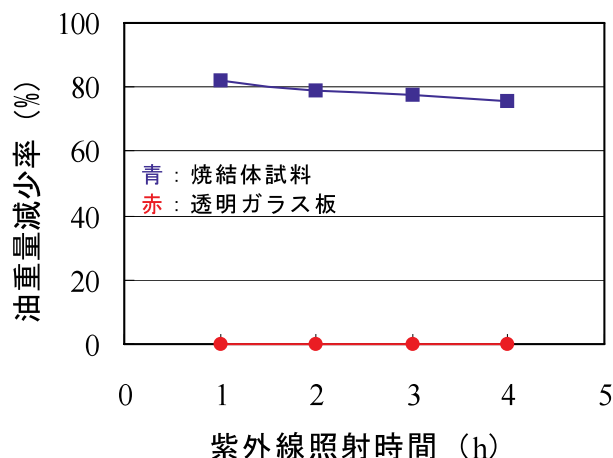


図13 紫外線照射時間と油重量減少の関係

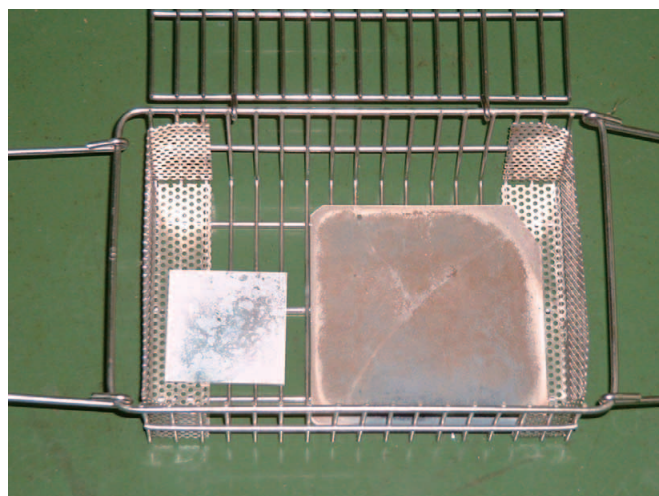


図14 焼結体の経時変化（3ヶ月後）
左：50mm×50mm 右：100mm×100mm

4. ま と め

複合型光触媒粉末と異種材料粉末の比重差を利用して傾斜構造を構築し、これを焼結体にする事で耐剥離性に富んだ光触媒部材を作製した。以下に本研究で得られた知見を示す。

(1) 放電プラズマ焼結法でソーダガラス粉末と複合型光触媒粉末の焼結体（100mm×100mm）を作製することが出来た。

(2) 焼結体断面を EPMA 観察した結果、連続した傾斜組成分布を持つ組織が観察された。

(3) 焼結体試料では、紫外線の照射時間の経過とともに、油の重量減少を確認した。

(4) 焼結体を3ヶ月間恒温循環水中に放置しても、新たなクラックの発生は無く、初期形状とほぼ同じ形状を維持した。

文 献

- 1) 狩野伸自、阿部久雄、長崎県窯業技術センター平成15年度研究報告, No. 51、pp. 45-46 (2003).
- 2) 狩野伸自、阿部久雄、北條純一、長崎県窯業技術センター平成16年度研究報告, No. 52、pp. 7-10(2004).
- 3) 狩野伸自、長崎県窯業技術センター平成17年度研究報告, No. 53、pp. 50-51 (2005).

－ 経常研究 －

紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発

－ Ceイオン含有ガラスの紫外線耐久性向上 －

陶磁器科 吉田英樹

九州東海大学 村田貴広

要 約

紫外波長可変レーザー発振用のガラスロッド開発を目的として、3価のセリウムイオン（ Ce^{3+} ）を含有したフッ化物ガラスの紫外線耐久性向上、すなわち Ce^{3+} の光酸化防止に関する研究を行った。フッ化物ガラス中に含有した Ce^{3+} イオンの光酸化に及ぼすガラス組織依存性を、 Nd^{3+} YAGレーザーの四倍高調波（266nm）照射前後の吸光及び蛍光特性の測定結果に基づき検討した結果、 Ce^{3+} の5d¹励起準位とマトリクスガラスの伝導帯とのエネルギー差が小さいほど Ce^{3+} の光酸化が起こりにくいことがわかった。紫外レーザー照射後の試料に熱処理を行うと、いずれの組織でも光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻り、低下していた蛍光強度も回復した。

キーワード：波長可変ガラスレーザー、 Ce^{3+} イオン、ガラス組成依存性、紫外発光、吸収スペクトル、紫外線耐久性

1. はじめに

現在、半導体リソグラフィや大気環境計測の分野において、紫外域で発振可能な固体レーザーの開発が切望されている¹⁾。希土類元素の一つであるセリウム(Ce)イオンを含有したガラスは、紫外域に波長幅の広い発光スペクトルを有することが知られており²⁾、紫外波長可変レーザーの媒体として期待されている。

著者らは、ガラス中のCeイオンの原子価制御を目的として、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩³⁾、フッリン酸塩、およびフッ化物ガラス⁴⁾に含有したCeイオンの原子価の組成依存性について検討し、フッリン酸塩およびフッ化物ガラスにおいて、 Ce^{3+} の紫外発光に基づく高い蛍光強度を示すことを見いだした。

しかし、レーザー発振に必要な紫外レーザーの励起光をガラス試料に照射すると、図1に示すように照射部に着色が確認された。これは、(1)式に示すように、レーザー光のエネルギー($h\nu$)照射によって誘起される反応に基づくCeイオンの光酸化によるものと推定される^{3,4)}。



紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発のためには Ce^{3+} の蛍光特性とマトリクスガラス組成の関係を解明し、ガラスにドープした Ce^{3+} の紫外励起光に

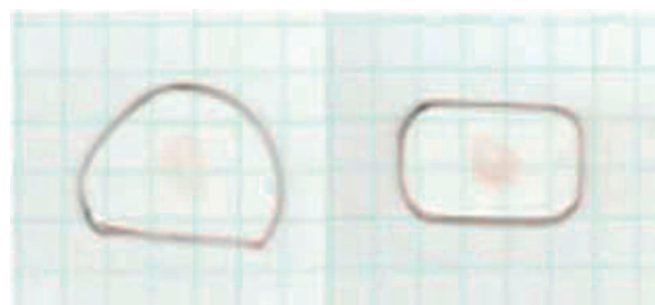


図1 レーザー照射後の試料写真
左：50CaO-50P₂O₅、右：フッリン酸塩ガラス

表1 マトリクスガラス組成

サンプル名	ガラス組成 (mol%)
BCA-5Y	19BaF ₂ -33.25CaF ₂ -42.75AlF ₃ -5YF ₃
BCA-5La	19BaF ₂ -33.25CaF ₂ -42.75AlF ₃ -5LaF ₃
BCA-5Zr	19BaF ₂ -33.25CaF ₂ -42.75AlF ₃ -5ZrF ₄

よる光酸化を克服することが必要である。そこで本研究では、紫外波長可変レーザーガラスロッドの開発を目的として、Ceイオン含有ガラスの紫外線耐久性向上について検討した。

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の作製

表1に本研究で用いたガラス組成を示す。原料試薬として AlF_3 、 BaF_2 、 CaF_2 、 YF_3 、 LaF_3 （株式会社白辰化学研究所製、99.99 %）、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ （株式会社白辰化学研究所製、99.9 %）、 ZrF_4 （森田化学工業株式会社製、昇華精製）、 CeF_3 （和光純薬工業株式会社、99.9 %）を用いた。全てのマトリクス組成に対して、ドーピングする Ce^{3+} の濃度は0.1 mol%で一定とした。

ガラスの調製については、まず所定の組成比になるように秤量した原料試薬を混合し、グラッシーカーボンルツボを用いて乾燥窒素雰囲気において900℃で30min溶融を行った。溶融後、トンクを用いて炉からルツボを取り出し、氷上で0℃に冷却した黒鉛板の上にルツボを置くことにより融体を急冷してガラス化させた。その後、マッフル炉でガラス転移点より10℃高い440℃で30min保持したあと、1℃/minの冷却速度で室温まで徐冷することでアニーリングを行なった。このようにして得られたバルク状の試料を厚さ2.00mm±0.01mmの平行な二面に加工した後、鏡面研磨を施し、測定用試料とした。

また、希土類イオンの共ドーピング効果について検討するため、ドーピングした Ce^{3+} が最も高い蛍光強度を示す19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5YF₃（BCA-5Y）をマトリクスガラスに選択し、共ドーピングする希土類イオンとして、紫外域で吸収帯がなく、比較的低原子価を生成しやすい Sm^{3+} 及び Yb^{3+} を選択した。それぞれの原料試薬として SmF_3 、 YbF_3 （和光純薬工業株式会社、99.9 %）を用い、ドーピング量はともに0.1 mol%とした。ガラスの調製は、前記と同様に行った。

2.2 紫外線耐久性の評価

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

用い、266nmで励起し250nm～450nmの波長範囲で測定した。

紫外線照射試験は、 Ce^{3+} イオン含有ガラス試料にNd³⁺:YAGレーザーの四倍高調波である波長266nmのパルス光をビーム径7mm、出力17mJ、ショット数 2×10^2 及び 2×10^4 の条件で照射し、照射後の試料の吸収スペクトルを測定して、照射前後のスペクトル変化により評価した。

さらに、紫外レーザー照射後の試料を乾燥窒素雰囲気において、マトリクスのガラス転移点よりも100℃低い330℃で熱処理し、吸収および蛍光スペクトルを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 紫外線耐久性に及ぼすマトリクスガラスの組成依存性

紫外レーザー照射前後および330℃、1h熱処理した0.1mol% CeF_3 ドーピング19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5YF₃（以下、BCA-5Y）、19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5LaF₃（以下、BCA-5La）及び19BaF₂-33.25CaF₂-42.75AlF₃-5ZrF₄（以下、BCA-5Zr）ガラスの吸収および蛍光スペクトルを図2、3に示す。ショット数 2×10^2 でBCA-5Y、BCA-5La、BCA-5Zr全ての組成において吸収スペクトルの波形が変化し、蛍光強度が低下した。図2(a)に示すように、BCA-5Yにおいて240nmより短波長側の吸光度はショット数の増加とともに増加したが、240nmより長波長側ではショット数が 2×10^2 のときに最大となり、その後ショット数の増加とともに減少した。図3(a)に示すように、蛍光強度は 2×10^2 のショット数で最も低い値となり、さらにショット数を増加させると増大した。BCA-5LaもBCA-5Yと同様の変化を示した。図2(c)に示すように、BCA-5Zrにおける240nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に単調増加したが、 2×10^2 からショット数を増加させても240nmより長波長側における吸光度の変化はほとんど無かった。図3(c)に示すように、BCA-5Zrの蛍光強度はショット数の増加とともに減少した。 CeF_3 をドーピングしていないマトリクスガラスに紫外レーザーの照射を行っても吸収スペクトルの変化は起こらないことより、図2、3に見られる吸収スペクトル波形の変化と蛍光強度の低下は、 Ce^{3+} の光酸化により生成した $(\text{Ce}^{2+})^+$ と放出された電子がマトリクスにトラップされた着色中心によるものであ

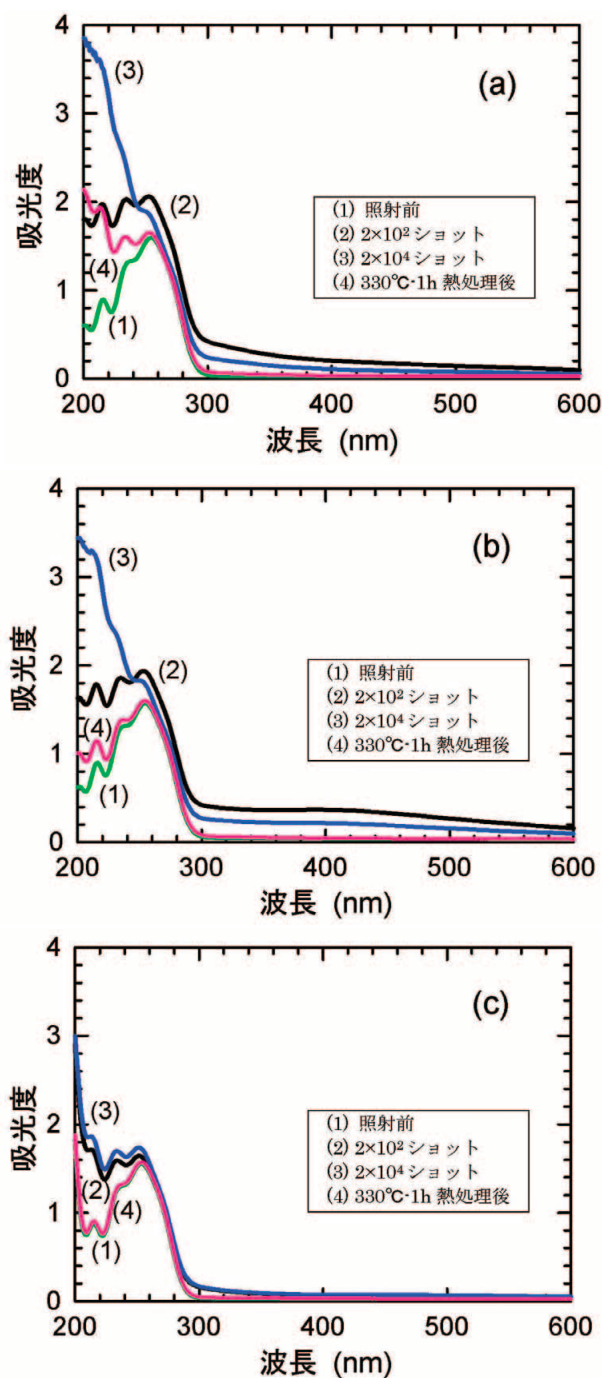


図2 0.1mol%CeF₃ドープガラスの吸収スペクトル
(a) BCA-5Y、(b) BCA-5La 及び (c) BCA-5Zr

と考えられる。

図2および図3におけるスペクトル(4)に示すように、紫外レーザー照射後の試料に熱処理を行うと、それぞれの組成で光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻り、低下していた蛍光強度も回復した。さらに長時間熱処理を行うと吸収スペクトルの波形と蛍光強度が完全に照射前の状態に戻ることより、紫外レーザー照射によりトラップされていた電子が熱エネルギーによって解放されて(Ce³⁺)⁺

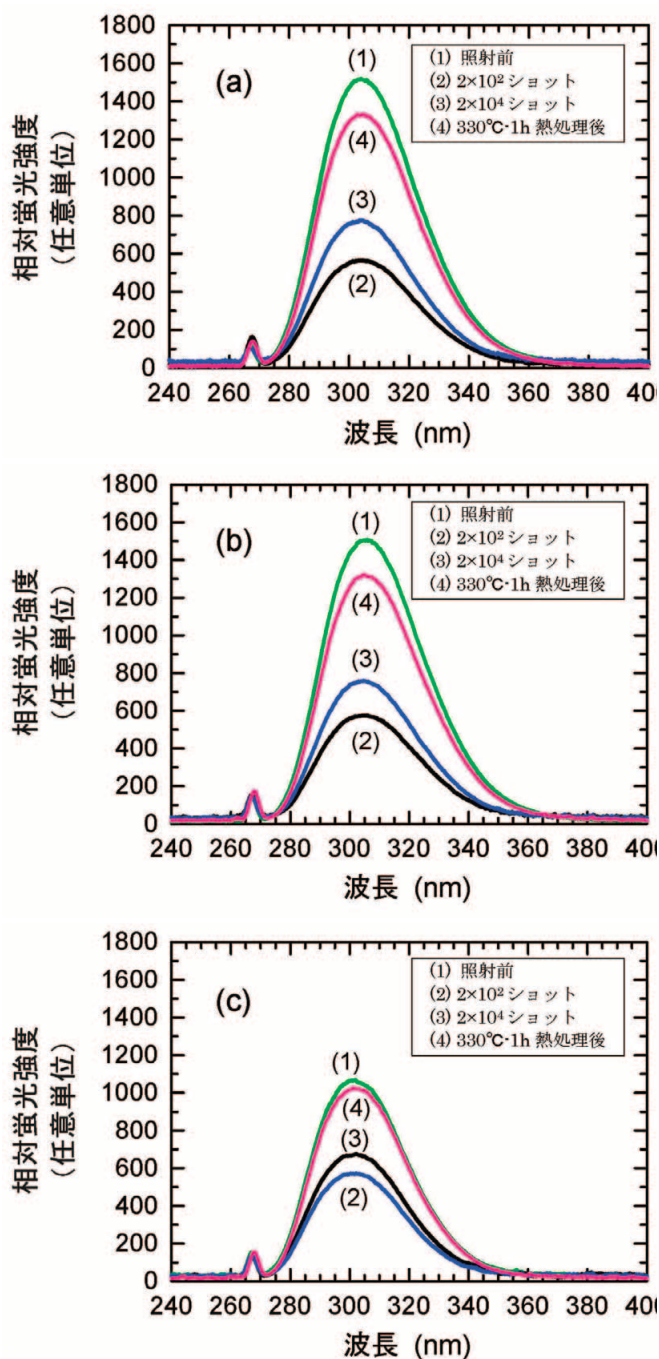


図3 0.1mol%CeF₃ドープガラスの発光スペクトル
(a) BCA-5Y、(b) BCA-5La 及び (c) BCA-5Zr

と結合し、Ce³⁺の状態に戻ったと考えられる。

図2、3で示したように、紫外レーザー照射による吸収スペクトル波形と蛍光強度の変化、および熱処理によるこれらの完全回復に要する時間はガラス組成によって異なっていた。この組成依存性を励起状態吸収に着目して考察を行う。図4にCe³⁺ドープガラスの模式的なエネルギー準位図を示す。Ce³⁺の蛍光始準位5d'とマトリックスの伝導帯のエネルギー差が大きいほど、図4の経路(II)で示される5d'

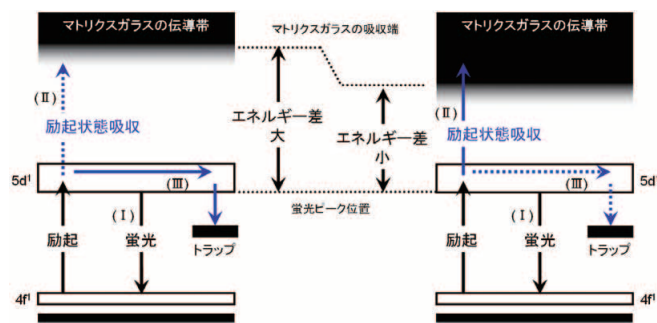


図4 Ce^{3+} ドープガラスの模式的なエネルギー準位図

準位から伝導帯への励起状態吸収が起こりにくくなるため、 Ce^{3+} の $5d \rightarrow 4f$ 遷移（経路（Ⅰ））に基づく蛍光が高い強度を示す。このエネルギー差を Ce^{3+} の蛍光スペクトルのピーク波長とマトリクスガラスの紫外吸収端の差からエネルギー差として算出すると、BCA-5Yのエネルギー差が4.58eV、次いでBCA-5Laが3.85eV、BCA-5Zrが2.13eVとなり、 Ce^{3+} からの蛍光強度の高さもこの順序に従う。ここで、図2よりエネルギー差が大きい組成ほど紫外レーザー照

射による吸収スペクトル波形の変化が大きく、熱処理によって吸収スペクトルが元の状態に戻りにくくなっている。これは、エネルギー差が大きい組成では蛍光強度が高い値を示すが、励起状態吸収が起こりにくいために、 $5d$ 準位に励起された電子が経路（Ⅰ）に加えて経路（Ⅲ）を通ることによって $5d$ 準位からトラップ準位に移動し、着色中心を形成するためであると考えられる。これに対しエネルギー差が小さい組成では、 $5d$ 準位の電子が励起状態吸収によって伝導帯に励起されやすいため、経路（Ⅰ）に基づいた蛍光の強度が低下するものの、経路（Ⅲ）の $5d$ 準位からトラップ準位への電子の移動も起こりにくくなることで、 Ce^{3+} の光酸化が抑制されたと考えられる。

3.2 希土類イオンの共ドープ効果

0.1mol% CeF_3 ドープBCA-5Yガラスに SmF_3 及び YbF_3 をそれぞれ0.1mol%共ドープした試料の紫外レーザー照射前後および330℃、1h熱処理後の吸収および蛍光スペクトルを図5、6に示す。図5(a)、

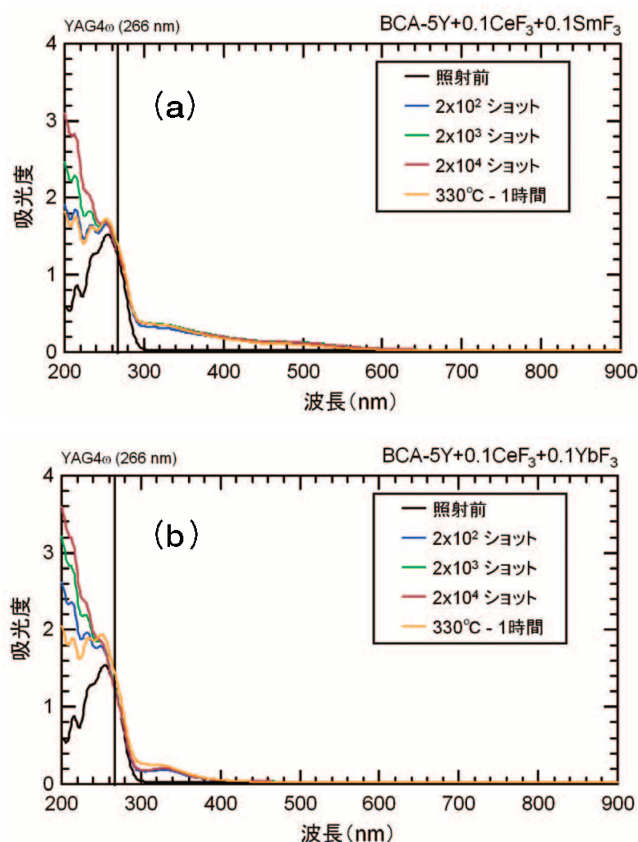


図5 BCA-5Y-0.1 CeF_3 -0.1 LnF_3 ガラスの吸収スペクトル
Ln = (a) Sm (b) Yb

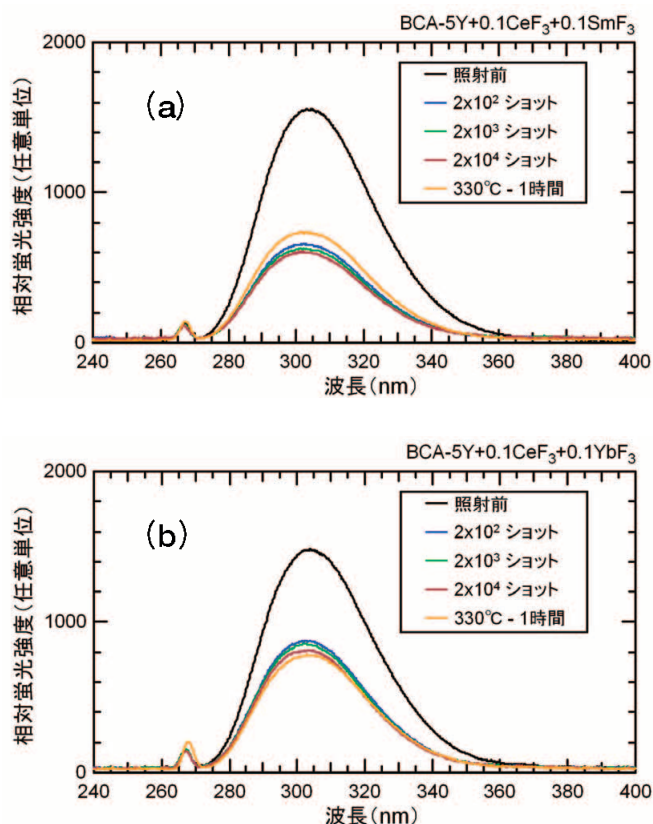


図6 BCA-5Y-0.1 CeF_3 -0.1 LnF_3 ガラスの発光スペクトル
Ln = (a) Sm (b) Yb

(b)に示すようにBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Sm³⁺及びBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Yb³⁺では、BCA-5Y+0.1Ce³⁺と異なり、見かけ上330nm付近にピークもち400nmまでの吸収帯が現れた。240 nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に増加したものの、240 nmより長波長側では、ショット数に依存せず波形は変化しなかった。また、図6(a)、(b)に示すように、BCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Sm³⁺及びBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Yb³⁺の蛍光強度はショット数の増加とともに減少した。

紫外レーザー照射後の試料に熱処理を行うと、BCA-5Y+0.1Ce³⁺では光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻る傾向を示し、低下していた蛍光強度が80%程度回復したが、BCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Sm³⁺及びBCA-5Y+0.1Ce³⁺+0.1Yb³⁺では、熱処理によって吸収スペクトルの240nmよりも短波長側の吸光度が低下して波形が元に戻るような傾向を示したものの、260nm付近の吸収ピークに対応する波長域では熱処理の効果はなかった。さらに、光酸化によって生じた330nm付近の吸収帯も熱処理によって変化せず、蛍光強度も低下したままであった。

Sm³⁺、Yb³⁺は希土類イオンの中では比較的低原子価であるSm²⁺、Yb²⁺を形成しやすい。そのため、Sm³⁺、Yb³⁺がCe³⁺の光酸化によって放出された電子のトラップサイトの役割を果たし、このトラップサイトの熱的安定性のため、熱処理をしても吸収スペクトルのピークから長波長側と蛍光強度が回復しなかったと考えられる。

4 ま と め

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

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

(2) BCA-5Y及びBCA-5Laにおいて240 nmより短波長側の吸光度はショット数の増加とともに単調増加したが、240 nmより長波長側ではショット数が 2×10^2 のときに最大となり、その後ショット数の増加とともに減少した。蛍光強度は 2×10^2 のショット数で最も低い値となり、さらにショット数を増加

させると増大した。

(3) BCA-5Zrにおける240 nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に単調増加したが、 2×10^2 からショット数を増加させても240 nmより長波長側における吸光度の変化はほとんど無かった。蛍光強度はショット数の増加とともに単調減少した。

(4) 紫外レーザー照射後のBCA-5Y、BCA-5La及びBCA-5Zr試料に熱処理を行うと、いずれの組成でも光酸化によって変化した吸収スペクトル波形が元に戻り、低下していた蛍光強度も回復した。

(5) BCA-5Y、BCA-5La及びBCA-5Zrにおいて、Ce³⁺の蛍光スペクトルのピーク波長とマトリクスガラスの紫外吸収端のエネルギーギャップが小さいほど、Ce³⁺の光酸化が抑制されると考えられる。

(6) BCA-5YにSm³⁺及びYb³⁺を共ドープしたガラスにおいて、見かけ上330nm付近にピークもち400nmまでの吸収帯が現れた。240 nmより短波長側の吸光度はBCA-5Yと同様に単調増加したものの、240 nmより長波長側では、ショット数に依存せず波形は変化しなかった。蛍光強度はショット数の増加とともに減少した。

(7) Sm³⁺及びYb³⁺共ドープ試料は、熱処理によって吸収スペクトルの240nmよりも短波長側の吸光度が低下して波形が元に戻るような傾向を示したものの、260nm付近の吸収ピークに対応する波長域では熱処理の効果はなかった。さらに、光酸化によって生じた330nm付近の吸収帯も熱処理によって変化せず、蛍光強度も低下したままであった。

(8) 以上の結果、紫外レーザー照射による蛍光強度の低下を完全に抑制できるガラス組成は見いだせなかったが、照射後の熱処理により回復できることがわかった。

文 献

- 1) 小原寛ら、レーザー応用工学、コロナ社。
- 2) 猿倉信彦、光学、25 (9)、518-523、1996。
- 3) T. Murata, M. Sato, H. Yoshida, and K. Morinaga, J. Non-Cryst. Solids, 351, 312-316, 2005。
- 4) T. Murata, K. Morinaga, K. Yoshino, and H. Yoshida, Phys. Chem. Glasses, 46(2), 220-223, 2005。

－ 経常研究 －

食器洗浄乾燥機に対応した釉による加飾技術の開発

陶磁器科 兼石哲也・吉田英樹・小林孝幸・山口英次
研究開発科 久田松 学

要 約

釉を絵具とし、スクリーン印刷による印刷再現、及び焼成再現試験を行った。印刷再現では、版厚113 μ m、152 μ m、206 μ m、255 μ mの4段階の版を作製し、釉をオイルと混練して転写紙に印刷した。当初、市販釉を用いて試験を行ったが、粘性が高く印刷された絵具の厚みを確保することが難しく、又ベタリやにじみを起こして画像の再現は不良であった。このため、出来るだけ流動性を高めるための釉調整を行って再現性を高め、厚みや平滑性も確保することが可能となった。焼成再現を見ると、印刷厚は206 μ m、255 μ mの版による2～3回重ね印刷が適当であった。焼成再現は、得られた転写紙を素焼上、生釉上、本焼成（太白）上の3種類の素地に貼付けて1300℃で焼成を行った。素焼、生釉上はポーラスであるためコーティング剤塗布によって密着させる必要があったが、焼成の結果、素焼上の場合はチヂレ現象を起こしやすかった。生釉上、本焼成上では共にチヂレやメクレ等の欠点なく再現することが可能になった。また、釉を実際の模様とする時、より効果を高めるためには輪郭線が必要であり、併わせて輪郭線の再現試験も行った。酸化コバルト、酸化クロム、酸化マンガンによって合成した絵具を転写紙に印刷し、その上に釉を印刷したものを素地に張り付けて焼成した結果、コバルトによる青みの色であったが、クリアな輪郭線を得ることができた。

1. はじめに

食器洗浄乾燥機（以下食洗機）の普及率は20％を超えており、有職主婦などの時間節約志向や節水・環境といった社会的ニーズにより、需要はさらに拡大すると考えられている。

しかし、上絵加飾された食器については、食洗機で使用した場合、上絵の退色や剥離といったクレームが寄せられた。また平成16～17年度に行なった「食器洗浄機対応食器の開発」におけるモニターアンケートにおいても同様の指摘があった。

食洗機庫内はアルカリ性洗剤と約80℃の温水によって繰り返し洗浄されることとなり、低温で焼付けられた上絵具には過酷な条件となる。

これらの問題に対応するため、釉を彩色材料として、耐摩耗性と耐薬品性を付加すると同時に精度良く反復生産を可能とするスクリーン印刷による加飾技術を開発した。

2. 実験方法

まず基礎となる釉の探索・開発を行ない、得られた釉による印刷試験、及び印刷によって得られた転写紙による素地への転移試験を行なった。

2.1 印刷試験（転写紙作製）

以下の条件によって釉を絵具として転写紙に印刷し、その適正や画像の再現性を評価した。

○テストパターン：印刷再現、焼成再現を見るためにサイズの異なる線、点、鋭角によって構成（図1）。

○版：以下の条件によって4段階の版を作製

・感光乳剤：SD-90A（栗田化学研究所製）

・紗：T-80S（NBC工業製）

・版厚（総厚）：113 μ m、152 μ m、206 μ m、255 μ mの4段階

○釉：当初は市販白釉を乾燥して使用した。その後印刷結果に基づき調整した。

○印刷：釉にオイル（OS-1000・互応化学工業製）

を混練、結果に基づき混合量を40%に固定した。また、判断しやすくするため、コバルトを1%混合して視認性を高めた。また、各版とも1～3回の重ね印刷とした。

2.2 転移試験（素地への転写・焼成）

印刷した転写紙を以下の3つの方法によって素地（もしくは釉上）に転移させ、転移の状態と本焼成後の状態を観察・評価した。

- 素焼上に転移：素焼素地にコーティング剤を塗布。乾燥後転写紙を貼付けた。その後本焼成を行った。
- 生釉上に転移：素焼素地に施釉し、釉が乾燥した後コーティング剤を塗布した。コーティング剤乾燥後に転写紙を張り付け、その後本焼成した。
- 本焼成（太白）上に転移：一度本焼成してガラス状となった釉上に転写紙を張り付け、再度本焼成を行った。

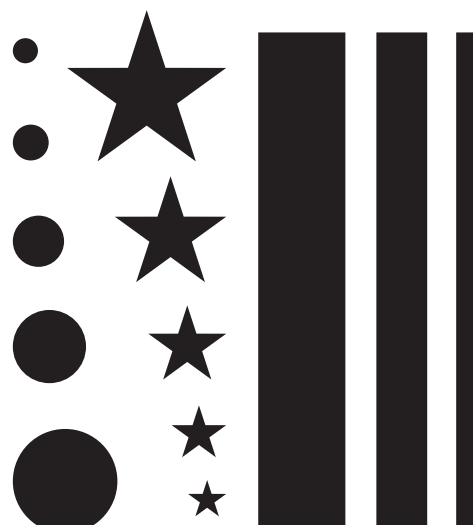


図1 テストパターン

表1 釉の調整（組成）

	益田長石	対州長石	石灰石	焼カオリン	珪石
No.1	16.4%	67.2%	13.2%	3.2%	—
No.2	16.9%	69.4%	10.3%	3.3%	—
No.3	15.8%	64.7%	9.6%	3.1%	6.7%

3. 結果及び考察

3.1 印刷試験（転写紙作製）

当初市販釉を絵具として用いたが、粘性が高く印刷厚を確保することが難しく、またベタリやにじみを起こして画像再現やレベリング（平滑性）も適当ではなかった。このため釉を調整し、同様な印刷試験を行った。この結果画像再現、レベリングも改善され、市販釉に比べ厚みも確保できるようになった。オイルは出来るだけ流動性のあるもの（530 mPa・s）を用いた。一般的に釉の調整では施釉後素地への固着を目的として粘性原料を用いるが、印刷では粘性原料が流動性を損なう最も大きな原因となるため、焼成後出来るだけ厚みを確保できるよう組成に配慮した。この時の組成を表1に、又市販釉と調整釉（釉No.3の場合）による各版厚毎の印刷厚の比較を表2に示す。

焼成後の厚みを観察すると、盛り絵具として効果があるのは206μm、255μmによる2～3回重ね印刷が適当である。これらの厚みは目的の画像や印刷面積によって選択できる。

3.2 転移試験（素地への転写・焼成）

2.2に示した方法の転移は、それぞれプロセスが異なり、焼成効果や表情も異なった。素焼上及び

表2 市販釉と調整釉の印刷（厚み）

市販釉で印刷					
版厚	113 μm	152 μm	206 μm	255 μm	
印刷回数					
1回印刷	36 μm	38 μm	40 μm	73 μm	
2回印刷	78 μm	84 μm	88 μm	96 μm	
3回印刷	100 μm	122 μm	133 μm	151 μm	

調整釉で印刷					
版厚	113 μm	152 μm	206 μm	255 μm	
印刷回数					
1回印刷	—	—	74 μm	116 μm	
2回印刷	—	—	136 μm	174 μm	
3回印刷	—	—	172 μm	242 μm	



図2 素焼上へ転写

生釉上への転移では、素焼及び生釉は吸水性がある（ポーラス）ため、コーティング剤塗布によって密着させる必要があった。

素焼上への転移は、焼成によってチジレ現象を起こしやすく（図2）、また何よりも転写された釉（パターン）以外は無釉となるため無釉部分の後処理が必要となる。このため釉上（生、本焼成）への転移試験を重点的に行った。

○生釉上への転移

当初、転移された釉（パターン）は素地からメクレを起こしてチジレ、また棚板に落ちて焼き固まっていた（図3）。このため素焼温度で取出して観察したところ、すでに素地から浮き上がっていた。転写紙を貼り付けた時には十分密着していても焼成段階で剥離する事が明らかとなった。このため、各種バインダーを用いて解決を図り、チジレやメクレはもちろんピンホール等の欠点なく再現することが可能となった（図4）。

○本焼成（太白）上に転移

特に問題なく再現できた。本焼成された釉はガラス状となって吸水性はなく、転写紙が完全に密着したためと考える（図5）。

このように、釉上への転写・焼成は生釉、本焼成共に利用可能な基礎技術として確立できた。これらの技術は上絵加飾でのいわゆる盛り絵具に相当し、効果的に用いるためには輪郭線が必要となる。このため、輪郭線となる線（絵具）の再現試験を行った。輪郭線となる絵具を転写紙上に印刷しその上に釉を印刷したものを素地に貼付けて焼成し、観察を行った。はじめに市販の顔料によって絵具を作製して試験を行った結果、にじみ（拡散）を起こした（図6）。このため酸化コバルト、酸化クロム、酸化マンガンによって合成して絵具を調整し、クリアな輪郭線を得ることが可能となった（図7）。ただしコバルトによる青みの色であった。

4 ま と め

印刷再現性がよく厚みを確保できる釉の調整、及び釉上（生、本焼成）への転写・焼成再現の良い方法の基礎を確立することができた。素焼上への転写・焼成は、表現方法として利用可能な技術であると考えており、今後も再現性の向上及び利用方法の検討に取り組む。

さらに、加飾効果を高めるための輪郭線について



図3 生釉上へ転写（改善前）



図4 生釉上へ転写（改善後）



図5 本焼成（太白）上へ転写



図6 輪郭線（改善前）

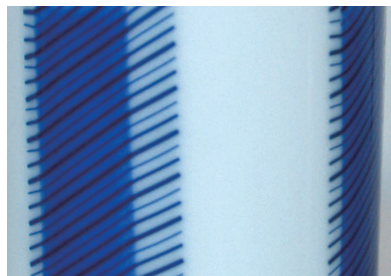


図7 輪郭線（改善後）

も、クリアな再現が可能な絵具の開発ができた。

今後は、さらに精度を高め、釉については多色化を図り、これらの組合せによるパターン展開を図る予定である。

－ 経常研究 －

ユニバーサルデザインの開発プロセスとその評価方法の研究

－ ユニバーサルデザイン製品の製品開発と開発プロセスの構築 －

研究開発科	桐山有司・久田松 学
長崎県総合農林試験場	片岡正登
九州大学大学院	村木里志
長崎大学大学院	長尾哲男

要 約

本研究は、主観評価及び人間工学的評価方法を用いてユーザーの使い勝手に配慮したユニバーサルデザイン（以下UD）製品の開発プロセスの構築と、県産品である「手打ち刃物」をケーススタディに、UD製品の実用化を目的に研究を行った。従来品の課題を抽出して、課題解決のための実験を行い、実験結果をもとに製品化とUD製品の開発プロセスの構築を図る。本年度は、従来品（包丁）の一般家庭での使用状況調査、手打ち刃物の包丁など市販されている4種類の包丁での主観調査を実施した。草刈り鎌については総合農林試験場の協力を得て、草刈り作業時の姿勢について測定を行った。これらの実験の結果、従来品の現状や課題を抽出することができた。

1. はじめに

高齢社会を迎え福祉の分野は、介護などの医学的領域に限らず住環境を始めとする工学的分野においても福祉に対する重要性が目され、様々な医工融合分野による取り組みが行われている。1985年に提唱されたユニバーサルデザイン（以下UD）は、1)誰にでも公平に使えること、2)使い方が簡単ですぐわかること、3)安全に使えること、などの7つの原則が唱われており、現在様々な企業で取り組まれている。

本研究は、従来品の不便さを取り除き、使い勝手を高めるために、ユーザーの使いやすさに配慮した製品の設計・開発を目的に、人間工学的評価方法を用いて、UD製品の開発と製品開発プロセスの構築を目標としている。

本研究では、県産品である「長崎手打ち刃物」をケーススタディに、手打ち刃物の新たな競争力の強化を目的に、UDを導入して企業のオリジナルブランドの確立と、新分野市場（UD製品市場）への参入のための実用化を目標に製品開発を実施した。

2. 製品市場

2.1 ユニバーサルデザイン製品の市場

UDの市場は、現在2兆円を超え年間平均10%の割合で市場は拡大しており、平成15年度には2兆3,743億円となっており、今後も大きく成長すると予測されている（図1）。今後は、一般消費者のニーズも高まる傾向にあり、新たなカテゴリーとして定着すると予測される。

しかしながら県内工業系中小製造業においては、

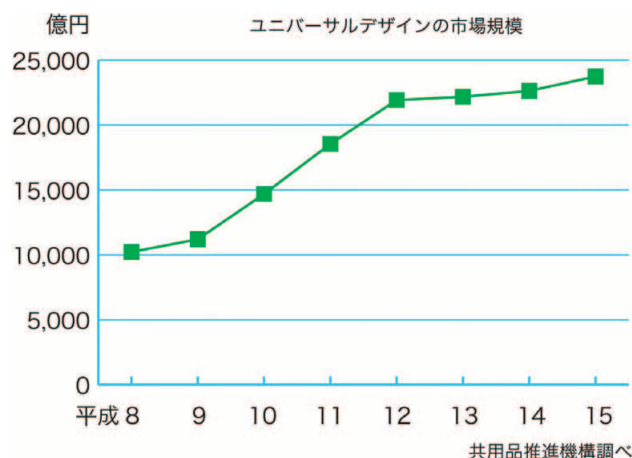


図1 ユニバーサルデザイン製品の市場規模

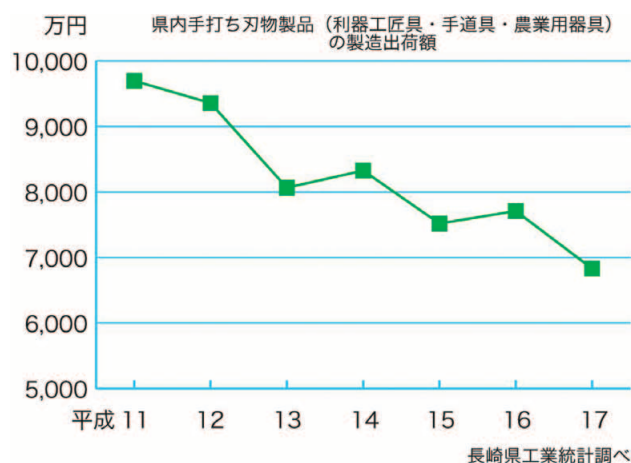


図2 長崎県の手打ち刃物製造出荷額

UDへの取り組みは殆どない状況であり、製品開発におけるUDの取り組みは喫緊の課題である。

2.2 手打ち刃物製品の市場

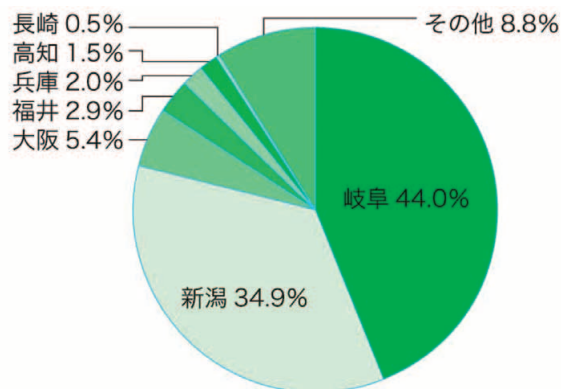
長崎県内の手打ち刃物の事業所数は現在15企業であるが、近年では減少の傾向にあり、それにともない製造出荷額も、図2に示すように年々減少しており、平成17年度には、6,831万円となっている。全国の都道府県別の手打ち刃物（包丁類）に関する工業統計では、長崎県の手打ち刃物は全国7位で、0.5%のシェアとなっている（図3）。手打ち刃物の主な出荷先は、県主催の物産展などでの販売と農協への出荷がほとんどで、一部専門店（金物店）への出荷も若干あるが、大手ホームセンターなどへの出荷はほとんどない。ホームセンターではステンレスのプレス成型による安価な刃物類を取り扱っていることが多く、製造出荷額とともに市場も減少傾向にあるのが現実である。（図4：手打包丁、図5：手打鎌）

3. 方 法

3.1 評価手法及びプロセスの構築

本研究では、「手」と「モノ」の関係に焦点をあて、人間工学的手法を用いて、主観評価、行動評価について実験を行い、さらにUD製品開発における人間工学的評価手法の有効性についても検討している。

また、実験結果から製品化を行うとともに、UD製品の開発プロセスの構築を図る。構築したUD製品の開発プロセスを、企業の製品開発へ提案することにより、県内企業によるUD製品開発と商品の実



平成16年度経済産業省工業統計「日本刃物工具新聞まとめ」

図3 手打ち刃物の都道府県別のシェア



図4 手打包丁（左）

図5 手打鎌（右）

表1 包丁の所持数（本）

	2世帯住宅	核家族	全体
平均	6.0	4.3	4.8

用化を目的としている。

3.2 実験方法

本年度は、手打ち刃物の中でも包丁と草刈り鎌を対象として研究を実施した。研究の方法は、従来品についての不便さなどの調査を行い、従来品の課題を抽出して、課題の解決のための検討を行った。モノの形状と手や腕との関係について、主観評価（モニター調査など）と行動評価（作業姿勢の測定など）による実験を行い、形状の違いによる操作性への影響、身体への負担などについての検証を行った。調査は、①従来品（包丁）の一般家庭（被験者：長崎県県央・県北地区在住の主婦20名）での使用状況調査、②手打ち刃物の包丁とステンレス製プレス加工の包丁、UD包丁として現在市販されている包丁2種、計4種の主観調査、草刈り鎌については、総合農林試験場の協力を得て、③草刈り作業時の姿勢について、作業時の経時変化による上腕や前腕の角

度の変化について測定した。

4. 結果及び考察

①一般家庭で使われている包丁の使用状況調査では、包丁の所有数や種類、家族構成による違いや従来品への要望について把握できた。調査によると平均所有数は4.8本で、核家族と2世帯以上の家族構成では、2世帯以上が約1.5倍の本数を所有していた（表1）。所有している包丁はステンレス製の万能包丁が最も多かった。要望としては、錆びない鋼の包丁があれば良い。もっと握りやすい柄のものがほしいなどの意見があった。

②包丁の主観調査では、持ちやすさや切りやすさにおけるグリップ（柄）の形状や角度などについても把握できた。

③草刈り鎌の作業姿勢の測定では、時間の経過と共に、肘の位置や腰の角度に変化が見られた。これらの調査により、従来品の現状や課題を把握することができた。

今後は、評価用の試作モデルを用いて、行動評価（筋電の測定、把持力の測定など）を実施して、評価モデルによる主観評価との相関について分析をすると共に、手打ち刃物のUD製品の開発と実用化を行い、また開発プロセスの構築を行う。

－ 経常研究 －

電子レンジ対応食器の開発

陶磁器科 秋月俊彦・小林孝幸
山口英次
研究開発科 久田松 学

要 約

本研究は、電子レンジで食品を温めすぎた場合でも、素手で取り出すことができる食器の開発を目的に、素材と形状の両面から研究を行った。まず素材に関しては、タルクを添加したものが一般の磁器よりも20%以上マイクロ波による昇温を抑えることが、直径55mm、厚み5mmの試験板による電子レンジでの加熱試験から確認された。また形状に関しても、加熱された食品からの熱の影響を少なくするため、縁を大きく反らせることが有効であることが、湯呑み形状の試験体を用いた赤外線サーモグラフィによる測温から確認された。

キーワード：電子レンジ、タルク、縁形状、マイクロ波

1. はじめに

電子レンジは広く国民生活の中に普及し、頻繁に使用されているが、その中で磁器食器は、温めすぎると熱くなって素手で持てないことがある。そこで、電子レンジで加熱されにくい素材についての検討と、加熱された食品からの熱が縁の部分まで伝わりにくい形状について検討を行い、素材・形状の両面から電子レンジ加熱に対応した食器を開発し、陶磁器業界の活性化に寄与することを目的に研究を行った。

2. 実験方法

2.1 素材の開発

MgO-SiO₂系の素材は、マイクロ波の吸収が小さいことが知られている。そこで、使用する原料にタルク（3MgO・4SiO₂・H₂O）、カオリン、マグネサイトを、その添加量を変えることで、図1の楕円で示した領域内で、A～F 6種類の坯土を調製した。さらに比較用として市販の天草陶土を加えた計7種類の試験坯土について成形後、焼成温度1200℃～1325℃で酸化焼成を行い、得られた焼結体について吸水率、嵩比重、収縮率、湾曲度の測定を行った。さらに、円盤状の焼結体をSK10で還元焼成を行い、直径55mm、厚み5mmに加工したものを、図2に示

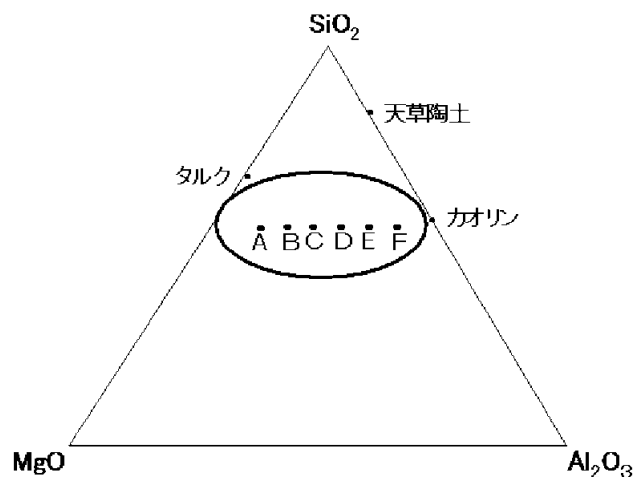


図1 試験坯土の組成領域

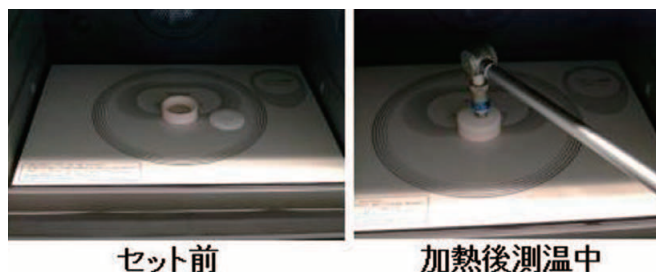


図2 電子レンジによる加熱試験状況

すように電子レンジ中心部に置いた円筒状の天草陶土の素焼き素地の上にセットし、1000 Wで5min加

熱を行い、表面温度を測定した。

2.2 形状の開発

食品からの熱が縁部まで伝わりにくい形状を検討するため、湯呑み（直径67mm×高さ85mm）を基本形状として、下記の各項目について天草陶土による試験体を成形、焼成した。（図3）

- ①製品の厚みの違い
- ②無釉・施釉による違い
- ③表面の凹凸の有無
- ④放熱のための穴加工の有無
- ⑤縁の反り具合

次に熱の伝わりにくさを検討するため、作製した容器に150ccの水を入れ、レンジ出力500Wで2min加熱を行った。加熱直後の容器の温度分布を、赤外

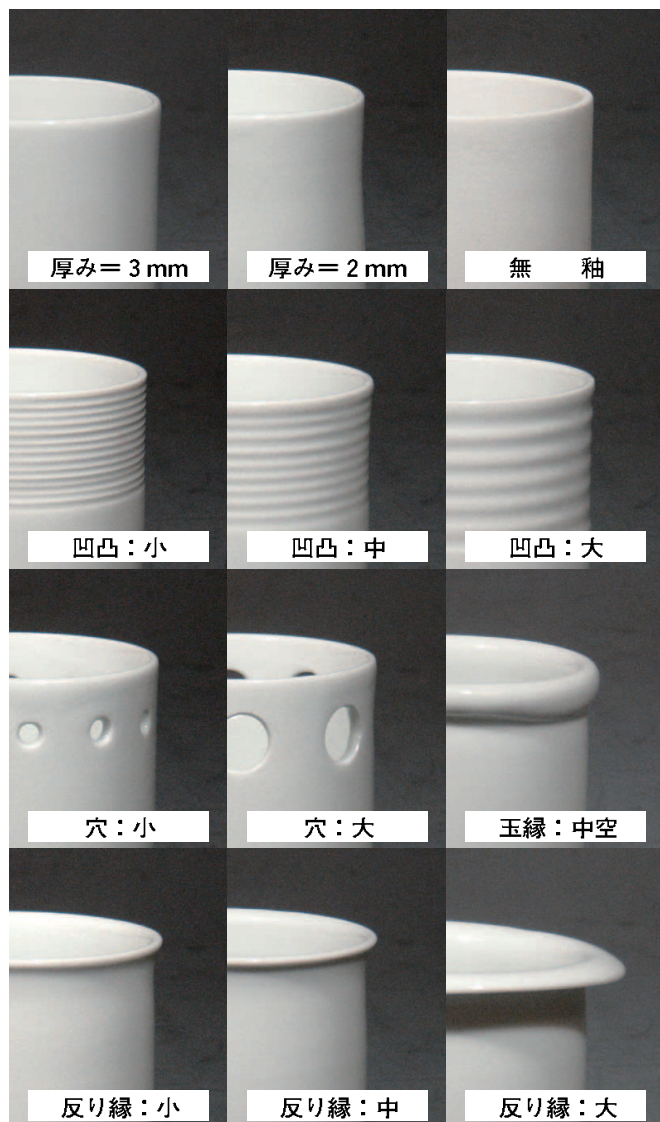


図3 各種試作形状

線サーモグラフィで撮影して、条件や形状の違いによる温度上昇の違いを観察した。

3. 結果及び考察

3.1 焼結体特性

酸化焼成によって得られた焼結体の吸水率、嵩比重、焼成収縮率および湾曲度の測定結果を、それぞれ図4～図7に示す。図4の吸水率の測定結果より、A～Fの試料はいずれも天草磁器よりも高温で磁器化することが分かった。これらの中では試料Fが比較的低温で緻密化した。収縮率が天草磁器に比べて1%ほど大きいものの、嵩比重や湾曲度は天草磁器よりも小さく良好な特性を持つことが分かった。これらのことから、試料Fの焼成温度をもう少し低くすることができれば、天草磁器よりも軽く、変形が少ない、実用的な焼成幅を持つ素材になると考えられる。

次に、SK10で還元焼成を行った円盤状の各試験体について、電子レンジによる加熱試験を行った結果を図8に示す。A～Fいずれの試験体も、天草磁器と比較し、20～35%程度表面温度が低く、電子レンジで昇温しにくい素材であることが分かった。

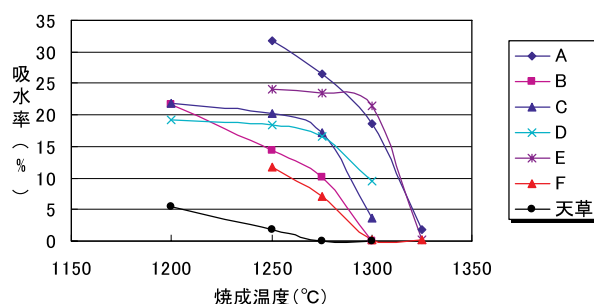


図4 試験坯土の焼成温度と吸水率の関係

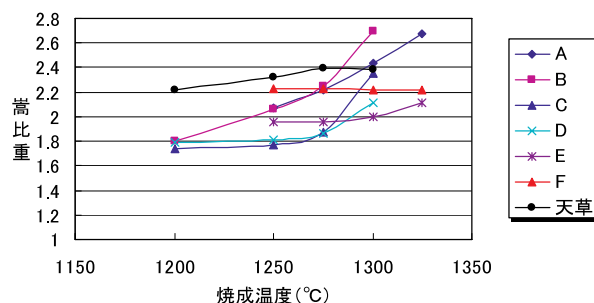


図5 試験坯土の焼成温度と嵩比重の関係

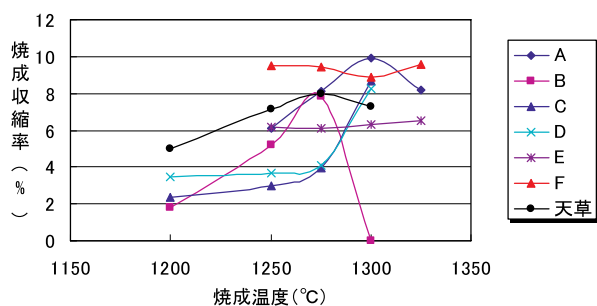


図6 試験坯土の焼成温度と収縮率の関係

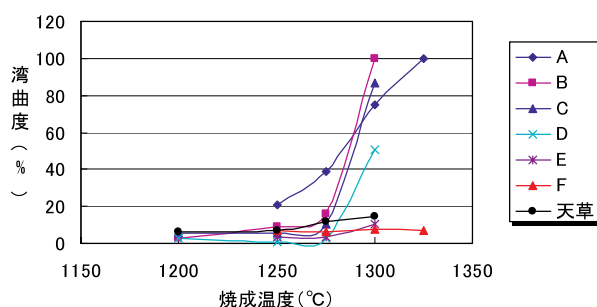


図7 試験坯土の焼成温度と湾曲度の関係

3.2 形状による表面の温度分布

レンジ加熱直後の試験体表面の温度分布状態を観察すると、製品の厚みや無釉・施釉による顕著な違いは認められなかった。図9は、形状の異なる容器においてそれぞれのレンジ加熱直後の表面の温度分布を表したものである。水を入れた部分は、高温になるが縁の部分はやや温度が低い。しかし、基本形状では水の入った部分が80℃前後であったのに対し、縁から10mm下の手で持つ部分は70℃前後と、その温度差は10℃程しかなかった。また、時間の経過とともに熱が縁に伝わるため、縁部分の温度は上昇した。

熱く感じない温度には、個人差が大きいが、磁器の場合は少なくとも60℃以下である必要があると考える。

凹凸加工や穴加工したものは、基本形状に比べ温度は多少下がるが、60℃以下の熱く感じない範囲にはならなかった。縁を大きく反らせたものが、53℃と最も低い温度ではあったが、実際に持ってみて熱く感じないという条件を満たす温度までには至らなかった。

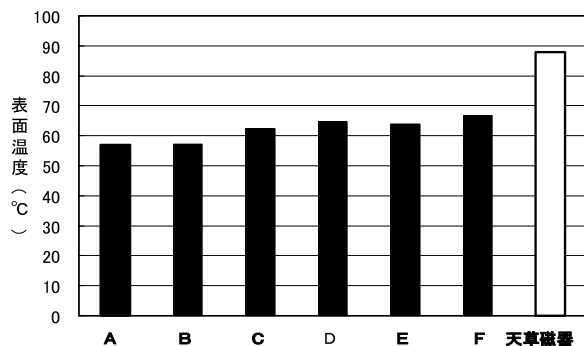


図8 各試験体を電子レンジ1000Wで5 min 加熱した直後の表面温度

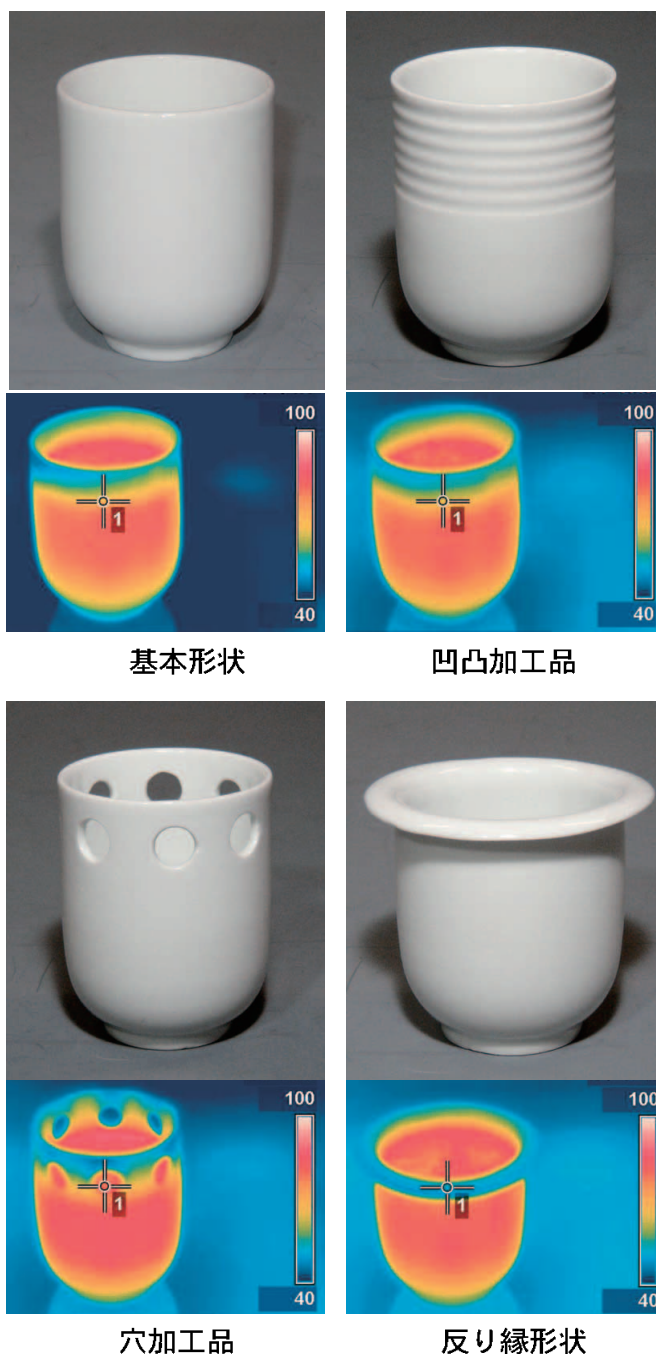


図9 加熱直後の容器の温度分布

4. ま と め

素材に関しては、原料にタルク（ $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を用い、その添加量を変えた場合の焼成温度と焼結体特性の関係について検討した。結果は、試料Fの焼結温度が低く、しかも嵩比重や湾曲度も小さく良好な配合であることが分かった。電子レンジによる加熱試験では、タルク添加量の違いによる加熱温度の変化はほとんど認められず、A～Fいずれの試験体も天草磁器と比較して、20～35%程度表面温度が低く、電子レンジで昇温しにくい素材である

ことが分かった。今後は試料Fの配合を基にさらに改良を行い、より低温での磁器化を目指していく予定である。

また、形状に関しては、加熱直後は条件をクリアしていても、熱の伝導により、どのように変化するのか、今後検討を行っていく予定である。さらには電子レンジで昇温しにくい素材と形状の組合せ、或いは、異素材との組合せも視野に入れ電子レンジ対応食器の開発を行なっていく。

長崎県窯業技術センター平成18年度研究報告（第54号）

平成20年2月（2008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 振 角 俊 一

電 話 （0956）85-3140

F A X （0956）85-6872

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

Published by

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

605-2 Hiekoba-go, Hasami-cho, Hishisonogi-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/>

印刷所 株式会社 つじ印刷