

目次 Contents

- 01 研究の概要
- 04 ●戦略プロジェクト研究（報告）  
全体課題：海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発  
分担課題：海水の浄化効率向上のための技術開発  
①その1：光触媒粉末と転写紙から作製した膜の光触媒活性  
②その2：ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発
- 15 ●戦略プロジェクト研究（短報）  
全体課題：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・軽量の電力変換装置の開発  
③分担課題：熱輻射活用型放熱部材の開発
- 20 ●経常研究（報告）  
④低炭素社会対応型陶磁器素材の開発  
⑤中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発
- 29 ●経常研究（短報）  
⑥機械ろくろ成形技術の開発  
⑦高齢者のQOLを向上させる自助食器の開発（第一報）  
⑧ジオポリマーコンクリート製造技術の開発
- 40 ●行政要望課題（報告）  
全体課題：産業廃棄物の有効活用技術の開発  
⑨その1：無機廃棄物からのゼオライトの開発  
⑩その2：無機廃棄物からのリン除去材の開発
- 49 ●研究マネジメントFS（短報）  
⑪陶磁器製品の汚れ落ちに関する可能性調査
- 51 ●共同研究（短報）  
⑫ながさき無鉛洋絵具の開発

# 研究の概要

## 戦略プロジェクト研究

○平成 24 ～ 26 年度（報告）

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：光触媒粉末と転写紙から作製した膜の光触媒活性

環境・機能材料科 狩野伸自・木須一正・増元秀子

（連携機関）総合水産試験場・工業技術センター

長崎大学大学院工学研究科 物質科学部門 馬越啓介

石英相とクリストバライト相からなる（シリカ粉末）基材に酸化チタンを被覆すると市販の光触媒粉末（P25）よりも光触媒活性は高くなった。更に、混合金属錯体を用いた粉末と成形体で最も光触媒活性が高くなった。

●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・増元秀子

（連携機関）総合水産試験場・工業技術センター

県内で排出されるフライアッシュをジオポリマー技術により固化させ、90℃で 24 時間の水熱処理を施し、ゼオライト粒を作製した。ゼオライト粒の充填カラムを活魚輸送装置に取り付け、海水を循環させることにより、ゼオライト未充填に比べアンモニア濃度の減少率を約 2.5 倍にできることがわかった。

○平成 25 ～ 27 年度（短報）

●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・軽量の電力変換装置の開発

— 高放熱による小さな熱輻射型放熱部材の開発 —

環境・機能材料科 山口典男

炭化ケイ素を用いた電力変換装置の小型軽量化を目的として、熱伝導、対流に加え輻射を用いた放熱部材の開発を行なった。フィン形状に対し輻射表面処理を行うことで放熱特性の高い部材を開発した。

## 経常研究

○平成 24 ～ 26 年度（報告）

●低炭素社会対応型陶磁器素材の開発

陶磁器科 河野将明・吉田英樹・山口英次・小林孝幸・梶原秀志

低火度陶石を利用し、市販されている天草特上、撰上、撰中および撰下陶土の開発を行った。4 種の陶土は泥しょう鑄込み、機械ろくろ成形、ローラーマシン成形に対応可能であり、いずれの成形法で作製したアイテムも焼成温度 1200℃で磁器化し、未利用の陶石が陶土原料として使用できることを実証した。

## 研究の概要

### ●中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発

戦略・デザイン科 久田松学・依田慎二

陶磁器製品の輸出による販路拡大を目的として、上海市内に在住の20代から40代の中間所得者層をターゲットとする家庭用陶磁器食器を開発するため、食器に対する意識・志向等についてアンケート調査を実施し、その結果を踏まえた試作と、試作品による現地評価調査を行った。

○平成26～27年度（短報）

### ●機械ろくろ成形技術の開発

陶磁器科 梶原秀志・吉田英樹

既存の機械ろくろ成形装置を用いて湯呑みと飯碗の成形試験を行った結果、生地表面に皺が発生し、肉厚が不均一になるなどの欠点が発生した。本年度は、生地を歩留まり良く生産できる技術の確立を目指して、機械ろくろ成形装置の開発を行った。

### ●高齢者のQOLを向上させる自助食器の開発（第一報）

戦略・デザイン科 桐山有司

高齢者の食器に対する潜在的なニーズを把握し、QOLを満足させる食器を開発するため、今年度は、市販の碗、鉢、湯呑みの福祉食器への要望等についてアンケート調査を実施し、調査結果をもとに試作品を作成し評価した。

○平成25～27年度（短報）

### ●ジオポリマーコンクリート製造技術の開発

環境・機能材料科 山口典男・木須一正

県内のフライアッシュとごみ熔融スラグを原料としたジオポリマーコンクリートを開発し、流動性と強度の観点から最適な配合を決定した。ジオポリマーはセメントと比べ乾燥収縮しにくい傾向が明らかとなった。

## 行政要望課題

○平成26年度（報告）

産業廃棄物の有効活用技術の開発

### ●その1：無機廃棄物からのゼオライトの開発

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正・増元秀子

県内企業から排出されるシリカ粉及び水酸化アルミニウムを、水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合水溶液に加え、90℃で8時間の処理を施しゼオライト粉を合成した。ゼオライト粉に粘土を加えて成形後、800℃焼成により、ゼオライト結晶を損なうことなく焼結体を得ることができた。

## 研究の概要

---

### ●その2：無機廃棄物からのリン除去材の開発

環境・機能材料科 阿部久雄・木須一正・増元秀子

フライアッシュ、牡蠣殻、廃石膏等の産業廃棄物を活用し、水中のリン除去能力をもつトバモライト、エトリンガイトの合成を試みた。過熱水蒸気処理ではトバモライトを得ることができなかったが、50℃飽和水蒸気処理によりエトリンガイトを合成できた。

## 研究マネジメント FS

○平成 26 年度（短報）

### ●陶磁器製品の汚れ落ちに関する可能性調査

陶磁器科 吉田英樹

食器洗浄乾燥機で落ちにくい汚れの代表であるご飯（デンプン質）を落ちやすくするために食器開発にどのような工夫が必要か探索するため、糊薬成分と炊飯米付着性との関係について調査した。

## 共同研究

○平成 26 年度（短報）

### ●ながさき無鉛洋絵具の開発

陶磁器科 吉田英樹

780℃以下で焼成でき、光沢や発色が良好な無鉛洋絵具 5 色（緑・黄緑・黄・青・赤）の開発を行い、5 色すべてについて最適配合割合を見いだした。また、実際に転写紙を作製して上絵焼成した結果、剥離等の発生もなく、良好な結果が得られた。

—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：光触媒粉末と転写紙から作製した膜の光触媒活性)

環境・機能材料科 狩野伸自・木須一正・増元秀子  
(連携機関) 総合水産試験場・工業技術センター  
長崎大学大学院工学研究科 物質科学部門 馬越啓介

### 要 約

水中に含まれる有機物や細菌等を光触媒を用いて酸化処理することで、活魚水槽中の海水浄化を補完し、長時間の活魚輸送を実現することを目的として、光触媒活性の向上、光触媒を含む転写紙を用いた成形体の作製、及びその成形体を装填するモジュールの改良を行った。はじめに光触媒粉末によるメチレンブルー濃度の減少効果を調べたところ、基材のシリカを変えると光触媒活性が変化した。光触媒活性は、石英相とクリストバライト相の混相からなる基材を用いると向上し、市販の光触媒粉末(P25、ST-01)よりも高かった。次に、作製した光触媒粉末に混合金属錯体を担持した粉末のメチレンブルー濃度の減少効果を調べた。白金と銀からなる混合金属錯体を担持して焼成した粉末は、担持していない粉末に比べて5%以上、メチレンブルー濃度を減少させた。作製した光触媒粉末や市販の光触媒粉末(P25)を、転写により板ガラスに焼き付けた供試体のヒドロキシルラジカル生成量を調べた。その結果、混合金属錯体を用いた粉末を含む転写紙から作製した成形体が、最も多くヒドロキシルラジカルが生成していた。成形体を装填するモジュールサイズと消費電力の改良も行った。

キーワード 石英、クリストバライト、光触媒 ヒドロキシルラジカル、混合金属錯体、転写紙

## 1. はじめに

県産鮮魚の中国市場への輸出は、10年前から空路を利用して行われている。中国では、日本から輸入した鮮魚の需要は高く、鮮魚輸出量は年々増加している<sup>1)</sup>。しかしながら、空路による鮮魚輸送は、輸送量に限界があり、より多くの鮮魚を輸出するためには、海路輸送が必要となる。中国は、活魚志向も高いため、輸送技術等が確立されれば海外での市場形成につながることを期待される。長崎産の活魚が認知されれば、特に経済成長の著しい東アジアに対して本県の多種多様な水産物を輸出することが期待されている。中国市場へ活魚を輸出するには、活魚を7日間程度生存させる必要があり、長期輸送へ

の対応が必要となる。したがって、本研究では長期輸送に対応するため、光触媒による有機物分解と現行の活魚輸送装置の能力向上を目指している。既に光触媒による有機物や病原性微生物の増殖抑制効果を確認したが<sup>2)</sup>、今回は光触媒活性を向上するための素材の改良とその素材を含んだ転写紙を活用して成形体の作製を行い、光触媒モジュールの改良を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸化チタン被覆シリカ粉末の調製

基材となる素材は、シリカ(トリジマイト、石英、クリストバライト)を選定した。シリカは、光透過

性を有しているため、シリカ表面に被覆した酸化チタンへ紫外線照射が効率良く進み、光触媒活性の向上が期待される<sup>3-5)</sup>。各種シリカ粉末(3g)を含むメタノール溶液(100ml)にテトラ-n-ブトキシチタン溶液(99.9%:12ml)を加え、10min 攪拌した。その後、テトラ-n-ブトキシチタンを加水分解するために100mlの蒸留水を添加して30min 攪拌した。遠心分離機を用いて固体を集め75°Cで10min 乾燥した。得られた粉末は775°Cで10min 焼成して酸化チタン被覆シリカ粉末を調製した。また、酸化チタン被覆シリカ粉末の調製(約2kg)を行い、スケールアップを図った。

## 2.2 酸化チタン被覆シリカ粉末の混合金属錯体等の担持

0.1~1mgのジメチルピラゾラト架橋白金(II)-銀(I)錯体 $[Pt_2Ag_4(\mu-Me_2pz)_8]$ を含むジクロロメタン溶液(10ml)に酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末を100mg添加し、10min 攪拌した後、75°Cで10min 乾燥した。白金(II)-銀(I)錯体を0.1~1wt%担持した試料は、さらに775°Cで10min 酸化焼成した。

また、他の混合金属錯体等、ビス(2,2'-ビピリジン)テトラキス(3-t-ブチルピラゾラト)ニッケル(II)二白金(II)ヘキサフルオロリン酸塩 $[Pt_2Au_2(bpy)_2(3-t-Bupz)_4](PF_6)_2$ 、(2,2'-ビピリジン)(o-フェニレンジアミン)白金(II)塩化物 $[Pt(bpy)(o-pda)]Cl_2$ 、(2-フェニルピリジナト)(o-フェニレンジアミン)白金(II)塩化物 $[Pt(ppy)(o-pda)]Cl$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O + AgBF_4$ (白金と銀が

1対2となるように調製)の担持濃度0.2wt%に固定してそれぞれ、アセトニトリル溶液、メタノール溶液、メタノール溶液、蒸留水の各10ml中に溶解した。それぞれに酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末を100mg添加して、マグネチックスターラーで10min 攪拌後、75°Cで10min 乾燥した。各種金属錯体等を担持した試料は、775°Cで10min 酸化焼成を行った。

## 2.3 酸化チタン被覆シリカ粉末等を含む転写紙を利用した光触媒被膜の作製

作製した各種酸化チタン被覆シリカ粉末とオイル等を混練してペースト状にした。ポリエステル製のスクリーン上にペーストをのせ、糊剤を塗布した台紙に印刷した。印刷した部分を固定するため、その上部にオーバプリントラッカー層を印刷し転写紙を作製した。比較のため、市販品(P25粉末)を用いて同様に転写紙を作製した。各種転写紙を100mm角の大きさに切りとり、水に浸して剥離したフィルムを板ガラス表面に貼り付けた。これを50°Cで24hr 乾燥後、750°Cで10min 酸化焼成した光触媒被膜を作製した。

## 2.4 粉体特性評価

焼成した酸化チタン被覆シリカ粉末の結晶相は、粉末X線回折装置(XRD:パナリティカル製,PW1825)を用いて同定した。粉末表面の微細構造は、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子製,JSM-7100F)で観察した。また、シリカ粉末表面の堆積物を確認するため、エネルギー分散型



図1 メチレンブルー分解試験

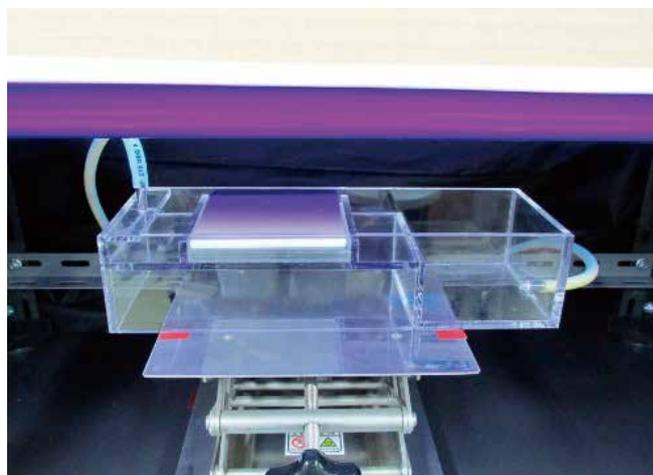


図2 ジメチルスルホキシド分解試験

X線分析(EDX:サーモフィッシャー製,Noran system7)で測定した。シリカに担持した酸化チタン含有量を蛍光X線分析装置(XRF:パナリティカル製,MagiX PRO)を用いてチタンとシリカを分析し、 $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ の含有量を算出した。シリカ粉末の平均粒子径は、X線透過式粒度分布測定装置(Micromeritics製,Sedigraph5100)により測定した。酸化チタン被覆シリカ粉末の比表面積は、 $200^\circ\text{C}$ で真空脱ガス処理を行った後、窒素吸着によるBET3点法により、全自動ガス吸着測定装置(カンタクローム製,AUTOSORB-1)により測定した。

## 2.5 光触媒活性評価

### 2.5.1 分光光度計によるメチレンブルー水溶液の吸光度測定

各種作製した酸化チタン被覆シリカ粉末の光触媒活性は、メチレンブルー水溶液の吸光度変化から評価した。300mlの石英ガラスビーカーに、評価試料(20mg)と0.05mMメチレンブルー水溶液(100ml)を入れ、攪拌しながらブラックライト(9W×2三共電気(株)製: $\lambda_{\text{max}}$ 368nm,放射照度 $0.38\text{ mW cm}^{-2}$ )を4hr照射した。照射後、懸濁液を遠心分離機にかけ、メチレンブルーの上澄み液のみ分取して分光光度計(UV-Vis/NIR;日立製,U-3300)で664nm付近の最大吸光度を測定し、評価試料へのメチレンブルーの吸着率を考慮することにより、メチレンブルーの分解率を求めた。なお、評価試料へのメチレンブルーの吸着率は、調製したメチレンブルー水溶液の吸光度と光触媒活性評価と同様の操作を暗所で行った場合の吸光度との差から求めた。比較のため、市販されている酸化チタン粉末(日本アエロジル(株)製:P25)と(石原産業(株)製:ST-01)も上記と同様に評価を行った。光触媒活性の比較は同じ試料重量で行った。

### 2.5.2 メタンスルホン酸の定量

転写紙により作製した成形体の光触媒活性は、光触媒表面から発生するヒドロキシルラジカル(以下、メタンスルホン酸)の生成量から評価した。成形体を10ppmのジメチルスルホキシド(以下DMSO)水溶液500ml中に浸し、500ml/minの流速で循環しつつ、成形体上部から紫外線( $20\text{ W} \times 2$ 三共電気(株)製: $\lambda_{\text{max}}$ 352nm,放射照度 $1.43\text{ mW cm}^{-2}$ )を照射した。照射後、1hr,3hr,5hr後に10mlずつ採取してイオンクロマトグラフ装置(IC:

サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製:ICS-1000型)で光触媒反応により生成するメタンスルホン酸(以下、MSA)を測定した。比較のため、市販されている酸化チタン粉末(日本アエロジル(株)製:P25)を用いて転写紙を作製し、その成形体も作製して同様な評価を行った。試験方法は、JISR1704(ファインセラミックス-活性酸素生成能力測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法)に準拠した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末の形態

原料となるシリカ粉末と酸化焼成後の酸化チタン被覆シリカ粉末表面の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。非晶質シリカ粉末(a)は、非常に微細であり凝集していることが観察された。石英粉末(c)は、平均粒子径が $4.4\mu\text{m}$ を示し、端部が尖った形状でその表面は滑らかな状態であることが観察された。クリストバライト粉末(e)は、平均粒子径が

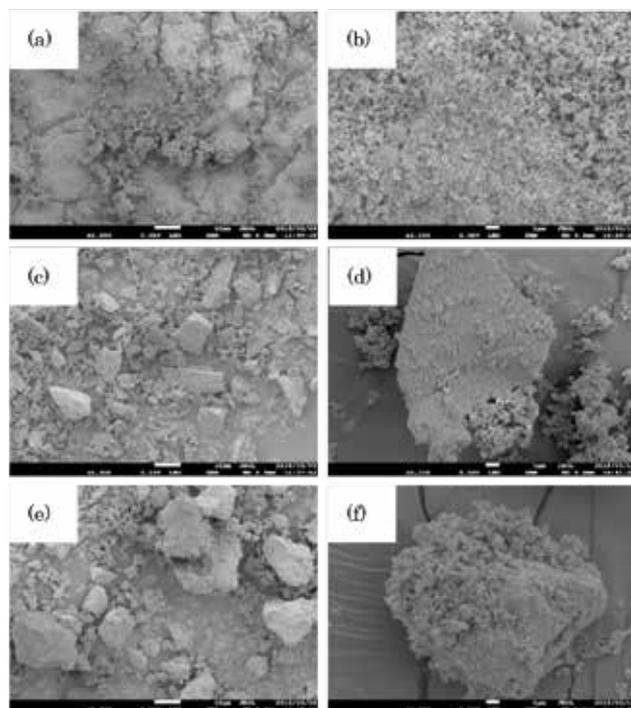


図3 各種シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末の電子顕微鏡写真

- (a) 非晶質シリカ (b) 酸化チタン被覆非晶質シリカ
- (c) 石英 (d) 酸化チタン被覆石英
- (e) クリストバライト
- (f) 酸化チタン被覆クリストバライト

4.7 $\mu\text{m}$  を示し、不定形の形状であることが観察された。酸化チタンを被覆した非晶質シリカ粉末 (b) は、微細な球状のシリカと酸化チタンが混ざりあっているような状態で堆積していることが観察された。酸化チタンを被覆した石英粉末 (d) は、石英粉末表面よりも、その周囲に酸化チタンが堆積していることが確認された。一方、酸化チタンを被覆したクリストバライト粉末 (f) は、クリストバライト粉末表面に微細な酸化チタンが多く堆積していることが観察された。

図 4 に酸化チタンを被覆したクリストバライト粉末の SEM-EDX による観察結果を示す。クリストバライト粉末上に堆積した部分は、チタンの分布が確認され、EDX スペクトルにおいてチタンの特性 X 線ピークが検出された。このようにシリカ粉末表面の堆積物は、酸化チタンであることを SEM-EDX で確認した。

### 3.2 シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末の結晶相

基材として非晶質シリカ、石英及びクリストバ

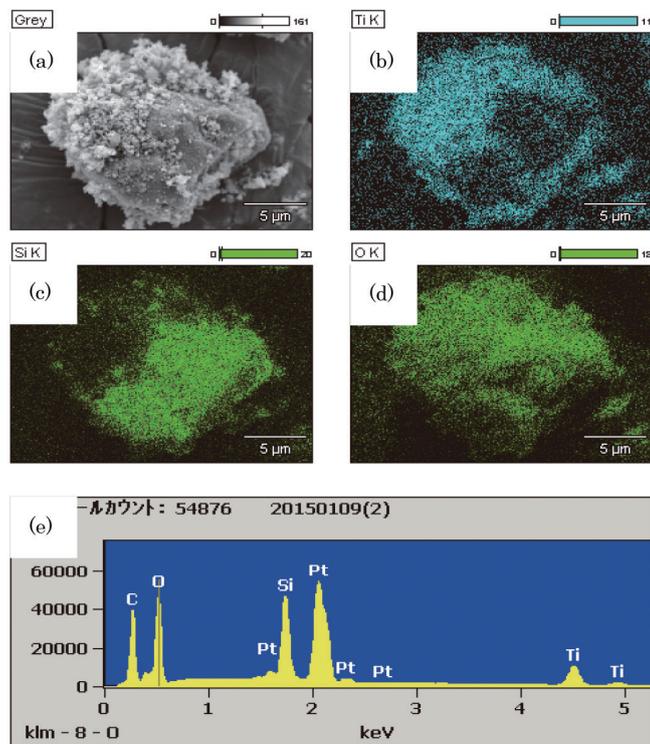


図 4 酸化チタン被覆シリカ (クリストバライト) 粉末の SEM-EDX 測定結果

(a) 電子顕微鏡写真 (b)Ti マップ像 (c) Si マップ像 (d) O マップ像 (e)EDX スペクトル

イトをそれぞれ用い、これらに酸化チタンの前駆体を被覆し、775 $^{\circ}\text{C}$  で酸化焼成した粉末の X 線回折パターンを図 5、図 6 及び図 7 にそれぞれ示す。基材として非晶質シリカを用いると、アナターゼ相の単一相 ( $\text{TiO}_2$ ) が生成していることがわかった。また、結晶化したシリカのピークは観察されなかった。次に基材として石英粉末を用いるとアナターゼ相と高温で安定なルチル相の混相を示すことがわかった。次に基材として用いたクリストバライトは、クリス

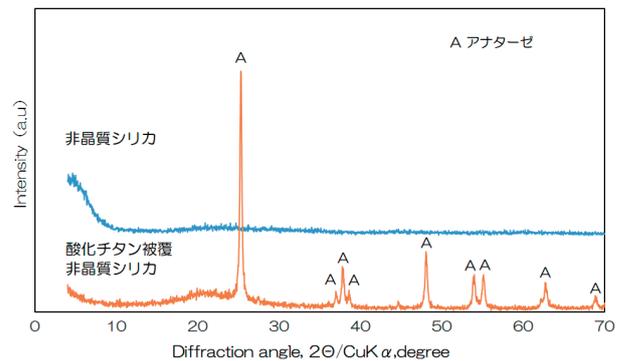


図 5 非晶質シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末の XRD パターン

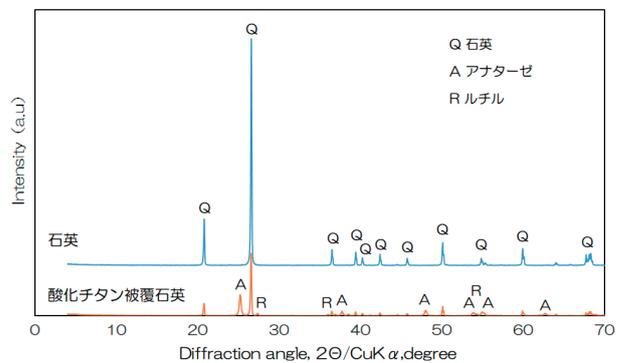


図 6 石英粉末と酸化チタン被覆石英粉末の XRD パターン

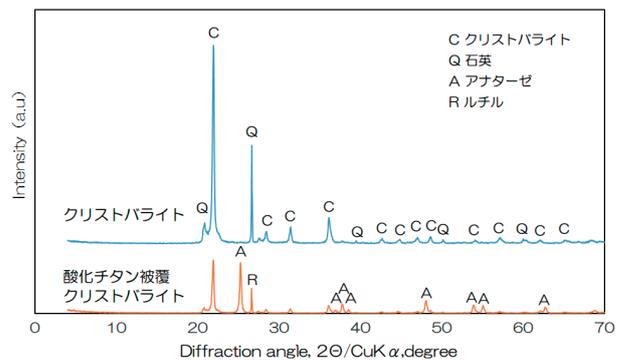


図 7 クリストバライト粉末と酸化チタン被覆クリストバライト粉末の XRD パターン

トバライト相と石英相の混相から成ることがわかった。775℃で酸化焼成後はアナターゼ相を示し、高温で安定なルチル相のピークも観察された。

### 3.3 酸化チタン被覆シリカ粉末の光触媒活性

結晶質シリカの結晶相を変えた場合のメチレンブルー分解率を図8に示す。メチレンブルーの分解率は、クリストバライト粉末を基材にした場合が最も高い結果を示した。トリジマイト、石英、クリストバライト上に担持した酸化チタンのアナターゼ相(101)の半価幅は、それぞれ、0.4°、0.26°、0.23°を示した。トリジマイト上に担持した酸化チタンの結晶構造は、単一のアナターゼ相を示したが、石英とクリストバライトを基材にした場合の酸化チタンの結晶構造は、アナターゼ相とルチル相の混相を示した。トリジマイト、石英、クリストバライトに担持した酸化チタン含有量は、それぞれ43.8wt%、42.4wt%、45.9wt%を示した。これらの結果から、メチレンブルーの分解率を向上するには、酸化チタンのアナターゼ相の結晶性を改善し、半価幅を小さくすること、また、アナターゼ相とルチル相の混相を形成し、かつ酸化チタンを多く含むことが必要で

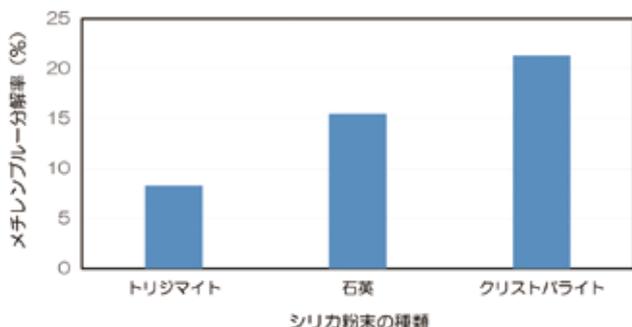


図8 酸化チタン被覆シリカ粉末のメチレンブルー分解率の基材依存性

あると考えられる。

次に、スケールアップした酸化チタン被覆シリカ粉末(約2kg)の特性評価を行った。その結果を表1に示す。酸化チタン被覆シリカ粉末は、P25やST-01よりも酸化チタン含有量が少なく、比表面積も小さかったが、メチレンブルー分解率が高くなった。特に、クリストバライトを基材とした場合にメチレンブルー分解率が最も高い結果を示した。この理由としては、熱処理を行うことで結晶性の高い酸化チタンが生成していることと、シリカの光透過性などがメチレンブルーの分解率に影響を及ぼしているものと考えられる。

### 3.4 酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末に混合金属錯体等を担持後焼成した粉末の光触媒活性

光触媒活性を更に向上し、水中に含まれる有機物等の分解を促進するため、酸化チタン被覆シリカに各種混合金属錯体等を担持した。酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末に混合金属錯体を担持後焼成した試料のメチレンブルー分解率を図9に示す。白金(II)-銀(I)錯体を0.2wt%を担持後焼成し

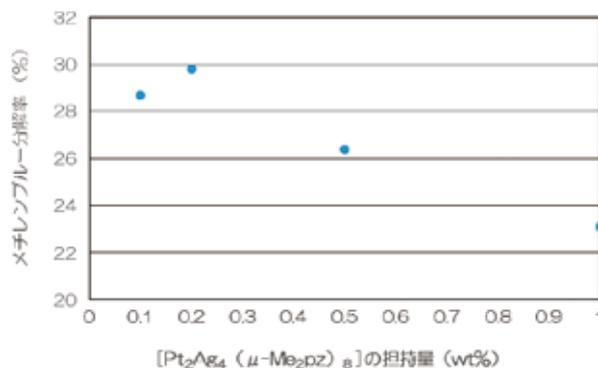


図9 白金(II)-銀(I)錯体を担持後焼成した酸化チタン被覆シリカ粉末のメチレンブルー分解率

表1 市販酸化チタン粉末と調製(約2kg)した酸化チタン被覆シリカ粉末の特性

各種粉末	メチレンブルー分解率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	酸化チタン (wt%)
P25	34.5	50.3	99.5
ST-01	6.4	334	93.5
酸化チタン被覆非晶質シリカ	41.0	32.3	43.1
酸化チタン被覆石英	42.3	10.3	45.2
酸化チタン被覆クリストバライト	45.1	16.2	45.4

た酸化チタン被覆シリカ粉末が最も高いメチレンブルー分解率を示した。0.5wt%以上白金(II)-銀(I)錯体を添加しても、メチレンブルー分解率が向上しないため、最適な添加量は0.2wt%付近であると考えられる。

次に、各種金属錯体等を酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末に0.2wt%担持後焼成した粉末のメチレンブルー分解率を図10に示す。なお、図10の結果は少量調製した試料のメチレンブルー分解率を示し、表1は調製方法を最適化してスケールアップした試料の粉体特性結果を示す。(2,2'-ビピリジン)(o-フェニレンジアミン)白金(II)塩化物、白金(II)-銀(I)錯体をそれぞれ担持後焼成した粉末

は、酸化チタン被覆シリカ粉末のみ(Standard)よりもメチレンブルー分解率は向上した。白金(II)-銀(I)錯体を担持して焼成した粉末が最も高いメチレンブルー分解率を示した。そこで、白金と銀が1対2となるよう調製した試料( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O + AgBF_4$ )を担持後焼成した粉末でもメチレンブルー分解率を確認したが、この試料は最も低いメチレンブルー分解率を示した。この理由として、酸化チタン被覆シリカ粉末上に白金と銀が不均一に分布しているため、メチレンブルー分解率が低下したと考えられる。白金(II)-銀(I)錯体を用いると、光触媒活性が向上したため、活魚水槽等の水中に含まれる有機物の分解を促進することが期待される。

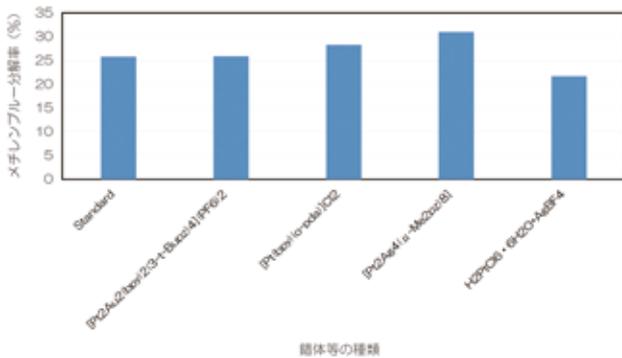


図10 各種混合金属錯体等を担持後焼成した酸化チタン被覆シリカ粉末のメチレンブルー分解率  
Standard: 酸化チタン被覆シリカ粉末のみ

### 3.5 酸化チタン被覆シリカ粉末等を含む転写紙を利用した被膜の光触媒活性

各種調製した酸化チタン被覆シリカ粉末や酸化チタン(P25)粉末を利用して、それぞれ作製した転写紙を、板ガラスに貼り付けて焼成した被膜のMSA生成量測定結果を図11に示す。5時間後のMSA生成量が最も多かった被膜は、酸化チタン被覆クリストバライトに白金(II)-銀(I)錯体を担持した粉末を用いた被膜となった。次に、MSAの生成量が多かった被膜は、酸化チタン(P25)粉末を利用した被膜となった。酸化チタン粉末に貴金属を担持して光触媒活性を向上する研究は、以前から行われている<sup>6-7)</sup>。つまり、今回作製した酸化チタン被覆シリカ粉末に混合金属錯体を用いた被膜は、DMSOの分解に有効であり、貴金属担持による触媒活性向上が示された。作製した被膜の酸化チタン含有量は、P25を用いて作製した被膜の約1/2以下の含有量であったが、MSAの生成量は多くっており、酸化チタン表面から、より多くのヒドロキシルラジカルが生成したことを示している。

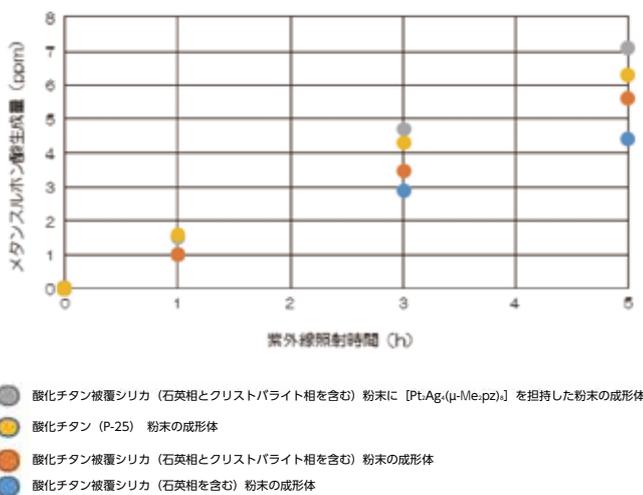


図11 各種成形体のメタンスルホン酸生成量測定結果

### 3.6 光触媒モジュールの改良

平成25年度に組み上げた光触媒モジュール装置と平成26年度に改良した光触媒モジュール装置の外観を図12に示す。赤枠で示した光触媒モジュールのサイズは、140mmφ×500mmで、モジュール内部に光触媒を焼き付けた中空ガラス棒(20mmφ×400mm)が8本充填されている。緑枠で示した新規に改良した光触媒モジュールのサイズは、



図 12 改良した光触媒モジュール装置  
(緑：改良モジュール、赤：既設モジュール)

90mm × 260mm で、50mm × 50mm × 5mm のタイル表面に光触媒を焼き付けたものが 4 枚充填している。既設モジュールと改良モジュールの組合せによる水質浄化も可能となった。改良した光触媒モジュールの消費電力 (6W) は、既設モジュールの消費電力 (13.5W) と比べて抑えてあり、モジュール自体の取付けおよび取外しも容易であるため、種々の水質浄化装置へ組込みが可能となった。

#### 4. まとめ

光触媒により有機物分解を促進して、活魚輸送装置の海水浄化効率を向上し、長時間の活魚輸送を実現することを目的に種々の条件で調製した光触媒材料とその材料を用いた被膜の光触媒活性等を調べた。結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 種々のシリカ粉末の中でクリストバライト (結晶相として石英とクリストバライトの混相) を基材に用いると、メチレンブルー分解率が最も向上した。
- (2) 調製 (約 2kg) した酸化チタン被覆シリカ (非晶質シリカ、石英、クリストバライト) 粉末は、市販品の酸化チタン粉末 (P25、ST-01) よりもメチレンブルー分解率が高くなった。
- (3) 酸化チタン被覆シリカ粉末に、白金 (Ⅱ) - 銀 (Ⅰ) 錯体を担持した粉末を含む転写紙を用いて作製した被膜は、ヒドロキシルラジ

カルの生成量が最も多くなることがわかった。

以上のことから、作製した光触媒粉末とその粉末を用いた被膜の光触媒活性は市販されている光触媒 (P25) よりも高いことを確認した。今後、光触媒を利用して水中での有機物分解を効率的に進めるためには、光触媒自体の活性向上や光源等との組合せ方法を最適化して、浄化システムとしての分解反応速度の向上を図る必要があると考えられる。

#### 付 記

本研究は、長崎県産業労働部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」(平成 24 ~ 26 年度) の中で行われたことを付記する。

#### 謝 辞

転写紙を用いた成形体の活性酸素生成量測定の一部は、長崎県工業技術センターの装置を使用させて頂きました。装置担当者の大脇博樹専門研究員に対して、ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 山下和樹, 山尾正博, 細野賢治 対中国水産物輸出の現状 報告資料 PDF p13
- 2) 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
- 3) H. Nishikawa, Y. Takahara Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using  $TiO_2 / SiO_2$  bead, J. Mol. Catal. A: Chem., 172, 247-251 (2001)
- 4) Ki Do Kim, Hyun Joo Bae, Hee Taik Kim Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng.Aspects 224, 119-126 (2003)
- 5) S karino, H Abe, J Hojo, Materials Science Forum Vols.544-545 (2007)
- 6) 特開 2003-251196 号公報 (2003)
- 7) 西川貴志 色材 77 [10], 446-450 (2004)

## —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・増元秀子  
(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、転動造粒とジオポリマー技術により粒状の固化体を作製した。それを90℃で24hrアルカリ水溶液処理することでゼオライト粒を作製した。人工海水中のアンモニア濃度は、ゼオライト粒充填カラムを通過させることにより、約30%低下することがわかった。さらに、活魚輸送装置にアンモニア添加の天然海水を循環させる実験においても、ゼオライト粒充填カラムを接続することにより、ゼオライト粒未充填に比べアンモニア濃度を約2.5倍減少できることがわかった。

キーワード：フライアッシュ、ジオポリマー、ゼオライト、海水中アンモニア吸着

## 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。特に魚が排泄するアンモニアは、水槽中でその濃度が上がると、魚自身を死滅させてしまうため、常に低濃度に抑えておく必要がある。

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、人工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。さらに前報<sup>3)</sup>では、フライアッシュから作製したジオポリマー固化体を、適切な濃度の水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合水溶液で処理することで、アンモニア吸着能に優れ

た人工ゼオライト(フォージャサイト)を選択的に合成できることも確認している。

そこで、本研究では上記技術をスケールアップしフライアッシュから、人工ゼオライト粒を作製した。さらに、実際の活魚輸送装置で、魚が排泄するアンモニアの代わりにアンモニア試薬を用いて、合成した人工ゼオライト粒による海水中のアンモニア濃度の抑制の効果について検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 粒状人工ゼオライトの作製

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、混合の後、転動造粒により粒状の成形体を作製した。それを80℃、相対湿度80%で24hr養生することで、ジオポリマー造粒固化体が得られた。

造粒固化体50gを、3Nの水酸化ナトリウム(NaOH)と1Nの塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液500ml中、90℃で24hr処理を行った。室温まで

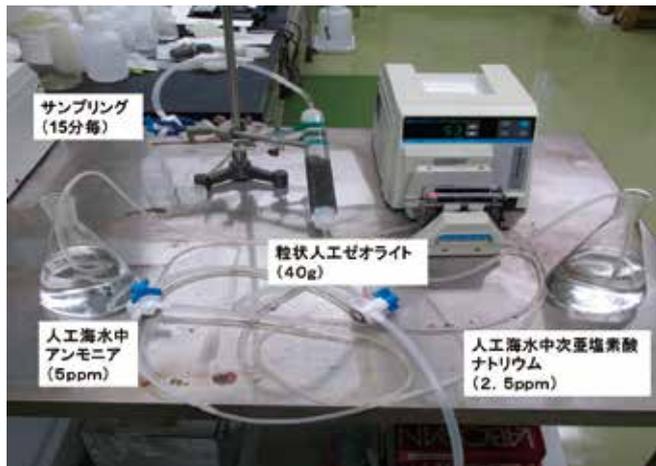


図1 アンモニア吸着試験装置

冷却後、充分水洗を行い、60℃で乾燥の後、得られた試料についてX線回折測定により生成物の同定を行った。

## 2.2 流通法による人工ゼオライトのアンモニア吸着試験

合成した粒状人工ゼオライト（以後、ゼオライト粒という）による、海水中のアンモニア濃度の影響について確認するため、図1に示す流通試験装置を用いて検討を行った。

ゼオライト粒40gを透明な樹脂パイプに入れ、そこにアンモニア5ppmの人工海水と、次亜塩素酸ナトリウム2.5ppmの人工海水を、空間速度6( $\text{hr}^{-1}$ )になるよう同流速で混合・通水した。樹脂パイプを通り、排出される人工海水を15min間隔でサンプリングを行い、分光光度計を用いた検量線法により、残留アンモニア濃度の測定を行った。

## 2.3 活魚輸送装置を用いたゼオライト粒のアンモニア吸着試験

活魚輸送試験装置にバイパス配管で外付けのカラムを取り付けた（図2）。

これにより、図3に示すように、水槽中の海水を循環しながら浄化を行う。まず粗ゴミを物理除去し、電解槽で次亜塩素酸を一定量ずつ発生させることで、アンモニアを無害化する、その後、バイパス配管を通り、カラムへと入り、カラムには作製したゼオライト粒を入れた場合と、入れない場合でその影響を比較した。その後、魚に有害で余分な次亜塩素酸を活性炭からなる吸着槽で吸着させ水槽へ循環さ



図2 活魚輸送装置に取り付けたバイパス配管と外付けカラム（ゼオライト粒充填）

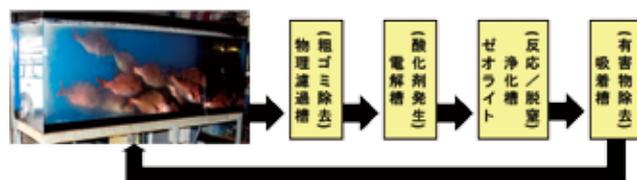


図3 水槽中の海水循環による浄化処理

せる。今回は活魚輸送試験装置の水槽に天然の海水100Lを入れ、魚が排出するアンモニアの代わりにアンモニア試薬を添加することで、アンモニア濃度5ppmの海水を調製した。その後、図3の流れで海水を循環させ、15min間隔でカラム出口と、水槽中心部の海水をサンプリングし、分光光度計を用いた検量線法により、残留アンモニア濃度の測定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ゼオライト粒の合成

水熱処理後、乾燥した粒状試料を粉砕して、X線回折装置により測定した結果を図4に示す。

図4より、ゼオライト（フォージャサイト）の生成が確認されたため、ジオポリマー造粒体に同様の水熱処理を施すことで、4kgのゼオライト粒を作製した。

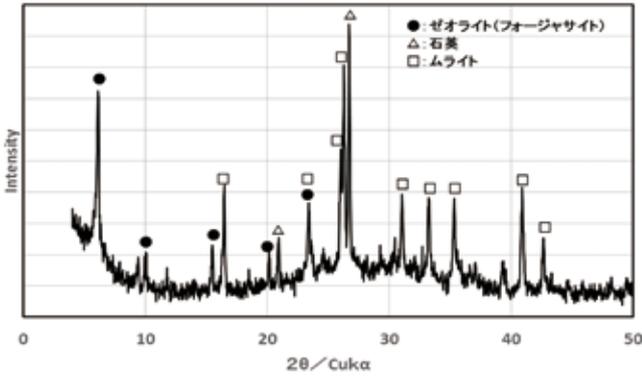


図4 水熱処理後試料のXRDパターン

### 3.2 流通法でのゼオライト粒によるアンモニア減少効果

流通法により人工海水中のアンモニアと次亜塩素酸ナトリウムの反応に及ぼすゼオライト粒の影響について検討した結果を図5に示す。

試験開始当初は、ゼオライト粒の有無による、アンモニア濃度の開きが大きい。その後、時間の経過とともに、その差は小さくなるが、100min以降でも約30%の濃度差が認められた。この濃度差が発生した要因の1つには、ゼオライト粒により吸着されたアンモニアが、次亜塩素酸ナトリウムと効率的に反応・分解することでアンモニア濃度が減少したのではないかと考えられる。

### 3.3 流活魚輸送装置を用いたゼオライト粒によるアンモニア減少効果

活魚輸送装置による実際の輸送に準じた条件で、アンモニア添加の天然海水を循環した場合の、外付

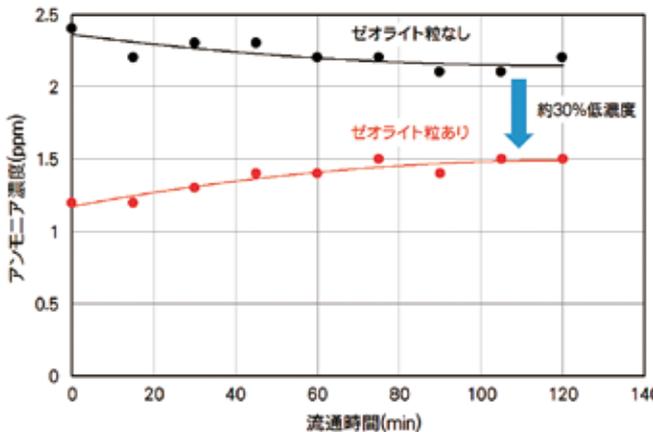


図5 流通法におけるゼオライト粒の有無によるアンモニア濃度の変化

けカラム出口におけるアンモニア濃度減少率を図6に示す。なお、電解装置から次亜塩素酸は経過時間0 minの最初のサンプリング後から、電源を入れ発生させた。その結果、ゼオライト粒なしでは、150min後も50～60%のアンモニア減少率であるのに対し、ゼオライト粒ありでは、50min後にはアンモニア減少率100%となり、アンモニアは検出されなくなった。また、活魚輸送装置の水槽内のアンモニア濃度に関して、図7に示すように、180min後にはゼオライト粒の有無で、アンモニア減少率が約2.5倍と大きく影響することがわかった。このように、実際の活魚輸送装置による天然の海水を用いた場合も、アンモニア濃度の減少に、ゼオライト粒の効果が大きいことが確認できた。

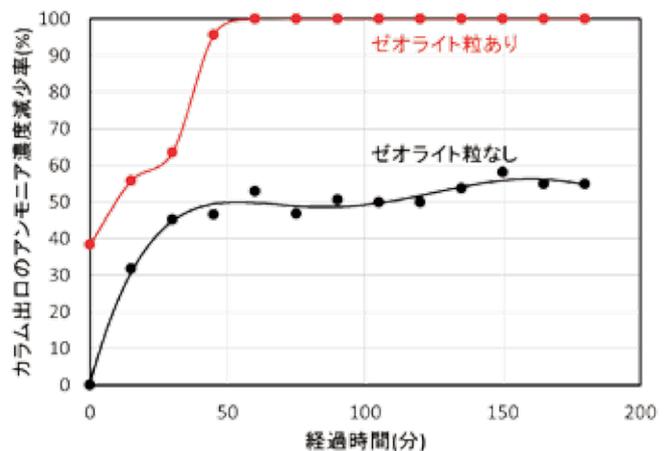


図6 ゼオライト粒の有無によるカラム出口のアンモニア濃度減少率の変化

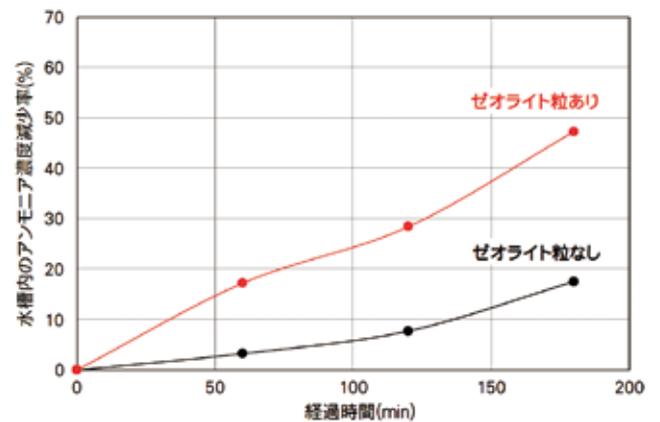


図7 ゼオライト粒の有無による水槽内のアンモニア濃度減少率の変化

## 4. まとめ

フライアッシュを原料にジオポリマー造粒固化体を作製し、その後、水熱処理することでゼオライト粒を合成した。そのゼオライト粒を用いて、本研究で得られた知見は次のとおりである。

- (1) フライアッシュから作製したジオポリマー造粒固化体に、3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウム混合溶液中、90℃で24hr水熱処理を行った結果、ゼオライト（フォージャサイト）が生成することがわかった。
- (2) 流通法により人工海水中のアンモニアと次亜塩素酸ナトリウムの反応に及ぼすゼオライト粒の影響について検討した結果、ゼオライト粒を充填することで、残留アンモニア濃度が約30%低下することがわかった。
- (3) 活魚輸送装置におけるアンモニアを添加した天然海水での試験においても、水槽中のアンモニア濃度はゼオライト粒未充填に比べ約2.5倍減少することが分かった。

## 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)
- 3) 秋月俊彦、木須一正、永石雅基、「海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発」、長崎県窯業技術センター研究報告、第61号、pp.9-11(2013)

—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 —熱輻射活用型放熱部材の開発—

環境・機能材料科 山口典男  
(連携機関) 工業技術センター

## 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に貢献できる、輻射を活用した放熱部材の開発を目的に、表面処理技術の開発ならびに放熱に適した構造の検討を行なった。Al-Mg系、Al-Mg-Si系のアルミニウム合金に対し、輻射率80%以上となる表面処理を行なうことができた。また、最適な放熱構造として、対流による放熱能力の高いフィン形状に表面処理を行なうことが必要であり、熱抵抗が平板の約8.7℃/Wよりもさらに改善され、約8.1℃/Wと放熱特性の高い部材を作製できた。

キーワード：放熱、熱輻射、対流、熱抵抗、表面処理、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た。電力変換素子の半導体として、変換効率の高い炭化ケイ素(SiC)が注目されている<sup>1,2)</sup>。また、SiCは既存の半導体であるシリコン(Si)よりも高温動作が可能、電力変換装置の小型化が可能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。一般的に熱が移動する機構は熱伝導、対流、熱輻射の3つがある。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(Al)を用い、対流による熱移動を促進するため空気との接触面積の大きなフィン等が用いられてきた。さらには、空気の強制的な移動を行なうファンの併用も行われている。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熱移動機構の「熱輻射」も利用することで放熱効率を改善でき<sup>3,4)</sup>、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、そのままでは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26年度は各種アルミニウム合金の表面処理および、輻射放熱処理を行なった放熱部材の形状と放熱特性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 表面処理

汎用性が高いアルミニウム合金5052材(Al-Mg系)および押し出し加工が可能なアルミニウム合金6063材(Al-Mg-Si系)を対象として表面処理を行なった。各アルミニウム合金を専用処理液に浸漬し表面処理した。処理温度等の処理条件を変更し最適

な処理条件を検討した。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3.33~20μmの積分値(積分輻射率)とした。

## 2.2 対流および輻射熱抵抗測定

対流および輻射の熱抵抗を算定するために、輻射率の異なるサンプルを図1に示す試作したアクリル製の放熱評価装置を用い、大気圧雰囲気および減圧雰囲気(約1030 Pa)下で熱抵抗を測定した。投入電力に対する温度変化を測定し、その勾配より熱

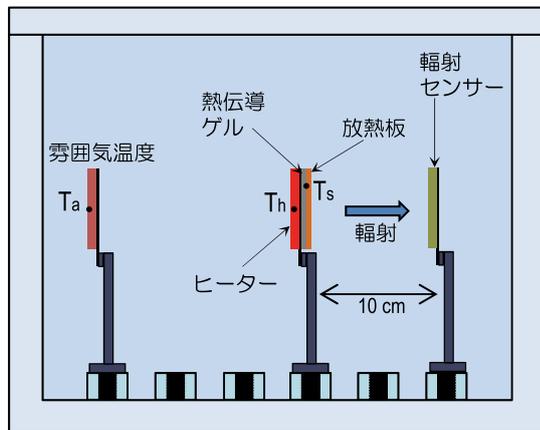
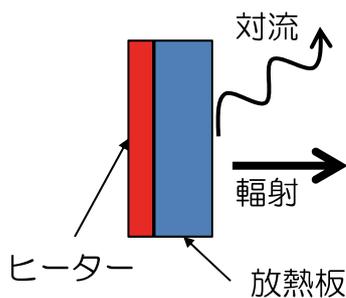
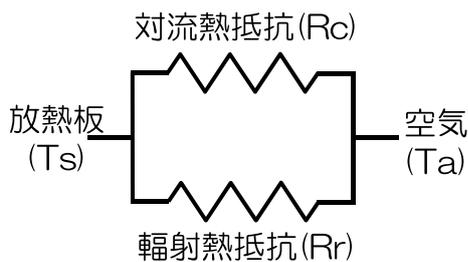


図1 放熱特性評価装置の概略図



(a) 放熱板表面からの熱移動



(b) 各熱抵抗の合成

図2 対流・輻射熱抵抗の分離

抵抗を算出した。なお、投入電力は、大気圧下では1.4W、3.7W、7.3W、減圧下では0.6W、1.8W、3.0Wとした。温度上昇は評価装置内の雰囲気温度( $T_a$ )とサンプルの温度( $T_s$ )の差( $T_s - T_a$ )とした。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。

大気圧下および減圧下でのサンプル表面からの放熱は、図2に示すように対流および輻射により行われる。そこで、雰囲気圧力が対流の熱抵抗に反比例すると仮定すると、大気中( $R_a$ )および減圧中( $R_v$ )での熱抵抗は(1)式および(2)式のように示される。大気中および減圧中の実測データから、(1)式および(2)式を用いて、対流熱抵抗と輻射熱抵抗を算出した。

$$R_a = \frac{R_r R_c}{R_r + R_c} \quad (1)$$

$$R_v = \frac{100 R_c R_r}{(R_r + 100 R_c)} \quad (2)$$

ここで、 $R_a$ は大気中での実測熱抵抗、 $R_v$ は減圧下(約1030Pa)での実測熱抵抗、 $R_c$ は大気中での対流熱抵抗、 $R_r$ は輻射熱抵抗である。

## 2.3 放熱部材の構造と放熱特性

輻射放熱をより活かすための構造を明らかにするために、各構造の熱抵抗を求めた。測定を行った形状は、放熱部材で一般的なフィン構造と、輻射によ

表1 フィン構造の仕様

サンプル ID	フィン厚み (mm)	フィン間隔 (mm)	フィン深さ (mm)	フィン数	表面積 (mm <sup>2</sup> )
TF001	2	15.3	4	2	3700
TF002	2	8.4	4	4	4500
TF003	2	4.5	4	7	5700
TF004	2	3.2	4	9	6500

表2 デンプル構造の仕様

サンプル ID	デンプル直径(mm)	デンプル深さ(mm)	デンプル数(個)	表面積 (mm <sup>2</sup> )
TD005	2.5	1.25	18×18	4090
TD006	2.5	1.25	12×12	3207
TD007	5	2.5	9×9	4090
TD008	10	5	5×4	4071

る放出された熱が戻りにくいと考えられるディンプル構造を選択した。なお、放熱部材は50×70×6mmに表1および表2に示す形状を加工した。また、図3および図4に代表的な形状の模式図と写真を示す。熱抵抗測定は2.2で示した方法と同じとした。

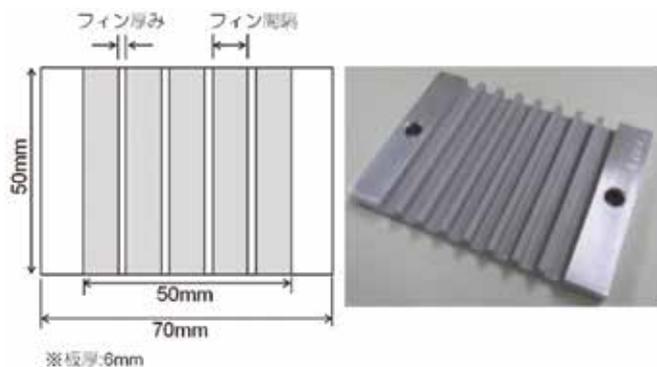


図3 フィン形状の概略図とテストピースの例

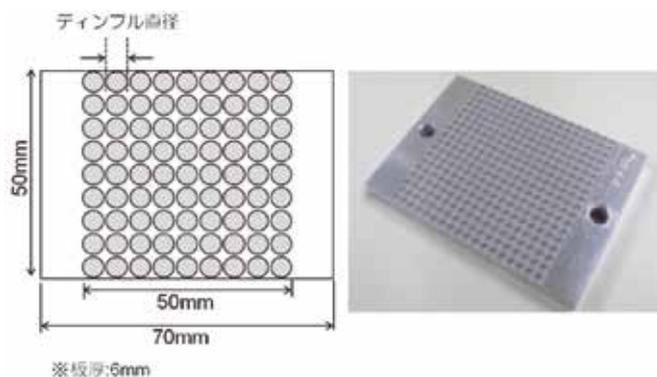


図4 ディンプル形状の概略図とテストピースの例

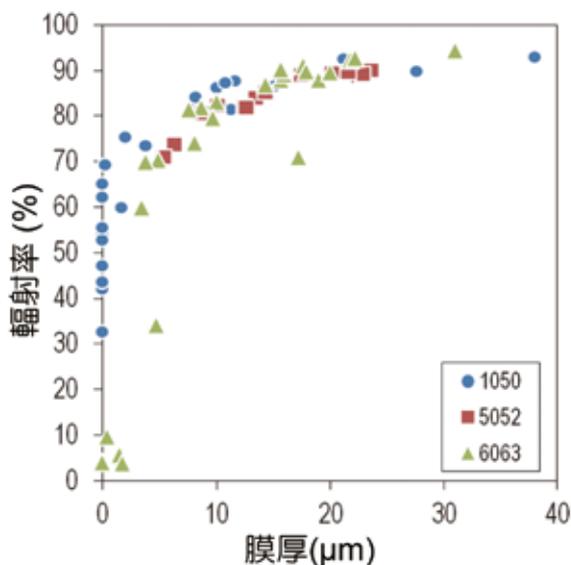


図5 表面処理されたアルミニウム合金の膜厚と放射率の関係

### 3. 結果および考察

#### 3.1 膜厚と放射率の関係

各種アルミニウム合金での処理材の膜厚と放射率の関係を図5に示す。膜厚が増加するにつれ急激な放射率の増加が確認され、どのアルミニウム合金においても、膜厚10 $\mu$ mで放射率が約80%となっていることが分かる。また、膜厚10 $\mu$ m以上では、膜厚の増加に対し、放射率の増加は緩やかとなっている。各アルミニウム合金の放射率パターンを図6に示す。どの合金においても波長3~10 $\mu$ mで放射率の低下が確認され、合金の種類によらず同じ波長依存性を示していることが分かる。5052材および6063材ともに1050材と同じように放射率を改善する表面処理が可能であることが示された。

#### 3.2 対流熱抵抗と放射熱抵抗

放射率の異なる平板試料の大気中および減圧中での熱抵抗を表3に示す。大気中および減圧中での熱抵抗を基に算出した対流熱抵抗および放射熱抵抗を表3および図7に示す。大気中および減圧中とも

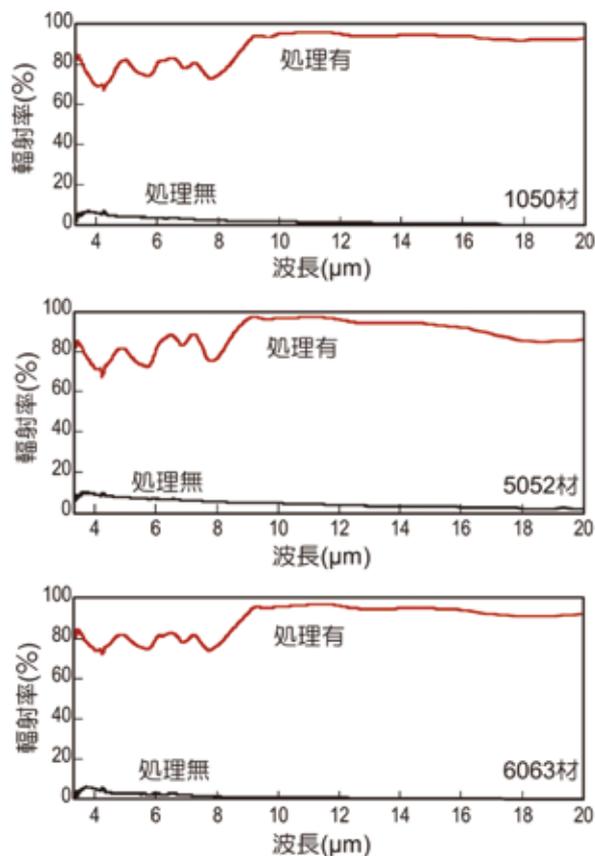


図6 表面処理されたアルミニウム合金の放射率分光曲線

に放熱部材の輻射率が高くなるにしたがい、熱抵抗が小さくなり、放熱しやすいことが分かる。

表面処理を行っていないサンプル(表3の一番上段のデータ:輻射率3%)を除き、対流熱抵抗は輻射率に関わらず、15.5℃/Wとほぼ一定となっていることがわかる。一方、輻射熱抵抗は輻射率に比例し低下していることがわかる。表面処理を行なうことで、対流による放熱がわずかに改善しているが、対流による放熱への影響は無いことが明らかとなった。このことから、表面処理による熱抵抗の減少は、輻射による放熱特性の向上が要因であることが確認された。

### 3.3 放熱部材の構造の違いによる放熱特性

平板、ディンプルおよびフィン構造の各熱抵抗を表4に示す。なお、対流熱抵抗および輻射熱抵抗は、2.2で述べた方法により算出した。輻射による効率的な放熱を期待したディンプルは、平板よりも熱抵

表3 輻射率の異なる平板試料での各種熱抵抗

輻射率 (%)	膜厚 (μm)	熱抵抗 (°C/W)			
		大気	減圧 <sup>※1</sup>	対流 <sup>※2</sup>	輻射 <sup>※2</sup>
3	0	10.48	28.67	16.35	29.18
10	0	9.85	26.49	15.51	26.95
48	4	9.35	23.03	15.57	23.38
88	15	8.82	19.94	15.66	20.19
90	21	8.72	19.72	15.48	19.97
92	34	8.74	19.34	15.79	19.57
93	54	8.61	19.13	15.48	19.37

※1 雰囲気圧が約1030Paで測定。

※2 大気中および減圧中で測定したデータを基に算出。

表4 放熱部材の構造の違いによる各種熱抵抗

種類	サンプル ID	熱抵抗 (°C/W)			
		大気	減圧 <sup>※1</sup>	対流 <sup>※2</sup>	輻射 <sup>※2</sup>
平板	TD030	8.65	19.94	15.12	20.21
	TD005	8.73	19.57	15.61	19.82
ディンプル	TD006	8.73	19.63	15.57	19.88
	TD007	8.77	19.60	15.70	19.85
	TD008	8.71	19.37	15.67	19.61
	TF001	8.33	19.38	14.48	19.64
フィン	TF002	8.19	19.23	14.11	19.50
	TF003	8.08	19.40	13.70	19.68
	TF004	8.32	19.31	14.47	19.57

※1 雰囲気圧が約1030Paで測定。

※2 大気中および減圧中で測定したデータを基に算出。

抗が高くなり、大気圧雰囲気下で使用する放熱部材としては適していないことが分かった。ディンプルの輻射熱抵抗は、予想通り平板よりも低くなっているものの、対流熱抵抗が非常に高くなっており、対流による放熱が起きにくい構造であることが分かった。一方、フィン構造は、今回比較した中で最も大気中での熱抵抗が低くなり、フィンに輻射放熱処理を行うことが有効であることが確認された。この要因としては、対流熱抵抗および輻射熱抵抗ともに、平板よりも低くなっており、対流と輻射が効果的に作用していることが分かった。

## 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) アルミニウム合金 5052 材および 6063 材に対しても表面処理でき、約 10μm 以上の膜厚により輻射率は 80%以上となった。
- (2) 大気圧下と減圧雰囲気での熱抵抗測定を行なうことで、対流および輻射の熱抵抗を算出できた。輻射表面処理を行っても対流による熱抵抗はほとんど変化せず、輻射が有効に作用していることが確認された。
- (3) 放熱部材としての構造として、輻射だけでなく対流による放熱特性を十分に考慮する必要があり、フィン形状に、輻射表面処理を行なうことで、熱抵抗の低い部材を作製することができた。

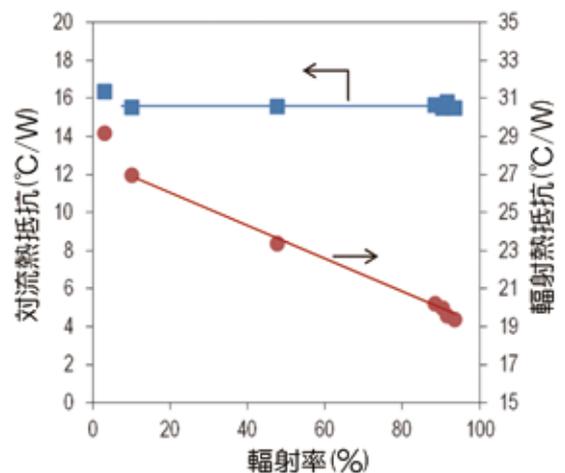


図7 輻射率に対する対流および輻射熱抵抗

## 参考文献

- 1) 四戸孝、SiC パワーデバイス、東芝レビュー、59(2)、49-53 (2004).
- 2) 荒井和雄、「SiC 半導体のパワーデバイス開発と実用化への戦略」、シンセシオロジー、3(4)、259-271 (2010).
- 3) 特許第 5083578 号、遠赤外線高放射皮膜により冷却効果を高めたアルミニウム基材及びその製造法 (2012).
- 4) 三浦拓巳、石田信行、西村元延、「熱放射を利

用した高放射率アルミナセラミックス平板ヒートシンク」、エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集、26、200-202(2012).

## 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・軽量の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 —

# 低炭素社会対応型陶磁器素材の開発

## — 新天草特上、撰上、撰中、撰下陶土の開発 —

陶磁器科 河野将明・吉田英樹  
山口英次・小林孝幸・梶原秀志

### 要 約

市販に流通している一般的な陶土は、その陶土に含まれる鉄の含有量によって焼き上がりの白さが異なる、天草特上、撰上、撰中および撰下陶土がある。そこで、天草低火度陶石を活用して、従来の焼成温度 1300℃より 100℃低い 1200℃で焼成できる陶土の開発を行った。天草低火度陶石とカオリン、長石などの原料の配合割合を制御することで焼き上がりの白さが異なる天草特上、撰上、撰中および撰下相当の陶土を得ることができた。これらの陶土を用いてローラーマシン成形法により 5 寸皿を成形し、素焼き、施釉、本焼成までの製造工程における総合歩留まりは市販陶土で製造されるものと同等であった。

## 1. はじめに

肥前地区では陶磁器原料として、おもに天草陶石を用いて和飲食器を製造している。近年、天草陶石は、将来的に良質な陶石の供給不足が懸念される。一方、良質な陶石とともに採掘される低火度陶石は、埋蔵量が多いにもかかわらず品質が一定していないため、ほとんど利用されてこなかった。しかし、近年の研究において、天草低火度陶石の品質を安定化する技術が確立され<sup>1)</sup>、この陶石を陶磁器原料として有効利用する研究<sup>2~6)</sup>が行われてきた。それらの研究から豊富にある原料を利用するとともに、陶磁器の焼成温度を下げるのが可能になってきた。

著者らは、天草低火度陶石を活用して、従来の焼成温度より 100℃低い 1200℃で焼成可能な天草撰中陶土並の品質をもつ陶土を開発した。この陶土は、市販陶土と比べて、強度や白さなどの品質がほぼ同等だった<sup>2,3)</sup>。

そこで、本研究では、低火度陶石を用いて天草特上、撰上、撰中、撰下陶土に相当する陶土（以下、低温焼成陶土）の開発とそれらの陶土を用いて試作試験を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 市販陶土の化学成分分析

陶土の現状を把握するために、産地で使用されている特上、撰上、撰中、撰下陶土の各化学成分は、蛍光 X 線分析装置を用いて分析した。

### 2.2 低温焼成陶土の開発

低温焼成陶土は、天草低火度陶石、カオリン、長石などの原料を用いて図 1(a) に示す工程により作製した。

### 2.3 低温焼成に対応した陶土の評価

陶土の評価は、ローラーマシン成形法により 5 寸皿を試作し成形性や焼成後の変形などを評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 市販陶土の化学成分

現在、肥前地区で流通している磁器用の陶土は、白さに応じて特上、撰上、撰中、撰下の種類があるが、これら 4 種の陶土の明確な基準はない。したがって、陶土を開発するためには市販陶土の化学成分値を把

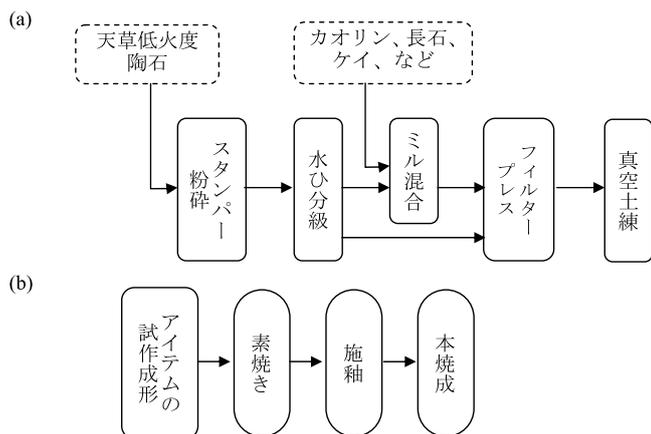


図1 (a) 天草特上・撰上・撰中・撰下陶土の製造工程と (b) アイテムの製造工程

握する必要がある。表1に、各種市販陶土の化学成分を調べた結果を示す。

表1が示すように、 $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ 値に各種陶土の差が見られた。A社およびB社製陶土の $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ の和の平均値から新陶土における同成分の目標値を、特上が0.45 wt%、撰上が0.50 wt%、撰中が0.60 wt%、撰下陶土が1.30 wt%とし、新陶土を開発した。

### 3.2 低温焼成陶土の開発及び試作

天草低火度陶石を用いて、図1(a)の工程により陶土を試作し、各陶土の $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ の和は、特上が0.43wt%、撰上が0.50wt%、撰中が0.62wt%、撰下が1.20wt%であり、市販と同等の陶土を作製できた。

得られた陶土のうち、特上陶土と撰下陶土を用い

ローラーマシン成形により試作した5寸皿の写真を図2に示す。特上陶土の $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ の和は、撰下陶土の1/3程度であり、特上素地の方が撰下素地よりも白いことが目視でも確認できた。

表2に1300℃焼成した市販品と1200℃焼成した開発品の白色度を示す。開発品の白色度は、いずれも±1%の誤差で市販品に一致していた。このことから、本研究において決定した各陶土の $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ の和の目標値は妥当であったことがわかる。

なお、色釉を開発陶土に用いたときの色調の違いを図2の(c)と(d)に示す。特上素地による発色は、撰下素地に比べて、顕著に鮮やかであり、この点においても今後開発陶土の利活用が大いに期待できる。

## 4. まとめ

これまで未利用であった天草低火度陶石を利用して4種類の白さが異なる陶土を作製した。これらは陶土に含まれる $Fe_2O_3$ と $TiO_2$ 含有量を制御することで作り分けることが可能となった。これらの陶土の磁器化温度はいずれも1200℃であり、これまで産地に流通している陶土の磁器化温度1300℃より100℃低く焼成できるため、省エネ効果も期待できる。

今後、これらの開発した陶土は、量産試作を行い実用化に向けて課題を抽出していくとともに、陶土の普及に向けて産地と連携し陶磁器製品の試作を進めていく予定である。

表1 各種市販陶土の化学成分値

陶土の種類 a)	化学成分/ wt%						
	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	LOI
特上 A	74.90	18.90	0.44	0.07	0.09	3.59	3.92
特上 B	76.10	16.00	0.41	0.06	0.10	3.59	3.75
撰上 A	75.10	16.80	0.49	0.08	0.09	3.28	4.23
撰上 B	77.00	15.40	0.48	0.07	0.07	3.03	3.94
撰中 A	74.50	16.90	0.69	0.08	0.09	3.43	4.21
撰中 B	77.60	14.80	0.56	0.07	0.06	3.07	3.74
撰下 B	72.80	17.30	1.37	0.11	0.12	2.86	5.40

a) A, Bは異なる陶土メーカーの市販品。

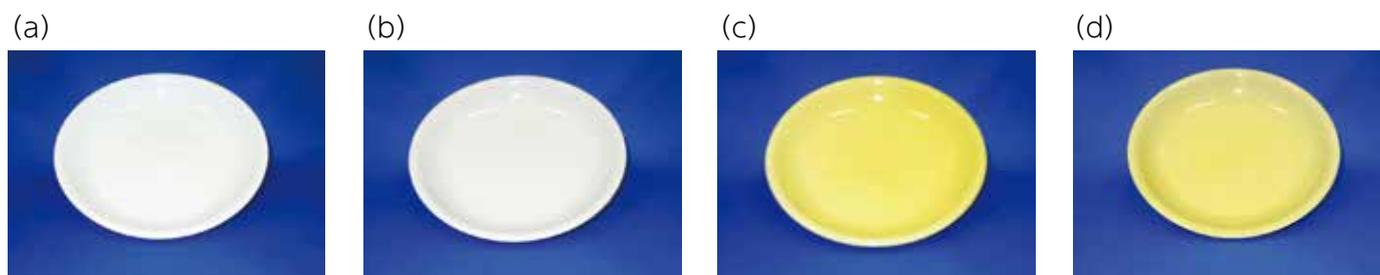


図2 1200℃還元焼成した5寸皿 (a) 特上素地, (b) 撰下素地, (c) 特上素地, (d) 撰下素地

表2 各陶土の焼成後試料の白色度

陶土の種類	白色度 (%)	
	開発品	市販品
特上	92	93
撰上	91	91
撰中	87	88
撰下	78	79

### 参考文献

1) 平成21年度九州・沖縄地域公設試 & 産総研  
企業化 know-how 事例集、12、産業技術総合

研究所 九州産学官連携センター編

- 2) 寺崎信、佐賀県窯業技術センター平成9年度  
業務報告書、67-71 (1997)
- 3) 寺崎信、堤靖幸、佐賀県窯業技術センター平成  
23年度研究報告書、1-4 (2011)
- 4) 河野将明、吉田英樹、山口英次、小林孝幸、兼  
石哲也、長崎県窯業技術センター研究報告 (平  
成19年度)、55、18-22 (2007)
- 5) 河野将明、吉田英樹、山口英次、小林孝幸、  
兼石哲也、長崎県窯業技術センター研究報告  
(平成20年度)、56、8-12 (2008)
- 6) 河野将明、吉田英樹、山口英次、小林孝幸、  
梶原秀志、長崎県窯業技術センター研究報告  
(平成24年度)、60、29-35 (2012)

## — 経常研究 —

## 中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発

戦略・デザイン科 久田松学・依田慎二

## 要 約

輸出による海外への販路拡大を目的として、中国・アジア地域に向けた家庭用陶磁器食器を開発するため、現地消費者の食生活スタイルや食器に対する意識・志向等に関するアンケート調査を実施し、その結果を踏まえた試作開発を行い、試作品を上海の展示会に出展して聞き取りによる評価調査を実施した。

事前調査として、中国人留学生を対象としたグループインタビューやプレアンケートと、食器販売店や食品・家電製品販売店等で品揃えや売れ筋商品、顧客の消費行動等について店舗観察を行った。これらを基にアンケート項目を設定し、上海市内の日系企業に勤務する現地従業員を対象に調査を実施した。分析の結果、「洗いやすさ」「収納性」「保存容器」「電子レンジ使用」をキーワードとし、食器を開発した。また、開発品は、「Gift Show in 上海」に出展し、バイヤーや現地生活者の評価を得た。

キーワード：販路拡大、海外輸出、中国市場、食生活スタイル、家庭用食器

## 1. はじめに

国内の陶磁器食器市場が減少傾向にある中で、今後の販路拡大に向けては海外市場を視野に入れた商品開発がますます重要になってくる。

陶磁器製品は、生活や文化と密接に関わっており、ターゲットとなる現地消費者の生活スタイルや習慣、嗜好等を踏まえた製品開発が必要である。

本研究では、上海市内に在住の20代から40代

の中間所得者層をターゲットとして、特に食生活スタイルや、食器に対する意識、志向等に関するアンケート調査を実施し、得られた結果を基に家庭用食器を試作開発した。さらに試作品に関する評価調査を行い、ターゲット層が求める家庭用食器の市場性について検討した。(図1)

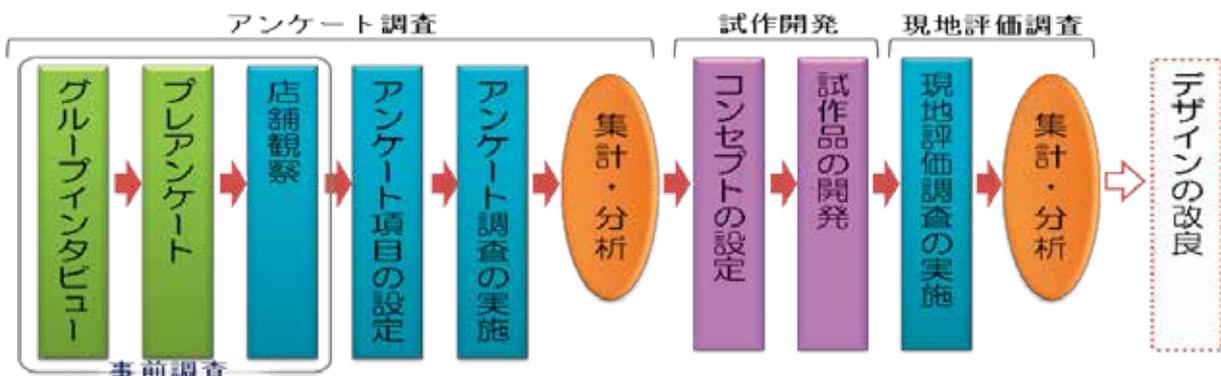


図1 研究のフロー

## 2. 研究方法

### 2.1 事前調査

開発の方向性を探る有効なアンケート項目を設定するための調査として、中国人留学生へのグループインタビューとプレアンケート調査を行った。さらに、アンケート項目を精査するため売場での品揃えや売れ筋商品、価格帯等の情報収集を目的に上海市内の食器に関連する売場での店舗観察を行った。

#### 2.1.1 グループインタビューとプレアンケート

グループインタビュー形式により、中国人留学生5名に対して家庭における食事形態、料理内容、使用する食器、食器の購入先等に関する基本的な事項について聞き取り調査を行い、その内容を参考にアンケート項目を検討、設定した。

設定したアンケート項目により、中国人留学生他9名を対象にプレアンケートを実施し、各項目に対する回答時の疑問点や意見を記入してもらい、質問内容や質問の言い回し等について再度検討した。

#### 2.1.2 店舗観察

開発の方向性を探ることを目的として、前項で設定したアンケート項目の妥当性について検討するため、上海市内の食器や食品、家電量販店等の品揃えや売れ筋商品、価格帯等の他、消費者の店頭における購買行動等について店舗観察による情報収集を行った。食器や食品については、百貨店やスーパーマーケット、大規模ショッピングモール内等の売場を観察した。また、家電商品については、中国の大手家電量販店の電子レンジやオーブン等、調理用家電の品揃えやサイズ等について情報を収集した。

### 2.2 アンケート調査

中国人留学生へのグループインタビューやプレアンケート及び上海市内で実施した店舗調査による情報収集の結果を基に、アンケート調査項目を精査した。

設問の項目数は、回答者の負担にならない範囲とするため、特に食生活スタイルや食器に対する意識調査から必要なアイテムや機能、形状等を導き出すことを目的とする内容に限定した。模様やカラー等の詳細については試作品の評価調査時に情報収集することとし当初予定していた26項目のアンケート内容から年齢や性別、家族構成、世帯年収等の基本情報を含む15項目に絞り込み、A4版両面1枚の

調査票にまとめた。

#### 2.2.1 アンケート調査項目の設定

上海市内在住の20代から40代の中間所得者層に向けた家庭用食器開発の方向性を探るという観点から、表1の要件を見出すための調査項目を設定し、「中国食事情に関するアンケート」を作成した。

#### 2.2.2 アンケート調査の実施

作成した調査票により、長崎県上海事務所及び長崎県立大学の山口教授の協力を得て、上海市内の日系企業7社に勤務する現地従業員等を対象にアンケートの配布した。

### 2.3 試作開発

アンケート調査の集計、分析の結果から得られた4つのキーワード「洗いやすさ」「収納性」「保存容器」「電子レンジ使用」から製品コンセプトを設定し、2種類6アイテムの試作品を開発した。

表1 アンケート調査のための設問項目

調査項目	要件
1. 食事形態	
① 食事をする時の人数	数、サイズ
② 食事に要する時間	機能
2. 料理・調理	
③ 料理のメニュー	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	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	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、未婚・既婚、最終学歴、出身地	ターゲットの明確化
⑭ 同居家族	
⑮ 世帯年収	

## 2.4 試作品の現地評価調査

現地消費者のニーズを明らかにし、改良の検討材料とするため、試作品を「Gift Show in 上海」に出展し、現地バイヤーや消費者を対象に聞き取りによる調査を行った。調査内容は、特にデザイン面に重点を置き、形状や色、模様および必要アイテムとサイズなどについて意見を収集した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 アンケート調査結果

回収できた140人分のアンケートから、ターゲットとする20代～40代の中間所得者層に合致しないものや回答の記入に不備があるものを除いた有効回答102人のデータについて集計、分析を行った。

- 年齢別割合:20代58%、30代33%、40代9%
- 男女比:男性38%、女性62%
- 未・既婚比:未婚54%、既婚43%(未回答3%)

次に、各調査項目の集計結果をグラフで示す。

集計結果を見ると、図2、図3からは、夕食時に家族で時間を掛けて食事を摂ることが窺える。朝、昼、夕食の内、複数人で食事をしている家庭は、夕食時が90%と最も多く、食事に要する時間は、夕食時の91%が30分以上の時間をかけているが、朝食は、68%が15分以内と短時間で食事を済ませていた。

食器に必要な機能としては、図6に示すとおり、「洗いやすさ」を求める声が多く、次いで「収納性」や「保存容器」、「電子レンジ使用」など、直接食事にかかわる機能よりも、むしろ食事前後の場面で必要な機能を求める回答が多い。

よく使う電気調理器は、炊飯器が34%と最も多く、次いで電子レンジの30%、IHの利用は12%

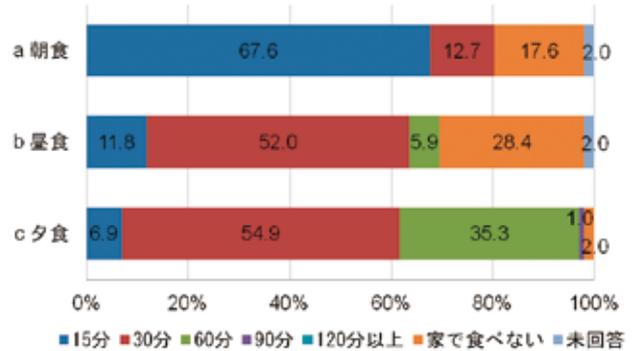


図3 家庭で食事に要する時間

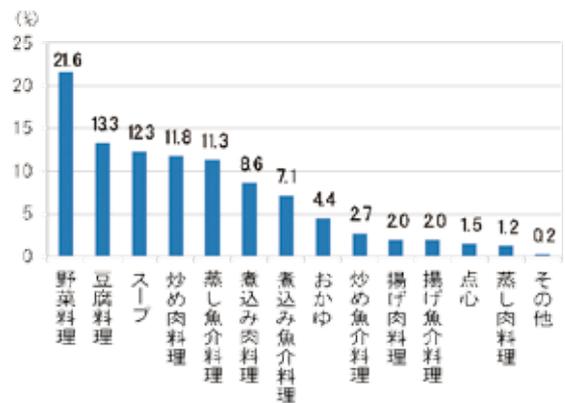


図4 家庭で良く食べる料理

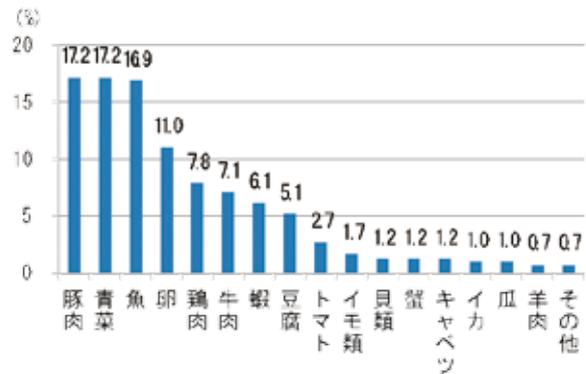


図5 料理に良く使う食材

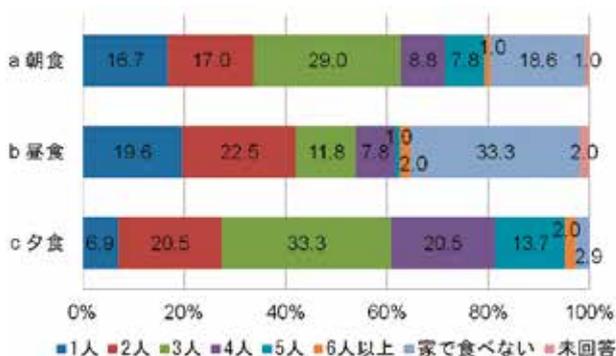


図2 家庭で一緒に食事をする人数

とまだまだ少ない(図7)。また、電子レンジの使用目的を見ると90%が料理や飲み物の温めのみ使用しており、下ごしらえや調理等への利用はごくわずかである(図8)。

料理の保存方法では、蓋付きの容器で保存する家庭が多い反面、食器に盛り付けたまま保存する家庭も30%と比較的多いことがわかる(図9)。

食器の購入先は、図10に示すように、スーパーマーケット、百貨店、インターネット、食器専門店の順となり、購入価格帯の幅は大きい。

食器購入の判断基準については、図11のとおり品

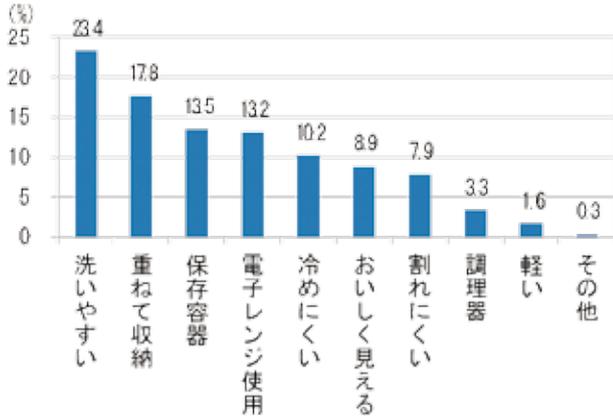


図6 食器に必要な機能

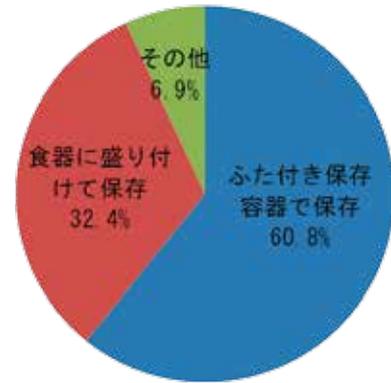


図9 料理の保存方法

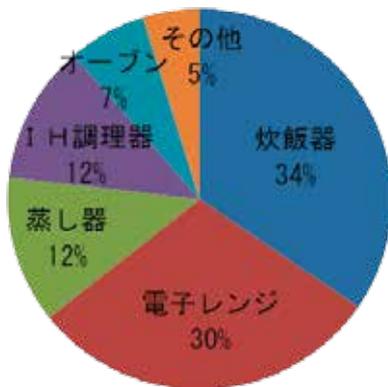


図7 良く使う電気調理器具



図10 食器の購入先



図8 電子レンジの使用目的

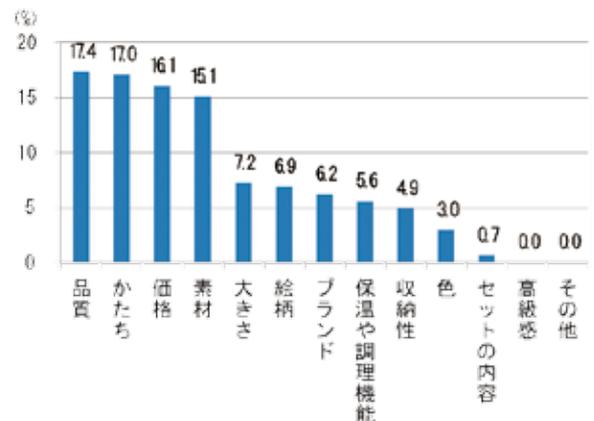


図11 食器選びの判断基準

質、形、価格、素材の順に多く、安全・安心の観点から品質や素材への関心が高い反面、高級感を求める回答はなかった。

日本製陶磁器については、否定的な回答はなく「好き」「どちらかという好き」が70%あり、日本製品への好感度は高いといえる。

また、日本製食器に対するイメージは、高品質、デザイン性、安全性といった製品自体への信頼度の高

さが窺える。

### 3.2 試作品の開発

アンケート調査の結果から得られた4つのキーワード「洗いやすさ」「収納性」「保存容器」「電子レンジ使用」を基に開発コンセプトを「電子レンジを使って簡単な調理ができ、収納性が良く、保存容器として使用できる洗いやすい多機能食器」として、2種類6アイテムの食器を試作した(図14)。

TYPE-1の角型保存容器は、洗いやすさを考慮し

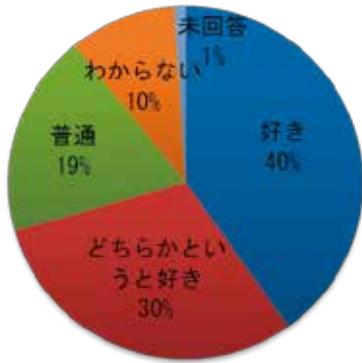


図12 日本製陶磁器について

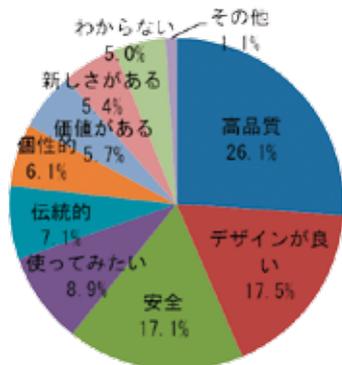


図13 日本製食器のイメージ

て、全ての角を曲面仕上げとした。主に保存容器としての機能を重視しているが、冷蔵庫から電子レンジ、食卓へという流れをイメージした器である。蓋は、皿としても使用でき、収納時は本体、蓋それぞれがコンパクトに収納できるようスタッキングを考慮したものである。

TYPE-2の丸型磁器食器は、個人使用のボウル小、中と3、4人分の容量のスープボウルと浅型の特大ボウルの4種を試作した。いずれも、蓋を皿として利用でき、保存容器としても使用できる多様性のある食器とした。さらに、収納時は本体と蓋それぞれ

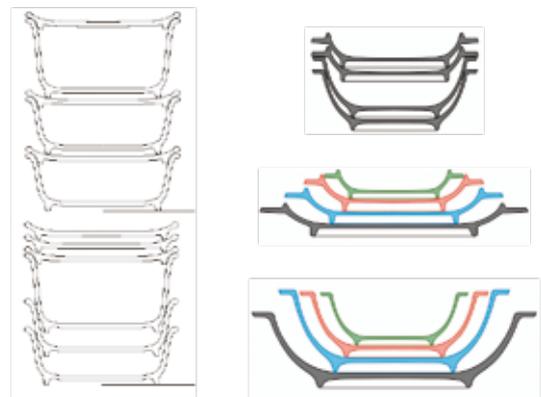


図14 製品コンセプトと試作品

が入子式でコンパクトに収まる形状とした。

### 3.3 試作品の評価調査結果

開発した試作品に対する現地の評価を得るため、「第10回 Gift Show in 上海」に出展し、来場者を対象に聞き取り調査を実施した。その内容は、以下のとおりである。

○調査期間：平成27年3月25日～3月28日  
(4日間)

○調査数：97名(内20代～40代78名)

○調査方法：来場者への聞き取り調査

○回答者：20代30名、30代25名、40代23名  
男性36名、女性42名

調査は、「食器に求めるデザイン要素」という観点で聞き取りを行った。結果については、項目ごとに意見が多かった順に列挙する。

- ①必要アイテム：碗、皿
- ②色：真白／柔らかな色／淡い色／薄い色／鮮やかな色／明るい色／フルーツの色／コントラストが強い色
- ③模様：青花／簡単な模様／中国の伝統的な模様／日本風
- ④形状：丸型／四角／独特な形
- ⑤テイスト：シンプル／日本風／温かい／優しい／爽やか／素朴感／伝統的／繊細さ／細工技術／アート要素
- ⑥その他：インテリアに合う食器／中国人の習慣に合うもの
- ⑦重視する機能：洗やすい／収納性／料理の保存性／電子レンジで使用でき／色々な使い方ができる／軽量

日本製の陶磁器については、品質と技術に対する評価が高かった。中国市場で好まれる食器として、淡い色合いを求める回答が多く、模様については、簡単な青花(染付)模様という回答が非常に多かった。必要なアイテムとしては、年代を問わず皿と碗という回答であった。

また、製品コンセプトを検証するために必要とする機能を聞いたところ、洗やすさ、収納性、保存性、電子レンジ使用の順に多く、コンセプトにずれが無いことを確認できた。

今回の試作品に関する評価としては、角型容器の人気の高かったが、「中国では角型は使わない、丸型が良い」という声も聞かれた。また、「多用途が

良い」「収納や保存等良く考えられている」「中国向けに開発することは必要」等の好意的な評価もあった。

一方、「白は地味、彩色が足りない」「丸型はリムが広く厚すぎて、蓋も持ち難い」「シンプル過ぎて高級感が無い」等の意見があり、さらに、「日本製品は、高級レストラン等をターゲットにした方が良い」「中国北部は大きいサイズ、南部は小さいサイズを好む」「染付は中国と競合する」等の意見が聞かれた。

## 4. まとめ

本研究では、海外市場に目を向けた製品開発に取り組み、現地での店舗観察やアンケート調査により、食事の形態やターゲット層が求める食器の機能、日本製陶磁器食器のイメージや信頼度の高さなどについて知ることができ、調査結果を踏まえた試作品を開発した。さらに、試作品の現地評価調査を実施することで、形やサイズ、色、模様等デザイン要素に関する内容について、来場された方々から沢山の意見を聞くことができ、中国市場に向けた開発の方向性を探る上で参考となった。今後は、これらの意見を基に改良を検討していきたい。

## 謝辞

「中国食事情に関する調査」を行うにあたり、調査項目の設定方法や調査結果の集計・分析方法等について懇切にご指導いただいた、長崎県立大学の山口夕妃子教授はじめ、アンケート調査の実施にご協力いただいた長崎県上海事務所他、関係者、関係機関の皆様はこの場を借りて深く感謝の意を表する。

## — 経常研究 —

# 機械ろくろ成形技術の開発

陶磁器科 梶原秀志・吉田英樹

## 要約

機械ろくろ成形法により、陶磁器の肉薄生地を長年の経験がなくても歩留まりよく製造できる技術の開発にあたり現状を調査するため、生地業者に設置されている機械ろくろ成形装置で生地の成形試験を行った。その結果、生地表面に皺が発生し、肉厚が不均一になるなどの問題が発生した。本年度は、これらの問題を解決できるようにするため、機械ろくろ成形装置の開発を行った。

キーワード：機械ろくろ成形法、陶磁器、生地、歩留まり

## 1. はじめに

長年、分業体制で行われている長崎県の陶磁器製造において、機械ろくろによる成形法は回転体の形状を持つ製品を成形する手段であり、多品種少量生産に対して低コスト化できる最も適した方法である。近年、陶磁器製品の受注量が小ロット化の傾向にあることから、この成形法は、今後ますます重要になると考えられる。しかしながら、長崎県内に20数社ある機械ろくろ成形の専門業者（以下、「生地屋」）は、従事者の平均年齢が65歳を越え、さらに後継者がいない状況にあることから、産地の生産体制を維持していく上で深刻な問題となっている。

本研究では、生地を長年の経験がなくても歩留まり良く生産できる技術を開発し、産地の生産体制の維持発展に貢献することを目指している。

本年度は、既存の機械ろくろ成形装置を用いた成形試験により問題点を調査した後、その問題を解決できる機械ろくろ成形装置の開発を行った。

## 2. 試験方法

陶土は、スタンパーで粉碎された市販の天草撰上

陶土を真空土練機で直径60mmに押出したものを使用した。成形試験は、波佐見地区の「生地屋」に設置されている図1に示した既存の機械ろくろ成形装置を用い、機械ろくろ成形未経験者に実施させた。図2に示した手順で湯呑みおよび飯碗生地の成形を行った。成形体の評価は、表面と断面を目視で観察して欠点の有無を確認した。

## 3. 結果および考察

湯呑み成形体外側の高台部は、陶土の充填が不



図1 機械ろくろ成形装置

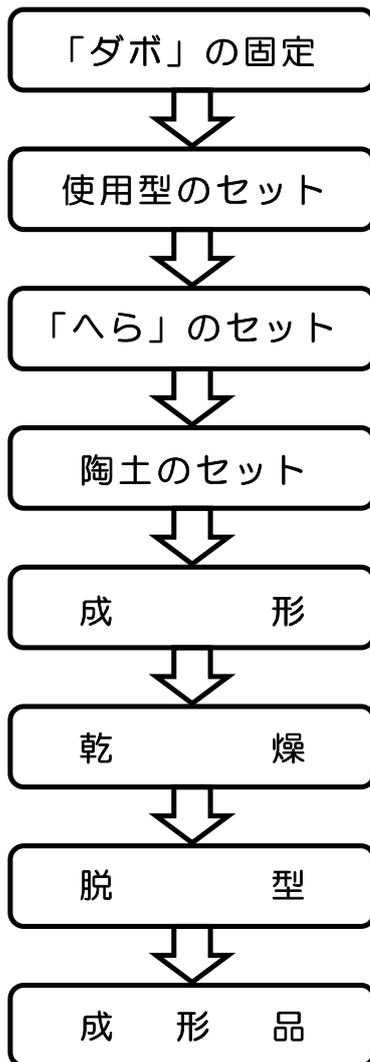


図2 成形手順

十分であったため多数の皺が発生していた(図3)。これは、型に陶土をセットする作業において、陶土を型の中に入れ込む動作が不十分であったことが原



図3 湯呑みの成形体

因と考えられる。この対策として、型内部を真空状態にできるように改良する必要がある。また、飯碗成形体断面において、肉厚が不均一な状態になっていた(図4)。これは、成形装置にネジ込み式で取付けられた「ダボ」の芯および平面度が1mm前後振れていることが大きな原因と考えられる。この対策として、成形装置に「ダボ」を精度よく取付けられるように改良する必要がある。

以上のことを考慮して開発した機械ろくろ成形装置を図5に示す。真空機構を組み込み易くするために主轴を短くし、軸端に真空用ロータリージョイントを取付けて、型内部の真空状態を確保する構造とした。また、「ダボ」を装置に取付ける方法を、ネジ込み式から嵌め込み式に変更することで、「ダボ」の芯振れを5/100mm以下にすることができた。

#### 4. まとめ

波佐見地区の「生地屋」に設置されている機械ろくろ成形装置を用いて、湯呑みと飯碗の成形試験を行った結果、生地表面に皺が発生し、肉厚が不均一になるなどの問題が発生した。この原因を調査した結果、型内部の真空不良や「ダボ」の芯振れが大きく影響していることが明らかになった。以上の結果を踏まえて改良を加え、機械ろくろ成形装置を試作した。



図4 飯碗の成形体



図5 試作した機械ろくろ成形装置

— 経常研究 —

# 高齢者の QOL を向上させる自助食器の開発 (第1報)

## — ユーザー評価を用いた高齢者に配慮した食器の開発 —

戦略・デザイン科 桐山有司

### 要約

高齢化率が急速に上昇する中、高齢者の生活環境の改善と向上、高齢者の生活機能における自立性の維持は、最も重要な課題であり、高齢者市場の重要性は、更に高まると考えられている。本研究は、高齢者の潜在的なニーズを把握し、使い勝手や使い心地に配慮した高齢者向けの食器を開発するものである。今年度は、市販の福祉食器の中で、碗、鉢、カップ類について、それぞれ素材や形状、機能等が異なる4種類の商品を購入し、高齢者の男女を被験者に、機能、見た目、素材等における要望等についてのアンケート調査を実施した。調査結果をもとに高齢者の要望等を反映させた試作品を製作し検討を行った。

キーワード：高齢者、QOL、ユーザー評価、自助食器、ユニバーサルデザイン

### 1. はじめに

内閣府の「高齢社会白書」<sup>1)</sup>における2011年の統計では、日本の総人口1億2千780万人の内、65歳以上の高齢者人口は2千960万人となっており、高齢者の総人口に占める割合は23.3%となっている。2015年には4人に1人が高齢者になると予測されており、急速に高齢化率が高まっている。人口の減少とともに、食器等の市場全体も縮小する中で、今後は特に高齢者をターゲットとしたシニアマーケットが最も重要になると考えられている。

病院等の現場では、“年を取らない”から“上手に年を取ると”いう「アンチ・エイジング」から「ウェル・エイジング」の考え方へと展開しており、介護の現場でも、在宅介護が重視され、自宅での生活の質を向上させることが重要となっている。また、高齢者向けの生活用具も、「区別」から「配慮」への変化が必要と言われており、ユニバーサルデザインも、ユーザビリティ・デザインからユーザーエクスペリエンス・デザインへと、使い易さの追求に加え、満足、喜びを提供するデザインに発展している。

しかしながら現状では、高齢者の潜在的ニーズは十分に把握されておらず、既存の福祉食器等の高齢者用食器は、機能を優先するあまり一般の食器とは「区別」され、高齢者の要望を満たすまでに至っていない。これらの現状を解決するためには、高齢者のニーズを把握し、使い勝手や使い心地に配慮したQOLを向上させる食器を開発することが求められている。

本研究では、高齢者のニーズを把握し、高齢者のQOLを向上させる食器を開発するため、今年度は、既存の介護食器やユニバーサルデザイン食器等の福祉食器を購入し、高齢者を被験者に実際にこれらを使用してもらい、使用時の機能的(身体的)及び感性的(主観的)な要望等を調査することで、既存の商品と高齢者が望んでいる商品のギャップを抽出し、そのギャップから既存品を評価した。その結果をもとに、試作品を製作し高齢者の試用を経て、試作品の改良及び改良品の評価を行った。

## 2. 研究方法

### 2.1 既存品の評価

本年度は、長崎リハビリテーション病院の協力で、当病院へ通所している高齢者を被験者として、既存品を使用してもらい、使用時の機能的(身体的)な要望、感覚的(主観的)な要望等について、SD法を用い、二者択一の両極尺度によるアンケート調査を実施した。

対象となるアイテムについては、碗類(飯碗)、鉢類(鉢、ボウル)、湯呑類(湯呑み、マグカップ等)の3つのアイテムについて、それぞれ素材や形状、機能等の異なる4種類の既存の商品を購入し、調査対象とした。被験者は、日常生活上の基本的動作を自分で行うことが可能な高齢者の男女15名であった。

アンケート用紙の項目(図1)は、食器の見た目、素材、機能に分け、機能については、食器の基本的な機能である持ちやすさ、食べやすさ(飲みやすさ)、それぞれの食器の固有の機能についての回答を得た。

### 2.2 高齢者食への対応

本研究を進めるにあたり、高齢者を取り巻く状況として、高齢者を対象とした食器のみでなく、高齢者の食環境、高齢者食(ユニバーサルデザインフード)についても調査を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 既存品の評価

対象とした食器、3つのアイテム各4種類、合計12種類の食器(表1)について、作成したアンケート用紙をもとに、被験者が実際に使用してもらい、使用後の回答を得た。使用については、最初は食器のみの使用感について、2回目は食材を盛り付けて等、実際の使用状況での評価を行った。

「見た目」や「素材」等から受ける感覚的(主観的)要素については、これまで使っていた一般的な磁器の食器を比較対象として設定し回答を得た。回答を集計した結果、見た目においては、形状が非対称のもの、変形しているもの等は、被験者の多くが違和感を感じていた。今回評価した碗類、鉢類、湯呑類については、今まで使用している一般食器のほとん

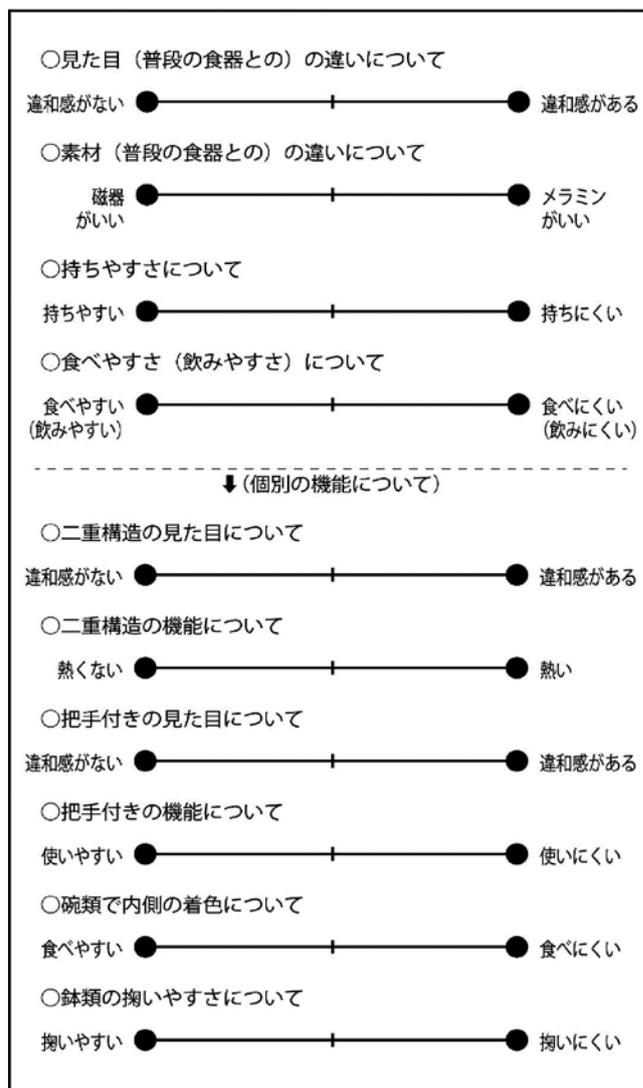


図1 アンケート項目

どが回転体であるため、機能を優先し一部が変形しているもの、左右非対称になっているものについては、自身が「区別」されているとの印象を持つ被験者が多かった。

素材についても、市販の福祉食器の多くが、軽くするためや破損を防ぐため、メラミン素材となっており、一部の鉢類等の高台部に施されたシリコン等の滑り止め機能は評価されたが、それ以外は、見た目と同様「区別」されているとの印象を持っていた。

また、持ちやすさ、食べやすさ(飲みやすさ)等の機能的な要素については、使用前は見た目等の感覚的要素の回答と同じく、これまで使用していた食器と比較された評価が多かった。一方、使用後の回答では、例えば、内容物を見やすくするため、内側に色が塗られている飯碗等では、ご飯等が識別しやすいとの評価が得られた。また、食べやすさ、飲み

表1 アイテム一覧

アイテム画像				
名 称	①めし碗	②めし碗	③めし碗	④めし碗
素 材	磁器	磁器	磁器	メラミン
機 能	<ul style="list-style-type: none"> <li>・二重構造</li> <li>・片側傾斜</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・二重構造</li> <li>・片側傾斜</li> <li>・把手付き</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・内側着色</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・把手付き</li> </ul>
アイテム画像				
名 称	⑤カップ	⑥カップ	⑦マグカップ	⑧カップ
素 材	メラミン	磁器	磁器	磁器
機 能	<ul style="list-style-type: none"> <li>・片側切欠</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・片側傾斜</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・把手付き</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・二重構造</li> </ul>
アイテム画像				
名 称	⑨小鉢	⑩ボウル	⑪小鉢	⑫深鉢
素 材	磁器	メラミン	磁器	メラミン
機 能	<ul style="list-style-type: none"> <li>・片側返し</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・片側返し</li> <li>・リム付き</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・片側返し</li> <li>・表面凹凸</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・内側着色</li> <li>・表面凹凸</li> </ul>

やすさの評価についても、口当たり等の新たな感覚的要素を含んだ結果が得られた。

これらの評価結果から、碗類、鉢類、湯呑類についての改良点を抽出した。さらにそれらを反映した試作品を製作し、前回同様、長崎リハビリテーション病院に通所している高齢者を対象に聞き取りによるアンケート調査を行い、既存品と試作品の比較、改良点の評価等を得て、試作品の改良を行っている。

### 3.2 高齢者食への対応

近年、高齢者食（ユニバーサルデザインフード）の中で、高齢者の状態に応じた調理方法や食材の形態に関する研究が行われており、食事の調理方法や食材の形態が食欲に影響すると言われている。それらの事案について、食材の盛付け等についても考慮し、試作品の開発を行った。

次年度は、改良した試作品の評価結果をもとに、企業と共同で製品化を実施する予定である。

### 参考文献

- 1) 平成 23 年版 高齢社会白書、内閣府、(2011)

### 謝 辞

本研究を実施するにあたりご支援、ご協力をいただいた長崎リハビリテーション病院の淡野先生、人間生活工学研究センターの畠中様他、調査にご協力いただいた高齢者の方々、並びに関係者の皆様にご感謝の意を表す。

## — 経常研究 —

## ジオポリマーコンクリート製造技術の開発

環境・機能材料科 山口典男・木須一正

## 要約

火力発電所から排出されるフライアッシュ (FA) と都市ごみ溶融スラグ (スラグ) を原料として作製したジオポリマーコンクリートの圧縮強度と流動性を示すスランプ特性を評価し、最適な配合組成を決定した。単位水量が  $190\text{kg/m}^3$ 、硬化液/(FA + スラグ) 比が 0.7、スラグ/(FA + スラグ) 比が 0.25 の条件で作製した試料の圧縮強度は  $26.7\text{MPa}$ 、スランプは 16cm であった。また、乾燥収縮は、セメントコンクリートよりも小さくなる傾向が確認された。

キーワード：ジオポリマー、コンクリート、フライアッシュ、スラグ、圧縮強度、スランプ、乾燥収縮

## 1. はじめに

長崎県内において、火力発電所では石炭灰 (フライアッシュ) が、各自治体などでは都市ごみ溶融スラグが排出されており、全てを有効利用できていない。これら無機廃棄物の有効利用への要求は高いがほとんど進んでいないのが現状である。

一方、ジオポリマー技術は、無機粉末を  $100^\circ\text{C}$  以下の低温で固化する技術であり、セメントの代替技術として注目され始めている。ジオポリマーは、水ガラス水溶液を主成分とする専用の硬化液を用い、粉末から溶出するイオンとケイ酸イオンの縮重合で硬化すると考えられている。このように、セメントを使用しない硬化法であることから、二酸化炭素の排出もセメントに対し、最大 80% 削減できるとの試算<sup>1)</sup>もある。これまで、フライアッシュや都市ごみ溶融スラグを対象にジオポリマー技術の適用について検討し、ジオポリマー技術によりフライアッシュ等の無機廃棄物の有効利用が可能であることを示してきた<sup>2)</sup>。そこで、本研究ではセメントコンクリートの代替材料としての可能性を検討するために、県内で発生するフライアッシュおよび都市ごみ溶融スラグを用い、ジオポリマーコンクリートの特

表1 フライアッシュ系ジオポリマー配合組成

単位水量 ( $\text{kg/m}^3$ )	Liq.	秤量重量(kg)			
	FA	硬化液	FA	細骨材	粗骨材
150	0.90	1.203	1.335	7.171	8.761
170	0.60	1.360	2.274	6.532	7.982
170	0.70	1.362	1.941	6.701	8.191
170	0.90	1.362	1.512	6.931	8.474
180	0.60	1.444	2.405	6.381	7.802
180	0.70	1.443	2.061	6.560	8.019
180	0.80	1.442	1.800	6.701	8.190
190	0.50	1.521	3.041	5.970	7.290
190	0.60	1.524	2.533	6.240	7.622
190	0.70	1.521	2.173	6.433	7.858
190	0.90	1.521	1.692	6.690	8.172
200	0.60	1.601	2.670	6.091	7.454

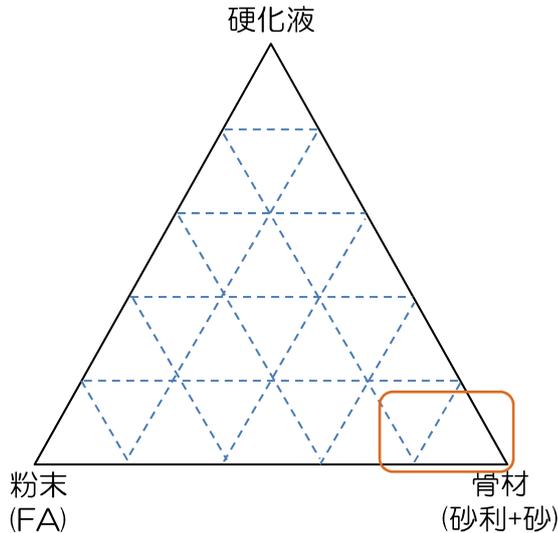
※ Liq.: 硬化液、FA: フライアッシュ

性および耐久性を評価することを目的としている。平成26年度は、フライアッシュおよび都市ごみ溶融スラグを原料にしたジオポリマーコンクリートの強度やスランプ特性について検討した。

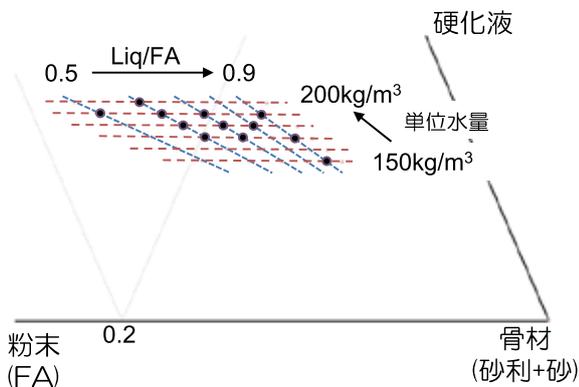
## 2. 実験方法

### 2.1 フライアッシュ系ジオポリマー コンクリートの作製

フライアッシュⅡ種、骨材(砂・砂利)および硬化液を表1に示す組成で配合した。また、その三



(a) 硬化液-粉末-骨材ダイアグラム



(b) (a)で囲んだ部分の拡大図

図1 フライアッシュ系ジオポリマー配合組成を示すダイアグラム

角ダイアグラムを図1に示す。硬化液は、1号水ガラスを原料とした希釈水ガラスと、10N-NaOH水溶液を3:1の体積比で混合したものを使用した。なお、希釈水ガラスは、1号水ガラスと水を1:1.13の重量比で混合・溶解したものとした。また、10N-NaOH水溶液は、48%-苛性ソーダと水を1.58:1の重量比で混合・溶解したものとした。

フライアッシュと砂をモルタル混練機にて空練りした後、硬化液を加えよく混練しモルタルを調製した。その後、砂利とモルタルをプラスチック製容器に移し、鍬で均一となるまで混練しコンクリートを調製した。混練したコンクリートをスランプ試験に突き棒で突きながら充填し、スランプ試験を実施した。コーンを引き抜いた後、ゆっくりと変形するものについては、動きが止まった高さをスランプとして読み取った。次に、スランプ後のコンクリートを直径100mm×高さ200mmのプラスチック型枠に充填し、圧縮試験片を作製した。充填した型枠ごと恒温恒湿器に入れ、温度80℃、相対湿度80%で24hr養生した。養生後型枠から取り出した試験片は約7day室内に放置した後、圧縮強度を測定した。なお、各条件で3本ずつ圧縮強度を測定した。

### 2.2 フライアッシュ-スラグ混合系ジオ ポリマーコンクリートの作製

2.1で選定した配合組成を基に、フライアッシュの一部を都市ごみ熔融スラグ粉末で置き換えた試験片を表2に示す配合で作製した。スラグは、ポットミルで粉碎後、63μm以下に分級した粉体を用いた。硬化液、混練方法、スランプ試験、養生条件等は2.1で記した条件と同じで行なった。なお、圧縮強度測定においては、上下にアンボンドキャピンをはめて実施した。

表2 フライアッシュ-スラグ系ジオポリマー配合組成

単位水量 (kg/m <sup>3</sup> )	Liq.		SLG		秤量重量(kg)		
	SLG	(SLG+FA)	硬化液	FA	SLG	細骨材	粗骨材
190	0.70	0.00	1.520	2.172	0.000	6.518	7.966
190	0.70	0.25	1.521	1.629	0.543	6.560	8.015
190	0.70	0.50	1.520	1.088	1.086	6.599	8.065
190	0.70	0.75	1.524	0.543	1.629	6.641	8.115

※ Liq.: 硬化液、FA: フライアッシュ、SLG: スラグ



図2 フライアッシュ系ジオポリマーのスランプ試験後の様子  
(数値は単位水量を表す。硬化液 / フライアッシュは全て 0.7)

表3 フライアッシュ系ジオポリマーのスランプ特性

(単位 : cm)

単位水量 (kg/m <sup>3</sup> )	硬化液/FA				
	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
150					0
170		3.5	6.5		5.0
180		13.0	17.0	8.0	
190	×	18.5	21.0		17.0
200		21.0			

×は型枠から抜けなかったため測定不能。

表4 フライアッシュ系ジオポリマーの圧縮強度

(単位 : MPa)

単位水量 (kg/m <sup>3</sup> )	硬化液/FA				
	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
150					12.4
170		17.8	18.3		13.2
180		18.3	16.5	15.6	
190	13.8	18.3	18.8		15.4
200		18.6			

### 2.3 乾燥収縮測定

表 2 の配合表において、スラグの置換率が 0、25、75wt% の 3 種類の配合において、10 × 10 × 40cm の試料をそれぞれ作製した。なお、長さ変化をコンパレータにより測定するために、試料の両端にゲージプラグを埋め込んだ。相対湿度約 60%、室温にて放置し、定期的に試料長をコンパレータ (西



図3 フライアッシュ系ジオポリマーコンクリート  
固化体 (左) と圧縮試験後 (右) の様子の一  
例 (配合組成は、単位水量 190kg/m<sup>3</sup>, 硬化  
液 / 粉末比 0.7)

日本試験機製) により測定した。また、重量測定も合わせて行なった。なお、比較のため、セメントコンクリートの硬化体を養生条件 60℃、24hr にて作製し、同様な計測を行なった。

## 3. 結果および考察

### 3.1 フライアッシュ系ジオポリマー コンクリート

各配合におけるスランプを表 3 に示す。また、代表的な状態を図 2 に示す。単位水量が増えるに従いスランプが大きくなる傾向がみられるが、硬化液 / FA の比率が高くなってもスランプが大きくなる傾向は確認されなかった。また、硬化液として水ガラスの希釈液を使用しているため、粘り気のあるような変形を示す配合も見られた。

各配合における圧縮強度を表 4 に示す。代表的な供試体および圧縮試験後の様子を図 3 に示す。硬化

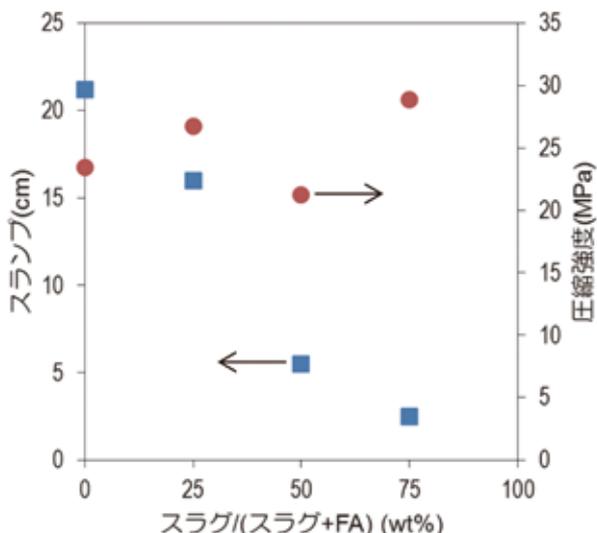


図4 フライアッシュ-スラグ系ジオポリマーのスランブ特性と圧縮強度

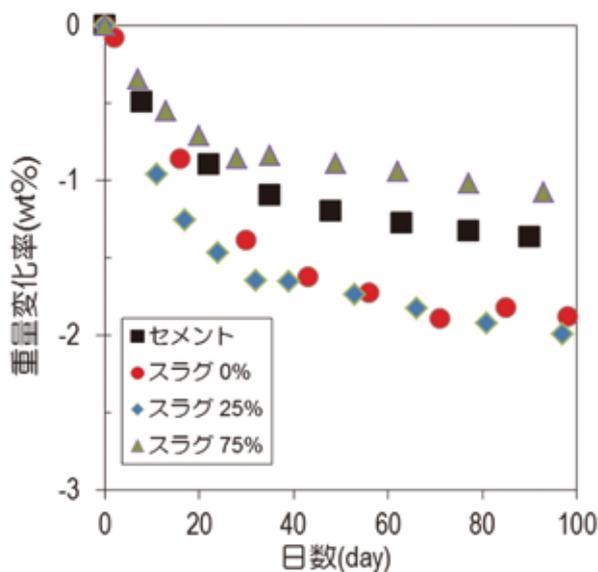


図6 各試料の重量変化率

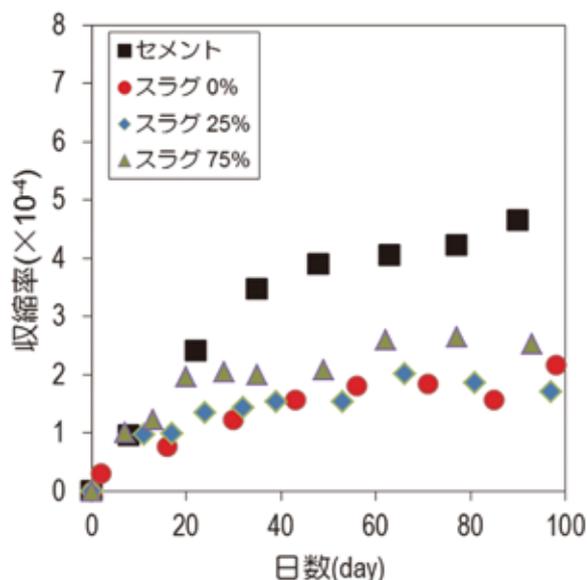


図5 各試料の乾燥収縮率

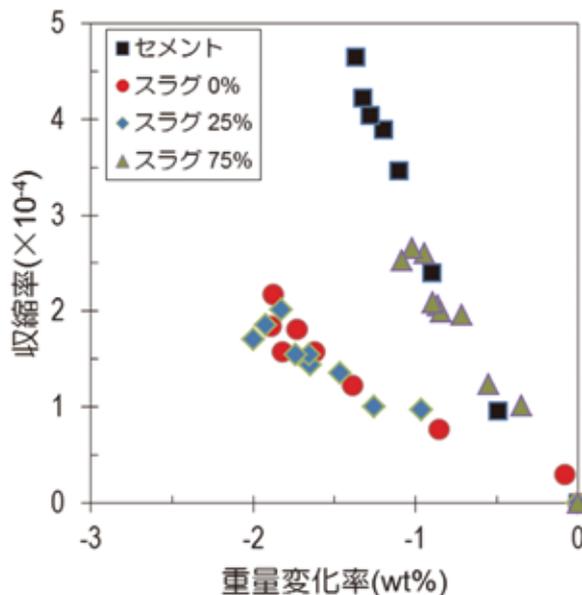


図7 重量変化率と乾燥収縮率の関係

液 /FA が 0.6~0.7 のサンプルにおいて約 18MPa となることが分かった。混練が難しく、スランブの小さな配合においては、型枠への充填も行ないにくく、圧縮強度も低くなる傾向があった。

スランブと圧縮強度および作業性の観点から、単位水量として 190kg/m<sup>3</sup> で硬化液 /FA が 0.7 をフライアッシュ系の最適な配合として判断した。

### 3.2 フライアッシュ-スラグ混合系ジオポリマーコンクリートの作製

3.1 で設定した配合で、活性フィラー成分である

フライアッシュを最大 75 wt% までスラグで置換し、配合した際のスランブとその硬化体の圧縮強度を図 4 に示す。スランブは、スラグの配合量が増えるに従って小さくなり、流動性が低下することがわかった。また、50wt% で強度が低下する要因については不明であるが、スラグの配合量が増えるに従い、強度は高くなる傾向が確認された。

### 3.3 乾燥収縮挙動

乾燥収縮挙動を図 5 に示す。ジオポリマーコンクリートは、どの配合においてもセメントコンク

リートよりも収縮が小さい傾向が確認された。重量変化は、スラグの配合量の少ない試料(0wt%、25wt%)において大きいことが分かった(図6)。ジオポリマーによる固化はシリケートイオンの脱水縮合反応によると考えられており、重量減少は脱水した水分が蒸散したためであると推察された。一方、スラグ配合量の多いジオポリマー(75wt%)では、重量減少が少ないことが分かる。そこで、重量減少に対する収縮率を図7に示す。スラグを75wt%配合したジオポリマーはセメントと同じ傾向を示した。フライアッシュ中のCaの含有量はCaO換算で5.7%でありほとんど含まれないが、スラグは28.6%でありCaOを多く含んでおり、セメントと類似の反応も起きている可能性が考えられた。

#### 4. まとめ

長崎県内で発生するフライアッシュと都市ごみスラグを用い、ジオポリマーコンクリートを作製し、強度、スランプ特性、乾燥収縮を測定し、以下のことが明らかとなった。

- (1) フライアッシュ系ジオポリマーでは、単位水量 $190\text{kg}/\text{m}^3$ で、硬化液/フライアッシュ比が0.7で圧縮強度が最大となり、また、流動性も良好であった。
- (2) フライアッシュ-スラグ系ジオポリマーでは、スラグの配合量が増えるに従い、強度が高くなる傾向が確認されたが、流動性は著しく低下する傾向が確認された。
- (3) スラグの配合量の少ないジオポリマーコンクリートは、セメントコンクリートよりも乾燥収縮しにくいことがわかった。

#### 参考文献

- 1) 相原直樹、辻村太郎、上原元樹、土屋広志、「鉄道用材料のLCAによる環境評価」、鉄道総研報告、23(6)、5-10(2009).
- 2) 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、58、1-6(2010).

## —行政要望課題—

# 産業廃棄物の有効活用技術の開発

## (その1：無機廃棄物からのゼオライトの開発)

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正・増元秀子

### 要 約

無機廃棄物を有効活用したゼオライトの開発を目的として、県内企業から排出されるシリカ粉を主原料に、水酸化アルミニウムと3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合水溶液を加え、90℃で8hrアルカリ水溶液処理を行うことにより、ゼオライトを合成した。さらに合成したゼオライト30%に粘土70%を加えて混練・成形の後、電気炉で焼成を行った結果、800℃までゼオライトの結晶が残存することが判明し、様々な形状のゼオライト焼結体を作製できることがわかった。

キーワード：無機廃棄物、アルカリ処理、ゼオライト、焼結体

### 1. はじめに

ゼオライトはシリカ・アルミナを主体とする結晶で、分子レベルの均一な細孔を持っており、分子篩やイオン交換能などの機能を有する<sup>1)</sup>。ゼオライトの中でもフォージャサイト型( $\text{Na}_{84}\text{Al}_{84}\text{Si}_{108}\text{O}_{342} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )は、大きな細孔を持ち、アンモニアや重金属などの吸着剤として期待されている。本研究では、ゼオライトの合成において、生成相に及ぼす処理条件の影響について検討するとともに、合成したゼオライトに粘土を添加し、成形・焼成したゼオライト焼結体の作製を試みたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 廃シリカと水酸化アルミニウムからのゼオライトの合成

県内企業から排出される微粒の廃シリカ粉12gと水酸化アルミニウム4gに、図1に示した濃度の異なる12種類の水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液(100ml)を加え、樹脂製の容器に密閉し、90℃で8hr水熱処理を行った。生成物を室温まで冷却後に取り出し、ろ紙上で吸引濾過しながら水を添加し、中性になるまで数回水洗した。その

後60℃で充分乾燥を行い、得られた試料について粉末X線回折装置XRDにより結晶相の同定を、走査型電子顕微鏡により粒子形状の観察を、さらにレーザー回折式粒度分布測定装置により粒度分布の測定を行った。また、一部の試料については、天然ゼオライトを比較試料として、陽イオン交換容量(CEC)を測定した。

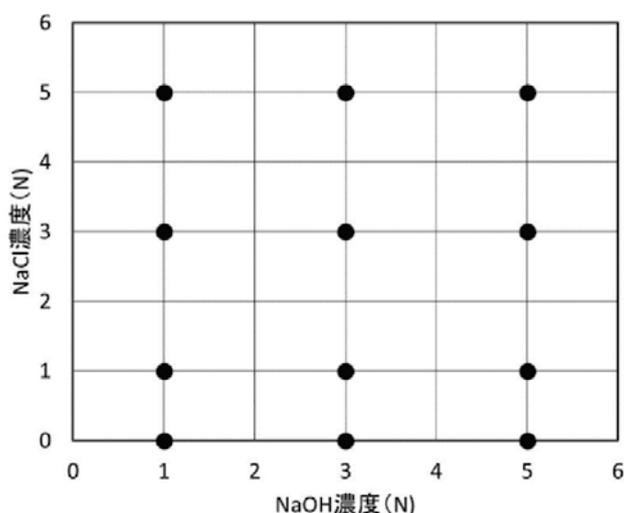


図1 アルカリ水溶液熱処理における濃度条件

## 2.2 ゼオライト粉の加熱処理

合成したゼオライトが結晶相を維持できる温度を確認するため、2-1 で得られたゼオライトの中で、3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合水溶液で処理した試料を用い、アルミナ製のるつぼに入れ、電気炉中700℃、800℃、900℃の3水準で加熱処理を行った。室温まで冷却の後、それぞれの試料についてX線回折装置により結晶相の同定を行った。

## 2.3 ゼオライトと蛙目粘土混合試料による焼結体の作製

合成したゼオライトに蛙目粘土を加え、成形・焼成することでゼオライト焼結体を作製した。水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合水溶液で得られたゼオライトと蛙目粘土を3:7の重量割合で混合し、水を加えて泥漿を作製した。その後、泥漿を適度に乾燥して練土状とし、板状に成形した後、電気炉中800℃で焼成した。得られた試料は、X線回折装置により結晶相の同定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 水熱処理条件による結晶相の変化

廃シリカと水酸化アルミニウムを、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水溶液中でアルカリ水溶液処理を行った試料は、いずれも図2に示すような白色の粉体であった。

得られた各粉体試料についてX線回折測定を行った。その測定結果から、典型的なものを図3に示



図2 アルカリ水溶液処理試料の一例

す。3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合水溶液から生成したゼオライトはフォージャサイト型にP2型 ( $(Al_4Si_{12}O_{32})(H_2O)_{14}$ ) が混在した結晶からなることがわかった。一方、5Nの水酸化ナトリウムと3Nの塩化ナトリウムの混合水溶液から生成したゼオライトは、ソーダライト型 ( $Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2(H_2O)_2$ ) 単相であることがわかった。いずれの試料も回折ピークは鋭く、結晶性が良いものと考えられる。

フォージャサイト型ゼオライト(以下、フォージャサイト)のメインピーク(2θが6°付近)の高さと、ソーダライト型ゼオライト(以下、ソーダライト)のメインピーク(2θが24°付近)の高さを測定し、混合水溶液濃度との関係について検討した結果を図4に示す。図4より、フォージャサイトとソーダライトのいずれのゼオライトも、水酸化ナトリウム単独よりも、塩化ナトリウムとの混合水溶液中で処理を行うことにより生成量が大幅に増加する傾向を示した。さらに混合溶液中の水酸化ナトリウム濃度が

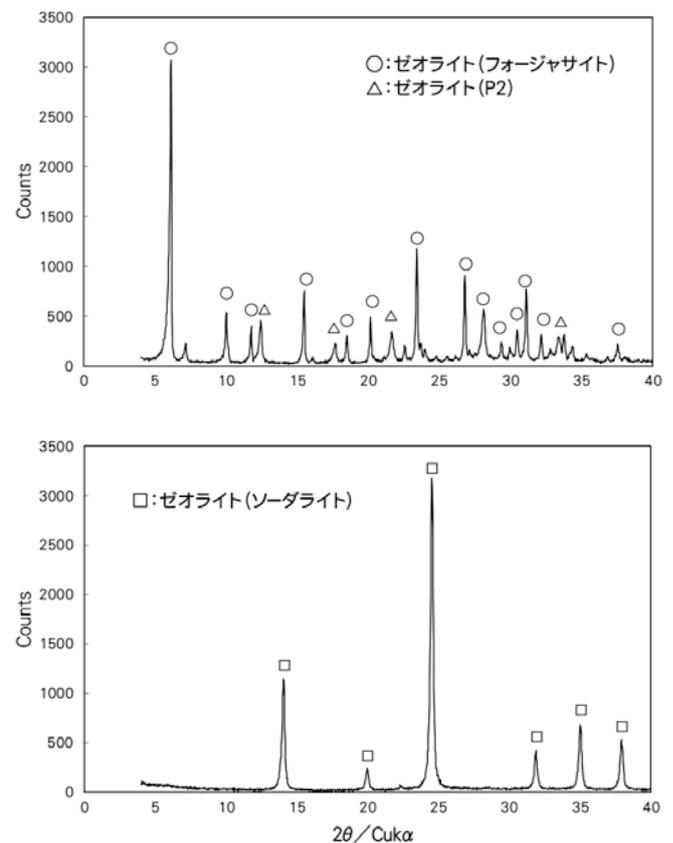


図3 アルカリ水溶液処理試料のXRDパターン  
(上) 3N NaOH-1N NaCl 処理  
(下) 5N NaOH-3N NaCl 処理

低い場合には、フォージャサイトが生成し易く、水酸化ナトリウム濃度が高くなるとソーダライトが主に生成する傾向が認められた。

合成したゼオライト粒子の形状を観察した結果を図5に示す。フォージャサイトにP2型が混在した結晶では、1 $\mu$ m以下の微細な結晶と数 $\mu$ m程度の結晶が混在していることがわかった。一方、ソーダライト単相の結晶は、1 $\mu$ m以下の非常に微細な粒子であることがわかった。

合成したゼオライト試料の陽イオン交換容量(CEC)を測定した結果、比較試料である市販の天然ゼオライトの陽イオン交換容量は127cmol(+) $\cdot$ kg<sup>-1</sup>であるのに対し、フォージャサイト型にP2型が混在した結晶の陽イオン交換容量は約3倍の388cmol(+) $\cdot$ kg<sup>-1</sup>であった。

### 3.2 ゼオライトの加熱処理による結晶相の変化

フォージャサイトにP2が混在した試料の加熱処

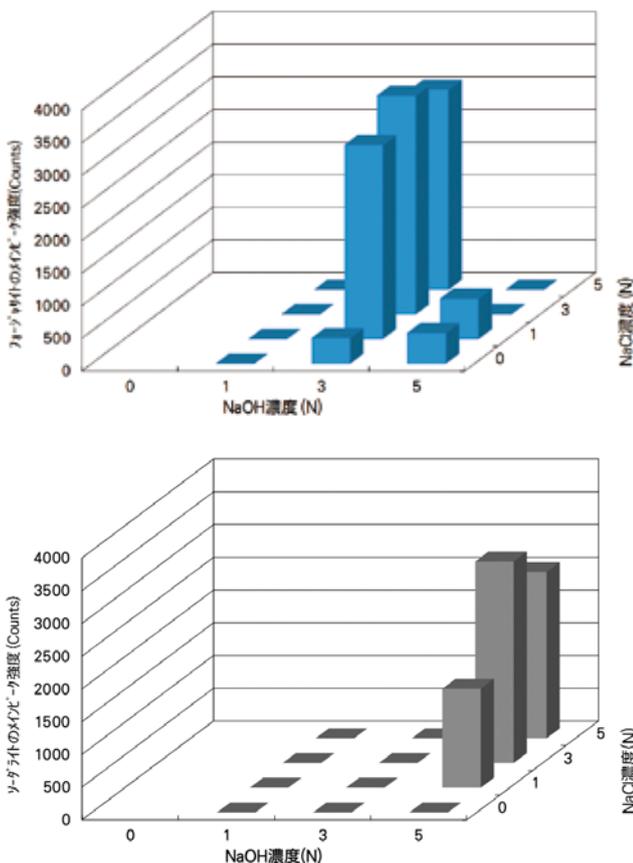


図4 アルカリ水溶液濃度と生成ゼオライト相の関係  
(上) フォージャサイト、(下) ソーダライト

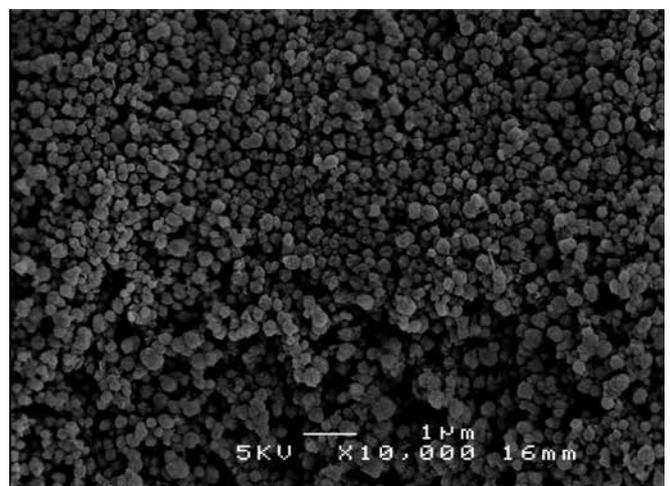
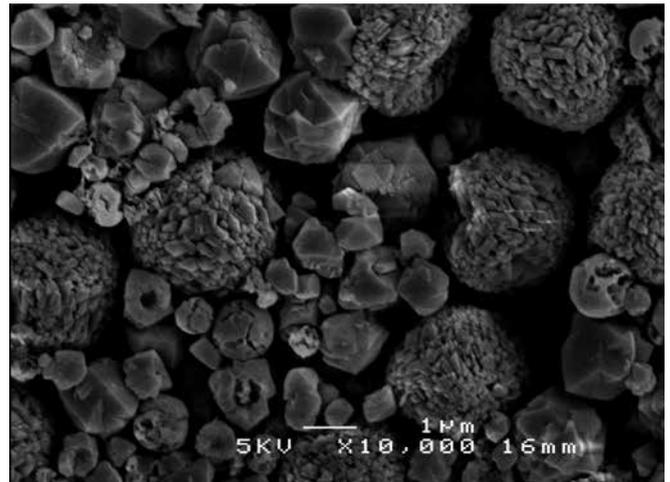


図5 合成した試料のSEM像  
(上：フォージャサイト型にP2型が混在した試料、下：ソーダライト単相の試料)

理後の結晶相の変化を図6に示す。800 $^{\circ}$ Cまではフォージャサイトのピークが認められるが、900 $^{\circ}$ Cでは結晶相に大きな変化が認められた。

### 3.3 ゼオライト-蛙目粘土焼結体の作製

フォージャサイトにP2が混在した試料に、蛙目粘土を加え成形後、800 $^{\circ}$ Cで焼成した試料の、X線回折プロファイルを図7に示す。蛙目粘土と混合した焼結体においても、フォージャサイトのピークが認められ、図8に示すように形状を付与したフォージャサイト型のゼオライト焼結体を作製できることがわかった。

## 4. まとめ

無機廃棄物を有効活用したゼオライトの開発を目

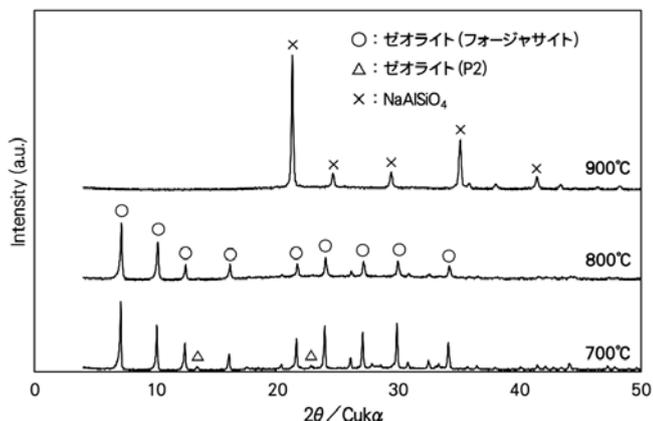


図6 ゼオライトの熱処理による結晶相の変化

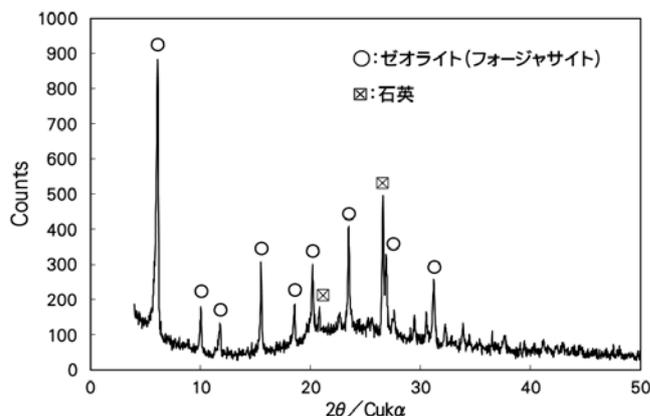


図7 ゼオライト - 蛙目粘土焼結体の結晶相

的として、廃シリカを原料として、アルカリ水溶液処理により細孔径の大きなフォージャサイト型ゼオライトの作製を試みた。まとめると次のとおりである。

- (1) 水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合溶液中で処理する際に、水酸化ナトリウム濃度が低い場合にはフォージャサイトが生成しやすく、水酸化ナトリウム濃度が高くなるとソーダライトが主に生成する傾向が認められた。
- (2) 3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合溶液から生成した試料は、フォージャサイトにP2が混在しており、その陽イオン交換容量は  $388\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  で、天然ゼオライトと比較し約3倍であった。
- (3) 合成したフォージャサイトとP2が混在したゼオライトに蛙目粘土を加え成形後、800°Cで焼成することによりフォージャサイト型のゼオライト焼結体を作製できることがわかった。

### 付 記

本研究は長崎県産業廃棄物税収活用事業のなかで行われたことを付記する。



図8 ゼオライト - 蛙目粘土焼結体

### 参考文献

- 1) 逸見彰男、「無機廃棄物の人工ゼオライト転換による有効利用」、(株)アイピーシー、pp57-90 (2003)

## —行政要望課題—

# 産業廃棄物の有効活用技術の開発

## (その2：無機廃棄物からのリン除去材の開発)

環境・機能材料科 阿部久雄・木須一正・増元秀子

### 要 約

産業廃棄物を有効活用した水中のリン除去材開発を目的として、牡蠣殻、廃シリカ、粘土混合物からトバモライト ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を製造するプロセスにおいて、設備投資コストがオートクレーブよりも低い過熱水蒸気処理の有効性を調べた。上記の混合物を  $900^\circ\text{C}$  で仮焼した後に水を加え、 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  の温度範囲で過熱水蒸気処理を行った結果、無水のケイ酸カルシウム (珪灰石) が得られたが、トバモライトを得ることはできなかった。次に、トバモライトと同様に水中のリンを固定化することが知られているエトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) を、フライアッシュ、廃石膏、粘土の混合物から作製することを試みた。上記の混合物を  $650^\circ\text{C}$  で仮焼した後、 $50^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気に  $1 \sim 7$  日間接触させ、試料中にエトリンガイトが生成することを確認した。リン濃度  $10\text{mg/l}$  の水溶液に  $10\text{wt}\%$  の試料を接触させると、 $3 \sim 5\text{hr}$  を要してリン濃度を半減したが、接触を繰り返すと能力が減退することが分かった。

キーワード：無機廃棄物、水蒸気処理、トバモライト、エトリンガイト、リン除去

## 1. はじめに

トバモライトは  $5\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の組成をもち、貝殻、廃シリカ等の無機廃棄物の混合物を  $180^\circ\text{C} - 10\text{atm}$  の条件で水熱処理をすることによって得られる<sup>1)~3)</sup>。トバモライトはオルトリン酸を含む水溶液中に置かれると、リンを水酸アパタイトとして固定化する性質をもつことから、水中のリン除去材として期待されている。また同様に、リンを固定化する物質としてエトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) があり<sup>4)</sup>、比較的温和な条件で生成することが知られている<sup>5)</sup>。本研究では、トバモライトの合成に当たり、設備投資負担を軽減する観点から、過熱水蒸気処理を行う方法について検討するとともに、同様にリン除去能力をもつエトリンガイトの、常圧の水蒸気処理による合成を試みたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 石灰—シリカ系配合物への過熱水蒸気処理

トバモライト合成の出発原料として、牡蠣殻  $55\text{wt}\%$ 、シリカ (珪石粉及び非晶質シリカ)  $30\text{wt}\%$  と、これに可塑性原料として粘土  $15\text{wt}\%$  を加えたものを用いた。この配合の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比は  $0.8$  である。この配合物に水を加えてスラリー化した後、起泡剤を加えプラネタリミキサーで高速混合し、大量の泡を含むケーキを作製し、さらに、このケーキを型枠に流し込み自然乾燥させた。得られた泡状試料を  $900^\circ\text{C}$  で  $1\text{hr}$  仮焼した後、一旦飽水させて仮焼物中の生石灰を消化させた。この処理物をトバモライト化するために、オートクレーブ中で水熱処理を施した。また、オートクレーブを用いない方法として、上記試料に  $200 \sim 250^\circ\text{C}$  の過熱水蒸気を接触させ、トバモライト化への効果を調べた。

表1 水蒸気処理を施した試料の配合(表内数値はwt%)

試料名	フライアッシュ	半水石膏	粘土(蛙目粘土)	ポルトランドセメント	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 過剰率
A	79.1	16.9	0	4	57.6
B	73.3	15.7	7.3	3.7	67.8
C	68.3	14.6	13.7	3.4	77.9

## 2.2 フライアッシュ-石膏-粘土系配合物の水蒸気処理

エトリンガイトの原材料として、フライアッシュ、半水石膏を主成分とし、その他に粘土、普通セメントを用いた。表1に示す3種類の配合をそれぞれ乳鉢で予混合し、次に水を加えて水分50%のスラリーとし、自動乳鉢にて5~10min湿式混合の後、型枠に流し込み硬化させた。硬化体を80℃で6hr乾燥させたのち、電気炉中650℃で1hr熱処理を行った。この仮焼物を樹脂製の容器にとり、水を加えて飽水させた後、蓋をして50℃のオーブンに1、2、4、7day静置した。なお、表1中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>過剰率は、各試料中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(wt%)からエトリンガイトの理論上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(wt%)を減じて得た数値である。

## 2.3 試料の評価

石灰-シリカ系配合物、石膏-フライアッシュ系配合物から得られた試料の結晶相の変化を粉末X線回折により、試料の微構造を走査型電子顕微鏡により調べた。また、各試料10gをリン濃度10mg/lのKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液100ml中に投入し、マグネツスターラーで撹拌しつつ、5、10、30、60、120min及び24hr後の水溶液のリン濃度を測定し、各試料によるリン除去効果を調べた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 石灰-シリカ系配合物の結晶相の変化

牡蛎殻、シリカ(珪石粉または非晶質シリカ)及び粘土を、CaO/SiO<sub>2</sub>比が0.8になるように配合し、900℃で1hr仮焼した後、180℃で12hr水熱処理を施した試料のX線回折パターンを図1に示す。

シリカ源として珪石粉を用いた試料では、水熱処理後の結晶相は石英(SiO<sub>2</sub>)、珪灰石(CaSiO<sub>3</sub>)、方解石(CaCO<sub>3</sub>)、及びトバモライト11Aであった。一方、シリカ源として非晶質シリカを用いると、900℃の仮焼により珪灰石の生成が著しく、結果としてトバモライトの生成は少なくなったが、いずれのシリカ原料を用いても、牡蛎殻とシリカの系から、水熱処理によるトバモライト生成を確認することができた。

次に、上記と同じ配合の試料を同じ条件で熱処理した後、200℃、250℃の過熱水蒸気に10hr接触

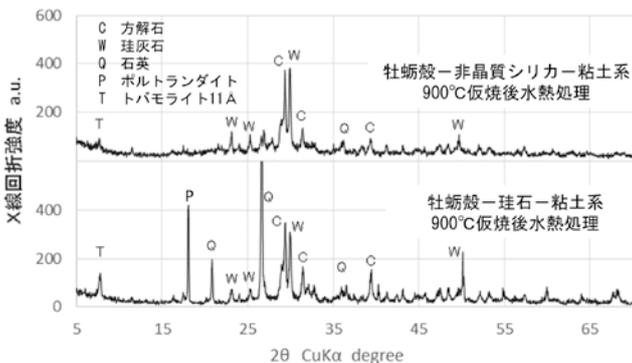


図1 牡蛎殻-シリカ-粘土系試料からのトバモライトの生成

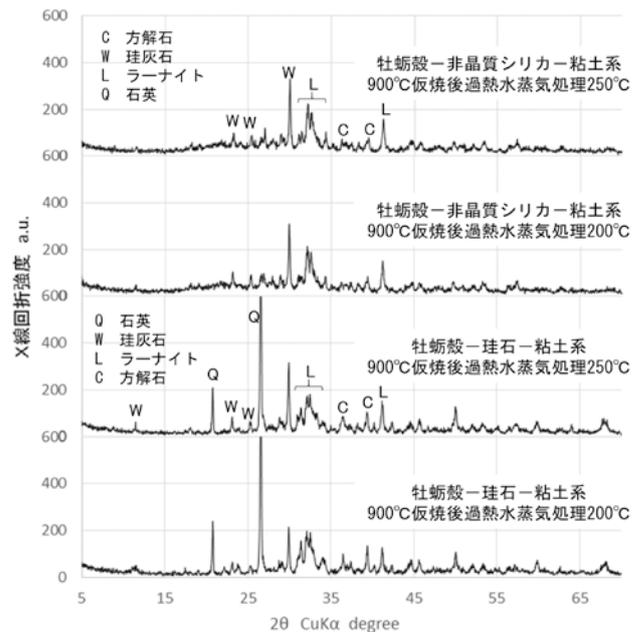


図2 牡蛎殻-シリカ-粘土系試料の過熱水蒸気処理後の結晶相

させて得られる試料への効果を調べた。図 2 に過熱水蒸気処理後の試料の X 線回折パターンを示す。これによると、過熱水蒸気温度を 200、250℃と変化させ、シリカ源として珪石、非晶質シリカのいずれを用いても、処理後の試料にトバモライト 11A が生成することはなかった。過熱水蒸気処理は試料に含まれる水分を蒸発させるため、処理中に液相の水分が存在することがなく、牡蠣殻やシリカの水中への溶解が起こらず、その結果としてトバモライトの生成が起こらなかったものと考えられる。従って今後は、過熱水蒸気を用いても試料中に液相が残るような工夫が必要と考えられる。

### 3.2 フライアッシュ-石膏系配合物の結晶相変化

フライアッシュ、半水石膏を主成分とし、その他に粘土、普通セメントを加えた試料を 650℃で熱処理した後、50℃の飽和水蒸気処理を施したときの試料の構成相の変化の一例を図 3 に示す。本研究では、フライアッシュと石膏の重量比をエトリンガイトの化学量論組成に合わせた試料 A と、エトリンガイトの生成に不足すると思われる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分を補う

ために、試料 A に粘土を加えた B、C 試料の 3 種を供している。

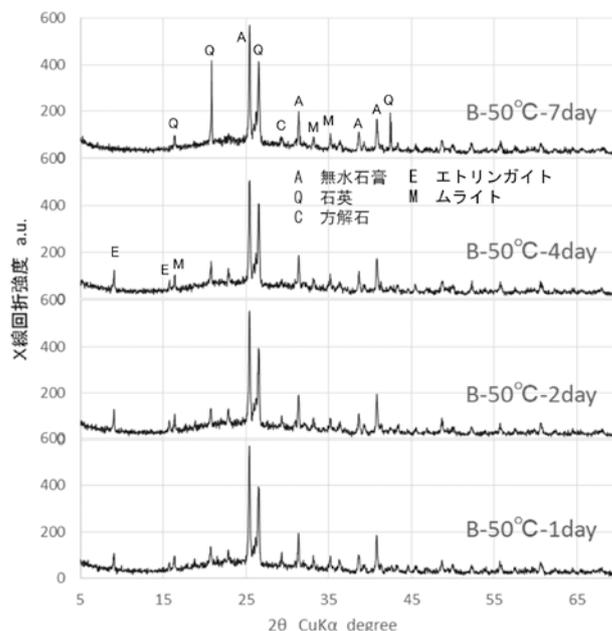


図 3 フライアッシュ-石膏-(粘土-セメント)系試料の 50℃飽和水蒸気処理後の構成相の変化

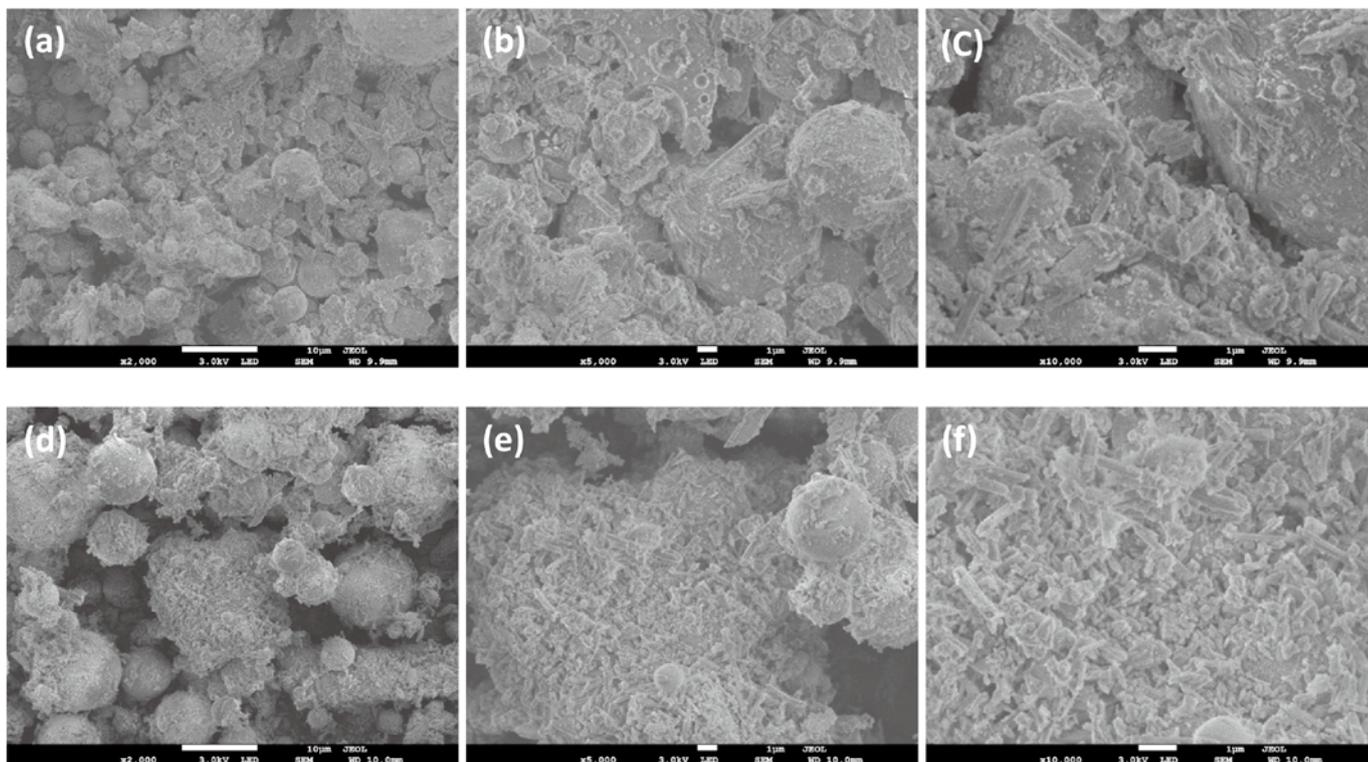


図 4 組織の電子顕微鏡写真 650℃仮焼物 (a)2000 倍、(b)5000 倍、(c)10000 倍  
同試料を 50℃の飽和水蒸気中に 2 日間静置後 (d) 2000 倍、(e)5000 倍、(f)10000 倍  
(仮焼後の組織に比べ、飽和水蒸気処理後は微細な組織の割合が増加している)

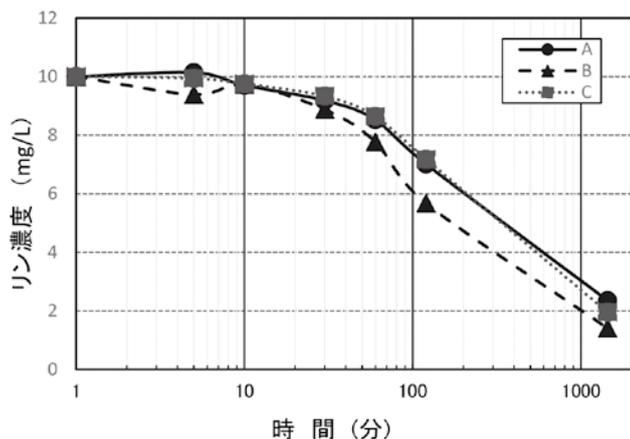


図5 飽和水蒸気処理を施した試料のリン除去特性

各試料を650℃で仮焼したとき、試料は無水石膏、石英、ムライトの各相を含んでいたが、50℃の飽和水蒸気処理を施すと、上記の他にエトリンガイトが生成した。エトリンガイトの生成量を、X線回折ピークの大きさから判断すると、粘土を配合しなかった試料Aの4 dayが最大であった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を補うための粘土を加えなかった試料Aにおいて、エトリンガイト生成量が多かったのは、粘土による寄与が少なかったことと、粘土配合による希釈が原因と考えられる。

50℃の飽和水蒸気で処理した試料組織の電子顕微鏡写真を、処理前との比較において図4に示す。飽和水蒸気処理後の試料は処理前と比較して、短冊状の微細な粒子の割合が増加している様子がわかる。試料の構成相の変化と併せて考えると、この短冊状の粒子がエトリンガイトと考えられる。

### 3.3 エトリンガイトを含む試料によるリン除去

フライアッシュー石膏を主原料とし、50℃の飽和水蒸気処理を行った3種の試料を10mg/lのKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液に接触させたときの水溶液のリン濃度の変化(リン除去特性)を図5に、また、同様のリン除去実験を試料Aに対し4回繰り返したときの24hr後のリン濃度の変化を表2に示す。

3試料の接触により、水中のリン濃度は3~5hr間に概ね半分に、また、24hr後に初期濃度の概ね20%に減少した。また、試料Aに対し4回のリン除去実験を繰り返し行ったとき、水中のリン濃度の減少量は徐々に少なくなり、4回目の最終濃度は

表2 飽和水蒸気処理を施した試料Aのリン除去持続性

回数	24hr後のリン濃度 (mg/l)
1	0.9
2	2.3
3	3.8
4	5.6

(初期濃度10mg/lのKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液に10wt%の試料を投入)

5.6mg/lに止まった。このように、エトリンガイトを生成した試料のリン除去能力は確かに認められたものの、その能力は繰り返し用いることにより、比較的早く減退していくことが分かった。リン除去材として用いるためには、リン除去能力(リン固定化能力)のさらなる改良が求められる。

## 4. まとめ

無機廃棄物を有効活用したリン除去材の開発目的に、牡蠣殻、廃シリカ、フライアッシュ等を原料として、過熱水蒸気処理によりトバモライトを、また、飽和水蒸気処理によりエトリンガイトの作製を試みた。まとめると次のとおりである。

- (1) 牡蠣殻—シリカー粘土系試料を900℃で仮焼した後に水を加え、200℃~250℃の温度範囲で過熱水蒸気処理を行った結果、トバモライトを得ることはできなかった。
- (2) フライアッシュー廃石膏—(粘土—ポルトランドセメント)系試料を650℃で仮焼した後、50℃の飽和水蒸気中に1~7day接触させ、試料中にエトリンガイトが生成することを確認した。
- (3) エトリンガイトを生成した試料による水中のリン除去能力を調べたところ、リン濃度の半減に3~5hrを要し、24hr後のリン濃度は1~2mg/lであった。また、リン除去能力は繰り返しの使用により、比較的早期に減退することが分かった。

## 付 記

本研究は長崎県産業廃棄物税収活用事業のなかで行われたことを付記する。

## 参考文献

- 1) 阿部久雄、「水浄化材、および水浄化方法」、特許第4827045、2004年7月22日出願
- 2) 阿部久雄、「無機材質の活用による閉耕性水環境の窒素・リン除去技術開発」、VSI研究会会報、24(3)、pp.1-6、(2009)
- 3) 阿部久雄、川井仁、高松宏行、「牡蠣殻を活用した排水のリン除去技術」、セラミックス、46(2)、pp.128-130、(2011)
- 4) 恩田圭太、神本祐樹、市野良一、「エトリンガイトによるリン除去」、第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、309-310、(2013)
- 5) 亀井健史、蓬萊秀人、鵜飼恵三、「廃石膏ボードのリサイクル化」、地盤後学ジャーナル、5(3)、449-461、(2010)

— 研究マネジメント FS —

# 陶磁器製品の汚れ落ちに関する可能性調査

陶磁器科 吉田英樹

## 要 約

本研究では県内で製造している陶磁器の付加価値向上を目的に、落ちにくい汚れの代表として特にご飯、いわゆるデンプン質汚れに着目し、釉薬の組成や表面性状と汚れの付着性について検討し、汚れ落ちの良い食器開発の可能性を調査した。

その結果、SiO<sub>2</sub>含有量の減少に伴い、付着面積が減少する傾向が見られる一方で、親水特性とは相関がとれなかったことから、表面粗さなど親水特性以外の要素についても今後検討が必要と考えられる。

キーワード：陶磁器製品、汚れ落ち、デンプン質、釉薬組成、表面改質

## 1. はじめに

共働き世帯の増加に伴い、家事の負担軽減を期待して食器洗浄乾燥機を購入する家庭が増加している。しかし、汚れ落ちが十分でないと感じた経験がある人も多く、陶磁器メーカーに対しては汚れ落ちの良い食器の開発を求める声も増加傾向にある。

本研究では県内で製造している陶磁器の付加価値向上を目的に、落ちにくい汚れの代表として特にご飯、いわゆるデンプン質汚れに着目し、当センター保有の釉薬データベースを活用して釉薬の組成や表面性状と汚れの付着性について検討し、汚れ落ちの良い食器開発の可能性を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

SiO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成比を系統的に変化させて、以下のゼーゲル式で示される釉薬を調整し、釉薬組成とデンプン質汚れ付着性との関係を調査した。

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

釉薬の原料は、益田長石、石灰石、NZ カオリン、珪石を用い、天草撰上陶土で作製したテストピースに施釉し、1280℃で還元焼成した。

### 2.2 付着試験

付着性の評価は、市販の電気炊飯器にて保温された炊飯米 1 粒をピンセットで乗せた試験体をレオメーター (山電製 RE-3305) にセットし、直ちに一定荷重 (70gf) を 1min 付加して付着させた。除荷後に米粒をピンセットで静かに除去し、ヨウ素-ヨウ化カリウム溶液を塗布し、ヨウ素デンプン反応によって残留する米のデンプン質を着色した。デンプン質の付着量は、画像解析ソフト [WinROOF] を用いて解析した着色部分の面積により求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 付着試験

以下に解析に用いた試料の一例を示す。図 1 は  $x = 1.52$  の試料の外観写真、図 2 は着色した米粒付着部の拡大写真 (10mm 角) 及び WinROOF により解析抽出した着色部の面積 (緑部) をそれぞれ示す。図 2 中の解析例では、緑色で示す部分の面積

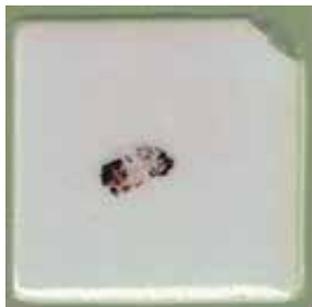


図1 試料外観

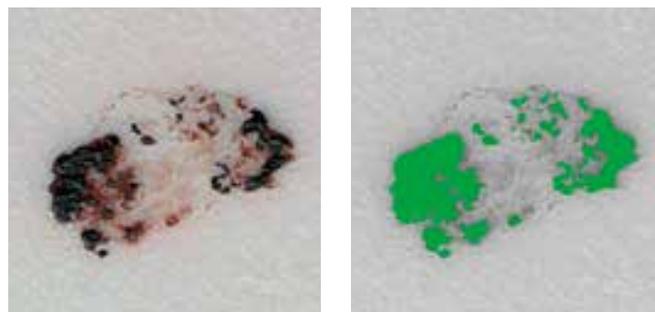
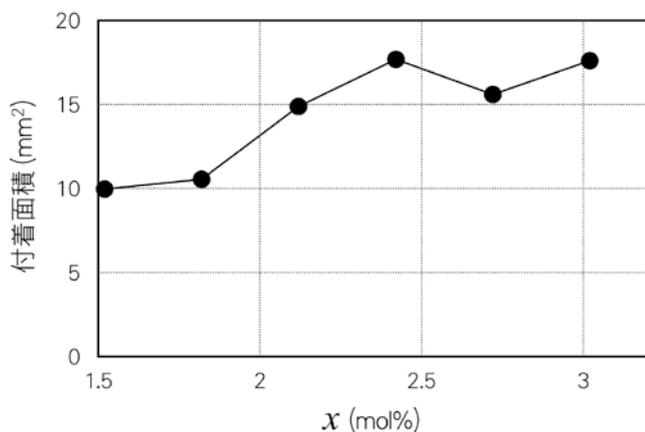
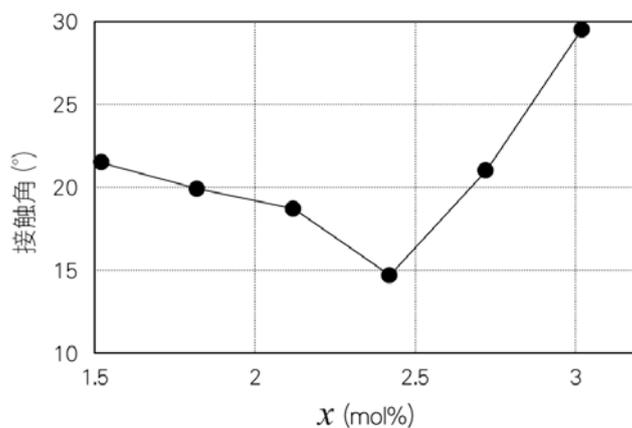


図2 着色部の拡大写真(左)および WinROOFによる着色部の解析例(右)

図3 付着面積とSiO<sub>2</sub>含有量の関係図4 水の接触角とSiO<sub>2</sub>含有量の関係

は  $9.98\text{mm}^2$  であった。以上の方法を用いて、他の試料についても同様に解析を行った。

$y = 0.2$  に固定し SiO<sub>2</sub> 含有量を変化させた付着量の結果を図3に示す。SiO<sub>2</sub> 含有量の減少に伴い、付着面積が減少する傾向が見られた。

平成25年度の研究マネジメントFSで実施した釉薬組成と親水性との関係を図4に示す。SiO<sub>2</sub> 含有量の減少に伴って  $x = 2.42$  で一旦親水性が最大となり、さらにSiO<sub>2</sub> 含有量が減少すると親水性が低下した結果を踏まえると、単純に親水・疎水性の特性だけが米粒の付着性に影響しないことがわかった。

## 4. まとめ

本研究では県内で製造している陶磁器の付加価値向上を目的に、落ちにくい汚れの代表として特にご飯、いわゆるデンプン質汚れに着目し、釉薬の組成や表面性状と汚れの付着性について検討した。

その結果、SiO<sub>2</sub> 含有量の減少に伴い、付着面積が減少する傾向が見られる一方で、親水特性とは相関がとれなかったことから、表面粗さなど親水特性以外の要素についても今後検討が必要と考えられる。

—新製品・新技術共同開発事業—

## ながさき無鉛洋絵具の開発

陶磁器科 吉田英樹・山口英次  
長崎県陶磁器上絵付協同組合

### 要 約

転写紙作製に用いる無鉛洋絵具の商品化を目的に、780℃以下で焼成でき、光沢や発色が良好な無鉛洋絵具 5 色(緑・黄緑・黄・青・赤)の開発を行った。その結果、5 色すべてについて最適配合割合を見いだすことができた。さらに実際に転写紙を作製して上絵焼成したところ、剥離等が発生することなく、光沢及び発色ともに良好な結果が得られた。

キーワード：上絵付、無鉛洋絵具、焼成温度、光沢、発色、転写紙

### 1. はじめに

食品衛生法改正による溶出基準の厳格化に対応するために平成 24 年に当センターと長崎県陶磁器上絵付協同組合が共同で開発、商品化した「ながさき無鉛和絵具」は、780℃で焼成できることが大きな特長である。このことにより従来の有鉛絵具を使用したときと同様に製品を直接重ねた状態で焼成する、いわゆる重ね焼きができ、窯詰め効率向上に寄与している。

一方、洋絵具は、和絵具のように厚く盛り上げなくても薄い絵具層で濃く発色させる必要があり、和絵具の発色材の含有量は約 10wt% 以下であるのに対し、洋絵具の発色材は約 20～30wt% 含まれている。また、発色材には高火度の顔料を用いていることから、素地に焼き付くために出来るだけ低温度で溶けるフリットが約 70～80wt% 含まれている。現在、業界が使用している市販の無鉛洋絵具は、800℃を超える温度で焼きつける仕様のため、重ね焼きできないことが課題となっている。

そこで本研究では、転写紙作製に用いる無鉛洋絵具の商品化を目的に、和絵具と同様に 780℃以下で焼成でき、光沢や発色が良好な無鉛洋絵具 5 色(緑・

黄緑・黄・青・赤)の開発を行った。

### 2. 実験方法

洋絵具は透明ガラス粉末からなる基礎フリットと高火度顔料からなる発色材で構成されている。

本研究では、基礎フリットとして表 1 に示す特性の異なる 2 種類のフリットを用いた。

発色材は、赤については上絵付組合で作製した鉄赤顔料を用い、それ以外の 4 色については市販の無機顔料を使用した。

発色材は、緑、黄緑、青についてはフリット A に対して内割で 10～20wt%、赤は 10～25wt%、黄は 15～35wt%の割合で添加し、遊星ボールミルにて 2hr または 3hr 粉碎・混合を行った。粉碎物の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置(CILAS 製 HR850B)にて測定した。

表 1 基礎フリットの特性

	転移点 (℃)	屈伏点 (℃)	熱膨張係数 (室温～400℃)
フリットA	533	605	$7.0 \times 10^{-6}$
フリットB	500	561	$11 \times 10^{-6}$

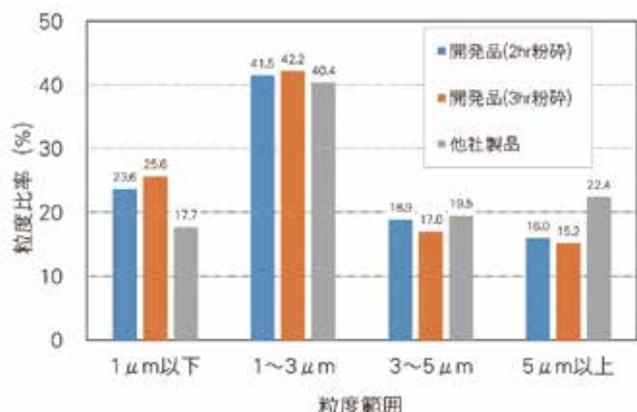


図1 粒度分布測定結果

光沢及び発色評価用の試料は、粉碎物に水を添加して絵具を調整し、絵付用の付立筆を用いて石灰釉を施した磁器製試験板に手描きした後、これを電気炉にて780℃で30min焼成したものを用い、その評価は目視にて行った。

熱膨張測定用の試料は、ルツボ中に絵具20gを投入し、780℃で1hr焼成後炉冷した熔融固化体から直径5mm、長さ20mmの円柱状試料を切り出したものを用いた。熱膨張の測定は、熱膨張測定装置(リガク製TMA8310)を用いて、10℃/minで昇温し軟化点通過後の収縮開始を感知した時点で昇温を自動終了する設定にて実施した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 無鉛洋絵具の基礎性状

図1に粉碎時間2hr及び3hrの開発品と他社製品の粒度分布測定結果を示す。開発品は、他社製品に比べ、5μm以上の粒度比率が低く、1μm以下の粒度比率が高いことがわかった。付立筆による絵付試験の結果、運筆性はいずれも良好であった。

表1 緑及び黄緑、青の配合割合と焼成結果

フリットA (wt%)	発色材 (wt%)	焼成結果	
		光沢	発色
90	10	良好	薄い
85	15	良好	良好
80	20	不足	良好

表2 黄の配合割合と焼成結果

フリットA (wt%)	発色材 (wt%)	焼成結果	
		光沢	発色
85	15	良好	薄い
80	20	良好	薄い
75	25	良好	薄い
70	30	良好	良好
65	35	不足	良好

表3 赤の配合割合と焼成結果

フリットA (wt%)	発色材 (wt%)	焼成結果	
		光沢	発色
90	10	良好	薄い
85	15	良好	薄い
80	20	良好	良好
75	25	不足	良好

表1~3にフリットAと各色発色材の配合割合と焼成後の結果を示す。緑及び黄緑、青については、発色材含有割合が15wt%、黄については30wt%、赤については20wt%でそれぞれ光沢及び発色が良好であった。

表4 長崎県陶磁器上絵付協同組合加盟事業者による実証試験結果

事業所	緑			黄緑			黄			青			赤		
	運筆	光沢	発色												
A	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
B	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
D	△	△	○	○	△	△	△	○	○	○	△	○	△	△	△
E	○	△	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△	△

### 3.2 無鉛洋絵具の実用試験

以上の結果に基づいて調製した絵具を、長崎県陶磁器上絵付協同組合(以下、上絵付組合)に加盟する5事業所に配布し、実用試験を実施した。その結果を表4に示す。運筆性はいずれの色も一部△はあるがほぼ良好との判断であった。一方、焼成結果については、黄及び青はいずれの事業所においてもほぼ良好な結果が得られたが、緑及び黄緑、赤は、事業者で異なる結果となった。各事業所における焼成温度を調査した結果、750～800℃と幅広いことが明らかとなり、焼成温度が低い事業所で焼成した試料の光沢が不足していることがわかった。

次に緑及び黄緑、赤について、光沢向上を目的とした試験を実施した。試験方法は、フリットAと発色材に加え、フリットAよりも低融点であるフリットBも用い、前記と同様の方法で試料の作製及び評価を行った。なお、緑及び黄緑については、想定よりも低い焼成温度での光沢・発色及び密着状態も評価するため、焼成温度の条件に750℃も加えた。

表5に緑及び黄緑のフリット及び発色材の配合割合と焼成後の結果を示す。フリットA及びBと発色材の配合割合がそれぞれ55、30、15wt%のとき、光沢・発色ともに良好で、さらに密着状態で示すように材料の熱膨張差に由来する剥離なども認められなかった。表6に示す赤については、同様に60、20、20wt%の配合割合において光沢、発色、密着状態ともに良好であった。

上記の結果に基づいて調製した絵具を上絵付組合の事業所に配布し、改めて実用試験を実施した結果、運筆性、光沢、発色ともに良好と認められた。

### 3.3 転写紙による評価

最適配合割合に調製した絵具を転写紙メーカーに提供して作製した転写紙を用いて、上絵付試験を

表5 緑及び黄緑の配合割合と焼成結果

フリット A	フリット B	発色材 (wt%)	光沢・発色		密着状態	
			750℃	780℃	750℃	780℃
85	0	15	×	△	○	○
80	5	15	×	△	○	○
75	10	15	△	○	○	○
70	15	15	△	○	○	○
65	20	15	○	○	○	○
60	25	15	○	○	○	○
55	30	15	◎	◎	○	○
50	35	15	◎	◎	×	×

表6 赤の配合割合と焼成結果

フリット A	フリット B	発色材 (wt%)	光沢・発色	
			780℃	780℃
80	0	20	△	○
70	10	20	△	○
60	20	20	○	○
50	30	20	○	×

表7 各色の最適配合割合

	単位: wt%		
	フリットA	フリットB	発色材
緑	55	30	15
黄緑	55	30	15
黄	70	0	30
青	85	0	15
赤	60	20	20

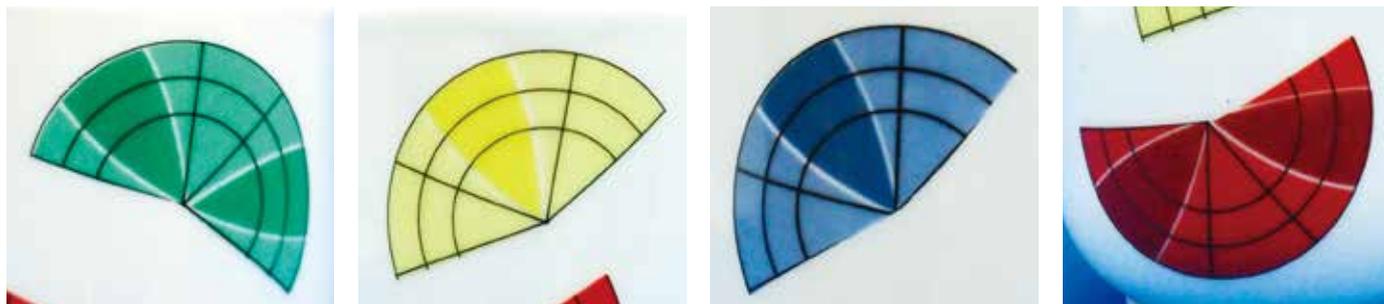


図2 転写紙の焼成試験結果

行った。転写紙を貼りつけて 780℃焼成した試験体の写真を図 2 に示す。剥離等の問題は認められず、光沢及び発色も良好であることが確認できた。

#### 4. まとめ

転写紙作製に用いる無鉛洋絵具の商品化を目的に、780℃以下で焼成でき、光沢や発色が良好な無鉛洋絵具 5 色(緑・黄緑・黄・青・赤)の開発を行った。

その結果、5 色すべてについて最適配合割合を見出すことができた。さらに実際に転写紙を作製して上絵焼成したところ、剥離等が発生することなく、

光沢及び発色ともに良好な結果が得られた。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、絵具の調合や運筆性の評価については、当センターの元職員である福永昭夫氏、諸隈彰一郎氏にご指導をいただいた。実用試験については、長崎県陶磁器上絵付協同組合の豊田泰光氏、浦川隆幸氏、林田孝男氏、濱田信幸氏、故中石勇二氏に多大なご支援をいただいた。ここに、深く感謝の意を表する。

長崎県窯業技術センター平成 26 年度研究報告 (第 62 号)  
平成 27 年 (2015 年) 12 月発行

**発行所** 長崎県窯業技術センター  
〒859-3726  
長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷 605-2  
**発行者** 佛田 正博  
**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** 株式会社 つじ印刷