

目次 Contents

01	研究の概要
03	●経常研究（報告） ①高齢者の生活特性に配慮した商品開発手法の構築
10	●経常研究（報告） ②製品のカラフル化に対応する釉薬の多色化技術の研究
14	●経常研究（報告） ③デジタル印刷技術を利用した転写紙作製技術に関する研究
21	●経常研究（報告） ④県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発
28	●人材養成事業（報告） ⑤ペタライトの熱膨張と加熱変化
33	●新製品・新技術共同開発事業（短報） ⑥モンゴル国の陶土の性状試験
37	●学協会誌等からの転載（資料） ○スタンプミルと水簸分級で精製した土橋セリサイトの陶磁器原料としての特長 ○乾式研磨法で作製した陶石の薄片と研磨片の観察（Ⅱ） ○EBSD法によるトリディマイト強化磁器中のトリディマイトと石英の判別 ○九州の陶石資源と成因の考察 ○天草陶石に粉碎にとってスタンプミルが効果的な理由 ○EBSD法によるシバリング破壊を起こした陶磁器素地中のクリストバライトと石英の判別

研究の概要

経常研究（報告）

①高齢者の生活特性に配慮した商品開発手法の構築（平成28年度～30年度）

－ 高齢者の身体特性及び食環境などに配慮した高齢者向け食器の開発 －

戦略・デザイン科 桐山 有司

高齢化率が急速に上昇する中で、高齢者市場もますます重要となることから、高齢者の生活特性に配慮した商品開発が必要となっている。本研究では、既存の福祉食器の使用評価を行い、要望、改善点をまとめ、試作品を製作し、試作品の評価・改良を行い、企業と共同で製品化を行った。また開発プロセスを実践ガイドとしてまとめた。

経常研究（報告）

②製品のカラフル化に対応する釉薬の多色化技術の研究（平成28年度～30年度）

陶磁器科 河野 将明、吉田 英樹

各色顔料を配合した色釉を陶磁器素地に施釉し量産窯（シャトル窯、省エネ型シャトル窯、ローラハースキルン（RHK））にて、SK8番、9番、10番で還元焼成し色釉の発色を観察した。シャトル窯、省エネ型シャトル窯では、焼成温度が低いほど発色は鮮やかで、光沢釉は製品化に問題はなかったが、RHK焼成では発色に変化が見られた。以上の結果を基に色釉原料の諸物性をデータベース化した。

経常研究（報告）

③デジタル印刷技術を利用した転写紙作製技術に関する研究（平成29年度～30年度）

陶磁器科 久田松 学、吉田 英樹

商品提案の効率化と高付加価値化を目的として、低コストで迅速な見本作製を行うため、レーザープリンタを利用した転写紙作製技術における、CMYK混合比による調色方法や、被印刷物形状に馴染みやすい転写紙の素材、転写紙形状などについて検討した。CMYKの調色により作製した焼成色見本は赤系や透明感のある色合、明清色以外は再現性に優れていた。また転写紙の素材はデジタル印刷用資材を選択したが、被印刷物の形状によりパターン構成の配慮が必要であった。

経常研究（報告）

④県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発（平成30～令和2年度）

環境・機能材料科 狩野 伸自

抗菌・防カビ機能を示す金属成分と、同成分を効率的に捕捉する金属捕捉剤を探索し、県内の窯業原料製品（粉末）を担体材料とする複合材料を作製した。複合材料の大腸菌と黒麹黴に対する最小発育阻止濃度は、それぞれ 50ppm、400ppm であった。結晶質シリカの表面に酸化チタンを担持した光触媒に複合材料を加えると、複合材料は光触媒の助触媒として働き、活性酸素種の生成能力が最大約 1.5 倍となった。

研究の概要

人材養成事業（報告）

⑤ペタライトの加熱変化について

戦略・デザイン科 武内 浩一

土鍋用坏土の加熱による反応過程を明らかにするため、天然ペタライト結晶の加熱による変化を、熱膨張、偏光顕微鏡、高温粉末X線回折により調べた。同結晶の熱膨張は1000℃と1150℃で著しく屈曲し、結晶構造の変化を示唆した。偏光顕微鏡観察では1050℃加熱で同結晶中に新しい相を認め、高温XRDでβ-石英型結晶相と確認できた。また、1200℃ではペタライトの原構造が失われ、数10μm程度のβ-スポデュメン型結晶相（固溶体微粒子の集合体）になることが分かった。

新製品・新技術共同開発事業（短報）

⑥モンゴル国の陶土の性状試験

研究企画課 阿部 久雄

モンゴル国立大学の産学官連携の一環として同国アルハンガイ県ホトント村の陶土2種類が提供され、その陶磁器原料としての性状について検討した。陶土はいずれも石英、雲母を主構成鉱物とし、アルカリ土類金属、アルカリ金属、鉄分を比較的多く含み、耐火度はSK3a~4a（約1150℃）であったため、有色の低火度原料に位置づけられた。両試料は単味で可塑性が認められたことから、電動ろくろにより茶碗形状品を成形し1100℃で焼成して試作品を得た。

一 経常研究一

高齢者の生活特性に配慮した商品開発手法の構築

一 高齢者の身体特性及び食環境などに配慮した高齢者向け食器の開発 一

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我が国において、高齢者の生活環境の改善と向上は、喫緊の課題であり、中でも高齢者の生活機能において自立性を維持することは重要なテーマとなっている。一方で、食器全体の市場も年々縮小し喫緊の対応が求められており、高齢者市場の重要性もますます高まると考えられる。今後、一般市場に限らず、高齢者市場への商品開発には、高齢者の好みを把握し、使い勝手や使い心地への配慮が必要不可欠となっている。

本研究は、当センターで平成26年度～27年度に実施した「高齢者のQOLを向上させる自助食器の開発」の継続的な研究として、高齢者の生活特性に配慮した食器を開発するためのプロセスについても検討を行い、開発プロセスをまとめるとともに、同手法をもとに、高齢者の生活特性に配慮した食器を開発した。市販されている既存の福祉食器を対象者に実際の食事でも試用してもらい、既存食器の課題及び食器に対する要望を調査した。調査結果をもとに試作品を製作し、評価と改良を繰り返すことで、高齢者の食器に対する課題や要望を把握し、高齢者の生活特性に配慮した一般食器の設えに近い食器を開発することができた。

キーワード：高齢者、商品開発、開発プロセス、アンケート調査、行動観察

1. はじめに

2018年の10月1日現在、日本の総人口は1億2,644万人となっている。65歳以上の人口は3,515万人となっており、総人口に占める割合（高齢化率）も28.1%となった。また、65歳以上の人口では、男性1,546万人、女性2,012万人(男女比3対4)となっている。¹⁾

人口の減少とともに、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高齢者市場が最も重要になると考えられている。また、これまでは、いかに長く生きられるかという平均寿命を伸ばすことが目標となっていたが、生活習慣病が増加する中、これからは生活の質を重視し、長くなった寿命を「心身に障害のない期間」として、健康で自立して暮らすことができる「健康な長寿」を実現していくことが、高齢者と社会にとって真に豊かな長寿社会の達成のために重要となると言われている。²⁾

高齢者向けの生活用具も、健康的に歳を重ねることを目的に、衰えた機能をサポートする商品が増えてきており、高齢者だからと「区別」せず「配慮」する商品へと変化してきている。また近年では、ユーザーが製品やサービスを利用することで得る体験や共感を意味するユーザーエクスペリエンス・デザインも重視されてきている。

しかしながら、既存の介護食器を含む福祉食器のほとんどは、機能が優先されているため、左右非対称の形状になるなど、一般の食器とは見た目も売場も「区別」されてしまい、使用者である高齢者の要望や満足度を満たすまでには至っていないのが現状である。これらの現状を解決し、高齢者の要望を満たす食器を提供するためには、高齢者の食器に対するニーズを調査・把握し、使い勝手や使い心地に配慮した食器を開発することが求められている。



図1 仕切りプレート(上段/メラミン製、下段/陶磁器製)



図2 マグカップ(上段/メラミン製、下段/陶磁器製)



図3 スプーン(上段左/メラミン製、上段右下段/金属製)

本研究では、開発の対象となる高齢者を、多少の身体的機能の低下(軽い麻痺や把持力の低下など)は見られるが、日常生活に支障がない概ね健康な高齢者とした。開発するアイテムについては、これまでの研究

では、リム付のプレート、リム付のボウル、茶碗、コップを開発したが、今回は、仕切りワンプレート、マグカップ、カトラリー(スプーン)を開発アイテムと設定し研究を進めた。研究の手順としては、①市販されている既存の福祉食器や介護食器を購入し、対象となる高齢者に実際の食事のシーンで使用してもらい、使用後の聞き取りによるアンケート調査や使用時の様子を観察することによって、使用時の不満や課題、要望などを把握した。②それらの結果をもとに試作品を製作し、試作品と既存品を高齢者に対し使用してもらい、使用後に聞き取り調査を実施して、試作品の改良を行なった。③3Dプリンタを用いて、試作・改良を複数回実施し、最終品は磁器製品を開発した。④開発品は産地企業と共同で製品化を行なった。⑤これまでの開発プロセスを実践ガイドとしてまとめた。

2. 方法

2.1 既存の福祉食器等の調査

市販されている既存の食器のうち、仕切りワンプレート、マグカップ、カトラリー(スプーン)を開発アイテムとし、それぞれ素材や機能の違う4種類を選んだ。仕切りプレートについては、市場の多くが磁器製もしくはメラミンなどのプラスチック製の食器であることから、それぞれの素材で仕切りの数や形状の違う食器を選定した(図1)。マグカップについても磁器製とメラミンなどのプラスチック製が多いことから、それぞれの素材で把手の形状が違う食器を選定した(図2)。スプーンについては、金属製、プラスチック製の素材のもので、左右用など機能の違うものを選定した(図3)。

既存の食器の調査については、長崎リハビリテーション病院に通院している高齢者及び知人や知人の家族の高齢者などの20名を対象に実際の食事の際に食器を使用してもらい、聞き取り調査及び調査用紙への記入を行なった。調査用紙は、持ちやすさ、掬いやすさなど、それぞれの食器に必要な機能やサイズ、大きさ、重さなどの項目について、4段階の尺度によるSD法で記入してもらい、併せて自由回答による個別の意見も記入してもらった。

2.2 試作品の作製と調査・改良

市販されている既存の食器の調査結果から、それぞれのアイテムについて、形状、サイズ、仕様などを



図4 石膏粉末固着造形型3Dプリンタで試作した食器

検討し、3DCADソフト (AppliCraft製 Rhinoceros) を用いて形状データを作成。形状確認のため当センター保有の石膏粉末固着造形型の3Dプリンタ(Z Corporation製 ZPrinter 310 Plus)で形状を作製した(図4)。仕切りプレートについては、既存食器の調査結果から、煮物やドレッシングなど液状のものを含む食材を仕切るタイプと、固形のを仕切るタイプの2種類の仕切りの高さを設定し、持ちやすさも考慮してリム付の仕切りプレートを試作した。マグカップについては、把手の片側がテーブル面に接地するタイプのハンドルと、指が一本入る四角状のハンドルのマグカップで、誤嚥防止や中身の温度が直接伝わらないよう二重構造のボディのマグカップを試作した。スプーンについては、握った際に手の中で安定するよう柄の部分五角形の形状とし、つぼ(掬う)の部分通常のテーブルスプーンサイズよりも少し小さめのサイズとした。これは医師からの助言で、高齢者の多くは、スプーンで掬った食材を全て口に入れてしまうため、誤嚥しやすいことがあるとのことから、つぼ部分のサイズを小さめに調整した。また全体のサイズも重心バランスに注視して検討した。

試作品のサイズについては、(一社)人間生活工学研究センター発行の「日本人の手の寸法データ2010」³⁾及び「日本人の人体寸法データブック2004-2006」⁴⁾の高齢者の手の寸法も参考にしながら検討した。

石膏造形型の3Dプリンタで食器のサイズや形状などを確認し、ABS樹脂造形型3Dプリンタ(Stratasys社製 Object Eden 260VS)で造形し、掬うなどの機能的な評価を行なった。機能面の評価及び食器の主観的な評価については、既存品の調査を実施した高齢者の被験者のうち、病院通所の6名に対して評価を実施した。

2.3 製品化とプロセスの構築

3Dプリンタで試作・改良を行い、仕切りプレート

及びマグカップについては、波佐見焼の窯元と共同でスプーンについては、県内建設工事業社の木製品加工事業所と共同で製品化を行なった。

高齢者の生活特性に配慮した食器を開発するための開発プロセスについては、これまでの研究で得た知見も含め、開発プロセスを実践ガイドとしてまとめた。

3. 結果と考察

3.1 既存の福祉食器等の調査

市販されている既存の食器の調査については、長崎リハビリテーション病院の協力で、病院に通院している高齢者を対象に、病院で実施されている給食会へ食器を持ち込み、実際の食材を盛りつけて食事を摂ってもらった。調査の前に、病院の医師や作業療法士の方に、調査の趣旨、各食器の違いなどを説明して彼らも含め食器を使用してもらった。事前に指導員や補助員が把握することで、高齢者の方が間違った解釈で回答することもなく、効率的に実施することができた。また、知人や知人の家族の高齢者などには、事前に説明し調査用紙とともに自宅に1週間程持ち帰って食事の際に使用してもらい、食器と調査用紙を回収した。

仕切りプレートについては、多くの通所の高齢者が、病院などで使われているメラミン製の施設食器のイメージがあり、仕切りプレートを使用すること自体に抵抗感を表していた。一方、自宅で使用した高齢者のうち、家族と同居の高齢者は、簡単に個別の盛り付けができて便利だったとの回答もあった。マグカップについては、陶磁器製、メラミン製のマグカップで、それぞれボディ本体よりも大きめの把手が付いているタイプのもと、把手の片側がテーブル面に接地するタイプのを調査した。ボディ本体よりも大きめの把手が付いているタイプのは、飲み口よりも把手がやや上方にあるため、口に近づけて飲む際に少し溢してしまうなど、飲みづらさを感じていた。この原因は、

通常、マグカップや湯のみなどの飲料用の容器は、持つ部分よりも飲み口が上に付いているため、感覚的にその位置関係で傾けてしまい、自己身体認識の不一致が起こるため使いづらさを感じているとのことである。把手の片側がテーブルに接地するタイプのものは、把手を持つ、ボディを持つなど、持ち方に自由度があり、高評価を得ていた。スプーンについては、メラミン製、金属製の素材で、金属製は、柄がプラスチック製のもの、柄が中空で軽量のもの、右利き用左利き用と利き手によって形状が異なるものを準備し、調査を行なった。スプーンの形状としては、柄の部分が平たいものについては、多くの高齢者が使いにくいと感じていた。また、メラミン製のスプーンがつぼの部分と柄の部分との角度がほとんどないため、掬う際に使いにくいと感じていた。少数ではあるが、金属製のスプーンは、食器に当たった際の音や感触が不快であるとの意見もあった。

これらの意見をもとに、各アイテムのコンセプト、サイズ、仕様などを検討し、評価用のモデルを試作した。

3.2 試作品の作製と調査・改良

高齢者の生活特性に配慮した食器の開発プロセスについては、これまでの研究で得た知見も含め、本研究で検証した開発プロセスをもとに検討を行い、開発プロセスを実践ガイドとしてまとめた。

3Dプリンタで出力した試作品については、石膏粉末固着造形型の3Dプリンタで形状などの確認を行なった後、ABS樹脂造形型3Dプリンタで機能評価用の試作品を作製した。試作品は、病院通所の高齢者を対象に、それぞれの食器の外観、サイズなどについての主観的な聞き取り調査を行い、持つ、掬うなどの機能については、小豆や乾燥ショートパスタなど食材を模した材料を使用し聞き取り調査を行なった。

仕切りプレートについては、既存品の調査の回答に、施設用食器に見え、使用に抵抗感があったことから、楕円型のフォルムで仕切り部分の高さが低いタイプとワッパ型のフォルムで器の深さも深く仕切りの部分の高さも高いタイプを考案し、聞き取りを行なったが、楕円型のタイプは、見た目もこれまでの仕切りプレートに近かったため、施設用食器の印象を与えた。ワッパ型は、施設用食器には見えないが、仕切りが高かったため、料理によって仕切りの高さを変えたり、仕切り自体の数を変えられないかとの意見が出た。これら

の意見をもとに、中子の食器のアイデアを取り入れ、ベースのプレートに仕切りとなる中子の食器を組み合わせるタイプを検討した(図6)。

マグカップについては、誤嚥防止や直接中の温度が伝わらないよう二重構造のボディで、把手の片側がテーブル面に接地するタイプのハンドルのマグカップと、指が一本入る四角状のハンドルのマグカップの2種類を試作した。二重構造のボディは、内側に傾斜が付いているため、あまり首を傾げなくてもマグカップを傾けるだけで、内容物を飲めるようになっており、二重構造であるため、熱いお茶などを入れた際に器に手が触れても火傷などをしにくく、中身の温度が冷めにくく冷たいものも温くなりやすい構造となっている。これらの機能については特に評価が高かった。また、把手の片側がテーブル面に接地するタイプのハンドルのマグカップは、ハンドルを握る場合、ボディを握る場合と手の状況(症状)によっても汎用性が高く、こちらも高評価であった。マグカップについては、汁椀としても使いたいと希望する意見もあったため、スプーン碗にも使用できるような形状も検討した(図7)。



図6 ABS樹脂で試作した仕切りプレート



図7 ABS樹脂で試作したマグカップ



図7 ABS樹脂で試作したスプーン



図8 柄の角度を検出したスプーン

スプーンについては、既存品の調査の回答に、つぼの部分と柄の部分との角度についてのコメントがあり、食器の形状や深さ、食材の状態を考慮し、扱いやすい角度を検討するため、 8° 、 13° 、 18° 、 23° の5度ずつ傾きの角度を変えた4段階のスプーンを製作し(図8)、角度の違いによる扱いやすさについて主観評価を行なった。今回、開発する仕切りプレート及び既存の食器に対し各角度のスプーンで実験し、中でも 18° が扱いやすかったことから、 18° でスプーンを設計した。スプーンは、ABS樹脂造形型3Dプリンタで試作・改良を行った。

3.3 製品化とプロセスの構築

3Dプリンタで試作・改良を行なった仕切りプレート及びマグカップについては、陶磁器製の最終試作品を、スプーンについては、木製の最終試作品を製作し、長崎リハビリテーション病院で月に一度開催されている、通所の高齢者が自分達で調理し試食する給食会に、開発した食器を持ち込んで料理を盛り付け、実際に食事を取りながら聞き取り調査を行なった。対象は、試作品の評価と同様に、既存品の調査を実施した高齢者の被験者のうち、病院通所の6名に対して評価を実施した。最終評価は、食器の重量も含め、サイズ、持ちやすさ、扱いやすさ、飲みやすさなどの機能面での主観的な評価を実施した。

仕切りプレートについては、仕切りのないベースプレート(図9)及び同サイズの3つに仕切ったプレートを製作し、その仕切りのサイズにそれぞれ合う中子の長角プレート及び角プレートを製作した。仕切りプレートは、やや重く感じるが、片手で食事をする場合でも、適度な重量で片手でも食器が動きにくく、リム

の玉縁やスリットは持ちやすいとの評価を得た。また、中子の角プレートと長角プレートは側面の立ち上がりの切り返しが扱いやすいとの評価を得た。

マグカップについては、本体が二重構造で片側がテーブル面に接地するハンドルタイプのマグカップを製作した。マグカップも二重構造や片側がテーブル面に接地するハンドルが持ちやすく飲みやすいとの評価を得た。

スプーンについては、つぼ部分を一般的なスプーン形状とスコップのような形状の2種類の木製のスプーンを製作し、スプーンについても、五角形の柄が手に収まりが良く、小さめのつぼ部分も扱いやすく食べやすいとの評価を得た。

高齢者の生活特性に配慮した食器の開発プロセスについては、本研究で開発した食器アイテムの開発プロセスをもとに検討を行い、開発プロセスを実践ガイドとしてまとめた。



図9 陶磁器製の仕切りのないベースプレート



図10 陶磁器製の仕切りプレート



図15 スプーン(ツボ部 丸形)



図11 陶磁器製の中子の長角プレート



図14 陶磁器製の二重構造のマグカップ2



図12 陶磁器製の中子の角プレート



図13 陶磁器製の二重構造のマグカップ1

4. まとめ

今回の研究開発のまとめとして、以下の3点の成果を得られた。

1. 今回調査した既存品の福祉食器について、高齢者の要望、改善点などを把握することができた。
2. 調査の結果、仕切りプレート、マグカップ、スプーンについて、形状やサイズ、機能を検討し試作・改良した結果、高齢者の生活特性に配慮し高齢者の要望を満たした一般食器に近いしつらえの食器を開発することができた。

3. 企業と共同で高齢者向けの食器を製品化することができ、開発プロセスを実践ガイドとしてまとめることができた。

参考文献など

- 1) 平成30年版 高齢社会白書. 内閣府, 2018
- 2) 平成12年度版厚生白書. 厚生労働省, 2000
- 3) 日本人の手の寸法データ, 一般社団法人 人間生活工学研究センター, 2010
- 4) 日本人の人体寸法データブック, 一般社団法人 人間生活工学研究センター, 2004-2006



図16 スプーン (つぼ部 平形)

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及び作業療法士の方々、人間生活工学研究センターの畠中様他、調査に協力して下さった長崎リハビリテーション病院をはじめ高齢者の方々、共同で試作及び製品化に協力して下さった(有)アイユーの小柳様、(株)中善の中尾様、(株)清山の瀬井様、(株)富建の松川様、立石様、並びに関係者の皆様に厚く感謝いたします。



図17 商品開発実践ガイド

今後は販売を担う企業(波佐見焼の商社)と商品化を図り、福祉市場、高齢者市場に加え、一般市場での販売を行う予定である。また、実践ガイドとしてまとめた開発プロセスについては、県内企業の高齢者向け商品開発において、高齢者への配慮点、開発のノウハウなどを支援し、県内企業の商品開発力の強化を図る。

一 経常研究 一

製品のカラフル化に対応する釉薬の多色化技術の研究

一市場のニーズに対応した色釉の開発とそれを用いた製品の品質管理技術の確立一

陶磁器科 河野 将明、吉田 英樹

要 約

安定した色釉製品製造技術の支援や色釉カラーバリエーションの提供、適切な品質管理技術の支援を目的として、釉薬の多色化、天草素地の品質管理および量産焼成窯による焼成管理技術の開発を行った。その結果、釉薬の種類、色、顔料添加量、焼成温度、焼成雰囲気、焼成炉の種類に基づく1530種の色釉試料を得ることができた。また、天草素地の品質管理においては、陶土メーカーごとに各種焼成条件に基づく焼成呈色データを、量産焼成窯による焼成管理においては、企業が保有するシャトル窯、省エネタイプシャトル窯、及びローラーハースキルンにおける焼成特性をそれぞれ把握することができた。

キーワード：陶磁器、色釉、カラーバリエーション、天草素地、品質管理

1. はじめに

経済産業省の工業統計に基づく長崎県の陶磁器製和飲食器出荷額とシェアの推移を図1に示す。出荷額は対前年比10%前後の減少が続いたが、平成23年を境に増加に転じ、回復傾向を示している。一方、シェアは平成23年に落ち込みはあるものの年々増加しており、平成15年に11.5%だったシェアが平成29年には17.4%まで伸びている。これは、従来の伝統的なデザインから近年のカジュアル志向にマッチしたカラフルなデザインにいち早く転換したことが大きな要因と考えられる。

しかし、カラフルなデザインを支える色釉の発色の不安定性や、色釉を使用したことによる製品の破損や亀裂の発生などが顕在化している。また、色釉の原料となる着色顔料メーカーの廃業や釉薬原料鉱山の閉山など、原料入手の不安定化も危惧されている。

そこで本研究では、安定した色釉製品製造技術の支援や色釉カラーバリエーションの提供、適切な品質管理技術の支援を目的として、釉薬の多色化、釉薬と天草素地の品質管理および製品の焼成管理技術の開発を行った。

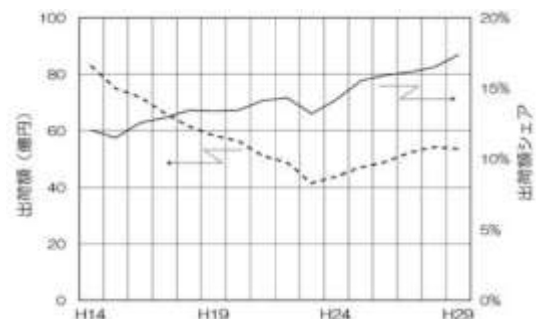


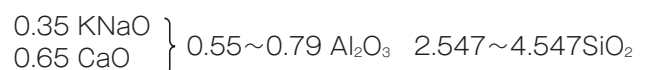
図1 長崎県の陶磁器製和飲食器出荷額とシェアの推移

2. 試験方法

2-1 色釉の多色化試験

2-1-1 色釉テストピースの作製

本研究で用いる基礎釉は、光沢釉とマット釉の2種類とした。それらの組成は当センターが保有する釉薬データベースを参考に、以下のゼーゲル式で示す範囲から選定した。



原料には、益田長石、石灰石、ニュージーランドカオリン、珪石を用いた。

表1に色釉テストピースの作製条件を示す。

表1 色釉テストピースの作製条件

釉薬の種類	色	顔料添加量	焼成温度	焼成雰囲気	焼成炉の種類
光沢釉 (石灰釉)	赤	0.5%	1300℃	還元雰囲気	シャトル窯
	橙	1.0%	1280℃		ローラーハースキルン
	黄	1.5%	1250℃		
艶消し釉 (マット釉)	青	5.0%	1230℃	酸化雰囲気	シャトル窯
	灰	7.5%	1200℃		電気炉
		10.0%			

2-1-2 色釉の物性評価

色釉の発色性を検討するため、分光測色計（ミノルタ製CM-3700d）を用いて、JIS Z 8781:2016 に準拠した XYZ 表色系に基づく色度座標 xy を測定した。

$$W = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}}$$

2-2 天草素地の焼成呈色評価

長崎県及び佐賀県の陶土メーカーが販売している撰上、撰中、撰下の天草陶土を一旦110℃で乾燥し、その乾燥粉末をハンドプレス機で直径20mm、高さ8mmの円柱状に成形した。成形体を1200、1230、1250、1280、1300℃でそれぞれ還元及び酸化焼成して試料とした。

焼成呈色は、分光測色計（ミノルタ製CM-3700d）を用いて、次式で求めたハンター白色度により評価した。

2-3 量産焼成窯による色釉試作品の焼成試験

波佐見陶磁器工業協同組合加盟の組合員の協力の下、3種の量産用焼成窯による色釉試作品の焼成試験を実施した。

湯飲みに5色の色釉を施釉した試料を、長崎県内で一般的に用いられているシャトル窯、省エネタイプシャトル窯、及びローラーハースキルンにおいて、普段各社が用いている焼成パターンで焼成を行い、焼成品の発色を目視にて確認した。各量産焼成窯の写真と特徴を図2に示す。




シャトル窯	省エネタイプシャトル窯	ローラーハースキルン
		
内張：耐火レンガ 焼成時間：10～15時間 産地ではもっとも一般的な窯	内張：断熱ボード 昇降温度が速い 燃料ガス使用量がシャトル窯より1/3低減 これから普及が進む窯	24時間連続操業可能 迅速焼成 焼成時間：4～6時間 大量生産向け

図2 各量産焼成窯の写真と特徴

3. 結果および考察

3-1 色釉の多色化試験

5色の顔料の割合を変えて添加した光沢釉を施釉した試料を、1300℃で還元及び酸化焼成した試料の写真を図3に示す。

各色とも添加量の増加に伴って、発色濃度が増加している。また、還元焼成と酸化焼成を比較すると、彩度が異なることがわかった。一例として赤色顔料を5%添加した試料の色度測定を行った結果、表2に示すように還元焼成において酸化焼成よりも彩度の指標となる L^* 値が低くなる結果となった。

以上のように、すべての色釉試料について色度測定を行うとともに、新たな顔料メーカーから入手した顔料16種についても同様に多色化試験を実施した結果、最終的に1530種の色釉試料が得られた。

色度分布の一例として1300℃焼成試料の色度分布図を図4に示す。各温度での色度分布が得られたことで、焼成条件に応じた発色の予測や、混色による多色化の効率的な探索などへの活用が期待できる。

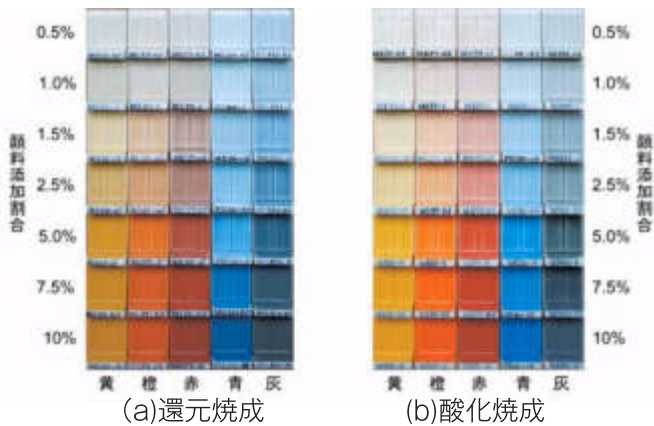


図3 色釉の多色化試験結果

表2 赤色顔料を5%添加した試料の色度測定結果

	還元焼成	酸化焼成
L^*	36.32	46.40
a^*	30.89	42.32
b^*	18.36	22.83

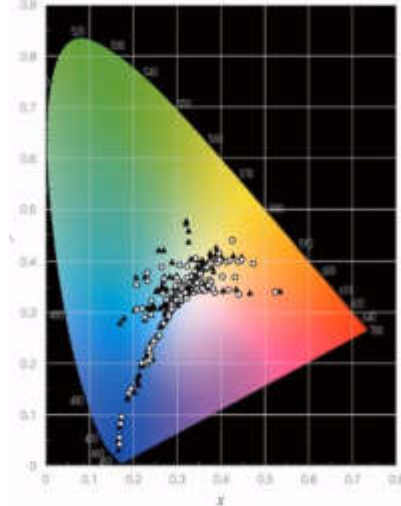


図4 1300℃焼成した色釉試料のxy色度分布

3-2 天草素地の焼成呈色評価

1300℃で還元及び酸化焼成した試料の写真を図5に示す。陶土のグレードが同じであっても陶土メーカーによって焼成呈色が異なることを把握することができた。

横軸に酸化焼成、縦軸に還元焼成した試料の白色度をプロットしたグラフを図6に示す。

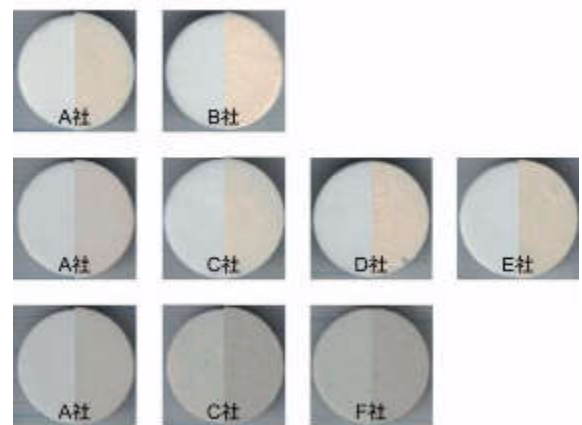


図5 天草陶土の1300℃焼成における焼成呈色 (写真の右半分が還元焼成、左半分が酸化焼成)

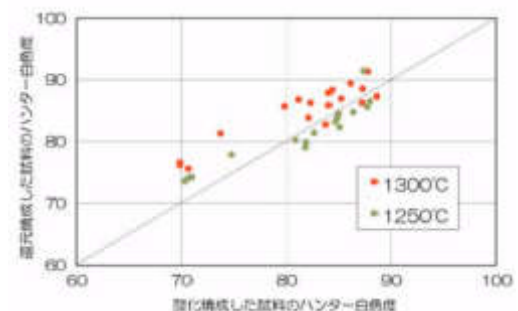


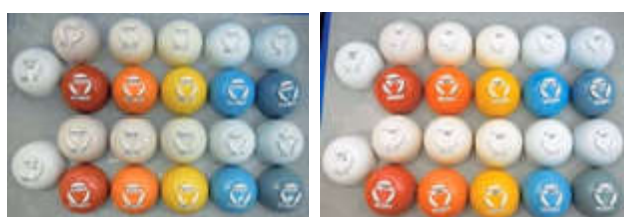
図6 還元および酸化焼成した試料の白色度

1250℃で焼成した試料は、焼成雰囲気による違いはあまりなかったが、1300℃焼成試料では還元焼成の方の白色度が高くなることがわかった。すなわち、還元焼成する場合、焼成温度が高い方がより白く焼き上がることが示された。

3-3 量産焼成窯による色釉試作品の焼成試験結果

図7に3種類の量産焼成窯で焼成した色釉試作品の写真を示す。

シャトル窯および省エネタイプシャトル窯では、焼成温度が低いほど発色は鮮やかで、光沢釉は製品化に



(a) シャトル窯

(b)省エネタイプシャトル窯



(c)ローラーハースキルン

図7 量産焼成窯で焼成した色釉試作品

問題なかったが、ローラーハースキルン焼成では発色に変化が見られた。以上の結果を基に色釉原料の諸物性データをデータベース化した。

4. まとめ

- 1) 安定した色釉製品製造技術の支援や色釉カラーバリエーションの提供、適切な品質管理技術の支援を目的として、釉薬の多色化、天草素地の品質管理および量産焼成窯による焼成管理技術の開発を行った。
- 2) 釉薬の多色化技術においては、釉薬の種類、色、顔料添加量、焼成温度、焼成雰囲気、焼成炉の種類に基づく1530種の色釉試料を得ることができた。
- 3) すべての色釉試料の色度データから色度分布が得られたことで、焼成条件に応じた発色の予測や、混色による多色化の効率的な探索などへの活用が期待できる。
- 4) 天草素地の品質管理においては、陶土メーカーごとに各種焼成条件に基づく焼成呈色データを把握することができた。
- 5) 量産焼成窯による焼成管理においては、企業が保有するシャトル窯、省エネタイプシャトル窯、及びローラーハースキルンにて焼成試験を行い、それぞれの窯の焼成特性を把握することができた。

一 経常研究 一

デジタル印刷技術を利用した転写紙作製技術に関する研究

陶磁器科 久田松学、吉田英樹

要 約

低コストで迅速な見本づくりを可能にし、商品提案の効率化と高付加価値化を図ることを目的に、デジタル印刷技術を利用した無機顔料トナーによる上絵転写紙作製技術について検討した。産地で使用されている絵具の調査を基に、使用頻度が高い絵具を選定・焼成した試料と、CMYKの混合比によりレーザープリンタで出力・焼成した試料の $L^*a^*b^*$ 値を比較しながら、同等の発色になる様にCMYKの混合比を変えて調色した。しかし、 $L^*a^*b^*$ 値の比較により色差を0にすることは困難なうえ、非常に時間が掛かるため、視覚的に焼成色を確認できる、CMYKの混合比による3,600色の焼成色見本を作製して検討した。その結果、特に赤系（西洋赤、鉄赤など）や透明感のある色合、純色に白を加えた明清色の発色が弱いことが判った。また、被印刷物の形状に馴染みやすい転写紙の素材や形状について検討した。素材については、デジタル印刷用とスクリーン印刷用のベース紙やカバーコート(OPL)の比較により、時間とコストを考慮して、デジタル印刷用資材が有効であると判断した。転写紙形状では、三次曲面の平面展開は困難なため、被印刷物の形状を縦や横に分割した転写紙形状の貼り合せによる構成を検討したが、転写紙の周囲には絵具のめくれ防止のためにカバーコートのみ糊代部分が必要であり、焼成後は模様の繋ぎ目部分が白く抜けるため、パターン構成を考慮する必要がある。

キーワード：商品見本、迅速化、低コスト化、無機顔料、デジタル印刷、上絵転写紙

1. はじめに

磁器製品の印刷による模様展開は、提案段階からパッド印刷やスクリーン印刷用の版を作製して見本づくりをするケースがある。スクリーン印刷では、原稿作成や版下(ポジフィルム)作製、製版(紗張り)、感光乳剤塗布、露光、洗浄)、絵具調整、印刷の各工程を経て転写紙が完成するが、模様のサイズや配置、配色等に変更がある場合は、原稿から作り替える必要があり、時間とコストが掛かるため迅速な提案ができないという課題がある。

本研究では、特に手描きでは手間が掛かる模様や多色模様、フルカラー模様などについて、低コストで迅速な見本づくりを可能にし、商品提案の効率化と高付加価値化を図ることを目的として、デジタル印刷技術を利用した上絵転写紙作製技術を検討した。本技術はパソコンに取込んだ手書き模様やパソコンで作成した模様、デジタルカメラで撮影した写真画像などのデジ

タルデータを、レーザープリンタで上絵用の無機顔料トナーをベース紙に印刷し、カバーコートを熱圧着して転写紙を作製する技術である。図1はスクリーン印刷とデジタル印刷の転写紙作製工程を比較したものである。

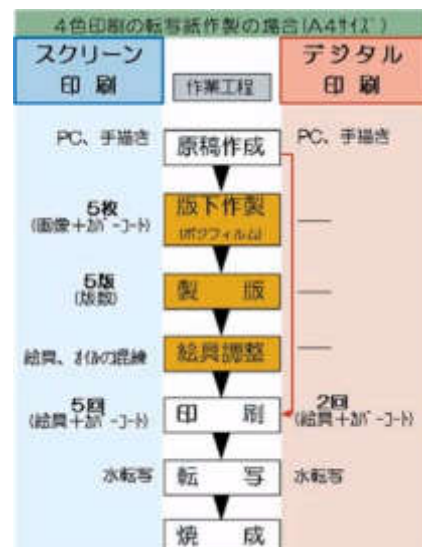


図1 転写紙作製工程の比較

2. 研究内容

2.1 産地で使用頻度の高い絵具の検討

本技術は、レーザープリンタを用いた迅速で低コストな見本づくりのための技術であり、商品化決定後は、スクリーン印刷やパッド印刷を使った生産になるため、見本品の発色を産地で使用される絵具の発色に合わせる必要がある。そのため、産地で使用される絵具の色を数値化し、無機顔料トナーを使ったレーザープリンタで再現するための調色方法について検討した。

(1) 産地で使用頻度が高い絵具の調査

産地で使用頻度が高い絵具を選定するため、カラフルな絵付商品を生産する窯元を中心にアンケートと訪問による聞き取り調査を実施した。調査内容は、上絵具と下絵具について各社で使用頻度が高い順に各5種類の絵具の名称、品番、メーカー、購入先を調べた。

(2) 選定色の数値化と調色方法

選定した32種類の絵具は、スクリーン印刷により転写紙を作製し、焼成後に分光測色計(MINOLTA CM-3700d)を用いて、各色の $L^*a^*b^*$ 値を求めた。

一方、レーザープリンタにより上絵用無機顔料トナーをCMYK混合比で調色した32色の転写紙を作製、焼成して $L^*a^*b^*$ 値の測色を行った。その後、選定した絵具の焼成色と無機顔料トナーの調色による焼成色を合わせるため、 $L^*a^*b^*$ 値の色差(ΔE^*ab)を0に近づけるCMYK混合比の調整を行い、転写紙作製、焼成、測色を繰り返し行った。

(3) 焼成色見本の作製

調色の時間短縮を図るため、焼成後の発色を視覚的に確認することができる3,600色の焼成色見本を作製した。デジタル印刷技術では、無機顔料トナーのC(シアン)、M(マゼンタ)、Y(イエロー)、K(ブラック)の混合比によって色をつくるため、各色10~100までを10間隔で混合することとし、2色混合(CM、MY、CY)、3色混合(CM+Y、MY+C、CY+M)、及びCMY単色と黒の混合(CK、MK、YK)による焼成色見本を作製した。

2.2 作業性の良い転写紙の素材と形状の検討

ベース紙と絵具やカバーコートとの相性は、転写紙を作製する上で重要な要素である。ベース紙は、印刷時

に絵具の密着性が良いことや、転写紙を水に浸した際、水分を吸収し、絵具とカバーコートがベース紙からスムーズに剥離することが望ましい。また、被印刷物の曲面に転写紙を貼るために、カバーコートには柔軟性と破れにくい強度が必要であるが、反面、柔軟性があり過ぎるために転写紙貼り付けの際に発生する模様の変形が懸念される。このような素材的な適正に加えて、被印刷物の形状に馴染みやすい転写紙の形状も必要となる。

(1) ベース紙、カバーコートの比較

デジタル印刷用とスクリーン印刷用の2種類のベース紙と4種類のカバーコートの組合せについて、レーザープリンタで無機顔料トナーを印刷した転写紙を作製し、ベース紙の吸水性、絵具やカバーコートの剥離性の他、カバーコートの柔軟性や伸び、端部の密着性などについて比較検討した。使用したベース紙、カバーコートは以下のとおりである。

○ ベース紙 (2種類)

- ・デジタル印刷用 (厚さ=113 μ m)
- ・スクリーン印刷用 (厚さ=218 μ m)

○ カバーコート (4種類)

- ・デジタル印刷用ラミネート紙 (Flux有り)
- ・スクリーン印刷用OPL (LO-177H/一般陶磁器用)
- ・ " (LO-176SY/一般陶磁器用)
- ・ " (LO-210/一般陶磁器・ガラス用)

(2) 被印刷物の形状に適する転写紙の形状

全面模様や連続模様を前提に、被印刷物の形状に馴染みやすくスムーズに貼るための転写紙形状について検討した。3Dスキャナーで被印刷物形状を読み取り、平面に展開する方法や複数に分割した転写紙を三次曲面に貼り合せて全面模様や連続模様にするための方法を検討した。

3. 結果と考察

3.1 選定色の数値化と調色方法

産地で使用されている絵具を調査した結果、18社から回答があった118種類(上絵具37種類、下絵具81種類)の絵具のうち、複数社共通の絵具や各社上位の絵具を優先的に選定し、独自の混色による絵具や印判用絵具、及び類似色を除いた、44種類(上絵具16種類、下絵具28種類)に絞り込んだ。さらに、

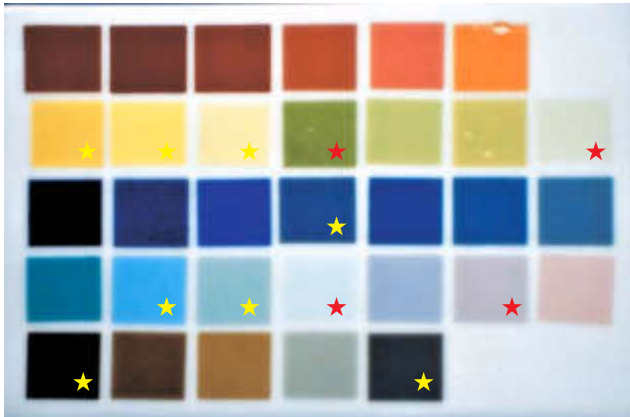
44種類の絵具を印刷、焼成後、近似色を除いた32種類(上絵具10種類、下絵具22種類)を最終選定色とした。

表1は、選定した32種類の内の一部の測色値と調色試験1~3の測色値である。表中の ΔE^*ab は、選定色と各調色の色差の程度を表す。規格や規定で制定されている事例では、色差が1.6~3.2(表中の赤網部分)は、『JISで目視判定による許容色差範囲』であり、3.2~6.5(表中の黄網部分)は、『色彩管理で一般的に扱われる許容色差』である。図2は、 ΔE^*ab の数値を0に近づけるため3回の調色試験を行った結果であり、表1の網掛け部分に対応して赤と黄の星マークを付している。3回の調色を行ったが、全く色差を縮めることができないものもあり、『許容色差範囲』のものは32色中12色(38%)と、良好な結果が得られなかった。これは、選定色を測定した値は、 $L^*a^*b^*$ 値であるが、CMYKの混合比で調色をしなければならぬことと、モニターで認識する色、紙へプリントした色、焼成品の色では、それぞれ見た目の色が異なるため、感覚的なズレが生じ、調整が困難なためであった。

そこで、焼成後の色を視覚的に確認できる方法として、3,600色の焼成色見本を作製した。図3~5は、焼成色見本の一部である。その結果、特に赤系(西洋赤、鉄赤など)や透明感のある色合、純色に白を加えた明清色の発色が弱いことが判った。焼成色見本を基に、あらかじめ自社で使用している絵具と同色になるCMYK混合比を設定しておくことで、さらに有効にデジタル印刷技術を利用することができるものと考えられる。

表1 測色値と色差

色名	L^*	a^*	b^*	ΔE^*ab (D ₆₅)
2.無鉛鉄赤	37.9	27.2	16	-----
調色1	41.91	7.16	4.56	23.44
調色2	47.00	13.41	11.35	17.18
調色3	46.53	12.55	8.78	18.50
7.特別黄	81.1	-2.1	42	-----
調色1	79.09	-6.03	44.67	5.14
調色2	82.99	-4.78	47.06	6.04
調色3	83.39	-5.60	44.41	4.85
8.無鉛淡黄	81	-2.1	42.1	-----
調色1	79.02	-6.00	45.08	5.33
調色2	83.00	-4.74	47.05	5.96
調色3	83.35	-5.55	44.41	4.77
9.こゆ黄	84.6	-9.6	37.5	-----
調色1	81.38	-6.99	42.73	6.66
調色2	84.44	-6.32	36.97	3.32
調色3	85.34	-6.58	33.22	5.29
11.イエローグリーン	86.8	-6.5	19.90	-----
調色1	84.89	-6.79	29.32	9.60
調色2	86.55	-5.82	23.32	3.49
調色3	87.16	-5.63	19.52	1.02
13.ヒワ	56.5	31.1	18.3	-----
調色1	72.45	-14.90	26.49	49.34
調色2	72.02	-13.7	30.46	48.94
調色3	75.48	-12.6	28.31	48.63
14.ココ茶モヨギ	85.9	-9.5	12.5	-----
調色1	78.97	-12.1	14.13	7.54
調色2	84.55	-7.96	11.52	2.29
調色3	81.03	-10.4	7.12	7.30
18.紺青	40.8	-8.6	-17.96	-----
調色1	43.15	-4.35	-16.3	5.10
調色2	46.40	-10.6	-19.7	6.14
調色3	48.73	-10.9	-21.8	9.06
22.トルコ青	69.8	-13	-14	-----
調色1	64.87	-15.8	-4.90	10.83
調色2	68.14	-16.5	-12.1	4.24
調色3	73.02	-13.00	-10.5	4.90
23.特グリーン	75.2	-14	1.10	-----
調色1	74.23	-13.4	-4.83	6.04
調色2	74.53	-13.5	-4.34	5.51
調色3	73.61	-14.1	-2.44	3.90
24.モヨギ	85.4	-7.4	-0.7	-----
調色1	79.95	-10.8	1.51	6.78
調色2	79.59	-10.4	1.63	6.97
調色3	84.81	-5.66	-1.88	2.18
26.マロン	74.5	8.68	-5.4	-----
調色1	74.4	10.15	-6.00	1.58
調色2	69.9	9.01	-8.22	5.36
調色3	79.35	5.61	-4.31	5.88
28.黒茶	32.6	1.60	2.86	-----
調色1	35.29	3.21	-0.76	4.81
調色2	33.96	1.47	-0.21	3.37
調色3	34.05	1.36	-0.29	3.50
32.墨呉須	39.5	-0.6	-4.9	-----
調色1	47.00	-2.29	1.09	9.72
調色2	40.85	-3.00	1.90	7.33
調色3	43.12	-4.79	-2.03	6.25



選定色32種(上絵具10種、下絵具22種)



調色試験1

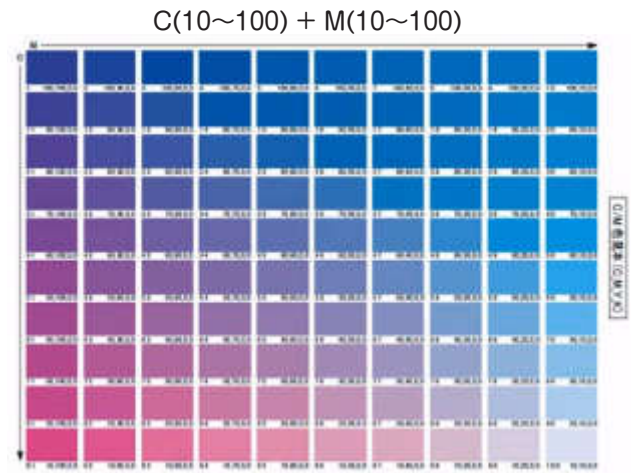


調色試験2

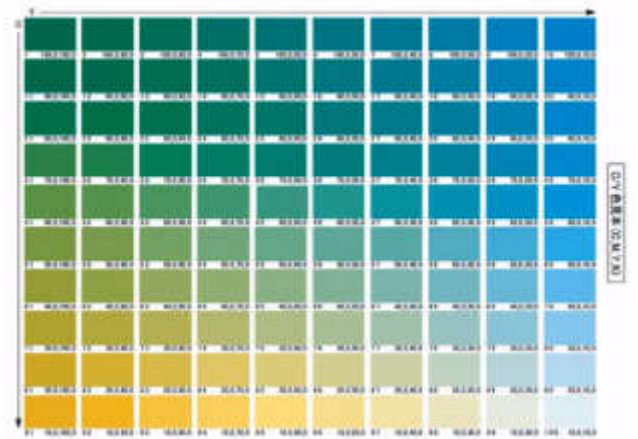


調色試験3

図2 選定色と調色試験



C(10~100) + Y(10~100)



M(10~100) + Y(10~100)

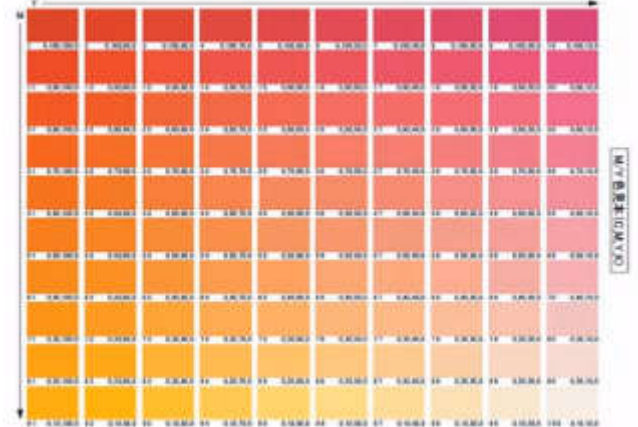


図3 2色の混合量による発色

3.2 作業性の良い転写紙の素材と形状

転写紙作製の素材について、ベース紙及びカバーコートと比較検討を行なった。転写紙作製段階では、デジタル印刷用ベース紙にスクリーン印刷用のカバーコート(OPL)を印刷する際、ベース紙が薄いため印刷後の版離れが悪くカバーコート(OPL)の厚みが不均一になった。

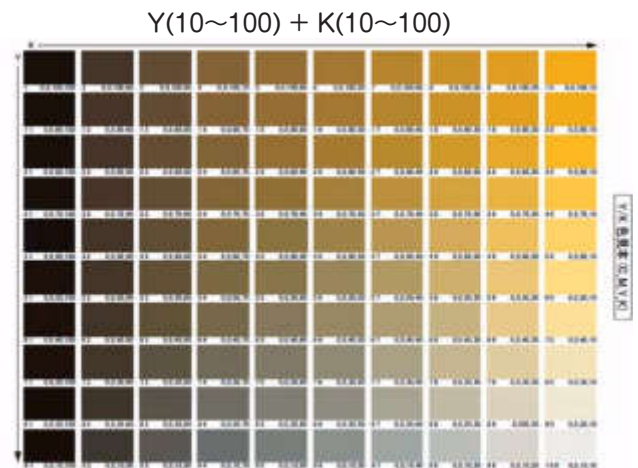
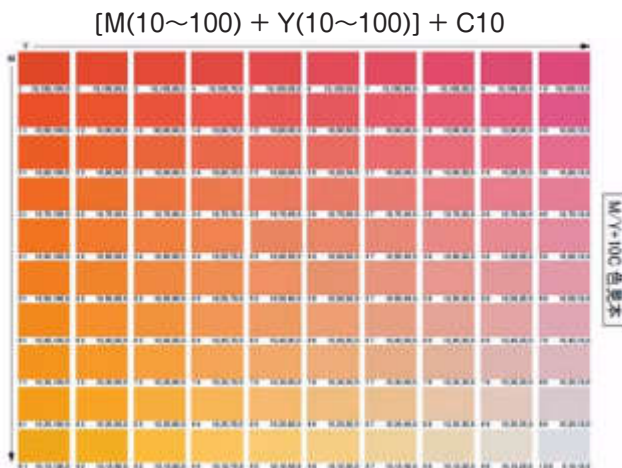
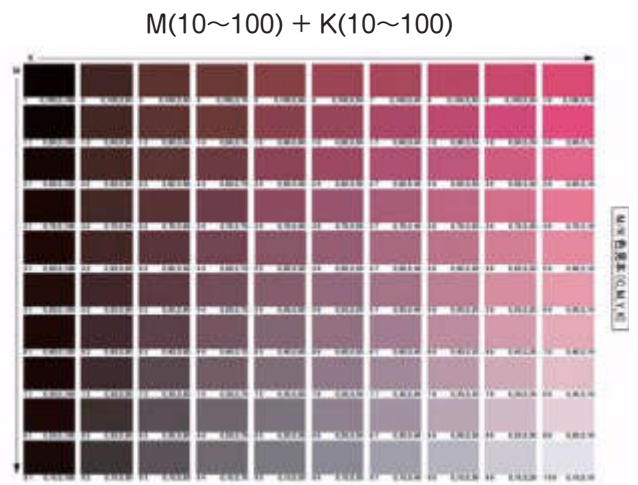
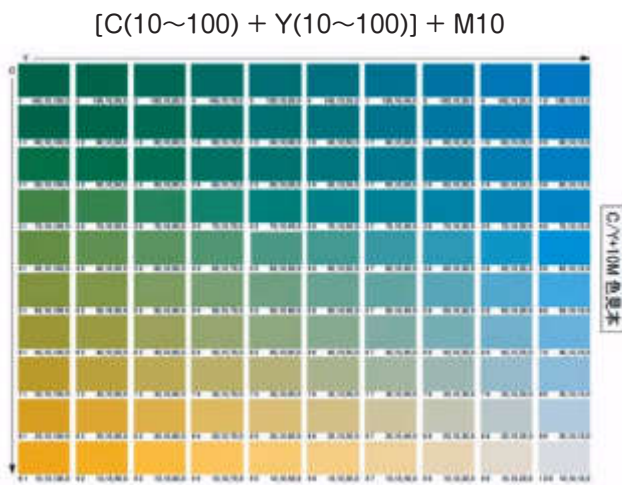
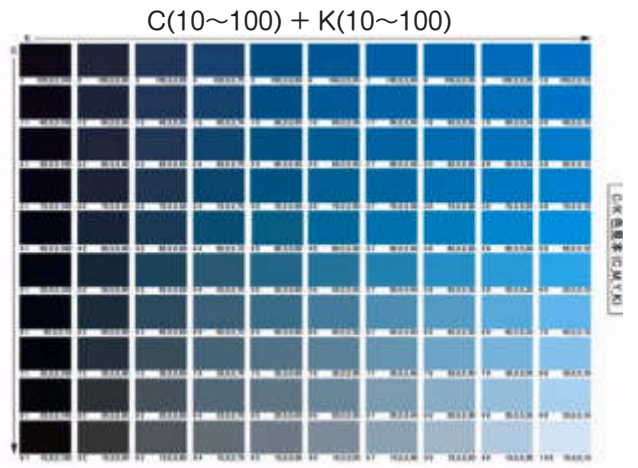
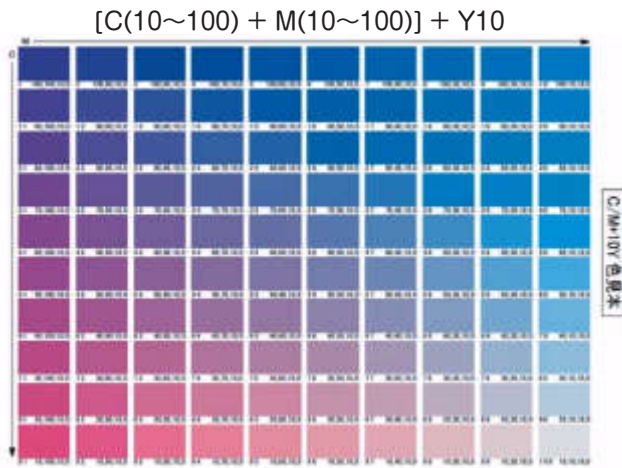


図4 3色の混合量による発色

図5 CMY単色と黒の混合量による発色

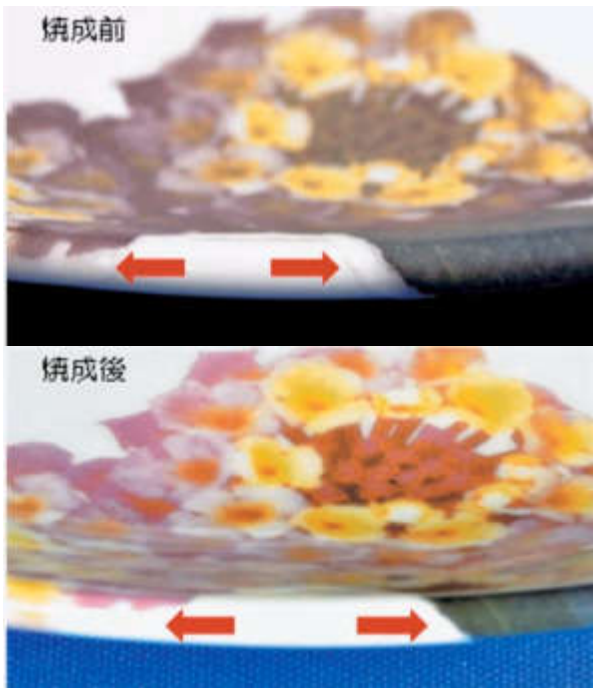
また、スクリーン印刷用ベース紙に無機顔料トナーをレーザープリンタで印刷したものは、ベース紙との相性が悪くトナーの一部剥離が生じた。

さらに、スクリーン印刷用ベース紙に印刷後、カバーコートを密着させるため、ラミネータを通して熱圧着したが、デジタル印刷用ベース紙の厚み(113 μ m)に比べ、スクリーン印刷用(218 μ m)は約2倍の厚み

があるため熱が伝わり難しく、ラミネータを複数回通さなければ、ベース紙と密着しなかった。

転写紙貼付けの段階では、ベース紙の吸水性、絵具やカバーコートの剥離性は、デジタル印刷用、スクリーン印刷用共に問題はなかった。被印刷面への接着性や図6に示す端部(回り込み部分)のめくれについても問題にはなかったが、デジタル印刷用カバーコー

皿の縁部分への転写



陶板エッジ部分への転写

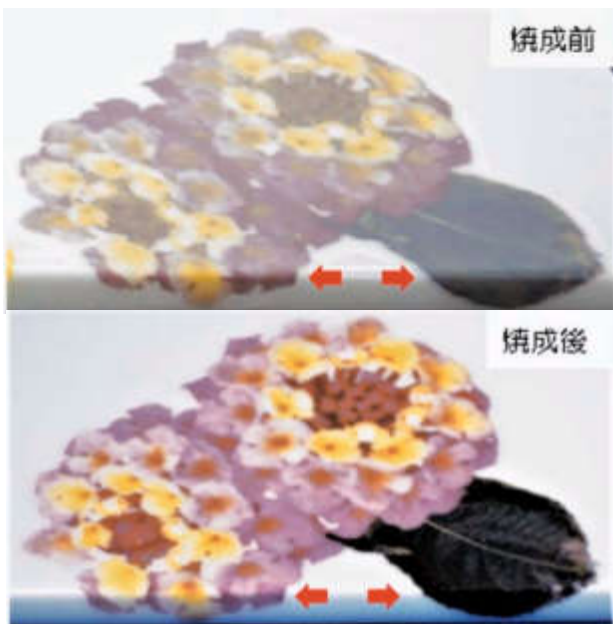


図6 端部(回り込み部分)への接着性

トは柔軟性に欠ける一方、スクリーン印刷用カバーコート（OPL）は、柔軟性があり曲面に貼り易い反面、模様の変形に繋がることが懸念された。これらの結果から、スクリーン印刷用カバーコート（OPL）を使用する場合、版が必要になるため、製版と印刷に手間が掛かるというデメリットも有り、総合的に判断して低コストで迅速な見本作製を実現するためには、デジタル印刷用資材を利用すべきだと考える。

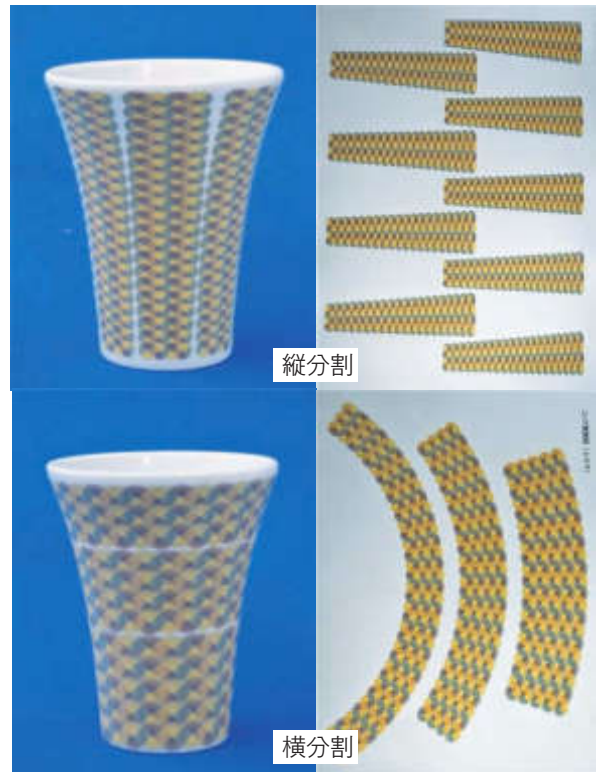


図7 分割による転写紙形状

転写紙形状の検討の結果、3Dスキャンした被印刷物形状を平面展開したが、三次曲面に無理なく貼るための展開には至らなかった。そこで、図7に示すとおり、被印刷物の三次曲面を縦或いは横に複数に分割して、全面模様風や連続模様風に見える方法を検討した。この方法では、分割したそれぞれの転写紙の周囲にカバーコートのみ糊代部分が必要になるため繋ぎ目部分は白く抜けてしまい、連続模様にはならなかったが、パターン構成を考慮する事で連続模様風に仕上げることが可能と考える。

4. まとめ

本研究では、見本品を迅速に低コストで作製するためのツールとして、デジタル印刷による転写紙作製技術を検討した。見本品作製を迅速に行うためには、各社で使用される絵具と同等の発色を持つCMYKの混合割合を設定することが重要になってくるが、モニターの色と紙へプリントした色及び焼成品の色では、それぞれ発色が異なるため、一つの色を調色し決定するためには、繰返し調整が必要で、多くの時間を要したことから、希望する発色を得るためのCMYKの混合量を変えた焼成色見本を作製した。

今後、この色見本を活用して、自社で使用される絵具

のCMYK混合比を設定しておくことで、さらにデジタル印刷技術を有効に活用できるものと思われる。

縮小する市場をいち早く獲得するためには、消費者の多様化するニーズや商品の短サイクル化に対応したスピーディーな商品提案が重要である。

デジタル印刷技術は、従来の印刷技術とは異なり、版を必要とせず、パターン構成の変更やサイズ、カラー等のバリエーション展開が容易にできるだけでなく、写真画像等のフルカラー印刷にも容易に対応でき、多様な商品見本を迅速かつ低コストで作製できるため、産地の新商品開発にとって必要な技術であると考えられる。

県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発

環境・機能材料科 狩野伸自, 増元秀子, 木須一正

要 約

抗菌・防カビ機能を示す（主に銀）成分と担体材料を水溶液中で混合し、固体と液体に分離する濾過工程において、銀成分等が濾液中に含まれることが分かった。高価な銀成分等の流出を抑え、高い機能性（抗菌・防カビ・活性酸素種生成能力）を発現するため、銀成分等を効率的に捕捉する材料（以下、金属捕捉剤）を探索した。県内の窯業原料製品（粉末）を担体材料とし、抗菌・防カビ成分と金属捕捉剤を含む複合物（以下、複合材料）を作製した。複合材料は、大腸菌と黒麹黴に対する最小発育阻止濃度を評価した。複合材料は、大腸菌に対して 50 ppm、黒麹黴に対して 400 ppm を示した。これらの結果は、金属捕捉剤を含まない試料と比較して、大腸菌に対する抗菌効果が 64 倍向上し、黒麹黴に対する防カビ効果が 8 倍向上した。また、複合材料は光触媒の助触媒として活用した。光触媒は、結晶質シリカの表面に酸化チタンを被覆した粉末を用いた。光触媒と複合材料およびフッ素樹脂等を含むスラリーは、セラミックス製多孔質フィルター表面に常温で固定化した。その結果、複合材料を添加したスラリーは、無添加のスラリーと比較して活性酸素種の生成能力が最大約 1.5 倍向上した。

キーワード：抗菌、防カビ、金属捕捉剤、結晶質シリカ、光触媒、フッ素樹脂

1. はじめに

食品産業において細菌等による商品等の美観損失や工場周辺に対する衛生管理の重要性が高まっている。また、電気機械器具製造業では、水と接触する部分を有した装置に、細菌の付着、増殖が元となりバイオフィームが形成し、それが原因とみられる装置の腐食（材料劣化）が起きている状況である。また、素材関連製造業からは、既存の窯業原料製品（粉末）を用いて新しい用途展開を図りたいとの要望が出ている。そこで、本研究では、県内企業の窯業原料製品を活用して、バイオフィーム形成や食品汚染等の原因となる細菌や黒カビ¹⁾の増殖を抑制する抗菌・防カビ剤の開発を検討した。さらに、複合材料は、抗菌・防カビ剤として使用する目的のみでなく、光触媒の助触媒として、応用の可能性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 複合材料の作製と最小発育阻止濃度評価

複合材料は、図 1 に示す方法で作製した。金属捕捉剤は、コハク酸を選択し、担体材料の重量に対して 0.5 mass% を 90 ml の蒸留水に溶解した。担体材料は、大村セラテック株式会社製のクリストバライト（10000LW）、大村白土、株式会社五島鉱山製の五島 PC クレー、長崎陶料株式会社製の対馬陶石（SP-80）、株式会社ニッチツハイシリカ事業本部製の石英（FK-3F）をそれぞれ 22 g 用いた。硝酸銀水溶液は、10 ml の蒸留水に 0.025 mol の硝酸銀を溶解した溶液を用いた。比較のため、コハク酸を添加していない試料も図 1 と同様な方法で作製した。また、銀成分の流出量を確認するため、吸引ろ過を実施しない方法で調製した複合材料も作製した。得られた粉末に含まれる銀の強度を蛍光X線分析装置（PHILIPS製、MagiX PRO）により求めた。また、コハク酸を添加した複合材料と添加していない試料の最小発育阻止濃度（以下、MIC）評価（菌種：大腸菌）は、一般社団法人京都微生物研究所に依頼して行った。

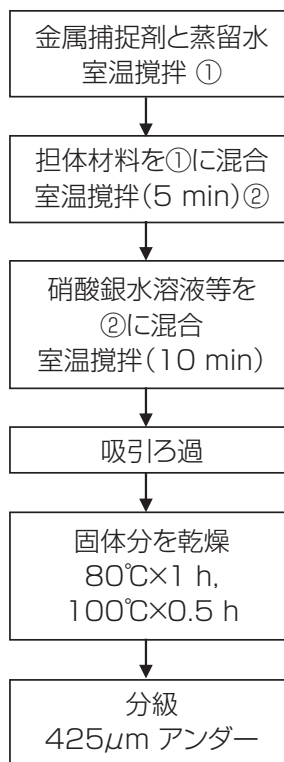


図 1. 複合材料の作製方法

2.2 金属成分の異なる複合材料の作製と特性評価

金属捕捉剤には、炭酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、コハク酸塩、フマル酸塩、酢酸塩、チオ硫酸塩、クエン酸塩、硫酸塩の中から選定した。金属捕捉剤は、担体材料の重量に対して 0.5 ~ 10 mass% を 90 ml の蒸留水に溶解した。担体材料は、大村セラテック株式会社製のクリストバライト (10000LW) と株式会社五島鉱山製の五島 PC クレーを選択し、それぞれ 22 g 用いた。担体材料は、特別な材料ではなく県内企業で製造販売されており、比表面積の小さな窯業原料製品を使用した。銀成分として、10 ml の蒸留水に硝酸銀を 0.025 mol 溶解した溶液を用いた。亜鉛成分として、10 ml の蒸留水に硝酸亜鉛 6 水和物を 0.025 mol 溶解した溶液を用いた。銅成分として、10 ml の蒸留水に硝酸銅 3 水和物を 0.025 mol 溶解した溶液を用いた。鉄成分として、10 ml の蒸留水に 0.025 mol の硝酸鉄 9 水和物や塩化鉄又は硫酸鉄をそれぞれ溶解した溶液を用いた。

また、銀成分の初期添加量を少なくした場合の抗菌特性を確認するため、金属捕捉剤にフマル酸水素ナトリウムを選択し、担体材料の重量に対して 10 mass% を 90 ml の蒸留水に溶解した。担体材料は、株式会

社五島鉱山製の五島 PC クレーを 22 g 用いた。硝酸銀水溶液は、10 ml の蒸留水に硝酸銀を 0.025 mol, 0.0125 mol, 0.00625 mol それぞれ溶解した溶液を用いた。

また、フマル酸等の有機酸自体は、殺菌力が強いことが知られているため²⁾⁻⁴⁾、フマル酸水素ナトリウムを含まない試料と硝酸銀水溶液を添加していない試料を図 1 と同様にそれぞれ作製し、フマル酸塩の添加効果も確認した。

得られた複合材料の金属元素ピーク強度を蛍光 X 線分析装置により求め、吸引ろ過工程を経なかった複合材料中の各種金属 (銀, 亜鉛, 銅, 鉄) 強度に対する捕捉率を求めた。また、各種複合材料の MIC 評価 (菌種: 大腸菌, 黒麹黴) は、一般社団法人京都微生物研究所に依頼した。

2.3 複合材料と光触媒等を混合した水溶液の作製

銀や銅等の成分は抗菌・防カビ剤に使用するだけでなく、光触媒表面に金属成分として担持すると助触媒の効果⁵⁾も期待されるため、フッ素樹脂や光触媒 (TiO₂-SiO₂)⁶⁾等を含む水溶液を調製し、その水溶液に銀成分や銅成分あるいは鉄成分を含む複合材料 (担体材料は、クリストバライト) を光触媒に対して所定量添加した。バリアブルミックスロータ (アズワン株式会社製, VMR-5) により、100 rpm の回転速度で一昼夜混合して水溶液 (以後、加工液) を作製した。なお、活性酸素種生成量に対する複合材料の添加量の影響を調べるため、銅成分や鉄成分を含む加工液については、複合材料の添加量を変え複数作製した。

2.4 加工液を被覆した多孔質フィルターの活性酸素種生成能力評価

セラミックス製多孔質フィルター上に各種加工液を常温で固定化した試料 (縦 50 mm × 横 50 mm × 厚さ 9 mm : 以下, 光触媒フィルター) を作製した。複数の光触媒フィルター (金属成分無添加, 銀成分添加, 銅成分添加, 鉄成分添加) を用意し、ブラックライトブルー蛍光ランプ (三共電気株式会社製, 主波長: 352 nm, 20 W × 2 : 以下, 紫外線) を照射した光触媒フィルター表面から生成される活性酸素種を定量した。試験方法は、これまでに報告した内容⁷⁾と同様な方法で実施した。光触媒反応によって、ジメチルスルホキシド (以下, DMSO) からメタンスルホン酸

(以下、MSA)が活性酸素種と等モルで生成するため、10 ppm DMSO 循環水 500 ml 中に静置した光触媒フィルターへ紫外線を照射しながら 5 h 後に 10 ml 採水してイオンクロマトグラフ装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、Integrion RFIC)を用いて MSA を定量した。なお、MSA の定量方法は、JIS R 1704「ファインセラミックス-活性酸素生成能力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. 結果および考察

3.1 複合材料の作製と MIC 評価

表1に作製した複合材料の銀含有量と MIC 評価結果を示す。コハク酸が未添加の試料は、初期に添加した銀の 83.2 ~ 95.7 % が吸引過等で流出している事実を確認した。一方、コハク酸を 0.5 mass% 添加した複合材料は、全ての複合材料において銀含有量が増加しており、銀成分の流出を抑制していることが分かった。複合材料の MIC は 400 ~ 1600 ppm を示し、コハク酸が未添加の試料と比較して、MIC を低下させる傾向を示した。つまり、コハク酸は金属成分との間に相互作用を示し、難溶性の有機酸銀塩等⁹⁾ になったため、複合材料の銀含有量が増加し、MIC の低下につながったと考えられた。

3.2 金属成分の異なる複合材料の作製と特性評価

廉価な金属捕捉剤の添加量を変えることで、高価な銀成分等を全て捕捉することを目的に、水に溶解し易く、食品添加物に指定された安全な金属捕捉剤を選択した。表2には、各種金属捕捉剤とその添加量に対す

る複合材料の銀含有量を示す。金属捕捉剤の添加量が増加するのに伴い、銀含有量も増加した。金属捕捉剤を添加していない試料と比較して、最大 18.5 倍以上の銀を捕捉することが分かった。一方、コハク酸やリン酸塩等の一部の金属補足剤は、10 mass% 添加しても銀成分全てを捕捉することができなかった。銀成分の捕捉量の違いは、金属捕捉剤の分子構造の違いや錯体形成⁹⁾の違い、あるいはイオン化エネルギーの違い、担体材料表面との物理吸着量の違い、又は、担体材料表面のシラノール基¹⁰⁾や水素イオンとのイオン交換で安定化された量の違い等によって生じていると考えられた。

銀を全て捕捉できた複合材料が得られたため、硝酸銀の添加量を変えた場合の MIC を確認した。その結果を表3に示す。硝酸銀添加量を初期の 1/2 にしても大腸菌に対して同じ MIC (100 ppm) を示すことが分かった。これは抗菌・防カビ成分として添加する原料を 50 % 低減でき、コスト低減につながる可能性を有することが分かった。更に、硝酸銀添加量を初期の 1/4 にしても増殖速度の速い大腸菌に対して、抗菌活性を示すことも分かった。

また、金属捕捉剤をフマル酸水素ナトリウムにして作製した複合材料の MIC (菌種:大腸菌,黒麹黴) 評価結果を表4~6に示す。表4から、担体材料であるクリストバライト(10000LW)は、五島PCクレーと比較して比表面積が小さく、粘土鉱物を含まないにもかかわらず、大腸菌に対する MIC は 50 ppm を示し、黒麹黴には 400 ppm を示し、最も高い抗菌・防カビ特性を示した。この結果は、表5の金属捕捉剤を添加しなかった試料と比較して、64 倍以上の抗菌効果を高め、8 倍以上の防カビ効果を高めたことが分かった。また、表6から、金属捕捉剤を添加し、銀成

表 1. 複合材料等の銀含有量と MIC 評価結果

担体材料	コハク酸未添加 銀含有量 (mass%)	コハク酸添加 銀含有量 (mass%)	MIC※1 (ppm) 大腸菌 (NBRC-3972)	MIC※2 (ppm) 大腸菌 (NBRC-3972)
五島PCクレー	0.90	1.14	1600	400
対馬陶石	1.39	1.84	-	400
石英	0.40	0.83	-	1600
クリストバライト	0.51	1.25	3200	1600
大村白土	1.59	2.87	-	400

※1 コハク酸未添加試料

※2 コハク酸を 0.5 mass% 添加試料

表 2 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の特性結果

金属捕捉剤	金属捕捉剤添加量に対する銀含有量(mass%)			備考
	0.5 mass%	3.0 mass%	10 mass%	
コハク酸	1.25	-	5.86	白色
リン酸二水素 Na	2.86	4.28	7.97	黄色
リン酸二水素 Na ・2水和物	2.76	6.74	8.78	黄色
リン酸水素二 Na ・12水和物	2.01	-	8.88	黄色
リン酸二水素 K	3.17	6.03	9.33	黄色
硫酸 K	-	-	9.35	白色
コハク酸二 Na ・6水和物	2.20	-	9.48	白色
クエン酸三 Na	2.27	-	9.48	白色
チオ硫酸 Na ・5水和物	-	-	9.48	灰色
リン酸三 Na ・12水和物	1.98	-	9.48	小豆色
コハク酸一 Na	2.80	6.39	9.48	白色
酢酸 Na	1.65	-	9.48	白色
フマル酸水素 Na	2.60	6.11	9.48	白色
炭酸 Na	-	-	9.48	小豆色
コハク酸二 Na	2.38	-	9.48	白色
ポリリン酸 Na	-	-	9.48	白色
リン酸三 K	2.46	-	9.48	黄色
亜硫酸 Na	-	-	9.48	白色
炭酸 K	-	-	9.48	薄小豆色

※担体材料は、クリストバライト(10000LW)

※Kは、カリウム、Naは、ナトリウム

※備考は、複合材料の色を示す

※金属捕捉剤が未添加で、吸引ろ過した複合材料中の銀含有量は、0.51 mass%

分を含まない試料は、大腸菌に対して 3200 超過を示し、黒麹黴にも 3200 超過を示した。今回の作製方法では、フマル酸水素ナトリウムを添加したことによる抗菌・防カビ効果は発現しなかった。これらの結果から、高い比表面積(数十 m²/g ~ 数百 m²/g)を有した担体材料でなくても、数 m²/g 程度の担体材料に金属捕捉剤を活用することは、簡易に調製でき、多くの銀を捕捉し、且つ、増殖機構の異なる大腸菌と黒麹黴の両方に対して抗菌・防カビ特性を付与すること

ができた。

フマル酸水素ナトリウムを使用して、銀以外の金属成分の捕捉を試みた。その結果を表 7 に示す。銀の捕捉率と比較すると、亜鉛と銅の捕捉率は低い捕捉率を示した。そのため、別の金属捕捉剤を使用し、亜鉛と銅の捕捉率向上を目指した。その結果を表 8 と 9 に示す。炭酸ナトリウム等の金属捕捉剤に変えたところ、最も高い捕捉率では、亜鉛が 100 %、銅が 98.3 % まで向上した。

表 3 複合材料と MIC の硝酸銀添加量依存性

担体材料	硝酸銀添加量 (mol)	MIC (ppm)
		大腸菌 (NBRC-3972)
五島 PC クレー	0.025	100
	0.0125	100
	0.00625	400

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

表 4 フマル酸水素ナトリウムを金属捕捉剤に使用した複合材料の特性結果

担体材料	MIC (ppm)		銀含有量 (mass%)	比表面積 (m ² /g)
	大腸菌 (NBRC-3972)	黒麹黴 (NBRC-6341)		
五島 PC クレー	100	800	9.48	8.2
クリストバライト	50	400	9.48	3.8

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

※比表面積は、担体材料自体の測定値

表 5. フマル酸水素ナトリウムを含まない試料の特性結果

担体材料	MIC (ppm)		銀含有量 (mass%)	比表面積 (m ² /g)
	大腸菌 (NBRC-3972)	黒麹黴 (NBRC-6341)		
五島 PC クレー	1600	3200	0.90	8.2
クリストバライト	3200	3200	0.51	3.8

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、0 mass%

※比表面積は、担体材料自体の測定値

表 6. 硝酸銀を含まない試料の特性結果

担体材料	MIC (ppm)		銀含有量 (mass%)	比表面積 (m ² /g)
	大腸菌 (NBRC-3972)	黒麹黴 (NBRC-6341)		
クリストバライト	>3200	>3200	0	3.8

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

※比表面積は、担体材料自体の測定値

銀、亜鉛、銅以外の金属（鉄）についても捕捉することを試みた。その結果を表 10 に示す。炭酸塩を金属捕捉剤として添加すると硝酸塩や塩化物塩および硫酸塩のそれぞれの鉄は 11.2 ~ 19 % の低い捕捉率を示した。金属捕捉剤にコハク酸塩やフマル酸塩を使用すると硝酸塩の鉄成分の捕捉率が 60 % を超えることが分かった。しかし、鉄はこれまでの金属（銀、亜鉛、銅）成分に比べて、低い捕捉率を示し、吸引る過等で流出し易いことが分かった。

表 7 フマル酸水素ナトリウムを使用した複合材料の金属成分の捕捉率

金属成分	金属成分の捕捉率(%)	備考
亜鉛	24.7	薄茶色
銅	61.2	薄緑色
銀	100	薄茶色

※担体材料は、五島 PC クレー

※フマル酸水素ナトリウム添加量は、10 mass%

表 8 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の金属成分の捕捉率

金属捕捉剤	亜鉛の捕捉率(%)	銅の捕捉率(%)
炭酸 Na	97.6	98.3
炭酸 K	80.7	79.5
リン酸三 K	80.7	73.8
コハク酸二 Na	18.1	70.7
フマル酸水素 Na	16.3	53.3
酢酸 Na	20.3	16.3

※担体材料は、クリストバライト (10000LW)

表 9 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の金属成分の捕捉率

金属捕捉剤	亜鉛の捕捉率(%)	銅の捕捉率(%)
炭酸 Na	100	96
炭酸 K	84.6	81.3
リン酸三 K	90.1	77.3
コハク酸二 Na	29.3	79.6
フマル酸水素 Na	24.7	61.2
酢酸 Na	24.7	27.1

※担体材料は、五島PCクレー

3.3 各種加工液の作製とそれを活用した光触媒フィルターの特性評価

表11 に示すように、光触媒等と銀、銅、鉄成分をそれぞれ添加した加工液を被覆した光触媒フィルターは、金属成分無添加の加工液を被覆した光触媒フィル

表 10 各種金属捕捉剤を使用した複合材料の鉄成分の捕捉率

金属捕捉剤	硝酸塩の鉄捕捉率(%)	塩化物塩の鉄捕捉率(%)	硫酸塩の鉄捕捉率(%)
コハク酸二 Na	63.8	-	-
フマル酸水素 Na	60.3	-	-
トリポリリン酸 K	27.3	-	-
トリポリリン酸 Na	22.2	-	-
炭酸 Na	13.6	13.4	19.0
炭酸 K	11.2	12.4	16.0

※担体材料は、クリストバライト(10000LW)

ターに比べて MSA 生成量が増加した。この結果から、複合材料は光触媒の助触媒としての活用が期待された。光触媒機能を高めながら、製品価格を抑えるためには、高価な硝酸銀よりも、安価な硝酸銅（硝酸銀と比較して硝酸銅等の価格は1/20）を使用した材料設計が可能であることも分かった。更に、鉄、銅成分を保持したクリストバライト（10000LW）を含む複合材料の MSA 生成量に対する添加量依存性を表 12 と表 13 に示す。鉄を含む光触媒フィルターは最大 7.58 ppm、銅を含む光触媒フィルターは最大10 ppm の MSA 生成量を示した。複合材料の添加量が増えるにつれて活性酸素種生成量も増加しているため、各種金属成分は、光触媒表面に担持されたことにより、電子とホールとの再結合を抑制し、電荷分離を促進していると考えられた。特に、銅を含んだ加工液を使用すると、無添加の加工液と比べて MSA 生成量が約 1.5 倍増加することも分かった。更に、今回作製した光触媒フィルターは、日本工業規格で規定されている試験片サイズ（100±2 mm 角）に対して 1/4 サイズ（50 mm 角）にもかかわらず、DMSO としての構造を完全に消失できることが分かった。

表 11 光触媒フィルターの MSA 生成量に対する金属成分依存性

金属成分	MSA 生成量(ppm)	加工液の担持量(g)
無添加	6.81	0.97
鉄	7.11	1.0
銀	8.73	0.96
銅	8.82	0.97

【参考】銅成分を含む加工液 1.6 g 担持した試料の MSA 生成量:8.81 ppm

表12 光触媒フィルターのMSA生成量に対する複合材料の添加量依存性

金属成分	添加量(mass%)	MSA生成量(ppm)	加工液の担持量(g)
無添加	0	6.81	0.97
鉄	所定量	7.11	1.0
鉄	所定量	7.58	1.0

表13 光触媒フィルターのMSA生成量に対する複合材料の添加量依存性

金属成分	添加量(mass%)	MSA生成量(ppm)	加工液の担持量(g)
無添加	0	6.81	0.97
銅	所定量	8.26	0.92
銅	所定量	8.82	0.97
銅	所定量	10.0	1.0

4. まとめ

抗菌・防カビ成分を含む複合材料を作製し、MIC評価を実施した。また、その複合材料を活用して光触媒フィルターに応用しMSA生成能力評価を行い、以下のことが明らかとなった。

- (1) 金属捕捉剤を活用した複合材料は、金属成分の含有量を増加し、抗菌・防カビ機能を向上させることが分かった。
- (2) 金属捕捉剤を活用することで、抗菌・防カビ成分の初期添加量を1/2にしても同等の抗菌活性を示すことが分かった。
- (3) 複合材料は、光触媒の助触媒として活用できることが分かった。
- (4) 複合材料を光触媒等に添加した加工液は、無添加の加工液と比較して、光触媒表面から発生する活性酸素種生成量を増加することが分かった。

文献

- 1) 山下 勝, 竹内 良和, 神谷 直方, 辻本 誠, 和久 豊, 醸造工場に発生する黒色カビ, J. Brew. Soc. Japan. Vol.99, No.11, p816-821 (2004).
- 2) 有機酸製剤, 特許第4127529号
- 3) 生野菜用アルコール製剤及び改質剤並びに生野菜の処理方法, 特開平2-5822
- 4) 有機酸製剤, 特許第4324346号
- 5) K. Maeda and K. Domen : J. Phys. Chem. Lett., 1, 2655 (2010).
- 6) 光触媒, 特許第6561411号
- 7) 狩野 伸自, 木須 一正, 増元 秀子, 馬越 啓介, 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, 62, 4-10 (2014).
- 8) 川崎 正美, 有機酸銀塩の写真的性質(第1報)脂肪酸銀乳剤の感光性, 日本写真学会会誌 22巻 第4, 161-168 (1960).

- 9) G. Smith*, D. S. Sagatys, C Dahlgren, D. E. Lynch, R. C. Bott, K. A. Byriel and C. H. L. Kennard Structures of the silver (I) complexes with maleic and fumaric acids: silver (I) hydrogen maleate, silver (I) maleate and silver (I) fumarate, Zeitschrift fur Kristallographie 210, 44-48 (1995).
- 10) 武井 孝, 安宅 真和, 小西 とも子, 藤 正督, 渡辺 徹, 近沢 正敏, シリカの表面水酸基の構造評価, J. Soc. Powder Technol., Japan, 36, 179-184 (1999).

—人材養成事業—

ペタライトの熱膨張と加熱変化

—特に結晶相転移と微構造—

戦略・デザイン科 武内浩一
 研究企画課 山口典男
 環境・機能材料科 木須一正
 岡山大学 河村雄行

要 約

土鍋用坏土の加熱による反応過程を明らかにする目的で、天然ペタライト結晶を用いて加熱実験を行い、熱膨張、偏光顕微鏡、高温粉末X線回折による測定をおこなった。熱膨張は850℃までは結晶軸方向への異方性が認められ、850℃以上では結晶軸に関係なく1000℃と1150℃で著しい屈曲が認められ、結晶内で変化が生じたと考えられる。偏光顕微鏡観察では、1050℃加熱試料でペタライト結晶中に新しい相が生成しており、高温XRDではβ-石英型結晶相が確認された。1200℃ではペタライトの原構造は残存しておらず、数10μm程度の新しい結晶相で構成され、高温XRDではβ-スポデューメン型結晶相が確認された。以上から、ペタライトは1200℃以下でβ-石英型結晶相とβ-スポデューメン型結晶相への2回の固相転移を行い、β-スポデューメン固溶体微粒子の集合体に変化することが明らかとなった。

キーワード：ペタライト、高温粉末X線回折、相転移、β-石英型結晶、β-スポデューメン型結晶

1. はじめに

直火用の土鍋の製造に用いられるペタライト(petalite)を配合した坏土は、食器用陶磁器の一般的な焼成温度範囲で加熱すると、低熱膨張性を示すβ-石英型の結晶相(固溶体)か、同じく低熱膨張性のβ-スポデューメン(spodumene)型の結晶相(固溶体)が生成することが知られている(図1)。しかし、坏土の原料配合組成や焼成温度の違いによって、出現する結晶相とその量比は一定せず、これらの相の安定関係はほとんど解明されていない。土鍋用坏土の加熱による反応過程を明らかにする目的で、主原料であるペタライトの加熱変化に伴う結晶相の転移と微構造の特徴について調査した。

2. 実験

(1) 試料 実験に用いた試料はジンバブエ産の天然ペタライト結晶である(図2)。

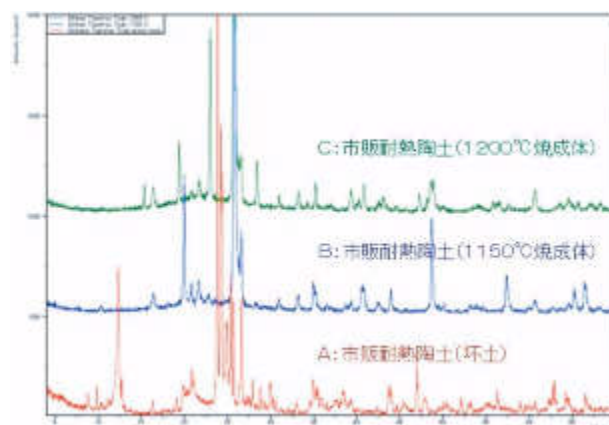


図1 市販の土鍋用製造用陶土の加熱変化

- A 坏土(主な構成鉱物：ペタライト、蛙目粘土、長石)
- B 1150℃焼成物(主な構成鉱物：β-石英型の結晶相、ムライト)
- C 1200℃焼成物(主な構成鉱物：β-スポデューメン型の結晶相、ムライト)

(2) 実験方法 試料の化学組成は蛍光X線分析装置と原子吸光分光光度計を用いて測定した。熱膨張測定のため、試料の{001}へき開面を基準とした

直交する三方向の約20mmの柱状試料を切り出した(図3)。熱機械分析装置(TMA)を用いて1200℃までの熱膨張を測定した。熱膨張測定の結果に基づき、同じ試料から切り出したペタライトの結晶ブロックを、700℃、910℃、1050℃、1200℃の各温度で焼成した。これらの焼成したブロックから薄片試料を作製して偏光顕微鏡観察を行った。また研磨片を作製してSEMによる反射電子像(BEI)観察を行った。SEM観察では炭素膜蒸着を行った。さらに加熱中の相変化を調べるため、1200℃までの加熱状態における高温粉末X線回折(XRD)測定を行った。

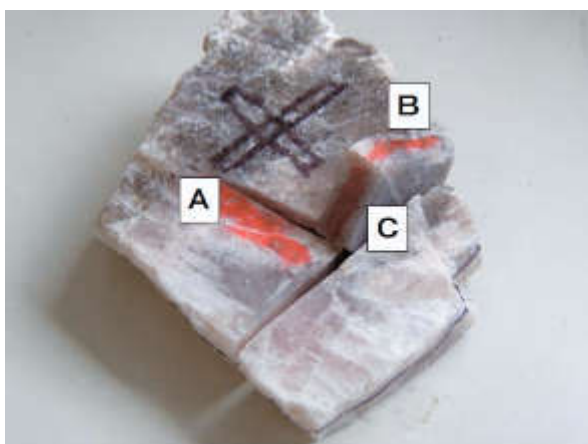


図2 実験に用いた天然のペタライト結晶の外観(切断後)
赤線部分を切り出し、熱膨張測定用試料とした

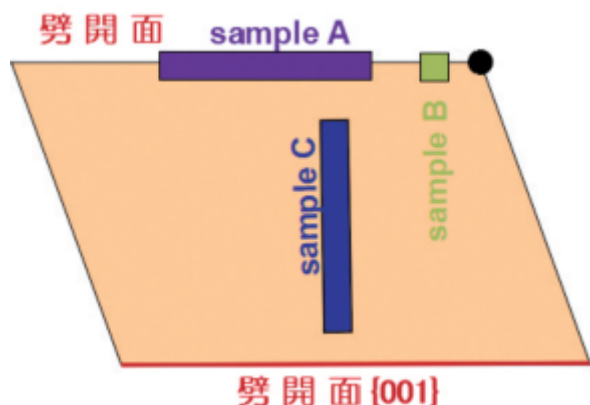


図3 熱膨張測定用試料の切り出し方向(模式図)
A へき開面 {001} に平行
B へき開面 {001} に平行 (Aにほぼ直交)
C へき開面 {001} に直交

表1 試料(ジンバブエ産ペタライト)の化学分析結果

組成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg. loss
mass%	75.0	15.9	3.77	0.82	0.22	0.60	0.16	3.32
mol比	8.0	1.0	0.8					

- ・蛍光X線分析装置をもちいて、JISR2216:2005に準拠した検量線法により測定
- ・Li₂Oはふっ酸分解後、原子吸光により測定
- ・ペタライトの化学量論組成(モル比表示)
: Li₂O · Al₂O₃ · 8SiO₂

3. 結果

- (1) 化学組成 化学分析結果を表1に示す。ペタライトの化学量論組成に比べてリチウムの分析値が少ないこと、アルカリ元素とアルカリ土類元素を約2%含むこと、灼減量が3%以上あることなど、この試料はペタライト以外の鉱物を含んでいる可能性があるが、詳しい検討は行っていない。
- (2) 熱膨張 熱膨張測定結果を図4に示す。直交する三方向に切り出した3試料の熱膨張曲線は、850℃までは「A:膨張」、「B:変化なし」、「C:収縮」のそれぞれ異なった変化を示し、結晶軸方向への異方性が認められた。850℃以上の温度域では3試料共に同様の変化を示し、1000℃と1150℃で著しい変化(屈曲)が認められた。結晶内で何らかの現象が生じたと考えられる。
- (3) 偏光顕微鏡観察 焼成した試料の偏光顕微鏡観察の結果を図5~6に示す。700℃加熱ではペタライト結晶は変化していなかった。910℃加熱でもペタライト結晶は原構造を保持しているが、既存の亀裂や結晶粒界に沿って微粒の結晶相が生成し、構造欠陥を生じていると考えられるラメラ状の部分も認められた。1050℃加熱試料ではペタライト結晶中に、新しい相が「虫食い」状に広く生成していた。この相は直交ニコルで消光し、わずかに異常干渉色を示すことから、非晶質もしくは立方晶系、あるいはナノサイズの微細結晶集合体と考えられる。また、ペタライト結晶中に新しい亀裂が発生しており、熱膨張収縮による応力が作用して結晶が破壊されたと考えられる。

1200℃加熱試料ではペタライトの原構造は全く残存しておらず、全体が数10μm程度の粒状の新しい結晶相で構成されていた。個々の粒子はペタライトの原構造(結晶軸方向)とは関係なく無秩序な結晶方向を示している。また10-20μmの球状の気泡が多数生じていた。

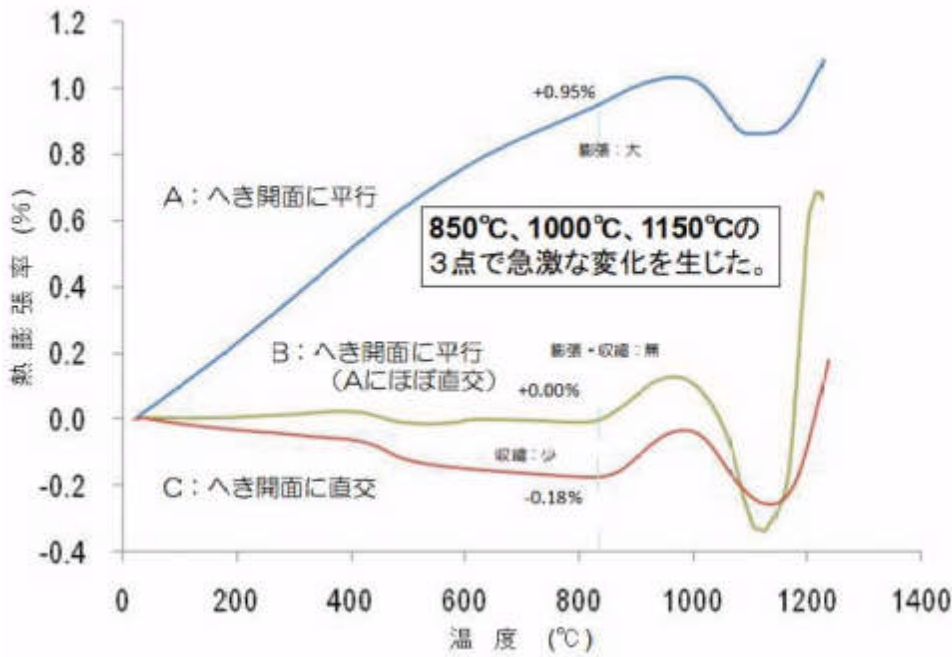


図4 直交する3方向に切り出した試料の熱膨張測定結果
結晶方位の違いにより、著しい熱膨張特性の違いが認められる
A: 著しい膨張、B: 変化なし、C: 僅かな収縮

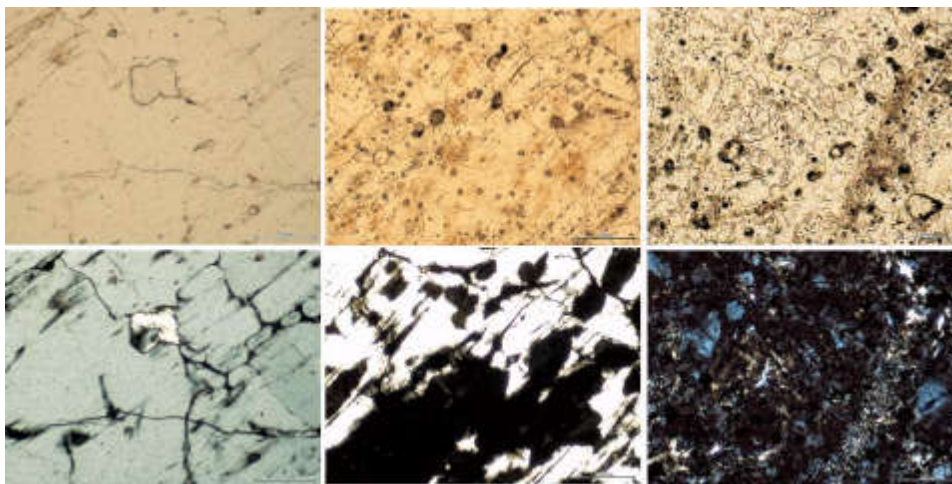


図5 加熱によるペタライト結晶の微構造変化
上段: 開放ニコル、
下段: 直交ニコル
左: 加熱前、中: 1050°C、
右: 1200°C
画像はすべて、長辺が約1mm

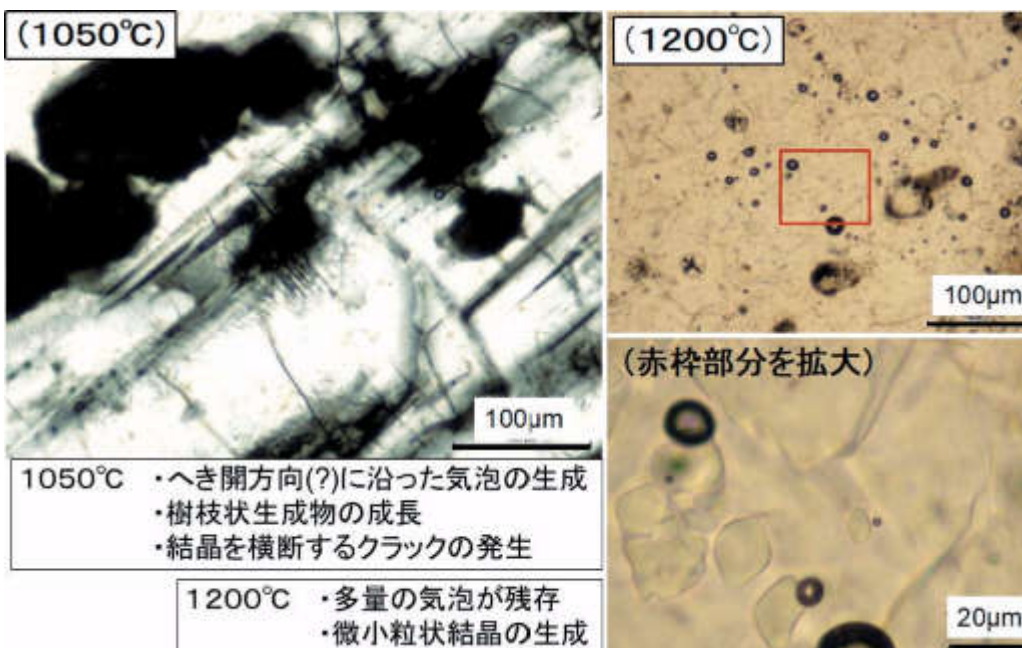


図6 加熱によるペタライト結晶の特徴的な微構造
左: 1050°C 樹枝状生成物とクラックの発生
右: 1200°C 気泡と微小粒状結晶の生成

- (4) 電子顕微鏡観察 図7に1050℃加熱試料の反射電子像(BEI)と偏光顕微鏡像を比較した。両方の写真はほぼ同じ倍率で示している。偏光顕微鏡(直交ニコル)で消光している部分が、BEIでは暗く撮影されている。直交ニコルで消光することは非晶質もしくは立方晶系、あるいはナノサイズの微細結晶集合体であることを意味する。また、BEIで輝度が低く表示されることは、平均原子番号が小さいか、あるいは密度が小さい物質であることを示している。
- (5) 高温粉末X線回折 高温XRD実験の結果を図8に示す。970℃まではペタライトの単一相であった。1050℃でペタライトに帰属するピークは全て消失し、β-石英型結晶相が出現した。1150℃では

β-スポデューメン型結晶相が出現しはじめ、β-石英型結晶相と共存していた。1200℃ではβ-スポデューメン型結晶の単一相となっていた。なお、1200℃までの温度範囲では、X線回折パターン上で明瞭に判別できる程度 of 非晶質相に由来すると考えられるブロードな反射や、バックグラウンドの変化は認められなかった。

図9は1050℃で温度を一定に保ち、時間経過に対するβ-石英型結晶相のピーク強度の変化を示している。ペタライトに由来する回折ピーク(B・C)の強度が徐々に小さくなり、16.5時間後にほとんどがβ-石英型結晶相のピーク(A・D)に置き換わった。ペタライトからβ-石英型結晶への相転移速度が、きわめて遅いことがわかる。

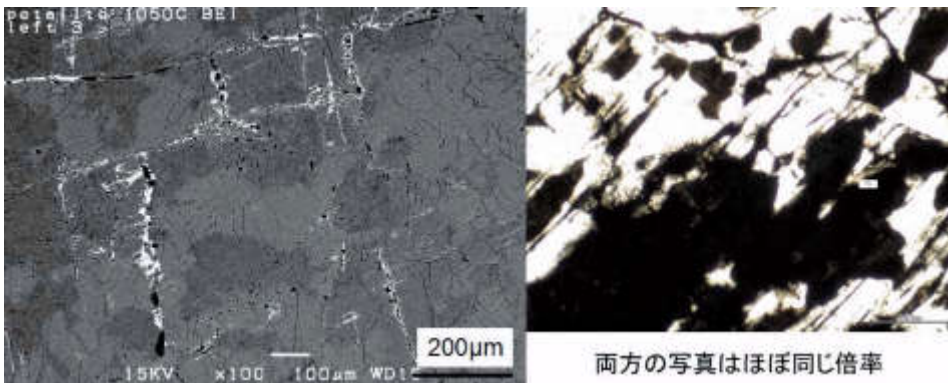


図7 1050℃加熱試料の反射電子像と偏光顕微鏡写真

左：反射電子像
右：偏光顕微鏡写真(直交ニコル)

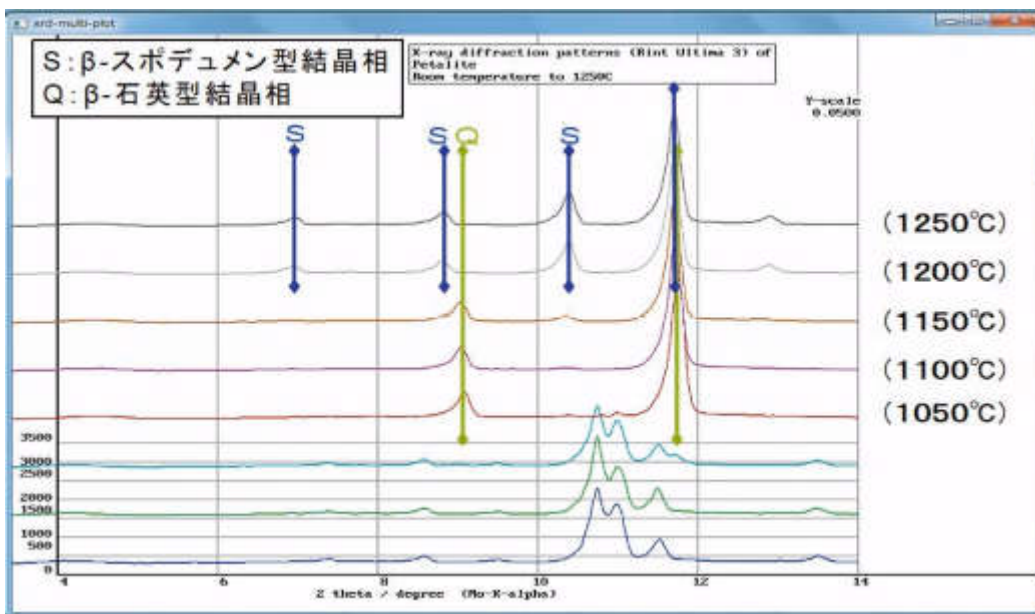


図8 高温粉末X線回折実験の結果

S : β-スポデューメン型結晶相の回折ピーク
Q : β-石英型結晶相の回折ピーク

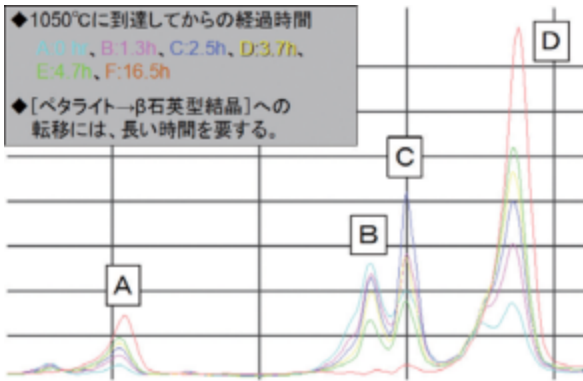


図9 1050°C温度保持下でのピーク強度の変化
 B・C：ペタライトの回折ピーク
 A・D：β-石英型結晶相の回折ピーク

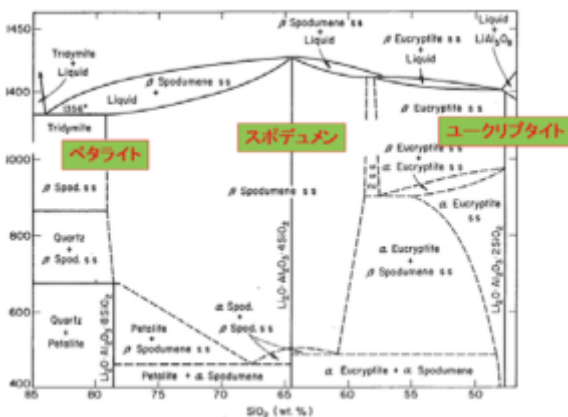


図10 ペタライト、スポデューメン、ユークリプタイトの相関係⁽¹⁾
 ペタライトの化学組成： $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$
 スポデューメンの化学組成： $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
 ユークリプタイトの化学組成： $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

4. 考察

$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系の相平衡関係、あるいはペタライト、スポデューメン、ユークリプタイトのそれぞれの、1000°C以上での高温相(β相)の関係は不明な部分が多く残されている(図10)。図10ではペタライト($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)の高温相は700°C以上でβ-スポデューメン型結晶(固溶体)に相転移するが、図には1000°C~1356°Cの範囲のデータが欠損している。1356°C以上でβ-スポデューメン型結晶(固溶体)と融体の混合物になることが示されている。スポデューメン($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)は約500°Cでβ-スポデューメン型結晶(固溶体)に相転移し、1400°Cを越える温度まで安定に存在する。ユークリプタイト($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)は約1000°Cでβ-ユークリプタイト型結晶(固溶体)に相転移し、1400°Cを越える温度まで安定に存在する。

しかし問題はβ-ユークリプタイト型結晶(固溶

体)がβ-石英型結晶(固溶体)と同構造、つまり同じ結晶構造を持った物質ということである。図10の表示に従えば、同じβ-石英型結晶相を持つ二つの物質に挟まれて、β-スポデューメン型結晶の物質が存在するという複雑な相関係が示されている。

今回、1050°C加熱試料の偏光顕微鏡とSEM(BEI)観察で新しい相を確認した。また、高温X線回折実験では1050°Cでβ-石英型結晶相が出現した。これらのことから図7で観察した新しい相はβ-石英型結晶相であると考えられる。この観察結果から、1050°C加熱でペタライトは熔融することなく固相のままβ-石英型結晶相に相転移していることが確認できた。

1200°C加熱試料の偏光顕微鏡観察では、数10μm程度の粒状粒子が認められ、また10-20μmの球状の気泡が多数認められた(図6)。高温X線回折実験ではβ-石英型結晶相は消失し、β-スポデューメン型結晶相だけが確認された。これらのことから図6で観察された新しい粒状粒子はβ-スポデューメン型結晶であり、ペタライトから相転移したβ-石英型結晶相は、1200°Cでは再度、固相のままβ-スポデューメン型結晶に相転移することが確認できた。なお気泡の存在は熔融を暗示し、本試料の化学組成にはアルカリ元素を含んでいることから(表1)、部分的に熔融が生じた可能性もある。

5. まとめ

天然ペタライト結晶を用いて加熱実験を行った結果、850°Cまでは単一の結晶相としてペタライトが安定であった。850°C以下では熱膨張に異方性があり、結晶軸の方向によって膨張と収縮の両方を示した。1050°Cでペタライト結晶中に新しい相が虫食い状に生成しており、高温XRDではβ-石英型結晶相が確認された。1200°Cではペタライトの原構造は残存しておらず、数10μm程度の新しい結晶相で構成され、高温XRDではβ-スポデューメン型結晶が確認された。以上からペタライトは1200°C以下でβ-石英型結晶相とβ-スポデューメン型結晶相への2回の固相転移を行い、β-スポデューメン固溶体の微粒子集合体に変化することが明らかとなった。

(参考文献)

(1) Phasediagram for ceramist, Fig. 456

モンゴル国の陶土の性状試験

研究企画課 阿部 久雄

モンゴル国立科学技術大学付属高専 久留須 誠*

(※ 佐世保異業種交流協会賛助会員)

要 約

モンゴル国立大学が推進する産学官連携の一環として、佐世保異業種交流協会を通じて同国アルハンガイ県ホトント村の陶土2種類（MGL-1及びMGL-2）が提供され、その陶磁器原料としての性状について調べた。2種類の陶土はいずれも石英、雲母を主構成鉱物とし、他に斜長石、角閃石を含むことが粉末X線回折により分ったが、カオリン族鉱物は含まれていなかった。また両試料の化学組成は、アルカリ土類金属、アルカリ金属を含量で約12質量%、鉄分を4~5質量%含んでおり、耐火度はSK3a~4a（約1150℃）であることから、両試料とも有色の低火度原料に位置づけられる。両試料は含水率が15~18%のときに単味で可塑性が認められたが、平均粒径は液相沈降法で10 μ m（MGL-1）、25 μ m（MGL-2）と前者が小さかった。そこで粒度分布が肥前地区の汎用陶土により近いMGL-1を用いて電動ろくろにより茶碗形状品を成形し、素焼焼成後にホウ珪酸ガラス系の低火度釉を施して1100℃で焼成し試作品を得た。

キーワード：モンゴル国、アルハンガイ県 ホトント村、陶土、可塑性、ろくろ成形

1. はじめに

モンゴル国の古都カラコルムの遺跡は、同国の首都ウランバートルの西350kmのウブスハンガイ県ハラホリン市にある。カラコルムは1388年頃に明軍に攻められ廃墟となったため、現在は考古学調査が行われている^{1),2)}。2011年に開館したカラコルム博物館には、同遺跡から出土した大量の陶片^{2),3)}が展示され、地階には瓦を焼成した窯跡が残されている⁴⁾。陶磁器の生産は人民共和国（1924~1992）の時代に旧社

会主義体制下の国営工場で行われていたが、1991年にソビエト連邦が崩壊すると、急速な市場経済への移行に伴って破たんし、現在は工芸品の生産がわずかに行われているとのことである。

このような背景のもと、カラコルム遺跡からほど近いアルハンガイ県ホトント村（図1参照）を中心に、失われた陶磁器生産を復興させ地域の産業として振興することに関心が寄せられている。この度、ホトント村の陶土が著者らの許へもたらされたので、その陶磁器原料としての性状について調べた。



< 出典：Wikipedia >



< 出典：Google map >

図1 モンゴル国アルハンガイ県ホトント村の位置

2. 実験方法

2.1 試料

モンゴル国において共同研究者*1が入手した鉱物粉体2試料を供試料とした。試料名はMGL-1及びMGL-2である。試料添付の証明書によると、同試料はモンゴル国アルハンガイ県ホトント村のホトント・バグ(行政上の最小単位)の中心部から1km離れたツァガン・エルグの陶土と記載されている。両試料とも淡い黄土色の粉体である。(※1 久留須誠:モンゴル国立科学技術大学附属高専副校長)

2.2 試験方法

(1) 化学組成、鉱物組成及び耐火度の評価

試料の化学組成を、試料をガラスビードに加工後、蛍光X線分析装置(日本フィリップス製PW2440)を用い検量線法により求めた。検量線標準試料は Fe_2O_3 、 CaO はGSJ geochemical references、その他はJRRMシリーズを用いた。また、試料の耐火度をJIS R2204「耐火物及び耐火物原料の耐火度試験方法」に準じて測定した。

(2) 粉体特性及び可塑性の評価

試料の真比重をヘリウムピクノメーター(マイクロメリティックス製アキュピック1330)により、また、粒度分布をX線透過式粒度分布測定装置(マイクロメリティックス製セディグラフⅢプラス)及びレーザー回折式粒度分布測定装置(スペクトリス製マスターサイザー3000)により求めた。陶土の成形性に関わる

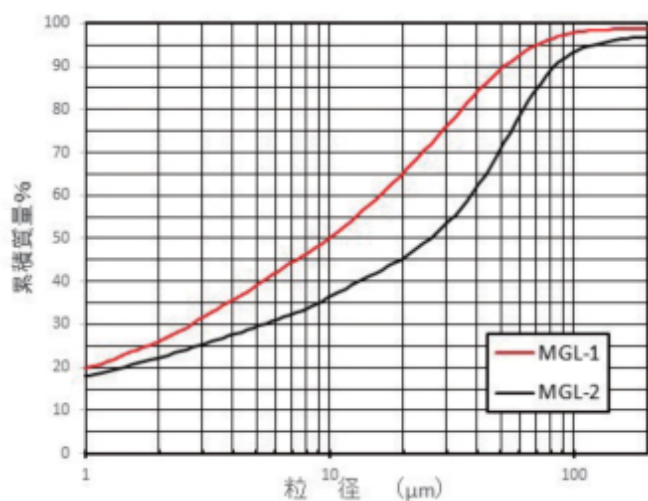


図2 陶土試料の粒度分布

可塑性については以下の方法により評価した。すなわち、試料50gに対して概ね0.5~1質量%の間隔で段階的に純水を加え、純水添加毎に試料と純水を混合し、含水試料の保形性、可塑性及び飽水状態を観察し、保形性の有無(無:0→有:1)、可塑性の有無(無:1→有:2)、飽水状態への変化(無:2→有:3)の4段階で表した。試料が可塑性を示す2の状態の最低の含水率(乾重基準)を可塑水分値とし、可塑性発現後の試料の硬さを粘土硬度計(ニチガイ製NGK-01)により測定した。

(3) 焼成試験及び試作

供試料の耐火度に基づいて焼成温度を決定し、テストピースの焼成により線収縮率及び熱膨張係数を求めた。また、MGL-1に水分を加えてプラネタリミキサで混練した後、菊練によりろくろ成形可能な水分に調整し、電動ろくろにより、茶碗、小鉢(大小)を成形した。成形品を900℃で30min素焼焼成した後、ホウ珪酸ガラス系フリットをベースに調製した釉薬泥しよをスプレーにより施し、1100℃で本焼成を行った。

3. 結果及び考察

3-1 試料の物理・化学的性質

(1) 真比重、粒度分布及び化学組成

試料の真比重は両試料いずれも2.690($\sigma_n:0.001$)であった。また、X線透過式粒度測定法による試料の粒度分布(図2)は、両試料とも分布は単一で、MGL-1の平均粒径は10 μm (33 μm^{*2})、MGL-2は25 μm (63 μm^{*2})と明らかにMGL-1が小さかった。(※2:レーザー回折法による平均粒径)

試料の化学分析値を表1に示す。両試料とも主成分は SiO_2 及び Al_2O_3 であり、その含量は約75~78質量%であった。いずれも比較的多くのアルカリ土類金属、アルカリ金属を含み、その含量は約12質量%となることから、素地の耐火度に相当の影響があると考えられる。さらに両試料とも着色成分の Fe_2O_3 を4~4.6質量%含んでおり、陶磁器原料としての用途は有色素地に限られるものと考えられる。

表1 陶土試料の化学分析値 (波長分散型蛍光X線分析検量線法、単位：質量%)

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
MGL-1	59.9	14.6	4.6	0.7	4.2	1.9	2.9	3.2	7.3
MGL-2	63.7	14.1	4.0	0.7	3.7	1.5	3.2	3.0	5.6

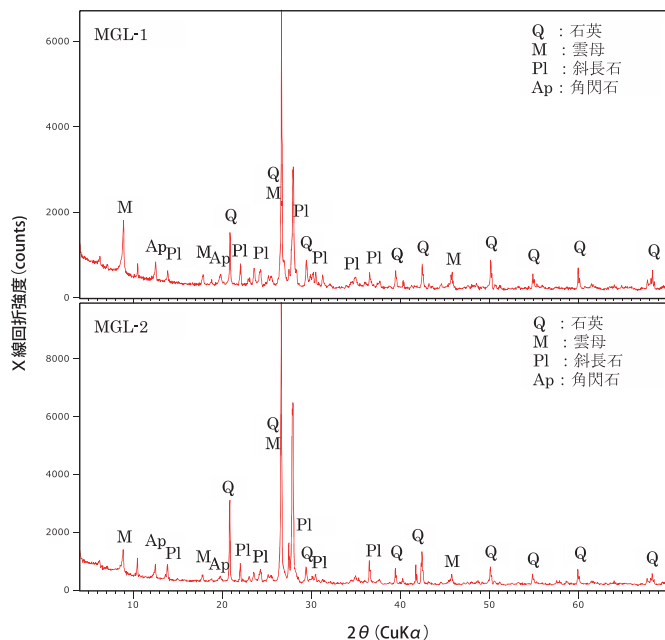


図3 陶土試料の粉末X線回折プロファイル

(2) 鉱物組成

両試料の粉末X線回折プロファイルを図3に示す。両試料とも主な構成鉱物は石英、雲母であり、他に斜長石、角閃石を含んでいる。既述の化学分析値の中で、比較的多くのアルカリ土類金属、鉄、アルカリ金属が認められたが、これらは斜長石、雲母、角閃石からもたらされていると考えられる。また、試料には肥前地区で普通に使用される陶土（陶石起源又は石英・長石・粘土配合によるもの）において主な構成鉱物であるカオリン族鉱物が含まれていないことも特徴である。

3-2 陶土の可塑性

陶土試料に純水を添加しつつ混合したときの試料の状態と硬度の変化を含水率との関係において図4に示す。試料は含水率の増加に伴い、保形性、可塑性を獲得し、やがて飽水状態に至っている。可塑性はろくろ成形や押し型成形を行う際に必要となる性質であり、図4において2（可塑性有）の状態が現れるか否かは成形工程上極めて重要である。なお、図4では、陶土の状態を表す0～3の整数の他に、過渡的な状態を

0.5刻みの数値で表現している。

両試料はいずれも状態2（可塑性有）が確認されたので、可塑成形が可能な陶土であると云える。MGL-1の可塑性は含水率18～21%の範囲で、同様にMGL-2は15～18.5%の範囲で得られている。可塑性が発現する可塑水分値（含水率）はMGL-1が18.2%、MGL-2は15.2%であり、MGL-1がMGL-2より少ない水分で可塑性を示すことが分かる。一般的に、可塑性の発現には粉体粒子の表面が水で濡れることと、粒子間が自由水で満たされていることが必要のため、粒度が小さく表面積が大きな粉体の方がより多くの水分を必要とする。したがって、平均粒径10μmのMGL-1の可塑水分値が、平均粒径が25μmのMGL-2のそれよりも大きくなったことは妥当な結果と云える。

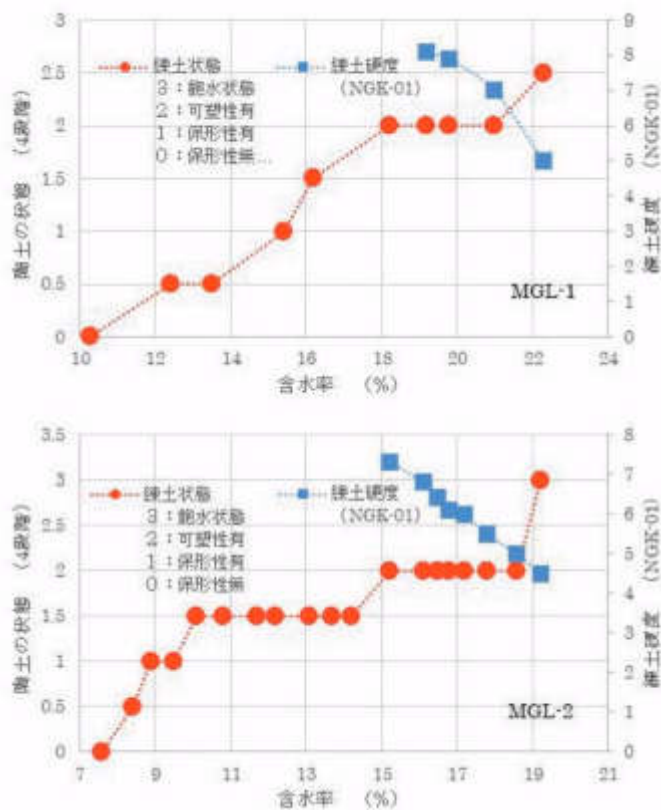


図4 水分添加による陶土の状態の変化

また、練土硬度は陶土が練土になったときの降伏値に対応する指標で、練土の変形に必要な応力を定性的に示しており、陶磁器産業では成形時の水分管理に利用されている。練土硬度は陶土の可塑性の発現から順次減少し、陶土が飽水状態（水分過剰）となる辺りで最少となった。

3.3 陶土試料の焼成性状及び試作

(1) 耐火度と焼成収縮

供試料による陶土の焼成温度を推定するため耐火度を求めたところ、MGL-1がSK3a(1140℃)、MGL-2がSK4a(1160℃)であった。また、押し型成形により作製したテストピース(MGL-1)の焼成収縮率は、素焼焼成(900℃)及び1050℃焼成で0.0%、1100℃で3.7%であったので、本研究では同陶土の焼成温度を1100℃とした。

(2) 試作

MGL-1に水分を加えてプラネタリミキサで混練した後、菊練によりろくろ成形が可能な水分まで調整した(水分22%)。この坯土を用いて電動ろくろにより、茶碗、小鉢(大小)を成形した。成形試料を900℃で30分素焼焼成した後、ホウ珪酸ガラス系フリットベースの低火度釉を施し、1100℃で30minの本焼成を行った。成形試料及び施釉焼成品試料の外観を図5に示す。

4. まとめ

(1) モンゴル国立大学が推進する産学官連携の一環として、佐世保異業種交流協会を通じて同国アルハンガイ県ホトント村の陶土2種類(MGL-1及びMGL-2)が提供され、その陶磁器原料としての性状について検討した。

(2) 陶土2種はいずれも主に石英、雲母を主構成鉱物とし、他に斜長石、角閃石を含んでいた。また両試料の化学組成は、アルカリ土類金属、アルカリ金属を合



図5 施釉焼成後の試作品の外観

量で約12質量%、鉄分を4~5質量%含んでおり、耐火度はSK3a~4a(約1150℃)であったことから、両試料とも有色の低火度原料に位置づけられる。

(3) 陶土2種は含水率15~18%のときに、いずれも単味で可塑性が認められたので、粒度分布が肥前地区の陶土により近いMGL-1を用い、電動ろくろにより茶碗形状品を成形した。素焼焼成後にホウ珪酸ガラス系の低火度釉を施し1100℃で焼成し試作品とした。

謝 辞

本研究は佐世保異業種交流協会賛助会員でモンゴル国立科学技術大学付属高専副校長の久留須誠氏との共同で行われた。同大学はモンゴル国における産学官連携を推進している。研究の遂行に当たり、モンゴル陶土の採掘と持ち出し許可についてはバルザン・アマルザヤ氏(Asian nephrite社)及びツウムルバト・ボルドバータン氏(モンゴル国立大学)両氏のご支援により実現した。また、モンゴル陶土の粒度分析、耐火度及び化学分析については、当センターの山口英次氏、小林孝幸氏、木須一正氏の各氏のご協力により、さらに電動ろくろ成形は中原真希氏のご協力により実現した。以上を記して各氏に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 独立行政法人国際協力機構(2008)「モンゴル国カラコルム博物館建設計画事業化調査報告書」、平成20年9月、p.23
- 2) ニュース専修ウェブ版(2006)「モンゴル・古都カラコルムの陶磁器調査」2006年12月号(参照2019年3月22日)
- 3) 白石典之、相馬秀廣、加藤雄三、エンフトル A、『モンゴル国フンプレー遺跡群の調査とその意義：元代「孔古烈倉」の基礎的研究』、国立民族学博物館研究報告、33(4)、621-630(2009)。
- 4) 在モンゴル日本大使館(2011)「カラコルム博物館が開館しました」、<https://www.mn.emb-japan.go.jp/news/jp1200.html>(参照2019年3月22日)

学協会誌等からの転載
(資料)

P21

スタンプミルと水簸分級で精製した土橋セリサイトの陶磁器原料としての特長

○武内浩一¹、吉田英樹¹、山口英次¹、木須一正¹、狩野伸自¹、武部将治²
(¹長崎県窯業技術センター、²土橋鉦山株式会社)

[緒言]

土橋セリサイトは岡山県備前市三石地区の土橋鉦山から産出するセリサイト質原料である。本鉦山は日本有数のロウ石鉦床群の一角を占め、昭和39年に本格的な開発が始まり、陶石・ロウ石・珪石を目的として採掘している。採掘方法は重機によるトラックレスの坑内掘で、L3～L5の3坑道で作業を行っている。現在の生産量は全鉦種合計で年間16000トンである。今回報告するセリサイト質原料は鉦山の商品名では「土橋陶石」と呼称されているが、陶石として採掘されている岩石にはさまざまな鉦物種が含まれているので、ここでは鉦物種を明らかにするため「土橋セリサイト」と表示する。

わが国ではセリサイト質原料は各地で採掘されてきたが、近年、閉山が相次ぎ供給が困難になっている。特に可塑性を重視する陶磁器用原料として、村上セリサイトが利用されていたが、これも閉山で入手できなくなった。村上セリサイトに替わる可塑性原料を探索していたが、スタンプミルと水簸分級で精製した土橋セリサイトが、良好な可塑性を示すことが確かめられたので報告する。

[実験]

実験に使用した精製工程を図1に示す。この工程は西九州の陶磁器産地で、天草陶石を原料として亦土を製造するために用いられている通常の方法である。試験には4ヶ所の切羽から採掘した鉦石をブレンドしたものを使用した。処理量は1トンで、粗砕後の鉦石サイズは10mm以下である。スタンプミルは16時間、水簸での水量(流速)も天草陶石の処理と同じ条件とした。

フィルタープレスで脱水したケーキを使って各種分析を行った。プレスケーキの水分は約28%で、室温で除湿乾燥したものを試料に用いた。実験は粉末X線回折で構成鉦物を、蛍光X線で化学組成を、X線透過式粒度分布測定装置で粒度分布を測定した。また、粉碎方法の効果を調べるため、フレットミルで粉碎したサンプルとの粒度分布の比較を行った。さらにBET法で $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の比表面積を測定した。今回最も重視した可塑性の評価については、長崎県窯業技術センターが開発した可塑性測定方法(吉田法)¹⁾を用いて解析し、可塑性特性図を作成して既存の原料と比較した。

[結果と考察]

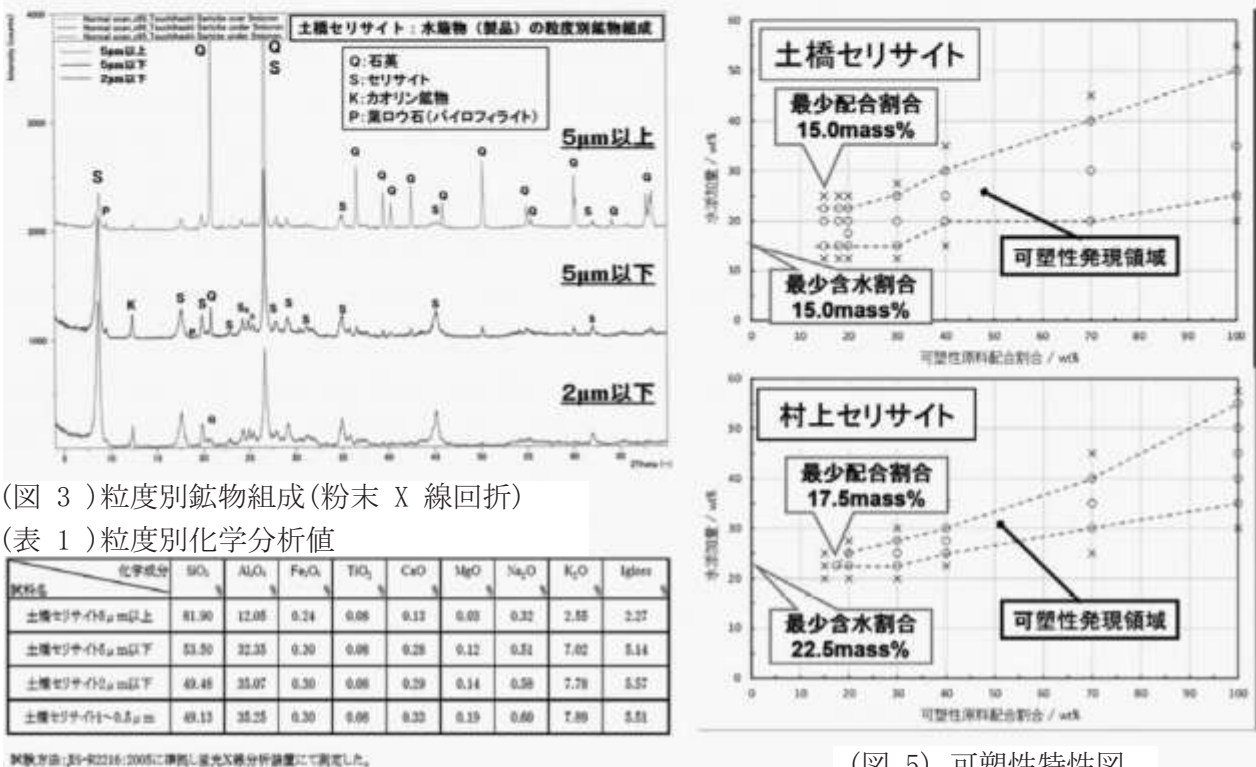
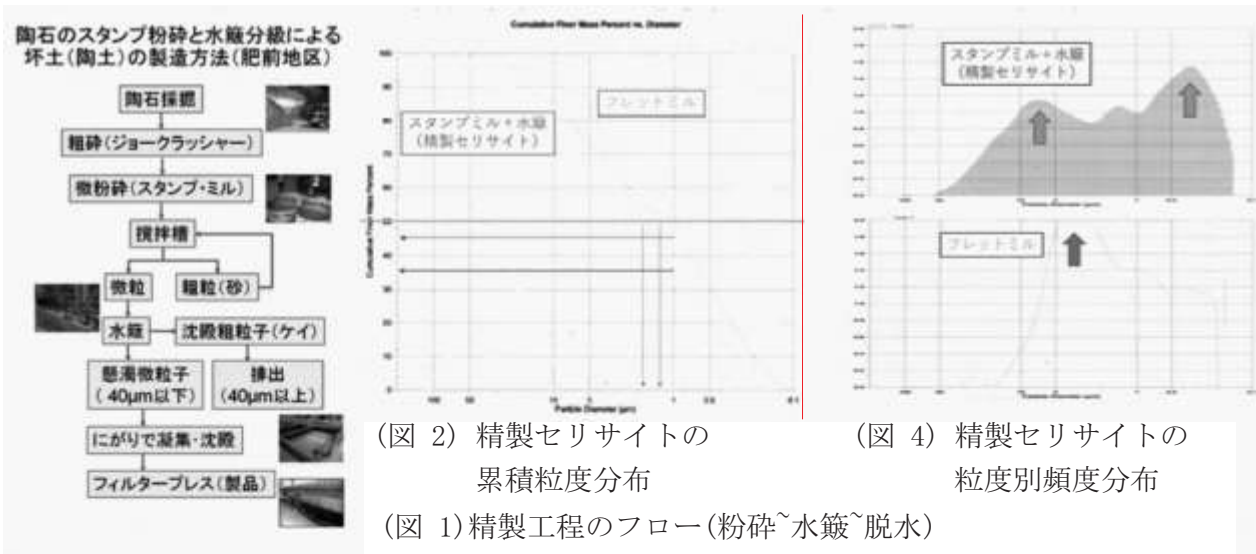
図2に精製した土橋セリサイトの累積粒度分布を示す。最大粒径: $50\mu\text{m}$ 、50%粒径: $1.2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が45%であった。この精製セリサイトをさらに水簸で $5\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ で分級し、構成鉦物を調べた結果を図3に、それぞれの化学分析結果を表1に示す。図3から今回の水簸精製物中には石英・セリサイト・カオリン鉦物・微量の葉ロウ石が認められた。その中で石英は $2\mu\text{m}$ 以下の粒径にはほとんど存在しないことが明らかとなった。化○たけうちこういち、よしだひでき、やまぐちえいじ、きすかずまさ、かりのしんじ、たけべまさはる

学分析結果からも同じ傾向が認められ、さらに $2\mu\text{m}$ 以下の粒径のBET比表面積は $32\text{m}^2/\text{g}$ の値を示し、セリサイトとしては極めて大きな表面積を持つことが明らかとなった。

スタンプミルとフレットミルの粒度分布を比較するために、図2を頻度分布で表示した(図4)。スタンプミルでは粗粒子と微粒子の両方にピークを持つ分布を示しているのに対して、フレットミルでは中心粒径付近にひとつだけのピークを持つ分布となっている。

可塑性測定の結果を図5に示す。土橋セリサイトは、可塑性発現領域が広く、最小含水割合と最小田合割合が共に小さい値を示している。良質の可塑性セリサイトとして利用されていた村上セリサイトと比べても、同等あるいはそれ以上の可塑性に富んだ原料であることが示されている。

1) 吉田・武内 (2016): 可塑性原料の現状と可塑性数値化の試み、セラミックス、51、574-578



乾式研磨法で作製した陶石の薄片と 研磨片の観察 (Ⅱ)

- 1) 長崎県窯業技術センター
- 2) 産業技術総合研究所

○武内 浩一¹⁾・大和田 朗²⁾・鈴木 正哉²⁾

【はじめに】 昨年は泉山陶石の「ギチ土」と天草低火度陶石について、乾式研磨法で薄片と研磨片を作製し観察した¹⁾。「ギチ土」では粘土試料を固定処理することなく研磨する工程を開発し、粘土岩の組織観察を可能にした。天草低火度陶石ではこれまで確認できなかったソーダ長石の詳細な産状を、初めて明らかにした。このように乾式研磨法の有効性が確認されたので、今回は各地の代表的な陶石を選んで試料を作製し、偏光顕微鏡と SEM/EDS で観察した。

【天草陶石】 試料には白色磁器の標準的な原料である「2等石」を選んだ。XRD では石英、セリサイト、カオリナイトが認められた。乾式研磨法で作製した薄片の偏光顕微鏡写真を図1 に、従来法（油磨り）の写真を図2 に示す。

天草陶石は一般的な特徴として孔隙が多い岩石で、薄片に空孔が多く見られることは普通であり（図2）、空孔は岩石組織として存在する本質的な穴であると認識していた。しかし、乾式研磨法では従来の薄片と比べて明らかに空孔が少なく、斑晶の残存組織や空孔内に晶出した鉱物も脱落せずに残っていた。従来法の薄片で観察していた空孔の多くは脱落孔で、薄片作製段階で原岩組織が破壊されたと考えられ、これまで本質的な孔隙であると誤認していた可能性がある。

研磨片の特性X線像の測定結果では、石英やセリサイトの粒子が脱落することなく、大粒子から小粒子にいたるまで忠実に測定された。これらの粒子の粒度は陶磁器原料として利用する場合に重要な特性となる。原岩の研磨片で坏土（成形前の精製した土）の評価ができることは、原料の品質比較を行ううえで有効な手法になる。

【泉山陶石】 実験には窯業技術センターに保管されていた「1等石」を使用した。XRD では石英、セリサイト、カオリナイトが認められた。乾式研磨法で作製した薄片の偏光顕微鏡写真を図3 に示す。天草陶石と比べて全体的に細粒で、セリサイトが脈状や球顆

状に集合した特異な産状を示しており、天草陶石とは異なった岩石組織を持っている。

【土橋セリサイト（陶石）】 土橋セリサイトは岡山県備前市三石地区の土橋鉱山から産出する原料である。本鉱山は日本有数のロウ石鉱床群の一角を占め、陶石（セリサイト）・ロウ石・珪石を目的として採掘している。試料は当鉱山の標準的な原料である「中品位陶石」で、XRD では石英とセリサイトが認められた。乾式研磨法で作製した薄片の偏光顕微鏡写真を図4に示す。

岩石組織の特徴として大きな石英粒子や斑晶の残存組織など、原岩（流紋岩質結晶凝灰岩）の岩石組織が明瞭に保存されている。原組織が斑晶と石基のいずれであるかにかかわらず、全体が非常に小さいセリサイト粒子で構成されている。この原料はサブミクロンのセリサイト粒子を多く含むことが坏土の粒度分析で明らかになっているが、鏡下の岩石組織はその結果とよく一致する。

このような極めて微細で精細な組織を破壊することなく薄片に作り込むことができる乾式研磨法は、粘土鉱物を多く含む変質岩（窯業原料、地熱変質帯、熱水鉱床の母岩）の観察にとって、不可欠の試料作製方法になると確信している。

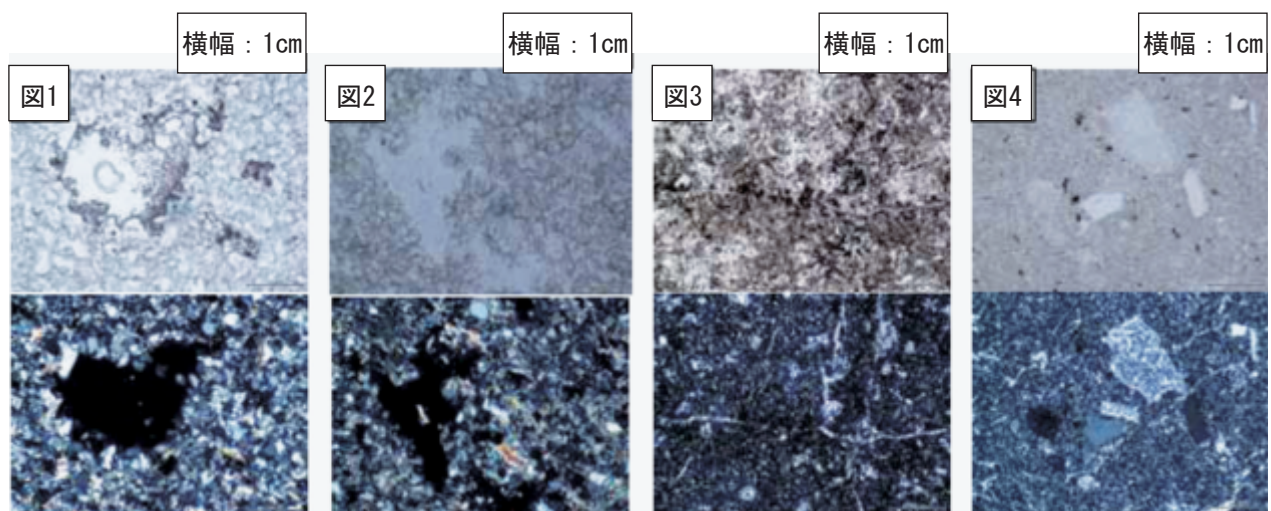
【文献】 1) 武内浩一・大和田朗・森本和也・鈴木正哉（2017）第60回薄片研磨片技術討論会予稿集, 25-26.

（図1）天草陶石／薄片／乾式研磨法

（図2）天草陶石／薄片／従来法（油磨り）

（図3）泉山陶石／薄片／乾式研磨法

（図4）土橋セリサイト／薄片／乾式研磨法



EBSD法によるトリディマイト強化磁器中の トリディマイトと石英の判別

武内浩一 (長崎県窯業技術センター)、長瀬敏郎(東北大・総学博)

Discrimination between tridymite and quartz in the porcelain body
by EBSD method

Koichi Takeuchi* (Ceramic Research Center of Nagasaki), Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

【はじめに】 天草陶石を原料として磁器を製造するときに、トリディマイトを添加すると強度が増す¹⁾。強度増加はトリディマイトの熱膨張現象を利用しているが、焼成過程の素地中での反応関係は十分に把握されていない。それは微構造観察に用いる一般的なSEM/EDSでは、添加したトリディマイトと元々含まれている石英との判別ができないためである。SEM観察下で粒子の結晶構造を知る方法として、EBSD法が用いられているが、本法をトリディマイト強化磁器に適用した結果、両者を明瞭に判別することができた。

【実験】 実験に用いたのは「天草撰上陶土」である。トリディマイトは石英ガラスに炭酸カリウムを添加して1400℃焼成で合成し、乾式粉碎と水篩で分級し、45~20 μ mの粒子を実験に使用した。

撰上陶土にトリディマイトを約20%添加して湿式混合し、脱水して坏土とし3×3cmの試験板を作製した。試験板はガス窯で焼成(SK10番、還元焼成)を行った。焼成後の試験板から研磨薄片を作製した。また、粉末X線回折により素地中の構成物を確認した。

EBSD分析にはショットキー電界放出型SEM(JEOL JSM-7001F)に付属するEBSD検出器(Oxford instruments社製NordlysNano)と、EBSD分析ソフトウェア「AZtecHKLシステム」を用いた。

解析には石英の結晶構造とトリディマイト(高温型/六方晶系)の結晶構造を用いた。

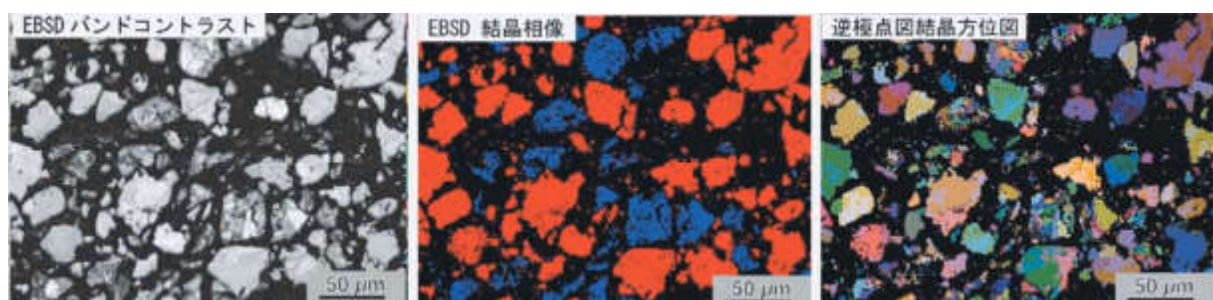
【結果と考察】 ①EBSDバンドコントラスト像(下図左)は反射電子の回折パターン強度を示している。ガラス相は回折しないので暗く表示され、逆に結晶度が高い石英粒子は明るく示されている。

②EBSD結晶相像(下図中)は、回折パターンから結晶像を同定し、その分布を示したものである。赤が石英、青がトリディマイトを示しており、両者を明瞭に判別することができた。

③逆極点図結晶方位図(下図右)では、各結晶がどの方位を向いているのかを、定性的に知ることができる。両者を比較してみるとトリディマイトはパッチ状の色になっており、さらに細かい結晶の集合体であることがわかる。

【考察】 EBSD結晶相像で各粒子の帰属を確認した上で、再度、偏光顕微鏡を観察しても、両者の区別は容易ではない。EBSD法によるシリカ鉱物の判別は、たとえば珪石レンガで石英から相転移したトリディマイトの観察など、耐火レンガの使用後解析にも利用できると考えられる。

1) 特開2002-362963



Keywords: EBSD, tridymite, quartz, porcelain

E-mail address: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

九州の陶石資源と成因の考察

Resource of 'Toseki: pottery stone' in Kyushu and the hypothesis on its ore genesis.

長崎県窯業技術センター：武内浩一

Senior Researcher, Ceramic Research Center of Nagasaki: Koichi Takeuchi

Phone: 0956-85-3140, e-mail: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

1. はじめに

窯業は明治時代から呼称されたことばで、経済産業省の工業分類にも窯業・土石という大項目が存在している。経済的な内容はファインセラミックス製品の出荷額が大半を占めているが、中項目に陶磁器という昔ながらの窯業分野も健在である。陶磁器産業の製品はタイル・衛生陶器・磚子と食器で、これらは地殻の構成物質（岩石や鉱物）に化学的な処理をほとんど加えず直接利用する産業で、地球科学に最も近い産業として発展してきたといえる。ここでは日本独特の陶磁器原料である陶石について、現在主力の産地である九州の資源状況を報告する。また、私なり成因モデルをご紹介して、皆様のご意見をいただければありがたいと存じます。さらに、現在産総研と実施中の共同研究と、可塑性セリサイト資源としてポテンシャルが期待される土橋セリサイトの特長について紹介する。

2. 九州の陶石資源

陶石という言葉調べると、「単味で焼成して陶磁器になる岩石」という説明が見られるが、実際に陶石として採掘されている原料には、より幅広い種類の岩石が含まれている。例えば、対州陶石は石英と曹長石で構成された岩石で、長石の代用原料として重要であるが、粘土鉱物を含んでいないため単味で陶磁器を作ることはできない。

九州の窯業原料の分布を図1に示す¹⁾。九州ではセメント原料としての石灰石と珪石の生産が9割近くを占め、陶石は数%程度である。しかし、陶石は江戸時代初期に日本で最初の白磁の原料として利用されて以来、400年の長きにわたり生産され続け、西九州（いわゆる肥前地区）の磁器生産に大きく貢献した原料で、現在においても必須の存在となっている。

これまでに採掘された主な陶石産地は以下のとおりであるが、多くは資源量枯渇や需要減少のため生産活動を停止している。現在生産されているのは、天草陶石（3社）と対州陶石（1社）である。

・天草陶石、泉山陶石、三股陶石、対州陶石、白川山土、八代陶石

3. 天草陶石

(1) 地質学的課題

天草陶石は熊本県天草下島の西海岸に産出する

陶磁器用原料で、統計によると1975年以降約150万トンが生産された。それ以前の高度成長期にもほぼ同程度の生産量が推計できるので、戦後だけでも300万トン以上が生産されたと考えられる。陶磁器製品の販売量減少に伴って、1970年代をピークとして生産量は減少を続けており、20年前に8社が操業していた陶石採石業者は現在3社となっている。

陶石鉱床は幅5~10m、延長4~5kmのほぼ直立した岩脈状で、皿山脈など数本の鉱床が存在する。陶石を構成する鉱物は、石英・カオリナイト・雲母族粘土鉱物（以下セリサイト）・曹長石・菱鉄鉱・方解石などである。原岩は流紋岩質の岩脈であると推定され、これまでに多くの研究が行われてきた。しかし、原岩から陶石化するプロセス、例えば変質温度・塩濃度・二酸化炭素分圧など、変質を引き起こした流体の物理化学的性質のデータは少なく、長大な岩脈がまるごと陶石に変質するような鉱床生成過程についてはほとんど解明されていない。講演では他地域の鉱床の成因と比較しながら、天草陶石は一般的な熱水変質作用では説明が難しく、「天草タイプ」の仮説を提案してみたい²⁾(図2)。

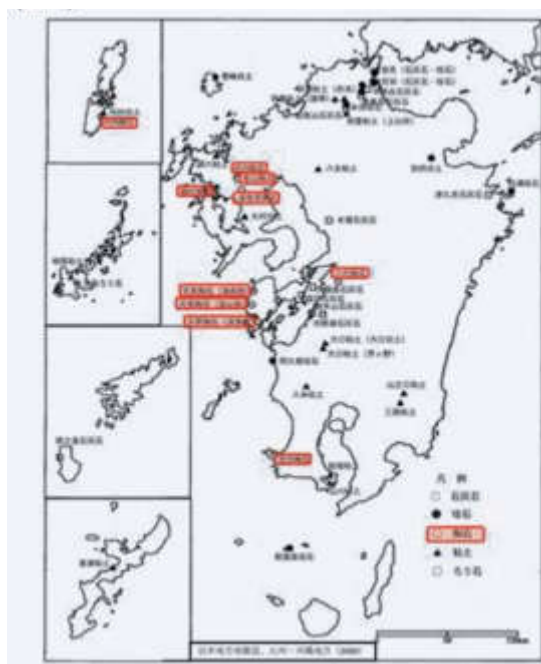


図1 九州の窯業原料産地（陶石鉱床を赤ハッチ）



図2 陶石の生成モデル

(2) 持続的資源としての課題

天草陶石を主原料としている肥前地区の窯元から、「埋蔵量は大丈夫か?」という質問を聞くことがある。1970年代に熊本県工業試験場が開発した「低品位陶石の塩酸脱鉄技術」は、天草陶石の資源量維持に貢献した技術として特筆に値する(図3)。かつては Fe_2O_3 を1%以上含む陶石は白磁製造には使えず、規格外品として野積みされていたが、本技術で鉄分を0.4%以下に減らすことが可能となった。脱鉄処理により累計60万トン以上の低品位陶石が高品質化されて出荷され、今後も天草陶石を有効利用するための重要技術として位置付けられている。さらに耐火度が低いためにこれまで採掘されなかった「低火度陶石」の利用方法も研究されており、この技術が使用されるようになれば資源量は飛躍的に拡大することが見込まれる。

しかしながら、資源の量的確保と原料の安定供給は、単純には結びつかない。企業活動としての原料採掘を考えると「人・もの・金」の安定が重要であるが、需要減退による生産量減少と出荷額の縮小が企業活動を困難にしている。特に陶石採掘業では「人」の確保が難しくなっている。つまり天草陶石での原料供給の課題は資源量確保ではなく、企業としての持続的活動の維持である。生産量を維持・増大する方策、つまり天草陶石の特性を活かした、新しい用途とマーケットの開拓が強く求められている³⁾。

4. 陶石を利用するために(最近の研究紹介)

(1) 乾式研磨法(ここまで見えた陶石の素顔!)

光学顕微鏡やSEM/EDSによる岩石や鉱物の組織観察は、構成鉱物の晶出順序や変質過程を考察する上で重要な手がかりを与えてくれる。しかし、粘土鉱物を多く含む岩石の場合、薄片や研磨片を作製する過程で、研磨に使用する液体が原因で多くの鉱物が脱落して組織が欠損し、岩石が持つ本来の組織を観察することが困難になる場合が多い。産総研が開発した乾式研磨法は試料作製に伴うこれらの欠点を解決する画期的な方法である。

乾式研磨法で作製した試料では、これまで見えなかったさまざまな原岩組織が明らかとなり、陶石の変質過程を考えるための新しい知見を得ることができた(図4)。微細で精細な組織を破壊することなく薄片に作り込むことができる乾式研磨法は、粘土鉱物を多く含む変質岩(窯業原料、地



図3 塩酸脱鉄プラント(木山陶石鉱業所)

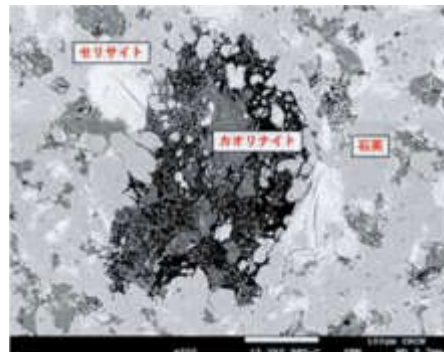


図4 乾式研磨法で作製した天草陶石の断面(反射電子像) 試料: 2等石

熱変質帯、熱水鉱床の母岩)の観察にとって、不可欠の試料作製方法である。

(2) 土橋セリサイト

土橋鉱山は岡山県備前市三石地区の日本有数のロウ石鉱床群の一角を占め、昭和39年から本格的開発が始まった。土橋セリサイトは鉱山では「陶石」と呼称されており、構成鉱物はセリサイトと石英で、主に衛生陶器と高級洋食器に使用されている。

わが国ではセリサイト質原料も閉山が相次いで供給が困難になっている。以前は可塑性に富んだ原料として村上セリサイトが広く利用されていたが、これも入手できなくなった。陶磁器業界では村上セリサイトに替わる原料を求めていたが、スタンプミルと水簸分級で精製した土橋セリサイトが、良好な可塑性を示すことが確かめられた。土橋セリサイトの特長は、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が45%にもなる極微粒の粒子で構成されていることである。サブミクロン鉱物資源として新しい用途の開発が待たれる。

(参考文献)

- 1) 武内浩一: 熱水性非金属鉱床 熱水性陶石・粘土鉱床, 日本地方地質誌 8 九州・沖縄地方, p527-537 (2010)
- 2) 武内浩一: 天草陶石鉱床の特徴と鉱床生成に関する考察, 岩石鉱物科学 45, 62-71, (2016)
- 3) 尾畑成造, 武内浩一: 陶磁器用原料の現状と課題, セラミックデータブック 2017/18, 80-83, (2017)

天草陶石の粉碎にとってスタンプミルが効果的な理由

(長崎県窯業技術センター) ○武内浩一

Why is stamp mill effective in pulverizing the Amakusa pottery stone? / K. Takeuchi (Ceramic Research Center of Nagasaki) / Stamp mill is used widely to pulverize Amakusa pottery stone in Kyushu. The body made by this method has unique particle distribution, bimodal type. The reason why the distribution was made by stamp mill has not been explained clearly yet. Observation of the polished piece of Amakusa pottery stone made by the 'dry method' revealed the precise microstructure and the original texture of the stone has intense influence on the particle distribution of the body. 問合せ先: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

【概要と結論】九州では陶石の粉碎にスタンプミルが使用されている。その理由は江戸時代以来の坏土の製造方法を踏襲してきた歴史的な経緯もあるが、これまでの研究で工学的な事実も明らかになっている。スタンプミルで製造した坏土は粗粒部と微粒部に分かれた (bimodal) 粒度分布を持つ。このためボールミルで製造した場合と比べて「土しまり (粒子充填性)」が良く、可塑性に優れたロクロ成形に向けた特長を持っている。また原料鉱物の研究からは、スタンプミルで作った坏土では、粗粒部分に石英が、微粒部分に粘土鉱物 (セリサイト、カオリン) が集まることが示されている¹⁾。

スタンプミルは衝撃圧縮を用いた乾式粉碎方法で、摩擦的な効果も伴われる。一般的には100 μ m程度の中粒子の製造に用いられており、硬い珪石や長石の微粉碎にはあまり適していない。天草陶石の場合、微粉碎に適さないスタンプミルで、なぜサブミクロン粒子が製造できるのか、なぜbimodal 粒度分布となるのかについては、これまで明確な説明がなされていない。

今回「乾式研磨法」を用いて天草陶石の微構造を観察した結果、天草陶石が本来持っている岩石組織が坏土の粒度分布に大きな影響を与えていることが明らかになった。またサブミクロン粒子が生成される理由として、スタンプミルの「強すぎない」粉碎エネルギーで鉱物同士が「摩擦」し、細かく「ほぐれ」ていることが考えられる。

【実験と結果】試料は皿山脈の伊口山採掘場で採取された二等石である。実験は偏光顕微鏡とSEM/EDSによる微構造の観察を行った。特に陶石を構成する鉱物粒子の大きさと形状を観察した。観察試料の作製には産総研が開発した乾式研磨法を用いた²⁾。乾式研磨法で作成した試料は研磨時に鉱物の脱落がなく、陶石の岩石組織を破壊することなく観察することができる。

・石英: Fig. 1でSi濃度が最も高く、Alが分布していない(黒く抜けている)部分が石英粒子に相当する。100 μ m以上の大きな粒子は少なく、多くは20~50 μ m程度で、10 μ m以下の微粒子も少ない。

・セリサイト: Fig. 1でKが分布する部分に相当する。数十 μ mのサイズで板状の形態が明瞭な中粒の結晶と、石英粒子の間隙を充填した微粒の2種類がある。天草陶石の微粒粘土の主要構成鉱物である。

・カオリン: Fig. 1でAlとSiが検出され、Kが検出されていない部分に相当し、反射電子像では暗く写っている。10 μ m程度の中粒の柱状結晶が明瞭な粒子で、柱状方向に直交するへき開面に沿って分離している粒子が認められる。

【まとめ】①乾式研磨法で試料を作製することにより、構成鉱物が脱落することなく微構造を観察することが可能になり、鉱物本来の形状・サイズ・分布が確認できた。②陶石の岩石組織上の鉱物の粒度構成と、坏土の粒度構成に同じ傾向が認められた。石英は微粉碎されず、元々の粒子サイズと形状を保ったまま粗粒子部を構成し、へき解し易いセリサイトは粒子同士の摩擦で、板状に薄く剥がれて微粒子部を構成、カオリンは厚板状にへき解して1~10 μ mの範囲を構成すると考えられる。③これらのことからスタンプミルでは個々の鉱物粒子の微粉碎は行われておらず、弱い粉碎エネルギーによって鉱物同士が「摩擦」し、細かく「ほぐれ」て微粒子が生成されていると考えられる。

【謝辞】乾式研磨法で試料を作製いただいた、産業技術総合研究所地質情報基盤センターの大和田朗氏に謝意を表します。

1) 永田正典ほか: 熊本県工業技術センター研究報告書, No. 23, 33-39, 1985

2) 大和田朗・佐藤卓見・平林恵理: 地質調査研究報告, 64, 221-224, 2013

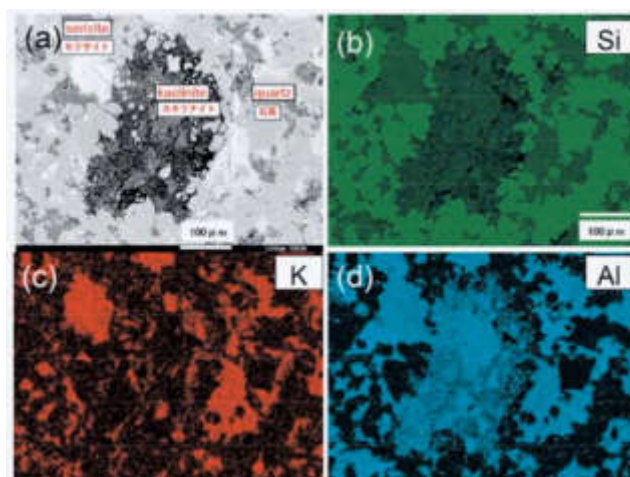


Fig. 1 Microstructure of Amakusa pottery stone. (a) backscattering electron image. Characteristic X-ray images of silicon (b), potassium (c), aluminum(d).

EBSD 法によるシバリング破壊を起こした陶磁器素地中のクリストバライトと石英の判別

(長崎県窯業技術センター) ○武内浩一, (東北大学総合学術博物館) 長瀬敏郎

Discrimination between cristobalite and quartz in the shivering-fractured porcelain body by EBSD method / K. Takeuchi (Ceramic Research Center of Nagasaki), T. Nagase (Tohoku Univ.) / The EBSD (electron backscatter diffraction) method is the best technique to identify the crystallography of individual particle by the SEM observation. Shivering is fatal accident in manufacturing pottery ware. The cause for the incident is cristobalite formation in the body. EBSD method made able to differentiate cristobalite from quartz in the fractured body caused by shivering.

問合せ先: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

【はじめに】 陶磁器坏土の調合でカオリンを配合することは一般的である。カオリンは焼成過程でムライトと非晶質シリカを生成し、シリカは同時に配合された長石などのアルカリ成分と反応して、安定したガラス質マトリックスを形成する。何らかの原因でアルカリとの反応が進まなかった場合、非晶質シリカからクリストバライトが晶出する。クリストバライトは約200°Cで α - β 転移を生じるが、このときに著しい体積変化が発生して釉薬層との間で大きな応力が生じ、最悪の場合は器物の破壊におよぶ。この現象をシバリング (shivering) と言い、陶磁器製造業者にとっては最も深刻な欠点である。

焼成した素地の内部にクリストバライトが生成しているかどうかの確認は、粉末X線回折 (XRD) で容易に判断可能である。しかし、クリストバライトの形状、サイズ、生成場所など具体的な微構造についてはこれまで報告されていない。その理由は微構造観察に用いる一般的なSEM/EDS では、生成したクリストバライトと、配合されて溶け残った石英との判別ができないためである。

EBSD 法はSEM 観察下で個々の粒子の結晶構造を測定することができる方法で、本法を用いてシバリングで破壊した磁器素地を観察した結果、クリストバライトと石英を明瞭に判別することができた。

【試料と実験】 試料は市販の急須で、本焼き焼成で注口部分が割れ落ちて不合格となった。製品から任意の場所を切り出して釉薬を削り取り、素地だけのXRD 測定でクリストバライトの存在を確認した。

EBSD の測定には表面が平滑な試料が必要である。また測定場所を決定するための偏光顕微鏡での透過光観察も必要となる。そのため通常の検鏡用薄片ではなく、カバーガラスを付けずに表面をダイヤモンドで鏡面研磨した試料 (研磨薄片) を作製した。試料表面に導電性を与えるため、薄く炭素蒸着を行った。

EBSD 分析にはショットキー電界放出型SEMに付属するEBSD 検出器と、EBSD 分析ソフトウェアを用いた。解析には石英 (低温型/三方晶系) とクリストバライト (低温型/正方晶系) の結晶構造を用いた。

【結果と考察】 反射電子像 (組成像) (Fig. 1) の輝度の差は、物質の平均原子番号と原子密度に比例する。XRD により石英・クリストバライト・ムライトと、ガラス相が含まれていることが確認された。偏光顕微鏡観察から、灰色の粒子が石英あるいはクリストバライト、暗い部分はガラス相であると考えられる。バンドコントラスト像 (Fig. 2) は反射電子の回折パターン強度を示している。ガラス相は回折しないので暗く表示され、逆に結晶度が高い石英粒子は明るく示される。結晶相像 (Fig. 3) は回折パターンから結晶像を同定し、その分布を示した図である。赤色が石英、黄色がクリストバライトで、両者を明瞭に判別することができた。逆極点方位図 (Fig. 4) では各結晶が向いている方位を定性的に知ることができる。両者を比較してみると、石英に比べてクリストバライトの結晶方位は不明瞭で、個々の結晶サイズは $1\mu\text{m}$ 以下であると思われる。

【考察】 EBSD 結晶相像で各粒子の帰属を確認した上で、再度、偏光顕微鏡で観察したところ、レターゲーシンの違いなどから両者を区別することができた。EBSD 法によるシリカ鉱物の判別は、たとえば珪石レンガで石英から相転移したシリカ鉱物の微構造観察など、耐火レンガの使用後解析にも効果的であると考えられる。

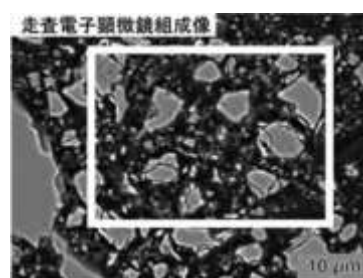


Fig. 1 Backscattering electron image

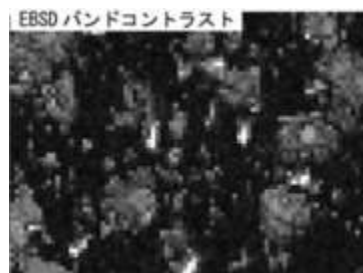


Fig. 2 Band contrast map

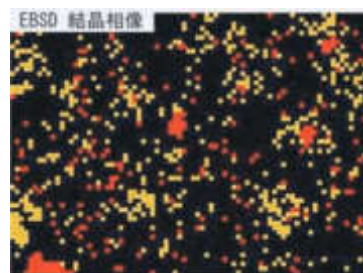


Fig. 3 Phase identification map

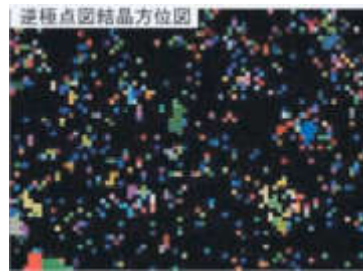


Fig. 4 Inverse pole figure map

長崎県窯業技術センター平成 30年度研究報告（第 66号）

令和 2 年（2020年）1 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

TEL (0956) 85 - 3140

FAX (0956) 85 - 6872

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

※許可なく転載・転用を禁ず

Published by

Ceramic Research Center of Nagasaki (*CRCN*)

605-2 Hiekoba-go, Hasami-cho, Higashisonogi-gun,

Nagasaki 859-3726, Japan

PHONE +81-956-85-3140

F A X +81-956-85-6872

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

※ Copyright 2020 Ceramic Research Center of Nagasaki

印刷所 有限会社タイセイ印刷