

長崎県窯業技術センター

CERAMIC RESEARCH CENTER of NAGASAKI

平成25年度研究報告

ANNUAL REPORT 2013

61号

No. 61

# 研究報告



2013

61

CRCN

## 目次 Contents

- 01 研究の概要
- 04 ●戦略プロジェクト研究（短報）  
　　海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発  
　　－海水の浄化効率向上のための技術開発－  
　　（その1：光触媒を用いた水槽モジュールの開発：  
　　光触媒による次亜塩素酸イオンの還元）
- 09 ●戦略プロジェクト研究（短報）  
　　海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発  
　　－海水の浄化効率向上のための技術開発－  
　　（その2：ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発）
- 12 ●戦略プロジェクト研究（短報）  
　　熱輻射活用型放熱部材の開発
- 15 ●経常研究（報告）  
　　土鍋用新素材の開発
- 20 ●経常研究（報告）  
　　高耐候性・高輝度蓄光製品の製造技術に関する研究  
　　－湿式成形技術および発光色の多色化技術の確立－
- 23 ●経常研究（資料）  
　　「中国食事情に関するアンケート調査」の集計結果  
　　－中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発－
- 26 ●経常研究（報告）  
　　コーディエライト質耐熱磁器の開発・試作
- 30 ●受託研究（短報）  
　　高耐候性・高輝度長時間残光特性を利用した屋外用蓄光製品の製造技術
- 32 ●受託研究（短報）  
　　低温固化陶土の性能向上に関する研究（その2）
- 37 ●データ集（資料）  
　　各種素材の遠赤外線放射率の特徴

## 研究の概要

### 戦略プロジェクト研究

○平成24～26年度（短報）

#### ●海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

－海水の浄化効率向上のための技術開発－

(その1) 光触媒を用いた水槽モジュールの開発（光触媒による次亜塩素酸イオンの還元）

環境・機能材料科 阿部久雄、木須一正、増元秀子

活魚水槽においてアンモニア酸化のために供給される過剰の次亜塩素酸イオンは、グルコースなど微量に存在する有機物を光触媒の存在下で反応させることにより還元できることが分かった。

#### ●海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

－海水の浄化効率向上のための技術開発－

(その2) ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発

環境・機能材料科 秋月俊彦、木須一正

研究企画課 永石雅基

（連携機関）総合水産試験場、工業技術センター

フライアッシュを主原料に、使用上充分に強固なジオポリマー固化体を作製し、それを濃度の異なる12種類の水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合溶液中、90℃で水熱処理することで結晶相の異なるゼオライトが得られた。

○平成25～27年度（短報）

#### ●熱輻射活用型放熱部材の開発

環境・機能材料科 山口典男

電子機機器等において冷却は重要である。アルミニウム表面を処理することで、遠赤外線による熱の放散が高められ冷却特性が向上した。この素材を利用することで、通常の放熱材料よりも小型化できる可能性を見出した。

### 経常研究

○平成23～25年度（報告）

#### ●土鍋用新素材の開発

陶磁器科 梶原秀志、河野将明、山口英次

土鍋の原料として一般的に使用されているペタライトの代替品となる低熱膨張原料（コーディエライト）の合成技術を確立した。合成コーディエライトと粘性原料を配合し土鍋用新陶土を開発した。この陶土を用いて試作した土鍋は、600℃以上の熱衝撃強さを示した。

## 研究の概要

### ○平成24～25年度（報告）

#### ●高耐候性、高輝度蓄光製品の製造技術に関する研究 －湿式成形技術および発光色の多色化技術の確立－

陶磁器科 吉田英樹

高耐候性・高輝度蓄光製品「エコほたる」の多品種化を目的として湿式成形技術を確立し、押出、圧延、造粒成形によりテープ状、シート状、粒状の蓄光製品が試作できた。さらに、製造条件の最適化により新たに3色の発光色を有する蓄光セラミックスを開発できた。

### ○平成23～25年度（短報）

#### ●コーディエライト質耐熱磁器の開発・試作

環境・機能材料科 秋月俊彦、木須一正

陶磁器科 梶原秀志、小林孝幸、山口英次

戦略・デザイン科 依田慎二

タルクを主原料に用いたコーディエライト耐熱磁器製品の開発から試作まで行った。素地原料は反応性のよいアルミナを使用し、釉薬原料には合成コーディエライトを添加することで、ローラーハースキルンでも焼成できる下絵加飾可能な耐熱磁器が得られた。

### ○平成24～26年度（資料）

#### ●中国、アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発

##### －「中国食事情に関するアンケート調査」の集計結果－

戦略・デザイン科 依田慎二、久田松学

本研究における陶磁器製品の開発にあたり、中華人民共和国の上海市において、20代から40代の中間所得者層をターゲットとしたアンケート調査を実施した。調査の結果、140世帯の回答の内、有効回答102世帯について集計を行い、食事の形態や料理内容、食器に求める機能、食器の購買意識等の情報を収集することができた。

## 受託研究

### ○平成24～25年度（短報）

#### ●高耐候性、高輝度長時間残光特性を利用した屋外用蓄光製品の製造技術

陶磁器科 吉田英樹

蓄光材の耐水性向上を目的として、蓄光材粒子表面処理技術を開発した。シリコーンオイルを用いた表面処理により、3日間水分に接触した状態でも焼成後の輝度が低下しない耐水化処理技術を確立できた。

## 研究の概要

---

### ●低温固化陶土の性能向上に関する研究（その2）

環境・機能材料科 阿部久雄、木須一正、増元秀子

生分解性樹脂のリサイクル原料を配合し、200°C以下で固化する陶土を開発した。この陶土は鋳込み、機械口クロ及びローラーマシンによる成形が可能で、普通磁器素焼品の2~3倍の曲げ強さと高い白色度を両立できた。

## 資料

### ●各種素材の遠赤外線放射率の特徴

環境・機能材料科 山口典男

遠赤外線は色々な材料から放射されているが、材料によりその特性が大きく異なる。セラミックスやプラスチックなど、身の回りにある材料でも高い放射率を示す。また、表面状態により放射率が異なることや、色による影響がほとんどないことなどを示した。

-戦略プロジェクト研究-

# 海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

## －海水の浄化効率向上のための技術開発－

(その1：光触媒を用いた水槽モジュールの開発：光触媒による次亜塩素酸イオンの還元)

環境・機能材料科 阿部久雄・木須一正・増元秀子

### 要 約

活魚水槽においてアンモニアを酸化するために供給される過剰の次亜塩素酸イオンを、光触媒を用いて還元することを目的として、種々の条件のもとに光触媒の効果を調べた。淡水、海水いずれの場合にも、次亜塩素酸イオンとアンモニウムイオンの反応は速く、特に光触媒と紫外線照射は必要ではなかった。アンモニウムイオンがなく光触媒が存在し紫外線が照射されると、次亜塩素酸イオンはある程度減少したが、その効果はあまり顕著ではなく、次亜塩素酸イオンの半減期は淡水で45min、海水で75minであった。一方、次亜塩素酸イオンとグルコースの反応は本来遅く、光触媒が存在し紫外線照射を受けることによって、次亜塩素酸イオンの減少は大幅に加速された（海水での半減期40min）。実際の活魚水槽において過剰に供給される次亜塩素酸イオンを還元するには、グルコースなど微量に存在する有機物を、光触媒の存在下で効率よく反応させ達成できるものと考えられる。

キーワード 活魚水槽、光触媒 次亜塩素酸、還元、グルコース

### 1. はじめに

魚介類の国内消費量が減少しマーケットが縮小する一方、水産物の輸出は増加傾向にある。水産県である本県では高品質な水産物を、特に経済成長の著しい東アジアに対して輸出することが期待されている。県産鮮魚の中国市場への輸出は20年前から行われているが、航空便のため輸出量に限界がある。より多くの水産物を輸出するためには海上における輸送が必要であり、そのための鮮度保持技術の開発が求められている。中国市場へ活魚を輸送するには、活魚を3～7日間生存させる必要があることから、輸送期間の長期化への対応が必要となる。したがって、本研究では活魚水槽に光触媒ユニットを付設し、現行の海水浄化装置の能力を向上させることを目指している。既に光触媒による有機物や病原性微生物の抑制効果を確認したが<sup>1)</sup>、酸化剤として用いられている次亜塩素酸イオンが過剰に存在した場合に、その還元に光触媒の効果があるとの報告<sup>2)</sup>があった

ので、今回はその確認を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 次亜塩素酸イオンの定量

##### (1) アクアテスターによる次亜塩素酸イオン（遊離塩素）測定

笠原理化工業製の残留塩素測定器を用いて、次亜塩素酸イオン標準液、水道水中の残留塩素濃度を測定した。測定は、5%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を希釀して、1.0ppm、0.5ppm水溶液を調製し、それぞれの次亜塩素酸イオン濃度をアクアテスター付属の色票と比較し濃度を決定した。

##### (2) 分光光度計による次亜塩素酸イオン濃度測定

試験管にDPD\*試薬(F-1)をとり、これに次亜塩素酸イオン1mg/L水溶液を加えて10mlとし、その吸光度を分光光度計により450～650nmの範囲で測定した (\*DPD : N,N-ジエチルパラフェニレンジアミン。吸収波長は513nm、553nm)。

次に、次亜塩素酸イオン1mg/L水溶液を希釀して、

0.5mg/L、0.2mg/L、0.1mg/L、0.05mg/L水溶液を調製した。試験管にDPD試薬をとり、これに上記の水溶液及び水道水を加えて10mlとした後、その次亜塩素酸イオン濃度を測定した。発色から測定までの時間が長いと次亜塩素酸イオンが消失するので、発色試薬へ水溶液を加えてすぐに吸光度測定を行った。以上により次亜塩素酸イオンの検量線を作成した。

## 2.2 種々の条件下における次亜塩素酸イオン濃度の測定

### (1)光触媒による次亜塩素酸イオンの還元の評価

光触媒被膜を形成したガラス板(60mm×90mm×3mm)<sup>1)</sup>をポリスチレン製角形容器(70mm×100mm×30mm)の底に沈め、これに10mg/Lの次亜塩素酸イオン水溶液80mlを注いだ。これを紫外線照射装置に設置し、波長365nmのブラックライトにより紫外線を照射するとともに、60rpmで往復運動を加えて震盪し、光触媒被膜と次亜塩素酸イオン水溶液を接触させた。紫外線照射開始から所定時間毎に次亜塩素酸イオン水溶液を採取し、吸光度法により濃度変化を調べ、光触媒被膜による次亜塩素酸イオンの還元効果を評価した。



図1 次亜塩素酸イオン濃度の測定

## (2)水溶液中の共存化学種の影響評価

次亜塩素酸イオン水溶液に、10mg/Lの塩化アンモニウムまたはグルコースを共存させ、次亜塩素酸イオンの還元における光触媒の効果を調べた。測定は、塩化ナトリウム(3.5mass%:海水と表記)、光触媒、紫外線照射の有無により種々の条件を設定し、これらとの関係について調べた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 次亜塩素酸イオンの測定

次亜塩素酸イオンは0~2mg/Lの濃度範囲では濃度と吸光度の間に直線関係が示されたが(図2(a))、0~13mg/Lの濃度範囲では吸光度が次第に抑制される傾向にあった(図2(b))。したがって、高濃度側では内挿により次亜塩素酸イオン濃度を求めた。

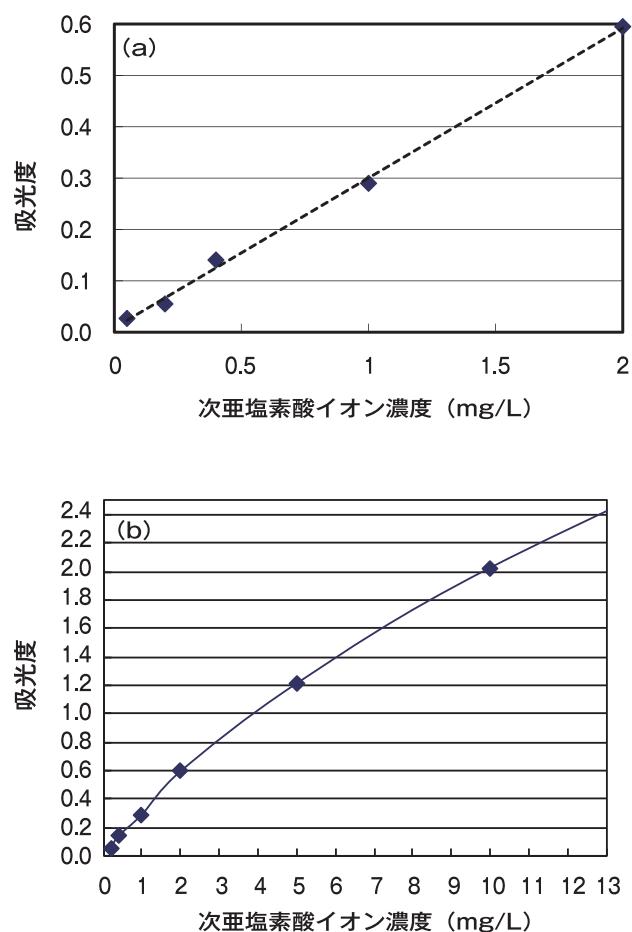


図2 次亜塩素酸イオンの検量線

((a)低濃度 (b)高濃度)

### 3.2 次亜塩素酸イオンの還元

#### (1)淡水における次亜塩素酸イオン濃度の減少

次亜塩素酸イオンの初期濃度を10~12mg/Lとし、60rpmで振盪しつつ次亜塩素酸イオン濃度を測定した。測定条件と次亜塩素酸イオン濃度の関係を以下に示す。

##### ①淡水中で光触媒を加えないとき

次亜塩素酸イオンを淡水中に溶解させ、溶液中に光触媒を存在させないときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表1に示す。次亜塩素酸イオン濃度は、溶液の振盪によっても若干減少し、次亜塩素酸イオン濃度の半減期(以下半減期)は170minであったが、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオン濃度の減少はさらに速くなった(半減期130min)。塩化アンモ

ニウムを10mg/L添加すると、次亜塩素酸イオン濃度の減少は紫外線照射の有無に拘わらず加速し、紫外線照射(半減期<5min)。次亜塩素酸ナトリウム水溶液にグルコースを加えても両者はほとんど反応しなかった(半減期>240min)、紫外線を照射すると分解が大幅に速くなった(半減期130min)。

##### ②淡水で光触媒を加えたとき

次亜塩素酸イオンを淡水中に溶解させ、溶液中に光触媒を共存させたときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表2に示す。光触媒が存在しても、次亜塩素酸イオン濃度の減少は遅かったが(半減期200min)、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオンの減少は大幅に速くなった(半減期45min)。

また、グルコースを加えたとき、紫外線照射がな

表1 種々の条件下における次亜塩素酸イオン濃度の減少(光触媒無し・淡水の場合)

測定条件	光触媒の有無	無					
	淡水・海水	淡水					
	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	有	有	無	無
	グルコース10mg/L	無	無	無	無	有	有
	0min (mg/L)	11.7	11.5	11	10.5	11	10.5
次亜塩素イオングルコース	5min (mg/L)	11.5	10.5	2	1.5	10.5	9.5
	240min (mg/L)	2.5	0.5	0.2	0.1	6	0.5
	T <sub>1/2</sub> (半減期、min)	170	130	<5	<5	>240	130

表2 種々の条件下における次亜塩素酸イオン濃度の減少(光触媒有り・淡水の場合)

測定条件	光触媒	有					
	淡水・海水	淡水					
	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	無	無	有	有
	グルコース10mg/L	無	無	有	有	無	無
	0min (mg/L)	11.5	11	10	10	10.5	10
次亜塩素イオングルコース	5min (mg/L)	11	10.5	9.5	10	2	1.5
	240min (mg/L)	4	0	5.5	0	0	0
	T <sub>1/2</sub> (半減期、min)	200	45	>240	40	<5	<5

ければ次亜塩素酸イオンの減少は非常に遅かったが（半減期>240min）、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオンの減少は大幅に加速された（半減期40min）。次亜塩素酸イオンと塩化アンモニウムの反応が、紫外線照射の有無に関係なく早い点は、光触媒が共存しないときと同様であった。

## (2)海水における次亜塩素酸イオンの減少

### ①海水で光触媒を加えないとき

次亜塩素酸イオンを海水中に溶解させ、溶液中に光触媒を加えないときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表3に示す。海水中の次亜塩素酸イオンは、振盪によっても若干の濃度減少が進行した（半減期

180min）。また、これに紫外線を照射すると次亜塩素酸イオン濃度の減少は若干加速したが、（半減期160min）、濃度減少への寄与はいずれも小さかった。

次亜塩素酸イオンにグルコースを共存させると、両者の反応はほとんど起こらなかったが（半減期>240min）、紫外線を照射すると次亜塩素酸イオン濃度の減少は若干加速した（半減期170min）。グルコース添加と紫外線照射の併用効果は淡水のときほど顕著ではない。次亜塩素酸イオンと塩化アンモニウムの反応は、既述の条件と同様に速く、紫外線照射によりさらに加速された。

表3 種々の条件下における次亜塩素酸ナトリウム濃度の減少（光触媒無し・海水の場合）

測定条件	光触媒	無					
	淡水・海水	海水					
	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	有	有	無	無
	グルコース10mg/L	無	無	無	無	有	有
	0min (mg/L)	9.5	8.5	11	9	9	10
次亜塩素酸イオ	5min (mg/L)	9.5	8	2.5	1.5	8.5	8.5
	240min (mg/L)	2.5	1.5	0	0	4	3
	T <sub>1/2</sub> (半減期、min)	180	160	<5	<5*	>240	170

\*紫外線照射しないとき、30分後の次亜塩素酸イオン濃度は2mg/Lであったが、紫外線照射すると30分後の次亜塩素酸イオン濃度は0mg/Lとなった

表4 種々の条件下における次亜塩素酸ナトリウム濃度の減少（光触媒有り・海水の場合）

測定条件	光触媒	有					
	淡水・海水	海水					
	紫外線照射	無	有	無	有	無	有
	塩化アンモニウム 10mg/L	無	無	有	有	無	無
	グルコース10mg/L	無	無	無	無	有	有
	0min (mg/L)	10	10	10	10	10	10.5
次亜塩素酸イオ	5min (mg/L)	9	9	4	3.5	9	9
	240min (mg/L)	4	0	0	0	4	0
	T <sub>1/2</sub> (半減期、min)	150	75	<5**	<5**	190	40

\*\*紫外線照射の有無に依らず、30分後の次亜塩素酸イオン濃度は0mg/L

## ②海水で光触媒を加えたとき

次亜塩素酸イオンを海水中に溶解させ、溶液中に光触媒を共存させたときの次亜塩素酸イオン濃度の変化を表4に示す。光触媒が存在すると、次亜塩素酸イオン濃度の減少は若干早いが(半減期150min)、これに紫外線を照射すると次亜塩素酸イオンの濃度減少は大幅に加速された(半減期70min)。ただし、淡水で同条件のときと比較すると加速は緩慢である。

海水中の次亜塩素酸イオンとグルコースの反応は緩慢であったが(半減期190min)、紫外線照射が行われると、次亜塩素酸イオンの減少は大幅に加速された(半減期40min)。この結果は、光触媒がなくグルコースが存在するときの半減期170minと比べても明らかに速い。次亜塩素酸イオンと塩化アンモニウムの反応は、紫外線照射に依らず速く、次亜塩素酸イオン濃度は30分後にはほぼ0mg/Lに達した。

## 4. まとめ

活魚水槽内でアンモニア酸化のために過剰に供給される次亜塩素酸イオンを、光触媒を用いて還元することを想定し、種々の条件下で次亜塩素酸イオン減少への光触媒の効果を調べた。結果をまとめると次のとおりである。

(1) 淡水中、海水中、いずれの場合にも、光触媒が

存在し紫外線が照射されると、次亜塩素酸イオンはある程度減少したが、その効果はあまり顕著ではなかった(半減期は淡水45分、海水75分)。

- (2) 淡水中、海水中、いずれの場合にも、次亜塩素酸イオンとアンモニウムイオンの反応は速く、特に光触媒と紫外線照射は必要ではなかった。
- (3) 一方、次亜塩素酸イオンとグルコースの反応は本来遅く、光触媒が存在し紫外線照射を受けることによって、次亜塩素酸イオンの減少は大幅に速くなった(海水での半減期40分)。
- (4) 以上のことから、実際の活魚水槽中においてアンモニアに対して過剰に供給される次亜塩素酸イオンを還元は、グルコースなど微量に存在する有機物を、光触媒の存在下で次亜塩素酸イオンと反応させることによって達成できるものと考えられる。今後は実際の活魚水槽における検証が必要である。

## 参考文献

- 1) 阿部久雄、永石雅基、平成24年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.9-13(2013).
- 2) 下野次男、「光触媒を用いた残留塩素の還元技術開発」、未発表論文

-戦略プロジェクト研究-

# 海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

## －海水の浄化効率向上のための技術開発－

(その2:ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発)

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正

研究企画課 永石雅基

(連携機関) 総合水産試験場・工業技術センター

### 要 約

海外へ活魚を輸出するため、活魚水槽の浄化効率向上を目的として、ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発を行った。原料には県内で排出されるフライアッシュを用い、ジオポリマー技術により固化体を作製した。それを90℃で24時間水熱処理することでゼオライトが生成した。その試料は水中におけるアンモニアの吸着能があることが確認された。また、ジオポリマー固化体の水熱処理における、水酸化ナトリウム(NaOH)と塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液の濃度の違いにより生成するゼオライトの結晶相が異なることが分かった。

キーワード：フライアッシュ、ジオポリマー、ゼオライト、水熱合成、アンモニア吸着

### 1. はじめに

県産活魚を海外へ輸出するために、海上における輸送技術、特に鮮度保持技術の向上が求められている。本県では国内消費地への活魚輸送は既に実績があり、総合水産試験場と工業技術センターが活イカを国内消費地へ高密度輸送する技術も開発している。一方、中国市場への輸送には活魚を3~7日間生存させる必要があることから、輸送期間の長期化への対応が必要となる。当センターではこれまで、フライアッシュから水熱処理により、ゼオライトを合成する研究<sup>1)</sup>や、フライアッシュからジオポリマー固化体を作製する研究<sup>2)</sup>などを行ってきた。本研究ではこれらの技術を活用し、活魚に有害なアンモニアの抑制技術として、フライアッシュから、使用上充分に強固なジオポリマー固化体を作製後、水熱処理により合成したゼオライトの特性について検討したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 ゼオライト多孔体

県内で排出されている火力発電所フライアッシュを原料に、水酸化ナトリウムと珪酸ソーダから調製した硬化液を加え混合した。その混合物20%に骨



図1 口ウ石を骨材にしたジオポリマー固化体の水熱処理後の試料



図2 ジオポリマー造粒固化体

材となるロウ石を80%添加し充分混練した後、窯みのある容器に入れ、恒温恒湿乾燥機中80°C、相対湿度80%で24時間養生することでジオポリマー多孔体が得られた。そのジオポリマー多孔体を、2.5N水酸化ナトリウム(NaOH)中、90°Cで24時間水熱処理を行った。その後、水洗を行い60°Cで乾燥した試料を図1に示す。

図1に示した試料を乳鉢に入れ、軽く粉碎しながら骨材表面の生成物を回収し、X線回折測定により生成物の同定を行った。

次に、作製した試料のアンモニア吸着能を調べるため、試料20gを5ppmアンモニア溶液50mlに入れ、スターラーで攪拌しながら、一定時間ごとにアンモニア濃度の変化を測定した。

## 2.2 粒状ゼオライト

単位重量当たりのゼオライト量を増加させることと、水熱条件によるゼオライト生成量を確認するため、粒状のゼオライトを作製した。作製方法は、原料のフライアッシュに、水酸化ナトリウムと珪酸ソーダから調製した硬化液を加え、充分混合の後、転動造粒により成形体を作製した。それを80°C、相対湿度80%で24時間養生することで、骨材を含まないジオポリマー造粒固化体が得られた（図2）。

その造粒固化体に対し、図3の黒丸で示した濃度の異なる12種類の水酸化ナトリウム(NaOH)と塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液中、90°Cで24時間水熱処理を行った。得られた試料についてX線回折測定を行い、水熱処理混合溶液濃度と生成相の関係について検討した。

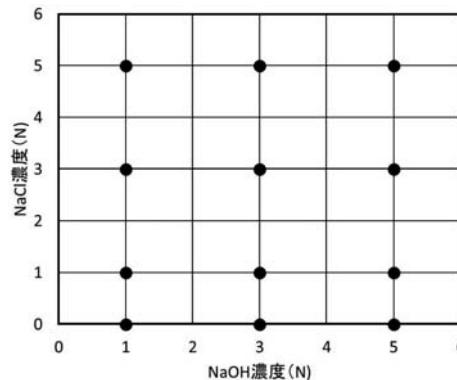


図3 水熱処理混合溶液濃度

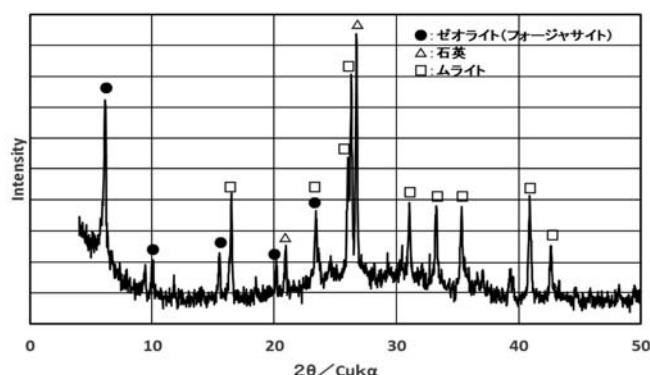


図4 水熱処理後の試料表面生成相

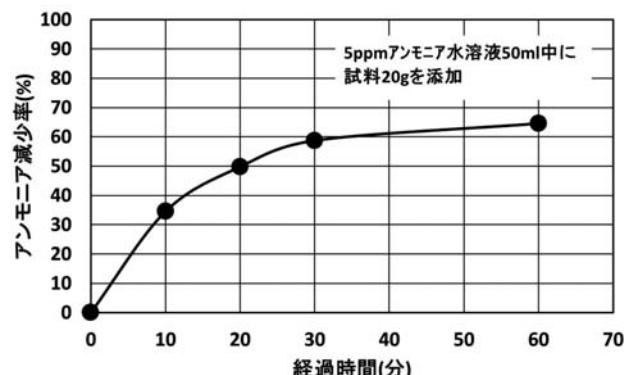


図5 水熱処理後試料のアンモニア吸着特性

## 3. 結果および考察

### 3.1 ゼオライト多孔体の特性

水熱処理後、試料表面生成物のX線回折測定結果を図4に示す。図4より、石英やムライトなどのピークと共に、水熱処理により生成したと考えられるゼオライト（フォージャサイト）のピークが認められた。

さらに、作製した水熱処理後の試料について、アンモニア吸着試験を行った結果を図5に示す。

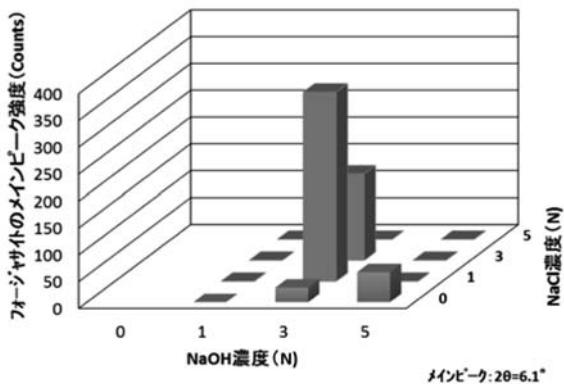


図6 水熱処理混合溶液とフォージャサイトのメインピーク強度

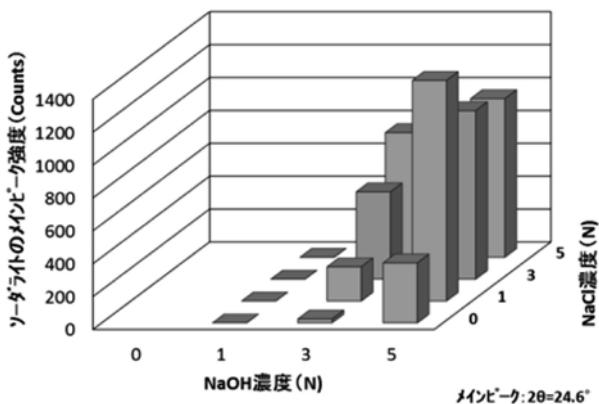


図7 水熱処理混合溶液とソーダライトのメインピーク強度

図5において、60分後には溶液中60%以上のアンモニアの減少が認められ、これは生成したゼオライトによるものと考えられる。

### 3.2 粒状ゼオライトの水熱処理

水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合溶液中で水熱処理した試料について、X線回折測定を行った。その結果から、 $2\theta$ が $6.1^\circ$ 付近のゼオライト（フォージャサイト）のメインピーク強度と混合溶液濃度との関係を図6に示す。同じく、 $2\theta$ が $24.6^\circ$ 付近のゼオライト（ソーダライト）のメインピーク強度と混合溶液濃度との関係を図7に示す。

水酸化ナトリウム濃度が1Nでは塩化ナトリウム濃度が増加してもゼオライトの生成は認められなか

った。しかし、水酸化ナトリウム濃度が3N以上ではゼオライトの生成が認められ、3Nより5Nの方がフォージャサイトとソーダライト共にピーク強度の増加が認められた。さらに水酸化ナトリウム濃度が3Nと5Nにおいて、生成するゼオライトの結晶相は塩化ナトリウム濃度に大きく影響を受ける。特に水酸化ナトリウム濃度が3Nで塩化ナトリウム濃度が1Nにおいて最もフォージャサイトのピークが高くなるが、それ以外の濃度ではソーダライトが主体となることが分かった。今後、フォージャサイトが生成し易い混合溶液で水熱処理を行い、この素材を活魚輸送装置に組み込み実用性について検討を行う予定である。

## 4. まとめ

フライアッシュを原料にジオポリマー多孔体を作製し、その後水熱処理することでゼオライトを生成した。本研究で得られた知見は次の通りである。

- (1) フライアッシュからジオポリマー多孔体を作製したものを、2.5N水酸化ナトリウム(NaOH)中、90°Cで24時間水熱処理することでゼオライト（フォージャサイト）が生成することが分かった。さらにアンモニア吸着能も確認された。
- (2) フライアッシュから作製したジオポリマー多孔体を濃度の異なる水酸化ナトリウム(NaOH)と塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液中、90°Cで24時間水熱処理を行った結果、混合溶液濃度によって生成するゼオライトの結晶相が異なることが分かった。

## 参考文献

- 1) 永石雅基、山口典男、木須一正、池田 攻、中邑義則、低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、第58号、pp.1-6(2010)
- 2) 永石雅基、山口典男、無機廃棄物を活用した機能性材料の製品開発、長崎県窯業技術センター研究報告、第60号、pp.14-22(2012)

-戦略プロジェクト研究-

## 熱輻射活用型放熱部材の開発

環境・機能材料科 山口典男

### 要 約

炭化ケイ素を用いた電力変換用パワーモジュールの小型軽量化を目標とし、小型軽量化に貢献できる輻射を活用した放熱部材の開発を行なった。輻射を高めるために、放熱部材であるアルミニウム表面をセラミックス化し、その放熱特性を評価した。その結果、膜厚の増加にしたがい輻射率が向上した。また、輻射率が高くなるにしたがい、放熱部材の温度上昇は抑制され、放熱特性の改善が確認された。

キーワード：放熱、輻射、表面処理、電力変換、パワーデバイス

### 1. はじめに

近年の環境・エネルギー問題意識の高まりの中で、再生可能エネルギーを有効利用するための電力変換装置の高効率化が重要となってきている。電力変換素子の半導体として、既存のシリコン(Si)では理論限界値に近づいてきており、さらなる高効率化を達成するためには炭化ケイ素(SiC)への置換が必要となってきている。さらに、SiCはSiよりも高温動作が可能、電力変換装置の小型化が可能であるといった特長などがある。

一方、電力変換時の損失は装置の発熱に繋がり、過度な発熱は装置の安定的な動作を阻害するため、放熱フィンや冷却用ファンなどを装備し冷却が行われる。一般的に放熱機構は熱伝導、対流、輻射の3つがあるが、これまでの多くの製品においては、熱伝導の高いアルミニウムを用い、対流により熱が移動しやすいように空気との接触面積の大きなフィン形状が主たる構造であった。さらには、強制的な空気の移動を行なうために、ファンの併用なども行われている。しかしながら、フィンやファンなどを装備することで、装置の体積は大きくなり、既存の手段では小型・軽量化には適さない。これまで積極的な利用がなされていない放熱機構の「輻射」も利用することで、フィンやファンを利用せず、装置の小型・軽量化に貢献できると期待される。

アルミニウムは金属であるため輻射率は低く、そのままで輻射による放熱が十分ではないことから、本研究ではアルミニウム表面をセラミックス化することで高輻射材とし、輻射を最大限活用した新規な放熱部材の開発を目的としている。平成25年度は表面処理による膜厚と輻射率の関係および表面処理材の放熱特性について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 表面処理

純アルミニウム(1050材)を専用の処理剤に浸漬することで表面処理を行なった。浸漬時間等の処理条件を変更することで、膜厚と輻射率の異なるサンプルを作製した。膜厚は、渦電流式膜厚計(サンコウ製、SWT-9000)を用い、輻射率は分光輻射率測定装置(日本電子製、JIR-E500)を用い評価した。なお、輻射率は波長3.33～25.42 μmの積分値(積分輻射率)とした。

#### 2.2 放熱特性

作製したサンプルの放熱特性を評価するために、図1に示すアクリル製の放熱評価装置(内寸W400mm×H300mm×D300mm)を試作した。熱源には50mm角のシリコンラバーヒータを用い、直流安定化電源により電力を供給した。電圧は80V

とした。なお、このときの電流は119mAで投入電力は9.52Wであった。ヒータ側からの輻射が少なくなるように、ヒータをアルミニウムのテープで覆った。サンプルは、シリコンラバーヒータを取り付けたアルミニウム板( $t=1\text{mm}$ )に厚さ0.5mmの熱伝導性ゲル(熱伝導率:  $2.1\text{W/mK}$ )を介しネジで固定した。測定時は蓋をし、密閉された状態にて行なった。

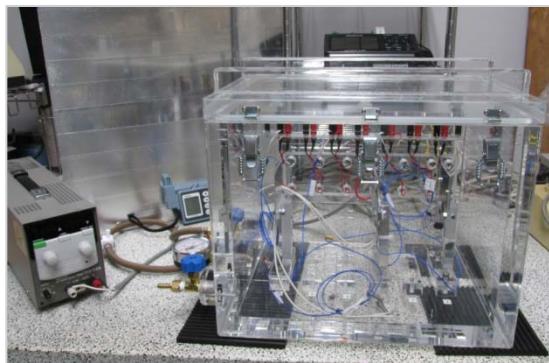
温度は、系(ボックス内)の雰囲気温度( $T_a$ )、サンプルの温度( $T_s$ )、シリコンラバーヒータの温度( $T_h$ )

をK熱電対により測定した。2時間以上測定し、温度が平衡となった際の5分間の平均温度を各温度とした。放熱特性を評価するために、図2に示すようにヒータ加熱による温度上昇( $T_s - T_a$ )を算出した。また、サンプルに対向する位置に輻射量センサ(50mm角)を配置し、サンプルから放射されセンサに到達したエネルギー量を計測した。なお、サンプルとセンサの間隔は100mmとした。

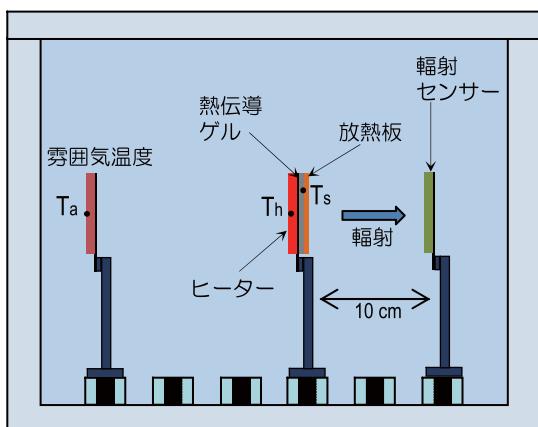
### 3. 結果及び考察

#### 3.1 膜厚と輻射率の関係

膜厚と輻射率の関係を図3に示す。膜厚が増加するにつれ急激な輻射率の増加が確認され、膜厚 $10\mu\text{m}$ で輻射率が約80%となり、膜厚 $10\mu\text{m}$ 以上では、輻射率の増加は緩やかとなっている。表面処理状態の違いによる輻射率パターンの変化を図4に示す。未処理に比べ、処理することで輻射率は波長 $10\mu\text{m}$ 以上で著しい増加が見られた。波長 $10\mu\text{m}$ 以下



(a) 装置外観



(b) ボックス内概略図

図1 放熱特性評価装置

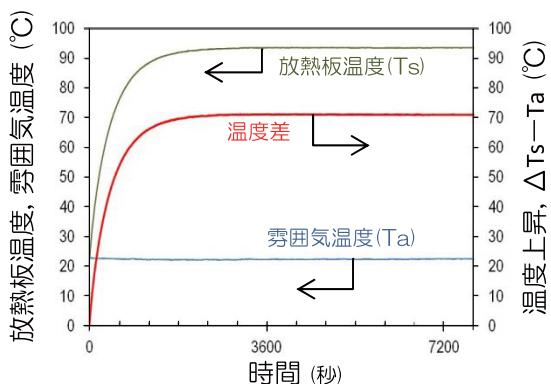


図2 温度測定の例

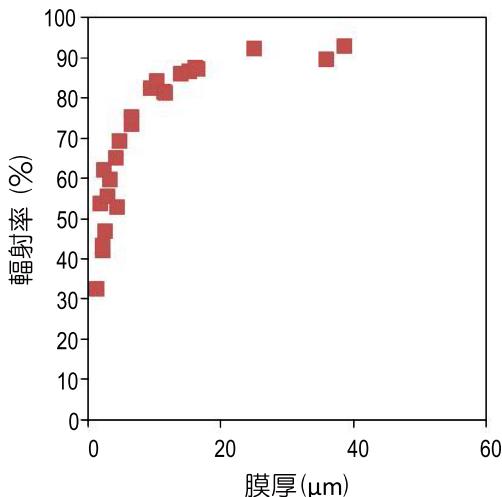


図3 膜厚と輻射率の関係

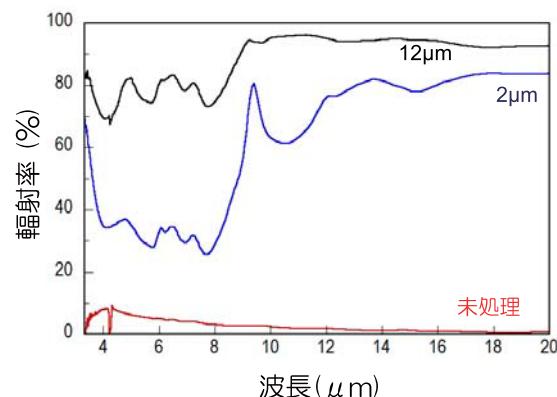


図4 膜厚の違いによる輻射率パターンの変化

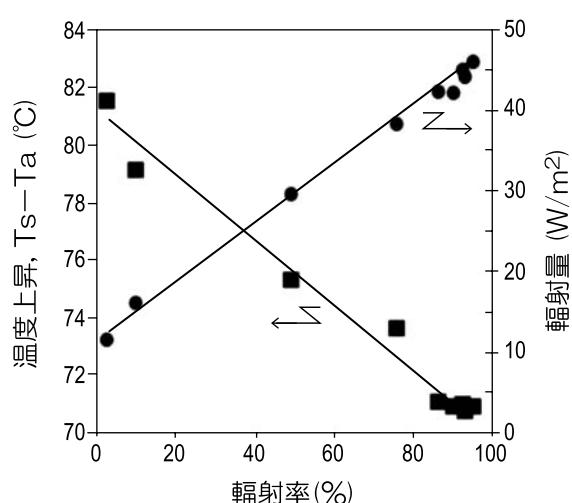


図 5 輻射率の違いによる放熱特性と輻射量

では処理状態(膜厚の違い)により劇的な変化を示しており、膜厚が薄い状態で輻射が低い要因として、10 μm以下の波長における輻射率が影響していることが明らかとなった。

### 3.2 表面処理材の放熱特性

輻射率と放熱特性の関係を図5に示す。輻射率が高くなるにしたがい、温度上昇は低下し、放熱効果が表れていることが確認された。輻射率が約90%の処理材と未処理のアルミニウムを比較すると、表面処理した試料は約10°C以上の温度が低下した。また、センサに到達する輻射量も輻射率の増加に伴い高くなっていることから、放熱特性の向上の要因として、輻射による熱エネルギーの放散が確認された。

膜厚と放熱特性の関係を図6に示す。既述のように膜厚の増加により輻射率が高くなるため、放熱特性が向上(温度上昇の低下)していることがわかる。輻射率が約80%以上となる膜厚10 μm以上では、温度上昇が約71°Cでほぼ同じである。膜厚が増加することで熱伝導の低下による放熱特性の低下(温度上昇の増加)が懸念されたが、本研究で測定した膜厚60 μmまでは著しい影響を及ぼさないことが明らかとなった。

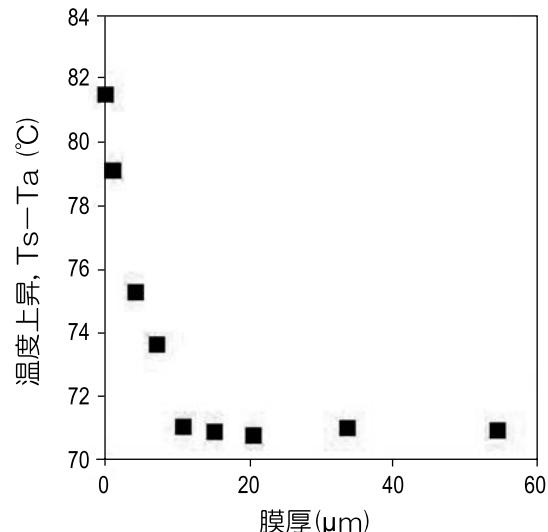


図 6 膜厚の違いによる放熱特性

## 4. まとめ

アルミニウムの表面処理を行なうことで、輻射による放熱特性について検討し以下のことが明らかとなった。

- (1) 約10 μm以上の膜厚により輻射率は80%以上となった。
- (2) 輻射率の増加により放熱特性が向上した。また、未処理に比べ表面処理することで約10°Cの温度低下につながった。
- (3) 約60 μmの膜厚までは、表面被膜層による熱伝導が阻害されるることはほとんどなかった。

## 付 記

本研究は、長崎県戦略プロジェクト研究「ワイドギャップ半導体パワーデバイス導入による高効率かつ小型・軽量な電力変換装置の開発」の一部として行なったものである。

## —経常研究—

# 土鍋用新素材の開発

陶磁器科 梶原秀志、河野将明、山口英次

## 要 約

土鍋の原料として一般的に使用されているペタライトの代替品としてコーディエライトを合成する条件について検討を行った。次に、合成したコーディエライトと粘土の配合割合を変化させて試験体を作製後、1260℃から1300℃の範囲で焼成し、新素材の開発を試みた。最後に、開発した素材を用いて土鍋の試作を行った。その結果、タルク仮焼物とマグネサイトおよびニュージーランドカオリノンをコーディエライトの理論組成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) のモル比で配合し、1300℃以上で焼成した条件において、熱膨張係数はペタライトと同じ程度の値を示した。1300℃で合成したコーディエライトを40wt%から60wt%の割合で粘土と配合し、1260℃から1300℃で焼成した素材は、熱衝撃強さが600℃以上であることを確認できた。また、コーディエライト40wt%配合で1260℃焼成により土鍋を試作することができた。

キーワード：土鍋、ペタライト、コーディエライト

## 1. はじめに

1950年代にペタライトを用いた土鍋が開発されて以来<sup>1)</sup>、陶磁器製の加熱調理用容器は身近なものになっている。近年は、オール電化住宅の急速な普及に伴うIH対応型土鍋の需要が増加するとともに、直火用においても炊飯土鍋や蒸し調理用土鍋などの新製品が開発され、土鍋の需要は拡大傾向にある。しかし、土鍋の主要原料であるペタライトの大部分はジンバブエ国で産出され、近年は同国のインフレの影響で価格の高騰が続いている。このような状況により、陶磁器業界からは安価な土鍋用原料が求められている。そこで本研究では、ペタライトの代替品として低膨張材料であるコーディエライト<sup>2)</sup>に着目し、土鍋用新素材の開発を行った。目標とする合成コーディエライト

の熱膨張係数は、ペタライトと同じ  $1.0 \sim 1.9 \times 10^{-6}$  (室温～600℃)とした。また、土鍋用素材の熱衝撃強さは、土鍋が200Vで2kW以上のIH調理器に対応できるようにするため、600℃以上とした。この素材を開発することで、土鍋製造業者の経営を安定化させることができると期待できる。

## 2. 実験方法

### 2.1 コーディエライトの合成試験

試験に用いた原料は、MgO源としてタルク仮焼物とマグネサイトを使用し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としてニュージーランドカオリノンを使用した。これら原料の化学分析値を表1に示す。

表1 コーディエライト合成試験用原料の化学組成 (wt%)

原 料 名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	LOI
タルク仮焼物	64.80	0.16	0.07	2.22	32.39	0.10	0.01	0.01	0.34
マグネサイト	0.46	0.42	0.26	0.88	46.19	—	—	—	51.78
ニュージーランドカオリノン	50.65	36.24	0.29	0.01	0.04	0.08	0.06	0.07	12.56

タルク仮焼物と炭酸マグネシウムは、それぞれポットミルで48時間湿式粉碎を行い、ニュージーランドカオリンは、3時間湿式粉碎を行った。各原料スラリーの配合割合は、コーディエライトの理論組成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) のモル比から算出した。算出して求めた量の各スラリーをビーカに入れ、攪拌混合した後、 $110^{\circ}\text{C}$ で乾燥させた。これを乳鉢で粉碎し、目開き0.5mmの篩を通過させ、粉体にした。この粉体10gに水を10wt%外割で添加し、混合した後、ハンドプレス機を用いて、直径が32mm、厚さ6mmの円板を荷重5tで成形した。成形した円板の焼成は、電気炉により $1260^{\circ}\text{C}$ から $20^{\circ}\text{C}$ の間隔で $1340^{\circ}\text{C}$ まで行った。昇温速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、最高温度保持時間は1時間の条件で行なった。焼成した円板は、分光測色計による白色度の測定と、粉末X線解析(XRD)による結晶相の同定および熱膨張計による熱膨張係数の測定を行った。

## 2.2 土鍋用新素材の開発

土鍋用新素材の開発に用いた低膨張性原料は、タルク仮焼物とマグネサイトおよびニュージーランドカオリンを前述の配合割合で混合、粉碎後、乾燥させた粉末をローラーハースキルン（以下、RHKと表記）により $1300^{\circ}\text{C}$ で焼成して得られた合成コーディエライトを用いた。これに、表2に示した化学組成の本山蛙目粘土および中国セリサイトを配合して試験を行った。合成したコーディエライトは、自動乳鉢で粉碎し、 $-300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $-212\text{ }\mu\text{m}$ 、 $-150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $-125\text{ }\mu\text{m}$ の4種類に粒度を調整した後、表3に示した条件で粘土を配合した。

蛙目粘土750gと中国セリサイト250g、合計1kg

表2 土鍋用新素材の開発に用いた粘土の化学組成 (wt%)

原 料 名	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	LOI
本 山 蛙 目 粘 土	48.73	34.57	1.37	0.17	0.26	1.08	0.10	0.55	12.57
中 国 セ リ サ イ ト	51.70	35.44	0.35	0.18	0.27	8.47	1.56	0.82	4.88

表3 合成コーディエライトと粘土の配合割合(wt%)

No.	合成コーディエライト	蛙目粘土	中国セリサイト
1	40.0	45.0	15.0
2	50.0	37.5	12.5
3	60.0	30.0	10.0

に対し、分散剤として珪酸ソーダを0.3wt%を添加し、含水率が40wt%になるよう水を加えた後、ポットミルで3時間ミリングを行い、スラリーを調整した。このスラリーに合成コーディエライトを加えた後、攪拌混合して鋳込み用泥漿を作製した。この時、合成コーディエライトの配合量の増加量に併せて、水を加えて泥漿の流動性を調整した。調整した泥漿を石膏型に流し込み、直径10mm、長さ80mmの円柱と縦75mm×横13mm×厚3mmの板を成形した。成形体の焼成は、電気炉により $1260^{\circ}\text{C}$ 、 $1280^{\circ}\text{C}$ 、 $1300^{\circ}\text{C}$ で行った。この時の昇温速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、最高温度保持時間は1時間の条件で行なった。焼成した試験体は、吸水率、嵩比重、3点曲げ強度、熱膨張係数の測定と熱衝撃試験および粉末X線回折による結晶相の同定を行った。

## 2.3 土鍋の試作

土鍋の試作に用いた原料は、RHKで合成したコーディエライトをボールミルで $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎後、表3に示したNo1の配合割合で粘土を加え、原料に対し80wt%の水と共に3時間ミリングを行い、スラリーを作製した。スラリーはフィルタープレス機で脱水し、含水率が22%になるよう調整をした後、真空土練機で直径が10cmの真空土練陶土を作製した。この陶土を用いてローラマシンにより直径22cmの鍋を成形した。これを室温で乾燥させ、表面仕上げをした後、スプレー法で低膨張釉を施釉した。施釉品は、電気炉により昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1260^{\circ}\text{C}$ で1時間保持した条件で焼成し、土鍋を試作した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 コーディエライトの合成

原料をコーディエライトの理論組成のモル比で配合した成形体の各温度におけるXRDパターンを図1に、熱膨張係数を図2に示す。1260°Cから1340°Cまでの焼成温度範囲において、コーディエライト以外の結晶は検出されず、焼成温度が高くなるに従いコーディエライトのピークが高くなっていた。一方、熱膨張係数は焼成温度が高くなるに従い低い値を示し、1300°Cと低い焼成温度でも土鍋用原料としての目標値である熱膨張係数が $1.9 \times 10^{-6}$ （室温～600°C）以下であることが確認された。また、

1300°Cで合成したコーディエライトは、図3に示したとおりペタライトと同じ外観を示し、表4に示した分光測色計による白色度の測定結果では、L\*の値がペタライトの85.02に対し、92.06の高い数値を示し、ペタライトより白い素材であることが確認された。これらのことより、今回合成したコーディエライトは、土鍋用原料として、ペタライト代替品になり得ることが確認された。

#### 3.2 土鍋用新素材の開発

125 μm以下の合成コーディエライトを用いて、粘土との配合割合および焼成温度を変化させた試験体の熱膨張係数の測定結果を表5に示す。表に示し

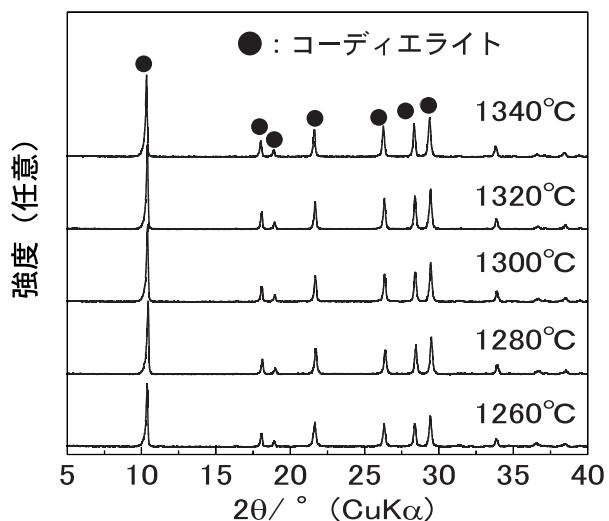


図1 各温度で焼成した試験体のXRDパターン

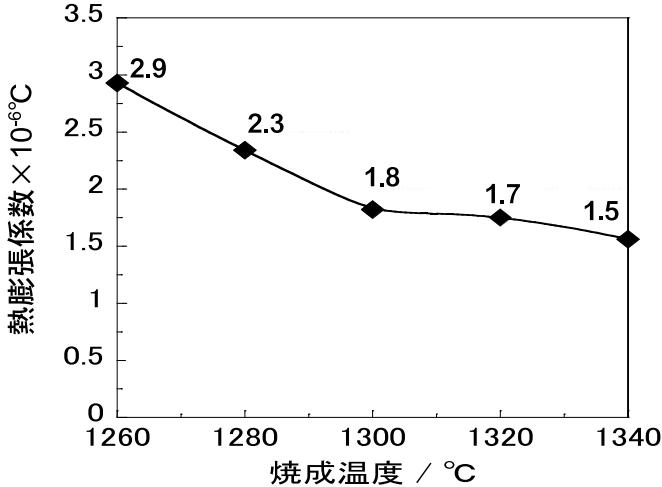


図2 各温度で焼成した試験体の熱膨張係数



図3 ペタライト(右)と合成コーディエライト(左)

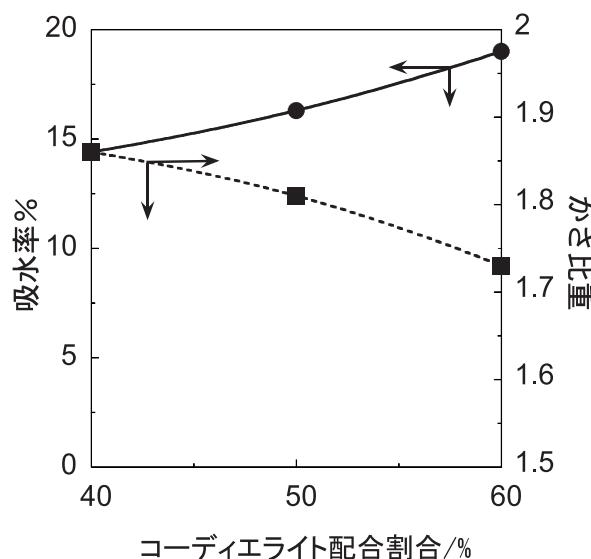


図4 コーディエライトの配合割合と吸水率かさ比重の関係

たとおり、合成コーディエライトの配合割合が増加するに伴い、熱膨張係数は低い値を示す傾向であったが、その差は $0.4 \times 10^{-6}$  (室温～600°C) の低い値であった。一方、合成コーディエライトの配合割合が40%の場合、焼成温度が高くなるのに伴い熱膨張係数は高くなる傾向を示したが、他の配合割合ではその傾向は認められなかった。

表4 分光測色計による白色度の測定結果

	L*	a*	b*
ペタライト	85.08	0.08	1.85
合成コーディエライト	92.06	-0.38	2.14

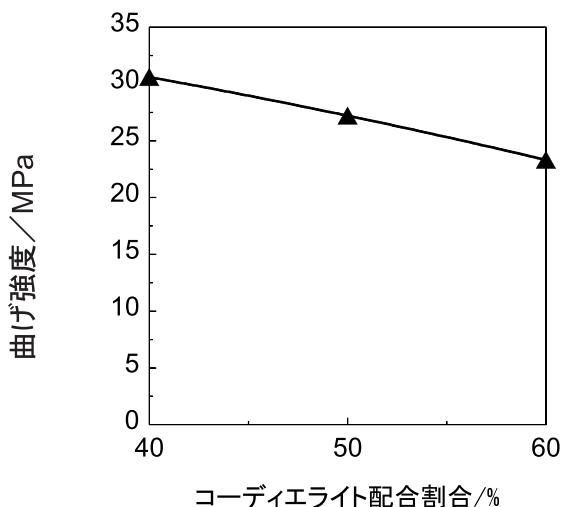


図5 コーディエライトの配合割合と曲げ強度の関係

次に1300°Cで焼成した同じ試験体の吸水率、かさ比重の測定結果を図4に示し、曲げ強度の測定結果を図5に示す。合成コーディエライトの配合割合が40wt%から60wt%に増加するに伴い、吸水率は14.6%から19.0%に増加する傾向となった。一方、かさ比重は1.86から1.73に低下し、3点曲げ強度も30.6MPaから23.3MPaに低下する傾向であった。

表5 コーディエライトの配合割合と焼成温度を変化させた試験体の熱膨張係数の測定結果

合成コーディエライトの配合割合	1260°C	1280°C	1300°C
40%	3.22	3.30	3.40
50%	3.23	3.19	3.21
60%	3.02	2.98	3.01



図7 温度差600°Cの熱衝撃試験後の試験体表面拡大写真 (×175)

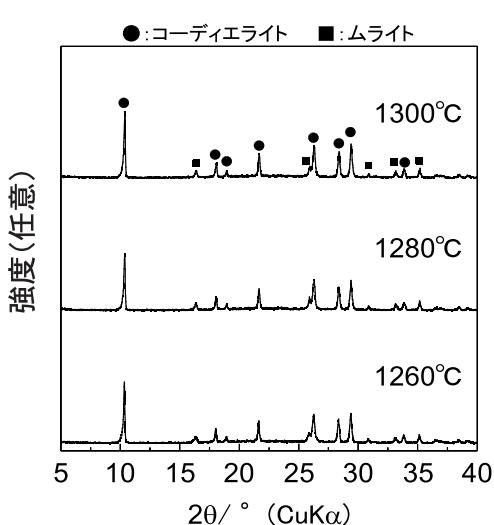


図6 各温度で焼成した試験体のXRDパターン



図8 試作した土鍋

これらの値は、一般に市販されている土鍋の値(30MPa<sup>3)</sup>)と同等であることが確認された。また、図6に示した各温度で焼成した試験体のXRDパターンでは、コーディエライトとムライトの結晶が認められ、それ以外の結晶は認められなかった。合成コーディエライトの配合割合が40wt%から60wt%の円柱状の成形体を1260℃、1280℃、1280℃で焼成した後、研磨加工して角柱にした試験体を600℃の温度差で熱衝撃試験を行い、亀裂の有無をデジタルマイクロスコープで確認した。

その結果、図7に示すとおり、亀裂が発生していないことが確認された。このことは、土鍋に食材が焦げ付いた状態で調理した場合でも、鍋の破損を防止できる素材として製品化ができるこことを示唆している。

### 3.3 土鍋の試作

1300℃設定のRHKで合成したコーディエライト40wt%に対し、蛙目粘土45wt%、中国セリサイト15wt%を配合した条件で作製した陶土を用いて土鍋を成形後、施釉して1260℃で焼成を行い、図8に示す土鍋を試作することができた。試作した土鍋を600℃で熱衝撃試験をした結果、亀裂の発生がないことが確認された。

### 4.まとめ

土鍋の原料として一般的に使用されているペタライトの代替品としてコーディエライトを合成する条件について検討を行った。その結果、タルク仮焼物とマグネサイトおよびニュージーランドカオリーンをコーディエライトの理論組成( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )のモル比で配合し、1300℃以上で焼成した条件下において、熱膨張係数はペタライトと同じ程度の低い値を示し、目的の低膨張性原料を合成することができた。

また、1300℃設定のRHKで合成したコーディエライト40wt%に対し、蛙目粘土45wt%、中国セリサイト15wt%を配合した条件で土鍋を成形後、施釉して1260℃で焼成することにより、600℃以上の熱衝撃強さがある土鍋を試作することができた。

### 参考文献

- 1) 伊藤隆、セラミックス、44(3)、p.199(2009).
- 2) 素木洋一、セラミックス手帳、技報堂出版、p.496.
- 3) 國枝勝利、セラミックス、29(7)、p.571(1994).

—経常研究—

# 高耐候性・高輝度蓄光製品の製造技術に関する研究 －湿式成形技術および発光色の多色化技術の確立－

陶磁器科 吉田英樹

## 要 約

高耐候性・高輝度蓄光製品「エコほたる」の多品種化を目的として、湿式成形技術および発光色の多色化技術を検討した。その結果、(1)湿式成形法を適用可能な可塑性が付与できた。(2)湿式成形の適用による輝度性能の低下を乾式成形と比較して10%程度に抑制できた。(3)押出成形、圧延成形、造粒成形によりテープ状、シート状、粒状の製品を試作できた。(4)配合割合および焼成温度の最適化により、新たに3色の発光色を示す蓄光セラミックスを得ることができた。

キーワード：高輝度蓄光製品、耐候性、避難誘導、湿式成形プロセス、発光色、多色化

## 1. はじめに

長崎県が地元企業と共同で開発し、特許を取得した緑色蓄光セラミックス製品「エコほたる」は、太陽光や蛍光灯の光を吸収して、暗闇で20時間以上発光し、10年以上の耐候性も併せ持つ。このことから2011年に発生した東日本大震災や南海トラフ巨大地震の被害想定に関する政府の発表を機に、避難誘導ツールとして注目されている。特に、階段の段差明示用のテープ形状品や、避難場所明示用の看板に用いるシート形状品などへの要望が高い。

一方、「エコほたる」は、発光時に電気を必要としないことから節電グッズとしても注目され、耐候性を活かした屋外用途としてエクステリア製品やガーデニング用品への適用を想定して、粒形状のものや緑色以外のカラーバリエーションに対する要望も多い。

以上のようなニーズに対応する製品の製造には、陶磁器製造で従来から用いられている押出、圧延、造粒などの湿式可塑成形プロセスを用いるのが一般的であるが、蓄光セラミックスの原料となる蓄光材やガラス粉末は可塑性がない上に、蓄光材の耐水性が低いため、乾式成形プロセスしか適用できないこ

とが課題となっている。

また、緑色以外の発光色を有する蓄光材は、セラミックス製品の原料として用いられた例がなく、最適な製造条件がほとんど把握されていない。

そこで、本研究では多様なニーズに対応できるセラミックス製蓄光製品の多品種化を目的に、緑色蓄光材を劣化させない湿式成形技術と発光色の多色化技術について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

#### 2.1.1 湿式成形試料

蓄光材には、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ の組成を有する市販のルミノーバ（根本特殊化学製）を、可塑剤には水溶性セルロース誘導体を用いた。ルミノーバとガラス粉末（組成は非公開）の混合割合は、既報<sup>1)</sup>にて最も輝度が高くなった割合とした。ルミノーバ・ガラス粉末混合物に可塑剤を外割で6、8、10、12、14重量%、さらに蒸留水を17.5、20.0、22.5、25.0、27.5重量%添加して、混練ニーダーにて混合した。混練物をチャック付きビニール袋に入れて密封し、12時間養生した。

**表1 蓄光材の特性**

蓄光材	ピーク波長 (nm)	半値幅 (nm)	60分後の残光輝度 (ミリカンデラ/m <sup>2</sup> )
青	473	54	20
白	504	199	33
黄	536	92	39
緑	522	86	121

### 2.1.2 多色化試料

蓄光材は、表1に示す特性を有する市販の青および黄、白を用い、比較として緑色のルミノーバも実験に用いた。蓄光材とガラス粉末の混合割合は、蓄光材の混合比で20、30、40、50重量%とし、それぞれプレス圧24.5MPaにて乾式プレス成形して直径45mm、高さ15mmの円柱状の成形体を得た。大気中730、780、820、850°Cにて30分間焼成を行った。

### 2.2 物性評価

#### 2.2.1 可塑性評価

可塑性の評価は、レオメーター（山電製RE-3305）を用いたクリープ試験から算出する粘性率を指標とした。測定および解析方法は既報<sup>2)</sup>のとおりである。

#### 2.2.2 輝度試験

輝度試験は、JIS Z 9107:2008に準拠して以下のとおり行った。光を完全に遮断した箱中に48時間静置して前処理した試料に対して、励起光源として常用光源蛍光ランプD<sub>65</sub><sup>3)</sup>を用い、平均照度200ルクスの励起光を20分間照射し励起した。照射停止後から経過時間ごとの輝度を、色彩輝度計（トプコンテクノハウス製BM-5AS）を用い、焦点距離500mmにて測定した。すべての過程を室温にて行った。

### 2.3 湿式成形による試作

押出成形は、縦6mm、横11mmの吐出口を有する口金を取り付けた小型押出成形機（宮崎鉄工製MV-30）を用いて、テープ状成形を行った。毎秒10mmの成形速度で試料を押し出した。

圧延成形は、ローラー間隙を6mmに設定した小型ローラー成形機（インペリア製RME-220）を用いて、30rpmのローラー回転数で行った。

**表2 可塑性測定結果**単位：10<sup>9</sup> パスカル・秒

水分量 (重量%)	可塑剤添加量 (重量%)				
	6	8	10	12	14
17.5	×	×	×	×	×
20.0	×	7.32	6.69	×	×
22.5	×	5.04	2.58	1.52	×
25.0	×	×	1.32	0.95	×
27.5	×	×	×	×	×

×：試料成形不可 または 保形性なし

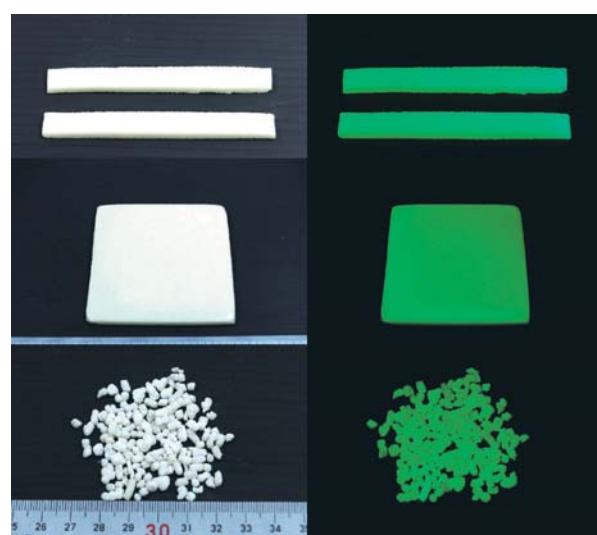
造粒成形は、圧延成形で2mm厚のシート状に延ばした成形体を2mm間隔で切断した後、さらに長さ方向にも2mm間隔で切断して約2mm角の粒状に加工した。

それぞれの成形体を780°Cで30分間焼成して試験体を得た。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 可塑性評価

表2に可塑性の測定結果を示す。表中の×印は、試料を成形するのに十分な可塑性が得られなかつた、または過剰な水分や可塑剤の添加によって保形性が低下し試料が作製できなかつた条件を示す。可塑剤の添加範囲が4%、水分量が5%の範囲でのみ可塑性の評価が可能な試料が得られた。いずれの粘性率も10<sup>9</sup>パスカル・秒オーダーであった。

**図1 可塑成形による試作品**

(上：押出成形 中：圧延成形 下：造粒成形)

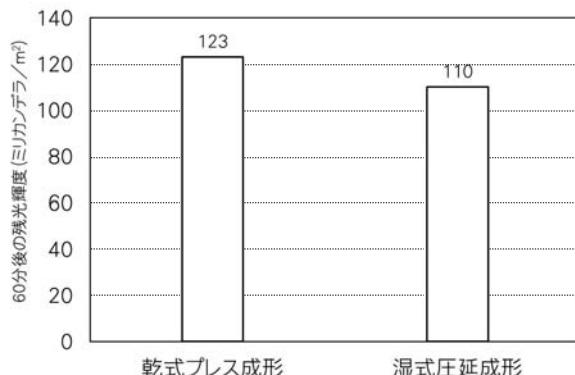


図2 乾式および湿式成形方法における残光輝度の比較

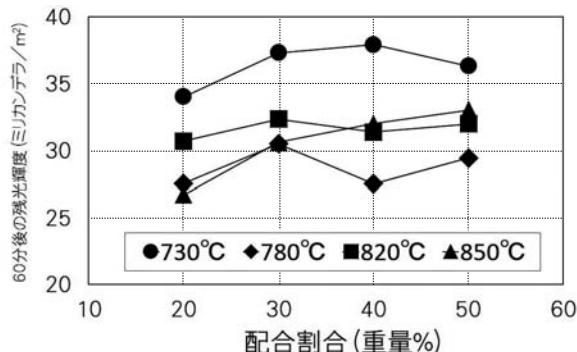


図3 黄色蓄光材を用いた蓄光セラミックスの残光輝度特性

### 3.2 湿式成形による試作結果

図1に押出、圧延および造粒成形により作製した試作品を示す。成形方法に応じて可塑剤および水分の微調整を行ったが、おおむね可塑性評価において粘性率を10<sup>9</sup>パスカル・秒オーダーに調整した状態で可塑成形が可能であった。

### 3.3 輝度試験結果

図2に圧延成形した試作品の励起光照射停止60分後の残光輝度を乾式プレス成形した試料の結果とともに示す。乾式成形に比べ、湿式成形した試料の輝度は10%ほど低下したが、実用的にはほとんど問題ない性能であった。

輝度の低下が抑制できたのは、可塑成形に用いた可塑剤が水分を優先的に吸収し、蓄光材と水分が直接接触する時間が少なかつたためと考えられる。

### 3.4 多色化試験結果

黄色蓄光材を用いた蓄光セラミックスにおける蓄光材配合割合および焼成温度と励起光照射停止60分後の残光輝度の関係を図3に示す。蓄光材の配合割合に応じて残光輝度は変化するが、焼成温度によ

表3 各色蓄光セラミックスの残光輝度特性

蓄光材の発光色	60分後の残光輝度(ミリカンデラ/m <sup>2</sup> )	
	蓄光材単体	蓄光セラミックス
青	20	16
白	33	32
黄	39	38
緑	121	123

る影響がより顕著であった。黄色蓄光セラミックスの場合、蓄光材配合割合40%で焼成温度730°Cの条件で作製した結果、励起光照射停止60分後の残光輝度は38ミリカンデラ/m<sup>2</sup>となった。

青および白の蓄光材についても同様の検討を行い、最適条件下で得られた励起光照射停止60分後の残光輝度を蓄光材単体の残光輝度とともに表3に示す。青色蓄光材を用いたセラミックスで5%ほど輝度が低下したものとの、白および黄色蓄光セラミックスでは単体との差はほとんどなく、蓄光材単体の輝度性能を最大限発揮できるセラミックスの製造技術を確立できた。

## 4. まとめ

高耐候性・高輝度蓄光製品「工コほたる」の多品種化を目的として、湿式成形技術および発光色の多色化技術を検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 湿式成形法を適用可能な可塑性が付与できた。
- (2) 湿式成形の適用による輝度性能の低下を乾式成形と比較して10%程度に抑制できた。
- (3) 押出成形、圧延成形、造粒成形によりテープ状、シート状、粒状の製品を試作できた。
- (4) 配合割合および焼成温度の最適化により、新たに3色の発光色を示す蓄光セラミックスを得ることができた。

## 参考文献

- 1) 吉田英樹、藤野茂、梶原稔尚、福田太一、福田友和、長崎県窯業技術センター研究報告、No.58、pp.17-22(2012).
- 2) 吉田英樹、藤野茂、梶原稔尚、長崎県窯業技術センター研究報告、No.57、pp.1-5(2011).
- 3) ISO 11664-2:2007, "Colorimetry -- Part2: CIE standard illuminants".

-経常研究-

# 「中国食事情に関するアンケート調査」の集計結果

## －中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発－

実施日：H25.9～H25.10

戦略・デザイン科 依田 慎二、久田松 学

### 【はじめに】

国内では家庭用陶磁器食器の市場が減少傾向にある一方で、海外への輸出は増加傾向にあり、販路拡大のためには、今後、海外市場を視野に入れた商品開発がさらに重要になる。特に成長著しい中国への輸出は今後も増加が見込まれるが、中国人のライフスタイルは変革期にあるため、その変化を的確に捉えた商品開発が必要である。

### 【アンケート調査の目的】

陶磁器製品は、生活や文化と密接に関わっており、食器の開発にあたっては、地域で暮らす人々の生活様式や習慣、志向等を把握することが重要である。本調査は、ライフスタイルの変化に敏感で、洗練さ

れた価値観と旺盛な購買意欲を持つ上海市内に住む20代から40代の中間所得者をターゲットとして、食生活スタイルや食器に対する意識・志向を探ることで、現地の生活者ニーズを探り、中国に向けた家庭用食器開発の指針とするために実施した。

### 【調査項目の設定】

食事の形態や料理メニュー、調理方法、食器購入にあたっての視点や日本製食器に関する意見等について、H24年度に実施した食器や食料品、家電の販売店などの実店舗調査の結果を基に、導き出すべき要件とそのための設問項目を検討して、最終的に以下の調査項目に絞り込んだ（表1）。調査の実施にあたっては、上海市内の日系企業に勤務する社員を対象にアンケートを配布、回収し、集計を行った。

表1 アンケート調査のための設問項目

設問区分	設問項目	導き出す要件
1. 食事の形態	①食事をする時の人数	食器の必要数、必要サイズ
	②食事に要する時間	必要とする機能
2. 料理・調理	③料理のメニュー	必要アイテム、形状
	④料理に使う食材	
3. 食器の機能	⑤食器に求める機能	必要とする機能、素材、形状、サイズ
	⑥良く使う電器調理器具	
	⑦料理の保存方法	
	⑧電子レンジの使用目的	
4. 食器の購買意識	⑨食器の購入先	販路、価格帯
	⑩食器選びの判断基準	食器のテイスト
	⑪日本製食器の好感度	食器開発・販売の可能性
	⑫日本製食器のイメージ	食器に求めること
5. 回答者属性	⑬年齢、性別、未・既婚、最終学歴、出身地	ターゲットの明確化
	⑭同居家族（人数、年齢別同居人数）	
	⑮世帯年収	

## 【調査結果の集計】

アンケート調査の結果、140世帯に対して実施し、その内、有効回答数は102世帯であった。

回答者の属性を観ると、年齢は、20代が58%、30代が33%、40代が9%となっており、世帯構成数は、3人家族が最も多く42%、次いで4人家族22%、5人家族14%、2人家族13%、1人、6人、8人家族が各3%となっている。回答者の男女比は、男性38%、女性62%で、既婚者は54%であった。

### 1. 家族の食事形態

家庭での食事形態は、特に昼食を家で食べない家庭が多いが、夕食は2人以上の家族で、家で食べる割合が多い（図1）。また、朝食は15分程度で簡単に済ませるが、夕食については、9割が家庭で30分から1時間かけて食事をしている（図2）。

### 2. 料理メニュー

家庭でよく食べる料理メニューは、野菜料理が最も多く、次いで、豆腐料理、スープ、炒め肉料理、蒸し魚介料理の順に多い。肉、魚介類の揚げ料理は少ない（図3）。

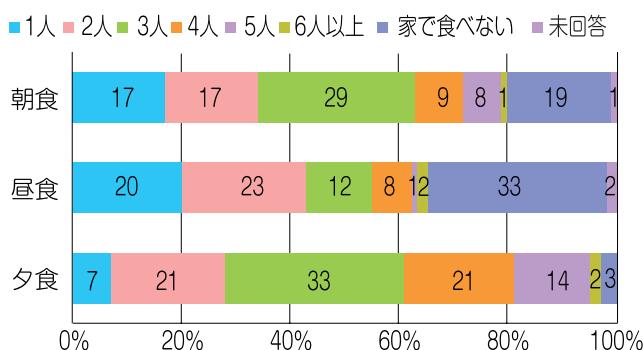


図1 家庭で一緒に食事をする人数

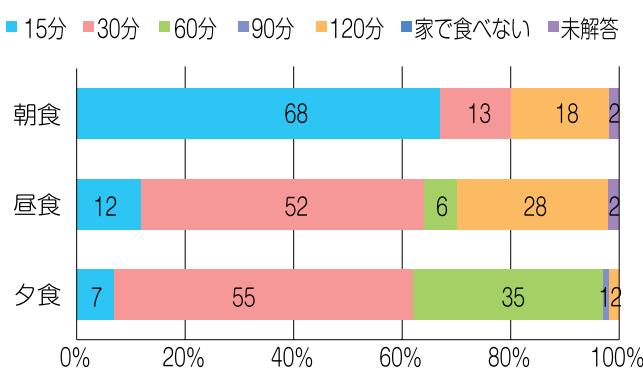


図2 家庭で食事に要する時間

### 3. 食器の機能

食器に求める機能では、「洗いやすい」食器が最も多く、次いで「重ねて収納できる」、「料理の保存容器として使える」、「電子レンジで使うことができる」の順となっており、軽量食器については最も少ない（図4）。

料理の保存では、蓋つき保存容器を使用する家庭が61%と多いが、食器に盛り付けたまま保存する家庭も32%ある（図5）。

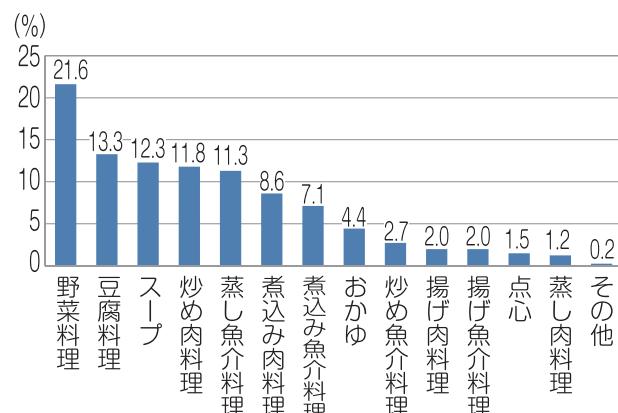


図3 家庭でよく食べる料理

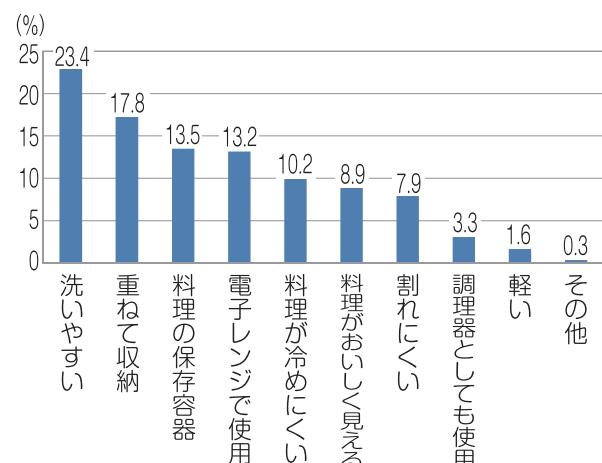


図4 食器に必要な機能

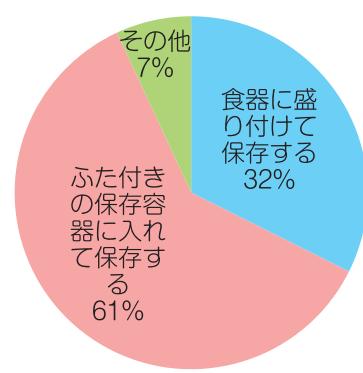


図5 料理の保存方法

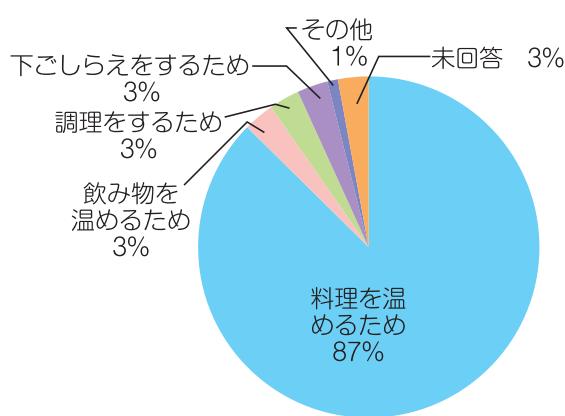


図6 電子レンジの使用目的

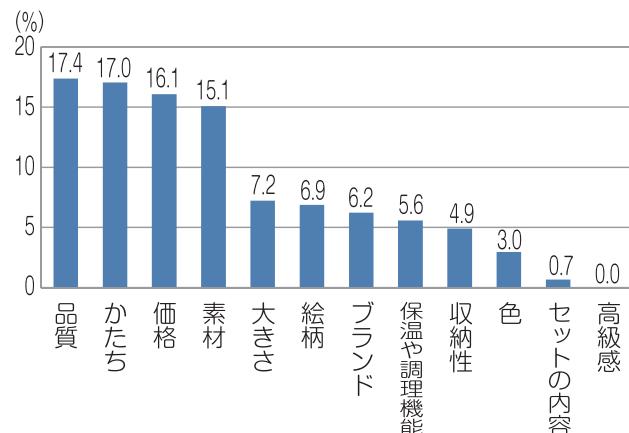


図8 食器選びの判断基準

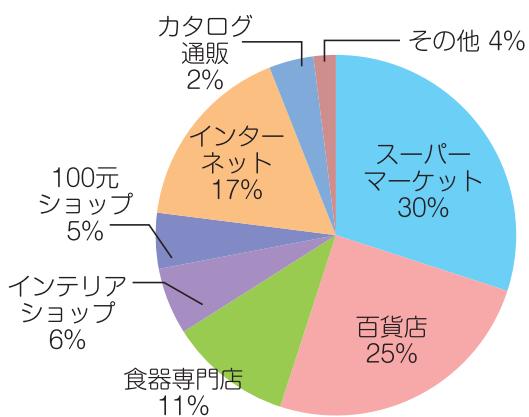


図7 食器の購入先

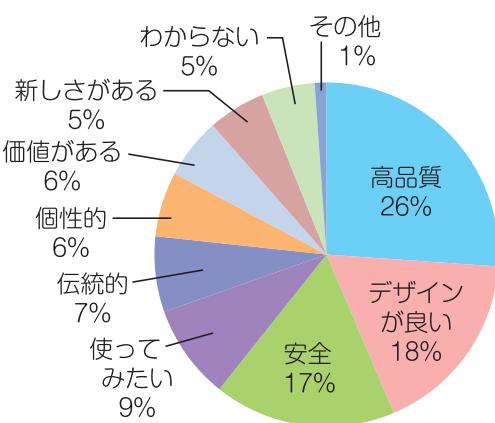


図9 日本製食器のイメージ

良く使う電器調理器具としては、電子レンジが多いが、その使用目的は、図6に示すとおり87%が主に料理の温めに利用しており、調理には殆ど利用されていない。

#### 4. 食器の購買意識

食器購入先は、スーパー・マーケット、百貨店に次いでインターネットによる購入が多いが、食器専門店やインテリアショップ、100元ショップ等での購入も合計で2割を超えている。カタログ通販による食器の購入は殆どない(図7)。

食器を選ぶ基準としては、品質、形、価格、素材、の順であり、「高級感」は判断基準に無く、「ブランド」も判断基準として低い(図8)。

日本製食器については、70%が「好き」「どちらかというと好き」と答えており、「嫌い」という回答はなかった。図9は、日本製食器のイメージに関する回答であるが、「高品質」、「デザインが良い」、「安全」等、全て肯定的であり、これらの結果から、

日本製食器を「好き」であることが推察される。

#### 【今後の予定】

今回は、平成25年度に実施したアンケート調査についての、主な集計結果を紹介した。今後は、集計結果の分析を行い、導き出す要件等を確定したうえで、開発コンセプトを設定し、試作品の開発を行う。さらに、現地での試作品の評価調査および模様などを含めたデザインに関する調査を行い、試作品に改良を加えて、中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器を開発する。

#### 【謝 辞】

本アンケート調査の実施にあたり、ご支援、ご協力をいただいた長崎県立大学の山口夕妃子教授、長崎県上海事務所他、関係者及び関係機関の方々に感謝いたします。

- 経常研究 -

## コーディエライト質耐熱磁器の開発・試作

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正

陶磁器科 梶原秀志・小林孝幸・山口英次

戦略・デザイン科 依田慎二

### 要 約

タルク ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を主原料として用いたコーディエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 質の耐熱磁器を開発し試作を行った。素地については、反応性のよいアルミナ原料の使用、及び粘土以外の原料を目的の粒度まであらかじめ微粉碎することにより、焼結体はコーディエライトの生成により吸水性のない磁器質となり、 $700^\circ\text{C}$ において $2.7 \times 10^{-6}$ の比較的低い熱膨張係数を示した。また釉薬は、これまで焼成時の冷却過程において低熱膨張の結晶を生成させていたが、釉薬原料に合成コーディエライトを添加することにより、コーディエライト結晶が焼成中も釉薬に残存するため、冷却速度に依らず、釉薬の熱膨張が素地より低くなり、普通磁器と同じ焼成条件でも貫入の発生を防止することができた。開発した素地と釉薬を用いた焼結体は耐熱衝撃温度差が $300^\circ\text{C}$ 以上あり、オーブンでも安心して使用できる。さらに、釉薬が透明に近いことから下絵加飾可能な耐熱磁器製品が得られた。

キーワード：コーディエライト質、耐熱磁器、耐熱衝撃性

### 1. はじめに

国内における電子レンジの普及率は95%を越え、オーブンや過熱水蒸気などの機能が付加されたものも多数販売されている。それに伴い、使用する陶磁器製の食器として、高温からの急冷に耐え、安心して使用できるものが市場において求められており、現在は主に低熱膨張性のペタライトを主原料に用いた陶器製の食器が市販されている。しかし、ペタライトを用いた耐熱陶器は吸水性があるため汚れやすく、さらに近年ペタライトの価格が高騰を続けていくことも問題となっている。そこで著者らは、これまで報告されている文献<sup>1)</sup>を基に、比較的低価格な原料であるタルク ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を主原料に用いた、吸水性のない低熱膨張コーディエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 質の耐熱磁器を開発したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 素地の作製

素地原料の化学分析値と配合割合を表1と表2にそれぞれ示す。この中で、原料のアルミナは、焼成時の反応性を考慮し、日本軽金属製のA-13を使用した。またペタライトは一定割合素地に加えることで、焼成時釉薬中に低熱膨張の結晶が生成し易くなり、貫入の発生を抑制する効果があるため添加した。表2に示す原料を製土企業のボールミルを使用し150kg粉碎した。まず、焼タルク、アルミナ、ペタライト、長石と共に水を粉体量に対し60wt%加え、粉碎後 $8\mu\text{m}$ 以下が80%～85%になるよう湿式粉碎した。その後、蛙目粘土と水を加え、粘土が水を充分吸収した後、4時間粉碎・混合し、フィルタープレスにより脱水処理したものを試験坏土とした。得られた坏土を、珪酸ソーダを解膠剤として用いて泥

表1 原料の化学分析値

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O
焼タルク	65.0	0.2	0.1	—	2.2	32.5	—	0.1	—
アルミナ(A-13)	—	99.4	—	—	—	0.2	0.4	—	—
ペタライト(#200)	78.2	16.5	—	—	0.3	0.1	0.4	0.1	4.4
益田長石(特級)	68.4	17.7	0.1	—	0.1	0.0	2.8	10.8	—
本山蛙目粘土	57.4	38.0	1.6	0.8	0.2	0.4	0.1	1.4	—
土岐口蛙目粘土	55.7	40.9	1.3	0.8	0.2	0.3	0.1	0.7	—

表2 素地の配合表

原 料	配合割合 (%)
焼タルク	37.0
アルミナ(A-13)	16.9
ペタライト(#200)	9.1
益田長石(特級)	9.5
土岐口蛙目粘土	11.0
本山蛙目粘土	16.5

表3 種薬の配合表

原 料	配合割合 (%)	
	種A	種B
珪石	29.7	42.5
益田長石(特級)	6.7	9.5
アルミナ(A-13)	4.7	6.7
焼タルク	4.3	6.1
ドロマイ特	3.6	5.2
ペタライト(#200)	21.0	30.0
合成コーディエライト	30.0	/

漿粘度1000mPa·s以下に調整した後、石膏型に流し込み、試験体(10mmW×70mmL×4mmD)を成形し、乾燥後、電気炉で1300°C酸化焼成を行なった。得られた焼結体の吸水率を水置換法により、熱膨張特性をリガク製TMA8310により測定した。また、X線回折装置(Philips製MPD1800)を用いて、焼結体の鉱物相の同定を行った。

## 2.2 種薬の調製

種薬の原料と配合割合を表3に示す。従来の種Bは、表3に示すように珪石、長石、アルミナ、焼タルク、ドロマイ特、ペタライトを用いた。一方、新たに開発した種Aは、従来の原料に加え、合成コーディエライト(山ツ窯業製 W325F)を内割30%添加した。各原料を全量20kgとなるよう秤量した後、ボールミルで平均粒径3~4 μmまで湿式粉碎した。その種薬から少量を採取し、脱水・塊状にして電気炉で1300°C酸化焼成を行った。焼成条件は、昇温時は1000°Cまで4時間、1000°Cから1300°Cまで3時間、1300°Cで2時間保持した後、自然冷却した。得られた塊状の種薬焼結体から、素地と同様に熱膨張特性の評価と鉱物相の同定を行った。

## 2.3 焼成試験

坏土に水と珪酸ソーダを加えて泥漿とし、圧力鉄込みにより直径200mmの皿を成形した。成形体を乾燥後、900°Cで素焼きを行い、既述の種A、Bをそれぞれ施し、電気炉中1300°Cで酸化焼成を行った。焼成条件は、昇温時は1000°Cまで4時間、1000°Cから1300°Cまで3時間、1300°Cで2時間保持の一定条件とした。最高温度で保持した後、種Bを施種した皿は1000°Cから900°Cまでの冷却時間を0.5時間、2時間、4時間の3水準変化させ、種Aを施種した皿は自然冷却した。室温まで冷却後、得られた焼結体について貫入発生の有無を目視で確認した。また、種Bを施種した焼結体については、底面から平板を切り出し、種薬層における鉱物相をX線回折により同定した。さらに、貫入の発生が認められなかった焼結体については、JIS S 2400:2000に準拠した熱衝撃試験を行った。

また種Aを施した皿をシャトル窯やローラーハースキルン(企業所有)により、普通磁器と同じ条件で焼成を行った。得られた焼結体について貫入発生の有無を目視で確認した。

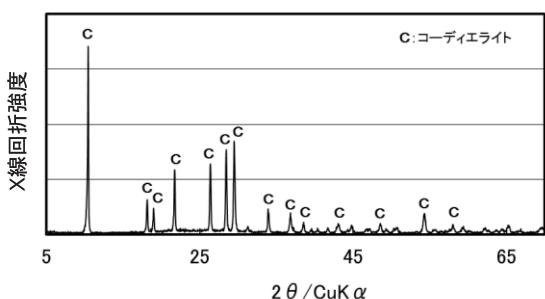


図1 素地焼結体のX線回折パターン

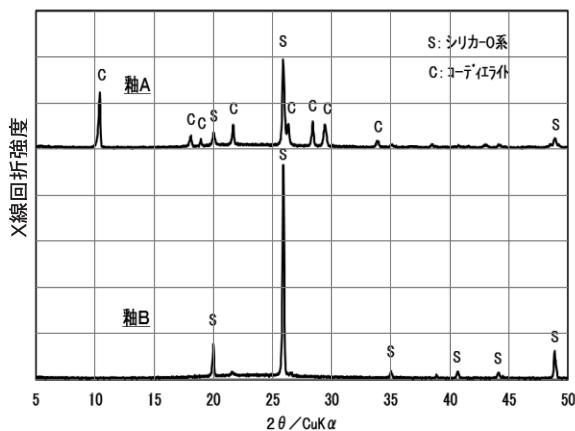


図2 焼成した釉薬の鉱物組成

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 素地の焼結体特性

焼成した試験体（素地）の吸水率を測定した結果、0.1%以下で吸水性のない磁器質であることが分かった。また試験体の熱膨張係数は $2.7 \times 10^{-6}$  (700°C) であり、コーディエライト（高温型）単一相であることが確認できた（図1）。

#### 3.2 釉薬の特性

釉薬A, Bの熱膨張を測定した結果、700°Cにおける熱膨張係数は、釉Aが $2.3 \times 10^{-6}$ 、釉Bが $2.5 \times 10^{-6}$ であり、いずれも素地の値より低い値を示した。また、釉薬のX線回折測定結果（図2）より、釉Bには結晶相としてシリカ-O系<sup>2)</sup>の結晶のみが認められたが、釉Aではシリカ-O系の結晶に加え、コーディエライトが確認され、添加した合成コーディエライトが残存したものと考えられた。

#### 3.3 素地と釉の適合性評価

施釉素地の焼成時の降温パターンと、貫入発生の有無を図3に示す。さらに釉Bを施釉した焼結体に

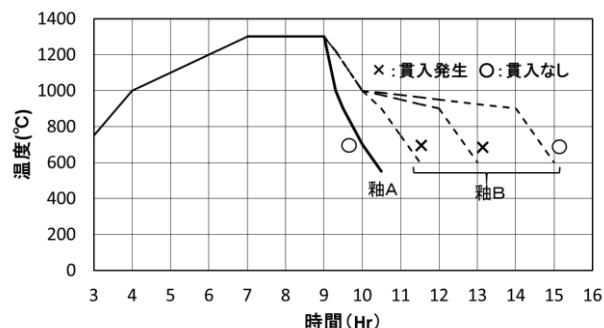


図3 降温パターンと貫入の発生状況

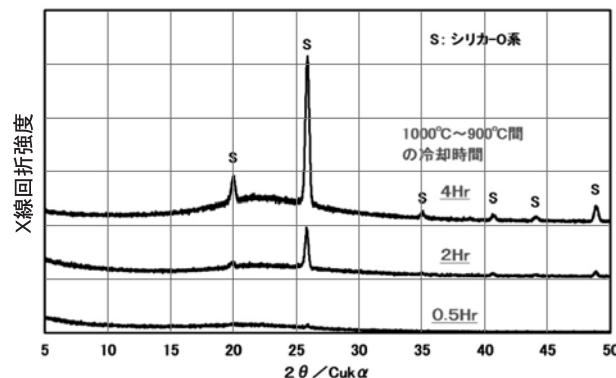


図4 釉Bの1000°Cから900°Cまでの冷却時間と結晶相の関係

について、釉薬層のX線回折結果を図4に示す。

図3と図4より、降温時1000°Cから900°C間の時間が長くなるほど、釉薬層におけるシリカ-O系の結晶生成量が増加しており、それに伴い貫入の発生が抑えられる結果となった。このように釉Bを施釉した場合には、1000°Cから900°Cまで4時間以上かけて徐冷する必要があることが分かった。一方、釉Aは冷却時に特に徐冷の必要がなく、室温まで3時間程度で冷却しても貫入の発生は認められなかつた。さらに、熱衝撃試験の結果、釉Aを施した焼結体は、耐熱衝撃温度差が300°C以上であることが確認された。このように、釉薬に合成コーディエライトを添加すると、焼成過程においてコーディエライトが熔融することなく残存するために、釉薬を低熱膨張に保つことができた。これまで、比較的冷却時間の長いシャットル窯で焼成しても、多くの貫入が発生していたが、今回開発した釉Aを施釉した試験体では、シャットル窯や焼成時間の短いローラーハースキルンにおいても貫入のない焼結体が得られた（図5）。また、コーディエライトは光の屈折率の値が1.52<sup>3)</sup>と、ガラスの値1.51に近いため、透明に近い釉薬となり、図6に示すように白磁に下絵

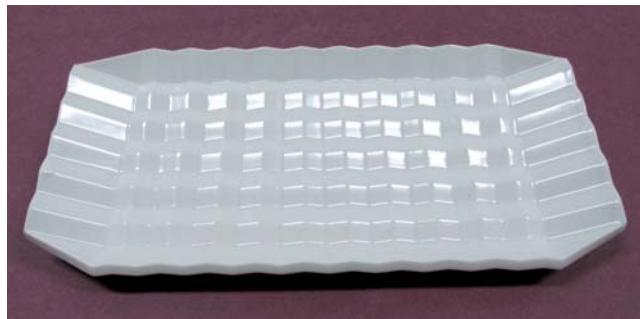


図 5 耐熱磁器試作品

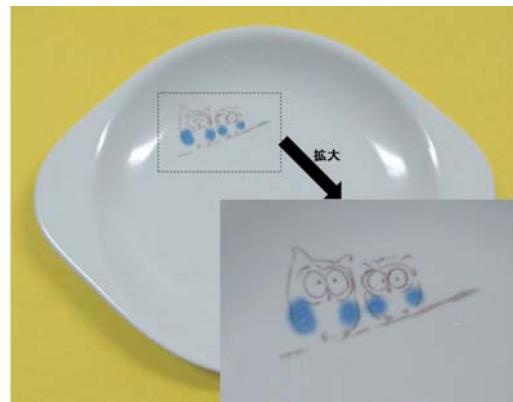


図 6 下絵付加飾試作品

を施す加飾も可能である。

#### 4.まとめ

以上のように本研究により得られたコーディエライト素地と、釉薬を用いることで、徐冷を行わない普通磁器と同じ焼成条件により、下絵加飾を施した白色の耐熱磁器を得ることができた。

本研究の素材は、圧力鋳込みによって試作を行ったが、今後の量産化のためには、素地坯土の粒度分布を調整し、機械口クロ等に対応できる可塑性向上させるプロセスの開発が求められる。

#### 謝 辞

本研究は、長崎県窯業技術センター元客員研究員の井上元之氏のご指導により実施した。ここに深甚なる感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) 井上元之、特許第599661号公報
- 2) 市古忠利、鈴木亨、特開2003-238238号公報
- 3) 地学辞典、(株)平凡社、p.283

－受託研究－

# 高耐候性・高輝度長時間残光特性を利用した 屋外用蓄光製品の製造技術

陶磁器科 吉田英樹

## 要 約

夜間の効率的な避難誘導に必要となるテープ状やシート状の蓄光セラミックス製品を押出成形法で製造するに不可欠な蓄光材の耐水性向上を目的として、蓄光材粒子表面処理技術について検討した。その結果、3日間水分に接触した状態でも焼成後の輝度が低下しない耐水化処理技術を確立できた。

キーワード：高輝度蓄光製品、蓄光材耐水処理、湿式成形

## 1. はじめに

南海トラフ巨大地震の被害想定では、夜間に地震が発生した場合、津波からの避難の遅れなどから死者数が30万人以上に上ると予想されており、夜間津波避難対策が強く望まれている。当センターが地元企業と共同開発した蓄光セラミックスは、20時間以上の残光性能と高い耐候性を有することから、屋外で使用可能な蓄光製品として期待される。

本研究では、耐水性の低い蓄光材を含む原料の成形に、湿式成形法のひとつである押出成形法を適用できるように、蓄光材粒子表面のシリカ膜被覆による耐水性向上について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

蓄光粒子表面へのシリカ膜形成用処理剤としてシラン、シランカップリング剤、シリコーンオイルを用い、蓄光材と処理剤を混合、乾燥後、所定の温度で熱処理して、表面処理を行った（処理剤の種類および処理条件は非公開）。耐水性の評価は、試料を浸漬した蒸留水を200rpmで攪拌しながらpHの経時変化を測定することにより行った。

### 2.2 成形体の耐水性試験

2.1の試験により耐水効果が確認できた条件で処理した蓄光材を用いて、ガラス粉末および可塑剤とともに水を加えて湿式成形用の練土を作製した。乾燥を防止するためビニール袋に密封し、湿潤状態で1、3および7日間保管したのち焼成し、それぞれの残光輝度をJIS Z 9170に準拠して測定した。比較のため、未処理の蓄光材を用いて同様の試験を実施した。

## 3. 結果及び考察

図1に各処理剤で表面処理した蓄光材と未処理蓄光材のpH変化を示す。シラン及びシランカップリング剤で処理した蓄光材は、未処理蓄光材に比べて初期のpH上昇を抑制する効果は見られたものの、時間の経過とともにpHが上昇し蓄光材の加水分解を十分に防止できなかった。一方、シリコーンオイルで処理した蓄光材は、pHの上昇速度が遅く、蓄光材の加水分解を抑制する効果が確認できた。

湿潤状態での保管期間を1、3および7日間とした原料で作製した蓄光セラミックス試料の輝度試験結果を図2に示す。未処理試料は、保管期間が長くなるほど残光輝度が大きく低下した。一方、シリコーン

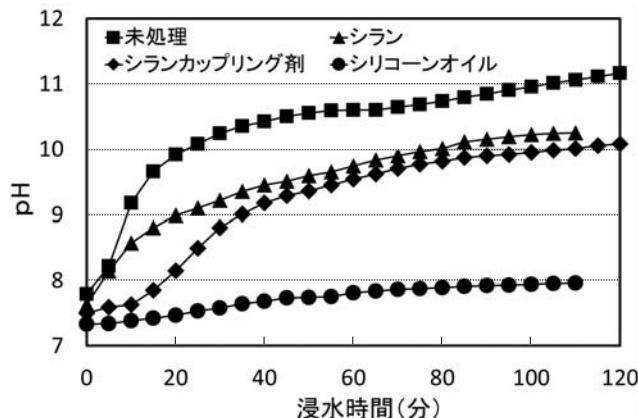


図1 各処理剤で表面処理した蓄光材と未処理蓄光材のpH変化

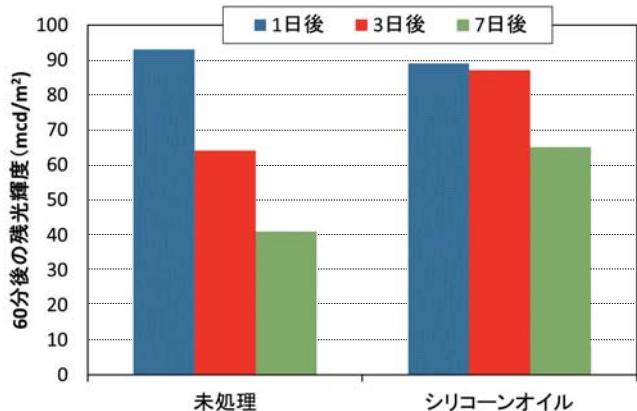


図2 蓄光材処理条件および湿潤状態での保管期間と蓄光セラミックス試料の励起光遮断60分後の残光輝度の関係

シリコーンオイル処理試料は、1日間保管後の輝度が未処理試料の1日間保管後の輝度より5%ほど低かったものの、3日間保管後にもほとんど輝度は低下しなかった。しかし、7日間後には約30%低下した。

以上の結果、シリコーンオイルで蓄光材粒子表面を被覆することにより、少なくとも3日間は練土の状態で耐水性を維持できる可能性が示唆された。

## 謝 辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構の平成24年度研究成果展開事業復興促進プログラム（A-STEP）探索タイプ「高耐候性・高輝度長時間残光特性を利用した屋外用蓄光製品の製造技術」として行われたことを記し、深く感謝の意を表する。

## -受託研究-

# 低温固化陶土の性能向上に関する研究（その2）

環境・機能材料科 阿部 久雄・木須 一正・増元 秀子

## 要 約

陶土の一成分として生分解性樹脂（ポリ乳酸）のリサイクル原料を10～18mass%配合し、200℃以下の温度で固化し普通磁器素焼品の2～3倍の曲げ強さを持つ低温固化陶土を開発した。低温固化陶土の曲げ強さは粘土配合量の増加に伴い23MPaまで增加了が、粘土を30mass%以上加えても、曲げ強さの增加にはつながらなかった。また、酸処理陶土と白いカオリンを配合することにより白色度は最高で95%まで高くなつた。この陶土は鋳込み、機械口クロ及びローラーマシンによる成形が可能で、それぞれの成形法により置物、マグカップ、タンブラーを作製した。

キーワード 生分解性樹脂、陶土、低温固化、白色度、曲げ強さ

## 1. はじめに

博多人形は400年を超える歴史をもち、福岡市近郊の土を原料として作られるが、近年、その土を基に配合した陶土による製造も行われている。最近、博多人形の魅力を拡げる試みとして、高さ130cmもの大形の人形が製作され話題となつたが、大形化に際して素地の収縮や強度の適正化が求められる。

一方、市販されている工芸用粘土のなかに、石英や粘土に加えて樹脂粉を配合することにより、低温度もしくは室温で固化するものがある。こうした材料を人形土として用いると、エネルギーコストが低くできる上に完成品の強度を高めることが可能となる。

著者らは博多人形用の陶土の一成分として、生分解性樹脂の分解によって得られた樹脂粉（オリゴ乳酸）を配合し、鋳込み成形により作製した試料を200℃以下の温度で熱処理することで、素焼き品の2～3倍の機械的強度をもつ固化体を作製した<sup>1)2)</sup>。この陶土は陶人形の他、雑貨などの素材として様々な用途が期待される。この陶土については、機械的強度と含まれる粘土量との間に相関が認められたが、

用途によっては、さらなる強度増加が求められる。また、生産性を高めるためには、鋳込み成形のみならず機械口クロやローラーマシンによる成形も必要となる。

したがって本研究では、低温固化陶土の強度、成形性など、今後の実用化に際して求められるいくつかの課題について検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 原材料

低温固化陶土の作製に当たり原材料には、骨材粒子としてシリカ、可塑性原料として木節粘土、ニュージーランドカオリン、SPカオリンをそれぞれ用いた。また同様に、配合に用いる市販陶土として、天草脱鉄陶土(以下陶土K)を用いた。生分解性樹脂には、フルーツパックを分解して得られるポリ乳酸オリゴマー粉（ひびくー社提供。以下樹脂粉と記載）を用いた。

### 2.2 陶土の配合と成形及び熱処理

陶土の配合は、①石英—粘土—樹脂、②陶土—樹

脂、③陶土ー粘土ー樹脂の各成分系で行った。各原材料を計量し水分を50~70%とし、ポットミルで17h混合した後、吸引濾過により陶土ケーキを得た。ケーキ水分を測定後、分散剤を添加し鉄込み泥しようを調製した。これを石膏型に注ぎ、丸棒（曲げ強さ試験用）、角板（白色度、吸水率用）を成形した。この他、見本として龍の試料を成形した。

また、陶土ー樹脂系配合1種類については、全量100kgのスケールで原料を配合し、トロンミルにて17h混合した後、フィルタープレスで脱水し陶土ケーキを作製した。さらにこの陶土ケーキを真空土練機で混練し直径80mmの円柱状に押し出し、機械ロクロ成形にてマグカップを、またローラーマシン成形によりタンブラー（長円筒形コップ）を製作した。

成形体は、室温で風乾した後、80°Cで4時間、160~220°Cで2時間熱処理し、以後の評価試験に用いた。

### 2.3 評価試験

前項により得られた試料について、測寸により収縮率を、水置換法により吸水率を求めた。また試料の曲げ強さをクロスヘッド速さ5mm/minで3点曲げにより、試料の白色度を分光測色計により求めた。さらに、実験に使用した樹脂粉とその配合陶土の加熱変化を示差熱・熱天秤装置により評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 低温固化陶土の強度向上

#### (1)陶土K-SPカオリナー樹脂系

表1に試料陶土の配合を示す。低温固化陶土の曲げ強さは、含まれる粘土量と相関があることが確認されており<sup>1)</sup>、特に粘土の配合量が30~40mass%になると、熱処理後の曲げ強さが14~15MPaに達した。そこで、今回、粘土の配合量を45~50mass%に増やし、その効果を確認した。試料の配合を表1に、180°Cで熱処理した後の諸性質を表2に示す。

表1 試料の配合

原料	陶土K mass%	SPカオリ ン mass%	樹脂 mass%
試料名			
KSP-1	35	50	15
KSP-2	40	45	15
KSP-3	45	45	10

表2 配合陶土試料の熱処理後の諸性質

項目 試料名	曲げ強さ(最大値) MPa	白色度 %	収縮率 %	吸水率 %
KSP-1	15.4(18.4)	92.0	6.0	22.0
KSP-2	15.1(16.0)	92.9	4.8	16.2
KSP-3	14.8(15.9)	92.9	4.9	19.9

試料の曲げ強さは、粘土配合量が50mass%のときに15.4MPaを示し、粘土配合量の増加により曲げ強さも大きくなつたが、既報<sup>1)</sup>では、同じ原料を用い粘土配合量40mass%のとき、試料の曲げ強さは16.0MPaであったので、粘土分を増やしたことによる効果は大きいとは云えない。同じ原料を用いて配合した試料の曲げ強さを、既報の曲げ強さ値と併せて図1に示す。

図1をみると、試料の曲げ強さは粘土量の増加に伴って16MPa付近までは増加するが、さらに粘土分を増やしても曲げ強さは増加しなかつたことが分かる。本来、180°C程度の熱処理による陶土試料の強度は2~3MPa程度であり、試料の強度が配合した樹脂によってもたらされている事実を考えると、曲げ強さへの粘土分の寄与は30~40mass%が限界と考えるのが妥当である。また、陶土Kにも約4割の粘土分（カオリナイトとセリサイト）が含まれており、骨材粒子が相対的に減少した影響もあるかも知れない。なお、陶土K-SPカオリナー樹脂系の試料は、特に陶土Kの白色度が高いため、高い白色度を維持しつつ強度を高めることを目指した実験である。次に白色度を求めずに強度増加を試みた実験について記す。

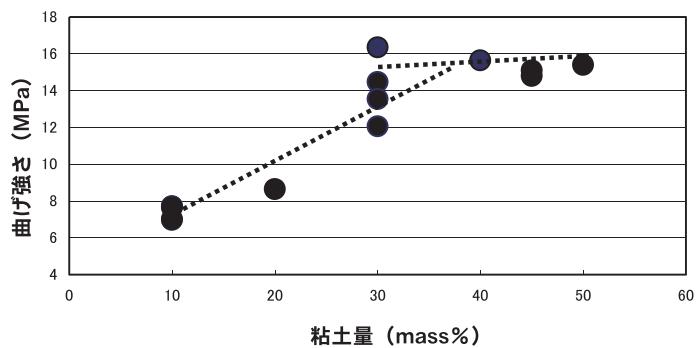


図1 粘土配合量と曲げ強さの関係  
(陶土K-SP粘土ー樹脂系)

表3 石英ー木節粘土ー樹脂系試料の配合

原料	石英	木節粘土	樹脂粉
試料名	mass%	mass%	mass%
QKP-1	25	60	15
QKP-2	25	65	10
木節粘土配合※	56	33	11

表4 石英ー木節粘土ー樹脂系試料の諸物性

項目	曲げ強さ(最大値) MPa	白色度 %	収縮率 %	吸水率 %
試料名				
QKP-1	12.34(14.9)	64.8	8.6	17.3
QKP-2	13.7(16.9)	64.5	8.5	15.5
木節粘土配合※	12.3	76.3		13.2

※ 既報<sup>1)</sup>のデータを転載

## (2)石英ー木節粘土ー樹脂系

有色成分の多い木節粘土を用い、白色度の高さを求める配合として、石英ー木節粘土ー樹脂系の配合試験を行った。表3に配合表を、表4に試料の諸物性を示す。

この実験では、試料中の石英の割合を56mass%から25mass%へ大幅に減らし、木節粘土を33mass%から60、65mass%に増やした。また、試料の配合は、前記の陶土K-SPカオリナー樹脂系試料中の骨材成分が実質的には21~27mass%であることに対応させたものである。木節粘土の增量により白色度は約65%と大幅に低くなつたが、曲げ強さは木節粘土65%のときに13.7MPa(最大値は16.9MPa)に増加した。しかしながら、陶土K-SPカオリナー樹脂系試料においても15.4MPaの曲げ強さを示していることから、白色度の低下を考えると、この配合系の利点はあまりないと云える。

### 3.2 真空土練後の陶土の曲げ強さ

前節において各試料は鋳込み成形により作製したが、量産には機械口クロやローラーマシン成形が行われる。実際の生産における素材の性質を知るために、既報<sup>1)</sup>のL2陶土(当地区流通陶土)を真空土練機により脱泡、混練を行い、その押出はい土から試料を切り出して曲げ強さ試料を作製し、160~220°Cで2h熱処理した固化体を曲げ強さ試験に供した。また、はい土に対してローラーマシン成形を行うと、さらに強いせん断と圧密が加わることから、

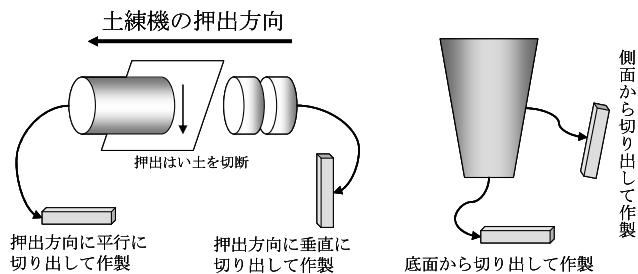


図2 押出はい土及び固化体からの曲げ強さ試験体の作製方法

その影響を見るためにローラーマシン成形によりタンブラー形状に成形した試料の側面と底から、直方体(8mm<sup>w</sup> × 6mm<sup>D</sup> × 50mm<sup>L</sup>)を切り出して曲げ強さ試験とした。図2に各試料の作製法を模式的に示す。

はい土の切り出し方向と曲げ強さの関係を熱処理温度との関係において表5に示す。これによると、押出方向に対して平行に切り出した試料が、押出方向に垂直に切り出した試料よりも、いずれの熱処理温度においても高い曲げ強さ値を示していることが分かる。これは、はい土の押出方向に強い圧密がかかるために試料がよく充填された結果と説明できる。一方、押出方向に平行に切り出した試料は、中央部分と端の部分との間にラミネーション(年輪状履歴)が生じ、その影響が試料の組織にも残っていると考えられており、それによって曲げ強さが低下しているものと考えられる。なお、曲げ強さはいずれの試料でも180°C処理が最高値を示した。

一方、タンブラー成形品を熱処理して作製し、切り出して作製した試料の曲げ強さは、底部: 17.8MPa、側面: 23.6MPaであった。ローラーマシン成形では、底部のはい土はあまり動かず、型の側面は底部の土がせん断を加えられながら伸ばされ成形される。したがって、側面のはい土は底面よりも強い圧密を受け、かつ側面に平行に粘土粒子が配向しているものと考えられ、曲げ強さもそれに対応して強くなつて

表5 種々の温度で熱処理したはい土の曲げ強さ(切り出し方向変化)

試料名	温度	160°C	180°C	200°C	220°C
		曲げ強さ(最大値) MPa			
押出方向に垂直	15.7(19.2)	19.8(21.5)	15.1(16.9)	14.6(17.5)	
押出方向に平行	15.9(17.5)	22.6(24.8)	20.7(22.3)	18.1(21.3)	

いるものと考えられる。なお一般に、直方体試料の曲げ強さは、鋳込み成形により作製した円柱試料よりも20%程度低い値を示すことから、ローラーマシン成形によって製品強度は高まる傾向にあると考えられる。

### 3.3 試験はい土の加熱変化

樹脂粉及び配合陶土の加熱変化を図3に示す。樹脂粉を加熱すると、わずかな付着水分の蒸発に伴う減量のあと、100~280°Cの範囲に吸熱を伴う緩やかな減量があり、290~380°Cの範囲では吸熱を伴う大きな減量が起こっている。これらの2段階の減量はいずれも樹脂の揮発に伴うものと考えられ、大きく2種類の分子量の分布があることが示唆される。一方、樹脂配合陶土を加熱すると、100°C以下の水分の蒸発に伴う減量のあと、290°C付近まで重量変化はほとんど起こらず、290°C以上で樹脂の揮発による減量が起こっている。陶土の加熱時に100°C~280°Cの減量が起こらない原因は明らかではないが、

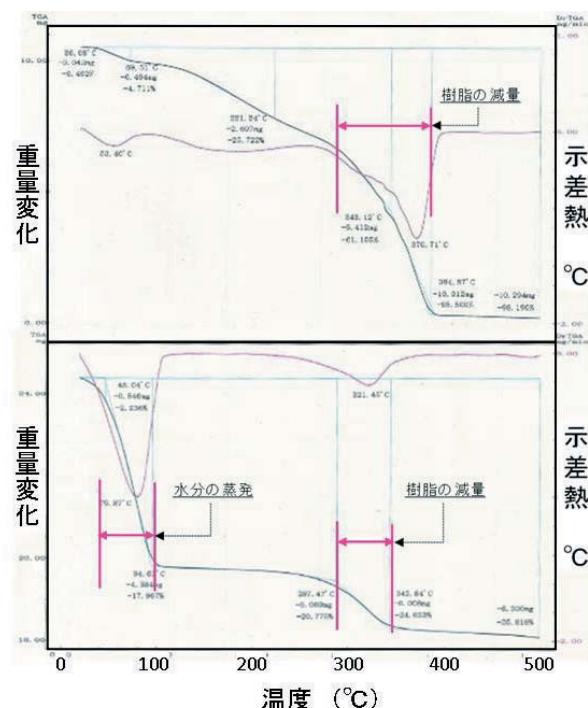


図3 樹脂粉及びその配合陶土の加熱変化  
(上：樹脂粉、下：配合陶土)



図4 低温固化陶土による試作

上段：泥しよう鋳込みによる龍(左)、人形（キャラクター・右）

下段：機械口クロ成形によるマグカップ（左）、ローラーマシン成形によるタンブラー（右）

陶土は原材料を湿式混合した後にフィルタープレスによって固液分離されるため、樹脂粉に含まれる低分子量成分（加水分解成分など）が除かれているのかも知れない。前節で示した陶土の熱処理温度と曲げ強さの関係では、180℃で処理した試料の強度が強かった。これはポリ乳酸の一般的な性質として、その融点が180～195℃であることに起因していると考えられ、180℃以上の温度でポリ乳酸の融解と陶土(無機成分)の構成粒子の接着が起こるものと考えられる。

### 3.4 成形実験

低温固化陶土の泥しよう鑄込み成形により作製した龍の置物、人形（キャラクター）を図4に示す。また、同陶土を機械ロクロ及びローラーマシンにより、それぞれ成形したマグカップ及びタンブラーを図4に併せて示す。

## 4.まとめ

本研究では低温固化陶土の実際の製造において必要とされる、素材とプロセス上のいくつかの改善を試みた。本研究によって得られた知見をまとめると以下のとおりである。

- (1) 低温固化陶土（天草酸処理陶土－粘土－樹脂系）の曲げ強さは粘土配合量の増加に伴って、16MPaまで増加したが、粘土を30～40mass%

以上加えて、曲げ強さのさらなる増加にはつながらなかった。

- (2) 鑄込み成形に加えて、より生産性の高い機械ロクロ、ローラーマシンによる成形を試み、いずれにも対応できることが明らかとなった。
- (3) はい土を真空土練機で混練し押し出したはい土は、押し出し方向に切り取ると強度が大きく、押し出し方向に垂直に切り取ると相対的に弱くなつた。また、ローラーマシンにより成形したタンブラーの底部は、側面部と比較して弱いことが分かった。
- (4) 生分解性樹脂粉及びその配合陶土の熱分析により、陶土の固化は、180℃以上で融解したポリ乳酸が陶土の構成粒子を接着するために起こるものと推察された。

## 付 記

本研究は環境テクノス(株)および合同会社ひびくーとの共同研究の一部として行われたことを付記する。

## 参考文献

- 1) 平成25年度長崎県窯業技術センター研究報告No.60、pp.38-41 (2013).
- 2) 特願2013-228865「成形用組成物」

-データ集-

## 各種素材の遠赤外線放射率の特徴

環境・機能材料科 山口 典男

### 要 約

各種材料の遠赤外線放射率を測定し、素材毎の放射率データについてまとめた。金属は放射率が約10%以下の素材が多い。また、セラミックスやプラスチックなどの放射率は80~90%と高い値を示す。このように、身の回りの材料の大半は遠赤外線放射率が高いことが確認された。また、同じ材料であっても表面状態によりその値が変動することや、色による影響はほとんどないことが明らかとなった。

キーワード：遠赤外線、放射率、材料

### 1. はじめに

遠赤外線は可視光やX線などと同じ電磁波の一種であり、その波長が約 $3\text{ }\mu\text{m}$ ~ $1\text{ mm}$ と定義されている<sup>1,2)</sup>。遠赤外線は途中の空間を温めることなく、対象物を直接加熱することができ、過去には自動車の塗膜の乾燥などに用いられた経緯があり、現在でも省エネ技術として注目されている。

遠赤外線放射(輻射)の特性を示す物性値として、「放射率」と「放射量」がある。放射率は、放射材を加熱した際に、熱を遠赤外線として放出する能力を示す値であり0~100%の値を示し、数10°C~200°Cの範囲において温度による著しい影響はない。一方、放射量は、実際に放射されるエネルギー量に相当する値であり、温度により著しく影響を受け、絶対温度<sup>\*1</sup>の4乗に比例して増大する。材料の選択においては放射率がひとつの目安となるが、使用に際しては放射量、すなわち、使用温度にも十分考慮する必要がある。さらには、被加熱物との距離が長くなると、被加熱物への遠赤外線到達量が減少したり、被加熱物の特性により遠赤外線の吸収のしやすさが異なったりするなど、被加熱物への影響について放射率以外の条件も非常に重要なとなる。使用条件が全く同じである場合に限り、放射

率による議論や推定も可能となる。

窯業技術センターでは研究等を通じ各種素材の放射率を測定しデータの蓄積がある。そこで、本報告では、遠赤外線放射材への正しい理解を深めることを目的とし、各種素材の遠赤外線放射率データを紹介する。

### 2. 各種素材の放射率

測定には、日本電子製JIR-E500を用い、各試料を50~100°Cに加熱し測定した。これまで測定したデータを金属類、セラミックス類、プラスチック類、木質類に分類し、それぞれの代表的な素材の放射率曲線<sup>\*2</sup>を図1~4に示す。また、表1に積分波長範囲を $3.33\text{~}20\text{ }\mu\text{m}$ として計算した積分放射率<sup>\*3</sup>を示す。

金属の積分放射率は概ね10%以下であり、セラミックスなどの他の素材と比べると非常に低いことが分かる(図1、表1)。また、アルミニウム合金において、光沢面の積分放射率は約4%であるのに対し、紙やすりで傷をつけた面では約10%となり、同じ素材であっても放射率が変化することが分かる(表1)。このように、遠赤外線放射率は、素材の違いだけでなく、表面状態も影響を及ぼす。

表1 各種素材の遠赤外線放射率

素 材	表面温度 (°C)	積分放射率 (%)	備 考
金属類	アルミニウム合金（光沢）	90.9	3.6 表面に錆なし
	アルミニウム合金（傷あり）	91.3	10.4 紙やすりで表面を研磨
	銅	91.9	<1 光沢面
	ステンレス	91.8	7.5 SUS430、光沢面
セラミックス類	陶磁器	44.5	87.7 一般的な石灰釉
	セメント	44.3	92.7 普通ポルトランドセメントの固化体
	石膏	53.2	83.0 固化体
	ガラス	90.3	ソーダ石灰ガラス
プラスチック類	ポリエチレンテレフタラート(PET)	53.8	91.7 ペットボトルの素材などで使用
	ポリプロピレン(PP)	42.8	86.0 容器などをはじめとした日常品等で広く使用されている
	アクリル樹脂（透明）	51.4	92.2
	アクリル樹脂（黒）	51.0	90.6
木質類	ベニヤ板	41.6	84.1
	炭	45.2	79.8 市販されている一般的な炭
	紙	44.1	一般的なコピー用紙

セラミックス類、プラスチック類、木質類は、概ね80%以上の高い積分放射率を示している(表1)。セラミックス類では、セメント固化体がどの波長においても90%付近の値を示しており(図2)、積分放射率は90%以上である。また、陶磁器は、積分放射率が約87%と高いものの、9 μm付近で約60%まで低下するなど波長依存性が高い素材である(図2)。

プラスチック類では、ペットボトルなどの素材であるポリエチレンテレフタラート(PET)は、セメント固化体と似ており、どの波長でも高い放射率を示し、積分放射率も90%以上である。弁当箱など日用品などでよく使われているポリプロピレン(PP)は、16 μm付近で放射率の低下があるものの、積分放射率は約86%と高い値となっている(表1、図3)。

透明なアクリル樹脂と黒のアクリル樹脂の積分放射率を表1に示している。透明が約92%で、黒色が約91%とほぼ同じ値を示すことが分かる。一般的に黒色が遠赤外線を放射しやすいと思われているが、

色は遠赤外線放射率にほとんど関係がないことが分かる。

木質類においても、ベニヤ板、木炭、紙など状態に関係なく、約80%の積分放射率を示している(表1、図4)。一般的に遠赤外線を出しやすいと認識されている木炭は、セメント固化体やPET樹脂などと比べると10%ほど低い値を示している。木炭の場合使用する温度が500°C以上となり、非常に高温であるため、放射量は劇的に増加し、遠赤外線を出しやすいイメージとなっている。このように素材の放射率と放射量を混同しないようにする必要がある。陶磁器などにおいては釉薬組成の違いにより、釉中に生成する化合物の種類が異なることで放射率が変化する<sup>3)</sup>。また、同じ名称のプラスチックでも、放射率の値が異なることがある。また、金属類でも説明したように、素材の表面の状態により放射率が異なることから、本報告で示した放射率はその素材の一例であることに注意していただきたい。

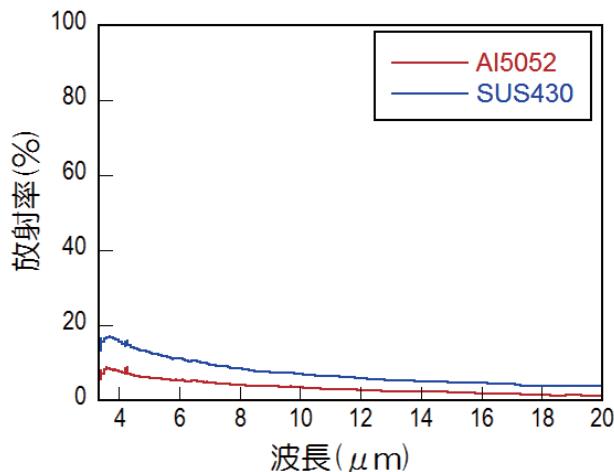


図1 金属の放射率曲線

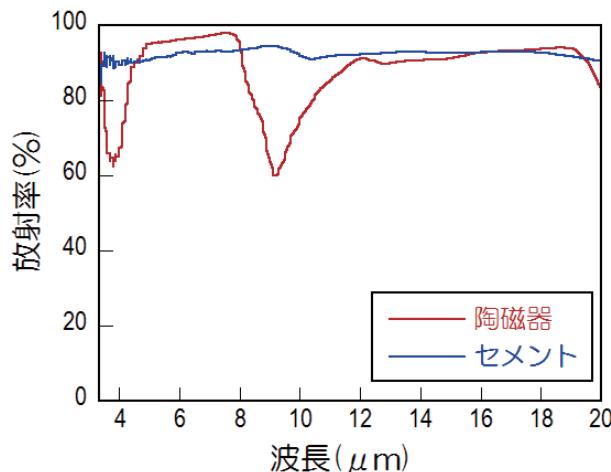


図2 セラミックスの放射率曲線

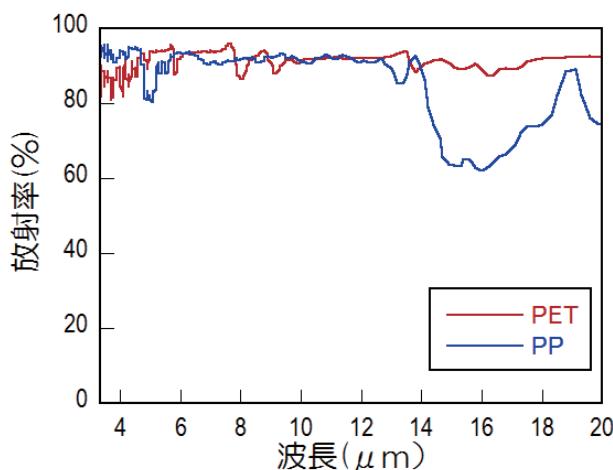


図3 プラスチックの放射率曲線

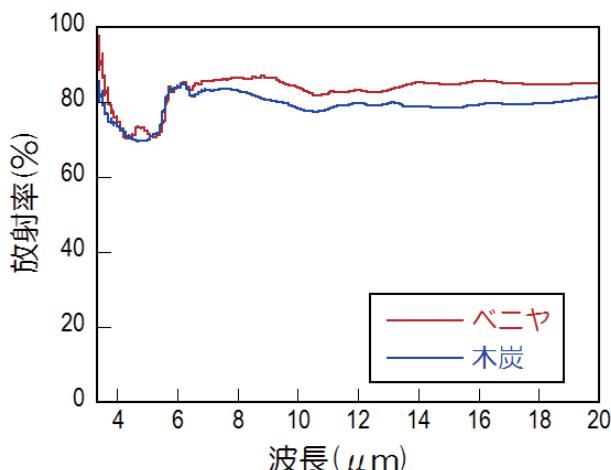


図4 木質素材の放射率曲線

### 3.まとめ

一般的に金属(非酸化面)は放射率が低く、セラミックスやプラスチックは放射率が高いものが多い。茶碗、セメント、ペットボトル、木材など身近な素材でも、遠赤外線を放射できる能力がある。放射量を多くしたい場合、高い温度で使用することが望ましいが、プラスチックのような燃える素材を高い温度で使用することはできない。このように使用環境に応じた素材の選定は必要である。また、身の回りにある素材の大半が遠赤外線を放射していることから、特定の物からの放射の影響を明確にすることは難しいことが多いので注意する必要がある。

### 注　釈

※1 摂氏温度に273.15を足した値であり、単位はK(ケルビン)で表示される。

※2 波長に対して、遠赤外線の放射率をグラフにしたもの(図1～4)。波長により放射率の高低があり、波長依存性を示すことが多い。

※3 放射率を数値として表現する際に用いられ、対象とする波長範囲を指定し、その範囲で積分した放射エネルギーと黒体のそれとの比を取った値である(正確ではないが、その波長範囲における平均的な意味合いである)。

### 参考文献

- 1) 一般社団法人 日本エレクトロヒートセンター：  
<http://www.jeh-center.org/farred.html>
- 2) 一般社団法人 遠赤外線協会：  
<http://www.enseki.or.jp/ippo.php>
- 3) 山口典男、高松宏行、長崎県窯業技術センター  
研究報告、55、pp.27-29(2007).

長崎県窯業技術センター平成25年度研究報告（第61号）  
平成26年9月（2014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** 山本 信

**電話** (0956)85-3140

**FAX** (0956)85-6872

**URL** <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

**TEL** | +81-956-85-3140

**FAX** | +81-956-85-6872

**URL** | <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

**印刷所** タイセイ印刷

みんなで取り組もう  
県民所得向上



長崎がんばらんば国体  
長崎がんばらんば大会

**CRCN**