

ISSN 1343-9391

**REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE**

2005 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目 次

研究報告

- 1) マイクロ波技術の高度利用に関する研究 ----- 1
－誘電体材料による任意の検知エリア実現のための設計手法の確立－
山本典央
- 2) 信号処理を用いた異常診断技術に関する研究(第3報) ----- 8
平野 真
- 3) 画像処理検査装置開発支援システムに関する研究(第3報) -----12
川崎雅生 小川栄司
- 4) マイクロシステム技術の応用化に関する研究(第3報) ----- 15
－SR光リソグラフィーによる電鍍金型用ナノ精度母型の開発－
今道高志 藤井利徳
- 5) ひずみゲージを用いた触覚センサに関する研究 -----19
藤井利徳
- 6) デジタルメディアの応用技術に関する研究 -----22
－簡易操作型三次元モデリングツールの開発－
野上雅彦
- 7) 信楽ブランドづくりに関する研究(第2報) -----25
山下誠児
- 8) 薄膜技術の電子部材への応用化研究(第3報) -----28
－有機EL用ハイガスバリア薄膜の開発－
佐々木宗生 坂山邦彦
- 9) 無機材料へのセラミックコーティングによる高機能材料の開発(第2報) ----- 31
－SPSを用いたアルミドープ酸化亜鉛焼結体の作製と評価－
安達智彦 佐々木宗生
- 10) ポーラス材料の機能創生に関する研究 -----35
－ナノ構造制御による新規虹彩色色材および着色膜の開発－
中田邦彦
- 11) 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース(第3報) -----41
－多孔質ポリ乳酸フィルムの構造および孔径制御について－
山中仁敏
- 12) 軟質生分解性プラスチックの開発 -----45
平尾浩一 山中仁敏

| | |
|-------------------------------------------|----|
| 13) 有害物質捕集高分子の開発(第3報) ----- | 48 |
| 中島啓嗣 | |
| 14) 清酒醸造用酵母の開発と滋賀県産ブランド清酒の開発(第2報) ----- | 52 |
| 岡田俊樹 白井伸明 | |
| 15) 都市環境対応陶器製品の開発 ----- | 57 |
| 川口雄司 福村 哲 西尾隆臣 高畑宏亮 大谷哲也 | |
| 南野 馨 | |
| 16) セラミック素材への光触媒の適応と有害ガスの吸着分解特性について ----- | 62 |
| －環境浄化用吸着性多孔質材料の開発－ | |
| 中島 孝 宮代雅夫 | |

研究ノート

| | |
|-------------------------------------------------|----|
| 17) 難溶解性物質中の有害元素の分析に関する研究 ----- | 65 |
| 坂山邦彦 | |
| 18) セラミック材料設計支援ソフトの開発(第2報) ----- | 69 |
| －JavaScriptによるソフトと普及方法－ | |
| 横井川正美 | |
| 19) ガラスバルーンを用いた多孔質軽量陶器の研究 ----- | 71 |
| －基礎的物性の試験－ | |
| 川澄一司 | |
| 20) 珪藻土－粘土－水酸化アルミ系多孔質素材の鋳込成形体による吸放湿特性について ----- | 78 |
| －環境浄化用吸着性多孔質材料の開発－ | |
| 宮代雅夫 中島 孝 | |

研究報告

マイクロ波技術の高度利用に関する研究

誘電体材料による任意の検知エリア実現のための設計手法の確立

山本 典央*

Norio Yamamoto

要旨 マイクロ波帯物体検知センサにおいて、アンテナを交換することなく検知エリアを簡易的に変更・調整可能な手法の開発を目的に、電波レンズの検討を行った。通常、マイクロ波帯物体検知センサの検知エリアは、センサに搭載されたアンテナの指向性で決定される。センサの設置現場によっては、検知エリアを変更・調整する必要があるが、それには指向性の異なる別のアンテナに付け替える必要がある。しかし、あらかじめ複数種のアンテナを用意しておくことはコスト的には難しく、また、センサの構造によってはアンテナの交換ができない場合がある。そこで、アンテナの指向性を作り出す手段として電波レンズに着目し、本年度は、誘電体による電波レンズ、および電界面に平行に並んだ複数の金属板による電波レンズを試作し、その評価を行った。その結果、電波レンズにより、アンテナ単体の指向性に比べて指向性が絞られることを実験的に確認した。

1 まえがき

近年、安全で快適な生活を求めている観点から、各種センサが広く利用されている。また、防犯対策や高齢者の安全対策等、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、より高度で簡便に利用できる電波センサが求められている¹⁾。

我が国では、人の動きに応じて機器の動作を制御する場合に使用するセンサとして、人体が発する遠赤外線を検知する「熱線センサ」(焦電センサ)が広く普及している。この熱線センサは、全ての物体がその温度に応じて発生する遠赤外線を検知するタイプのセンサであり、以前から自動ドア用センサ等に広く利用されてきた。ところが、検知エリア内に冷気や暖気が流れ込むと、センサーが温度変化を捉えて人と勘違いをしてドアが勝手に開く、また、台車などの温度変化の少ない物体の検出が難しい等の問題があった。

そこで、センサから近赤外線を放射し、検知エリア内に入った物体によってその反射量の変化を検知する近赤外線反射方式センサが開発され、現在国内の大半の自動ドア用センサがこのタイプである。台車などの温度変化の少ない物体の検出が可能であるというメリットがあるが、強い直射日光や、その反射光を検出するという問題がある。

さらに、上記2つのタイプのセンサは、いずれも見通せる状態で設置しなければならず、トイレや浴室に設置するには抵抗がある。

一方、マイクロ波を利用したセンサは、海外では多くみられ、我が国でも一部利用されている。以前まではマイクロ波センサ設置には無線局としての設置申請手続きが必要等の電波法上の制約があり、我が国ではなかなか普及しなかった。こういった背景から、我が国では、電波センサを広く利用すべく電波法を改正し、マイクロ波センサ用に一部電波を開放した。これにより、電波法に合致しているマイクロ波センサであれば、自由に使用することが可能となった。マイクロ波センサは、熱の変化や光の影響を受けにくい等の耐環境性に優れる。さらに、金属物以外は透過するので、壁面に埋め込んで設置出来るメリットがある。

しかしながら、熱線センサは、赤外線検知部に遮光シール等を貼る等して、センサの検知エリアを比較的容易に調整・変更ができる点は、センサを設置する上で非常に使い勝手がよい。

一方、マイクロ波センサは、検知エリアを容易に調整・変更することは難しい。アンテナそのものを指向性の異なるものに交換すれば、検知エリアの変更は可能になるが、アンテナの交換が難しい、あるいはアンテナをあらかじめ複数種用意することが難しい場合がほとんどである。

そこで、検知エリア、すなわちアンテナの指向性を比較的容易に変更する手段として、電波レンズに着目し、誘電体レンズ、および電界面金属レンズ(電界面に平行に並んだ複数の金属板による電波レンズ)を試作し、その評価を行った。

* 機械電子担当

2 電波レンズの種類と原理

2.1 誘電体レンズ

誘電体レンズの概念図を図1に、その原理図を図2示す。

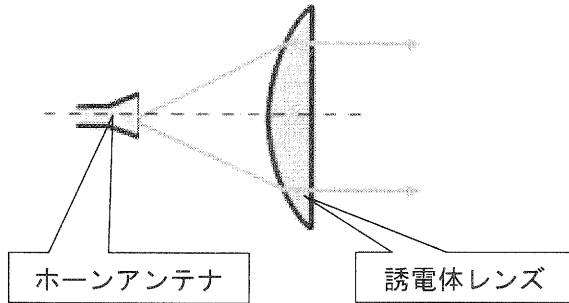


図1 誘電体レンズの概念図

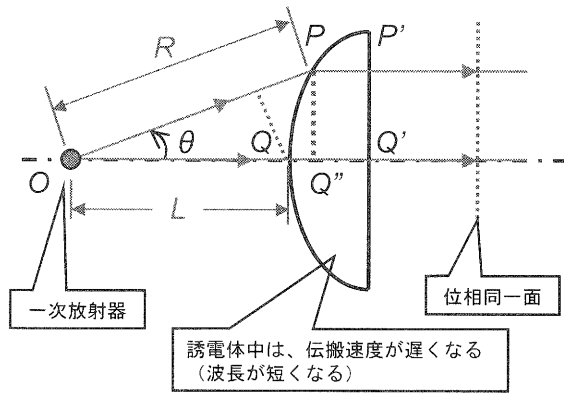


図2 誘電体レンズの原理図

一般的に誘電体の屈折率の値は1以上であり、その場合、誘電体レンズの形状は、図1、および2にあるように凸レンズ形状となる。屈折率が1以上の物質中では、電波の伝搬速度は真空中よりも遅くなる（電気長が長くなる）。そのことを利用して、レンズの出口で電波の位相面を一致させ、ホーンアンテナから放射された球面波を平面波に変換することで、指向性を絞ることが可能となる。

レンズの出口で、平面波となる（位相面が揃う）条件は、経路 OPP' と経路 OQQ' の電気長が等しくなればよい。従って、真空中の波長を λ_0 、誘電体中の波長を λ_d とすれば、図2より以下の式が得られる²⁾。

$$\frac{R}{\lambda_0} = \frac{L}{\lambda_0} + \frac{R \cos \theta - L}{\lambda_d} \quad (1)$$

ホーンアンテナ単体の指向性と、誘電体レンズをアンテナ前面に配置した場合の指向性の変化の概念図を

図3に示す。

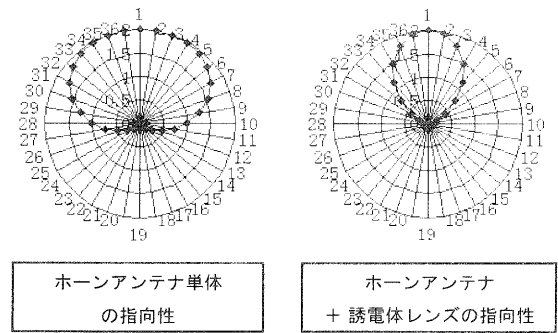


図3 誘電体レンズによる指向性の変化（概念図）

図3の様に、一般的には指向性は鋭く絞られる様になる。

2.2 電界面金属板レンズ

誘電体レンズは、準光学的な概念で設計されるレンズであるが、それとは別に、電波の性質を利用した電界面金属板レンズというものがあり、その概念図を図4に、その原理図を図5に示す。

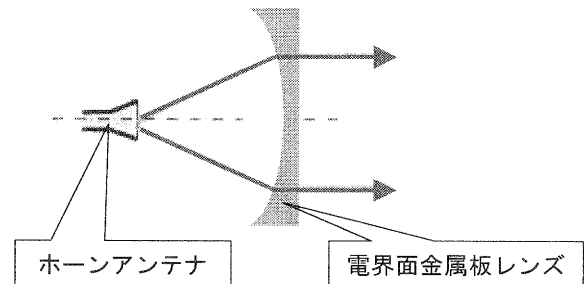


図4 電界面金属板レンズの概念図

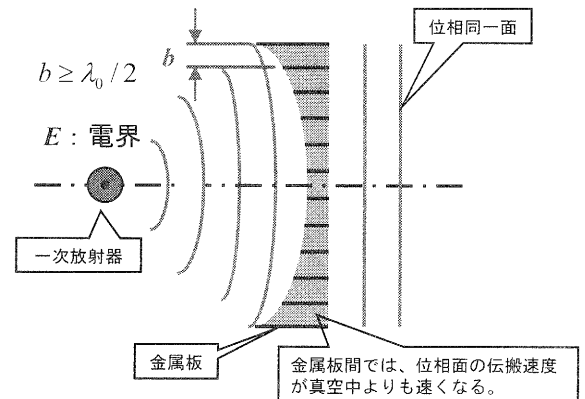


図5 電界面金属レンズの原理図

図5中の金属板は、金属板間を通る電波にとっては

あたかも導波管のようになる。そのため、金属板間隔 b 、真空中の電波の波長を λ_0 、真空中の速度を v_0 、金属板間中の電界面の位相速度を v とすると、それらの関係式は、次式の様にあらわされる。

$$v = \frac{v_0}{\sqrt{1 - (\lambda_0 / 2b)^2}} \quad (2)$$

ただし、金属板間を電波が伝搬するためには、以下の条件が必要である。

$$b \geq \frac{\lambda_0}{2} \quad (3)$$

式 (3) の条件を満たさない場合、電波は伝搬できなくなる。この式 (3) の条件下では、式 (2) の v は常に v_0 よりも大きくなることとなり、よって、金属板間中では、電波の位相速度が真空中の伝播の速度を上回ることにより、金属板レンズを透過した電波の位相面が同一平面に揃えることが出来る。

電界面金属板レンズの構造概略図を図 6 に示す。

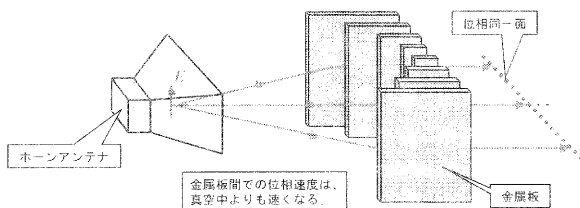


図 6 電界面金属レンズの構造概略図

図 6 に示すように、電界面金属板レンズは、電界に平行に金属板を配置することにより、その金属板列は、電波にとってあたかも導波管の様に作用する。すなわち、導波管と同じ原理によって、位相速度を光速よりも大きくすることができ、そのことによって、屈折率が 1 以下のように振る舞う。屈折率が 1 以下の物質中では、電波の位相面が真空中よりも速く進むために、金属面レンズの両端に近いほど、金属板の長さを適切に長くすれば、金属面レンズの出口で、電波の位相面が揃い、球面波を平面波にすることが可能となる。

3 測定系と結果

3.1 アンテナ指向性の測定系

アンテナ指向性の測定系全景を図 7 に、アンテナ設置台と信号発生器の配置を図 8 に示す。

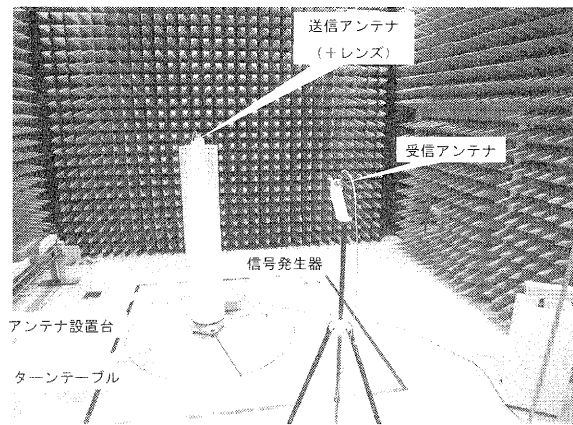


図 7 アンテナ指向性の測定系全景

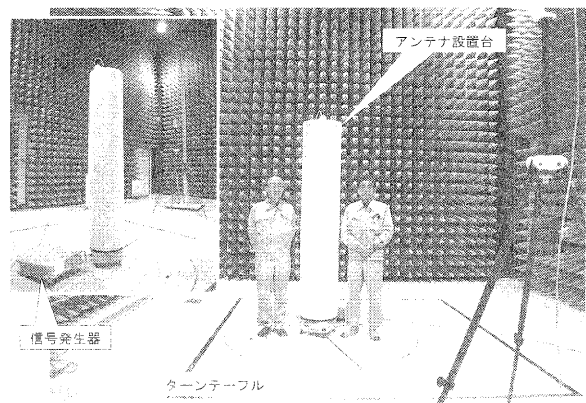


図 8 アンテナ設置台と信号発生器の配置

測定するアンテナを送信アンテナとし、アンテナ、およびレンズを発泡スチロール製のアンテナ設置台上面に配置した。アンテナ設置台は、ターンテーブル上に設置されており、電波暗室床面上に配置した信号発生器 (MG3694A : アンリツ (株)) から、測定アンテナには同軸ケーブルにて給電した。また、ターンテーブル内には、同軸型ロータリージョイントを装備しており、無限回転でのアンテナパターンの測定が可能である。

受信アンテナは、標準ゲインホーンアンテナ (3160-09 : ETS 社) を使い、スペクトラムアナライザ (R3182 : (株) アドバンテスト) にて受信電界強度の測定を行った。

なお、測定周波数は、K バンド帯 (24.15GHz) とした。

3.2 アンテナ単体での指向性

今回実験に使用した供試アンテナは、ホーンの長さが 1cm、および 5cm の 2 種類のホーンアンテナである。

ホーンの長さが 5cm のアンテナを図 9 に示す。

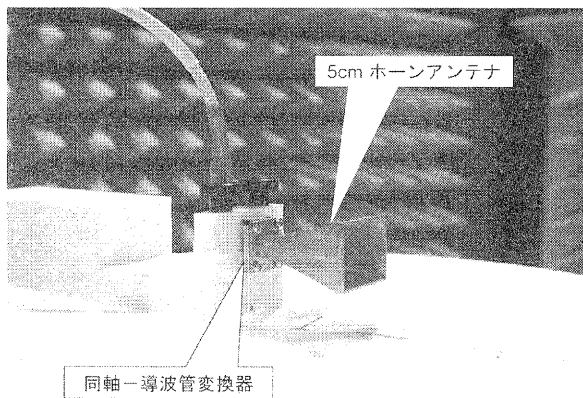


図 9 ホーンアンテナ単体（ホーン長さ5cm）

ホーン長さが 1cm、および 5cm のホーンアンテナ単体の指向性を各々図 1 0、図 1 1 に示す。

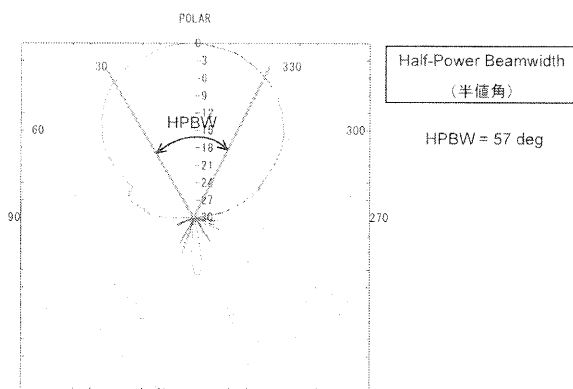


図 1 0 ホーンアンテナ単体（ホーン長1cm）の指向性

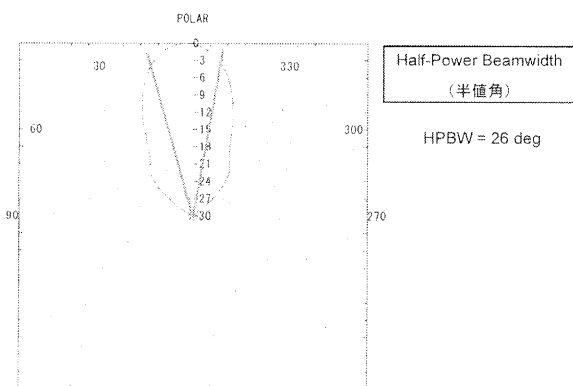


図 1 1 ホーンアンテナ単体（ホーン長5cm）の指向性

指向性を評価する指標の一つとして、半値角 (HPBW : Half-Power Beamwidth) というものがある。図 1 0 と図 1 1 において HPBW を比較すると、ホーン部が長い (5cm) アンテナの方が、指向性が鋭いことが分かる。なお、両方とも、サイドローブがほとんど見られなかった。

3.3 誘電体レンズによる指向性の変化

アンテナと誘電体レンズの配置の一例を図 1 2 に示す。

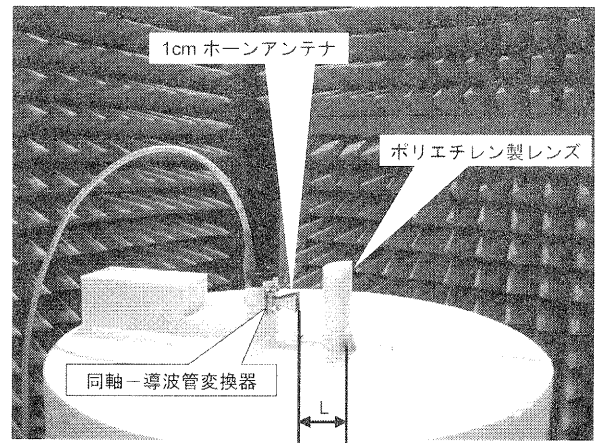


図 1 2 アンテナと誘電体レンズの配置の一例

今回の実験では、図 1 2 のように、ホーンアンテナ開口部端から、レンズ前面までの距離を L とした。

ホーン長 1cm のアンテナに、ポリエチレン (PE) レンズを組み合わせた場合の指向性を図 1 3 に示す。

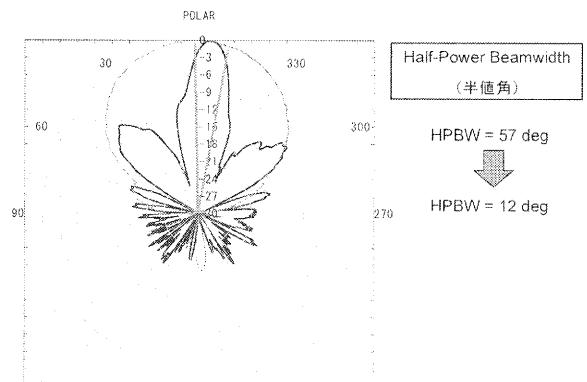


図 1 3 ホーン長1cmのアンテナとポリエチレン (PE) 製レンズによる指向性 ($L=6\text{cm}$)

図 1 3 より、PE 製レンズにより、HPBW がホーンアンテナ単体の 57° から 12° に格段に絞られることが分かった。しかしながら、サイドローブが顕著に現れる結果となった。

ホーン長 5cm のアンテナに、テフロン製レンズを組み合わせた場合の指向性を図 1 4 (L=5cm)、および図 1 5 (L=6cm) に示す。

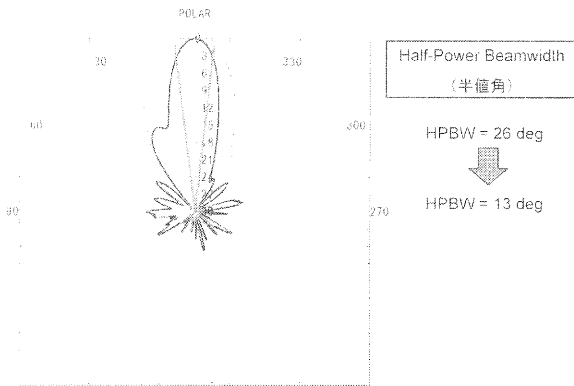


図 1 4 ホーン長5cmのアンテナとテフロン製レンズによる指向性 (L=5cm)

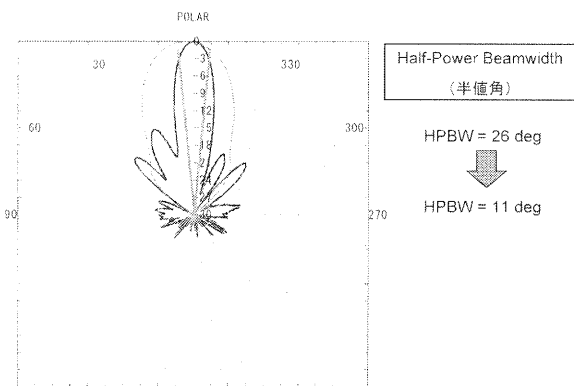


図 1 5 ホーン長5cmのアンテナとテフロン製レンズによる指向性 (L=6cm)

HPBW は、L=5cm で 13°、L=6cm で 11° とあるように、L=6cm の方が若干鋭くなるが、サイドローブが大きくなる傾向がみられた。

3.4 電界面金属板レンズによる指向性の変化

ホーン長 1cm のアンテナと電界面金属板レンズの配置、および試作したレンズの X 線透過画像を図 1 6 に示す。

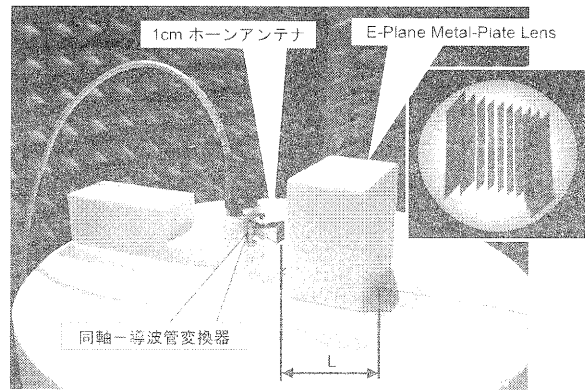


図 1 6 ホーン長5cmのアンテナと金属板レンズの配置図、および試作した金属板レンズのX線透過画像

ホーン長 1cm のアンテナに、金属板レンズを組み合わせた場合の指向性を図 1 7 (L=7cm)、図 1 8 (L=8cm)、および図 1 9 (L=9cm) に示す。

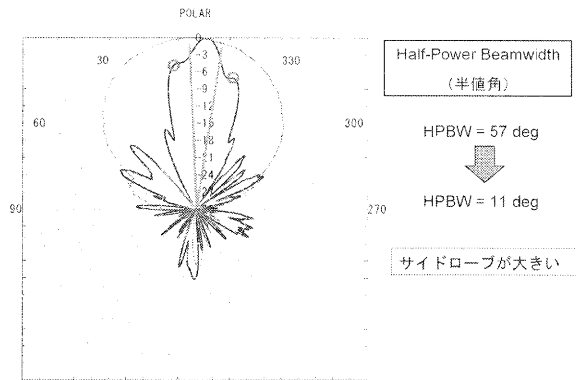


図 1 7 ホーン長1cmのアンテナと金属板レンズによる指向性 (L=7cm)

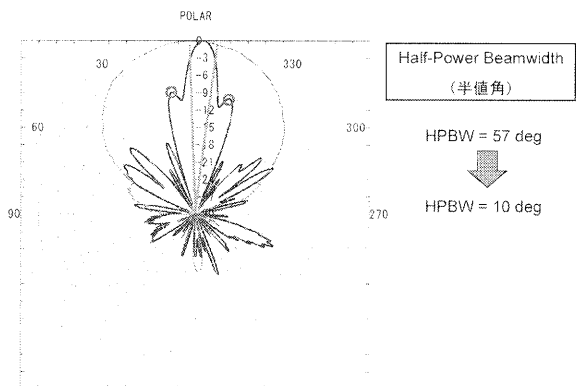


図 1 8 ホーン長1cmのアンテナと金属板レンズによる指向性 (L=8cm)

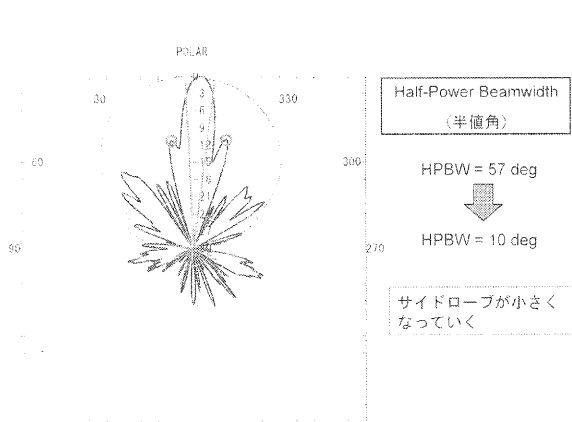


図 19 ホーン長1cmのアンテナと金属板レンズによる指向性 (L=9cm)

図17～19から、アンテナとレンズ間距離Lが増え、HPBWはあまり変化が見られないが、第一サイドローブが低く抑えられることが分かった。

ホーン長5cmのアンテナと電界面金属板レンズの配置を図20に示す。

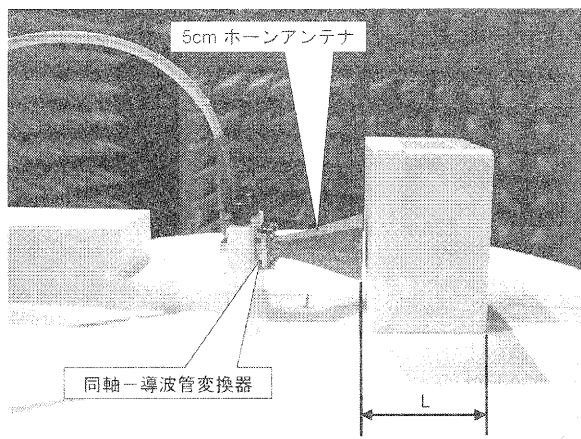


図 20 ホーン長5cmのアンテナと金属板レンズの配置図

ホーン長5cmのアンテナに、金属板レンズを組み合わせた場合の指向性を図21 (L=6cm)、および図22 (L=7cm) に示す。

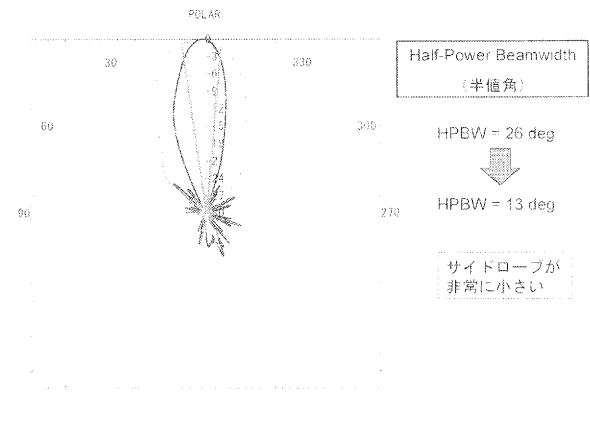


図 21 ホーン長5cmのアンテナと金属板レンズによる指向性 (L=6cm)

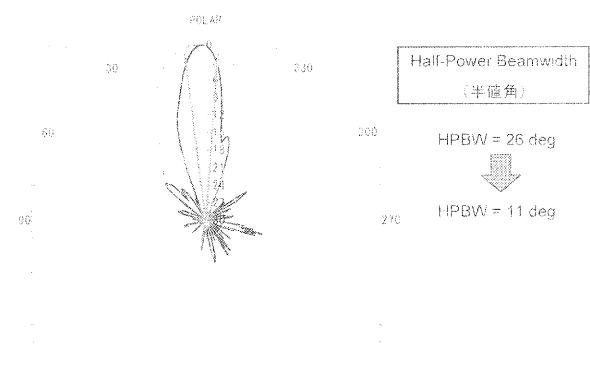


図 22 ホーン長5cmのアンテナと金属板レンズによる指向性 (L=7cm)

図21の結果では、HPBWが26°から13°と半分には絞られているにもかかわらず、サイドローブがほとんど発生しないという良好な結果が得られた。

図22は、アンテナとレンズ間距離Lを図21の場合より1cm増加した測定結果であり、HPBWがさらに小さく(11°)なり、またサイドローブの顕著な増加はみられなかった。

4 まとめと課題

試作した各種電波レンズを用いて、アンテナ指向性の変化を実験的に評価した結果と、今後の課題を以下に記す。

(1) 今回試作した誘電体レンズと電界面金属板レンズを比較すると、電界面金属板レンズの方が、HPBWの値を小さくすることができ(指向性が鋭くすることができ)、さらにサイドローブが抑えられる結果とな

った。しかしながら、レンズと組み合わせるアンテナによって、それらの結果は変わってくるのが予想されるため、今回使用した以外のアンテナとの組み合わせで、今後測定し評価をを行う必要がある。

(2) アンテナとレンズ間距離の違いが、HPBW やサイドローブの大きさ等、指向性の結果が大きく依存することがあることが分かった。実際に、レンズをアンテナと組み合わせる製品に実装する際には、アンテナ-レンズ間距離のわずかな変化に、指向性の結果が大きく変化してしまう様なレンズの場合は、実装上注意が必要である。

(3) アンテナ単体の指向性が非常にブロード (HPBW=57°) であるホーン長が 1cm のアンテナにおいても、アンテナ単体の HPBW が 26° であるホーン長 5cm のアンテナと同様に、電界面金属板レンズによって、HPBW を 10° まで絞ることが出来ることが確認できた。しかしながら、サイドローブに関しては、前者はみられるのに対して、後者のアンテナは全く見られないという違いが出た。これは、試作した電界面金属板レンズの大きさが、前者のアンテナが放射するブロードな電波を拾い切れていない可能性もある。今後、より寸法の大きなレンズを試作し、同様の実験を行うことによって確認する必要がある。

今後は、電磁界シミュレータを使用し、解析モデルでの解析結果と、試作レンズによる実測結果との比較・検討を行いながら、レンズの設計手法の確立を目指す。また、ホーンアンテナ以外のアンテナでも評価を行い、小型化、および指向性の変更・調整に適したアンテナとレンズの組み合わせの検討を進めていく。

参考文献

- 1) 例えば、総務省報道資料, "セキュリティ分野等の電波センサーの実現に向けて"
http://www.soumu.go.jp/joho_tsusin/pressrelease/japanese/sogo_tsusin/010418_8.html
- 2) John D. Kraus, Ronald J. Marhefka, "Antennas for All Applications 3d ed.", McGRAW-HILL, 2003, Chap. 17.

信号処理を用いた異常診断技術に関する研究（第3報）

平野 真*
Makoto Hirano

要旨 異音診断の精度向上を目的に、背景雑音の分離を試みた。様々な音が同時に発生している環境下では、検査対象外の音が混合する。そこで、混合信号分離技術である独立成分分析を利用して、複数の音の中から対象音のみを抽出することで、パターン認識の前処理を行う。今年度は、音を分離してリアルタイムで出力し、さらにウェーブレット変換にて高周波成分の抽出とその波形の特徴化をリアルタイムで算出するソフトウェアの開発を行った。

1 まえがき

モータが組み込まれた製品や駆動部分をもつ製品では、ギヤの欠損やベアリングの不良、異物の混入といった機械的な異常が発生した場合、通常の音とは異なる音(異常音)が発生する。このような音を調べることで、製品の良否判定を行う技術を異音診断技術という。従来、このような検査は熟練したベテラン技術者の耳や勘が頼りの官能検査であり、誰でも簡単に調べることができるものではなかった。また検査員の熟練度や体調によりバラツキが出ることもあり、安定した品質の確保は困難であった。この課題を解決するため、様々な分野で、コンピュータを用いた異音検査の自動化が試みられている。

しかし、コンピュータを用いて自動化を試みようとしても、このような製造現場では製品のみ音だけではなく、様々な音が混在しているので、正確に異音検出ができず、また過剰検出してしまうこともあり、容易ではない。

そこで、本研究は、異常音の診断に関する前処理という位置付けで音源の分離を試みた。ここでは音源分離技術として独立成分分析を用いている。独立成分分析は人の音声については一般的に研究が行われているが、機械音の分離ではあまり例がない。

今年度は、音を分離して出力し、ウェーブレット変換によって異音成分の抽出および特徴化をリアルタイムで行うソフトウェアの作成を行い、2個のモータの音を分離し評価する実験を行った。

2 混合音の分離

2.1 ブラインド音源分離

音源とマイク間の伝達関数がわかっている場合、逆関数を観測信号に適用することで、源信号が得られる。音源の位置関係を事前に知らなくても、観測された混

合信号のみから複数の音源信号を分離・抽出することができる技術をブラインド音源分離と呼ぶ。本研究では、ブラインド音源分離として独立成分分析(ICA: Independent Component Analysis)の応用を試みる。

2.2 独立成分分析

図1に示すように2つの音源($S = [s_1, s_2]^T$)から同時に音が発生する場合を考える。図1に示すように2本のマイク($X = [x_1, x_2]^T$)を用いて集音する。2つの音源の位置関係や伝搬経路の差異といった物理的な特性の違いにより、マイクには2つの音源の混合信号が微妙に異なって観測されることになる。

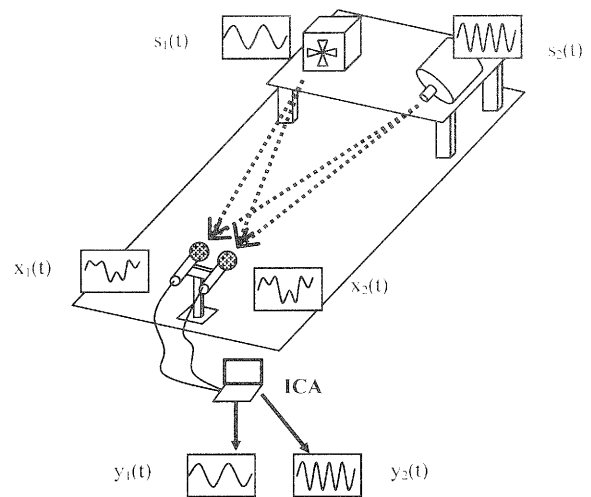


図1 独立成分分析の概略図

2つの音源から2本のマイクにどのように伝達するかを示す混合関数Aがわかれば($X = AS$)、その逆関数 A^{-1} (つまり分離行列)を求めることで、元の2つの音($S = A^{-1}X$)を抽出することができる。しかしながら一般にはこのような混合関数Aは未知であり、従って容易に元の音を抽出することはできない。独立成分分析は元の2つの音響信号が互いに独立であ

* 機械電子担当

るということを仮定することで、混合信号を分離しようとするものである。まず、2本のマイクで集音した音響信号 ($X = [x_1, x_2]^T$) に、ある関数 W_1 をかけあわせることで、新たな信号 ($Y = [y_1, y_2]^T$) を作成する ($Y = W_1 X$)。この新たな信号がお互いに独立となるように関数 W_1 の値を繰り返し演算を行うことで更新し、分離関数 W (このとき A^{-1} に等しい) を求めることができる。分離関数が求めれば、混合信号に分離関数をかけあわせる ($Y = WX$) ことで、元の2つの音響信号に分離することができる ($Y = S$)。以上の関係を図2に示す。

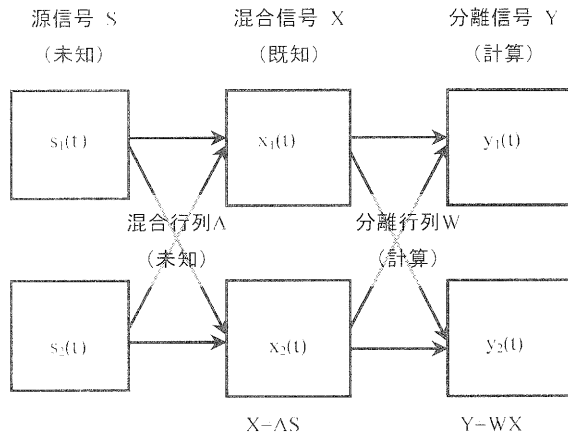


図2 計算式の関係図

このように、独立分析分析を用いれば、音源の位置関係を事前に知らなくても、観測された混合信号のみから元の信号を分離・抽出することができるのである。ただし、一般的に音響信号の混合の場合は、残響による畳み込みを考慮しなければならないため、周波数領域 ICA [1], [2] が用いられる。

3 モータ音の採取

対象として正常品のモータと異常品のモータの録音を行った。

3.1 モータ音の録音

対象としている音源は下記の通りである。

- ・音源1：モータ（正常品）25個
- ・音源2：モータ（異常品）5個

市販の小型モータを 1.5V の直流電源で動作させ 16bit、44.1kHz サンプリングで録音を行った。異常品のモータは回転音に加え、数 kHz 程度の特徴的な音（異常音）が聞こえるように細工したのを使用している。

3.2 特徴抽出

3.1 の実験で得られた音についてウェーブレット変換による各周波数成分の抽出を行った。さらに得られ

た波形を数値的に評価するために、データにおける分布の尖り具合を表す kurtosis（尖度）を利用する。kurtosis の計算結果の平均値を表1に示す。

表1 kurtosis

| | kurtosis | |
|----------------|----------|-------|
| | 正常品 | 異常品 |
| 11.0~22.1[kHz] | 2.992 | 6.002 |
| 5.51~11.0[kHz] | 3.518 | 7.003 |
| 2.76~5.51[kHz] | 3.260 | 6.017 |
| 0~2.76[kHz] | 3.394 | 4.042 |

正常品は3付近、異常品は6付近の値をとり、明らかに違いが見られた。

4 リアルタイム入出力ソフトウェア

リアルタイムで音の入出力をするソフトウェアを作成した。音のデータ収録後、繰り返し学習を行った後に分離フィルタを随時更新する。

4.1 システムの構成

作成したソフトウェアの構成を図3に示す。マイク入力に対して FIR フィルタを通してスピーカ出力を行うと共にウェーブレット変換により高周波成分(11.0~22.1kHz)を抽出して kurtosis の計算結果を画面に出力する。出力音は入力音（混合音）、分離音1、分離音2を必要に応じて選択することができる。学習に関しては、マイク入力されたデータを一定時間（例えば3秒間）蓄積し、その後、ICAの学習を行う。フィルタは計算により得られた新しいフィルタに置き換えられる。

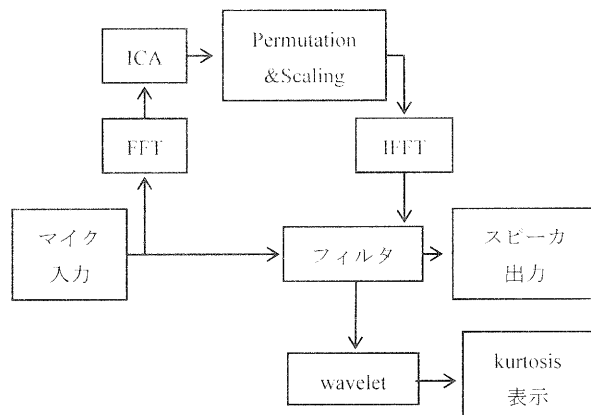


図3 構成図

4.2 モータ音の分離

対象としている音源は下記の通りである。

- ・音源1：モータ（正常品）
- ・音源2：モータ（異常品）

16bit、44.1kHz サンプリング、マイク間隔 2cm で実験を行った。図4に示すように、実験は一般の会議室程度の残響下で行った。混合音を分離した結果に関しては、マイクを背にして左側のモータ（正常品）を分離音1、右側のモータ（異常品）を分離音2とする。ただし分離フィルタ長は 1024 としている。この実験結果のサンプル音は[3]で聴くことができる。

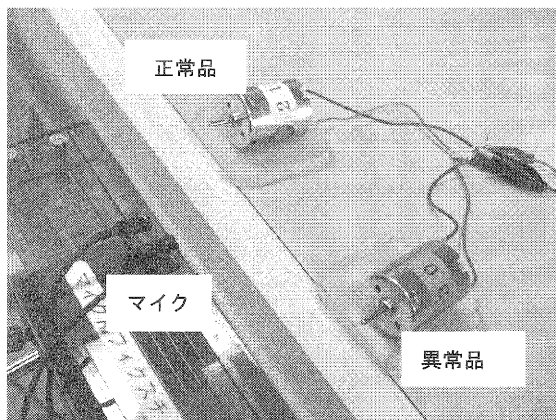


図4 モータの録音

4.3 kurtosis の表示

4.2 で行った実験について kurtosis の表示結果を示す。入力したそのものの音つまり混合音に関して kurtosis を計算したときの表示結果を図5に示す。これは表1に示す異常品の平均値に近いことがわかる。次に分離音1（正常品）の音に関して kurtosis を計算したときの表示結果を図6に示す。これは表1に示す正常品の平均値に近いことがわかる。少し高い値が得られたのは完全に分離できなかった異常品の音の影響が出ていると考えられる。そして分離音2（異常品）の音に関して kurtosis を計算したときの表示結果を図7に示す。表1に示す異常品の平均値に近いことがわかる。

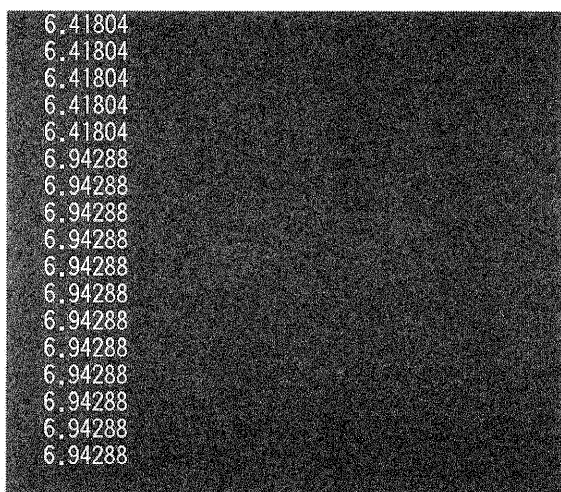


図5 混合音

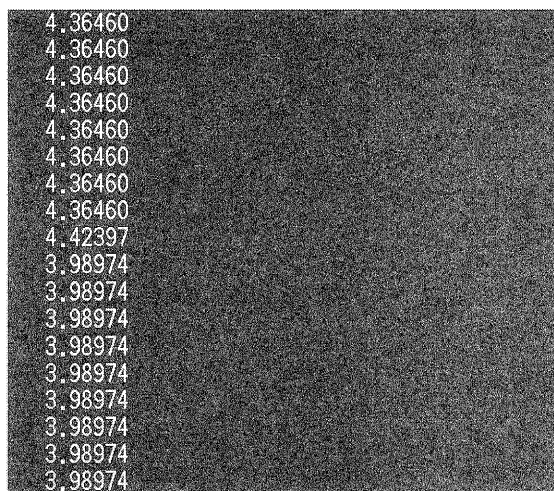


図6 分離音1（正常品）

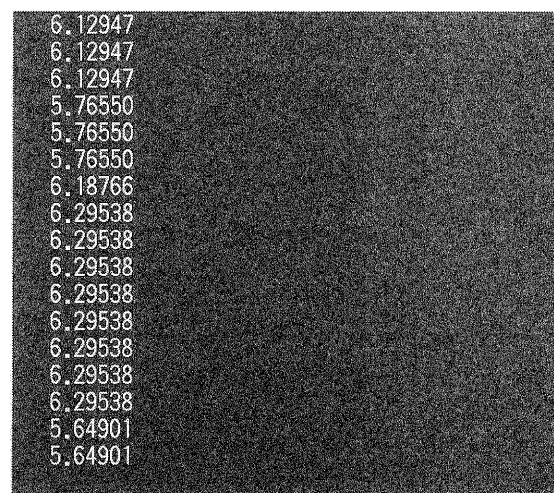


図7 分離音2（異常品）

5 異音検査への適用

異音検査の前処理として前述の独立成分分析による音源分離を行い、さらに分離した音について異音検査を行えば、目的とする対象物からの音だけに着目して検査を行うことが可能である。異音検査のソフトウェアの例を図8に示す。

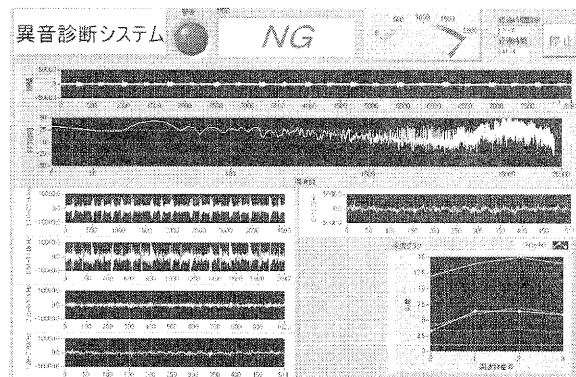


図8 異音検査の例

5 まとめ

本研究は、異常音の診断に関する前処理として独立成分分析による音源分離の適用を試みるものである。本報告では、音を分離してリアルタイムで出力し、さらにウェーブレット変換にて高周波成分の抽出とその波形の特徴化をリアルタイムで算出するソフトウェアの開発に関するものである。

- (1) 入力したそのものの音つまり混合音に関して kurtosis を計算した結果、異常品の kurtosis に近い値が得られた。このことにより混合音だけでは正確な判別は難しいことがわかった。正常品の検査をしたい場合でも、例えば近くに異常品が動作していれば異常品と判別されてしまう可能性があると言える。
- (2) 独立成分分析を用いて左右に設置されたモータの音を分離できることを示した。分離音の kurtosis を計算した結果、正常品・異常品それぞれに適した値の kurtosis が得られることがわかった。
- (3) 今後は、ニューラルネットワーク等の学習機能を有する異音検査との融合により、より判定率の高いシステムの構築が期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学 猿渡洋助教授には、厚く感謝の意を表します。また本実験を行うにあたり御協力頂きました西川剛樹氏に心から感謝いたします。

参考文献

- [1] 猿渡 洋, “アレー信号処理を用いたブラインド音源分離の基礎,” 電子情報通信学会技術報告, SP2001-7, pp.49-56, 2001-4.
- [2] 猿渡 洋, “音声・音響信号を対象としたブラインド音源分離,” 電子情報通信学会技術報告, DSP2001-194, pp.59-66, 2002-3.
- [3] <http://www2.shiga-irc.go.jp/~hirano/ica/>

画像処理検査装置開発支援システムに関する研究(第3報)

川崎 雅生*
Masao Kawasaki

小川 栄司**
Eiji Ogawa

本研究は、画像処理による寸法測定や異物検査、さらにはそれらの検査装置の開発等を目標とする企業支援のために行っており、検査に必要な画像処理の機能・組み合わせ順序をパソコン上で確認しながら、任意の実行環境用にプログラムソースを出力することを目的としている。

今年度は共同研究や技術相談の中で、画像処理に必要な新たな機能等を検討した結果、ノイズの多い画像処理に利用できるぼかし処理等を得ることができ、USB カメラ等にも柔軟に対応することができるようになった。

1 まえがき

センターでの画像処理に関する相談に対応して開発した各種画像処理の関数をDBとして整理・蓄積し、必要に応じて新規追加・更新・提供するために本システムの開発を行ってきた。これらの機能の詳細については、参考文献(1)～(8)を参照されたい。

以下、本年度相談を受けた機械部品検査や微小形状測定など技術支援の中で追加した主な機能を紹介する。

2 機能の追加

2.1 ぼかし処理

画像の改質を行う方法の一つとして、2次元DCTの変換後に高周波成分をカットし、逆変換を行う処理について検討を行った。

原画像を縦横16ドット×16ドットのブロックに分け、各ブロックに対して、左上の画素を基準として式(1)に示すような変換を行い、変換後の高周波成分が集まる部分(図1の斜線部)をカットし、逆変換を行うぼかし処理の結果を図2～図7に示す。

$$G(j,i)=C_j * C_i * \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} g(m,n) * \cos((2n+1)i\pi/2N) * \cos((2m+1)j\pi/2N) \dots (1)$$

$$\text{ただし、} C_k = 1/\sqrt{N} \dots k=0 \\ = \sqrt{2}/\sqrt{N} \dots k=1 \sim N-1$$

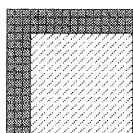


図1 2次元DCT後の高周波カット部
(斜線部)

図2は、ぼかし処理の確認のために作成した基本的な図形であり、図2と図3を比較するとこの処理が画像をぼかす方向に作用し、特に斜め方向に顕著に現れることが確認できる。つまり、縦横の方向性がはっきりしていない形状か、そこそこのボリューム(固まりとしての面積)が無い形状が、ぼける(弱まる)と期待される。

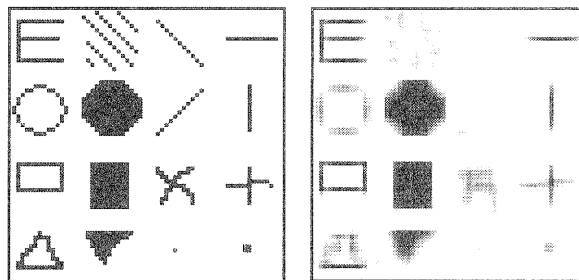


図2 基本的な図形 図3 図2のぼかし処理

図4は、輝度の低い照明下で、ノイズが多く背景とのコントラストの差が少ない文字「A」を、簡易なCCDカメラで撮影したもので、この画像に対してぼかし処理を行った結果を図5に示す。印刷上では確認しづらいと思われるが、図5では図4に比較して文字「A」を認識しやすくなっている。



図4 原画

* 機械電子担当

** 商工観光労働部新産業振興課



図5 図4のぼかし処理後

また、図6と図7は、それぞれ図4と図5の画像に対して、明るい部分における変化を強調する変形 Sobel 処理（微分の一種）を行った結果である。図7は、図6に比較して文字Aの付近のノイズが低減されている。

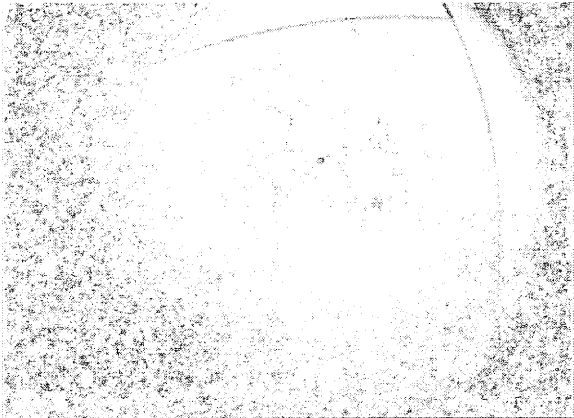


図6 図4を微分した画像

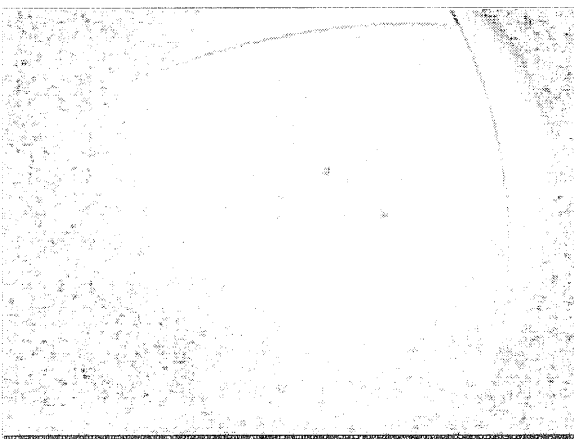


図7 図5を微分した画像

2.2 ハフ変換の応用

図8に示すような図形から直線的な形状を抽出する機能としてハフ変換を追加した。抽出する形状は、ハフ変換を行ったパラメータ空間中の最大値を基に、そ

の何%までを残すかを予め指定することにより決められる。

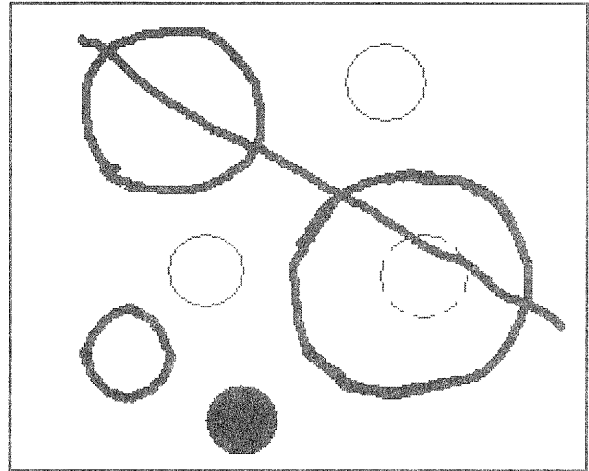


図8 実験用画像

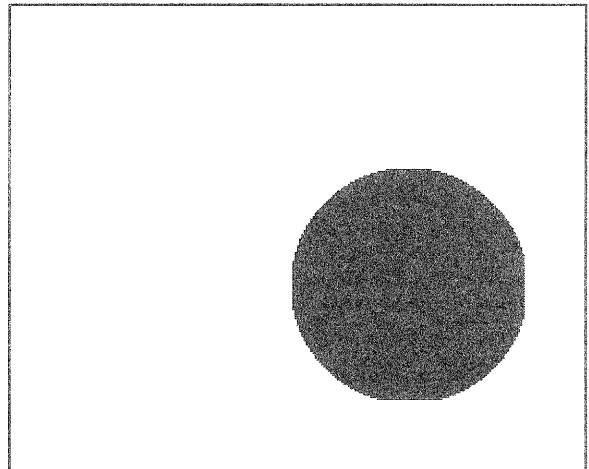


図9 図8から円を抽出

図9は、90%を指定したときの処理結果である。上記パラメータ空間上で条件を満たし、図形空間上で0（白）でない部分が残されている。

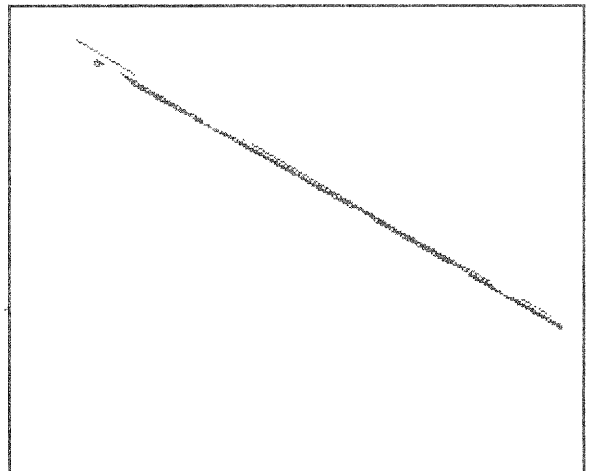


図10 図8から直線を抽出

また、図10は、図9と同じ条件で円ハフ変換を行って、円の内部を抽出した結果を示している。抽出された画像は、パラメータ空間上の最大値の90%以上を満たす全ての点（中心位置と半径）から図形空間上の点の有無（白黒）に関係なく内部の全ての点を黒にしているため、元の円形より大きくなっている。

2.3 カメラ入力機能

監視カメラ等からの直接入力を支援するために、カメラ入力機能を一部開発・提供していた¹⁾が、今年度新たな支援のため初期化や入力関数を提供することとなった。

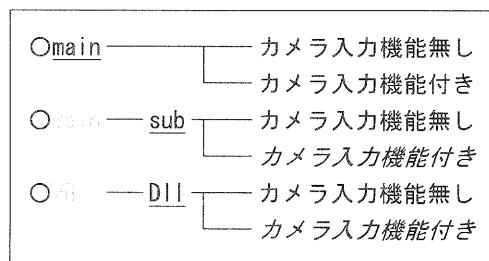


図11 出力できるCソースの体系

図11に出力できるCソースの体系を示す。図11中の下線の部分が自動作成されるプログラムであり、イタリックの「カメラ入力機能付き」が、今年度追加した部分である。実験で接続できるカメラの関係もあり、windows上とパソコンのlinux上で動作確認はできているが、その他の環境では動作確認ができていない。

図12は、プログラムの出力形態を指定する画面で、登録したマクロ²⁾を実行した後、目的とする動作環境に応じた出力形態を選択できる。

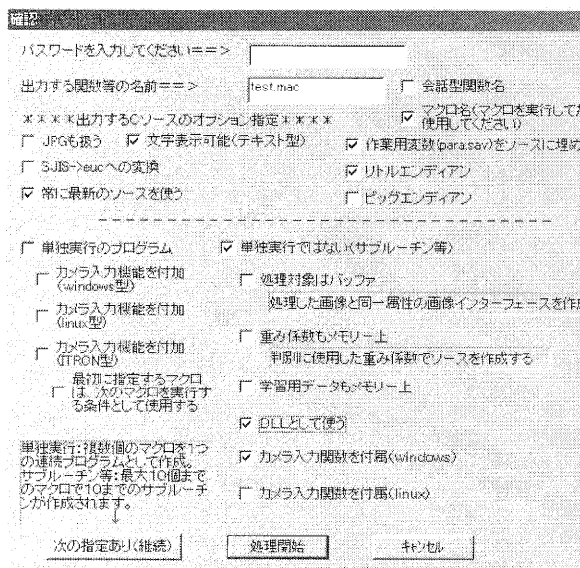


図12 プログラム出力指定画面

3 まとめ

今年度行った機能追加により、USBカメラ等を接続した検査形態にも柔軟に対応できると考えています。これまで技術相談を受けて追加した機能等により、画像処理プログラムとして、また、画像処理プログラム自動作成システムとして多くの事例に対応してきました。今後も必要に応じて機能追加等を検討していきたいと思っておりますので、興味のある方のご連絡をお待ちしております。

参考文献

- 1) 川崎, "画像処理検査装置開発支援システムに関する研究(多値画像に対するニューラルネットワークの適用)", 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(2003~2004)
- 2) 川崎, "画像処理を応用した多目的検査システムの開発(2)", 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2000)
- 3) 川崎, "画像処理を応用した多目的検査システムの開発(1)", 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1999)
- 4) 川崎, "金属製品の検査精度の向上に関する研究", 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1996~1998)
- 5) 川崎, "金属製品の検査精度の向上に関する研究", 滋賀県立機械金属工業指導所業務報告(1995)
- 6) 川崎・有木, "2次元DCCTを特徴パラメータとしたニューラルネットワークによる文字認識", 情処第46回全大7c-2(1993)
- 7) 公開番号: 特開2003-296112 (2003.10.17)
- 8) 川崎, "画像処理に対する知識処理の適用に関する研究", 滋賀県工業技術センター研究報告, 1992

マイクロシステム技術の応用化に関する研究(第3報)

SR光リソグラフィーによる電鍍金型用ナノ精度母型の開発

今道 高志*
Takashi Imamichi

藤井 利徳*
Toshinori Fujii

要旨 本研究はシンクロトロン放射光 (SR 光) を活用し、微細パターン・高アスペクト比を有する PMMA 母型構造体の作製し、これに電鍍することにより微細な構造をもつコア金型を作製する。さらに、このコア金型を用いてセラミックス粉末射出成形を行い、微細なセラミックス部品の製造を行うことを目的として実施した。その結果、3 芯クローバー型孔形状有する PMMA 母型、電鍍コア金型およびセラミックス構造体が作製でき、LIGAプロセスの一連の工程を実施し、その有用性を確認した。

1 はじめに

近年、急速に拡大している光ファイバー通信市場に注目し、特に需要が増大している光ファイバーコネクタ用精密部品の新しい製造方法としてマイクロ・ナノテク技術^{1)~3)}を応用することにより既存技術力の強化を目指す。具体的には光ファイバー同士を接続する部分に大量に使用されているセラミックス性のフェルルをより高度化(単芯→多芯化)するとともに、生産工程を見直すことにより、経済的に製造する技術確立する。

そこで、本研究は平成 15 年度より継続して実施したものであり^{4),5)}、本年度は最終年度として SR 光を利用した LIGA プロセス⁶⁾の工程(リソグラフィー、電鍍および成形)の一貫した試験を実施し、評価・検討を行う。

2 実験方法

2.1 LIGAプロセス

SR 光を利用した LIGA プロセスは、図 1 の概略図に示すように第一段階として直進性・解像度・透過性に優れた SR 光で、X 線マスク上の微細なパターンを厚さ 1000 μm 以上の PMMA (ポリメタクリル酸メチル) 等のレジスト(感光性樹脂)に転写し、現像することによりアスペクト比の大きい PMMA 母型(微細構造体)を作製する(SR 光リソグラフィー)。次いで、導電基板(SS200)上の PMMA 母型を用いて電鍍を行うことにより微細なパターンを有する微細金型コアを作製する。さらに、この微細金型コアを一部機械加工を施し、

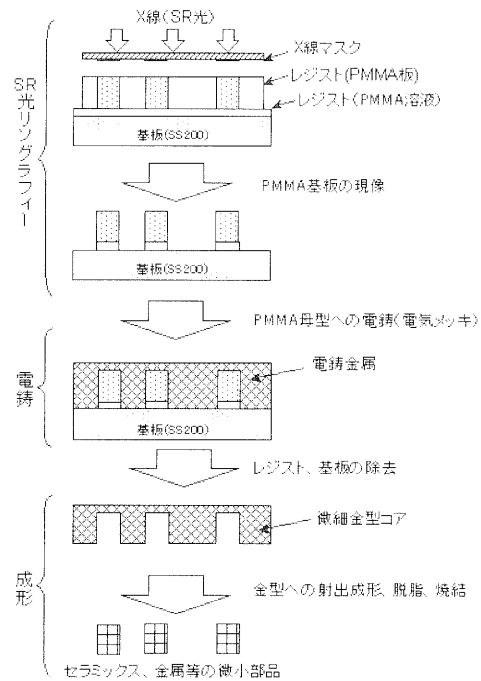


図 1. LIGAプロセス

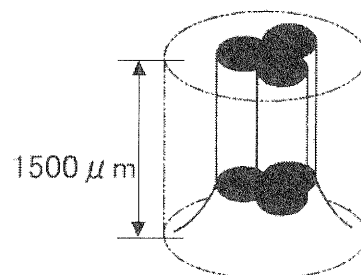
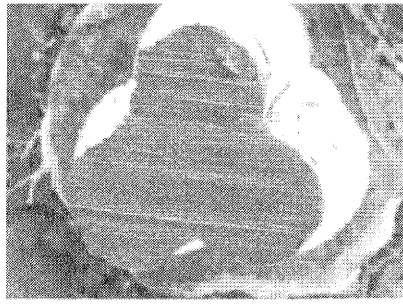


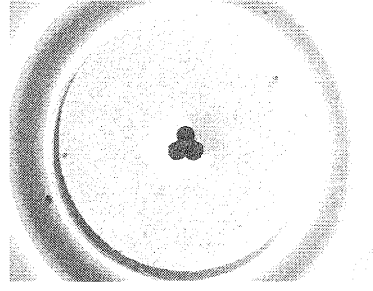
図 2. 3 芯クローバ型フェルル

金型ベースに組み込み、成形用金型を作製する。最後に、セラミックスの微細粉末を射出成形することによって微細部品を製作する技術が LIGA プロセスである。

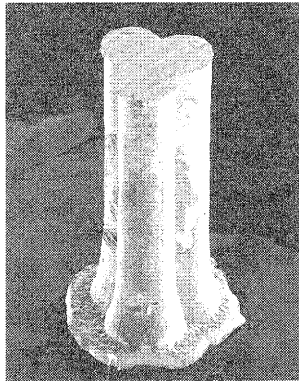
* 機械電子担当



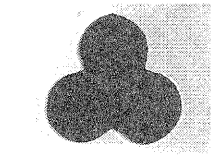
(a) 上部観察



(a) 外観

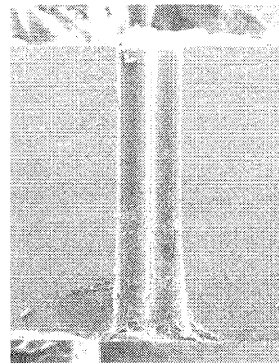


(b) 側面観察



(b) クローバ孔部

図6. 電鍍金型コア



(c) 断面

図8. 焼結体

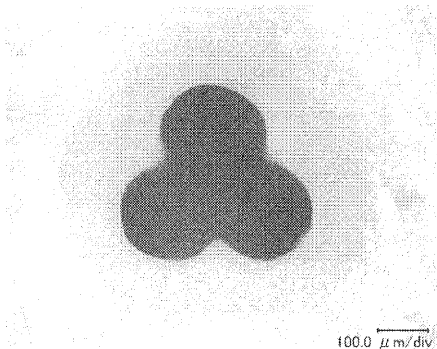


図7. 成形体

成形材料に用いたセラミックスはフェルール材料として標準的なジルコニア粉末（粒径約300nm）であり、さらにこの粉末にバインダを一定割合で混練したものを、約5mm以下の細粒に粉碎し成形に供した。この方法で作製した成形体には孔径平均191.4 μm で3芯クローバ形状を転写されている。しかし、孔がつながる部分の形状は明瞭でなく充填が不十分であると考えられる。また、成形体先端部にひげが認められ、ガス抜きが不十分であると考えられることから、細部への充填性を上げる成形条件を検討する必要がある。

次いで、脱脂焼結炉を用いて適正な条件で、脱脂および焼結処理を行った。焼結体の孔径平均139.9 μm の3芯クローバ形状が観察できる。焼結体は成形体に対して26.9%の収縮率で成形できている。

4 まとめ

立命館大学に設置されているシンクロトロン放射光（SR 光）を活用し、微細パターン・高アスペクト比を有する PMMA 母型構造体の作製し、これに電鍍することにより微細な構造をもつコア金型が作製できた。さらに、このコア金型を用いてセラミックス粉末射出成形を行い、微細なセラミックス部品の製造が可能であることが確認できた。

今後は、LIGA プロセスの再現性と簡略による低コスト化についての課題解決がさらに必要と考えられるが、研究開発を続けることにより各要素技術の高度化が促進され、従来の基盤技術の付加価値向上による技術の水平展開（医療・宇宙など他分野への展開）の実施が期待できる。

本研究は(独)中小企業基盤整備機構「戦略的基盤技術力強化事業（金型分野）」より委託された、「先端光

学デバイス創製用 SR 光ナノフォーミング金型の開発」
(管理人:(学)立命館、総括研究代表者:立命館大学
杉山進教授)の一部として、立命館大学、京都市産
業技術研究所工業技術センター、(株)モールドリサーチ
(滋賀県草津市)、清水長金属工業(株)(京都市)と共
同で遂行したことを付記する。

参考文献

- 1) 五十嵐伊勢美、江刺正喜、藤田博之編、マイ
クロオプトメカトロニクスハンドブック、7
章、朝倉書店、(1997)。
- 2) 川合知二監修、図解ナノテクノロジーのすべ
て、工業調査会、(2001)。
- 3) 川合知二監修、図解ナノテク活用技術のすべ
て、工業調査会、(2002)。
- 4) 今道高志、月瀬寛二、藤井利徳、滋賀県工業
技術総合センター 2003 研究報告、pp.17(2004)。
- 5) 今道高志、月瀬寛二、藤井利徳、滋賀県工業
技術総合センター 2004 研究報告、pp.17(2005)。
- 6) W.Menz、W.Becher、M.Harmening、A.Michel、
IEEE Proc.、MEMS、69 (1991)。

ひずみゲージを用いた触覚センサに関する研究

藤井 利徳
Toshinori Fujii

要 旨 MEMS ファンドリで作製したひずみゲージセンサチップを使用し、医療・診断用に使用可能な触覚センサの製作を試みた。試作する触覚センサは、ひずみゲージセンサチップを圧力センサとして利用して空気圧で駆動する方式とし、対象物に押し当てることでその箇所の硬さを測定するものである。シリコンウエハ上に配置された 3mm 角のひずみゲージセンサチップをダイシング装置で切り出し、厚さ 0.1mm まで研磨した。また、圧力付加用の治具を作製し、それに研磨したセンサチップを組み込み、空気圧を付加することでセンサチップの変形によるひずみゲージの抵抗変化を確認した。また、実際、診断に使用できる大きさの治具を作製し、センサチップの組み込みを試みた。

1 まえがき

微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical System : MEMS) 技術は、半導体製造と同じようにシリコンを加工することで、微細な機械部品やセンサを製造する技術である。たとえば、インクジェットプリンタのプリンタヘッド、プロジェクタのマイクロミラーデバイス、非冷却赤外線イメージセンサなどは、MEMS 技術で製造され、製品の小型化、精度向上に寄与している¹⁾。また、センサについても、加速度、圧力、流量など多岐にわたり製品化され、上市されている。なかでも、MEMS 技術で作製した微小センサは製品の小型化、軽量化が可能になることからその利用は年々拡大している。例えば、自動車一台には加速度センサや圧力センサなどの多数の微小センサが使用され、安全・環境性能の向上に役立っている。微小機械、センサを実現する技術である MEMS 技術は、上述のように、情報通信や自動車分野ではすでに大きな市場となっているが、今後は医療福祉や生活文化関連、バイオ、環境計測分野をはじめ、あらゆる産業分野における基盤技術となりうるものである

最近、外科手術において、腹腔に小さな穴を開け、その穴から内視鏡や術具を挿入し、テレビモニタを見ながら、鉗子などの術具を操作する内視鏡手術が適用されるケースが多くなっている。内視鏡手術の利点は、腹部を大きく切開する必要がないため、患者への肉体的負担が小さいことであり、入院期間の大幅な短縮が可能になる。このように、患者にとってはよい手術方法であるが、術者にとっては、術具の動かし方が直感的でない、手術を行うのに必要な空間を確保するのが難しいなどの問題がある。さらに、腹腔内に直接指を入れることができないため、指先による触診ができないという問題もある。そのために、指のかわりになり、その部分の硬さなどが測定できる触覚センサが必要になる。

本研究では、MEMS 技術を利用して、作製したひず

みゲージセンサチップを利用し、腹腔内の部位の硬さを測定できる触覚センサの作製を試みた。

2 実験方法

2-1 ひずみゲージセンサチップについて

図 1 (a), (b), (c) に、触覚センサに使用するひずみゲージセンサチップ(以降、センサチップ)の (a) シリコンウエハ、(b) 切り出したチップの外観、および、(c) センサ部分の拡大図を示す。シリコンウエハ上に配置されたセンサチップは 3mm 角の大きさで、チップ中央部に 16 カ所、それぞれに X、Y の 2 軸分、計 32 個のピエゾ抵抗が配置されている。ピエゾ抵抗部両端から配線がのびされ、外部機器に出力するためにボンディングパッドが配置されている。今回の触覚センサは、このセンサチップをダイヤモンドとして利用し、センサチップの変形量を検出することで測定対象物の硬さを測定しようとするものである。したがって、センサチップをダイシング装置で切り出し、機械研磨で 0.1mm まで研磨し、圧力測定用のダイヤモンドとして使用する。

図 2 (a), (b) に、センサチップの性能評価に使用した、圧力付加治具の (a) 外観写真および (b) 概略図を示す。台座部の側面に圧力付加と圧力計固定のためのねじ穴を設けている。さらに、上部にセンサ固定治具を介してセンサチップに圧力を付加するための穴を設けている。センサ固定治具は、センサチップを固定するものであり、ピエゾ抵抗からの抵抗値を測定するために配線を施したプリント基板を貼りつけ、外部の計測器で測定できるようにした。チップ上のパッドとプリント基板の配線の間は、ワイヤボンディングで配線した。圧力を加えた際にセンサが浮き上がるの防ぐために、センサの上からおさえ治具をのせ、固定した。また、おさえ治具の中心に直径 1mm の穴を設け、この部分をダイヤモンドとして利用する。センサチップとセンサ固定治具との間には、シーリングのためにシリコン

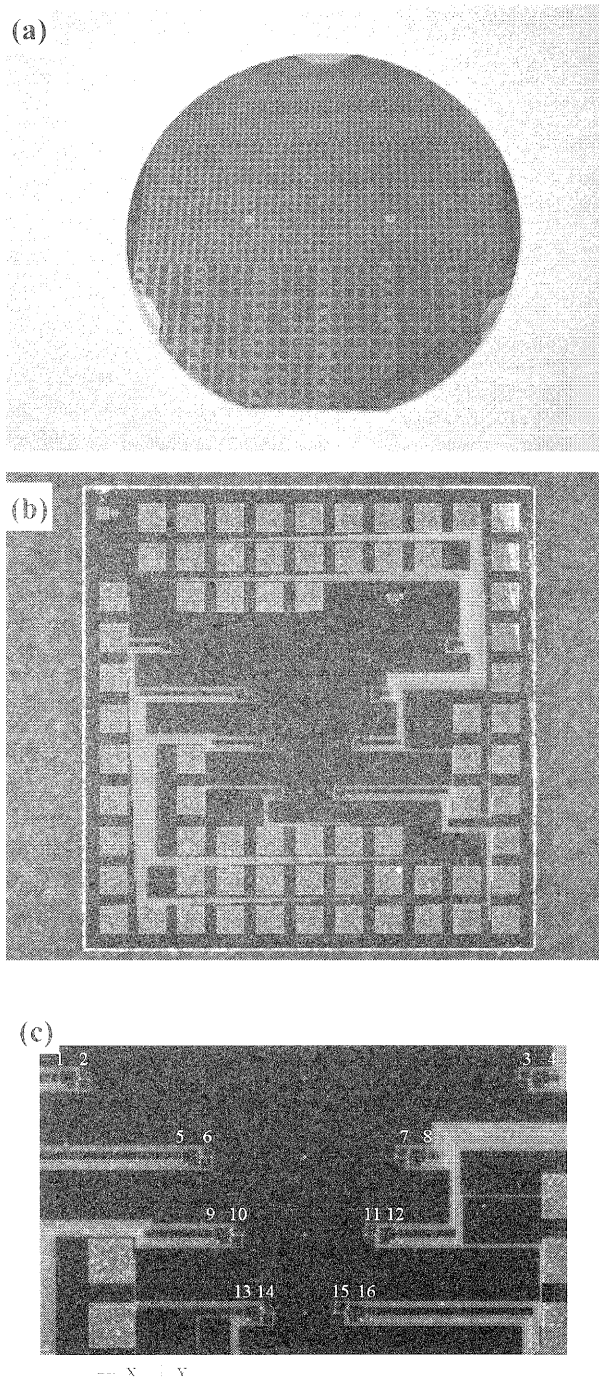


図1 ひずみゲージセンサチップの (a)シリコンウエハ, (b)チップ外観, (c)センサ部分の拡大図

樹脂である PDMS を挿入した。このようにして組み立てた治具を使用して、圧力付加実験を行い、センサチップの性能評価を行った。

2-2 作製する触覚センサの概要

図3 に、作製する触覚センサの模式図を示す。筐体に、センサチップを組み込み、接触子を取り付ける。それを測定対象物に押し当て、外部から圧力を付加す

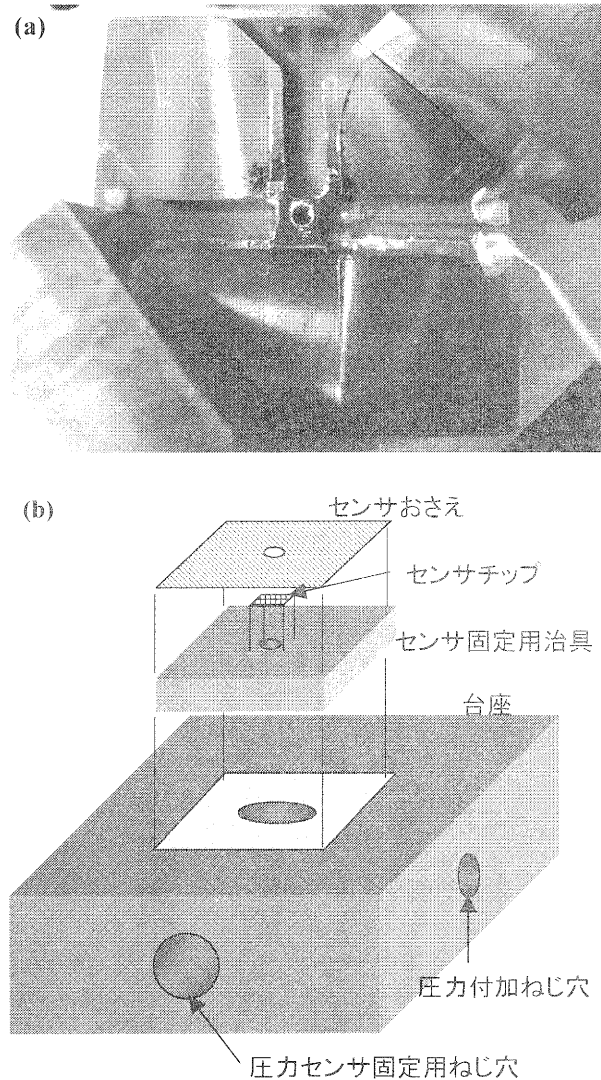


図2 圧力付加治具の (a)外観写真、(b)概略図

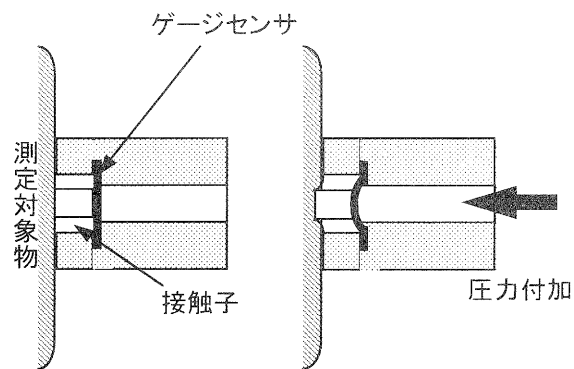


図3 触覚センサの模式図

る。対象物の硬さに応じて、センサチップの変形量が変わり、その際のピエゾ抵抗変化を検出することにより、対象物の硬さを測定する。駆動部分を省略し、空気圧を利用することで、人体への影響を少なくしている。

図4 (a), (b) に、試作する触覚センサの (a) 外観写真および (b) 概略図を示す。試作品は、腹腔内の内視鏡手術に使用することを考慮すると、できる限り小型化するのが望ましい。今回は、本体直径 10mm に設定して試作した。図4 (b) のように、台座は直径 10mm、穴径 1mm の円筒形状で、上面にセンサチップを固定する溝を設けている。気密保持のための PDMS をのせた後、研磨したセンサチップを置き、PDMS を介して、おさえ治具で固定する方法を考えている。台座には、信号を出力するためのフロント基板を貼りつけた。おさえ治具には、チップと配線をボンディングをする際に必要になるスペースを設けている。今後、これにセンサチップを組み付け、ボンディングしたものについて、

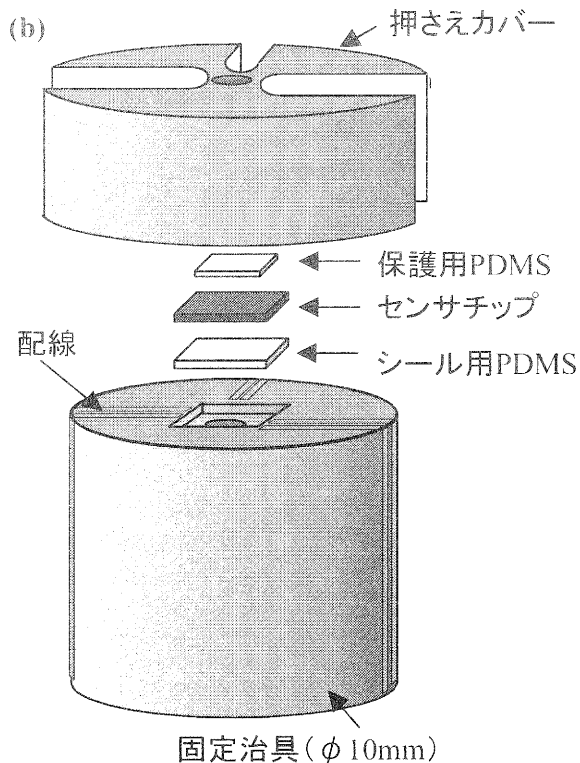
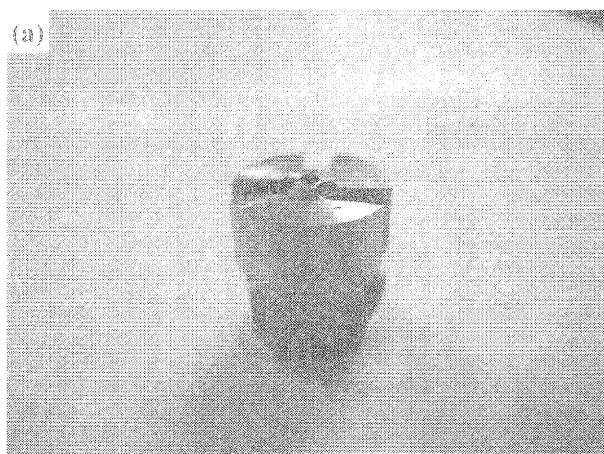


図4 試作する触覚センサの (a)外観写真、および、(b)模式図

、接触子の組み付け、ならびに、硬さ測定試験を行う予定である。

3 実験結果および考察

図5 に、圧力付加用治具を使用したセンサチップの性能評価結果を示す。グラフの横軸が付加した圧力、縦軸がピエゾ抵抗値である。付加する圧力を大きくしていくことで、センサチップのピエゾ抵抗が増加していることがわかる。このように、センサチップの変形で抵抗値変化が確認できたことから、今後は、小型治具への組み込みを行う計画である。

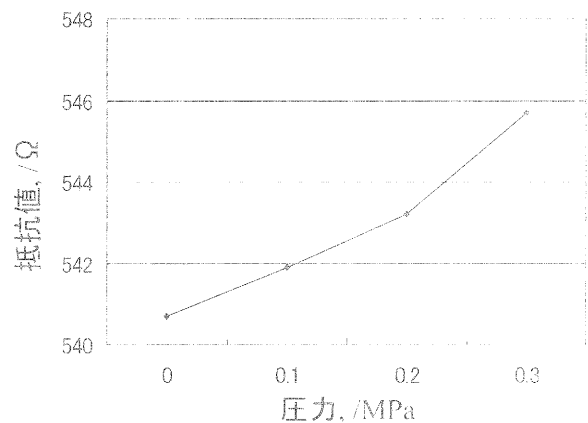


図5 圧力付加実験結果

4 まとめ

MEMS ファブドリで作製したひずみゲージセンサチップを利用し、腹腔内での使用を考慮した触覚センサの作製を試みた。センサチップをダイアフラムとして利用できることが確認できた。今後は、センサチップを小型治具に実装し、性能評価を行う予定である。

参考文献

- (1) 「センサ・マイクロマシン工学」：藤田博之編：オーム社
- (2) 「MEMS 関連市場の現状と日本の競争力分析に関する調査研究」：(財)産業研究所調査研究資料

デジタルメディアの応用技術に関する研究 簡易操作型三次元モデリングツールの開発

野上雅彦*

Masahiko Nogami

要旨 三次元CGやラピッドプロトタイプング技術の利用に不可欠な三次元モデリング操作の習得は難しく、普及の妨げになっている。本研究では、こうした問題の解決を目的にして開発した「信楽陶器CGシミュレーションシステム」の再構築を行うとともに、新しい三次元モデリング手法の開発と機能の追加を行い、その利用範囲の拡大を図る。

本年度では、システムを単体のアプリケーションとして再構築するために、VRMLビューアを利用して三次元表示機能の開発を行った。

1 まえがき

多様化するニーズに対し、多品種少量生産やオンデマンドなど、企業にはフレキシブルで素早い対応が求められている。そうした中、三次元CGやラピッドプロトタイプング技術を利用することで、開発・試作にかかる費用・時間を節約することが可能となるが、それら技術の利用に不可欠な三次元モデリング操作の習得は難しく、普及の妨げになっている。こうした問題の解決を目的にして、平成9年～11年度にかけて「信楽陶器CGシミュレーションシステム」を開発・開放し、一定の成果を上げてきたが、時代の移り変わりとともに、新しいプラットフォームへの対応や、新しい機能の要望が高まってきた。本研究ではこれらの問題を解決するため、「信楽陶器CGシミュレーションシステム」の再構築を行うとともに、新しい三次元モデリング手法の開発と機能の追加を行い、その利用範囲の拡大を図る。

2 背景

「信楽陶器CGシミュレーションシステム」のクライアント側プログラムは、Javaのアプレット+VRMLビューア (CosmoPlayer) の組み合わせであった。JavaアプレットとVRMLビューア間は、NetscapeのLiveConnectにより連携を実現していた。現在では、この構成のままでは以下の2点において問題点がある。

- (1) Web3Dと呼ばれる規格は、VRMLからX3Dに進歩したが、ビューアの互換性が不十分であり、CosmoPlayerから置き換え可能なX3Dビューアがない。
- (2) Netscapeのバージョン6以降 (mozillaを含む) にはLiveConnectが未実装であり、JavaアプレットとWebプラグインの連携が出来ない。

このため、「信楽陶器CGシミュレーションシステム」の動作は以下の特定のバージョンのソフトウェアを組み合わせた環境でないと動作しない。

- (1) Netscape4.06以降のバージョン4 (Windows版のみ)
- (2) CosmoPlayer 2.1または2.1.1

これらのソフトウェアはフリーウェアであり、現在でも入手可能ではあるが、これらのソフトウェアに依存しないシステムへの改良を求める声があがっている。このため、アプレットおよびVRMLビューアで構成されていたシステムを、単一のJavaアプリケーションとして再構築を行う。

3 開発環境

開発環境は以下のとおりである。

- (1) WindowsXPsp2, MacOSX 10.3
- (2) Java2 5.0 SDK, Java3D 1.3.2
- (3) eclipse 3.1, VisualEditor 1.1

開発言語にはJava言語と、オープンソースの統合環境として現在最も注目を集めているEclipseを選択し、三次元ライブラリにはJava3Dを選択した。また、WindowsおよびMacOSXの両OSによる動作確認を随時行いながら開発を行った。

4 3Dビューアの開発

VRMLビューアを利用して三次元モデルの表示機能を持つ独自クラスの開発を行った。

4.1 オフスクリーンバッファリング

Javaアプリケーションとして開発を進めるにあたり、GUIコンポーネントはSwingを、3DライブラリにはJava3Dを使用する。このSwingはOSネイティブの機能を利用しないライトウェイトコンポーネントである。これに対してJava3DはOSネイティブの機能を利用したヘビーウェイトコンポーネントである。ライト

* 機械電子担当

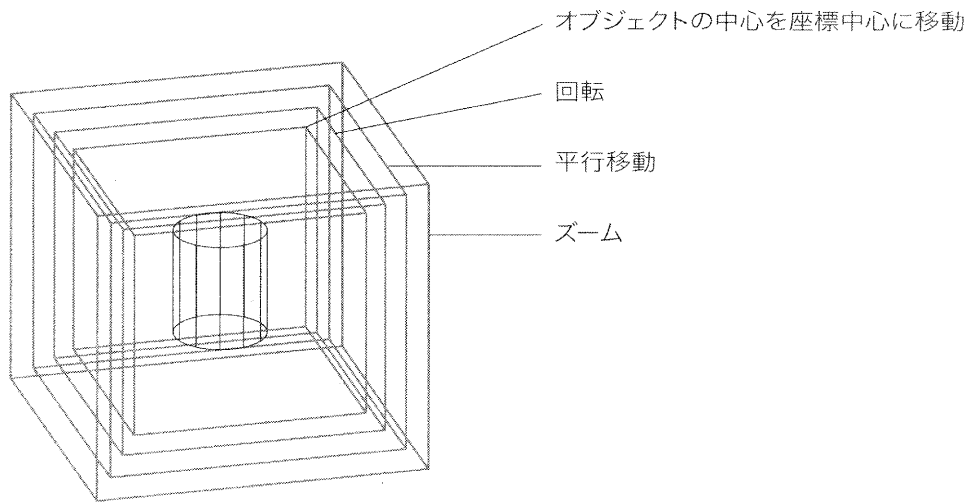


図1 TransformGroupの入れ子イメージ

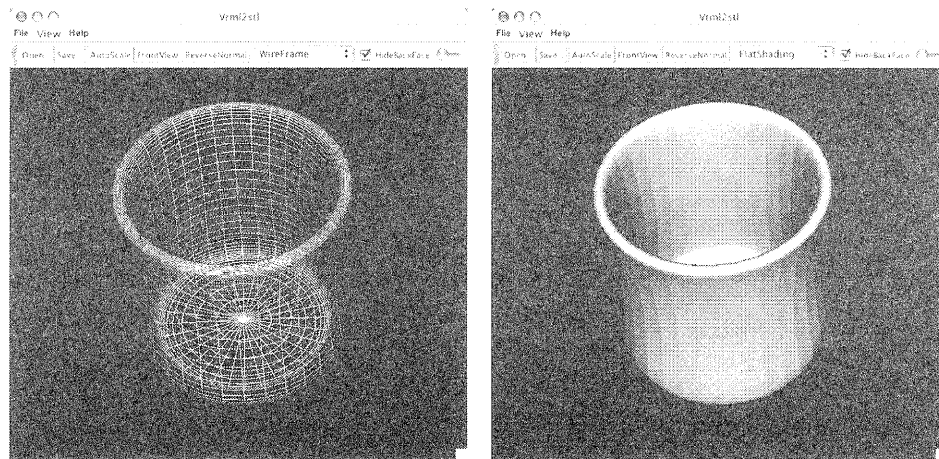


図2 表示方法のバリエーション

ウェイトコンポーネントとヘビーウェイトコンポーネントを共存させると、ヘビーウェイトコンポーネントが必ず上に描画されるという問題があり、実質的に共存不可能である。このため、通常Java3Dで3D表示を行うにはCanvas3Dというコンポーネントを利用するが、Swingと共存させるためにはライトウェイトコンポーネント化する必要がある。そのためには、JComponentのサブクラスを作成し、Canvas3Dの描画イメージをオフスクリーンバッファとして使用し、JComponentにイメージコピーするという方法を利用して、Model3DViewerというクラスの作成を行った。

4.2 視点の制御

Java3Dでオブジェクトやカメラを移動や回転するには、TransformGroupクラスを利用する。ひとつのTransformGroupに対して、移動や回転を合わせて指

定することも可能であるが、そうした場合、移動だけをリセットしたい場合、回転だけをリセットしたい場合などに指定が複雑になる。そこでTransformGroupを、平行移動(XY方向)用のTransformGroup、回転用のTransformGroup、ズーム(Z方向)用のTransformGroupと、入れ子構造にした。これによりそれぞれの値だけをリセットすることが容易になり、自由な視点の操作が可能となった(図1)。

4.3 3Dビューアの完成

上記二つの課題を解決することなどで、VRMLビューアの機能を独自に実装することが可能となった。これら以外の機能として、モデルの面の表示方法のバリエーションを、ワイヤーフレーム表示、フラットシェイディング表示、スムーズシェーディング表示の三種類を備えたり(図2)、Shape3D単位でオブジェ

クトをクリックして指定できる機能などを開発し、Model3DViewerクラスとして構築を行った。

5 まとめ

VRMLビューアー(CosmoPlayer)を置き換えることが可能な三次元モデル表示クラスの開発を行った。今後は、このクラスを利用したシステム全体の再構築を進める予定である。

参考文献

- 1) 野上雅彦：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 101-104(2003)

信楽ブランドづくりに関する研究（第2報）

山下 誠児*
Seiji Yamashita

要旨 信楽陶器産地の生産額は、平成4年度のピークから半減している。これは、不況による消費の低迷、安価な製品との価格競争による受注単価の下落が大きな原因である。そこで、ブランド構築による信楽陶器産地の支援は重要な課題であると考え、平成16年度は、アンケートによりユーザーから見た信楽（または信楽焼）を確認した。本年平成17年度は、ブランド構築の突破口を見つけ出す手がかりにするため、作り手がどんなイメージを持っているのかを確認し、ユーザーイメージとの比較をおこなった。

1 まえがき

信楽陶器産地の生産額は、平成4年度の167.9億円をピークに平成14年度は85.6億円で減少している¹⁾。減少傾向は、全国各地の陶磁器産地も同様である^{2),3)}。このような生産額の減少は、不況による消費の低迷、安価な外国製品の流入、ガラスやプラスチック製品などとの価格競争による受注単価の下落が大きな原因になっている^{4),5)}。

信楽陶器産地では、このような状況を打開するため、信楽焼振興協議会の中で、平成14年度から「信楽焼ブランド再構築事業」に取り組んできたが、ブランドによる有効な打開策は未だ見つかっていないようである。とはいうものの、ブランド構築による信楽陶器産地の支援は重要な課題であると考えられる。

そこで、平成16年度はブランド要件の一つであるユーザーから見た信楽（または信楽焼）を確認するアンケートを実施。平成17年度の本報では、作り手である信楽内で活動する人に対してアンケートを実施した。これらを比較することでブランド構築の突破口を発見し、最終的に信楽陶器産地の活性化と生産額の向上をめざす。

2 ユーザーのイメージ

信楽焼は、テレビや雑誌などからの情報によってユーザーの認知度は高い。平成16年度、実際に信楽焼はどれくらい認知されているのか、どのように有名なのか、全国から回収したアンケート（町外アンケート）277サンプルから分析した⁶⁾。

信楽（所在地）の認知数について「甲賀市信楽町はどこにあるか知っていますか？行ったことがありますか？」の問いに対し、56.7%が所在地を知っていて、33.2%が訪問していた。

次に、信楽焼（陶器）の認知数について「信楽焼を知っていますか？」の問いに対して、89.2%が知っていた。同時に信楽焼を所有しているかという問いでは31.0%が所有していた。

信楽焼の購入経験を訪ねた項目では、28.9%が購入していた。注目すべき記述として、約7人に1人が購入経験がない理由に「信楽焼を売っている場所がない、見かけない」とあげていたことであった。

信楽または信楽焼からイメージする事柄を訪ねた項目では、88.4%が陶器類をイメージしていた。その陶器類は、素朴・質素・自然な特徴を持ち、高価な焼物であると感じていることも分かった。

まとめると、20歳代から60歳代までの277サンプルでは、約9割が信楽焼を認知、約6割が場所を知っていた。また、約3割が信楽町へ訪問した経験があり、信楽焼を所有しているという結果になった。

3 作り手のイメージ

平成16年度に実施した町外アンケートと比較できるように、平成17年度は「しがらき」についての質問項目と、「しがらき焼」についての質問項目があるアンケート（町内アンケート）を次世代の信楽を支える（後継者）人々を対象に実施した。

3.1 信楽で自慢できるもの

「しがらき」で自慢できるものは何だと思えますか？という質問項目において、以下の回答があった。

自然や風景などを場所、信楽焼に関することを産業、強いつながりある人々を人と3つに分類した。

| | |
|----|---------------------|
| 場所 | 自然、風景、紫香楽宮跡、虫、空気、田舎 |
| 産業 | 信楽焼、歴史、知名度 |
| 人 | 強いつながりがある人々、人 |

町内アンケートで記述された「人」は、町外アンケートには記述されていなかった。数人が自分自身を自

*工業技術総合センター 機械電子担当

慢することが恥ずかしくてできないと、回答がないものがあった。

3.2 信楽焼で自慢できるもの

「しがらき焼」で自慢できるものは何だと思いますか？という質問項目において、以下の回答があった。

大物陶器やタヌキなどを産業、土味や土肌などを陶器の表情、手作りやいろんな発想が許されているなどを陶器を造る手法に分類した。

| | |
|----|------------------------------------------------------|
| 産業 | 大物陶器、タヌキ、歴史、知名度、伝統 |
| 表情 | 土の表情の多さ、土のぬくもり、ざっくりした感じ、土味、土肌 |
| 手法 | 手作り、いろんな発想が許されている、いろいろな表現ができる、人々が無理せず造っている、こだわりのない主張 |

作り手は、信楽の特徴を土味、土肌、土のぬくもりなどとしていた。また、表現手法の特徴としては、いろんな発想が許されている、人々が無理せず造っている、こだわりのない主張などをあげていた。

このような回答は、作り手が新しい商品を開発することに重点をおいた取り組みをしてきたためと考えられる（逆に悪く言えばなんでもありの状況ではブランド構築は難しくなるのではないかと心配される）

3.3 将来像

将来、どんな会社になりたい、またはなったらいいと思いますか？という質問項目において、以下の回答があった。発展型と現状維持型に分類した。

| | |
|----|---------------------|
| 発展 | 世界で活躍できる、世界進出、一番 |
| 維持 | 楽に儲かる、楽しい、楽しく仕事ができる |

4 イメージの比較

ここでは、信楽町内外のイメージを比較した。

4.1 イメージの一致

それぞれのアンケートでイメージが一致したのは、信楽地域（場所）に関するところでは、自然、紫香楽宮跡、田舎であった。信楽焼という産業に関するところでは、信楽焼、タヌキ、歴史、知名度、伝統であった。

さらに信楽焼の表情では、土味、土肌、土のぬくもりが町外のアンケートでの素朴・質素・自然に一致していると考えられる。

4.2 イメージの不一致

イメージが一致しない部分というより、作り手やそこで暮らす人々の思いが伝わっていないところは、一つ目は、信楽で自慢できるものという質問の回答で強いつながりがある人々というもの、次に、信楽焼で自慢できる回答で、焼物の表現手法の特徴となる

いろんな発想が許されている、人々が無理せず造っている、こだわりのない主張などであった。

5 まとめ

5.1 課題

信楽焼の商品イメージは、作り手と使い手で大部分一致していることが分かった。一致しないところは作り手が何を考えながら信楽焼を作っているか、どんな発想で作り上げたかである。ブランドを構築するときには作り手の「考え、思い」が使い手に伝わるようにするが、これを実現するための課題が町内アンケートから見えてきた。まず、信楽または信楽焼で自慢できる事柄の質問において、数人が自分自身を自慢することが恥ずかしくてできないと、回答がないものがあり、次に信楽焼の特徴を記述する質問項目で、回答に土のぬくもり、土味、土肌など「土」が多く使われ、特徴である釉薬の色や表情、陶器の形状は出てきていないことであった。

これらを解決するには、歴史や伝統のある信楽の地で、日本で3番目に好まれている信楽焼（日経プラスワン2001年11月23日の記事）を作っているんだという自信を持つこと。また、焼物の質感を伝えるための表現力や発想力を身につけることであると考えられる。

5.2 地域=企業

ブランドづくりは一般的に高級な商品ブランドとされている。使い手は信楽焼に高級なイメージを持っていることが分かっているから、このようなユーザーのために、価値の高い商品を提供していくことも必要である。日本で3番目に好まれている信楽焼は、商品を何らかのブランドとして販売すれば、今あるブランド力でこれまでどおりの売上げが可能であると推測できる。しかし、売上げが伸びない現状を見ると、さらに力のあるブランドが求められる。それには、商品ブランドを構築する一方で、信楽地域に住む人たちがみんなが同じ考え方の基に活動する一つの企業とみなしたコーポレートブランドを構築しなければならないと考えられる。

5.3 シナリオ法の提案

表現力や発想力を身につけ、地域が同じ考え方の基に活動するブランドを構築するためには、以下のようなシナリオづくりが適していると考え、ある夫婦が15年後の信楽に買い物に行く場面を仮設した。

山下夫妻（仮に筆者の名字を使用）は夫55歳、妻52歳の大阪住まい。夫は府内の電器メーカーに勤め、妻は次男の出産を期に同メーカーを退職した。

二人の子供がいて、長女は就職し賃貸暮らし、次男は自宅から大学に通っているが帰りが遅く、朝は起きたと思ったらご飯も食べず出かけてゆく。休日は夫婦二人での生活が多くなったと、少し寂しく思っ

ている。

信楽焼との出会いは30歳をすぎた頃。近くの百貨店で初めて購入した信楽焼の食器を友人にほめられたことで、妻が興味を抱くようになった。それ以来、年に一度、多いときは数回、信楽焼を物色し信楽を訪れている。信楽焼に興味がない夫であったが、妻につきあって信楽を訪れ、好きなコーヒーの器を手に入れた頃から少しずつ興味を持つようになった。

今日は信楽焼を物色し夫婦でドライブ。第二名神のトンネルを抜け、見慣れたモニュメントのあるつり橋を通過したところである。

夫：「この橋が見えたら、信楽に来たって感じがするなあ」

妻：「そうねえ。半年ぶりくらいかしら。紅葉には少し早かったわね」

夫：「初めての信楽は紅葉がきれいで、突然橋の塔が見えたのはびっくりしたよなあ」

妻：「あのときは道は狭いわ、迷うわ。あなたは怒りだすわ、とうとう子供は泣き出すわで、紅葉なんて見てなかったでしょ。」

夫：「見てたって。」

「まあ、今は高速できて道も覚えたしカーナビもあるから迷うことないな。」

初めて信楽を訪れた15年前は、第二名神が開通しておらず、名神の瀬田インターで降りて一般道を使った。信楽町への標識が甲賀市となっているところもあり道に迷ったのだった。

妻：「そろそろインターね。いつものように、インター降りてすぐの道の駅に行くの。」

夫：「まだ昼には早いから帰りに寄るよ。でも、コンビニで缶コーヒーは買うよ。それに新作も出てるかもしれないからチェックしなと。」

妻：「ふふっ。あなたいつのまにかコンビニの信楽焼コレクターだったわね。」

「私はいつもの気に入りの作家の店にお願いね。」

夫：「了解。」

15年ほど前から信楽には信楽焼の魅力に魅せられ、他の地域からやってきて活動する若い陶芸作家が増え始めた。妻がお気に入りの作家は、土味、土肌、上のぬくもりを表現しながら、とてもシンプルでシャープな形をしていた。

夫：「タスキの置物が見えてきた。そろそろコンビニだったよなあ。」

これは、第二名神が開通したことにより、大阪や名古屋からなら1時間で到着できるようになって、大阪方面から来たとき、つり橋のモニュメントがランドマークの役割をして、それを通過した途端に信楽の話題が始まっている。しばらく会話していると、だんだんとタスキの置物が見えるようになってきて、目的地に着くまでの十数分が夫婦を信楽に買い物に

来たのだという「信楽モード」へと変化させている。

この夫婦は、いつも道の駅で昼食を食べており、夫は信楽のコンビニでしか売っていない信楽焼のコレクターで、妻はお気に入り作家のコレクターである。

このようにシナリオで仮説することにより、近い将来の信楽地域の情景を思い描く練習ができる。アンケートにおいて、世界で活躍できる、世界進出、一番、楽に儲かる、楽しい、楽しく仕事ができると回答した人たちが、将来の姿をより詳細に想像するためにも必要だと考えられる。

また、信楽焼を所有させ興味を持ってもらうこと。信楽観光には食事がつきものであり、人が集まるところにビジネスがある。これらのポイントにブランド戦略を行うときには、自分たちがどんな商品をごのように販売したいのかをシナリオをつくることで上手に展開することができると考えられ、将来像を地域で共有し活動するとき、より強力な信楽ブランドが生まれてくると思われる。

謝辞

信楽に関するアンケートにご協力いただいたみなさま、ならびに、ご助言いただきました福田民郎教授（京都工芸繊維大学工芸学部造形工学科）に感謝します。

参考文献

- 1) 滋賀県商工観光労働部、平成15年度版滋賀県の商工業、80-81（2004）
- 2) <http://www.yakimono.net/monthly/keizai/keizai023.html>、(株) イースト・ミート・ウエスト
- 3) <http://kyushu.yomiuri.co.jp/magazine/rufo/rufo05/rufo050209.htm>、読売新聞西部本社
- 4) <http://www.hokkoku.co.jp/f-mail/back/terai/20021128.txt>、北国新聞
- 5) 山下誠児、信楽ブランドづくりに関する研究、平成16年度滋賀県工業技術総合センター研究報告、30-37（2004）
- 6) <http://www.shigaraki.org/faq/what.html>、信楽陶器工業協同組合

薄膜技術の電子部材への応用化研究（第3報）

有機 EL 用ハイガスバリア薄膜の開発

佐々木 宗生*
Muneo Sasaki

坂山 邦彦*
Kunihiko Sakayama

要旨 有機 EL 素子を樹脂フィルムに構築する上で、最も重要となる酸素および水蒸気バリア膜に関する研究を行った。有機 EL 素子に用いられるガスバリア膜には、非常に高いガスバリア性が求められる。本研究では、Si 系薄膜と Al 系薄膜の検討を行った。ガスバリア膜はマグネトロンスパッタリング法により、樹脂フィルム上に作製し、水蒸気バリア性に関する評価を行った。その結果、ガス透過率測定装置検出限界以下のハイガスバリア膜の開発に成功した。

1 はじめに

近年、エネルギー資源の枯渇が問題とされるようになり、生活に密着した様々な電気製品も、総量として膨大なエネルギーを用いていることから、省力化が求められるようになってきた。特に、室内照明やテレビ・パソコン等の情報表示機器など、光源を必要とする製品では、駆動時間、利用個数の関係から、最も省力化が求められている。この省力化の問題を解決する素子として、LED やエレクトロミネッセンス (EL) が注目を集めている。LED は既に実用化されているが、EL はまだ開発の途上にある。特に有機 EL は、軽量化、合成の容易さからその実用化が期待されている。現在、実用化に向けて EL そのものの耐久性の改善・長寿命化、色合いの改善などの研究が盛んに行われているが、有機 EL が水分に非常に弱いという特質から、水蒸気封止技術の向上が強く望まれている。水蒸気封止技術を開発することにより、有機 EL ディスプレイの実用化が加速され、大きな市場となることが予測されている。特に有機 EL は薄型・小型・フレキシブル性を特徴としており、実用化が進むと携帯電話や情報端末など現在液晶ディスプレイがカバーしている小型ディスプレイのシェアは予測以上に有機 EL ディスプレイに移行するものと考えられる。またフレキシブル性・面発光を活かして、照明としての用途が考えられている。

滋賀県には液晶関連産業、特に小型液晶ディスプレイ関連産業が集積しており、有機 EL 関連技術の開発が必要となりつつある。また、包装フィルム関連産業も多く、高い水蒸気封止性を特徴とした封止フィルム（ハイガスバリアフィルム）を軸に、食品包装のみの

狭い分野からの脱却を目指している。滋賀県工業技術総合センターでは、これまでに低温でフィルム上に薄膜を作製する技術を開発していることから、有機 EL 用のハイガスバリア膜の開発を、平成 15 年度より開始した。

現在一般的に、ガスバリア膜の研究として、食品関連では SiO_x や Al_2O_3 系材料が用いられている¹⁾。液晶用および有機 EL 用ガスバリア膜で研究が盛んな材料として SiON 系材料が挙げられるが²⁾³⁾、いずれの材料も十分なガスバリア性を得られていない。

本研究では、スパッタリング法を用いてハイガスバリア膜を開発することにより、有機 EL に必要なガスバリア性と透明性をもったハイガスバリアフィルムを開発することを目標とした。

今年度は、研究の最終年として、フィルムの表面処理法とスパッタリング法を合わせたハイガスバリア膜の開発を行った。

2 実験

2.1 ガスバリア膜の作製

昨年度までの研究より、Si 及び Al の複合酸窒化物がガスバリア性に有効であることが明らかになっている⁴⁾⁵⁾。今年度は、さらにフィルムの表面処理と SiAl 複合酸窒化物を組み合わせることにより、さらに高いガスバリア性を示すフィルムの開発を行った。

成膜条件を表 1 に示す。ガスバリア膜は、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、作製した。基板には、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム及び $200\mu\text{m}$ のポリカーボネート

* 機能材料担当

(PC) フィルムを用い、スパッタリング用ターゲットとして、純度 99.99%の Si 及び Al ターゲットを用いた。スパッタリングガスとして、純度 99.999%の Ar ガス、反応性ガスとして、純度 99.995%の O₂ ガス及び純度 99.9999%の N₂ ガスを用いた。基板温度は室温とし、基板-ターゲット間距離を 200mm とした。高周波マグネトロンスパッタリング装置の概略図を、図 1 に示す。本装置は、スパッタリングに用いるプラズマが、ターゲット近傍で発生する構造となっており、基板となる PC や PET へのプラズマの影響を極力抑える構造となっている。

表 1 ガスバリア膜の成膜条件

| | |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Sputtering Target (RF magnetron) | Si 純度 99.99% Al 純度 99.99% |
| Sputtering Power | Al 150W, Si 75W |
| Sputtering Gas | Ar 4SCCM (Al, Si 各々) |
| Reactive Gas | O ₂ 3~4SCCM N ₂ 0~1SCCM |
| Sputtering Time | 20min |

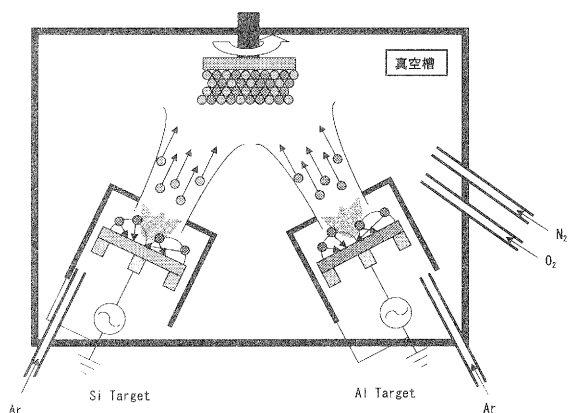


図 1 高周波マグネトロンスパッタリング装置（高周波誘導結合型マグネトロンスパッタリング装置）の概略図

2.2 水蒸気透湿度の測定

作製したバリア膜の水蒸気透湿度を、ガスクロマトグラフ式ガス透過率測定装置（差圧法）で測定した。

水蒸気透湿度は、透過セル温度 40℃、湿度 90%で行った。測定は、各試料 1 時間、2 時間、3 時間のガス透過時間に対して行い、それぞれのガス透過時間の透過量から平均の透湿度を求めた

2.3 その他の評価

作製したバリア膜の可視光透過率は紫外・可視分光光度計により、可視光領域の光透過率を測定した。膜

厚はエリブソメータで測定し、表面観察は電界放出型走査型電子顕微鏡により行なった。

3 結果と考察

作製したバリア膜の膜厚は、エリブソメータによる測定の結果、80nm であった。可視光の平均光透過率（300nm~700nm の透過率の平均）は 88%以上であった。また電子顕微鏡による表面状態を図 2 に示す。昨年度研究報告の中でも報告したが、10 万倍での観察で、膜表面には基板の PC と差異が見られず、割れも確認されなかった⁵⁾。また X 線回折の結果から、作製膜はアモルファス状であることが分かっている⁵⁾。

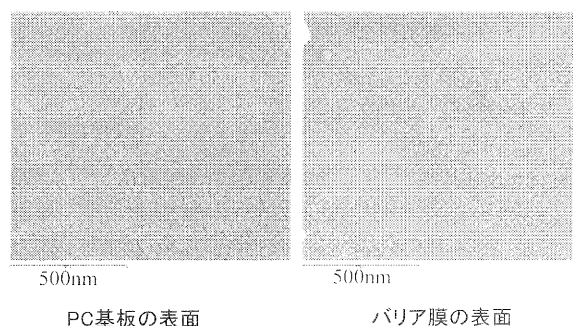


図 2 基板とバリア膜の走査型電子顕微鏡像

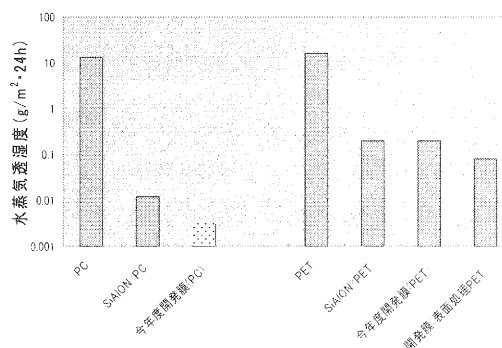


図 3 開発ガスバリア膜の水蒸気透湿度

図 3 に、各開発膜の水蒸気透湿度を示す。PC および PET はバリア膜を成膜していないフィルム基板そのものの透湿度を示し、SiAlON/PC は昨年度開発したバリア膜の透湿度を示している。今年度開発ガスバリア膜は、平成 17 年度に開発したガスバリア膜を示している。ガス透過率測定装置では 0.003 (g/m²·24h) を示したが、装置の検出下限以下であることから、測定値の信頼性は非常に低いと考えられる。しかし昨年度開発バリア膜で透過量が検出できたガス透過時間のうち、1 時間、2 時間の透過時間では、透過量が検出できなかったことから、今年度開発のガスバリア膜の透湿度は、0.003 (g/m²·24h) 以下であると思われる。

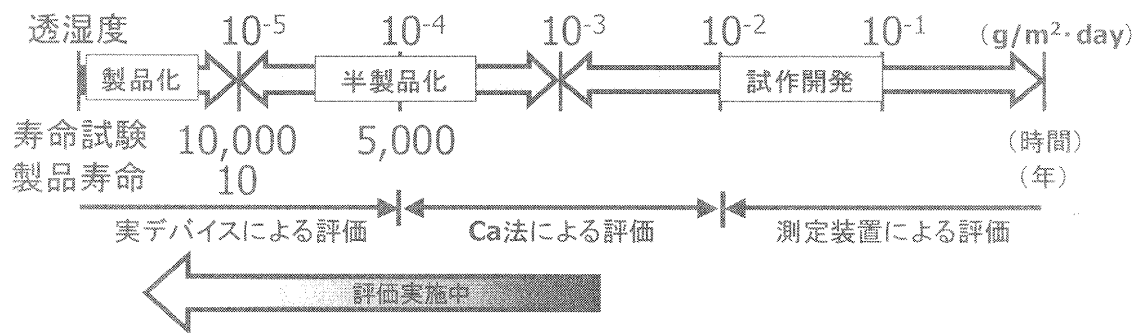


図4 有機ELの製品化に向けた水蒸気透湿度と寿命および評価方法の関係

ガス透過率測定装置では、 $0.01 \text{ (g/m}^2 \cdot 24\text{h)}$ が検出下限であることから、今年度開発のガスバリアフィルムは、Caを用いたCa法や実デバイスへの実装試験などを通じて、現在より正確な水蒸気透湿度の測定を行っている。

PC基板において、今年度開発ガスバリア膜が、非常に高い水蒸気バリア性を示したことから、基板をより一般的に使用されているPETに換えて、実験を行った。SiAlON/PETは平成16年度に開発したガスバリア膜、今年度開発ガスバリア膜は、平成17年度に開発したPC基板において非常に高いバリア性を示した膜を示す。図3よりSiAlON/PETも今年度開発ガスバリア膜も、水蒸気透湿度としては、同じ値を示した。この原因としては、PET表面の粗さが関係していると考えられる³⁾。そこで、PET基板に表面処理を施して、今年度開発ガスバリア膜を成膜したフィルムが図3の開発膜(表面処理PET)である。図3より、PETを表面処理することにより、水蒸気透湿度が減少していることが分かる。フィルムの表面粗さは現在、測定中であるが、バリア性の向上は、表面処理による表面突起の減少が寄与していると考えられる。

5 まとめ

本研究では、 40°C 、 $90\%RH$ において、装置表示上 $0.003 \text{ (g/m}^2 \cdot 24\text{h)}$ という、ガス透過率測定装置の検出限界以下のハイガスバリア膜を開発した。開発したガスバリア膜は、表面処理を行うことにより、PCフィルムだけではなく、PETフィルムにおいてもバリア性の発現に、有効であることを明らかにした。また、可視光領域の光透過率が88%以上と、非常に透明なガスバリア膜を開発した。図4に有機ELに求められている水蒸気透湿度と寿命および開発段階の関係を示す。本研究で開発したハイガスバリア膜は、試作開発から半製品化の領域まで、バリア性を向上させていることは、今回の研究で確認することができた。しかし、図4に示すように、有機ELで求められる水蒸気バリア性は $10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、今回の研究で、必要なガスバリア性に到達しているかは明らかになってい

ない。今回開発したハイガスバリア膜のガスバリア性能を明確にし、さらにガスバリア性が高いフィルムを作製することが、有機ELの製品化には、不可欠であると考ええる。また、より高感度で簡便に評価が可能となる新規バリア性評価技術の開発が必要であると考ええる。

参考文献

- 1) 21世紀包装研究協会 編：機能性包装入門，日刊工業新聞社（2002）
- 2) 城戸淳二：有機ELのすべて，日本実業出版社（2003）
- 3) 宮寺敏之，吉田綾子，杉本晃，宮口敏：月刊ディスプレイ12月増刊 有機ELディスプレイ技術，63-67，テクノタイムズ社（2001）
- 4) 滋賀県工業技術総合センター2003年度研究報告
- 5) 滋賀県工業技術総合センター2004年度研究報告

無機材料へのセラミックスコーティングによる高機能性材料の開発（第2報）

SPS を用いたアルミドープ酸化亜鉛焼結体の作製と評価

安達 智彦*
Tomohiko Adachi

佐々木 宗生*
Muneo Sasaki

要旨 スパッタリングやアブレーションを用いて高品質な薄膜を得るには、緻密でかつ微細で均一な組織を持つターゲットが望ましい。そこで従来の常圧焼結やホットプレスに比べて、緻密でかつ微細で均一な組織を持つ焼結体を作製できる放電プラズマ焼結を用いて、ターゲット材料としての応用を指向したアルミニウムドープ酸化亜鉛焼結体を作製した。得られた焼結体の密度及び微細組織を評価した結果、放電プラズマ焼結により作製したアルミドープ酸化亜鉛が、同じ密度の常圧焼結体と比較して結晶粒子径が微細であることが明らかとなった。このことから、放電プラズマ焼結が高品質なターゲットの作製に適していることが示唆された。

1 はじめに

スパッタリングやアブレーションに代表される物理的な成膜では、ターゲット表面の気孔等の欠陥は成膜時の放電異常や粒子の脱落の原因となり、成膜ムラやドロップレットの発生を招く。得られる薄膜の品質を向上するには、使用するターゲットの密度を「緻密」にし、粒径等の組織を「微細で均一」にすることが望ましい。¹⁾ 従来の常圧焼結などによりセラミックス製ターゲットを作製する場合、十分に緻密化するには高温・長時間の焼結過程を必要とするため、結果的に粒成長が進行し微細な組織は得られない。一方、粒成長を抑制するために低温・短時間焼結すると緻密な焼結体が得られない。このように従来の焼結方法では「緻密な焼結体」と「微細な組織」はトレードオフの関係にあり、両立は困難であった。本研究では、これらを両立するために放電プラズマ焼結（SPS : Spark Plasma Sintering）に注目した。

SPS は、ダイスおよびダイス中の粉末成形体にパルス電流を直接通電させることで急速に加熱し、短時間で焼結を完了させる焼結方法であり、金属やセラミックス粉末の焼結に幅広く応用されつつある。SPS の魅力は、粉末やダイスの自己発熱により直接加熱するために、ヒーター加熱のような外部熱源による加熱では達成困難な毎分 100℃を越える昇温速度が得られ、数分程度で緻密な焼結体を得られることにある。そのためセラミックスや金属粉末を SPS により焼結すると、結晶粒子の粒成長を強く抑制した緻密な焼結体を得られる。²⁾ 本研究ではこのような SPS の長所を活かして優れたセラミックス製ターゲットを作製・評価

することと、作製したターゲットを用いて薄膜材料を作製・評価することにより、ターゲットと薄膜両方の特性改善を目標としている。

前報において、代表的な構造用セラミックスであるジルコニアを対象として、SPS によるφ50mm のジルコニアターゲットの作製と粒子径分布の測定を行い、SPS により緻密で粒子径分布が狭い焼結体を得られることを示した。³⁾ そこで今回は、透明導電膜としての応用を視野に入れ、SPS によりアルミニウムをドープした酸化亜鉛（AZO : Aluminum doped Zinc Oxide）の作製を行い、密度測定と微細組織観察を通じて、ターゲット材料としての特性評価を行った。

2 実験方法

2.1 原料粉末の作製

出発粉末として、事前に約 100℃で乾燥した ZnO 粉末（ハクスイテック㈱）およびγ-Al₂O₃（旭化成㈱）粉末を用いた。それぞれの粉末をγ-Al₂O₃ が全粉末重量に対して 1 および 2wt%（Zn_{1-x}Al_xO 表記でそれぞれ約 x=0.015, 0.030）になるように秤量した後に、エタノール溶媒中でジルコニアボールにより湿式ボールミル混合を行った。得られたスラリーを乾燥した後、乾式ボールミルにより粉碎し、100μm のふるいを通した粉末を原料粉末として使用した。

2.2 SPS 焼結体の作製

2.1 で作製した原料粉末を、穴径φ20mm のカーボンダイスに充填した。なお、図 1 に示すように焼結体とダイスとの融着を防ぐ目的で、粉末とダイスの間にグラファイトシートを挟み込んだ。焼結は SPS 装置（Dr. Sinter[®] Model SPS-2080 ; 住友石炭鉱業㈱）

* 機能材料担当

を用い、加圧力 30MPa、昇温速度 50°C/min で加熱し、所定の温度にて 5min 保持した。保持後、炉冷し室温でサンプルを取り出し、SPS 焼結体（以下、SP と表記）を得た。なお、焼結はアルゴンの不活性雰囲気で行い、測温はカーボンダイス表面の光温度計の値を用いた。それぞれの SPS 条件を表 1 にまとめる。

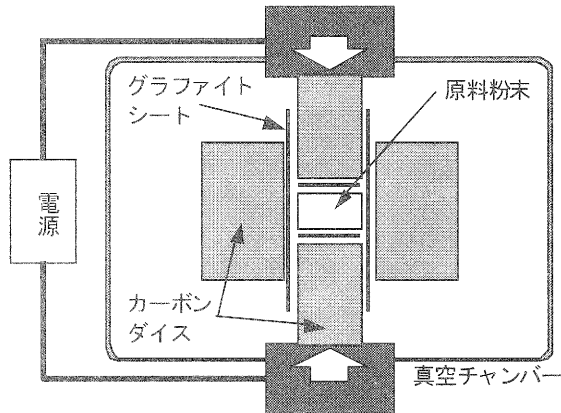


図1 SPS装置の模式図

表1 SPサンプル作製条件

| 焼結方法 | Al ₂ O ₃ 量 (wt%) | 焼結時間 (min) | 焼結温度 (°C) | サンプル名 |
|------|----------------------------------------|------------|-----------|------------|
| SP | 1 | 5 | 800 | (S1-5-80) |
| | | | 900 | (S1-5-90) |
| | | | 950 | (S1-5-95) |
| | | | 1000 | (S1-5-100) |
| | | | 1100 | (S1-5-110) |
| | 2 | 5 | 800 | (S2-5-80) |
| | | | 900 | (S2-5-90) |
| | | | 950 | (S2-5-95) |
| | | | 1000 | (S2-5-100) |
| | | | 1100 | (S2-5-110) |

2.3 常圧焼結体の作製

比較となる常圧焼結 (PLS : Pressure-Less Sintering) により作製した焼結体 (以降、PL と表記) は 2.1 で作製した原料粉末を金型で成型した後、大気中、昇温速度 10°C/min で加熱し、所定の温度にて 2~24 時間保持した後、同じく 10°C/min で冷却して作製した。それぞれの常圧焼結条件を表 2 にまとめる。

2.4 密度測定および微細組織観察

焼結体の密度測定および微細組織観察は、焼結体表面を研削・研磨したのについて行った。

焼結体の密度は、トルエンを用いたアルキメデス法により測定した。また、それぞれの相対密度は ZnO の理論密度を 5.7g/cm³ として計算により求めた。結晶構造の同定には、X 線回折装置 (XRD : RINT2500 VHF、理学電機工業(株)) を用いた。焼結体の微細組織は熱エッチングした焼結体表面を走査型電子顕微鏡 (SEM : S-4200、(株)日立製作所) により観察し、ZnO 粒子の平均粒子径はインターセプト法により求めた。

表2 PLサンプルの作製条件

| 焼結方法 | Al ₂ O ₃ 量 (wt%) | 焼結時間 (hrs) | 焼結温度 (°C) | サンプル名 |
|------|----------------------------------------|------------|-----------|------------|
| PL | 1 | 2 | 1000 | (P1-2-10) |
| | | | 1100 | (P1-2-11) |
| | | | 1200 | (P1-2-12) |
| | | | 1300 | (P1-2-13) |
| | | | 1400 | (P1-2-14) |
| | | 12 | 1000 | (P1-12-10) |
| | | | 1100 | (P1-12-11) |
| | | | 1200 | (P1-12-12) |
| | | | 1300 | (P1-12-13) |
| | | | 1400 | (P1-12-14) |
| | 2 | 2 | 1000 | (P2-2-10) |
| | | | 1100 | (P2-2-11) |
| | | | 1200 | (P2-2-12) |
| | | | 1300 | (P2-2-13) |
| | | | 1400 | (P2-2-14) |
| | | 12 | 1000 | (P2-12-10) |
| | | | 1100 | (P2-12-11) |
| | | | 1200 | (P2-12-12) |
| | | | 1300 | (P2-12-13) |
| | | | 1400 | (P2-12-14) |
| 24 | 1000 | (P2-24-10) | | |
| | 1100 | (P2-24-11) | | |
| | 1200 | (P2-24-12) | | |
| | 1300 | (P2-24-13) | | |
| | 1400 | (P2-24-14) | | |

3 結果と考察

3.1 AZO 焼結体の緻密化挙動

図 2 に作製した SP および PL 焼結体の外観を示す。併せて 1 もしくは 2wt% の γ -Al₂O₃ を添加した焼結体の焼結温度に対する相対密度を、それぞれ図 3、4 に示す。

SP、PL とともに焼結条件が厳しく (高温、長時間) なるに従い、焼結体の色は薄黄色から濃青色へと変色し、緻密化に伴う焼結密度の上昇が観察された。なお、PL では 1300°C、SP では 1100°C でほぼ緻密な焼結体が得られた。一方、PL については焼結時間が長くなるにつれて相対密度は上昇したが、その上昇幅は高温焼結したものほど小さくなった。このことから、低温では緩やかに、高温では短時間で緻密化が進行するものと予想される。なお同じ焼結条件で γ -Al₂O₃ の添加量を増やすと相対密度は低下する結果となり、添加した γ -Al₂O₃ が焼結の進行を抑制しているものと考えられる。

3.2 AZO 焼結体の結晶構造および微細組織

SP および PL 焼結体の XRD による結晶構造を同定した結果、すべての焼結体において ZnO に由来するピークが支配的となり、主となる結晶相が ZnO であることが示唆された。また添加した γ -Al₂O₃ に由来す

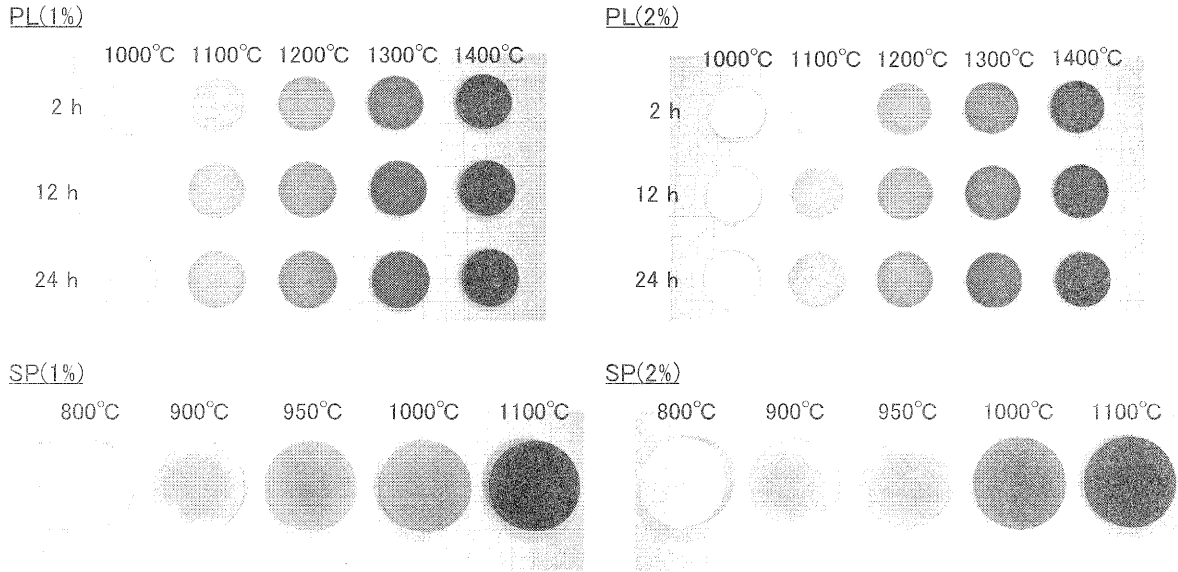


図2 作製した焼結体の外観

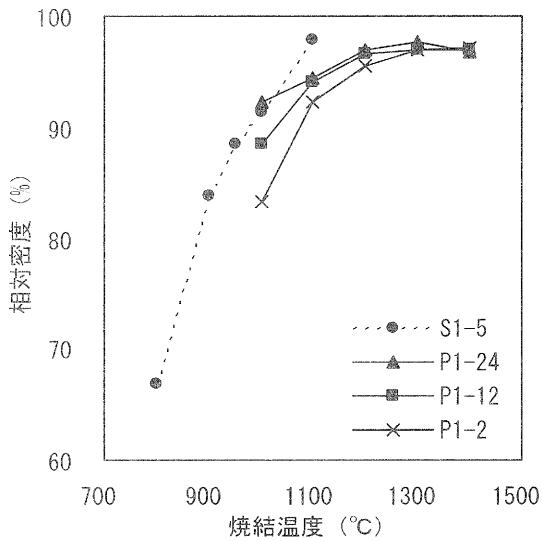


図3 1%の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を添加した焼結体の焼結温度に対する相対密度の変化

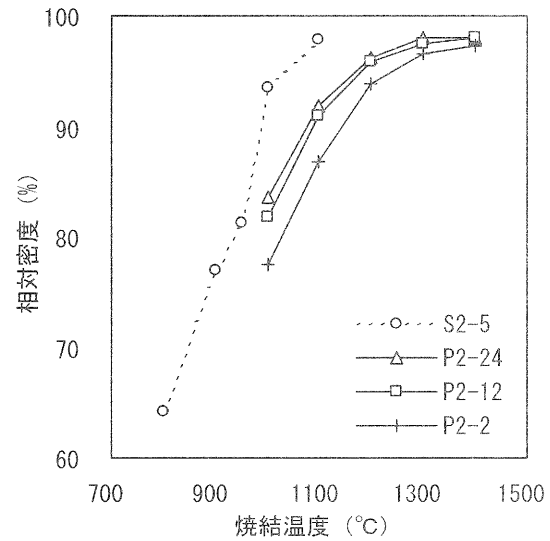


図4 2%の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を添加した焼結体の焼結温度に対する相対密度の変化

るピークは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が明瞭な回折線を持たないために観察されなかった。一方で、PL では全焼結体で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とZnOが反応して生成したスピネル(ZnAl_2O_4)のピークが見られ、添加した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の全部もしくは一部がスピネルの生成に使用されていることが示唆された。一般にZnOへのAlの固溶は1mol%（本研究では0.7wt%に相当）以下のごく微量であることから、1および2wt%の添加量では過剰の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のためにスピネルが生成したものと考えられる。

PLでは1000°Cで焼結した焼結体ですでにスピネルが形成されていることから、スピネルの生成温度は1000°C以下であるものと考えられる。他方、SPでは800~1000°Cで焼結した焼結体ではスピネルのピーク

は見られず、1100°Cで焼結したもののみスピネルのピークが見られた。このことからスピネルの生成温度は、SPでは1000°Cから1100°Cの間であるものと思われる。

例として2wt%の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を添加したAZO焼結体について、PLおよびSP焼結体の熱エッチング後のSEM写真を図5に示す。ここで、上段は相対密度80%（S2-5-95とP2-24-10）で、下段は98%（S2-5-110とP2-24-14）である。相対密度が低い焼結体（80%）では、所々に気孔（黒色）が見られる一方で、高いもの（98%）では気孔はほとんど見られなかった。スピネルおよび未反応の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ はSEM写真中では白色で示され、EDXではその部分よりAlとZnが検出

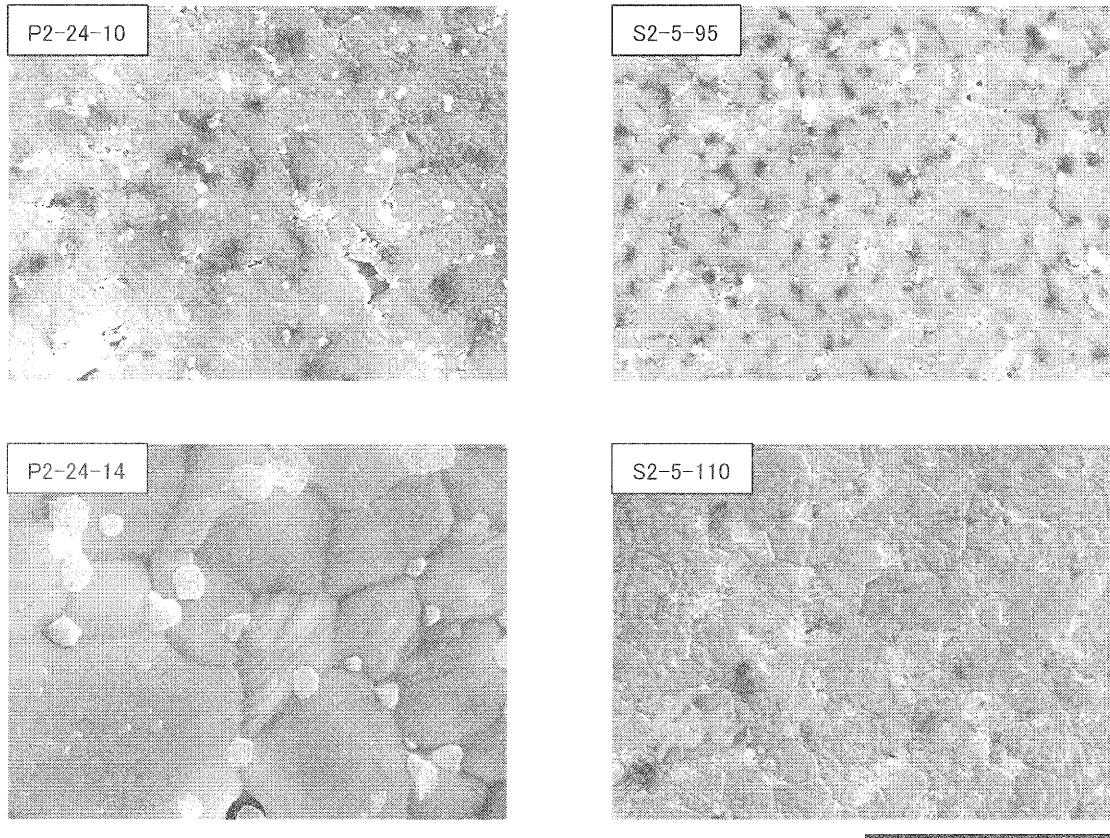


図5 焼結体のエッチング面のSEM像

された。相対密度 98%では粒界に粒子径が約 $1\mu\text{m}$ のスピネルが見られた他に、粒内にも数 10nm のスピネルが観察された。一方、相対密度 80%でも白色の第二相が見られたが、XRD でスピネルが検出されなかった S2-5-95 については大部分が未反応の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であると思われる。

同じ相対密度の PL と SP で ZnO 粒子の平均粒子径を比較すると、80%の場合、PL (P2-24-10) が $0.33\mu\text{m}$ であるのに対して SP (S2-5-95) が $0.25\mu\text{m}$ 、98%の場合 PL (P2-24-14) が $2.84\mu\text{m}$ に対して SP (S2-5-110) が $0.68\mu\text{m}$ であった。以上のように、ほぼ同じ相対密度で PL と SP を比較すると、SP ではより平均粒子径の小さい微細な組織が得られており、組織の微細化が達成されていることが示唆された。

4 まとめ

本研究では、成膜用ターゲットとしての応用に向けて、SPS 法と常圧焼結法で作製した AZO 焼結体との密度、微細組織の違いについて評価した。

その結果、SPS 法では 1100°C 、常圧焼結法では 1300°C でほぼ緻密な焼結体を得られることが分かった。また、ほぼ同じ相対密度を持つ常圧焼結体と SPS 焼結体を比較した場合、SPS で作製した焼結体がより

小さい平均粒子径を持つことが明らかとなった。このことから、これは優れた成膜用ターゲットに必要な「組織の微細さ・均一性」の観点からも、SPS が常圧焼結より優れていることが示唆された。

今後は、SPS で作製した焼結体を成膜用ターゲットに用いて成膜実験を行い、常圧焼結で得たターゲットで作製した薄膜との比較によって、SPS の優位性を見極める必要がある。さらに、作製した AZO 焼結体を、熱電性能などの機能性の面から評価することも今後の課題である。

参考文献

- 1) 吉川 一男, 大西 隆: 神戸製鋼技報, Vol. 52 No. 2 (2002)
- 2) 三宅 正司ら: セラミックスの高速焼結技術-セラミックス電磁プロセス-, (株TIC (1998)
- 3) 安達 智彦ら: 滋賀県工業技術総合センター研究報告, 41-44 (2004)

ポーラス材料の機能創生に関する研究

ナノ構造制御による新規虹彩色色材および着色膜の開発

中田 邦彦*

Kunihiko Nakata

要旨 従来にはない高耐候性、高彩度の色彩を実現するために、まったくこれまでの色彩を実現する手段とは異なる手法をとることにより検討を行った。液相析出法によりコア-シェルおよび中空酸化チタン球状粒子の作製条件について検討し、コア-シェルおよび中空酸化チタン球状粒子の作製条件を見出した。作製したTiO₂-PSコア-シェル球状粒子及びTiO₂中空球状粒子を用いて三次元規則構造体を構築することに成功した。

1 緒言

資源の少ない我が国が戦後これまでの経済大国となりえるのに、製造業が果たした役割は非常に大きい。その中で東南アジアの台頭、特に最近では中国の目覚ましい成長により日本の製造業は押されつつある。この状況の中、今後も日本が国際競争力のある製品を生産し続けるためには、品質、性能はもちろんのこと、人間の感性に訴える製品の意匠性が重要になってくる。意匠の中でも、視覚的な効果がある色彩は極めて重要なファクターである。

色彩を実現しうる色材、塗料業界は建築、建設資材、鋼構造物、船舶、自動車、電気機械、金属製品、木工製品・家庭用など非常に広範な分野に渡って幅広い需要分野を有する。

例えば、飲料缶では食品メーカー、飲料メーカーの競争が激しく、ビール、酎ハイのアルミ缶ではダインプル缶（キリンビール）のように形状に、また凸版印刷から平板印刷への切り替えによって美しい印刷面を切望し印刷に特徴をもたせ他社との差別化を図ろうとしている。しかし、さらなる差別化が必要になってきており、消費者の目を引く見たことのない高彩度、意匠効果に優れる色彩を実現する色材、塗料、着色膜の開発競争となっている。

これらのことを実現する色材としてマイカ顔料、液晶ポリマー、蒸着フィルム等の鱗片状の顔料があるが、高速での印刷のため（1300～1600缶/分）使用された装置の洗浄性が悪く使用は見送られている状況であり、装置の洗浄性に優れる形状の色材が望まれている。

また、塗料分野の最大の需要先である自動車分

野²⁾では、塗料が生み出す無限の色彩と質感バリエーションには、大きな期待があり、最近、一部、高彩度の色彩を実現する塗料が車市場に出ているが、塗料に利用される色材が数十万円/kgという極めて高価であり、汎用化するレベルには至っていない。しかし、単に美しい、意匠性だけでは塗料として成立しない。美しさを実現しながら機能面でも長期間の過酷な使用に耐える性能（耐候性）を合わせ持つ必要がある。

一方、近年、地球的規模で環境に対する取り組みが求められる中、環境対応ができない産業界は21世紀には生き残られない時代になってきている。塗料業界も塗料本来が持つ使命に加え、世界的な地球環境に対応することが国際的に強く求められており、日本でもPRTR法の成立により、有機溶剤（VOC）や廃棄物などの各種エミッションの削減を目指すとともに、水性化に向け、積極的に開発が進められている。環境や人体に配慮した製品開発が当然となっており、有害物質を含む成分を使用しないことはもちろん、塗装時および乾燥過程で発生するVOC量の低減なども重要であり、なるべく作業者が短時間に容易に塗装作業を完了できるように作業性がよい塗料を開発する必要がある。

さらにまた近年化学物質の安全性についての議論が活発化しており、まず電機業界では2006年7月に施行されるRoHS指令によりヨーロッパ全域で鉛、6価クロム、カドミウム等有害物質を持った電機電子製品は販売できなくなる。

このような状況の中、シックハウス症候群問題、環境ホルモン問題等極微量の化学物質による影響も無視できなくなるなかで安全性の高い色材、塗料が求められている。また、塗料には樹脂が使用されており、石油資源枯渇の観点から樹脂のリサイクル、再利用が強く求められている。

*機能材料担当

そこで、意匠性、特に視覚的な効果がある色彩について、従来にない高耐候性、高彩度の色彩を実現することを研究開発の第一の目的とする。同時に色彩を実現する色材、塗料業界が抱える共通の課題（有害物質を含む成分を使用しない、有機溶剤の使用量の低減、省エネ、環境負荷低減）にも対処する。

本研究では、従来にない高耐候性、高彩度の色彩を実現するに当たって、まったくこれまでの色彩を実現する手段とは異なる手法をとることにオリジナルがある。現在、研究開発途上の段階であり、その一部を報告する。

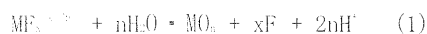
2 検討内容

2-1 単分散性中空球状粒子（色材）の作製

2-1-1 鋳型を利用した液相析出法について

本研究では、酸化チタンや酸化ケイ素等の無機金属酸化物の単分散性中空球状微粒子を色材として利用し、従来にない色彩を発現しようとするものである。本項では、液相析出法により、この色材として利用可能な単分散性酸化チタン中空球状粒子および単分散性金含有酸化チタン中空球状粒子の作製について検討を行った。

液相析出法は水溶液内平衡反応を利用した金属酸化物薄膜の合成法の一つであり、これまでに我々は様々な金属酸化物薄膜の合成について報告している。液相析出法による酸化物薄膜の析出は、以下に示す析出反応 (1) と析出駆動反応 (2) の二つの基本反応より成り立っている。



つまり、水溶液中での金属フルオロ錯体 (MF_6^{3-}) の加水分解平衡反応系（配位子置換反応）((1)式)に、フッ素イオンと容易に反応してより安定な化合物を生成するホウ酸を添加することにより、系中の遊離のフッ素イオンとより安定な錯イオンを形成させ((2)式)、(1)式の平衡反応系を酸化物析出側へシフトさせる。本法は、反応水溶液に浸漬した基板の上に直接酸化物薄膜を析出させるという製膜法であるため、非常に複雑な形状を有するような基板、基材へもその形状に追従した均一な製膜が可能であるという特徴を有している。この特長を生かし、直径数百nmのポリスチレン(PS)粒子をテンプレートとして用い、その粒子表面上へ液相析出法により酸化チタン薄膜あるいは金含有酸化チタン薄膜を析出し、その後熱処理を行うことによりテンプレートであるPS粒子を除去することにより中空酸化チタン粒子あるいは金微粒子分散酸化チタン粒子を得ることを目的とし、その合成条件について検討し作成条件の最適化を行った。

2-1-2 液相析出法によるコア-シェルおよび中空酸化チタン球状粒子の作製

実験方法

母液として、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水溶液と、フッ化物イオンの捕捉剤である H_3BO_3 水溶液をそれぞれ 0.5 mol dm^{-3} になるよう調整した。

0.5 mol dm^{-3} $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水溶液を10 mlに 0.5 mol dm^{-3} H_3BO_3 水溶液を20 ml加え、蒸留水を加え全量50 mlとし、それを反応溶液とした。そこへ10 wt %のPSラテックス粒子懸濁液を約3 mlを加え、高温槽で 30°C に維持し7~10時間反応させた。反応中、PS粒子の凝集を防ぐため10分間毎に5分間超音波を照射し分散させた。反応後の懸濁液を遠心分離することでPS-TiO₂粒子を回収し蒸留水で何度か洗浄した後、約 80°C に維持した乾燥機で乾燥した。得られたTiO₂-PS粒子を 500°C の焼成炉で1時間熱処理し、中空TiO₂球を得た。実験方法の概略手順を図1に、実験条件を表1に示す。

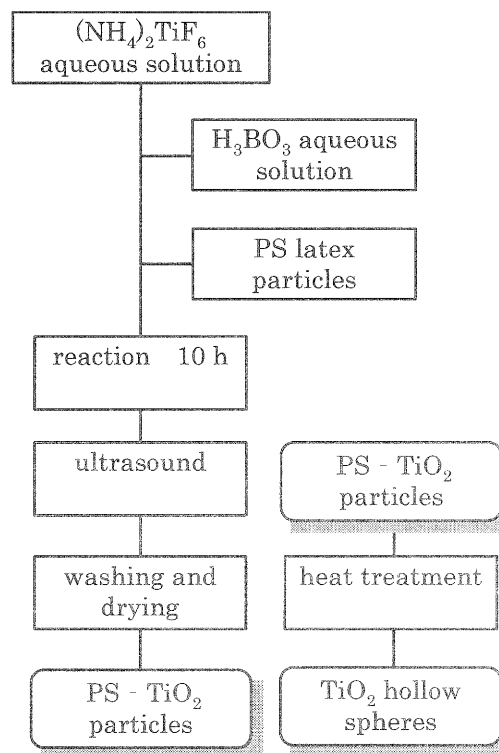


図1. 液相析出法によるコア-シェルおよび中空酸化チタン粒子の合成スキーム図

表1. 合成条件

| | |
|----------------------------------------------------|-------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 / \text{mol dm}^{-3}$ | 0.1 |
| $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{mol dm}^{-3}$ | 0.2 |
| reaction temperature / $^\circ\text{C}$ | 30 |
| reaction time / h | 7, 8, 9, 10 |
| heat treatment temperature / $^\circ\text{C}$ | 500 |
| heat treatment time / h | 1 |

得られたPS-TiO₂球状粒子および中空TiO₂球状粒子は走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope ; FE-SEM) (日本電子 JSM-5410F) を用い表面観察を行った。また、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope ; TEM) (日本電子 JEM-2000EX) を用い得られたTiO₂-PS球状粒子、中空TiO₂球状粒子の内部の様子を観察した。

結果と考察

得られたTiO₂-PS球状粒子のSEM写真と、比較のためPS球状粒子のみのSEM写真を図2に示す。SEM観察の結果、1時間の反応においてはPS粒子表面上へのTiO₂の析出が始まっていることが観察された。2時間においてはPS粒子表面上へのTiO₂薄膜の被覆が観察され、TiO₂-PS粒子が合成されていることが確認できた。3時間においてはTiO₂薄膜が被覆されていないPS粒子がわずかながら観察されたが、それ以外の粒子ではPS粒子表面上へのTiO₂薄膜の被覆が均一になり始めており、4時間までは合成されたTiO₂-PS粒子の外殻表面の凹凸が目立った。6～10時間の反応により得られたTiO₂-PS粒子の外殻表面は均一であり、6時間の反応におけるTiO₂-PS粒子の外殻表面が最も滑らかであった。15時間より長い反応になると、合成されたTiO₂-PS粒子の周りへの反応溶液内で析出したTiO₂粒子の付着や、TiO₂-PS粒子同士の付着などが数多く観察され、24時間の反応では単一で存在するTiO₂-PS粒子は観察されなかった。

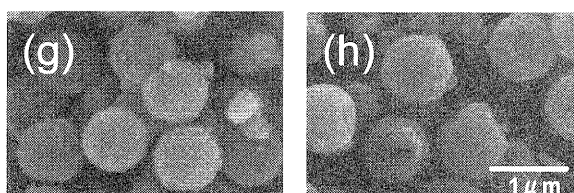
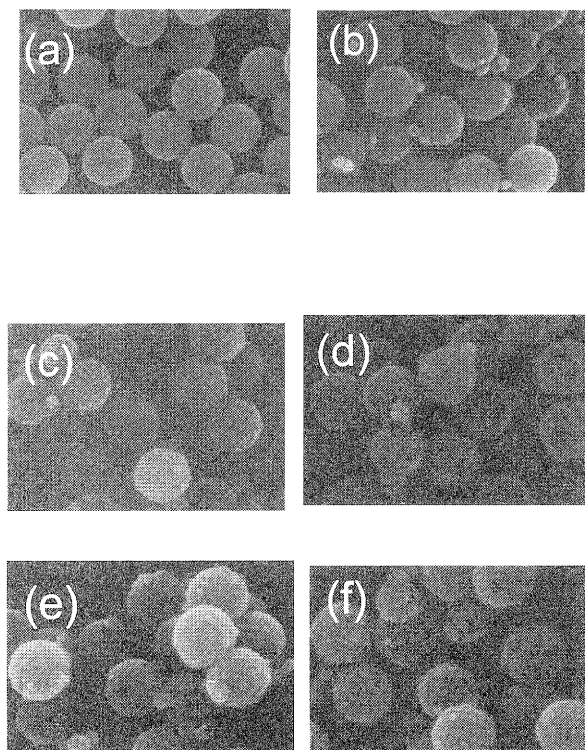
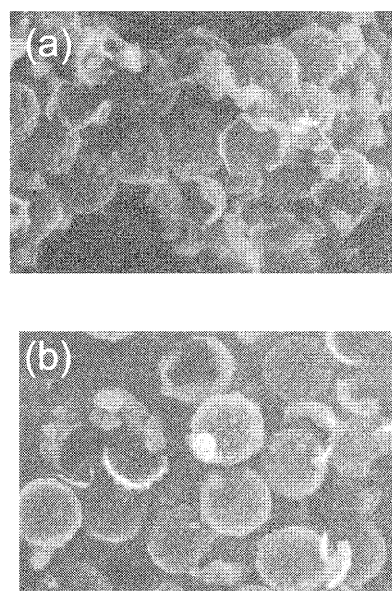


図2. 得られたPS-TiO₂複合粒子のSEM写真
(a): PS粒子, (b) to (h):
1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 h

得られたTiO₂-PS球状粒子の熱処理後のSEM写真を図3に示す。SEM観察の結果、熱処理によりPS球状粒子は除去され中空TiO₂球状粒子が合成されていることが確認された。2時間の反応において得られた中空TiO₂球状粒子は球形のものも観察されたが、球形を維持できずに変形しているものや、粉々に破壊されているものがほとんどであった。これは、TiO₂-PS球状粒子の外殻のTiO₂薄膜の膜厚が薄く、熱処理の際球形を維持しきれず破壊されたものと考えられ。3時間の反応で得られた中空TiO₂球状粒子においてもまた、破壊された球が多く観察された。これも2時間の反応と同様の理由で、外殻のTiO₂薄膜の膜厚が薄かったためと考えられる。4～10時間の反応には、中空TiO₂球状粒子の合成が確認できた。壊れたものや、穴の開いたものも観察されたが、この主な原因はSEM観察用のサンプル準備の段階で破壊したことが考えられる。15～24時間の反応においては、熱処理前のTiO₂-PS球状粒子のとき同様に中空TiO₂球状粒子が凝集していることが観察された。



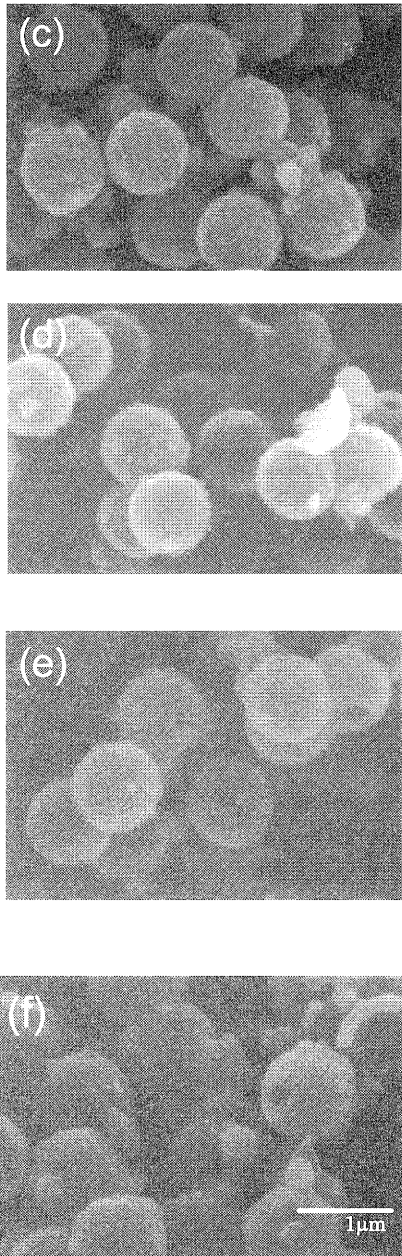


図3. 得られた中空TiO₂粒子のSEM写真 (a) to (f): 1, 2, 3, 4, 6 and 8 h

SEM写真より中空TiO₂球の直径と外殻のTiO₂薄膜の膜厚を測定し、反応時間に伴う外殻のTiO₂薄膜の膜厚の変化を図4に示す。図4から明らかなように中空TiO₂球の外殻は、反応時間が長くなるに従い増加した。また、同じ反応時間のTiO₂-PS球状粒子の直径より中空TiO₂球の直径のほうが小さく、熱処理による粒子の収縮が確認された。

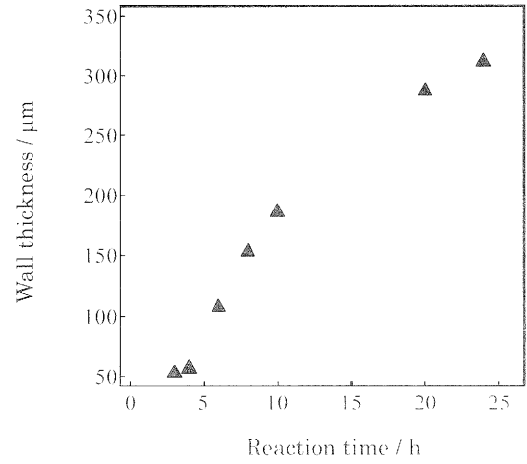


図4. 外殻TiO₂の膜厚と反応時間の関係

得られた中空TiO₂球状粒子のTEM写真と比較のため、熱処理前のTiO₂-PS球状粒子のTEM写真を図5に示す。(a)はTiO₂-PS球状粒子、(b)は中空TiO₂球状粒子である。TEM観察により、コントラストの違いから熱処理前のTiO₂-PS球状粒子の内部にはPSが存在すること、熱処理後の中空TiO₂球状粒子内部からはPSが除去されていることが確認された。

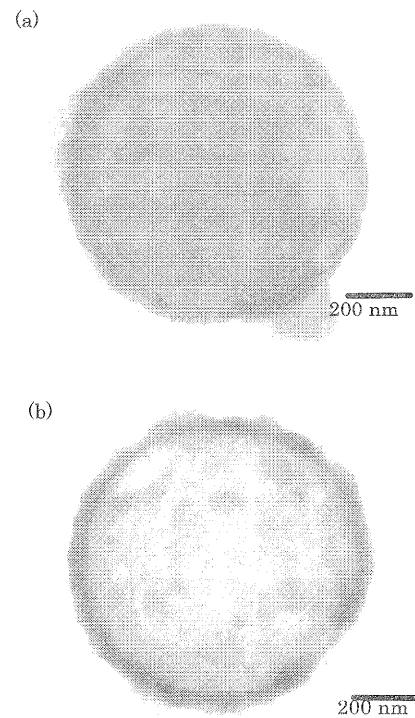


図5. 得られた (a) TiO₂-PS 複合粒子 (b) TiO₂ 中空球状粒子のTEM写真

2-2 単分散性中空球状粒子を用いて三次元規則構造体の構築の検討

2-1-2で作製した中空球状粒子を色材として

用い、本研究開発の目的としている3次元規則構造体を形成するためには、いかにして得られた中空球状粒子を構造化するかということについて検討する必要がある。ここでは、塗装方法の検討として3次元規則構造体を形成する方法について検討した。

この単分散性球状微粒子による3次元規則構造体の作製には数多くの方法が提案されているが、そのなかでも最も単純な方法であり、かつ良質な3次元規則構造体を作製できる方法として単分散性球状微粒子が自己組織的に集合していく自己集合法が広く用いられている。

自己集合法には図6に示すような、重力沈降法、電気泳動堆積法、対流自己集合法などがあり、その中でも単純な重力沈降法は最も一般的に使用されている。しかし重力沈降法には、単分散性球状微粒子を作製するために使用できる微粒子の大きさが限られているという大きな欠点がある。300 nmより小さい粒子では、堆積するために時間がかかりすぎたり、あるいは堆積しないということが起こる。また、550 nmより大きな粒子の場合には堆積が速すぎるために規則配列の周期性が悪くなる。

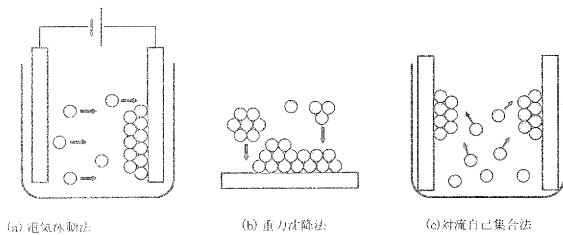


図6. 種々の3次元構造体作成法

そこで、本研究では重力沈降法および対流自己集合法を用いて中空TiO₂球状粒子の3次元規則構造体の作製について検討した。

2-2-1 重力沈降法による3次元規則構造体の兼用

重力沈降法による3次元規則構造体の作製には、2-1において作製したTiO₂-PSコアシェル粒子を図7に示すように蒸留水中に分散懸濁したものを容器中に滴下し、60℃の乾燥機中に保持することにより水分をゆっくり乾燥させ、粒子の重力による沈降過程を利用し3次元規則構造体の作製を試みた。

また、得られたコアシェル粒子の3次元構造体を50℃で熱処理することによりPSを除去し、中空粒子からなる3次元規則構造体を得た。

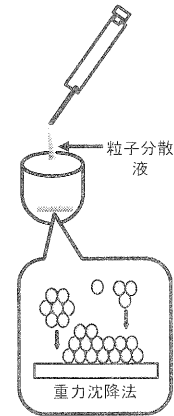


図7. 重力沈降法による3次元構造体作成法

得られたTiO₂-PSコアシェル球状粒子の3次元構造体の光学顕微鏡写真を図8に、SEM写真を図9に示す。

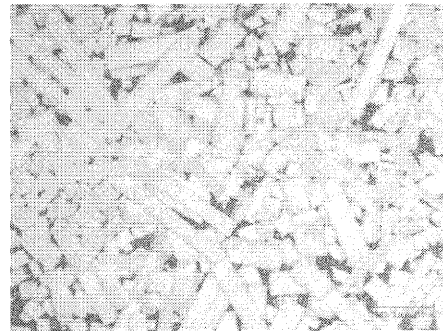
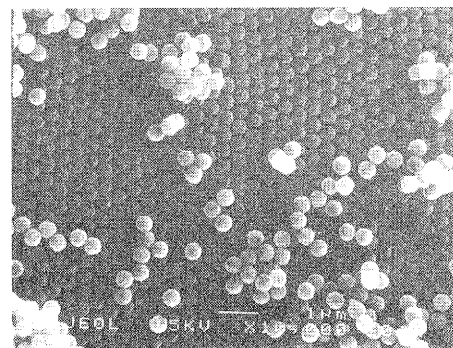


図8. 重力沈降法により得られたTiO₂-PSコアシェル粒子の3次元構造体



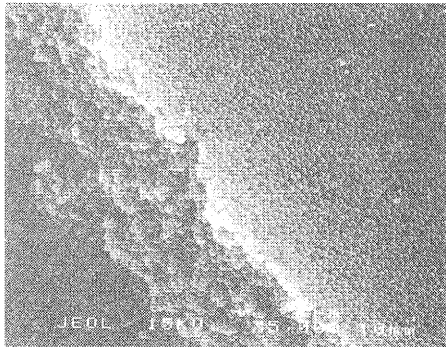
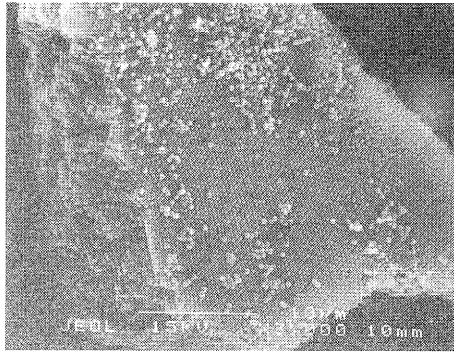


図9. 重力沈降法により得られたTiO₂-PSコアシェル粒子の3次元構造体

図より分かるように、三次元的にTiO₂-PSコアシェル球状粒子が規則的に配列し、構造体が形成されていることが分かる。このような構造体は、原料である微粒子の単分散性および均一性に依存しており、粒子の単分散性が良くない場合にはこのような構造体は形成されなかった。このことから、本研究で得られるTiO₂-PSコアシェル球状粒子が非常に均一で、単分散性に優れたものであることが分かる。

3 特許

・無機酸化物構造体およびその製造方法
(特願2005-365643)

4 まとめ

本研究では、従来にない高耐候性、高彩度の色彩を実現するために、まったくこれまでの色彩を実現する手段とは異なる手法をとることをコンセプトとしている。色彩を実現する色材としてコアシェルおよび中空酸化チタン球状粒子について検討を行い、下記のような結果を得た。

- 1) 液相析出法によりコアシェルおよび中空酸化チタン球状粒子の作製条件について検討し、作製する条件を見出した。
- 2) TiO₂-PSコアシェル球状粒子及びTiO₂中空球状粒子の三次元規則構造体の構築に成功した。

今後さらなる詳細な条件等を検討し高彩度の色彩を実現する色材の開発に繋げる予定である。

5 謝辞

本研究は、龍谷大学 青井芳史講師、桜宮化学株式会社との共同研究を行った成果です。

また、本研究を遂行するにあたり、アドバイザーとしてご指導、ご助言を頂きました独立行政法人産業技術総合研究所関西センター 藤原正浩主任研究員、京都大学化学研究所 横尾俊信教授、龍谷大学REC 上條栄治フェロー、長瀬産業(株) 森井茂樹チームリーダーに心から謝意を表します。

なお、本研究は経済産業省「平成17年度地域新生コンソーシアム事業」の委託を受けて実施されたものです。

微粒子の洗浄回収操作において、平成17年度日本自転車振興会競輪補助物件「微量遠心機」を利用しました。

参考文献

- 1) Structural Colors in Biological Systems -Principles and Applications-
- 2) 自動車用塗料・コーティング技術の動向と今後の展望

多孔質ポリ乳酸フィルムの構造および孔径制御について

山中仁敏*

Masatoshi Yamanaka

要旨 昨年度開発した多孔質ポリ乳酸フィルム(孔形が1~3 μm の大ききで独立気泡体と連続気泡体構造を有する)の製造条件①PLA変性PEGのPLA変性量の変更②溶解溶媒の変更③PLA変性PEGのPEG分子量の変更④軟質PLAフィルムの熱処理を変化させることや工程を追加することにより平均孔径が0.1~8 μm 間で比較して平均的な孔径を有するフィルムが作製できた。また、空孔率が高くても独立気泡構造を有するフィルムや孔の形状も球に近いものから不定形のものまでの多孔質フィルムが作製でき多孔質ポリ乳酸フィルムの多様化を行うことができた。

1 まえがき

連続気泡多孔質高分子フィルムは、フィルム中にある気泡が連続的につながっている構造体であり、フィルター等の分離膜やバイオリクター等の幅広い使用用途が考えられ、新規の製品開発につながる可能性を秘めた素材である。孔径が1~3 μm の連続気泡フィルムは水等の液体物質の透過性小さいが、空気や水蒸気等の気体の通気性があり、気液分離膜や微小物質である菌や花粉等の分離フィルターに応用できる。また独立気泡体フィルムは薬剤等の徐放性担体を利用できる可能性がある。

また、ポリ乳酸は生分解性プラスチック¹⁾として廃棄物処理の立場やバイオマスの有効利用等の環境負荷の小さい材料として注目を受けており、またポリ乳酸が有する生態適合性の高さを利用した医療用素材等への応用も考えられ、今後、ますます使用量が増加するプラスチック素材として考えらる。

そこで、昨年度までの研究開発によりポリ乳酸を使用した連続気泡多孔質フィルムの作成方法の開発に取り組み、ポリ乳酸に他種樹脂をブレンドしフィルムを形成させてから溶媒への溶解性の違いを利用し他樹脂を取り除く方法での多孔質ポリ乳酸フィルムを開発した。

昨年開発した多孔質ポリ乳酸は今年度は、平均孔径が1~3 μm であり、気孔率が約10~20%ものが独立気泡体構造を有し、気孔率が25%以上のものが連続気泡体構造を有している。分離フィルター、バイオリクターや徐放性フィルムへの応用利用を考えた場合、孔径や気孔率を多様化したフィルムの製造でき

る方法を開発が重要である。そこで今年度の研究では製造条件やブレンド樹脂の変性率などを変更し、孔径を0.1~10 μm の範囲であり、気孔率は高くても独立気泡体などの多様化したポリ乳酸フィルムの製造方法について検討した。

2 実験

2.1 試料

PLAは(株)カネボウ製ラクtron、PEGは(株)和光純薬製のポリエチレングリコールを使用しました。

2.2 多孔質PLAフィルムの作製方法

多孔質PLAフィルムは図1の手法で作製した。まず、PLAとPLA変性PEG(PEGの両端にPLAを共重合させPLAとPEGの親和を向上したものを)を所定量を溶解したクロロホルム溶液を、スピンコート機でガラス板の上に製膜して軟質PLAフィルムを作製する。

その軟質PLAフィルムを室温から水に入れ加熱し1時間加熱し、混練したPLA変性PEGを取り除き多孔質PLAフィルムを作製した。

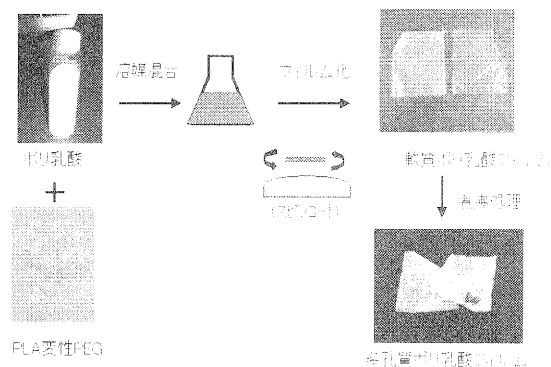


図1 多孔質ポリ乳酸フィルムの作成方法

* 機能材料担当

2.3 製造条件の変更点

今年度の研究では、上記 2.2 の製造方法において4カ所の製造条件を変更し、多孔質 PLA フィルムの孔径や構造を変化させた多孔質 PLA フィルムの作製を行った。

2.3.1 PLA変性PEGのPLA変性量の変更

昨年度の研究では、PEG への PLA 変性量を重量比 20%で行ったが、今年度は10~30%に変更して使用した

2.3.2 溶解溶媒の変更

昨年度に、PLA と PLA 変性 PEG の溶解溶媒に使用したクロロホルムに変えて塩化メチレンを使用した。(アセトン、酢酸エチル、ベンゼン、トルエンなどの溶媒は室温での PLA の溶解性が良くないため使用できなかった。)

2.3.3 PLA変性PEGのPEG分子量の変更

昨年度使用した PEG6000 に変え、PEG1000 を使用し重量比で20%変性した PLA 変性 PEG を合成し多孔質 PLA フィルムの作製に使用した。

2.3.4 軟質PLAフィルムの熱処理

キャスト法で作製した軟質 PLA フィルムを煮沸処理の前に50~80℃で2時間熱処理を行いその影響について検討した

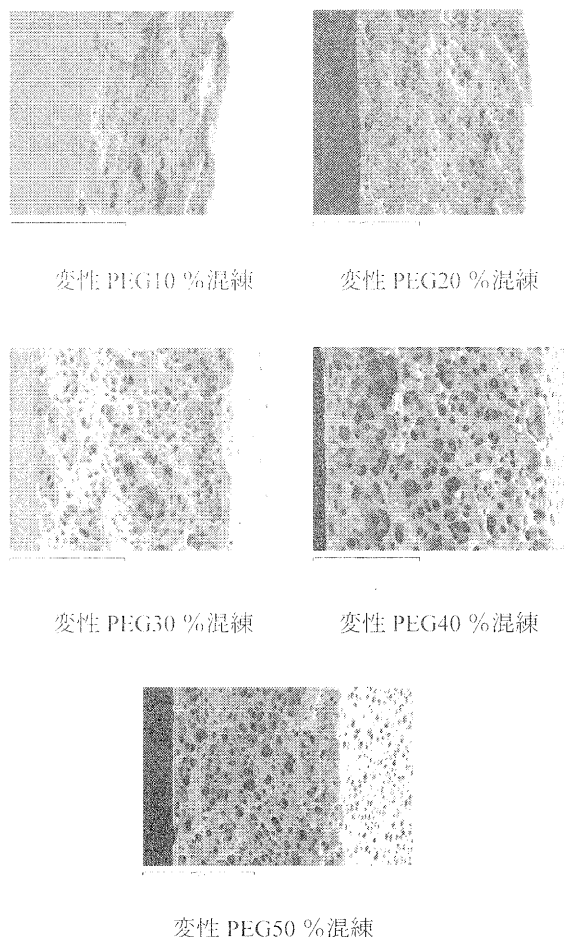


図2 多孔質 PLA フィルムの断面写真(× 5000 倍)

3 結果と考察

3.1 昨年度開発した多孔質PLAフィルム

図2に昨年作製した多孔質 PLA フィルムの断面写真を示す。PLA 変性 PEG の PLA 変性率は重量比で20%であり、溶解溶剤としてクロロホルムを使用し、軟質フィルムの熱処理は行っていない。PLA 変性 PEG の含有量が20%以下は約1μmの孔が独立し存在している独立気泡体構造を形成した。しかし含有量が30%以上では孔径が1~3μm以下の繋がった孔が、フィルム表面まで連続している連続気泡フィルムであった。平均孔径は PLA 変性 PEG の含有量が多いほど大きな孔を形成しているが同一試料内での孔径の大きさは比較的均一であった。

3.2 PLA変性量を変化させたPLA変性PEGを使用した多孔質PLAフィルムの状態について

PEG6000 および PEG1000 に PLA 変性率を重量比で10%、20%、30%に変性した PLA 変性 PEG を合成し、上記の製造法で作製した混練率が20%および40%の多孔質 PLA フィルムの断面写真を図3、4、5に示す。

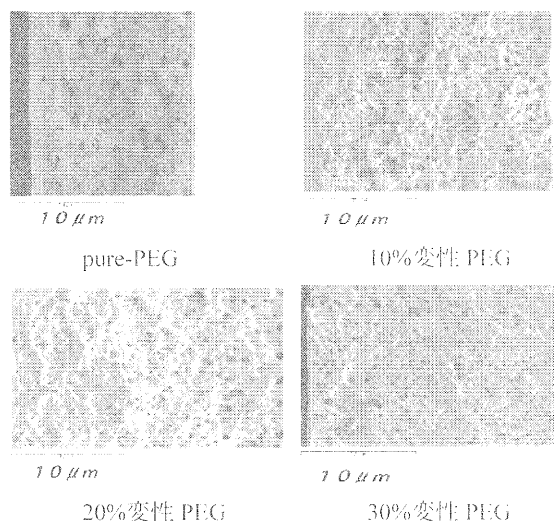


図3 変性率を変化させた多孔質 PLA フィルムの断面写真(20%混練、× 5000 倍)

pure-PEG を混練した場合、PEG と PLA の混練状態が良くなく気孔が色々な形態を示している。特に40%混練したものは PLA 粒子が結合しその間に気孔が存在している形態である。しかし PEG を PLA で変性することによって、気孔が球形になり孔径のパラッキも小さくなってきている。また変性量を多くすることにより、孔径が小さくなってきている。これらは、PEG に PLA を変性することにより、PLA との親和性が高くなることで混練性が向上していくためと考えられる。PLA と PEG との親和性の低さから、変性を行わないと PEG が球形の形状を形成できなく、不定形

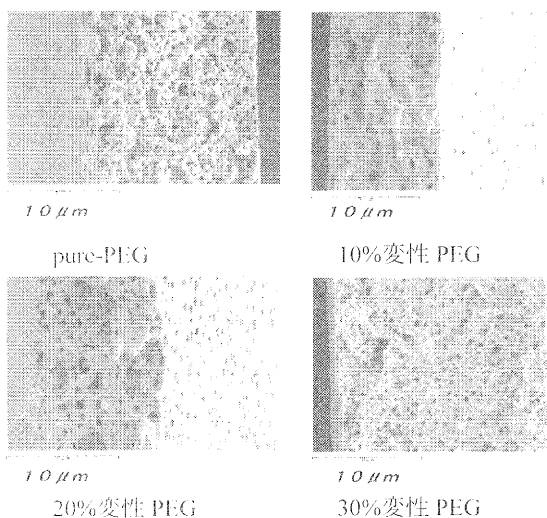


図4 変性率を変化させた多孔質 PLA フィルムの断面写真(40%混練、× 5000 倍)

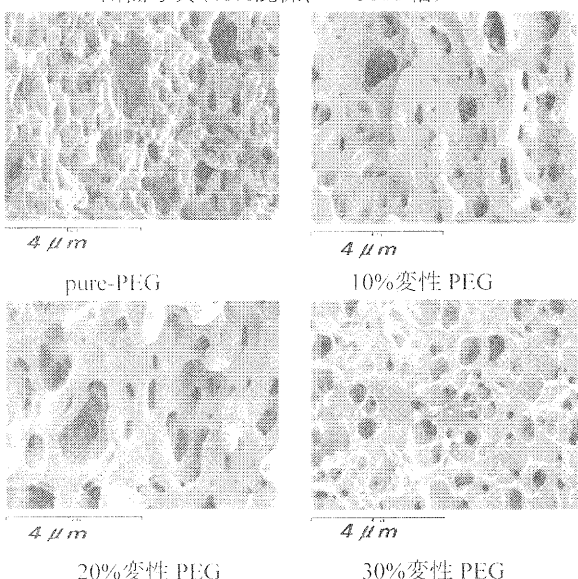


図5 変性率を変化させた多孔質 PLA フィルムの断面写真(40%混練、× 15000 倍)

の気孔が生じた考えられる。また 40 %混練フィルムの場合、フィルム表面まで気孔は存在するが、変性量の違いにより表面に存在する孔の量が変化し、変性率が 20%のサンプルが多く存在する。変性量が 10%以下の試料では PLA と変性 PEG との親和性の低いことから気孔が球形を形成せずらく表面の気孔が少なくなったこと、30%変性では気孔自体が小さくなり表面での存在確率が小さくなったためだと考えられる。

3.3 溶解溶媒の違いによる多孔質PLAフィルムの状態について

昨年度の研究において、PLA と PLA 変性 PEG の溶解溶媒に使用したクロロホルムに変えて塩化メチレンを使用して作製した多孔質 PLA フィルムの断面写真を図6に示す。

PLA および PLA 変性 PEG の溶解性については、塩

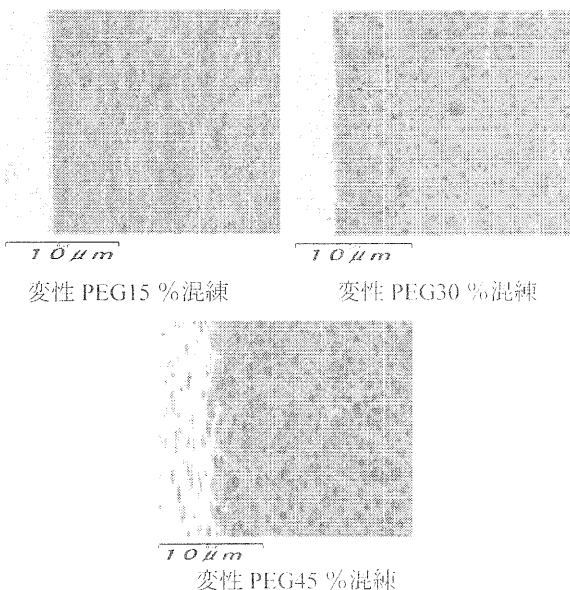


図6 溶解溶媒に塩化メチレンを使用した多孔質 PLA フィルムの断面写真(× 5000 倍)

化メチレンの方がクロロホルムより高く、クロロホルムにおいて PLA 変性 PEG が分離してくる濃度 (PLA 15%、PLA 変性 PEG が12%) おいても均一に溶解していた。

多孔質 PLA フィルムにおいては、クロロホルムに比較して孔径が小さなものが作製できた。またクロロホルムにおいて表面に気孔が存在する混練率(30%)でも塩化メチレンの場合は気孔が存在しなかった。

これは、クロロホルムに比べ塩化メチレンの沸点が低く、溶媒の蒸発が早く起こると考えられる。このため PEG 分子が会合して大きくなる可能性が低くなり小さな気孔が形成させたと考えられる。

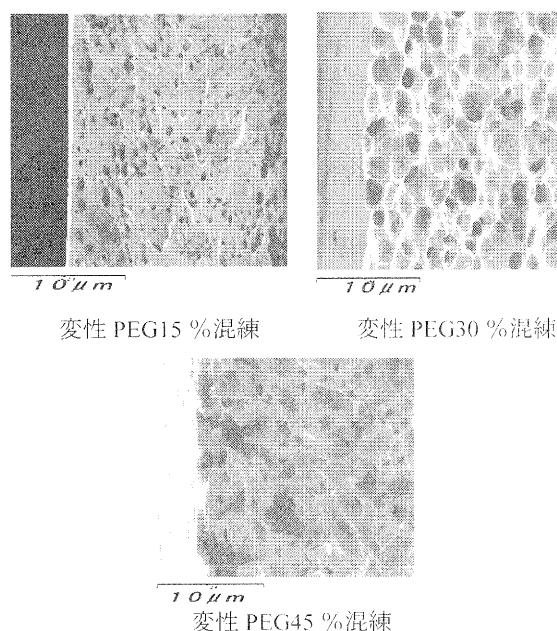


図7 PEG1000 を使用して作製した多孔質 PLA フィルムの断面写真(× 5000 倍)

3.4 PLA変性PEGのPEG分子量の違いによる多孔質PLAフィルムについて

PEG の分子量を 6000 から 1000 に変えて合成した PLA 変性 PEG を使用して作製した多孔質 PLA フィルムの断面写真を図7に示す。ただし PLA の変性率は分子量 6000 と同じく重量比で 20 %のものを使用した。

写真から分かるように、混練率の低いもの(15%)試料では、PEG6000よりも小さな気孔が形成されている。しかし混練率が高い試料(30%)になると PEG6000 よりも気孔が大きくなった。また混練率が特に高い試料は(45%)は、海島構造を形成できていない。

PEG と PLA との混練では、PEG の分子量が小さい方が混練性が高く、またある混練率を超えると急に混ざらないことが知られている。混練率の低い試料では PEG1000 自体の混練性の良さにより小さな孔を形成させることができた。しかし、今回の場合は PEG に PLA を変性しているが、今回の変性率では PEG1000 の場合 PEG の両端に平均で約 2 個の乳酸しかつがっていない。PLA との混練性能はあまり向上しているとは考えることが難しい。このため混練率の高い試料では、孔径が大きくなったと考えられる。

3.5 軟質PLAフィルムの熱処理による多孔質PLAフィルムの影響について

PLA と PLA 変性 PEG をクロロホルムに溶解し、キャスト法で作製した軟質ポリ乳酸フィルムを煮沸を行い多孔質化する前に熱処理工程を追加して作製した多孔質 PLA フィルムの断面写真を図8に示す。

熱処理温度が 50 °Cの試料は、未処理の試料との違いはなかったが、熱処理温度が 60 °C以上になると孔径小さくなり孔の形が丸くなっている。

今回使用した PLA 変性 PEG の融点が約 60 °Cあり、

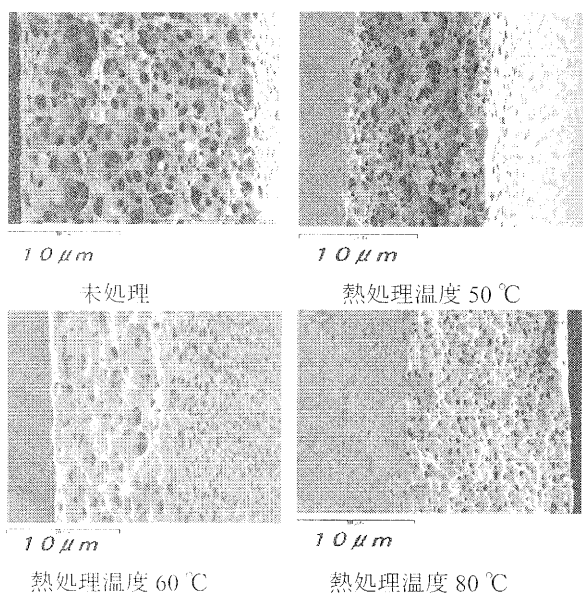


図8 熱処理を行った孔質 PLA フィルムの断面写真 (× 5000 倍)

また PLA ガラス転移点も約 60 °Cある。このため 60 °C以上の熱処理により、PLA 自体の軟化と PLA 変性 PEG の融解でおこる PLA の膨潤による軟化から考えられ、PLA 自体が収縮して孔径が小さくなったためだと考えられる。

4 まとめ

PLA と PLA 変性 PEG をキャスト法で混練し、煮沸処理を行い作製した PLA 多孔質フィルムの製造手法において、製造条件を変更することで、下記のような結果が得られ、孔径を変化させたり多孔構造を変化させることが可能になった。

1) PLA 変性 PEG の PLA 変性量を変化させることにより、孔径の制御と多孔質構造の違ったフィルムが作製できた。変性量が少ないと孔の形が球形でなく大きな平均孔径のものが作製でき、変性量が多いと孔径が小さくなり (1 μm以下)、球形に近い孔のフィルムが作製できた。

2) キャスト法に使用する溶媒をクロロホルムから塩化メチレンに変更することにより、平均孔径が小さくなり (1 μm以下)、また空孔率が大きな試料でも独立気泡体のフィルムが作成できた。

3) PLA 変性 PEG の PEG の分子量を小さくすることで孔が球形で孔径の大きなフィルムの作製が可能になった。

2) PEG 混練 PLA 軟質フィルムを熱処理することにより、孔形がより球形に近づき、孔径は小さくなった。

謝辞

本研究を進行するにあたり研究のご指導をいただいた滋賀県地域結集型共同研究研究リーダー京都大学教授大嶋正裕先生に感謝します。

参考文献

- 1) 大嶋正裕：日本エネルギー学会誌、第 79 巻第 10 号、984-991 (2000)
- 2) 大嶋正裕：プラスチック成形加工学科誌、第 65 巻第 6 号、289-292 (2000)
- 3) 土肥義治他：生分解性プラスチックハンドブック、p256 (1995)

軟質生分解性プラスチックの開発

平尾 浩一*
Koichi Hirao

山中 仁敏
Masatoshi Yamanaka

要旨 新規軟質生分解性プラスチックとして、ポリビニルアルコールに L-ラクチド、 ϵ -カプロラク톤をグラフト重合したポリマーについて検討を行った。ポリビニルアルコールに ϵ -カプロラク톤をグラフト重合したポリマーの分子量は ϵ -カプロラク톤モノマーがなくなったときに反応を停止すると最も高い分子量が得られ、それ以上長時間反応を行っても分子量はむしろ減少した。また、ポリビニルアルコールに ϵ -カプロラク톤とラクチドの混合物をグラフト重合して得られたポリマーを合成し、物性測定を行ったところ、ポリビニルアルコールの割合によりポリマーを軟質化でき、分子量の大きい軟質ポリマーが得られることが分かった。

1 はじめに

ここ数十年の大量生産、大量消費によりゴミ問題が近年大きく取り上げられるようになった。その中でプラスチックは国内で毎年1000万トン近く廃棄されており、そのうちの1/4以上が単なる埋め立て処分されている。そのため、近年は埋め立て処分場が不足しており、この問題はますます深刻になっていくと考えられる。また、近年は便利さ故にディスプレイのプラスチック製品が増え、心ないレジヤーク客などが自然界にプラスチック製品を放置するという問題が起こっている。自然界に放置されたプラスチック製品は、美観を損なうのはもちろんであるが、鳥、動物がプラスチック製品を間違えて食べることで生態系を乱すなどさらに深刻な問題となっている。

このような状況の中、近年は自然界に放置されても微生物などにより水と二酸化炭素に分解される生分解性プラスチックが注目されている。ポリ乳酸はその代表的な素材であるが、硬質であることからその用途は限られている。非生分解性のプラスチックが使われている用途を考えると、生分解性プラスチックにも様々な物性を持つ素材が求められるが、特に軟質な生分解性プラスチックは実用できるレベルにない。そこで本研究では軟質の生分解性プラスチックを開発することを目標とした。

軟質の生分解性プラスチックについては、これまでも、乳酸、カプロラク톤、グリコール酸など様々な環状エステル共重合化合物が研究されている。また、天然由来の糖などの化合物やポリビニルアルコール（以下、PVAと略）などの合成高分子も生分解性を持つことから、これらへ環状エステル化合物をグラフト重合することにより軟質な生分解性プラスチック

を得ることがここらみられている。

その中でPVAのOH基にグラフト重合して改質することについては、これまで ϵ -カプロラク톤についていくつかの例が報告されている。Eun-Soo Parkら¹⁾は、トリクロロベンゼン中でポリ（エチレン-ビニルアルコール）に ϵ -カプロラク톤のグラフト重合を行っているが、エチレン鎖が含まれていることから生分解性に問題があると考えられること、トリクロロベンゼンのような有害な溶媒を用いていることなどから実用上、望ましくないと考えられる。また、Aoiら²⁾は、DMSO中でポリビニルアルコールに ϵ -カプロラク톤のグラフト重合を行っている。確かにDMSOは人体への毒性も低いことから環境への製品が与える影響については悪くはないと考えられるが、DMSOは沸点が189°Cであり除くことが困難であるため、工業的には不利である。学術文献以外では、特許³⁾において、無溶媒でPVAにカプロラク톤を重合することについて報告されている。この特許文献では、PVAを改質するという観点から行われているが、主成分がPVAであり、PVAが少ないとき、即ちエステル化合物が主成分であるときについては行われていない。また、 ϵ -カプロラク톤のみをグラフトしており、複数の環状エステルを用いてグラフト共重合することについても行われていない。

そこで本研究では、はじめに特許文献に報告されている方法により、カプロラク톤を主成分として、無溶媒でPVAに ϵ -カプロラク톤を重合することについて検討した。また、同様の方法により、PVAにカプロラク톤とラクチドの混合物をグラフト重合し、得られたサンプルについて物性試験を行いそのメリットについて考察した。

2 実験

2.1 試料

L-ラクチド（武蔵野化学製）、カプロラクトン（ダイセル化学）は精製せずに用いた。ホリビニルアルコール500（和研薬）は真空乾燥機中ロータリーポンプによる減圧状態、70℃で2日間乾燥させてから用いた。

2.2 合成

3つ口の500mlセパラブルフラスコを用いて、窒素フロー下でテフロン製攪拌棒により機械的にサンプルを攪拌しながら、マントルヒーターにより加熱して反応を行った。

2.2.1 PVA-g-ホリ（ε-カプロラクトン）の合成

ホリビニルアルコール5gとε-カプロラクトン65gを80℃、窒素フロー下で30分間攪拌を行い、その後Sn触媒1.3gを添加した。その後、40分ごとに20℃ずつ昇温して、120℃で60分間、140℃で90分間保持した。その後、20分ごとに10℃ずつ昇温して、180℃で保持した。

2.2.2 PVA-g-ホリ（L-ラクチド-ε-カプロラクトン）の合成

ホリビニルアルコール、L-ラクチド、ε-カプロラクトンを80℃、窒素フロー下で30分間攪拌を行い、その後Sn触媒を添加した。その後、40分ごとに20℃ずつ昇温して、120℃で60分間、140℃で90分間保持した。このとき、サンプルは一旦ゲル状になるが、液状へと変化する。その後、20分ごとに10℃ずつ昇温して、160℃で6時間保持した。

2.3 測定

2.3.1 DSC測定

DSCはTAインスツルメント社製DSC2920を用いて行った。10℃/minで-60℃から200℃まで昇温したのち、-60℃まで一旦温度を下げ、再び200℃まで昇温した。ガラス転移温度は2回目の昇温の際に得られた値とした。

2.3.2 SEC測定

分子量測定は、東ソー製HLC-8220GPCにTSKgelSuperHZ2000（排除限界分子量： 1×10^4 ）とTSKgelSuperHZ4000（排除限界分子量： 4×10^5 ）の2つのカラムを組み合わせ用いて行った。分子量はポリ

スチレンを基準とした。

2.3.3 引張試験

引張試験は株式会社エーアンドディTENSILON(ORIENTEC RTL-1350A)に100Nのロードセルを用いて行った。サンプルは短冊状としてチャック間距離20mm、引張速度10mm/minで行った。

3 結果と考察

3.1 PVA-g-ホリ（ε-カプロラクトン）について

PVAにε-カプロラクトンをグラフト重合する際に残存するε-カプロラクトン量と分子量を調べるため180℃昇温後に1時間毎にサンプリングしてSEC測定を行い、その結果を表1と図1にまとめた。ε-カプロラクトンのクロロホルム溶液によりピーク強度と溶液中のカプロラクトン濃度について校正を行い、ε-カプロラクトンの残存量をピーク強度により求めた。昇温後1時間以下ではε-カプロラクトンは10%以上（数10%）観測されており、また、5時間以上では0.5%以下であり定量できなかった。

図1より、分子量は昇温後4時間目まで大きくなり、未反応のε-カプロラクトンは減少する。未反応のε-カプロラクトンが観測限界以下となる5時間目以降から分子量の減少が見られた。これより、5時間目以降から重合反応に比べエステル交換反応や解離反応が支配的となったと考えられる。これよりPVAにカプロラクトンをグラフト重合する反応は実用的な時間で行うことができ、残存モノマーをモニターして観測されなくなったところで反応を停止する必要があることが分かった。

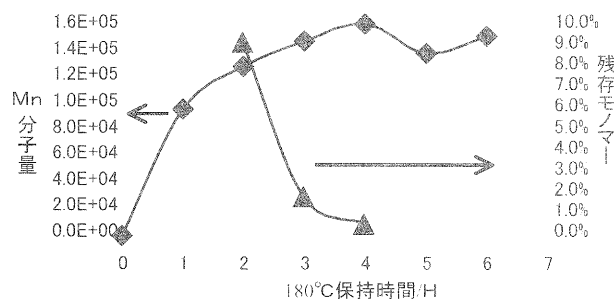


図1. PVAにε-カプロラクトンをグラフト重合したときの昇温保持時間と分子量、残存モノマー量の関係

表1. ポリマーの分子量、未反応ε-カプロラクトンの反応時間依存性

| | 時間/h | | | | | | |
|-------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 分子量 | - | 9.0×10^4 | 1.2×10^5 | 1.4×10^5 | 1.5×10^5 | 1.3×10^5 | 1.4×10^5 |
| ε-カプロラクトン濃度 | 10%以上 | 10%以上 | 8.6% | 1.7% | 0.5% | 0.5%以下 | 0.5%以下 |

表2. 分子量のOH基 ϵ -カプロラクトン 乳酸(ラクチド $\times 2$)依存性

| | | PVAのOH基 (mol) | | | |
|---------------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 0 | 1 | 5 | 10 |
| ϵ -カプロラクトン | 100/100 | 4.3×10^4 | 8.6×10^5 | 5.4×10^5 | 3.4×10^5 |
| L-ラクチド $\times 2$ | 50/150 | 4.8×10^4 | 6.0×10^5 | 4.0×10^5 | 2.7×10^5 |
| (mol/mol) | 0/200 | 5.8×10^4 | 5.6×10^5 | 3.3×10^5 | 3.0×10^5 |

表3. ガラス転移温度のOH基 ϵ -カプロラクトン 乳酸(ラクチド $\times 2$)依存性

| | | PVAのOH基 (mol) | | | |
|---------------------|---------|---------------|-----|-----|-----|
| | | 0 | 1 | 5 | 10 |
| ϵ -カプロラクトン | 100/100 | -32 | -32 | -32 | -43 |
| L-ラクチド $\times 2$ | 50/150 | 5 | -1 | 0 | -6 |
| (mol/mol) | 0/200 | 55 | 52 | 45 | 47 |

3.2 PVA-g-ホリ (L-ラクチド- ϵ -カプロラクト) について

PVAのOH基/ ϵ -カプロラクトン/L-ラクチド、のモル比を変えてPVAに ϵ -カプロラクトンとL-ラクチドをグラフト重合し、得られたポリマーについて分子量とガラス転移温度を測定した。その結果を表2、表3に示した。

表2よりOH基の割合が増えるに従い、分子量が低下することが分かった。また、分子量の低下に伴い、ガラス転移温度も下がるが、 ϵ -カプロラクトン/L-ラクチドの組成比による影響の方がガラス転移温度に与える影響が大きいことが分かった。L-ラクチドを重合して得られるポリ乳酸や ϵ -カプロラクトンを重合して得られるホリ (ϵ -カプロラクトン) は共に脆いプラスチックであるが、これらの共重合体はホモポリマーに比べて軟質である。PVAにグラフト共重合させたこれらのプラスチックについても同様であり、PVAにL-ラクチドのみをグラフト重合したサンプルについては、ポリ乳酸のように脆い樹脂であるが、 ϵ -カプロラクトン/(L-ラクチド $\times 2$)=50/150の重合体では、軟質であり ϵ -カプロラクトン/(L-ラクチド $\times 2$)=100/100のポリマーでは、さらに軟質でありむしろ粘性の高い液状のポリマーであった。

PVAにグラフト重合したことによる影響を調べるために、 ϵ -カプロラクトン/(L-ラクチド $\times 2$)=50/150の重合体について引張試験を行いPVAの割合による物性変化を調べた。引張試験の結果を図2に示した。

PVAのOH基/ ϵ -カプロラクトン/(L-ラクチド $\times 2$)比が1/50/150のサンプルについては、PVAの影響はほとんど見られないが、5/50/150、10/50/150のサンプルではPVAの割合が高くなることにより軟質な樹脂が得られることが分かった。これらのサンプルはPVAや直鎖状の ϵ -カプロラクトンとL-ラクチドの共重合ポリマーと比較して分子量ははるかに大きく、高分子量の軟質ポリマーがえられることが分かった。

これらの軟質ポリマーを既存のポリマーと混練することにより、ブリードのない高分子可塑性として利用できると考えられ、今後検討していきたいと考えている。

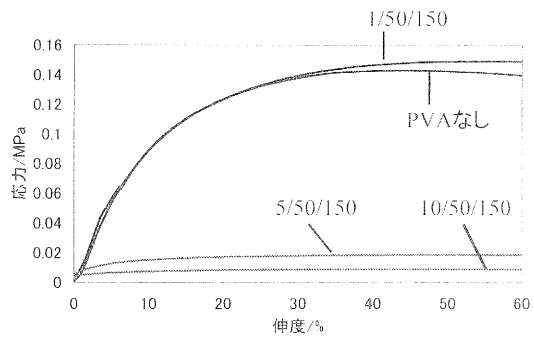


図2. PVA に ϵ -カプロラクトンと L-ラクチドをグラフト重合したときの引張試験の PVA/ ϵ -カプロラクトン/(L-ラクチド $\times 2$)依存性

4 まとめ

今回の研究により、以下の結果が得られた。

- 1) ポリビニルアルコールへ ϵ -カプロラクトンをグラフト重合する際、未反応の ϵ -カプロラクトンが観測限界以下となったときから分子量の低下がみられることから、未反応のモノマーが無くなったところで反応を停止する必要のあることが分かった。
- 2) ポリビニルアルコールへ ϵ -カプロラクトンとL-ラクチドの混合物をグラフト重合して得られたポリマーはポリビニルアルコールの割合が増えるとともに軟質なポリマーとなることが分かった。
- 3) 今後、得られた軟質ポリマーと既存のプラスチックを混練し、ブリードのない可塑性として利用することについて検討する予定である。

参考文献

本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所の平成17年度中小企業産業技術研究開発(地域中小企業支援型研究開発)制度による再委託研究により行われています。

参考文献

1. Eun-Soo Park, Mal-Nam Kim, Jin-San Yoon; J. Polym. Sci. PartB: Polym Phys; Vol.40, 2561-2569(2002)
2. Eun-Soo Park, Hun-Sik Kim, Mal-Nam Kim, Jin-San Yoon; J. Appl. Polym. Sci. Vol.96, 1064-1071(2005)
3. Keigo Aoi, Hiromi Aoi, Masahiko Okada; Macromol. chem. phys. 2002, 203, 1018-1028
4. 特許第 3133256

有害物質捕集高分子の開発（第3報）

中島啓嗣*
Keiji Nakajima

要旨 ホリビニールアルコール（PVA） / ポリアリルアミン（PAAm）ブレンド試料を用いて水中の金属イオン捕集性について調べた。その結果、試料を金属（銅、カドミウム）イオン水溶液に浸漬することにより金属イオンを捕集し、試料のブレンド比が捕集性に影響を与えることがわかった。また、ブレンド試料を 150℃で熱処理することにより、捕集性は向上した。金属イオン捕集後のブレンド試料を酸溶液に浸漬することにより、捕集した金属イオンのほぼ 100%を放出することがわかった。放出後の試料を中和処理することにより、再び金属イオンを捕集できることもわかった。

1 目的

一般に工場廃水処理では、廃水に含まれる有害物質によって異なるが、凝集剤、キレート樹脂等を用いた処理がされている¹⁾。しかし、この処理により発生したスラッジ等は再び廃棄物となってしまう、処理システム全体で考えると環境負荷が低減されているとは言いがたい。そのため、廃棄物の排出を抑えた処理システムの構築が求められている。

そこで本研究では、再利用が可能で、かつ目的物質の選択的捕集が可能な廃水処理材料の開発を目的としている。親水性が高く、非常に安全性の高い材料であるホリビニールアルコール（PVA）とカチオン性ポリマーであるポリアリルアミン（PAAm）を原料として用いたブレンド試料を作製し、再生可能な新規廃水処理材料としての応用を試みた。

2 実験

2.1 試薬

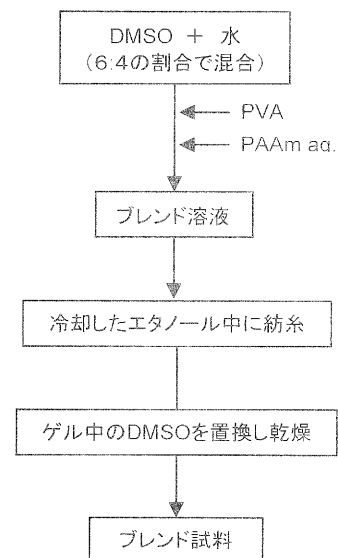
PVA は分子量 15000、けん化度 99%の試薬（シグマアルドリッチ）を用いた。PAAm は重合度 15000、I 型の 20wt%水溶液（日東紡績）を用いた。ジメチルスルホキシド（DMSO）およびエタノールは和光純薬製、特級を使用した。模擬廃液作製における塩類は硫酸銅五水和物、硫酸カドミウム-水(3/8)（ともに和光純薬 特級）を用いた。

2.2 繊維状試料の作製

一定濃度以上の PVA 水溶液は、室温で放置しておくだけでもゲル化する。これは時間経過に伴い生じた PVA の微結晶が架橋点となり、ゲルを形成していると説明されている。一般的に論文等で報告されている

ゲルの作製法は、溶液を 0℃以下で冷却後、室温付近まで加熱してゲル化させる凍結融解法が用いられている。また、この凍結・融解を繰り返すことにより安定した PVA ゲルが作製できるという報告²⁾もある。ただ、本研究では廃水処理に用いる材料の開発を目的としているため、一度に多くの試料が作製でき、かつ、試料への水の浸透が早いように試料サイズが小さいものが望ましい。しかし、凍結融解法ではその2条件を満たす試料の作製が難しいと考え、湿式紡糸法を用いて試料を作製した。

作製方法を Scheme 1 に示す。ジメチルスルホキシド（DMSO） / 水混合溶媒（DMSO / 水 = 6 / 4）に PVA を加え、90℃に加熱、攪拌することにより、PVA 溶液を得た。ここで PAAm 水溶液を添加し、PVA / PAAm ブレンド溶液を作製した。添加する PAAm 水溶液量を変えることにより様々なブレンド比の PVA / PAAm 溶液を容易に準備することができる。



Scheme 1 PVA / PAAm ブレンド試料作製

* 機能材料担当

なおブレンド溶液中の PVA 濃度は 10wt%とした。この溶液を 0°C以下に冷却した十分量のエタノール中に押し出した後、一昼夜冷却エタノール中で保持することにより脱溶媒後、約 60°Cで乾燥したものを試料として用いた。試料の PAAm 比率 ϕ_{PAAm} は 0.0~16.7wt%とした。

2.3 金属捕集・放出実験

硫酸銅五水和物および硫酸カドミウム-水 (3/8)を蒸留水に溶解し、100ppm M^{2+} 水溶液を作製した。この M^{2+} 水溶液 25ml にブレンド試料 200mg を浸漬し、24 時間経過後に試料を取りだして浸漬前後の金属イオン濃度を高周波プラズマ発光分析 (ICP、ICPS-8000 島津製作所) で測定してブレンド試料による金属捕集率を評価した。また、捕集した金属のブレンド試料からの放出実験は、前述の捕集操作後の試料を pH3 程度の塩酸水溶液に約 1 時間浸漬後、試料を取り出し、溶液を ICP にて評価した。

3. 結果及び考察

PVA / PAAm ブレンド試料熱処理の捕集率への影響を調べた。熱処理温度は 100°C、150°C の 2 点とし、熱処理時間は 24 hr とした。また、熱処理は温度による酸化の影響をなくすため、不活性雰囲気下 (窒素) で行った。結果を Fig.1 に示す。未処理 (◆) および熱処理温度 100°C (▲) の試料については 2.0wt% で極小値を示しているのに対し、熱処理温度 150°C (□) の試料は PAAm 比率が高くなるのに伴い、捕集率は単調減少した。

PVA / PAAm 比率の異なる試料による銅イオンの捕集傾向を未処理および 150°C 熱処理試料について詳細に調べた。結果を Fig.2 に示す。未処理試料については、PAAm 比率の増加に伴い残存銅イオン濃度は減少し、2.0wt% 付近で極小値を示した後、増加した。極小値における残存銅イオン濃度は 32.3ppm、捕集率は 60.9% であった。一方、150°C 熱処理試料については、未処理試料に比べ極小値を示す PAAm 比率は 6.0wt% ~ 10.0wt% 付近にシフトするとともに、最大捕集率も向上し、極小値付近 ($\phi_{PAAm} = 5.7wt%$) における残存銅イオン濃度および捕集率はそれぞれ 4.3ppm、95.6% となった。

また、銅イオン水溶液に試料を浸漬した際の様子を観察してみると、未処理試料については溶液全体が白濁しているのに対し、150°C 熱処理試料の場合はほぼ透明であった (Fig.3)。このことから、PAAm 比率 2.0wt% 以上の未処理試料における捕集率の低下は、水溶性の高い PAAm が繊維から若干量抜けだすことにより水全体の pH が高くなり、水中の銅イオンが溶液中に水酸化銅として析出していることに起因し

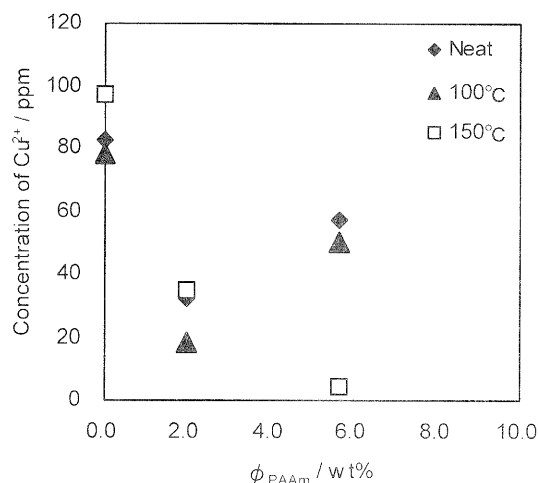


Fig.1 Effect of aging blend samples at 100°C (▲) and 150°C (□) on Cu^{2+} adsorption ratio.

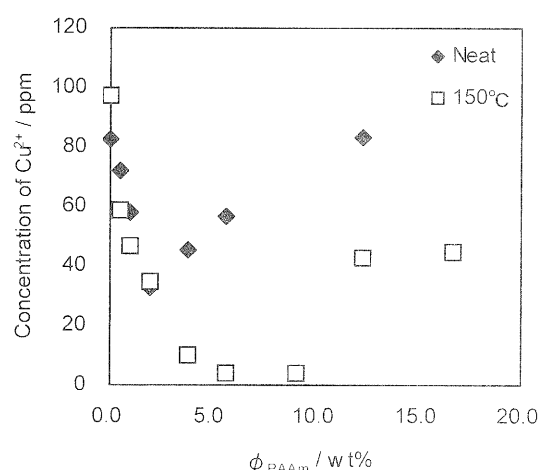


Fig.2 Effect of aging blend samples in N_2 on Cu^{2+} adsorption at various blend ratio. : Neat (◆), 150°C (□)

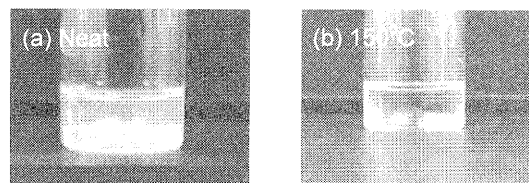


Fig.3 Appearance of blend samples in Cu^{2+} aq. (a) Neat (b) 150°C.

ていると考えられる。試料を 150°C で熱処理することにより PVA の結晶化が促進されることに伴い、PVA - PAAm 間の相互作用が強固なものになり、PAAm の試料からの抜けだしが抑制されたため、最大捕集率を示す PAAm 比率はシフトし、かつ、最大捕集率も高くなったと考えられる。

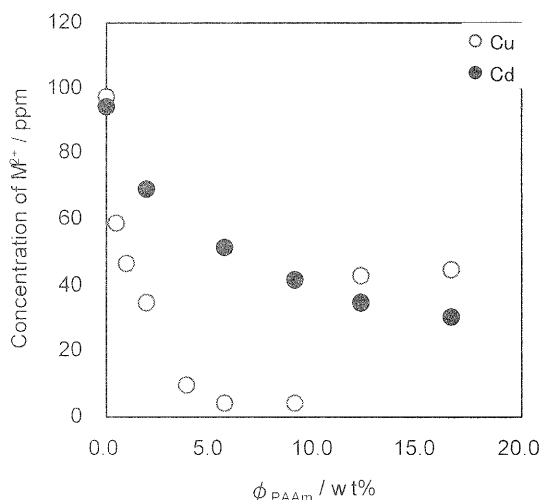


Fig.4 Concentration of M^{2+} after adsorption at various blend ratio.

同様の実験を 100ppm カドミウムイオン水溶液についても行った。結果を銅イオンの結果とあわせて Fig.4 に示す。PAAm 比率が高くなるのに伴い、残存カドミウムイオン濃度は単調に減少した。その結果、PAAm 比率が低い範囲ではカドミウムイオンの捕集率は銅イオンに比べ低いのにに対し、PAAm 比率が 12.5wt%以上の範囲ではカドミウムイオンの捕集率は銅イオンのそれよりも若干ではあるものが高くなった。今回結果は示していないが、銅およびカドミウムイオンそれぞれ 50ppm の混合溶液での結果についても残存イオン曲線はそれぞれの単一イオン溶液の場合とほぼ同じ挙動を示した。

また、銅イオン捕集後のブレンド試料 ($\phi_{\text{PAAm}} = 5.7\text{wt}\%$) を塩酸水溶液 25ml (pH3) に浸漬したところ、数分でブレンド試料は無色となった。放出液の銅イオン濃度を測定したところ 95.2ppm となり、捕集した銅イオンのほぼ 100%を放出することがわかった (Fig.5)。放出後の試料を中和処理することにより、再び銅イオンを捕集することができることも確認した。

アルカリ性に調整した PVA 水溶液に硫酸銅水溶液を加えることにより、溶液は今回のブレンド試料と同様の緑色を呈する。これは溶液がアルカリ性になることによって生じた水酸化銅の微結晶と PVA の主鎖との疎水性相互作用によるものであると NMR、EPR を用いた報告がなされている⁽⁴⁾。本研究のブレンド試料は溶液状態ではなくハイドロゲルの状態であるが、ゲル内部に物理的に固定化された PAAm のアミノ基の存在により、ゲル内に浸入してきた金属イオンが水酸化物として析出し、溶液の場合と同様にその金属水酸化物を比較的自由的な PVA の主鎖が疎水性相互作用により安定化しているのではないかと推測している。また、当該ブレンド試料による銅とカドミウムの捕集性

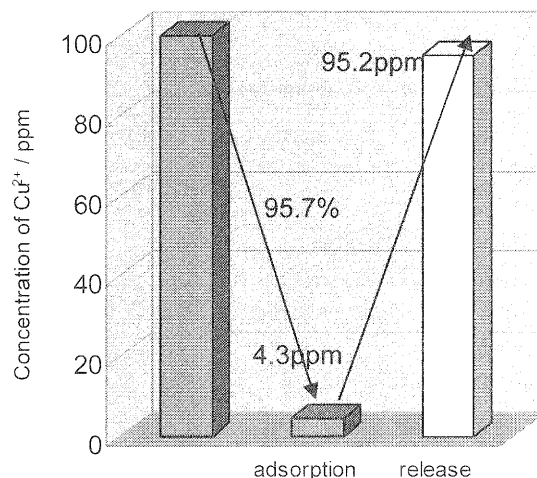


Fig.5 Adsorption and release experiments of Cu^{2+} in aqueous solution by PVA / PAAm blend sample.

の違いも、金属水酸化物の溶解度積の違いに起因しているのではないかと現段階では考えている。

以上の結果により、金属イオンが複数含まれる廃水に PVA / PAAm のブレンド比率が異なる試料を浸漬する、あるいは多段的に用いることにより、選択的かつ再生可能な廃水処理材料への可能性が示唆されたと考えられる。

なお、本研究は滋賀県地域結集型共同研究の一環として取り組んでいる。

4.まとめ

PVA / PAAm ブレンド試料を作製し、再生可能な新規廃水処理材料としての応用を試みた。その結果、試料を金属 (銅、カドミウム) イオン水溶液に浸漬することにより金属イオンを捕集し、試料のブレンド比が捕集性に影響を与えることがわかった。また、ブレンド試料を 150°C で熱処理することにより、捕集性は向上した。金属イオン捕集後のブレンド試料を酸溶液に浸漬することにより、捕集した金属イオンのほぼ 100%を放出することがわかった。放出後の試料を中和処理することにより、再び金属イオンを捕集できることもわかった。

以上の結果により、金属イオンが複数含まれる廃水に PVA / PAAm のブレンド比率が異なる試料を浸漬する、あるいは多段的に用いることにより、選択的かつ再生可能な廃水処理材料への可能性が示唆されたと考えられる。

なお、本研究は滋賀県地域結集型共同研究の一環として取り組んでいる。

謝辞

大阪大学大学院青島貞人先生、金岡鐘局先生のご指導に感謝します。また、的確なご意見をくださった(財)滋賀県産業支援プラザ地域結集型共同研究事業主任研究員上坂貴広さんに感謝します。

参考文献

- 1) 三好康彦：汚水・廃水処理の知識と技術，オーム社出版
- 2) Peppas, N. A. *Makromol. Chem.* 1975, 176, 3433
- 3) Lozinsky, V. I. *Russ. Chem. Rev.* 1998, 67, 573
- 4) H. Yokoi, S. Kawata, M. Iwazumi, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3358-3361

清酒醸造用酵母の開発と 滋賀県産ブランド清酒の開発（第2報）

岡田 俊樹*
Toshiki Okada

白井 伸明*
Nobuaki Shirai

要旨 県内酒造業界の活性化策の一つとして、香りや味に特徴を持たせた清酒造りが可能な酵母の取得を目的に清酒醸造用酵母の開発を実施した。これまでに、保存菌株からアルコール耐性、低温耐性（発酵）酵母の選抜や優良酵母の造成のための細胞融合をおこない各候補株を得た。次いで取得株の小仕込み試験醸造を実施し、醗発酵期間中の発酵力は高く、醗末期の日本酒度の切れがよい酵母を取得した。さらに、選抜株を用いて普通酒および純米中吟醸レベルの実地試験醸造を実施したところ2株で良好な結果を得た。

1. はじめに

清酒は、日本人にとって親しまれてきたアルコール飲料の一つであるが、近年、清酒の消費量は減少傾向にある。この要因としては、若者の清酒離れ、高アルコール濃度、内容表示等の不明瞭、他アルコール飲料の高品質化や機能性向上、食生活様式の変化との関係等様々である。

しかしながら、地方の中小地酒メーカーでは、少量生産で高品質な清酒製造、個性豊かな新製品開発には熱心である。

清酒は、品質を決める要因が多く、原料米の品種や産地、その精米歩合と処理法、麹菌や酵母菌等の微生物の種類、発酵経過とその管理方法、熟成方法とその条件等多岐にわたる。その中でも、アルコール生産を担う酵母の役割は大きく、香りの特徴付ける各種香気成分の生成や味に関与する有機酸の生成等に大きく関わっている。¹⁾

現在の清酒醸造における酵母は、大手酒造会社では自社で育種・開発されたものが用いられているが、中小企業では、主に日本醸造協会等が分譲している協会酵母や各地方自治体で開発されたものが使用されている。²⁾

滋賀県においては、50数社の清酒製造会社がある。差別化、個性化が求められている時代にあって県独自の酵母の開発に期待が寄せられているところである。

本開発は、県産酒の活性化策の一環で、香りや味に特徴を持つ清酒造りを可能とする酵母、ならびにアルコール耐性、低温耐性酵母等の取得を目的に実施し、各社での製品開発に役立てるほか、滋賀の観光・物産振興に寄与するねらいがある。これまでに、清酒の製造過程中的醗や酒母から酵母菌株の分離を

おこない、収集した各株の特性について調べた。³⁾次に、これら分離酵母で比較的発酵力、香気生成が高いものから、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の造成をおこない候補株を取得した。⁴⁾一方では、実用的な優良清酒酵母の造成（融合）をおこなうにあたり、炭素源の資化性の検討や栄養要求性マーカーの付与をおこなった。⁵⁾

さらに、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母で選抜された候補菌株の評価および栄養要求性マーカーの付与をおこない取得した菌株の評価をおこなうため小仕込みの試験醸造をおこなった。⁶⁾

本報では、中吟醸クラスの純米酒として製造が可能な酵母なのか実地試験醸造を実施したので報告する。

2. 実験材料および方法

2.1 試験醸造 1

2.1.1 供試菌株

前報⁶⁾の低温耐性およびアルコール耐性試験で選抜したIRCS-AT1K01-1を供試した。

2.1.2 仕込み

仕込は、総米500kg、麹歩合22.8%、汲水歩合127%の三段仕込でおこなった(Table 1)。麹は精米歩合55%の滋賀県産吟吹雪、掛米も同様使用した。酒母は一般的な速醸タイプで14日間程度の仕上げとし、本仕込は酒母歩合4.8%、発酵期間は25日から30日程度の中期醗で、最高品温12℃を予定した。

2.1.3 成分分析

発酵期間中は、品温、pHまたは日本酒度（比重）、酸度、アルコール濃度、アミノ酸度の一般分析を常法⁷⁾に従い分析した。また、香気成分につい

* 機能材料担当

Table 1 実地試験醸造1の仕込み配合

| | 酒母 | 初添 | 仲添 | 留添 | 合計 | |
|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 総米(kg) | 24 | 91 | 150 | 235 | 500 | |
| 蒸米(kg) | 16 | 65 | 115 | 190 | 386 | |
| 麴米(kg) | 8 | 26 | 35 | 45 | 114 | |
| 汲水(L) | 27 | 100 | 160 | 300 | 50 | 637 |

酒母歩合：4.8%、麴歩合：22.8%、汲水歩合：127.4%

Table 2 実地試験醸造2の仕込み配合

| | 酒母 | 初添 | 仲添 | 留添 | 合計 | |
|--------|----|-----|-----|-----|-----|------|
| 総米(kg) | 45 | 120 | 235 | 350 | 750 | |
| 蒸米(kg) | 30 | 85 | 188 | 290 | 593 | |
| 麴米(kg) | 15 | 35 | 47 | 60 | 157 | |
| 汲水(L) | 50 | 130 | 310 | 530 | 30 | 1050 |

酒母歩合：6.0%、麴歩合：20.9%、汲水歩合：140%

では、前報¹⁾と同様に酢酸エチル、酢酸イソアミルアルコール、カブロン酸エチル、イソアミルアルコールを分析した。

2.1.4 官能評価

生成酒の官能評価試験をブラインド方式で滋賀県酒造技術研究会会員14名でおこなった。試験項目は、香り、味、総合評価について評価は5点法でおこなった。香りの特性は調和、上立ち香、含み香、ソフト、華やか、優雅、個性的を、指摘は不調和、酸臭、ツワリ、木香、酢エチ臭、ろ過臭、生老香を求めた。味の特性はふくらみ、濃醇、軽快、きれい、なめらか、後味良、適熟を、指摘はうすい、くどい、雑味、酸うく、渋味、苦味、甘ダレを求めた。

2.2 試験醸造2

2.2.1 供試菌株

前報¹⁾の低温耐性およびアルコール耐性試験で選抜したIRCS-SY-045LT2を供試した。

2.2.2 仕込

仕込は、総米750kg、麴歩合20.9%、汲水歩合140%の三段仕込でおこなった(Table 2)。麴米および掛米は、精米歩合60%の県内産吟吹雪を使用した。酒母は一般的な速醸タイプで14日間程度の仕上げとし、本仕込は酒母歩合6%、発酵期間は25日程度の中期醸で、最高品温12℃を予定した。

2.2.3 成分分析

前述2.1.3 同様おこなった。

2.2.4 官能評価

前述2.1.4 同様おこなった。

3. 実験結果

3.1 試験醸造1

これまでに酵母の各種性質の耐性強化等造成をおこない選抜してきた酵母が、スケールアップをおこなってもアルコール生産をはじめ主要な性質を保持し、市販酒として有効なものなのか、実地で評価をおこなってきた。今回は、やや低温経過で中吟醸クラスの清酒の製造が可能なものか検討した。

まず、酒母は15日間を要し、使用時のポーメは4、酸度5.0だった。これは、実地試験企業では通常の範囲である。

本仕込の醪発酵経過中の各分析結果をFig. 1 に示した。最高品温は6日目、12℃で、醪日数は30日間を要した。発酵期間中は、発酵力強くポーメの切れも速く進み、醪品温を抑えるのに苦労した。今回は、中吟醸クラスを予定し、前報¹⁾の品温経過より2、3℃低めに設定しておこなったが苦労はなかった。

上槽後の各分析値をTable 3に示した。アルコール濃度は、18.0%、日本酒度は+4、香気成分は、酢酸イソアミルアルコールが7.7ppmと高かった。上槽時の酵母の死滅率を測定したところ、3.0%程度と低く、アルコール耐性が付与されていると考えられた。

官能評価の結果をTable 5 に示した。香りは、特性に上立ち香、含み香を挙げたパネラーが3名づつ、味では酸がうくを指摘したパネラーが3名程度いた。

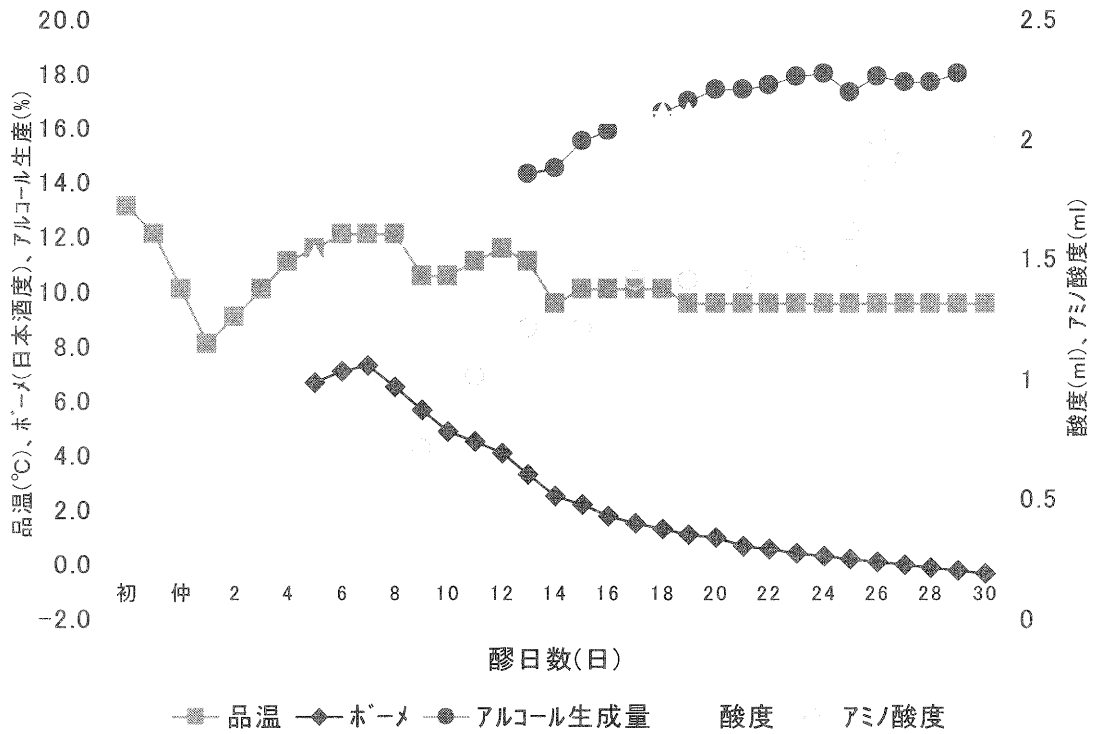


Fig. 1 実地試験醸造1の各成分変化

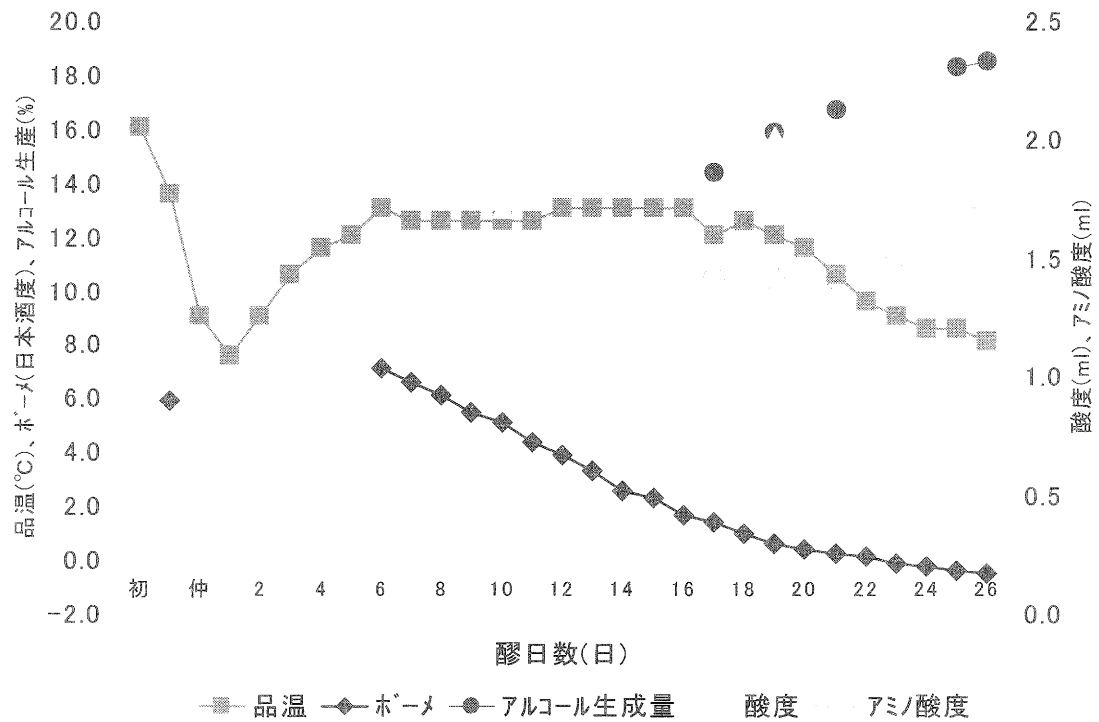


Fig. 2 実地試験醸造2の各成分変化

Table 3 実地試験醸造1の各種成分分析

| 供試菌株 | アルコール濃度(%) | 日本酒度 | 酸度(ml) | アミノ酸度(ml) | | |
|----------|-----------------------|------------|-------------|------------|-----|-----|
| AT1K01-1 | 18.0 | 4.0 | 1.9 | 1.8 | | |
| | EAc | i-AmOAc | CaOEt | I-AmOH | E/A | C/A |
| | 119 | 7.7 | 2.6 | 181 | 4.3 | 1.4 |
| | 上槽時の酵母数 (cells/ml) | 死滅率 (%) | 生成数量 (L) | 粕歩合 (%) | | |
| | 4.80×10^8 | 3.0 | 11,000 | 30.6 | | |

EAc:ethyl acetate, i-AmOAc:isoamyl acetate, CaOEt:etyle n-caproate,
 i-AmOH :isoamyl alcohol
 E/A:i-AmOAc/i-AmOH×100, C/A:CaOEt/i-AmOH×100

Table 4 実地試験醸造2の各種成分分析

| 供試菌株 | アルコール濃度(%) | 日本酒度 | 酸度(ml) | アミノ酸度(ml) | | |
|-----------|-----------------------|------------|-------------|------------|-----|-----|
| SY-045LT2 | 18.4 | 6.0 | 1.8 | 1.7 | | |
| | EAc | i-AmOAc | CaOEt | I-AmOH | E/A | C/A |
| | 130 | 5.8 | 2.2 | 198 | 2.9 | 1.1 |
| | 上槽時の酵母数 (cells/ml) | 死滅率 (%) | 生成数量 (L) | 粕歩合 (%) | | |
| | 2.80×10^8 | 2.4 | 1,600 | 30 | | |

EAc:ethyl acetate, i-AmOAc:isoamyl acetate, CaOEt:etyle n-caproate,
 i-AmOH :isoamyl alcohol
 E/A:i-AmOAc/i-AmOH×100, C/A:CaOEt/i-AmOH×100

Table 5 官能評価試験結果

| | 総合評価 | 香り | 味 |
|---------|------|----------------------|---------------------------|
| 実地試験醸造1 | 2.8 | 2.7 特性(上立香、含み香) | 2.8 指摘(酸うく) |
| 実地試験醸造2 | 2.9 | 2.7 特性(含み香) | 2.7 特性(軽快)指摘(苦み) |
| 市販酒 | 3.6 | 3.6 特性(個性的)指摘(老香) | 3.4 特性(濃醇)指摘(雑味、渋味、苦み) |

*1:すばらしい、2:良好、3:無難、4:やや難点、5:難点

n=14

*各特性と指摘の括弧は、パネラー3名以上が指示した

3.2 試験醸造 2

3.1同様、中吟醸の純米酒として有効なものなのか実施で評価をおこなった。

先ず、酒母は15日間を要し、使用時のポーメは5.4、酸度6.7だった。

本仕込みの醗発酵経過中の各分析結果をFig. 2 に示した。最高品温は6日目、13.0℃で、醗日数は26日間を要した。発酵期間中は、発酵力が強くポーメの切れも速くすすんだが特に苦味はなかった。

上槽後の各分析値をTable 4に示した。アルコール濃度は、18.4%、日本酒度は+6、香気成分は、酢酸イソアミルアルコールが5.8ppmだった。上槽時の酵母の死滅率を測定したところ2.4%程度と低く、アルコール耐性が付与されたと考えられた。

官能評価では、香りでは特性に含み香が5名、味では特性として軽快に、また苦味を指摘したパネラーが3名程度いた(Table 5)。本清酒は、やや淡麗やや辛口に仕上がった。

4. まとめと課題

これまでに酵母のアルコール耐性、低温耐性（発酵）の強化造成を実施し、段階的にスケールアップしながら試験醸造をおこなってきた。本報では、さらに選抜酵母の評価をおこなうため2種類の酵母について県内の清酒製造企業で中吟醸レベルでの実地試

験醸造を実施した。

その結果、IRCS-AT1K01-1は、発酵力は強くポーメの切れも速く、香気成分は、酢酸イソアミルアルコールを主体とし、吟醸香も感じさせる酵母だった。

一方、IRCS-SY-045LT2は、同様に発酵は強く、香味のバランスがとれていて、すっきりとした淡麗な清酒となる酵母だった。

今後は、この酵母を用いて商品開発を進めるほか、清酒における滋賀県ブランド化への構築に向け検討していく予定である。

本研究は、滋賀県酒造技術研究会会員企業と共同で実施しているものである。

参考文献

- 1) 財団法人日本醸造協会編：醸造物の成分（1999）
- 2) 清酒酵母研究会編：清酒酵母の研究，p79-138
- 3) 岡田俊樹、白井伸明、松本正：滋賀県工業技術総合センター研究報告，41-44（2001）992
- 4) 岡田俊樹、白井伸明、松本正：滋賀県工業技術総合センター研究報告，55-60（2002）
- 5) 岡田俊樹、白井伸明、松本正：滋賀県工業技術総合センター研究報告，65-71（2003）
- 6) 岡田俊樹、白井伸明：滋賀県工業技術総合センター研究報告，67-71（2004）
- 7) 注解編集委員会編：第四回改正国税庁所定分析法注解（1993）

都市環境対応陶器製品の開発

川口雄司* 福村 哲* 西尾隆臣* 高畑宏亮* 大谷哲也* 南野 馨**

Yuji Kawaguchi Satoshifukumura Takatomi nishio Hiroakitakahata Tetsuya otani Kaoru minamino

要旨 大都市圏で大きな環境問題になっているヒートアイランド現象の緩和施策に焦点を当て、やきものの持つ特性に新たな機能を付加した都市環境対応陶器製品を開発し、都市緑化産業 1 兆 5 千億円といわれる巨大市場への参入を目指し製品開発を行った。

これらの開発成果を「信楽土まつり」の開催に合わせて、関係業界及び一般に向けて展示発表を行った。

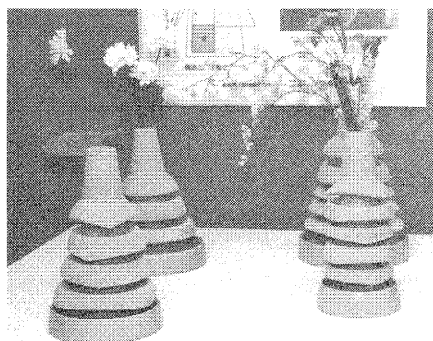
1 まえがき

近年、都市圏ではヒートアイランド現象等による環境悪化が大きな社会問題となっています。その緩和策として最も注目されているのが都市緑化です。都市緑化は冷却効果だけではなく、雨水の貯水効果や CO₂ の削減などの働きも挙げられます。このような背景の中、都市部において、屋上の緑化は条例化等により義務付けされています。しかし、真夏の建物の屋上は、材質によってはその表面温度が 60℃以上と過酷な状態になり、非常に緑化が難しい環境といえます。また建物の屋上は重量制限があり、使える資材も限られるため、緑化用製品もまだまだ少ない状況にあります。

緑化市場は 1 兆円市場といわれ、中でも屋上緑化市場は 420 億円と試算されており、多くの企業が製品開発を行っています。そこで当試験場においても、県内の陶磁器産業界の市場拡大を図るべく、平成 17 年度と 18 年度にわたり、屋上だけでなく、壁面、ベランダ、室内において利用できる広義の都市緑化について新たな素材、技術、製品の開発に取り組みます。

(水の気化熱は、約 540cal/g です。このことは 1g の水が気化したときに、約 540g の水を 1℃下げられるエネルギーに相当します。) 陶器表面の多孔質層は骨材の粒度調整と中空樹脂粉末の利用により、吸水力のコントロールができるようにしました。さらに、毛細管現象とサイフォンの原理を利用し水滴を楽しめるようにしました。

(特許出願中)



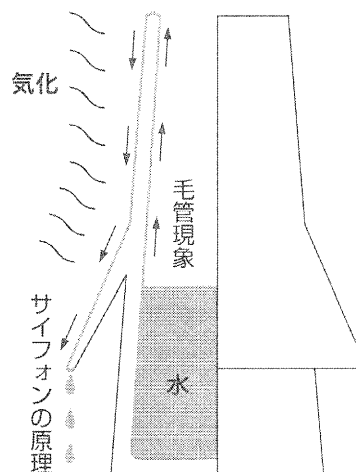
2 素材・技術・試作品の開発

2.1 『うるおい陶器』

エアコンやヒーターなどを使用すると室内の空気が乾燥します。そこで、水が蒸発する時の気化熱を利用して、加湿や冷却の機能を持ち潤いをもたらす陶器の提案をしました。陶器表面に多孔質層を設け、水を毛細管現象により徐々に陶器表面に浸み込ませて下部の容器へ水滴として送ります。その過程で水が気化し、周囲を加湿、冷却させることができます。

*陶磁器デザイン担当

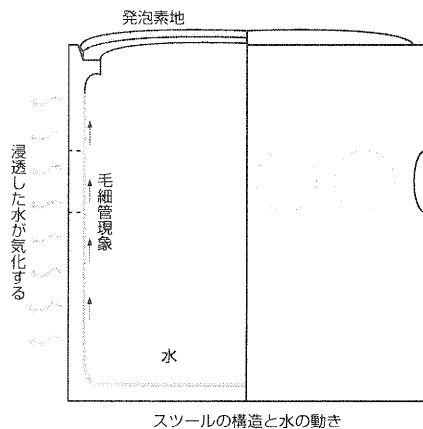
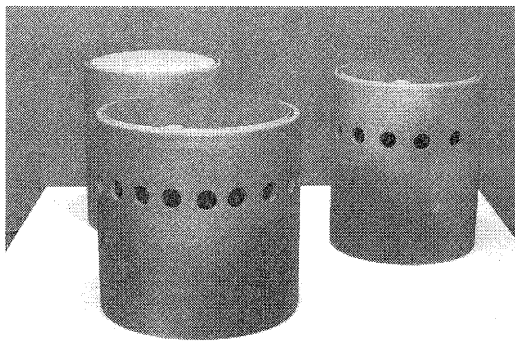
**デザイン囑託



構造と水の動き

2.2 『陶製スツール』

エクステリア陶製品の表面は、夏場の暑い日は熱くなり、冬場の寒い日は冷たくなります。そこで、触った時のひんやり感や熱感を緩和した陶製スツールの提案をしました。さらに水の気化熱を利用し冷却効果も付与しました。陶器表面に炭化珪素による発泡素材を施し、表面に凹凸と断熱層を設けることで、熱が伝わりにくくなります。また、内部壁面に多孔質層を設け、毛細管現象により少量の水であっても、陶器全体から水を浸透させ、周りを冷却することができます。発泡性素材の調合や焼成温度条件を変えることにより、気孔や表面状態のコントロールができます。さらに、多孔質層については骨材の粒度調整と中空樹脂粉末の利用により、吸水力を高くすることができました。
(特許出願中)

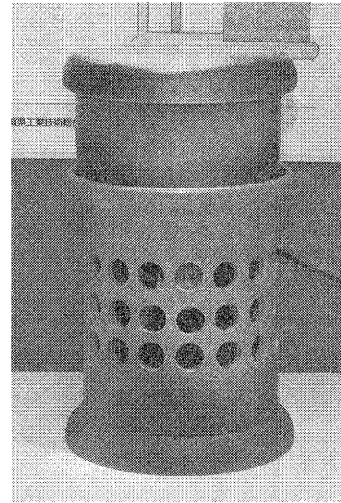


2.3 『冷風扇』

近年、夏の冷房装置として冷風扇に人気があります。冷風扇は水が蒸発するときの気化熱を利用するため扇風機よりも涼しくエアコンほど電気を消費しないという特徴があります。

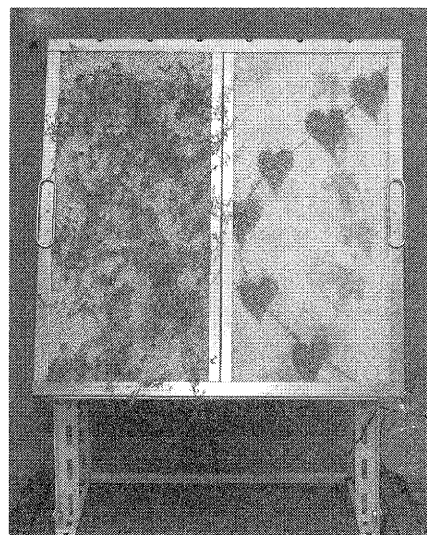
ところが現在市販されている冷風扇はいずれも本体がプラスチックでできており、高級旅館の客間などの落ち着いた空間には調和しないデザインが多い様に思われます。そこで信楽焼の重厚な風合いを生かした冷風扇を試作しました。胴体内部の気化部には多孔質陶器層を設け、水が浸み込みやすく、しかも蒸発しやすい構造としました。貯水槽内部にも多孔質陶器層を使

用し、サイフォンの原理により水が自然に気化部へ供給されるようになっています。(特許出願中)



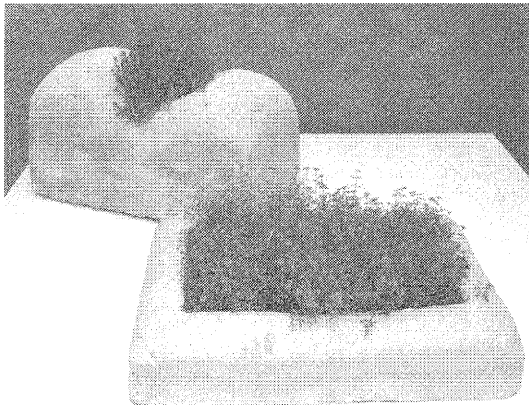
2.4 『セラミックフィルターを利用した景観・緑化資材の提案』

当场では数年前より産学官共同(産:三喜ゴム株式会社、学:滋賀県立大学、菊池憲次助教授)で環境に配慮した(耐久性・リサイクル性)厨房用セラミックフィルターの開発に取り組んできました。そこで、そのセラミックフィルターの特徴である三次元構造および浸水特性を生かした用途開発のひとつとして、フェンスや壁面、屋根などの景観・緑化資材への提案を行いました。セラミックフィルター製造工程の焼成時にアノサイト結晶(灰長石)を効果的に析出させることにより、焼成収縮を非常に小さくし、課題であった製造時の亀裂の発生を抑制した高強度素材を使用しています。原料には、アプライト(半花崗岩)を使用し、県内産原料の有効活用を行いました。
(特許出願中)



2.5 『高吸水性発泡素材』

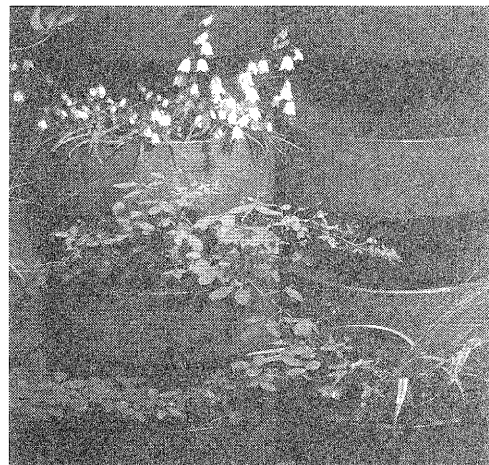
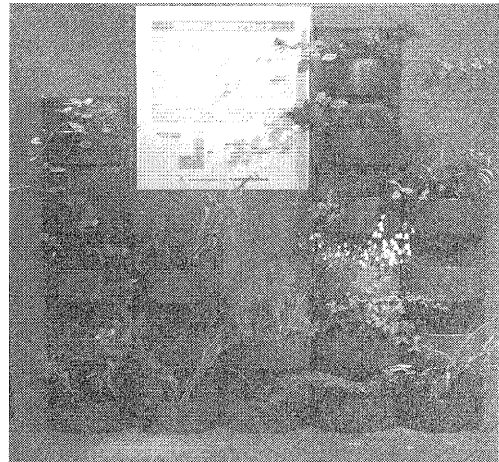
廃ガラスの有効利用をテーマに吸水性発泡素材の開発を行いました。屋上の緑化資材として使用できるように、植栽の付着性および軽量化を考慮しました。また低温焼成（950℃）のため、省エネルギー化にも繋がります。試作品の縁石は面での緑化が容易にでき、軽量であるため屋上への荷重が軽減できます。基本原料のガラスが窯の中で熔化した時、炭酸カルシウムと反応して素地が発泡し多孔質となります。吸水性を高めるためALCの廃粉末を添加しました。



2.6 『壁面緑化用陶製ブロック』

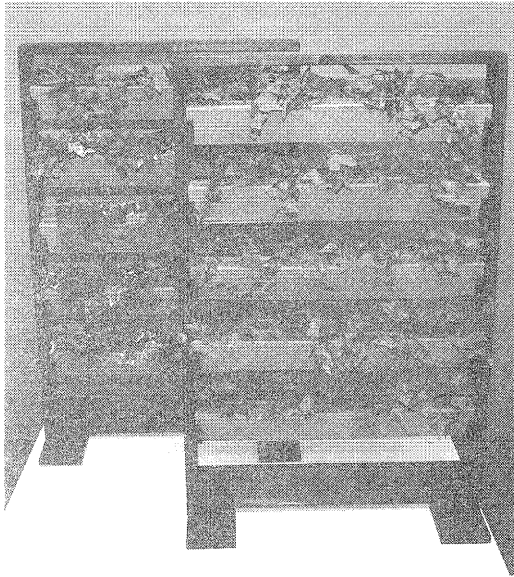
壁面緑化については、本格的な緑化の実例が少なく技術的にも確立されていないのが現状です。そこで、陶器の持つ特性や新たなアイデア・技術を付加した壁面緑化用陶製ブロックを提案しました。

壁面緑化では、施工後5年から10年間植栽が維持出来る製品が求められており、植物にとっては最小限の培養土が必要であると言われております。壁面緑化用陶製ブロックを利用すると、培養土を壁面に固定することができます。この陶製ブロックは、植物の栽培部分と水や肥料を供給する部分に分かれています。2つの部分は容器内の下部で繋がっており、上部から供給部に流された水や肥料を吸収することが出来ます。その結果、植物にとって必要な土・水・肥料が十分確保できるため緑化の長期維持が期待できます。また、壁面に対する重量の負担を軽減するため、従来の陶磁器に比べて2/3程度に軽量化した素材を開発しました。この軽量化素材は、一般陶磁器には使用が難しい長石の洗浄汚泥を活用しています。また、焼成温度も100℃から200℃低くすることが可能でありCO₂排出の削減により、環境に配慮した素材ともいえます。



2.6 『グリーンカーテン』

マンション等の大都市の住宅でベランダ、テラスなどにグリーンカーテンを取り入れることによって、アスファルトやコンクリート、高層ビルの外壁面などからの熱射を緩和し、自然の涼風が得られる製品の提案です。軽量化素材を使っているため、ベランダやテラスに置いても荷重が軽減出来ます。低温固結素材であるため、焼成コストが大幅に削減出来、環境への負荷が少なくなります。また、移動が可能な自立型のスタンドで、自由な空間アレンジができ、植え替えや手入れがし易いように鉢の取り外しが簡単な構造になっています。戸建て住宅の庭のように様々な植栽が出来ない場所にも、ガーデニング感覚で手軽に楽しみ、無機質な窓辺にグリーンがあることにより心の癒しにも効果的で、窓を開放し、外気の熱射、熱風をグリーンカーテンを通して室内に導くことによって視覚的にも涼感が得られ、冷房による電力消費、排熱の軽減によってヒートアイランド現象の緩和が見込めます。



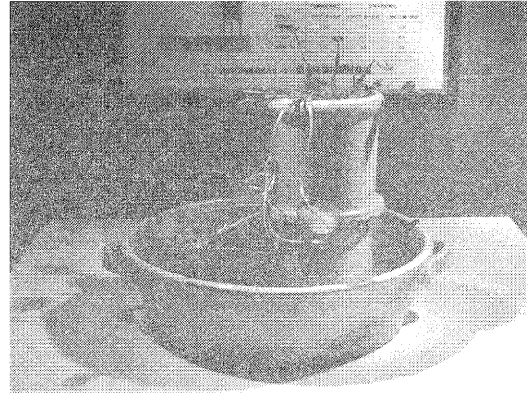
2.7 『ミニビオトープ』

都市環境問題の緩和策として、マンションにおけるハンダ緑化の普及も大きく求められています。そこで水辺の世界を小さくしたミニビオトープの提案を行いました。水鉢などで、水生植物を育てたりメダカを飼うと、植物の肥料分や魚のエサ・糞などから窒素・リンなどが溶出し水が富栄養化します。夏場には藻類が発生し水が緑色になって汚れてしまいます。そこで、汚れた水を浄化するためのシステム開発しました。汚れた水をポンプで植木鉢に注ぎ込みます。注ぎ込まれた水の栄養分は、植え込んだ植物により肥料として吸収されます。また、不純物は植木鉢型フィルターによって濾過され、きれいな水を水槽に戻し長期間水をきれいに保ちます。

フィルターの役割を付加した植木鉢に使用している素地には、焼成時に燃えて無くなる軽量材(1mm以下)を大量混入しています。この軽量材の粒径や混入量によってフィルターの性能が調整できます。水鉢には、信楽焼の風合をもった粗い素地でありながらも水漏れがしにくい素材を開発しました。一般的に粗い原料が含まれた素地は、吸水が大きく水を入れると漏れてしまいます。しかし、この素地は焼結材を大量に混入することにより、風合を損なうことなく素地の水漏れを少なくしました。

原料と焼成温度、構造の調整により、陶器の吸水性と浸透性をコントロールできます。さらに、容器内の水が減っても、揚水性に優れた化粧を内面に施すことにより常に容器全面から水を蒸散することができ、冷却効果の持続が可能になりました。

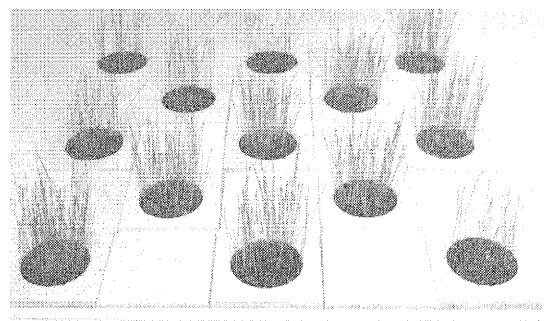
(特許出願中)

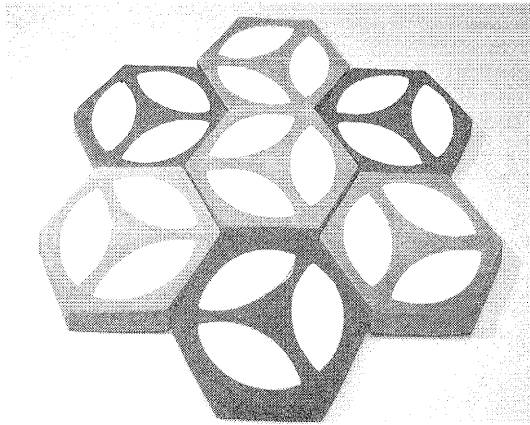


2.8 『超吸水タイル』

都市部では大雨等の災害に備えて地下に貯水池を設けていますが、時としてこの貯水池があふれてしまうことがあります。これはアスファルトとコンクリートで作られた都市に、山林のような保水機能がなく、一気に雨水が流れ出すからです。この研究では一時的に雨水を貯え、都市の保水機能を補うような建材の開発を行いました。従来の陶磁器製建材は極力吸水がなくなるように設計されていますが、逆にこの研究では吸水率 150%以上の保水機能を持つタイルの開発を行いました。仮に、厚さ 4cm の超吸水タイル(みかけ気孔率 80%)を 300㎡のビルの屋上に敷き詰めた場合 9,600 リットル(お風呂で約 50 杯)の水が貯えることができます。主要都市の緑化可能な屋上面積は 23,77 万 ㎡といわれています。また、貯えた水は徐々に蒸発していくので夏季には蒸散効果による冷却効果も期待できます。

吸水性を付与するためには素材を多孔質にする必要があります。この研究では多孔質化の方法として、あらかじめ泡を混入した泥を鋳込んで成形しています(プレフォーム成形)。プレフォーム成形は焼失材として特別な中空体や有機物を混入する必要が無いので安価に安全に製造できる可能性があります。こうした方法では乾燥収縮が非常に大きくなりますが、泡が潰れないように適度な粘性を持たせることと、アルミナセメントによる硬化で乾燥時の収縮を抑え、さらにドロマイトを添加することで焼成時の収縮を抑えました。





2.9 『やきいも焼き器』

どの家庭にもある電子レンジで手軽にオープン料理が楽しめるやきいもの開発を行いました。電子レンジの加熱特性とセラミックの遠赤外線効果による加熱特性の両方を備えた調理器具は新しい調理のスタイルを生み出す可能性を持っています。

この素材はマイクロウェーブのエネルギーを、やきものに吸収させ熱のエネルギーに変換することで食品を加熱調理します。この時の変換率は100%では無いため、同時にマイクロウェーブによっても過熱されることが特徴です。例えば、さつまいもを電子レンジで調理する場合、さつまいもの水分が過熱され、さつまいもは柔らかくはなりますが残念ながら甘いやきいもにはなりません。しかし、この発熱体を利用した容器を使って調理すると甘いやきいもになるのです。

発熱体には四三酸化鉄を用いています。耐熱素地の焼成温度(約1200℃)において特殊な雰囲気中で焼成することなく、誘電加熱発熱体に利用できるからです。発熱層を設けるための特殊な技術は必要無く、従来の施釉技術をそのまま活かして製造できます。

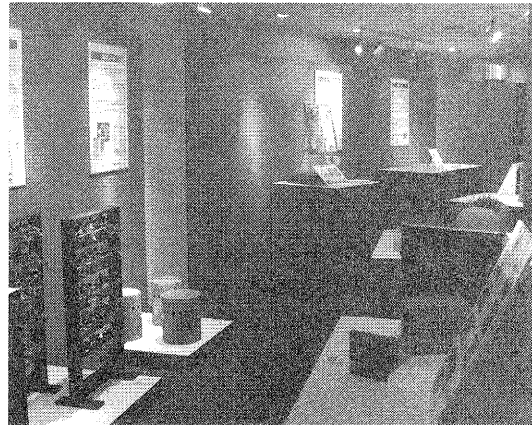
(特許出願中)



3 展示発表

研究成果を関係業界及び一般に対して展示発表を行った。同時に、来場者へのアンケートを実施し意見感想を求めた。

- ・タイトル：『都市環境対応陶器製品の開発』展
- ・会期：平成17年10月8日～11月13日
- ・会場：滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館
- ・主催：滋賀県工業技術総合センター
信楽窯業技術試験場



展示風景

セラミック素材への光触媒の適応と 有害ガスの吸着分解特性について

—環境浄化用吸着性多孔質材料の開発—

中島 孝*
Takashi Nakajima

宮代雅夫*
Masao Miyadai

要旨 現在、光触媒関連の材料や製品は数多く開発販売されている。しかしながら、さらに大きな市場があるものとされ機能製品の開発や機能向上が行なわれています。

本報告では、陶磁器・セラミック製品における浄化機能を持つ素材・製品開発を目的とし、市販の光触媒用二酸化チタン材料の適応により、有害ガス（アセトアルデヒド）の吸着分解特性を検討し、その浄化効果を確認しました。

1 まえがき

現在、光触媒関連の材料や製品は数多く開発販売されています。しかしながら、光触媒の固定方法や使用条件などにより、その触媒性能が十分に生かされていないものも少なくない。また、陶磁器・セラミック分野においても、防汚や抗菌、分解、親水などの効果を利用した建材や住宅設備などに使われるものの、さらに大きな市場があるものとされ機能製品の開発や機能向上が行なわれています。また、県内企業においても数多く、環境や光触媒の関連技術に取り組まれています。

本報告では、陶磁器・セラミック製品における浄化機能を持つ素材開発を目的とし、市販の光触媒用二酸化チタン材料の適用により、有害ガス（アセトアルデヒド）の吸着分解特性を検討しました。

2 実験

2.1 セラミック素材への光触媒の適用

光触媒反応は光エネルギーにより起こることから、基材となる素材の表面にコーティングすることでその効果が得られるものと考えられます。そこでここでは、信楽焼陶器素地およびセラミックフィルター（三喜ゴム株式会社製）に塗布・コーティング、焼成することにより、光触媒層を作成し、アセトアルデヒドの吸着分解特性を評価検討しました。

2.1.1 試料作成

基材には、小型電気炉により1250℃酸化で焼成した一般的な信楽の無軸陶器素地（約5×5×1

cm）およびセラミックフィルター（約5×5×1cm、#13）を使用し、その表面に表1に示す配合および条件でコーティングし、焼成または加熱したものの5種類と市販の空気清浄機用光触媒清浄フィルターを比較試料としました。

表1 配合および作成条件

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|--------------------------|------|------|------|----------------|----------------|
| 基材 | 陶磁器 | 陶磁器 | 陶磁器 | セラミック フィルター | セラミック フィルター |
| 粘土粉末 | 30 | | | | |
| 長石粉末 | 70 | | | | |
| 水溶性バインダー | 0.5 | | | | |
| (市販光触媒材料) | | | | | |
| A社TiO ₂ 粉末(A) | 20 | 2 | | 2 | |
| A社TiO ₂ ゾル(T) | | 10 | 10 | 10 | |
| B社視光用コート材(S) | | | | | 100 |
| 水 | 200 | 90 | 90 | 90 | |
| コート重量(g) | 約0.5 | 約0.5 | 約0.5 | 約1g | 約1g |
| 加熱温度 | 600℃ | 600℃ | 600℃ | 600℃ | 110℃ |

2.1.1 吸着分解特性評価

各試料について、ガスバック法にて吸着分解特性を評価しました。はじめに30Lのフッ化ビニル製バック（袋）にアセトアルデヒドガス200ppmを試薬より作製し、各試料を入れ減圧したバックに2Lの試験ガスを注入した。次に図1の試験ボックスにより、試料表面の紫外線強度が約1mW/cm²（CUSTOM製、UV-340、290~390nm）に調整した上部の明条件（20Wブラックライト：2本）と下部の暗条件での1時間後の比較評価を行いました。また、各試料に前処理として、110℃で約15時間、約3時間の紫外線照射を行いました。

* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

ガスの濃度の評価には、検知管式気体測定器（ガステック（株）製、GV-100S）およびハンディにおいモニター（神栄（株）製、OMX-GR、半導体ガスセンサー）を使用しました。

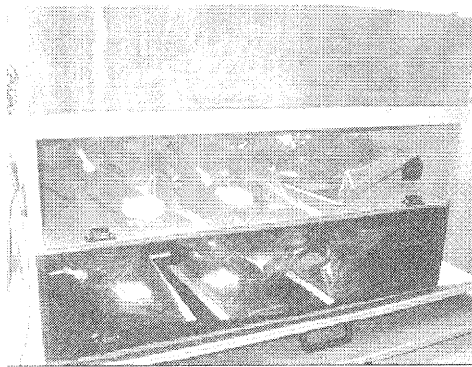


図1 試験ボックス（扉の開いた状態）

また、さらに参考測定として、暗条件の試料についてブラックライトを蛍光灯（紫外線強度：約 0.020mW/cm²）と取り換え、2時間後の濃度測定を行いました。それぞれの結果を表2に示します。

基材に陶器を使った試料の中では、光触媒ゾルと光触媒粉末を組み合わせた（2）の方が、光触媒粉末を陶器化粧に入れた（1）より、高い効果を示し、検知管で検出限界以下まで吸着分解しました。また、光触媒ゾルのみの（3）よりも高い効果を示しました。今回使用した光触媒粉末の素材自体の効果やコーティングされた表面の光触媒の表面密度などによる性能の違いによるものと考えられます。

三次元構造を持つセラミックフィルターを使用し、（2）と同様の光触媒粉末と光触媒ゾルの組み合わせであった（4）については、今回の条件下では、（2）と同等の効果を示し、参考測定の蛍光灯では、1割程度高い効果を示しました。これはセラミックフィルターの方が、表面積が大きく有利であるためと考えられます。

市販の可視光触媒のコーティング材については、常温タイプのためか、コーティング条件が適切でなかったためか、他と比べて蛍光灯下においても高い効果を示さなかった。また、市販の空気清浄機用のフィルターについても暗条件と比較しても光触媒性能よりも吸着効果の方が高い効果を示す結果となりました。また、最初に準備したガスの濃度より、各試料に移すときにガスバックおよび試料への吸着により、どの試料についても約5%程度は吸着したものと考えられます。

今回の結果の中でも蛍光灯による実験では、ほとんどの試料において、検知管の数値により、アセトアルデヒドガスの濃度低下は認められるが、においモニターでは、逆に値が大きくなりました。これはにおいモニターの数値がにおいの強度を機械的数値化したものであり、ガスの種類により値は変化するためであり、蛍光灯では十分な紫外線強度がないためにアセトアルデヒドガスが他の中間物質のガスに変化したものと考えられます。

表2 各試料のガス濃度測定結果

| | (1) | | (2) | | (3) | | (4) | | (5) | | (6) | |
|--------------|--------------------|-----|---------------------|-----|-------|-----|---------------------|-----|----------------|-----|--------------|-----|
| 基材 | 陶器質 | | 陶器質 | | 陶器質 | | セラミック フィルター | | セラミック フィルター | | 清浄機 フィルター | |
| コーティング材 | 陶器化粧 + 光触媒粉末 | | 光触媒粉末 + 光触媒ゾル | | 光触媒ゾル | | 光触媒粉末 + 光触媒ゾル | | 可視光触媒 コート | | 市販空気 清浄機用 | |
| (ブラックライト:1h) | 明 | 暗 | 明 | 暗 | 明 | 暗 | 明 | 暗 | 明 | 暗 | 明 | 暗 |
| 検知管(ppm) | 10 | 190 | 検出限界 以下 | 190 | 40 | 190 | 検出限界 以下 | 190 | 150 | 190 | 70 | 70 |
| においモニター | 167 | 506 | 20 | 520 | 458 | 520 | 18 | 523 | 512 | 537 | 276 | 225 |
| (蛍光灯:2h) | 明 | | 明 | | 明 | | 明 | | 明 | | 明 | |
| 検知管(ppm) | 130 | | 110 | | 150 | | 100 | | 160 | | 30 | |
| においモニター | 622 | | 612 | | 645 | | 761 | | 544 | | 178 | |

2.2 陶器花瓶への光触媒の適用

次に昨年度の試験場展で試作した水の気化熱を利用し、花を長持ちさせる「クーリングフラワーベース：冷却花瓶」（高さ：約16cm、直径：約10cm）に先ほどの（2）の配合条件のコーティングを行い、アセトアルデヒドの吸着分解特性を評価検討しました。

2.2.1 分解特性評価

先ほどと同様にガスバック法により、30Lのフッ化ビニル製バック（袋）にアセトアルデヒドガス100ppmを試薬より作製し、花瓶を入れ減圧したバックに20Lの試験ガスを注入した。次に図2のように、試料表面の紫外線強度が約 0.5 mW/cm^2 に調整した20Wブラックライト：2本の下に置き、ガス濃度の測定しました。さらに、図3のように晴天下での窓際（ガラス越し）（紫外線強度：日向： $1.5\sim 2.0\text{ mW/cm}^2$ 、日陰： $0.02\sim 0.25\text{ mW/cm}^2$ ）と室内（昼間、間接的に外光が入る場所）（ $0.02\sim 0.10\text{ mW/cm}^2$ ）でも測定しました。その結果を図4に示します。

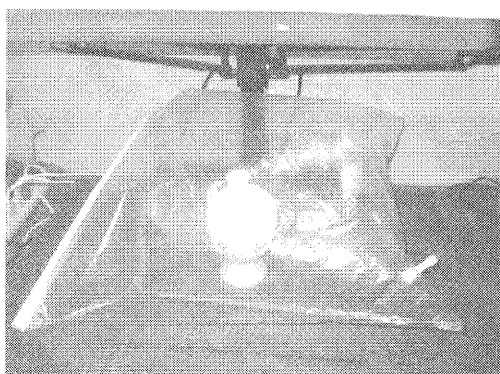


図2 ブラックライトによる照射条件

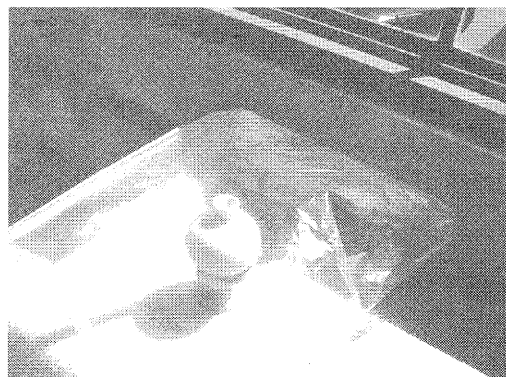


図3 晴天下の窓際による条件

窓越しの条件においてもブラックライトを照射した条件より優れた、1.5時間で検出限界以下までアセトアルデヒドガスの分解特性を示した。また、室内の条件においては、途中から日没近くになり、濃度の低下がなくなり、紫外線強度により大きく特性の変化が見られました。

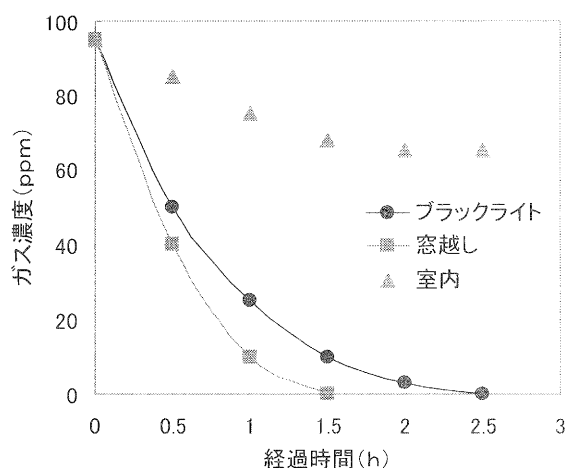


図4 陶器花瓶によるガス濃度変化

3 まとめ

本研究では、光触媒材料や製品のガスの分解評価に比較的簡易で一般的に用いられるガスバック法により、数種類の試料について比較評価を行いました。ここで分かった点について列挙いたします。

- ・ガスバック法による比較評価について、光触媒の性能は紫外線強度により大きく影響するため、各試料の置き場所において強度を確認し、測定を行うことが必要である。しかし、簡便に性能比較を行えることから、材料・素材の選択、処理条件の適正確認には十分に有効な方法です。また、検知管やハンディにおいてモニターについても場所を選ばず、現場で測定が可能であることから使用場所に対応した材料設計には有効です。しかし、分解の経時変化や適切な分解メカニズムの解析などにはガスクロマトグラフィーなどのガス分析装置が必要と考えます。試験ガスの濃度について、本条件ではかなりの高濃度で比較評価を行い、性能比較としては十分なものの、厚生労働省などのホルムアルデヒドの指針濃度の0.08ppmの数十分倍であり、においを感じる濃度の数百分の濃度である。

- ・光触媒材料については、粉末やゾル、コーティング材など、各種状態で市販させているが、最終的には基材の種類、使用環境などに合わせて選択し、機能評価をすることで最適化が行えるものと考えます。可視光触媒や市販光触媒清浄フィルターについても、適切な評価と効果の最適化を行うことが信頼性のある製品づくりにつながるものと考えます。

- ・三次元フィルター形状については、平面形状より表面積や接触性で有効ですが、適切に光が当たらないと十分に効果が発揮できない場合が考えられます。

- ・陶器製品への適応については、可能性は十分に評価できるものの光エネルギーを自然に頼ってしまうと使用する場所により効果に差があります。使い方や機能が発揮できる条件を説明することで十分に市場性のある製品展開ができるものと考えます。

研究ノ一ト

難溶解性物質中の有害元素の分析に関する研究

坂山邦彦*

Kunihiko Sakayama

要旨 RoHS や ELV 等の規制により欧米諸国、アジア諸国でも、製品への有害元素の使用制限が厳しくなっており、これに伴い多くの企業から製品中の含有元素の分析の問い合わせがある。よって本年度より、本テーマの研究に従事することとした。本年度は、高分子材料の前処理を行い、電気化学分析法による分析手法の可能性を確認した。

1 はじめに

近年、ELV(使用済自動車に関する指令)や RoHS(電子電気機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令)といった指令により製品への水銀 [Hg]、カドミウム [Cd]、鉛 [Pb]、六価クロム [Cr⁶⁺]、ポリ臭化ビフェニール [PBB]、ポリ臭化ジフェニルエーテル使用が制限されるようになり、この他にも環境や健康をキーワードに多くの有害物質の使用が敬遠されるようになってきている。特に自動車メーカーや家電メーカーは独自の規制を設け、サプライヤー企業に対して調達資材(部品、材料)の環境負荷に対する評価を義務づけている。これによって、有害物質に対する分析が非常に重要なものとなり、当センターの日常的な相談においても数多くの問い合わせが寄せられるようになった。しかしながら、現状においてはこれら分析に係る公定法がなく、各分析機関がそれぞれでおこなっていた経験的な技術をもちいて分析をおこなっているというのが現状である。そこで、当センターにおいてもこれらニーズに応えるべく、難溶解物質の前処理も含めた分析方法について検討することとした。

前処理方法には、酸による灰化法として砂浴上、分解圧力容器およびマイクロウェーブ分解装置でおこなった。測定方法には、安価で簡便な装置で高感度分析が可能である電気化学分析法に着目し、その1種で微分パルスアノードリッパングボルタンメトリー(DPASV)法をもちいた。

2 実験

2.1 高分子材料の灰化方法

分子材料の灰化方法としては砂浴上でおこなう直接加熱法、圧力分解容器を用いて行う加圧分解法およびマイクロウェーブ分解装置を用いた加圧分解法の3種類で検討した。砂浴上では試料を多く処理できるが開放系になるので、飛散に注意をしなければならない。また、時間がかかり、温度と酸だけで灰化をおこなうので対応できる材料が非常に制限され不可能なものが

多い。一方、2つの加圧分解法は、温度と圧力で灰化する所以对応可能な材料が砂浴に比べて多く、また、使用する酸の種類および量も少なくても良い。しかしながら、圧力容器の耐圧性の問題から処理できる量が少ない。特に高分子材料の場合は、酸の蒸気と分解された炭酸ガスによって容器内の圧力が上がるので、少量しか対応できない。分解圧力容器はマイクロウェーブ分解装置に比べて耐圧性に劣り、設定可能温度に関しても低い。一方、マイクロウェーブ分解装置はコストがかかる等の問題がある。本報では3種類の灰化方法に対して、試料量、灰化温度・時間、酸の種類について検討した。圧力分解容器は耐圧硝子工業製 TAF-SR-50(耐圧性:10Mpa、最高温度:180℃)を使用し、マイクロウェーブ分解装置による分解は、Anton Parr社製の Multiwave3000(平成17年度日本自転車補助物件)で行った。

2.2 電気化学分析法

微分パルスアノードリッパングボルタンメトリー(DPASV)法は、安価で簡便な装置で高感度な分析が可能である電気化学分析法の1種である。

一定のマイナス電位を印加することによって、測定溶液に含まれる金属イオンを還元濃縮し作用電極に析出させる。その後、ポジティブ方向に電位を掃引することで作用電極の析出物を酸化させ、溶出させる。そのとき流れる電流値を測定する。濃度が濃いほど電流値が大きくなるので電流値によって定量分析が可能となる。

一般的に二電極式電解セルと三電極式電解セルがあり、電気化学分析においては通常、作用電極、参照電極および対極の三電極式電解セルがよく用いられる。これら3本の電極をポテンションスタットに接続し、電位を規制して作用電極で起こる電極反応によって流れる電流(作用電極-対極間)を測定するものである。

本報告では、三電極式電解セル(図1)とし、作用電極は、作製が容易で使い捨てができるカーボンペースト電極(CPE:昭和電工製のカーボンパウダーとシリコンオイルを練り合わせたもの図2)とした。参照



図1 三電極式電解セル

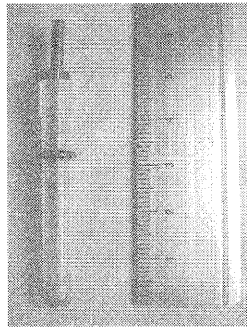


図2 カーボンペースト電極

電極に Ag/AgCl、対極に白金を使用し、ホテنشヨスタットにはビー・イー・エス社製の電気化学アナライザー Model 410 を使用した。

窒素ガスを測定溶液内にバブリングすることで除酸素を行い、その後の操作でも大気中の酸素が再度溶け込まないように電解セル内の空間層に窒素ガスを流しながら行う工夫をした。

また、溶存酸素除去および還元濃縮操作は測定溶液内を均一に行うことが重要であり、また還元濃縮課程においては、作用電極表面から数十 nm の電気二重層内でしか反応が起こらないため如何に金属イオンを作用電極表面近傍に測定イオンを拡散させられるかが感度に大きな影響を与える。これらを考慮して、溶存酸素除去および還元濃縮操作は攪拌しながら行った。しかし、溶出する課程では溶液が動いていると安定した電流値の測定ができないため静止溶液で行わなければならない。従って、還元濃縮後、一定時間静止させてから DPASV 測定を行った。

高分子材料の灰化から DPASV 測定までの流れを図3に示す。

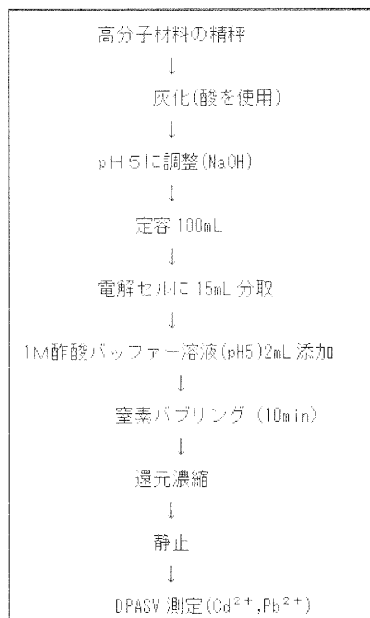


図3 前処理から測定までの流れ

* 機能材料担当

濃縮時間は、DPASV 測定をし最適時間の検討を行った。濃縮電位は、Cd²⁺と Pb²⁺をそれぞれ 50ppb に対して 400 秒濃縮した後、電位の検討をした。最適化した還元濃縮条件を用いて、Cd²⁺と Pb²⁺の直線性について検討を行った。実際の DPASV 測定には、市販のホリエチレン標準物質(BCR681)に対して標準添加法(前添加、後添加)でカドミウムと鉛の定量分析を行った。

3.結果及び考察

3.1 高分子材料の灰化方法の検討結果

砂浴、分解圧力容器およびマイクロウェーブ分解装置による灰化の検討には、PMMA(ポリメチルメタアクリレート)、PS(ポリスチレン)、PC(ポリカーボネイト)とホリエチレン標準物質(BCR681)等でおこなったが、今回、中心的に使用したホリエチレン標準物質(BCR681)について、灰化の結果を表1にまとめた。

表1 ポリエチレンの灰化条件の検討結果
(無色透明溶液を調整する条件)

| 灰化方法 | サンドバス | 分解圧力容器 | | マイクロウェーブ |
|------|--------|--------|------|----------|
| 試料量 | 0.5g | 0.3g | | 0.5g |
| 温度 | 約200℃ | 150℃ | 170℃ | 約200℃ |
| 酸の種類 | 硝酸+硫酸 | 硝酸 | | 硝酸 |
| 時間 | 24時間以上 | 10時間 | 5時間 | 0.5時間 |

砂浴による灰化は、他の方法に比べて試料量が多くできるが開放系である問題と硝酸のみでは灰化させるのが困難であり、基本的には硫酸が必要であった。分解圧力容器とマイクロウェーブ分解装置による灰化では、発生する炭酸ガス量による容器の変形やバーストのため、処理量が少ない欠点があるが時間や温度の制御によって硝酸のみで灰化することが可能であった。

分解圧力容器は、現在市販の容器では 180℃までが限界であり、0.3g の試料を 170℃で5時間、150℃で10時間処理することで灰化できた。よって、0.3g に対して 170℃、5時間が一番適していると判断した。

マイクロウェーブ分解装置では、温度設定が低いと残留物がみられ、できるだけ負荷がない条件を考えたとき 200℃30分が一番良い結果であった。これは、容器を一度に8本セットできる装置であったが、容器によって30℃から50℃のばらつきがあったため、200℃で設定する必要があった。

以上より、灰化方法としては分解圧力容器及びマイクロウェーブ分解装置で行うこととした。

3.2 電気化学分析法の検討結果

3.2.1 濃縮時間の検討

銅イオンに対して、濃縮電位を-0.3Vとし濃縮時間を変化させて濃縮時間の検討を行った。その結果を図4に示す。時間を長くすれば長いほど電流値は大きくなっていくが、400時間をこえるとばらつきも大きくなっている。よって、濃縮時間を400秒とすることとした。

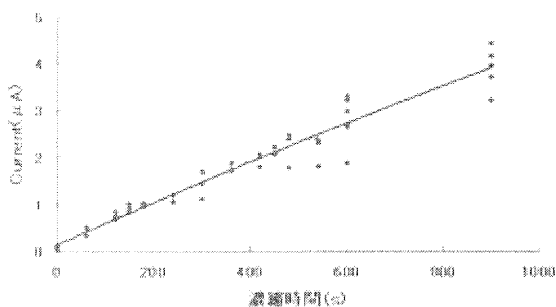


図4. 濃縮時間の検討

($Cu^{2+} 2.5 \times 10^{-7} M$ に対して濃縮電位-0.3Vで還元濃縮を行った後 DPASV 測定をした時の電流値)

3.2.2 濃縮電位の検討

市販の原子吸光用標準試料で調製した Pb^{2+} 及び Cd^{2+} に対して、時間を400秒とし様々な濃縮電位で処理した後、DPASV 測定をした結果を検討すると、図5のようになった。この結果より、-1.0あるいは-1.1Vで濃縮すると良いと考えられる。

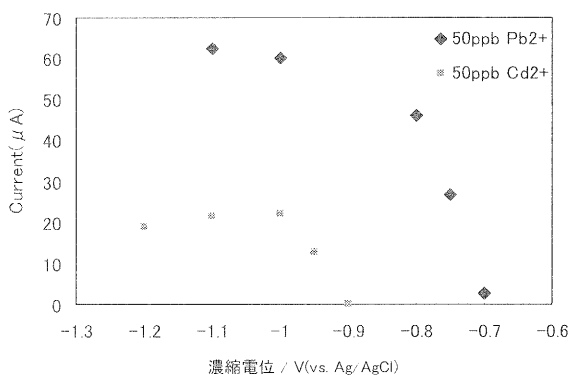


図5. 濃縮電位の検討

(Cd^{2+} 、 Pb^{2+} の各50ppbに対して400秒濃縮。静止時間15秒後、DPASV測定。)

3.2.3 Cd^{2+} と Pb^{2+} の直線性の検討

3.2.2と同様の標準試料を用いて所定の濃度になるように Pb^{2+} 及び Cd^{2+} をそれぞれ調製し、直線性の検討を行った(図6、図7)。

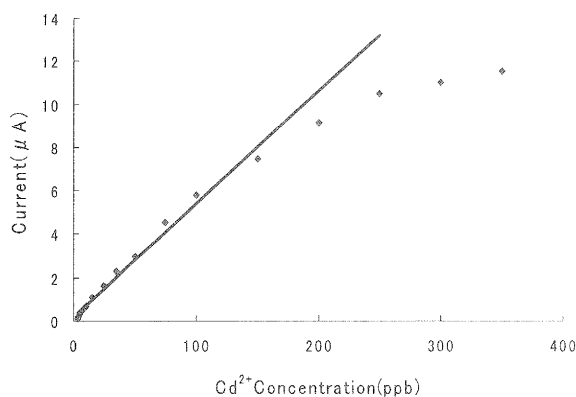


図6. Cd^{2+} の直線性を検討結果

(Cd^{2+} に対し、濃縮電位-1.1V、濃縮電位400秒、静止時間15秒後、DPASV測定。)

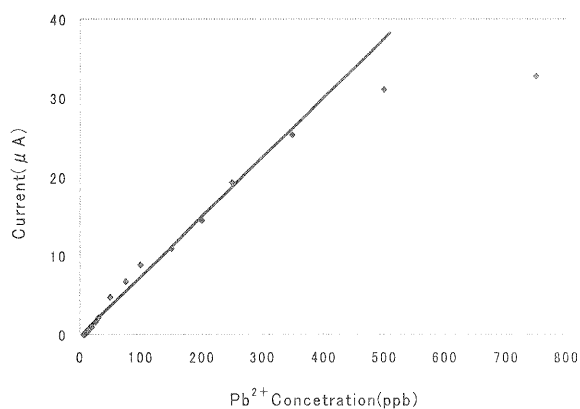


図7. Pb^{2+} の直線性を検討結果

(Pb^{2+} に対し、濃縮電位-1.1V、濃縮電位400秒、静止時間15秒後、DPASV測定。)

この結果より、 Cd^{2+} は5から100ppb、 Pb^{2+} は7から350ppbの範囲で良好な直線性が得られたと判断した。

3.3 ポリエチレン標準物質(BCR681)の測定結果

ポリエチレン標準物質(BCR681)を圧力分解容器またはマイクロウェーブ分解装置で灰化し、鉛とカドミウムの定量分析(DPASV法)を本報で検討した条件で行った。なお、濃縮電位については、-1.0及び-1.1Vの両方で行い、大きい電流値を示した-1.1Vを採用した。測定結果を表2に示す。

表2 ポリエチレン標準物質BCR681のDPASV-標準添加法の定量分析結果

| | 灰化方法 | 測定結果 | 認証値 (ppm) |
|-------|----------|------|-----------|
| カドミウム | マイクロウェーブ | 23.3 | 21.7 |
| カドミウム | 分解圧力容器 | 23.5 | 21.7 |
| 鉛 | マイクロウェーブ | 3.50 | 13.8 |
| 鉛 | 分解圧力容器 | 3.56 | 13.8 |

カドミウムは、どちらの前処理法でも、認証値 21.7ppm に対して約 23ppm となり良く一致した。しかしながら、鉛は認証値 13.8 に対して約 3.5ppm となり、かなり小さな値を示した。BCR681 購入時に添付されていた資料によると銅が 14ppm 含んでおり、ほぼ鉛の濃度と同じであるため、銅との合金をつくることによって小さな値になったと考えられる (図 8)。また、文献などによると鉛よりも銅が優先して電極に析出されると記載されているものがあり¹⁾、これらの影響が大きいと思われる。

参考文献

- 1) Stavros V. Psaroudakis, Constantinos E. Efsthioiu, *Analyst*, 112, 1587-4591 (1987).

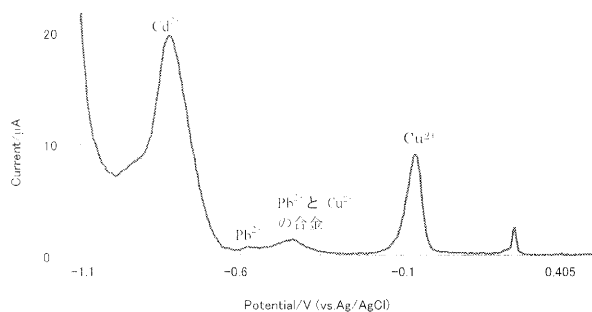


図 8. ホリエチレン標準物質 BCR681 のボルタモグラム測定結果

4.まとめ

前処理 (灰化) 方法と電気化学分析法による有害元素の分析を試みた。結果、高分子材料の灰化としては、圧力分解容器あるいはマイクロウェーブ分解装置によって硝酸のみでの灰化が可能であった。また、電気化学分析については、微分パルスアノードキックストリッピングボルタンメトリー (DPASV) 法によって、カドミウムの定量分析においては良い結果が得られた。鉛の分析においては銅との共存元素の影響等の問題があり良い結果ではなかった。しかし、これらの影響がないと思われる試料についてはこの方法を適用することができる。共存元素の問題に対しては、さらに測定条件の検討を行うか選択的に優れた電極材料を開発する必要があるのではないかとと思われる。

謝辞

ご指導ご教授いただきました立命館大学の白石晴樹教授に深く感謝をし、多大なるご協力を頂いた立命館大学大学院の安田尚樹氏および研究室の皆様にご感謝致します。また、滋賀県東北部工業技術センターの阿部弘幸専門員に感謝致します。

セラミック材料設計支援ソフトの開発（第2報）

JavaScriptによるソフトと普及方法

横井川 正美*
Masami Yokoigawa

要旨 前年度は、三角座標描画やゼーゲル計算のアプリケーションソフトの再構築を行った。しかしながら、その開発ソフトの有用性やどの程度の需要があるかの評価についてはまだ未知数であった。そこで、本年度はホームページ上で動作する簡単な技術計算ソフトをJavaScriptで作ったり、過去の開発ソフトをWeb上に掲載して希望者を募るなどをして潜在的な需要の把握することにした。

1 はじめに

近年のソフトウェアを取り巻く環境はOSがMicrosoftのWindowsが独断場であるため、必然的にこの上で動作するものソフトが主流となっている。アマチュアやセミプロが開発したフリーウェアやシェアウェアはネット上に氾濫しており、これだけでも日常の仕事には不自由しないくらいである。ただ、やはり玉石混淆であり、いかに有用なものを選択するかという能力も必要になってきている。筆者が以前から取り組んでいる陶磁器分野は特殊な分野であるため、ソフトウェアの競合が少ないわけであるが、その分利用者が少ないのが現状である。

そこで、本年度は本格的なアプリケーションの開発はやらず、JavaScriptを用いた簡易な技術計算ソフトの作成や当場の研修生が使っている三角座標描画ソフトのホームページ上に公開するなど普及方法を中心に検討した。

2 開発ソフトと普及方法

2.1 開発環境

開発環境については昨年とほぼ同じで、WindowsMeを使っている。言語はJavaScriptであるため、一般的なWeb表示ソフト動作する。また、使用するために開発ソフトの購入は必要な高度な処理は難しい。

OS : WindowsMe(Microsoft)
開発言語 : JavaScript
CPU : Athlon XP-M 2600+(AMD)
RAM : 512MB
HDD : 120GB
VGA : ATI RADEON 9800

2.2 JavaScript版計算ソフト

かさ密度や吸水率などの基礎物性など計算ソフトのほか、図1のようなゼーゲル式から調合割合を求める計算ソフトをWeb上に掲載した。これは、長石のみ、カリ長石（理論値）、ソーダ長石（理論値）、福島長石、釜戸長石、畑長石、中国カリ長石、中国ソーダ長石、ネフェリンサイヤナイトが選択でき、他はすべて理論値という非常に簡易なものである。

ゼーゲル式から調合割合を計算(長石選択版)

ゼーゲル式を入力して下さい。

| | | | | | |
|-------------------------------------|------|----------------------|--------------------------------|----------------------|------------------|
| <input type="text"/> | KNaO | | | | |
| <input type="text"/> | CaO | | | | |
| <input type="text"/> | MgO | <input type="text"/> | Al ₂ O ₃ | <input type="text"/> | SiO ₂ |
| <input type="text"/> | ZnO | | | | |
| <input type="text"/> | BaO | | | | |
| 調合量は? <input type="text"/> g | | | | | |
| <input type="button" value="計算実行"/> | | | | | |

使用する原料の割合は、下記のとおりです。

| 原料名 | 割合 | 調合量 |
|--------------------------|------------------------|------------------------|
| <input type="text"/> 加長石 | <input type="text"/> % | <input type="text"/> g |
| 石灰石 | <input type="text"/> % | <input type="text"/> g |
| マグネシウム | <input type="text"/> % | <input type="text"/> g |
| 亜鉛華 | <input type="text"/> % | <input type="text"/> g |
| 炭酸バリウム | <input type="text"/> % | <input type="text"/> g |
| カオリン | <input type="text"/> % | <input type="text"/> g |
| 珪石 | <input type="text"/> % | <input type="text"/> g |

図1. JavaScript版調合計算ソフト

* セラミック材料担当

2.3 公開配布ソフト

今回公開したソフトは昨年開発したものではなく、図2に示す平成9年のものである。画面上の三角座標をクリックすると正確な位置に数字が順番に打て、ワープロや表計算ソフトにも品位を損なわずに画像が張れるというソフトである。画像を構成する諸要素は自由にフォントやサイズや変更でき、研修生や業界の方にも使用いただいている。

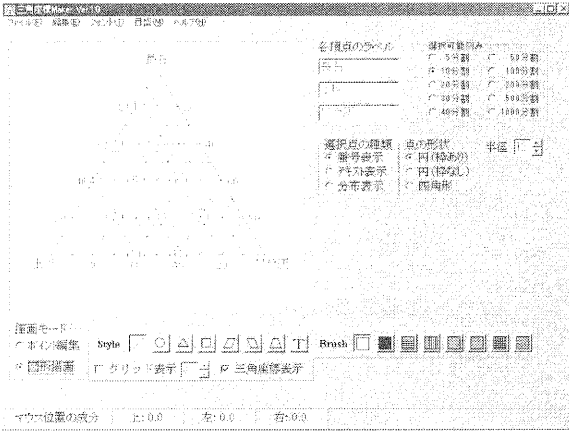


図2. 三角座標描画ソフト

2.4 ホームページの上での公開

Javascript 版の簡易技術計算ソフトについては当場のホームページにリンクを張るという形式、三角座標描画ソフトについては希望者が筆者あてにメールを出すという方法をとった。(図3)



お知らせ

★三角座標描画ソフトの無償配布
希望の方は必要事項を記入してココにメールして下さい。

図3. ホームページ上でソフト配布の告知

3 需要評価

3.1 ホームページのアクセス

図2に平成18年2月期の当場のホームページのアクセス数を示す。当場で最も人気のあるページは「陶情報」であったが、2番目に開発ソフトが来て、そのあとに「やきもの雑記帳」や設備利用が入った。28日と短い月にもかかわらず、460Hits あったのは、簡易な故の使いやすさがあるのではないと思われる。

| More details | | | | | | | | | | |
|--------------|------|--------|----------|----------|---------|--------|-----|--------|--------|--------------|
| No. | Hits | Files | Programs | Sessions | KB sent | URL | | | | |
| 1 | 4930 | 3892% | 3882 | 48.16% | 0 | 0.00% | 93 | 3.60% | 129813 | all image |
| 2 | 1415 | 11.17% | 1415 | 17.56% | 1415 | 56.10% | 833 | 32.25% | 13159 | / |
| 3 | 630 | 4.97% | 509 | 6.32% | 27 | 1.05% | 348 | 13.47% | 124778 | /new |
| 4 | 460 | 3.63% | 303 | 3.76% | 0 | 0.00% | 146 | 5.65% | 1126 | /soft |
| 5 | 349 | 2.76% | 324 | 4.02% | 0 | 0.00% | 41 | 1.56% | 11639 | /zabakashi |
| 6 | 225 | 1.78% | 190 | 2.36% | 0 | 0.00% | 69 | 2.67% | 4145 | /myurl |
| 7 | 172 | 1.36% | 172 | 2.13% | 172 | 6.70% | 98 | 3.79% | 1704 | /smb-yoshida |
| 8 | 170 | 1.34% | 170 | 2.11% | 170 | 6.62% | 74 | 2.86% | 401 | /smb-yoshida |
| 9 | 140 | 1.11% | 140 | 1.74% | 140 | 5.45% | 67 | 2.59% | 832 | /smb-yoshida |
| 10 | 134 | 1.06% | 132 | 1.64% | 114 | 4.44% | 59 | 2.28% | 1908 | /smb-yoshida |
| 11 | 126 | 0.99% | 126 | 1.56% | 126 | 4.91% | 52 | 2.01% | 199 | /smb-yoshida |
| 12 | 125 | 0.99% | 81 | 1.00% | 0 | 0.00% | 59 | 2.28% | 2557 | /new |

図4. 平成18年2月期のHPアクセス

3.2 三角座標描画ソフトの希望者

一般的に、ソフトの配布はダウンロードという方法をとるのだが、今回は希望者の地域情報などを取得しなかったためメール形式とした。

12月から現時点までの配信は17件で、内訳は北海道1、関東4、中部5、関西5、中国1、海外1である。なお、県内は2件と少なかった。法人と個人の割合については11:7であった。

メールアドレスだけでも書くのが面倒であり、個人情報については外部に出にくい時勢に、筆者あてにメールいただいた方にはほんとうに感謝したい。おそらく、ダウンロード形式にすれば、3~5倍の希望者があつただろう。

4 まとめ

ソフト開発というのは工夫次第で大きな経済価値を生む技術であり、窯業分野もその例外ではない。今後も機会や相談があれば、その分野の仕事を便利にするものを開発したいと考えている。

また、当場の情報発信の取り組みとしては、ホームページの充実に力を入れる予定である。昨年度は、「やきものよろず相談室&情報提供室」というBBSを立ち上げ、皆様の日常の疑問点に答えたり、当場からの参考になると思われる情報を書き込んでいる。やきもの雑記帳については、ものの名前の由来や基本的な数字データを掲載しており、「なるほど」と思う事項もあると思われる。

今後は原料特性のデータベースとして、基本的な鉱物(窯業原料)のX線回折チャートや熱分析チャートなども順次掲載していく予定である。

参考文献

- 1) 横井川正美: 滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場研究報告, 11-13 (2004)
- 2) 高作義明他: JavaScript 困ったときに開く本, 新星出版社 (2001)
- 3) 古籴一浩: JavaScript 例文活用辞典, 技術評論社 (2001)

ガラスバルーンを用いた多孔質軽量陶器の研究

— 基礎的物性の試験 —

川澄 一司*

Kazushi Kawasumi

あらまし：ガラスバルーンを骨材とし、ベントナイト・木節粘土等を基質の原料とする多孔質軽量陶器の試験片を作成し、その基礎的な物性を試験した。

* セラミック材料担当

1. はじめに

ほぼ四半世紀前から当試験場においては、さまざまな多孔質軽量陶器の研究開発を実施してきた。本研究もガラスバルーンを骨材とし、ベントナイト・水簸蛙目粘土等を基質の原料とする多孔質軽量陶器の開発であり、その手法は無機中空体添加法に分類される。当試験場における無機中空体添加法の代表的な技術は、フライアッシュバルーンを骨材とする多孔質軽量陶器である。フライアッシュバルーンを利用した多孔質軽量陶器は多くの利点を有するが、見かけ気孔率は30パーセントが上限であり、かさ比重が0.8以下の軽量化は困難である。本研究においては無機中空体としてガラスバルーンを利用することにより、見かけ気孔率が70パーセント以上、かさ比重が0.3以下の陶器の開発を実施した。

2. 試料の作成

2-1 原料と調査

わが国においてガラスバルーンは十社近くの製造元

からさまざまな品質の製品が市販されている。それらを組成により分類すると、ソーダ石灰ガラス系と、石英ガラス系に大別される。ソーダ石灰ガラス系のバルーンは水熱処理と加熱発泡法により製造されており、板ガラス等の一般的なガラス製品の製造元から供給されている。一方石英ガラス系のバルーンはゾルゲル法により製造されており、ケイ酸ソーダやシリカゲル業者から販売されている。予備試験として、まず各種ガラスバルーンを坩堝により単味で焼成し耐火度の比較をした。石灰ソーダガラス系のバルーンはいずれも1150℃以下で熔融するため、一般的な陶磁器の焼成温度における骨材としての利用は困難であると考えた。塩基成分が少ない石英ガラス系のバルーンには1300℃においても熔融しない製品があり、陶器用として利用可能であると判断した。ガラスバルーンを用途により分類すると、セメント・プラスチック用の軽量充填材、爆薬の増感材、電磁波遮蔽材、防音材、半導体封止樹脂の断熱材、化粧品徐放材、風洞実験用浮遊材等に分けられる。本研究においては石英ガラス系であり、比較的安価である防音材向けのガラスバルーン¹⁾(以下G.B.と略記)を主原料として使用した。

Table I. 使用したガラスバルーンの基本物性(カタログ記載値より)

| 真比重 | 充填密度 (g/ml) | 平均粒子径 (μm) | 300kg 加圧破壊率 (Vol. %) | pH (5%スラリー) | アルカリ溶出度 (meq/g) | 浮遊率 (wt%) |
|------|----------------|----------------------------|-------------------------|----------------|--------------------|--------------|
| 0.35 | 0.24 | 40 | 25 | 7 | 0.01 以下 | 90 以上 |

Table II. 使用したガラスバルーンの化学組成(カタログ記載値より)

| SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O |
|------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|
| 96.0 | 1.80 | 1.50 | 0.08 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.01 |

G. B. の骨材粒子を相互に結合させる基質の原料として、白色ベントナイトⁱⁱ (以下 B. 1 と略記)、鋳物砂粘結用ベントナイトⁱⁱⁱ (以下 B. 2 と略記)、木節粘土^{iv} (以下 M. Clay と略記) を使用した。予備試験^vにおいては、G. B. 骨材のみにより形成され基質材料を含まない素地の開発を目指したため、有機糊材であるカードラン^{vi} を可塑性付与材として使用した。また予備試験においては G. B. がクリストパライト化するのを防ぐ目的で水酸化アルミニウム^{vii} を添加した。

Table III. 予備試験の原料調合 (Wt. % 計 26 種)

| G. B. | カードラン | B. 2 | Al(OH)3 | M. Clay |
|-------|-------|------|---------|---------|
| 95~85 | 5~15 | 0 | 0 | 0 |
| 90~80 | 5~15 | 0 | 5 | 0 |
| 85~75 | 5~15 | 0 | 10 | 0 |
| 95~85 | 0 | 5~15 | 0 | 0 |
| 90~80 | 0 | 5~15 | 5 | 0 |
| 85~75 | 0 | 5~15 | 10 | 0 |
| 90 | 10 | 0 | 0 | 10~40 |
| 90 | 0 | 10 | 0 | 10~40 |

Table IV. 本試験の原料調合 (Wt. % 計 9 種)

| G. B. | B. 1 | B. 2 | M. Clay |
|-------|------|------|---------|
| 80 | 20 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 20 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 20 |
| 85 | 15 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 15 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 15 |
| 90 | 10 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 10 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 10 |

2-2 成形

まず調合した原料の乾燥粉末を転動造粒機に投入し回転させることにより乾式で混合した。造粒機の粉末に噴霧器により水を加え、予備試験においては水分量が十数パーセントの顆粒を形成させ、長さ 100mm、幅

30mm の金型により半湿式プレス成形した。バルーンを破壊しないため、プレス圧は上半身の体重をかける程度とした。予備試験の曲げ強さ試験において成形時の顆粒同士の界面が亀裂の原因となっていることが観察されたため、本番の試験においては噴霧する水分量を約 20 パーセントに増加させ、坏土 50 グラムを長さ 120mm、幅 50mm の金型に詰め、油圧プレスにより 1 平方 cm 当たり 0.18MPa の圧力を加え成形した。金型からの離型材としては短冊形に切った新聞紙を用い、成形後の試料は自然乾燥させた。成形直後の試験片は生強度が低く、取り扱いに注意を要した。しかし乾燥後の試験片はガラスビーズからアルカリが溶出し、凝集により固化するため扱いは容易であった。

2-3 焼成

焼成は電気炉^{viii}酸化雰囲気で行った。予備試験焼成の最高温度は 1100°C、1150°C、1200°C、1250°C としたが、1250°C では十分に焼結していない試験片が見られたため、本試験では 1200°C、1250°C、1300°C を最高温度とした。室温から 1000°C までは 1 時間当たり 100°C、1000°C から最高温度までは 1 時間当たり 50°C で昇温させた。最高温度を 30 分間保持し、炉内で自然放冷した。予備試験の試験体 104 点の内、焼成時、あるいは冷却時に亀裂が生じたものは 3 点のみであった。その内 2 点は水酸化アルミニウムを添加した試験片であった。クリストパライトの生成が肉眼で見える大きさの亀裂発生にはさほど影響しないものと考え、本番の試験の調合においては水酸化アルミニウムを除外した。

3. 評価試験

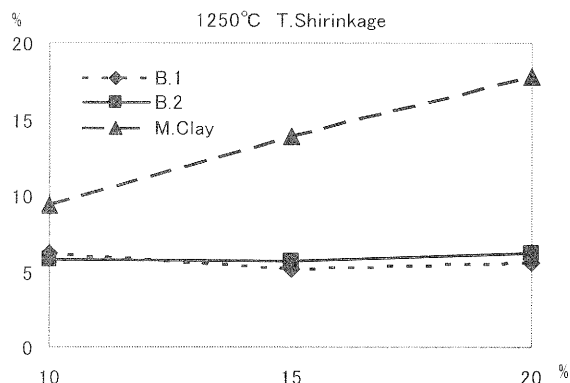
以下興味深い評価試験結果の平均値を記述する。

3-1 全収縮率

焼成体の全収縮率を測定した。Fig. 1. に見られるとおり、B. 1、B. 2 を基質原料とする素地の全収縮率は 5 パーセント程度であり、一般陶器よりも低い水準である。それに対し M. Clay は添加率が高くなるほど全収縮率が高くなっている。1250°C 以外の焼成温度でも同じ

傾向が見られる。B.1 や B.2 の方が M. Clay よりも耐火度が低いため意外な結果となっている。

Fig. 1. 基質原料の添加率と全収縮率



3-2 見かけ気孔率

焼成体試験片を3時間煮沸後、見かけ気孔率、吸水率、かさ比重を水中重量法により測定した。

Fig. 2. のとおり見かけ気孔率は基質原料の割合が多くなるほど低くなる傾向がある。M. Clay を添加した素地の見かけ気孔率が高い傾向も見られる。また、Fig. 3. のとおりベントナイトを添加した素地は、焼成温度が高いほど見かけ気孔率も高くなる。通常の素地であれば、過焼結しない限り焼成温度が高いほど見かけ気孔率は低くなるので奇妙な現象である。

Fig. 2. 基質原料の添加率と見かけ気孔率

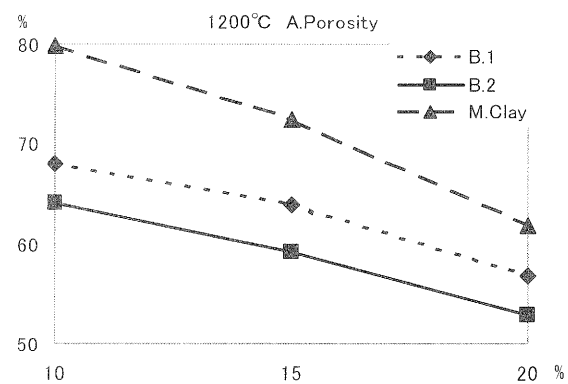
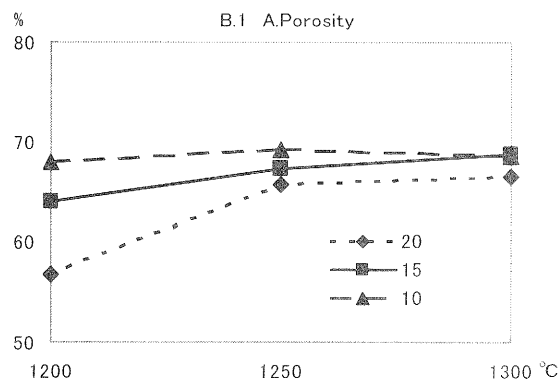


Fig. 3. B.1 添加素地の焼成温度と見かけ気孔率



3-3 吸水率

基質原料の割合が増えるほど吸水率は低くなり、B.2 においては焼成温度が高いほど吸水率が高い。これも通常の素地とは逆の傾向である。なお、予備試験において、可塑性付与材としてカードランを用い 1150°C 以下で焼成した素地の吸水率は 300 パーセント以上となった。

Fig. 4. 基質原料の添加率と吸水率

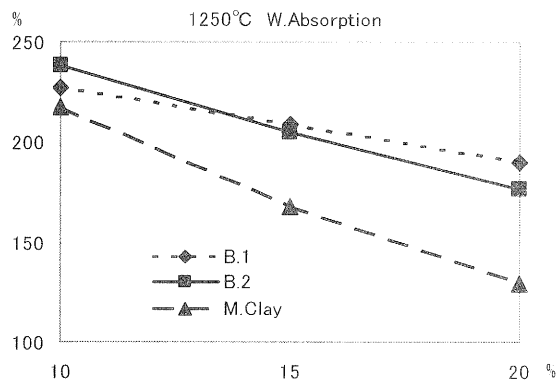
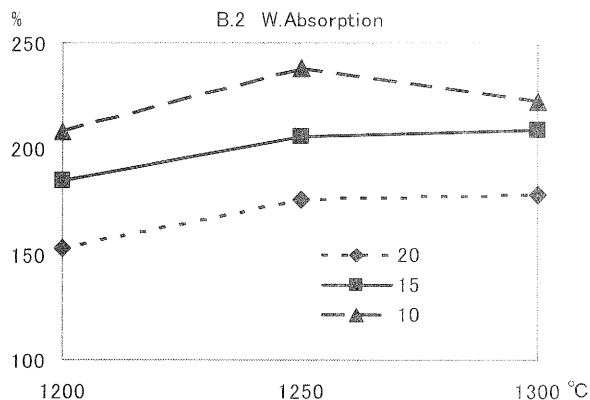


Fig. 5. B.2 添加素地の焼成温度と吸水率



3-4 見かけ比重

ベントナイト添加素地は焼成温度が高くなるほど見かけ比重が高い。M. Clay の添加率が高い素地はベントナイト添加素地と同様な傾向が見られるが、添加率が少ない場合には逆の傾向となる。また Fig. 8. のとおり、同一温度の焼成体を比較すると M. Clay 添加素地の見かけ比重が高い。

Fig. 6. B.1 添加素地の焼成温度と見かけ比重

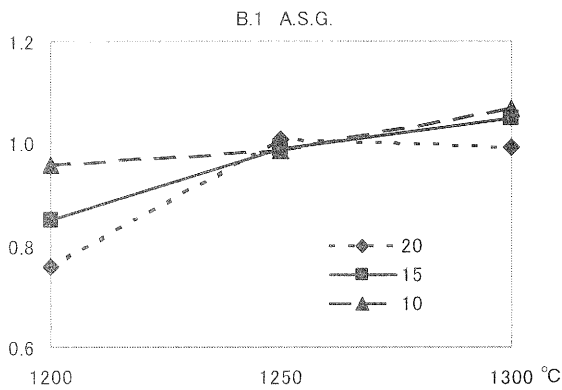


Fig. 7. M. Clay 添加素地の焼成温度と見かけ比重

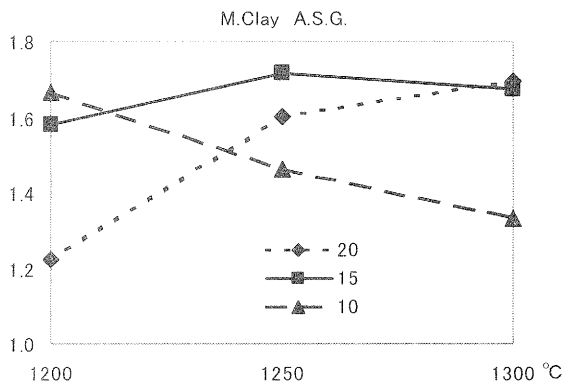
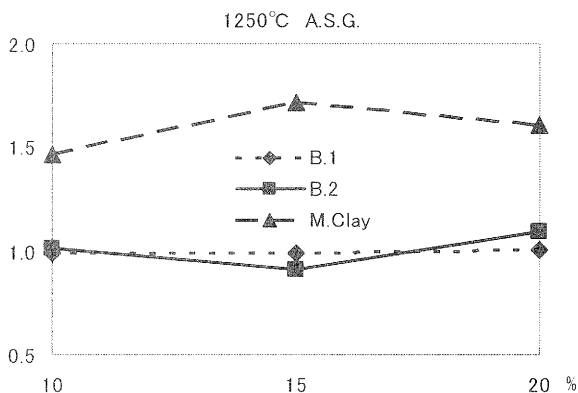


Fig. 8. 基質原料の添加率と見かけ比重



3-5 かさ比重

ベントナイト添加素地のかさ比重は Fig. 9. に示すとおり焼成温度によってさほど変化せず、0.3 から 0.4 の範囲内である。またベントナイトの添加率を高めるほど、かさ比重も高くなる。同一温度の焼成体に関して言えば基質原料の割合が高いほど、かさ比重は高くなり、M. Clay においてその傾向は顕著である。見かけ比重との値の差が比較的大きいことは、見かけ気孔率や吸水率の値から理解できる。かさ比重 0.4 以下の素地は、フライアッシュパルーン添加法や、中空樹脂粉末添加法による多孔質陶器素地よりも軽量である。なお予備試験において、可塑性付与材としてカードランを用い 1150℃以下で焼成した素地のかさ比重は 0.25 以下となった。ただしこの調合は生強度が低いため取り扱いが困難であり、本番の試験においては採用を見送った。

Fig. 9. B.2 添加素地の焼成温度とかさ比重

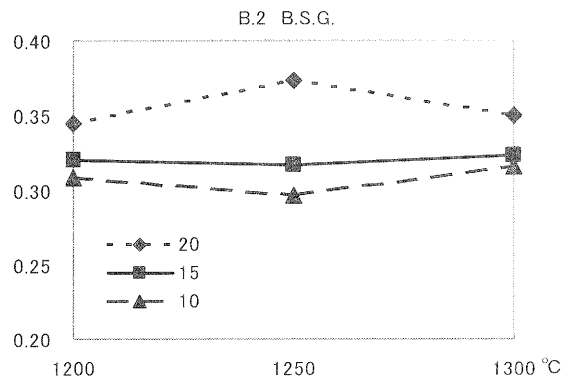
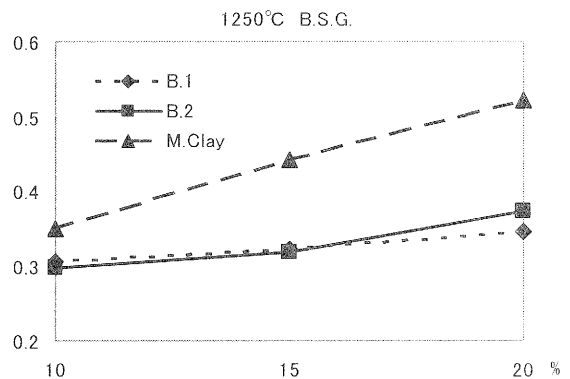


Fig. 10 基質原料の添加率とかさ比重



3-6 曲げ強さ

JISR1601に準拠し、焼成体の3点曲げ強さを測定した。それぞれの焼成温度で2本の試験片を3ヶ所ずつ破断してデータを取ったが、平均を求めても数値にばらつきが大きかった。ルーペにより破断面の観察をすると、ミリメートルレベルの内部亀裂が散見された。試験片の成形時において顆粒同士の界面が十分になじまなかったため成形体が不均質になっていたものと推察される。曲げ強さは総じて高いとは言えない。しかしX線回折用の試料を作成するためにブロック状の試験体をハンマーで叩いて粉砕しようと試みたが、固みはするものの容易には破壊することができない。曲げ強さのみならず、衝撃強さの試験を実施する必要性が感じられた。

Fig. 11. B.2 添加素地の焼成温度と曲げ強さ

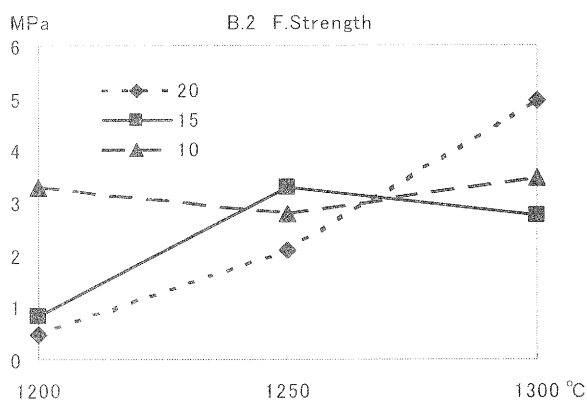
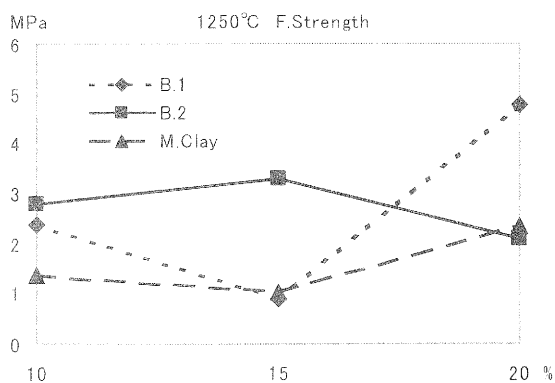


Fig. 12. 基質原料の添加率と曲げ強さ



3-7 電子顕微鏡による観察

焼成体を走査型電子顕微鏡により観察した。Pic. 1.

は B.1 を 15 パーセント添加し 1200°C で焼成した素地の表面状態である。真球状のバルーンが多数見られる。Pic. 2. は同じ素地の破断面の状態である。かわらけ状に破壊されたバルーンが観察される。また骨材相互の間にも多くの空隙が見られる。気質原料の添加率が少ない調合においては、この空隙が見かけ気孔率と吸水率を高める要因となっているものと考えられる。Pic. 3. は M. Clay を 10 パーセント添加し 1300°C で焼成した素地の破断面である。バルーンの隔壁に微細な亀裂が散見される。他の試料においてもこのような亀裂は認められる。一部の試料の吸水率が極端に高いのは、水が亀裂からバルーンの内部に浸入したためであると推察される。また、これらの亀裂の存在は、見かけ気孔率や吸水率の相関が通常の素地と逆になっている原因や、曲げ強さの値のばらつきにも影響しているものと考えられる。この亀裂がなぜ形成されたのかということについては、ガラスバルーンのクリストパライトと基質との熱膨張率の差などの理由が考えられるが推測の域でしかない。また、どの時点で発生したものであるのかという点についても亀裂のエッジの状態から判断することは困難である。Pic. 4. は M. Clay を 20 パーセント添加し 1300°C で焼成した素地の破断面である。バルーンとバルーンの間には空隙は見られず基質により塞がれている。またバルーンは不定形に扁平している。全収縮率が最も高く、吸水率が最も低い試料である。

Pic. 1. B.1 15% 添加 1250°C 焼成 素地表面

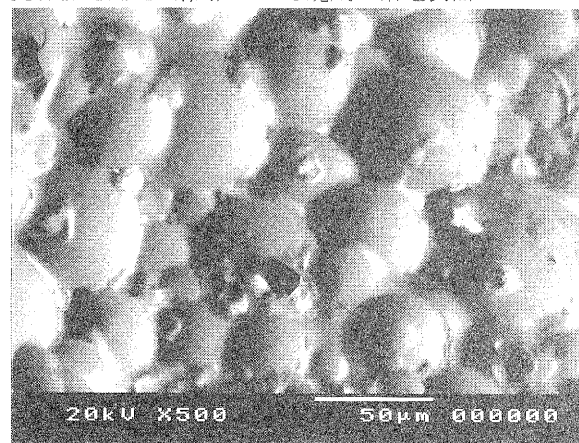


Fig. 2. B.1 15%添加 1250℃焼成 素地破断面

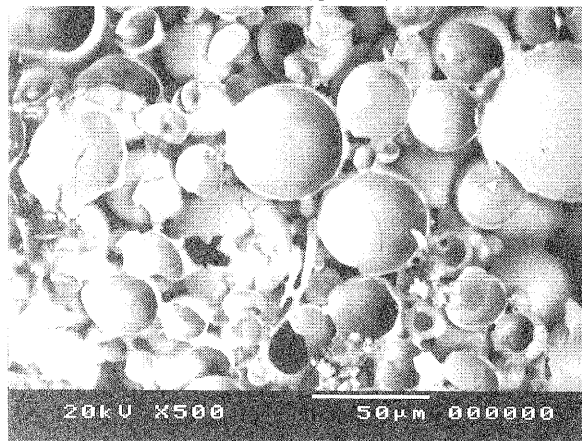
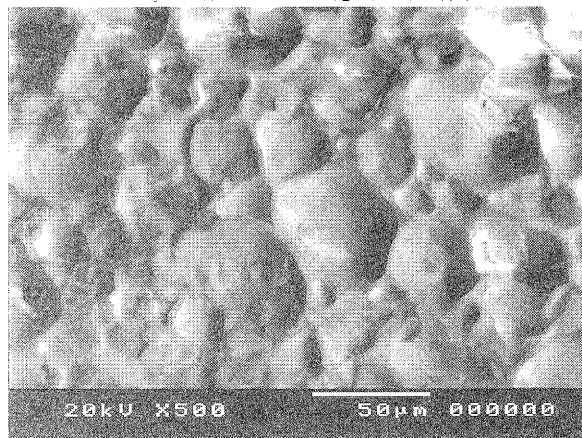


Fig. 3. M.Clay10%添加 1300℃焼成 破断面



Fig. 4. M.Clay20%添加 1300℃焼成 破断面

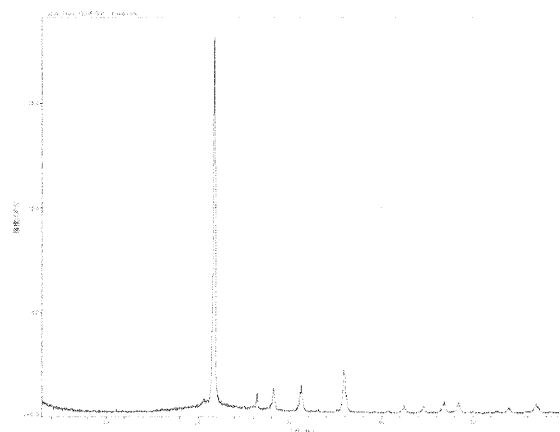


3-8 X線回折装置による定性分析

X線回折装置²⁴⁾により焼成体の粉末の定性分析を実施した。いずれの調合も、いずれの温度で焼成した試料も、非晶質なガラスはほとんど見られない。ピークはクリストパライトと完全に一致し、他の鉱物の検出

は困難であった。また調合や焼成温度の差によるピーク強度や面積の相違については、明確な相関は認められなかった。予備試験時には水酸化アルミニウムを添加することによりムライトを晶出させ、熱膨張率を低下させることが可能であると想定していたが、クリストパライトの生成を抑制することは容易ではなさそうである。

Fig. 13. X線回折プロファイル



4. まとめ

4-1 原料と焼成温度の選択

主原料の骨材となる G. B. は 1300℃まで焼成温度を上げてもガラス特有の急激な熔融現象を呈することが無く、比較的扱いが容易であった。バルーン隔壁の亀裂発生現象は原因の特定ができていない。

基質原料の B. 1 と B. 2 は近似した性質を有し、添加率を変化させても物性にさほど大きな影響を与えなかった。M. Clay は添加率を多くすると全収縮率、かさ比重を高め、見かけ気孔率と吸水率を低くした。M. Clay を添加した素地は 1300℃を超える温度で焼成した場合に熔融する虞があった。焼成温度の選択は妥当であったと思われる。

4-2 成形方法と物性

B. 1 および B. 2 を添加した素地は全収縮率が低く扱いが容易であった。基質原料の添加率が低い素地は 200 パーセント以上の吸水率を有した。見かけ気孔率

が70パーセント以上、かさ比重が0.3以下の素地の開発も実現した。

曲げ強さの試験結果は値にばらつきが多かったが、成形方法の改善によりミリメートルレベルの内部亀裂を減少させ、強さの向上を図ることが可能であると思われる。

4-3 期待される用途

当初は高吸水性材料の開発は想定していなかったが、非常に吸水率が高い素地が得られた。曲げ強さが低く、さほど安価な材料ではないため、素地として用いるのではなく、素地上に塗布する多孔質層の形成材としての利用が有望であると思われる。加湿器、冷風扇、空気清浄機等の保水部材、徐放部材としての用途が考えられる。

曲げ強さ用の試験片を作成する際に試料をバンドソーにより切り出したが、切削性が高い材料であった。また、ブロック状の試験体をハンマーで叩いても、へこみはするものの容易には破壊することができなかった。耐熱性が高く、しかも耐衝撃性が高い材料としての用途が想定される。

5. 今後の課題

5-1 問題の究明

全収縮率、見かけ気孔率、吸水率の試験において見られた通常の素地とは異なる現象の発生原因や、バルーンの隔壁に生じる亀裂の原因と機構を研究する必要がある。

5-2 特性の評価

開発された材料は耐火度が比較的高く、気孔率が高いため熱伝導率も低いはずである。しかしクリストバライトを主成分とするため、耐熱衝撃性に関しては危惧される面がある。熱的物性の評価を実施する必要がある。

主原料として用いた G.B. は防音材や電磁波遮蔽材に用いられるものである。素地の音響や赤外線等の電

磁波に対する特性についても研究する余地がある。

5-3 製品の試作

どの程度大きな製品を作ることが可能であるか試験する必要がある。また、ろくろ等の可塑成形試験や、他の素地上へ塗布する多孔質層としての密着性試験も重要である。

参考文献

- 宮代雅夫 他『軽量陶器の開発研究—無機中空体（フライアッシュバルーン）を利用した軽量化（第一報）』信楽窯業技術試験場 業務報告 1997
- 川澄一司 宮代雅夫『多孔質低透水率軽量陶器の研究』信楽窯業技術試験場 研究報告 2005

-
- i 富士シリシア化学株式会社製フジバルーン S-35
 - ii 株式会社ボルクレイ・ジャハン Polargel NF
 - iii 株式会社ホージェン SuperBond
 - iv 本山水節粘土（水鏡蛙目粘土）
 - v 龍谷大学学外実習生 望月大剛君が調査実施
 - vi 武田キリン食品株式会社製 ビオホリーP-1
 - vii 昭和電工株式会社製 ハイジライト
 - viii 丸二陶料株式会社製 6kw 電気炉
 - ix 株式会社島津製作所製 AGI-2000A
 - x 日本電子株式会社製 JSM-5300LV
 - xi 理学電機株式会社製 RINT-2500V

珪藻土－粘土－水酸化アルミ系多孔質素材の 鋳込成形体による吸放湿特性について

－環境浄化用吸着性多孔質材料の開発－

宮代雅夫*
Miyadai Masao

中島孝*
Nakajima Takashi

要旨 吸放湿素材については、従来の土壁の吸放湿特性を見直すとともに、機能向上が図られて、主に建材用途にタイルや壁材として開発、市販されている。

本報告では、吸放湿性陶器製品の開発を目的に3種類の稚内珪藻土について、吸放湿特性と併せて成形性の検討をおこなった。その結果、水酸化アルミを添加することによって鋳込成形が可能となり、原料として使えることを確認した。

1 まえがき

住環境や健康への関心から、吸放湿素材については、従来の土壁の吸放湿特性を見直すとともに、機能向上が図られて、主に建材用途にタイルや壁材として開発、市販されている。

一昨年の報告では様々な原料についてその吸放湿特性を比較した。その結果、稚内珪藻土が優れた吸放湿特性を有していることを示したり。

本報告では、吸放湿性陶器製品の開発を目的に比較的安価で且つ安定的な入手が可能と思われ、従来吸放湿タイル原料として使用されている珪藻土とは別の地域に産出するもので、主として壁塗材として市販されている3種類の稚内珪藻土について、吸放湿特性と併せて陶器原料としての成形性の検討をおこなった。

2 実験

2.1 珪藻土の基本特性について

使用した3種類の珪藻土の化学分析値は、表1のように約80%が珪酸(SiO_2)でアルミナ(Al_2O_3)が約10%、残りが酸化鉄、アルカリ、アルカリ土類である。珪酸の多い順はP>S>CでアルミナはC>S>Pであった。

鉱物組成は、図1のX線回折測定から含水珪酸(非晶質シリカ・オパール)、石英、長石、粘土(ハロイサイト・モンモリロナイト・雲母)が認められた。石英の多い順はC>S>Pであった。

上記の結果と図2の引き出し試験による加熱重量変化より、粘土の多い順はC>S>Pと考えられる。

表1 化学分析値

| 原料名 | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | K_2O | MgO | Na_2O | CaO | TiO_2 | SO_3 | P_2O_5 | Cl | MnO | lg. loss |
|-----|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|--------------|-----------------------|--------------|----------------|---------------|------------------------|------|------|----------|
| P | 82.91 | 7.35 | 2.84 | 1.35 | 0.83 | 0.46 | 0.42 | 0.35 | 0.10 | 0.07 | 0.02 | - | 3.26 |
| S | 78.93 | 10.50 | 2.61 | 1.89 | 0.92 | 0.62 | 0.49 | 0.36 | 0.07 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 3.63 |
| C | 75.85 | 12.01 | 3.10 | 1.41 | 1.03 | 0.63 | 0.59 | 0.57 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 4.71 |

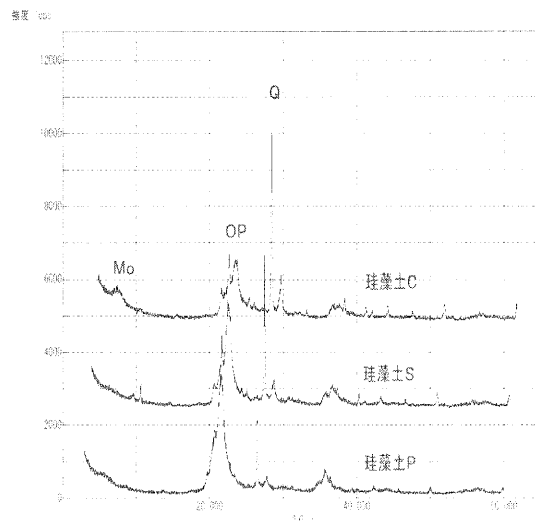


図1 X線回折パターン

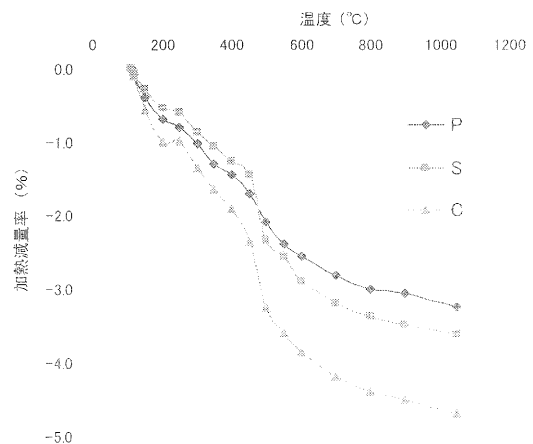


図2 加熱重量変化

* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

2.2 鑄込成形と吸放湿特性について (1)

陶磁器の代表的な成形手法の一つである鑄込成形法を用いて試料作成を行った。調合割合は表2に示す。

形状は、丸棒(長さ120mm、直径13mm)を成形した。主原料として珪藻土(P、S、C:3種)、成形助剤として木節粘土、分散剤として有機分散剤を用いた。さらに鑄込性状と吸放湿特性の改善を目的に水酸化アルミ(平均粒径:8 μ m、1 μ m:2種)の配合を検討した。

表2 鑄込成形試料の調合割合

| No. | 珪藻土 | | | 木節粘土 | 水酸化アルミ | | 鑄込成形性 |
|-----|-----|----|----|------|-------------|-------------|-------|
| | P | S | C | | (8 μ m) | (1 μ m) | |
| P-0 | 90 | - | - | 10 | - | - | △ |
| S-0 | - | 90 | - | 10 | - | - | △ |
| C-0 | - | - | 90 | 10 | - | - | × |
| C-1 | - | - | 70 | 10 | 20 | - | ○ |
| C-2 | - | - | 70 | 10 | - | 20 | ○ |

珪藻土-木節粘土では、泥漿の比重が小さいため流動性が悪く、良好な鑄込成形が困難であった。特にCはボテツキがひどかった。水酸化アルミを加えることにより、泥漿の流動性が改善され良好な鑄込成形が可能となった。

次に、鑄込成形体を電気炉750℃で焼成した試料の吸放湿特性を測定した。測定は図3のように塩飽和水溶液による相対湿度調整方法を利用し、プラスチック製の密閉容器に水(相対湿度:約100%)および炭酸カリウム飽和水溶液(相対湿度:約43%、25℃)を入れ、試料をスノコ上にのせ、25℃に設定した恒温器に静置した。数時間ごとに容器を移し、重量変化を測定した。



図3 吸放湿測定(恒温器)

珪藻土の種類による吸放湿特性の比較結果

を図4に示す。吸質放湿量の差の大きな順はP>S>Cであった。また、流動性・鑄込成形性の悪いCのみについて、水酸化アルミの添加による吸放湿特性の比較結果を図5に示す。粒径の小さな(1 μ m)C-2の方が若干、初期の吸湿特性が良いが、吸質放湿量の差はどちらも無添加より良くなり、同程度であった。

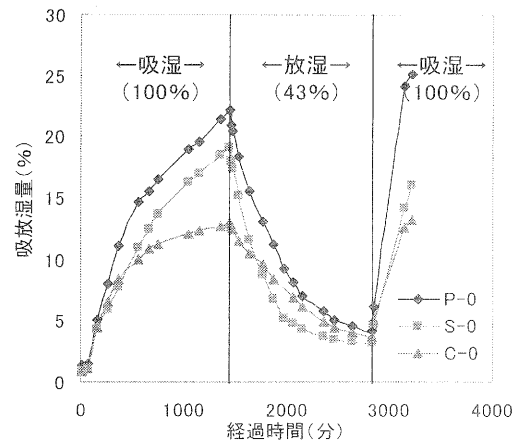


図4 珪藻土(3種)の吸放湿特性

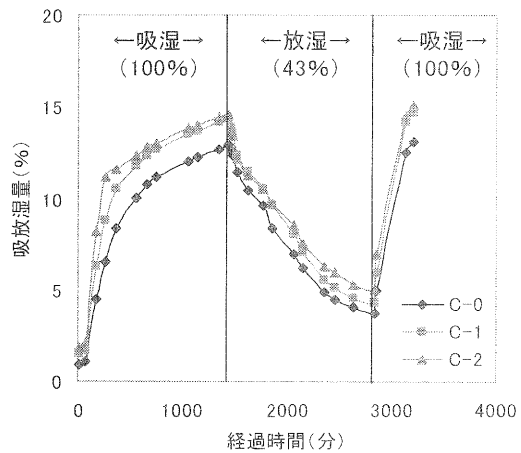


図5 水酸化アルミ添加試料の吸放湿特性

2.3 鑄込成形と吸放湿特性について (2)

次に珪藻土Sを使用し表3の調合により、形状を円盤状(直径35mm、厚さ6mm)とプレート状(長さ60mm、幅20mm、厚さ6mm)にし、鑄込成形により成形し、650℃、700℃、750℃、800℃で焼成した試料について、吸放湿特性および物性を測定した。ここでの吸放湿特性の測定には円盤状の試料を使用し、底部と側面をアルミテープで覆い片面より吸放湿させた。

表3 珪藻土Sによる調合表

| No. | 珪藻土S | 木節粘土 | 水酸化アルミ | |
|-----|------|------|-------------|-------------|
| | | | (8 μ m) | (1 μ m) |
| 1 | 90 | 10 | - | - |
| 2 | 64 | 7 | 29 | - |
| 3 | 56 | 6 | 38 | - |
| 4 | 50 | 6 | 44 | - |
| 5 | 64 | 7 | - | 29 |
| 6 | 56 | 6 | - | 38 |
| 7 | 50 | 6 | - | 44 |
| 8 | 70 | 10 | - | 20 |
| 9 | 60 | 15 | - | 25 |
| 10 | 50 | 20 | - | 30 |

各試料の吸放湿量の差を図6、かさ比重を図7、3点曲げ強さを図8に示す。

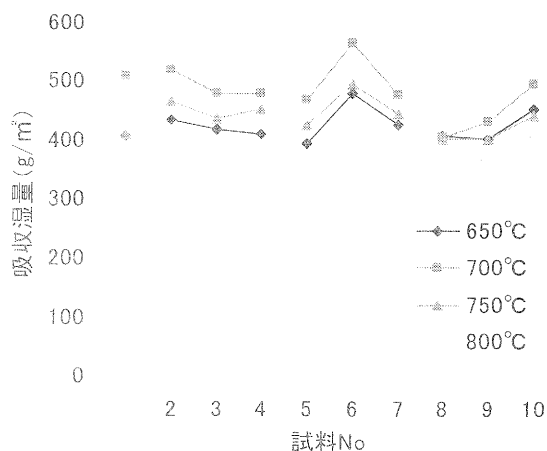


図6 珪藻土S系調合の吸放湿量

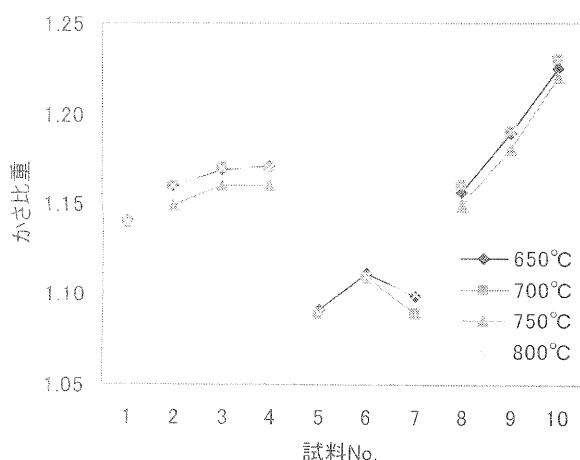


図7 珪藻土S系調合のかさ比重

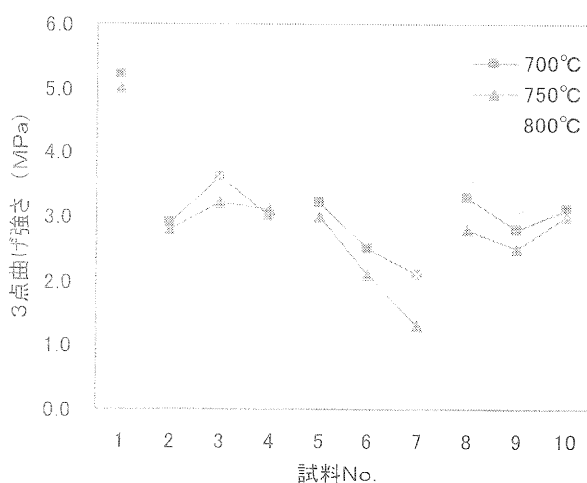


図8 珪藻土S系調合の曲げ強さ

吸放湿量について、粒径8 μm の水酸化アルミを増やした No.2~4は若干吸放湿量は減少し、粒径1 μm の水酸化アルミを増やした No.5~7は傾向をしめ示さず、木節粘土と水酸化アルミを増やした No.8~10では増加傾向を示した。焼成温度は700°Cが全体的には良く、No.6が最も大きな吸放湿量であった。

かさ比重については多くの試料が750°Cで小さくなる傾向がある。また、3点曲げ強さは同じく750°Cで小さくなる傾向がある。

3 まとめ

- ・吸放湿特性の良い物ほど珪酸が多く、悪い物ほど粘土鉱物と石英が多い傾向がある。
- ・珪藻土-木節粘土では泥じょうの流動性が悪く特に粘土分の多いCは鑄込成形性が悪かった。
- ・水酸化アルミナを添加することにより鑄込性状が改善され、吸放湿特性を大きく損なうこともなかった。

今後、製品化には、曲げ強さの改善や加飾方法（低火度釉薬の開発、焼付塗装等）などの検討し、吸放湿特性を生かした製品試作および技術支援に繋げていく必要があると考えます。

参考文献

- 1) 宮代, 中島 滋賀県工業技術総合センター研究報告 (2003)

工業技術総合センター研究報告

第20号

平成18年11月 印刷発行

発行 滋賀県工業技術総合センター
〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山232
TEL 077-558-1500
FAX 077-558-1373
インターネットホームページアドレス
<http://www.shiga-irc.go.jp/>
電子メールアドレス
info@rit.shiga-irc.go.jp

印刷 ㈱スマイ印刷工業