

長崎県窯業技術センター

CERAMIC RESEARCH CENTER OF NAGASAKI

平成31年度研究報告

ANNUAL REPORT 2019

67号

No. 67

---

# 研究報告

---

2019

---

67

---

CRCN

目次 Contents

01	研究の概要
03	● 経常研究（短報） ① 表面剥離型防汚材料に関する研究
08	● 経常研究（報告） ② 県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発
17	● 経常研究（短報） ③ 3Dプリンタを利用した陶磁器生地造形技術の開発
19	● 経常研究（短報） ④ 可塑性原料の探索とそれを用いた陶磁器素材の開発（その1）
23	● 経常研究（報告） ⑤ デザインを活用した県産品の競争力強化のための商品開発支援の研究 (その1)
29	● 可能性試験（報告） ⑥ 廃石膏のリサイクルに係る調査研究（研究マネジメント FS）

# 研究の概要（報告）

## 経常研究（短報）

### ①表面剥離型防汚材料に関する研究（平成30年度～令和2年度）

環境・機能材料科 高松 宏行  
陶磁器科 吉田 英樹

表面が少しずつ剥離して新しい表面が維持されることで汚れにくい機能性塗料について検討した。生分解性高分子であるポリ乳酸およびポリカプロラク톤を結合剤として種々の無機粒子を配合した塗料状の懸濁液を調製し、金属板に塗装することで砂岩状の塗膜が得られた。得られた塗膜は、金属板に強固に固着し、指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。

## 経常研究（報告）

### ②県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発（平成30年度～令和2年度）

環境・機能材料科 山口 典男、木須 一正、増元 秀子  
研究企画課 狩野 伸自

抗菌成分である銀を効率的に基材上に担持するために、各種金属捕促剤を反応させ、抗菌・防カビ剤の開発を行なった。金属捕促剤として炭酸カリウムを用いた場合、合成条件により炭酸銀の結晶相が異なることが明らかとなった。高温相である $\beta$ -炭酸銀が多く生成した抗菌剤では、大腸菌、黒麹黴の最小発育阻止濃度(MIC)はそれぞれ25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となり、抗菌特性の改善が確認された。

## 経常研究（短報）

### ③3Dプリンタを利用した陶磁器生地造形技術の開発（平成30年度～令和2年度）

戦略・デザイン科 依田 慎二  
環境・機能材料科 秋月 俊彦

3Dプリンタで陶磁器生地进行するための基盤技術の確立を目的に、研究を実施しており、本年度は、Gコードの作成と、ソフトウェアの利用により、シミュレーション上では、基本的な構造物の造形が可能となった。また、実際の天草陶土と3Dプリンタによる、造形試験を実施し、問題点の洗い出しと修正を繰り返すことで、高さ約5cmの生地の造形が可能となった。

## 経常研究（短報）

### ④可塑性原料の探索とそれを用いた陶磁器素材の開発（その1）（平成31年度～令和3年度）

陶磁器科 吉田 英樹、稲尾 恭敬

本県陶磁器産地の技術支援の充実を図るため、日用食器製造に必要な陶磁器原料（天草陶石、天草陶土、可塑性原料、釉薬原料）の調査を実施するとともに、今後、利用頻度の増加が見込まれる脱鉄陶石に可塑性を付与した新陶土の開発を行う。本年度は、新たに開発する陶磁器素材の仕様決定の指標とするため、現在流通している天草陶土について物性評価（鈹物組成、化学組成、粒度分布、焼成呈色）を実施した。

## 研究の概要（報告）

### 経常研究（報告）

- ⑤デザインを活用した県産品の競争力強化のための商品開発支援の研究（その1）  
（平成31年度～令和3年度）

戦略・デザイン科 桐山 有司、友池 知郁

デザインが、表面的・装飾的な狭義の解釈から、商品開発プロセス全体という本来の広義の解釈へとシフトするなか、県内中小製造業の多くは、自社の技術や素材等が優先され、デザインもまだ装飾的な工程との認識が強く、自社の戦略としてデザインを活用している企業は少ない。そのため、企業と共同でデザインを企業の戦略として活用した、ユーザー起点の県産品の商品化に取り組む。

今年度は、県産品の椿油を対象に、企業、大学と共同で、椿油を活用した新たな商品開発を実施した。また、陶磁器を対象に、企業、大学と共同研究を結び、食器に捉われない日常生活用品の開発について検討した。

### 可能性試験（報告）

- ⑥廃石膏のリサイクルに係る調査研究（平成31年度）

環境・機能材料科 山口 典男

陶磁器の量産製造工程で利用される石膏型（使用型、ケース型）のリサイクルを行うために、使用型の農業利用の可能性とその特性およびケース型の化学組成等について検討した。使用型からの重金属溶出はなく、また廃石膏が分散した水溶液のpHも中性であることから、農業用の土壌改良資材として利用できる可能性が示唆された。また、ケース型に窒素を含む有機物が含まれており、完全除去するには500℃～600℃で熱処理を行う必要がある。

# 表面剥離型防汚材料に関する研究

環境・機能材料科 高松 宏行  
陶磁器科 吉田 英樹

## 要約

海洋構造物を付着生物から保護するため、表面が少しずつ剥離して新しい表面が維持されることで汚れにくい機能性塗料について検討した。生分解性高分子であるポリ乳酸およびポリカプロラク톤を結合剤として種々の無機粒子を配合した塗料状の懸濁液を調製し、アルミニウム板に塗装することで砂岩状の塗膜が得られた。得られた塗膜は、アルミニウム板に強固に固着し、塗膜表面を指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。

キーワード：海洋構造物、付着生物、防汚、表面剥離、塗料、低環境負荷

## 1. はじめに

長い海岸線を有する長崎県では、その独自の地理的環境を活かした海洋産業の創出に力を入れている。海洋開発の推進に必要な構造物等は、海水による腐食、波浪による物理的ダメージなど、海洋の過酷な環境下に曝される。特に、フジツボなどの海洋生物の付着は、発電システムの冷却水の循環を妨げたり、船舶やタンカーなどでは波の抵抗により燃費が増大したりと多大な経済損失をもたらす要因となっており、対策が求められてきた。その対策として研究開発され、実用されてきた重要なもののひとつとして防汚塗料がある。これまでに実用された防汚塗料としては、防汚剤が溶け出して海洋生物を忌避するタイプや表面の微構造を制御して汚れの付着を抑制するタイプなど多くの事例があるが、防汚剤の溶出による環境への影響や防汚性能の持続性、コストなど課題が多く、これらを解決できる技術が求められている<sup>1)</sup>。本研究では、上記課題を解決する技術開発として、表面が少しずつ剥離して新しい表面が維持されることで汚れにくく低環境負荷な機能性塗料に適用できる素材を、県内無機系未利用資源等と環境

にやさしい結合剤を複合させることで新規に創出することを目的とした。

## 2. 実験方法

著者は、これまでに岩石海岸を観察し、潮間帯の硬く表面が平滑な火成岩では多くの海洋生物が強固に付着しているのに対し、柔らかく表面が崩れやすい砂岩などの堆積岩では小型の藻類の付着は認められるものの大型の海洋生物の付着が少ないことから、堆積岩の表面が波や風に浸食されて徐々に崩落する際に大型の付着物も同時に除去されているのではないかという仮説を立てた。このことに着想を得て、本研究では海洋構造物へのフジツボや大型の海藻などの海洋生物の付着を抑制する、堆積岩に類似した脆さを有する塗料状の素材について検討した。

### 2.1 防汚材料の原料の選定

堆積岩は、自然環境下における長期間の続成作用により形成されるが、この固化メカニズムを塗料に適用するのは現実的ではない。

そこで、適切な結合剤により無機粒子を緩く結合

させ、塗膜表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆い材料を設計することを検討した(図1)。

無機粒子として、県内無機系未利用資源であるセルペン、廃石膏、碎石屑、ろう石に加え、窯業原料であるタルクやベントナイトなどの板状粒子を選定した。これらを乳鉢で粉碎後、ふるい分けにより300 $\mu$ mアンダーに調製した。

これら無機粒子を接着・固化させるための低環境負荷な結合剤として、生分解性高分子であるポリ乳酸、ポリカプロラク톤を選定した。

## 2.2 塗料状防汚材料の調製

### 2.2.1 結合剤の溶解

平均分子量が16万と20万の2種類のポリ乳酸、ポリカプロラク톤をそれぞれ25g秤量し、これら結合剤の重量の3~10倍量の塩化メチレンを入れた密閉容器に加え、室温で24時間静置して溶解させ結合剤溶液を調製した。

### 2.2.2 結合剤溶液への無機粒子の混合・分散

調製した結合剤溶液に、結合剤重量の2倍量の無機粒子を加え、以下の3通りの方法で混合・分散処理を行うことで塗料状の防汚材料を調製した。

- ① 攪拌棒を用いた手攪拌
- ② 3本ローラーによる処理を3回行う
- ③ 150個の直径10mmのボールを入れた容量400mLのポットミルによる6時間のボールミル処理

## 2.3 塗料状防汚材料の模擬海洋構造物への塗装

模擬海洋構造物として、サンドブラストで表面処理した70mm×50mm×6mmのアルミニウム板を用いた。

調製した塗料状防汚材料を、以下の3通りの方法によりアルミニウム板上に塗装した。

- ① 水彩用平筆による刷毛塗り
- ② スプレーガンを用い、約6kgf/cm<sup>2</sup>の排出圧で塗装
- ③ 塗材を内径1.6mmの針を装着したシリンジに入れ、加圧しながらアルミニウム板上に線状に押し出した後、ヘラを用いて平にならず(図2)これらの方法のうち、③については板状粒子が層状に剥離する塗膜を得るための試みである。

## 2.4 シリンジを用いて塗装した塗膜の配向性評価

塗膜の原料である結合剤と無機粒子および、これ

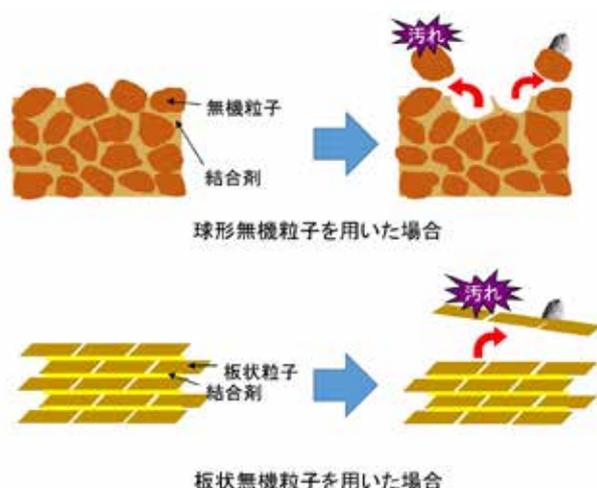


図1 想定する表面剥離型防汚材料の構造と防汚メカニズム

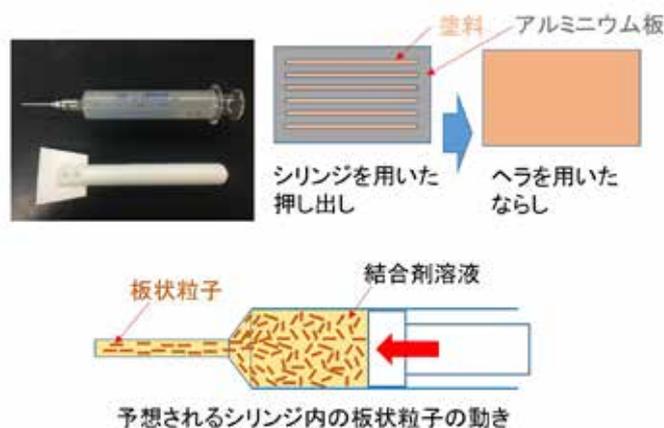


図2 シリンジを用いた板状粒子の配向処理

らから調製された塗料について刷毛塗りした塗膜とシリンジを用いた塗装により得られた塗膜をそれぞれ薄膜X線回折測定を行い、配向の有無について評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 刷毛塗りにより得られた塗膜

結合剤として分子量の異なる2種類のポリ乳酸を結合剤重量の10倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてタルクを添加し、混合・分散方法として攪拌棒による手攪拌をして刷毛塗り塗装をした試料を図3に示す。いずれも無機粒子が凝集した箇所が認められ、平均分子量20万のポリ乳酸を結合剤として用いた場合には、アルミニウム板からの塗膜の剥

離が生じたが、平均分子量 16 万のポリ乳酸ではアルミニウム板への強固な固着が確認された。このことから、以後、ポリ乳酸は平均分子量 16 万のものを結合剤として用いることとした。また、塗料としての粘性が低く、塗装工程での取り扱いに難があったことから、結合剤を溶解させる塩化メチレン量を減らして粘性を高くする必要があることがわかった。

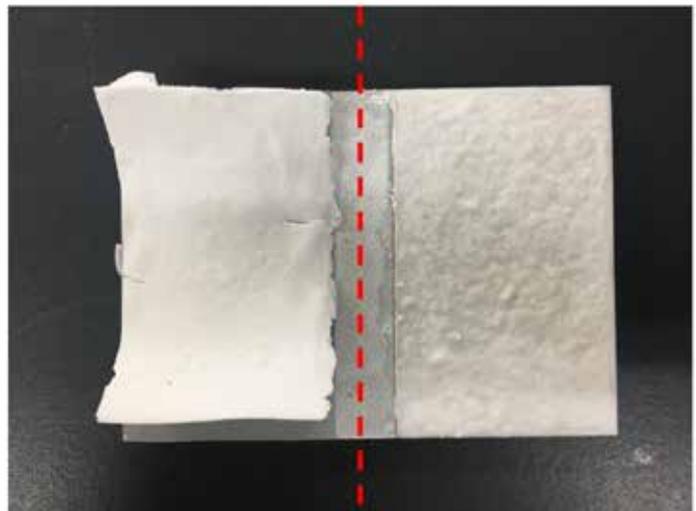
結合剤として平均分子量 16 万のポリ乳酸を結合剤重量の 3 倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてセルベンを添加し、混合・分散方法として 3 本ローラーを用い、刷毛塗り塗装をした試料を図 4 に示す。3 本ローラーによる混合・分散では、結合剤を溶解するための溶媒である塩化メチレンの使用量を結合剤重量の 3 倍量に減量して高粘性の状態にしないと処理が難しく、そのためこの方法により得られた塗料は高粘性に起因した塗装ムラが生じやすい傾向があった。

結合剤としてポリカプロラク톤を結合剤重量の 4 倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてベントナイトを添加し、ボールミルにより混合・分散処理した試料を図 5 に示す。他の混合・分散方法と比較して無機粒子の凝集は低減され、均質な塗膜が得られることが確認された。

刷毛塗り塗装では、共通して気泡の少ない比較的密な砂岩状の塗膜が得られたが、塗膜表面の刷毛塗り跡が凹凸として目立つ傾向があった。また、アルミニウム板に強固に固着し、塗膜表面を指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。

### 3.2 スプレー塗装により得られた塗膜

結合剤としてポリカプロラク톤を結合剤重量の 5 倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてセルベン、廃石膏、砕石屑、ろう石を用い、混合・分散方法としてボールミル処理をしてスプレー塗装した試料を図 6 に示す。いずれも均質な塗膜が得られた。この塗装方法によって得られた塗膜は、土壁のような質感があり、アルミニウム板への塗膜の固着は弱く、指で強く擦ると速やかに剥離したが、塗膜そのものは軽く



平均分子量20万の  
ポリ乳酸にタルク添加

平均分子量16万の  
ポリ乳酸にタルク添加

図3 ポリ乳酸とタルクの複合塗膜（手攪拌 / 刷毛塗り）

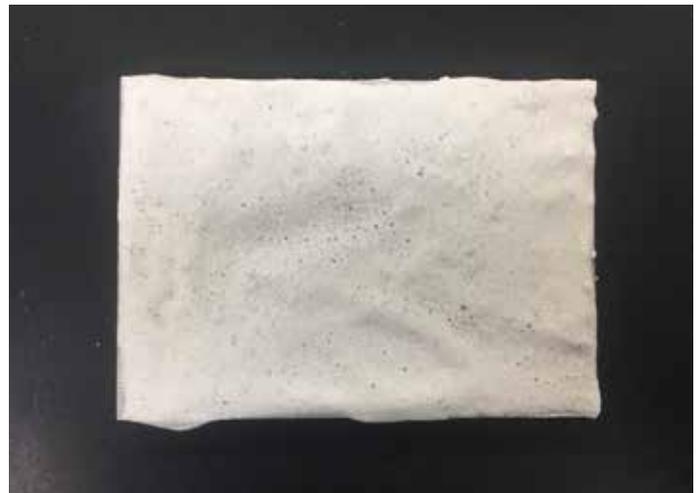


図4 ポリ乳酸とセルベンの複合塗膜（3本ローラー / 刷毛塗り）



図5 ポリカプロラク톤とベントナイトの複合塗膜  
（ボールミル / 刷毛塗り）

引っ張った程度では崩壊しない強度を有していた。この塗膜の電子顕微鏡像を図7に示す。微細な繊維状の結合剤に無機粒子が捕捉された組織が確認された。この塗膜は、本研究の防汚塗料の用途には適していないが、その特殊な組織は無機粒子を機能性粉末などに変えることで機能性不織布など他の用途での活用が見込まれる。

### 3.3 シリンジを用いた板状粒子の配向を試みた塗膜

結合剤としてポリカプロラク톤を結合剤重量の5倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてタルクを用い、混合・分散方法としてボールミル処理をしてシリンジを用いた板状粒子の配向を試みた試料を図8に示す。刷毛塗り塗装と同様、気泡の少ない比較的密な砂岩状の塗膜が得られるが、塗膜表面のヘラでならした跡が残る傾向があった。

次に、塗膜の原料であるポリカプロラク톤とタルクおよびこれらから調製された塗料について刷毛塗りした塗膜とシリンジを用いた塗装により得られた塗膜の薄膜X線回折像を図9に示す。原料のタルクには炭酸マグネシウムが含まれていることが確認された。2通りの塗装方法によって得られた塗膜のタルク由来のピークを比較したが、各ピークの強度比の大きな差異は認められず、配向を示唆する結果は得られなかった。

この方法で得られた塗膜は、刷毛塗りによる塗装と同様、アルミニウム板に強固に固着し、塗膜表面を指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。

## 4. まとめ

表面が少しずつ剥離して新しい表面が維持されることで汚れにくい機能性塗料を開発すべく、脆い堆積岩に類似した構造の素



図6 ポリカプロラク톤と各種無機粒子の複合塗膜 (ボールミル/スプレー塗装)

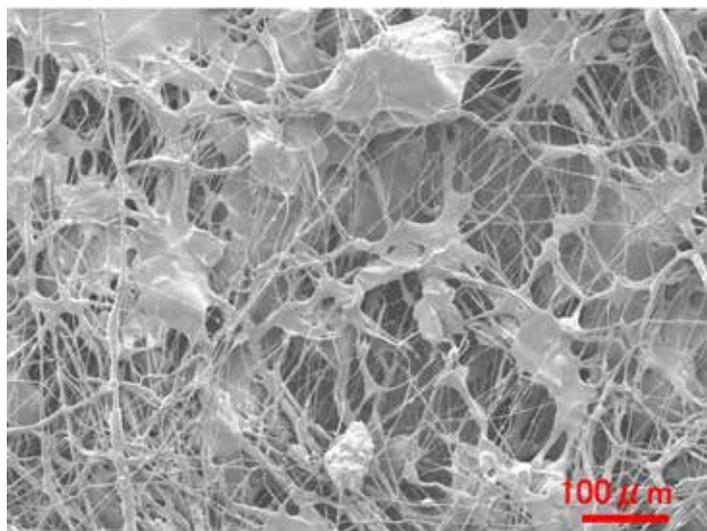


図7 スプレー塗装により得られた塗膜の微細構造



図8 ポリカプロラク톤とタルクの複合塗膜 (ボールミル/配向塗装および刷毛塗り)

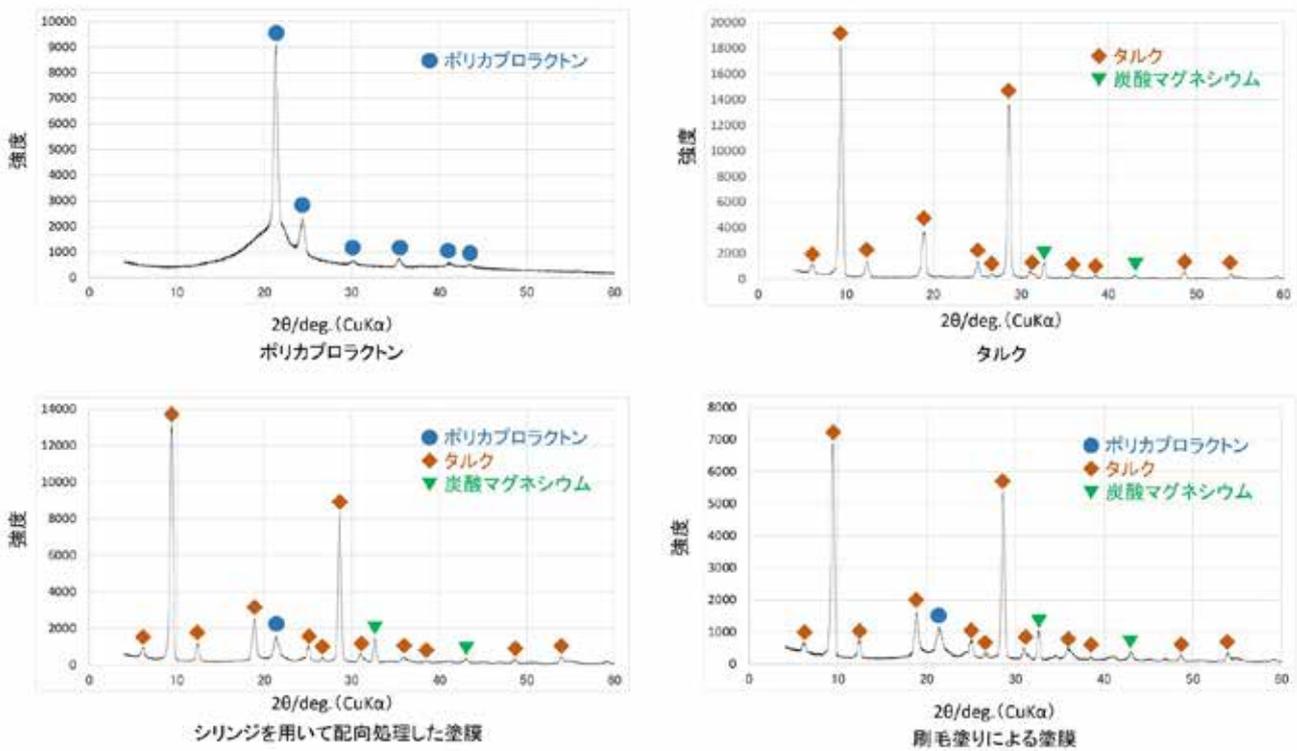


図9 ポリカプロラクトンとタルクの複合塗膜の薄膜 X 線回折による配向評価

材を試作した。生分解性高分子であるポリ乳酸およびポリカプロラクトンを結合剤として種々の無機粒子を配合した塗料状の懸濁液を調製し、アルミニウム板に塗装することで砂岩状の塗膜が得られた。得られた塗膜は、アルミニウム板に強固に固着し、指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。今後は、試作した素材の改良を行いながら、塗膜の機械特性や水中における経時的な表面の崩壊特性について検討する。

## 文 献

- 1) 舩岡茂, 生物付着と防汚, 塗料の研究, No.152, p47-51 (2010).

# 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 山口 典男、木須 一正、増元 秀子  
研究企画課 狩野 伸自

## 要 約

抗菌成分である銀を効率的に基材上に担持するために、各種金属捕捉剤と反応させ、抗菌・防カビ剤の開発を行った。既報では金属捕捉剤を添加することで抗菌成分である銀の担持量が増えることが明らかとなった。本研究では、効率的に銀を担持できる金属捕捉剤を用いた場合について詳細に分析を行った。金属捕捉剤として、炭酸カリウムやリン酸カリウム等を用い、その際に生成する抗菌剤の結晶相の同定やその物性を評価した。銀イオンは、捕捉剤の陰イオン成分である炭酸イオンおよびリン酸イオン等と析出反応をおこし、それぞれ炭酸銀、リン酸銀等を生成した。また、炭酸銀においては、室温相と高温相の両相が生成し、合成条件によりその比率が異なった。合成温度や攪拌速度を変えることで、抗菌特性の高いβ相が生成しやすくなることが明らかとなり、抗菌剤の使用量を抑えられる可能性が示唆された。また、リン酸銀に対し、徐放性を付与するために、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウムを析出物とするコーティング処理を行った結果、銀の溶出を抑える傾向が確認され、特にケイ酸アルミニウムでその傾向は顕著となった。

キーワード：抗菌、防カビ、銀、クリストバライト、β-炭酸銀、コーティング、ケイ酸イオン、溶出

## 1. はじめに

食品産業において細菌等による商品の美観喪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、装置内の水と接触する部分において、細菌の付着、増殖が原因となりバイオフィームが形成し、装置の腐食（材料劣化）が引き起こされている。一方、素材関連製造業から、既存の窯業原料製品（粉末）を用いた製品開発ならびに用途展開を図りたいとの要望がある。そこで、窯業原料に抗菌成分となる銀や銅などを効率的に担持し、コストを下げた抗菌・防カビ剤の開発を目的とした。

昨年度、金属捕捉剤を添加することで、基材上に効率的に銀を担持でき、抗菌特性も改善することを確認した<sup>1)</sup>が、生成物等の詳細について分析が十分に

できていない。そこで、銀含有量やコストなどを考慮し金属捕捉剤4種を選択し生成物等の評価を行った。また、銀よりもコストを下げることでできる銅や亜鉛を抗菌成分とした抗菌剤についても生成物や抗菌特性について評価を行ない銅や亜鉛の有効性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 抗菌剤を構成する成分の同定

既報<sup>1)</sup>での抗菌剤の合成において、抗菌成分となる銀の担持量、最小発育阻止濃度（以下、MIC）、捕捉剤のコストなどを考慮し、有力であると判断した炭酸カリウム、リン酸カリウム、フマル酸水素ナトリウム、コハク酸を捕捉剤として抗菌剤を合成した。

なお、基材にはクリストバライト粉末(大村セラテック製、10000LW)を、抗菌成分(銀)の供給源として硝酸銀を用いた。なお、基材にクリストバライトを用いた系で MIC 値が最も低くなったことから基材として選択した。

合成した抗菌剤の生成相を同定するために、粉末 X 線回折測定(スペクトリス社製、EMPYREAN)を行った。また、銀の含有量を評価するために、蛍光 X 線分析(スペクトリス社製、Zetium)により定量した。抗菌剤の基材への担持の様子を確認するために、走査型電子顕微鏡(日本電子製、JSM-7100F)により観察および元素分析(EDX)を行った。捕捉剤がフマル酸水素ナトリウムおよびコハク酸に関しては XRD で同定できなかったため、重量減少量から生成物の組成を推定するために熱分析(リガク製、TG-DTA8121)測定を行った。

また、MIC は、大腸菌および黒麹黴を菌種として実施した。なお、評価は一般社団法人京都微生物研究所に依頼した。

### 2.2 銅、亜鉛を抗菌成分とする抗菌剤の評価

銀以外の金属成分の抗菌特性等々を評価するために、銅(硝酸銅三水和物)および亜鉛(硝酸亜鉛六水和物)を用いた。また捕捉剤は炭酸ナトリウムを、基材にはクリストバライト粉末を用い、合成方法は既報<sup>1)</sup>に従った。各生成物相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量を行うため、粉末 X 線回折および蛍光 X 線分析を行った。また、MIC は、大腸菌および黒麹黴を菌種として実施した。

### 2.3 炭酸銀の結晶相と抗菌特性

炭酸カリウムを捕捉剤とした銀系抗菌剤の合成において、通常合成量の 5 倍のスケールアップ試験を行った際に、炭酸銀の室温相およびβ相の生成割合が著しく異なり、5 倍量の合成を行ったものにβ相が多く生成した。そこで、β相の生成条件を明らかにするために、表 1 に示す通常条件を基本とし、各因子をそれぞれ変更し図 1 に示す合成方法に従い合成した。各生成物相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量を行うため、粉末 X 線回折および蛍光 X 線分析を行った。炭酸銀(室温相とβ相)の定量値は、リートベルト解析により求めた。また、MIC 試験は、β-炭酸銀の生成割合の異なる試料を合成し、大腸菌および黒麹黴を菌種として実施した。

表 1 炭酸銀含有抗菌剤の基本合成条件と変更条件

	因子	通常条件	変更因子の設定値
a)	攪拌速度	約450 rpm	約1300 rpm
b)	攪拌翼	傾斜タービン(3枚羽根)	平タービン(6枚羽根)
c)	混合方法	全量同時	滴下(380 s)
d)	攪拌時間	10 min	60 min
e)	反応温度	室温	60 °C
f)	捕捉剤量	4.4 g	20 g
g)	基材量	44 g	10 g
h)	基材の種類	クリストバライト	石英, PCクレイ

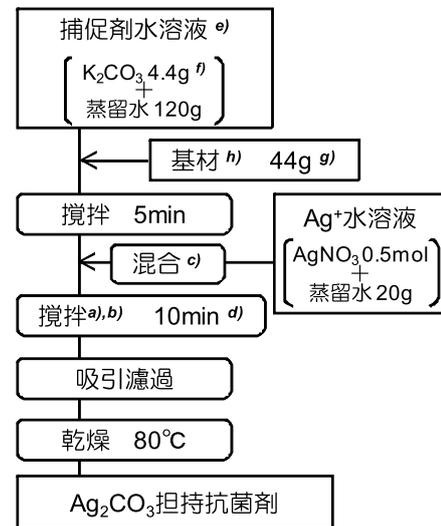


図 1 炭酸銀含有抗菌剤の合成フロー (図中の記号は、表 1 の記号に対応)

### 2.4 各捕捉剤で合成した生成物の結晶相と抗菌特性

金属捕捉剤として用いた炭酸カリウムやリン酸カリウム等は、厚生労働省の食品添加物(指定添加物)として登録されている。炭酸カリウムやリン酸カリウム以外の食品添加物の中から、より安価で、水に対する溶解度が高く且つ銀イオンと効率良く反応する捕捉剤の検討を行った。捕捉剤には、オルトケイ酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムを新たに選択した。抗菌剤の合成は、既報<sup>1)</sup>と同じ条件で実施した。各生成物相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量は、粉末 X 線回折および蛍光 X 線分析を行った。また、MIC は、大腸菌と黒麹黴を菌種として実施した。

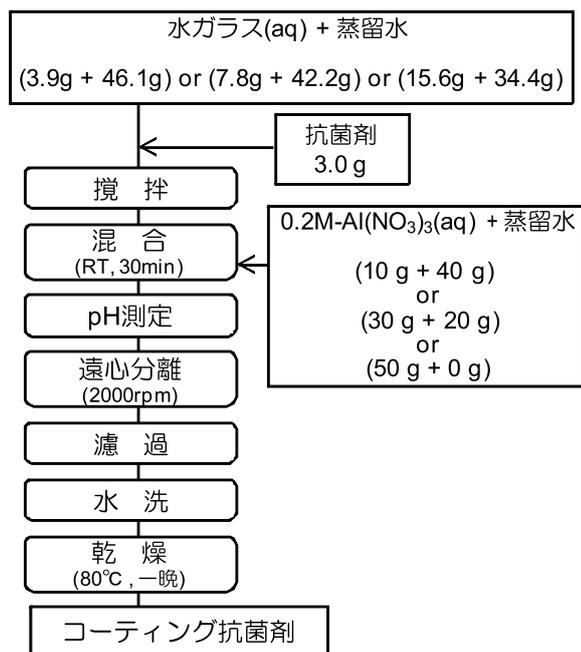


図2 コーティング抗菌剤の合成フロー

## 2.5 抗菌剤へのコーティング処理

抗菌剤の長寿命化を目的に、抗菌剤への無機物のコーティングについて検討した。抗菌剤として、大腸菌および黒麹黴のMIC値がよいリン酸銀および炭酸銀が生成相となっている抗菌剤を対象とし、本報告ではまずリン酸銀に対する試験を行った。また、コーティングの手順を図2に示す。1号水ガラスと蒸留水を重量比で1:1で混合した溶液(水ガラス(aq.))を調整した。また、0.2M-硝酸アルミニウム水溶液および0.2M-硝酸カルシウム水溶液を調製した。

種々のケイ酸イオン濃度の水溶液とするために、水ガラス(aq.)を3.9、7.8、15.6gを蒸留水で希釈した。このとき、水ガラス(aq.)と蒸留水の混合液の合計量は50gとなるようにした。また、アルミニウムイオン、カルシウムイオンも同様に種々の濃度の水溶液を調製するため、0.2M-硝酸アルミニウム水溶液(または、硝酸カルシウム水溶液)10、30、50gをそれぞれ蒸留水と混合し、合計量が50gとなるようにした。

コーティング抗菌剤の結晶相の同定ならびに金属イオン(抗菌成分)の定量を行うため、粉末X線回折および蛍光X線分析を行った。また、コーティング量を推定するために、回収量を測定し回収率を算

定した。

コーティング条件が最適と判断したサンプルに対して、銀イオンの溶解試験、電子顕微鏡観察、MIC試験(大腸菌、黒麹黴)を行った。溶解試験は、蒸留水100gに対して、コーティング抗菌剤0.1gを加え、25°Cで振盪した。所定時間経過後にメンブレンフィルター(0.2 $\mu$ m)で濾過し、銀イオン濃度を原子吸光度計(サーモフィッシャーサイエンティフィック、ICE3500Z)にて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 抗菌剤を構成する成分の同定

各種抗菌剤の分析結果を表2に示す。粉末X線回折パターンを図3に示す。捕促剤に炭酸カリウムを用いた場合、炭酸銀( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ )の生成が確認されたが、室温安定相(以下、RT相)と高温安定相である $\beta$ 相が共存していることが確認された。結晶相の生成条件については、3.3にて詳述する。リン酸カリウムを用いた場合にはリン酸銀( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ )の生成が確認された。 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  および  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  の溶解度はそれぞれ  $3.0 \times 10^{-3} \text{g}/100\text{g-水}^2)$ 、 $6.5 \times 10^{-4} \text{g}/100\text{g-水}^2)$  であり溶解度が非常に低く、捕促剤として反応系に加えた炭酸イオンまたはリン酸イオンが銀イオンと析出反応を起こしたと考えられた。一方、捕促剤にフマル酸水素ナトリウム、コハク酸を用いた場合に、XRDに新たなピークが確認されたが帰属出来なかった。そこで、それぞれの加熱時の重量変化から生成物を推定した。熱分析の結果を図4に示す。両捕促剤ともに約300°C付近に急激な重量減少が確認された。フマル酸水素ナトリウムおよびコハク酸の分子構造から、銀の配位は1個または2個と考えられる。フマル酸水素ナトリウムに銀が1個または2個配位したと仮定した場合の重量減少率は、それぞれ約52%、約35%である。測定結果での重量減少率は約34%であり、銀原子が2個配位している場合と一致した。この結果から、フマル酸水素ナトリウムを捕促剤に用いた場合の析出物は、 $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ であると判断した。また、同様にコハク酸も重量変化から銀の配位数は2であり、 $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ であると判断した。

各種抗菌剤のSEM写真を図5に示す。捕促剤が炭酸カリウムとリン酸カリウムでは、基材となるクリ

表 2 各種捕促剤により合成した抗菌剤の特性

捕促剤	炭酸カリウム	リン酸カリウム	フマル酸水素ナトリウム	コハク酸
色	淡い小豆色	淡黄色	白色	白色
主生成物	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> β-Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Ag含有率(wt%) (酸化物換算)	15.5	14.5	15.0	4.0
MIC (μg/ml)	大腸菌 50 黒麹黴 200	100 200	50 400	400 800

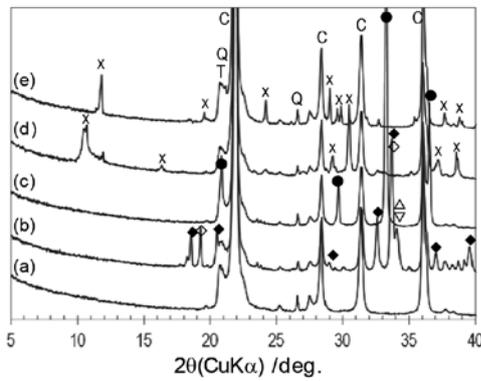


図 3 各種捕促剤により合成した抗菌剤の粉末 X 線回折パターン  
(a) 基材 (クリストパライト)、(b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、(c) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、  
(d) フマル酸水素ナトリウム、(e) コハク酸。  
C: クリストパライト、Q: 石英、T: トリジマイト、  
◆: Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、◇: β-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、  
●: Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、△: KHCO<sub>3</sub>、▽: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、X: 帰属不明

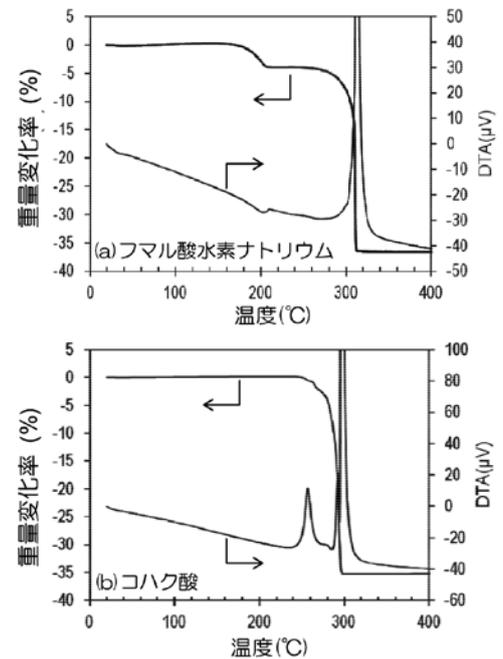


図 4 各種捕促剤により合成した抗菌剤の TG-DTA 曲線

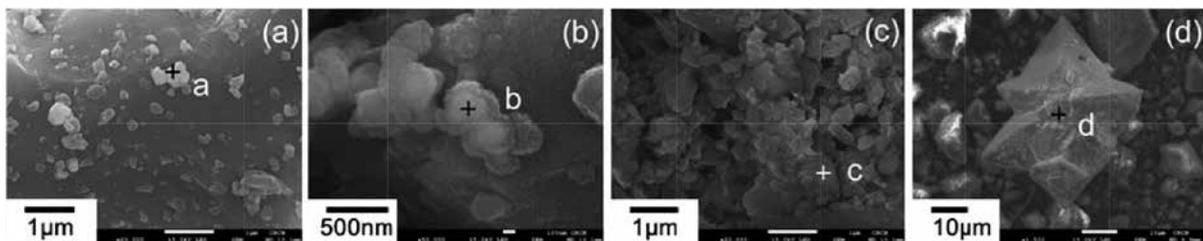


図 5 各種捕促剤により合成した抗菌剤の SEM 写真  
(a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、(b) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、(c) フマル酸水素ナトリウム、(d) コハク酸。

ストパライトの表面にある数百 nm の小さな粒において銀を高濃度に含むこと (表 3) が確認され、それぞれ炭酸銀およびリン酸銀であると考えられた。コハク酸では数十 μm の星形の粒子が確認され、銀

が約 88% と高濃度に含まれていることが分かった。MIC 試験の結果は、炭酸カリウムを捕促剤とした抗菌剤で、大腸菌が 50 μg/ml、黒麹黴が 200 μg/ml となり、菌類、カビ類ともに良い結果となった。

### 3.2 銅、亜鉛を抗菌成分とする抗菌剤の評価

銅および亜鉛を含む抗菌剤の分析結果を表4に示す。また、粉末X線回折を図6に示す。銅および亜鉛ともに、炭酸イオンを含む捕促剤を用いたにもかかわらず、銀の場合とは異なり炭酸塩は確認されず、水酸イオンと硝酸イオンを含む生成物が確認された。

大腸菌および黒麹黴に対するMIC値は3200またはそれ以上であり、銀と比べ抗菌作用が非常に低いことが確認された。捕促剤を用いる本系において、銅や亜鉛は有効ではなく、銀を用いる必要があることが明らかとなった。

表3 各種捕促剤により合成した抗菌剤のEDX分析

wt%	Ag	P	Si	O
a	23.8	-	28.4	47.8
b	28.3	2.9	23.7	45.1
c	28.2	-	27.0	44.2
d	88.0	-	1.9	10.2

※分析点は、図5のa~d点。

表4 抗菌成分として銅および亜鉛を使用した抗菌剤の特性

金属イオン	Cu	Zn
色	水色	白色
主生成物	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ $\text{NaNO}_3$	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ $\text{NaNO}_3$
金属イオン含有率(wt%) (酸化物換算)	9.54	8.84
MIC (μg/ml)	大腸菌 >3200 黒麹黴 >3200	3200 >3200

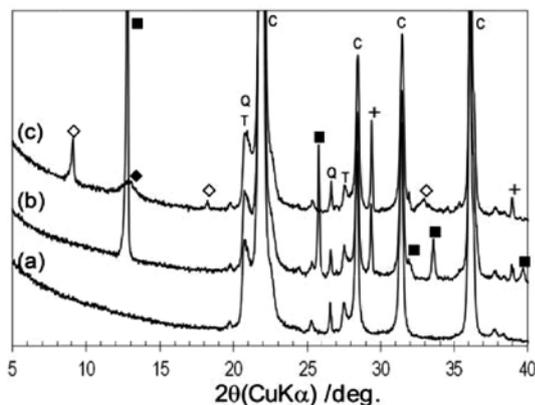


図6 銅および亜鉛を使用した抗菌剤の粉末X線回折パターン

(a) 基材(クリストバライト)、(b) Cu、(c) Zn。  
C: クリストバライト、Q: 石英、T: トリジマイト、  
◇:  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、◆:  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ 、  
■:  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、+:  $\text{NaNO}_3$

### 3.3 炭酸銀の結晶相と抗菌特性

抗菌成分を銀(硝酸銀)、捕促剤を炭酸カリウム、基材をクリストバライトとした系において、合成条件を変更した場合のXRDパターンを図7に示す。(b)の基準条件に比べ、基材量を減らすと室温相の $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (以下、RT相)のピーク(例えば、 $18.5^\circ$ 付近)が高くなり、 $\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ (以下、 $\beta$ 相)のピーク(例えば $19.2^\circ$ 付近)は低くなる。一方、反応温度(湯煎温度)を $60^\circ\text{C}$ に上げることで、RT相のピークはほとんど確認されなくなる。そこで、基材に含まれる結晶相(クリストバライトなど)とRT相、 $\beta$ 相を対象として、リートベルト解析を行い各相の定量を行い、RT相と $\beta$ 相の生成比率を求めた(図8)。図8から分かるように、条件の違いによりRT相と $\beta$ 相の生成状況が著しく異なることが分かった。基材

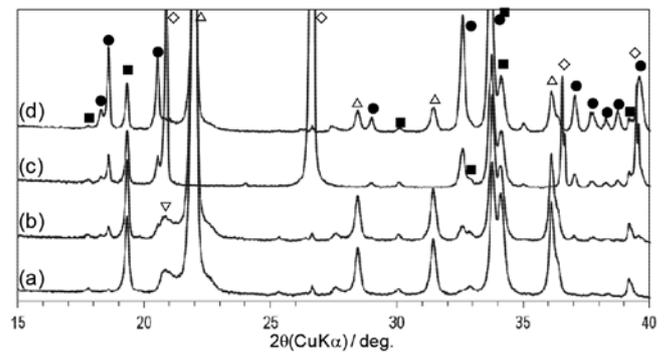


図7 各種条件で合成した炭酸銀系抗菌剤のXRDパターン  
(a) 湯煎温度= $60^\circ\text{C}$ 、(b) 基準条件、(c) 基材=石英、  
(d) 基材=10g。●:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、■:  $\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ 、  
△: クリストバライト、◇: 石英、▽: トリジマイト

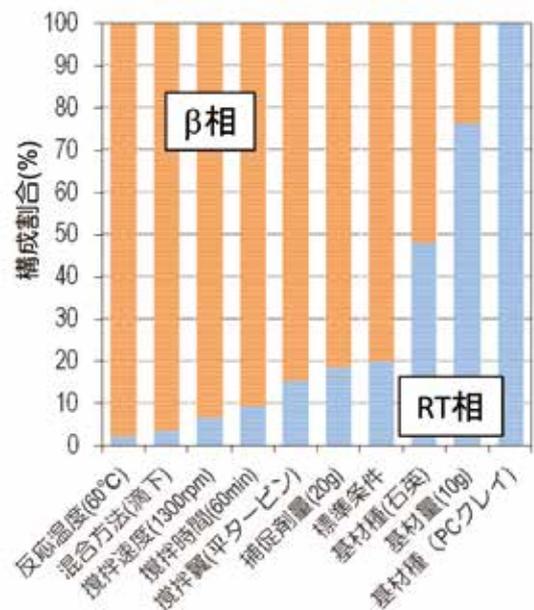


図8 合成条件の違いによるRT相と $\beta$ 相の生成比率

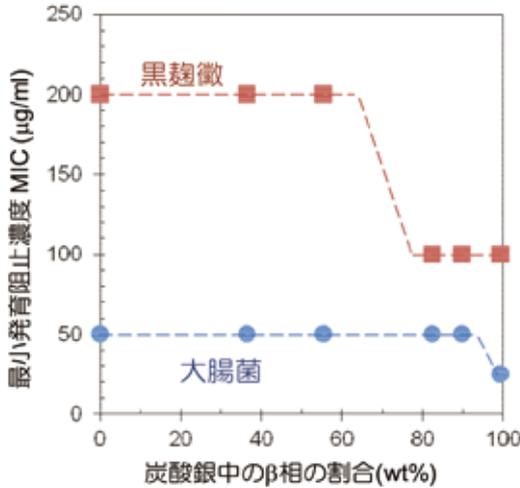


図9 炭酸銀中のβ相の割合と最小発育阻止濃度の関係

の種類が石英やPCクレイの場合や、クリストバライト量が1/4以下の場合にβ相の生成が少なくなった。一方、1) 反応温度が60°C、2) 捕捉剤水溶液への硝酸銀の滴下時間380s、3) 攪拌速度が1300rpmでβ相が優位に生成した。

RT相とβ相のMICの結果を図9に示す。黒麹黴はβ相が70%以上で、100µg/mlとRT相が多い場合に比べ半分の値となった。また、大腸菌はβ相が90%以上で25µg/mlとなった。このように、Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のβ相は、RT相よりも抗菌作用が高まること明らかとなった。β相の抗菌作用の向上効果については、高温相による不安定さ(溶解性の向上)などが考えられたが、明確な要因は不明である。

### 3.4 各捕捉剤で合成した生成物の結晶相と抗菌特性

抗菌成分を銀(硝酸銀)、捕捉剤をオルトケイ酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、基材をクリストバライトとした系において、それぞれ作製した場合のXRDパターンを図10と図11に示す。捕捉剤をオルトケイ酸ナトリウムにした場合の生成物は、酸化銀と確認され、ブロードなピークを示した。一方、亜硫酸ナトリウムを捕捉剤にした場合の生成物は、亜硫酸銀と確認され、シャープなピークを示した。また、どちらの試料も蛍光X線分析の結果、銀の回収率は100%を示した。

酸化銀を含む抗菌剤と亜硫酸銀を含む抗菌剤のMIC評価結果を表5に示す。両抗菌剤の黒麹黴に対するMICは100µg/mlであったが、亜硫酸銀を含む抗菌剤の大腸菌に対するMICは12.5µg/mlを示した。

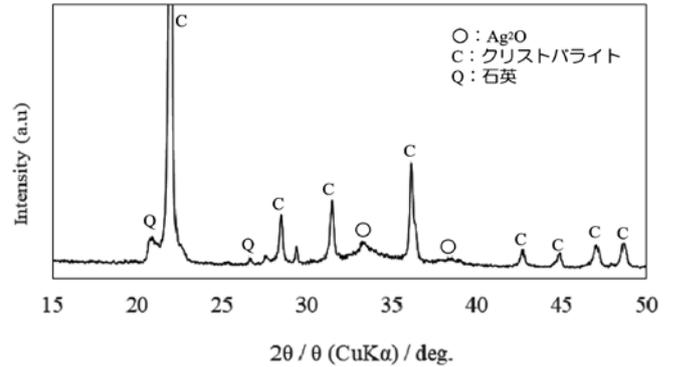


図10 オルトケイ酸ナトリウムで作製した試料のXRDパターン

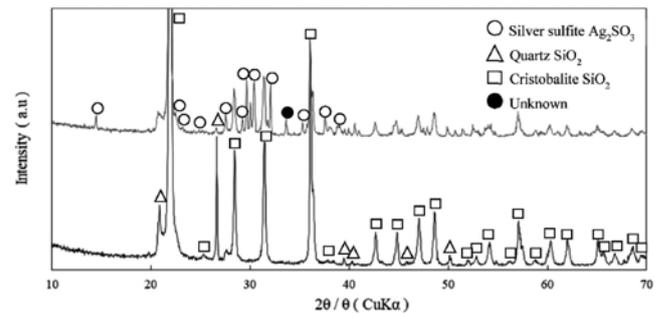


図11 亜硫酸ナトリウムで作製した試料のXRDパターン  
(上段)作製後の粉末、(下段)基材=クリストバライト粉末

表5 各捕捉剤で合成した抗菌剤の最小発育阻止濃度

捕捉剤	オルトケイ酸ナトリウム	亜硫酸ナトリウム
色	小豆色	薄灰色
主生成物	Ag <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
MIC (µg/ml)	大腸菌	12.5
	黒麹黴	100

—: 試験未実施

亜硫酸銀の結晶相を含む抗菌剤は、大腸菌に対して最も抗菌作用を高めることが分かった。

黒麹黴に対するMICは、捕捉剤や合成条件を変えても100µg/ml未満に低下しなかった。一方、大腸菌に対しては、捕捉剤を変えることでMICを更に低下させることができた。これらの傾向は、黒麹黴と大腸菌では増殖機構が異なるため、銀イオンに対する耐性(反応性)の違いがMICに差が出ているものと推察された。清野等<sup>3)</sup>は、大腸菌(O-157)に接触させた銀ナノ粒子の化学状態を評価(XANES解析)している。銀ナノ粒子は、大腸菌と接触すると金属状態とは異なる化学状態をとり、標準試料(金属、酸化物、塩化物、硝酸銀)とも異なるスペクトルを示した。この化学状態変化は、大腸菌表面もしくは内部に存在する硫黄系分子と結合したことによるも

のと推測している。これまで合成した銀化合物の中で、硫黄元素を含んだ試料は、亜硫酸銀のみであった。硫黄元素を含む銀化合物となることで大腸菌に対する抗菌効果が向上した。大腸菌に対する抗菌効果は、銀イオンの作用だけでなく、水溶液中における銀化合物の化学状態にも影響を受けている可能性があると考えられた。

### 3.5 抗菌剤へのコーティング処理

基材上に  $Ag_3PO_4$  を担持した抗菌剤に対し、 $SiO_4$  イオンと Al イオンを反応させコーティングしたサン

プルの組成等を表 6 に示す。また、Ca イオンを用いた場合の結果を表 7 に示す。

Al 系を用いたサンプルでは、 $Ag_2O$  の組成比が極端に減少する配合がいくつか確認された。また、 $Ag_3PO_4$  のピーク強度比（未コーティングに対する）も減少している。この原因は、アルミニウム溶液（以下、Al (aq.)) が酸性溶液であり、水ガラス (aq.) と混合した際に pH が酸性になる条件において、 $Ag_3PO_4$  が溶けたためであると考えられた。また、Al (aq.) が 10g の場合、回収率が 100% をわずかに下回り、コーティング相の生成がほとんどないと判断

表 6 ケイ酸-Al 系コーティング抗菌剤の化学組成および合成状況

水ガラス Al(aq)	化学組成(wt%)					pH	回収率 (%)	$Ag_3PO_4$ の ピーク強度比*
	SiO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
未処理	84.7	11.5	2.81	0	0.51	—	—	1.00
3.9/10	86.8	9.00	2.63	0.31	1.12	12	97.0	0.92
7.8/10	86.8	8.96	2.61	0.41	1.11	13	99.3	0.95
15.6/10	87.3	8.86	2.58	0.31	0.89	13	97.7	0.92
3.9/30	89.9	0.33	2.09	0.14	7.49	5	121.0	0
7.8/30	82.0	8.98	1.80	2.07	4.88	9	143.7	0.60
15.6/30	81.7	6.99	2.00	3.68	5.38	12	135.3	0.76
3.9/50	90.1	0.29	1.98	0.16	7.37	5	124.0	0
7.8/50	86.7	1.31	1.54	1.20	9.14	5	171.0	0
15.6/50	77.1	4.19	1.14	8.76	8.45	11	253.0	0.40

※(012)面 (2θ=33.3°, d=2.688 Å) のピーク強度

表 7 ケイ酸-Ca 系コーティング抗菌剤の化学組成および合成状況

水ガラス Ca(aq)	化学組成(wt%)						pH	回収率 (%)	$Ag_3PO_4$ の ピーク強度比*
	SiO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			
未処理	84.7	11.5	2.81	0	0.51	—	—	—	1.00
3.9/10	87.8	8.51	2.85	0.00	0.53	0.27	14	92.3	1.07
7.8/10	90.0	6.50	2.86	0.00	0.52	0.06	14	93.7	1.04
15.6/10	89.5	7.12	2.78	0.00	0.54	0.06	14	93.7	1.03
3.9/30	80.2	6.80	2.15	0.15	0.37	10.15	11	134.7	0.78
7.8/30	83.2	6.57	2.10	0.75	0.42	6.78	13	130.0	0.77
15.6/30	85.1	7.02	2.17	0.95	0.42	4.22	14	119.7	0.79
3.9/50	80.8	6.44	2.11	0.12	0.35	10.09	10	135.7	0.71
7.8/50	77.2	5.09	1.61	1.68	0.28	13.93	11	175.0	0.55
15.6/50	77.9	4.17	1.43	5.04	0.29	10.91	13	197.0	0.44

※(012)面 (2θ=33.3°, d=2.688 Å) のピーク強度比

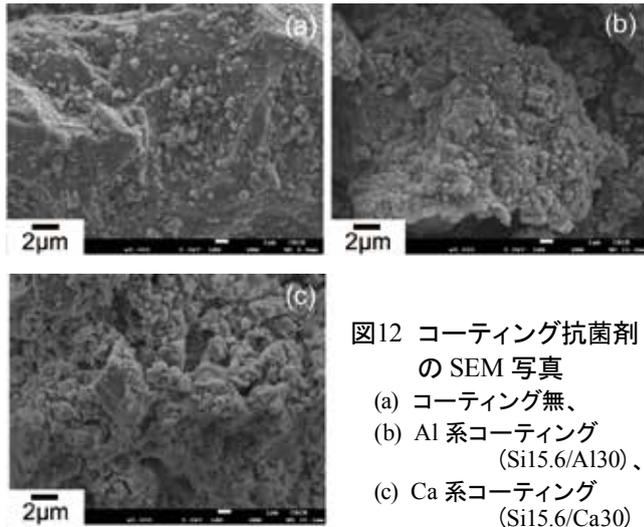


図12 コーティング抗菌剤のSEM写真  
 (a) コーティング無、  
 (b) Al系コーティング (Si15.6/Al30)、  
 (c) Ca系コーティング (Si15.6/Ca30)

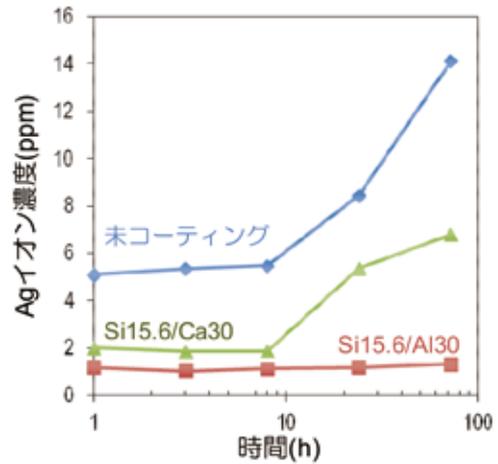


図13 蒸留水中への銀イオンの溶出挙動

された。以上のことから、水ガラス (aq.) / Al (aq.) が 15.6g/30g が最適であると判断した。コーティングされたサンプルのSEM写真を図12に示す。未コーティング (a) と比べ基材表面を析出物が覆っていることが確認された。

一方、Ca系を用いたサンプルにおいては、全配合において混合液のpHがアルカリ性であり、 $Ag_3PO_4$ の消失はほとんどなかった。また、Al系と同じように、カルシウム溶液 (以下、Ca (aq.)) が10gでは回収率が100%を下回っており、コーティングがほとんど行われていないと考えられた。銀の化学組成および  $Ag_3PO_4$  の残存等を考慮し、水ガラス (aq.) / Ca (aq.) が 15.6g/30g が最適であると判断した。SEM写真 (図12(c)) から、生成物が基材を覆っていることが確認された。

未コーティング、各コーティング剤の銀イオンの溶出挙動を図13に示す。コーティングすることで、溶液中の銀濃度が減少し、ゆっくりと溶解していることが分かった。また、アルミニウム系の方がさらに10時間以降も濃度の上昇がなく、徐放効果がより高いことが分かった。

各サンプルのMICを表8に示す。Ca系は、大腸菌、黒麹黴ともに未コーティングと同じ値となった。一方、Al系では大腸菌でMICが減少し50 $\mu$ g/mlとなったが、黒麹黴で4倍の800 $\mu$ g/mlとなり抗菌特性が低下した。MIC試験は、抗菌剤添加後24時間振盪し評価する。24時間後の銀イオン溶出濃度 (図13) は、未コーティング、Ca系において、それぞれ8.5、5.4ppmであるのに対し、Al系は1.2ppmとなった。Al系でMICが高くなった理由としては、銀の濃度

表8 コーティング抗菌剤の最小発育阻止濃度値 ( $\mu$ g/ml)

サンプル	大腸菌	黒麹黴
未コーティング	100	200
Si15.6/Al30	50	800
Si15.6/Ca30	100	200

※抗菌剤は、 $Ag_3PO_4$ 。

に依存しているものと推察された。一方、大腸菌に対して、Al系でMICが低下した理由は不明であるが、アルミニウムイオンも抗菌性が認められるとの報告<sup>4)</sup>もあることから、コーティング材に含まれるAl、抗菌成分Agの両方が作用した結果、MICが低下した可能性が推測された。

#### 4. まとめ

銀イオンを抗菌成分とし、基材上に効率的に担持するための金属捕捉剤を利用する抗菌剤において、各種測定・評価を行い、以下のことが明らかとなった。

- 1) 金属捕捉剤に炭酸カリウム、リン酸カリウムを用いた場合の生成物 (抗菌剤) は、それぞれ炭酸銀、リン酸銀であり、銀イオンと各陰イオンの析出反応により生成していた。
- 2) 炭酸銀においては、合成条件の違いにより、室温相と高温相の生成比率が著しく異なり、反応温度の高い条件や攪拌速度が速い条件で $\beta$ 相の生成が優位となった。

- 3)  $\beta$ -炭酸銀の方が室温相よりも、大腸菌、黒麹黴ともに MIC が半減し、抗菌特性が高まった。
- 4) 亜硫酸銀の結晶相を含む抗菌剤は、大腸菌に対して最も MIC を減少させて、抗菌作用を高めた。
- 5) 銅、亜鉛を抗菌成分とし、炭酸ナトリウムを捕促剤としたものは、両金属イオンともに硝酸イオン、水酸イオンを含む生成物が析出したが、MIC は 3200 $\mu$ g/ml 以上と高い値を示し、抗菌作用が低かった。
- 6) ケイ酸イオンとアルミニウムイオンの反応生成物をコーティングした抗菌剤において、水に対する銀イオンの溶解は減少した。また、黒麹黴に対しては MIC の増加が確認され抗菌特性が低下した。

## 文 献

- 1) 狩野伸自、増元秀子、木須一正、県内の無機材料を活用した抗菌・防カビ剤の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、No.66, 21-27 (2019).
- 2) 無機化学ハンドブック、同編集委員会編、(1990) p.77、技報堂出版
- 3) 清野智史、中川貴、城ノ内正行、あいちシンクロトロン 2015 年度後期成果公開無償利用事業成果報告書 実験番号：2015PA011
- 4) 佐藤嘉洋、金属材料の抗菌性およびバイオフィルム生成挙動評価、科学研究費補助金研究成果報告書 (2011).  
(<https://kaken.nii.ac.jp/file/KAKENHI-PROJECT-20560656/20560656seika.pdf>)

# 3Dプリンタを利用した陶磁器生地造形技術の開発

戦略・デザイン科 依田 慎二  
環境・機能材料科 秋月 俊彦

## 要約

天草陶土を原料として、3Dプリンタで陶磁器生地を直接造形することを目的に検討を行った。その中で、まずGコードを作成し、ソフトウェアを利用することで、シミュレーション上では、問題なく基本的な構造物の造形が可能となった。そのため、実際の3Dプリンタを使って、造形試験を行ったところ、陶土の垂れ落ちなど3つの問題点が認められたが、ソフトウェアの修正により改善された。

また、原料の天草陶土については、水分量が少ないとチューブ内に詰まり、逆に水分が多すぎるとノズル先端から吐出可能となるが、水分が溶出し積層ができなくなった。このように安定した積層には水分量の影響が大きく、今回適正な水分量に調整することで、高さ約5cmの筒型の生地を造形することが可能となった。

キーワード：3Dプリンタ、天草陶土、Gコード

## 1. はじめに

近年、3D技術は、陶磁器製品の新製品開発において、広く実用化されている。当センターにおいても、これまで3D技術を活用して、陶磁器製品や試作品の作製を数多く行い、その技術を整備してきた。そのような流れの中、今回取り組んでいる3Dプリンタは、石膏型を使わずに製品を直接造形できることや、石膏型では成形できない形状に対応できることも大きな特長である。そのため、多品種、少量生産、短納期という市場の要望への対応はもちろん、従来の成形法では量産化が困難な新形状への対応、更には廃石膏を排出しないことから、環境負荷低減においても重要な技術となる。

そこで本研究では、陶土を原料に3Dプリンタで、陶磁器製品を直接造形する基盤技術の確立を目的に検討を行った。

## 2. 研究内容

本研究は、3D CADで設計した形状データを基に、

陶磁器生地を3Dプリンタで直接造形する技術を開発するものである。そのため、ソフトウェアの開発と、陶土の開発について、それぞれ検討を行った。

### 2.1 ソフトウェアの開発

前年度開発した、プリンタノズルの基本的な動きを制御するソフトウェアにより、そのソフトウェアで作成したGコードを用いて、3Dプリンタでの造形試験を行う中で、陶土の垂れ落ち等の問題点を洗い出し、ソフトウェアの改良を行った。

### 2.2 陶土の検討

市販の天草陶土を原料に、陶土のプリンタヘッドへの安定供給と、積層した成形体の安定性に必要な水分量について検討を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 開発したソフトウェアでの造形試験

開発したソフトウェアで作成したGコードを利用して、陶土を原料に造形試験を行った。その結果、以

下(1)～(3)の問題点が確認された。それらを解決するため、ソフトウェアの改良を行った。

#### (1) 陶土の垂れ落ち

原料陶土が、造形の前後にノズル先端から垂れ落ちることが確認された。その対策として、定位置で原料を剥ぎ取る動作を設定することで、垂れ落ちを抑制することができた。

#### (2) 造形位置の不具合

機械の位置精度によって造形物の位置が本来の位置では無いところに造形される不具合が発生した。そのように、ずれた位置に造形される場合、オフセットできる設定を追加することで解決できた。

#### (3) ノズル移動時の原料付着

ノズル移動時に、造形物の上を通過する場合、原料が垂れ落ち、造形物に付着することがある。その対策として、造形物上を回避して移動するよう設定することで解決できた。

### 3.2 陶土の調整

原料である天草陶土の水分量を 21.0%、22.5%、24.5%に調整し、図1のチューブポンプで押出可能か確認を行った。その結果、水分量 24.5%の陶土については、滞留なくチューブ内を搬送され、ノズル先端から吐出可能であった。一方、水分量が 21.0%、22.5%と少ない陶土においては、いずれも今回のチューブポンプでは、チューブ内に陶土が滞留し、搬送不能であった。

また、水分量が多すぎるとチューブ内の搬送は容易ではあるが、図2に示すように、吐出後に水分が溶出し積層が不可能となる。このように、3Dプリンタで陶磁器製品を直接造形する場合、水分量の影響は大きく、今回の検討で、図3に示すように、高さ約5cmの筒型の生地を造形することが可能となった。

## 4. まとめ

天草陶土を原料に、3Dプリンタによる陶磁器生地の造形について検討し以下の結果を得た。

- 1) Gコードを作成し、ソフトウェアを利用することで、シミュレーション上では、問題なく基本的な構造物の造形が可能となった。
- 2) 実際の3Dプリンタによる造形試験で、陶土の

垂れ落ち、造形位置の不具合、ノズル移動時の原料付着といった問題点が認められたが、ソフトウェアの修正により改善された。

- 3) 原料を適正な水分量に調整することで、高さ約5cmの筒型の生地を造形することが可能となった。

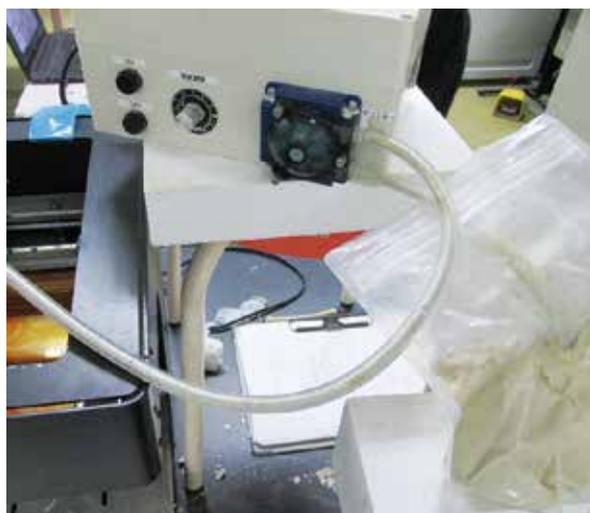


図1 チューブポンプによる押出試験状況



図2 水分量26%の成形体



図3 3Dプリンタによる筒形の積層造形物

# 可塑性原料の探索とそれを用いた陶磁器素材の開発 (その1)

陶磁器科 吉田 英樹、稲尾 恭敬

## 要 約

本県陶磁器産地の技術支援の充実を図るため、日用食器製造に必要な陶磁器原料（天草陶石、天草陶土、可塑性原料、釉薬原料）の調査を実施するとともに、今後、利用頻度の増加が見込まれる脱鉄陶石に可塑性を付与した新陶土の開発を行う。本年度は、新たに開発する陶磁器素材の仕様決定の指標とするため、現在流通している天草陶土について物性評価（鉱物組成、化学組成、粒度分布、焼成呈色）を実施した。その結果、次のことがわかった。1) 陶土の鉄含有量は、特上陶土が0.45%以下、撰上陶土が約0.45～0.55%、撰中陶土が0.55～0.8%、撰下陶土が1%以上の範囲にあった。2) 粒度分布は、平均のメディアン径が7.72 $\mu$ mで、主に3つの分布の組合せであった。3) 焼成呈色の指標に用いた明度 $L^*$ 値は、鉄含有量の増加に比例して低下した。

キーワード：可塑性原料、天草陶石、脱鉄陶石、天草陶土、物性評価

## 1. はじめに

本県の代表的な陶磁器産地である波佐見焼と三川内焼は、熊本県の天草地方で産出する天草陶石を主原料としている。天草陶石は、鉄含有量の少ないものから特等、一等、二等、三等、四等と等級分けされているが、近年は特等から二等の鉄分の少ない良質な陶石の産出が大きく減少しているのが現状である。そのため、図1に示すように鉄分が多くその



図1 塩酸処理による低品位陶石の色の変化  
(左：処理前 右：処理後の脱鉄陶石)

ままでは使用できない四等以下の低品位陶石を塩酸処理して特等から一等並みに鉄分を低下させる技術が確立され<sup>1)</sup>、脱鉄陶石として利用されるようになっている。しかし、脱鉄陶石は塩酸処理に起因すると思われる可塑性低下の懸念もあり、天草陶土の原料として主体的には使用されていないのが現状である。

一方、天草陶石を粉碎、水簸して調製された天草陶土にも、やはり鉄含有量の少ないものから特上、撰上、撰中、撰下という等級があり、特に生産数量が多い波佐見焼産地では比較的lowコストな撰中陶土の需要が高い。しかし、等級ごとの鉄含有量の基準は明確には定められておらず、各陶土メーカーの判断に委ねられているのが現状となっている。

以上のことから、今後低品位の天草陶石を活用しながら、十分な可塑性を有し品質が安定した天草陶土の供給体制を構築することは喫緊の課題である。

そこで本研究では、本県陶磁器産地の技術支援の充実を図るため、日用食器製造に必要な陶磁器原料

(天草陶石、天草陶土、可塑性原料、釉薬原料)の調査を実施するとともに、今後、利用頻度の増加が見込まれる脱鉄陶石に可塑性を付与した新陶土の開発を行う。

本年度の研究では、新たに開発する陶磁器素材の仕様決定の指標とするため、現在流通している天草陶土の物性評価を実施したので報告する。

## 2. 実験方法

陶土は、長崎県内1社、佐賀県塩田地区7社の陶土メーカーから天草陶石立てや配合調製されたものなど20種の製品を取り寄せ、鉱物組成、化学組成、粒度及び焼成呈色の評価を実施した。なお、本報告では天草陶石立ての天草陶土8種について報告する。

いずれの試料も110°Cで10時間以上、恒量になるまで乾燥後、自動乳鉢で十分に解砕したものを評価に供した。

鉱物組成の同定には粉末X線回折装置(スペクトリス製 Empyrean)を用いた。成分分析には蛍光X線分析装置(スペクトリス製 Zetium)を用い、FP法による簡易定量を行った。粒度分布測定にはレーザー回折式粒度分布測定装置(マルバーン製 Mastersizer 3000)を用いて、湿式法により測定した。

焼成呈色の評価は、乾燥粉体をハンドプレス機で直径20mm、高さ10mmの円板状に成形した試料を、電気炉で1250°C焼成したのち、分光測色計(ミノルタ製 CM-3700d)で色の明度を示す $L^*$ 値を測定することにより行った。

## 3. 結果

### 3.1 鉱物組成

粉末X線回折測定結果の一例を図2に示す。

この天草陶土に含まれる鉱物は、石英、カオリナイト、セリサイトであった。他の天草陶土についても、ピーク強度比に違いはあるものの含まれる鉱物はほぼ同様であった。

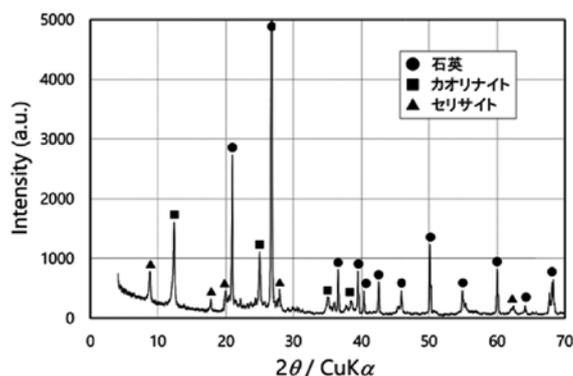


図2 天草陶土の粉末X線回折測定結果の一例

### 3.2 化学組成

特上、撰上、撰中及び撰下陶土の蛍光X線分析による簡易定量分析の結果を表1に示す。

陶土の等級に関係のある鉄含有量に着目すると、特上陶土は0.45%以下、撰上陶土は約0.45~0.55%、撰中陶土は0.55~0.8%、撰下陶土は1%以上の範囲にそれぞれ鉄含有量があることがわかった。

表1 市販天草陶土の簡易定量分析結果(単位: wt%)

試料名	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
特上1	76.3	18.0	0.43	0.01	0.07	0.09	0.09	3.84
撰上1	78.5	16.4	0.47	0.02	0.06	0.06	0.20	3.31
撰上2	75.3	18.9	0.53	0.05	0.09	0.07	0.35	3.26
撰中1	77.2	17.4	0.58	0.02	0.08	0.08	0.15	3.30
撰中2	74.3	20.0	0.60	0.19	0.12	0.47	0.67	2.23
撰中3	76.8	17.9	0.73	0.05	0.10	0.08	0.22	3.12
撰下1	75.5	18.6	1.05	0.08	0.10	0.08	0.16	3.10
撰下2	73.4	20.2	1.32	0.12	0.17	0.11	1.20	2.49

### 3.3 粒度分布

粒度分布測定結果の一例を図3に示す。積算分布(ふるい下)の解析結果から、この陶土のメディアン径(50%径)は6.72μm、10%径は2.20μm、90%径は29.1μmであった。他の天草陶土の解析結果を表2に示す。平均値は、10%径が2.31μm、50%径が7.72μm、90%径が31.6μmであった。また、水簸工程の効果により、粒度の最大径はいずれも90μm以下となっていた。

一方、図3中のヒストグラムの結果を見ると、全体として左右対称なガウス分布とはなっておらず、24μm、4.5μm、0.65μm付近を中心とする3つの分布の組合せからなっていた。これは、他のメーカー

表 2 市販天草陶土の粒度分布解析結果 (単位:  $\mu\text{m}$ )

試料名	10%径	50%径	90%径
特上 1	2.36	8.09	37.2
撰上 1	2.19	7.97	33.6
撰上 2	2.20	6.72	29.1
撰中 1	2.57	8.07	29.5
撰中 2	2.50	9.37	32.8
撰中 3	2.16	6.95	30.0
撰下 1	2.24	6.77	25.3
撰下 2	2.22	7.81	34.9

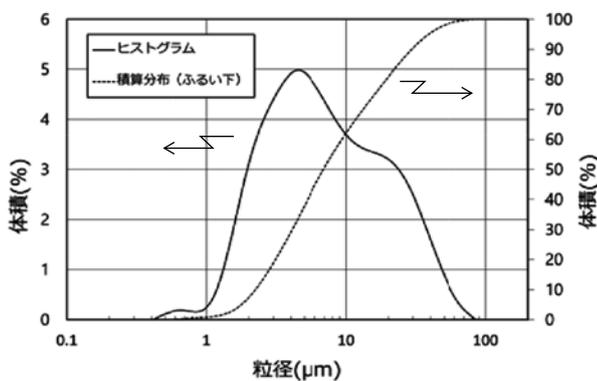


図 3 粒度分布測定結果

の陶土でも同様の傾向を示しており、スタンパー粉碎した天草陶土に特有の粒度分布パターンと考えられる。

### 3.4 焼成呈色

1250°C 焼成した試料の外観と  $L^*$  値及び簡易定量分析で得られた鉄含有量を表 3 に、また鉄含有量を横軸、 $L^*$  値を横軸にとったグラフを図 4 に示す。

鉄含有量が減少するに従って焼成呈色は白さが増していた。この白さを数値化した  $L^*$  値との関係でも、図 4 中の破線で示す近似線からもわかるように、鉄含有量が増加するにしたがって  $L^*$  値が低くなり、ほぼ比例関係にあることがわかった。

表 3 各試料の焼成呈色、 $L^*$  値及び鉄含有量

試料名	外観	$L^*$ 値	鉄含有量 (質量%)
特上 1		93.7	0.43
撰上 1		92.3	0.47
撰上 2		91.4	0.53
撰中 1		91.3	0.58
撰中 2		90.2	0.60
撰中 3		88.2	0.73
撰下 1		83.7	1.05
撰下 2		76.7	1.32

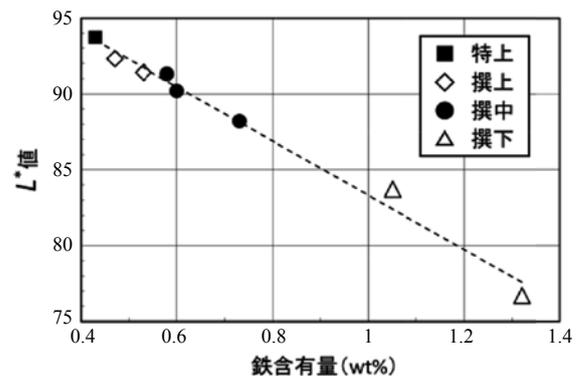


図 4 焼成した陶土の鉄含有量と  $L^*$  値の関係

## 4. まとめ

新たに開発する陶磁器素材の仕様決定の指標とするため、現在流通している天草陶土について物性評価を実施し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 陶土の鉄含有量は、特上陶土が0.45%以下、撰上陶土が約0.45～0.55%、撰中陶土が0.55～0.8%、撰下陶土が1%以上の範囲にあることがわかった。
- 2) 粒度分布は、平均のメディアン径が7.72 $\mu$ mで、主に3つの分布の組合せからなることがわかった。
- 3) 焼成呈色の指標に用いた明度  $L^*$  値は、鉄含有量の増加に比例して低下することがわかった。
- 4) 今後さらに調査件数を増やすとともに、特に鉄含有量と可塑性を基本に指標を探索し、新陶土の開発に向けて仕様を決定する。

## 文 献

- 1) 関 秀哉, 天草陶石の脱鉄, セラミックス, Vol.29, No.7, p577-578 (1994).

# デザインを活用した県産品の競争力強化のための 商品開発支援の研究(その1)

戦略・デザイン科 桐山 有司、友池 知郁

## 要 約

デザインの意味が、表面的・装飾的などという狭義の解釈から、着想から商品開発プロセス全体という本来の広義の解釈へとシフトしているなか、本県の中小製造業等においては、まだまだ自社の技術等が優先され、デザインも開発プロセス後半の装飾的な工程というケースが多く、自社の経営戦略としてプロセス全体にデザインを活用している企業は少ない。

このため本研究では、企業と共同でユーザーや市場を起点に、着想から流通までの商品開発プロセス全体に、企業の戦略としてデザインを活用した県産品の商品化に取り組む。

今年度は、県産品の五島椿油を対象に、企業、長崎県立大学と共同で、椿油を活用した新たな商品開発を検討した。また、陶磁器を対象に、企業、活水女子大学と共同で、食器に捉われない日常生活用品の開発について検討した。椿油については、現状や市場、使用状況等の調査、観察を行い、ターゲットや開発アイテムを検討、決定して試作と評価を行った。試作品は、学生、販売店の職員等が被験者となり、使い心地や競合品との比較等について、実際に着用して評価した。被験者からは、試作品が競合品に比べ保湿性が高いという評価を得た。試作品については、評価結果をもとに改良を行った。陶磁器については、新たな開発アイテムについて、日常生活用品の不便さやニーズを解決するためのアイデアを展開した。

キーワード：県産品、デザイン、ユーザー起点、商品開発

## 1. はじめに

2018年5月、経済産業省・特許庁では、企業の競争力強化に向けて、課題と解決事例をまとめた「デザイン経営」宣言を報告した<sup>1)</sup>。報告によると世界の有力企業が戦略の中心に「デザイン」を据えるなか、日本では企業の経営者が「デザイン」を有効な経営手段と認識しておらず、グローバル競争環境での弱みになっている。「デザイン経営」とは、デザインの力をブランドの構築やイノベーションの創出に活用する経営手法であると説明している。

「デザイン」の語源は、ラテン語の「デジナーレ」という言葉で「計画を記号に表す」つまり図面に書き表すという意味であったと言われており、当初「デザイン」という言葉は「設計」という意味で用いられてきた<sup>2)</sup>とされている。

「デザイン」という言葉は、これまで一般的な解釈として、表面的、装飾的な意味で色や形、絵柄等の狭義の意味で用いられることが多かったが、本来のモノやコトの着想から販売・流通までの「計画」や「設計」等のプロセス全体を表す広義の意味として認識されるようになってきた。

また近年では、年齢や性別、障がいの有無等に

限らず、誰もが利用可能な製品やサービスを目指したユニバーサルデザインをはじめ、デザインの定義がモノ中心ではなく人（ユーザー）を中心に考えた人間中心設計（ヒューマン・センタード・デザイン）という考え方に進化してきている。

しかしながら、本県の中小製造業等においては、まだまだデザインが、開発後半の装飾的な工程という認識が強く、開発も開発者の思いが強いため、自社の技術が起点（中心）の開発になっている。そのため、ユーザーにとって必要以上のスペックや、或は必要としない機能を盛り込んだ結果、商品への思いがうまくユーザーに届かず、マーケットにおいても競合品とのデザインや価格競争の中で優位に立てていないことが多い。

また、本県は海、山の豊かな自然に恵まれていることから、優れた品質の農水産加工食品が多く、美味しさ等、優れているがゆえにその品質を頼みにして、デザインを含め市場での競争力（商品力）が弱い商品も少なくない。既にその商品の良さを知っているユーザーは、商品を購入してくれるが、初めて知るユーザーにとっては、デザインを含め競争力が弱いため、手に取って購入してもらう機会が決して多いとは思えない。

これら県内企業の商品の多くが、素材に頼った商品や自社の技術を優先した開発者起点の商品であるため、市場に導入してもユーザーニーズにマッチしにくく、購入に繋がりにくいという本質的な課題を抱えている。

本研究では、県内企業のこうした商品開発における課題解決を目的に、企業経営の戦略としてデザインを活用するため、企業と共同でユーザー起点の商品開発を行うものである。

今年度は、県産品の中から「五島椿油」及び「陶磁器」をケーススタディとして取り上げた。「五島椿油」については、長崎県五島市で椿油及びその関連商品を製造・販売している（有）タテイシと長崎県立大学経営学部経営学科の大田謙一郎准教授との共同研究により、調査と製品開発を実施した。

「陶磁器」については、波佐見焼窯元の（株）和山と活水女子大学生活デザイン学科の浜谷信彦教授との共同研究により、製品開発を実施した。

## 2. 方法

デザインを商品開発プロセスに企業の戦略として活用するため、近年注目されているプロセスの一つである「デザイン思考」について、スタンフォード大学の d.school が提唱する「デザイン思考」のプロセス<sup>3)</sup>を参考とした。（図 1）

d.school の「デザイン思考」のプロセスは、① Empathize（共感）、② Define（問題定義）、③ Ideate（創造）、④ Prototype（プロトタイプ）、⑤ Test（テスト）の5段階で構成されている。①の共感とは、まずユーザーを理解することが必須で、そのためには観察して関わりながら、ユーザーの課題やニーズを理解することから取り組み、②の問題定義では、共感して発見した課題やニーズを整理して、何が課題なのかをはっきりとさせる。③の創造では、大量かつ多様で柔軟なアイデアを創出して広く展開することで最適な解決策を探る。④のプロトタイプでは、そのアイデアを物質的な形に落としこみ、⑤のテストで、課題設定や解決策が正しかったのかを明らかにするとともに、設定した解決策をより良いものにするために、改善と評価を繰り返していくという5つのプロセスである。

これらのプロセスを参考に、ユーザーを起点とした商品開発プロセスを検討して、県産品をケーススタディに企業と共同で開発を実践した。

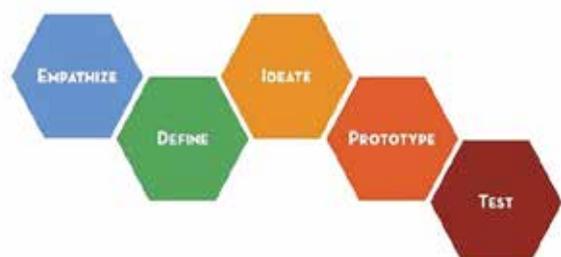


図1 d.school のデザイン思考 5つのプロセス

## 2.1 五島椿油を活用した新商品の開発

一つ目の県産品のケーススタディである「五島椿油」の歴史は古く、五島に数多く自生しているヤブ椿を、古くから食用油や髪油の原料として生産していた。現在では、東京都の伊豆大島と全国1、2位を争う生産量となっており、化粧品用、薬用、食用等に用いられている。

この椿油本来の強みや現状の課題等を抽出して、「五島椿油」を活用した新たな製品を開発するにあたり、県立大学の大田ゼミの3年生11名と椿油の歴史、商品アイテムの種類、他産地との比較、他の原材料のオイルとの比較、今回共同で開発する(有)タテイシの「五島椿油」商品と競合品との比較等について調査した。

県立大学の学生は4グループに分かれ、3グループは化粧品類を、1グループは酒類をアイテムに想定して検討を進めた。酒類については、五島市がどぶろく特区を取得したこともあり、食品生産に有用な「五島つばき酵母」<sup>4)</sup>の活用も開発の視野に入れ、アイテムの1つとして調査に取り組んだ。

今回の「五島椿油」を活用した新たな商品開発については、市販されている商品の生産量や化粧品類及び酒類の使用(飲用)状況等の現状について、インターネットでの調査、情報収集を行い、ターゲットとなるユーザーを学生と同世代の20代と設定して、市販の商品について、学内でのアンケートによる聞き取り調査や売場での観察等を行った。

これらの調査、観察の結果をもとに開発する商品のアイテム等を検討するため、ポジショニングマップを用いて、市販の化粧品類及び酒類の椿油商品のマッピングを行い、開発品のポジショニングについて検討した。開発品については、グループ毎にそれぞれ開発アイテムを絞り込み、ターゲットとなるペルソナ<sup>※1</sup>、開発品の仕様、価格等を想定した。



図2 企画会議のプレゼンテーション風景

各グループが設定したペルソナ及び開発アイテムについては、(有)タテイシの社長、(一社)田尾フラットの代表デザイナー、東急ハンズ長崎店の店長及び化粧品専門員も参加した企画会議においてプレゼンテーションを行い、参加者全員で提案されたアイテムの検討を行った(図2)。

アイテム決定後、福岡県内にある化粧品の試作・開発・製造会社の(株)ピュールに試作を依頼した。試作品は、県立大の学生、企業のデザイナー、東急ハンズの化粧品専門員、センター職員の女性5名が被験者となり、実際に着用して評価を行った。評価結果を集計して改善点等をまとめ、試作品の改良を行った。

## 2.2 食器に捉われない陶磁器製品の開発

二つ目のケーススタディである「陶磁器」の波佐見焼、三川内焼は、長年、伝統的なものやカジュアルな食器を中心に生産しているが、今回は、特に食器に捉われない新たな発想の製品を開発することを目的に、活水女子大学浜谷ゼミの3年生と4年生12名、(株)和山と、日常生活の中の不便さ等への気づきについて抽出・整理を行い、潜在ニーズを掘り起こすためデザインのプロセスを用いて開発を進めた。

学生とは、デザインのプロセスを理解して実践することから始め、ユーザーが抱える課題や

※1 ユーザーの年齢、性別、行動等を詳細に設定した仮想人物像



図3 活水女子大学での取り組み

ニーズへの気づき及び解決策のもとになるアイデアの展開等について、プロセスに沿って検討した。

学生及び企業のデザイナーには、本人または同居の家族、友人等の日常生活の中で、生活用品について「もっとこうだったら良いのに」、「こんなものがあれば良いのに」等、使用時の様子を観察して、その不便さやニーズに気づくことから始めた。この段階では、特に「陶磁器」や「食器」に捉われず、生活用品の課題やニーズを理解して掘り起こすことを目的に、広く多様なアイデアの創出を試みた(図3)。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 五島椿油を活用した新商品の開発

「五島椿油」についてのインターネットでの調査結果では、生産量等、東京都と毎年1~2位を競っており、2019年には、長崎県26.8kl、東京都11.8klと全国1位で<sup>5)</sup>、全国シェアのほとんどをこの両県で占めていた。

酒類に関しての調査では、成人女子大生に対する日本酒の嗜好調査<sup>6)</sup>で、果実酒、チューハイ、ワインに次いで日本酒が4位となっており、酒類の輸出<sup>7)</sup>も平成29年の統計では、6年連続で過去最高を記録しており、輸出先もアメリカ合衆国に次いで、韓国、台湾、香港とアジア圏が上位

を占めていた。

また、五島のインバウンドの観光客数<sup>8)</sup>は、平成31年は再燃した日韓問題悪化により大幅に減少したが、平成30年の宿泊客実数は1,688人で、韓国からの903人が最も多く続いてアジア圏からの客数が1,366人と82%を占めていた。

化粧品類に関する学内での同世代の学生に対する聞き取り調査では、椿油は、比較的知名度も高く、ヘアオイル等の商品については、髪に艶や潤いを与え、高級感があるという結果であった。また、回答者のほとんどが何らかのヘアケア製品をほぼ毎日使用しており、ダメージヘア等への髪質改善に関する要望も多く、購入の際のポイントは、ネット等での口コミや評価を参考にしており、パッケージや容器のデザイン、価格等が決め手となっていた。

これらの調査結果をもとに開発品のアイテムについて検討を行った。市販の椿油製品の化粧品類、酒類についてのポジショニングマップを図4、図5に示す。

ポジショニングマップについては、購入の要因を価格と容量の2つの軸に設定、市販品の化粧品類及び酒類をプロットして、競合品のポジションを確認した。プロットした化粧品類の商品群については、ヘアオイル類、シャンプー・リンス類、美容液、化粧水等、フェイスマスク等の肌ケア類等、用途による分類も考慮して開発品のポジションについても検討を行い、開発アイテム、仕様、価格等を設定した。

各グループが提案したアイテム及びターゲットとなるペルソナについては、①ヘアパック(20代の髪質を改善したい女性)、②シャンプー・リンス(20代の女性:ホテルのアメニティや来島する観光客の土産品として)、③フェイスマスク(20~30代のズボラ女子)、④どぶろく(韓国・香港等をターゲット:輸出向け及びインバウンド向け)(若い女性がターゲット:低アルコール・スパークリング)の化粧品類3班の3種類及び酒類1班の2種類となった。

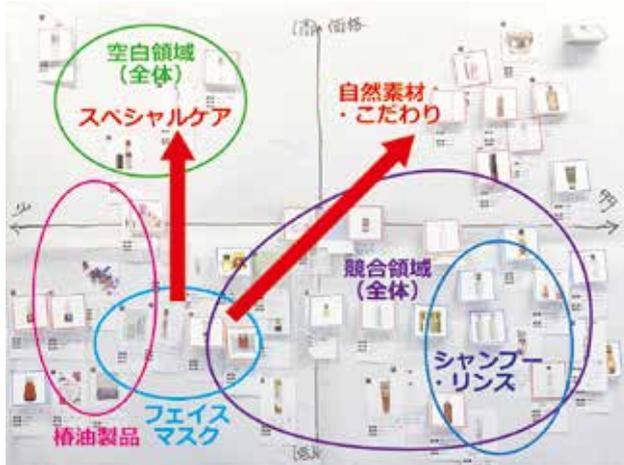


図4 ポジショニングマップでの検討(化粧品類)

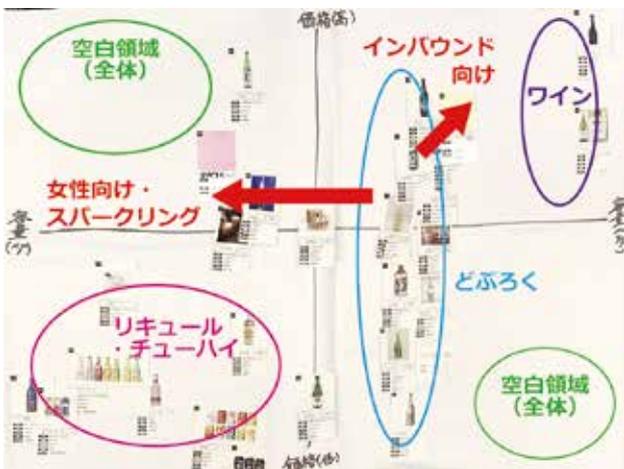


図5 ポジショニングマップでの検討(酒類)

酒類については、椿酵母の調整が遅れていること等から企画会議後に検討を行い、一旦見送り、化粧品類の開発に絞って進めることとなった。

化粧品類の開発アイテムについては、3つの提案の中から、新規性及び商品化の実現性、価格等競合品に対する優位性等を検討した結果、ズボラ女子をターゲットとした「フェイスマスク」に決定した。また、来島する修学旅行生や観光客もターゲットに土産物店等での販売も仕様に加えて進めることにした。

開発アイテム決定後、化粧品試作メーカーに試作を依頼して、提案者の学生2名、企業のデザイナー、東急ハンズ長崎店の化粧品専門員、センター職員の女性5名の被験者に「フェイスマスク」を配布して、実際に着用してもらい、その使用感や競合品との比較等の評価を行った。

評価項目として、①被験者の肌質、②シートの厚み/サイズ、③シートの使用感、④使用時間、⑤試作品の最適個数及びその他の意見について回答してもらった。

- ①被験者の肌質
  - ・肌荒れしやすい ・乾燥肌 ・敏感肌、等
- ②シートの厚み/サイズ
  - ・ちょうど良い ・ちょっと小さめ
  - ・口まわりをもう少し広く開けてほしい、等
- ③シートの使用感
  - ・しっとりして保湿力がある ・乳液等も必要ない
  - ・少しベタつく、等
- ④使用時間
  - ・10~15分程度がちょうど良い
- ⑤試作品の最適個数
  - ・1枚 ・3~7枚 ・30枚、等
- その他の意見
  - ・かなりしっとりしているので秋冬向けが良い
  - ・試着後ツヤやハリが出て肌が柔らかく感じた
  - ・天然の五島椿なので他の成分も自然のものが良い
  - ・五島のお土産物として配りたい
  - ・香りや効果が異なるシリーズがあったらほしい、等

図6 試作品についての回答(n=5件)

回答及び評価結果については、大半の意見として競合品と比較しても椿油の保湿力の高さを評価していた。中には保湿のための油分により、ベタつきを感じたり、脂性肌の場合かえって痤疮等の原因となるとの意見も得た。

これらを踏まえ試作品の改良品として、前回よりもさっぱりとして脂性肌を抑制するタイプと、椿油成分の他、天然由来成分にこだわったタイプの2種類を試作して、同じ被験者に対して改良品の評価を実施した。

### 3.2 食器に捉われない陶磁器製品の開発

食器に捉われない新たな発想の陶磁器製品を開発するため、企業のデザイナーと活水女子大学の学生で、日常生活の中の不便さ等の気づきやニーズについて抽出・整理を行い、潜在ニーズを掘り起こす作業を実施した。

本人や同居の家族、友人等を対象に、自宅や大学、通学中等での、日常生活用品についての不便さや不満、使用の際に工夫している点等の

観察や聞き取りを行い、課題やニーズについて広く自由に展開してアイデアの創出を実施した。使用者や使用している場所、時間、用途等、ポイントを整理して、各自が不便さに気づいた点とアイテムについて、ゼミの中で発表を行った。

アイテムには、キッチン用品やアウトドア用品、雑貨等が事例として出た。また、各自の発表内容について参加者で意見交換を行い、解決のためのアイデアについても広く展開した。

#### 4. まとめ

今回の研究では、県内企業の商品開発プロセスに、デザインを戦略として活用することを目的に、県産品をケーススタディとして取り上げ、企業及び大学と共同でユーザー起点の商品開発を実施した。

今年度は県産品の「五島椿油」と「陶磁器」をケーススタディとして取り組んだ。

「五島椿油」については、企業及び県立大学と共同で椿油本来の強みや課題を抽出するため、調査、観察を行い、開発アイテム、ターゲットのペルソナ等を設定して、グループに分かれて検討を行い、「フェイスマスク」を開発アイテムとして試作、改良を行った。今後は商品化に向けて、企業とともに市場に投入する予定である。

「陶磁器」製品については、企業及び活水女子大学と共同で食器に捉われない日常生活用品について、本人及び家族、友人等の観察から課題やニーズに気づくこと、開発品のアイデア展開等を行った。今後は、アイデアを形に落とし込み試作と改良を行い、商品化に向けて開発を進める予定である。

#### 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東急ハンズ長崎店の藤森前店長様、

同 益田様、同 竹田様、(株)ピュールの中原様、並びに共同研究参加企業及び県立大学、活水女子大学の関係者の皆様に厚く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) デザイン経営宣言, 経済産業省・特許庁 産業競争力とデザインを考える会, 2018
- 2) JIDP ホームページ,  
(<https://www.jidp.or.jp/ja/about/firsttime/whatsdesign>), 公益財団法人日本デザイン振興会, 1995-2020
- 3) Design Thinking Bootleg, d.school Institute of Design at Stanford University, 2018  
(<https://dschool.stanford.edu/resources/design-thinking-bootleg>)  
(D.SHOOL BOOTING DECK → pdf)
- 4) 現地ルポルタージュ「五島市のツバキによる地域再生」, 農中総研 調査と情報(第71号), 農林中金総合研究所, 2019
- 5) 特用林産物生産統計調査, 特用林産基礎資料 主要品目生産動向, 林野庁, 2019
- 6) 女子大生の日本酒アンケート調査「日本酒の女性市場拡大等に関するアンケート調査」, 昭和女子大学グローバルビジネス学部ビジネスデザイン学科平尾光司ゼミナール日本酒プロジェクトチーム&昭和女子大学現代ビジネス研究所, 2016
- 7) 平成 29 年酒類の輸出動向について, 国税庁(出典:財務省統計局), 2018
- 8) 平成 30 年五島市観光統計, 五島市地域振興部 観光物産課, 2018

# 廃石膏のリサイクルに係る調査研究

環境・機能材料科 山口 典男

## 要 約

陶磁器の製造過程で利用される石膏型のリサイクルを目的とし、使用型の農業利用および多孔体の作製について検討を行った。農業利用においては、肥料としての利用には法令上の制限があるが、土壌改良資材であれば法令上の制限がないことがわかった。また、廃石膏からの重金属等の溶出はなく、pHも中性領域であり、資材として利用できる可能性があることが確認された。起泡剤を用いた多孔体の作製では、嵩密度が $0.3\text{g/cm}^3$ 程度の軽い素材を作製でき、熱伝導率も約 $0.12\text{W/mK}$ と断熱特性を示すことが分かった。また、ケース型に含まれる有機物は2%程度であり、約 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ の焼成で除去できることがわかった。

キーワード：廃石膏型、使用型、ケース型、リサイクル、農業利用、多孔体

## 1. はじめに

陶磁器を量産するために、生地成形において石膏型(使用型)が利用されているが、使用回数が増すにつれて摩耗などが進み、数十回から百回程度使用したら廃棄処分されている。廃石膏型は産業廃棄物として、安定型最終処分場に処分されてきた。しかしながら、最終処分場の容量の問題や、石膏ボードと同じ石膏から構成されていることによるリスク管理の観点から安定型最終処分場が受入れしないなど、処分費用の負担につながる懸念されている。これまでセメントの凝結調整材としての石膏の利用<sup>1)</sup>などが検討されてきたが、輸送コストの問題などからリサイクルシステムとして継続できていない状況である。そこで、新たな利用方法である農業利用や機能性素材として多孔体の作製について検討した。

また、使用型以外にケース型のリサイクルについても今後課題解決していく必要があるため、性状把握をするために、ケース型の化学分析などを行った。

## 2. 調査・研究内容

### 2.1 農業利用の可能性

農業用資材として、石膏が肥料として利用されている現状を踏まえ、廃石膏型の農業用資材としての利用可能性について、大学(農学部)、農業資材企業、農業関連団体、農林技術開発センター、展示会等にて調査、情報収集を行った。

### 2.2 廃石膏型(使用型)の分析

実際に使用された使用型(3mm以下に破碎、以下、廃石膏型粉)について、不純物等を把握するために蛍光X線分析(スペクトリス社製、Zetium)を行った。また、比較として、石膏型の原料となる半水石膏(ノリタケ製)についても併せて実施した。

石膏の農業利用を想定し、廃石膏型粉の水への溶解度とその時のpHを測定した。ポリ容器に蒸留水100g、石膏10gを入れ $25^\circ\text{C}$ で6時間振とうした。振とう速度は100往復/minとした。廃石膏型の粒度を $425\mu\text{m}$ 以下、 $425\mu\text{m}\sim 1.18\text{mm}$ 、 $1.18\text{mm}\sim 2.36\text{mm}$ にそれぞれ分級したものを使用した。また、浸漬前に

50°Cで2日間乾燥し自由水を除去した。比較として、石膏型の原料である半水石膏に水を混合(水/石膏粉比=70wt%)、硬化したバージン材についても同様に行った。

廃石膏型粉から重金属類の溶出を確認するために、溶出試験を西部環境調査(株)に依頼した。前処理は、環境庁告示第13号<sup>2)</sup>の第一検液の作成の試料液Iに従い、廃石膏型粉は425 $\mu$ m~1.18mmに分級したものを使用した。

### 2.3 廃石膏型粉を利用した多孔体の作製

廃石膏型を425 $\mu$ m以下に粉砕分級した粉末を、110°Cで乾燥し半水石膏(廃半水石膏粉)とした。水道水に起泡剤(セメント用界面活性剤系、マイクロフォームS-3、宝通商製)を所定量加え、軽くかき混ぜた後、廃半水石膏粉を所定量加え、ハンドミキサーにて5分間攪拌し泡立てた。混練物をシリコン樹脂製トレーに流し込み、室温にて固化した。このとき、配合比率は、水/廃半水石膏粉比90~110%、起泡剤/廃半水石膏粉比0~2%とした。

得られた多孔体の嵩密度と熱伝導率(京都電子工業製、Kemtherm QTM-D3)をそれぞれ測定した。なお、各測定には、自由水を除去したものを使用した。また、気孔の様子を確認するために、各多孔体をエポキシ樹脂に埋入、断面研磨した試料を電子顕微鏡(日本電子製、JSM-7100F)にて観察した。

### 2.4 ケース型の分析

使用型を製造する際に用いられるケース型には、有機物が含まれているため、使用型と同様なリサイクルが難しい。そこで、廃ケース型、ケース型用原料、製造過程で廃棄されたケース型用石膏を対象として、蛍光X線分析(スペクトリス社製、Zetium)、元素分析(サーモフィッシャーサイエンティフィック製、FLASH2000)、熱分析(リガク製、TG-DTA8121)測定を行った。また、ケース型用原料の電子顕微鏡観察を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 農業利用の可能性

肥料として農業利用される石膏は、「リン酸石膏」と呼ばれるリン酸を生産する際に副産される石膏

で、肥料取締法<sup>3)</sup>にて制限されており、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、F、SiO<sub>2</sub>などの不純物2~5%ほど含む<sup>4)</sup>。吉野石膏の「ダーウィン」、片倉コープアグリの「畑のカルシウム」などが肥料として流通している。石膏はカルシウムの供給を主に担うが、他の石灰質肥料(消石灰や石灰石など)と比べ、土壌のpHを上げずにカルシウムを供給できる特徴を有している。ジャガイモは土壌のpHが高くなると、病気になりやすくなる<sup>5)</sup>ため、石膏の利用が適している代表的な植物のひとつである。

一方、廃石膏型と同様に石膏を主成分とした製品に石膏ボードがある。年間約112万トン(2014年)<sup>6)</sup>排出されており、今後も伸び続けると予測されており、そのリサイクルが課題となっている。リン酸石膏以外は肥料としての利用ができないため、石膏再生協同組合では廃石膏ボード土壌改良材として、2011年から検討を進めてきており、ガイドライン<sup>7)</sup>を策定し、再生石膏「エコカル」として販売している。廃石膏型は非常に純度の高い素材である(3.2参照)ことから、同様に土壌改良資材としての有効利用が期待できるが、安全性、コスト、土壌の凝結など長期的な影響を精査していく必要がある。

### 3.2 廃石膏型(使用型)の分析

廃石膏型粉と半水石膏(原料)の化学組成を表1に示す。原料は半水石膏、廃石膏型は二水石膏であるが、結合水を除いた組成を表示している。不純物は主にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で合計1%程度であり、高純度な石膏であることがわかる。

廃石膏型粉の水への溶解特性を表2に示す。粒度によらずpHは6.2~6.5で中性であり、バージン材とほぼ同じであった。またCa<sup>2+</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度は、それぞれ350mg/L、1500mg/Lで粒度およびバージン材によらずほぼ同じであった。なお、石膏の溶解度は、0.208g/100g-水<sup>8)</sup>であり、粒度によらず6時間の振とうで飽和状態となっていることが確認された。このように、廃石膏型粉においても、バージン材と同様な溶解特性を示し、pHを高めることはなく、pH調整材としての土壌改良材の可能性が示唆された。

粒度425 $\mu$ m~1.18mmに調製した廃石膏型粉からの金属イオンの溶出試験結果を表3に示す。カドミウム、ヒ素、フッ素、水銀、六価クロム、鉛はそれぞれ検出限界以下であった。石膏ボードを原料とする

表1 使用型の化学組成

	SO <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SrO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
原料半水石膏	54.7	45.0	0.15	0.02	-	-	0.03	0.01	-
廃石膏A	53.0	45.6	0.66	0.07	0.09	0.18	0.08	0.2	0.03
廃石膏B	54.1	44.5	0.83	0.34	0.07	0.06	0.04	0.03	0.08
廃石膏C	54.8	45.0	0.06	0.05	0.03	0.01	0.04	0.03	0.01

表2 各石膏粉の溶解特性

サンプル	粒径	pH	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)
廃石膏型	<425 $\mu$ m	6.45	355.8	1484.5
	425 $\mu$ m ~ 1.18mm	6.26	346.1	1469.8
	1.18mm ~ 2.36mm	6.15	336.8	1438.6
バージン材	<425 $\mu$ m	6.69	355.1	1494.9
	425 $\mu$ m ~ 1.18mm	6.83	348.1	1465.0
蒸留水	-	6.35	0.1	0.4

表3 廃石膏粉の重金属溶出量と各溶出基準

	カドミウム	ヒ素	フッ素	水銀	六価クロム	鉛
廃石膏型	<0.009	<0.03	<0.08	<0.0005	<0.1	<0.03
基準 1 <sup>1)</sup>	0.09	0.3	-	0.005	1.5	0.3
基準 2 <sup>2)</sup>	0.01	0.01	0.8	0.0005	0.05	0.01

1) 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令別表第1

2) 土壤環境基準別表

「エコカル」ではこれまでの検討の結果、ガイドライン第4版において、カドミウム、ヒ素、フッ素の溶出、含有量を把握することとしている。産業廃棄物の埋立基準および土壤環境基準を表3に併せて示す。廃棄物単味を評価する埋立基準では、どのイオンも基準値を下回り問題ないことが確認された(フッ素は基準値がない)。また、土壤環境基準においては、石膏ボードのガイドラインでは、利用模擬試料として、使用を想定する土壤に対して、エコカルを10%配合した試料で評価している。今回の溶出結果は検出限界以下であり直接判断はできないが、エコカル同様に廃石膏型の粉末を10%土壤に配合した上で評価するとした場合、どのイオンも問題ないと推定される。

このように pH 測定や重金属の溶出試験から、廃石膏型粉の土壤改良資材への利用の可能性が高いと考えられた。実用化に向けて長期的な影響(土壤の

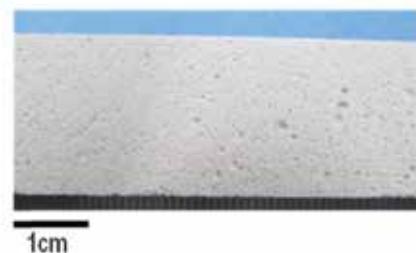


図1 廃石膏多孔体断面  
(水/廃石膏=100%, 起泡剤/廃石膏=1%)

凝結など)や実際の作物への影響などの評価、検討が今後の課題となる。

### 3.3 廃石膏型粉を利用した多孔体の作製

起泡剤を用いて作製した廃石膏多孔体の外観写真の一例を図1に示す。白色で気孔を目視でも確認できる多孔体となっている。

水および起泡剤の配合量を変化させた際の嵩密度および熱伝導率を図2、図3に示す。起泡剤を加え

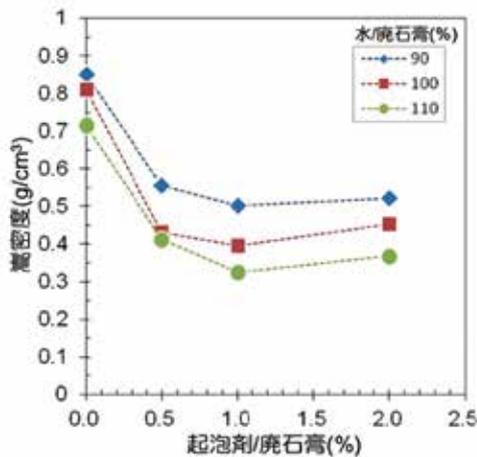


図2 各配合における多孔体の嵩密度

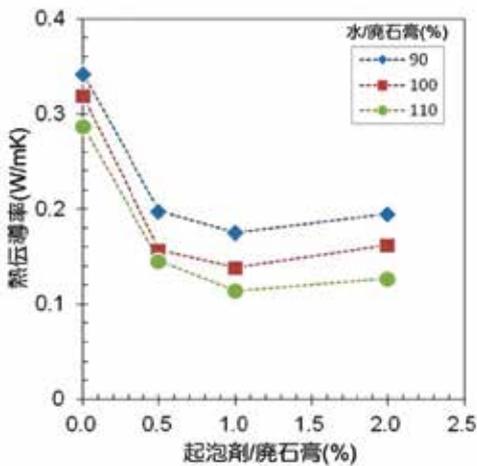


図3 各配合における多孔体の熱伝導率

ることで未配合に比べ嵩密度は最大40%程度減少したが、起泡剤を加えすぎる(2%)と水/廃半水石膏粉比にかかわらず嵩密度の上昇が確認された。また、熱伝導率も同様な傾向を示し、起泡剤1%で約0.12W/mKまで減少した。一般的な軽量コンクリート材(ALC)の熱伝導率は0.17W/mK<sup>9)</sup>(嵩密度0.5~0.6g/cm<sup>3</sup>)で同程度以下となることが分かった。また、水の配合が多いほど明らかに嵩密度および熱伝導率が減少した。

図4に起泡剤1%における水の配合比の異なる試料断面のSEM写真を示す。樹脂埋入を行ったことから、黒く見える部分が気孔である。水の配合が多くなると気孔が多くなると同時に気孔も大きくなる傾向が確認された。図5に水の配合比110%で起泡剤の配合量が異なるサンプルのSEM写真を示す。起泡剤が0%の場合にはもちろん大きな気孔は確認されない。起泡剤2%では、1%と同様に300μm程度の大きな起泡が確認されるが100μm程度の小さい気孔が少ない傾向が確認され、嵩密度が2%で高くなる傾向と一致した。

### 3.4 ケース型の分析

ケース型用石膏(ケース原料)および廃ケース型、製造過程で廃棄されたケース用石膏(廃棄品)の化学組成を表4に示す。ケース原料の測定においては軽元素も測定対象としたため、プレス成形したサンプルを真空中にて実施した。廃ケース型や廃棄品に

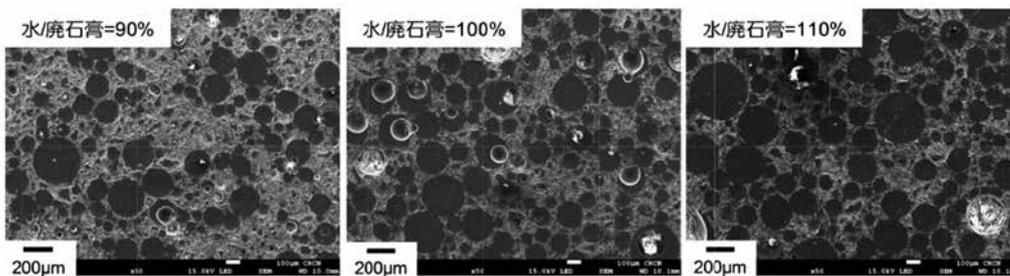


図4 起泡剤1%配合した多孔体の断面組織

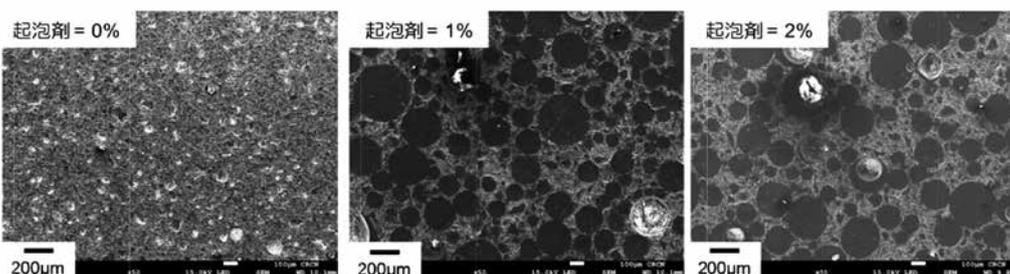


図5 水/廃石膏比110%の多孔体の断面組織

表4 各ケース型石膏の化学組成

(wt%)

		SO <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SrO	SiO <sub>2</sub>	Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	C
ケース型用石膏原料	A	59.7	36.4	0.13	0.09	0.04	0.04	0.01	0.01	0.05	0	3.54
	B	59.8	36.7	0.21	0.02	0.07	0.03	0.02	-	0.07	0.07	3.01
廃ケース型	表面付近	53.6	45.8	0.27	0.12	0.16	0.02	0.04	0.01	-	-	-
	内部付近	53.6	45.8	0.29	0.11	0.10	0.08	0.03	0.03	-	-	-
製造過程で廃棄されたケース用石膏		53.5	46.0	0.20	0.16	0.06	0.07	0.02	-	-	-	-

※原料はプレス成形後、真空中で測定。原料以外は、マイラーフィルムに乗せて、He中で測定。

表5 各ケース型石膏の元素分析

(wt%)

		C	H	S	N
ケース型用石膏原料	A	0.68	0.75	18.7	1.00
	B	0.61	0.76	18.9	0.93
廃ケース型	表面付近	0.84	2.36	16.2	0.50
	内部付近	0.69	2.28	15.7	0.76
製造過程で廃棄されたケース用石膏		0.59	2.32	17.1	0.71
使用型用石膏原料		0.07	0.66	18.4	0.31

表6 熱分析より求めた各ケース型石膏の構成割合

(wt%)

		CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	有機物*
ケース型用石膏原料	A	92.8	5.7	1.5
	B	92.8	6.0	1.3
廃ケース型	表面付近	80.1	18.1	1.9
	内部付近	78.5	19.6	2.1
製造過程で廃棄されたケース用石膏		79.0	19.2	1.8

※有機物の重量は、200℃以降の重量減少とした

については、マイラーフィルムの上に粉を設置し、Heガス中で測定したデータである。ケース用原料は炭素として約3%含まれていた。一方、廃ケース型および廃棄品の不純物は、ケース原料とほぼ同程度であり、ケース型の製造・使用において、不純物成分の混入はほとんどないことが分かった。

元素分析の結果を表5に示す。比較として、使用型用原料(半水石膏)の結果も併せて示す。水素(H)の違いは、結水量(半水および二水)の違いである。炭素(C)、窒素(N)については、使用型原料よりもケース型原料が多くなっており、有機物を含んでいることが確認された。

ケース型原料のSEM写真とEDX分析結果を図6に示す。角ばった粒子(分析点b)は、Ca, S, Oから構成されており、石膏であることがわかる(Cはカーボン蒸着を行ったため検出)。一方、球状粒子は数十μmの大きさがあり、EDXの結果からC, N, Oが含まれることが分かった。この球状粒子が有機物であり、上述の元素分析の結果と同様にNを含むことが確認された。

ケース型原料と廃ケース型(内部)の熱分析結果を図7に示す。ケース型原料では、結水(半水)の脱水(100℃付近)の後、380℃付近に熱量変化を伴う重量減少が確認された。その後650℃付近まで緩やかに重量減少した。380℃の重量減少は、SEMで確認された球状粒子が燃焼したものと推測され、その後の緩やかな重量減少は、燃焼残渣(炭化物)が燃焼除去されたためと推測される。

一方、廃ケース型(内部)では、結水(二水)の脱水(100℃付近)の後、ケース型原料とは異なり、はっきりとした熱量変化をとまわず、350℃付近から緩やかな重量減少が確認された。ケース型原料に水が混ざられた際に、溶解などの状態変化をおこしたため、380℃付近の明瞭な重量減少が確認されなかったと推察された。

また、熱分析の測定結果から、結水量および有機物量を求めた結果を表6に示す。廃ケース型に含まれる有機物の含有量は2.0%程度であることが分かった。

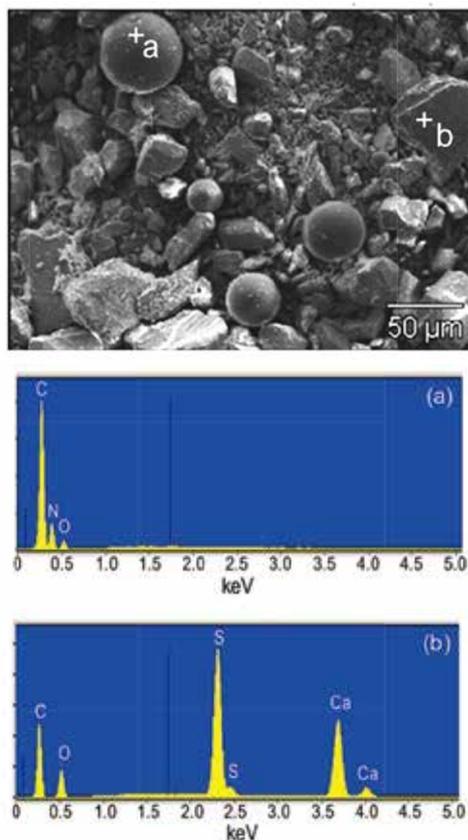


図6 ケース型原料のSEM写真と各分析点の検出元素

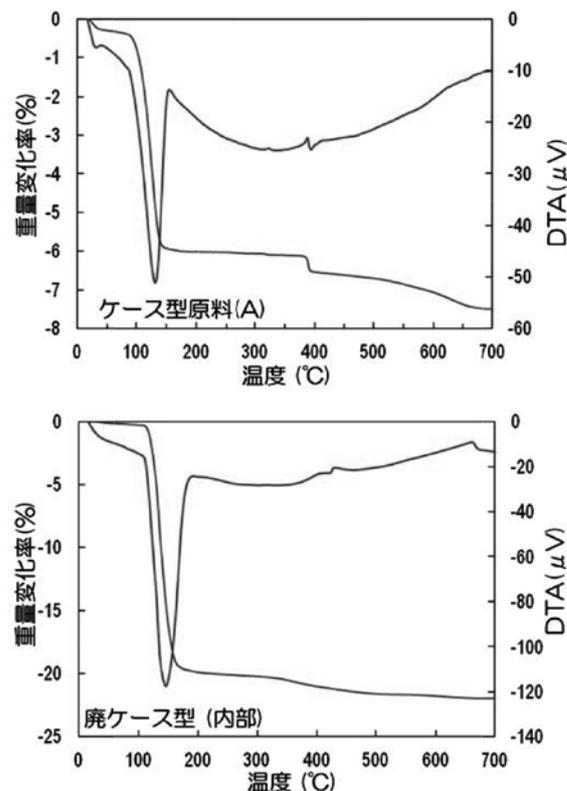


図7 ケース型原料および廃ケース型のTG-DTAパターン

#### 4. まとめ

- 1) 使用型の農業利用としては、肥料は法令上難しく、土壌改良資材としての利用が想定された。重金属の溶出はなく、pHも中性であることなどから土壌改良資材としての利用の可能性が高まった。
- 2) セメント用起泡剤を利用することで、多孔質素材を作製できることを確認した。得られた多孔体は、嵩密度約 0.3g/cm<sup>3</sup>、熱伝導率 0.12W/mK で軽量建材と同程度の値となった。
- 3) ケース型に N を含む有機物が配合されており、完全除去するためには、500～600°Cで焼成する必要があることが分かった。

#### 文献

- 1) 永石雅基、廃石膏のリサイクル技術と適正処理技術の開発、窯業技術センター研究報告、No.59、pp.40-42 (2012).
- 2) 環境省ホームページ、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法、<https://www.env.go.jp/hourei/11/000178.html>
- 3) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)ホームページ、特殊肥料を指定する件、<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/kokuji/25k0177.html>
- 4) 無機マテリアル学会編、セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、技報堂出版(1995)、pp.365-369.
- 5) 藤間充、三枝正彦、渋谷暁一、ジャガイモに対するリン酸石膏の施用効果、日本土壌肥料科学雑誌、66(3)、pp.264-266(1995).
- 6) 北坂昌二、石膏ボードの概況と最近のリサイクル動向、石膏再生協同組合 第8回 廃石膏ボー

- 7) ド再資源化シンポジウム 要旨集 (2019).  
再生石膏を用いた農業用土壌改良資材（エコカル）の環境安全品質ガイドライン 第四版、石
- 8) 膏再生協同組合 (2019).
- 9) 国立天文台編、理科年表、丸善 (2001)、p.519.  
旭化成ホームページ : <https://www.asahikasei-kenzai.com/akk/hebel/profile/property/index.html>

長崎県窯業技術センター平成31年度研究報告（第67号）  
令和3年（2021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 2021 Ceramic Research Center of Nagasaki.

印刷所 株式会社 康真堂印刷





