

長崎県窯業技術センター

CERAMIC RESEARCH CENTER OF NAGASAKI

令和2年度研究報告

ANNUAL REPORT 2020

68号

No. 68

---

# 研究報告

---

2020

---

68

---

CRCN



目次 Contents

01	研究の概要
04	●経常研究（報告） ①表面剥離型防汚材料に関する研究
11	●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
19	●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
24	●経常研究（報告） ④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2）
30	●経常研究（短報） ⑤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2）
35	●共同研究（短報） ⑥水で油汚れが落ち易い陶磁器の開発
39	●研修（資料） ⑦天草陶土の物性を把握するための基礎研究
45	●学協会誌等への掲載（転載） ○焼成ホタテ貝殻より得られる水酸化カルシウムのウイルス 不活性化に関する評価 （第38回日本薬学会九州山口支部大会 講演要旨集） ○焼成ホタテ貝殻より得られる水酸化カルシウムのウイルス 不活性化に関する評価 （2021年室内環境学会学術大会 講演要旨集）

# 研究の概要（報告）

## 経常研究（報告）

### 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、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。得られた塗膜について、人工海中での経時的な表面剥離性評価を実施したところ、塗膜表面が1日に数マイクロメートルずつ剥離することが確認された。また、長期間人工海水にさらされたアルミニウム板について、塗装しなかった箇所は腐食が確認されたが、塗装した箇所は塗膜に保護されて腐食が低減され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

抗菌成分である銀と金属捕捉剤を反応させることで、基材上に効率的に担持した抗菌・防カビ剤を開発した。金属捕捉剤として炭酸カリウムを用いた場合、合成条件を制御することで抗菌特性の高いβ-炭酸銀を優位に生成できた。また、ケイ酸アルミニウムを生成物とするコーティングを行うことで、銀の溶出を抑え、徐放できることが分かった。抗菌剤を配合した塗料の屋外実証試験においても、黒黴類の付着・増殖を抑制できることが確認された。

## 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

新たな陶磁器製品の製造技術として、陶磁器素材を用いて3Dデータで設計された形状どおりに直接造形のできる3Dプリンタを開発することを目的として、3Dプリンタの動作を制御するソフトウェアの開発、陶土をプリンタノズルから安定して押し出すための装置開発、積層に適した陶土の開発について検討した。

その結果、開発した3Dプリンタ試作機によって幅5cm、奥行き5cm、高さ3cm程度の製品の造形が可能となった。

# 研究の概要（報告）

## 経常研究（報告）

- ④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2）  
（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導入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、県産品の五島椿油と陶磁器製品を対象に、企業、大学と共同で、既存品の現状調査や不便さの抽出等から開発品の仕様やアイテムを設定し、試作品の製作と試用評価を行い、評価結果をもとに試作品の改良を行った。

## 経常研究（短報）

- ⑤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2）  
（平成31年度～令和3年度）

陶磁器科 吉田 英樹、稲尾 恭敬

窯業技術センター元職員 武内 浩一

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、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、脱鉄陶石に土橋セリサイトを配合した陶土を試作し、物性評価（化学組成、鉱物組成、粒度分布、湾曲度、吸水率、焼成収縮、熱膨張）及び成形性評価を実施した。

## 共同研究（短報）

- ⑥水で油汚れが落ち易い陶磁器の開発（平成31年度）

環境・機能材料科 秋月 俊彦、木須 一正

株式会社和山 廣田 和樹

微粒の高純度シリカを添加した釉薬を開発し、素地に施釉・焼成後、アルカリ処理を施すことで、釉薬表面に微細な突起物が多数確認された。その試験体について、流水による油汚れの落ち易さを確認したところ、市販の釉薬を施釉したものに比べ、油落ちが良好な結果となった。

## 研究の概要（報告）

---

### 研修（資料）

#### ⑦天草陶土の物性を把握するための基礎研究（令和2年度）

環境・機能材料科 浦郷 寛康

陶磁器の製造に用いられる天草陶土の諸物性を把握するため、焼成温度 900℃～1300℃の範囲において、物性評価（吸水率、開気孔率、嵩密度、真密度、細孔容積及び細孔径分布、比表面積、曲げ強度、鉱物組成、化学組成、組織観察、熱伝導率、熱膨張）を行った。

# 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

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。得られた塗膜について、人工海中での経時的な表面剥離性評価を実施したところ、塗膜表面が1日に数マイクロメートルずつ剥離することが確認された。また、長期間人工海水にさらされたアルミニウム板について、塗装しなかった箇所は腐食が確認されたが、塗装した箇所は塗膜に保護されて腐食が低減され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、環境負荷が小さく、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、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た機能性塗料に適用できる表面剥離型防汚材料を新規に創出することを目的とした<sup>2)</sup>。

## 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、堆積岩が波や風に浸食され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ベン、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、粒子を300 $\mu\text{m}$ 以下に調製した。

また、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 $\times$ 50mm $\times$ 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2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

## 2.4 塗膜の表面剥離性評価

結合剤としてポリカプロラク톤を用い、ポリカプロラク톤重量に対してセルベンおよびタルクを

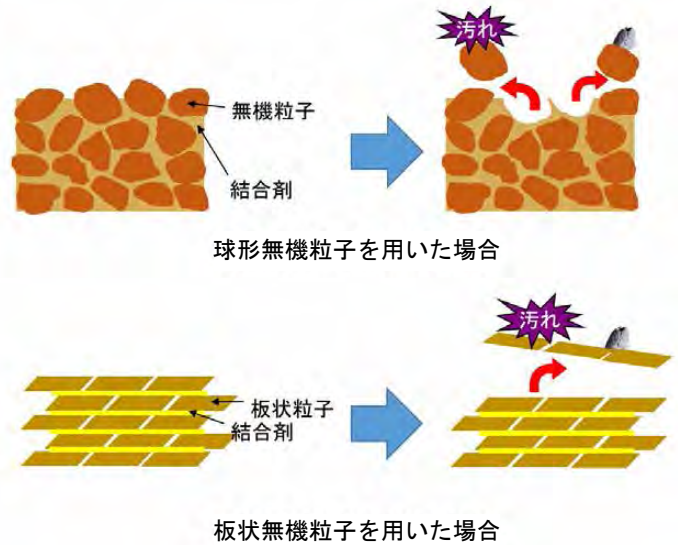


図1 想定する表面剥離型防汚材料の構造と防汚メカニズム

1~4倍量配合して塗料状の防汚材料を調製し、刷毛塗りによりアルミニウム板上に塗装したものを表面剥離性評価用の試料とした。試料は、図2(a)に示すアルミニウムで調製した表面剥離性評価用治具に固定(図2(b))した後、羽攪拌装置に取り付け、比重1.02に調製した人工海水に浸漬し、回転速度120rpmで24時間、約2か月の間連続して回転させた(図2(c))。試料を定期的に引き上げ、図2(d)に示すように各試料にあらかじめ印をつけておいた5点の厚さをマイクロメータで測定し、平均値をその時点での試料の厚さとし、この厚さの減少量を塗膜の剥離量と仮定することで剥離性を評価した。

## 2.5 塗膜による被塗装物の腐食抑制評価

表面剥離性の評価に用いた試料において、塗料を塗布した箇所と、塗料を塗布しなかった箇所を比較して、人工海水に対する被塗装物の腐食低減効果を目視で観察した。

## 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



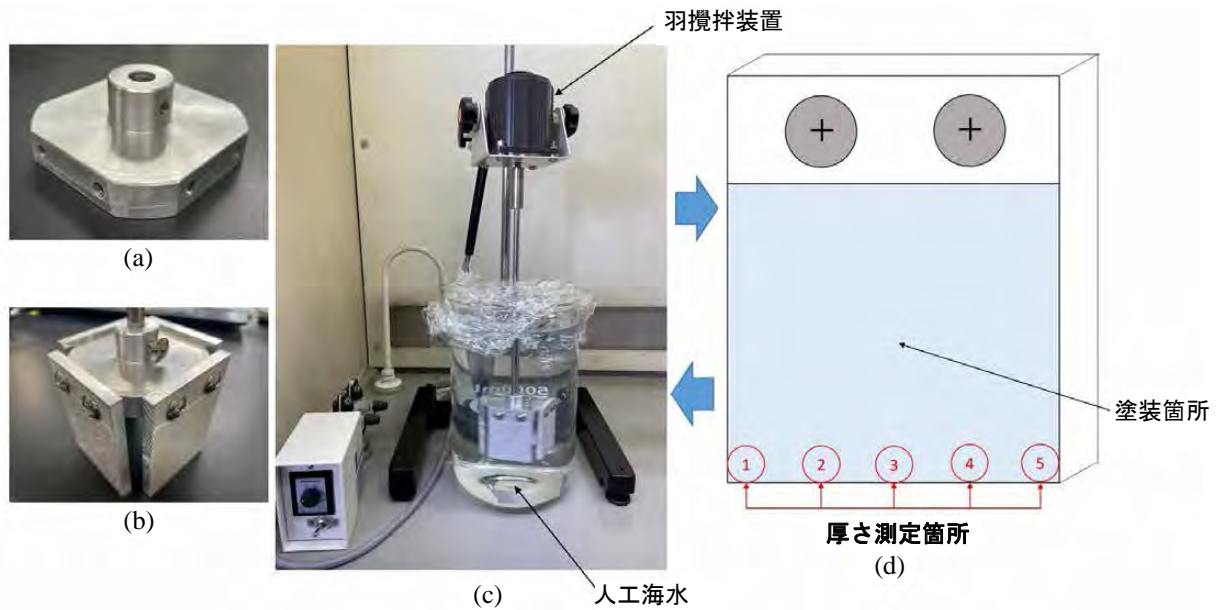


図2 開発塗料を塗装した試料の表面剥離性評価

- (a) 表面剥離性評価用治具、(b) 治具に試料を取り付けた状態、
- (c) 人工海水中での表面剥離性評価の様子、(d) 表面剥離性試験における試料厚さ測定箇所

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

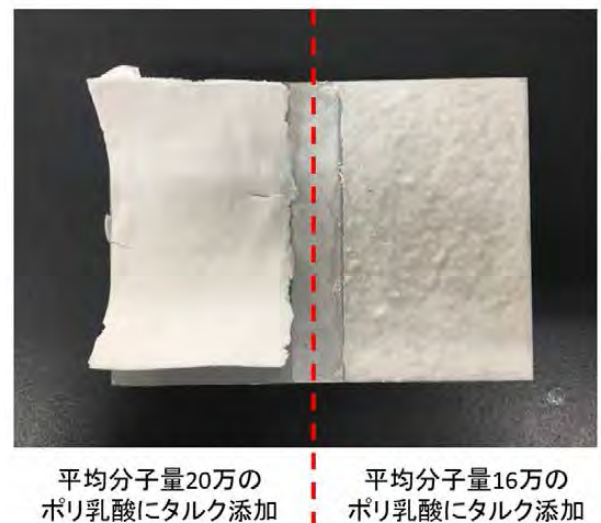


図3 ポリ乳酸とタルクの複合塗膜 (手攪拌 / 刷毛塗り)

処理した試料を図5に示す。手攪拌、3本ローラーで混合・分散処理した塗料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表面の粒子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。

また、結合剤としては、ポリ乳酸よりポリカプロラク톤を用いた方が得られた塗料の塗工性がよく、アルミニウム板への塗膜の固着も強い傾向が確認されたため、以後、結合剤はポリカプロラク톤を用いることとした。

### 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、無機粒子としてそれぞれセルベン、廃石膏、碎石屑、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。各試料はいずれも均質な塗膜を形成していた。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、指で強くこすると速やかにアルミニウム板から剥離したが、塗膜そのものは軽く引っ張った程度では崩壊しない柔軟性と強度を有していた。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さないが、無機粒子を機能性粉末などに変えることでその特殊な組織は機能性不織布など他の用途での活用が見込まれる。

### 3.3 塗膜の表面剥離性

調製した表面剥離性評価用の試料を図8(ポリカ



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)

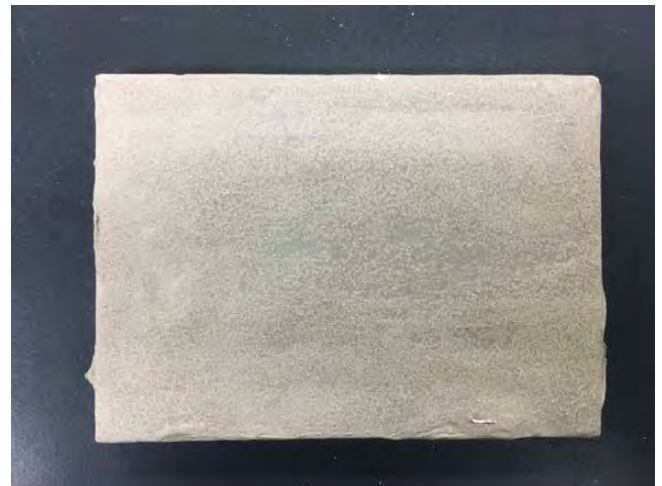


図5 ポリカプロラク톤とベントナイトの複合塗膜(ボールミル/刷毛塗り)

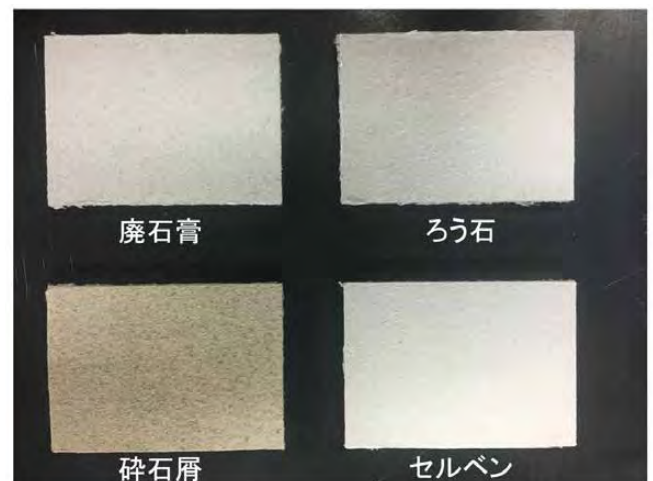


図6 ポリカプロラク톤と各種無機粒子の複合塗膜(ボールミル/スプレー塗装)

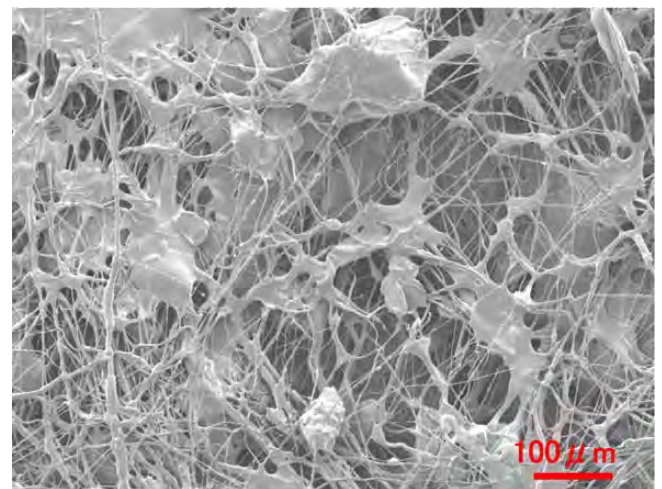


図7 スプレー塗装により得られた塗膜の微細構造



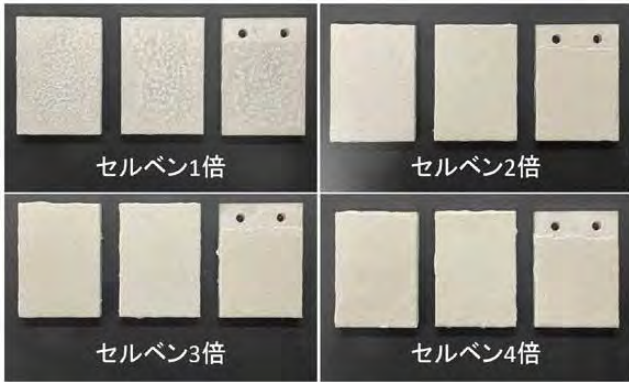


図8 ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗料による表面剥離性評価用試料

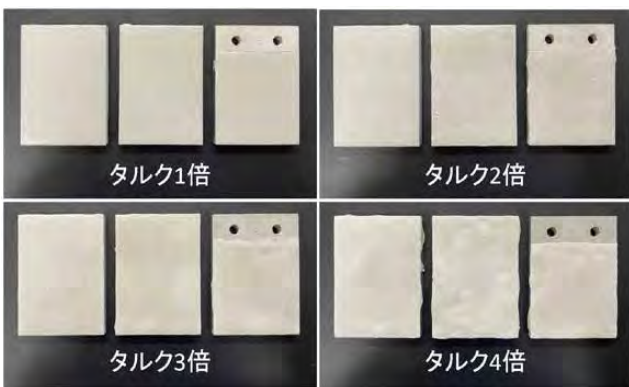


図9 ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料による表面剥離性評価用試料

プロラクトンにセルベンを配合した塗料を使用) および図9(ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料を使用)に示す。いずれの試料もアルミニウム板への塗膜の強固な固着が確認された。

ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗料の表面剥離性評価の結果を図10に示す。各グラフは、塗料を塗布した試料の人工海水中での経時的な厚さの変化を示している。評価開始約1週間後から、塗膜の減少量が安定する傾向が確認された。厚さの減少量が安定した期間の経時的な厚さの変化を直線近似し、その傾きを1日当たりの塗膜の減少量、すなわち剥離量と仮定すると、図10に示すように、ポリカプロラクトン重量に対してセルベンを等倍量配合した試料は0.9 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、2倍量配合した試料は1.2 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、3倍量配合した試料は1.8 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、4倍量配合した試料は2.6 $\mu\text{m}/\text{日}$ の剥離性を示した。すなわち、ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗膜は、1日当たり0.9 $\mu\text{m}$ 以上の剥離量を示した。また、セルベンの配合量の増加(結合剤の減少)に伴い、1日当たりの剥離量が増加する傾向が見られた。

ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料の表面剥離性評価の結果を図11に示す。評価開始約3週間後から、塗膜の減少量が安定する傾向が確認され

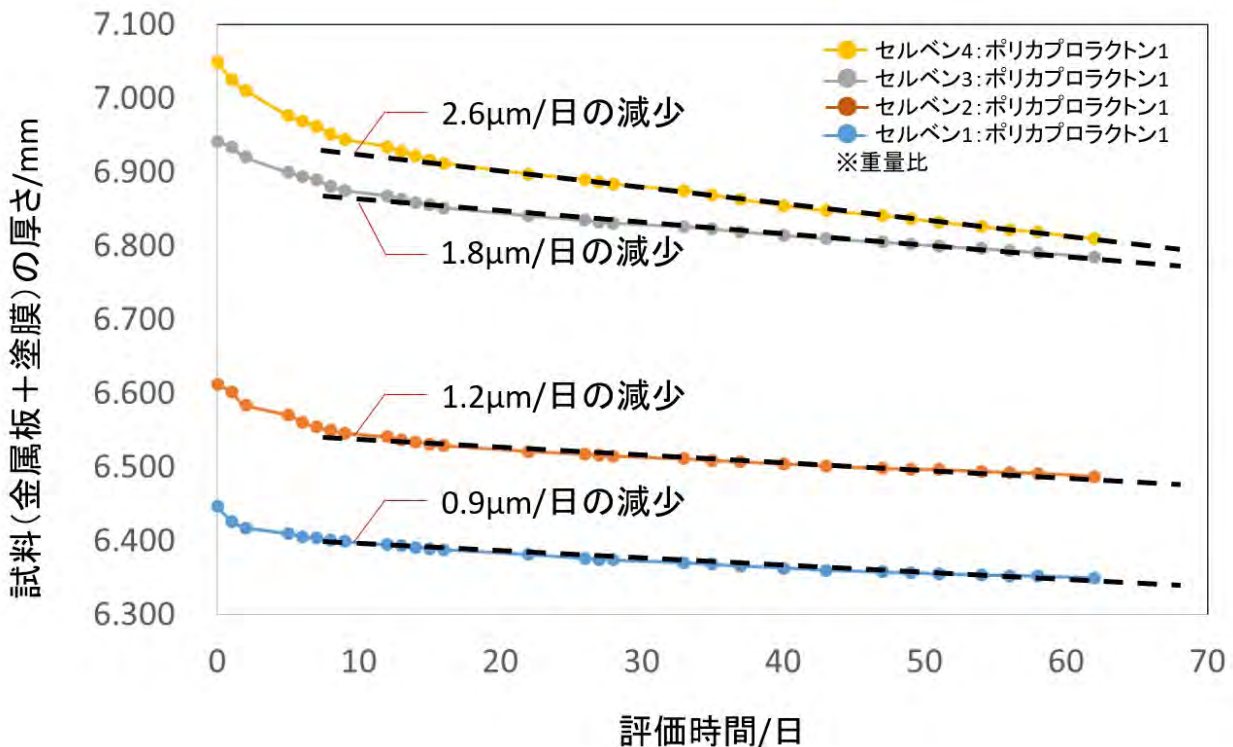


図10 ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗料の表面剥離性評価結果

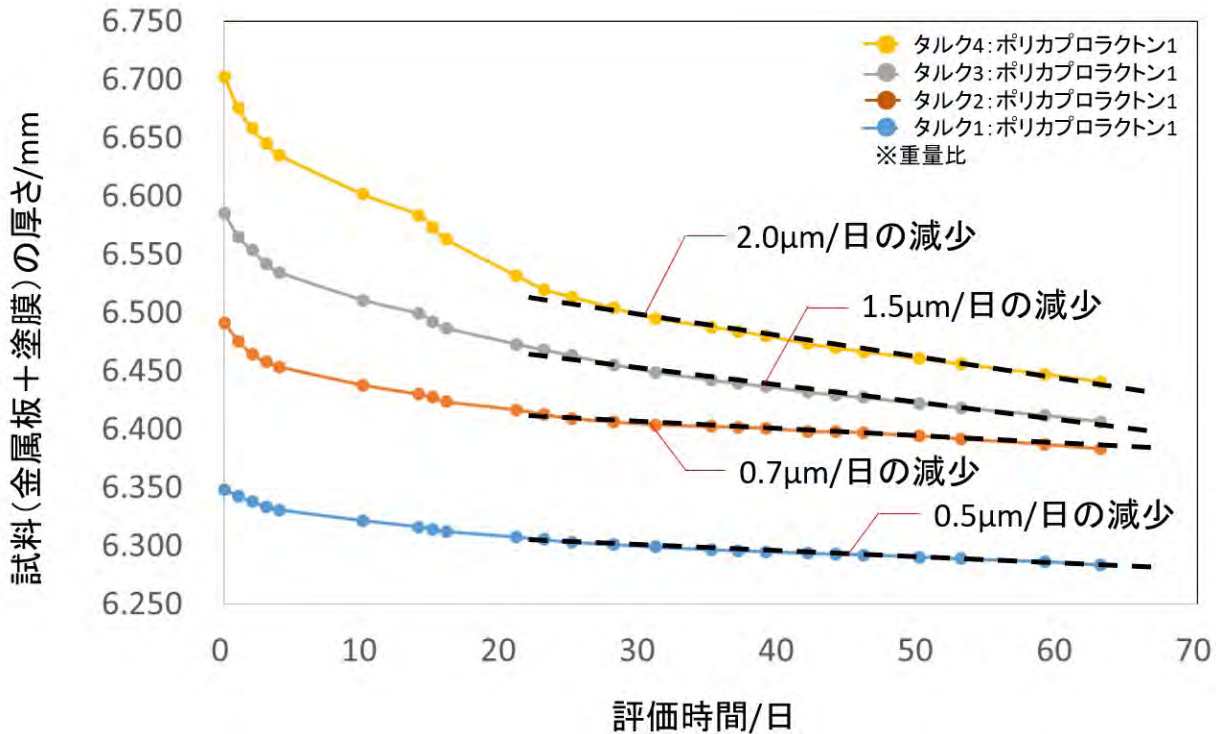


図 11 ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料の表面剥離性評価結果

た。厚さの減少量が安定した期間の経時的な厚さの変化を直線近似し、その傾きを 1 日当たりの塗膜の減少量、すなわち剥離量と仮定すると、図 11 に示すように、ポリカプロラクトン重量に対してセルベンを等重量配合した試料は 0.5 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、2 重量配合した試料は 0.7 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、3 重量配合した試料は 1.5 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、4 重量配合した試料は 2.0 $\mu\text{m}/\text{日}$ の剥離性を示した。すなわち、ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗膜は、1 日当たり 0.5 $\mu\text{m}$  以上の剥離量を示した。また、タルクの配合量の増加(結合剤の減少)に伴い、1 日当たりの剥離量が増加する傾向が見られた。

これらの結果から、ポリカプロラクトンに対する無機粒子の配合量を変化させることで、塗膜の剥離量をその塗料が使用される目的に応じて制御し得ることが示唆された。

また、いずれの試料においても人工海水接触後の初期段階では指数関数的な塗膜の減少が確認された。これは、塗工の際の刷毛塗りの跡の凹凸や溶媒が揮発することによって、塗膜表面に生じた低密度な箇所などの不均一な塗膜層が選択的に剥離したためと考えられ、一定期間後に不均一な塗膜層が全て剥離した後は均一な塗膜層が残り、安定した剥離挙動を示すものと推察される。

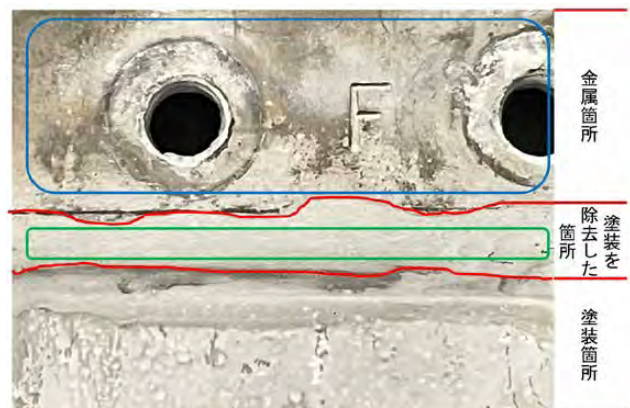


図 12 ポリカプロラクトンにタルクを 2 重量配合した塗料をアルミニウム板に塗装した試料の表面剥離性評価後の写真

### 3.4 塗膜による被塗装物の腐食抑制効果

ポリカプロラクトンにタルクを 2 重量配合した塗料をアルミニウム板に塗装した試料の表面剥離性評価後の写真を図 12 に示す。塗装をしなかったアルミニウム板表面が露出した箇所(写真上部青色枠内)では、人工海水の影響でアルミニウムの全面的な腐食が観察された。一方、腐食の有無を確認するために、表面剥離性の試験後に塗膜で覆われていた箇所

の一部の塗膜を除去した箇所（写真中部緑色枠内）では、アルミニウム板の腐食が低減されたきれいな表面が観察された。このことから、開発した塗料は、被塗装物に塗布して塗膜を形成することで、被塗装物の腐食を低減させる効果も有してい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新規な塗料の開発を目的に、生分解性高分子を結合剤として種々の無機粒子を配合した塗料を試作し、試作塗料を塗布した試料について表面剥離評価を実施して以下の知見を得た。

- (1) 結合剤としてポリカプロラク톤を、無機粒子としてセルペンおよびタルクを複合させた塗料状の液体をアルミニウム板に塗布したところ、アルミニウム板に強固に固着する緻密な塗膜が得られた。
- (2) 人工海水中での経時的な表面剥離性評価では、塗膜表面が1日に数 $\mu\text{m}$ ずつ剥離することが確認され、結合剤と無機粒子の配合割合で剥離量のある程度制御できることが示唆された。
- (3) 長期間人工海水にさらされたアルミニウム板について、塗装しなかったアルミニウム板が露出した箇所は腐食が確認されたが、塗装した箇所は塗膜に保護されて腐食が低減されることが確認された。

以上より、表面が少しずつ剥離し、なおかつ被塗装物を腐食から保護する新規塗料についての要素技術が整備された。

#### 文 献

- 1) 舛岡茂, 生物付着と防汚, 塗料の研究, No.152, p47-51 (2010).
- 2) 高松宏行, 吉田英樹, 表面剥離型防汚材料に関する研究, 長崎県窯業技術センター研究報告, No. 67, p3-7 (2020).



# 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無機原料上に担持するために、各種金属捕捉剤（以下、捕捉剤）と反応させた抗菌・防カビ剤を作製した。捕捉剤を添加することで、銀の担持量の増加により抗菌性能が向上し、捕捉剤の有効性が確認された。捕捉剤として、炭酸カリウム、リン酸カリウムを用いた場合、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と析出反応をおこし、それぞれ炭酸銀、リン酸銀として析出した。また、炭酸銀においては、室温相（RT相）と高温相（ $\beta$ 相）の両相が生成し、合成条件によりそれらの比率は異なり、 $\beta$ 相の最小発育阻止濃度が半分となり抗菌特性がより高まることが分かった。徐放性・長寿命化のために、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うことで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。フッ素樹脂塗料に抗菌剤を配合した屋外での実証試験を行ったところ、黒黴類の付着、増殖が抑制されることが確認された。

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

## 1. はじめに

新型コロナウイルス感染拡大により抗菌への意識が高まっており、抗菌製品に対する社会的ニーズは著しく拡大している。感染拡大以前から長崎県内の企業では、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の向上、電気機械器具装置内の水との接触部において細菌の付着・増殖が原因となるバイオフィームによる装置の腐食（材料劣化）防止など抗菌・防カビ対策が求められている。一方、窯業系素材関連製造業から、既存の無機原料製品（粉末）への抗菌性付与による付加価値向上ならびに用途展開を図りたいとの要望がある。

そこで、本研究では無機原料に抗菌成分となる銀などを効率的に担持した抗菌・防カビ剤の開発を目的に、吸引ろ過工程でろ液に流れ落ちやすい銀イオンを効率的に捕捉する成分（捕捉剤）の検討、徐放

性を付与するためのコーティング技術、また、合成した抗菌・防カビ剤を用い樹脂との複合化による実証試験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 抗菌・防カビ剤の合成

抗菌・防カビ剤の合成手順を図1に示す。基材となる無機原料は、長崎県内で製造・採取される5種（五島PCクレイ(五島鉱山)、対馬陶石(八重島窯業原料)、石英(ニッチツハイシリカ)、クリストバライト、大村白土(以上、大村セラテック))を選定した。

捕捉剤(コハク酸、フマル酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸カリウムなど<sup>1)</sup>)2.2gを蒸留水60gに溶解し、そこに基材となる無機原料22gを加えよく攪拌した後、硝酸銀水溶液(蒸留水10gにAgNO<sub>3</sub>0.025molを溶解)を加えさらに攪拌を行った。

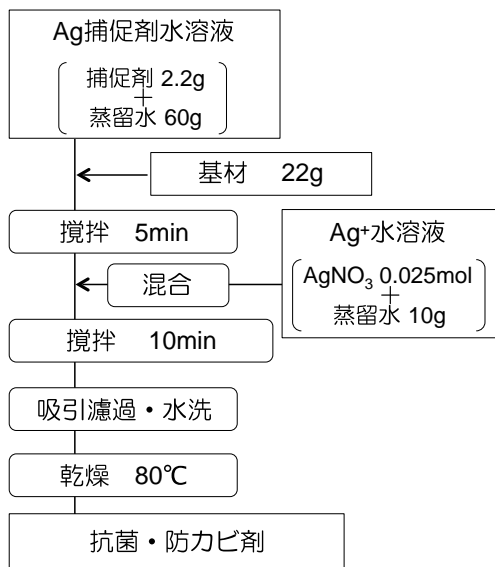


図1 抗菌・防カビ剤の合成フロー

得られた生成物を吸引濾過し洗浄後乾燥し、基材上に銀成分を担持した抗菌・防カビ剤（以下、抗菌剤）を作製した。

また、捕捉剤の有効性を検証するために、銀、捕捉剤（フマル酸水素ナトリウム，10mass%）の添加の有無による抗菌特性について検討した。

### 2.2 抗菌剤の分析・評価

得られた抗菌剤の結晶相を確認するために、粉末X線回折測定（スペクトリス社製、EMPYREAN）を行った。なお、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で生成物の同定ができなかった。そこで、重量減少量から生成物の組成を推定するために熱分析測定（リガク製、TG-DTA8121）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。また、最小発育阻止濃度（以下、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、または衛生微生物研究センターに依頼した。

### 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、通常の合成量の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（RT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に示す初期条件を基

表1 炭酸銀系抗菌剤の初期条件と変更因子

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

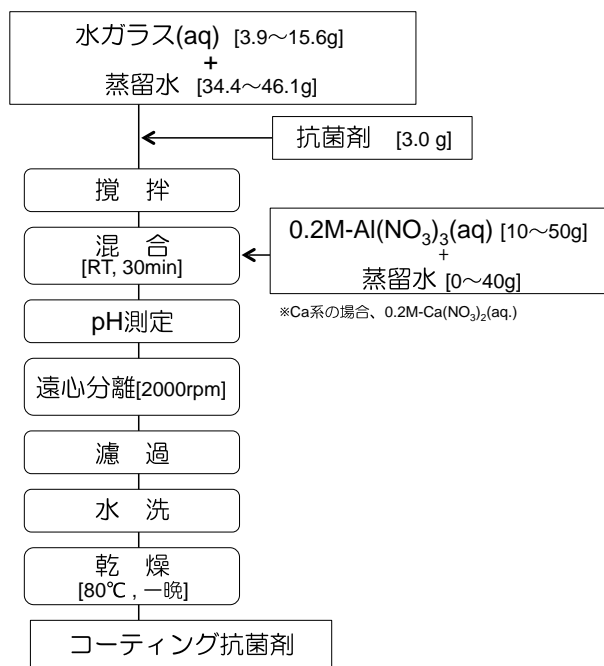


図2 抗菌剤のコーティングフロー

本とし、各因子をそれぞれ変更し合成した。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（RT相とβ相）の定量は、リートベルト解析により行った。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。

### 2.4 抗菌剤へのコーティング処理

抗菌剤の徐放・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。コーティング処理は大腸菌および黒麹黴のMIC値が低い傾向を示した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

表 2 無機原料の比表面積と銀含有量

基材	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	銀含有量 (mass%)		捕促剤添加による表面積あ たりの銀増加割合
		捕促剤未添加	捕促剤添加 <sup>※1</sup>	
五島PCクレイ	8.2	0.90	1.14	0.03
対馬陶石	4.3	1.39	1.84	0.10
石英	2.8	0.40	0.83	0.15
クリストバライト	3.8	0.51	1.25	0.19
大村白土	44.2	1.59	2.87	0.03

※1 コハク酸 : 0.5mass%添加

※2 Ag配合量 : 0.025mol

混合した溶液(水ガラス (aq.)) を調製した。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 をそれぞれ蒸留水で希釈した。このとき、水ガラス (aq.) と蒸留水の混合液の合計量が 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抗菌成分(銀)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、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、コーティングした抗菌剤 0.1g を加え、25℃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 μm)で濾過し、銀イオン濃度を原子吸光光度計(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。

## 2.5 抗菌剤の樹脂との複合化と実証試験

合成した抗菌剤の有効性を検証するため、水溶性フッ素樹脂に抗菌剤を配合し、基板(ファブリック: ガラスクロスにフッ素樹脂の複合材料)に塗装したものと、比較用に抗菌剤を配合していないものを食品工場の屋外に設置し、黒黴類の付着・増殖の様子

を観察した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 担体材料の比較

各種基材に対し、捕促剤(コハク酸 0.5mass%)の有無での銀含有量を表 2 に示す。捕促剤を加えることで、どの基材に対しても銀含有量は増加する傾向が確認された。この中で表面積が最も大きい大村白土は Ag 含有量も多くなっているが、捕促剤の添加による銀含有量の表面積あたりの増加割合を求めるとクリストバライトが捕促剤の作用が高かったことから、以下の試験では、クリストバライトを基材として使用した。

### 3.2 捕促剤の有効性

図 1 の合成フローにおいて、硝酸銀および捕促剤の有無による銀含有量と MIC 試験結果を表 3 に示す。銀を添加せず捕促剤のみを加えたものは、銀含有量は 0mass% であり、MIC 値は大腸菌、黒麹黴ともに 3200 μg/ml 以上となり抗菌作用が全くないことが分かった。捕促剤を加えずに銀のみを加えた場合には、銀含有量は 0.51mass% と基材表面にわずかに付着している状態で、MIC 値も 3200 μg/ml と抗菌作用はほぼ確認されなかった。これらに対し、銀と捕促剤の両方を配合することで、銀含有量は劇的に多くなり、MIC 値も抗菌性能基準値(≤800 μg/ml)を満たしていることが分かった。このことから、基材上に銀を固定化する方法として捕促剤の添加は有効であることが確認された。



### 3.3 各種捕促剤により合成した抗菌剤の評価

種々の捕促剤に対し実験<sup>1,2)</sup>を行ったが、主な例として、炭酸カリウム、リン酸カリウム、フマル酸水素ナトリウム、コハク酸を用いた各種抗菌剤の分析結果を表4に示す。また、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(Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)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β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、3.4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(Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)の生成が確認された。Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>およびAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の溶解度はそれぞれ3.0×10<sup>-3</sup>g/100g-水<sup>3)</sup>、6.5×10<sup>-4</sup>g/100g-水<sup>3)</sup>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℃付近に急激な重量減少が確認される。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、Ag<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であると推定した。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、Ag<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であると推定した。

表4で示した抗菌剤のMIC値はどれも抗菌性能基準値を満たす結果となっており、抗菌・防カビ剤と

表3 銀および捕促剤の有無による銀含有量と抗菌特性

原料配合		銀含有量 (mass%)	MIC(μg/ml)	
銀	捕促剤 <sup>※1</sup>		大腸菌	黒麹黴
○	○	9.48	50	400
○	×	0.51	3200	3200
×	○	0	>3200	>3200

※ 基材 クリストバライト

※1 フマル酸水素 Na 10mass%

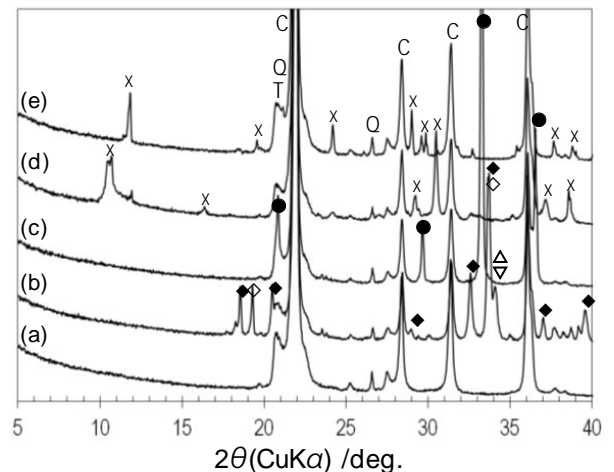


図3 各種捕促剤により合成した抗菌剤の粉末X線回折パターン

(a)基材(クリストバライト), (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:クリストバライト, Q:石英, T:トリジマイト,  
◆:RT-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

表4 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	RT-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	100	50	400
黒麹黴	200	200	400	800

して有効であることがわかった。特に、炭酸カリウムを捕促剤とした抗菌剤で、大腸菌が 50 $\mu\text{g/ml}$ 、黒麹黴が 200 $\mu\text{g/ml}$  となり、菌類、カビ類ともに良好な結果となった。

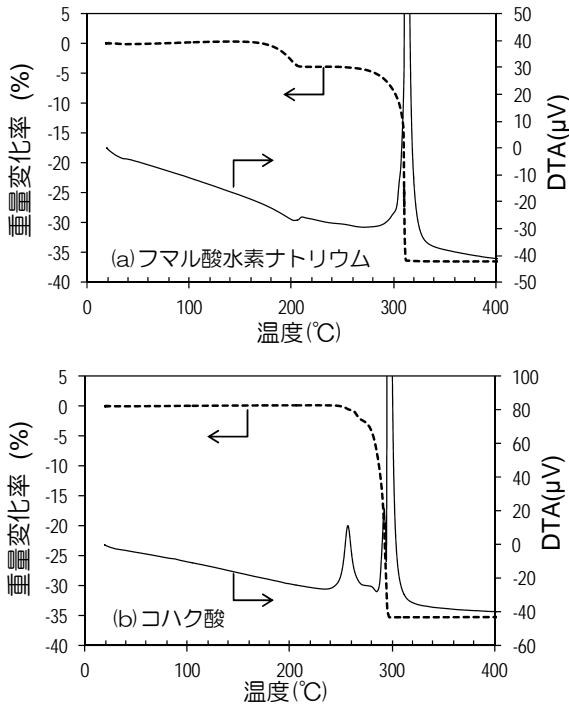


図4 有機系捕促剤により合成した抗菌剤のTG-DTA曲線

### 3.4 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パターンの例を図5に示す。(b)の初期条件に比べ、基材量を減らすと $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ の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6)。図6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 $\beta$ 相の生成が少なくなった。一方、1) 反応温度が $60^\circ\text{C}$ 、2) 捕促剤水溶液へ硝酸銀を滴下、3) 攪拌速度が $1300\text{rpm}$ で $\beta$ 相が優位に生成した。

RT相と $\beta$ 相のMICの結果を図7に示す。黒麹黴は $\beta$ 相が70%以上で $100\mu\text{g/ml}$ 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 $\beta$ 相が90%以上で $25\mu\text{g/ml}$ となった。このように、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

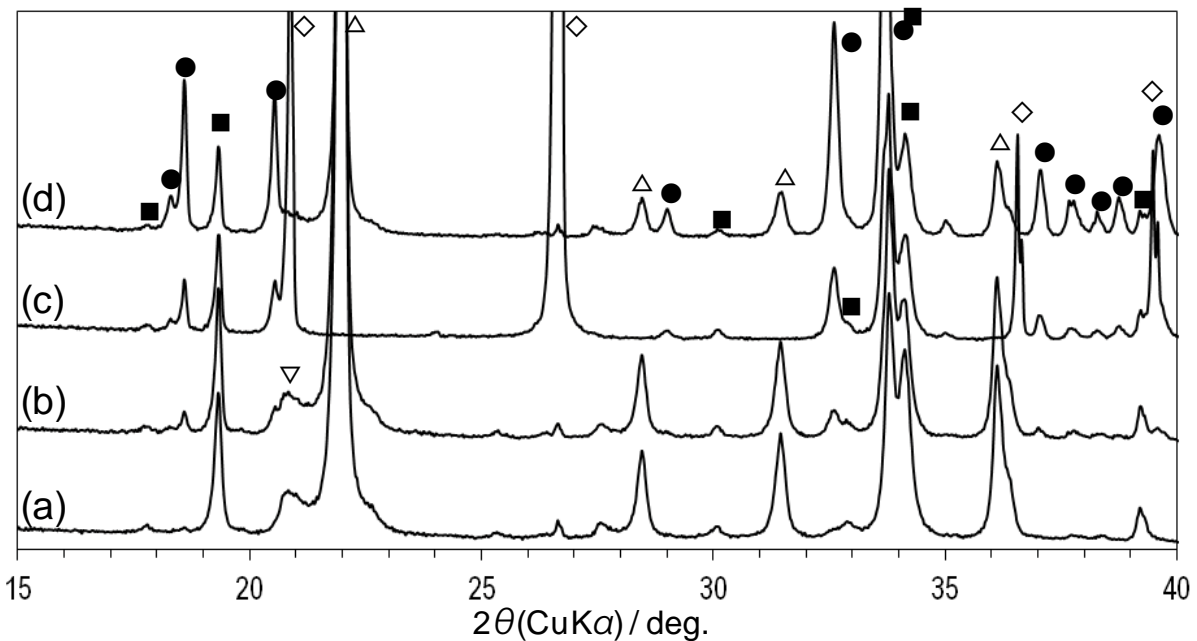


図5 各種条件で合成した炭酸銀系抗菌剤のXRDパターン

(a)湯煎温度= $60^\circ\text{C}$ 、(b)初期条件、(c)基材=石英、(d) 基材= $10\text{g}$   
 ● : RT- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、■ :  $\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ 、△ : クリストバライト、◇ : 石英、▽ : トリジマイト

のβ相は、RT相よりも抗菌作用が高まることが明らかとなった。β相の作用については、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。

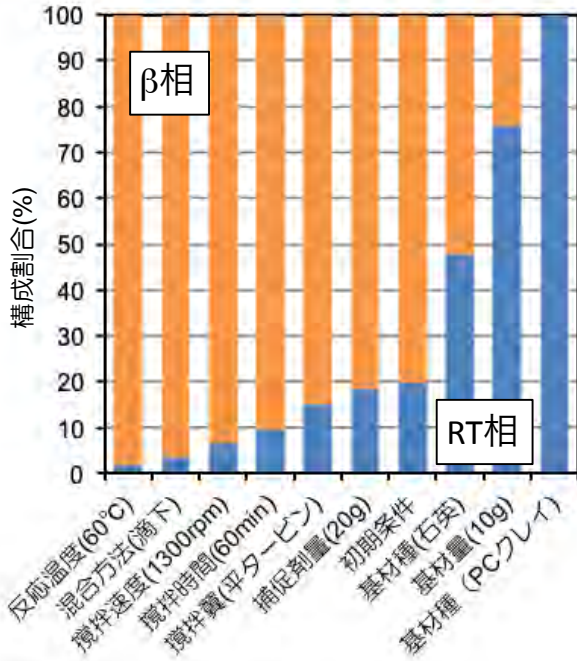


図6 合成条件の違いによる炭酸銀の結晶相割合

### 3.5 抗菌剤へのコーティング処理と溶出挙動

抗菌特性の良好なリン酸銀 ( $Ag_3PO_4$ )、炭酸銀 ( $Ag_2CO_3$ ) を担持した抗菌剤に対して、各種濃度のケイ酸イオンとアルミニウムイオン、またはケイ酸イオンとカルシウムイオンの反応生成物をコーティングしたサンプルの銀含有量と回収率を表5に示す。表の左端の数値(例えば、3.9/10)は、希釈水ガラス量/硝酸アルミニウム(又は硝酸カルシウム)の重量を表わしている。

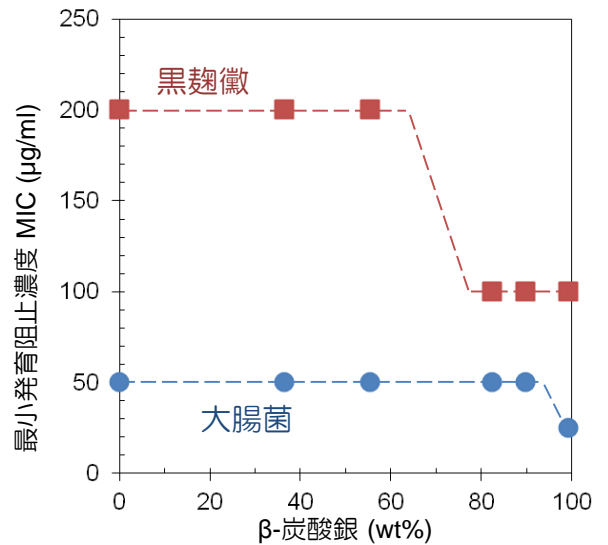


図7 β-炭酸銀の含有割合と最小発育阻止濃度の関係

表5 コーティング液濃度の違いによる銀含有量と回収率

抗菌剤	$Ag_3PO_4$				$Ag_2CO_3$			
	$Al(NO_3)_3$		$Ca(NO_3)_2$		$Al(NO_3)_3$		$Ca(NO_3)_2$	
コーティング成分	$Ag_2O$ (mass%)	回収率 <sup>※2</sup> (%)	$Ag_2O$ (mass%)	回収率 (%)	$Ag_2O$ (mass%)	回収率 (%)	$Ag_2O$ (mass%)	回収率 (%)
コーティング配合 <sup>※1</sup>								
未処理	11.5	-	11.5	-	9.1	-	9.1	-
3.9 / 10	9.0	97	8.5	92	9.8	103	9.5	100
7.8 / 10	9.0	99	6.5	94	9.4	93	8.6	97
15.6 / 10	8.9	98	7.1	94	9.8	100	9.2	97
3.9 / 30	0.3	121	6.8	135	0.3	123	<b>9.2</b>	<b>137</b>
7.8 / 30	9.0	144	6.6	130	5.9	133	7.9	140
15.6 / 30	<b>7.0</b>	<b>135</b>	<b>7.0</b>	<b>120</b>	<b>7.4</b>	<b>130</b>	6.9	130
3.9 / 50	0.3	124	6.4	136	0.2	123	9.2	137
7.8 / 50	1.3	171	5.1	175	0.8	200	7.5	177
15.6 / 50	4.2	253	4.2	197	2.3	237	5.8	220

※1 水ガラス(aq)/コーティング成分(aq) (重量比)

※2 配合した抗菌3.0gに対する粉体回収率

回収率が多いほどコーティング生成物も多いと考えられるが、コーティング生成物が極端に多い場合には、抗菌剤中の銀濃度が低下することになるため、回収率が120~140%付近で、銀含有量が7%以上

表6 コーティングによる最小発育阻止濃度変化

サンプル		MIC (µg/mL)	
抗菌剤	コーティング	大腸菌	黒麹黴
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ※1	なし	100	200
	Si15.6/Al30	50	800
	Si15.6/Ca30	100	200
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ※2	なし	50	100
	Si15.6/Al30	50	100
	Si3.9/Ca30	100	100

※1 京都微生物研究所にて実施

※2 衛生微生物研究センターにて実施

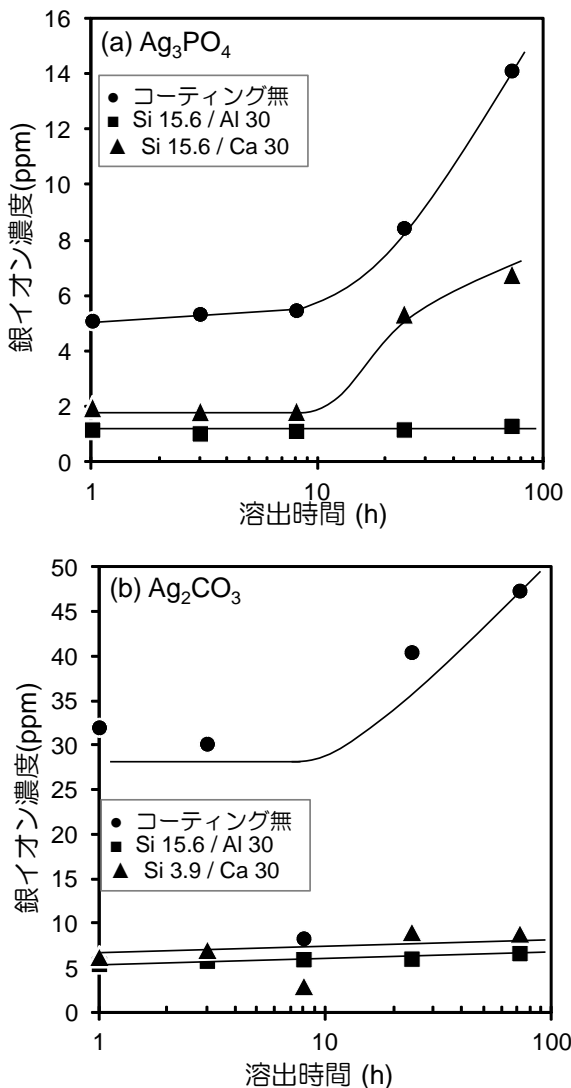


図8 各種抗菌剤のコーティングの違いによる銀イオンの溶出挙動

となるコーティング条件を絞りこみの基準に選定した。リン酸銀を抗菌成分とするサンプルでは、硝酸アルミニウム、硝酸カルシウムともに15.6/30を選択した。炭酸銀を抗菌成分とするサンプルでは、硝酸アルミニウムでは15.6/30を、硝酸カルシウムでは3.9/30を選択した。

各種選定したコーティング条件で作製した抗菌剤のMIC値を表6に示す。リン酸銀-Si15.6/Al30のMIC値(黒麹黴)が高くなったが、抗菌性能基準値内に入っており、コーティングしても抗菌作用の著しい低下は確認されなかった。

各抗菌剤の銀イオンの溶出挙動を図8に示す。リン酸銀、炭酸銀ともにコーティングを行うことで、銀の溶出量は低下し、徐放性が期待される結果となった。特に、コーティング剤としては、カルシウムを用いたものよりも、アルミニウムを用いた方が、銀イオン濃度の上昇がほとんど見られず、有効であることが分かった。ケイ酸イオンとアルミニウムイオンの生成物としては、ゼオライトの前駆体のようなものが推測され、溶出する銀を一旦トラップする

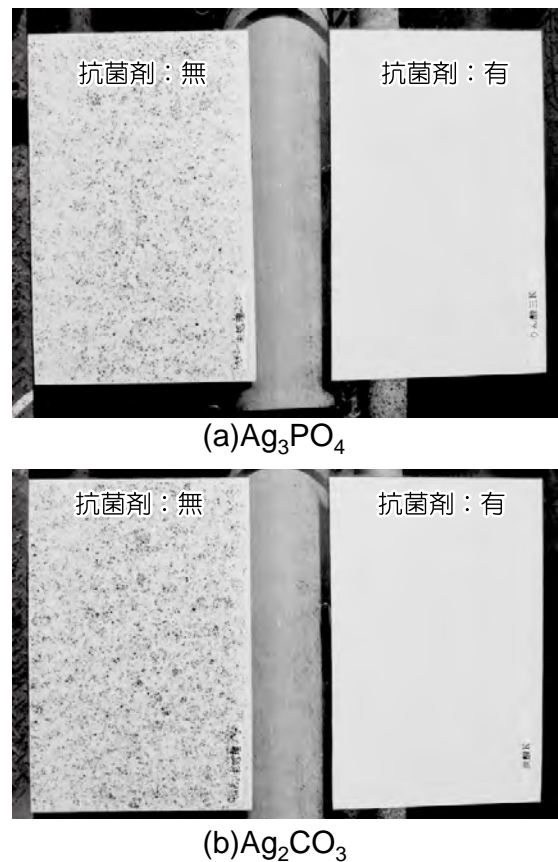


図9 4ヶ月屋外設置した抗菌剤配合フッ素樹脂塗料の外観写真



ことで、水中への銀イオンの放出を制御できていると推察された。

### 3.6 抗菌剤の樹脂との複合化と実証試験

食品工場の屋外に設置し4ヶ月が経過した様子の写真を図9に示す。各写真の左側が抗菌剤を配合していない比較サンプルである。抗菌成分が炭酸銀、リン酸銀とともに未配合と比べ、黒色の斑点がほとんどないことがわかり、黒黴類の付着・増殖を抑制していることが確認された。

## 4. まとめ

無機原料の高付加価値を目的として、抗菌成分である銀をその表面に効率的に固定化することおよび徐放性を付与することなどを検討して、以下のことが明らかとなった。

- (1) 捕促剤を添加することで、無機原料（基材）表面に銀を効率的に担持できることが明らかとなり、抗菌作用を発現できることが確認された。また、捕促剤として、炭酸カリウム、リン酸カリウムを用いたものが、大腸菌、黒黴類ともに良好な結果を得られた。
- (2) 捕促剤として、炭酸カリウムを用いた場合に、合成条件により炭酸銀の結晶相（RT相、 $\beta$ 相）の割合が異なることが分かった。高温合成、高速攪拌、硝酸銀の混合速度をゆっくりとした場合に $\beta$ 相が優位となった。また、結晶相が $\beta$ 相となることで、抗菌・防カビ作用がRT相の2倍になることが明らかとなった。
- (3) 抗菌剤に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなるコーティング層を形成することで、銀イオンの水への溶解は抑制された。また、その抗菌作用は、若干低下するものも確認されたが、抗菌性能基準値以内の抗菌性能を長期間維持できることが期待された。
- (4) フッ素樹脂に抗菌剤配合した塗料を塗布した基板を食品工場に設置したところ、抗菌剤を配合することで、黒黴類の付着・増殖を抑制することが確認された。

## 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) 山口典男, 木須一正, 増元秀子, 狩野伸自, 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.67, 8-16 (2020).
- 3) 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

# 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

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開発を行った。

陶土で立体物を造形する3Dプリンタを開発するために必要な、3Dプリンタの動作を制御するソフトウェアの開発、陶土をプリンタノズル先端に安定して移送する装置の開発、3Dプリンタによる造形に適した陶土の開発について検討を行った。

ソフトウェアの開発では、造形する順に①ラフト②ラフトガイド③サポート④製品ガイド⑤製品、に対応する造形条件の設定が可能なものを開発した。また、陶土を移送する装置については、チューブポンプでプリンタヘッドまで陶土を移送し、ノズル直径1mm以上、オフセット長1mm以上で安定した吐出と積層が可能となった。さらに、陶土については、添加剤にセルロースナノファイバーを0.1wt%添加することで構造物を安定して積層できることが分かった。開発した3Dプリンタ試作機によって造形条件を適正化した結果、幅5cm、奥行き5cm、高さ3cm程度の製品の造形が可能となった。

キーワード：3Dプリンタ、天草陶土、少量製造、オーダーメイド対応

## 1. はじめに

近年、3D技術は、陶磁器製品の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。また、県内陶磁器企業の中にも3Dデータの作成技術を習得した人材が年々増加しており、それに伴い、当センターに持ち込まれる3Dデータによるデザイン提案も増加傾向にある。

そのような流れの中、今回取り組んだ3Dプリンタによる造形技術は、①石膏型を使わずに製品を直接造形できること、②従来の方法では成形できない形状にも対応できること、③一台数十万円程度の比較的low価格な3Dプリンタで成形できることなどが大きな特長である。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、従来は成形できなかった新形状製品の開発、また成形設

備の低コスト・省スペース化、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. 実験方法

本研究では、3Dプリンタの動作を制御するGコードを作成するソフトウェアの開発、陶土移送装置の開発、3Dプリンタ用陶土の開発について検討を行った。

### 2.1 ソフトウェアの開発

#### 2.1.1 構造物の造形方法

構造物は、図1に示すとおり、造形する順に①ラフト②ラフトガイド③サポート④製品ガイド⑤製品

の5種類で構成する。

#### ①ラフト

構造物の土台となるラフトは、陶土をプリンタノズルから押し出して造形した。

構造物をテーブル上に、ラフトを介して固定することで、造形後の乾燥・収縮による亀裂の発生を抑制し、さらに造形後にテーブル上から取り外しやすくすることを目的として、製品を積層する前に造形を行う。ラフトの造形は、3Dプリンタのガラステーブル上に、製品サイズの最大幅を考慮し、陶土を中心から外側に向かって左回りに渦巻き状の四角形を造形した。

#### ②ラフトガイド

ラフトと製品は同じ陶土で造形するため、連続して造形すると接着することから、ラフトと製品の間、ラフトと同サイズのラフトガイドを熱で溶かした市販の3Dプリンタ用繊維強化プラスチック製フィラメント（以下、FRP樹脂）で造形した。

ラフトガイドの造形は、ラフトの軌跡に対し45度の傾斜をつけた走査線とすることで、材料の埋没を防止する構造とした。

#### ③サポート

製品のオーバーハング部分を支えることを目的として、プリンタノズルから押し出した陶土をサポートする形状に積層する仕様とした。

#### ④製品ガイド

製品とサポートは同じ陶土で造形するため、接着防止を目的に、製品とサポートの間に熱で溶かしたFRP樹脂で製品ガイドを造形した。

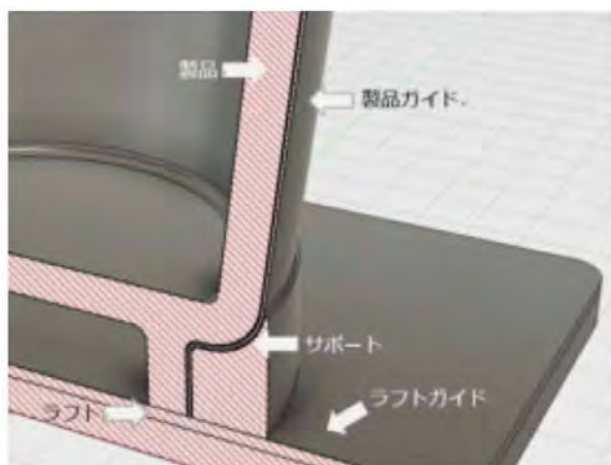


図1 3Dプリンタで造形する構造物

また、造形中に変形が起こりやすい形状の製品を造形する場合、製品全体をFRP樹脂で覆うことで変形を抑えることも可能とした。

#### ⑤製品

陶土をプリンタノズルから押し出して積層する際に、中心側から造形を始め、輪郭を1周したのちに外へノズルを移動し、さらに輪郭を1周するという手法を繰り返して製品の造形を行った。

### 2.1.2 構造物を造形する造形条件の設定

#### (1) ノズル移動速度の調整

製品、サポート、ガイドの材料が造形される幅（太さ）はノズルの移動速度が遅ければ太く、速ければ細くなるため、材料の状態によってノズルの移動速度を調整できるように設定した。

#### (2) 材料の設定

陶土は、含まれる水分の量など条件の変化が造形される高さや幅に影響する。そのため、積層する高さ方向(Z)と刻み幅(X,Y)の調整ができるよう設定した。

FRP樹脂についても、多くの製品ガイドを必要とする複雑形状の場合に、その密度を高める必要があることから、積層する高さ方向(Z)と刻み幅(X,Y)の調整ができるよう設定した。

#### (3) サポートの設定

サポート材料が製品の形状に悪影響を与える場合、サポートを生成しないという選択肢も必要になるため、サポートを生成しない設定や生成する最小角度を指定できるように設定した。

#### (4) 製品ガイドの設定

製品ガイドは製品に密着するため、造形の品質に直接的に影響を及ぼす。

このため、造形する製品の形状に製品ガイドが必要でない場合、ガイドを生成しない設定を行うようにした。

## 2.2 陶土移送装置の開発

### 2.2.1 ポンプ装置の開発

陶土は乾燥を防ぐため密閉された容器に収納しており、隙間から差し込まれたチューブを利用してポンプで吸い上げ、プリンタヘッドへ移送する。

陶土の水分量等の違いにより移送する速度も変化するため、移送する速度を一定に保持するためには、ポンプの回転速度を調整する必要がある。

このため、ポンプの回転速度を調節する機能を付けた。また、ポンプからプリンタヘッドへの陶土移送はチューブ内部に高い圧力がかかるため、高圧力に対応するシリコン製チューブを採用した。

### 2.2.2 プリンタヘッドの開発

プリンタヘッドは、3D プリンタ（ストラタシス社製 Object Eden260V）を利用して UV 硬化アクリル硬質樹脂で作製した。

ノズル直径は 0.5mm、1mm、1.5mm の 3 サイズについて、ノズル内での陶土の詰まりや、吐出直後の縮れなどを起こさない最小ノズル直径を検討した。

また、陶土で造形する際にプリンタヘッド先端が造形物に触れることで、造形物が変形してしまうことから、ノズルを原点から高くする必要がある。そのため、Z 原点からのオフセット長 0.5mm、1mm、1.5mm、2mm の 4 サイズについて、造形物に接触しない Z 原点からの最短オフセット長を検討した。



図 2 陶土の積層試験装置

### 2.3 3D プリンタ用陶土の開発

市販の天草陶土を原料に、プリンタヘッドへの安定供給と構造物の安定した積層を可能とする水分量や添加剤について検討を行った。

水分量は 22% から 27% とし、添加剤には無添加とセルロースナノファイバー（第一工業製薬(株)製レオクリスタ）を 0.1wt% 添加したものについて検討を行った。

試験には図 2 の装置を作製し、右上の容器に天草陶土と水分、添加剤を混合した原料を投入し、容器の下部からホースを通じ、チューブポンプへ送り、内径 3mm のホース先端から吐出量 25ml/min で吐出させ手動で積層した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ソフトウェアの開発

構造物の造形方法を、造形する順に①ラフト②ラフトガイド③サポート④製品ガイド⑤製品の 5 種類の構成とするソフトウェアを開発した。また、構造物を造形するための造形条件の設定についても、図 3 に示すようにノズル移動速度や、積層する高さや刻み幅など、各種条件を調整できるように設定した。また、図 4 に示すとおり、シミュレーションにより造形状態の確認ができるようにした。



図 3 ソフトウェアのプリンタ設定画面



### 3.2 陶土移送装置の開発

開発した陶土移送装置及びプリンタヘッド試作品を図5、6に示す。

プリンタヘッドのノズル直径について、問題なく吐出可能な最小ノズル直径を検討した結果、直径1mm以上であれば安定して陶土を供給できることが分かった。また、陶土で造形する際のプリンタヘッド先端のZ原点からの最短オフセット長についても、1mm以上であれば造形物に接触しないことが分かった。3Dプリンタ試作機の全景を図7に示す。

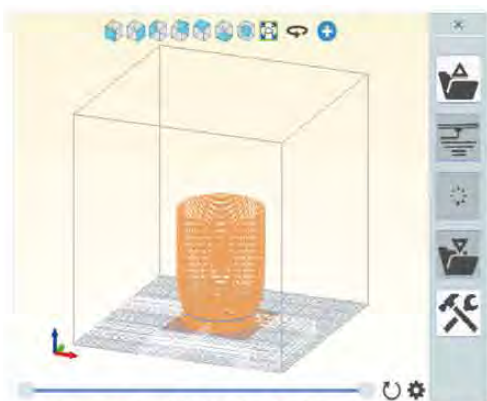


図4 造形条件を設定したシミュレーション画面



図5 陶土移送装置



図6 プリンタヘッド試作品

### 3.3 3Dプリンタ用陶土の開発

天草陶土に添加した水分量と添加剤の有無による積層状態を図8に示す。

これより、水分量24%、セルロースナノファイバーの添加で、構造物が安定し、水分添加だけのものより、高くまで積層が可能となることが分かった。

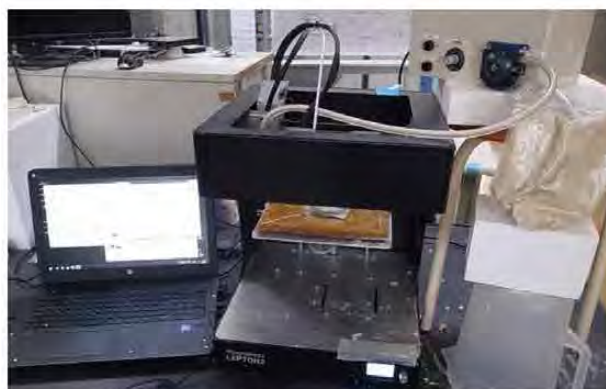


図7 3Dプリンタ試作機の全景





	天草陶土	天草陶土 + セルロースナノファイバー0.1wt%
水分量		
22%	詰まり	詰まり
24%		
>24%		

図8 水分と添加剤による積層状態



図9 3Dプリンタで積層した造形物

この最適化された条件で造形した結果、図9に示すとおり、幅5cm、奥行き5cm、高さ3cm程度の製品の造形が可能となった。

#### 4. まとめ

陶土を原料として、陶磁器生地を直接造形することを目的に3Dプリンタの開発を行った結果、

- (1) ソフトウェアの開発では、安定した造形に必要な要素（ラフト、ラフトガイド、サポート、製品ガイド、製品）及び造形条件の細かな設定を可能にするとともに、各種設定に基づく造形状態をシミュレーションで確認できるようにした。
- (2) 陶土移送装置の開発では、チューブポンプを利用してプリンタヘッドまで陶土を安定して移送できることが確認でき、ノズル直径1mm以上、オフセット長1mm以上で安定した吐出と積層が可能となった。
- (3) 専用陶土の開発では、添加剤にセルロースナノファイバーを0.1wt%添加することで構造物を安定して積層できることが分かった。

本研究では、円筒形状の造形には成功したが、3Dデータで設計されたすべてのデータに対応するという最終目標には到達することができなかった。

しかし、3Dプリンタでの陶土造形の基礎技術を確立することができたので、この基礎技術を活用して最終目標を達成するために継続して研究を行う予定である。

#### 文 献

- 1) 依田慎二、秋月俊彦「3Dプリンタを利用した陶磁器生地造形技術の開発」、平成31年度長崎県窯業技術センター研究報告、67、17-18(2019).

# 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2)

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中、本県の中小製造業においては、自社の技術や素材自体が優先され、デザインも開発後半の装飾的な工程との認識が高く、経営戦略としてデザインを活用している企業は少ない。

本研究では、企業と共同でユーザーを起点とした、企業戦略にデザインを導入・活用した県産品の商品開発に取り組む。

企業と県立大学と共同で、県産品の五島椿油をケーススタディに、昨年度から既存品の現状調査で抽出した強みや課題から、若年層をターゲットにしたフェイスクケア用品について、試用評価と試作品の改良を重ね、ネーミングやパッケージ、価格等も想定し、販売店の店員を対象に商品化を前提にアンケート調査を行った。同様に、企業と活水女子大学と共同で、陶磁器をケーススタディに、日常生活での生活用品に対する不便さ等を抽出し、若年層をターゲットに日々の行動分析から、玄関周り、洗面周りに絞り込み、使用するアイテム等を検討した。また、新型コロナウイルスの感染拡大で日常生活が大きく変容したことも考慮し、ターゲットのペルソナや開発品の仕様についても検討した。

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

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2018年5月に報告した<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。

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必要としてい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っていないことが少なくない。

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やそれらを素材とした菓子類が多く、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

購入するが、初めて商品を知るユーザーには、デザインを含め商品力が弱いため、手に取って購入する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。

本研究は、県内企業のこのような商品開発における課題解決を目的に、企業と共同で企業経営の戦略としてデザインを活用したユーザー起点の商品開発を行うものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 五島椿油を活用した新製品の開発

今年度は、五島椿油の製造販売企業である(有)タテシ及び長崎県立大学の大田ゼミと共同で、県産品の五島椿油をケーススタディに開発を行った。その際、昨年度に実施した椿油製品の現状調査や聞き取り調査で抽出した、椿油本来の強みや課題から、若年層をターゲットにアイテムとして設定したフェイスマスク等のフェイスクア商品について、福岡県内にある化粧品の試作・開発・製造会社の(株)ピューールに依頼して試作を行い、試用評価した開発品での、評価結果をもとに改良、評価を行い、商品化に向けた検討を行った。

試作品については、ユーザーのペルソナとして設定した「ズボラ女子」をターゲットに、五島椿油の強みである高い保湿性をコンセプトとして、(株)ピューールに依頼し処方した。それを職員、学生他による試用評価結果をもとに、指摘があった内容に応じて、(株)ピューールと処方中の成分の内容と量を調整し、ベタ付き等を抑えたタイプのフェイスマスクと、より保湿性を高めたスペシャルケア向けのフェイスマスクの改良サンプル2種類の試作を行い、同様の被験者で改良品の試用評価を行った。

改良品については、ネーミングやパッケージ、価格等も想定し、最終評価として、(株)東急ハンズ

長崎店のスタッフ30名を対象に、長崎県のWEBアンケートシステムを用いて、商品化を前提としたアンケート調査を実施した。

### 2.2 食器に捉われない陶磁器製品の開発

今年度は、波佐見焼の窯元である(株)和山と活水女子大学の浜谷ゼミと共同で、県産品の陶磁器をケーススタディに開発を行った。その際、昨年度に実施した自身及び家族の日常生活における日用品の不便さや要望等を抽出し、若年層をターゲットに解決策やニーズについて、時間帯、生活エリア等の日々の行動分析から、玄関周り、水(洗面)周りに絞り込み、そこで使用されるアイテムについて、企業経営者、企業のデザイナー、ゼミの学生、当センターの担当職員で検討を行い、対象となる開発品を絞り込んだ。

研究を進める中で、昨年度末からの新型コロナウイルスの感染拡大による外出自粛等で、ユーザーの心情はもとより、流通、販売形態等、日常生活を含む社会情勢が大きく変容したことから、抗菌機能の追加等、開発を進める中でターゲットのペルソナや開発品のアイテムやその仕様等についても追加して検討を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 五島椿油を活用した新製品の開発

昨年度に、試作したフェイスマスクの、ユーザーのペルソナやコンセプトについては、長崎県立大学の大田ゼミでフェイスマスクを提案したグループの学生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名の被験者に試作品を配布して、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提供する最適枚数及びその他の意見について、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。評価結果では、多くの意見として競合品と比較しても試作品の椿油の保湿力の高さを評価していたが、一部には椿油の油分によって、



ベタつきを感じたり、脂性肌の場合、痤疮等の原因となるとの意見もあったため、(株)ピュールと指摘内容に応じて、処方中の成分の内容と量を調整し、試作品の改良を行った。

今年度は、昨年度の試作品よりもベタ付き等を抑えたタイプと、椿油成分の他、天然由来成分にこだわったスペシャルケアタイプの2種類の改良品について、昨年度と同じ5名の被験者に対して改良品の評価を行った。

試用後の意見としては、前回指摘があったベタ付きについては、今回の2種類の改良品について大きな差は感じられなかったとの意見が多かった。スペシャルケアタイプの改良品については、着用後もフェイスマスクは乾燥しておらず十分な水分が残っていて、肌にもしっかりとしっとり感があり、十分保湿されていたとの意見もあった。これらの評価を踏まえ検討した結果、設定したターゲットのペルソナも考慮し、天然成分にこだわったスペシャルケアタイプの改良品について、(株)ピュールとも相談し、再度成分等を調整してもらい改良品を試作した(図1)。

改良品については、最終評価として、ネーミングやパッケージ、価格等も想定し、(株)東急ハンズ長崎店のスタッフ30名を対象に、長崎県のWEBアンケートシステムを用いて、商品化を前提としたアンケート調査を実施した。改良品の使用感に加え、フェイスマスクを含む化粧品品の購入先や頻度、購入品の価格、肌についての悩み等、回答者の特性についての設問も含め17の項目について回答してもらった(図2)。

ネーミング及びパッケージデザインについては、昨年度ターゲット等を設定する際に、ターゲットとなるユーザーが主に購入しているドラッグストアや開発に協力している東急ハンズ等の店舗に加え、来島者向けの土産物店等での販売やホテルのアメニティも仕様に加えて検討したことから、長崎県立大学の学生とそれぞれ3タイプを検討し、改良品の使用感等と併せてアンケートを実施した。

アンケート結果から、回答者のフェイスマスクを

含め化粧品類の主な購入先は、ドラッグストアが15名、百貨店・ブランドショップが13名、通販やその他が8名であった。1カ月の化粧品類にかかる購入金額については、2,000円以下と2,000円~5,000円がそれぞれ13名と最も多く、5,000円~10,000円が3名、10,000円以上が1名であった。また、自身の肌については、肌の乾燥に悩んでいるが21名と最も多く、ニキビ・吹出物が9名、油性肌、シミ・ソバカスがそれぞれ8名となっていた。フェイスマスクの



図1 試作・評価したフェイスマスクのサンプル

【東急ハンズ従業員様】フェイスマスクのサンプル品についてのアンケート

問い合わせ先 総務・デザイン科  
TEL. 095653140

※は必須入力

**基本情報**

※ 性別  男性  女性

※ 年齢層

**アンケート**

※ (1) 普段、化粧品は主にどこで購入しますか？

百貨店・ブランドショップ  
 ドラッグストア  
 コンビニ  
 通販  
 その他: 必須

※ (2) 1カ月の化粧品にかかる金額は平均いくら位ですか？

2,000円以下  
 2,000円~5,000円  
 5,000円~10,000円  
 10,000円以上

※ (3) ご自身のお肌の悩みで当てはまるものをすべてお選びください。(複数回答可)

肌の乾燥  
 肌っばい  
 しわ  
 シミ・ソバカス  
 ニキビ・吹出物  
 肌のハリ・ツヤ  
 特になし  
 その他: 必須

図2 WEBシステムのアンケート画面(一部)

使用については、日常的に使用しているが9名、使ったことがあるが15名、使ったことがないが6名であった。

今回の改良品に関する保湿力の実感については、30名全員が10段階の評価で評価5以上と評価が高く、評価8が9名と最も多く、設定した「ズボラ女子」というターゲット設定についても22名が肯定的な回答であった。販売価格については、1枚300円と仮定して、売れるとの回答が19名、売れないとの回答が11名だった。その他の意見としては、原材料である五島椿や保湿力についての評価は高かったが、試作に使用したフェイスマスクのシートについての改善を求める意見も多く、メジャーな競合品に対してのギフトや土産品としての訴求等、アドバイスのコメントもあった。

これらの評価をもとに、(有)タテシ、(株)ピューールと、商品の価格、仕様等を想定し、製造ロット数等、コストを含め、販売するための検討を行った。調達するフェイスマスクのシートや包装材料を含め、現状の仕様について再検討し、商品化のための調整を行った。

また、開発中に新型コロナウイルスの感染が拡大したことに伴い、フェイスケアについても、マスク荒れへの対策等、新たなニーズも想定されることから、商品化に向けてこれらの状況も踏まえ、開発品の仕様も検討することとした。

### 3.2 食器に捉われない陶磁器製品の開発

昨年度は、波佐見焼の窯元である(株)和山と活水女子大学の浜谷ゼミと共同で、県産品の陶磁器をケーススタディに、若年層をターゲットに、日常生活品についての解決策やニーズを掘り起こすため、自身や同居の家族の、日常における朝起きてからの1日の行動、その際に関わる生活用品に注視して行動分析を行い、不便なこと、改善すべきこと等を整理し、時間帯や生活エリアに分けて協議を行った。ターゲットやニーズ等は、デザイン経営で活用されているビジネスモデルキャンバスをアレンジしたデザイン開発シートを用いて整理した(図3)。協議

を進める中で、昨年度末からの新型コロナウイルスの感染拡大による感染防止対策、外出自粛等で、日常生活にも大きな変化が起こったことから、自身の生活を含め、ターゲットのペルソナや開発品についても再検討を行った。日々の生活において、特に通勤・通学を含む外出時におけるマスクの着用や手指の消毒等、玄関周りでの生活パターンの変化や、手洗い、うがい等での水(洗面)周りの変化が要素として上がり、それに伴う抗菌機能等の日常生活品への要望について検討を行い、この2カ所に絞り込んで、そこで使用されるアイテムについて行動分析を行った。

当初は、玄関周りでの日常生活における不便さとしては、「暗くなって帰宅した際に鍵穴に鍵が差しづらい」「雨の日に帰宅した際に濡れた傘で玄関アプローチが濡れて困る」等の項目が上がっていたが、コロナ禍となりマスクの脱着や宅配への対応が増えたことから、玄関先での帰宅、外出や対応も含め、日常行動及びその際に関わっている生活用品等のアイテムについて再検討を行い、それらのアイテムを収納するための容器を検討した。

水(洗面)周りについては、学生との協議の中で、当センターの職員からも「使用中の化粧用のスポンジやブラシ等の置き場に困っている」という不便さが上げられ、それらを収納できる容器も検討したことから、衛生的な配慮も含め開発品を抗菌機能を付与したトレイと収納容器に設定し、収納の対象と

デザイン開発シート

○ビジネスモデルキャンバス

① Problem (課題) 現状の課題	③ Solution (解決策) 正に解決するには	⑤ Value (提供する価値) 顧客品によって得る価値	⑥ Advantage (利点) 競合商品に対する優位性	② Customer (顧客) 開発品のターゲットは
	④ Metrics (主要な指標) ③の課題のために必要な事柄		⑦ Channel (チャネル)	
⑧ Flow (提供時の各段階と業務の流れ)				

図3 デザイン開発用のシート(一部)

なるアイテムも整理して、収納する内容物や設置場所の寸法等を調査し、サイズ、機能、用途等、開発アイテムの仕様を検討した。

この2カ所でベースとなるトレイについては、共通のアイテムとして検討し、水周りのトレイは、収納を想定しているアイテムのサイズや、設置箇所として想定される一般的な洗面台の規格からサイズを検討した。アイテムを収納する容器についても、必要なアイテムを整理し2種類の高さに絞り込み、組み合わせやスタッキング、トレイへの設置等を調整した。玄関周りについても、同様に想定しているアイテムや、一般的なアパートの造り付けの下駄箱等の天板スペースを参考に検討を行った。これらの検討をもとにトレイのサイズを縦90mm×横270mmに設定し、そこに収納できる容器とともに3Dプリンタで試作品を製作した(図4)。試作品に化粧用のスポンジやブラシ等、想定しているアイテムを実際に収納し、サイズ、機能等を評価した。また、素材が磁器であることから、強度を補い変形を軽減するため、縁形状を玉縁にして、トレイの底にも水抜きのためのスリットを加え、試作品を改良した。

#### 4. まとめ

2年目となる今年度は、県産品の五島椿油をケーススタディに、企業と大学と共同で、昨年度に実施した椿油製品の現状調査で抽出した強みや課題から、若年層をターゲットに、アイテムとして設定したフェイスマスクについて、引き続き試作品の試用評価による改良を行った。改良品については、ネーミングやパッケージデザイン、価格等も想定し、(株)東急ハンズ長崎店のスタッフ30名を対象に、長崎県のWEBアンケートシステムを用いて、商品化を前提としたアンケート調査を実施した。開発品の保湿力については、全員が10段階の評価で評価5以上と評価が高かった。ターゲットの設定についても22名から肯定的な回答を得た。アンケート結果をもとに、(有)タテシ、(株)ピュールと、パッケージの包装材を含めた商品の価格をはじめ仕様を想定し、



図4 試作したトレイと収納容器

製造ロット数等、コストを含め、販売するための検討を行った。

また、県産品の陶磁器をケーススタディに、企業と大学と共同で自身や家族の日常生活の中から生活用品に対する不便さを抽出し、若年層をターゲットに解決策やニーズについて、時間帯、生活エリア等の日々の行動分析から、玄関周り、水(洗面)周りに絞り込み、そこで使用されるアイテムについて検討した。検討する中で、昨年度末からの新型コロナウイルスの感染拡大による感染防止対策、外出自粛等で、日常生活にも大きな変化が起こったことから、自身の生活を含め、ターゲットのペルソナや開発品についても再検討を行った。これらの検討から、開発品を抗菌効果のあるトレイと収納容器に設定し、収納する内容物や設置場所から、サイズ、機能、用途等、開発アイテムの仕様を検討し、トレイと収納容器を3Dプリンタで試作した。試作したトレイと収納容器に、想定しているアイテムを実際に収納し、サイズ、機能等を評価した。また、強度を補い変形を軽減するため、縁形状を玉縁にして、トレイの底にも水抜きのためのスリットを加え、試作品の改良を行った。

最終年度である次年度は、それぞれの開発品について、実際に想定しているターゲットユーザーに対して、テストマーケティング等による評価を実施し、企業と共同で開発品の商品化を目指すとともに、ユーザー起点のデザイン開発プロセスの検証を行う予定である。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり試作品の評価にご協力いただいた東急ハンズ長崎店 益田輝之氏、竹田友希氏、試作品の製造にご協力いただいた(株)ピューールの中原ひろみ氏、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



# 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2)

陶磁器科 吉田 英樹、稲尾 恭敬  
窯業技術センター元職員 武内 浩一

## 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、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、脱鉄陶石に土橋セリサイトを配合した陶土を試作し、物性評価（化学組成、鉱物組成、粒度分布、湾曲度、吸水率、焼成収縮、熱膨張）及び成形性評価を実施した。その結果、配合陶土は、複雑形状製品の成形性向上や、焼成腰の強さを活かした器物の肉薄化による製品の軽量化が期待できることがわかった。

キーワード：陶磁器原料、可塑性原料、天草陶石、天草陶土、脱鉄陶石、土橋セリサイト、物性評価

## 1. はじめに

既報<sup>1)</sup>でも述べたように、可塑性がやや乏しく天草陶土の原料として主体的に使用されていない天草脱鉄陶石をより有効的に活用することを目的に、本研究では可塑性付与原料として土橋セリサイトを選定した。選定の理由は、耐火度が高く、可塑性にも優れ、肥前地区独特の製土工程であるスタンプ粉砕と水篩分級に適した原料だからである。可塑性が良好な新陶土の開発を目的に、天草脱鉄陶石に土橋セリサイトを配合した配合陶土を試作し、物性及び成形性について検討したので報告する。

## 2. 実験方法

本研究では、熊本県天草郡の木山陶石鉱業所で採掘、塩酸処理されている木山脱鉄陶石と岡山県備前市の土橋鉱山で採掘されている土橋セリサイトを原料として使用した。

木山脱鉄陶石単味陶土、及び配合陶土（木山脱鉄

陶石：土橋セリサイト＝70wt%：30wt%）は、佐賀県嬉野市の陶土メーカーに依頼し、通常の天草陶土と同じ工程で作製した。陶土製造工程の各段階（陶石、スタンプ（はたき粉）、砂、珪、陶土）で評価用試料をサンプリングし、蛍光 X 線分析装置（スペクトリス社製、Zetium）を用いて化学組成、粉末 X 線回折装置（スペクトリス社製、EMPYREAN）を用いて鉱物組成を分析した。陶土については、さらに 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、SediGraph III PLUS）で粒度分布を測定した。

成形性については、セリサイトの配合効果を確認しやすい複雑な製品形状を選定し、伝統工芸士による手口口成形を実施して成形性を調査した。

焼成体特性を評価するため、木山脱鉄陶土と配合陶土の他、比較として天草撰上陶土について、排泥鑄込成形で 150 mm（長さ）×20 mm（幅）×6 mm（厚み）の長板状試料を作製し、素焼き後 SK10 還元焼成を行った。上記 3 種類の焼成後の試験体について、焼成呈色、透光性、焼成歪み、湾曲度、吸水率、焼成収縮、熱膨張を評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 原料特性

原料(木山脱鉄陶石、土橋セリサイト)、スタンパー(はたき粉)、砂、珪の化学分析結果を表1に示す。原料に用いた木山脱鉄陶石の化学組成は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0.36%、 $\text{TiO}_2$  : 0.01%、 $\text{K}_2\text{O}$  : 2.71% で、鉄とチタンの含有量が少ない。また耐火度を低下させるカルシウムやナトリウムも含んでおらず、化学成分的には天草陶石の2等クラスの品質である。

配合用の副原料に用いた土橋セリサイトの化学組成は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0.05%、 $\text{TiO}_2$  : 0.09%、 $\text{K}_2\text{O}$  : 4.23% で、鉄の含有量が極めて少なく、カリウムの含有量が多い特長がある。また耐火度を低下させるカルシウムやナトリウムも少ない。一方、焼成後の白色度に影響を及ぼすチタンを脱鉄陶石の10倍近く含んでおり、副原料として使用する場合には添加量を考慮する必要がある。

原料である土橋セリサイト、木山脱鉄陶石、両者を配合してスタンプ粉碎した配合陶土(はたき粉)、製品となった木山脱鉄陶土、配合陶土の5試料について、化学分析値に基づいて陶磁器坯土の一般的な調合計算で用いられる長石(F)、カオリン(K)、石英(Q)の3種類の鉱物組成に分解するノルム解析を行った結果を表2に示す。土橋セリサイトは、木山脱鉄陶石に比べて石英成分が少なく、長石とカオリンの成分が多い原料であることがわかる。また、木山脱鉄陶石から木山脱鉄陶土に精製する過程で、石英成分が減少し長石成分とカオリン成分が増加していること、配合陶土(はたき粉)から配合陶土に

精製する過程でも、石英成分が減少し長石成分とカオリン成分が増加していることが示されており、特に配合陶土は長石成分とカオリン成分が最も多くなっている。

表3はさらに5試料を、長石、カオリン、石英に加え、セリサイトを加えた4種の鉱物でノルム解析を行った結果である。土橋セリサイトのノルムセリサイトが36%と、木山脱鉄陶石の1.5倍量に達しており、土橋セリサイトが計算上より多くのセリサイトを含有することが示唆された。

表2 原料及び陶土の3種類の鉱物によるノルム解析結果

試料名	長石 F	カオリン K	石英 Q
土橋セリサイト 特級	27%	30%	43%
木山脱鉄陶石	18%	27%	55%
木山脱鉄陶土 製品	23%	34%	43%
配合陶土 はたき粉	20%	27%	53%
配合陶土 製品	25%	36%	39%

表3 原料及び陶土の3種類の鉱物にセリサイトを加えたノルム解析結果

試料名	セリサイト S	長石 F	カオリン K	石英 Q
土橋セリサイト 特級	36%	1%	8%	55%
木山脱鉄陶石	23%	2%	13%	62%
木山脱鉄陶土 製品	29%	2%	17%	52%
配合陶土 はたき粉	25%	2%	12%	61%
配合陶土 製品	32%	2%	16%	50%

表1 化学分析結果

試料名		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig.loss	Total
土橋セリサイト	特級	74.51	17.50	0.05	0.09	0.12	0.02	0.09	4.23	2.72	99.33
木山脱鉄陶石		78.50	14.58	0.36	0.01	0.07	0.04	0.19	2.71	3.13	99.59
木山脱鉄陶土	砂	79.88	13.54	0.40	0.02	0.07	0.05	0.28	2.54	2.90	99.68
	珪	91.10	5.85	0.21	0.01	0.03	0.03	0.14	1.17	1.22	99.76
	製品	73.07	18.32	0.51	0.02	0.06	0.08	0.18	3.41	3.88	99.53
配合陶土	はたき粉	77.95	14.94	0.31	0.03	0.07	0.04	0.18	2.99	2.94	99.45
	砂	79.26	13.98	0.32	0.04	0.07	0.04	0.18	2.84	2.70	99.43
	珪	89.95	6.56	0.20	0.02	0.03	0.03	0.16	1.36	1.34	99.65
製品	71.73	19.38	0.42	0.04	0.06	0.08	0.16	3.84	3.91	99.62	
天草陶石	2等	78.00	15.10	0.32	0.01	0.02	0.06	0.08	3.03	3.14	99.86

(単位: %)

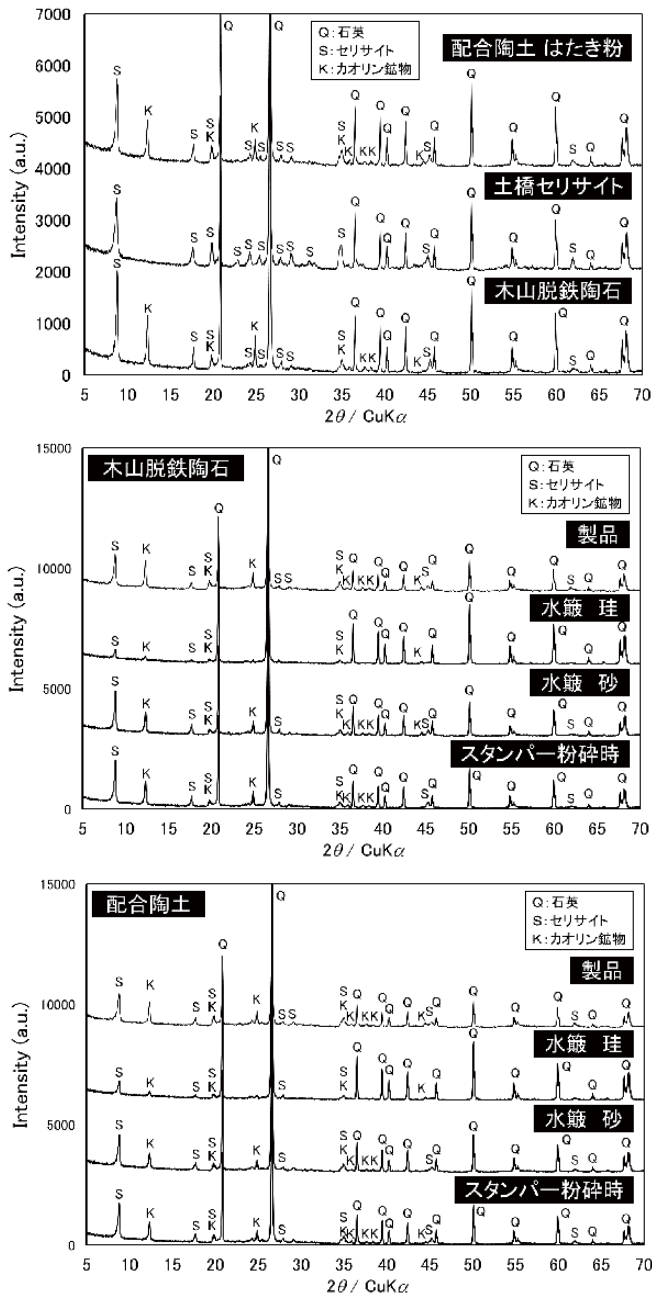


図1 X線回折パターン

X線回折パターン及び鉱物組成を図1に示す。

原料に用いた木山脱鉄陶石の鉱物組成は石英・セリサイト・カオリンからなり、長石や方解石などの耐火度を低下させる鉱物は含んでおらず、通常の高草陶石と違いはなかった。

配合用の副原料に用いた土橋セリサイトの鉱物組成は石英・セリサイトで、高草陶石のようなカオリンは含まれていなかった。

木山脱鉄陶土の鉱物組成は石英・セリサイト・カオリンからなり、その他の鉱物を含んでおらず、通常の高草陶土と違いはなかった。配合陶土の鉱物組

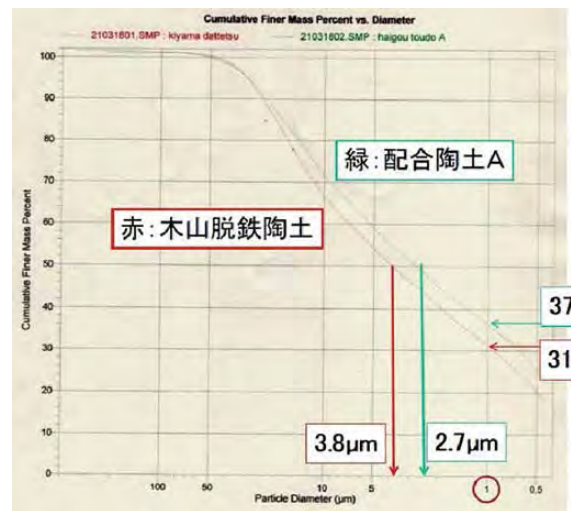


図2 木山脱鉄陶石及び配合陶土の粒度分布測定結果

成も同様に石英・セリサイト・カオリンからなり、X線回折パターンのピークの強度を比較しても木山脱鉄陶土と大きな違いは認められなかった。

図2に木山脱鉄陶石及び配合陶土の粒度分布測定結果を示す。陶土の平均的な粒子サイズを表す累積50% 粒度 (D50) は、木山脱鉄陶土 : 3.8μm に対して配合陶土 : 2.7μm で約 1μm 小さく、超微粒部分の割合を示す 1μm 以下の粒子の累積量は、木山脱鉄陶土 : 31% に対して配合陶土 : 37% であった。このことは土橋セリサイトの添加により、微粒領域でのセリサイトの量が増えたことを表しており、その配合効果が現れている。微粒セリサイトの増加は可塑性の向上につながることを期待される。

陶土メーカーに依頼し、通常の高草陶土と同じ工程で試作した配合陶土の真空土練土の荷姿を図3に示す。

### 3.2 成形性

図2に示したように、配合陶土はセリサイトの微粒子を多く含んでおり、木山脱鉄陶土よりも可塑性が向上していると考えられる。

図4に伝統工芸士による手口ろ成形品をSK10還元焼成した試作品の写真を示す。試作試験の結果、繊細な作業が可能であり、ホテル手のような細工物の製造や、陶芸愛好家向けの外販用陶土としても利用が期待できる。





図3 配合陶土の真空土練土の荷姿



図4 配合陶土による成形試験後焼成品

### 3.3 焼成体特性

焼成呈色と透光性は市販の天草撰上陶土を使用した磁器製品と同等レベルであった。

また、顕著な焼成歪みは認められなかったが、一部の製品で高台近くに巻きクラックの発生が認められた。成形時に発生したものか、焼成時に発生したものかは判断できなかった。

湾曲度、収縮率、吸水率、線膨張係数の結果を表4に示す。配合陶土は湾曲度が小さく、天草陶土よりも焼成腰が強いことが示されている。焼成腰が強いと焼き曲がり抑制されるので、器物の厚みを薄くすることができ、重量が軽い製品の製造への応用が期待できる。

## 4. まとめ

本研究では、脱鉄陶土への可塑性付与を目的に、試作した土橋セリサイト配合陶土の各種特性を評価

表4 試作陶土の焼成体特性

試料名	湾曲度 (%)	収縮率(%)			吸水率 (%)	線膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ )
		乾燥 収縮	焼成 収縮	全収縮		
天草撰上陶土	28.5	3.4	8.1	11.3	0.07	8.06
木山脱鉄陶土	27.1	3.3	8.6	11.6	0.05	7.71
配合陶土	26.1	3.2	7.9	10.8	0.05	7.21

し、以下の知見を得た。

- (1) 木山脱鉄陶石は、鉄とチタンの含有量が少なく、耐火度を低下させるカルシウムやナトリウムも含まれておらず、化学成分的には「天草2等石」クラスの品質であった。
- (2) 土橋セリサイトは、鉄の含有量が極めて少ないが、焼成後の白色度に影響を及ぼすチタンが脱鉄陶石の10倍近く含まれていた。
- (3) ノルム解析の結果、土橋セリサイトはノルムセリサイト含有量が36%で木山脱鉄陶石の1.5倍量含まれていた。
- (4) 木山脱鉄陶石の鉱物組成は石英・セリサイト・カオリンからなる一方、土橋セリサイトは石英・セリサイトからなっており、天草陶石のようなカオリンは含まれていなかった。
- (5) 累積50%粒度(D50)は、木山脱鉄陶土:3.8 $\mu\text{m}$ に対して配合陶土:2.7 $\mu\text{m}$ で約1 $\mu\text{m}$ 小さく、1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の累積量は、木山脱鉄陶土:31%に対して配合陶土:37%であった。
- (6) 配合陶土はセリサイト微粒子を多く含み、木山脱鉄陶土よりも可塑性が向上したため、ホタル手のような細工物の製造や、陶芸愛好家向けの外販用陶土としての利用が期待できる。
- (7) 焼成呈色と透光性は市販の天草撰上陶土を使用した磁器製品と同等レベルで、顕著な焼成歪みも認められなかった。
- (8) 配合陶土は天草陶土よりも焼成腰が強いことから、器物の厚みを薄くでき、製品の軽量化への応用が期待できる。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、波佐見陶磁器工業協同組合、肥前陶土工業協同組合、及び関係者の皆様に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 吉田英樹, 稲尾恭敬, 長崎県窯業技術センター研究報告, No.67, p19-22 (2019).

# 水で油汚れが落ち易い陶磁器の開発

環境・機能材料科 秋月 俊彦、木須 一正  
株式会社和山 廣田 和樹

## 要 約

本研究は、数十～数百ナノサイズの多数の突起を食器の釉薬表面に形成することで、食後に食器を洗浄する際、表面に付着した油分が少量の水で落ち易くなり、洗浄効果が向上することを意図したものである。本研究で使用する原料のシリカ粒子は、あらかじめ水簸を行うことで、粗大粒子を含まない微粒子のみを釉薬に添加することが可能となった。開発した釉薬を素地に施釉・焼成し、高濃度のアルカリ処理を施すことで、釉薬表面に意図した100nm以下の微細な突起物が多数確認された。得られた試験体について、流水による油汚れの落ち易さを確認したところ、市販の釉薬を施釉したものに比べ、油落ちが良好な結果となった。

キーワード：シリカ粒子、油落ち、食器洗浄、微細突起物、釉薬、ナノサイズ

## 1. はじめに

地球温暖化対策のため、温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>の排出量削減が国際的に重要な課題となっている。陶磁器食器における環境負荷量を定量化した河野ら<sup>1)</sup>によれば、「原料調達」、「生産」、「流通」、「使用維持」、「廃棄・リサイクル」に至るまでのライフスタイル全体を通して排出される温室効果ガスの約80%を「使用維持」が占める。つまり、食器洗浄時に使用する水の量を少なくできれば、CO<sub>2</sub>の排出量を大幅に削減することが可能となる。

更に、水だけで食器表面の油汚れをほぼ落とすことができれば、洗剤の使用量も削減できることが期待される。

そこで本研究では、釉薬の表面にナノサイズの微細な突起物を形成することで、少量の流水でも食器表面に付着した油汚れが落ち易い陶磁器の開発について検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 釉薬の開発

外食産業に限らず、一般家庭にも食器洗浄機が広く普及している。食器洗浄機は洗剤を含む60℃以上の温水で洗浄することから、手洗いで洗浄に比べ、食器に与えるダメージが大きい。そのため、食器表面の釉薬上に800℃程度の比較的低温で上絵転写やコーティング膜などを焼き付ける表面処理では、油汚れが落ち易い機能を付与できても耐久性の点で不安が残る。そこで、一般磁器と同様の1300℃で焼成する釉薬自体にそのような機能を持たせる方向で検討を行った。

原料には高純度のシリカ粉を使用した。ただ、シリカ粉の中には、粗大粒子や凝集体も少なからず含まれ、それらが焼成後の釉薬表面の平滑性を損なう恐れがある。それを防ぐため、水中での沈降速度を利用した分級法である水簸により、微粒なシリカ粒子のみを回収して使用することとした。

回収したシリカ粒子は、電子顕微鏡（日本電子製JSM-7100F）により粒径や形状等の観察を行った。

また、市販のフリット、タルク釉と長石をボールミルで湿式粉碎することで混合物も調製した。

これらの原料を、固形分濃度でシリカ粒子 40%、混合物 60% となるよう秤量後、攪拌機で十分に混合・攪拌を行ったものを釉薬とした。

得られた釉薬について、電気炉で 1,300℃ の酸化焼成を行い、焼成後の試料を用いて、蛍光 X 線分析装置（スペクトリス製 Zetium）による成分分析と、熱分析装置（リガク製 Thermo plus EVO2）による熱膨張の測定も行った。

## 2.2 生地表面の溝加工

水流の力も活用し、油污れの流れ落ちを良くするため、生地表面に溝加工を施した。圧力鑄込みで成形した縦 100mm×横 50mm×厚み 5mm の天草陶土の陶板表面に、樹脂製のブラシをかけることで複数の溝を形成させた。その後、一般磁器製品と同様に、900℃ で素焼きを行い、開発した釉薬を施釉し、1,300℃ で焼成を行った。

## 2.3 焼結体のアルカリ処理

1,300℃ 焼成後の試料について、釉薬表面のシリカ粒子以外の部分をわずかに溶出させるため、高濃度のアルカリ溶液に浸漬した。処理条件は、室温で高濃度の NaOH 溶液に 16 時間浸漬、その後試料を取り出し、充分水洗した後、105℃ の乾燥機で乾燥を行った。

## 2.4 試験体の評価

得られた試験体と、比較用の市販釉薬の焼結体について、電子顕微鏡による、釉薬表面の観察を行った。

また、釉薬の撥油性を確認するため、固液界面解析装置（クルス製 Easy Drop）により、幅 - 高さ法で食用油（キャノーラ油）の接触角を 5 点測定し、その平均値を求めた。その際、比較のために、市販の釉薬を施した天草磁器についても同様の測定を実施した。

さらに、流水による油污れの落ち易さについて評価を行った。この評価については、規格化された試験方法がないため、独自の方法で比較試験を行った。具体的には、油性の食紅で着色した食用油を、試験体と、比較用の市販釉薬を施釉した天草磁器に塗布し、30 分間静置する。その後、斜めに立て掛け、

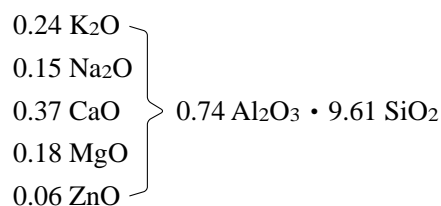
洗浄瓶により、できるだけ水を均等に流しかけて、油污れが落ちていく状況を比較することとした。試験の状況についてはビデオでの撮影も行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 釉薬原料の特性

高純度のシリカ粉を水簸し、回収したシリカ粒子を電子顕微鏡で観察した結果を図 1 に示す。これより、回収したシリカ粒子は、粗大粒子を含まない 100nm (1/10000 mm) 前後程の微細なシリカ粒子であることが確認された。

さらに、回収したシリカ粒子に、市販のフリット、タルク釉と長石を加えた釉薬について、電気炉 1,300℃ 酸化焼成を行った。焼成後試料の成分分析から求めたゼーゲル式は下記のとおりであった。



また、熱膨張を測定した結果、700℃ での熱膨張係数は  $5.59 \times 10^{-6}$  であった。

### 3.2 試験体の特性

開発した釉薬を施釉し、焼成後にアルカリ処理した試験体について、食用油による接触角の測定結果を表 1 に示す。比較用の市販釉薬を施釉したものに比べ、接触角が 10 度ほど大きく、やや撥油性が高い結果となった。

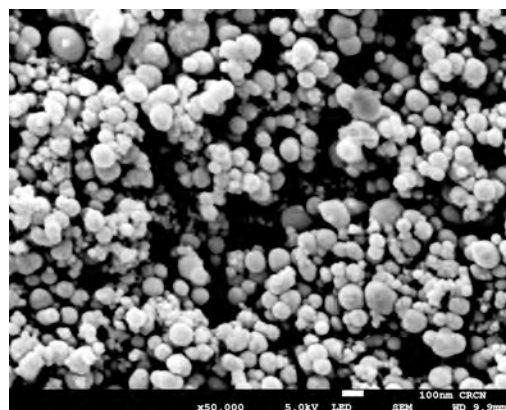


図 1 水簸により得られた微粒シリカの SEM 写真



表 1 食用油における接触角

市販釉	24.9°
開発釉	34.8°

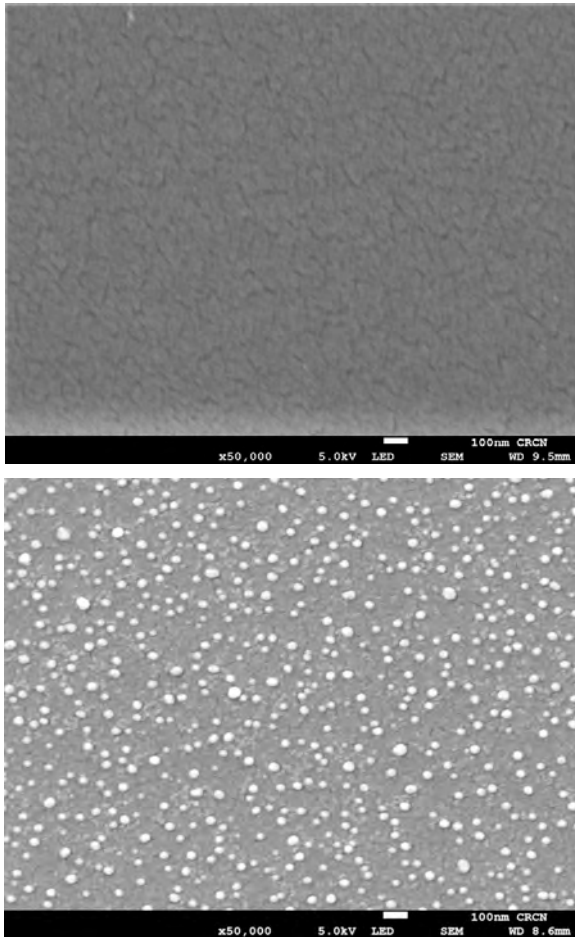


図 2 市販釉薬(上)と開発釉薬(下)表面の SEM 写真

また、釉薬表面を電子顕微鏡により観察したところ、図 2 に示すように、開発した釉薬表面には 100nm 以下の微細な突起物が多数確認された。図 1 の観察結果を合わせて考えると、釉薬表面の突起物は、釉薬に添加したシリカ粒子であることが推察されるが、それについては今後確認が必要である。

更に、開発した釉薬を施した試験体と、比較用の市販釉薬を施したものについて、流水による油污れの落ち易さについて試験した結果を図 3 に示す。洗浄瓶により水をできるだけ均等に流しかけたところ、開発した釉薬を施した右側の試験体の方が、赤く着色した食用油が容易に流れ落ちる結果となった。

また、各試験体を 20 回食器洗浄機で洗浄後に、同様の比較試験を行っても、開発した釉薬を施した

洗浄前 【市販釉薬】 【開発釉薬】



洗浄中



洗浄後



図 3 着色した食用油の流水による洗浄試験

試験体が、食用油が落ち易い結果となり、一定の効果も持続することも確認された。

#### 4. まとめ

高純度のシリカ粉を原料に、水で油污れが落ち易い陶磁器を作製した。本共同研究で得られた知見は次のとおりである。

- (1) 高純度のシリカ粉を水簸により分級することで、粗大粒子を含まない 100nm 前後程の微細なシリカ粒子が得られることが分かった。
- (2) 開発した釉薬を施釉した試験体における食用油での接触角は、市販釉に比べ 10 度ほど大きく、やや



撥油性が高いことが分かった。

- (3)電子顕微鏡による観察で、開発した釉薬表面には、多数の微細な突起物が確認された。
- (4)開発した釉薬を施した試験体は、市販の釉薬を施したものに比べ、水で容易に油汚れを落とせることが分かった。

## 文 献

- 1) 河野将明、吉田 英樹、山口 英次、小林 孝幸、梶原 秀志、低温焼成磁器製品「湯飲み」のライフサイクルにおける環境負荷の定量化、長崎県窯業技術センター研究報告、No.60, 29-35 (2012).

# 天草陶土の物性を把握するための基礎研究

環境・機能材料科 浦郷 寛康

## 要 約

陶磁器の製造に用いられる天草陶土の諸物性を把握するため、その焼成特性について検討した。焼成温度は900℃～1300℃の範囲において、物性評価（吸水率、開気孔率、嵩密度、真密度、細孔容積及び細孔径分布、比表面積、曲げ強度、鉱物組成、化学組成、組織観察、熱伝導率、熱膨張）を行った。焼成温度が1100℃～1200℃間において吸水率及び開気孔率の変化が顕著であった。特に見掛密度、細孔径分布、組織性状において、気孔の増減を把握することによって、多孔質体から緻密化に至る焼結プロセスの予測が可能であった。

キーワード：天草陶土、焼成特性、押出成形、細孔径、多孔質、緻密化、閉気孔

## 1. はじめに

天草陶土は主に肥前地域の陶磁器産地に広く流通しており、食器製造には欠かせない原材料である。本研究では天草陶土の諸物性を把握することを目的として、その焼成特性について検討した。また各種測定機器の取り扱い方法を習得すると共に、得られた研究知見を今後の窯業原料を使った技術開発の基礎とする。

## 2. 実験方法

### 2.1 サンプル作製

評価サンプルを得るために押出成形機（宮崎鉄工製 FM-P30）及び口径φ15mmの口金を用いて押出成形を行った。押出用坯土には天草陶土（選上）を用い、外径φ15mm、長さ300～400mmLの棒状成形体を成形した。成形体はスポンジ上で24時間以上自然乾燥した。乾燥体を長さ80mm程に切断した後、900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃で電気炉焼成した。昇温速度は100℃/hとし、保持時間は1h、降温は自然冷却とした。

### 2.2 評価

各焼成体の吸水率、開気孔率、見掛密度、嵩密度はアルキメデス法により、真密度は乾式自動密度計（島津製作所製 AccuPyc 1330）により測定した。細孔容積及び細孔径分布を確認するため水銀圧入法（アントンパール社製 PoreMaster 60GT）により測定した。比表面積を確認するため窒素ガス吸着法（アントンパール社製 AUTOSORB-I）により測定した。曲げ強度は試験片（外径13mm、長さ70mmの丸棒）が厚く歪みにくいため、スパンを50mmとし3点曲げにて測定した（島津製作所製 AUTOGRAPH AGX-V）。結晶構造の同定には粉末X線回折装置（スペクトリス社製 Empyrean）を用いた。化学組成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。表面組織の観察には電子顕微鏡（日本電子製 JSM-7100F）を用いた。熱的特性を把握するために熱伝導率（京都電子工業製 KemthermQTM-D3）と熱膨張（リガク製 TMA 83 II）をそれぞれ測定した。

### 3. 結果

#### 3.1 吸水率、開気孔率、見掛密度、嵩密度、真密度

吸水率、開気孔率、見掛密度、嵩密度、真密度の測定結果を図1及び図2に示す。吸水率、開気孔率は、焼成温度が増加するに伴って、減少した。特に1100℃を超えはじめると大幅な減少（吸水率：16%→3%、開気孔率：29%→7%）がみられた。見掛密度は900℃～1100℃の範囲においては約2.6g/cm<sup>3</sup>で推移し、1200℃～1300℃では2.3g/cm<sup>3</sup>～2.4g/cm<sup>3</sup>まで低下した。一方、嵩密度は焼成温度が上がるにつれて増加した。また、真密度は比較的横這いであった。

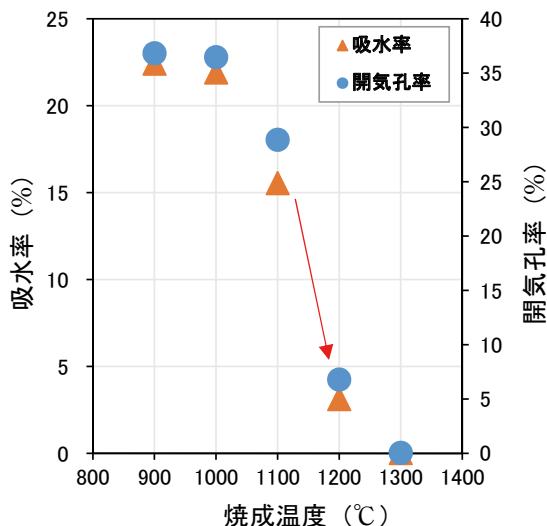


図1 吸水率及び開気孔率

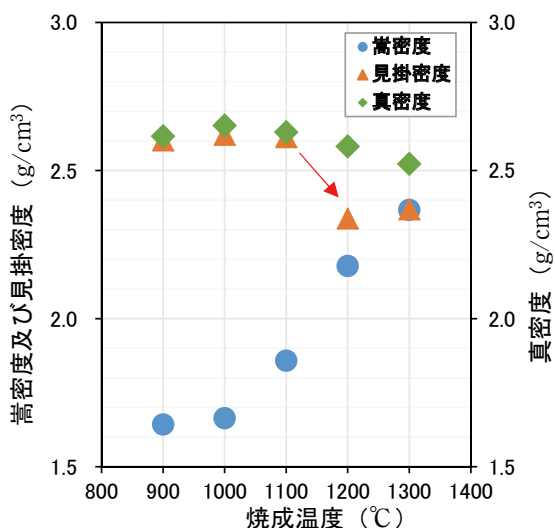


図2 嵩密度、見掛密度及び真密度

#### 3.2 細孔容積、細孔径分布

各焼成温度における細孔容積、細孔径分布を図3に示す。全細孔容積(A)は、焼成温度が高くなるにつれて減少し、焼成温度が1300℃に達すると0.01cm<sup>3</sup>/gまで下がった。細孔径分布図(B)から分かるように細孔直径1μm以下に注目すると、900℃～1000℃のように焼成温度が低い場合には、より小さい孔(約0.2μm)が多数存在すし、1100℃～1200℃では0.2μm以下の孔は減少し、より大きい孔(約0.5μm)に支配され分布していた。また、1300℃においては0.2μm～0.5μmの孔は消失し、主要なモードは認められなかった。表1に全細孔容積とメディアン細孔直径及びモード径を示す。900℃～1200℃において、メディアン細孔直径(中央値)と分布が最も多いモード径は概ね一致していた。

#### 3.3 比表面積

前準備として、測定試料の大きさと比表面積の関係を確認するため、1300℃焼成体について0.05～0.15mm、0.15～0.45mm、0.45～1mm、1～2mmの各範囲で篩分けした試料の測定を行った。図4にその結果を示す。試料サイズが大きくなるにつれて比表面積は減少傾向を示したが、その変化量は0.02～0.11m<sup>2</sup>/gと比較的微小であった。そこで本実験では試料サイズは無視できるものと判断し、各試料の大きさを1～2mmサイズに調製し測定した。図5に各焼成温度における比表面積を示す。比表面積は900℃及び1000℃においてそれぞれ10m<sup>2</sup>/g、5.6m<sup>2</sup>/gとなった。また1100℃を超えると、1m<sup>2</sup>/g未滿まで大幅に低下した。

#### 3.4 曲げ強度

曲げ強度の結果を図6に示す。焼成温度が上がるにつれて増加し、焼成温度900℃において5MPa、1300℃では78MPaとなった。

#### 3.5 粉末X線回折

各焼成体の粉末X線回折測定結果を図7に示す。原料に含まれる鉱物は石英、セリサイト、カオリナイトであった。900℃～1000℃においてはカオリナイトが消失し、石英とセリサイトとなった。1100℃～1300℃ではセリサイトが消失し、ムライト、石英及びアモルファスを示した。

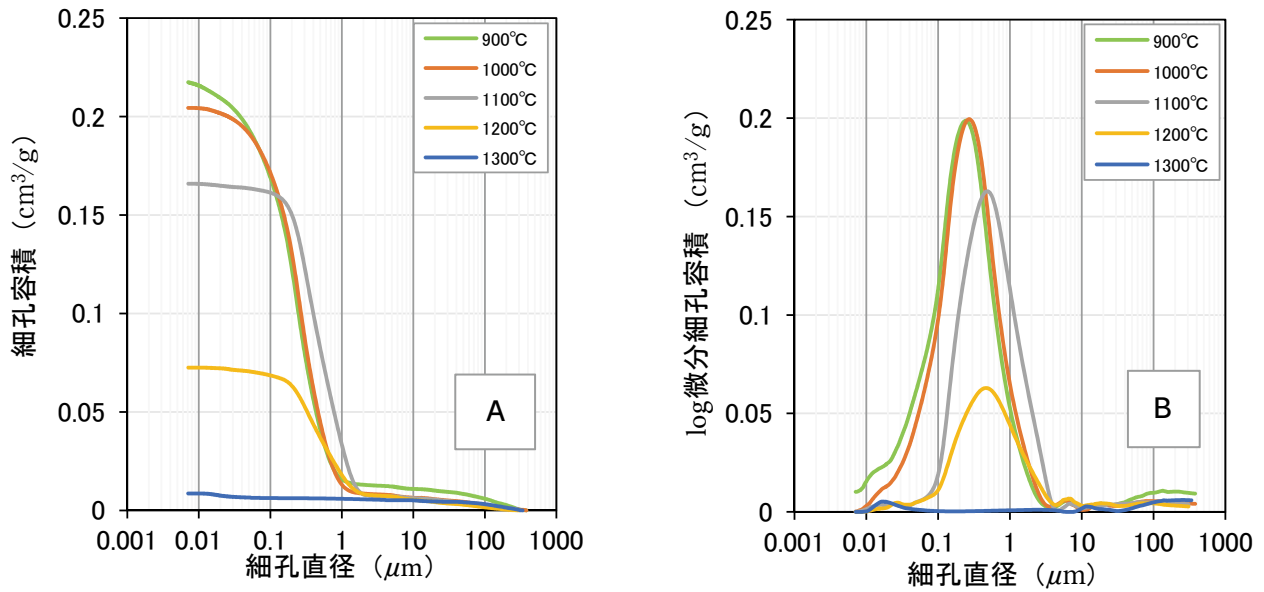


図3 細孔容積 (A) 及び細孔分布 (B)

表1 全細孔容積とメディアン径、モード径

焼成温度 (°C)	全細孔容積 (cm³/g)	メディアン細孔直径 (μm)	モード径 (μm)
900	0.22	0.22	0.22
1000	0.20	0.27	0.27
1100	0.16	0.50	0.48
1200	0.07	0.52	0.46
1300	0.01	—	—

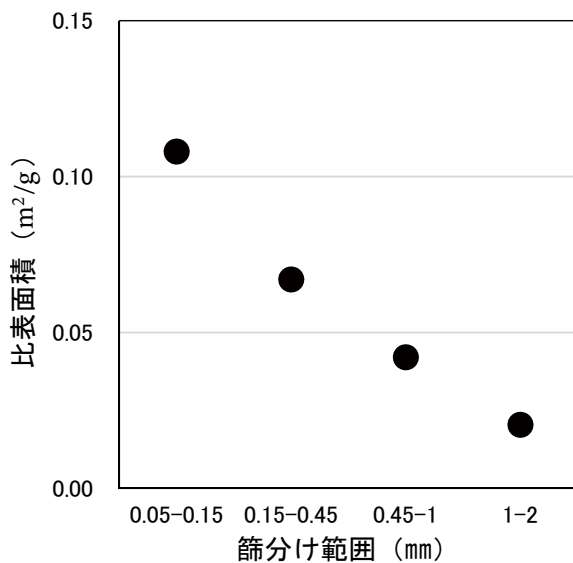


図4 1300°C焼成品の篩分け範囲と比表面積の関係

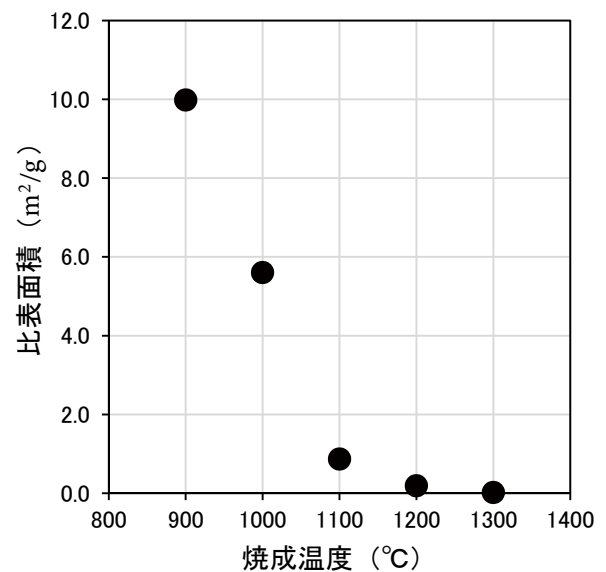


図5 各焼成温度における比表面積



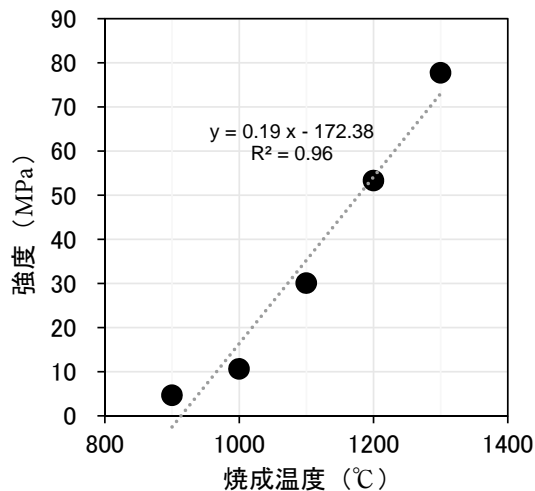


図6 各焼成温度における曲げ強度

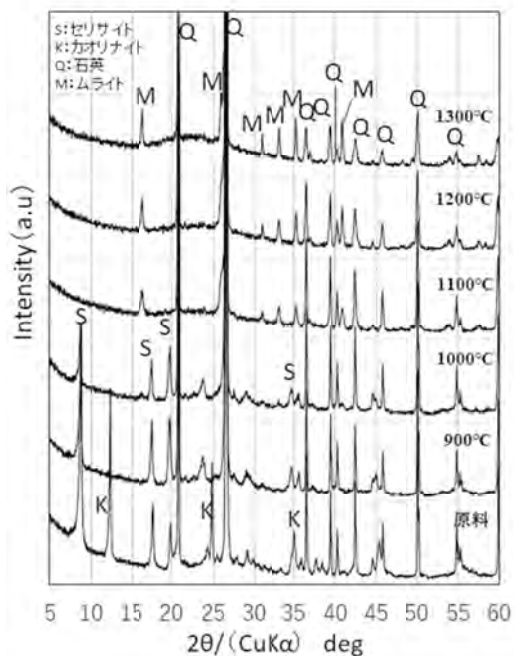


図7 各焼成温度における粉末X線回折パターン

### 3.6 蛍光X線分析

測定条件の異なる天草陶土原料の化学組成を表2に示す。天草陶土はそのほとんどがSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、加えて微量のK<sub>2</sub>Oで構成されていた。測定条件別でみると、検量線法はFP法のものとは比べ、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において、1%程度の増減を示した。一方、FP法において、試料形状がビード時と比較するとペレット及びパウダーでは、5%程度の増減がみられた。このように測定条件が異なることによって、測定値も変わるため注意が必要である。

表2 天草陶土の化学組成及び測定条件毎の比較

		(単位 : wt%)						
方法	※試料形状	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO
検量線	ビード	74.14	19.64	3.92	0.57	0.12	0.09	0.09
	ビード	74.36	20.66	4.02	0.58	0.15	0.11	0.09
FP	パウダー	68.01	25.73	5.11	0.73	0.11	0.12	0.08
	ペレット	69.29	25.06	4.64	0.62	0.11	0.13	0.08

※ビード:粉末を溶融したガラスビード、ペレット:粉末をプレス成形した試料、パウダー:粉末試料

### 3.7 組織観察

各焼成体の破断面組織を図8に示す。900°Cでは10μm~20μm程度の鱗片状の組織が層を形成し、多孔質となっていた。1000°Cについても900°Cのそれと近い性状を有しており、加えて2μm~5μm程度の鱗片組織が顕著にみられた。1100°Cでは一部に5μm程度の鱗片状の層を成しているが、1000°C時に比べて減少していた。1200°Cではその焼結過程によって、鱗片状の層間の空隙が無くなり、より平滑な組織になっているように見える。1300°Cに達するとさらに焼結が進行し、平滑な破面となった。一方で、所々に10μm程度の気孔が確認できた。

### 3.8 熱伝導率

熱伝導率の測定結果を図9に示す。熱伝導率は焼成温度に比例して増加した。焼成温度900°C~1000°Cにおいて0.38~0.40W/m・K、1300°Cでは1.86W/m・Kを示した。

### 3.9 熱膨張

熱膨張の測定結果を図10に示す。熱膨張は900°C~1100°Cと1200°C~1300°Cの群で傾向が異なり、後者がやや高い値で推移した。また570°C近傍には、石英のα-β相転移が確認された。

## 4. 考察

900°C~1000°C焼成体において、他の焼成体と比べると、吸水率(図1)、全細孔容積及び細孔直径(図3)が高い値を示した。組織性状も鱗片状組織が多くみられることから、焼結には至っておらず、多孔質体であることが示唆される。図9より、900°C~1000°C焼成体のような多孔質体においては、空気層を多く

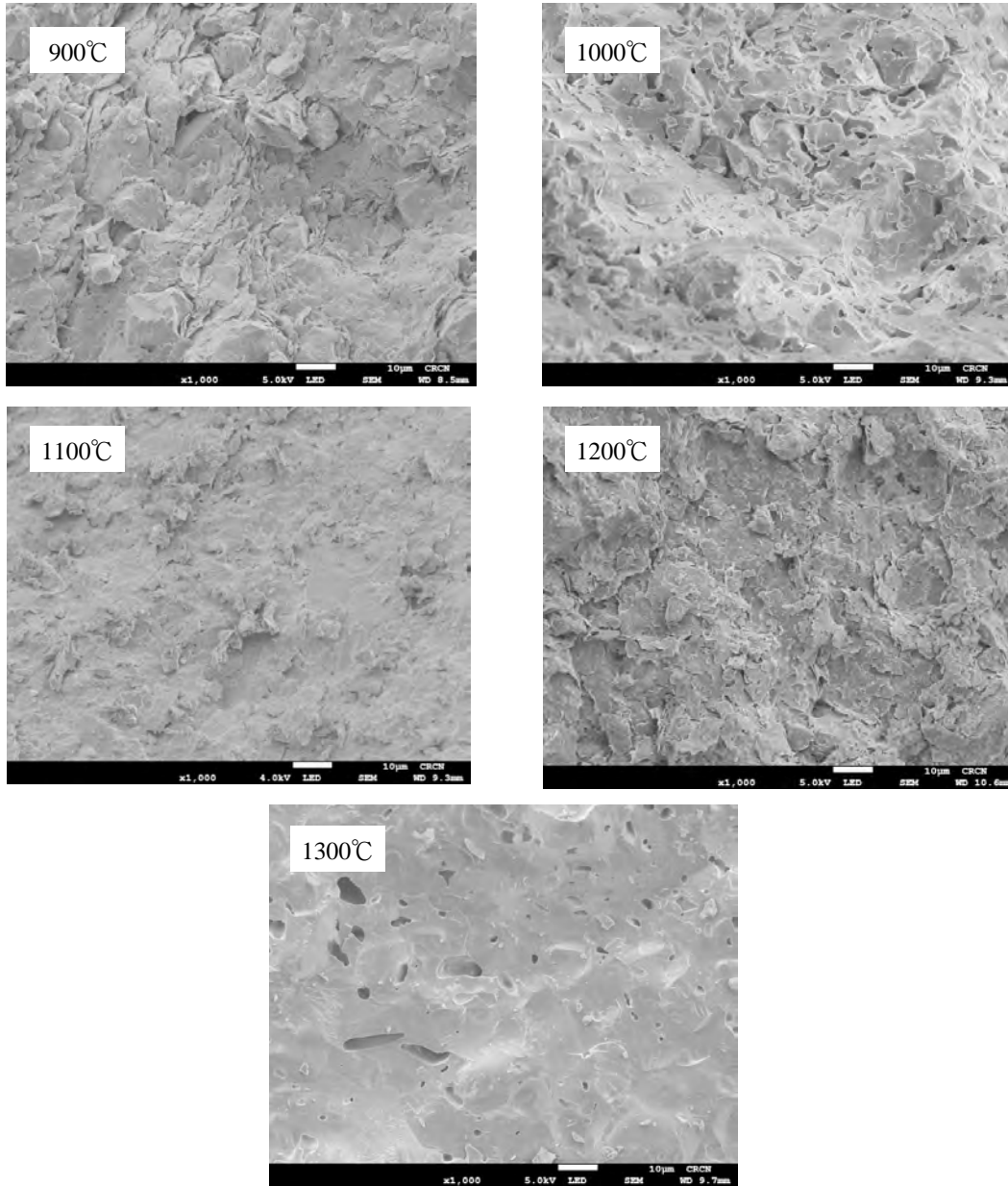


図8 各焼成体の破断面組織

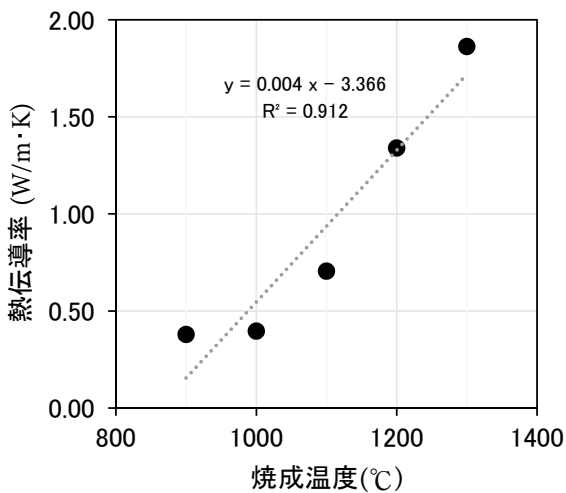


図9 各焼成温度における熱伝導率

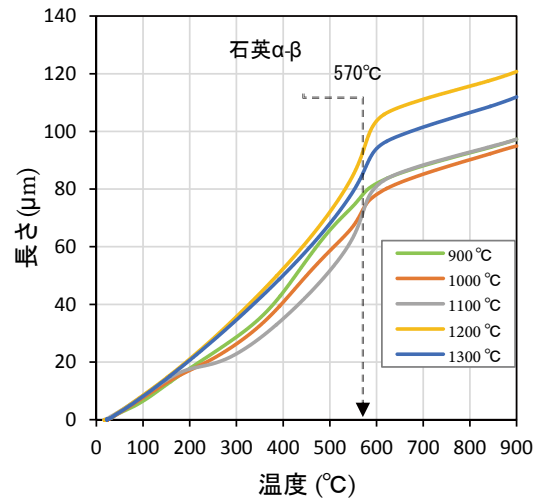


図10 熱膨張による長さ変化

含むため断熱効果の影響によって、熱伝導率が低くなっているものと考えられる。1100℃焼成体は、図2の見掛密度が900℃及び1000℃焼成体と同程度であった。一方で、全細孔容積の低下(図3)と900℃～1000℃焼成体に多く見られた鱗片状組織(図8)が減少していることから、焼結の初期段階であることが示唆される。1200℃～1300℃焼成体においては、見掛密度の結果(3.1)のとおりで、その低下が顕著であった。見掛密度は閉気孔を体積として含むが、開気孔は含まない<sup>1)</sup>。そのため1200℃以上の焼結が進行する過程において、開気孔が潰れて減少するが、一方で、試料内部の閉気孔が増大することによって、見掛密度が低下したものと考えられる。嵩密度は開気孔と閉気孔を体積として取り扱う<sup>1)</sup>ため、低温側では低密度、高温側では高密度になったものと考えられる。真密度は開気孔、閉気孔を無視できる<sup>1)</sup>ため各焼成温度における数値差が小さくなったと推測される。また1300℃焼成体において、組織観察(3.7)でみられた平滑な破面は、アモルファス相の生成に起因しているものと思われる。この平滑面にみられた10μm程度の気孔は、1300℃における吸水率が0%であったことから、閉気孔であるが、細孔径分布の結果(図3)に現れたのは、測定粒子の破断面に閉気孔が露出したためと推測される。熱伝導率は、多孔質体とは相反して、1200℃～1300℃焼成体のように緻密性が高いほど断熱効果が薄れ、熱伝導率が高くなったものと考えられる。

## 5. まとめ

天草陶土の焼成特性における諸物性を把握するため、各測定及び評価を行い、以下のことが明らかとなった。

- (1) 各焼成温度間における吸水率及び開気孔率の変化量は1100℃～1200℃間が最も顕著で、吸水率が16%から3%、開気孔率が29%から7%になることが分かった。
- (2) 焼成温度が1100℃～1200℃において最も焼結が促進することが明らかとなった。これは見掛密度の減少と組織性状の緻密化によって確認された。
- (3) 細孔径分布は900℃～1000℃、1100℃～1200℃の

群に分けられ、それぞれ0.2μm、0.5μmの細孔径のピークを示した。また1300℃については、この細孔径は消失することが分かった。

- (4) 比表面積は900℃及び1000℃においてそれぞれ10m<sup>2</sup>/g、5.6m<sup>2</sup>/gとなり、1100℃を超えると、1m<sup>2</sup>/g未満まで低下することが分かった。
- (5) 曲げ強度は900℃及び1300℃においてそれぞれ5MPa、78MPaを示し、焼結による差が顕著であった。
- (6) 熱伝導率は900℃～1000℃において0.38～0.40W/m・K、1300℃では1.86W/m・Kを示すことが分かった。

## 文 献

- 1) JIS R 1634 : 1998 ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法

## 焼成ホタテ貝殻より得られる水酸化カルシウムの ウイルス不活性化に関する評価

長崎国際大院・薬<sup>1</sup>、長崎国際大・薬<sup>2</sup>、鹿児島大・医<sup>3</sup>、  
株式会社クオリテ<sup>4</sup>、長崎県窯業技術センター<sup>5</sup>  
○岡将大<sup>1</sup>、保坂有都<sup>2</sup>、杉山久美子<sup>2</sup>、深澤昌史<sup>2</sup>、大崎千尋<sup>3</sup>、  
徳田浩一<sup>4</sup>、永石雅基<sup>5</sup>、佐藤博<sup>2</sup>

【目的】貝殻の主成分である炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)は、高温焼成することで抗菌作用を有するカルシウム化合物へ変化することが知られている。我々は更に改良を加えた製法で精製した水酸化カルシウム(以降、「改良型水酸化カルシウム」とする)を使用し、更なる性能の向上を目指している。本研究ではバクテリオファージを用いた試験を実施し、改良型水酸化カルシウムのウイルス不活性化の性能を評価した。

【方法】E. coli ファージを調製し10<sup>5</sup>PFU/mLの濃度になるように希釈した。凍結保存されている試験菌株E. coli(以下、宿主菌)をLB培地6 mLに接種し、37 ±1 °Cで24時間培養した。前培養した培養液をLB培地30mLに対し30 μL接種した。37 ±1 °Cで4.5時間培養し、OD<sub>600</sub>が0.1~0.2の範囲であることを確認した。調製したウイルス液を10<sup>1</sup>、10<sup>2</sup>、10<sup>3</sup>、10<sup>4</sup>倍に10倍段階希釈した。それぞれ希釈したウイルス液1 mLに0.025%、0.05%改良型水酸化カルシウム溶液9 mLを加え、30秒間接触させ、このサンプルを感染価測定試料とした。あらかじめ本培養していた宿主菌100 μLを試験管に分注し、各感染価測定試料を1 mL加えた。50 °Cに保温していた半流動寒天2 mLを加え、手早く混合した後、普通寒天培地に重層した。固化させた後、36 ±2 °Cで21時間培養した。培養後、発生したプラークを数え、希釈倍率からウイルス感染価を求めた。比較検体の精製水と80%エタノールにおいても同様の実験を行った。

【結果及び考察】0.025%改良型水酸化カルシウム水溶液に15秒間接触させた群は、精製水接触時に比べて10<sup>4</sup>のウイルス感染価の減少がみられた。一方、0.05%の改良型水酸化カルシウム水溶液に30秒間接触させた後では、全ての濃度のウイルス液と接触させてもプラークは観察されなかった。この結果は80%エタノール(陽性コントロール)を用いた結果と同等であった。

今回、精製水と0.025%改良型水酸化カルシウム水溶液との比較により、ウイルス感染価対数減少値が4であったため、ウイルス不活性化効果ありと判断した。

- 1) 保坂有都 他, 新型酸化カルシウム na-CaO のウイルス不活性化に関する評価, 日本薬学会第141年会, 29P01-224,2021



## 焼成ホタテ貝殻より得られる水酸化カルシウムのウイルス不活性化に関する評価

## Evaluation of virus inactivation of calcium hydroxide obtained from heated scallop shell powders

○岡 将大(会員)<sup>1)</sup>、杉山 久美子(非会員)<sup>2)</sup>、保坂 有都(非会員)<sup>2)</sup>、  
大崎 千尋(非会員)<sup>3)</sup>、深澤 昌史(非会員)<sup>2)</sup>、鹿志毛 信広(非会員)<sup>4)</sup>、  
徳田 浩一(非会員)<sup>5)</sup>、永石 雅基(非会員)<sup>6)</sup>、佐藤 博(会員)<sup>2)</sup>

1) 長崎国際大学大学院 薬学研究科、2) 長崎国際大学薬学部、3) 鹿児島大学、4) 福岡大学、  
5) 株式会社クオリテ、6) 長崎県窯業技術センター

○Masahiro OKA<sup>1)</sup>, Kumiko SUGIYAMA<sup>2)</sup>, Yuto HOSAKA<sup>2)</sup>, Chihiro OSAKI<sup>3)</sup>,  
Masashi FUKASAWA<sup>2)</sup>, Nobuhiro KASHIGE<sup>4)</sup>, Hirokazu TOKUDA<sup>5)</sup>, Masaki NAGAISHI<sup>6)</sup>, Hiroshi SATO<sup>2)</sup>

1) Nagasaki International University, The Graduate School of Pharmaceutical Sciences, 2) Faculty of  
Pharmaceutical Sciences, Nagasaki International University, 3) Kagoshima University, 4) Fukuoka University,  
5) QUALITE Co., Ltd., 6) Ceramic Research Center of Nagasaki

Abstract: It is known that calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), which is the main component of shells, is converted into a calcium compound having an antibacterial effect by heating at a high temperature. We are trying to obtain further performance by using calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) purified by a further improved manufacturing method. In this study, bacteriophage was used to evaluate the virus inactivation of improved calcium hydroxide. As a result, by comparing purified water with 0.025% improved calcium hydroxide aqueous solution, the virus infectivity logarithm reduction value was 4, so it was judged that the 0.025% improved calcium hydroxide aqueous solution had a virus inactivating effect.

キーワード: 水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub>、焼成貝殻粉末 heated scallop shell powders、ウイルス不活化 virus inactivation

## 1. 緒言

貝殻の主成分である炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)は、高温焼成することで抗菌作用を有するカルシウム化合物へ変化することが知られている。我々は更に改良を加えた製法で精製した水酸化カルシウム(以降、「改良型水酸化カルシウム」とする)を使用し、更なる性能の向上を目指している。本研究ではバクテリオファージを用いた試験を実施し、改良型水酸化カルシウムのウイルス不活性化の性能を評価した。

## 2. 方法

E. coli ファージを調製し 10<sup>5</sup>PFU/mL の濃度になるように希釈した。凍結保存されている試験菌株 E.coli(以下、宿主菌)を LB 培地 6 mL に接種し、37±1 °Cで 24 時間培養した。前培養した培養液を

LB 培地 30mL に対し 30 μL 接種した。37±1 °Cで 4.5 時間培養し、OD<sub>600</sub> が 0.1~0.2 の範囲であることを確認した。調製したウイルス液を 10<sup>1</sup>、10<sup>2</sup>、10<sup>3</sup>、10<sup>4</sup>倍に 10 倍段階希釈した。それぞれ希釈したウイルス液 1 mL に 0.025%、0.05% 改良型水酸化カルシウム溶液 9 mL を加え、30 秒間接触させ、このサンプルを感染価測定試料とした。あらかじめ本培養していた宿主菌 100 μL を試験管に分注し、各感染価測定試料を 1 mL 加えた。50 °Cに保温していた半流動寒天 2 mL を加え、手早く混合した後、普通寒天培地に重層した。固化させた後、36 ±2 °Cで 21 時間培養した。培養後、発生したプラークを数え、希釈倍率からウイルス感染価を求めた。比較検体の精製水と 80%エタノールにおいても同様の実験を行った。

### 3. 結果・考察

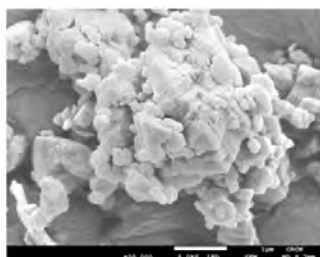


Fig.1 SEM image of the Ca(OH)<sub>2</sub> powder, commercial reagent  
Magnification: ×20000

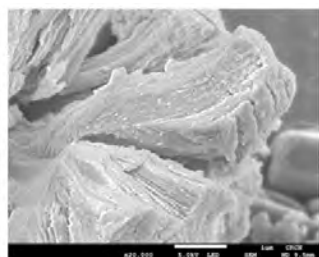


Fig.2 SEM image of the improved calcium hydroxide powder. Magnification: ×20000

Nursing Society of University of Toyama 17(1) pp.39-49, 2008

3) Jun Sawai, Microbial control technology using baked shell calcium in foods, Agriculture and horticulture, 94(11) pp.956-965, 2019

改良型水酸化カルシウム粉末は、電子顕微鏡で観察した時の1つの粒子の形状が、市販の水酸化カルシウム粉末 (Fig.1、富士フィルム和光純薬製) と比較して、複数枚の鱗片が積層した形態の鱗片形態結晶となっている (Fig.2)。これにより、粉末の溶解性と溶解速度に顕著な違いが見られた。

精製水接触時のウイルス感染価は  $1.68 \times 10^5$  PFU/mL であった。0.025%改良型水酸化カルシウム水溶液に15秒間接触させた群は、精製水接触時に比べて  $10^4$  のウイルス感染価の減少がみられた。一方、0.05%の改良型水酸化カルシウム水溶液に30秒間接触させた後では、全ての濃度のウイルス液と接触させてもプラークは観察されなかった。この結果は80%エタノール(陽性コントロール)を用いた結果と同等であった。

ウイルス不活化試験の評価については、ウイルス感染価対数減少値(Log10(初期÷各時間作用後の感染価))が用いられ、感染価対数減少値の値が4以上でウイルス不活化効果ありとみなされる。今回、精製水と0.025%改良型水酸化カルシウム水溶液との比較により、ウイルス感染価対数減少値が4であったため、ウイルス不活化効果ありと判断した。

### 4. 文献

- 1) Yuto Hosaka et al., Evaluation of virus inactivation of new calcium oxide na-CaO, The 141st Annual Meeting of the Pharmaceutical Society of Japan, 29P01-224, 2021
- 2) Ayumi Murata et al., Bactericidal and virucidal activities of heated scallop shell powders, Journal of the

**長崎県窯業技術センター令和2年度研究報告（第68号）**

令和4年（2022年）2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 2019 Ceramic Research Center of Nagasaki

印刷所 (株) 康真堂印刷







