

陶磁器製造から水可塑成形技術の確立へ

——実り多き産学官連携——

芝崎靖雄

(元名古屋工業技術研究所)

要旨： 東海地方のセラミック産業の基盤的原料である木節粘土（結晶度の悪いカオリナイト，石英，微量の風化途中の長石，他の不純鉱物及び腐植酸類等から構成）や蛙目粘土（木節粘土と比較して腐植酸類の少ないもの）の資源枯渇が，1976 年前後から声高に議論されてきた．その社会的要請に基づき開始した粘土特性（分散性，泥漿粘性調整の容易さ，可塑性，成形性（含保形性），乾燥強度、粒子充填性等）の解明，及びその評価法の確立，さらに粘土を合成すること（人工粘土の合成技術開発）へ向けた研究について，紹介する．その間，産学官連携が如何に大きな役割を果たしたか，そのために著者を中心に組織した活動について述べる．

1. はじめに

1977 年頃から始まった愛陶工（愛知県陶磁器工業協同組合）の木節粘土不足対策協力要請に基づいた技術研究開発は，①瀬戸陶土層の成因と粘土原土の特性解析，②水簸粘土の特性評価，③木節粘土練土および泥漿特性評価，④粘土粉体（粒子）の評価手法の開発，⑤腐植の分析と代替え化合物の選定，⑥セラミック粉の練土，泥漿粘性調整技術，⑦セラミック粉の成形技術の確立へ，⑧人工粘土の作成（カオリナイトの合成法，酔ったカオリナイトの合成法，腐植類似物質添加など）に発展し，1999 年にほぼ終了した．一連の研究開発の視点は“何故に轆轤成形できるのか？”に始まり，基本的概念の設計は名古屋工業技術試験所セラミックス応用部原料技術課と主に化学系企業研究生と行い，実証は人工粘土合成技術研究組合（山本 登理事長）ならびにセラミックス応用部加工技術研究室とセラミックス水可塑成形技術研究組合（林 弘理事長）の研究生と行った．この課程で，ファイレンセラミックスの水可塑成形技術，板状結晶粒子粉体の合成技術，自律型調湿建材の公開，上市をした．誌面の都合で題目の技術的な流れを概略的に記し，一部は関連項目だけにとどめる（図 1-1 参照）．

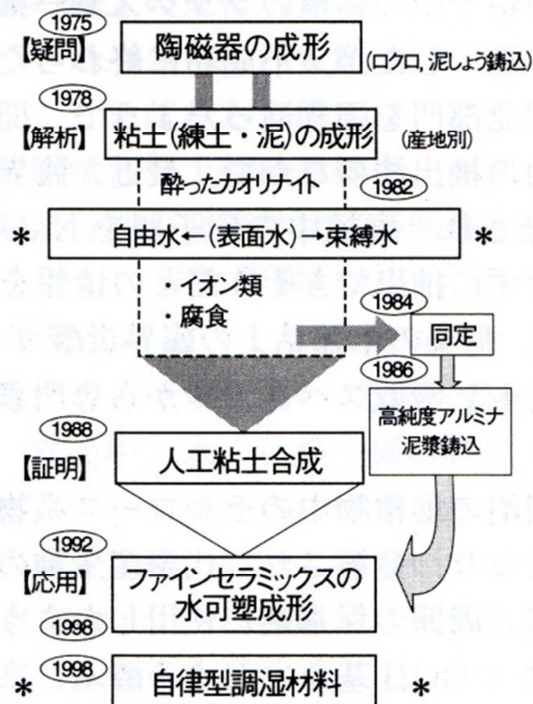


図 1-1 水可塑成形技術開発の流れ

この間著者自身の活動・研究の流れをまとめると以下のようになる。

- 1972 年 戸田工業；Co 被着 γ - Fe_2O_3 磁性粉及びその金属粉の VTR 用磁性粉の開発。
(米国デュポン社の CrO_2 磁性粉を駆逐)
- 1975 年 名工試第 6 部【陶磁器部門】入所
- 1976 年 瀬戸分室は移転——世界一の可塑性粘土【木節粘土】の資源枯渇問題に遭遇。
- 1977 年 地調鉱床部の藤井紀之主研（国内流動研究）木節粘土の成因論と世界の粘土資源
- 1978 年 大工試第 I 部の粉末研究室の中原佳子主研（国内流動研究）粉体表面の研究・評価法
- 1979 年 岡山大学工学部ガラス研究施設（国内流動研究）ガラス（釉薬）からの結晶析出
- ★★ 工業技術院総務部技術調査課：産業技術白書作成、筑波移転サポート、
- ☆☆ <ソ連アフガン侵入>経済封鎖策；資源戦争（地調鉱床部とホットライン設置、大臣官房の依頼に対応）、触媒用 Pt 族の輸入不安大きく
- ☆日本は経済制裁に不参加——エコノミックアニマル！——>モスクワオリンピック不参加。
- ★ 院内予算ヒアリング(全所、院長、研究業務課長) 同席、
- ★ 産業構造課の各企業の研究開発動向調査に同伴
- ★ 「超 LSI 技術研究組合」解散式参加、「石炭液化プラント鋤入れ式」に参加

- ★ 「創造性のある学生を育成するには？」（競輪予算）技術調査課—大臣官房技術班
- ★★ 「ファインセラミックスの TA」【窯業建材課】依頼調査 研究担当官
TA には問題点はなく、振興策立案になる（金属の JIS）の様にしたい。
☆セラミックスの大型成形法の開拓が求められる。——窯業建材課に再併任
次世代産業の材料開発制度のモデルに昇格
- 1981 年 広島大学工学部（国内流動研究）粘土—有機複合体
- 1982 年 化技研工業触媒部（国内流動研究）触媒担体の研究；C1 化学プロジェクト見学
- 1983 年 東北工試（国内流動研究）粘土の水熱処理
 - ★ 可塑性粘土の脱鉄法開発プロジェクト立案
名工試、地調、微工研、東北工試——3 年間研究業務課予算がないで逃げた。
- 1984 年 山口大学工学部（国内流動研究）酸性溶液下でのカオリナイト合成
- 1985 年 繊維高分子研究所 畠山立子主研訪問：DSC 測定について

- 1981 年以降 所内事情でファインセラミックスはやらしてもらえず、
 - ☆ 可塑性粘土のルーツ調査【瀬戸層群物語】
 - ☆ 可塑性粘土の脱鉄技術及び表面改質技術
 - ★可塑性発現機構を解明：水素結合論；粘素発見（糖アルコール系及び高分子）
 - ★高純度アルミナの泥しょう鑄込み法を開発——ファインセラミックスの成形法
 - ☆ 人工カオリナイト質粘土の合成技術（10 年間）失敗
 - ☆ 「人工粘土合成技術研究組合」設立（1988～1992 年）——>試験販売
 - ☆ 「人工粘土研究会」設立（1988～2004）会員 80～40 社
 - ☆ 「セラミックス水可塑成形技術研究組合」設立（1993～1998 年）
 - ☆ 「高温酸性ガス固定化技術研究組合」設立（1998～2001 年）（ダイオキシン対策）
 - ☆ 「セラミック建材技術研究組合」設立（1999～2003 年）
 - ★調湿建材の発明・上市
- 2001 年 国際度量衡局 125 周年記念日本政府贈呈大皿作成依頼（飯塚）：
人工粘土を持ちた調合素地で九谷焼産地で製作
- 2002 年 {名古屋工業技術試験所——50 年史} 編集
 - ☆ 産官学連携コーディネータ。
- 退職後：ナノ細孔セラミックスの開発及び応用研究を実行。

以上を技術分野の年度展開としてまとめると、図 1-2 の如くなる。以下に個々の技術開発について述べる。

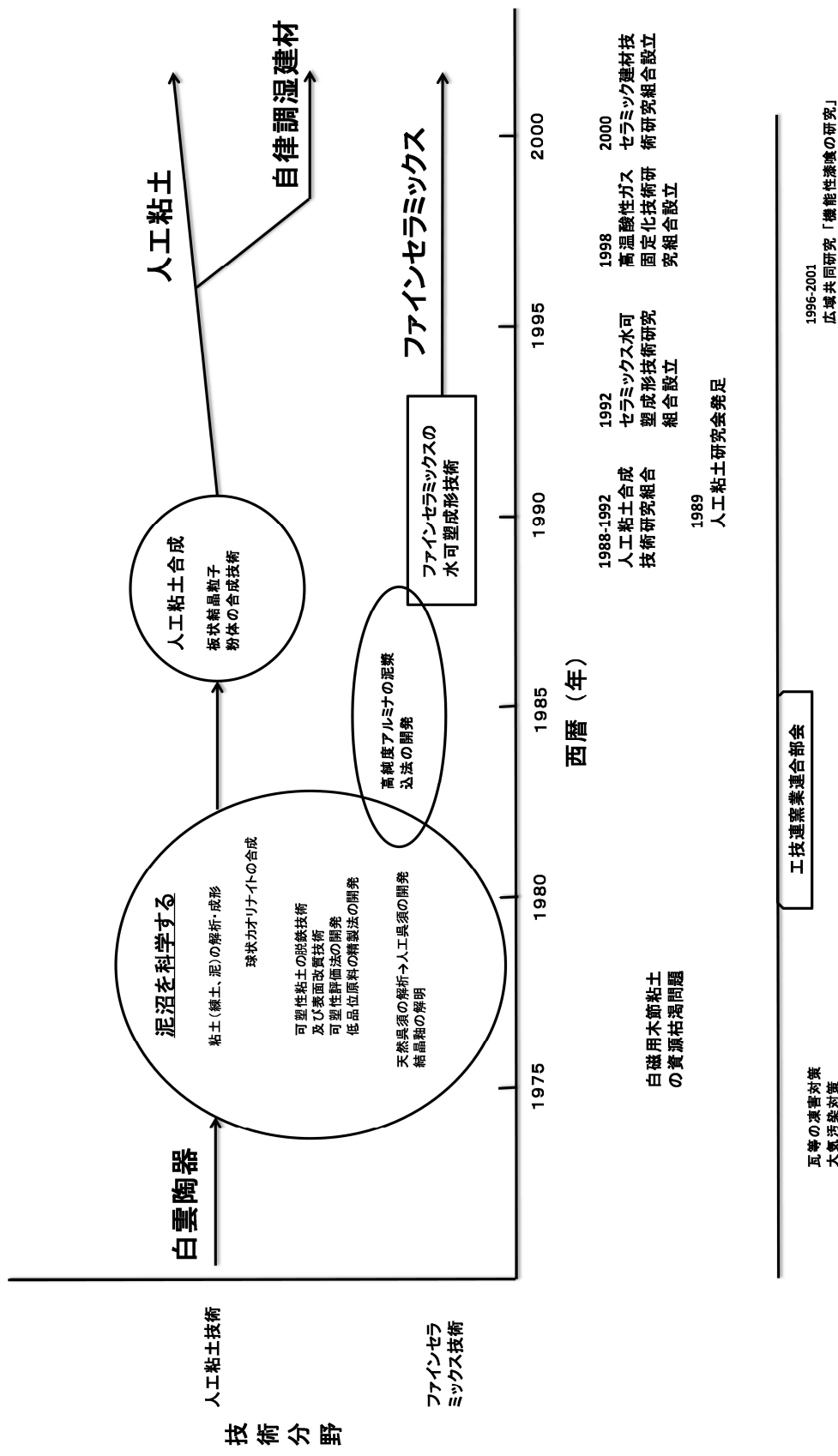


図 1-2 人工粘土関連の技術開発と産学官連携の流れ

2. 木節粘土不足問題

戦前に開発した軽量の白雲陶器を輸出用の置物に仕立てるために、業界に強力な技術指導をし、1950年代には外貨獲得額順位は第7位を占め、時の通産大臣石橋湛山が業界と瀬戸分室に激励に来ていた。業界は輸出振興策によって腹一杯の蛙になっていた。杉浦正敏氏らが提唱したセラミック IC 基板に興味を示さず、逆に京セラ、日特、鳴海等との技術交流が進展し、主要人物は引き抜かれていた。別に、陶磁器部会、東海支部の幹事に第6部長はしないとの不文律を知った。また、論文誌を見ていると、我々に遅れること5年以上の CrOOH と CrO_2 の関係論文が記載されていた。

結晶釉や呉須の解析を開始した頃、愛知県陶磁器工業協同組合(愛陶工)から粘土不足対策への協力要請、名工試から粘土の精製技術を開発せよとの命令に基づき調査。輸出用置物の生産高が最高となり、木節粘土の不足から中国広東省の黒泥を広州交易会で輸入することを決定していた。

業界の木節粘土が永久にあるようにせよとの要請には「合成しかないよ!」と答える一方、良質粘土で安物飯茶碗を製造しないように忠告、資源温存策として、価格を10倍に上げることを進言。33歳の勇み足「黒泥を木節粘土代替と判断するようでは…少し天然粘土を勉強して下さい」は、愛陶工幹部の逆鱗に触れた。当方との接触禁止の不文律を発すると同時に木節粘土を組合員以外に販売してはならぬとの決定をしたが、最近では自縛状況である。尾張藩の青松葉事件に似ている。

3. 木節粘土とは何か

3. 1 瀬戸陶土層の堆積機構と陶磁器用粘土原土特性^{1),2)}

瀬戸陶土層は下位に花崗岩と海成で風化途中の品野層があり、両者の風化堆積物が湖沼に堆積して形成した。上流の東北部に品野層が広く分布し、その主成分の海緑石が風化して、生成したカオリナイトとともに湖沼に供給された。一方、花崗岩の長石風化によって生成したカオリナイトも多量に供給された。この堆積作用中に東西の断層が度々上下に動いたようであり、北東部側を中心に粗粒の風化海緑石とカオリナイトが堆積し、南西部には、浮遊したカオリナイトを中心に堆積作用が進んだようである。図3-1にこれらの堆積関係を示す。前者側は MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Fe_2O_3 等の成分が多く、さらに、難交換性の Al イオンが多いカオリナイト質粘土になっていて分散に問題があった。このため、愛陶工は粗土として東濃地区に放出し、東濃の水簾業者が商品化していた。瀬戸陶土層全体の水および $1\text{N}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $0.1\text{N}-\text{HCl}$ 溶液への可溶性陽イオンの抽出量の順位は表3-1に示すようになっており、1価イオンは $\text{K} > \text{Na}$ の関係にあり、東濃地区や伊賀地区は $\text{Na} > \text{K}$ となっている。表3-2に瀬戸陶土層の各地層ごとに抽出陽イオン量間の相関関係を示す。抽出 K イオンは瀬戸の特異性を示している。可塑性を示すカオリナイトの結晶度は小さく、成因により Fe イオンの含有量は異なる。これは飲んだ地酒により粘土特性が異なることを示している。

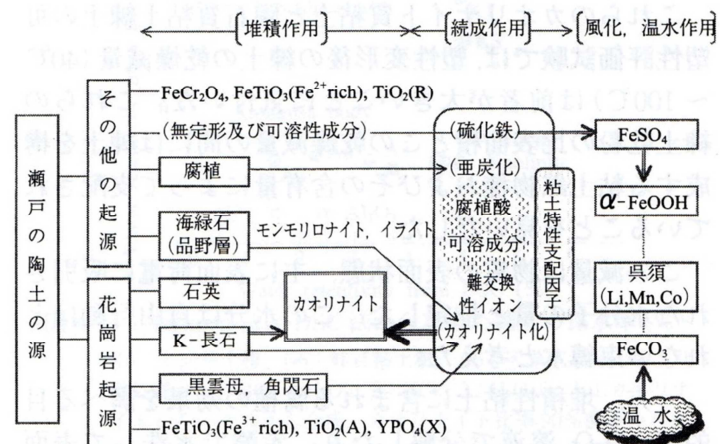


図 3-1 瀬戸陶土層への不純物の混入のメカニズム

表 3-1 抽出溶媒による産地別可塑性粘土からの陽イオン抽出量
順位 (大→小)

抽出液	H ₂ O	1N-CH ₃ COONH ₄	0.1N-HCL
瀬戸地区	K Na Ca Mg	Ca Mg K Na	Ca Mg Al K Fe Na Mn
東濃地区	Na Ca K Mg	Ca Mg Na K	Ca Mg K Fe Al Na Mn
伊賀地区	Ca Na Mg K	Ca Mg Na K	Ca Mg Fe Al K Na Mn
中国産黒泥	Na Ca K Mg	Ca Mg Na K	Al Ca Mg Fe K Na Mn

表 3-2 瀬戸陶土層 5 鉱山の各地層粘土からの抽出溶媒毎の陽イオン抽出量と
各測定項目との相関係数

陣屋鉱山 [11 試料], 瀬戸開発鉱山 [8 試料], 藤井鉱山 (8 試料),
三郷珪砂 [8 試料], 西山鉱山 (5 試料), S : 比表面積 (m²/g),
Ig.loss (%), CEC : 塩基 (陽イオン) 交換容量 (meq/100g),
ρ : 電気伝導度 (μs/cm)

抽出液 測定項目	1N-KCL	H ₂ O				1N-NH ₄ Ac				0.1N-HCl					
	Al	Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe
S	—	—	—	—	—	—	●	○	○	—	○	○	—	—	—
Ig.loss	—	△	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△	○	—
CEC	—	◎	—	—	○	△	△	○	◎	◎	○	△	●	—	—
ρ	—	○	—	—	◎	—	—	—	△	—	—	—	○	—	○
PH(H ₂ O)	△	○	—	◎	◎	○	—	●	●	◎	—	◎	●	—	◎
PH(KCL)	○	△	—	○	◎	△	—	●	◎	△	—	◎	○	◎	—

● : 0.8, ◎ : 0.7, ○ : 0.6, △ : 0.5

3. 2 水簾粘土の特性評価³⁾

陶産地の堆積性粘土の水簾工程の違いは、瀬戸では粘土原土に水と十分な水ガラスを滴下攪拌して、粘土粒子を分散分級し、浮遊している微細部にニガリを滴下凝集沈降させた後に、水を切りまたはフィルタープレスにより脱水しているが、他の産地では水越しく水洗を十分に行いながら少量の水ガラスを滴下し、分散分級後、前記と同様に脱水をすることである。この結果、前者の粘土練土は原土に比較して、Na, Mg イオンが単位面積あたり増加、後者はNa イオンが少なくなり、Mg イオンが多くなる傾向にある。この工程における滴下水ガラス量の差は両者間の良質な水量の保有差と結論づけた。

これらのカオリナイト質粘土と陶石質粘土練土の可塑性評価試験では、塑性変形後の練土の乾燥減量(40℃～100℃)は前者が大きいことに気付いた。これらの練土乾粉の比表面積とこの乾燥減量の間には練土を構成する粘土鉱物種およびその含有量によって支配されていることを見いだした。

この減量は物質の表面状態、主に表面荷電に吸引された水分子の量と推定した。この水分は自由行動はとれない束縛水と考えた。

一方、堆積性粘土に含まれる腐植の効果を調べる目的で、H₂O₂ 溶液で分解したり、希酸で水洗して表面のアルカリを除去した木節粘土の練土および泥漿を作成して評価をした。

腐植を除去した試料は可塑性および泥漿粘性調整能が劣化し、復元操作としてのフミン酸塩類、糖類および水溶性高分子等の添加では不十分であった。弱酸処理の木節粘土に対してのNa イオン添加はそれらの特性復元に効果はあった。これらの特性への影響力の度合いの関係は腐植+陽イオン類>腐植>陽イオン類であると推定した。

3. 3 腐植の分析からセラミックス粉の泥漿粘性調整法と水可塑成形法の発見^{4)・7)}

腐植の同定は1980年頃までは土壌化学で行う手法、例えばNaOH, KOH, H₂O₂ 溶液等による抽出、分解を試みることから始まった。木節粘土からの抽出物を各種分析法等に基づき官能基類(水溶性、非水溶性の-COOH, -OH, =CO)および炭化度を半定量的に同定はできた。一例では各粘土中の腐植の炭化度合いの関係は

中国の黒泥>伊賀の木節粘土>東濃の木節粘土>瀬戸の木節粘土

であった。しかし、これらの手法では限界であった。1982年以降のファインセラミックスブームで水溶性高分子や天然有機物の塩類が化学系企業より多くもちこまれた。これらの泥漿調整能の判定には99.99%のAl₂O₃ 粉を用いた。日研化成(株)から持ち込まれた糖アルコール(ソルビトール)は泥漿調整能に威力を発揮し、成形体の乾燥強度も格段によくなった。確認テストも良好、アルミナ系酸化物以外についても効果的であった。さらに武田薬品工業(株)の研究生に泥漿粘性調整能試験をして頂いたが、指導方法に問題があったようで、彼からセラミックスの成形方法に指導原理がないのは何故か、との本質を突いた責めを受けた。やむなく、セラミックスの成形技術は科学されていないからだと恥ずかしながら回答した。

打開策として、木節粘土中の腐植の抽出分析を再度しようと提案した。1978 年頃セピオライトを薬品工業界は使用しなくなり、その新用途開発に協力したお礼に、木節粘土中の腐植のソックスレー抽出および分析同定をお願いしたが、不成功に終わった。かの研究生は研究開発部門を聞き回ったようで、聞き慣れない天然有機物の抽出法のなかで、最近、臨界炭酸ガス抽出法が開発され、腐植中の分子鎖を NaOH 溶液のように切断せずに抽出できそうだとの情報をえた。早速、瀬戸、伊賀、信楽の木節粘土の臨界炭酸ガス抽出物を、抽出時間と UV 吸収スペクトルから専門家に判定してもらった。

概略、湖沼の堆積物中のセルロース系物質は微生物の栄養源となり、分解され、代謝産物の多糖類で微生物の細胞の周囲の保水剤に使用したようである。この多糖類は—COOH 基を主とする酸基に富んで、多価カチオンを介して続成作用下でカオリナイト表面に結合したようである。さらに、水素結合しやすい多くの水酸基を有することにより練土中の束縛水量の増大に役立つことが推察できた。これは、植物の光合成の初期に出現する多糖類で、例えば低分子のソルビトール系はナナカマドの珠赤の実に多く含まれ、さらに縮合するとカードラン(β -1, 3-グルカン(N= 400~500)), 最終的にはセルロース系に変換されるようだ。逆に、微生物の生存本能に起因する代謝産物としての多糖類の性質をセラミックス屋が活用しているにすぎないことが解ってきた。

すなわち、低分子系のソルビトールではキレート能と粒子への被覆能に伴い、少量の水分子でも、粒子の表面と結合して粒子間の会合を阻害するために凝集しなという特徴を有し、泥漿粘性調整能が良好になり、その成形体の乾燥中に粒子間の多糖類の重合が進行し、結合剤として働くことが判明した。一方、高分子系のカードランはゲル状で乾燥状態の粉体で個々の粒状粉は弾力性(変形自在)に富み、Van der Waals 力が効果的に発現すると考えた。

前者を高純度アルミナの泥漿粘性調整剤に用いて、高濃度泥漿調整に成功して、充填率 60%以上の成形体を作製し、高強度アルミナの焼結体を得た。後者をバイヤー法アルミナ粉と混合して練土を作成して轆轤成形に成功した。その後、SiC, Si₃N₄, ZrO₂, ムライト等の粉体にも転用できることが判明し、汎用性を証明した。

このころ米国の特許戦略に日本の産業界が苦しめられていたので、広く成形関連の各種特許を申請した。

3. 4 粘土粒子の可塑性評価法の確立へ向けて^{8),9)}

何故に板状カオリナイト質粘土練土が轆轤成形に適し、板状のセリサイト質粘土練土の可塑性は少し劣り、轆轤をひく時に「さくい」との表現がある？これを説明する必要があった。同じ板状粒子でもアスペクト比の違いは類推できたが、粒子表面の H₂O をどのように評価し説明するか？ 前述したように化学処理した粘土粉体の練土の束縛水の測定から処理による有意差は確認できた。さらに、表面物性からの有意差を直接測定することを試みた。例えば、粘土粒子粉体の湿潤熱や比表面積と粘土特性の関係、カオリナイトの結晶度との粘土特性の関係等は緩い関係があることはわかった。しかし、異物質問の H₂O に対する吸

引力の強弱を計る尺度がないことに気づいた。1980 年頃食品や繊維関係の方々が低温(−20℃~200℃) DSC 測定によって食品中の水の状態や繊維に付着した汗の状態を分析していた。測定方法については繊維高分子研究所の畠山立子主研に教授して頂いた。粘土粒子表面の H₂O の状態分析に DSC 測定は有効との直感を抱いた。しかし H₂O の状態分析には −20℃ では不十分と考え、液体窒素温度までの測定を行うことに腹を固めた。DSC 装置へ冷却容器をどのように装着すればよいのか、装置メーカーとの試行錯誤を約 1 年くらい続けた。一方、測定粘土粒子表面への H₂O 分子付着法の検討、付着時間の検討等にも数ヶ月を要した。さらに、測定した DSC 曲線の物理的解釈に悩んだ。特に、融解熱(量)および気化熱(量)から計算した水分量が一致しなかった。これは装置などが原因なのか？ 測定時間と熱量の出入りにセンサーが追従できないのか？ それとも物質表面に束縛された水分量なのか？ 判断に迷った。多くの粘土、アルミナ質粘土粉に H₂O 分子(水蒸気)を付着させた後に DSC 測定を行った。測定時間を変えることによって熱量移動に対してのセンサーの追従能力の問題は小さいと判断した。この熱量から求めた水分量の差を粒子表面の束縛水量(液体窒素温度まで下げても凍結できなかった水分量)と考えた(図 3-3)。

この仮説を基に化学処理した木節粘土、蛙目粘土、陶石質粘土および各種製法のアルミナ粉体の練土の可塑性試験法の乾燥重量(40℃−100℃)から求めた保水率(wt%)を縦軸に、横軸に DSC 測定から求めた束縛水量(wt%)を図 3-4 に示す。これより物質間において水分子に対する束縛力に違いがあることを明らかにした。さらに、化学処理においても同様に表面の水に対する束縛力は変わることが判った。この束縛水量を粉体比表面積で除すると水膜厚が算定できた。しかし練土の可塑性試験法から求めた保水率から計算した水膜厚は非常に小さい値であった。今後、DSC 測定から求めた水膜厚で議論する(表 3-3)。これより木節粘土のモデルを図 3-5 の様に作成した。

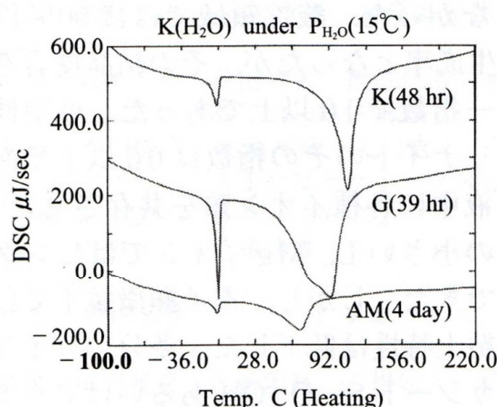


図 3-3 DSC 測定曲線(2℃/分]

K(48h): 15℃飽和水蒸気下 48 時開放置の木節粘土粉。

G(39h): 15℃飽和水蒸気下 39 時開放置の蛙目粘土粉

AM(4day): 15℃飽和水蒸気下 4 日間放置の天草生地粘土粉

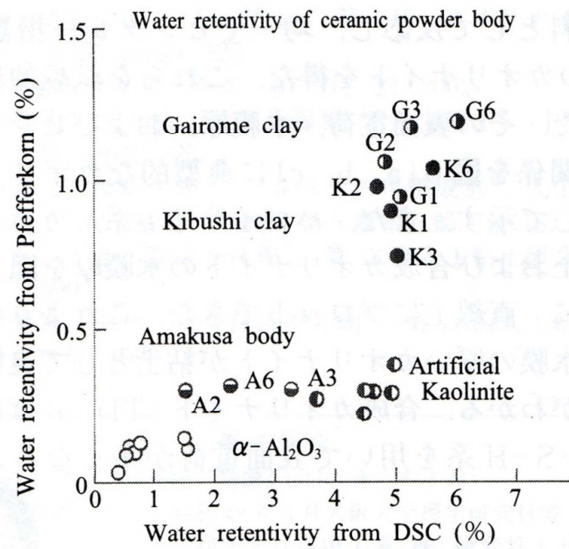


図 3-4 Pfefferkorn 法と DSC 法から求めた練土の保水率(%)

K6: 木節粘土粉, G6: 蛙目粘土粉, A6: 天草生地粘土粉, 化学処理: (1: HCl + H₂O₂, 2: HCl, 3: H₂O₂), 人工カオリナイト(ゾルーゲルから合成, カオリナイト化率 90% 前後の 6 ロット), ○: α-Al₂O₃:右側 [バイヤー法アルミナ] 左側(99.99%アルミナ)

表 3-3 束縛水の厚み(Å)

	Pfefferkorn	DSC
Plastic clay	3 ~ 7	11 ~ 25
Al ₂ O ₃	1.3 ~ 2.0	7 ~ 10
Artificial Kaolinite	1.0 ~ 1.6	9 ~ 10

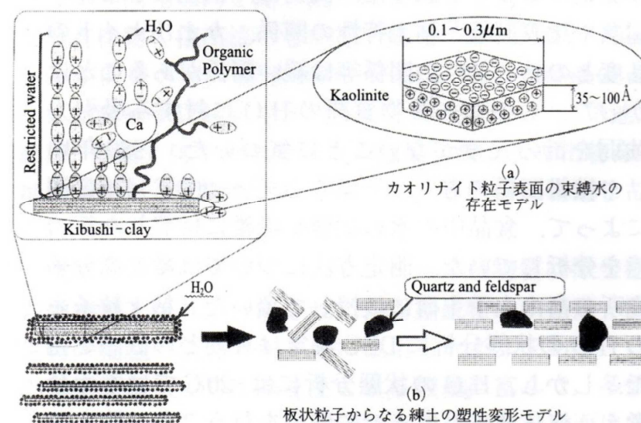


図 3-5 木節粘土粉粒子周辺の H₂O の存在状態モデル

第3章の参考文献

- 1) 芝崎靖雄, 人工粘土, **51**, 2-43(2001).
- 2) 前田武久, 芝崎靖雄, 熊谷哉, 粘土科学, **27** [2], 117-25 (1985).
- 3) 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 窯業協会誌, **92**[2], 77-82 (1984).
- 4) 芝崎靖雄, 堀尾正和, 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 渡邊栄次, 名工試報告, **32**, 61-68 (1983).
- 5) 芝崎靖雄, 水田博之, 北川邦晴, 丸山真一, “酸化物系原料を用いるセラミックスまたはセラミックス材料の製造方法” (特願 62-322952) 特許-1863372.
- 6) 水田博之, 小田喜一, 芝崎靖雄, ニューセラミックス, **3**, 87-94 (1990).
- 7) 芝崎靖雄, 竹内辰郎, ニューセラミックス, **5**[6], 55-60(1992).
- 8) 芝崎靖雄, 前田雅喜, 西岡明裕, 刀根如人, 粘土科学, **32**[2], 78-85 (1992).
- 9) 芝崎靖雄, 人工粘土研究会編, “人工粘土”, 第5章 “可塑性” 137-64 (1999).

4. 粉体と H₂O の関係——練土

セラミックスの製法における各工程の概略は図 4-1 に示すように, 各種微細粒子から成る粉体と水の混合を均一に行うことにより得られる泥漿, さらに泥漿を脱水して得る練土を成形後, 乾燥, 仮焼, 焼成の工程を経て, 共存した H₂O 及び有機物(天然, 合成)を水蒸気や CO₂ に変えて焼結体を得る. 1970 年頃までは, 焼結体の評価を中心にセラミックスの研究がなされた. その一つの原因は, 主役の H₂O と微(粉体)粒子の相互作用を充分把握できず, アンタッチャブルの世界として知られ, いわゆる泥沼的現象として放置された. 著者は, 1975 年頃からこの問題を正面に据えて, 15 年位で解明し, その成果を活用した新産業も創生したので, 1 例として天然の微粒子のカオリナイト Al₂Si₂O₅(OH)₄ 粉の粘土系の粘土練土を中心にして記す.

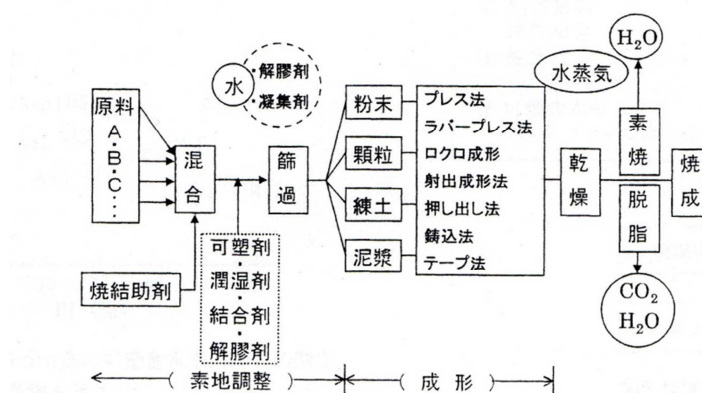


図 4-1 セラミックスの製造工程

4. 1 粘土練土の成形体中の水分の定量化

適当な含水率の粉体－水系の練土で定形の成形体(33mm ϕ , $h_0=40\text{mm}$)を一定の加重(1192g の円板を 186mm の高さから落下)で変形させて, 変形後の高さの比(h_0/h)が 3.3 になる含水率をもって, ある粉体－水系から成る練土の可塑含水率と定義する Pfefferkorn 法がある¹⁾. この測定法を種々の粉体に適用してみた. 例えば, 蛙目(カオリナイト質)粘土粉(比表面積 $\approx 42.3\text{m}^2/\text{g}$)と酸化鉄粉($\approx 7.2\text{m}^2/\text{g}$)及び長石粉($\approx 1.0\text{m}^2/\text{g}$)の 2 系列の練土の可塑含水率を測定した結果を図 4-2 (a)、(b)に示す. この実測値を図解すると図 4-3 に示すように 3 つのタイプの球粒子の充填法から考えることができる. 蛙目粘土粒子の平均半径 r_f が長石粒子の平均半径 r_c との関係が $r_f \gg r_c$ との場合と, 酸化鉄粒子の平均半径 r_c との関係が $r_f \approx r_c$ の場合が想定される. それぞれの粒子半径とする球粒子が空間を埋めたときの空隙率を計算することが出来, これを図 4-2 に実線で表した. 実測値は空隙率の計算値と類似したパターンを示している. この可塑含水率は粒子－粒子が接触する付近の空隙率を表すことを暗示している²⁾. この結果は, セラミックス以外の粉体を取り扱う分野にも適用できるのではないかと考え, 1983 年頃, 世界で開発された高純度アルミナ粉のタップ密度と Pfefferkorn 法の可塑含水率を測定し, 図 4-4 のような相関関係を得た. タップ密度は粒子間の接触限界における容積を示すことから, 逆に空隙率との逆相関になる. 化学工業や粉体工学で用いる粉体評価法はセラミックスの可塑含水率測定と同じことを評価していることがわかった³⁾(図 4-5 参照).

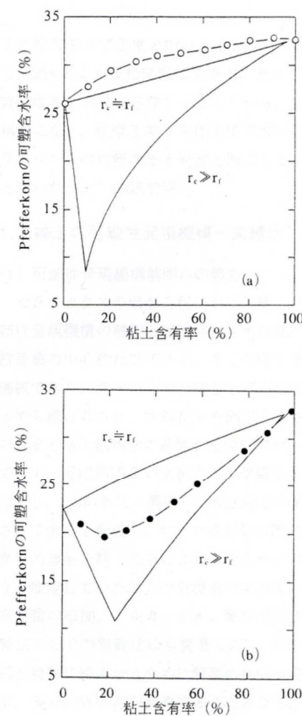


図 4-2 (a) 蛙目粘土粉(比表面積 $\approx 42.3\text{m}^2/\text{g}$)と酸化鉄($\approx 7.2\text{m}^2/\text{g}$) 及び (b) の長石粉($\approx 1.0\text{m}^2/\text{g}$)からなる練土の Pfefferkorn 法の可塑含水率(PI)と粘土粉の含有率の関係

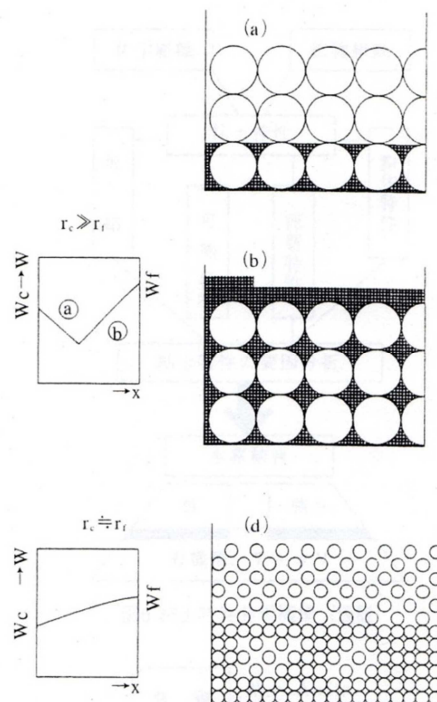


図 4-3 半径の異なる球状粒子の充填方式における空隙率 ($\sim$ PI) 曲線, W は含水率を示す.
 [① $r_c \gg r_f$ 時 (a)粗粒が多い場合, (b)微細粒子が多い場合, ② $r_c \approx r_f$ 時の (d)充填モデル]

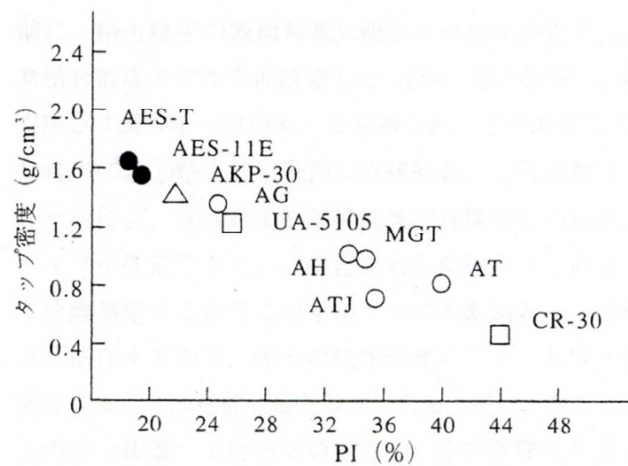


図 4-4 タップ密度と Pfefferkorn 法の可塑含水率(PI)の関係
 (記号はアルミナの商品種を示す)

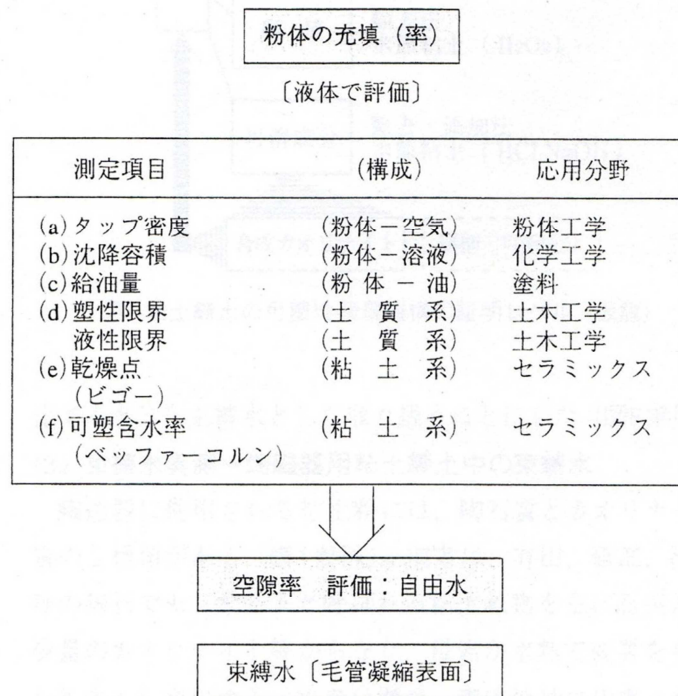


図 4-5 粉体－水系の取り扱い方

4. 2 練土の可塑性発現機構－束縛水(水膜)

(1) 可塑性発現機構解明への努力

セラミックスの成形工程における練土(俗に粘土)の可塑性発現機構の解明と可塑性付与策の発明は、昔から陶磁器産業の中心的命題であり、多くの陶工達の工夫と失敗の連続であり、累々たる屍が積み上げられてきた。近代になっても繰り返され、微細粒子を同定する粉末 X 線回折装置の進歩と粘土鉱物学の進展した 1950 年代に至っても解明はできず、泥沼的現象の実例として学協会から放置された⁴⁾。しかし、1960 年代に奥田らは粘土粒子の周りに H_2O が束縛されて水膜を形成し、ロクロ成形等の際に粒子一粒子間の直接的接触を防ぐことにより可塑成形が可能になるのだらうと推定していた。この束縛水の増加策として、腐植等の有機物の添加、アルカリイオン類等の添加効果、粘土粒子製法としての粉碎法にも言及した⁵⁾。当該分野は種々の要因が複雑に絡み合うために解明の糸口も見出すことができず、多くの研究者が放棄することとなり、例えば、ニューセラミックス等の分野への転向となり、前記のように揶揄される言葉が学協会に横行することになった。

(2) 可塑性発現機構解明へ向けての仮説設定

著者らは、この水膜を実証するための計量化策を考える前に、粘土粒子の表面荷電に吸引された H_2O 分子による水素結合形成モデルを仮設定した(図 4-6、図 4-7 参照)⁶⁾。練土中の H_2O は通常水(自由水)と束縛された水が共存しており、束縛水には ① 粘土粒子表面に

直接結合，② 可溶性イオン類と水和結合，③ 共存する腐植酸等の有機物との結合，等のタイプが推定できた．この自由水と束縛水をどのようにして分離測定するか？ この手法として水素結合は温度に大きく依存するので，練土の乾燥温度を工夫すれば，両者を区分することは可能になるはずである．更に，ロクロ成形は人の手(体温)で行っていること，及び各種成形法も室温で行っていることから考えて，セラミックスの成形時の温度は 40℃位まで上昇すると推定した．そこで 40℃までの乾燥で気化する水分を自由水，40℃～100℃での乾燥操作で気化する水分を束縛水として取り扱うことにした(図 4-8 参照)．

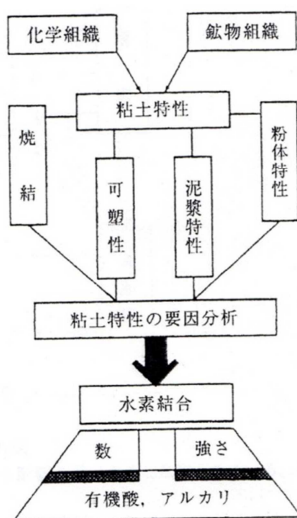


図 4-6 粘土特性発現機構(仮説)

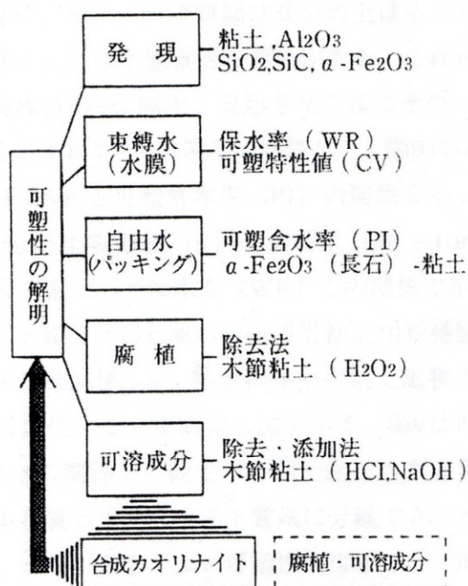


図 4-7 粘土練土の可塑性発現機構の証明レベル(仮説)

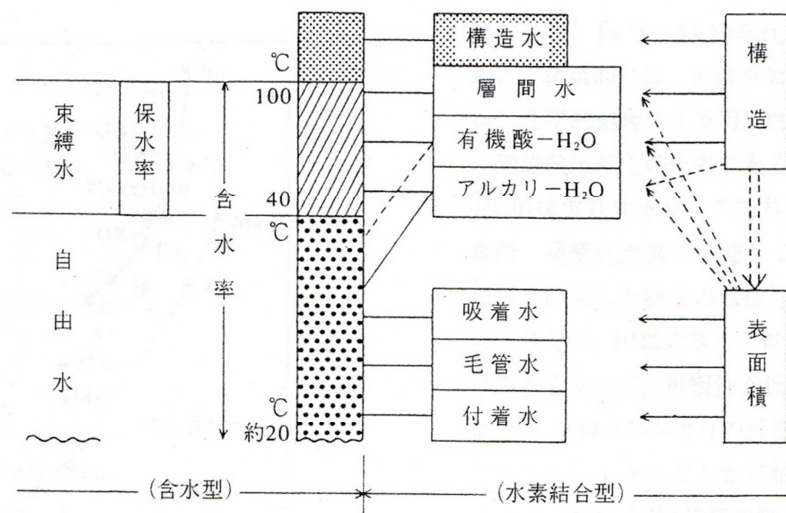


図 4-8 粘土の可塑性発現とその評価法のモデル図.

可塑性は練土中の粘土鉱物表面以外にアルカリ等の可溶性イオン類，腐植(有機物)等から影響を受けることが知られている．これらを束縛水との関係をモデル化し，含水系の表示法と対応させている．

(3)束縛水実測－陶磁器用粘土練土中の束縛水

陶磁器に使用される粘土粉には，陶石質とカオリナイト質の 2 種類がある(表 4-1 参照)。前者は，有田，砥部，出石等の陶石でセリサイトと呼ばれる粘土鉱物を主に石英及び少量のカオリナイト等からなり，母岩が水熱で変質を受けた鉱床から産出する．後者は瀬戸，東濃地域に代表される陶磁器産地のカオリナイト質粘土で，火成岩等が風化作用によって，カオリナイトに変化し，下流の池や湖沼に濃集堆積した鉱床から産出する．そのカオリナイト質粘土は，カオリナイト，石英を主成分に少量の腐植(植物が腐って土中に埋没してきた有機物)等からなる．これらの粘土練土の特徴には，有田の土はクサイ(可塑性が悪い)と瀬戸のロクロ師は言い，有用のロクロ師は瀬戸の土はネバイ(可塑性が強すぎる)と言う感覚的な評価がある．これら粘土練土を Pfefferkorn 法に順次，変形させた後にその一部を 40℃(3 日間)，100℃(2 日間)で乾燥した．図 4-9 には粘土粉の比表面積(S)と可塑含水率(PI)の関係を示し，図 4-10 には粘土粉の比表面積(S)と束縛水(40～100℃乾燥)量を含水率表示した保水率(WR)との関係で示す．

カオリナイト質及び陶石質の陶磁器用粘土 20 粉種類の練土の PI，WR と表面積(S:粘土粉体中の粘土鉱物の含有量にほぼ比例する)を測定し図を示す．図 4-9 は可塑含水率(PI)－S の関係で，練土中の粘土鉱物の含有量が変動しても，陶石質とカオリナイト質系に分離できることを示している．また，練土でよい可塑性を得るのに，陶石質粘土練土は多くの水分(潤滑剤～自由水)を必要とすることがわかる．これは，前記したように，ロクロ師の感覚的な評価を裏付けたことになる．図 4-10 は，保水率(WR)－S の関係を示し，練土中の粘土

鉱物が増せば、WR も比例的に増加することを示している。この場合、練土中の粘土鉱物種に対応(表 4-1 参照)するように、① 陶石質のセリサイト(絹雲母を主とする)粘土鉱物系と、② 陶石質の混合層(1 つの粘土鉱物の結晶構造中に、2 種類の粘土鉱物の構造規則性を有する粘土鉱物)粘土系に分かれ、③ カオリナイト質の蛙目粘土(粘土原鉱中の大粒の石英が夜、灯火の下で蛙の目のように光を反射するのでこの名称が与えられている)と木節系粘土、④ カオリナイト質でモンモリロナイトが少量認められる木節粘土系にはっきり分離している。これは練土中の束縛水が粘土鉱物種に強く支配されていることを表している。以上の結果、粘土鉱物表面の束縛水は、乾燥条件を設定すれば評価できることが明らかになった⁷⁾。しかし、この乾燥法から求めた値は原理的には正しいが、現実には、1975 ～ 1980 年代の乾燥機の温調が不十分なために、結論的には、自信を欠いた。

表 4-1 陶磁器用粘土の分類と構成粘土鉱物

粘土の分類		試料名	粘土鉱物種の量比	
カオリナイト質粘土	木 節 粘 土 (含モンモリロナイト)	Sh	K>>M	Org
		Ig	K>>M	Org
		B	K>>M>G>S	Org
	木 節 粘 土	KN	K	Org
		Ks	K	Org
		E	K>S	Org
	蛙 目 粘 土	GH	K	Org
		Gsh	K	
		GB	K	
		GK	K	
		GW	K	
陶石質粘土	混 合 層 粘 土	Iz	T>>K	
		Oo	M/I>>K	
	セリサイト質粘土	Ma	S>>K	
		Ab	S>>K	
		Ac	S>>K	
		MA	S>>K	
		MB	S>>>K	
		MC	S>>>K	

K：カオリナイト M：モンモリロナイト
G：ギフサイト S：セリサイト
T：トスタイト Org：有機物
M/I：モンモリロナイト-イライトの混合層粘土

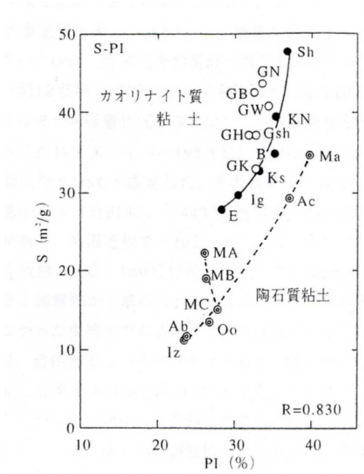


図 4-9 可塑含水率(PI)と比表面積(S)との関係

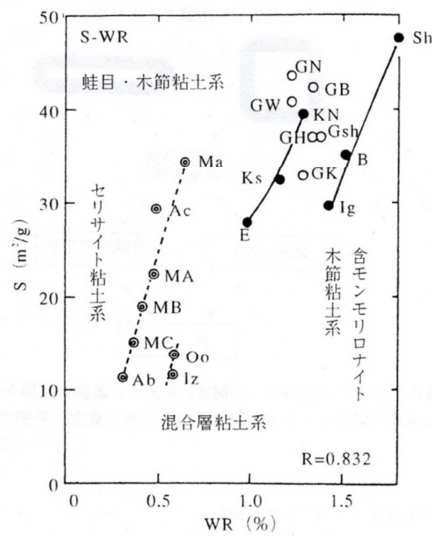


図 4-10 保水率(WR)と比表面積(S)の関係

(4)化学的処理による可塑性の低下

陶磁器用粘土の代表である木節粘土(植物起源の腐植が4%前後混在する粘土の総称で、一般に可塑性がよい)を塩酸、過酸化水素で処理して、アルカリ等の塩類及び腐植等を除去した練土の可塑性を測定すると、処理前のものに比較して、PIは大きく、WR、CV($\approx \text{WR}/\text{PI} \times 100\%$)は小さくなって、可塑性が低下することがわかった(図4-11参照)。腐植とアルカリの可塑性に及ぼす効果は、腐植の方がはるかに大きいことを立証した⁸⁾。更に、堆積成因カオリナイト質粘土系4種類の陶磁器用粘土練土を1%、4%シュウ酸溶液で脱鉄水洗後、その練土の可塑性が低下していることが判明した⁹⁾。化学処理後に、NaOHを少量添加で可成復元できることもわかったが、H₂O₂処理では復元不可能であった^{8), 9)}。

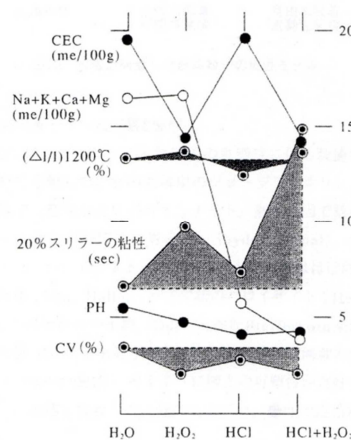


図 4-11 化学処理した木節粘土の可型特性値(CV)と他の測定値の関係
($(\Delta I/I)1200^\circ\text{C}$ は焼成収縮率を示す)

4. 3 粉体粒子表面吸着水の熱測定とそのモデル

粒子表面の水膜に相当する水分は、乾燥において時間と温度を十分に制御できれば計測可能となっていたが、得られた WR (保水率)相当水分量を比表面積で除すると水分子の大きさより小さい水膜厚となり、完全にこの方法では水膜現象を把握できていないと判断し、より実体に近い水膜厚の測定法を探し、1980 年代、繊維や食品工業で用いられていた DSC (示差走査熱量計)測定を活用することにした(図 4-12 参照). 測定において木節粘土粉体を図 4-13 に示すようなモデル吸着状況を作り出して、蒸気吸着を充分させた後に液体窒素温度 (-195.8°C)まで冷却して、その水の凝固熱を DSC で測定した. その結果、 -10°C 付近で凍る過冷却水(自由水)、 -44°C 付近で凍る弱い束縛水による発熱と、昇温過程で $-20^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 付近にかけての融解による吸熱と $0^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 付近での気化熱が観測された. 気化熱と融解熱から求めた水分量に差があり、この差が凍結しなかった束縛水であることがほぼ確定できた. 練土中には、自由水と 2 つの束縛水があるが、微粉体の比表面積で除した凍る束縛水の厚みは $1.5\text{\AA}$ となり水分子より小さいことから粒子間に入った弱い束縛水ではないかと当時推定した. 一方、多くの可塑性粘土類の凍らない束縛水の厚みは $20\text{\AA}$ 前後であることが算出でき、陶石質粘土は $13\text{\AA}$ 前後の値となった(表 4-2 参照).

表 4-2 には、カオリナイト質練土の可塑性に係る数値等をまとめて分類した. 紙の充填用のジョージアカオリン、堆積成因で可塑性が良好のカオリナイト、熱水成因で結晶性が良くて練土の可塑性の劣る Kln (hydrothermal)、カオリナイトとハロイサイト(カオリナイトと組成はほぼ同じ)の混合体: Kln, Hallo., パイプ状のハロイサイト: Hallo.(pipe)のそれらの水膜(D_{UF})と前記 Pfefferkorn 法に準じた水膜(D_B), WR 等が示してある. 概略して両者の水膜が大きいものが図 4-14 に示すように練土の可塑性が良好であることが実体と合致した. 傾向としては、●印で堆積成因の IG, B, MG, SK, HS, GH, GB, KN, NA 等は、練土の可塑性は良好であるが、G および GE は水熱合成で結晶の良好なカオリナイトである. 一方、○印のハロイサイト系の練土は、可塑性は良くなく、更にパイプ状のものは融解熱に伴う吸熱ピークは二重に現れた. これらのことから次の重要な 2 点を認識した¹⁰⁾. ①カオリナイトは結晶度合いの悪いものほど、可塑性が良好である. 推察であるが、表面荷電が多く、結晶構造が乱れた(俗称酔った)カオリナイトの方が水膜を厚くできて可塑性粘土粉として重要である. ②粒子内に細孔を有すると練土系に束縛水が多くなるのでは? 粒子内細孔を $100\text{\AA}$ 以下の多孔体を作成すれば、水蒸気の毛細管凝縮を起こして見掛け上の束縛水量を多くすることができるのでは? との研究方針が新たに発生した.

以上をまとめると、水膜の実証と計測は酸化物粉体について押し進め、現在では、物質の種類間の練土の可塑性の良否、粒子形状による良否も言及できるようになっている. 更にカオリナイトの結晶の乱れを導入する合成法も確立でき¹¹⁾、人工粘土用カオリナイト粉の提供も可能になっている. また、可塑性発現モデルを提示できるようになり、可塑性付与法も提供している¹²⁾. 一方、細孔を多く有した粉体粒子を追求し、 $50\text{\AA}$ 以下の細孔を有

するアロフェン粉体を見出し、これを自律型調湿壁材に活用することを提案し、省エネ型の自律型調湿壁材という新しい産業分野を創出した¹³⁾。これらは単に、粉体と水の相互作用を研究したことにより発掘できた。また、DSC 装置において、液体窒素温度までの低温測定法を開発したことによって粉体の束縛水を定量化することに成功し、微粒子表面の水膜を把握することが進んだことを付記する。

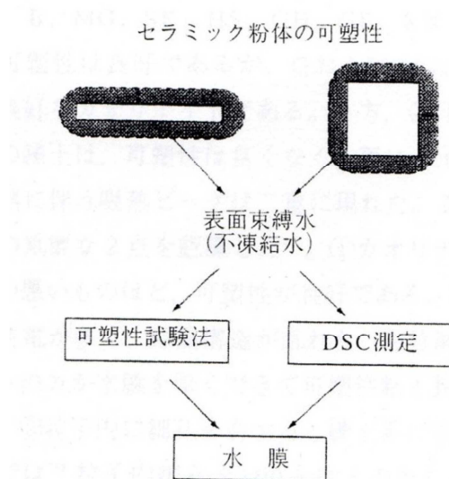


図 4-12 粒子周辺に吸着した水分(束縛水)の概念モデルとその定量化法との関係
(定量化水分を比表面積で除すると水膜の厚みが算出できる)

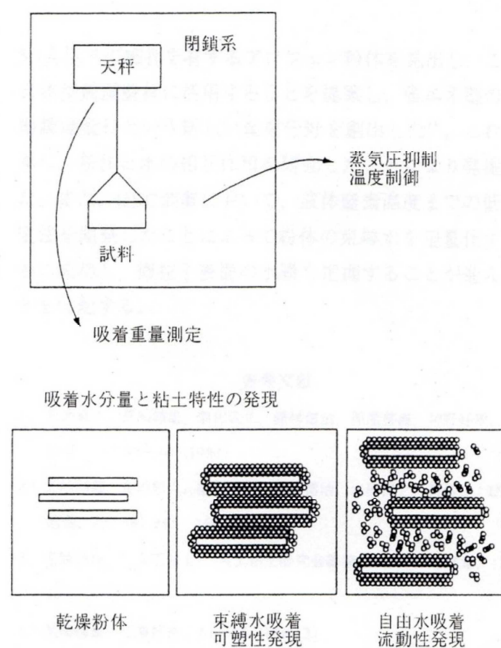


図 4-13 水蒸気吸着した粉体粒子の周囲モデル

表 4-2 カオリナイト質粘土の可塑性を表す数値項目のまとめと分類

	Handling	WR (%)	CV (%)	D _B (Å)	D _{UF} (Å)	DSC peak Double
Kln. (sedimentary)	◎	1.13-1.53	3.49-4.86	4.6-7.0	15.1-21.7	—
Georgia kln.	△	0.27	0.88	2.7	12.1	—
Kln. (hydrothermal)	△～○	0.25-0.34	0.79-0.81	1.1-3.5	9.7-16.8	—
Kln.Hallo.	△～○	0.23-0.93	0.57-3.26	1.4-4.0	13.0-17.8	—
Halloysite (pyape)	△～○	0.60-1.36	1.87-4.66	2.5-42	12.9-17.1	○

Handling ◎ : good ○ : medium good △ : no good

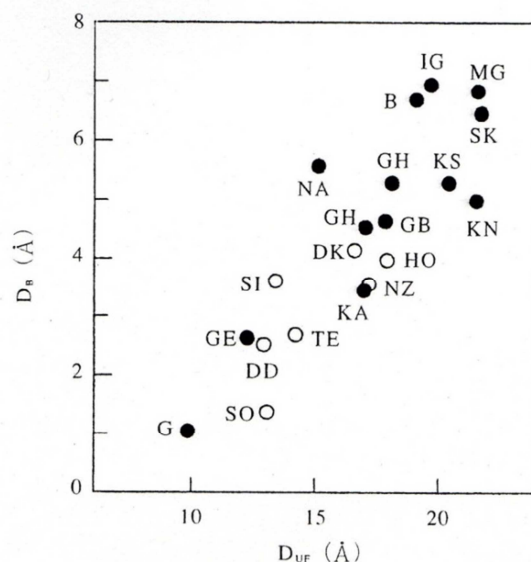


図 4-14 カオリナイト質粘土の不凍結水膜厚(D_{UF}) と束縛水膜厚(D_B) との関係
(●: カオリナイト粘土、○: ハロイサイト)

第 4 章の参考文献

- 1) 金岡繁人, 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 照屋善義, 神野好孝, 粘土科学, **21**, 37-46 (1981).
- 2) 芝崎靖雄, 金岡繁人, 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 粉体および粉末冶金, **27**(8), 265-260 (1980)
- 3) 芝崎靖雄, “人工粘土”, 人工粘土研究会編発行 (1999) 第 5 章, 139-143.
- 4) 芝崎靖雄, 工業技術, 61-65 (1985.2).
- 5) 奥田 進, 粘土科学, **8**, 14-23 (1968).
- 6) 芝崎靖雄, “人工粘土”, 人工粘土研究会編発行(1999) はじめに, 2.
- 7) 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 窯協, **92**, 77-82 (1984).
- 8) 前田武久, 芝崎靖雄, 尾崎義信, 柴田正三, 粘土科学, **26** (3), 151-156 (1986).

- 9) 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 芝崎靖雄, 粘土科学, **27** (3), 135-146 (1987).
- 10) 芝崎靖雄, 前田雅喜, 西岡明祐, 刀根如人, 粘土科学, **32**, 78-85 (1992).
- 11) 芝崎靖雄, 加守雅信, セラミックス, **27**, 740-746 (1992).
- 12) 芝崎靖雄, 竹内辰郎, ニューセラミックス, **6**, 55-66 (1992).
- 13) 芝崎靖雄, セラミックス, **37** (4), 317-321 (2002).

5. 板状粒子合成法の開拓

5. 1 酔ったカオリナイトの合成法の探索とその評価^{10)・12)}

カオリナイトの合成は一般的には水熱法であり, その生成率は出発原料(ゾルーゲル, アロフェン, 火山灰, けいそう土, に不足組成成分などを添加)および反応溶液の酸性, 中性, アルカリ性により検討されていた. 一部はトポタクティック反応として雲母, 海緑石, 緑泥石, 長石類などが検討されていた. いずれも, 成因論に関わる研究が主体であった. 筆者らのように粘土練土に必要な量(3kg 以上)の大量合成を試みた報告は見あたらなかった. 酸性領域ではほぼ 90%以上のカオリナイト生成率となったが, その結晶度合を表示するヒンクレイ指数で 1.0 以上であった. 可塑性の良好な風化カオリナイトのその指数は 0.6 以下である. そこで反応溶液中に各種イオン類を共存させたところ, イオン半径の小さい Li, Mg イオンではヒンクレイ指数を小さくできた. しかし電子顕微鏡下では厚い粒子となり, 粘土特性は低下した. 多分, カオリナイト結晶のシリカシート Si-O-OH あるいはアルミナシート Al-O-OH 内の空間に陽イオン半径の小さいイオンが不規則に入り, 原子配列を乱したと解釈した. これらのシート内の原子配列に乱れを発生させるために AlCl_3 の水熱溶液中で Al イオンを含んだ C-S-H を出発原料として反応し, 均一でヒンクレイ指数約 0.6 以下のカオリナイトを得た. これらを試験的に供給販売した. その表面電荷, 水膜厚, およびヒンクレイ指数の関係を図 5-6(a, b, c)に典型的なカオリナイトと比較して示す. また, ハロイサイト系, カオリナイト系粘土および合成カオリナイトの水膜厚を図 5-7 に示すように, 直線上にプロットできた. これより束縛水つまり水膜の厚いカオリナイトが粘土として良好であることがわかる. 合成カオリナイト(TD-5)は出発原料に C-S-H 系を用いて表面電荷が多くなるように原子配列を乱した物で, そのヒンクレイ指数 ≈ 0.6 以下で, 他はゾルーゲルを用いたヒンクレイ指数 ≈ 1.0 以上のカオリナイトである. 管状ハロイサイト系(貞宝, アルジェリア, 蘇州等)でも, その管径が μm 以上のハロイサイトは板状カオリナイトと同等の水膜厚を DSC 測定に基づいた計算から得られるが, 厳密には融解熱や気化熱ピークは 2 本以上あり, それらの平均化された熱量であった. このカオリナイト系の相関線より保水率から算出した水膜厚が大きい場合は試料中にモンモリロナイト, 腐植やアロフェン等の含有量が多い傾向を示した. この判断が自律型調湿材料の開発の 1 つの視点になった.

TD-5 粉を通常の磁器配合に合わせ, ニッコーの生産ラインに流して, 生地, 熟成, 湿式プレス, 機械輾轆成形, 乾燥, 施釉, 焼成後のコーヒーセットは, 非常に透明性, 白色度

の良い製品となった。しかし TD-5 粉の製造コストは当時 1kg が当たり約 10,000 円、天然木節粘土の値段はトン当たり約 60,000 円であり、販売は放棄した。

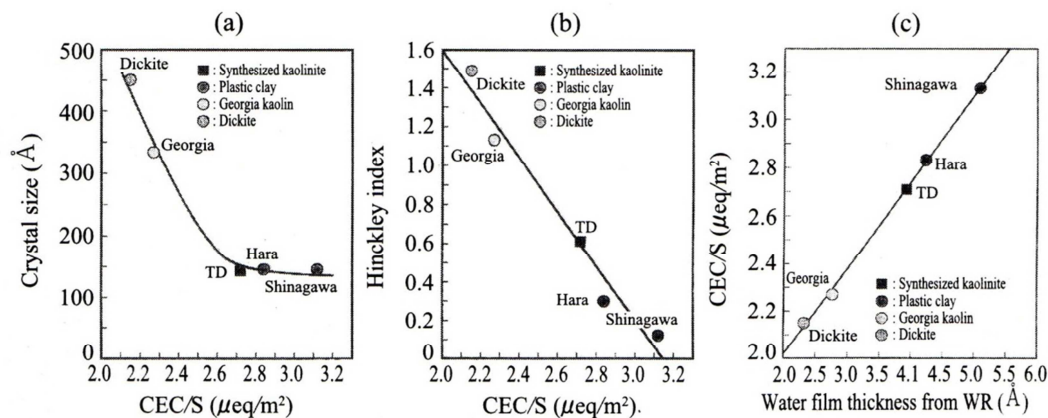


図 5-6 人工粘土用合成カオリナイト(TD-5)の評価

(a)結晶子の大きさと表面荷電密度の関係。(b)ヒンクレイ指数と表面荷電密度の関係。
(c)Pfefferkorn 法から求めた保水率(WR)基準の水膜厚と表面荷電密度の関係。

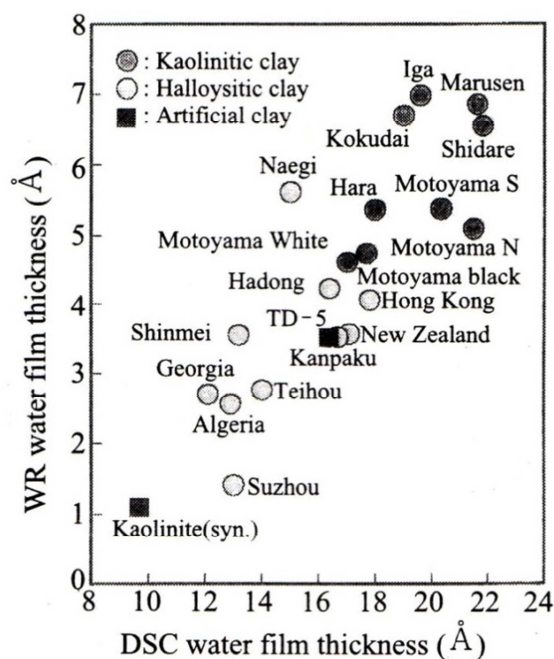


図 5-7 WR と DSC 測定から計算した水膜厚の関係

●: 木節粘土, 蛙目粘土 灰色○: ハロイサイト系粘土, 他の粘土鉱物を含む, ■: TD-5 は人工粘土用. 他はゾルーゲル法で合成したカオリナイト.

5. 2 板状アルミナ粉の合成と水可塑成形¹³⁾

板状アルミナの合成の研究は古くから多くの方々によって行われてきたので、筆者らは板状アルミナ練土が可塑性のある様な粉体の大量合成を黙示した。YKK のアルミサッシ製造工程から排出される $\text{Al}(\text{OH})_3$ スラッジを出発原料に用いてアスペクト比が高い薄板状 α - Al_2O_3 粒子で、粒子径分布の揃うように添加剤を検討し、その合成法を YKK と開拓した。

この粉体に前記した多糖類をスラリーに添加混合した後、フィルタープレスで絞り、ケーキをセラミックス応用部加工技術研究室でセラミックス水可塑成形技術研究組合の研究生と作り、それをニッコーの小型生産用真空土練機に入れて生地を作製し、熟成後、機械輾轆、湿式プレス成形を行った。乾燥後、焼成、施釉、焼成により各種形状のプレート、コーヒーセット等のアルミナ単味の磁器の作製に成功した。余談であるが板状アルミナは現在、化粧品用体質顔料としてビジネスになっている。

5. 3 粒状セラミック粉の水可塑成型法¹⁴⁾⁻¹⁶⁾

多糖類を使用して、各種セラミック粉、活性炭などの押し出し成形は可能となっている。そのメカニズムをモデル化し、実体との整合性についての証明はほぼ終了している。

水可塑成形技術の開拓の経緯には天然粘土の分析に基づいた解析、粉体粒子表面の水に対する物理化学的視点を持ち込んだこと、食品工業界、医薬品工業界の常識を活用したこと、カオリナイトの大量合成法を検討および科学したこと、そして共同研究相手の企業の協力が多大であったことなどをあげたい。成形技術に関してセラミックス協会の寄与が小さい理由は、1980 年年会(横浜)で“木節粘土の可塑性”関連について発表した直後に、重鎮の大学教授(推定 55 歳)より“成形技術の研究をするには君は若すぎる(35 歳)”との見解に基づく叱責を受け、座長を度々困惑させたので、セラミックスの本質解明を年配者が行うとの不文律があると言わざるを得ないと解釈して活動の場を他へ移したためである。

第 5 章の参考文献

- 10) Y. Shibasaki, "Synthesis and Evaluation of Clays as Raw Materials", ©Techna Srl (1995) pp.13-22.
- 11) 芝崎靖雄, 渡村信治, 宮脇律朗, 山下芳孝, 加守雅信, 人工粘土研究会編, “人工粘土”, 第 4 章 “カオリナイトの合成法” (1999) pp.89-125.
- 12) 芝崎靖雄, セラミックス, **37**, 317-21 (2002).
- 13) 福田雄史, 人工粘土研究会編集, “人工粘土” (1999) 第 2 章 第 3 節, pp.21-25.
- 14) 小田喜一, 深草久幸, “アルミナの可塑成形” 人工粘土研究会編, “人工粘土” (1999) 第 5 章 第 6 節, pp.187-191.
- 15) 小田喜一, “水可塑成形技術” 第 43 回人工粘土研究会講演資料(1999).
- 16) 芝崎靖雄, “セラミック技術の方向” 第 41 回人工粘土研究会講演資料(1999).

6. 天然粘土と人工粘土

粘土とは、土壌様の粉体に水を加えた練土が可塑性(成形体を作ることのできる性質)を発現した粉体－水系を言う。粘土は物質定義ではなく物性定義を考えていただきたい。

また人工粘土とは、その物質に水を添加すれば可塑性を示す粉体－水系を言う。例えば、ゴム粘土、紙粘土、貴金属粘土、カオリナイト質粘土、セリサイト質粘土、アルミナ質粘土、炭化珪素質粘土等がある。

粘土の定義として“細粒な土状の天然物で、水で湿った状態で可塑性のあるもの”ともいう。土状という表現には、粉体粒子表面の有機物、交換性イオン類及び水溶性の付着物質も当然含まれる。また粉体の粒子径は一般に数 μm 以下である。水と粉体(天然、人工)からなる練土が、可塑性を示せば、この粉体を構成する主物質の粘土となる¹⁾。本稿では、天然のカオリナイト質粘土粉体及びカオリナイト質人工粘土(合成カオリナイト: TD-5)粉末を比較しながらこれらの諸特性について解説する。

6. 1 カオリナイトの多様性

カオリナイト(カオリン鉱物)は人類にとって最も身近な粘土鉱物であるが、その本性は我々の前に完全には開示されていない。カオリナイト質粘土からセラミックスは始まるので、まずカオリナイトの結晶構造、化学組成、表面物性、及びその粒子表面の束縛水、その練土の可塑性について触れた後用途の多様性について記す。

(1) 結晶構造

カオリナイト($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)の基本的構造は、 SiO_4 四面体シートと $\text{Al}(\text{OH})_6$ 八面体シートがそれぞれの頂点酸素を共有して交互に組み合わせ1:1型の層を形成したものである。この場合、八面体シートの(OH)基の全ては、四面体シートの酸素の全てと共有できないので、(OH)基は層の内と外に向って残ることになる。十分な大きさを有するカオリナイトの単結晶が入手できないこともあって、この層内のプロトンの位置決めは今日まで完了していない²⁾。また、この層の積み重ね方によって、カオリナイト、ディッカイト、ナクライトの多形が存在する。更に、この層間に H_2O (水)分子が規則的に入ったのがハロイサイトであり、周囲の湿度や温度により H_2O の出入りが可能となる。

このようにカオリナイトの基本的構造からもその多様性は十分に類推されるが、現実のカオリナイト粉末を評価するには、X線粉末回折法だけでは不十分であり、電子顕微鏡観察や熱分析等を併用することが必要とされる。一方、同一の尺度でカオリナイトの結晶度合いを評価したいとの要望は強く、多くの提案がなされているが、今日良く用いられているものに、ヒンクレー指数がある³⁾。板状のカオリナイトについては、表6-1に示すように、成因とヒンクレー指数の間にはかなりの相関性が見られる。例えば高温高压の熱水成因のカオリナイトのヒンクレー指数は高く、風化成因のものは逆に小さい。しかし、球状カオリナイト⁴⁾や管状、球状(たまねぎ状)ハロイサイトのそれはいずれも測定不能なほど小さく、

完全な結晶度合いを示す尺度にはなりえない。

表 6-1 カオリナイトのヒンクレー指数と成因及びその時期

試 料	ヒンクレー 指数	成因及びその時期
加 仙 蛙 目 粘 土	0.31	鮮新世の堆積粘土
丸 仙 蛙 目 粘 土	0.32	同 上
本 山 木 節 粘 土	0.38	同 上
合成カオリナイト	0.55~0.65	熱水条件 (250℃, 1 週間)
オーストラリア	0.65	ペグマタイト長石 の風化残留型
ジョージア(米国)	0.71	古第三紀~白亜紀 の堆積型
関白カオリン(特級)	1.44	熱 水 鉍 床
三 信 カ オ リ ン	1.47	熱 水 鉍 床

(2) 化学組成

カオリナイトと蛇紋石($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) は基本的な結晶構造は同じであり、両者の陽イオンを置換($2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+}$, 3Fe^{2+} 等)すれば、両者間に固溶関係が生じても不思議はない。特に鉄元素はアルミニウムのイオン半径に近いことからカオリナイトへの鉄イオンの固溶の可能性は高い⁵⁾。球状ハロイサイトでは、更にその可能性が高いことが指摘されている⁶⁾。最近では、鉄イオンを多量に含んだカオリナイトを合成したとの報告もある⁷⁾。

また Si^{4+} は微量の Ge^{4+} や Ti^{4+} との置換も可能であることから、現実のカオリナイトにおいては理想組成からのズレは十分に考えられる。

(3) 表面物性

カオリナイトの板状粒子表面には負の電荷が発生していることが知られているが、更に微量元素の置換があれば、その電荷分布の乱れは更に大きくなる。これを陽イオン交換容量(CEC)でカオリナイト質粘土粉末を測定すれば約十数ミリ当量/100g にもなる⁸⁾。この負の電荷を H_3O^+ で中和すれば、水素結合の介在により多量の水分子がカオリナイト粒子表面に引きつけられる。

この状態の水を束縛水と呼ぶ。また、この束縛水は1気圧下で 0°C 以下になっても凍結しないものである。この H_2O とカオリナイト粒子表面の相互作用が非常に強いことからレオロジー特性(可塑性, 分散性, 粘性)が顕著に発現すると考えられる。

(4) 束縛水と腐植や陽イオンの関係

可塑性(作業性, 特に成形体の保形性)の良好な粘土中のカオリナイトのヒンクレー指数は 0.3~0.5 である場合が多く、これらのカオリナイトは腐植(植物が粘土層に埋没して炭化が少し進行したものを言い、それが極端に炭化が進めば、亜炭等に変質する)や交換性の Ca

イオン等の 2 価イオンと共存することが多い。この粘土粉末を相対湿度 100% で H_2O をガス吸着した試料を液体窒素温度から 200°C の温度領域において、示差走査熱量計(DSC)で測定し、その融解熱、気化熱のそれぞれから算出した水分量の差から不凍結水量を求め、粉末の比表面積で除すると、水膜の厚みが計算できる。可塑性の良好なものは約 $20\text{\AA}$ 程度の厚みを示すが、木節粘土から腐楠を過酸化水素で分解除去し、希塩酸で交換性陽イオンや可溶性塩類を除去して粘土粒子表面を H^+ イオンに変えると、いずれも水膜の厚みは $4\sim 6\text{\AA}$ 程度低下する⁹⁾。同様に練土の可塑性試験法¹⁰⁾で $40\sim 100^\circ\text{C}$ で乾燥する水分量も減少傾向が認められ、これらの可塑性も悪くなる¹¹⁾。

可塑性発現に重要な要因は ①カオリナイトの本質である表面電荷、②表面近傍に共存する腐植、③表面近傍に共存する 2 価の陽イオン類などである。

(5) カオリナイトの特性と用途

カオリナイトの多様性を記したが、更に東海地域の粘土から得た情報を加えて図 6-1 に天然のカオリナイト粉末の特徴をまとめた。化学組成、結晶構造及び結晶度、微細な板状粒子表面の負電荷の発現とそれを中和する正電荷との相互作用に H_2O が深く関与してカオリナイトの物性が主に発現する。人為的には、表面の H_2O や H_3O^+ を除去して直接有機物と結合させて、高性能のフィラーとして用いられることもある(表 6-2)。カオリナイトは焼成中に分解してムライトとクリストバライトに変わり、耐熱性も有することになる。この結果、カオリナイトの用途は多岐にわたるが、セラミックス(耐火レンガ、陶磁器、特殊陶磁器、タイル等)用の原料が最大用途であり、次に製紙用が年間約 63 万 t 程度である。

いずれにしてもカオリン鉱物の用途は無意識のうちに、 H_2O 、有機質、共存イオンに取り囲まれたカオリナイト粉末の物性に基いている。

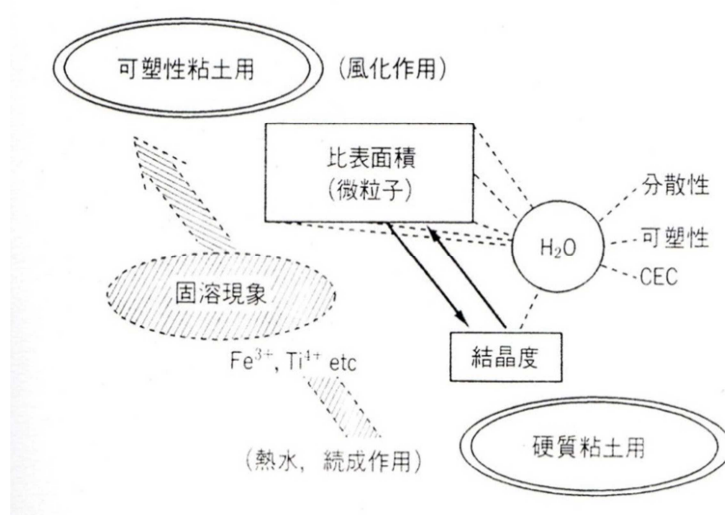


図 6-1 天然のカオリナイト粉末の特徴

表 6-2 カオリナイト(カオリン鉱物)の主な用途

用 途	主 な 使 用 製 品	主 な 用 途 と 効 用
製紙用コート材	アート紙等のコート材	印刷光沢、インク吸収、白色顔料等
陶 磁 器	洋食器、衛生陶器等	白色顔料、可塑剤、増量材等
化 粧 品	ファンデーション等	白色顔料、賦形剤、増量剤、皮覆剤等
医 薬 品	外用撒付材等	付着力等
農 薬 類	農薬	増量材等
合 成 ゴ ム	タイヤ等	耐久性等
樹 脂 用	シート用、テープ用	核形成剤、増強剤
ス ピ ー カ ー 等	スピーカー、との粉	保湿材
そ の 他	セメント、ペイント、食品添加物	主原料、増量材等

6. 2 天然・人工粘土粉末の分析値

人工粘土技術研究組合と名工試が合成したカオリナイト (TD-5) のヒンクレイ指数は表 6-1 に示すように天然粘土中のものより少し高めではあるが 0.7 以下である。この分析値を天然粘土と共に表 6-3 に示す。理論値に比較して SiO_2 成分がわずかに多く、少量の Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , Na_2O 成分が含まれる。これらは出発原料(珪藻土)中に含まれるもの及び微細な合成カオリナイトの分散・凝集操作に伴い天然粘土の水簸分級法(粘土原鉱に水ガラスを添加して粘土粉末を解膠分級し、粗粒子の長石、石英主宰を分離した後、凝集剤としてニガリを添加し、濃厚スラリーを得、これをフィルタープレスケーキとして得る方法) に準じた精製工程から入るものである。現在では Fe_2O_3 , TiO_2 成分をほとんど含まないものも合成可能となっている。図 6-2 には、各試料の Ig.loss と SiO_2 と Al_2O_3 成分のモル比(カオリナイト理論値 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$)の関係を示した。この結果、天然粘土に比較すれば TD-5 は、ほぼ理論値に近いことが判る。天然粘土粉末中には腐植、石英等が入っているためカオリナイト組成の理論値からはずれる。図 6-2 は水簸分級により SiO_2 (石英)を除去する精製の度合いが横軸に、縦軸の Ig.loss は有機物とカオリナイトの含有量の和を比例的に示している。図 6-3 には、高級磁器や電磁気用セラミックス原料として最も嫌われる Fe_2O_3 と TiO_2 成分の含有量を示している。TD-5 は天然品に比較して明らかに良好である。

表 6-3 合成カオリナイトと天然粘土の分析値の比較

名称 分析項目	本山水 節粘土 (原土)	本山水 蛙目粘土 (原土)	本山水 蛙目粘土 (水簸)	カオリナイト	
				試作品	理論値
SiO_2	48.62	77.69	49.65	47.42	46.54
TiO_2	0.69	0.64	0.60	0.12	
Al_2O_3	33.58	13.59	34.43	37.42	39.50
Fe_2O_3	1.02	0.71	1.04	0.19	
MnO	0.02	0.03	—	—	
MgO	0.22	0.13	0.25	0.14	
CaO	0.24	0.10	0.17	0.19	
Na_2O	—	—	—	0.10	
K_2O	0.72	1.38	1.19	0.03	
Ig. loss	14.89	5.72	12.66	13.48	13.96

(蛍光 X 線法(ビーダ)により wt% 表示)

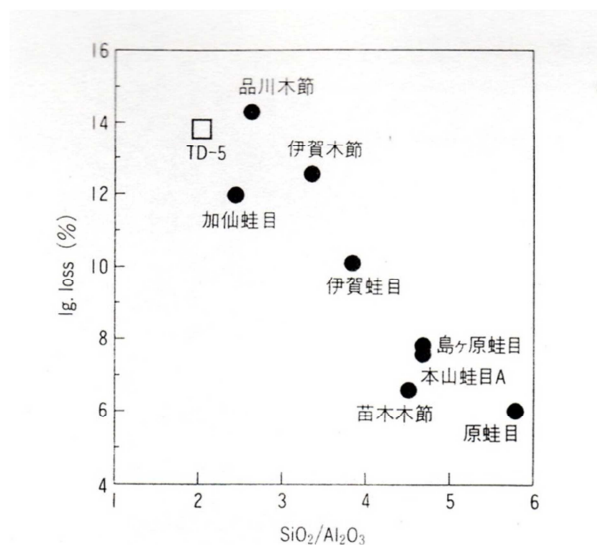


図 6-2 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5) 粉末のモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)と Ig.loss の関係

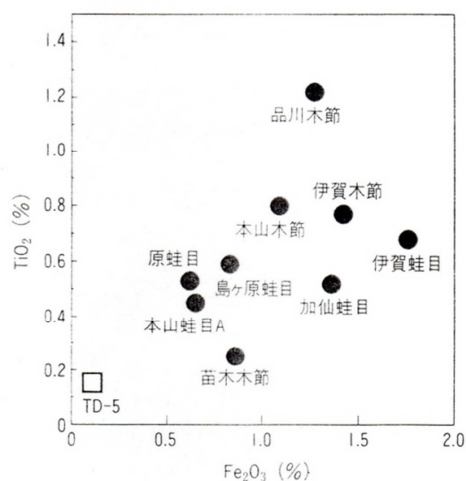


図 6-3 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5) 粉末の Fe_2O_3 と TiO_2 成分の関係

6. 3 天然・人工粘土の分級について

人工粘土用合成カオリナイト粒子の特徴を述べた後に天然，人工粘土の分級試験について述べる。

(1) 合成カオリナイト(TD-5)粒子の特徴

TD-5 と蛙目粘土粉末の電顕像を図 6-4 に示した。どちらも電顕下の観察では，ビーム照射と真空によってカオリナイトの各板状粒子内に脱水分解に伴い発生した水蒸気泡の跡が認められる。全体的には TD-5 の方が少し厚板状であり，その外形がシャープである。また，BET 法による比表面積(S)から，天然品に比較して TD-5 は微細粒子から構成されてい

ることが判る(図 6-5). これらに多量の分散剤を投入して粒度分布を測定すると図 6-6 が得られる. この結果より, TD-5 は粒径が $0.2\mu\text{m}$ 付近に揃った微細粒子から構成されていることが分かる. それに対し, 天然品は幅広い粒度分布を示している¹²⁾.

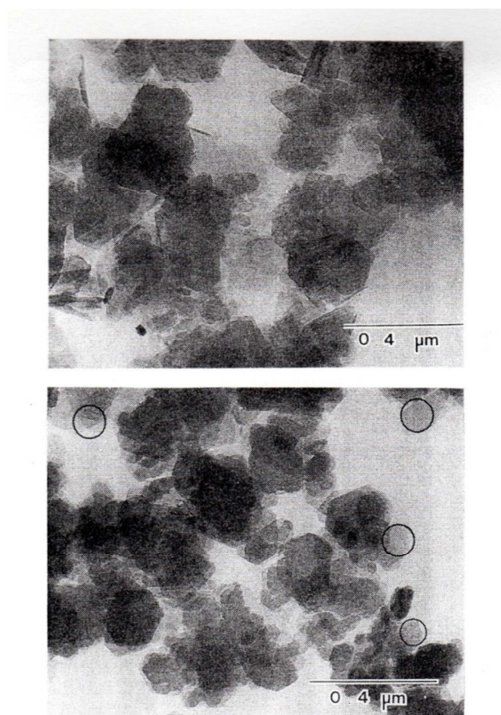


図 6-4 蛙目粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末の電子顕微鏡写真
(丸印内に発泡跡が認められる)

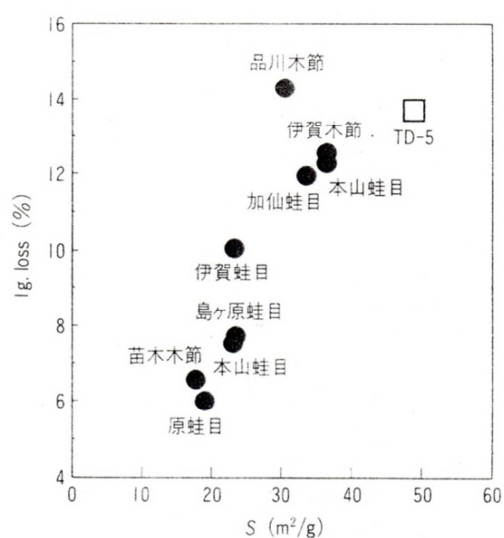


図 6-5 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末の比表面積(S)と Ig.loss の関係

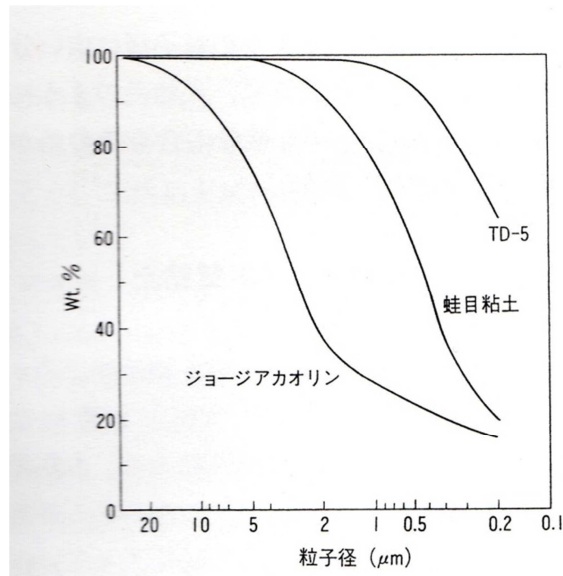


図 6-6 天然粘土及び及び合成カオリナイト(TD-5)の粒度分布図

(2) 天然カオリナイト質粘土の分級の問題点

瀬戸地域の蛙目、木節粘土原土(カオリナイト、石英、腐植等から構成)を多量に水簸分級し、それぞれに分画した試料の Ig.loss と比表面積(S), カオリナイトと石英の含有比(H_k/H_q), カオリナイトの結晶の厚み(t)の関係を図 7-a, 図 7-b に示した¹³⁾. 蛙目粘土 (GA) の場合, 精製度合いが高ければ, Ig.loss は増加し, カオリナイトの理想値の約 14%に近づく. 同様に S や(H_k/H_q)も増加する. 結晶の厚み(t)には, 精製度合いが高くなれば約 200 Å から 120 Å へと薄くなる傾向がある. すなわち, 精製度合いが高くなればカオリナイトの含有量が増加し, 更に, 微細なカオリナイトが多くなることを示している.

しかし, 木節粘土(K) の場合は, 腐植が蛙目粘土以上に多量に含まれるため, 分級操作中に特定の分画試料中に凝集して入り込むことが多く, GA のようには分級できないことが多々ある.

一方, 市販水簸粘土を遠心機を用いて分級した場合, 精製度合いが高くなると Al_2O_3 成分に対する TiO_2 成分のモル比は減少するが, Fe_2O_3 成分のそれは図 6-8 に示すように減少しない. これは微細なカオリナイトへの鉄イオンの固溶の可能性を示している¹⁴⁾. 更に, 電顕下の観察では, 蛙目粘土中の微細な定形のカオリナイトからは Fe は検出されなかったが, 不定形カオリナイトからは Fe が検出された⁵⁾. この不定形カオリナイトの由来は海緑石の風化によって生成したもので, Fe などの不純成分の混入の原因の一つであることが指摘されている¹⁵⁾.

このように天然粘土中のカオリナイトを分級し, 分画した各試料では, カオリナイトの形態, 化学組成, 結晶構造の均一性のあるものを得ることは不可能である. 更に天然品は, 入荷ロットごとのバラツキ, 腐植の結合状態の差異により, 長期にわたって μm 以下の均

一なカオリナイト粒子を入手することは困難である。

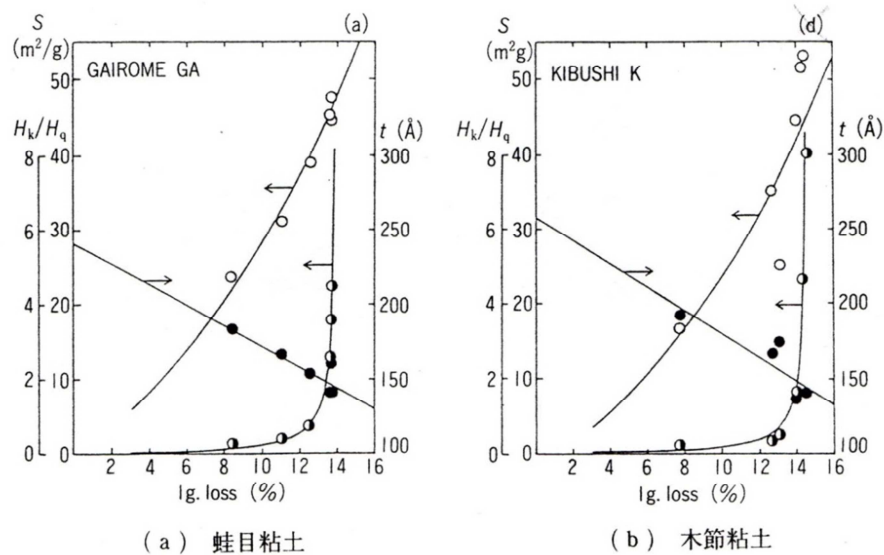


図 6-7 分級した粘土分画試料の $\lg. loss$ とカオリナイトの結晶の厚み(t), カオリナイト含有量と石英含有量の比(H_k/H_q), 比表面積(S) の関係. $\circ$ が表面積 S , $\bigcirc$ が H_k/H_q , $\bullet$ が t .

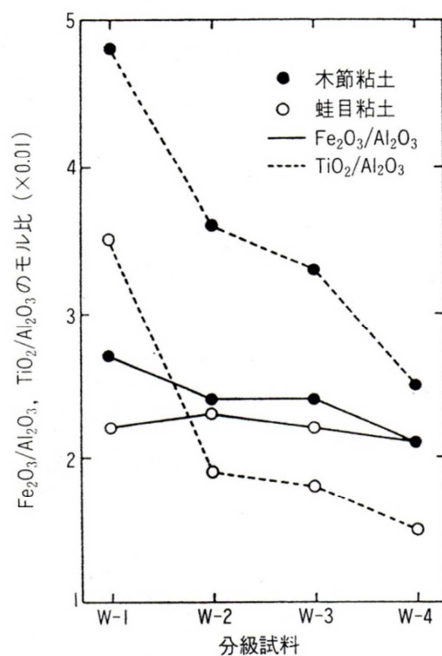


図 6-8 $Fe_2O_3/Al_2O_3, TiO_2/Al_2O_3$ のモル比と分級の関係

(3) 人工粘土の分級

TD-5 の粒子径は平均 $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、粒径の揃った定形カオリナイトである¹⁶⁾。これを天然の水簸粘土と同様に分級し、各分画した試料中の Fe_2O_3 、 TiO_2 成分の含有量について図 6-9 に示す。天然水簸粘土中の粒度のように大きなバラツキは人工粘土には認められない。これは人工粘土中のカオリナイトの粒子径に広い分布がないことを示すと同時に、天然品のように粒子径による Fe_2O_3 、 TiO_2 成分の含有量の差が少ないことを示している。

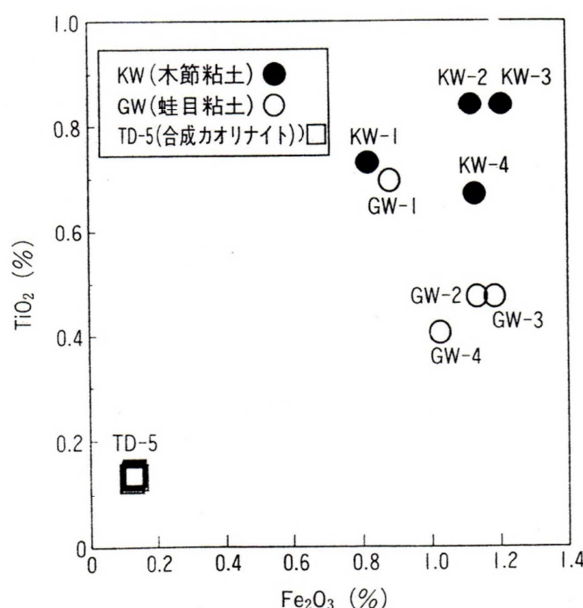


図 6-9 水簸粘土及び合成カオリナイト(TD-5) の分級試験(Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量の関係)

6. 4 カオリナイト質粘土

腐植とカオリナイトの含有量を相対的に示す Ig. loss と陽イオン交換容量(CEC) を図 6-10 に示す。これより、日本の可塑性粘土は、水簸精製の良否を別にすれば同じ系統になるようであり、人工粘土もなんとかその系統に入っているように見える。これに対して、熱水成因の関白カオリンや続成作用を日本のものより長く受けたジョージアカオリンはこの傾向からはずれるのが特徴的である。人工粘土には腐植が共存しないことやカオリナイトの含有量が 90%近いことが、天然粘土試料に比較して特異な存在となっている。

可塑性の表示法の一つとして、可塑特性値(Characteristic Value of Plasticity: CV)があり¹⁷⁾、カオリナイト質粘土においては CV の大きいものほど可塑性が良好となることを判断基準に据えれば、瀬戸産のカオリナイト質粘土の可塑性より TD-5 からなる人工粘土は少し劣る(図 6-11)。しかし、これに腐植等の保水剤を添加し熟成すれば同様なものが得られることが十分に期待される。

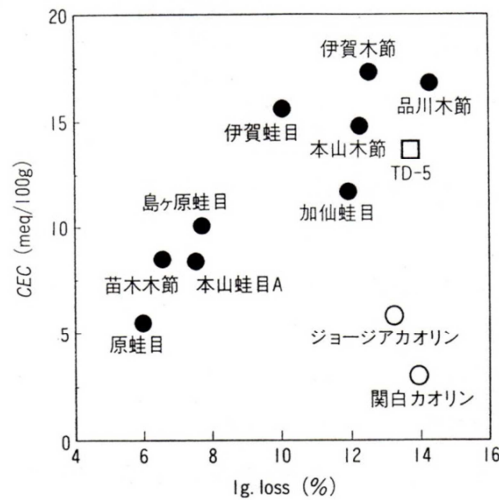


図 6-10 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末の CEC と lg.loss の関係

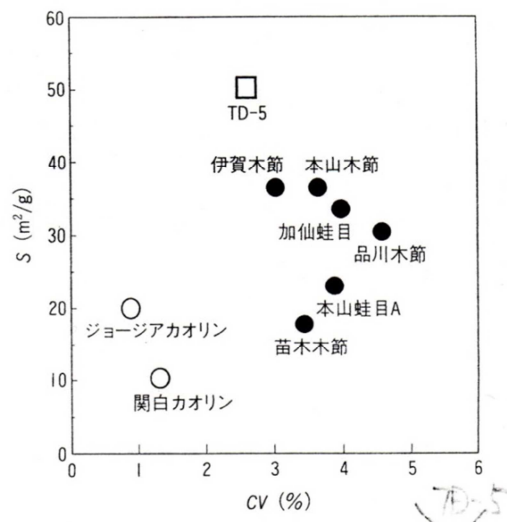


図 6-11 天然粘土及び合成カオリナイト(TD-5)の比表面積 (S) と可塑性値 (CV) の関係

第 6 章の参考文献

- 1) 芝崎靖雄, セラミックス, **26**, 298-303 (1991).
- 2) 宮脇律郎, 化学と工業, **41**, 753-54 (1988).
- 3) 長沢敬之助, “粘土ハンドブック (第 2 版)”, 技報堂, (1987) pp.18-27.
- 4) 渡村信治, 芝崎靖雄, 水田博之, 北村雅夫, 窯協, **91**, 306-07 (1983).
- 5) 渡村信治, 北村雅夫, 芝崎靖雄, 前田武久, 窯協, **90**, 362-66 (1983).
- 6) 田崎和江, 粘土科学, **20**, 83-90 (1980).
- 7) S.Petit and A.Decarreau, Clay Miner., **25**, 181-96 (1990).
- 8) 前田武久, 芝崎靖雄, 熊谷哉, 粘土科学, **27**(2), 117-25 (1987).

- 9) 芝崎靖雄, 耐火物, 38, 44-51 (1986).
- 10) 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 窯協, 92, 77-82 (1984).
- 11) 前田武久, 芝崎靖雄, 尾崎義信, 柴田正三, 粘土科学, 26(3), 151-56 (1986).
- 12) 山本登, 芝崎靖雄, 人工粘土, 3(11), 2-6 (1991).
- 13) 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 芝崎靖雄, 粘土科学, 27(3), 135-46 (1987).
- 14) 芝崎靖雄, 前田武久, 名工試報告, 28(8), 270-74 (1979).
- 15) 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 赤塚芳彦, 大沢正, 町村等, 粘土科学, 28(1), 9-17 (1988).
- 16) ”合成カオリナイト” パンフレット, 人工粘土普及会 (1991).
- 17) 芝崎靖雄, 粘土科学, 24 (2), 47-55 (1984).

7. セラミック調湿材料の開発の経緯

最近、住宅の長寿命化と快適空間の創出のために、セラミック調湿材料への期待が高まっている。この要請に答えるには、「材料自身が設定した湿度で吸放出できる判断素子をも兼務する」ことが必須となる。これに対応できる天然アロフェンの仮焼体を活用した自律型調湿壁材の開発に20年余を要した。すなわち、園芸用鹿沼土を採集した微細な残部には、多量のアロフェンが含まれているが、これは植物の根腐れを発生させるために廃棄されていた。1975年頃、名古屋工業技術試験所では、船倉内の塗装の際に多くの塗装工がVOC(揮発性有機物)と酸欠のために死亡することを解決するために、アロフェンをVOCの吸着剤として開発する過程で、水蒸気(H_2O)に対する特異吸蔵能が、この開発材を疎外することを認識した。その後、人工粘土合成の研究開発において、粉体粒子表面、粒子内孔と H_2O の相互作用を研究した結果、ナノ細孔と水蒸気吸着の関係は、ケルビンの水蒸気の毛細管凝縮理論に基づいていると判明した。アロフェンの仮焼体に残るナノ空間を活用した自律型調湿壁材を企業の協力で開発に至った¹⁾。本経緯を知的基盤の立場で記す²⁾。

7. 1 課題の設定と知的基盤

(1) 戦後50年間の住宅用建材と住宅の問題点

モンスーン地域の多湿気候で日本人が生活空間の快適性を重視して創出した木造建築および、土壁の併用方式は、米国の焼夷弾攻撃によって打ち砕かれた。戦後、その恐怖から、防火線の緑地帯や100m道路が提案されたが、土地事情等により縮小されて、住宅の耐(防)火性を主としたセメントモルタル外壁のほかに西欧型の建築様式に変更した。さらに石油ショックによって、エネルギーの効率的使用のために住空間は断熱、保温、気密性を重視した住宅へ変貌した。その結果、シックハウスが社会的な問題になる一方、新築住宅の短命化と建て替え時の建築廃材処理が社会問題化した。戦後の住宅の間違いを証明したのが、阪神大震災の第1報“瓦が重いので家が潰れた”であった。しかし、半年後の報道では、黒柱等の腐朽であったと修正された³⁾。しかも、その後の同規模の島根・鳥取の地震では、

朱色の石州瓦の家の倒壊はほぼなかった。これは、新建材等の使用量と年数の積が結露量として腐朽度合に表れたのであろう。腐朽を抑えて快適空間を創造するには、住空間内の相対湿度を 50%～70%の範囲内に制御する必要がある。

(2) 窯業連合部会の 70 年代の技術的課題

工業技術院と公設試で構成する窯業連合部会での技術的課題は瓦等の凍害と大気汚染対策であった。屋根材の燻瓦の焼成温度は 1000℃前後で、粘土原鉱中の腐植や粘土鉱物等の分解のため、その焼成素地は多孔質となり、通気性の優れた建材であった。しかし、風化の進んだ粘土原料が不足するようになると、燻化や細孔径の不均一化が問題になった。特に約 50Å 径以上の細孔に水が入り、冬場に凍結し、瓦が割れたり、表面の剥離が発生するようになった。この解決法は多く提案されたが、焼成温度を上げることと、施釉瓦への転向で一応決着した。しかし、通気性の劣化が心配され、防腐シートが用いられるようになった。

また、セメントコンクリート業界は 40～50Å 径以上の細孔が凍害の発生源であると指摘し、施工の際の水分量を減らすように注意を呼びかけていた。これに伴い、減水剤の開発に有機物を検討していた。

一方、環境庁新設に伴って、当所の先輩達が船内等の密閉空間内の塗装作業中に、塗装工の酸欠と溶剤の中毒症状での死亡事故が多発する対策を行っていた。溶剤の吸収材として比表面積の大きい粘土鉱物のアロフェンを活用することを検討していた(表 7-1)。アロフェンの H₂O の特異吸蔵能により溶剤の吸着量が変動することを研究発表会の質問から聞き出していた^{4),5)}。

表 7-1 瀬戸の水簾粘土と鹿沼土の水簾物の分析値と比表面積
(分析値： 蛍光 X 線分析法の(ビーダ法)により wt%表示)
(比表面積： BET 法による N₂ ガス吸着法)

試料 分析項目	本山水簾 粘土	陣屋 B 蛙目 粘土	鹿沼土 (水簾物)
SiO ₂	48.62	53.89	38.48
Al ₂ O ₃	33.58	29.07	36.99
TiO ₂	0.69	0.63	0.38
Fe ₂ O ₃	1.02	0.90	3.15
MnO	0.02	0.02	0.04
MgO	0.22	0.20	0.14
CaO	0.24	0.22	0.41
Na ₂ O			0.38
K ₂ O	0.72	1.26	0.29
P ₂ O ₅			0.14
Ig. loss	14.89	13.81	19.58
比表面積 (m ² /g)	40.8	33.0	363

(名工試セラミックス応用部原料技術課)

(3) 知的基盤

(3.1) 粘土練土の可塑性と束縛水量の評価

粘土練土の可塑性を評価するには、その構成粒子表面性状とその表面に束縛された H_2O ならびに、粒子間を充填する自由水を定量化することが最大の課題となった⁶⁾。筆者らはペッフアーコルン法を用いる乾燥法⁷⁾と液体窒素温度から 220°C 付近までの温度範囲の DSC (示差走査熱量計) 測定から H_2O の融解熱と気化熱から計算した水分量の差から凍結できなかった束縛水量を定量化した⁸⁾。例えば飽和水蒸気圧下で十分に放置した木節粘土粉の束縛水の厚み(水膜)は $21\sim 23\text{Å}$ (H_2O , 7 分子)であり(図 7-1), アルミナ質粘土粉では 2 分子相当であることを見いだした⁶⁾。

ところが、パイプ状のハロイサイトやアロフェンが共存する伊那ハロイサイトでは、前記の板状カオリナイトや粒状アルミナとは異なる傾向が現れた。前者は融解熱ピークが 2 本になったり、後者はそれがブロードの 2 本になったり、気化熱が異常に大きくなったりした。この解釈をすれば、凍結水に 2 種類以上、表面に束縛されて凍結できなかった H_2O 以外に別の束縛機構があることを暗示した^{6), 8)}。

先輩の西村幸雄らが残していたスプレー顆粒のアロフェンの DSC 測定(図 7-2)をして驚いた。凝固ピークは、弱い束縛状態の中でも何種類かの状態が存在することを意味した。これは、細孔径の大小による差としか考えられなかった。さらに、加熱した試料の DSC 測定から 700°C 強までは安定していることがわかった。また、比表面積測定から 800°C 前後まで微細孔組織は存在した。

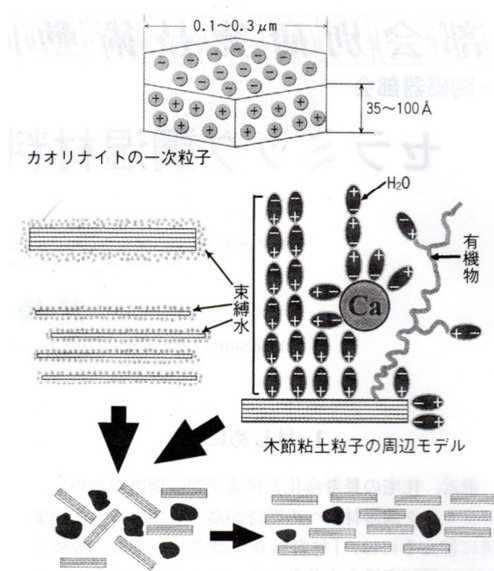


図 7-1 木節粘土粉における束縛水の存在モデル

(液体窒素温度下で約 7 分子層はカオリナイト等の表面に束縛されて凍結できない)

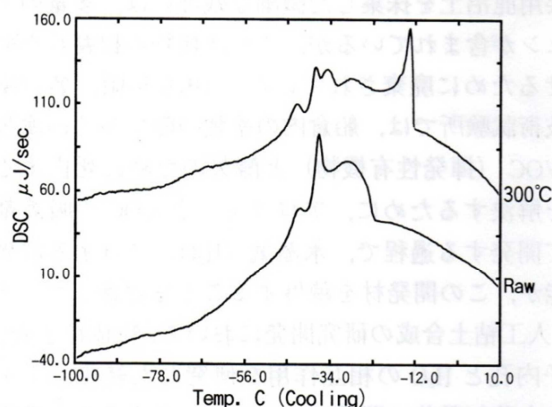


図 7-2 鹿沼土の水簸物(アロフェン) スプレー顆粒品の DSC (冷却)曲線
(飽和水蒸気下, 15°C, 6 日開放置した粉体を 2°C/分で液体窒素温度まで冷却した)

(3.2) アロフェン

アロフェンについて解説するつもりはないが、筆者が最初に出会ったのは 1968 年頃のセミナーで、火山灰(ガラス質)が風化溶脱作用をうけて生成したもので、ケイ酸、アルミナおよび水を主成分とする一群の非晶質物質の総称と聞いた。しかし、幅広いながらもいくつかの X 線回折ピークを与えるので、短距離といえどもかなり秩序だった構造を持つが、電子顕微鏡下では良くわからないとのことであった。しかし、土壤粘土科学の方々は精力的に研究され構造モデルを 1980 年代後半に作られた(図 7-3)。現在ではアロフェン粒子は平均外径 50 Å, 内孔径 40 Å 程度以下の天然ナノ粒子兼ナノ空孔を有する物質と解釈できる。詳細は和田信一郎の解説にゆだねる⁹⁾。

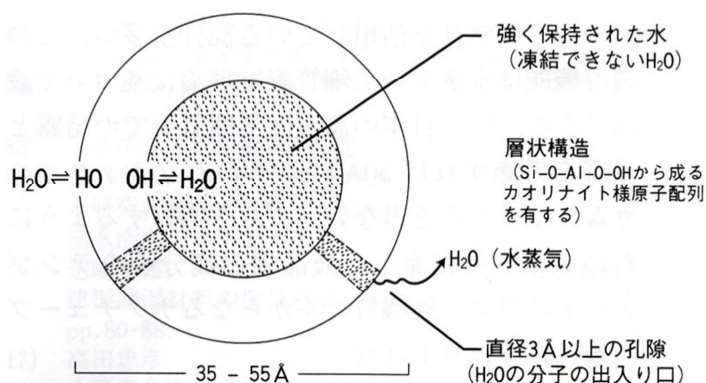


図 7-3 アロフェン単位子モデル図

(シリカーアルミナから成るカオリナイト様原子配列の球状層に
包まれた空間があり、水分子が出入できる穴が数個ある)

(3.3) 石綿のカオリナイト化による無害化と調湿材料

カオリナイトの合成法の探索において、蛇紋岩中の鉄イオンを固溶した管状クリソタイル($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)の脱鉄とカオリナイト化を目的に AlCl_3 共存下で、水熱処理を行ったところ¹⁰⁾、電子顕微鏡下では管状のクリソタイルの晶癖は崩れているものの、微細な六角板状のカオリナイトが、擬似的に管状に張り付いた凝集体を得た¹¹⁾。これの水蒸気吸脱着等温曲線(図 7-4)を板状カオリナイト質粘土粉と比較したところ、両者間に、水蒸気吸着能に差があった。すなわち、物質表面性状より管状の細孔径の依存性の方が大きいと判断した¹²⁾。

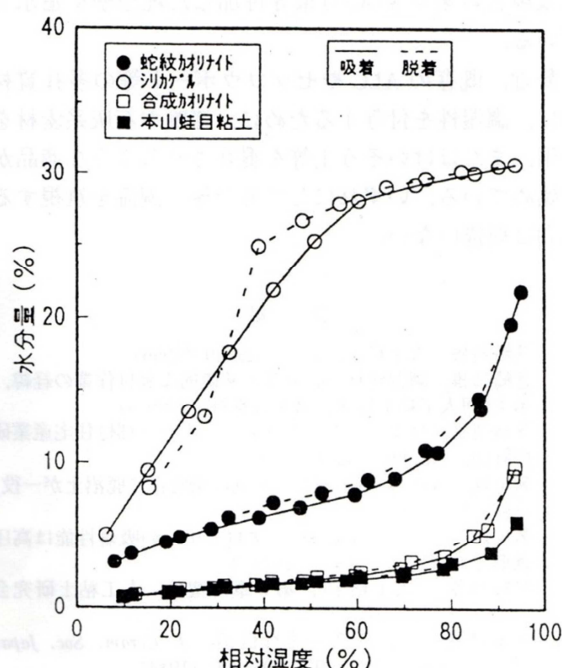


図 7-4 板状カオリナイト粉と擬似管状カオリナイト粒子集団粉の水蒸気吸脱着等温線
(蛇紋カオリナイト(擬似管状), 市販シリカゲル, 合成カオリナイト(板状),
本山蛙目粘土(板状)の比較をした)

7. 2 調湿材料の開発

1988 年頃、サッシメーカーとタイルメーカー両社から全く別々に結露とカビに係るシックハウス対策の技術指導が持ち込まれた。ことの重大性を改めて認識し、この解決策を粘土粉粒子の表面特性にゆだねるか、セラミック多孔体を用いた毛细管の活用か? それとも両方併用か? 直感的にはセラミック多孔体として既に上市されている素焼板で対応すること、サッシメーカーには $\text{Al}(\text{OH})_3$ の脱水孔の活用を指示した¹³⁾。しかし、粘土鉱物の表面特性の活用も捨てきれず、考えた末に、日本の土蔵壁が気になり出し、タイルメーカーへ土壁の現代版の調湿性能の調査を命じた。その結果、愛知県津島市の 100 年以上経過した民家

の土蔵壁は、上塗の漆喰部が中塗、粗塗部分に比較して微細孔を多く有して、調湿機能が高いことが判明した。土蔵壁はリサイクル性の高い素晴らしい複合材料であり、他の素材、材料との比較調査を行った¹⁴⁾。

そこで開発ターゲットモデルを図 7-5 のように設定した。このモデル設定までは順調に進んだが、タイル系素焼板の調査結果は細孔容積不足および細孔径の制御の困難さから、タイルメーカーは開発断念を考えたようであった。担当責任者にアロフェンの微細孔組織の活用を提示したところ、強い興味を示された。実は水蒸気に対する特異性の活用は別件でセラミック大手企業に提案していたが、返事がないので…。当時、タイルメーカーは内装タイル製造過多で在庫調整のために、製造ラインが遊んでいることもあって開発スピードは上がった。焼成温度はアロフェンの細孔分布の状態(図 7-6)を破壊せず、さらに微細孔そのものを潰さずに焼結体の強度を出す調合が技術的にポイントになった。この商品性能については福水らの報告にゆずる^{15),16)}。

一方、日本各地のけいそう土系原料の調湿機能について、色々の立場で調査されたが、結局、残った天然素材は、北海道工試の高田らが道北の宗谷地域に多く分布する俗称“けいそう土頁岩”を発見していたようで、彼自身、自分の住宅に使用するほどのほれ込みようであった¹⁷⁾。このけいそう土頁岩の細孔(径)は、10nm 以下に多く分布していた。これは、けいそう土中の無定形シリカのうちの可溶シリカが弱い熱水に溶解¹⁹⁾後、結晶化した板状クリストバライト間の微細孔となっていた。S 社がこれのビジネス化を開始していた。

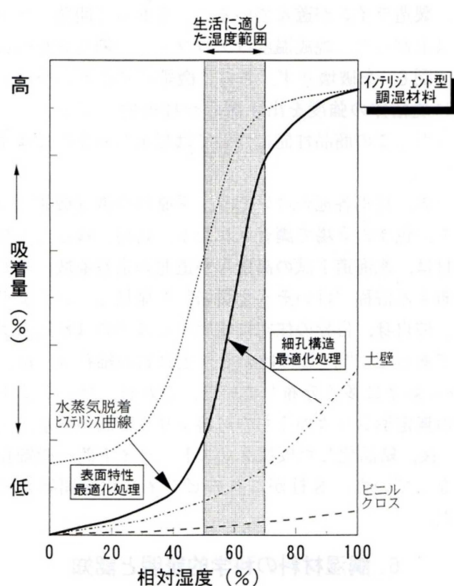


図 7-5 自律型調湿材のモデル(ターゲット)

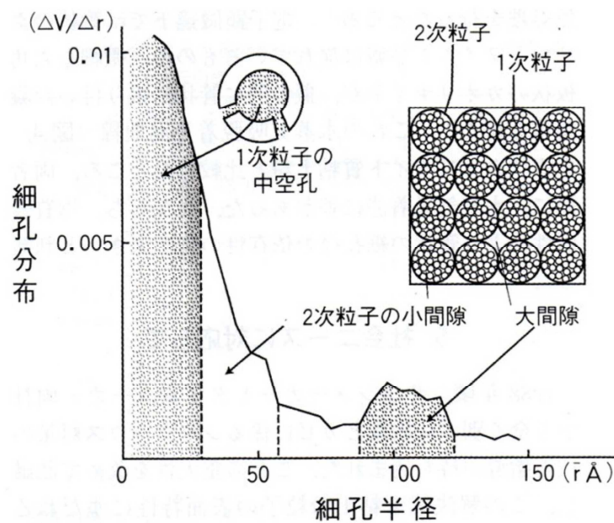


図 7-6 スプレー顆粒アロフェン粉体の細孔容積分布と細孔半径の関係図
(アロフェン単粒子が凝集した場合の粉体)

7. 3 調湿材料の科学的証明と認知

調湿機能を有する細孔径を得る方法はある意味で自然の力や偶然性を活用している部分が多い。この調湿機能は水蒸気の毛細管凝縮理論に基づいて設計できる。特に日本の高湿度雰囲気下での結露と凍害を考慮すれば 50 Å 径以下のセラミックハニカムとならざるを得ない。これを実行するように若いメンバーに命じ、液晶用の高分子をテンプレートに用いた無機質ゲルからなるナノチューブの多孔体を作り上げた²⁰⁾。

調湿材料が市民権を得られる事態に、若いメンバーは燃え始めたので、官民連帯共同研究制度「インテリジェント型調湿材料の開発に関する基礎研究」(1996～1999 年度)を(株)INAX, YKK (株), 鈴木産業(株)と行い、開発した調湿材料やそれをモデルハウスに用いて長期的調湿機能の評価法の開拓を行った²¹⁾。

一方、前記の漆喰の良さについては旧高知県工業試験所の栄技²²⁾らが研究を行っていたが、中断していたので、窯業連合部会の広域共同研究「機能性漆喰」で科学をすることを平成 8 年から呼びかけ、高知、大分、岐阜、山口県と名工研の間で、平成 13 年度まで行っている。

さらに、快適住空間を得るリサイクル可能なセラミック壁材の開発を目指し、2000 年 3 月に 11 社から成るセラミック建材技術研究組合(理事長林弘→岩下哲哉)を設立した。ここでは、調湿性能以外に、電波障害対策や VOC 対策等付加した理想壁を追求している。

最近、既存の ALC やセツコウボード等の多孔質材料に、調湿性を付与するために、漆喰や石灰系素材を併用、またはけいそう土等を混在させるような商品が出始めている。いずれにしても今後、調湿を重視する方向は間違いない。

第7章の参考文献

- 1) 芝崎靖雄, 人工粘土, **8** [3] 29-39 (1996).
- 2) 芝崎靖雄, 調湿建材の必要性と基礎的な裏付作業の経緯, 第42回人工粘土研究会講演会資料(1999.4).
- 3) 芝崎靖雄, コミュニケーション・レポート, (財)住宅産業研修財団, No.110. 33-43 (1998).
- 4) 名工試ニュース(No.274) 「大気汚染防止に鹿沼土が一役」(1975.1).
- 5) 名工試ニュース(No.288) 「アロフェンの吸着性能は高压成形でも損失が小さい」(1976.3).
- 6) 芝崎靖雄, “人工粘土” 第5章 可塑性, 人工粘土研究会 (1999) pp.137-64.
- 7) 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, J. Ceram. Soc. Japan, (Yogyo-Kyokai-Shi), **92**, 195-200 (1984).
- 8) 芝崎靖雄, 前田雅喜, 西岡明裕, 万根如人, 粘土科学, **32** [2] 78-85 (1992).
- 9) 和田信一郎, 人工粘土, **5** [4] 2-29 (1993).
- 10) 芝崎靖雄, セラミックス, **26**, 298-303 (1991).
- 11) 加守雅信, 山下芳孝, 浜田司令, 芝崎靖雄, 第39回粘土科学討論会講演要旨集, **B7**, (1995) pp.81-82.
- 12) 芝崎靖雄, 山下芳孝, 加守雅信, 特願平 5-241971. 登録 2101960.
- 13) 芝崎靖雄, 新井敏夫, 特願平 9-177802.
- 14) 村口幸人, 「セラミックス関連の調湿材料」第26回人工粘土研究会講演会資料(1995.4).
- 15) 福水浩史, セラミックス, **37**, 6-9 (2002).
- 16) 芝崎靖雄, “ナノマテリアルの最新技術〔吸脱着材料(自律型調湿材料の開発経緯と現状)〕” シーエムシー (2001) pp.80-88.
- 17) 高田忠彦, 「北の住まいとセラミックス」, 第28回人工粘土研究会講演会資料(1995.11).
- 18) 高田忠彦, 「調湿住宅に住んで」, 第33回人工粘土研究会講演会資料(1997.2).
- 19) 芝崎靖雄, 水田博之, 黒肱節郎, 田代厚彦, 野口泰彦, 特願 63-31810, 登録 2538969.
- 20) 大橋文彦, 渡村信治, 前田雅喜, 犬飼恵一, 芝崎靖雄, 特願平 8-134400 (1996).
- 21) 名古屋工業技術研究所, (株)INAX, YKK (株), 鈴木産業(株), 「インテリジェント型調湿材料の開発に関する基礎研究」, 研究成果概要集(2000.3).
- 22) 栄枝長男, 藤原正道, 関田寿一, 高知県工業試験場報告 [12] 9-12 (1981).

8. 人工粘土開発における産学官連携の重要性

8. 1 開発の背景と研究開発体制

1987年に名古屋工業技術試験所(名工試)セラミックス応用部原料技術課における10数年の陶磁器用粘土の研究成果を基に, 東海地域の高級白磁用可塑性粘土資源不足対策として, 重要地域技術研究開発制度の“ニューセラミックス用人工粘土の合成技術の研究開発”(88年7月~93年3月)を行うことを決定した. 担当課はプロジェクトの成功のためには, 民間

の活力と地方公設研究機関との共同研究が必要と考えた。特に民間に対しては、技術研究組合設立による民間の一本化を求めたが、説明会に多くの企業が参加され、人工粘土〔人工粉体と水(H₂O)系が可塑性を示す〕に対する民間の関心の高さを実感した。本研究開発費は、園、公設、民間の3者より総額約6億円を投じて5年間実施したが、名工試以外は国からの資金の投入がなく、それぞれが持ちよった。

人工粘土合成技術研究組合(山本登理事長:1988～1992)の結成にあたっては、我々の研究に強い関心を示した山本氏(日本ガイシ専務)に協力要請。受託条件は①国からの補助金は不要、②基礎研究のみ、③研究の蓄積を開示、④事務は大変なので引き受けない、であった。全部を飲み込み、日陶連の台所事情を考慮して事務局へ出向した。

研究本体を担当する名工試と人工粘土合成技術研究組合(理事長:山本登)が共同研究契約を結び、これまでの成果をさらに推進拡大する研究を行った。また、地方公設研究機関と名工試が個別に地方公設研究機関に合った研究テーマに基づいて契約を結んで研究を行った。

8. 2 人工粘土研究会の設立の経緯

研究組合発足以来、人工粘土に対する関心の高さ、および研究に参加したいとの要望も多いため、これらを吸収する目的と、粘土および含水ケイ酸塩類の工業的利用を目的とするために勉強会を兼ねて「人工粘土研究会」を89年1月に発足させた。この会には食品・化学工業界、セラミックス業界、金属業界、電力業界など65社が参加し、14年後の現在48社で運営している。この会とほかの研究組織との関係を図8-1に示す。

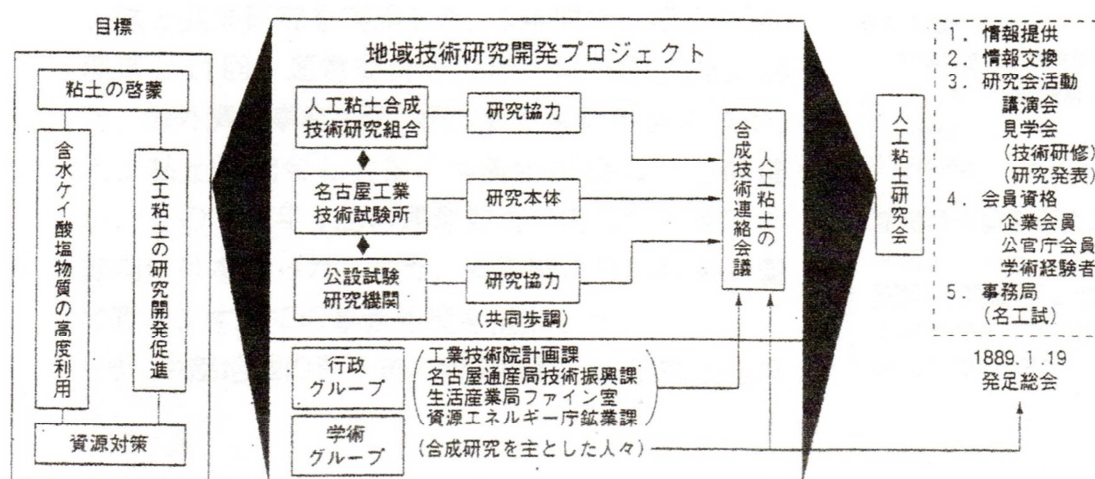


図 8-1 人工粘土にかかわる研究組織間の関係

8. 3 人工粘土合成技術研究組合の成果

(1) 成果の概要

研究の概要は、93年3月25日に人工粘土合成技術研究組合解散記念式において配布した人工粘土の合成技術成果概要集に詳述されている。また、この研究の関係者は名工試13名、組合員延べ40名、合計延べ53名であった。

研究成果は、特許16件、論文40件、解説など37件、著書11件、口頭発表142件であった。その内容は、合成カオリナイトの水熱合成技術、可塑性発現機構の解明と可塑性付与法の開発(人工粘土処理技術)、合成カオリナイト、人工粘土の評価技術、謂合試験などであった。また、東洋電化工業で試作した合成カオリナイトTD-5は、91年2月、人工粘土普及会を通じ、多数サンプルを供試した。そのTD-5の特徴はFe、Tiがきわめて少なく、平均微粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 、薄板状の極微粒子であり、その性質は天然粘土と人工粘土を比較した結果、良質の人工粘土として使用可能であった¹⁾。

(2) 活動方針と内容

a)活動は、人工粘土を科学することに主力を注いだ(図8-2)。

b)短期間に成果を得るには名工試内に研究室を置き、異業種の若い研究員が研究に集中した(図8-3)。

c)研究費は組合員の賦課金で賄う制度とし、名工試と共同研究を実施した。5年間で、総会9回、理事会11回、運営委員会21回、組合内研究会26回、海外調査事業3回、国内調査事業25回のほか、人工粘土研究会と共催の講演会17回などを開催し、そのうち年4回の運営委員が実質的な研究の方向付けを行った。また、事務局は日本!陶業連盟に置き、すべての事務処理を担当した。

d)中部地域の県や市の研究機関と人工粘土合成技術連絡会議を通じ、意見を交換した(図8-1)。

解散後は人工粘土研究会として、会員に役立つテーマを選び、年4回の講演を実施、「人工粘土」を発行し現在に至っている²⁾。

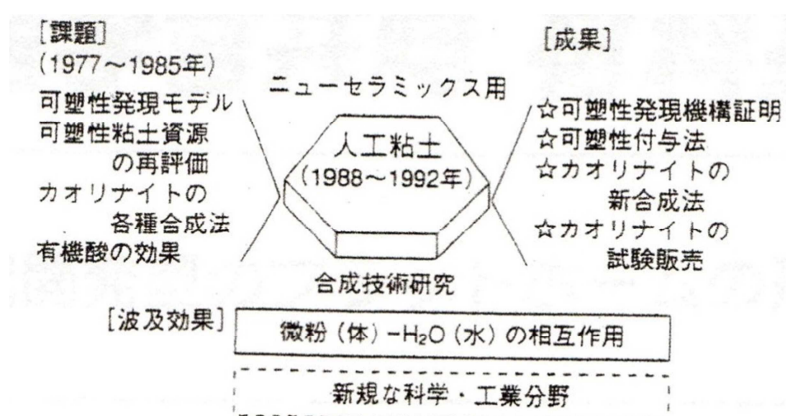


図 8-2 人工粘土開発に向けた課題とその成果の関係

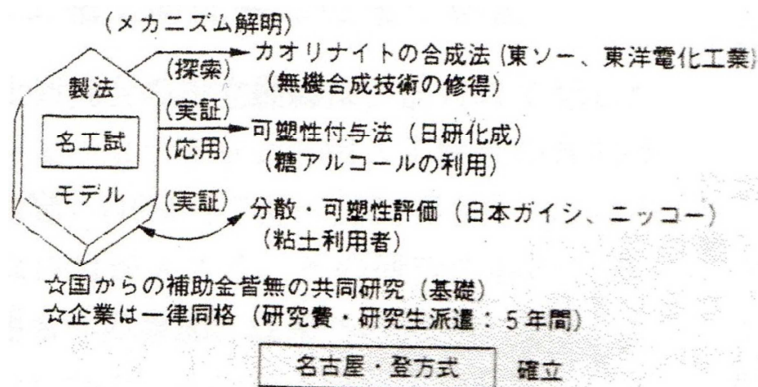


図 8-3 人工粘土合成技術研究組合の特徴(1988-1993 年)

8. 4 成功のポイントと波及効果

解散時点では図 8-4 のようにまとめた。現在では、波及効果の大きさが当時の方針の正しさを証明しつつある。人工粘土の概念から、3 つの技術研究組合と 1 つの官民連帯共同研究が成立した。

また、図 8-2 で予測したように「自律型調湿材」³⁾が新規ビジネス分野を形成しつつあり、また、産廃を原料とした「板状アルミナ」が上市され、化粧品、インク用遮蔽媒体などの用途がある。さらに、当該概念を活用した「貴金属粘土」も関係会社以外から上市された。プロセス技術に関して、従来樹脂成形で行い高コストになっていたファインセラミックスを水可塑成形技術で行うことも可能にした。高温排ガス中の HCl を粘土鉱物などで固定化する技術を提案し、ダイオキシン対策にも一役買った。

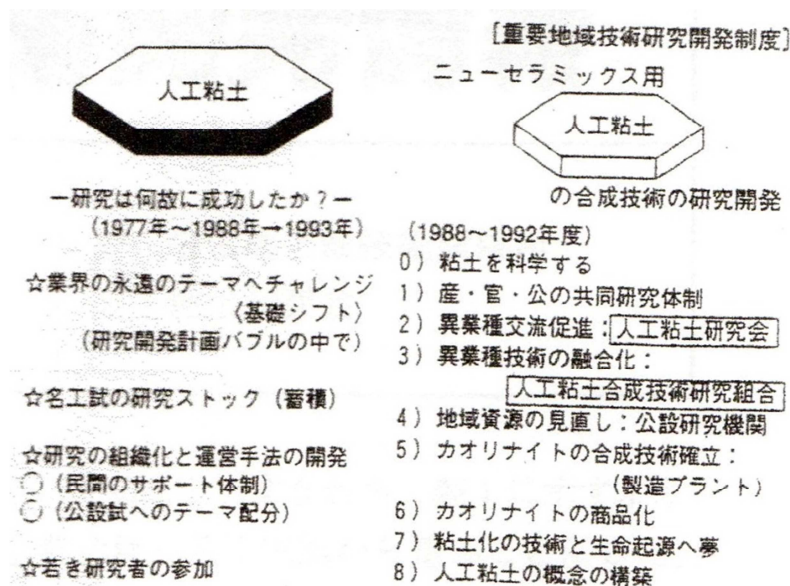


図 8-4 人工粘土研究開発が成功したポイント項目

第8章(8.1節から8.4節)の参考文献

- 1) 芝崎靖雄, 加守雅信, セラミックス, **27** (8), 740-746 (1992).
- 2) 山本登, 芝崎靖雄, 「人工粘土」, 人工粘土研究会編, 203-206 (1999).
- 3) 芝崎靖雄, セラミックス, **37**(4), 317-321 (2002).

8. 5 人工粘土研究会の性格と運営

人工粘土研究会の設立経緯は, 前項に記したように「ニューセラミックス用人工粘土の合成技術の研究開発」(1988年7月～1993年3月)に対する社会的な注目が大きく, その研究内容の公表, 技術研究組合への参加, 成果への期待や要請が多く寄せられたため, その対応策および粘土の啓蒙と粘土鉱物や含水ケイ酸塩類, の工業的利用を目指した勉強会であった. 一般にこの種の研究会は, 大学の先生方の呼びかけによって発起される場合が多いが, 本会は名古屋工業技術試験所(名工試)セラミックス応用部原料技術課と人工粘土合成技術研究組合を中心に発起したので, あえて企業の意向を強く反映した運営にした.

セラミックス応用部原料技術課が研究分野としていた天然原料, セラミックスの成形技術, 粉体-水系にかかわる天然有機物, 微生物, 土壌, 環境技術などの技術研究活動を見ながらテーマや講師の選定企画を行ってきた. この研究講演会は, 4回/年, 各研究会は1日半とし, テーマ数は5-6件, 1テーマ当たり1時間半で行い, じっくり勉強することを基本とした. 異業種交流を重視したためにミーティングには各種企画を用意したが, 特に企業間の紹介, 技術の橋渡しも効果的であった. 参加会員に対して, 日本企業の習性の改善を強く求めるために, 情報の発信すなわち講演を求めることにした. これを実行するためには, 会の運営を会員責任にすること, すなわち, 表8-1に示すように会長は企業会員と名工試側から選ぶことにした.

表 8-1 歴代会長一覧

1989.1～	初代 柴田正三	名古屋工業技術試験所セラミックス応用部長
1991.1～	2代 山本 登	日本ガイシ(株)専務取締役
1993.3～	3代 小坂嶺雄	名古屋工業技術試験所セラミックス応用部長
1995.1～	4代 小田 功	日本ガイシ(株)常務取締役
1997.1～	5代 芝崎靖雄	名古屋工業技術研究所セラミックス応用部長
1999.1～	6代 水島 清	(株)ニッコー専務取締役
2001.1～	7代 金山幸雄	YKK(株)執行役員研究開発本部長

8. 6 技術研究組合結成への経過

本会の研究テーマは, 初期には粘土鉱物や含水ケイ酸塩類の勉強会から次第に, 無機粉

体一水系からなるレオロジー分野へ，セラミックスの水成形技術へ，水に対して親和性の高い合成・天然有機物へ，粘土原鉱中に存在する粘土練土の可塑性の素と目算されていた腐植や多価糖アルコールの科学へ展開した．当然のことながら，食品工業や医薬品工業における糖アルコールと水との関係が話題となり，自由水と束縛水との定義が業界で異なることが発覚したが，話している現象は同じであることが判明したりした．セラミックスの成形技術と食品・医薬業界の技術のドッキングが起こった．また，微生物活動の排泄物(多価糖アルコール)と土壌の団粒構造はセラミックス多孔体を開発する指針となった．

微生物と団粒構造，微空間と水蒸気の関係は，人間様の住空間技術にまで発展した．社会ニーズであったシックハウス対策は日本建築の良さを見直し，漆喰を科学させることになった．また，都市ゴミ焼却排ガス中のダイオキシン対策にも含水ケイ酸塩類との反応，を科学した応用例として成果をあげた．

- ① ファインセラミックスの高価格体質を水可塑成形技術で
 - ② ダイオキシン対策は高温で HCl ガスを固定化する技術で
 - ③ シックハウス対策は微空間で湿度を自律的調整技術で
 - ④ 人間様の快適空間は調湿，VOC 分解技術で，電波吸収材で...
- これらの全体の流れを項目的に図 8-5 に示す。

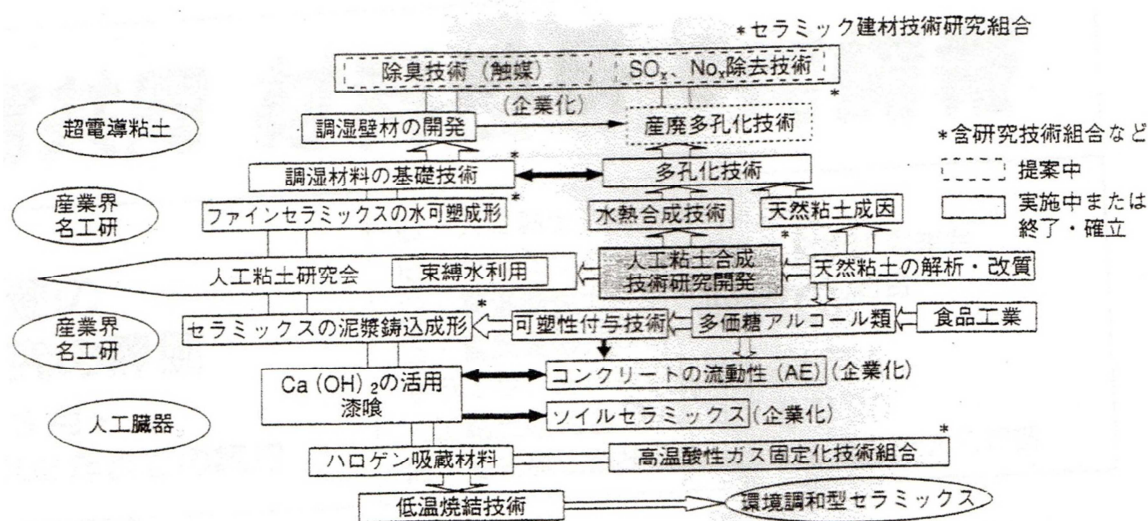


図 8-5 人工粘土研究会＝ナノ粒子・ナノ空間・水の相互関係

8. 7 研究開発型プラットフォームの形成の認知

重要地域技術研究開発制度の「ニューセラミックス用人工粘土の合成技術の研究開発」(1988年7月～2000年3月)の推進状況，運営手法，成果について高い評価をした工業技術院総務部地域技術課は，次期テーマ「陶磁器の成形法を利用したファインセラミックスの成形技術の研究開発」の提案方法に興味を抱いた．この立案過程の説明において，人工粘

土研究会(1989 年 1 月～)の活動と人工粘土合成技術研究組合(理事長:山本登)やセラミック
ス水可塑性成形技術研究組合(理事長:林弘)(1993 年 4 月～2000 年 5 月)成立の因果関係を認
めた。技術研究組合を結成する本研究会活動を研究開発型プラットフォームと認め(図 8-6),
企業が参加する研究開発手法と考えたようで、後の地域コンソーシアムに発展した。

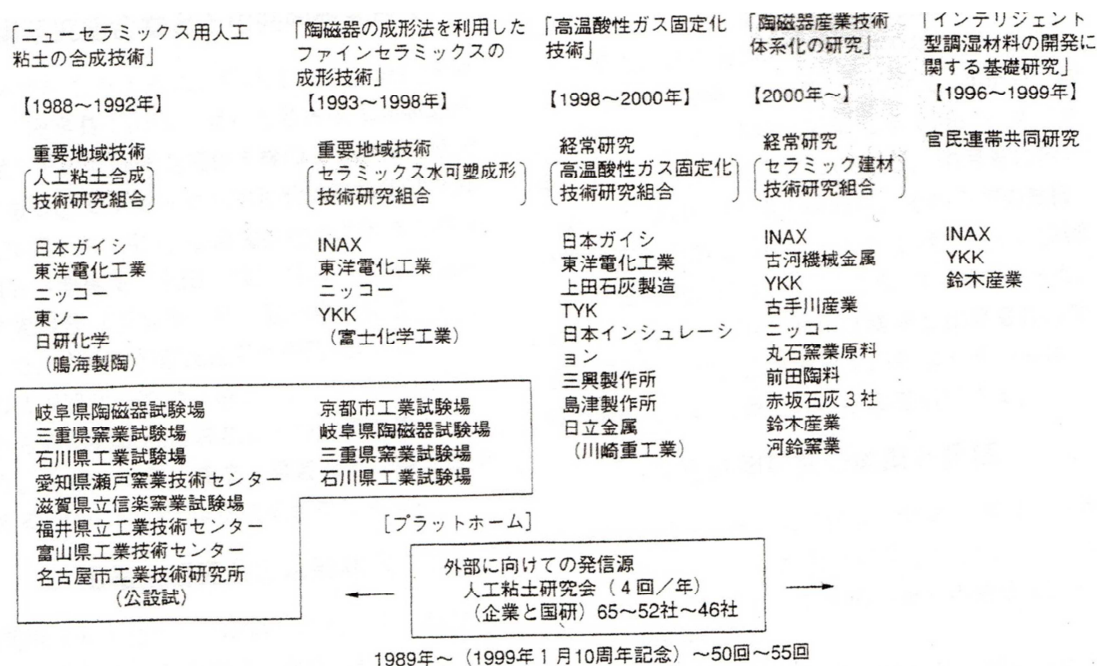


図 8-6 技術研究組合などの共同研究者とテーマ

8. 8 技術研究組合などとの共同研究成果

前項に記したように、①人工粘土合成技術研究組合(理事長:山本登)と名古屋工業試験所(名工試)との共同研究関係を後の 3 つの技術研究組合である ②セラミックス水可塑性成形技術研究組合(理事長:林弘)、③高温酸性ガス固定化技術研究組合(理事長:上田強)、④セラミック建材技術研究組合(理事長:林弘→岩下哲志)にも適用した。また、①官民連帯共同研究についても、前記の共同研究の運営に準じた。

これらの活動状況と現在までの成果を表 8-1 にまとめた。今後、受賞、論文、著書などは増える予定であった(退官後集約せず)。

表 8-1 共同研究の活動状況およびその結果(2002.7 末現在)

共同研究相手	①	②	③	④	⑤
期間 (年度)	1988~1992	1993~1998	1998~2000	2000~	1996~1999
参加人員 (延数)	50 (官13)	61 (官12)	55 (官5)	51 (官6)	18 (官6)
総会 (回数)	9	12	6	5	—
理事会 (回数)	11	15	7	6	—
*運営委員会 (回数)	21	19	16 (15)	11 (5)	8
組合内研究会 (回数)	26	22	18	14	8
共催講演会 (回数)	17	20	1	3	1
国内調査事業 (回数)	25	12	10	6	3
海外調査事業 (回数)	3	6	—	—	—
特許出願 (件数)	16	25	8	4	9
発表論文 (数)	40	52	9	※	17
解説記事 (数)	37	34	1	※	7
共著 (件数)	11	19	1	※	2
口頭発表 (件数)	142	130	37	※	55
受賞 (件数)	7	4	1		2

*ワーキンググループ会議は () で示す。 ※今後、発表予定

8・9 産官共同研究の成果と評価

，本項では、こぼれ話と 10 数年間の筆者の感想を記す (1,2)。

1. こぼれ話

・セラミックス水可塑成形技術研究組合結成準備の折、本命と目していた企業は参加しなかった。結果的に、日本におけるセラミックス成形技術レベル 2 位以下の企業で構成した。セラミックスの水成形技術は経験的技術が主であったために、不参加企業は自社のノウハウ提供のみになると判断。しかし、共同研究は従来の知的財産に科学的解析を加え、俗に言う泥沼的現象の解明に成功した^{3)・5)}。これは、日本一と自負していた企業を狼狽させた。発足後、5, 6 年目には繁々と技術的接触に來られたが笑いながらの拒否となった。その後、米国特許の導入となったようである。あのときの判断は失敗であったと後に脱帽されたが、現在も企業活動に影響しているようだ。

・高温酸性ガス固定化技術開発のスタートは、消石灰、ハイドロソーダライト、ハイドロガーネットを用いて高温酸性排ガス中の HCl ガスを固定化して、排ガスの冷却時のダイオキシン類の生成を抑えるシステム開発であった⁶⁾。燃焼実験中に固定化剤の鉍物群は燃焼触媒機能をもつことを発見したので、この現象解析を行い、その応用も、現在、追求している。一方、三宅島の噴出酸性ガスを中和するのに、消石灰などの固定剤を火口に投入することを提案しているが、誰も乗ってこない。日本の縦割り思考のなせる災。これは航空自衛隊の訓練にもなるのだが…?

・セラミック建材技術研究組合では産業廃棄物を活用して、触媒、調湿、電磁波吸収などの機能をもった壁材を作ると大見栄を張った。現在までのところ、新規な脱臭剤の開発に成功し、今年中には販売も考慮中、臭覚産業への夢も膨らむ。

2. 現時点(2002 年)での感想

技術研究組合の研究開発姿勢が明確であれば、共同相手の官側は厳しい。すなわち研究開発方針、実験方向、その結果の解析、次への行動方針提示と将来への夢を描くことが要求される。官側のリーダー、研究員にとっては厳しいが、乗り越えられれば共同研究の成果を手中に納めることができる。しかし、現実には、公務員研究者の性か？既存、あるいは既定概念での研究開発指針しか提示できず、夢が語れず、組合派遣研究者から指導力を疑問視され、次第に官側研究者への相談回数が減少する傾向が現れる。テーマの中で 1 カ所でも突破口を見出せば、全員が集中して研究推進する例が 4 技術研究組合の場合にあった。それぞれの研究の流れの中でこの突破口(新規提案、発見、融合概念など)を示せる研究者が研究リーダーおよびその候補者となりうる。

最近、地域における研究会、技術研究組合設立をすれば予算獲得が容易になるとの政策誘導があるようである。これに伴い、当方に技術研究組合研究会〇件作ってくれと、暗に要請がある。見かけの団体作りではだめで、日常活動の結果、必要と思われて発足した研究会などの研究核への税金投入が最低の条件である。さらに、これらの研究核を 5~10 年きっちりとリード、指導できる人材養成が、日本再生にとっての急務である。具体的には、企業間(異業種間)の共同研究、産官の共同研究の実践の中からしか、日本として欲しい人材は得られないと筆者は感じている。

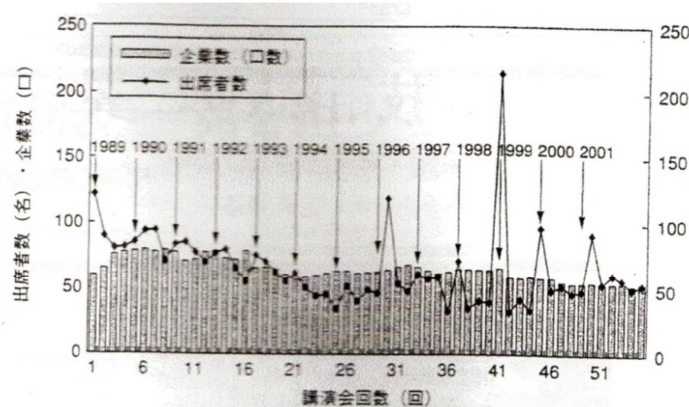


図 8-1 人工粘土研究会出席状況

第 8 章 (8.8 節から 8.10 節) の参考文献

- 1) 芝崎靖雄, 工業材料, **50**(9), 88-89 (2002).
- 2) 芝崎靖雄, 工業材料, **50**(10), 88-89 (2002).
- 3) 芝崎靖雄, 粉体及び粉末冶金, **45**(9), 839-849 (1998).
- 4) 芝崎靖雄, 機械の研究, **51** (1), 170-181 (1999).
- 5) 川合秀治, 市川ゆかり, 石田秀輝, 芝崎靖雄, 小田喜一, セラミックス, **107**(1), 54-59 (1999).
- 6) 鈴木憲司, 芝崎靖雄, 工藤芳子, 相藤茂, 工業材料, **46**(3), 69-71 (1998).

9. 産学官連携 1 日にして成らず！

産官を主体とした共同技術研究開発の立ち上げ準備を含めて 1985 年以降に、技術研究組合 4 件、官民連帯共同研究 1 件と人工粘土研究会を構築運営してきた。昨今の産学官連携への政策誘導策と相俟って大政翼賛会的な風潮になりつつあるが、共同技術研究開発体制構築には、長期的な視点と戦略が重要と考えている。本件に係わる経験談を時経列的に以下示して、任に答えたい。

〔1973 年 4 月〕

大学より磁気記録用二酸化クロム粉の製造特許を持って、酸化鉄メーカーへ就職。東京都の六価クロム公害問題で二酸化クロム粉製造を断念。VTR 用高感度磁気記録用磁性粉の企業間(T-T 社)共同研究の最終会議に同席。詰め不足分を契約切れ後、半年間で科学し、Co 被着型ガンマー酸化鉄の高感度磁気記録用磁性粉の製法を確立し、上市した。その後、金属磁性粉の開発に入った頃、第一次石油ショック。物価狂乱とレイ・オフ。雇用調整金を受給。3 ヶ月間は毎日魚釣り。

〔1975 年 4 月〕

名古屋工業技術試験所(名工試)の陶磁器部門に入所、その条件として陶磁器部門の試作体制を改革して時代に合うようにとの要請。当時給与は 2 万円弱 up。周囲の研究者は恵まれ過ぎていることを認めず、旅費がないので学会活動ができないとのグチリへ。この up 分と年次休暇を学会活動に当てることにした。

全国の窯業界の動きは公設試と国研の陶磁器部門で構成する窯業連合部会主催の窯業技術担当者会議、窯業原料分科会、陶磁器デザイン担当者会議を通じて各県、各産地の動向を知ることができた。

セラミック業界の大手については学協会で接点を求め、中小については飛び込み技術相談対応と日本陶業連盟(約 3500 社加盟)に参加する産地の工業組合、例えば愛知県陶磁器工業組合(約 1000 社)等からの要請に対応した。特に、ニクソンショック後の円高基調と当該産業の輸出体質の変換期に在り、また、輸出用ノベリティー(置物)製造用に不可欠な木節粘土資源不足が社会問題化していた。

この対策として、粘土とは何か？粘土精製技術の開拓、粘土練土の可塑性発現の解析、木節粘土の合成技術の開拓の必要性を感じた。しかし、セラミックスの製造工程は科学的現象の解析に基づいたものでなく、経験に基づいた製造法であることを認識した。

〔1979 年 12 月〕

工業技術院総務部技術調査課へ出向、産業技術白書作成が目的であったが、80 年代通産ビジョン、材料技術政策提案作業(後の次世代産業基盤技術研究開発制度)に伴うシンクタンクとの委託業務の管理……。ソ連軍のアフガン侵入に対する米経済封鎖に日本は参加するかどうかを地調の鉱床部の資源情報を活用。日本の化学業界は触媒用 Pt-Rh 系の輸入ストップを恐れた。超 LSI 技術研究組合の解散式へ参加。その設立に暗躍した機情局班長クラ

スと同席，震ヶ関から見た業界感を知った．次世代産業技術基盤政策としてファインセラミックスへの傾注推進のため生活産業局窯業建材課への再併任となり，前記白書は内部資料へ．

〔1981 年 4 月〕

瀬戸の山猿へ復帰，鉦山間による粘土の分散性の差異や，粘土練土の可塑性の解明，セラミックスの成形時の可塑成形メカニズムの解明に入った．微粒子表面の束縛水の科学的証明．微粒子表面からみれば，ファインもオールドもないと判明．ファインセラミックスの水可塑成形技術開拓へ．この束縛水(不凍結水)の活用する研究開発案を度々提出するが不採択．

〔1985 年頃〕

窯業関連以外からの技術相談が急増，その例．

- ・ 砂利採集業からの粘土廃泥の活用策→組織培養用無菌培土(メロン栽培)
- ・ 不法ガソリン製造者摘発のための分析手法
- ・ 重質油(オイルエマルジョン)の燃焼灰からの抽出 Ni, V の回収物の新規用途→陶磁器用顔料
- ・ 食品工業からの糖アルコールのセラミック成形法への活用
- ・ 高純度アルミナの泥漿鑄込み成形法の開拓
- ・ アルミニウムサッシ表面エッチング廃液の中和生成物の用途開発→化粧品，研磨剤
- ・ 電池製造業から性能の季節変動の解決策

〔1987 年 2 月 28 日〕

円高不況対策(名古屋通産局)として陶磁器製造業者に対してセラミック多孔体を開発する方向を示した．→ 後の自律型調湿壁材の開発と上市．

〔1987 年 4 月〕

人工粘土の合成に向けた重要地域技術研究開発制度の活用が認められた．民間企業の参加形態を模索した結果，技術研究組合方式による 1 本化を図った．民間企業へ向けた説明会，異業種間の話し合いを進めると同時に事務局の選定，発起人選定，趣意書作成，公告，設立総会への調整作業．参加企業は従来型の補助金や研究委託等の税金投入に反対し，自主的な研究開発制度にして欲しいとの要請．人工粘土合成技術研究組合(山本登理事長)と名工試の共同研究へ絞り込んだ．以後の 3 件の技術研究組合もこの方式に準拠した．人工粘土に関して，多くの企業が強い興味を示したので，民間を主体に名工試が支援する人工粘土研究会(1989 年 1 月～2004 年 3 月)を発足させ，4 回/年のペースで講演会を継続した．

我々の活動を多くの企業が支持すると同時に成果も上がっている．例えば，平成 13 年度の通常の特許実施収入額の 1，2 位は旧工技院名工試陶磁器部門である．

表 9-1 名工試・名工研との共同研究のテーマ一覧

1. 「ニューセラミックス用人工粘土の合成技術」(1988～1992年) 〔重要地域技術研究開発制度〕	人工粘土合成技術研究組合(理事長 山本 登)(6社→5社) 公設研究機関 (8機関)
2. 「陶磁器の成形法を利用したファインセラミックスの成形技術」(1993～1998年) 〔重要地域技術研究開発制度〕	セラミックス水可塑成形技術研究組合 (理事長 林 弘)(5社→4社) 公設研究機関 (4機関)
3. 「高温酸性ガス固定化技術」(1998～2000年) 〔経常研究〕	高温酸性ガス固定化技術研究組合(理事長 上田 強)(9社→8社)
4. 「陶磁器産業技術体系化の研究」(2000～) 〔経常研究〕	セラミックス建材技術研究組合(理事長 林 弘 岩下哲志)(12社)
5. 「インテリジェント型調湿材料の開発に関する基礎研究」(1996～1999年) 〔官民連帯共同研究開発制度〕	INAX、YKK、鈴木産業

10. あとがき

著者が名工試・名工研を中心として、工業技術院傘下の他の研究所（地調、微工研、大工試、織高研、東北工試等）、企業、公設試・公設研と連携しながら、泥沼といわれた粉体＋水の系の解析、人工粘土の合成開発を行い、更にはそれらの技術開発から生まれたファインセラミックス技術分野や自律調湿建材といった技術分野の発展プロセスを述べた。公的研究機関は、研究開発段階で産学官連携を体現しないと研究が進まないことを痛感している。

この文章は、以下で発表した文章を、できる限りその内容を残しながら、再構成したものである。

セラミックス 40 (2005) 106

Material Stage 3 (2003) 6

セラミックス 27 (1992) 740

セラミックス 37 (2002) 317

工業材料 50 (8,9,10) (2002) pp.34-39

JITA NEWS (2002) 2

各出版元について、転載・利用を許可されたことに深甚の謝意を表します。

受理日：2016年3月11日