

2) 高機能性釉薬の開発

堤 靖幸

陶磁器食器の付加価値向上を目的として従来の製造工程を変えずに陶磁器食器に抗菌性を与えるため銀を用いた釉薬と上絵具を検討した。釉薬については1300の酸化焼成品で、上絵具は800の酸化焼成品でそれぞれ抗菌性が認められた。

1. はじめに

近年、肥前地区の陶磁器関連製品の販売不振は極めて深刻であり、中でも有田焼の売上高は昭和50年代と比べて1/2から1/3程度に落ち込んでいる。それにより陶土業や窯元といった製造業者だけでなく商社等の流通販売業者の廃業もみられる。これは有田焼の売上高に占める割烹食器の割合が高く、主な販売先である旅館、ホテル、飲食店などの買換え需要が長引く不況による経費節減のために減少していることやライフスタイルの変化に伴う家庭内での陶磁器食器の利用減少による市場の衰退が大きな要因と考えられる。他にも価格競争においては他産地を圧倒していた大量生産を得意とする国内最大の陶磁器産地である岐阜県東濃地区でさえも中国製などの安価な外国製品との価格競争には勝てず廃業が相次ぐなど国内陶磁器産業を圧迫している。

このような厳しい状況の下で陶磁器産業の生き残りの方策のひとつとして従来の陶磁器製品が持たなかった機能もしくは従来の機能をより高めた付加価値を持った商品づくりがあげられる。軽量強化磁器や撥水性磁器などがこれにあたり、それぞれの分野で売り上げを伸ばしている。しかし新規の設備投資が必要な技術や製造工程が煩雑になる技術はコストが掛かることから現状の陶磁器製造業では取り入れる余力を持たない企業が多い。そこで釉薬や上絵具自身に抗菌性を持たせることができれば従来の製造工程を変えずに陶磁器食器の表面に抗菌性を付与できると考え、抗菌性釉薬および上絵具の開発に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 銀の処理

金属元素には銅、鉛、銀など抗菌性を持つものがある。しかし鉛は摂取すると人体に有害であるとされ陶磁器食器からの溶出も厳しく規制されている。銅も摂取して好ましいとはいえない。そこで人体に対する安全性が認知されている銀を使って抗菌性を与えることにした。銀を担持する物質としてA型ゼオライトを選択した。用いたA型ゼオライトの化学組成を表1に示す。

表1 A型ゼオライトの化学組成(mass%)

LOI	15.81
SiO ₂	35.32
Al ₂ O ₃	30.19
Fe ₂ O ₃	0.01
TiO ₂	tr.
CaO	0.02
MgO	tr.
Na ₂ O	18.56
K ₂ O	tr.
Total	99.91

A型ゼオライト中のナトリウムを銀に置換するため硝酸銀水溶液にA型ゼオライトを入れて攪拌した。銀に置換したゼオライトを遠心分離により回収した。このままでは置換した銀の一部が水に溶け出したり、光に当たると変色したりするため釉薬や上絵具の原料として扱い難いため800で仮焼して安定させた。これを以下AgZと称す。

2.2 抗菌性釉薬

雑菌が繁殖しやすいと考えられる細かい貫入が現れる亀甲釉を基礎釉とし、AgZを釉薬に5重量%外割で添加した。素地は澁野陶土製の雅（みやび）を用い、8cm角程度の大きさに鑄込み成形して900℃で素焼きした。これにAgZを添加した釉薬を施釉し1300℃酸化雰囲気中で焼成して抗菌試験用テストピースとした。

2.3 抗菌性上絵具

AgZを上絵フリットに添加し上絵具とした。フリットは無鉛フリット（エクセル製EXM0800）を使用した。添加量はフリットに対して外割で1～5重量%の範囲で行った。昨年度は筆塗りで試験体に塗布したが塗りムラがあり厚い箇所に若干、黄色の発色がみられたので今回は厚みを均一にするため転写紙に印刷して試験体に貼り付けた。これを800℃酸化雰囲気中で焼成し抗菌試験用テストピースとした。試験体は天草撰中陶土を5cm角に圧力鑄込み成形し920℃で素焼きしたものに珪灰石釉を施釉して1300℃還元雰囲気中で焼成した平滑な表面の太白を用いた。

2.4 抗菌性試験

抗菌性試験は独立行政法人 製品評価技術基盤機構の認定を受けている石塚硝子株式会社 抗菌試験所に委託した。試験方法は抗菌加工製品 - 抗菌性試験方法・抗菌効果JIS Z 2801の5.2項プラスチック製品などの試験方法に基づく。これは試験体に菌を接種し温度 35 ± 1 ℃、相対湿度90%以上で 24 ± 1 時間培養した後、抽出し無加工品と抗菌加工品との菌数の比較により抗菌性の有無を判定する。JISでは「抗菌加工製品の抗菌効果は、この規格の試験方法によって得られる抗菌活性値が2.0以上とする。」と定められている。これは無加工品に対して抗菌加工品の減菌率が99%以上で効果があると認められるという意味である。用いる菌は大腸菌と黄色ぶどう球菌である。

3. 結果と考察

3.1 AgZの調製

硝酸銀水溶液中でのA型ゼオライトの攪拌時間を変えて銀の置換を行い、回収したゼオライト中の銀とナトリウムの含有量を調べた。測定は蛍光X線分析のFP法による簡易定量分析で行った。硝酸銀水溶液濃度は1.0mol/l、A型ゼオライトを重量比で水1に対して0.5加えて行った。図1に結果を示す。置換前のゼオライト中のナトリウムは25mol%で攪拌後0.2時間の時点で17mol%となり以後は攪拌時間によらずゼオライト中の銀とナトリウムそれぞれの含有量はほとんど変わらない。A型ゼオライト中の一定量のナトリウムは速やかに銀と置換されることがわかる。

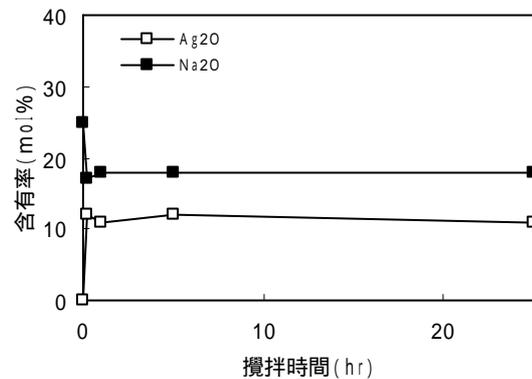


図1 攪拌時間と含有率

次に硝酸銀水溶液の濃度を変えて同様の試験を行い、回収したゼオライト中の銀とナトリウムの含有量を調べた。攪拌時間は0.2時間、A型ゼオライトを重量比で水1に対して0.5加えて行った。図2に結果を示す。A型ゼオライト中の銀とナトリウムそ

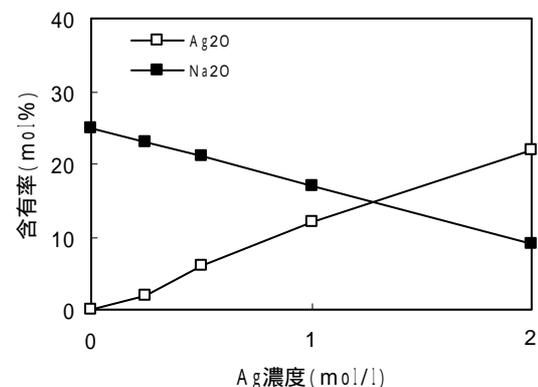


図2 Ag濃度と含有率

それぞれの含有量と硝酸銀水溶液の濃度の関係は銀については正の相関が見られ、ナトリウムについては負の相関が見られる。A型ゼオライト中のナトリウム-銀の置換割合は硝酸銀水溶液の濃度に左右されることがわかる。また硝酸銀水溶液とA型ゼオライトの重量比を変えて同様の試験も行った。図3に示すようにゼオライト比が増えるにつれ銀の含有量は

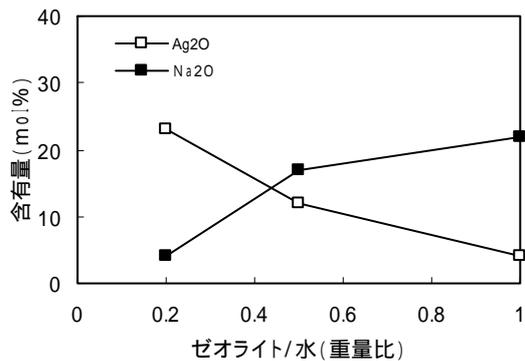


図3 ゼオライト添加量と含有率

減っている。硝酸銀水溶液濃度や加えるA型ゼオライト量を変えることにより容易にゼオライト中のナトリウム-銀の置換割合を任意に調整できる。

抗菌性試験には硝酸銀水溶液濃度 1.0mol/l、水:A型ゼオライトの重量比 1:0.5で攪拌時間0.2時間の条件で調製した表2に示す化学組成のAgZを用いた。

表2 AgZの化学組成 (mass%)

Ag ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
29	12	29	29

3.2 試験体の外観

図4に亀甲釉試験体のAgZ 5重量%添加品と無添加品を示す。



図4 抗菌加工品(右)と無加工品

抗菌加工品、無加工品ともに細かい貫入が現れており光沢、色調も全く違いは認められなかった。

図5に上絵具試験体のAgZ 5重量%添加品と無添加品を示す。



図5 抗菌加工品(右)と無加工品

AgZ 5重量%添加とAgZ無添加の試料を比較して着色、光沢等の外観上の違いは見られなかった。

3.3 抗菌性の有無

上絵具の抗菌性試験結果を表3と図6に示す。大腸菌に対する抗菌性はAgZの添加量と相関して増している。黄色ぶどう球菌に対するそれは1重量%添加で抗菌活性値2.08を示し、それ以後AgZの添加量が増えてもほぼ一定で変化は見られない。AgZの添加量が1重量%以上の全ての試料において大腸菌、黄色ぶどう球菌に対して抗菌活性値が2.0を超えており少量の添加でも抗菌効果ありと認められる。

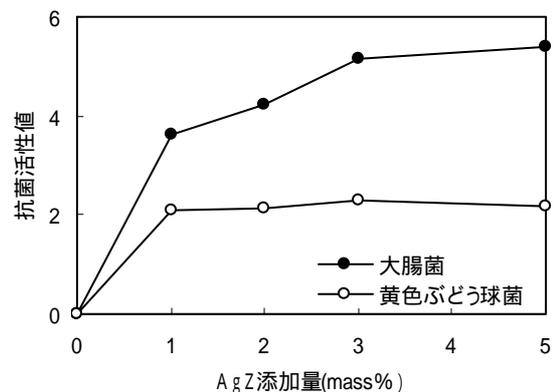


図6 AgZ添加量が抗菌性に与える影響

亀甲釉の抗菌性試験結果を表4に示す。大腸菌、黄色ぶどう球菌ともに抗菌活性値が2.0を超えており抗菌効果ありと認められる。

表3 上絵具の抗菌性試験結果

菌種：大腸菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の 生菌数	1	1.4×10^7	1.0×10^7	7.00	基準
	2	1.4×10^7			
	3	2.3×10^6			
1%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	7.0×10^3	2.5×10^3	3.39	3.61
	2	1.3×10^2			
	3	2.8×10^2			
2%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	2.2×10^2	6.0×10^2	2.78	4.22
	2	1.8×10^2			
	3	1.4×10^3			
3%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	35	70	1.85	5.15
	2	1.6×10^2			
	3	15			
5%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	10	40	1.60	5.40
	2	20			
	3	90			
菌種：黄色ぶどう球菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の 生菌数	1	5.7×10^5	3.0×10^5	5.48	基準
	2	2.0×10^5			
	3	1.4×10^5			
1%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	3.1×10^3	2.5×10^3	3.40	2.08
	2	2.0×10^3			
	3	2.5×10^3			
2%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	2.1×10^3	2.3×10^3	3.36	2.12
	2	1.9×10^3			
	3	2.8×10^3			
3%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	7.9×10^2	1.6×10^3	3.19	2.29
	2	1.8×10^3			
	3	2.1×10^3			
5%添加試験片の 24時間後の 生菌数	1	3.1×10^3	1.9×10^3	3.29	2.19
	2	2.5×10^3			
	3	2.0×10^2			

表4 亀甲釉の抗菌性試験結果

菌種：大腸菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の 生菌数	1	3.9×10^6	3.2×10^6	6.50	基準
	2	2.7×10^6			
	3	2.9×10^6			
抗菌加工試験片の 24時間後の 生菌数	1	<10	10	1.00	5.50
	2	<10			
	3	<10			
菌種：黄色ぶどう球菌	No.	生菌数	平均生菌数	生菌数対数値	抗菌活性値
無加工試験片の 24時間後の 生菌数	1	4.0×10^5	3.2×10^5	5.51	基準
	2	6.7×10^4			
	3	5.0×10^5			
抗菌加工試験片の 24時間後の 生菌数	1	4.8×10^3	3.1×10^3	3.49	2.02
	2	8.8×10^2			
	3	3.6×10^3			

4. まとめ

銀を担持したゼオライトを使って既存の製造工程を変えずに上絵や釉薬に抗菌性を発現できた。釉薬については1300の酸化焼成品で、上絵具は800の酸化焼成品で抗菌性が認められた。

参考文献

- 1) 菊池靖志、抗菌性金属材料の現状と課題、まてりあ、第39巻(2000) 第2号、146-150