

目次

研究報告

【経常研究】

- 01 無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究
- 08 低温焼成磁器の量産化製造技術開発に関する研究
- 13 新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築
- 18 高活性複合型光触媒の開発
- 22 可塑性制御技術の開発

ノート

【経常研究】

- 25 多孔質磁器の開発研究
- 30 3次元シミュレーションを用いた製品開発プロセスの支援技術に関する研究

【共同研究、調査研究など】

- 34 天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた衛生害虫忌避製品の開発(その1)
- 41 天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた衛生害虫忌避製品の開発(その2)
- 47 諫早市小長井町産「帆崎石」の一部に見られる特殊な性質
- 50 陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合に関する研究—釉薬組成の影響—
- 55 新規なリン除去材による水質浄化能力調査

■ 研究の概要

無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究

研究開発科：山口典男・高松宏行

九州大学：栃原 裕

遠赤外線高放射率材料の開発と遠赤外線が生体へ及ぼす影響の解明を目的とし、調製した釉薬の遠赤外線放射特性の評価と遠赤外線を照射した際の生理学的作用の評価を行なった。長石が析出し、光沢度の低い石灰釉は放射率が高く、白色の釉薬として初めて積分放射率90%以上を示した。遠赤外線放射量が約60Wm²と少ない領域での生体に及ぼす遠赤外線の作用は、遠赤外線を照射した部位のみであり局所的であった。

低温焼成磁器の量産化製造技術開発に関する研究

陶磁器科：河野将明・吉田英樹・山口英次・小林孝幸・兼石哲也

本研究は、天草低火度陶石を活用した陶土を用いて、低温焼成磁器の量産製造技術の開発を目的として行った。各種の成形法で成形した多種類の形状の試作品に新たに開発した低温焼成用釉薬を施釉しローラーハースキルンで焼成したときの、焼成歩留まりは88%であった。素地上に施釉したものに上絵具を描き、その発色は最適な発色温度で焼成することで鮮やかに発色し、剥離や縮みなどの欠点は見られなかった。

新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築

研究開発科：高松宏行・永石雅基

新規なリン吸着材を活用した排水高度処理装置を製作し、流通法により吸着材のリン吸着能を評価したところ、空間速度10.4 h⁻¹以下の条件で80%以上のリンを除去できた。また、オルトリン酸イオン以外のイオン種を含むリン濃度約5 mg/Lの海水やリン濃度約25 mg/Lの畜産排水からも80%程度リンを除去することができた。リンが吸着飽和した吸着材をアルカリ水溶液で処理することにより、吸着されたリンの約80%が回収されることが明らかとなった。

高活性複合型光触媒の開発

研究開発科：狩野伸自・木須一正

非晶質シリカ粒子等の表面にチタニウムアルコキシドを加水分解させてチタンの水和物を被覆し、高温焼成すると光触媒機能が高く、低温で安定な結晶相（アナターズ）が残存する粒子が得られた。本研究では、紫外線を透過する各種ガラス材料を選択し、その表面に酸化チタン粒子を被覆してメチレンブルー分解能力の高い光触媒ガラス粒子の作製と、光触媒石英粒子を含む転写紙を利用した成形体の作製について検討した。

■ 研究の概要

可塑性制御技術の開発

陶磁器科：吉田英樹

九州大学大学院 藤野 茂、梶原稔尚

陶磁器や無機材料の成形時に必要な原料の可塑性を制御する技術の確立を目指し、可塑性データベースの構築と、配合原料の可塑性に影響を及ぼす要因について検討した。可塑性データベースの基本データとなる可塑性の評価方法としてクリープ試験を採用し、粉碎方法の異なる天草陶土と配合陶土の粘性率について検討した。その結果、クリープ試験によって求めた粘性率は、陶磁器原料の可塑性の指標となりうることが示唆された。

多孔質磁器の開発研究

陶磁器科：秋月俊彦

マイクロバブルを核にした無機中空体の生成と、その無機中空体を用いた焼結体の軽量化について検討した。その結果、マイクロバブルによりアルミナとシリカの球状粒子が作製できた。さらに焼結体の軽量化について検討し、アルミナ焼結体は約5%軽量化したが、磁器の軽量化は確認できなかった。

3次元シミュレーションを用いた製品開発プロセスの支援技術に関する研究

研究開発科：桐山有司

陶磁器科：依田慎二

現状の陶磁器の製品開発は、分業体制のため多くの時間やコストが掛かり新製品開発が難しい状況にある。本研究は、陶磁器産業の新製品開発プロセスの省力化、短期化、コストの低減を図るため、3次元シミュレーション技術を用いた、新製品開発プロセスの効率化支援を目的として行った。20年度は、NC加工機による加工実験および3次元入出力装置を導入して3次元シミュレーション技術を用いた製品開発プロセスについての検討をした。

天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた衛生害虫忌避製品の開発(その1)

研究開発科：阿部久雄・木須一正

長崎県立大 上田成一、株式会社シモダアメニティーサービス 下田智博

天然物精油を蒸気として徐放する、天然物精油／粘土鉱物系複合材料のうち、ダニ忌避活性をもつ素材の製品化を目的に、市場調査、素材の改良、造粒品・塗工紙の試作、及びダニ忌避試験を実施した。ヒノキチオール-粘土複合材料に珪石粉とロジンを配合した造粒試料は、フィールド（和室6畳）試験において5ヶ月間に亘り忌避効果を維持することを確認した。

■ 研究の概要

天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた衛生害虫忌避製品の開発(その2)

研究開発科：武内浩一、永石雅基、増元秀子

長崎県立大学シーボルト校：上田成一、久保由紀子

ダニに対する忌避効果が認められているヒノキチオールと粘土鉱物の複合材料について、製造条件と結晶構造との関係、ヒノキチオールの徐放期間と耐水性、蒸散されたヒノキチオールの濃度測定方法について研究を行った。その結果、ヒノキチオールは分子構造の7員環面を粘土鉱物の層状構造と平行にして分布していることが明らかとなった。また、ヒノキチオールの徐放効果と耐水性の確保では、トリメチルモノクロロシラン (TMS) 処理が重要であることが示された。さらに、ヒノキチオールの蒸散濃度をガスクロマトグラフ質量分析計で測定する方法を確立し、徐放された蒸気が空間の下部に留まる性質が明らかとなった。

諫早市小長井町産「帆崎石」の一部に見られる特殊な性質

研究開発科：武内浩一、木須一正、高松宏行、狩野伸自

陶磁器科：山口英次

有限会社池田孫石材 池田寛伸

諫早市小長井町井崎の採石場から採掘される石材には多孔質の部分があり、通常の建築用石材ではなく調理用の加熱板としても利用されている。機能性材料の観点から比表面積と細孔径分布の測定を行った結果、吸着材等に広く利用されている「麦飯石」と似た値を示した。また顕著な磁性を有しており、家庭用電子レンジを使った発熱試験では、10分間照射により表面温度が300℃に上昇した。これらは岩石中に含まれている磁鉄鉱の影響によると考えられる。

陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合に関する研究 — 釉薬組成の影響 —

研究開発科：山口典男

新潟大学：大橋 修

陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における釉薬の組成の影響を検討した。テープ剥離試験で接合性を評価した結果、電圧印加によりイオン伝導種となる網目修飾イオンは、接合性に著しく影響したが、シリカやアルミナなどの網目形成イオンはほとんど影響しないことが分かった。特にNaは接合性に直接影響するイオン種であることが分かった。接合性は釉薬の組成および接合条件にかかわらず、接合時に流れる電荷量に依存した。

新規なリン除去材による水質浄化能力調査

研究開発科：高松宏行・永石雅基

「いさはや新池」と「遊水池」の水質を改善する技術として、これまでに開発してきた牡蛎殻等水産廃棄物を活用したリン除去材について、諫早流域より採取した実環境水を用いてリン除去能力評価を実施した。また、リン除去材の合成プロセスの最適化ならびに除去材の改良を行い、実環境水によるリン除去能力評価を実施したところ、従来よりも高いリン除去能力が認められた。

— 経常研究 —

無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究

研究開発科 山口典男・高松宏行
九州大学 栃原 裕

要 約

遠赤外線放射率が高い材料の開発および、遠赤外線が及ぼす生体への生理学的作用の解明を目的に、セメントと釉薬の遠赤外線放射特性の評価、および低温域で放射される遠赤外線の生理学的作用の評価を行なった。材料の遠赤外線放射特性の評価では、セメントは種類によらず、約93%という高い積分放射率を示し、波長依存性は確認されなかった。また、釉薬の評価では長石が析出し、光沢度の低い石灰釉において、放射率が高く、白色の釉薬として初めて90%以上の積分放射率を示した。さらに、この白色釉薬は、金属酸化物により着色しても著しい放射率の低下は認められなかった。一方、生体への生理学的評価では、遠赤外線放射量の少ない低温域での遠赤外線が生体に及ぼす作用は、全身ではなく照射部の局所的なものであることが明らかとなった。

キーワード：遠赤外線、積分放射率、波長依存性、釉薬、生理学的作用

1. はじめに

遠赤外線は、輻射により中間の空気層を温めることなく対象物を直接加熱するため、エネルギー効率に優れるといった特徴があり、塗膜の乾燥¹⁾ やスポット暖房として利用され発展してきた技術である。これまでに遠赤外線を利用した商品のブームが何度かあり、数多くの研究がなされてきた^{2~7)}。近年、岩盤浴を中心とした健康・癒しグッズなどの遠赤外線商品などが数多く見られるようになり、再びブームとなっている。このような中で、遠赤外線高放射材料の材質や放射メカニズム、また、生体に対する遠赤外線の生理学的作用などについて、不明な点が多く残されている。

筆者らは、これまでの基礎的実験でセメント材料が高い積分放射率を示すことを確認している。そこで、セメント硬化体を対象として、遠赤外線の放射率に影響する化学組成について検討した。さらに、得られた知見を基に釉薬への応用について検討した。また、放射材料が50℃の低温領域で、遠赤外線が生体に及ぼす生理学的作用について検討した。

2. 実験方法

2.1 セメント硬化体の遠赤外線放射率評価

セメントの種類が遠赤外線放射率に及ぼす影響を検

討するために、普通ポルトランドセメント(普通PC)、早強ポルトランドセメント(早強PC)、白色セメント、アルミナセメントの各硬化体を作製した。混練水はセメント粉末の50mass%とし、室温で1日養生した。硬化体は、一辺が約45mm、厚さが約4mmになるように、両面を#220のダイヤモンドパッドで平面研磨した。加工したサンプルをアセトンに約1日浸漬し、水和を停止し80℃で乾燥した後、遠赤外線放射率の測定に供した。

また、ケイ酸分(SiO₂)の影響を検討するために、普通PCにシリカ(SiO₂)を0~60mass%添加し硬化体を作製した。また、このときの混練水量は、粉末(セメント、シリカ)に対し50mass%とした。

遠赤外線放射率(以下、放射率)は、日本電子製JIR-E500(図1)を用い、ヒーター温度50℃、波長範囲3.33~25.42μmで測定した。サンプル温度は、サンプル表面にK型熱電対を取り付け測定した。測定はサンプルを加熱ステージに固定した後、熱的平衡を得るために1h以上経過してから測定を行なった。40.4℃および161.3℃の2つの黒体炉を測定し、2点温度標準検量法により遠赤外線放射率曲線(以下、放射率曲線)を得た。また、遠赤外線積分放射率(以下、積分放射率)は、波長範囲3.33~25.42μmにて算出した。



図1 遠赤外線放射率測定装置
(日本電子製、JIR-E500)

表1 石灰釉およびリン含有釉の調合組成
(ゼーゲル式)

	石灰釉						リン含有釉				下水汚泥
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
K ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.05	0.04	0.04	0.10	0.10	0.04
Na ₂ O	0.30	0.30	0.30	0.10	0.05	0.05	0.08	0.08	0.10	0.10	0.08
CaO	0.60	0.60	0.60	0.80	0.90	0.90	0.56	0.88	0.80	0.48	0.56
MgO	-	-	-	-	-	-	0.32	0.00	0.00	0.32	0.32
Al ₂ O ₃	0.45	0.65	0.73	0.62	0.31	0.11	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0.28	0.44	0.40	0.24	0.39
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
SiO ₂	6.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0.62	1.36	1.36	1.69	1.69	1.02

2.2 釉薬の調製および遠赤外線放射率評価

釉薬中のケイ酸成分の影響を検討するために、ケイ酸成分の異なる石灰釉と、リン酸 (P₂O₅) を含むリン含有釉を調製した。調製した各釉薬の成分組成を表1に示す。石灰釉は、多以良長石、益田長石、朝鮮カオリン、石灰石、珪石を原料とした。また、リン含有釉は、下水スラグの組成を参考とし、石灰釉で使用した原料に、炭酸マグネシウムおよび骨灰を用いた。さらに、放射率が良好であった石灰釉Dの試料において、組成を変化させ、最適な組成についても検討した。調製した釉薬を約50mm角の素焼き陶板に施釉し、SK10で還元焼成した。裏面を研磨し平滑化したサンプルを遠赤外線放射率測定に使用した。遠赤外線放射率測定は、ヒーター温度100℃とし、その他の条件は、2.1と同じとした。

2.3 金属酸化物を添加した石灰釉の調製

着色するために添加する金属酸化物が放射率に及ぼす影響を検討するために、表2に示す金属酸化物を、石灰釉の乾粉に対して外割で1mass%および5mass%添加し乳鉢にて粉碎し調製した。調製した釉薬を約50mm角の素焼き陶板に施釉し、SK10により還元焼成した。裏面を研磨し平滑化したサンプルを遠赤外線放

表2 添加した金属酸化物

TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CoO
NiO	Cu ₂ O	Nb ₂ O ₅
Sb ₂ O ₃	SnO	WO ₃
Bi ₂ O ₃		

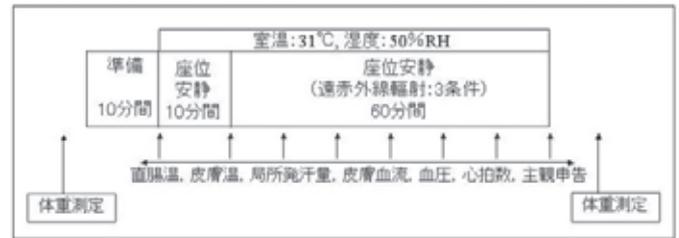


図2 遠赤外線が生体に及ぼす生理学的作用の評価手順

射率測定に使用した。遠赤外線放射率測定は、ヒーター温度100℃とし、その他の条件は、2.1と同じとした。

2.4 遠赤外線が及ぼす生体への生理学的作用の評価

遠赤外線ヒートパネルの使用が座位安静時における生理応答に及ぼす影響を検討するために、成人男性6名(年齢22±1yrs)を被験者とし、図2に示す実験を行った。具体的には実験室入室前に、体重測定、皮膚センサー等の貼付けを行った。室温を31℃、50%RHに制御した実験室に入室後10分間で局所発汗量測定用のプローブおよび皮膚血流量センサーを貼り付けた。入室10分後から測定を開始し、10分間座位安静にした後、ヒートパネル前に移動し、60分間座位安静にした。このとき、直腸温、皮膚温(12箇所)、全身発汗量(体重変化)、局所発汗量(3箇所)、皮膚血流量(3箇所)、血圧、心拍数を測定した。また、全身温冷感、局所温冷感、温熱的快適感、発汗感について主観申告を行なった。ヒートパネル条件は高放射、低放射、コントロールの3条件とし、各被験者が3条件を異なる実験日の同一時刻に行なった。全条件において被験者の背中からヒートパネルまでの距離を30cmとした(図3)。なお、ヒートパネル表面の材質がセメントからなるものを高放射条件として、その上にアルミニウムテープを貼り付けたものを低放射条件として使用した。コントロールは加熱していないセメントパネルとした。また、表3にヒート

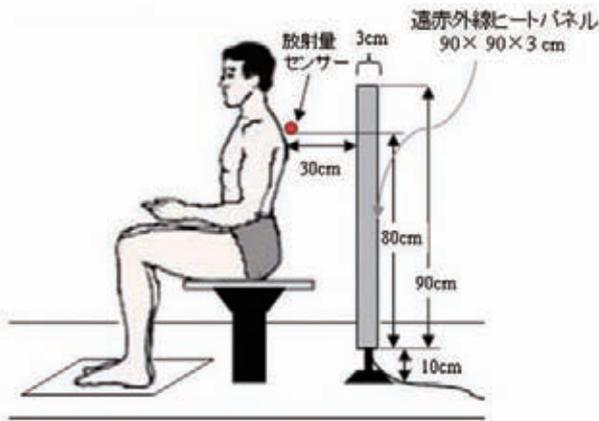


図3 生理学的作用の評価におけるヒートパネルと被験者の配置

表3 各照射条件におけるヒートパネルの表面温度と遠赤外線放射量

	表面温度 (°C)	放射量 [※] (W/m ²)
コントロール (セメント)	30.3	-
高放射材 (セメント)	50.4	66
低放射材 (アルミニウム箔)	50.3	6

※ 値は、ヒートパネル表面から30cmの距離での放射量

トパネルの表面温度およびヒートパネルから30cmの距離における放射量を示す。

3. 結果及び考察

3.1 各種セメントの遠赤外線放射特性

各種セメントの化学組成を蛍光X線分析のファンダメンタルパラメータ（FP）法により求めた結果を表4に示す。普通PCは一般的なセメントであり、早強PCは、普通PCとほぼ同じ化学組成であるが、構成鉱物割合が異なる。白色セメントは、セメント特有の灰色を呈する要因である酸化鉄(Fe₂O₃)が少なくなっている。アルミナセメントは、アルミナ(Al₂O₃)が他のセメントよりかなり多く、シリカ(SiO₂)、カルシウム(CaO)が少なくなっている。

各種セメント硬化体の放射率曲線を図4に示す。化学組成は上述のように異なるが、放射率曲線はどのセメントにおいても、同じような傾向を示し、波長による放射率の著しい増減（波長依存性）はほとんど示さないことが明らかとなった。また、積分放射率はセメントの種類によらず約93%であり、有意な差は見られな

表4 各種セメントの化学組成

(mass%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂
普通ポルトランドセメント	19.7	5.1	3.2	0.3	1.4	66.3	0.2	0.4	2.7	0.4
早強ポルトランドセメント	19.5	4.4	0.2	3.0	0.9	66.9	0.2	0.4	3.8	0.4
アルミナセメント	5.6	50.2	1.2	0.1	0.5	39.2	0.0	0.2	0.2	2.5
白色セメント	21.1	4.6	0.2	0.0	1.0	60.6	0.1	0.1	3.9	0.2

※ 蛍光X線分析(FP法)による測定

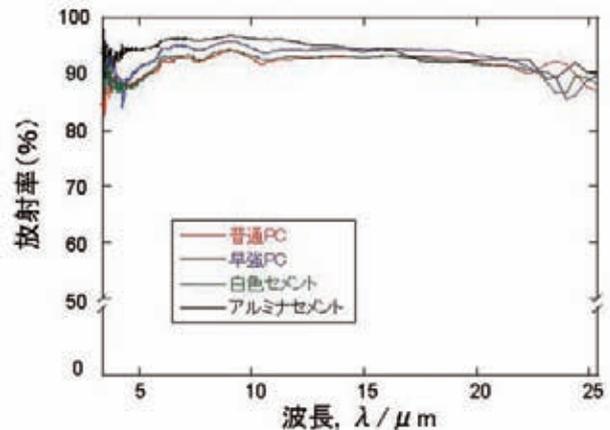


図4 各種セメント硬化体の遠赤外線放射率曲線

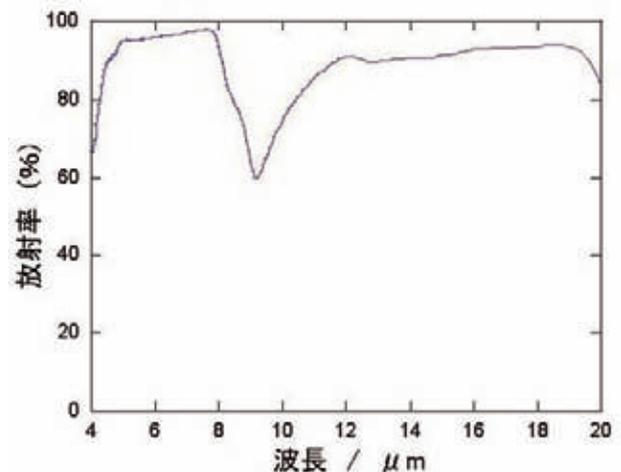


図5 一般的な石灰釉を施した磁器の遠赤外線放射率曲線

かった。このことより、セメント硬化体は遠赤外線の高放射素材であることが明らかとなった。

3.2 シリカを添加したセメント硬化体の遠赤外線放射特性

ケイ酸成分(SiO₂)を有する材料は、一般的に波長域約8~10μmにおいて、ケイ素と酸素間(Si-O)の結合に由来する放射率の低減領域が見られる。図5に放射率の低減が特徴的な石灰釉を施した磁器の放射率曲線を示す。波長が9μmでは、放射率が70%以下となっていることが分かる。しかしながら、図4からも分かるように、ケイ酸成分を含む各種セメント硬化体では、8~10μmにおける放射率の低下は見られない。そこで、

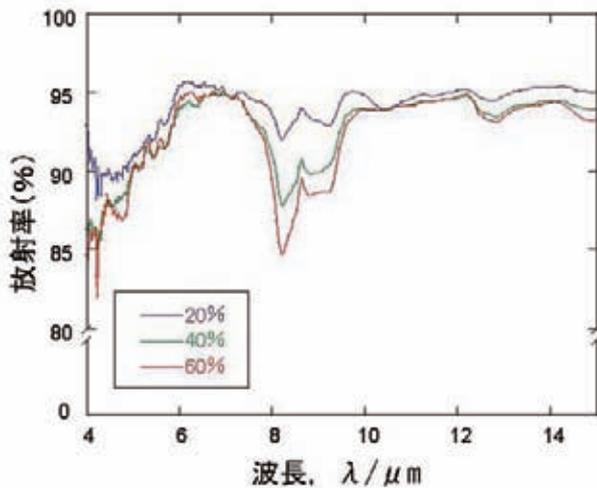


図6 石英を混合した普通ポルトランドセメント硬化体の遠赤外線放射率曲線

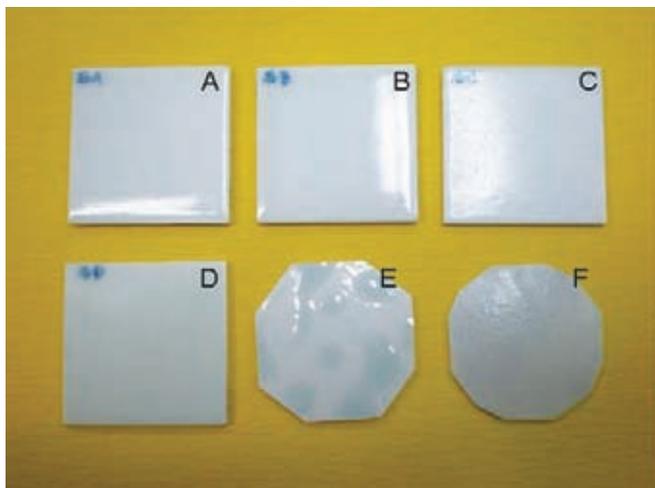


図7 ケイ酸量の異なる石灰釉を施したテストピース

普通ポルトランドセメントに、石英(SiO₂)を添加した硬化体の放射率を測定した。放射率曲線を図6に示す。添加量が増加するにつれて、Si-Oに由来する放射率の低下が確認された。

以上のことから、一般的な石灰釉ではケイ酸成分が約70mass%含まれており、放射率曲線に影響を及ぼすが、セメントのケイ酸成分は約20mass%であることから、放射特性への影響が少ないことが推察された。このことから、石灰釉においてもケイ酸成分を少なくすることで、放射率を改善することができるとともに、波長依存性の少ない材料を開発できる可能性が示唆された。

3.3 釉薬中のケイ酸が遠赤外線放射率に及ぼす影響

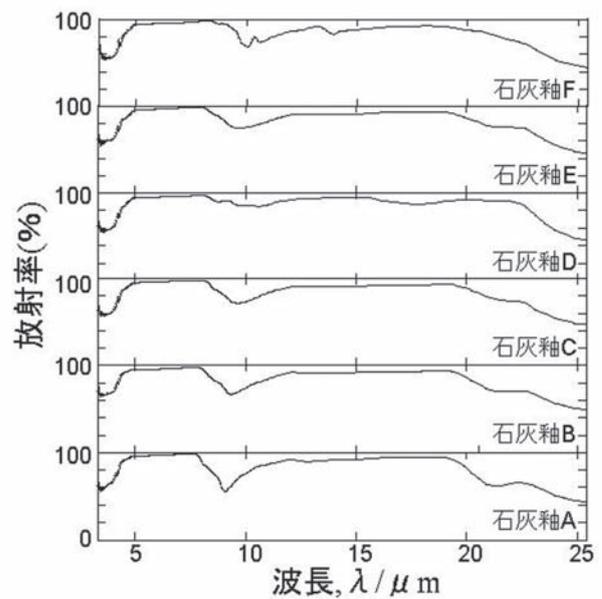


図8 ケイ酸量の異なる石灰釉の遠赤外線放射率曲線

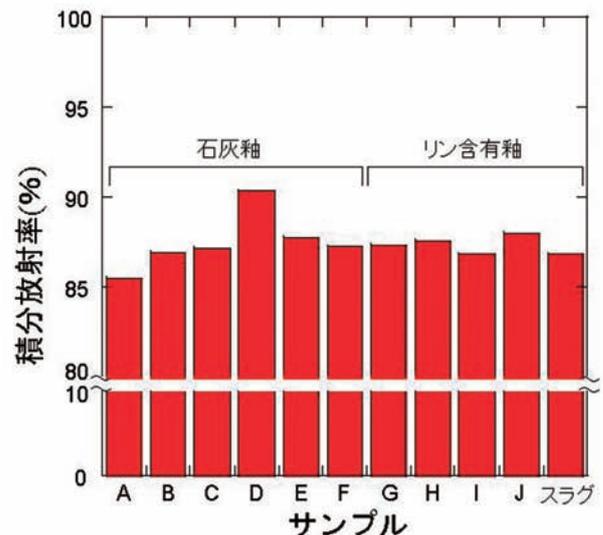


図9 石灰釉、リン含有釉の積分放射率

ケイ酸量の異なる石灰釉を施した概観を図7に、また、それらの放射率曲線を図8に示す。ケイ酸成分の多い釉薬は表面に光沢があり、ケイ酸成分が少なくなると光沢は少なくなった。また、石灰釉Fでは溶融が十分ではなく、表面が荒れた状態となっていた。放射率曲線より、ケイ酸成分の多い釉薬において8~10 μmの放射率の低下がはっきりと確認された。しかしながら、ケイ酸成分の少ない石灰釉Dでは、放射率の低下は確認されず、波長依存性が著しく改善されていることが明らかとなった。3.33~25.42 μmの積分放射率を図9に示す。石灰釉Dのみで90%を越える積分放射率を示していることが分かり、積分放射率が90%を越

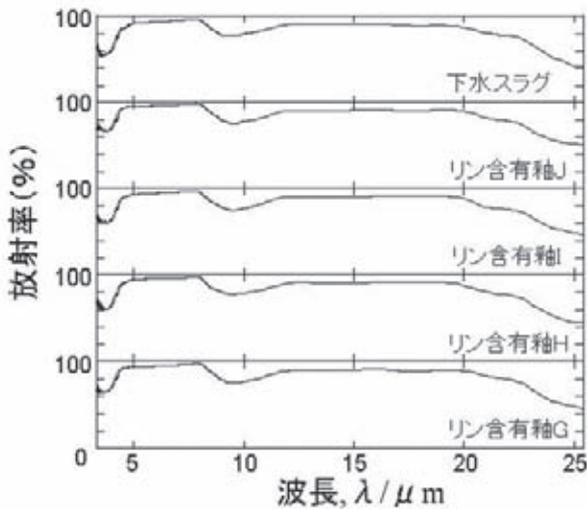


図10 リン含有釉の遠赤外線放射率曲線

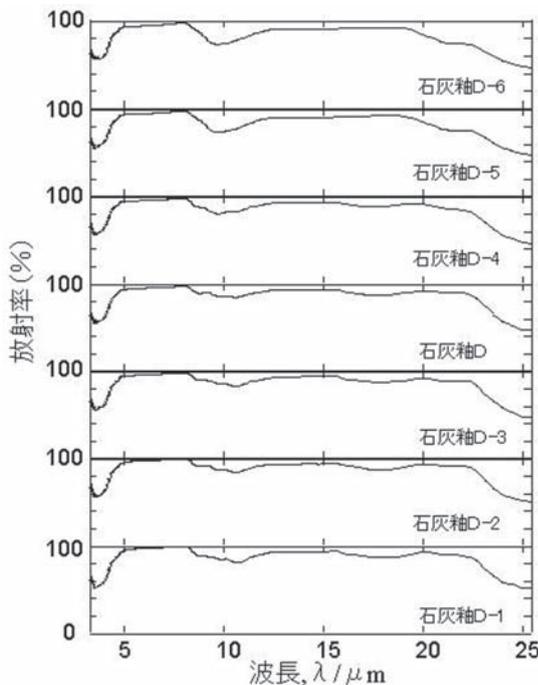


図11 石灰釉Dシリーズの遠赤外線放射率曲線

える石灰釉を初めて作製できた。

一方、リン酸により、ケイ酸成分を減じたリン含有釉の放射率曲線を図10に示す。ケイ酸成分が30~40%台と極端に少ないにもかかわらず、8~10μmでの放射率の低下抑制には効果がほとんど無いことが明らかとなった。また、積分放射率も86~88%となり、90%以上を示さなかった(図9)。このことから、リン酸を用い、ケイ酸成分の量を抑えた釉薬は、放射率の改善策として適切ではないことが分かった。

積分放射率が90%を越えた石灰釉Dのアルミナ成分とシリカ成分を変化させた釉薬の放射率曲線を図11に示す。石灰釉D-1からD-3においては、石灰釉Dと同

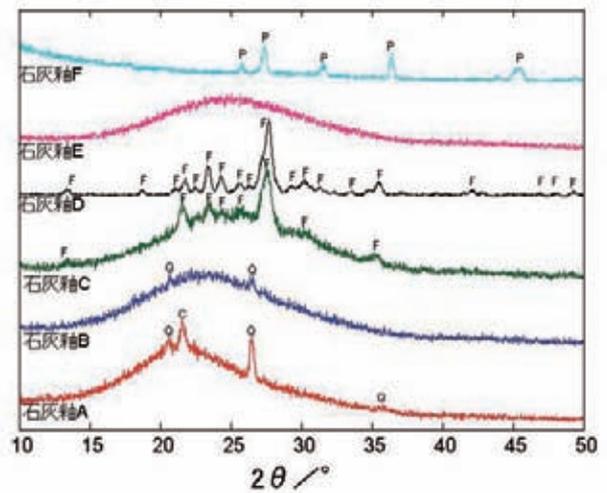


図12 各種石灰釉の薄膜X線回折パターン

様に高い積分放射率を示し、最大で91.5%であった。しかしながら、石灰釉D-1からD-3は、釉薬の熔融状態があまりよくなく、若干ざらざらとした質感であり、岩盤浴などの陶板としては好ましくないと思われるものとなった。また、一辺約45mm、厚さ約4mmのサンプルは、焼成後素地の方に大きく反った状態になり、釉薬の熱膨張が非常に小さいことが推察され、釉薬としては適切ではないことが分かった。このことから、釉薬Dの組成が適切であると判断された。

3.4 釉薬の放射率に及ぼす因子の検討

石灰釉において、釉薬の組成の相違により放射率が著しく影響された原因を検討するために、薄膜X線回折装置を用いて、釉薬層の構成鉱物を測定した結果を図12に示す。石灰釉A、B、C、Eにおいて、主相はガラス相であり、結晶相の析出はわずか、または、ほとんどないことが分かった。これに対し、高い積分放射率を示した石灰釉Dでは、ガラス相の存在を示すハローは確認されず、長石の結晶が生成していることが明らかとなった。また、石灰釉Fは擬珪灰石が析出していた。このことから、長石が析出し、ガラス相がほとんどない釉薬において放射率が高くなることが分かった。また、ケイ酸成分を少なくすることで、放射率の改善に繋がると期待し、上述のように各種釉薬の試作を行なった。ケイ酸成分量と積分放射率の関係を図13示す。この図より、ケイ酸成分の量が少なくても積分放射率の著しい改善にはなっておらず、ケイ酸成分量が約50%付近で高い放射率を示していることが分かった。高い積分放射率を示すサンプルに共通する点は、表面の光沢が比較的少ないことである。そこで、各サンプルの光沢

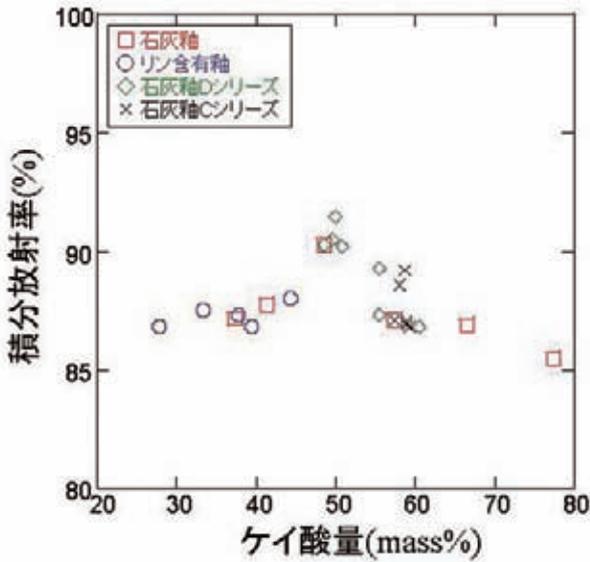


図13 ケイ酸量と積分放射率の関係

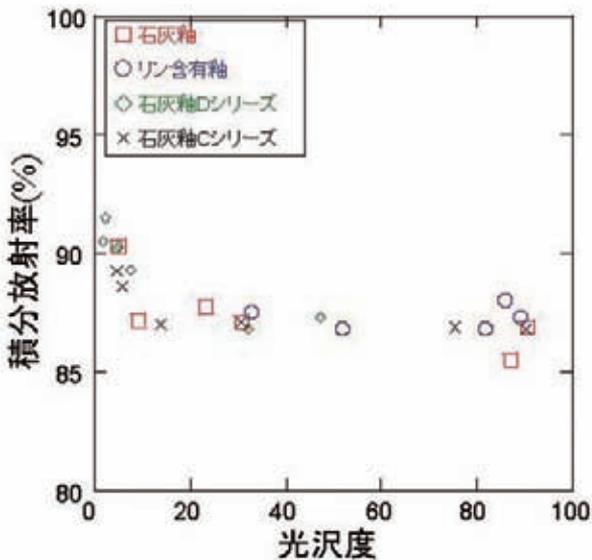


図14 光沢度と積分放射率の関係

度を測定し、積分放射率との関係について検討した(図14)。光沢度が10%以上のサンプルでは、積分放射率が約87%であり、ほぼ一定であるが、光沢度が10%以下では積分放射率が高くなっており、相関があることが分かった。このことから、光沢度を下げることによって高い積分放射率を得られる可能性が示唆された。

3.5 金属酸化物を添加した石灰釉の放射率

各種金属酸化物を石灰釉Dに添加した陶板の概観と遠赤外線積分放射率を図15、図16にそれぞれ示す。金属酸化物を添加していない基本となる釉薬の積分放射率は、89.6%であった(図16の点線)。金属酸化物を5mass%添加したサンプルの中には、積分放射率が低

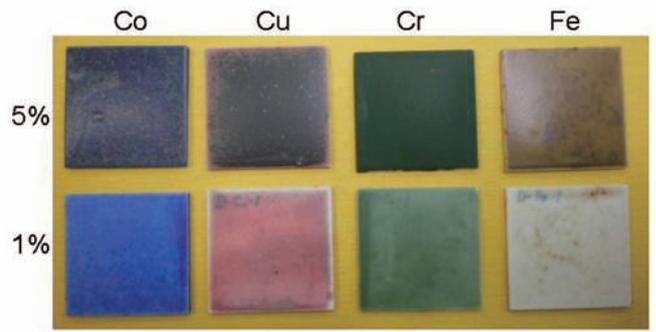


図15 金属酸化物を添加した石灰釉Dのテストピース

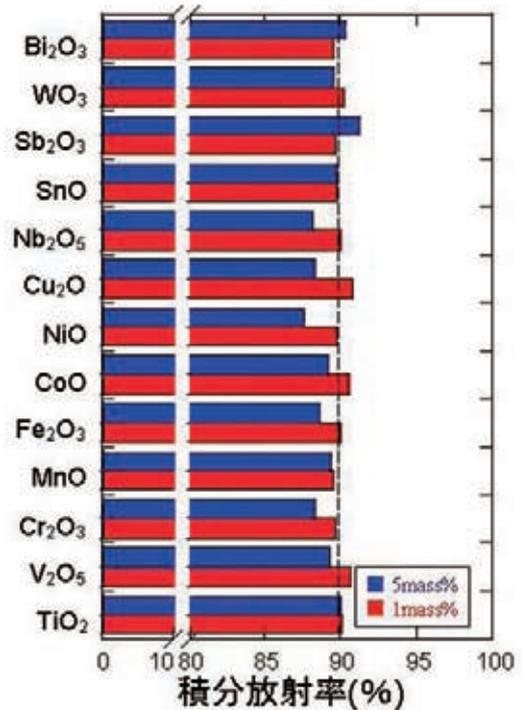


図16 各種金属酸化物を添加した石灰釉Dの積分放射率
(点線は金属酸化物未添加である石灰釉D)

下しているものもあったが、金属酸化物の添加量が1mass%では、どの金属酸化物においても著しい低下は見られないことが分かった。また、図15に示すように1mass%でも陶板への着色が可能であり、石灰釉Dをベースとすることで積分放射率を低下させることなく、陶板に着色できることが明らかとなった。

3.6 遠赤外線が及ぼす生体への生理学的作用の評価

背部(肩・腰付近)皮膚温の変化を図17に示す。背部皮膚温は高放射条件で有意に高い値を示し (p<0.05)、コントロール条件に比べて1~2℃高い値を示した。一方、直腸温および平均皮膚温の変化に条件間の差は見

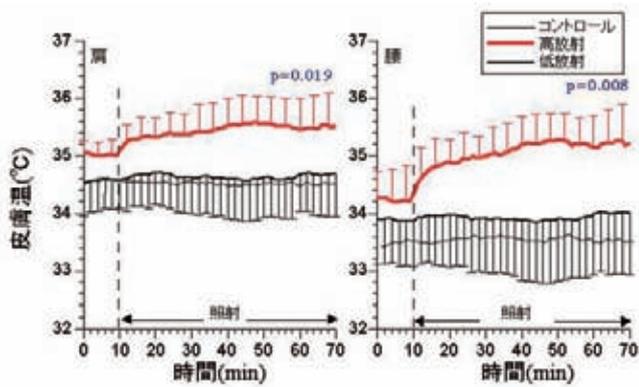


図17 背部(肩・腰付近)の皮膚温変化

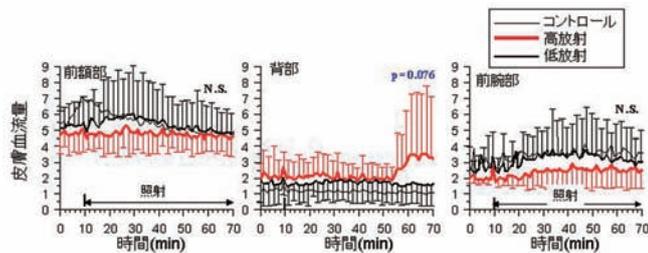


図18 各部位(前額部・背部・前腕部)の皮膚血流量

られなかった。このように、遠赤外線が直接当たっている部分のみに温める効果が確認された。

皮膚血流量は前額部および前腕部では、条件間の差は見られなかったが、背部では高放射条件で他の条件よりも高い傾向(p=0.076)を示した(図18)。局所発汗量は前額部、前腕部および背部において条件間に差は見られなかった。また、全身発汗量、心拍数および血圧にも条件間の差は見られなかった。

温熱的快適感、温冷感、発汗感は高放射条件で高い傾向が見られたが、個人差が大きく有意差は見られなかった。また、背部の局所温冷感も高放射条件で高い傾向を示したが、有意差は見られなかった。その他の部位の局所温冷感に条件間の差は見られなかった。

このように、深部体温、平均皮膚温、発汗量、全身温冷感、温熱的快適感などの全身的な応答に遠赤外線の影響は見られなかったが、加熱部位にあたる背部においては、皮膚血流量が高放射条件で他の条件に比べて高い傾向を示し、個人差が大きく有意ではないが局所温冷感も高い傾向を示した。

本研究で用いた66 Wm²程度の低い輻射量の遠赤外線は、全身的な生理心理反応への影響は及ぼさないが、加熱部位での局所的な反応に影響を及ぼすことが明らかになった。

4. まとめ

遠赤外線高放射率の条件の解明、遠赤外線高放射率釉薬の開発および遠赤外線の生理学的作用について検討し、以下の知見を得た。

- (1) セメントは、種類によらず90%を越える高い積分放射率を示し、波長依存性が少ないことが明らかとなった。
- (2) 長石が析出している釉薬で高い積分放射率を示し、白色系の釉薬でも積分放射率が90%を越えた。また、一般的な石灰釉に比べ、波長依存性が少なくなった。
- (3) 釉薬において表面の光沢度が低いものほど、高い積分放射率を示す傾向が見られた。
- (4) 金属酸化物を1mass%添加し、着色しても放射率の著しい低下は確認されなかった。
- (5) 遠赤外線の放射量が少ない低温域における遠赤外線の生理学的作用は、全身的には確認されず、加熱部位での局所的な反応のみであった。

文 献

- 1) 高嶋廣夫、杉山豊彦、セラミックス、23(4)、pp.287-293(1988).
- 2) 高田紘一、セラミックス、23(4)、pp.310-315(1988).
- 3) 石黒智明、舛田純男、加藤一実、富山県工業技術センター研究報告、No.4、pp.14-15(1990).
- 4) 島田忠、加藤布久、倉知一正、岐阜県陶磁器試験場研究報告、pp.12-17(1991).
- 5) 尾谷賢、北海道立工業試験場報告、No.293、pp.115-121(1994).
- 6) 天野和男、浅井徹、山田義和、愛知県産業技術研究所研究報告、pp.95-101(2002).
- 7) 角田世治ら、平成17年度青森県工業総合研究センター事業報告書、pp.70-74(2005).

謝 辞

遠赤外線が及ぼす生体への生理学的作用の評価において、ご協力を賜りました九州大学大学院芸術工学院若林研究員ならびに人間工学教室の方々に心より御礼申し上げます。

— 経常研究 —

低温焼成磁器の量産化製造技術開発に関する研究

陶磁器科 河野将明・吉田英樹・山口英次・小林孝幸・兼石哲也

要 約

陶磁器産業を取り巻く環境の課題として、原料の枯渇化や焼成にかかる消費燃料の負担の増大、さらには安価な海外製品の流入等がある。これらの課題を解決するために、未利用の天草低火度陶石を活用した陶土を用いて、焼成温度を通常の1300℃から100℃低温の1200℃で焼成が可能な磁器の量産化製造技術の開発を目指した。低温焼成用の釉薬は、石灰釉を基礎釉としながらアルカリ成分を変化させる方法で行い目標とする熔融状態と表面光沢を兼ね備え持ち、素地との熱膨張係数もよく適合した釉薬を開発した。

各種成形法により成形した試作品は開発釉を施釉しローラーハースキルンで焼成した。そのキルンの焼成条件（昇温過程、投入時間等）を検討し、1200℃設定で試作品（総数90個）を焼成したとき、焼成歩留まりは88%であった。

上絵具の発色も最適な発色温度で焼成することで鮮やかに発色し、剥離や縮みもなく、開発釉と十分に適合した。

キーワード：天草低火度陶石、低温焼成、1200℃焼成磁器、ローラーハースキルン、上絵具の発色

1. はじめに

近年、陶磁器産業は市場規模の縮小、安価な外国製品の輸入に加え、不安定な石油価格による生産コストの増大などにより経営環境が厳しくなっている。このため、原材料費や燃料費などの生産コストの低減のための技術開発が陶磁器産業界から求められている。現在、陶石採掘場に放置されている天草低火度陶石を活用することにより原料費の低減が可能となる。さらには従来よりも低い焼成温度（1300℃→1200℃）による製品化は、二酸化炭素排出量を抑制することにつながり、環境に適した陶磁器が得られることが期待できる。このような取り組みを三県（長崎県、佐賀県、熊本県）の公設試験研究機関において共同研究を実施した。

長崎県では、低温焼成磁器の量産化製造技術の確立をH19-20年度で目指した。H20年度では、低温焼成に適した陶土に適合する釉薬原料の配合について検討し、焼成、加飾等のそれぞれの要素技術を構築した。通常よりも焼成温度が100℃下がることで焼成炉の焼成条件や下絵具の発色など従来の焼成炉で焼成可能であるか、また、低温焼成素地に上絵具で加色したときの焼成温度は従来の上絵具焼成温度で適切かどうか、窯元が保有する炉ではどのように変化するのかなど基

礎データを把握する必要があった。本研究では、1200℃焼成に適合する低温焼成釉薬の開発、種々の炉による焼成試験、加飾技術（上絵具の発色試験）を実施したので報告する。

2. 実験方法

2.1 低温焼成素地用釉薬の開発

低温焼成陶土¹⁾に適合する釉薬の開発を行った。

図1に示す化学組成をゼーゲル式に変換し、原料を配合した後、それぞれ適切な粒径になるまでボールミルで湿式粉碎した。施釉試験、ボタン試験及び熱膨張測定用に水分調整した後、施釉試験用はL型試験板に施釉し、ボタン試験用は直径20mmの円板上にプレス成形した。熱膨張測定用は円柱状成形体を作製した。なお、ボタン試験体は、直径および高さ、さらに円板からドーム型への変形状態により、釉薬の溶け具合を確認した。これらをシャトルキルン（均熱容積0.1m³）により、還元雰囲気下、焼成温度1200℃で焼成を行った。熱膨張測定試料は、直径5mm、長さ20mmに加工し熱膨張測定を行った。施釉試験体については外観観察を行い、ボタン試験体は熔融状態を観察した。

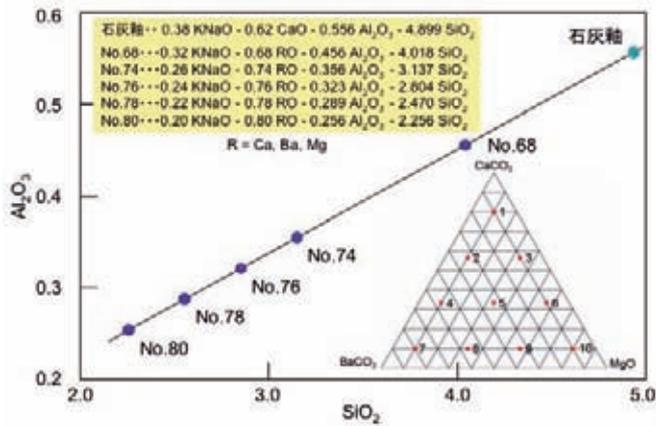


図1 配合を示すグラフ

2.2 焼成技術の検討

焼成は、窯元が保有するシャトルキルン、ローラーハースキルンにより行った。ローラーハースキルンの焼成温度を1200℃に設定し、焼成時間は4.5-5.5時間で焼成を行い、焼成条件を検討した。

2.3 加飾技術の検討（上絵具の発色試験）

低温焼成陶土および天草撰中陶土を用いて、板状(11cm×16.5cm)に鑄込み成形し、これを780℃、950℃で焼成し、素焼き試料を得た。低温焼成試料に既述の低温焼成釉を、また、天草撰上焼成試料には石灰釉を施し、1200℃及び1300℃で還元焼成を行った。このようにして得たそれぞれの焼成試料に無鉛上絵具を塗布し800℃で焼成を行い上絵具の発色状態を観察した。

3. 結果と考察

3.1 低温焼成素地用釉薬の開発

No.68の釉薬を用いた施釉試験およびボタン試験結果を図2に示す。

図2(a)に示すMgO、CaCO₃、BaCO₃の配合割合により、釉薬の熔融状態が異なることがわかった。図2(b)に示すL字型試料に呉須で線を引き施釉したものは、MgOが多いほど溶けが悪く、透明感がなかった。この表面状態とよく対応して呉須の発色も良くなかった。CaCO₃含有量の増加にともない溶け具合が改善され、BaCO₃含有量が増加するとさらに溶けが良くなり、透明感と表面光沢の向上が見られた。これは、他の配合グループについても同様の傾向であった。L字型試料の施釉試験と同様に釉薬そのものでボタン試験の結果を図2(c)に示す。MgO含有量が最も多い配合ではボタンが焼き締まる程度で溶けはほとんど見られなかった。

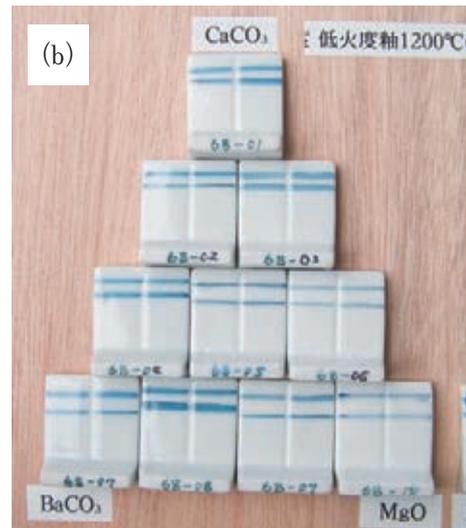
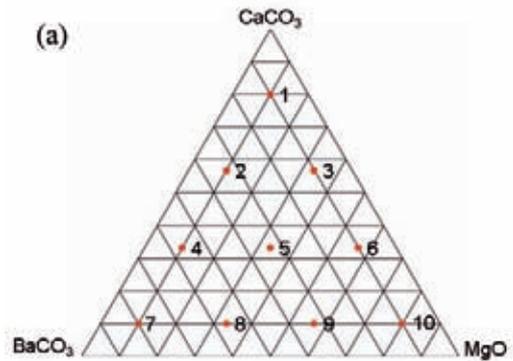


図2 アルカリ土類金属成分の割合(a)とNo.68で配合した施釉試験(b)およびボタン試験(c)の結果

CaCO₃含有量の増加に伴い円板の角が丸くなり、BaCO₃含有量が増加すると溶けが良くなり、ドーム型に変形することがわかった。ボタン試験で確認された熔融状態は、施釉試験結果とよく対応している。他の配合グループについても同様の傾向を示したが、ゼーゲル式でアルカリ、アルカリ土類成分が多くなるほどより溶けが促進していた。種々の配合で図2(b,c)と同様に釉薬試験を行った。

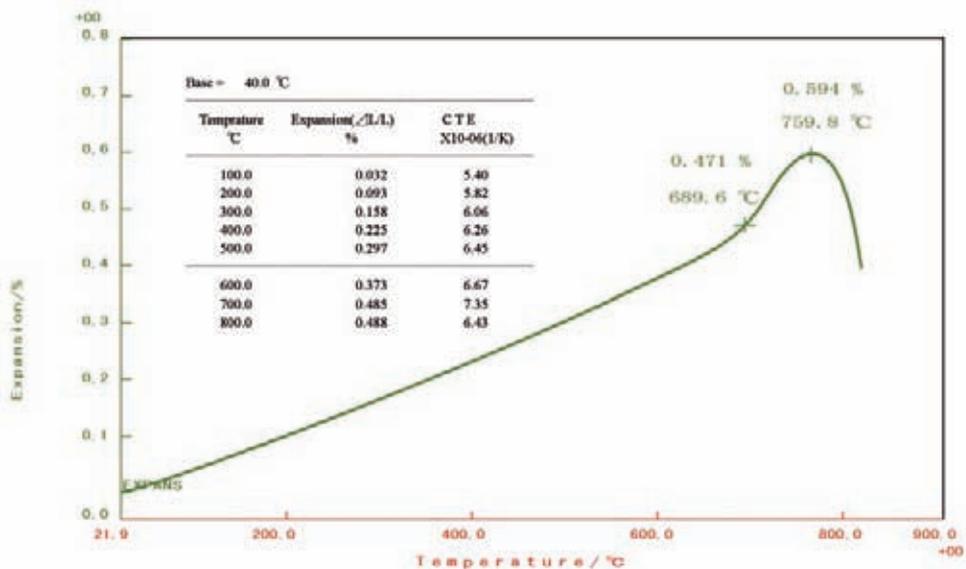


図3 No. 74-6の熱膨張測定結果

釉薬の熱膨張の一例としてNo.74-6で調合し得られた試料の結果を図3に示す。

図より、No. 74-6の40～600℃における熱膨張係数は $7.20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であることがわかった。他の釉組成についても同様に解析し、代表的な釉組成の熱膨張係数を図4に示す。図1に示される配合割合により熱膨張係数は変化した。

施釉試験、ボタン試験および熱膨張係数の結果から最も低温焼成素地に最も適合する釉薬について検討した。1200℃焼成で十分に熔融し、釉表面に光沢があり、かつ低温焼成素地よりも $1.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 低いという条件から総合的に判断し、No. 76-5の釉組成を選定した。

上記釉薬を調製し、低温焼成陶土で作製した素焼製品に施釉して、焼成温度1200℃、還元雰囲気下でシャトルキルン(均熱容積0.1m³)で試験焼成をした。焼成後得られた試作品は、貫入やシバリングといった熱膨張係数の不整合による不良は見られず、表面光沢があり、溶け具合も問題なく、通常の1300℃焼成と比較して遜色がなかったことを確認した。

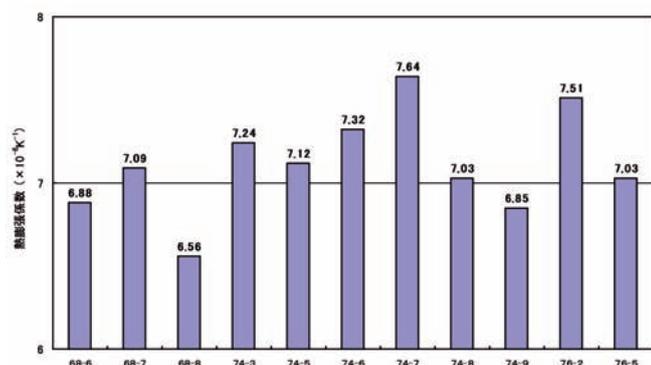


図4 釉薬および低温焼成素地の熱膨張係数

3.2 焼成技術の検討

3.2.1 ローラーハースキルンを利用した焼成の最適化

量産製造するための基礎データを得るために、窯元の協力を得てローラーハースキルンで焼成を行った。アイテムとして、湯飲み(2種)、茶付け(2種)、なぶり平鉢、刷毛目平鉢、3寸皿、7寸皿、グラタン皿(総数90個)を選び焼成した。ローラーハースキルンにおける焼成試験の様子を図5に示す。

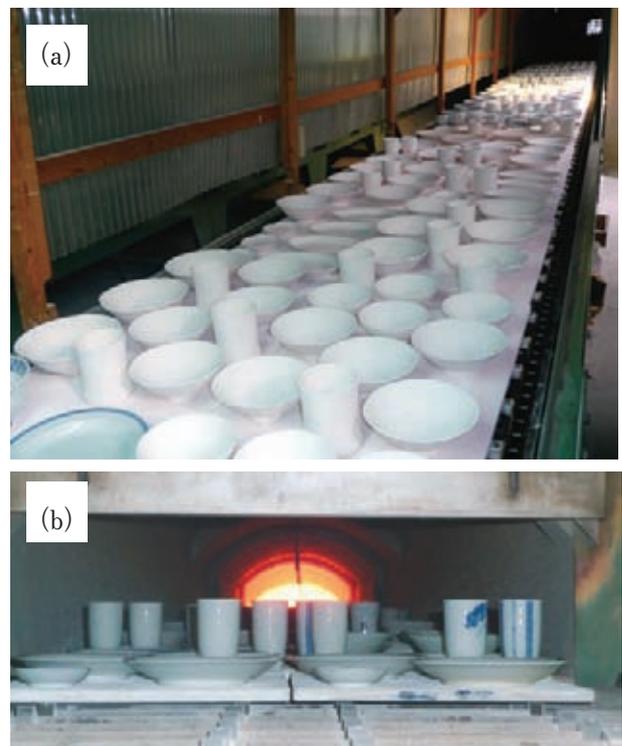


図5 ローラーハースキルンにおける実証試験 (a)焼成前の様子、(b)窯出し直後の試作品

今回使用したローラーハースキルンは、常用1300℃で焼成を行っている。この温度状態から、1200℃に温度を設定し、温度制御モニター値が1200℃を示してからキルンに試作品を投入した。試作品を載せた棚板には、熱履歴センサー（リファサーモ）を設置し焼成温度をチェックしたところ実際の焼成温度は1250℃であることがわかった。炉内表示温度が1200℃を示しても、炉内は蓄熱されており、炉内温度が均一に実際に1200℃になるまで、しばらく時間を置く必要があることを意味する。

室温から1200℃まで昇温し、その温度が表示されてすぐに試作品を投入したとき、焼成後の試作品の色は肌色であった。この陶土を酸化雰囲気および還元雰囲気で焼成すると肌色、白色であることから得られた試作品の焼成雰囲気は酸化雰囲気であったと考えられる。この結果から次に、室温から1200℃に到達後、30分、1時間と時間が経過した後、試作品を投入した。このとき得られた焼成後の試作品は白色であった。このことから所定の温度に達した直後に製品を投入するのではなく、1200℃に到達後、少なくとも30分以上経過した後に製品を投入し焼成する必要があることがわかった。

焼成温度1200℃、還元雰囲気下で焼成した試作品について、焼成工程に由来する欠点、変形、亀裂、貫入、呉須のにじみなどを目視で検査した。この検査から試作品の焼成歩留まりは88%であった（目標：80%）。この焼成による目視検査結果を表1に、欠点の一例の写真を図7に示す。

一般食器の焼成歩留まりを80%としたとき、これ以下の結果を△とした(表1)。この基準値は、亀裂や変形が起こりやすい形状や肉薄形状に取り組んだためこの数値を目標とした。これらの形状による欠点は従来の1300℃焼成でも起こる欠点であり、1200℃焼成をしたときにも考えられる問題であると考えた。

焼成歩留まりが80%を下回った試作品の欠点は変形が多かった。特に歩留まりが良くなかった肉薄形状の湯飲みの欠点は歪みで、真上から見ると真円になっていなかった(図7(a))。また、この湯飲みは、縁に棚板の表面が付着していたことから、水平な棚板を使用し、湯飲みの下に台座(ハマ)を敷いて焼成することで歩留まりは改善されると思われる。高台の高い茶付け(図7(b))の欠点は、変形が主であった。この欠点も肉薄形状と同様の改善で歩留まりを向上させることができるとされる。7寸皿(図7(c))に見られた欠点は、変形や切れであった。変形は焼成に由来するものであるが、切れは、

成形時の仕上げを十分に時間をかけることで改善できると考えている。

表1 各アイテムの目視結果

成形法	アイテム	歩留まり(%)	結果 ^{a)}
圧力鋳込み	グラタン皿	100	○
	刷毛目 ^{b)} 平鉢	100	○
機械ロクロ	湯飲み(肉厚)	100	○
	なぶり ^{c)} 平鉢	100	○
ローラーマシン	3寸皿	100	○
機械ロクロ	7寸皿	70	△
	茶付け	80	○
ローラーマシン	湯飲み(肉薄)	50	△
	高台の高い茶付け	90	○

a)結果：一般食器の歩留まり80%以上を○、それ以下を△として結果表示
 b)刷毛目：加飾方法の一つで刷毛で塗ったような跡のこと
 c)なぶり：手や指を押し当て形を変えること

図6 焼成後における試作品に見られた欠点の一例



(a)湯飲みの変形（真円になっていない(右側)）



(b)水平な台に置いたとき、変形のため隙間がみられる



(c)変形のため、重ねると縁の間隔が一定でない

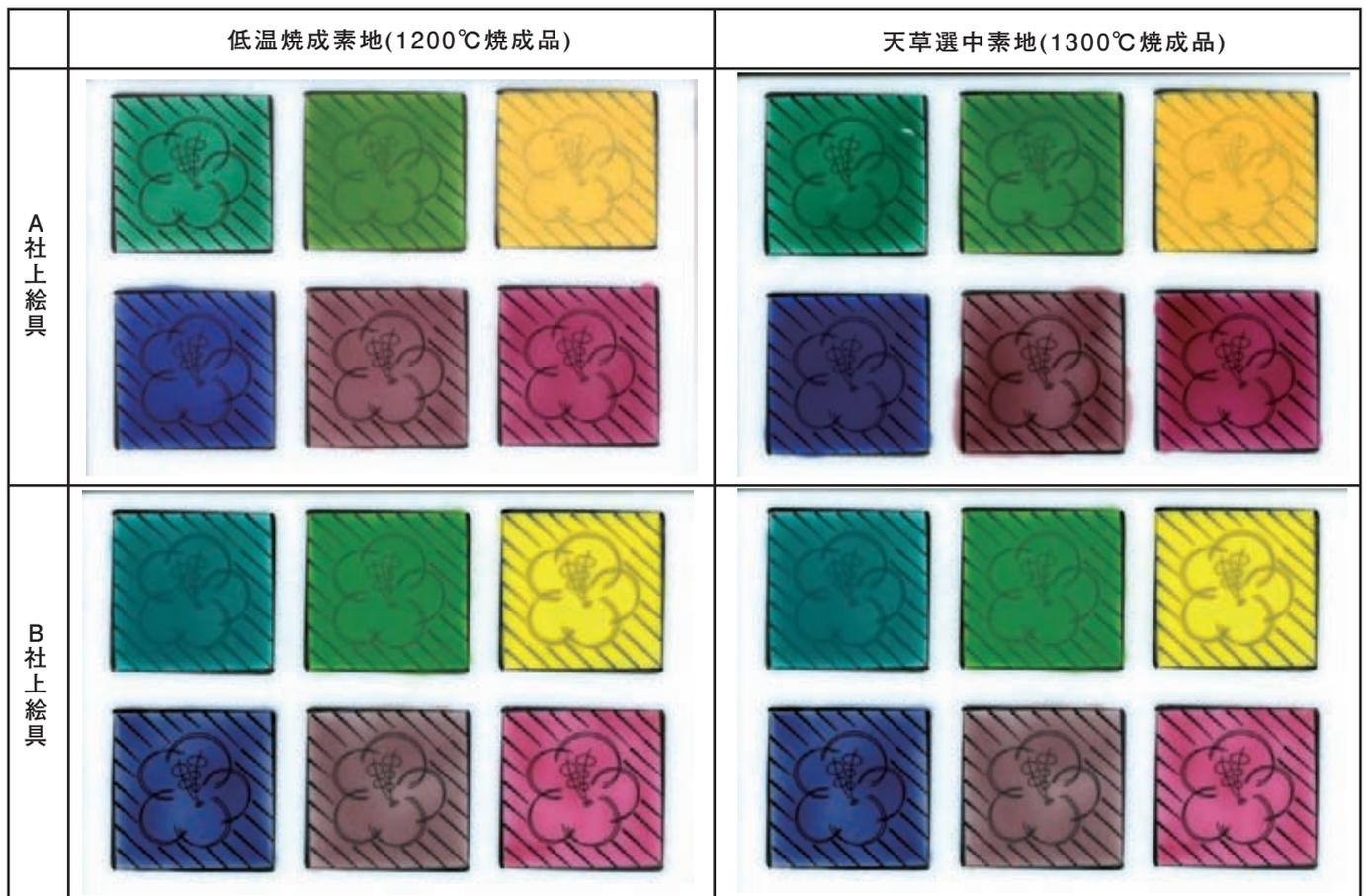


図7 低温焼成素地と天草撰中素地における上絵具の発色試験の結果

3.3 加飾技術の検討: 上絵具の発色試験

低温焼成素地および天草選中素地での上絵具の発色の様子を図7に示す。

素地上の上絵具の発色状態は、各色とも鮮やかに発色しており、色の濁りや上絵具の溶け残りは見られなかった。このことから市販の上絵具を施釉した低温焼成素地に加飾しても剥離や縮れも見られず釉薬との適合性は問題なく、十分に発色を確認した。

4. まとめ

低温焼成釉薬の開発では、用いた原料に加えてアルカリ土類金属含有原料の割合を変えることで釉薬の熔け具合や表面光沢に優れた釉薬が得られた。また、素地と釉薬の熱膨張係数の差を考慮することで素地に適合する釉薬を開発することができた。

低温焼成磁器の量産・普及のために、ローラーハー

スキルンによる試験を実施し、量産化への可能性を検討したところ、焼成温度1200℃に設定する条件、キルンに投入する時間等の焼成条件を見いだすことができた。焼成試験における最適な条件下での焼成歩留まりは88%であった。

素地に開発した釉薬を施釉し上絵具を描いたところ、筆の伸びも従来と変わらず、鮮やかな発色を示した。

文 献

- 1) 寺崎 信、平成13年度佐賀県窯業技術センター研究報告、44(2001)

謝 辞

試作品の焼成を行うにあたり、快く焼成炉を提供して頂きました波佐見町内の窯元にお世話になりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

— 経常研究 —

新規なリン吸着材を活用した排水高度処理システムの構築

研究開発科 高松宏行・永石雅基

要 約

本研究では、H17～18年度に開発した金属酸化物系リン吸着材の実用化を目的に、通水法による吸着材の能力評価、吸着材の改良、吸着材を活用した排水高度処理システムの開発について検討した。製作した排水高度処理システムに開発した吸着材を充填し、模擬排水を用いて通水法により吸着材のリン吸着能を評価した。コバルト系およびジルコニウム系リン吸着材において空間速度 10.4 h^{-1} 以下の条件でリン除去率80%以上を達成し、その吸着容量はコバルト系で 1.1 mg-P/g 程度、ジルコニウム系で 1.7 mg-P/g 程度であった。さらに表面にリンを吸着した状態の吸着材に脱着液として 0.1N-NaOH を循環式の通水法で接触させたところ、コバルト系で最大80%程度、ジルコニウム系で最大70%程度のリンの脱着が認められた。

キーワード：オルトリン酸イオン、吸着脱リン、リン資源、富栄養化、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、H17～18年度に開発した水環境中のリンを吸着し、尚且つ吸着したリンを脱着することでリン資源として回収可能な金属酸化物系リン吸着材^{3), 4)}の実用化に向け、通水法による吸着材評価、吸着材の改良、吸着材を活用した排水高度処理システムの開発を行うことを目的とした。

2. 実験方法

2.1 リン回収型排水高度処理システムの作製

本研究ではリン回収型排水高度処理システムとして、メリーゴーランド方式を採用した。メリーゴーランド方式とは、ろ材等を充填する複数の吸着塔、送液管、送液ポンプ、各種の弁、原水槽等の貯留槽、制御装

置等により構成され（図1）、弁の制御により複数の吸着塔のいずれかで排水中のリンを吸着除去する「リン吸着工程」、吸着材に付着したリンを脱着する「リン脱着工程」を切り替え、あたかもメリーゴーランドのように各工程を順繰りに制御する方式（図2）である。

開発したリン吸着材（図3）を充填する吸着塔としてアクリルパイプ、送液管としてタイゴン製チューブ、送液ポンプとしてデジタル定量ポンプ、弁は手動の3方弁を用いて実験室レベルの排水高度処理システムを作製した。

2.2 模擬排水を用いた既開発リン吸着材の通水法によるリン吸着性能評価

作製した排水高度処理システム（図4）を用いた既開発リン吸着材^{3), 4)}の通水法によるリン吸着性能を評価するために、小規模事業所排水のリン濃度を想定した 5 mg/L のリン酸二水素カリウム水溶液 KH_2PO_4 水溶液、以下、模擬排水）を調製した。既開発リン吸着材（コバルト系およびジルコニウム系）を吸着塔に約 10 g 充填し、流速 0.5 、 1.0 、 2.0 、 3.0 、 5.0 mL/min で模擬排水をワンパスで通水し、種々の時間に吸着材によって処理された試験水をサンプリングした後、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リン吸

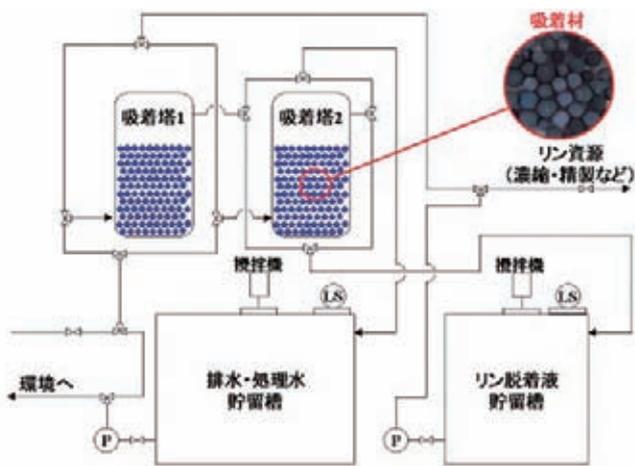


図1 メリーゴランドシステムのご概念

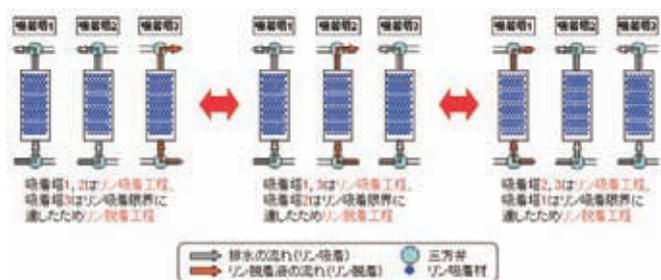
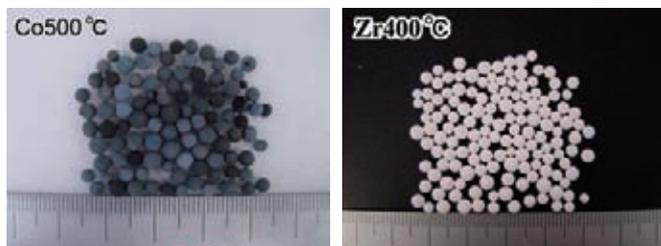


図2 メリーゴランド法によるリン吸脱着工程の切替え



(a)コバルト系 (b)ジルコニウム系
図3 リン吸着材の外観



図4 排水高度処理システムの外観

着能を評価した。なお、リン吸着能の評価では、リン除去率80%以下となった時点で吸着材のリン吸着限界とした。

2.3 既開発リン吸着材の通水法によるリン脱着性能評価

リン吸着材のリン脱着性能は、吸着材表面に種々の吸着量でリンが付着した状態の吸着材10gを用い、0.1N-NaOH水溶液（以下、脱着液）420mLを流速5.0mL/minの条件で循環通水し、種々の時間で脱着液をサンプリングした後、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評価した。

ここで吸着試験では通水式、脱着試験では循環通水式としたのは、本技術の実用化を想定し、吸着工程では排水をワンパスで処理して放流する必要があること、脱着工程ではワンパスの通水法を採用すると脱着液貯留槽と脱着液受け槽の2基が必要になるが、循環通水式とすることで脱着貯留槽と脱着液受け槽を兼用できるため、システムのコンパクト化および低コスト化が期待されるためである。

2.4 リン吸着材の改良

既開発リン吸着材と同様のプロセス^{3),4)}でマクロ形状および比表面積の異なる多孔質基材を用いたもの、担持する金属酸化物を変えたものなど十数種類の改良吸着材を作製した。

2.5 実排水等を用いたリン吸着材のリン吸着性能評価

既開発リン吸着材^{3),4)}および改良吸着材について、吸着材重量に対し100倍量のリン濃度が約5mg/Lの活魚水槽中の海水およびリン濃度が約25mg/Lの畜産排水を接触させることで回分法によるリン吸着試験を実施した。ここで、リン吸着試験に供した海水は、メジナ等の魚類およびマガキガイ等の貝類を飼育している富栄養化が進行した活魚水槽より採取したものであり、オルトリン酸イオン以外の様々なイオンが溶存した複雑系の試験水、畜産排水は、豚の尿尿であり、高濃度のオルトリン酸イオンの他、様々なイオン種や浮遊物質（SS成分）の入り混じった複雑系の試験水である。

3. 結果及び考察

3.1 既開発リン吸着材の通水法によるリン吸着性能

コバルト系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果を図5に示す。図5はリン酸イオン濃度の減少をリン除去率に換算したものである。また、模擬排水の流速と吸着材の充填体積より空間速度（SV）を算出したところ、各流速0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mL/minに対応するSVは2.6、5.2、10.4、15.6、26.2 h⁻¹であった。図5よりSV 10.4 h⁻¹以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続する結果となった。リン除去率80%を長期間維持したSV 2.6 h⁻¹の結果よりリン除去率80%以下となった時点で吸着材のリン吸着限界としてリン吸着容量を算出したところ1.1 mg-P/gで

あった。回分法（バッチ法）によるリン吸着容量は2.3 mg-P/g⁴⁾であったのに対し、通水法では1.1 mg-P/gと50%以下の吸着容量であった。これは、回分法と比較して通水法では吸着材への模擬排水の接触時間が極端に短いためであると考えられる。

次にジルコニウム系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果を図6に示す。図6よりコバルト系と同様、SV 10.4 h⁻¹以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続する結果となった。ただし、ジルコニウム系では、模擬排水通水直後は充分なリン除去率が得られず、充分なリン吸着能が発現するまでに時間を要する傾向が認められた。リン除去率80%を長期間維持したSV 2.6 h⁻¹の結果よりコバルト系同様にリン吸着容量を算出したところ1.7 mg-P/gであった。

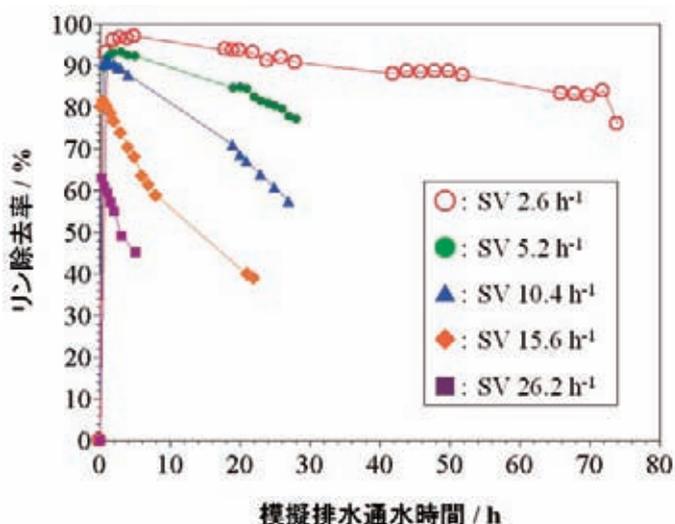


図5 コバルト系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

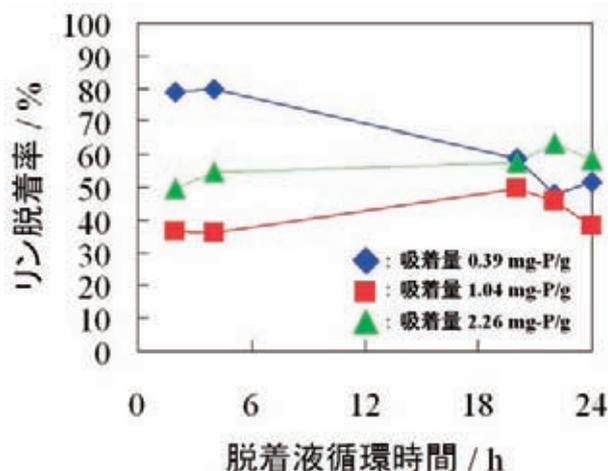


図7 コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン脱着試験結果

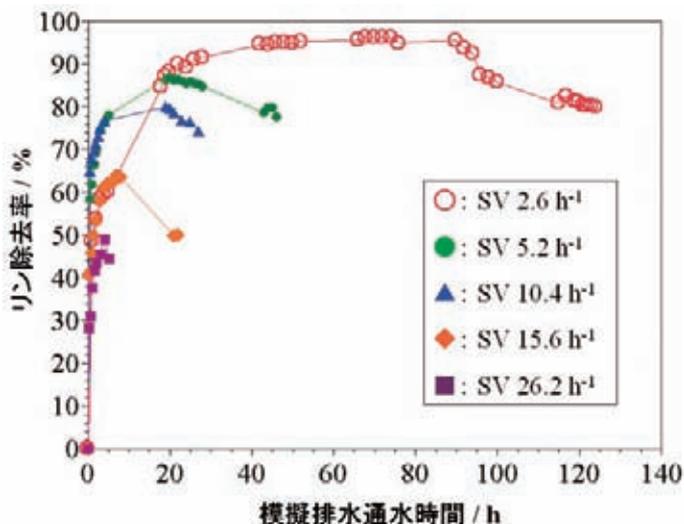


図6 ジルコニウム系リン吸着材の通水法によるリン吸着試験結果

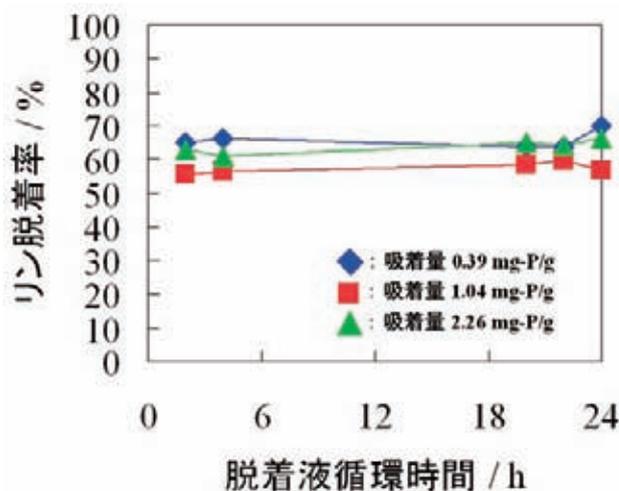


図8 ジルコニウム系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン脱着試験結果

回分法（バッチ法）によるリン吸着容量は6.9 mg-P/g⁴⁾であったのに対し、通水法では1.7 mg-P/gと25%以下の吸着容量であった。これもコバルト系同様、吸着材への模擬排水の接触時間の違いによるものと考えられる。

3.2 既開発リン吸着材の循環通水法によるリン脱着性能

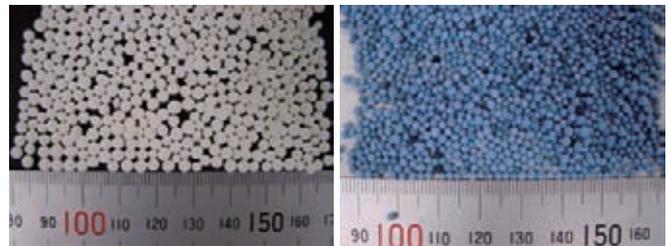
コバルト系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン脱着試験結果を図7に示す。図7は吸着材表面に吸着されたリンの量が異なるサンプルについて、その脱着傾向をプロットしたものであり、リン酸イオン濃度の増加はリン脱着率に換算している。図7より吸着材表面に吸着されていたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後2～4hで最大80%程度となることがわかった。また、脱着液循環時間によってもリン脱着率の変動がみられた。これはリン濃度を測定するための脱着液のサンプリングを吸着塔の出口で行っているために脱着液循環の初期段階では脱着したリンが脱着液中に平均化されていない状態のサンプル液を測定したことでリン濃度の値が極端にばらついたが、循環時間の増加に伴い脱着液中のリンが均一化され、平衡状態に達したため、循環24h後ではリン濃度の値のばらつきが低減したものと考えられる。

次にジルコニウム系リン吸着材のリン脱着液循環通水法によるリン脱着試験結果を図8に示す。図8よりコバルト系同様吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後2～4hで最大70%程度となることがわかった。また、ジルコニウム系についてもコバルト系と同様リン脱着率の変動がみられた。

3.3 実排水等からのリン吸着性能

既開発のコバルト系吸着材ならびに改良吸着材の一例としてインジウム系およびコバルト系多孔質基材違いの吸着材（図9）について海水を用いて実施したリン吸着試験の結果を図10に示す。図10より、吸着材の試験水への接触後6hで60～70%程度、接触後24hで90%程度のリン除去率を示し、その値は改良材で概ね高い傾向が認められた。特に、コバルト系多孔質基材違いの吸着材で高いリン除去率を示したが、これは基材の粒径が小さく比表面積が大きいため、海水との接触効率が向上したことによるものと推察される。

さらに、既開発のコバルト系、ジルコニウム系リン吸着材について畜産排水を用いて実施したリン吸着試験の結果を図11に示す。



(a)インジウム系 (b)コバルト系基材違い

図9 改良リン吸着材の一例

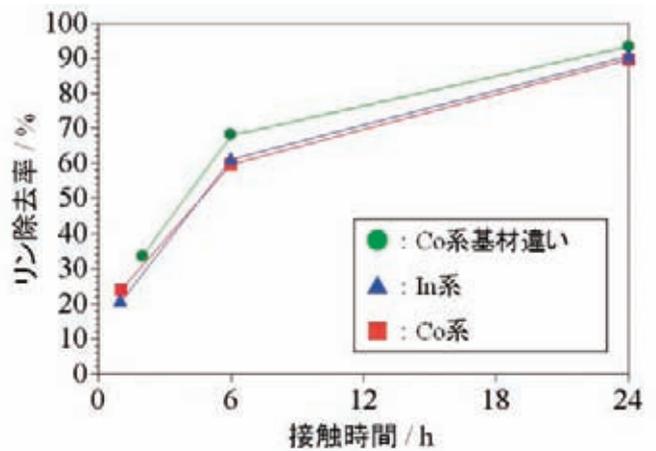


図10 海水を用いたリン吸着試験結果

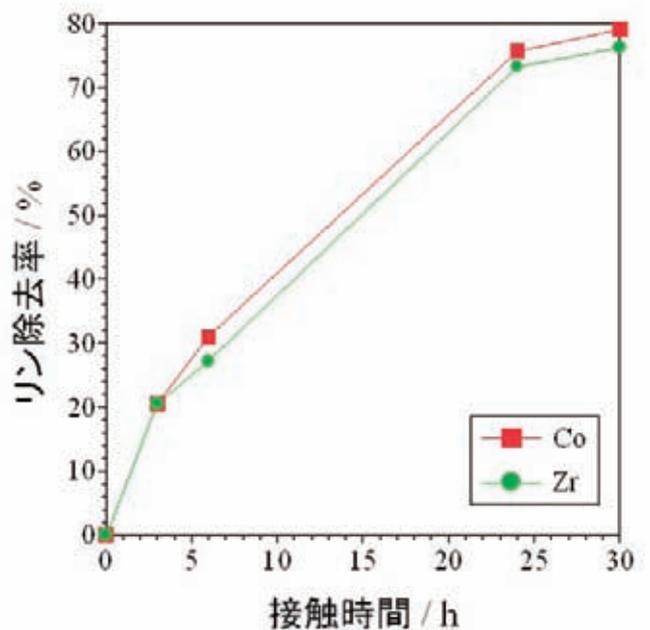


図11 畜産排水を用いたリン吸着試験結果

図11より、吸着材の畜産排水への接触後6hで30%程度、接触後24hで75%程度、接触後30hで80%程度のリン除去率を示し、その値はコバルト系吸着材で概ね高い傾向が認められた。

以上より、模擬排水のみならず、様々なイオン種やSS成分が含まれる海水や畜産排水から、リン濃度が低い場合でも高い場合でもリンを吸着除去することが可能であることが明らかとなった。

4. まとめ

リン回収型排水高度処理システムの骨子を作製し、開発したリン吸着材のリン吸脱着性能評価を実施し、以下の知見を得た。

(1) 通水法によるコバルト系吸着材のリン吸着能試験より、SV 10.4 h⁻¹以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続し、SV 2.6 h⁻¹の条件下においてリン吸着容量を算出したところ1.1 mg-P/gであった。

(2) 通水法によるジルコニウム系吸着材のリン吸着能試験より、SV 10.4 h⁻¹以下で目標とするリン除去率80%以上となる状況が10h以上持続し、SV 2.6 h⁻¹の条件下においてリン吸着容量を算出したところ1.7 mg-P/gであった。

(3) 回分法と比較して通水法では少ないリン吸着容量を示したが、これは回分法と比較して通水法では吸着材への模擬排水の接触時間が極端に短いためであると考えられた。

(4) 循環通水法によるコバルト系吸着材のリン脱着能試験より、吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後2~4hで最大80%程度となることがわかった。

(5) 循環通水法によるジルコニウム系吸着材のリン脱着

能試験より、吸着材表面に吸着していたリンの量によってリン脱着率の値に変動はあるものの、リン脱着率は脱着液循環後2~4hで最大70%程度となることがわかった。

(6) 既開発のコバルト系吸着材ならびに改良吸着材について海水を用いたリン吸着試験を実施し、吸着材の海水への接触後24hで90%程度のリンを除去可能であることがわかった。

(7) 海水を用いたリン吸着試験で、改良吸着材で概ね高いリン除去率を示したが、これは基材の粒径が小さく比表面積が大きいため、海水との接触効率が向上したためと推察された。

(8) 既開発のコバルト系、ジルコニウム系リン吸着材について畜産排水を用いたリン吸着試験を実施し、吸着材の畜産排水への接触後24hで90%程度のリンを除去可能であることがわかった。

(9) 海水や畜産排水からもリンを吸着除去することが可能であることが確認されたことから、各種排水や淡水・海水を選ばず富栄養化した環境水より余剰のリンを除去し、富栄養化問題を改善するだけでなく、除去したリンを資源として回収・利活用するための技術として応用展開が期待できる。

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) 高松宏行、阿部久雄、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 46-49 (2005).
- 4) 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).

— 経常研究 —

高活性複合型光触媒の開発

研究開発科 狩野伸自・木須一正

要 約

本研究では、紫外線透過能を有する各種ガラスを用いて、その各種ガラス表面に酸化チタンを被覆した粒子（以下、光触媒ガラス粒子）を作製した。各種ガラスの紫外線透過能力を利用して、色素分解能力の高い粒子を作製することを目的とした。また、容易に光触媒膜を形成することを目的として、結晶質石英粒子の表面にチタン水和物を被覆した粒子（以下、光触媒石英粒子）を作製し、光触媒石英粒子を含んだ転写紙を板ガラス上に貼り付けた成形体を得た。これらの試料を各種ガス雰囲気中で焼成し、得られたそれぞれの試料（粒子・成形体）について、メチレンブルーの色素分解評価を行った。粒子状態では、石英ガラスが最も高いメチレンブルーの分解率を示した。成形体の場合は、窒素ガス雰囲気中で焼成した試料で最も高いメチレンブルーの分解率が得られた。

キーワード：光触媒、石英ガラス、メチレンブルー、転写紙

1. はじめに

酸化チタンは環境浄化材料として利用されている。酸化チタンを応用した例としては、塗料や空気清浄機等で、主に空気浄化分野で利用されている。現在、酸化チタンを水中で利用した製品は少なく、空気浄化分野に比べて、利用が遅れている状況である¹⁾。

当センターでは、これまでにシリカ粒子を利用して、チタニア被覆シリカ粒子の開発を行った²⁾。この粒子は、高温焼成しても光触媒機能の高い結晶相（アナターズ）を維持することが確認されており³⁾、メチレンブルーの分解能力やアセトアルデヒドガスの減少能力を持っている。しかしながら、光触媒を液相中で使用すると、分解対象物との反応速度が気相中に比べて減少するため、高い分解効率が得られない問題がある。これを解決するには、光触媒活性の向上と、効率良く反応する光触媒成形体の作製技術を改良する必要があった。

本研究では、光触媒の高活性化と光触媒成形体の作製技術を確立するため、紫外線を透過する各種ガラス材料を選択し、その表面に酸化チタン粒子を被覆してメチレンブルー分解能力の高い光触媒ガラス粒子の作製を行った。また、光触媒石英粒子を含む転写紙を利用した成形体の作製も行った。

2. 実験方法

2.1 光触媒ガラス粒子の調製

今回、基材として使用したガラスは、ソーダ石灰質板ガラスとホウケイ酸質板ガラス（松波硝子工業株式会社製）、および高ケイ酸質板ガラスと石英質板ガラス（株式会社ビードレックス製）を選択した。これらガラスは、紫外線透過能と高耐熱性を有した材料である。

各種板ガラスを遊星ボールミルで15min粉砕した後、ガラス粒子として用いた。所定量のブタノール溶液中（和光純薬工業製）にガラス粒子を添加し、超音波分散を5min行った。チタニウム-n-ブトキシド溶液（日本曹達株式会社製）をこの懸濁液に添加し、その後蒸留水を加えた。チタニウム-n-ブトキシド溶液の加水分解方法は、室温で大気中300mlの三角フラスコを用いて30minマグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。各種ガラス粒子の重量は3gで固定し、ブタノール溶液と蒸留水の容量は100mlで固定した。チタニウム-n-ブトキシド溶液の添加量は2.55mlから4.59mlの範囲で変化させた。反応後の生成物は遠心分離機を用いて固液分離した。その後、分離した固体分を室温で48h乾燥した。乾燥した粉末はチタン水和物を結晶化する為に600℃で酸化焼成を行った。

2.2 スクリーン印刷による光触媒石英粒子を含んだ転写紙成形体の作製

結晶質石英粒子の表面にチタン水和物を被覆した後、乾燥させた光触媒石英粒子とオイル等を混練し、ペースト状にした。ポリエステル製のスクリーン上にペーストをのせ、のり剤を塗布した台紙に転写した。転写した部分を固定するため、その上部に、オーバープリントラッカーを被覆して光触媒石英粒子を含んだ転写紙を得た。転写紙を、鋏で39mm×39mm角に切り、水に浸し、剥離した部分を板ガラス（縦40mm×横40mm×厚さ1mm）に貼り付けて乾燥した。乾燥後、各種ガス（空気、窒素、酸素）雰囲気中、750℃で焼成した。各種ガス流量は、5L/minで固定した。

2.3 特性評価

2.3.1 光触媒活性の評価

光触媒ガラス粒子の光触媒活性評価は、メチレンブルー溶液の最大ピーク位置における吸光度変化から算出した色素分解率で行った。メチレンブルー分解試験は、300mlの石英ガラスビーカー内で評価試料20mgに、50 μ molのメチレンブルー溶液100mlを接触させ、マグネチックスターラーで攪拌しながら行った。暗所で4h吸着後とブラックライト（主波長365nm:6W×2）で4h照射後のメチレンブルー溶液は、懸濁した粒子を除去するため、遠心分離機にかけ、上澄み液のみを分取して自記分光光度計（Hitachi U-3300）で550nm～750nmの範囲で吸光度を測定した。メチレンブルーの分解率は、暗所で4h吸着後のメチレンブルー溶液の吸光度とブラックライト（主波長365nm:6W×2）を4h照射後の吸光度から算出した。

光触媒石英粒子を含んだ転写紙成形体の光触媒活性評価も、メチレンブルー溶液の吸光度変化から算出した色素分解率により行った。評価試料は成形体（縦39mm×横39mm×厚さ1mm）、を50 μ molのメチレンブルー溶液15mlの入った石英ガラスセル中に浸した。メチレンブルーの分解率は、暗所で4h吸着後のメチレンブルー溶液の吸光度とブラックライト（主波長365nm:6W×1）を4h照射後の吸光度から算出した。

2.3.2 粉体特性の評価

光触媒ガラス粒子の比表面積は、N₂吸着によるBET法により、全自動ガス吸着測定装置（Quantachrome AUTOSORB-1）を用いて測定した。光触媒ガラス粒子の結晶相は、粉末X線回折装置（PANalytical

PW1825）で出力40kV-30mAのCuK α 線により同定した。アナタース（101）の結晶子径は、XRDピークの半価幅を用いてシェラー式から決定した。酸化チタン含有量は、蛍光X線装置（PANalytical MagiX PRO）により、FP（ファンダメンタル・パラメータ）法を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 光触媒ガラス粒子の結晶相

図1は、600℃で酸化焼成した各種光触媒ガラス粒子のX線回折パターンを示す。酸化チタンの結晶相は、単一のアナタース相を示した。各種光触媒ガラス粒子のアナタース（101）の結晶子径はそれぞれ、ソーダ石灰18.5nm、ホウケイ酸17.1nm、高ケイ酸20.5nm、石英21.5nmであった。最も大きな結晶子径を示したのは、石英ガラスの表面に酸化チタンを被覆した粒子であった。

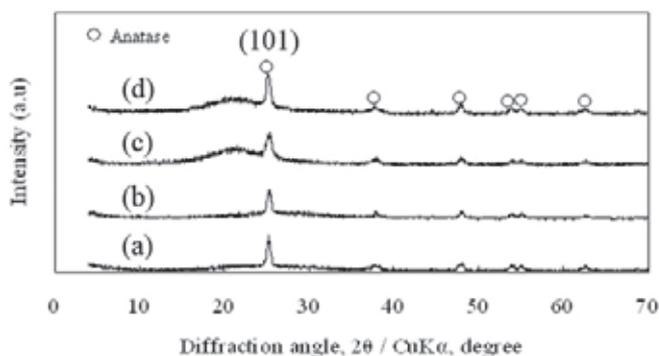


図1 光触媒ガラス粒子のX線回折パターン
(a)ソーダ石灰、(b)ホウケイ酸、
(c)高ケイ酸、(d)石英

3.2 光触媒ガラス粒子の比表面積とメチレンブルー分解率評価

図2に、光触媒ガラス粒子の比表面積とメチレンブルー分解率のガラス依存性を示す。比表面積は、それぞれの粒子で、7.1～8.9m²/gであった。その中で最も小さな比表面積を示したものは、石英ガラス粒子であった。酸化チタンの含有量は、ソーダ石灰が35 mass%、ホウケイ酸が32 mass%、高ケイ酸が35 mass%、石英が34 mass%であった。石英ガラス粒子表面に酸化チタンを被覆した粒子が最も高いメチレンブルーの分解率を示した。メチレンブルーの分解率は、酸化チタンの結晶子径が大きい程、高い結果が得られた。光触媒は比表面積が大きい程、反応効率が向上すると考えられる

が、液相中では、それ以外に酸化チタンの結晶性を高くすることで、電子と正孔（ホール）の再結合が抑制されてメチレンブルーの分解率を向上させると考えられる。

3.3 各種ガス雰囲気中で焼成した成形体の外観

光触媒石英粒子を含んだ転写紙を板ガラス上に貼り付けた後、各種ガス流通下で焼成後の成形体外観写真を図3に示す。全ての成形体において、膜の亀裂は見られなかった。窒素雰囲気中で焼成した成形体表面は、黒色を示した。これは、転写紙製造プロセスにおいて使用するオイル成分が残存しているものと考えられる。実際にこの成形体表面には、蛍光X線測定から炭素が存在していた。空気中と酸素中で焼成した成形体表面は、白色を示した。これは、焼成の間、オイル成分と酸素が十分に反応したため、白色を示したと考えられる。

3.4 成形体のメチレンブルー分解率評価

各種ガス雰囲気中で焼成した成形体のメチレンブルーの分解率結果を図4に示す。窒素雰囲気中で焼成した成形体は、空気や酸素雰囲気中で焼成した成形体よりも高いメチレンブルーの分解率を示した。これは、オイル成分が残存したことによりメチレンブルーの吸着量が増加し、吸着されたメチレンブルーが酸化チタンと反応したためと考えられる。

4. まとめ

紫外線透過能を有する各種ガラス粒子の表面に酸化チタンを被覆した光触媒ガラス粒子を調製した。また、光触媒石英粒子を含んだ転写紙を使用して成形体を作製し、各種ガス雰囲気中で焼成した。得られた試料は、それぞれメチレンブルー分解評価を行った。以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) 各種ガラスの中で、石英ガラス粒子表面に酸化チタンを被覆すると、酸化チタンの結晶子径が最も大きくなった。
- (2) 石英ガラス粒子を基材にした光触媒ガラス粒子は、最も高いメチレンブルーの分解率を示した。
- (3) 光触媒石英粒子を含んだ転写紙を利用して、板ガラス表面に光触媒膜を形成した。
- (4) 光触媒石英粒子を含む転写紙を付けた成形体を窒素雰囲気中で焼成すると成形体表面が黒色を示した。これは、転写紙製造プロセスにおいて使用するオイル成

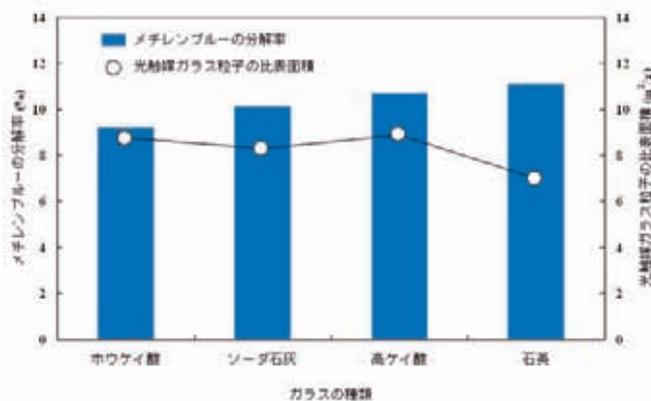


図2 各種光触媒ガラス粒子の比表面積とメチレンブルーの分解率

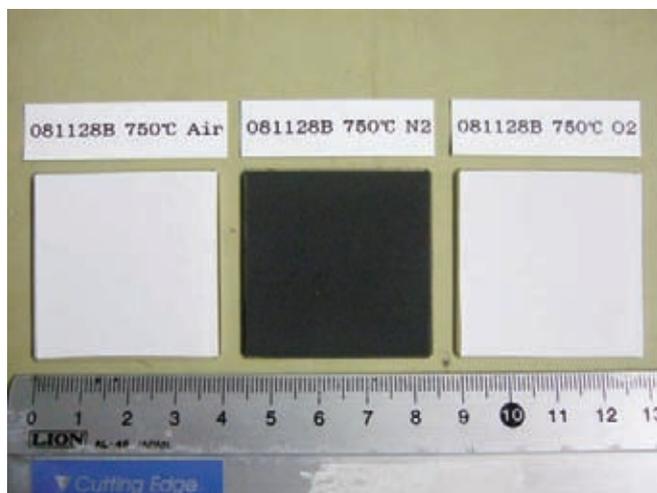


図3 各種ガス雰囲気中で焼成した成形体の外観 (左) 空気, (中央) 窒素, (右) 酸素

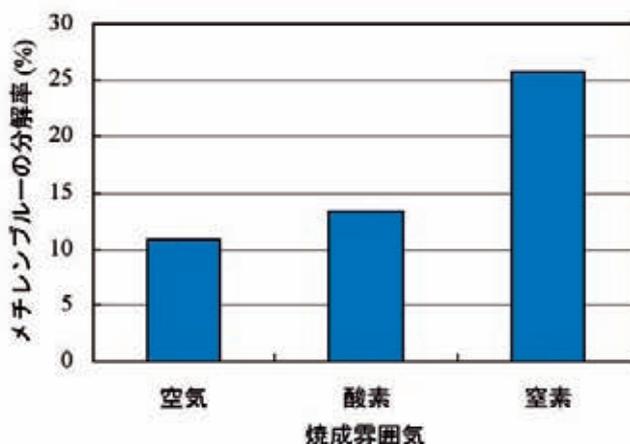


図4 各種ガス雰囲気中で焼成した成形体のメチレンブルーの分解率

分が残存しているものと考えられる。

(5) 窒素雰囲気中で焼成した成形体は、他の雰囲気中で焼成した成形体よりも、高いメチレンブルーの分解率を示すことがわかった。これは、オイル成分が残存したことによりメチレンブルー吸着量が増加し、吸着されたメチレンブルーが酸化チタンと反応したためと考えられる。

文 献

- 1) 光触媒と水処理分野（事業所排水）に関する市場調査レポート, 三菱UFJリサーチ&コンサルティング株式会社, pp1-2 (2008)
- 2) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No51, pp45-46 (2003)
- 3) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No52, pp7-10 (2004)

— 経常研究 —

可塑性制御技術の開発

陶磁器科 吉田英樹
九州大学大学院 藤野 茂、梶原稔尚

要 約

陶磁器や無機材料の成形時に重要な原料の可塑性を制御する技術を確認するため、可塑性データベースを構築し、配合原料において可塑性に影響を及ぼす要因を検討する必要がある。本年度は、可塑性データベースの基本データとなる可塑性の指標を定めるための可塑性評価方法としてクリープ試験から求められる粘性率に着目し、粉碎方法の異なる天草陶土と配合陶土について検討した。その結果、配合陶土の粘性率は、負荷荷重の増加に伴って増加したが、天草陶土の粘性率は負荷荷重に依存せずほぼ一定の値を示した。負荷荷重とともに粘性率が増加する配合陶土は、成形時に変形速度分布が生じるため、切れなどが発生する原因となることが示唆された。一方、天草陶土は、負荷荷重に依存せず常に一定の速度で変形するため、成形体に切れなどの欠点が発生しにくいと考えられる。クリープ試験によって求めた粘性率は、陶磁器原料の可塑性の指標となりうることが示唆された。

キーワード：陶磁器原料、陶土、可塑性、成形性、クリープ試験、粘性率

1. はじめに

陶磁器や無機材料を製品化するには、機械ろくろ、ローラマシン、押出、造粒等、用いる成形方法に対応した材料の可塑性制御が大変重要である。可塑性とは、固体に外力を加えて変形させ、力を取り去っても元の形状に戻らない性質のことであるが、特に変形時の粘りの度合いが、さまざまな成形方法における成形歩留まりを大きく左右する。この可塑性を制御するためには、用いられる原料の可塑性を把握しておく必要があるため、可塑性を考慮しながら複数の原料を配合するには長年の経験に基づく豊富な知識を必要とする。しかし、近年、熟練技術者の減少により、技術の伝承がうまくいかないケースが増加している。経験蓄積型の技術を継承するために、可塑性データの集積と予測の手段、並びにそのマニュアル化が求められている。

そこで本研究では、陶磁器や無機材料の成形時に重要な原料の可塑性の中でも特に粘りを制御する技術を確認するため、可塑性データベースを構築し、配合原料において可塑性に影響を及ぼす要因を検討する。

本年度は、可塑性データベースの基本データとなる可塑性の指標を定めるための可塑性評価方法について

検討した。

2. 実験方法

本研究では、可塑性評価方法としてクリープ試験を検討した。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のひとつで、物体に一定荷重を負荷したときの変形と時間の関係を求め、試料に一定荷重を負荷したときの変形率を縦軸に、経過時間を横軸にプロットして得られるクリープ曲線から弾性率および粘性率を求めることができるものである。

可塑性評価の測定対象としては、天草陶石をスタンブミルで粉碎して得られる天草陶土と、複数の原料を調合しボールミルで粉碎・混合して得られる配合陶土を選定した。この2種類は、粉碎方法の違いにより可塑性が異なることが従来から経験的に知られている。

天草陶土試料には、市販の機械ロクろ成形用の天草選中陶土を使用した。配合陶土には、当センターで作製した低温焼成用陶土を用いた。平均粒径および水分量を、いずれも約5 μ mおよび約23%に調整したものをを用いた。

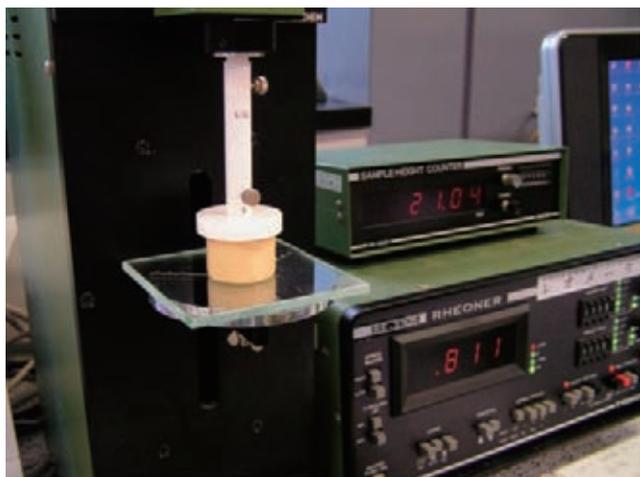


図1 レオメーター

それぞれの陶土を直径30mm、高さ25mmの円柱状に加工し測定用試料とした。クリープ試験は、図1に示すレオメーター（RE-3305、山電製）を用いて行った。ステージに乗せた円柱試料を円板状治具で上からはさみ、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において、試料の初期高さに対する高さの変化量から変形率を求めた。負荷荷重は0.98N（100gf）、4.9N（500gf）、9.8N（1000gf）、

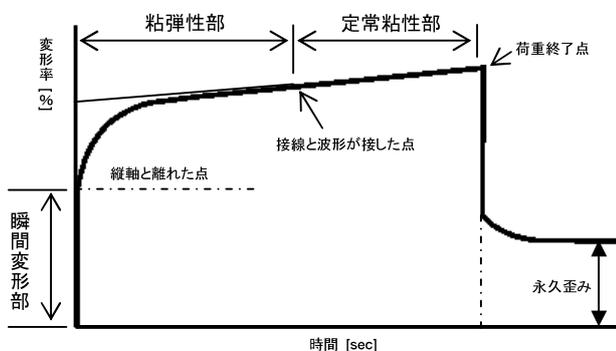


図2 クリープ曲線の模式図

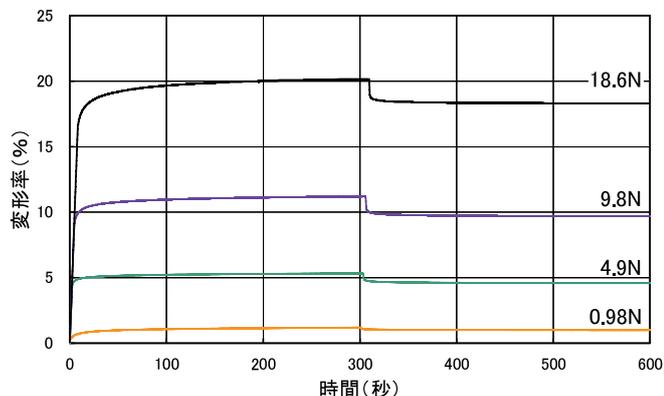


図3 天草選中陶土のクリープ曲線

18.6N（1900gf）の4段階とし、300秒間荷重した後除重し、引き続き300秒間試料の変形率を測定し回復状態も確認した。

3. 結果

図2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、縦軸が試料高さの変形率を示す。クリープ曲線は、図中に示すように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に対する粘弾性部と、変形速度が一定となる定常粘性部に分けられる。

図3および図4に天草選中陶土および低温焼成用陶土のクリープ曲線を示す。いずれの荷重においても、荷重開始から約50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秒後に除重すると、変形率が低下する挙動を示した。これは変形した試料がわずかに回復したことを示している。荷重300秒後の最大変形率と600秒後の変形率の差を回復率と定義すると、荷重が大きいくほど回復率は大きかった。低温焼成用陶土は、同じ負荷荷重では天草選中陶土の半分程度しか変形しないことがわかった。

4. 考察

前述したように、クリープ曲線は、瞬間変形部、遅延変形部、定常粘性部の3つの領域に分けられ、瞬間変形部はスプリングで示したフック弾性体モデルに、遅延変形部はスプリングとダッシュポットで示した2組の並列型フォークト粘弾性体モデルに、定常粘性部はダッシュポットで示したニュートン粘性体モデルにそれぞれ近似的に対応するものとみなせる。6要素モデルを例にすると、その方程式は次式のようになり、弾性率及び粘性率を求めることができる。

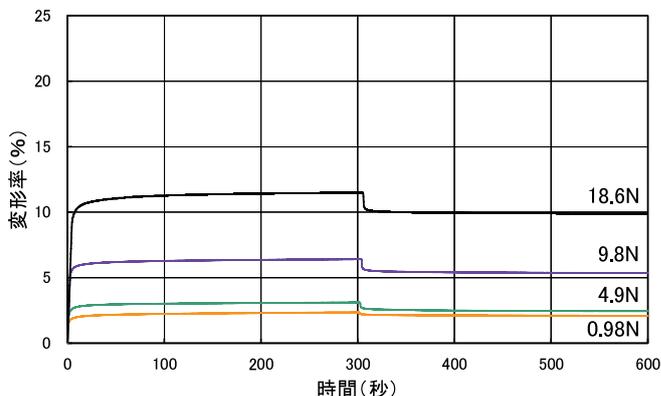


図4 低温焼成用陶土のクリープ曲線

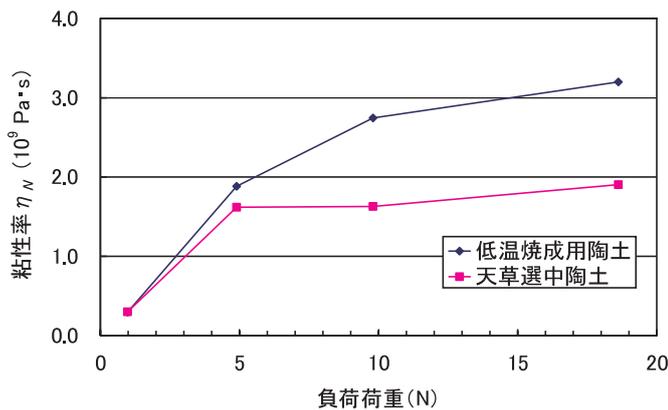


図5 クリープ試験における負荷荷重と定常粘性部の粘性率の関係

$$\varepsilon(t) = \frac{P_0}{E_0} + \frac{P_0}{E_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + \frac{P_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) + \frac{P_0}{\eta_N} t$$

ここで、 $\varepsilon(t)$ は変形率、 t は経過時間、 P_0 は応力、 E_0 は瞬間変形部の弾性率、 $E_{1,2}$ は遅延変形部の弾性率、 $\tau_{1,2}$ は遅延時間、 η_N は定常粘性部の粘性率を示す。本研究では、陶磁器や無機材料の成形時に重要な原料の可塑性の中でも特に粘りの評価を目的とするため、定常粘性部の粘性率に着目した。

定常粘性部の傾きから算出した定常粘性部の粘性率を縦軸に、負荷荷重を横軸にとったグラフを図5に示す。配合陶土は、負荷荷重の増加に伴って粘性率が増加した。一方、天草選中陶土は、負荷荷重が4.9Nを超えると粘性率はほぼ一定となった。

陶土を高速回転させながら鋺と石膏型で挟んで成形を行う機械口クロやローラーマシン成形では、成形中の陶土に応力分布が生じている。そのような状況では、負荷荷重とともに粘性率が増加する配合陶土は、成形時に変形速度分布が生じているため、切れなどが発生しやすいことを示唆している。一方、粘性率が負荷荷重に依存しない天草陶土は常に一定の速度で変形するため、切れなどの欠点が発生しにくいと考えられる。

以上の結果は、クリープ試験によって求めた粘性率が、陶磁器原料の可塑性の特徴を示すひとつの指標となりうることを示唆するものである。今後、さらに多くの原料の粘性率をクリープ試験により評価して、成形性との関係を確認するとともに、粘性率のデータベース化を行って、可塑性制御技術の確立を目指す。

5. まとめ

陶磁器や無機材料の成形時に重要な原料の可塑性を制御する技術の確立を目指し、その指標を定めるための可塑性評価方法としてクリープ試験について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- 得られたクリープ曲線は、瞬間変形部、遅延変形部、定常粘性部の3つの領域で構成され、負荷荷重が異なっても約50秒後に定常粘性部に移行することがわかった。
- 除重すると変形率が減少する回復現象がみられ、回復率は、負荷荷重が大きいほど大きかった。
- 低温焼成用陶土は、同じ負荷荷重では天草陶土の半分程度しか変形しないことがわかった。
- 陶磁器原料の可塑性の指標として定常粘性部の粘性率に着目し、天草陶土と低温焼成用陶土の比較を行った結果、低温焼成用陶土の粘性率は、負荷荷重の増加に伴って増加したが、天草陶土の粘性率は、負荷荷重に依存せずほぼ一定の値を示した。
- 低温焼成用陶土は、負荷荷重の変化に伴って生じる変形速度分布により、切れなどが発生しやすいことが示唆された。
- 天草陶土は、負荷荷重に依存せず常に一定の速度で変形するため、切れなどの欠点が発生しにくいと考えられる。
- クリープ試験によって求めた粘性率は、陶磁器原料の可塑性の特徴を示すひとつの指標となりうることが示唆された。

— 経常研究 —

多孔質磁器の開発研究

陶磁器科 秋月俊彦

要 約

本研究は、マイクロバブルを核に用いた無機中空体の生成と、生成した無機中空体を磁器原料に添加することで磁器の多孔質化が図れるか、その可能性について検討を行った。まず、無機中空体の生成について検討した結果、アルミナスラリー中にマイクロバブルを導入することで、バブル界面にアルミナ粒子が吸着・凝集した中空体と推察される、約50 μm 以下の球状粒子が得られた。生成したアルミナ球状粒子を含むアルミナのスラリーを石膏型に流し込み、成形後1550 $^{\circ}\text{C}$ で焼成を行った結果、約50 μm 以下の気孔を含むアルミナの焼結体を得られた。さらに、シリカのスラリーにおいてもマイクロバブルを導入したが、それだけでは球状粒子が生成せず、塩化マグネシウムを生成助剤としてマイクロバブルに添加することでシリカについても球状粒子が得られることが確認できた。一方、陶土泥漿にアルミナの球状粒子を含むスラリーを添加、焼成したもののから軽量化が確認できる磁器は得られなかった。しかし、球状粒子の残存率を増加させることで、今後磁器の軽量化も可能性があると考えられる。

キーワード：マイクロバブル、無機中空体、アルミナ球状粒子、シリカ球状粒子

1. はじめに

学校やホテル・レストランまたは外食産業のような大量の食器を扱う現場では、強度を維持したまま食器を軽くしたい、あるいは日用食器においても料理ができるだけ冷めないよう食器に保温性を持たせたいといった要望は依然として多い。そのため、多くの研究機関において軽量化や保温のための様々な陶磁器の多孔質化について検討が行われてきた^{1)~4)}。しかし、製品化においては依然としてコスト的により安価で、技術的にも容易に成形性や強度特性を維持したまま製品を軽量化するための技術開発が求められている。

そこで今回、多孔質化の手段として近年水質浄化や食品関連など様々な分野で応用が検討されつつあるマイクロバブルを利用し、これを核とした無機中空体の製造技術について検討を行った。さらにその無機中空体を含むスラリーを用いた多孔質焼結体の製造方法についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 マイクロバブルを用いた無機中空体の生成

マイクロバブルの発生方法には、超高速回転方式や圧力加減制御方式などいくつかの方法⁵⁾があり、すでに発生装置として市販されているものもある。今回はそれらの中で、圧力加減制御方式によるマイクロバブル発生装置を用いて、まず無機中空体生成の可能性について検討を行った。

図1に示すように、マイクロバブル発生装置内に蒸留水を循環させ、ピーカーにマイクロバブルを生成させた。

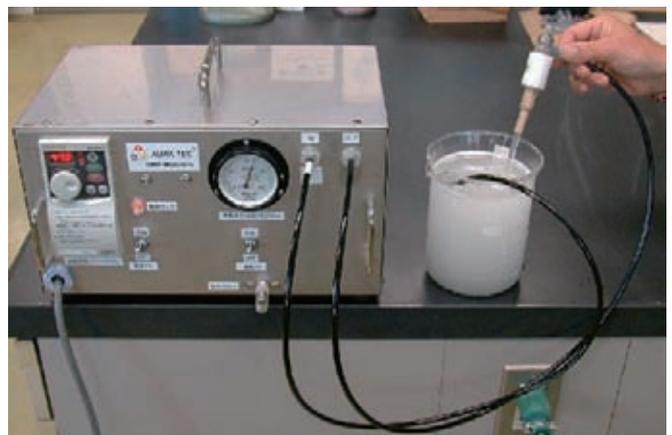


図1 マイクロバブル発生装置

無機原料には遊星型ボールミルで湿式粉碎した平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ のアルミナスラリーを用いた。アルミナスラリーを入れたビーカーにマイクロバブルを導入し、1分間低速で攪拌を行った。10分間静置した後、ビーカー中心部と底部の試料をピペットでサンプリングした。サンプリングした試料をスライドガラスに滴下し、カバーガラスを被せデジタルマイクロスコープにより観察した。

さらに、生成物の乾燥後の状態を確認するため、ビーカー中心部付近の試料をサンプリングし、500メッシュの篩に通した。篩い上に残った試料を、乾燥機を用いて 45°C の温度で乾燥させ、乾燥後の試料をデジタルマイクロスコープで観察した。

また、アルミナのスラリーと同様、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のシリカのスラリーについてもマイクロバブルを導入した。この時、塩化マグネシウムの影響を確認するため、塩化マグネシウムを0.1%添加したマイクロバブルについても検討した。塩化マグネシウム添加のものと同様無添加のもの、それぞれビーカー中心部の試料をサンプリングし、デジタルマイクロスコープで観察した。

2.2 アルミナ焼結体の作製

アルミナのスラリーにマイクロバブルを導入し1分間低速で攪拌した後、石膏型に鑄込み脱水・乾燥させた。乾燥後取り出し、電気炉を用いて 1550°C 1時間保持の条件で焼成を行ない、得られた焼結体について高比重の測定と走査型電子顕微鏡により内部組織を観察した。なお比較のため、マイクロバブルを含まない蒸留水を添加したアルミナのスラリーについても、同様の測定を行った。

2.3 アルミナ球状粒子の陶土への添加

天草陶土をボールミルで平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ まで微粉碎し脱水後、水分量30%、珪酸ソーダ0.3%で泥漿調整を行った。その泥漿に、マイクロバブルを導入したアルミナのスラリーを、アルミナの割合が15%となるよう秤量し混合・攪拌した。その後、石膏型に鑄込み成形し乾燥の後、電気炉で 1300°C 焼成を行った。なお比較のため、アルミナのスラリーにマイクロバブルを含まない蒸留水を加えたアルミナ添加磁器も作製した。得られた焼結体は高比重の測定と、走査型電子顕微鏡により内部組織を観察した。さらに、マイクロバブルを導入した試料については、EDXにより組織内の気孔周囲におけるAlとSiの面分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 無機中空体の生成

図2はマイクロバブル発生装置により、蒸留水中に生成したマイクロバブルを観察した写真である。約 $50\mu\text{m}$ 以下の微細な気泡であることが分かる。

一方、図3はアルミナスラリー中にマイクロバブルを導入し、攪拌後のビーカー中心部からサンプリングした試料の写真である。粒径が図2とほぼ同じ約 $50\mu\text{m}$ 以下の球状粒子であった。このことから、マイクロバブルの気液界面部にアルミナ粒子が吸着・凝集して生成したものと考えられる。

さらに、図4はビーカー底部からサンプリングした試料の写真である。図3と同様、球形であるが、矢印で示した箇所が部分的に欠落し、その部分から見ると内部が空洞の中空体であると推察される。

図5は、ビーカー中心部付近の試料を500メッシュの篩に通し、篩い上の試料を乾燥しデジタルマイクロスコープで観察したものである。約 $30\mu\text{m}$ の球状をした凝集体が観察されたが、内部が中空かどうかは今後確認が必要である。

次に、無機原料にシリカのスラリーを用い中空体の生成について検討した結果、アルミナのスラリーの場合とは異なり、スラリー中にマイクロバブルを導入するだけでは球状粒子の生成は確認できなかった。しかし、蒸留水中に0.1%の塩化マグネシウムを添加したマイクロバブルをシリカのスラリーに導入することで、図6に示すように、約 $30\mu\text{m}$ 以下の球状粒子の生成が観察された。ただ、その球状粒子の内部が中空かどうかは今後確認が必要である。

マイクロバブルは気液界面に高い負の電荷を持つことが知られている。一方、pHが中性付近でアルミナは正の電荷を、またシリカは負の電荷を示す⁶⁾。そのため、アルミナの粒子は静電的にマイクロバブルに直接吸着・凝集することで球状粒子を形成する。一方シリカ粒子の場合、静電斥力により直接吸着することはできないと考えられる。そのため、負の電荷のマイクロバブル気液界面を、塩化マグネシウムによる正電荷のマグネシウムイオンが取り囲むことで、負の電荷を持つシリカがその周囲に吸着・凝集し、球状粒子が生成したのではないかと考えられる。

3.2 アルミナ焼結体

アルミナのスラリーに、マイクロバブル有無の蒸留水をそれぞれ導入し、成形・焼成後の焼結体について高比



図2 蒸留水中のマイクロバブル

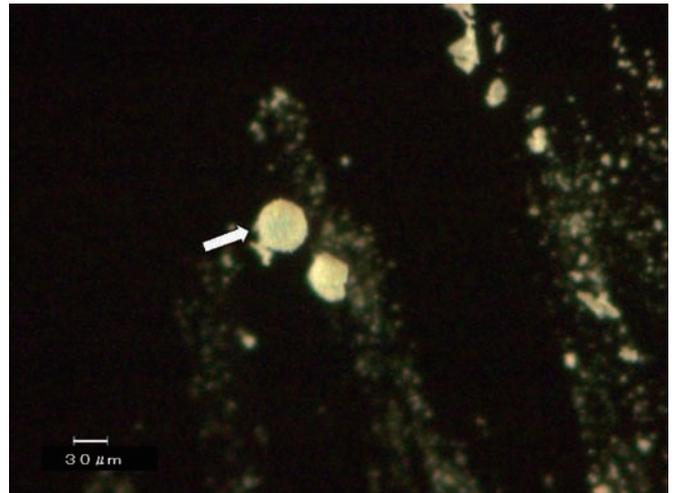
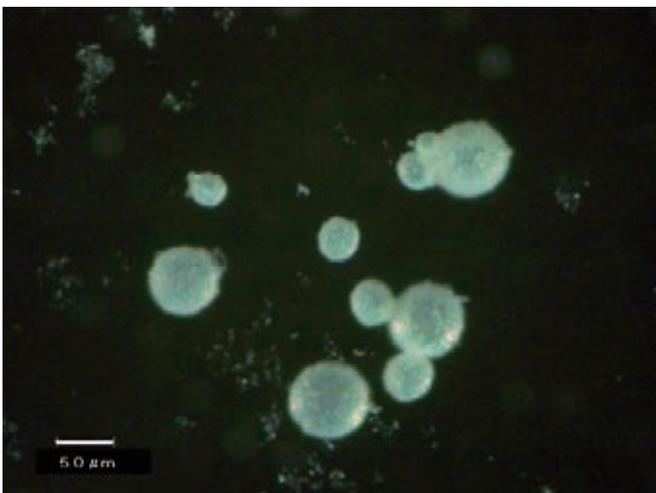
図5 篩い上のアルミナ乾燥体
(矢印で示した球状粒子)

図3 ビーカー中央部のアルミナ球状粒子

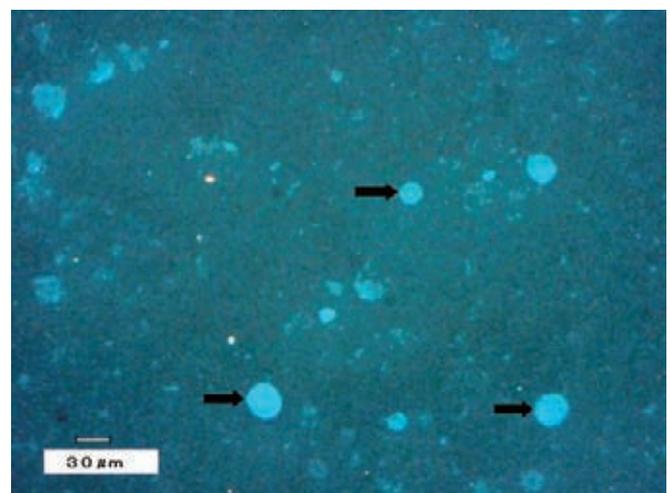
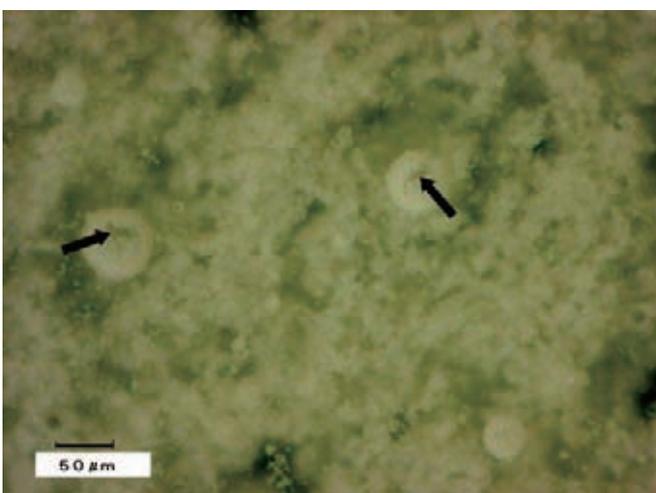


図6 シリカの球状粒子（矢印で示した球状粒子）

図4 ビーカー底部のアルミナ球状粒子
(矢印で示した部分は欠損箇所)

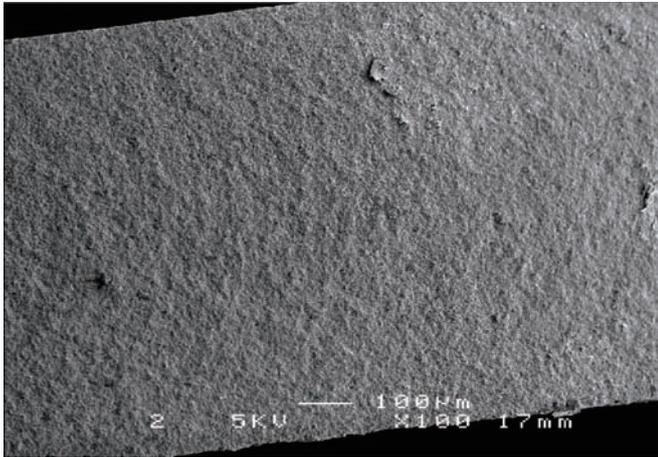
重を測定した結果を表1に示す。マイクロバブルを導入した焼結体の方が、5%程度嵩比重が小さい値を示し、軽量化していることが確認できた。さらにそれぞれの焼結体組織を走査型電子顕微鏡により観察した結果を図7に示す。

マイクロバブルを導入したアルミナスラリーからは、約50 μm 以下の気孔を多数含むアルミナ焼結体を得られることが確認された。

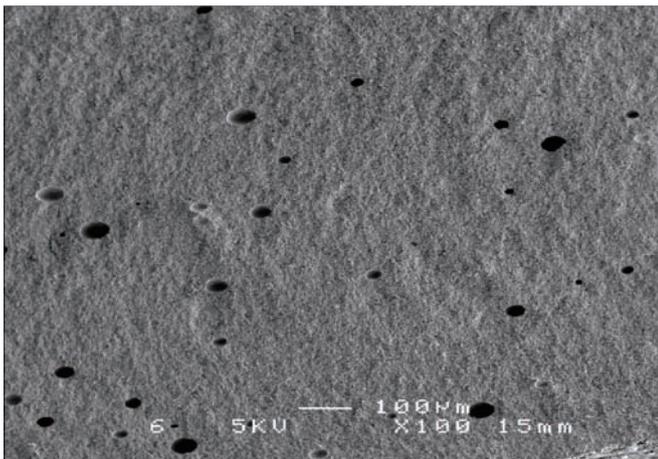
また、気孔の形状は、やや横方向に伸びた楕円形を示している。これは石膏型に铸込んだ際、着肉方向に水や粒子が移動することで気孔がその方向に圧縮され、そのままの形状で焼成後まで残存したものと考えられる。

表1 マイクロバブル有無によるアルミナ焼結体の嵩比重

	バブルなし	バブルあり
嵩比重	3.67	3.50



(A) バブルなし



(B) バブルあり

図7 マイクロバブル有無によるアルミナ焼結体組織の比較

ただし、焼結体内部の気孔が生成したアルミナ球状粒子によるものか、気泡状態のまま取り込まれただけのものかは判定できなかった。

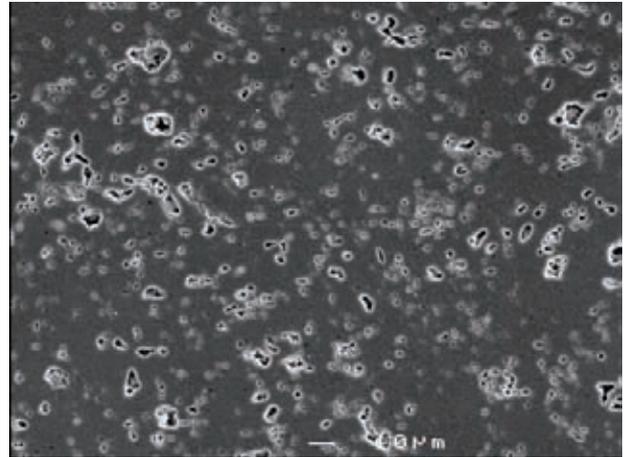
3.3 アルミナ添加の磁器焼結体

マイクロバブル導入有無によるアルミナのスラリーをそれぞれ、天草微粉碎陶土の泥漿に混合し成形・焼成を行った焼結体の嵩比重の測定結果を表2に示す。

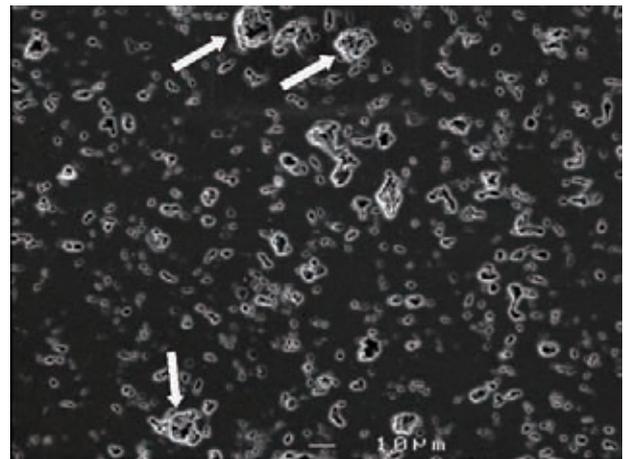
マイクロバブル導入の有無による嵩比重の大きな差は認められない。ただ、電子顕微鏡による組織観察

表2 マイクロバブル有無によるアルミナ添加磁器焼結体の嵩比重

	バブルなし	バブルあり
嵩比重	2.61	2.58



(A) バブルなし



(B) バブルあり

図8 マイクロバブル有無によるアルミナ添加磁器焼結体の組織の比較

の結果を図8に示すが、この写真からマイクロバブルを添加したものに、矢印で示すように微粒子の凝集体からなる10μm程度の気孔がいくつか確認された。

そこで、それらの気孔の一部をEDXによりAlとSiで面分析を行った結果を図9に示す。図9より、気孔の周囲にはAlが多く分布しており、その周囲をSiが取り囲んでいることが確認された。このことから、マイクロバブルにより生成したアルミナの微粒子からなる球状粒子が、磁器中において一部残存したものではないかと考えられる。

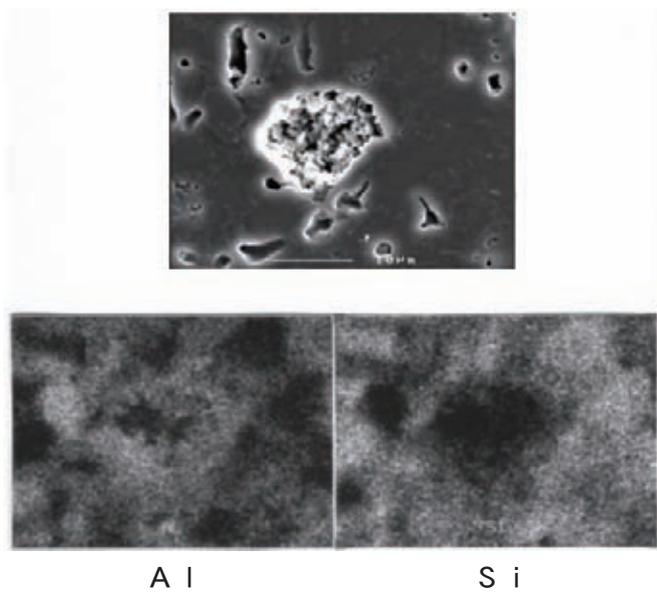


図9 マイクロバブルを添加したアルミナ添加磁器焼結体中の気孔と面分析結果

ただ表2の嵩比重の比較結果から、今回磁器中に残存したアルミナ球状粒子の割合は少なかったものと思われ、今後軽量化を図るには球状粒子が泥漿中で破壊されにくいよう強度を付与するなど球状粒子の残存率を増加させる必要があるものと考えられる。

4. まとめ

マイクロバブルによる無機中空体の生成と、さらに多孔質焼結体の開発について検討した。本研究で得られた知見は次の通りである。

- (1) アルミナのスラリーにマイクロバブルを導入することで、マイクロバブルの気液界面に原料粒子が吸着・凝集し約50 μ m以下のアルミナ中空体と推察される球状粒子が生成することが確認できた。
- (2) シリカのスラリーに0.1%の塩化マグネシウムを含むマイクロバブルを導入することで、シリカの球状粒子が生成することが確認できた。
- (3) マイクロバブル導入のアルミナスラリーを鑄込み成形後、焼成することで楕円形の気孔を含んだアルミナの焼結体が得られた。
- (4) 天草陶土の泥漿に、マイクロバブルを導入したアルミナスラリーを添加した焼成体から、軽量化が確認できる磁器は得られなかった。しかし、球状粒子の残存率を増加させることができれば、今後磁器の軽量化も可能性はあると考えられる。

文 献

- 1) 小林雄一, 加藤悦郎, J.Ceram.Soc.Japan, 106 [9],938-941(1998)
- 2) 太源弼ほか, J.Ceram.Soc.Japan, 107, [1],8-14(1999)
- 3) 宮代雅夫ほか, 平成8年度信楽窯業試験場業務報告, 9-12(1997)
- 4) 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成10年度業務報告, 90-94(1999)
- 5) (株) テクノシステム編, “泡のエンジニアリング”(2005), 424-426.
- 6) (株) テクノシステム編, “分散・凝集の解明と応用技術”(1992), 48-49.

— 経常研究 —

3次元シミュレーションを用いた製品開発プロセスの支援技術に関する研究

研究開発科 桐山 有司
陶磁器科 依田 慎二、山口 英次
研究企画課 久田松 学

要 約

本研究は、陶磁器産業の新製品開発プロセスの省力化、短期化、コストの低減を図るため、3次元シミュレーション技術を用いた新製品開発プロセスの効率化支援を目的としている。今年度は、既設のNC加工機での予備実験及び3次元スキャナ、3次元CAD、3次元プリンタの導入による製品開発プロセスについての検討を行った。その結果、既設のNC加工機はφ6mmのエンドミル、ピッチ0.1mmの条件で加工精度は十分満たしていたが、エンドミルの交換、位置合わせなど全て手動であるため作業効率に課題があった。3次元スキャナ、プリンタ、CADについても必要条件の0.2mmの精度を満たしており、操作も容易で実利用に適した装置であることが確認できた。

キーワード：陶磁器、石膏型、見本作製、3次元入出力装置、NC加工機

1. はじめに

1.1 研究の背景と現状

本県の主要産業である陶磁器産業は、長引く経済の低迷と市場の二極化により年々製造出荷額が減少している。

これまでの陶磁器製品の製品開発プロセスは、商社からの商品サンプルや図面、スケッチなどをもとに窯元がデザインをして石膏型製造業が製作した原型を用いて試作見本を製作している。その試作見本をもとに、商社と窯元で製品化の検討が行われており、形状などの変更があった場合は、再度同様の工程が行われている。そのため企画段階から開発まで多くの時間やコストが掛かっており、開発経費の負担が厳しい昨今では新しいデザインの製品開発が難しい状況にある。このことは当該産業の大きな課題であり、企業からの強い要望もあることから喫緊の対応が必要であるため、本研究を実施するに至った。

1.2 研究の目的

大手企業や他県でも既に3次元加工装置を導入した様々な研究がなされている。本研究は3次元スキャナ、3次元CAD、3次元プリンタの導入による、3次元のシミュレーション技術を用いて「高精度、低コスト、

短時間」の試作見本の作製とそのための製品開発プロセスの最適化を目的としている。

本研究では、データの入力から出力までの、一連の工程としてのデータ管理と、実物の立体サンプルとして手に取って確認できる試作見本の作製技術について検討を行う。

2. 方法

2.1 NC加工機によるデータ加工の予備実験

平成21年度に導入を予定している3次元NC加工機の仕様の検討のため、既に導入している3次元NC加工機を用いて加工精度や加工方法などについて検討した。既存の3次元NC加工機は、平成4年度に導入した装置で、主にワックスを切削して原型や捨て型の加工に利用している。今回はこのNC加工機の加工方法や加工精度について予備実験による検討を行った。

3次元NC加工機の予備実験では、ワックスを材料に蒲鉾型の形状を加工した（図1）。加工条件は2種類の形状のエンドミルで、ボールエンドミル（刃の先端が球状になっているもの）と、フラットエンドミル（刃の先端が平らになっているもの）を使用した。両エンドミルをそれぞれX方向とY方向に移動させて加工させるため、254mm×127mm×77mmのワックスの塊から、

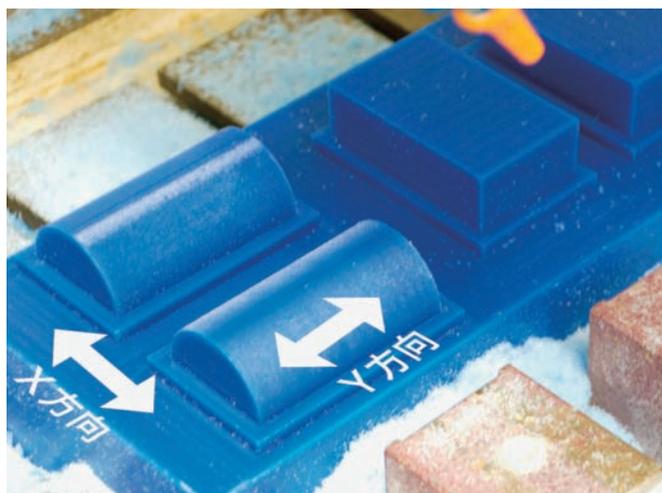


図1 3次元NC加工機による加工

50mm×100mm×25mmの4つの立方体を削り出して、それぞれの違いによる加工精度への影響について検討した。エンドミルのサイズは、当初φ4mmを想定していたが、エンドミルの長さが、加工サイズの深さ方向に足らなかったため、ボールエンドミル、フラットエンドミルともにφ6mmの径のものを使用した。

2.2 3次元入出力装置の導入と開発プロセスの検討

3次元スキャナ、3次元CADのアプリケーション、3次元プリンタを導入して、3次元のシミュレーション技術を用いた製品開発プロセスについて検討した。

3次元スキャナは、(株)ローランドDG社のLPX-600を導入した(図2)。3次元スキャナは、スキャンする対象をセットする回転テーブルと取り込み装置の位置合わせが自動で調整できるようなボックス型の装置である。導入した装置はボックス型のため取り込む対象のサイズが限られているというデメリットはあるが、スキャンの度にテーブルと装置の位置合わせやキャリブレーションの設定などの調整が不要であるため、より取り込み作業が簡易にできるものである。

3次元プリンタは、Zコーポレーション社のZ printer 310 Plus Systemを導入した(図3)。3次元プリンタは、加工が容易で有害な廃液などの廃棄物の処理が不必要であること、後処理が必要な補助材が不要なことなどを主な選定理由とした。

3次元CADソフトはライノセラスを導入した(図4)。3次元CADソフトについては、多様なデータフォーマットを取り扱うことができ、操作が解りやすいものであ

ることや、将来陶磁器関連企業などがソフトを導入する際に、比較的安価であることなどを条件とした。

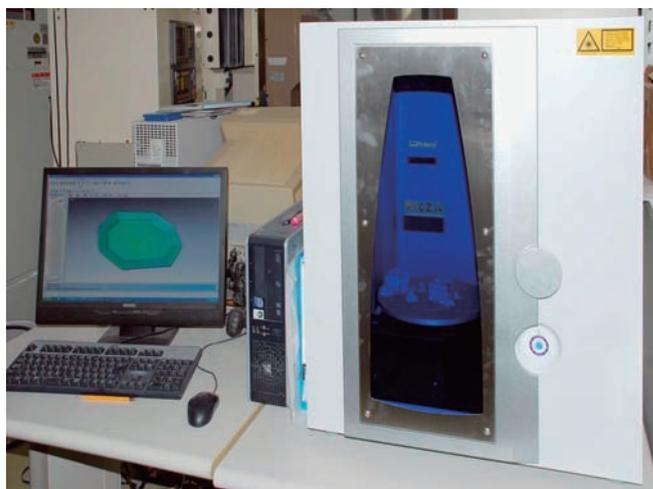


図2 3次元スキャナ



図3 3次元プリンタ

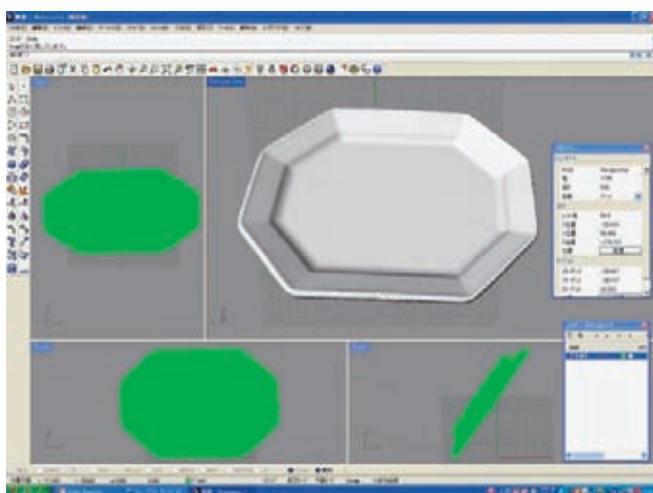


図4 3次元CADソフト画面

3. 結果と考察

3.1 NC加工機によるデータ加工の予備実験

既存の3次元NC加工機の加工精度などを確認するため実験を行った。既存のNC加工機の加工精度は最小φ0.5mmで、加工範囲は600mm×300mm×300mmのサイズまで加工ができるものである。今回の実験では0.1mmの送りピッチで仕上げ加工を行った。

曲面の加工結果を図5に示す。図5は蒲鉾型の頭頂部のマイクロSCOPEで観察した拡大画像である。図が示すように、フラットエンドミルでは溝状の切削治具の軌跡が顕著に見られた。溝の幅は送りピッチと同等の0.1mmであった。ボールエンドミルでの加工では表面が極めて滑らかな仕上げであった。ボールエンドミルではディンプル状の軌跡が見られた。今回はφ6mmのエンドミルの径で加工ピッチは0.1mmで加工したが、曲面部分では、フラットエンドミルでは切削治具の溝が入るためボールエンドミルの方が適しており、エッジ部分や平面の切削には面を平滑に削るフラットエンドミルが適していることが解った。加工方向についても加工面の形状によって適した加工軸を選ぶ必要があると考えられる。これらのことから、加工する面の形状によって使用に適したエンドミルの先端形状を選ぶ必要があり、荒加工、中加工、仕上げ加工に応じたエンドミルのサイズ、加工ピッチおよび加工方向の設定が必要であることが確認できた。

これらの予備実験の結果、加工工程ごとのエンドミルの交換やその都度行わなければならない位置合わせなどの手動での作業による精度や作業効率が損なわれることが明確となった。このことから、導入する装置

にはオートツールチェンジャー機能が不可欠である。

3.2 3次元入出力装置の導入と開発プロセスの検討

今回導入する装置は、製品の取り込みから加工、立体物の出力までのプロセスにおいて、データの精度保持、実物を立体で確認できるシステムを目的としており、加工精度については、入力から出力まで0.2mmピッチの加工精度を前提としてシステムを検討した。

3次元スキャナでは、簡単な形状から複雑な形状まで取り込む実験を行った。取り込みの精度は0.2mmで、いくつかの方向から取り込んだ画像を専用のソフトで張り合わせるもので、張り合わせの作業はある程度自動で処理できるが、陰になる部分がスキャンできずデータが欠如するため、そのデータの補正には時間を要した。

3次元CADソフトでは、3次元スキャナで取り込んだデータの加工とデータの新規作成に取り組んだ。取り込んだデータは簡単に拡大縮小、自由変形ができ、皿や飯碗などのサイズ展開やプロポーシヨンの変形などに利用できることが確認できた（図6）。

3次元プリンタは、最大で21cm角の立方体まで造形できるもので、造形時間が短時間でできることや、石膏粉末の中で造形するため形状を固定する補助材料が全く不要であるなどのメリットがある。造形後の表面は粉状になっており強度も弱いが、造形後、水を含浸させると全体が硬化するため、粉状の表面を磨いて仕上げることもできた。造形品は0.08mmの積層ピッチで造形できるため、精度についても試作見本を立体として確認するには十分であり、実際に見本を手にとって確認できるため、今後の利用も大いに期待できる。



図5 加工表面の拡大画像



図6 3次元CADソフトで展開した製品見本

4. まとめ

今年度は、製品開発プロセスにおける3次元プロセスの導入のために、予備実験および装置の導入を行った。今回解ったことは下記の通りである。

- (1) NC加工機は、工具のサイズφ6mm、ピッチ0.1mmで十分な仕上げ精度が確認できた。
- (2) 工具の交換、位置合わせは手動ではかなり困難で効率に課題があるため、導入するNC加工機には、オートツールチェンジャーが必要である。
- (3) 3次元スキャナは、取り込み精度が0.2mmであり条件を満たしているが、対象物に陰になる部分がある

場合、データの補正に時間を要した。

(4) 3次元CADは、取り込んだデータ、作成したデータを容易に拡大縮小、変形することができた。

(5) 3次元プリンタは、0.08mmの積層ピッチで造形できるため、試作見本を立体として確認するには精度も十分であり、実際に原寸の見本を手にとって確認できた。

次年度は、NC加工機を導入して直接石膏型（捨て型）の自動加工について実利用のための検討を行う。また、全体の3次元装置による開発プロセスの確立のため、開発のための精度、コスト、期間などのファクターについての最適化に取り組む予定である。

天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた 衛生害虫忌避製品の開発（その1）

長崎県窯業技術センター 阿部久雄・木須一正
長崎県立大学シーボルト校 上田成一
株式会社シモダアメニティーサービス 下田智博

要 約

天然物精油を蒸気として徐放する、天然物精油／粘土鉱物複合試料のうち、ダニ忌避活性をもつ素材の製品化を目的として、(1)市場調査、(2)素材の改良、(3)造粒品・塗工紙の試作、及び(4)ダニ忌避試験を実施した。ヒノキチオールとパラフィンを種々の割合で粘土鉱物へ接触させると、いずれも粘土鉱物（モンモリロナイト）の層間に進入し、空気中でのヒノキチオールの徐放が確認されたが、防ダニ試験（致死評価；コナヒョウダニ）では、ヒノキチオールを23mass%添加した試料のみが防ダニ活性が陽性であった。試料42.5mass%に珪石粉とロジンを配合して作製した造粒試料は、試料単独に比べて防ダニ試験での活性は弱められたが、フィールド試験（和室）では5ヶ月間に亘りダニ忌避効果を維持することができた。また、コナヒョウダニに限らず、ツメダニに対する忌避効果が確認されたことにより、ダニの種類によらない忌避材開発の可能性が示唆された。天然物由来の本研究の試料は、環境への配慮、安全性の観点において、業務用化学薬剤と比較して有利であり、今後、「総合的な害虫管理（IPM）」の中で、物理的防除等との併用による活用が期待される。

キーワード：モンモリロナイト、ヒノキチオール、複合材料、精油、徐放、ダニ忌避、フィールド試験

1. はじめに

地球の温暖化や家屋の気密化に伴って、ダニなど衛生害虫への対策は需要が増している。従来、有力な手段であった化学薬剤を用いる害虫駆除は人にとっても有害なため、近年、その使用量は減少の一途を辿っており、これに代わる手段が求められている¹⁾。

著者らは、昆虫忌避や野菜鮮度維持機能をもつ天然物精油と粘土鉱物を、製造プロセス時間の大幅な短縮、原価の低減につながるドライプロセスによって複合化する方法を見出した²⁾。この複合材料は数ヶ月にも亘り生理活性物質の蒸気を放出する性質をもっているが、そのなかのいくつかはダニを忌避する性質、すなわち防ダニ活性をもつことがこれまでの研究で確認されている²⁻³⁾。この複合材料は、使用後は土に還るなど、人や環境にやさしく、衛生害虫忌避材料として有望である。

本研究では、この蒸気徐放性の材料を用いた防ダニ製品の開発を進めるため、防ダニ製品市場の調査、複合材料の改良と形態付与、及びフィールドでの能力評価を実施した。

2. 市場調査・開発の方向性

2.1 市場全体規模について

殺虫剤、防虫剤の2006年度における市場規模は1,050億円であり、2001年度から5年連続で減少している。その中で、家庭用のダニ・不快害虫用殺虫剤は1980年以降に形成された比較的新しい市場であり、その規模は約80億円である。2003年頃に減少傾向にあったが、この数年は横ばいもしくは暫増傾向にある。また、ゴキブリ用殺虫剤の市場規模は約100億円であり、この10年間は横ばい傾向にある¹⁾。このように、ダニ・不快害虫用殺虫剤の市場は安定傾向にあり、殺虫剤、防虫剤全体の市場傾向と異なる。また、こうした国内における家庭用殺虫剤のメーカーは大手4社が95%のシェアを有しており、トップブランドの占める割合は50%以上となっている⁴⁾。さらに家庭用殺虫剤の販売チャンネルは、薬局・ドラッグストアが主流で、その他にスーパーマーケット、コンビニエンスストア、ホームセンターなどがあるが、そのシェアは既に固まったものとなっており、市場への新規の参入を難しくしている。

2.2 セグメント予測（参入可能な市場）

上記の家庭用殺虫剤・防虫剤と階層の異なる市場として害虫駆除サービスがある。業務用の害虫駆除サービス業はターマイトコントロール(TC)とペストコントロール(PCO)に分類されている。TCは主に一般住宅向け、PCOは食品、厨房、ビルメンテナンス等が対象である。業界の市場規模は、2004年度現在で2,800億円であるが、年々、暫減傾向にある⁵⁾。

こうした市場規模の減少は、衛生害虫駆除サービスの需要減に基づくものではなく、薬剤散布による過敏症など健康被害が懸念されることや環境負荷への一般の関心が高まり、徐々に進行してきたと考えられている。こうしたことから、シロアリ業者などではIPM(Integrated Pest Management)という手法に取り組み始めている⁵⁾。IPMとは、薬剤による防除のみに依存するのではなく、物理的防除、サニテーション、進入防止策などの様々な防除対策を組み合わせ、総合的に害虫の管理を行う手法である。調査に重点を置き、そのデータを基に施工管理を行うため、人の生活や健康面に配慮したものとなっている。現在、シロアリ、ゴキブリ駆除ではIPMによるビジネスが既に始まっているが、ダニ・不快害虫防除へのIPMの適用は未開発であり、これからの分野である。

2.3 製品開発の動向

一般用のダニ・不快害虫用殺虫剤の市場傾向は前記のとおりであるが、業務用の不快害虫殺虫剤には、エトフェンプロックス(ピレスロイド系)、フェントリン、ペルメトリン、ジクルボスなどの化学薬剤が用いられている⁶⁾。

防ダニ、防虫に関する特許出願を特許庁編集の特許マップ(1978~2000)⁷⁾で見ると、これらは害虫防除のなかに分類され、農薬分野の全特許出願件数31,211件のなかで、防ダニ剤3,158件、誘引・忌避剤1,321件と、合計で約15%を占めている。害虫防除分野の出願は1982年頃から増加している。また、害虫防除分野において特筆すべきは、天然生理活性物質に関する出願が1984年頃から急増し、400件余りに達していることである。その多くは日本国内から出願されたもので、日本国内における安全性、環境への配慮を反映したものであると同時に、有機合成農薬の開発が減少し、天然物由来の物質への可能性を探る傾向が現れたためであるとされている。

2.4 市場に適合する製品の想定

既述のように天然物を用いる害虫防除が求められているが、著者らは過去数年間の研究において、天然物もしくはその抽出物の中から、防ダニ・昆虫忌避効果をもたらす揮発性物質を見出し、これらを粘土鉱物と複合一体化することにより、揮発性物質を徐々に放出する材料(以下ガスタイプナノシート)の開発を行っている^{2,8)}。今後の製品形態として、原末の造粒、小袋化、シート化などが想定される。

3. 実験方法

3.1 有効成分

ガスタイプナノシート試料の防ダニ効果は、これまでにシンナムアルデヒド、オイゲノール、ヒノキチオール及びベンジルイソチオシアネート(BITC)を複合化した各ナノシート試料において確認されている^{2,3)}。いずれもスクリーニング試験(暴露法)により防ダニ活性陽性(コナヒョウダニ)と判定された。上記試料はいずれも固有の芳香をもつが、ヒノキチオールのナノシート試料は穏やかな木材芳香であり、家屋との一体化が期待できることから、以後の素材評価はヒノキチオールナノシート試料に絞って行った。

3.2 試料の作製、評価および形態付与

本研究では素材の原料原価を抑える観点から、ヒノキチオールの必要十分な配合量を見出すため、モンモリロナイト(クニミネ工業製、クニピアF、以下「粘土」と表記)に、ヒノキチオールを、23、12、8、4、2mass%と、その添加量を段階的に減少させ、いずれも遊星ボールミルによって500rpm、15min攪拌・混合し、ヒノキチオール粘土接触試料を作製した。

また、上記とは別にヒノキチオールに加えてパラフィンの複合化を試みた。粘土に対しパラフィン(和光純薬製、融点55℃)を23、21、19、15、0mass%と加え、これらをそれぞれ遊星ボールミルにとり、攪拌・混合し、粘土との接触試料を作製した。次に、これらの試料にヒノキチオールを0、2、4、8、23mass%と段階的に添加し、それぞれ攪拌・混合を行って、パラフィンヒノキチオール粘土接触試料を作製した。

得られた試料をスライドガラス上に展開し、薄膜X線回折により粘土の底面間隔の拡がり測定することにより、ヒノキチオールの粘土への複合化を確認した。また、試料をシャーレにとり25℃に保ち、試料の蒸気徐放に伴う有機物減少をCHNコーダーにより測定した。

に試料の加熱による変化を示差熱分析により調べた。

上記 ナノシート試料42.5mass%に、珪石粉42.5mass%、ロジン15mass%を配合し、遊星ボールミルにて200rpm・10min混合攪拌し、ナノシート試料を配合した造粒体を作製した。

また、上記ナノシート試料の2%エチルアルコール懸濁液を調製し、これに0.5%のロジンを加え、2粒体ノズル型のスプレーガンにより、濾紙上に噴霧し、ナノシート塗工紙を作製した。

3.3 防ダニ活性評価

ナノシート試料の防ダニ活性を評価するために、小型シャーレと腰高シャーレを用いた、暴露法および防ダニ効果の持続性試験の2試験を実施した。供試料として、ナノシート試料（以下、粉末状試料とする）およびナノシート造粒体（以下、造粒体試料とする）を用い、以下に示す方法で評価した。

①暴露法：小型シャーレ(φ45mm, 約21cm³)を用いた。シャーレに臭化カリウム飽和水溶液を入れて湿度を80%に保ち、供試料100, 200mgとダニ10匹を入れたメッシュ袋を1袋入れてパラフィルムで封をした後（図2）、25℃で24時間暴露後、実体顕微鏡を用いてダニの生死を観察し死亡率を求めた。

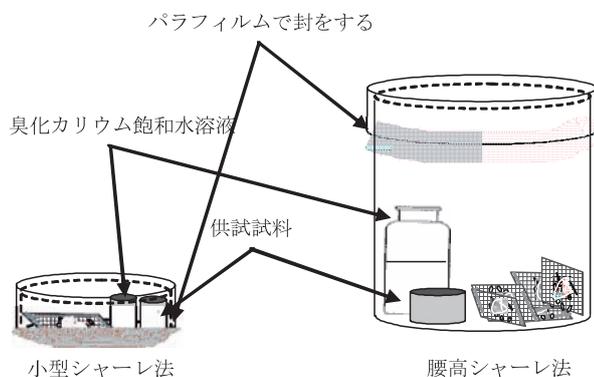


図2 防ダニ試験方法（暴露法）

②持続性試験：暴露法終了後、シャーレの蓋を開放し、供試料を1～80日間室内環境に暴露させ、その間8～11回、暴露法と同様に試験を実施し、防ダニ効果がみられなくなった時点で終了した。

3.4 フィールドにおける防ダニ活性評価

①フィールド：防ダニ活性評価に当たり、4人家族が居住する集合住宅の畳6畳間2室をフィールドとして使用した（図3参照）。図中A室には、ヒノキチオール

ナノシート造粒体（以下試料と記載）90gを各30gずつに分けて、不織布の袋に収納し、各室の入口を除くコーナーに設置した。不織布の袋からはナノシート造粒体試料からの揮発成分が徐々に放出される。B室はコントロールとして、ナノシート造粒体を設置せずに、測定の対象とした。測定期間中*は掃除機の使用を週1回とし、殺虫剤、アルコールの使用など、ダニ発生の抑制につながる行為を規制した。（※測定期間は第1回目：平成19年1月5日～6月13日、第2回目：平成20年1月8日～3月25日）

②計測方法：生ダニ数の計測に当たっては、各室の畳の半畳の面積の表面を、ダニ捕獲用のフィルターを付した掃除機で吸引し、フィルターに捕獲された生ダニを実体顕微鏡で観察しつつ計測した。また、畳の水分、粉塵量、真菌数（カビ）の測定を必要に応じて実施した。計測は概ね2週間に1回行った。

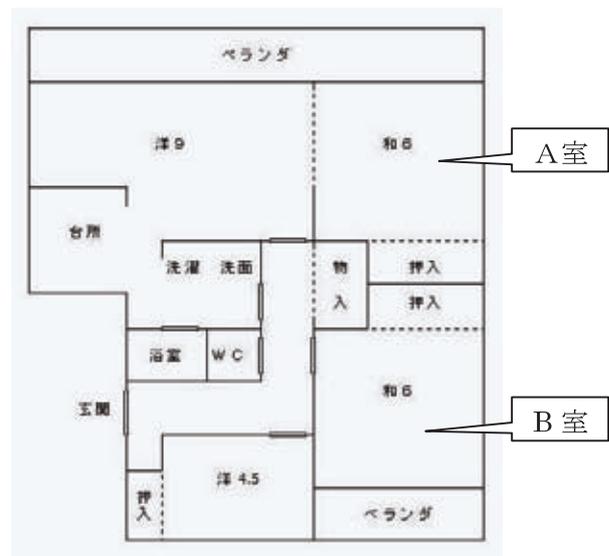


図3 防ダニフィールド試験を実施した住宅間取り図

4. 結果及び考察

4.1 素材の改良

図4にヒノキチオール原体（以下原体）とその粘土複合試料（以下粘土複合試料）の示差熱分析結果を示す。原体は50℃付近に融解による吸熱を示すが、複合試料においても同温度で吸熱を示すことから、粘土複合試料表面には層間進入していない原体が存在するものと考えられる。また、温度上昇に伴い、原体は気化による緩やかな吸熱を経て、250℃で一気に消失している。一方、粘土複合試料は緩やかな発熱の後、270℃付近から燃焼による発熱が生じており、ヒノキチオール

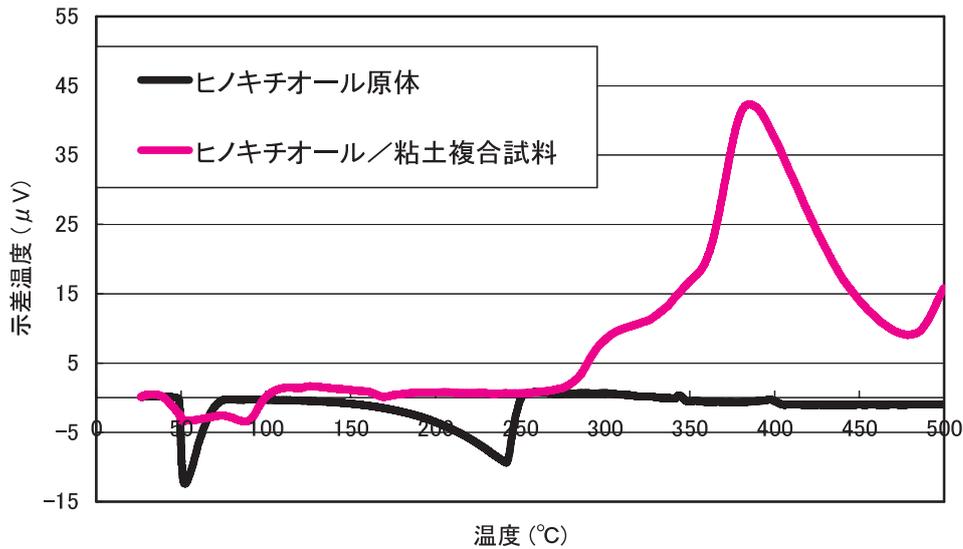


図4 ヒノキチオールとその粘土複合試料の示差熱分析結果

は粘土複合化により熱に対して著しく安定となっていることが分かる。

粘土に対するヒノキチオール添加量を23、12、8、4、2mass%と段階的に減少させて作製した試料の底面間隔を、薄膜X線回折により測定すると、23mass%配合試料のみ底面間隔が広がっており、これより添加量が少ない試料では、粘土試料の底面間隔の広がりが確認できなかった。

このことから、ヒノキチオールを粘土層間へ進入させるためには、ヒノキチオール添加量が一定量以上になる必要があると考えられる。一定量に満たないヒノ

キチオールは粘土粒子の表面や粒子間に存在し、粘土層間への進入に与らないものと考えられる。したがって、粘土試料へのパラフィンの添加は、パラフィンを粘土粒子の表面及び層間へ予め導入することにより、次に添加するヒノキチオールを粘土層間へ優先的に導入することを目的として行った。

粘土へのパラフィン添加量を23、21、19、15、0mass%と段階的に減らし、ヒノキチオールを0、2、4、8、23mass%と段階的に増加させた試料の薄膜X線回折図を図5に示す。パラフィンのみ添加した試料では底面間隔は約1.22nmであり、一方、ヒノキチ奥ルの

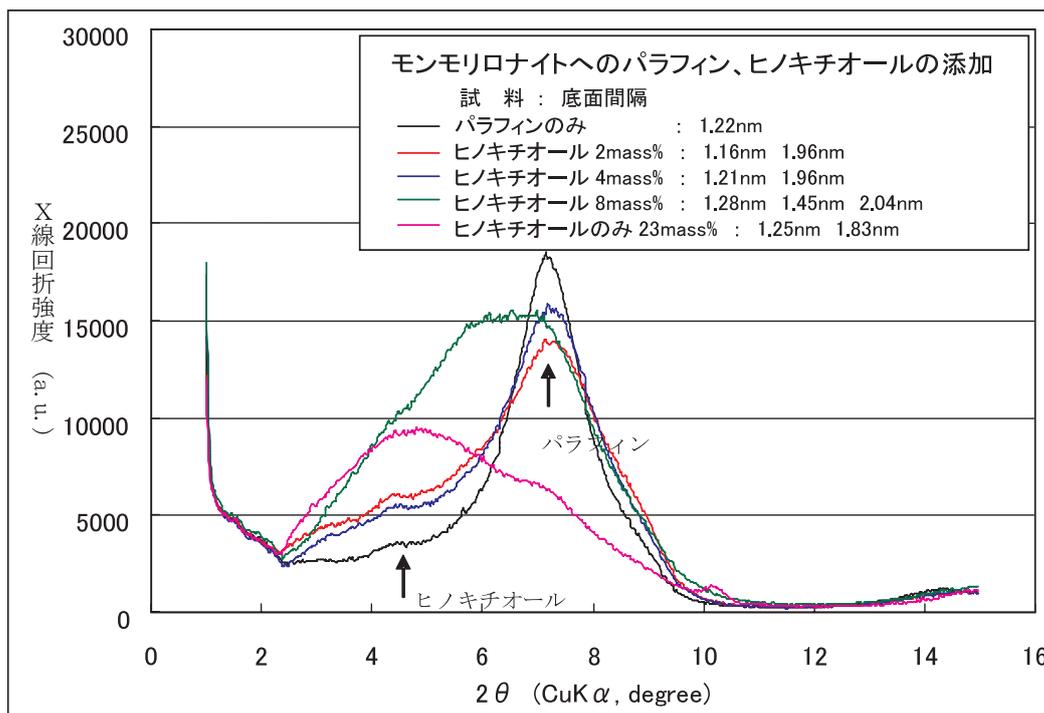


図5 パラフィン-ヒノキチオール-粘土接触試料の薄膜X線回折図

み添加した試料の底面間隔は約1.83nmである。パラフィンとヒノキチオールを相補的に添加した試料では、ヒノキチオール添加量の増加に伴って、ヒノキチオールの層間進入による1.83nmのピークが新たに加わっている（パラフィンによるピークは減少）。このことから、パラフィンとヒノキチオールはいずれもモンモリロナイトの層間に進入しており、しかもその進入は補完的であるものと考えられる。

パラフィン21mass%、ヒノキチオール2mass%を粘土と接触させて得た試料を、ドラフトチャンバー内、25℃にて空気流と接触させたところ、実験開始直後の炭素含有量は18.3mass%であったが、25日後には17.9mass%へと微量ながら減少を確認したことから、パラフィンとヒノキチオールを相補的に導入した試料においても、ヒノキチオールの徐放が起こるものと考えられる。

4.2 各試料の防ダニ活性

ヒノキチオール添加量を段階的に増やして作製した試料の防ダニ活性を暴露法で評価したところ、ヒノキチオールを23mass%添加した試料のみが防ダニ活性陽性であった。この結果は、ヒノキチオール添加量が23mass%のときのみ、粘土の底面間隔の拡がり認められたことと対応している。したがって、ヒノキチオール／粘土複合試料の防ダニ活性は、前節のX線回折に

よる底面間隔の結果と併せ、粘土層間内に進入したヒノキチオールによってもたらされていることは明らかである。表1にヒノキチオール-粘土複合試料（以下粘土複合試料）に同量の珪石粉を加え、ロジン配合量を変化させて作製した造粒試料の防ダニ活性を示す。ヒノキチオール添加量23mass%の粘土複合試料を用いたとき、ロジン配合量が15、10mass%のとき、ダニの死亡率は10%に満たなかったが、ロジン配合量を5%に減少させると、暴露直後におけるダニ死亡率は概ね100%になったが、暴露日数10日が経過するとその死亡率は約20%に低下した。なお、ヒノキチオール配合量が12mass%の粘土複合試料を用い、ロジン配合量5mass%で作製した試料は、暴露直後にダニ死亡率10%であったが、10日後には0%となり防ダニ活性が消失した。

4.3 フィールドにおける効果

ヒノキチオールナノシートの造粒体（ヒノキチオール23mass%を42.5mass%配合）の造粒体を使用し、6カ月間に亘り生ダニ数の変化を計測した結果を図6に示す。試料を設置したA室においては、室温が15℃程度の1月から3月にかけて生ダニの発生は見られなかったが、試料を設置しないB室においては2週間後に既に生ダニが観察されている。また、一般にダニの活動が活発になるとされる18℃以上となる3～4月以降も、試

表1 ヒノキチオールナノシート造粒体の防ダニ活性

供試試料 (1g)	ヒノキチオール添加量 (mass%)	ロジン配合量 (mass%)	暴露日数	暴露日数
			0日	10日
			ダニ死亡率	ダニ死亡率
造粒体 1	23	15	0	—
			0	
			0	
			0	
			10	
造粒体 2	23	10	10	—
			0	
			10	
			0	
			0	
造粒体 3	23	5	100	20
			90	30
			100	20
			100	10
			100	0
造粒体 4	12	5	10	0
			10	0
			10	0
			10	0
			10	0

(※ヒノキチオール粘土複合試料、珪石粉を同量配合しロジンを加え作製)

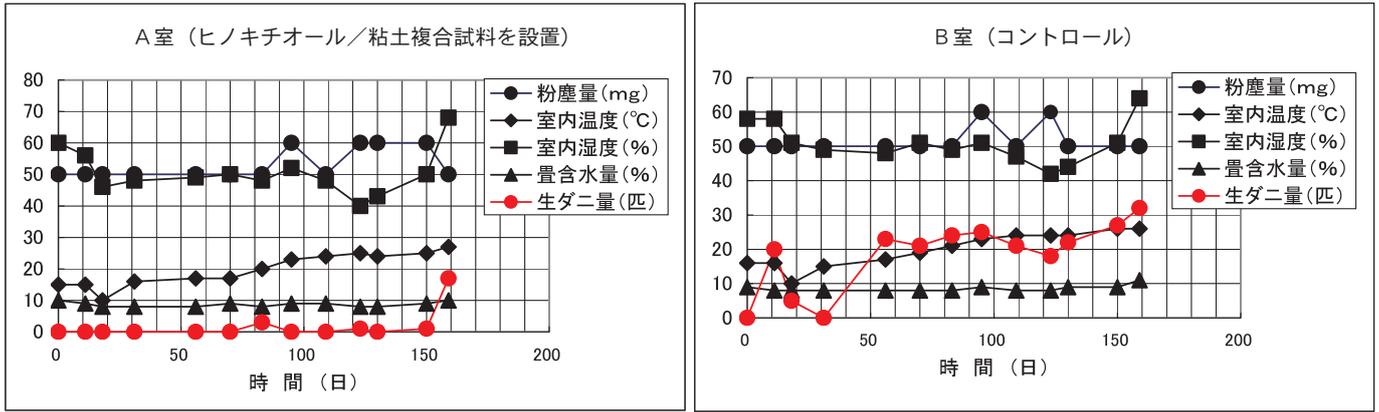


図6 和室における生ダニの計測結果
（A室：ヒノキチオールナノシート造粒体を設置、B室：コントロール（設置せず））

料を設置したA室においては、設置後概ね6カ月に亘り生ダニが観察されなかったが、B室においては半畳当たり20～30匹の生ダニがコンスタントに計測された。このように、試料設置以外はほぼ同条件にあるA室、B室において、生ダニ数の差異が明らかに認められたことは、供試料による著しいダニ抑制効果を示すものである。

次に、ヒノキチオール配合量12mass%のナノシートを用いて作製した造粒体を、上記と同様にA室に設置し、生ダニの発生を観察した結果を図7に示す。試料を設置したA室においては、設置2週間後に一度計測された以外は、生ダニ数は概ね1匹／半畳に抑制されているが、試料を設置していないB室においては最高で6匹／半畳の生ダニが観察された。

以上のように、防ダニ試験（室内検定）において充

分な活性を示さなかった試料においても、フィールド試験（和室）では5カ月間にも亘るダニ抑制効果が示された。これは、防ダニ試験では死亡したダニ数を計測しているのに対し、フィールド試験では生ダニ数を計測していることにも起因していると考えられる。なお、上記のフィールド試験において観察されたダニはツメダニであり、防ダニ試験に用いられたコナヒョウダニではなかった。ダニの種類が変わっても試料の抑制効果が有効であることを示すものである。

4.4 試作品

ヒノキチオール粘土複合試料42.5mass%、珪石粉42.5mass%、ロジン5mass%を配合して作製した造粒体、同造粒体のフィールド供試料（500g入り）、粘土複合試料の噴霧により作製した塗工紙を図8に示す。

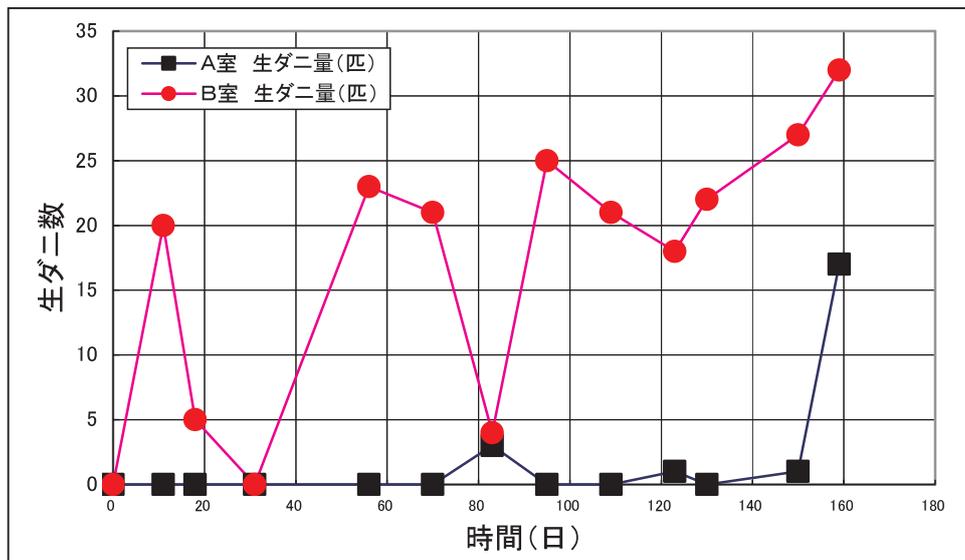


図7 ヒノキチオールを少なく配合したナノシートの造粒体*によるダニ抑制
（※ 造粒体4：ヒノキチオール配合量12mass%の粘土複合試料を42.5%含有）



図8 ヒノキチオール-粘土複合試料を配合して作製した造粒品（左）と同フィールド供試料（中），噴霧塗工紙（右）

4. まとめ

本研究において得られた知見をまとめると次のとおりである。

- (1) 防ダニに関わる市場について調査・分析し、今後の開発の方向性を示した。
- (2) 薄膜X線回折により、ヒノキチオールを23mass%添加して作製した粘土複合試料は、粘土層間にヒノキチオールが導入されていることが確認されたが、ヒノキチオール添加量12mass%以下の試料では層間導入が確認できなかった。
- (3) ダニ死亡率で評価する防ダニ試験（室内検定）では、ヒノキチオールを23mass%添加して作製した粘土複合試料のみが防ダニ活性陽性を示し、ヒノキチオール添加量12mass%以下の試料では陰性となった。これは上記の底面間隔の結果と対応している。
- (4) 粘土にパラフィンを接触させた後、ヒノキチオールを接触させる方法により、ヒノキチオール添加量が12mass%以下でも、粘土試料の底面間隔の拡がり、すなわち粘土層間へのヒノキチオールの導入を確認した。
- (5) ダニ死亡率により評価する防ダニ試験において防ダニ活性陰性の試料を、珪石粉とロジンを配合した造粒試料（粘土複合試料の含有量42.5mass%）を、フィールド試験（和室）に供したところ、生ダニ抑制効果を5カ月に亘り示した。また、コナヒョウダニに限らず、ツメダニに対する忌避効果を確認できたことにより、ダニの種類によらない忌避材としての可能性が示唆される。
- (6) 造粒試料の他に粘土複合試料の噴霧による塗工紙を作製した。今後のフィールド試験等への利用が考えられる。

付 記

本研究は、平成19年度長崎県科学技術振興局課題公募型共同研究「天然物を活用した衛生害虫防除製品の開発」、及び平成19年度科学技術振興機構の可能性試験「天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた衛生害

虫忌避製品の開発」によりなされたことを付記する。また、第2節「市場調査・開発の方向性」は、著者らによる文献調査の他に、平成18年度長崎県ビジネス化支援センター事業成果を参照したことを申し添える。

文 献

- 1) 矢野経済研究所、「PCO・TCO・薫蒸サービスの市場実態と中期展望」、pp.31-33、2006
- 2) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、他9名、「粘土鉱物系複合材料とその製造方法、」特開2007-291097
- 3) 長崎県科学技術振興課、連携プロジェクト研究事業報告書「生理活性機能をもつ無機有機複合材料の開発と応用」、pp.9-11、2007
- 4) みずほ情報総研株式会社、平成19年度長崎県産学官ビジネス化支援事業報告書、第3章、p.20、2008
- 5) 矢野経済研究所、PCO・TCO・薫蒸サービスの市場実態と中期展望、pp.46-55、2006
- 6) 赤松清、藤井昭治、林陽、動物忌避材の開発、シーエムシー出版、pp.205-215(2004)
- 7) 特許庁、特許マップ「農薬」、pp.12-16(2000)
- 8) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、「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」、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、1-5(2006)
- 9) 阿部久雄、「生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の研究」、平成19年度産学官連携広域分野型技術交流会第2部予稿集、熊本市、平成19年8月10日、pp.7-8
- 10) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、「生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の開発」、平成19年度九州・沖縄地域公設試&産総研合同成果発表会講演予稿集、福岡市、平成19年10月24日、pp.17-20

—受託研究—

天然物精油／粘土鉱物複合材料を用いた 衛生害虫忌避製品の開発（その2）

長崎県窯業技術センター 武内浩一、永石雅基、増元秀子
長崎県立大学シーボルト校 上田成一、久保由紀子

要 約

ダニに対する顕著な忌避効果が認められているヒキフォルと粘土鉱物の複合材料について、複合材料の製造条件と結晶構造との関係、複合材料からのヒキフォルの徐放期間と耐水性、また蒸散されたヒキフォルの濃度測定方法について検討した。粉末X線回折の結果から、ヒキフォルは粘土鉱物の層間に導入されていると考えられる。赤外吸収分光分析の結果からは、層間に導入されたヒキフォルは分子構造を大きく変えることなく存在していると考えられる。これらの結果、ヒキフォルは分子構造の7員環面を粘土鉱物の層状構造と平行にして分布していると推定される。複合材料からのヒキフォルの徐放効果と耐水性を確認するため、トリメチルモノクロロシラン（TMS）の添加量を変えた長期間の徐放試験を行った結果、TMSの添加量は徐放効果に関係しないことが明らかとなった。さらに流動パラフィンを導入した試料を用いた水中での耐水試験とその後の暴露試験の結果からは、耐水性の確保はTMS処理のみで十分であることが示された。ヒキフォルの蒸散挙動のデータを得るため、密閉容器中での蒸散濃度をガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。その結果、空気中のヒキフォル蒸気は個体分と指数関数的な関係にあること、またヒキフォル蒸気の比重が空気より重く、徐放されたヒキフォル蒸気が空間の下部に留まる性質が明らかとなった。

キーワード：ヒキフォル、粘土鉱物、層間、徐放効果、耐水性、蒸散濃度

1. はじめに

地球温暖化、ペットの飼育及び住宅の気密化などの影響から、家庭におけるダニや蚤などの衛生害虫の発生が増加しており、その対策として安全で効果がある駆除剤が求められている。そして、当所ではこれまでに他の県研究機関、県立大学および企業などと共同して昆虫忌避や野菜鮮度保持などの機能を有する天然物精油と粘土鉱物を複合化した材料の研究開発を行ってきた。特に、新開発のドライプロセス（特願 2007-096947）では数種類の精油成分を粘土鉱物（モンテリオン）と複合化し、防ダニ活性やイチゴ灰色カビ抑制を確認した。また、粘土鉱物の表面をシリル化して疎水性を付与することにより、徐放期間の延長を可能とした（特願 2008-089409）。本研究ではダニに対する顕著な忌避効果が認められているヒキフォルと粘土鉱物の複合材料について、複合材料の製造条件と結晶構造との関係、複合材料からのヒキフォルの徐放期間と耐水性、また蒸散されたヒキフォルの濃度測定方法について検討した。

2. 実験と結果

2.1 複合材料の構造の推定

天然モンテリオン（ケピアF）にヒキフォル（HT）を複合化した複合材料を作製し、粉末X線回折装置（XRD）と赤外分光光度計（FT-IR）を用いて構造を推定した。合成方法はドライプロセスである。遊星ボールミル容器に所定量のHTとトリメチルモノクロロシラン（TMS）を加え、これに230℃で熱処理を施し粘土の層間に存在する水を予め完全に脱水したケピアFを加え、回転数500rpmで15分間混合し、モンテリオン／ヒキフォル複合材料（[MONT/HT]）を作製した。

脱水したケピアFと、作製した[MONT/HT]のXRDパターンの一例を図1に示す。脱水したケピアFでは底面間隔を示すピークが1.2nm付近に存在するが、ヒキフォルが導入されたことによりピークが1.2nmと1.9nmのふたつに分離している。図1ではヒキフォルに同定される回折線は認められないので、遊離したヒキフォルは存在しないと考えられる。この試料のIRパターンを図2に示す。図2からはモンテリオンのパターンに加えて、波数1400 cm⁻¹付近にHTの吸収線が認められる。これにより、ヒキフォルが

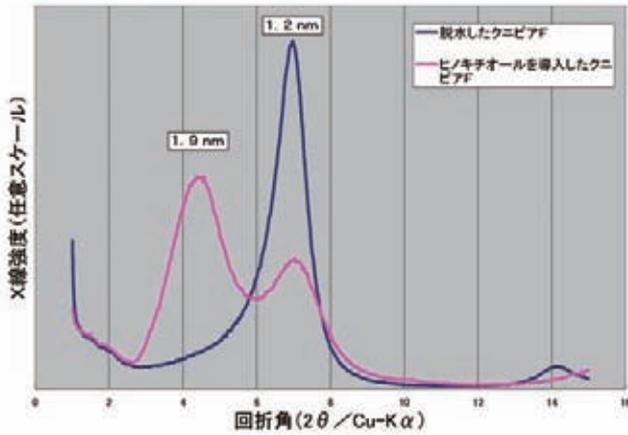


図1 モンモリロナイト／ヒノキチオール複合材料の粉末X線回折パターン

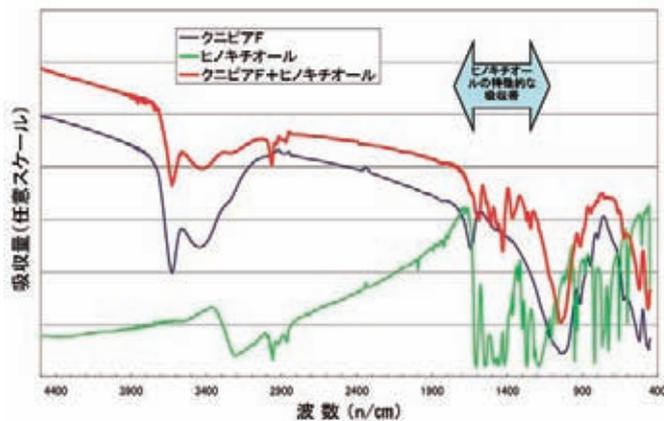


図2 モンモリロナイト／ヒノキチオール複合材料の赤外吸収スペクトル

モンモリロナイトの構造に入り込み複合材料を構成していると考えられる。

さらに、ヒノキチオールの分子構造（図3）から推定した分子の大きさは、 $1.0 \times 0.6 \text{ nm}$ 程度の鎖状をしていると考えられる。図1のピークのうち、 1.2 nm がモンモリロナイトの層間隔に相当するので、 1.9 nm との差分である 0.7 nm がヒノキチオールが分布する空間の大きさと考えられる。この大きさはヒノキチオール分子の厚み方向のサイズ（ 0.6 nm ）に対応している。これらの考察から、複合材料中ではヒノキチオールは7員環面をモンモリロナイトの層状構造と平行にして分布（インターカレート）していることが推定できる。有機無機複合材料には「ピラードクレイ」といわれるような、層状構造に直交する形態で有機物が強く結合する種類もあるが、本材料はそのような構造ではなく、弱い結合になっていると考えられる。

次に、合成マカ（ソマシフME-100）にヒノキチオールを複合化した複合材料を作製し、構造の推定を行った。合成方法と測定方法は天然モンモリロナイトと同じである。得られた試料のXRDパターンを例を図4に示す。ヒノキチオールが導入さ

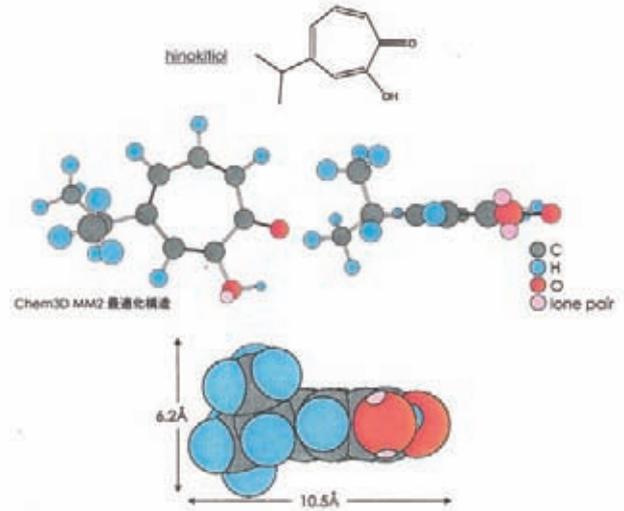


図3 ヒノキチオールの分子構造

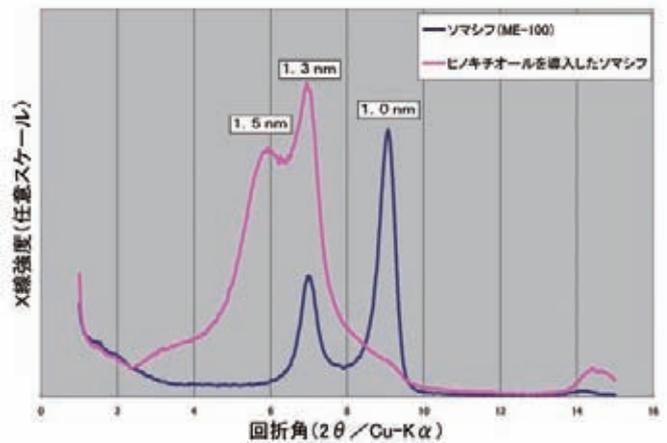


図4 合成マカ／ヒノキチオール複合材料の粉末X線回折パターン

れたことにより、底面間隔を示すピークが 1.5 nm と 1.3 nm 、 1.0 nm に認められる。この試料のIRパターンを図5に示す。XRDのデータから遊離したヒノキチオールは存在しないと考えられ、またIRでは波数 1400 cm^{-1} 付近のヒノキチオールの吸収線が認められることにより、合成マカについてもヒノキチオールが構造に入り込んだ複合材料を構成していると考えられる。図4のなかで 1.3 nm と 1.0 nm とが合成マカに、 1.5 nm が層間に存在するヒノキチオールに帰属するピークである。マカ構造では 1.0 nm が基本層間隔に相当するので、 1.5 nm との差分である 0.5 nm がヒノキチオールの分布する範囲と考えられる。この大きさはヒノキチオール分子の厚み方向のサイズ（ 0.6 nm ）に対応していると考えられ、天然モンモリロナイトの場合と同様にヒノキチオールは7員環面を合成マカの層状構造と平行に分布していると推定できる。

2.2 複合材料の耐水性の改善

複合材料を多様な形態に加工するためには、加工プ

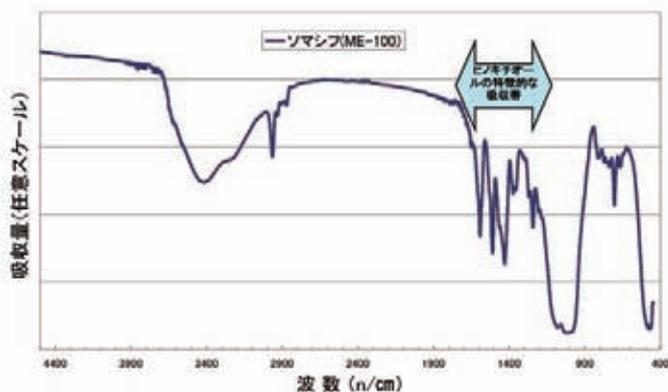


図5 合成マイカ/ヒキセル複合材料の赤外吸収スペクトル

ロセスで水を使う環境も考えられるので、耐水性の確保は実用化のためには重要な項目である。

2.2.1 粘土鉱物のシリル化密度の効果

これまでの研究で、各種のテルペン類を使って有機無機複合材料を作製する時に、トリメチルシリルチタン(TMS)を添加することにより、徐放期間の延長が可能であることを明らかにしている(特願2008-089409)。今回の試験では、モンテリオン/ヒキセル複合材料中のTMSの含有量による除放性および耐水性に対する効果を調べた。MONTに対して重量で1.5%、0.75%、0.375%のTMSを添加し、196日間の徐放特性の結果を図6に示した。ここで徐放特性は、元素分析計で測定した炭素含有量の変化で評価した。細かな変動はあるが、TMS添加量の変化に相当するほど大きな違いは認められず、また、徐放特性の順序も添加量とは一致していない。以上の結果から、TMS添加量の違いが複合材料に与える影響は大きくないと考えられ、これ以後の実験については、TMS添加量を0.75%に固定した。

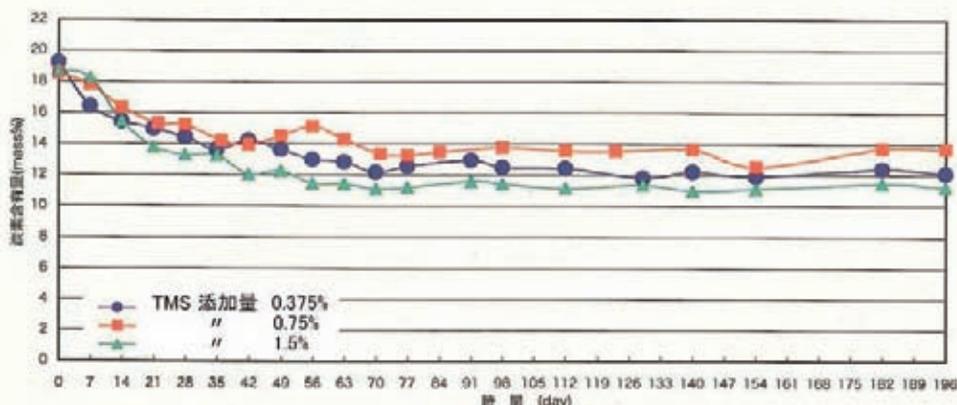


図6 モンテリオン/ヒキセル複合材料中のTMSの含有量が除放性に与える効果

2.2.2 層間へのパラフィン導入による複合材料の耐水性の改善

撥水性の物質を添加して粘土鉱物の表面に疎水膜をコーティングし、耐水性が確保できるか検討した。MONTに対して重量で10%の流動パラフィンを添加して[MONT/HT]を作製した。耐水性の評価は、以下の手順で行った。

- ビーカーに純水と試料を適量入れ、マグネチックスターラーで連続攪拌を行った。
- 所定の時間毎に懸濁液を所定量分取し、遠心分離器で試料を沈殿させた。
- 上澄み液は廃棄し、取り出した試料をドラフト内で風乾した。
- 一晩乾燥後元素分析計で測定した。

20日間の連続試験の結果を図7に示す。図7には比較のため、流動パラフィンを添加していないMONT/HTと、粘土鉱物に合成マイカ(ゾマシフME-100)を使用したヒキセル複合材料[MICA/HT]も示した。図7ではパラフィンを添加した試料で炭素含有量が多くなっているが、パラフィン添加の有無に関係なく炭素含有量は20日間減少せず、ほぼ一定値を示している。比較のため同時に試験を行った[MICA/HT]も同様の傾向を示している。さらに、20日間の連続試験を行った後の試料を回収し、ドラフト中で風乾曝露した状態で46日間放置し、所定時間毎に炭素含有量を測定した結果を図8に示す。耐水試験の開始後66日間を経過しているが、炭素含有量は変化していない。

以上より、[MONT/HT]と[MICA/HT]のどちらも、TMS処理を行った試料は長期の耐水性を有していることが明らかとなった。流動パラフィンの添加効果は、無添加の試料と比べて顕著な改善が認められず、耐水性の確保についてはTMS処理のみで十分であると考えられる。

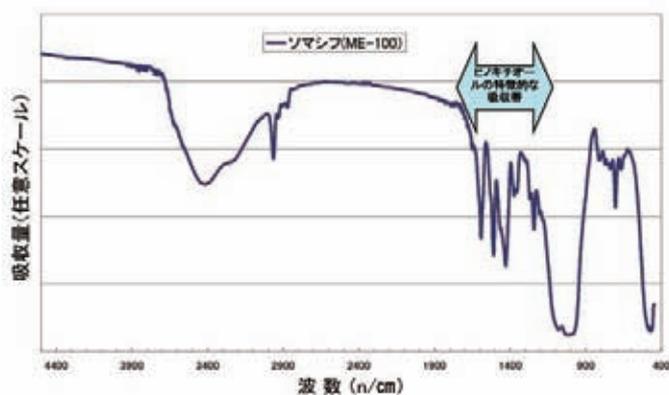


図5 合成マイカ/ヒキチオール複合材料の赤外吸収スペクトル

ロセスで水を使う環境も考えられるので、耐水性の確保は実用化のためには重要な項目である。

2.2.1 粘土鉱物のシリル化密度の効果

これまでの研究で、各種のテルペン類を使って有機無機複合材料を作製する時に、トリメチルシリルチン(TMS)を添加することにより、徐放期間の延長が可能であることを明らかにしている(特願2008-089409)。今回の試験では、合成マイカ/ヒキチオール複合材料中のTMSの含有量による除放性および耐水性に対する効果を調べた。MONTに対して重量で1.5%、0.75%、0.375%のTMSを添加し、196日間の徐放特性の結果を図6に示した。ここで徐放特性は、元素分析計で測定した炭素含有量の変化で評価した。細かな変動はあるが、TMS添加量の変化に相当するほど大きな違いは認められず、また、徐放特性の順序も添加量とは一致していない。以上の結果から、TMS添加量の違いが複合材料に与える影響は大きくないと考えられ、これ以後の実験については、TMS添加量を0.75%に固定した。

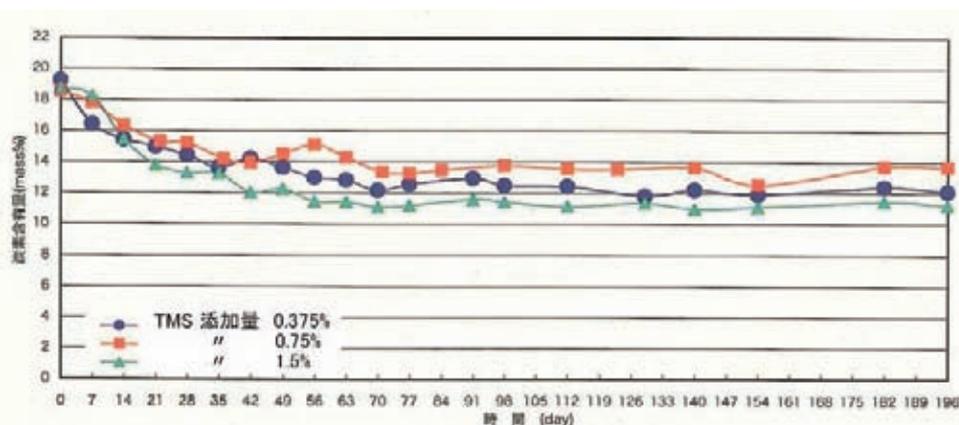


図6 合成マイカ/ヒキチオール複合材料中のTMSの含有量が除放性に与える効果

2.2.2 層間へのパラフィン導入による複合材料の耐水性の改善

撥水性の物質を添加して粘土鉱物の表面に疎水膜をコーティングし、耐水性が確保できるか検討した。MONTに対して重量で10%の流動パラフィンを添加して[MONT/HT]を作製した。耐水性の評価は、以下の手順で行った。

- ビーカーに純水と試料を適量入れ、マグネチックスターラーで連続攪拌を行った。
- 所定の時間毎に懸濁液を所定量分取し、遠心分離器で試料を沈殿させた。
- 上澄み液は廃棄し、取り出した試料をドラフト内で風乾した。
- 一晩乾燥後元素分析計で測定した。

20日間の連続試験の結果を図7に示す。図7には比較のため、流動パラフィンを添加していないMONT/HTと、粘土鉱物に合成マイカ(ゾマシフME-100)を使用したヒキチオール複合材料[MICA/HT]も示した。図7ではパラフィンを添加した試料で炭素含有量が多くなっているが、パラフィン添加の有無に関係なく炭素含有量は20日間減少せず、ほぼ一定値を示している。比較のため同時に試験を行った[MICA/HT]も同様の傾向を示している。さらに、20日間の連続試験を行った後の試料を回収し、ドラフト中で風乾曝露した状態で46日間放置し、所定時間毎に炭素含有量を測定した結果を図8に示す。耐水試験の開始後66日間を経過しているが、炭素含有量は変化していない。

以上より、[MONT/HT]と[MICA/HT]のどちらも、TMS処理を行った試料は長期の耐水性を有していることが明らかとなった。流動パラフィンの添加効果は、無添加の試料と比べて顕著な改善が認められず、耐水性の確保についてはTMS処理のみで十分であると考えられる。

13)で定量測定を行った。

具体的には、ヒノキチオールをエタノールで10 mg/mlとなるよう調整したヒノキチオールのエタノール溶液①を基に、公比1.2希釈（①を1として、エタノールを0.2追加して希釈する方法、その後は希釈した液をまた1として逐次エタノールを0.2追加して希釈）して、図14の各希釈液（②8.3mg/ml, ③7.0mg/ml, ④5.8mg/ml, ⑤4.8 mg/ml, ⑥4.0 mg/ml, ⑦3.4 mg/ml, ⑧2.8 mg/ml, ⑨2.3 mg/ml, ⑩1.9 mg/ml）を作製した。

次に、蒸散試験の試験方法では、各希釈液を含浸させた後、蒸散する濃度を測るための試験容器を図15に示す。この蒸散試験容器は内容積が約530mlで、容器内部に臭化カリウム(KBr)の飽和水溶液(湿度を80%に保持するため)を配置しており、横に注射器でガス採取するためのゴム栓を上部と下部に付けている。

また、ヒノキチオールの検量線は、1.7mgのヒノキチオールを10ccのアセトンに溶解した溶液を0.02 μ l, 0.05 μ l, 0.1 μ l, 0.2 μ lづつ注射器で打ち込んで、得られたピーク面積の平均値から検量線を作成した。

GCMSの測定条件は、キャピラリーカラムに弱極性

のDB-5ms(0.25mm ϕ ×30M)を用い、キャリアーガス(He)を19ml/minの流速で流し、カラム槽温度80 $^{\circ}$ C、気化室温度250 $^{\circ}$ C、検出器温度230 $^{\circ}$ Cの条件で、サンプルを注射器で注入後、2分間はカラム槽の温度を80 $^{\circ}$ Cに保持し、その後300 $^{\circ}$ Cまで6分間で昇温し、300 $^{\circ}$ Cで20分間保持後、80 $^{\circ}$ Cに冷却するという温度条件で測定を行った。ヒノキチオール蒸散試験は、まずペーパーディスクに各ヒノキチオール希釈液50 μ lをしみこませ、室温で1時間風乾した。次に、このペーパーディスクを図15の蒸散試験容器中央に2枚設置し、密封させた。ヒノキチオールガス濃度の測定は、蒸散試験容器を密封して24時間後のガスを注射器で各2 ml抜き取り、そのガスGCMSに注入して測定した。また、①のサンプルについては設置後のヒノキチオール蒸散濃度の経時変化についても測定を実施した。

3.2 結果及び考察

ヒノキチオールを各々異なる量しみこませたペーパーディスクを設置した容器における蒸散したヒノキチオールのガス濃度を測定した結果を図16に示す。

この結果から、設置するヒノキチオールの使用量が少なくなると容器内に蒸散するヒノキチオールの濃度が指数関数的に減少することが分かった。

特に、長崎県立大学シーボルト校による防ダニ試験での効果の境界であった2.8mg/mlの試料量の場合には、0.140ppm程度のヒノキチオールガスが蒸散していることが分かった。

また、ヒノキチオール10mg/mlの溶液を100 μ lしみこませたペーパーディスクを設置した容器におけるヒノ

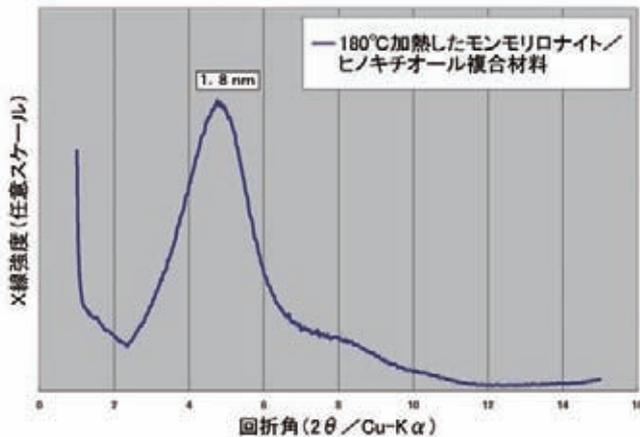


図9 モンモノロナイト／ヒノキチオール複合材料を180 $^{\circ}$ C加熱した後の粉末X線回折パターン



図13 GCMSの外観



図14 ヒノキチオール希釈液



図15 蒸散試験容器(内容積約530ml)

キチオールガス濃度の経時変化を測定した結果を図17に示す。

この結果から、ヒノキチオールは初期の1時間で約60%、3時間で約80%が蒸散し、その後は徐々にしかヒノキチオールガスの濃度が増加していないことが分かった。

また、図17の試験条件での容器上部と下部におけるヒノキチオールガス濃度の違いを測定したところ、上部では約0.52ppmで、下部では約1.27ppmと高さによってガス濃度が異なることも確認できた。

これはヒノキチオールガスの比重が空気より重いことから下部に溜まり易くなったものと考えられる。

4. まとめ

ダニに対する顕著な忌避効果が認められているヒノキチオールと粘土鉱物の複合材料について、複合材料の製造条件と結晶構造との関係、複合材料からのヒノキチオールの徐放期間と耐水性、また蒸散されたヒノキチオールの濃度測定方法について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1. 粉末X線回折の結果から、ヒノキチオールは粘土鉱物（珪酸イロ、合成マイカ）の層間に導入されていると考えられ、また、赤外吸収分光分析の結果から、層間に導入されたヒノキチオールは分子構造を大きく変えることなく存在していると考えられる。これらの結果から、ヒノキチオールは分子構造の7員環面を珪酸イロの層状構造と平行にして分布（インターカレート）していると推定される。

2. ヒノキチオール/粘土鉱物複合材料からのヒノキチオールの徐放効果と耐水性を確認するため、シリル化処理および流動パラフィンの導入効果について検討した。トリメチルモノクロロシラン（TMS）の添加量を変えた196日間の徐放試験の結果、TMSの添加量は徐放効果に関係しないことが明らかとなった。TMS処理した複合材料に流動パラフィンを導入した試料を20日間水中で攪拌し、その後空气中に46日間暴露した試験の結果から、TMS処理を行った試料は長期間の耐水性を有していることが明らかとなった。流動パラフィンの添加による耐水性の向上は認められず、耐水性の確保はTMS処理のみで十分であると考えられる。

3. これまでヒノキチオールの揮発特性に関する知見は少なく、ダニに対する効果的な空気中の濃度の特定が困難であった。本研究ではヒノキチオールの蒸散挙動のデータを得るため、密閉容器中での蒸散濃度をガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。その結果、固体のヒノキチ

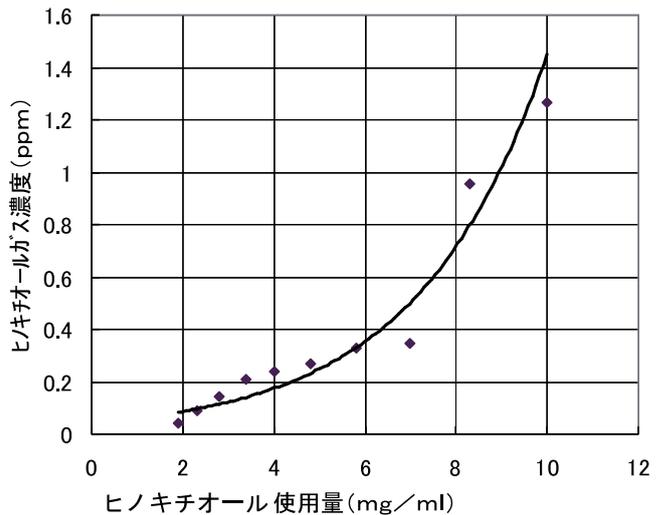


図16 ヒノキチオール蒸散濃度の使用量依存性

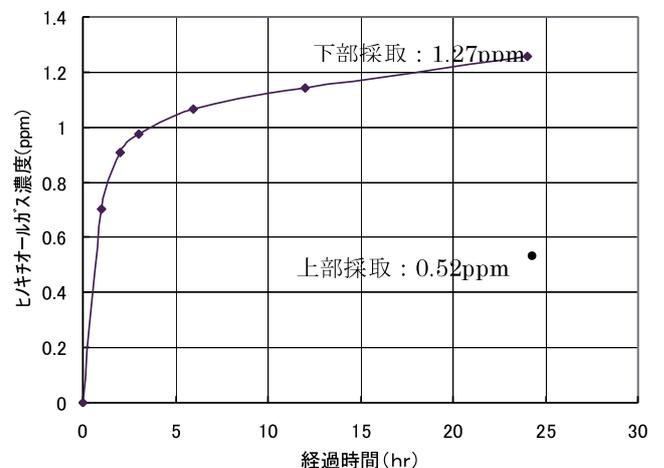


図17 ヒノキチオール蒸散濃度の経時変化

ルと共存した空気中のヒノキチオール蒸気は、個体分とは指数関数的な関係にあることが明らかとなった。また、ヒノキチオール蒸気の比重が空気より重く、徐放されたヒノキチオール蒸気が空間の下部に溜まる性質が明らかとなり、忌避剤として設置するときの注意事項が示された。

※本研究は（独）科学技術振興機構の平成20年度シーズ発掘試験B(発展型)の研究の一部として行われたものであり、ご支援いただいた関係各機関に感謝いたします。

※長崎県立大学上田成一教授、シモダアメニティーサービス下田智博社長、産総研九州センター今井主任研究員には、本研究を遂行するにあたりさまざまなご助言やご討論をしていただいた。これらの皆様方にあつく御礼申し上げます。

文 献

(特願2008-089409)

—ノート—

諫早市小長井町産「帆崎石」の一部に見られる特殊な性質

研究開発科 武内浩一、木須一正、高松宏行、狩野伸自
陶磁器科 山口英次
有限会社池田孫石材 池田寛伸

要 約

諫早市小長井町から産出する石材は「帆崎石」と呼ばれて、大阪城築城にも使われたという言い伝えもある。同市井崎の採石場から採掘される石材には多孔質の部分があり、通常の建築用石材ではなく、従来から調理用の加熱板としても利用されている。今回、機能性材料としての観点から比表面積と細孔径分布の測定を行った結果、広く吸着材等に利用されている「麦飯石」と似た値を示した。また、電子レンジを使ってマイクロ波に対する反応を調べたところ、出力600Wで10分間照射により表面温度が300℃に上昇した。さらに、顕著な磁性を有していることが明らかとなり、発熱反応と共に、これは岩石中に含まれている磁鉄鉱の影響によるものと考えられる。

キーワード：多孔質、比表面積、細孔径分布、マイクロ波発熱、磁鉄鉱

1. はじめに

諫早市小長井町地域から産出する石材は「帆崎石」と呼ばれて、大阪城築城に使われたという言い伝えがある。最盛期の昭和30年代には年間60万トンが出荷され、諫早湾干拓事業にも利用されたが、最近では需要の落ち込みから石材業者も半分以下に減り、厳しい経営状況にある。

このような中、帆崎石を建築資材だけでなく、機能性を活かした材料として利用する試みが行われている。小長井町井崎の採石場（（有）池田孫石材）から採掘される石材の一部には多孔質の部分があり、10年以上前から調理用の加熱板として利用されている。

今回、この石材について試験を行い、いくつかの興味ある特性が認められたので報告する。

2. 実験方法

実験に使用した試料は、採掘後に石材工場で整形を行い、表面を簡単に研磨したものである。外観は淡い紫色がかった褐色で、数mm程度の白色と黒色の結晶が多量に認められる。また、本石材の特徴でもある数mm以下の孔隙が、全面に存在している（図1）。

実施した試験は以下のとおりである。

①気孔率 真比重はヘリウム置換法による密度測定装

置で、かさ比重は重量と寸法計測による容積から算出した。

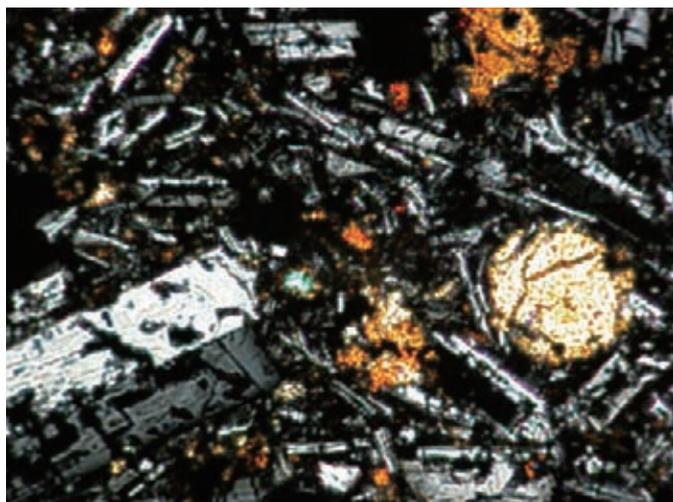
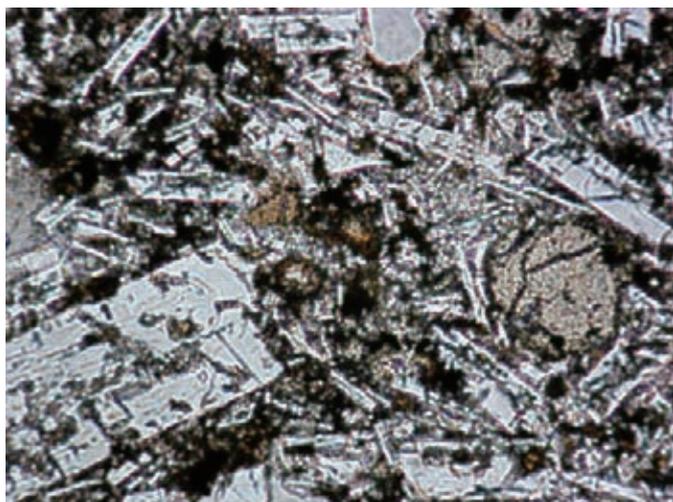
②偏光顕微鏡観察 岩石薄片を作製し透過光観察を行った。

③化学分析 JIS-R2216に準拠した検量線法による定量分析（蛍光X線分析装置）を行った。

④比表面積測定 1mm以下に粉碎した粒子を、窒素ガス吸着によるBET3点法で測定した。



図1 「孫石」の外観



オープンニコル

クロスニコル

図2 「孫石」の偏光顕微鏡写真

⑤細孔径分布測定 水銀圧入法による測定を行った。

比表面積と細孔径分布については、他の石材と比較するため、吸着材等に利用されている岐阜県産の「麦飯石」も測定した。

⑥特異な性質としてマイクロ波による発熱現象と磁性について試験を行った。

マイクロ波に対する反応は、家庭用の電子レンジを用いて照射したときの発熱状態を観測した。長辺14.5cm、短辺9.5cm、厚み2.5cm、重さ804gの板状試料を、出力600Wで3分・5分・10分間照射し、外部に取り出した後の試料表面の温度変化を接触式の表面温度計で測定した。

磁性の確認は、直径28mm、厚み5mm、重さ6.8gの円盤状に整形した試料を、直径22mm、厚み10mm、重さ28gのネオジム磁石に近づけて反応を見た。また、帯磁率（残留磁気）の測定を九州大学の協力を得て行った。

3. 結果及び考察

真比重は2.92、かさ比重は約2.1~2.3であった。これらから計算された「孫石」の気孔率は25%前後である。

薄片の偏光顕微鏡写真を図2に示す。斑晶として斜長石・かんらん石・普通輝石が認められた。また、肉眼的なサイズの孔隙だけでなく、数百μmサイズの孔隙も存在している。数十μm程度の矩形の不透明鉱物が多く認められたが、この鉱物は後述の磁性測定結果から、磁鉄鉱（Fe₃O₄）であると思われる。

化学分析結果を表1に示す。シリカ成分が54%程度であり、斑晶の鉱物組み合わせから岩石学的には玄武岩と安山岩のほぼ境界付近に位置し、「玄武岩質安山岩」に分類される。

比表面積と細孔径分布の測定結果を表2と図3に示す。「孫石」は「麦飯石」とほぼ同等の比表面積と細孔径分布を持っていることが示された。比表面積の2.1

表1 「孫石」の化学分析結果

(単位:重量%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total
53.90	1.22	18.60	9.23	6.83	3.63	3.09	1.50	1.23	99.23

表2 「孫石」と「麦飯石」の比表面積測定結果

(単位: m²/g)

孫石	2.1
麦飯石	3.2

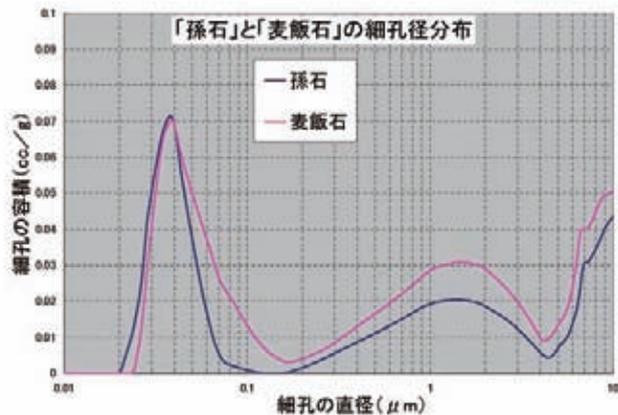


図3 「孫石」と「麦飯石」の細孔径分布

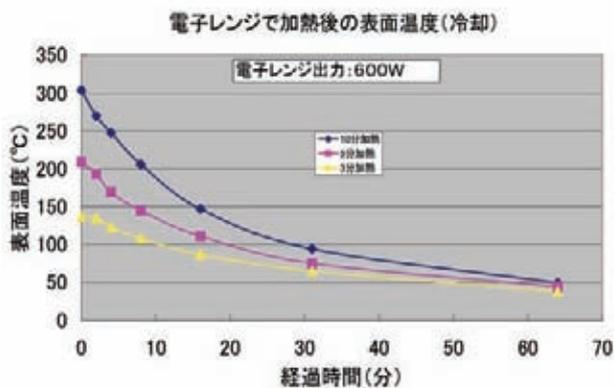


図4 マイクロ波照射後の「孫石」の表面温度

m^2/g という値は、例えばアルミナ粉末に置き換えると、平均粒径 $2\sim 3\mu m$ 程度の微粒アルミナと同程度である。表面積を利用した吸着などの用途が考えられる。細孔径分布は、 $0.03\sim 0.05\mu m$ と $1\sim 2\mu m$ のふたつの範囲にピークが認められた。細孔径のサイズに適合した酵母や有用菌など、微生物の担体としての利用が考えられる。いずれの測定結果も比較対照として同時に測定した「麦飯石」に似た値であり、「麦飯石」と同じような方面での用途も考えられる。

マイクロ波に対する反応（発熱）の測定結果を図4に示す。照射時間が長くなるにつれて表面温度が上昇し、10分間照射で $300^\circ C$ 、5分間照射で $200^\circ C$ 、3分間照射では $150^\circ C$ まで上昇した。外部に取り出した後、表面温度が $100^\circ C$ 以上を保持できた時間は、10分間照射で30分、5分間照射で20分、3分間照射では10分であった。「孫石」はすでに調理用加熱板として利用されているが、さらに電子レンジを使った調理器や、保温容器などへの利用も考えられる。

磁性は、円盤状試料をネオジウム磁石に近づけたところ、磁石に付着して磁石を振り動かしても試料は落ちなかった（図5）。帯磁率の測定結果は、SI単位系で



図5 ネオジウム磁石への付着状態

10.6×10^{-3} であった。この値は岩石の帯磁率としては比較的高い部類に属する。磁力の原因は、偏光顕微鏡観察で認められたように、磁鉄鉱による効果であると考えられる。さらに、マイクロ波に対する発熱反応も、岩石中に含まれている磁鉄鉱に起因するものであると考えられる。

4. まとめ

諫早市小長井町井崎に産する石材（帆崎石）について、機能性材料としての観点から試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 偏光顕微鏡観察と化学分析結果から、岩石としては「玄武岩質安山岩」に分類される。鏡下では、磁鉄鉱と思われる結晶が含まれていた。
- (2) 比表面積は約 $2m^2/g$ 、細孔径分布では $0.03\sim 0.05\mu m$ と $1\sim 2\mu m$ の範囲にピークが認められた。これらの値は吸着材等に利用されている「麦飯石」に似た値を示している。
- (3) 電子レンジを使ったマイクロ波に対する発熱反応では、出力 $600W$ で10分間照射により、表面温度が $300^\circ C$ に上昇した。また、磁性を有していることが明らかとなり、強力なネオジウム磁石には付着することが確認できた。

謝 辞

帯磁率の測定を行っていただき、貴重なご指摘をいただいた九州大学大学院の今井亮准教授（工学研究院地球資源システム工学部門）に、心より御礼申し上げます。

陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合に関する研究 — 釉薬組成の影響 —

研究開発科 山口典男
新潟大学 大橋 修

要 約

陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における釉薬の組成の影響を明らかにすることを目的とし、種々の組成からなる釉薬を施した陶板とアルミニウム箔を陽極接合し、その接合性を評価した。テープ剥離試験で接合性を評価した結果、電圧印加に伴うイオン伝導種となる網目修飾イオンは、接合性に著しく影響したが、シリカやアルミナなどの網目形成イオンは、ほとんど影響しないことが分かった。特にNaは、KやCaよりも接合性に直接影響するイオン種であることが分かった。また、釉薬組成および接合条件にかかわらず、接合性は接合時に流れる金属箔の単位面積当たりの電荷量に依存し、 $20\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上の接合条件で強固な接合が達成された。

キーワード：陶磁器、釉薬、ガラス、ゼーゲル式、金属箔、陽極接合、電荷量

1. はじめに

陶磁器製品への金属のコーティングや接合は、一般的に高温での焼付けが主である。例えば、加飾のひとつである金彩は、金液を用い $600\sim 750^\circ\text{C}$ で焼き付けることで得られる^{1,2)}。また、電磁誘導加熱(IH)用土鍋などでは、銀転写紙を用い、約 850°C で焼き付ける³⁾。このように陶磁器表面を覆う釉薬(ガラス相)と金属との異種材料接合には高温での焼成(焼付け)が必要となる。

ガラスと金属を 300°C 程度の低温で接合する技術に陽極接合があり、インクジェットプリンタヘッドや加速度センサーといった電子デバイスを製造する際に利用されている⁴⁾。この接合方法は、ガラスと導体を加熱下で電圧を印加して接合する方法で、一般的にアルカリイオンの移動度が高くなる約 300°C 以上で接合が行なわれる⁵⁾。

陶磁器に施されている釉薬層がガラス相であることに着目し、陽極接合の適用の可能性について検討した。これまで、温度、電圧、時間などの接合条件の影響⁶⁾について検討し、接合時に流れる電荷が $20\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上で良好な接合体を得られることを明らかにした。そこで、本研究では、釉薬の化学組成に注目し、最適な釉組成の検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 陶板作製

釉薬を構成する網目修飾イオン(アルカリおよびアルカリ土類イオン)と網目形成イオン(Si, Alイオンなど)に注目し、図1、図2に示す石灰釉を調合した。網目修飾イオンの影響を検討するために、釉のゼーゲル式を $x\text{K}_2\text{O}\cdot y\text{Na}_2\text{O}\cdot z\text{CaO}\cdot 0.55\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5.00\text{SiO}_2$ ($0.1\leq x\leq 0.4$, $0.1\leq y\leq 0.4$, $0.5\leq z\leq 0.8$)とした。また、網目形成イオンの検討では、釉のゼーゲル式を $0.10\text{K}_2\text{O}\cdot 0.30\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.60\text{CaO}\cdot s\text{Al}_2\text{O}_3\cdot t\text{SiO}_2$ ($0.45\leq s\leq 0.65$, $4.0\leq t\leq 6.0$)とした。調合には、天草陶土、多以良長石、益田長石、石灰石、朝鮮カオリン、珪石、ネフェリン、炭酸カリウムを原料として用い、各組成ごとに必要な原料を選択した。

原料を所定量秤量し、水を加えて乳鉢で粉碎しスラリーを調製した。調製したスラリーに一辺約 30mm 、厚さ 4mm の素焼き陶板を浸漬し釉薬を片面のみ塗布した。試験片はSK10により還元焼成した。得られた陶板の構成相を薄膜X線回折により測定した。

2.2 陽極接合

各陶板の上に一辺約 20mm 厚さ約 $1\mu\text{m}$ のAl箔を載せ、図3に示すような配置で陽極接合装置にセットした。

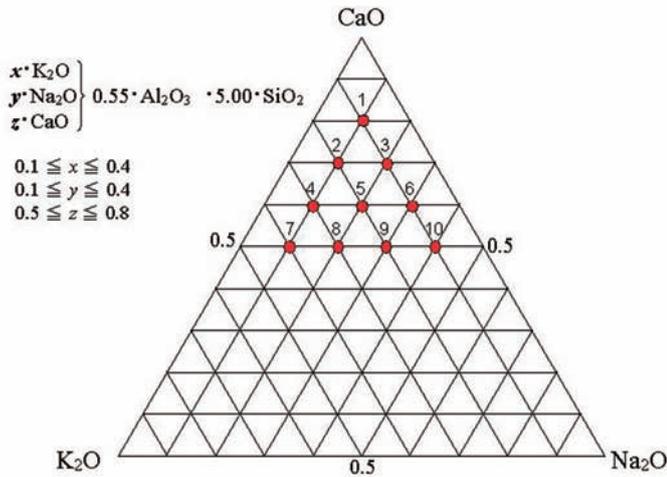


図1 網目修飾イオン量比を変えて調合した石灰釉の組成

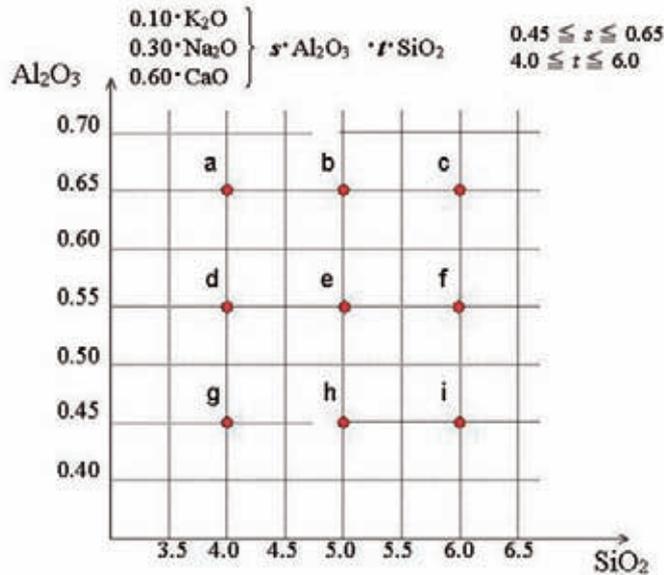


図2 網目形成イオン量比を変えて調合した石灰釉の組成

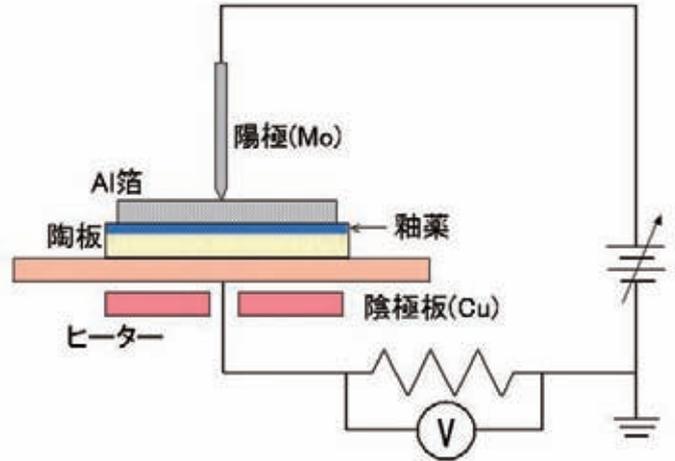


図3 接合装置概略図

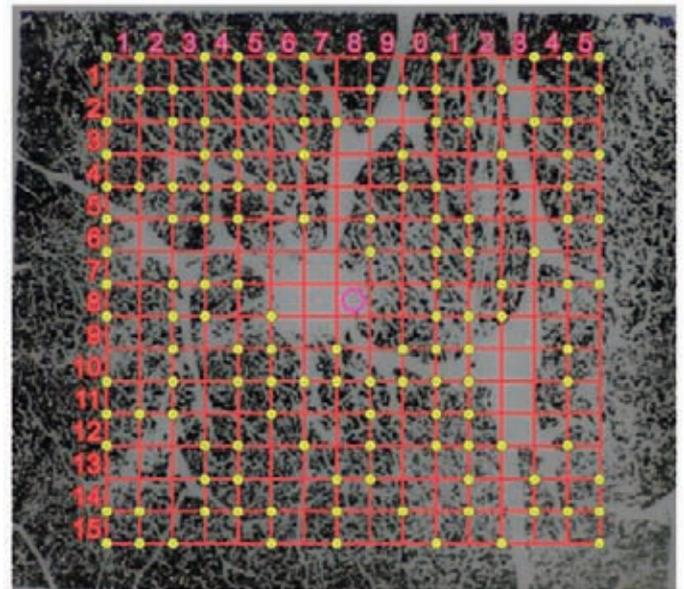


図4 点算法による面積計測方法

ヒーターを350℃に加熱し、接合試験片の温度が均一となるようにするため、30分経過後、電圧を500V、15分間印加した。また、接合時に試験片に流れる電流を測定するために、抵抗(1kΩ)を直列に挿入し、その両端の電位差を計測した。

2.3 テープ剥離試験

接合したサンプルの剥離しやすさを評価するために、テープ剥離試験を行なった。粘着力が22N/25mm幅のテープ（寺岡製作所製、P-カットテープNo.416）をAl箔側に貼り付け、10秒間指で押さえつけた後50秒間静置してから、接着面に対して180°の方向にゆっくりとはがした。残存しているAl箔の面積（剥離面積）を

点算法⁷⁾にて計測した。点算法におけるメッシュは一辺15mmの1mm間隔とした(図4)。

3. 結果及び考察

3.1 構成元素の影響

網目修飾イオンを変化させたサンプルのXRDパターンを図5に示す。どのサンプルにおいてもガラス相の形成および石英の残存が確認された。また、網目形成イオンを変化させたサンプルにおいても同様な結果であり、主にガラス相から構成されていた。このことから、陽極接合に利用できることを確認した。

網目修飾イオンの量を変えたサンプルの剥離試験後の概観写真を図6に、剥離面積割合を図7に示す。Ca

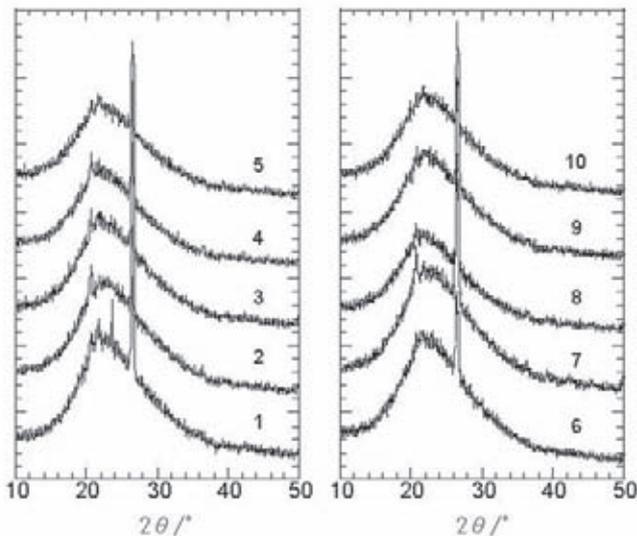


図5 合成した石灰釉(網目修飾イオン)のXRDパターン

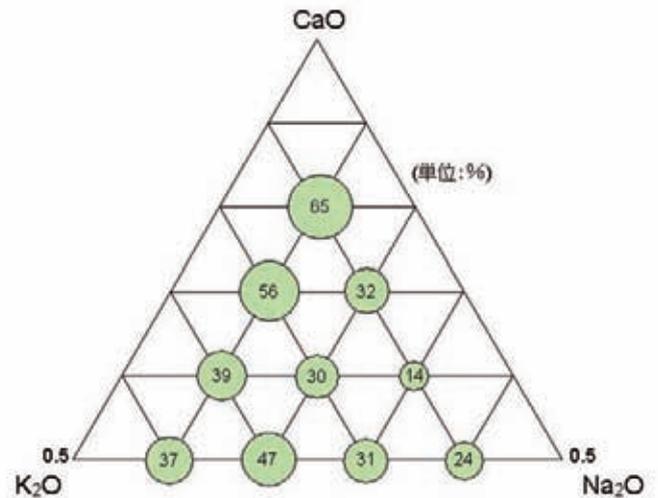


図7 網目修飾イオン量比を変えた接合サンプルの剥離面積割合

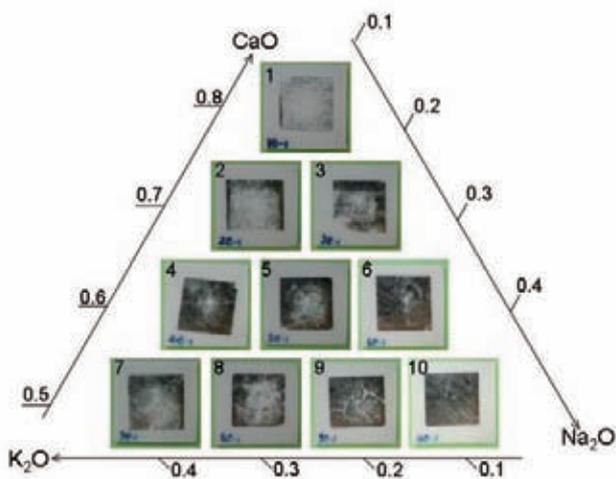


図6 網目修飾イオン量比を変えた接合サンプルの剥離試験後の概観写真

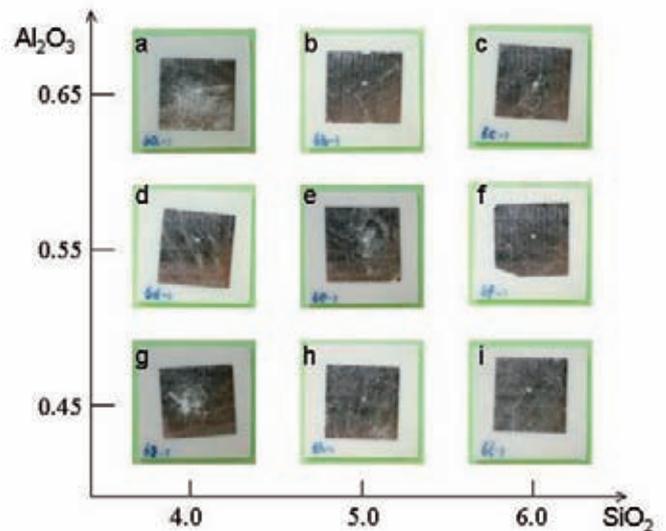


図8 網目形成イオン量比を変えた接合サンプルの剥離試験後の概観写真

Oの多い釉薬では、剥離面積が約65%と多く、接合強度が弱いことが分かった。一方、Na₂Oが多い釉薬では、剥離面積が少ない傾向にあり、接合が強固になることが分かった。このことから、石灰釉の網目修飾イオンの接合への影響は、Na₂Oが最も大きいことが明らかとなった。陽極接合では、高電圧の印加によりガラス中のアルカリイオンが移動することで金属との間に静電的引力の作用と、アルカリイオンが欠損したガラス表面が金属を陽極酸化することで接合が達成されると考えられており、高電圧印加によるアルカリイオンの移動は重要である。NaとKのイオン半径はそれぞれ0.102nm⁸⁾と0.138nm⁸⁾であり、NaはKよりもイオン半径が小さく、電圧印加により移動しやすい。一方、Caのイオン半径は0.100nm⁸⁾であり、Naとほぼ同じであるが、Naの価数は1価であるために、2価であるCa

イオンよりも周囲の酸素イオンとの相互作用が小さく、電圧印加による移動が生じやすいと考えられる。

網目形成イオンの量を変えたサンプルの剥離試験後の概観写真を図8に、剥離面積割合を図9に示す。網目形成イオンであるAl₂O₃とSiO₂は、網目修飾イオンと異なり、その量によって剥離の様子に明瞭な傾向は見られず、剥離面積割合は約10~15%であることが分かる。これらは、どのサンプルにおいても、網目修飾イオンの組成は同じであり、電圧印加によるイオン伝導に大きな差が生じていないためであると推測される。

以上のように、電圧印加による強制的なイオン伝導により、接合を行なうため、網目修飾イオンが重要であることが確認され、特にイオン伝導に寄与したと考えられるNaイオンが重要であることが分かった。

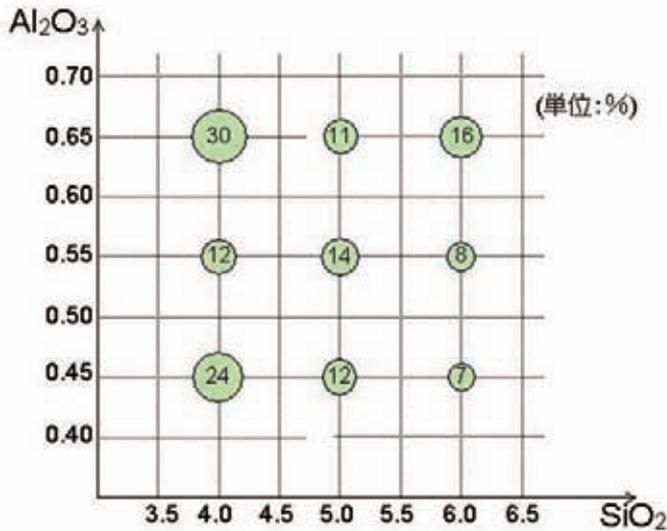


図9 網目形成イオン量比を変えた接合サンプルの剥離面積割合

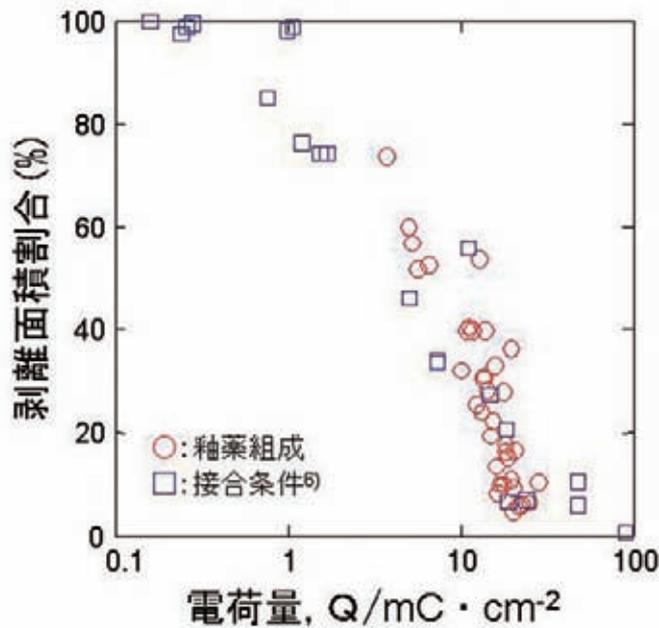


図10 電荷量と剥離面積割合の関係

3.2 接合性に及ぼす電荷量とイオン伝導種の関係

接合時にサンプルに流れる電流から、電荷量を(1)式により見積もった。

$$Q = \int I(t) dt \quad (1)$$

ここで、 Q は電荷量(C)、 $I(t)$ は電流の時間変化である。単位面積あたりの電荷量と剥離面積割合の関係を図10に示す。また、既に報告している接合条件の影響⁶⁾のデータも併せて図示する。接合条件および釉薬の組成

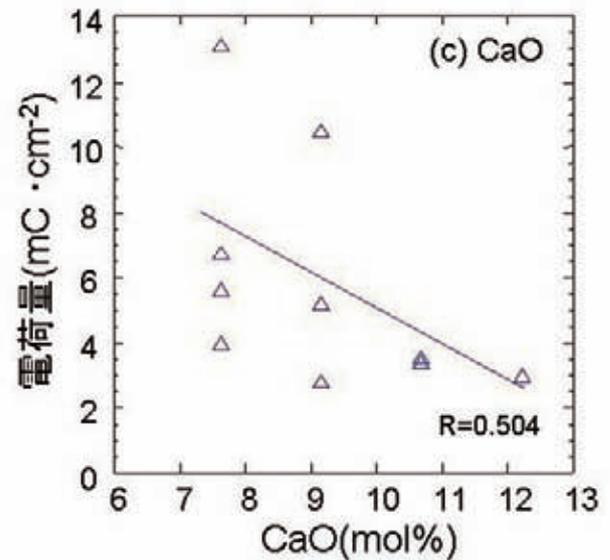
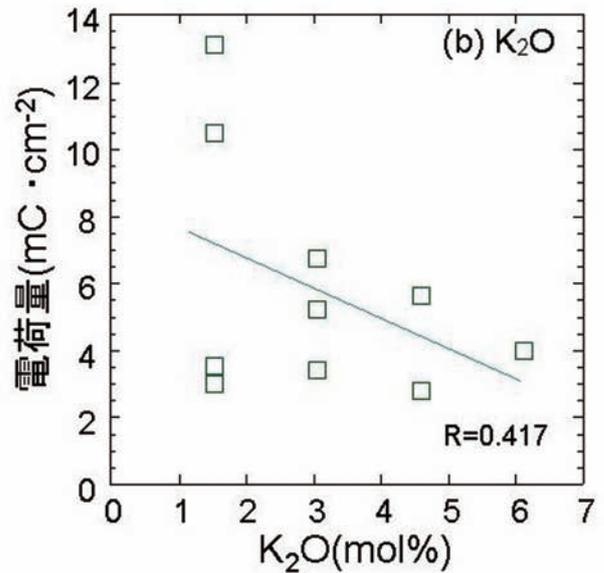
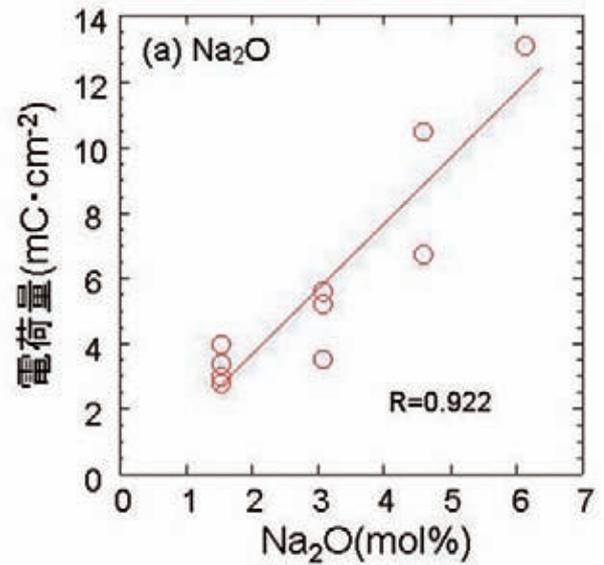


図11 釉薬中の各アルカリ量と電荷量の関係

に関係なく、電荷量が増加するにつれて、剥離面積割合は減少しており、金属箔の単位面積当たりの電荷量が約20mC/cm²以上で強固な接合が達成されることが分かった。このように、接合性は材料の組成や接合条件が異なっても、接合時に流れる電荷量と同じであれば、同程度の接合性を得られることが明らかとなった。

以上のように、接合性は電荷量と密接な関係があることが分かった。そこで、網目修飾イオンの種類・濃度と電荷量の関係から、接合性を向上させるために重要なイオン種の検証を行なった。各アルカリ量に対する単位面積あたりの電荷量の関係を図11に示す。K₂OとCaOを横軸にとった場合、相関係数はそれぞれ、0.417と0.504となり、電荷量とイオン濃度の相関性はあまり高くないことが分かった。これに対し、Na₂Oと電荷量の関係のみが比例関係になっており、またその相関係数も0.922と高くなっていることが分かった。このことから、イオン伝導に寄与しているアルカリ成分は、Naであることが推察された。以上のことから、釉薬中のNa量を増やすことで、接合中に流れる電荷量は多くなり、接合条件の低温化、低電圧化、短時間化を図ることが出来ると考えられた。

4. まとめ

陶磁器とAl箔の陽極接合を行ない、釉薬の組成の影響について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 網目修飾イオンの構成割合は、接合性に著しく影響したが、網目形成イオンは接合性にほとんど影響しないことが明らかとなった。

(2) 網目修飾イオンにおいて、Naイオンがイオン伝導に主として寄与しており、接合性に最も影響を及ぼすことが分かった。

(3) 釉薬の組成および接合条件にかかわらず、接合時に流れる電荷量と接合性に相関があることが分かった。また、20mC/cm²以上で良好な接合を達成できることが分かった。

文 献

- 1) 浜野健也他編、窯業の事典、朝倉書店(1995) p.250.
- 2) 素木洋一、陶芸セラミック辞典、技報堂出版(1982) p.1032.
- 3) 小林康夫ら、高機能土鍋の開発研究、平成10年度三重県工業技術総合研究所研究報告、No.23、pp.143-146(1999).
- 4) 前田龍太郎ら、MEMSのはなし、日刊工業新聞社(2005) pp.55-82.
- 5) 最新「異種材料」の接着・接合 トラブル対策事例集、技術情報協会(2006) pp.313-338.
- 6) 山口典男、大橋修、陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における接合条件の影響、長崎県窯業技術センター平成19年度研究報告55、pp.36-38(2009).
- 7) JIS G0555、鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法(2003).
- 8) 乾利成ら、化学物質の構造、性質および反応、化学同人(1992) pp.178.

新規なリン除去材による水質浄化能力調査

研究開発科 高松宏行・永石雅基

要 約

長崎県諫早市のいさはや新池と新干拓地内遊水池の水質を改善するための技術整備として、これまでに開発してきた牡蠣殻等水産廃棄物を活用したリン除去材について、諫早流域より採取した実環境水を用いてリン除去能力評価を実施した。また、水産系廃棄物である牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻を原料とし、作製プロセスの最適化を図り、材質の改良を行って、リン除去能力評価を実施したところ、従来に比べおよそ1.3倍もの高いリン除去能力が認められた。

キーワード：オルトリン酸イオン、晶析脱リン、富栄養化、牡蠣殻

1. はじめに

長崎県諫早市のいさはや新池と新干拓地内遊水池は、非常に閉鎖性の強い水域である。いさはや新池については、流域より流れ込んだ汚濁物質が蓄積され、潮受堤防により堰き止められていることにより拡散や自浄作用はほとんど期待できず、水質汚濁や富栄養化に陥りやすい環境条件である。また遊水池については、中央干拓地からの農業用水が集積するため、肥料等由来の栄養分の蓄積が進行し、富栄養化が著しい状況にある。

諫早湾流域の関係市町においては、水質汚濁の大きな要因である生活排水対策の推進を図るため、「諫早湾干拓調整池水質保全計画」に基づく下水道等の生活排水処理施設整備目標人口及び汚濁負荷量削減目標（COD、全窒素・全リン）等の達成のために各種施策を推進している。またこれと併せて、し尿処理施設、下水処理場、農業集落排水処理施設などの高度処理施設の整備による富栄養化対策も推進しているところである。

しかし、将来的な人口増加や中央干拓地における営農の発展によって、窒素及びリン負荷量が増大することが十分に予想される。そのため、窒素及びリン除去に関する対策が重要な課題となっている。特に、リンに関しては、生物学的除去法のみでは十分な除去が難

しく、化学的リン除去法の併用が効果的とされている。

一方、廃棄物による環境負荷の軽減並びに循環型社会形成の観点からも、廃棄物を利用可能な資源として再利用することが大きな課題の一つとされている。廃棄物を利用したリン除去材については、これまでに牡蠣殻等廃棄物を原料としたものを開発しており、リン除去に有効な資材となることを明らかにしている^{1)~6)}。

本研究では、廃棄物の利活用した、いさはや新池および遊水池からのリンの除去を目的として、これまでに開発した牡蠣殻を原料としたリン除去材およびこれを改良した改良材について、模擬排水および諫早流域より採取した実環境水（以下諫早環境水）を用いたリン除去性能評価を行った。

2. 実験方法

2.1 リン除去材の作製

リン除去材の原料として水産系廃棄物である牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻を用い、これまでに開発した合成プロセス^{1)~6)}によりリン除去材を得た。一連のプロセスをフローチャートに示す（図1）。

リン除去材合成プロセスの最適化として、原料スラリーの温度および水分量の条件を変化させた。また、攪拌プロセスを手攪拌からミキサーに変え、攪拌時間の短縮および再現性の向上を試みた。

また、リン除去材の改良として、牡蛎殻等原材料に酸化鉄(III)、塩化鉄(III)、水酸化鉄(III)を乾粉重量比で10%導入することで鉄導入リン除去材を作製した。

2.2 リン除去材の物性評価

作製したリン除去材について、エックス線回折による結晶構造の同定、電子顕微鏡による組織観察、吸水率測定、圧縮強度試験を実施した。

2.3 リン除去能力評価

模擬排水として5 mg-P/Lリン酸二水素カリウム水溶液を実環境水としていさはや新池および遊水池より採取したものを試験水として用いた。リン除去材のリン除去能力を評価するため、約15 gのリン除去材に対して100倍量の試験水をビーカー内でマグネットスターラーによる緩やかな攪拌を行いながら接触させ、接触後24 hの試験水中に残存したオルトリン酸イオン濃度を測定し、以下の式よりリン除去率を算出した。

$$\frac{(\text{初期濃度} - \text{残存濃度})}{\text{初期濃度}} \times 100 = \text{リン除去率} (\%)$$

これを1回（バッチ）の試験とし、試験水を変え、同一試料に対して5バッチの同様の試験を繰り返すことで1セットのリン除去能力評価を行った。なお、オルトリン酸イオン濃度測定には分光光度計を用いたモリブデンブルー法を採用した。

3. 結果及び考察

3.1 リン除去材作製プロセス適正化の効果

従来法で作製したリン除去材の外観を図2に示す。得られたリン除去材は理想的な気泡をもったもの、極端に脆いもの、気泡が潰れて密な組織になったものなど、再現性に乏しい状態であった。これらの吸水率を測定すると45~78%とばらつきが認められた。

一方、原料スラリーの温度、水分量および攪拌プロセスの適正化を図り、作製したリン除去材の外観を図3に示す。得られた除去材は均質な気泡を有し、吸水率は約75%、圧縮強度は約2.5 MPaであった。複数回同様のプロセスで作製して再現性が得られた。

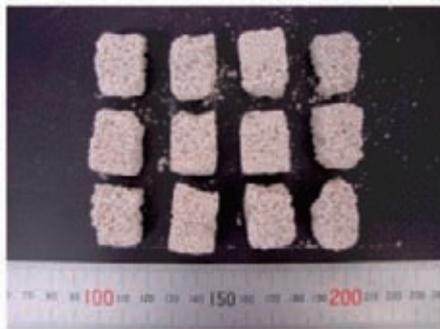
攪拌の際にスラリーを湯煎にかけるが、湯煎条件を最適化して一定に制御することで、攪拌過程の水分の蒸発量がほぼ一定となり、理想的な気泡のリン除去材を再現良く得られることが明らかとなった。



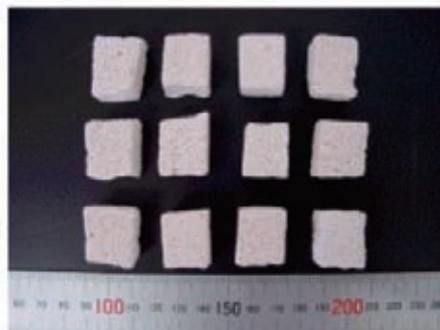
図1 リン除去材の合成プロセス



(a) 失敗例(脆すぎて取扱い不可)



(b) 失敗例(気泡サイズが大きすぎる)



(c) 成功例(気泡サイズ・分布ともに均質)

図2 従来法で作製したリン除去材の外観



(a) 牡蛎殻系



(b) 鉄導入系

図3 最適化した合成プロセスにより作製したリン除去材の一例

また、攪拌プロセスについて、従来法の手攪拌では作り手の勘や経験に頼るものが多く、攪拌速度のばらつきにより分散状態やスラリー中の水分の蒸発による濃縮状態が作製の都度変化してしまうのに対し、ミキサーを導入した場合、攪拌速度が一定となることから、分散状態およびスラリーの濃縮状態に再現性を持たせることができた。このためミキサー攪拌のプロセスを導入して得られたリン除去材は、気泡が均質になったと考えられる。これら適正化された条件の組み合わせによるスラリー中の水分蒸発率は再現良く17%程度にすることが明らかとなった。

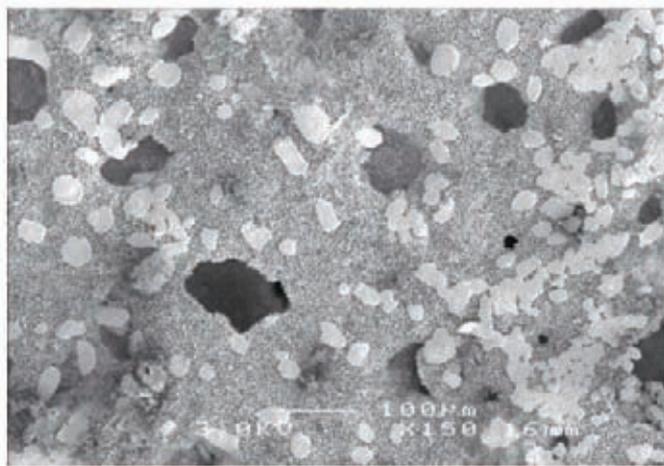
乾粉に対する水分添加量は上記の湯煎・攪拌条件から17%水分が蒸発したときに最適な水分量となるように調整し、初期水分添加量として、乾粉重量の0.97倍が適正であると判断された。

これらの作製プロセスの最適化実験は、乾粉100gの小ロットによる試作により行ったものである。この最適化されたプロセスが、スケールアップした場合についても有効であることを確認するため、乾粉量1kgの10倍スケールで攪拌工程に容量4.5Lの万能攪拌機を用いてリン除去材作製を行った。結果として、良好なリン除去材が得られたことから最適化されたプロセスを大量生産プロセスにスケールアップ可能であることが示唆された。

3.1 リン除去材の結晶構造について

牡蛎殻系リン除去材の電子顕微鏡写真を図4に示す。原材料を変えて作製したリン除去材全てにおいて、花卉の様に成長した複数の結晶により花の様な形態が構成されている。この花卉状結晶は tobermorite 特有のものであることから、焼成、水熱処理の過程を経てリン除去材の主成分として tobermorite が生成されたことが示唆された。花卉状の結晶部について EDS による局所元素分析を実施したところ、Ca、Si、Oの他に微量のMg、Na、Alが含まれていることが確認された。アコヤ殻系、真珠核系、赤貝系についても同様の結果であった。鉄を導入していない牡蛎殻系除去材についてエックス線回折による構造解析を実施したところ、tobermorite-11Å ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と同定され、その他、quartz (SiO_2) および hibschite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.25}(\text{OH})_7$) の結晶相が確認された(図5)。アコヤ殻系、真珠核系、赤貝系も同様の結果であった。また、同様の原料混合比で水熱処理を2h施した試料についても同様の分析を実施したところ、電子顕微鏡像では花卉状結晶が短く、また12h水熱処理で観察された結晶先端部の枝分かれが認められず、エックス線回折では aluminum tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) と quartz の結晶相が認められた。これらの結果より、水熱処理時間の増加に伴い、原料中のCa、Siを取り込むことで tobermorite-11Å の結晶相が優勢となったと考えられる。

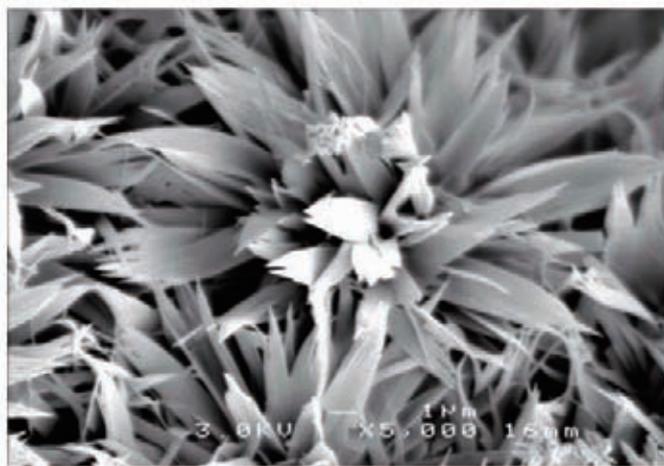
鉄を導入した除去材のエックス線回折による構造解析を実施したところ、tobermorite-11Å と同定され、その他、quartz、hematite (Fe_2O_3) および Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxide ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) の結晶相が確認された(図6)。hematiteは導入した鉄が焼成により酸化した、もしくは化学反応せずに残存したもの、Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxideは導入した鉄の一部が焼成過程で貝殻中のCaや粘土中のSiおよび



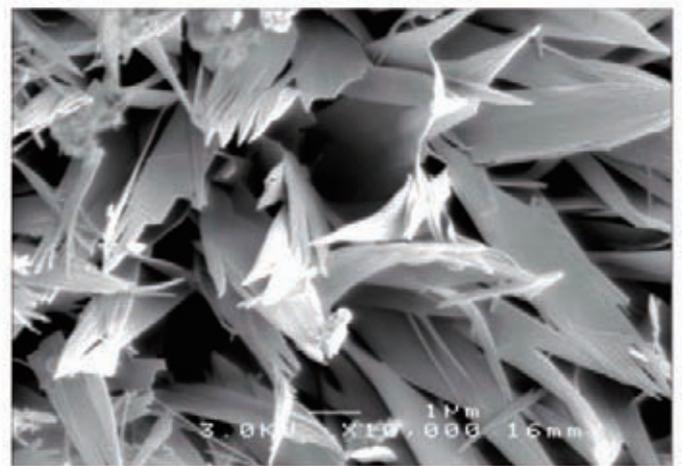
(a) 倍率150倍



(b) 倍率1000倍



(c) 倍率5000倍



(d) 倍率10000倍

図4 牡蛎殻系リン除去材の微細構造

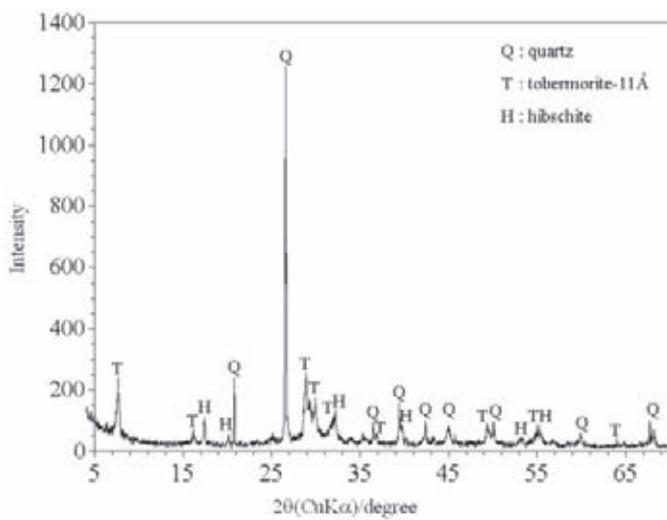


図5 牡蛎殻系リン除去材のエクス線回折図形

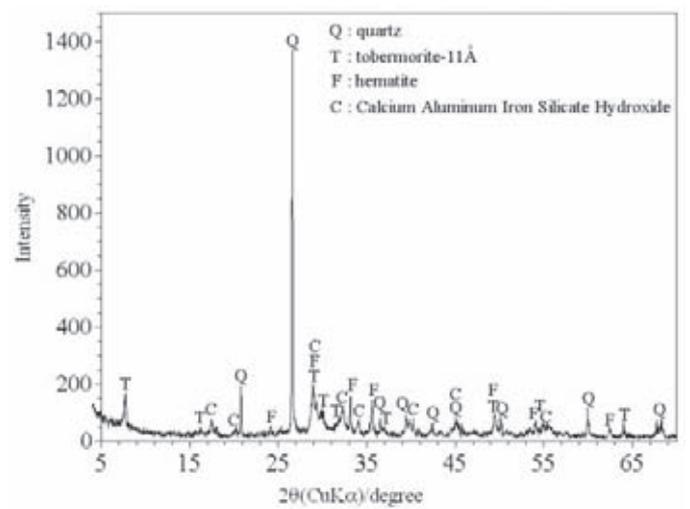


図6 鉄導入系リン除去材のエクス線回折図形

Alと化学反応して複合酸化物となり、これが水熱処理により水酸化して生成したものと考えられる。

以上の結果から作製した全てのリン除去材の主成分として tobermorite-11Å が含まれることが明らかとなった。

3.3 リン除去材のリン除去能力

従来のプロセスで作製したリン除去材および改良リン除去材として、牡蛎殻系、アコヤ殻系、真珠核系、赤貝系、鉄導入系の試料を各系、数十通りずつ作製した中で、吸水率が75%前後で再現性の高い試料を各

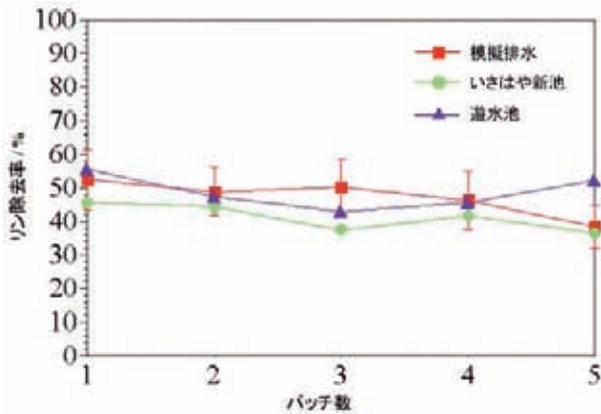


図7 従来のプロセスで作製された牡蛎殻系リン除去材のリン除去能力

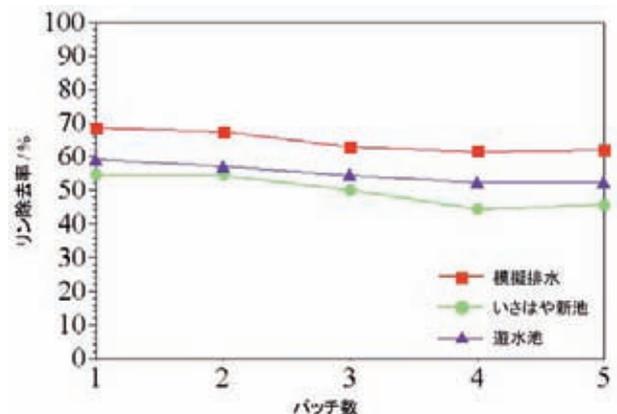


図10 最適化されたプロセスにより作製された真珠核系リン除去材のリン除去能力

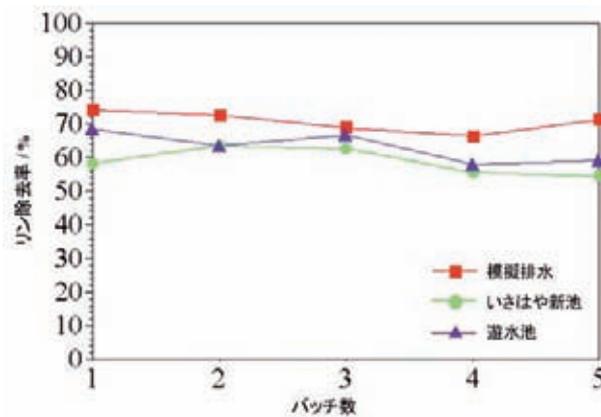


図8 最適化されたプロセスにより作製された牡蛎殻系リン除去材のリン除去能力

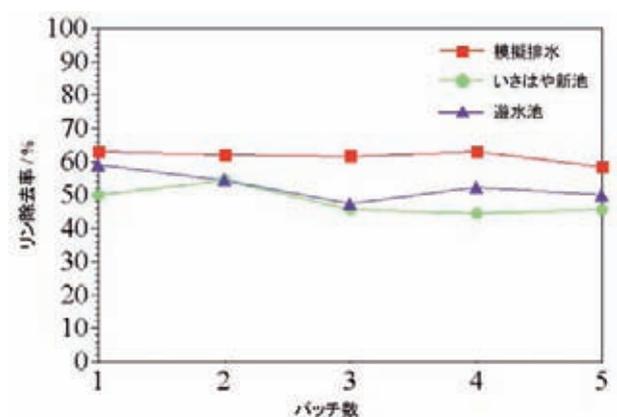


図11 最適化されたプロセスにより作製された赤貝系リン除去材のリン除去能力

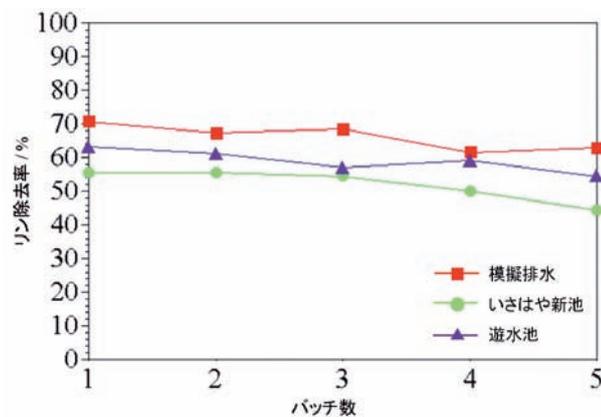


図9 最適化されたプロセスにより作製されたアコヤ殻系リン除去材のリン除去能力

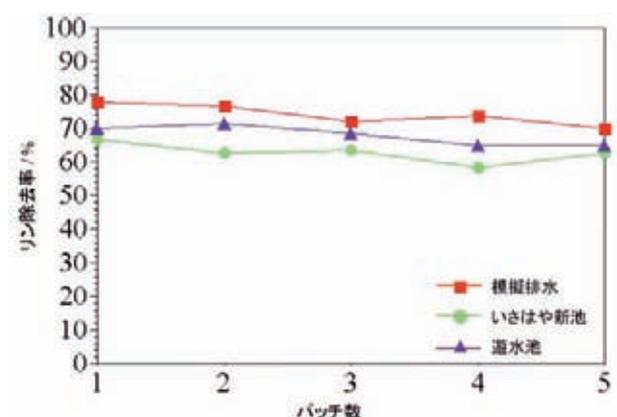


図12 最適化されたプロセスにより作製された鉄導入系リン除去材のリン除去能力

表1 リン除去材のリン除去率比較

	従来牡蠣殻	最適化牡蠣殻	最適化アコヤ殻	最適化真珠核	最適化赤貝	最適化鉄導入
リン除去率範囲(%)	40~60	55~75	45~70	55~70	45~65	60~80

系より1種類ずつ選択し、模擬排水および諫早より採取した環境水を用いたリン除去能力試験を実施し、リン除去能力比較を行った。なお、模擬排水は、5 mg-P/Lリン酸二水素カリウム水溶液、実環境水は、いさはや新池および遊水池より採取した環境水である。

従来のプロセスで作製された牡蠣殻系リン除去材のリン除去能力試験において各バッチの最終リン濃度（24 h後）より算出したリン除去率を図7に示す。模擬排水によるリン除去実験は、気泡の状態が不均一な試料および均一な試料、脆い試料の3種類について、リン除去率の平均値および標準偏差を算出し、プロットしている。図7より、リン除去率は40~60%の範囲となった。また、模擬排水を用いた実験結果に大きなばらつきが見られる。これは、気泡や密度など試料そのもののばらつきに起因するものと考えられる。

一方、最適化されたプロセスにより作製された牡蠣殻系リン除去材のリン除去能力試験結果を図8に示す。図8より、リン除去率は55~75%の範囲であった。同様にアコヤ殻系リン除去材ではリン除去率45~70%の範囲（図9）、真珠核系リン除去材ではリン除去率55~70%の範囲（図10）、赤貝系リン除去材ではリン除去率45~65%の範囲（図11）、鉄導入系リン除去材ではリン除去率60~80%の範囲（図12）であった。

以上の結果より、全てのリン除去材でリン除去能力が認められ、従来プロセスで作製した除去材より最適化されたプロセスに基づいて作製された除去材で高いリン除去能力を示す傾向が認められた（表1）。

特に、鉄導入系はこれらの中で最も高いリン除去能力が認められた。これは除去材中の tobermorite によるリン除去機構以外に、Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxide ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) からのFeの溶出によるリン酸鉄の生成機構⁷⁾が加味されるためであると推察される。

また、リン除去率は、リン濃度が高い試験水ほど、高くなる傾向であった。これは、試験水中のカルシウムおよびリンが飽和状態に近いほど水酸アパタイトの析出が進行するため、リン濃度が高い試験水ほど水酸アパタイトの析出が優勢であったと考えられる。

4. まとめ

水産系廃棄物である牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻を原料とし、作製プロセスの最適化を図り、リン除去材の改良を行った。また、作製したリン除去材のリン除去能力評価を実施し、以下の知見を得た。

(1) 従来法で作製したリン除去材は、気泡の分布等、作製の度にばらつきが認められ、作り手の勘や経験が求められるものであり、量産プロセスへのスケールアップに課題があった。

(2) 湯煎条件、攪拌条件、乾粉に対する水分添加量を最適化することにより、理想的な気泡が分散したリン除去材が再現良く得られ、量産プロセスとしてスケールアップし得ることを明らかにした。

(3) カルシウム源として牡蠣殻、アコヤ貝の殻、真珠核切削粉末、赤貝の殻の何れを用いても、リン除去機能を有する tobermorite 結晶の生成が確認され、また、鉄を導入したリン除去材においても同様に tobermorite 結晶の生成が確認された。

(4) 模擬排水および諫早環境水を用いたリン除去試験結果より、従来法で作製したリン除去材より改良材の方が概ね高いリン除去能力を有する傾向が認められた。

(5) 鉄を導入したリン除去材において高いリン除去能力が認められたが、これは除去材中の tobermorite によるリン除去機構以外に、Calcium Aluminum Iron Silicate Hydroxide ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) からのFeの溶出によるリン酸鉄の生成機構が加味されるためであると推察された。

以上より、諫早の閉鎖性水域の富栄養化対策として本事業で作製したリン除去材の利用が有効と考えられ、リン除去材の大量生産が可能となれば、当該水域の富栄養化問題の改善は十分に期待できる。

文 献

- 1) 阿部久雄、福永昭夫、香月幸一郎、本多邦隆、松尾征吾、平成8年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 60-66 (1997).
- 2) 阿部久雄、福永昭夫、本多邦隆、坂本文秀、平成10年度長崎県窯業技術センター研究報告、

- pp. 11-16 (1999).
- 3) 阿部久雄、福永昭夫、日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウム講演予稿集、p. 193 (1999).
 - 4) 平成11年度長崎県技術開発研究委託（学官枠）事業研究報告書、pp. 61-113 (2000).
 - 5) 阿部久雄、福永昭夫、本多邦隆、坂本文秀、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 7-14 (2000).
 - 6) 阿部久雄、高松宏行、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 53-59 (2005).
 - 7) 森泉雅貴、福本明広、山本康次、奥村早代子、水環境学会誌、22 (6)、pp. 459-464 (1999).

付 記

本研究は、九州農政局「平成20年度 国営干拓環境対策調査水質浄化能力調査委託事業」に採択され実施したものである。

長崎県窯業技術センター平成20年度研究報告(第56号)

平成21年11月(2009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 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, 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/>

印刷所 株式会社 つじ印刷