

陶磁器産地における環境保全・アメニティ製品の開発

長崎県窯業技術センター

阿部 久雄

1. はじめに

長崎県窯業技術センターは、江戸時代に庶民の磁器をはじめて生産した波佐見の地に 1930 年に設置され、以来、陶磁器など窯業の技術支援のため、技術相談、依頼試験、設備機器開放、研究開発など、様々な業務に当たっている。長崎県の窯業は和飲食器に特化しており、その支援が設立以来の主たる目的であることに、過去も現在も変わるところはないが、時代とともに技術支援のあり方は変化していると感じている。筆者は 1979 年に長崎県窯業技術センターへ入所したが、その翌年には長崎県の和飲食器出荷額が過去最高となるなど、地元陶磁器業界の業績は好調であった。筆者に与えられた最初のテーマは、陶土の可塑性、泥漿のレオロジーであり、その後、釉薬の熱膨張と硬度、顔料などに取り組んだ。やがて 1980 年代の後半に入るとニューセラミックス研究の 1 大機運が全国的に盛り上がり、その波紋は最西端の長崎県にも及んだ。地元陶磁器業界ではニューセラミックス研究開発部会を組織し、セミナーやサンプル製作などを通して、参入可能な方向性を探っていた。そうした状況を受けて、センターでは従来の陶磁器素材を発展させたアルミナ強化磁器や、環境保全用セラミックスの研究を行うようになった。その後、平成のバブル期を経て陶磁器産業が低迷するなか、公設試験研究機関においても経済効果を伴う成果（売れる技術）が強く求められ、清潔、快適、低環境負荷などの機能をもつセラミックス製品の開発が行なわれた。本稿では、そうした陶磁器産業をめぐる社会環境の変化のなかで、筆者自身が携わったいくつかの研究開発をご紹介します。

2. 環境保全用セラミックス製品の開発

2-1 ムライト質多孔体の開発

多孔質セラミックスは素材に依らず、その気孔組織により分離、分散、吸収、担持等の機能性を付与できる材料技術である。筆者らは、分相、溶出処理によって作られる多孔質ガラスの製法に着想を得て、ムライト質多孔体の開発に取り組んだ。

液相焼結をする陶磁器の組織中には、しばしば、よく発達したムライ

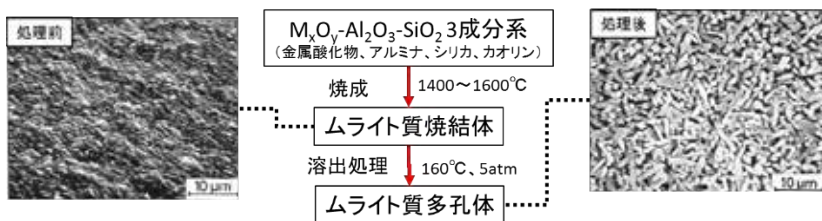


図1 ムライト質多孔体の製造プロセス

日本セラミックス協会九州支部「春季特別講演会予稿集、佐賀、2016-4-15、2016、p.1-7」より全文を転載

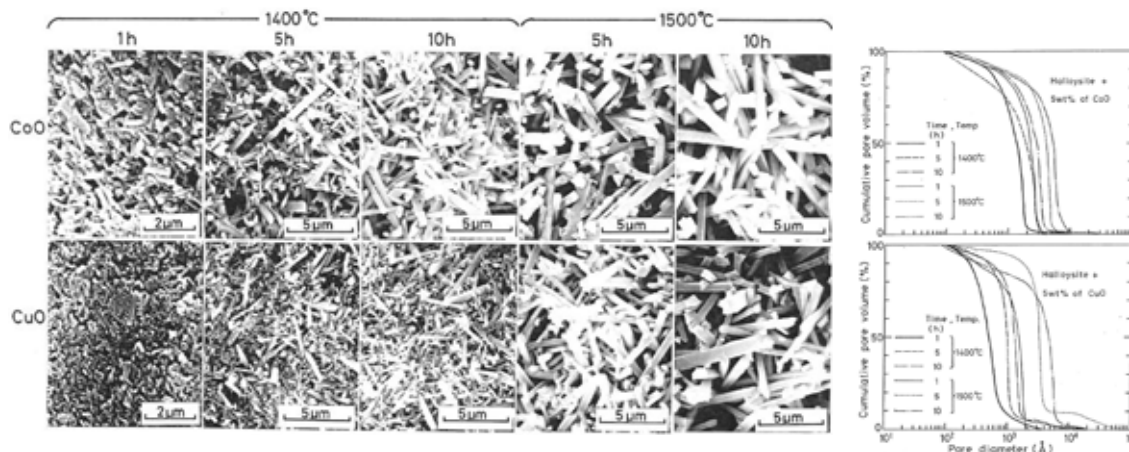


図2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MxOy}$ 3成分系焼結体からのムライト質多孔体
(金属酸化物、焼成条件による気孔径制御)

トの針状粒子が観察される。ムライト粒子の観察には、氷浴中でのフッ化水素酸によるエッチング処理が常套手段となっており、この手法をムライト質多孔体の製造法として発展させた¹⁾。

アルミナーシリカー金属酸化物の3成分系試料を一旦焼結させ、これを多孔体の前駆体として、オートクレーブ中、5NのNaOH水溶液を153℃、0.5MPaで接触させることにより、針状・柱状のムライト粒子からなるムライト質多孔体を作製した^{2),3)}。金属酸化物の種類と焼成条件によりムライト粒子の大きさを変化させると、その隙間としての気孔径を50～500nmの範囲で制御することができた。図2に金属酸化物としてCoO、CuOを用いたときの組織と気孔径分布の変化を示す⁴⁾。

この素材の気孔は針状・柱状のムライト粒子に囲まれた構造で、空隙率が50%超と大きく、気孔の屈曲率が1.4と小さいことにより、流体透過性に優れている。管状の精密ろ過フィルター、円盤状の液クロマトグラフ用ラインフィルターなどが製品化された(図3)。一方向に成長したムライト粒子から構成されるセラミックスフィルターを、溶出処理によって作製した例は他にないと思う。

2-2 牡蛎殻配合リン除去材の開発

長崎県には閉鎖性水域として代表的な大村湾がある。海水中のCODが環境基準を超過し、水域の類型指定が行われたことで、窒素及びリン除去対策も重要な課題となっていた。そこで、水産業廃棄物の牡蛎殻とシリカ廃棄物を主原料に用い、排水中のリン除去材を開発した⁵⁾。

牡蛎殻粉、廃シリカ粉、粘土の懸濁液にセメント用起泡剤、固化剤を加え、泡立ててクリーム状とし、型枠内で固化させた後、窯元の素焼炉により800～900℃で焼成した。自

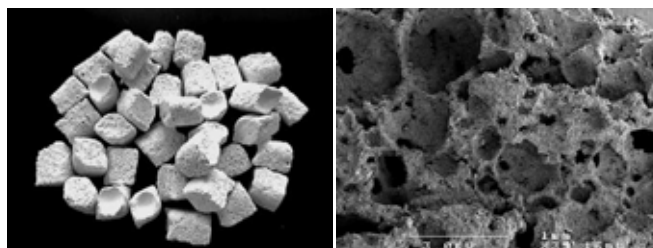


図4 牡蛎殻配合リン除去材の外観と泡状組織



図3 ムライト質多孔体による精密ろ過フィルター及び液クロ用ラインフィルター(白枠内)

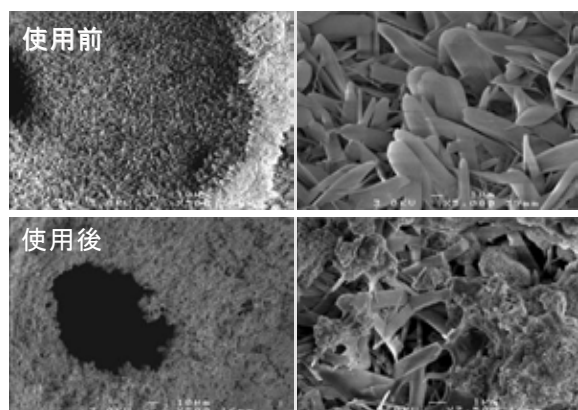


図5 リン除去材の使用前後の組織の変化

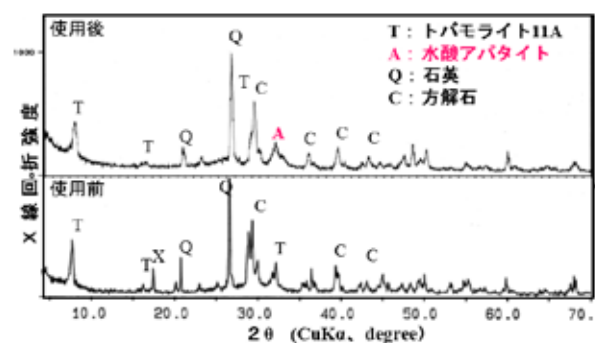


図6 牡蛎殻配合リン除去材の使用前後における結晶相の変化

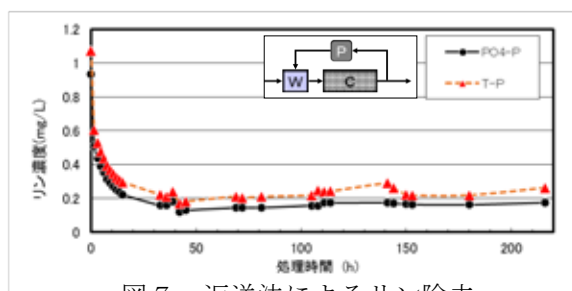


図7 返送法によるリン除去



図8 実証試験(大村湾南部浄化センター)

然消化による崩壊を防ぐため、飽水によって強制消化した後、水熱処理により 11 Å-トバモライトを合成した(図4)。このリン除去材は泡状の組織をもち、水中のリンを水酸アパタイトとして粒内に固定化する(図5、図6)。リン除去材中のカルシウム利用率(リン固定に使われたCaの割合)が32%と高いという特長もある⁶⁾。

また、同材の固定床カラムの入口付近は中性で、Ca濃度も低く、水酸アパタイト生成に好条件でないことから、カラム出口のCa濃度、pHがともに高い排水を入口側に返送し、Caとリンの反応性を改善する「返送法」を開発した⁷⁾。この方法により、長崎県衛生公害研究所と共同で、下水処理場の実排水を用いた実験を行い、空間速度 0.8h⁻¹、返送率 1/2 の条件で、リン除去率 80%を持続することができた(図7、図8)。

3. 快適・低環境負荷機能性製品の開発

3.1 粘土鉱物系抗菌・防カビ・防ダニ製品開発

抗菌は、細菌を長時間増やさないようにする技術と云われ、陶磁器分野では衛生陶器やタイルへ利用された後、食器への利用が検討された。長崎県では陶磁器業界からの要請により 1997年から研究に着手し、2000年に最初の特許を出願した⁸⁾。粘土鉱物と有機銀錯体を複合化した抗菌剤の作製法を産業技術総合研究所(以下産総研)の支援を得て導入した。陶磁器製品用の

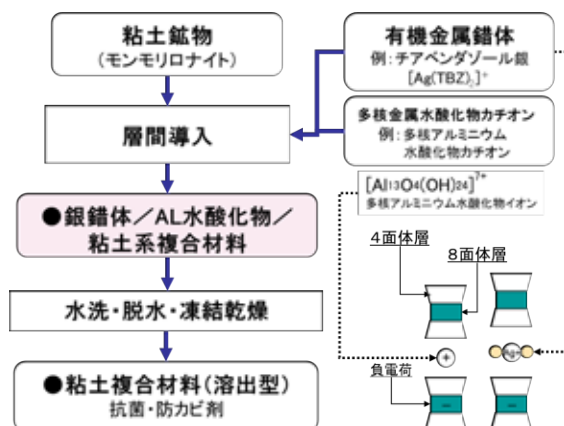


図9 陶磁器製品用抗菌剤の製造プロセス

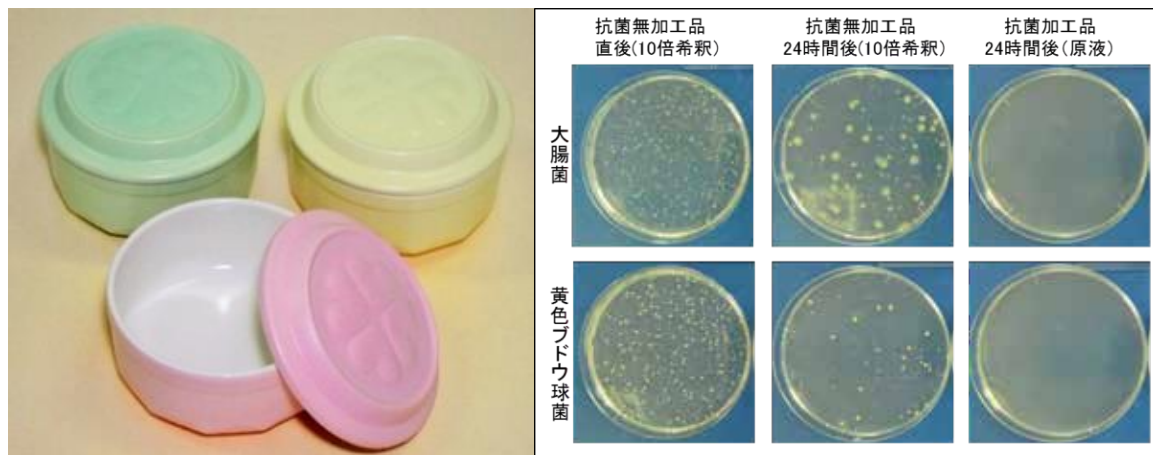


図 10 抗菌性陶器製容器と抗菌力評価結果（フィルム密着法 JIS Z 2801）

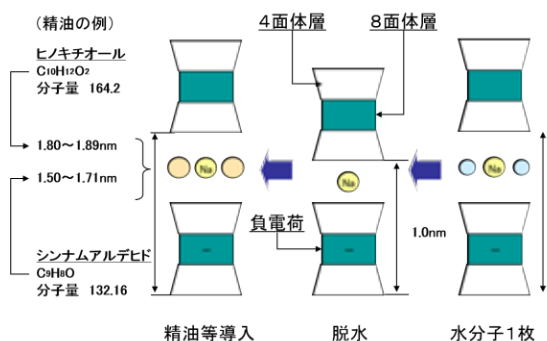


図 11 精油／粘土複合材料の模式図

表1 精油／粘土複合材料の防カビ力（最小発育阻止濃度 MIC:mg/l）

精油／粘土複合材料	供試菌株			
	<i>A. niger</i> コウジカビ	<i>P. citrinum</i> アオカビ	<i>Au. Pullulans</i> 黒色酵母	<i>R. oryzae</i> クモノスカビ
ヒノキチオール	15.6	50	31	16
ベンジルイソチオシアネート	125	100	50	>1000
オイゲノール	500	200	250	>1000
シナムアルデヒド	1000	250	500	>1000

表2 精油／粘土複合材料のダニ抑制（死亡率:%）

精油／粘土複合材料	日数			
	19	37	48	62
ヒノキチオール	100	100	70	70
シナムアルデヒド	100	100	50	50
オイゲノール	100	100	80	0
ゲラニオール	100	20	20	10

抗菌剤として耐熱性を高めるために、有機銀錯体に加え、Al や Zr の多核水酸化物カチオンを粘土の層間に導入した(図 9)。また、銀イオンの配位子には、当初、チアベンダゾール等の防カビ剤を用いていたが、天然物利用の試行錯誤から、カフェイン銀錯体が代用できることがわかった⁹⁾。上記抗菌剤は陶磁器釉に添加し酸化焼成するか、上絵付焼成で用いる。ネギなどを保存する陶器製容器の釉薬に抗菌剤を配合し、信頼感、安心感を高めた製品が販売されている(図 10)。

抗菌剤開発のプロジェクトを進めていたとき、大気中で効果のある材料を求められ、精油／粘土複合材料（蒸気型）を開発した¹⁰⁾。層間を脱水した粘土に、ヒノキチオールなど精油を直ちに接触させると、精油が層間に導入された。この方法で得られる精油／粘土複合材料は不安定なため、精油は層間から蒸気として徐放される。精油／粘土複合材料のカビ抑制能力を表 1 に、ダニ抑制能力（死亡率）を表 2 に示す。表 2 に示したダニ抑制（死亡率）は 1 カ月程度で減退するが、ダニ忌避の効果はさらに持続する傾向があり、ヒノキチオール／粘土複合材料はダニを 5 カ月間忌避することができた。カビ・虫よけ製品として実用化されている（図 12）。



図 12 精油／粘土複合材料製品

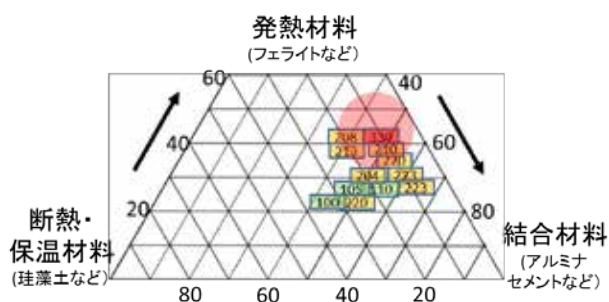


図13 不焼成フェライトヒーターの配合

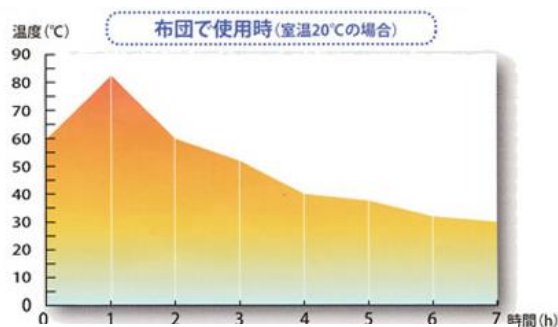


図14 電子レンジあんかの保温能力

3-2 環境負荷を低減する機能性製品の開発

21世紀は環境の世紀といわれ、循環型社会の構築に向けて、環境の3R（リデュース、リユース、リサイクル）など、環境負荷を低減する考え方が定着した。そうしたなか、製品の原材料、製造プロセス、製品の機能などが環境に配慮したものであることが、製品の付加価値としてユーザーに認識されるようになった。公設試には商品開発の技術相談が直接寄せられることが少なくない。以下に企業との共同開発の過程において、環境負荷低減の要素を織り込んで、商品化に至った事例を2例紹介する。

(1) 電子レンジあんかの開発

電子レンジは最も普及した家電の一つであり、電子レンジ加熱式の湯たんぽが販売されていたが、熱媒となるジェルが破裂する火傷事故があり、経済産業省が注意喚起を行った¹¹⁾。破裂の危険がない無機素材によるあんかの開発を企業から求められ、フェライトを発熱材料とし、珪藻土を蓄熱・断熱材とする不焼成ヒーターを共同開発した¹²⁾。このヒーターを磁器製の容器に封入し、あんか製品として実用化した(図15)。この製品において環境に配慮した点は、ヒーターを不焼成で製作するため、焼成設備、燃料コストが削減されたことであり、焼成歪やクラック等欠陥の発生からも解放された。ランニングコストにおいても、6分の加熱で7時間程度布団を温めることができ、電気代は1回約1円と低コストである。



図15 電子レンジあんか製品

(2) 低温固化陶土の開発

卵パック、イチゴパックなどを破碎・分解して作られるポリ乳酸オリゴマー（以下オリゴマー）が持ち込まれ、その活用により、低温度で固まる配合陶土を企業と共同で開発した¹³⁾。陶磁器で主に使用されている坯土は、骨材(石英)―媒溶材(長石)―可塑材(カオリン)の構成であるが、オリゴマー配合陶土は、骨材



図16 各種成形法による製作例

(石英・長石)ー結合材(オリゴマー)ー可塑材(粘土・セリサイト)の構成に整理できることを実験的に確認し、配合陶土を開発した。この配合陶土は、普通の陶土と同じ製土設備を用いて製作することができ、種々の成形法を同じように適用できる点が実用的である(図 16)。成形品を 200℃前後の温度で加熱すると、素焼品※の 2～3 倍の曲げ強さを発現することから(表 3)、製品の大きさや形状の自由度が増すと考えられる。そのほか、通常の素焼のように素地に含まれる鉄分による赤みがなく、様々な白さを表現することも可能である。(※ 素焼品の曲げ強さは約 9MPa)

表3 配合陶土の性質		
陶土配合系	曲げ強さ (MPa)	白色度 (%)
骨材-カオリン-オリゴマー系	9～12	76～95
陶土-オリゴマー系	12～16	84～87
陶土-カオリン-オリゴマー系	16～23	93～95



図 17 低温固化陶土による博多人形
(FOLMICS®, <http://folmics.jp/>)

また、環境配慮型素材の特長としては、まず使用済みポリ乳酸製品のリサイクル品であるオリゴマーを用いていること。200℃程度の熱処理により固化するため、焼成の熱エネルギーコストを大幅に低減できること。また、焼成を行わないことにより、粘土鉱物の構造が保たれており、不要になった素地は破碎し自然界に戻すと、やがて完全に土に帰ること、などが挙げられる。これまでにタンブラーや陶人形に活用されている(図 16、図 17)。

4. おわりに

公設試には地域産業の技術支援機関としての使命がある。技術支援には、生産管理や欠点防止など企業の生産活動に関わるものと、企業の新製品開発に関わるものなどがあり、本稿で紹介した数例は後者に当たるものである。大手企業の研究開発が基礎から実用化まで幅広く行われるのに比べ、中小企業の研究開発は、はじめから実用化を目指して行われることが多い。こうした中小企業と公設試の共同研究では、実用化への明確な目的意識の共有に加え、開発のスピードも求められる。さらに実用化の判定は、成果の経済効果が確認されて、はじめて「達成」と判断されるなど、実効性の検証も行われるようになってきている。一方、上記のように公設試の研究が実用化へシフトしても、その基礎となる要素技術や科学とのつながりは必要である。すると、そうした基礎的な蓄積が公設試の内部にない場合は、基礎的研究を担う大学や産総研に連携協力をお願いすることになる。オープンイノベーションの一つの形である。大学など教育機関での研究を修了して間もない研究者は、ニーズオリエントな実用化研究に戸惑いを感じることもあるかも知れないが、必要に応じて基礎的研究へ遡上することも、公設試の研究には必要となる。私自身は公設試の研究者として、企業、大学、産総研などの多くの方々と交流し、成果を共有できたことをこの上ない幸運と感じている。この場をお借りしてお礼申し上げる。

文 献

- 1) ムライト質多孔体の製造方法（酸処理法）、特許第 1602556 号.
- 2) ムライト質多孔体の製造方法（アルカリ処理法）、特許第 1862296 号.
- 3) 阿部久雄、関秀哉、他 2 名、セラミックス論文誌、97、604-11（1989）.
- 4) 阿部久雄、多孔質セラミックスの組織制御及び応用に関する研究、博士論文（長崎大学）（1992）、39-63.
- 5) 水質浄化材とその製造方法、特許第 4827045 号.
- 6) 阿部久雄、川井仁、高松宏行、セラミックス、46、128-130（2011）.
- 7) リン除去方法、およびリン除去装置、特許第 4649596 号.
- 8) 陶磁器製品用抗菌剤、特許第 3579636 号.
- 9) 粘土鉱物系抗微生物材料、特許第 5299750 号.
- 10) 粘土鉱物系複合材料、特許第 5489030 号.
- 11) リコール情報、電子レンジ加熱式湯たんぽ、経済産業省、2008 年 9 月 8 日.
- 12) 加熱保温具及びその製造方法、特許第 5181092 号.
- 13) 成形用組成物、特開 2015-086350.