

REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

滋賀県工業技術総合センター

研究報告

REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

2006

2006 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目 次

- 1) マイクロ波センサの高機能化に関する研究 1
ー任意の検知エリア実現のための設計手法の確立ー
山本典央
- 2) ひずみゲージを用いた触覚センサに関する研究 (第2報) 6
藤井利徳
- 3) 音響検査装置開発支援システムに関する研究 9
ー独立成分分析を用いた雑音環境下における異常音診断技術の開発ー
平野 真
- 4) マグネシウム粉末の焼結に関する研究 (第1報) 13
岡田太郎
- 5) 滋賀の日本酒ブランドに関する調査研究 (第1報) 15
山下誠児
- 6) 複数センサを用いた移動体検出に関する研究 18
櫻井 淳
- 7) ポーラス材料の機能創生に関する研究 (第2報) 21
ーナノ構造制御による新規虹彩色色材および着色膜の研究開発ー
那須喜一
- 8) 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4報) . . . 27
ー多孔質ポリ乳酸フィルムの熱溶融法での製造方法の開発ー
山中仁敏
- 9) 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 31
(第3報)
ーSPSで作製したアルミドープ酸化亜鉛焼結体の熱電物性ー
安達智彦 佐々木宗生
- 10) 超臨界流体による廃棄資源の有用化合物への変換 35
ー超臨界アルコールによるセルロースの可溶化技術の開発ー
上田中隆志

11) MRイメージングのための造影剤とバイオ測定技術の開発	37
白井伸明 岡田俊樹 平尾浩一	
遠山育夫 犬伏俊郎 田口弘康	
12) 清酒醸造用酵母の開発と滋賀県産ブランド清酒の開発	46
岡田俊樹 白井伸明	
13) 都市環境対応陶器製品の開発 (第2報)	51
福村 哲 伊藤公一 西尾隆臣	
高畑宏亮 大谷哲也 南野 馨	
14) 資源生産性向上型低温焼成素地の研究	55
—ガラス粉添加による低温焼結—	
黄瀬栄藏	
15) 光触媒による脱臭機能を利用した陶製照明器具の試作と性能評価について	57
中島 孝	
16) ゲル化反応を利用したセラミックスの開発	59
—固化条件に関する基礎試験—	
横井川正美	
17) 珪藻土を利用した軽量素地について	61
宮代雅夫	
18) ガラスバルーンを用いた多孔質軽量陶器の研究 (第2報)	63
—三角座標による調合の最適化—	
川澄一司	

マイクロ波センサの高機能化に関する研究

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、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ーであり、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、検知エリア内に冷氣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、および電界面金属板レンズ(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 電波レンズの原理

2.1 電界面金属板レンズ

電界面金属板レンズ（以下、金属板レンズ）の概念図を図1に、その原理図を図2示す。

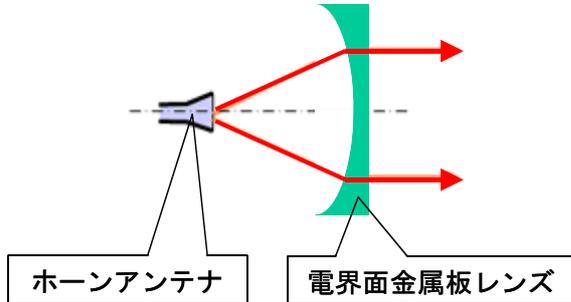


図1 電界面金属板レンズの概念図

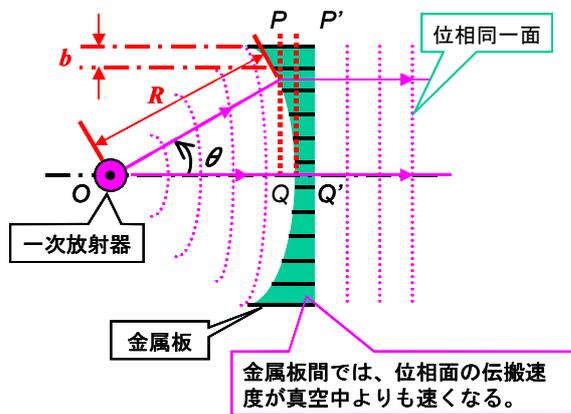


図2 電界面金属板レンズの原理図

金属板レンズは、電界面に沿った金属板を平行に並べることによって構成する。この金属板は、金属板間を通る電波にとってはあたかも導波管の様になる。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²⁾。

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

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。

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

式(2)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(2)の条件下では、式(1)の v は常に v_0 よりも大きくなる。すなわち、金属板間では、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3に示す。

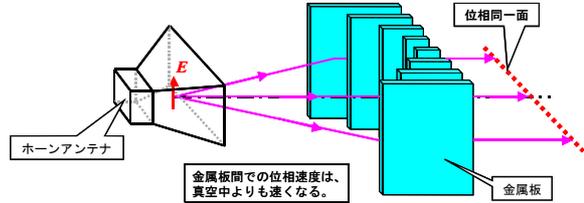


図3 電界面金属板レンズの構造概略図

なお、レンズの出口で平面波となる（位相面が揃う）条件は、図2において経路 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 、レンズ中の波長を λ_g とすれば、図2より以下の式が得られる²⁾。

$$\frac{L}{\lambda_0} = \frac{R}{\lambda_0} + \frac{L - R \cos \theta}{\lambda_g} \quad (2)$$

ホーンアンテナ単体の指向性と、金属板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4に示す。

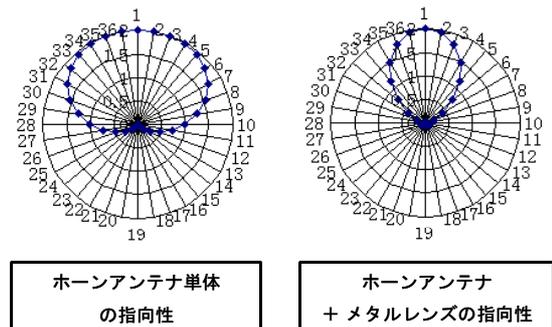


図4 電波レンズによる指向性の変化（概念図）

図4の様に、一般的には電波レンズによって指向性は鋭く絞られる様になる。

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5に、また送受信アンテナの軸調整風景を図6、7に示す。

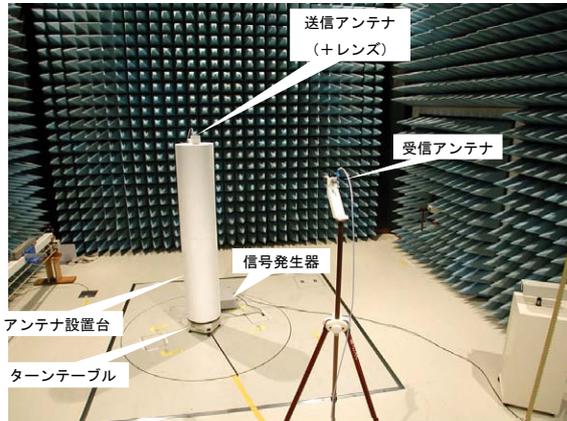


図5 アンテナ指向性の測定系全景

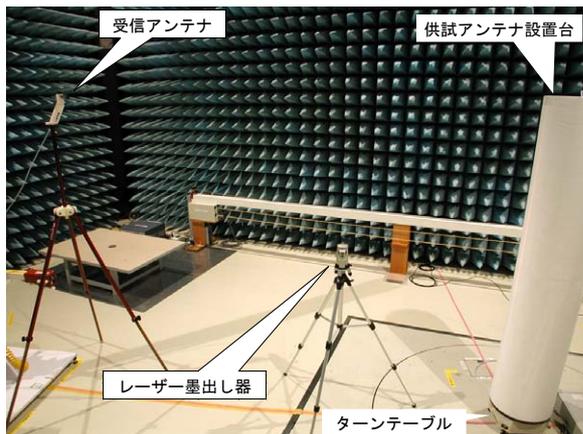


図6 送受信アンテナ軸調整風景1

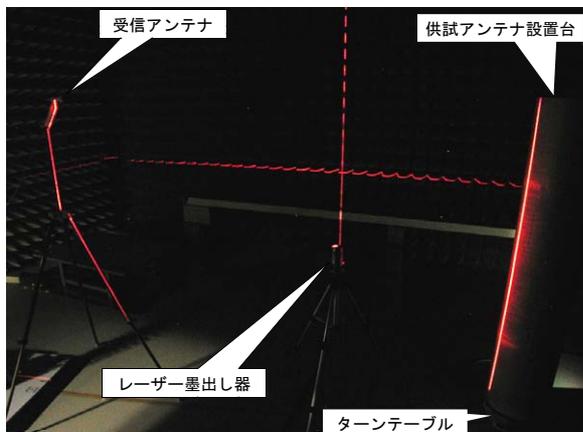


図7 送受信アンテナ軸調整風景2

周波数が高くなると指向性が強くなるため、送受信アンテナの軸合わせが、測定上重要となる。そこで、アンテナ軸調整のために、建築現場で用いられるレーザー墨出し器を使用した。これを用いることで、軸調整作業が正確に且つ迅速に行える。

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、ターンテーブルの中心には、同軸型ロータリーコネクタを装備しており、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) を用い、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を図8に示す。供試アンテナは、4エレメントのパッチ (平面) アンテナとした。

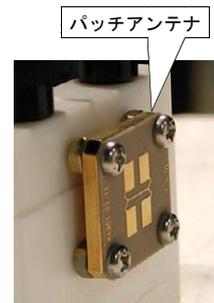


図8 供試アンテナと金属板レンズ (水平偏波時)

パッチアンテナ単体の垂直偏波時 (H 面) の指向性を図9に示す。

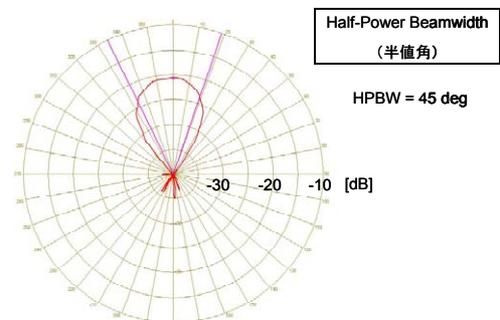


図9 パッチアンテナ単体 (垂直偏波時: H面) の指向性

指向性を評価する指標の一つとして、半値角 (HPBW : Half-Power Beamwidth) がある。図9から、このパッチアンテナは、HPBW が 45° と比較的広い指向性であること、また、サイドローブが小さいことが分かる。

3.3 金属板レンズによる指向性の変化(H面)

パッチアンテナと金属板レンズの配置を図10に示す。

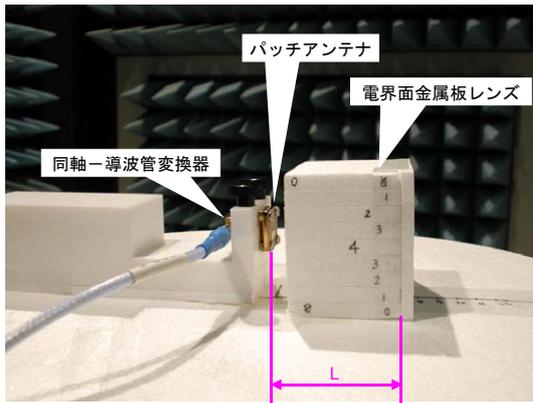


図10 パッチアンテナと金属板レンズの配置 (水平偏波時)

パッチアンテナに金属板レンズを組み合わせた場合の垂直偏波時 (H面) の指向性を図11に示す。

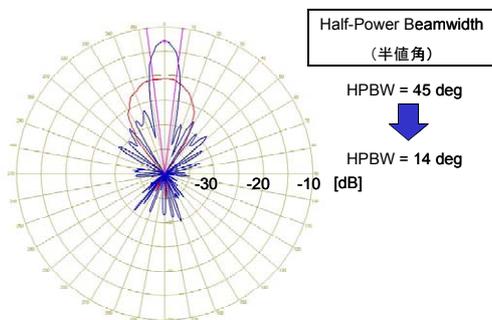


図11 パッチアンテナと金属板レンズを組み合わせた時の垂直偏波時 (H面) の指向性

図11より、HPBW がパッチアンテナ単体の 45° から 14° に格段に絞られることが分かった。一方、サイドローブの絶対値は大きくなったが、メインローブとサイドローブの値の差は、パッチアンテナ単体の場合と大きく変わらないことが分かった。

3.3 金属板レンズによる指向性の変化(E面)

本研究では、電波が伝搬する方向に金属板の長さ

差を付けて凹レンズ形状とするとともに、アンテナに面する金属板の一边を凹レンズ形状とした。このレンズモデルを図12に示す。これにより、前述の垂直偏波時 (H面) と同様に水平偏波時 (E面) においても、指向性が鋭くなることが期待される。

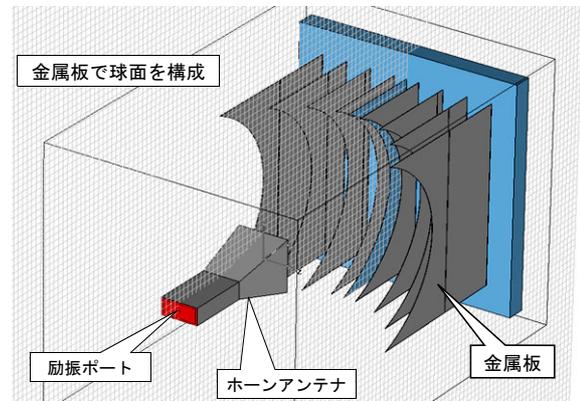


図12 垂直・水平両偏波に対して凹レンズとなる電波レンズ

パッチアンテナに金属板レンズを組み合わせた場合の水平偏波時 (E面) の指向性を図13に示す。

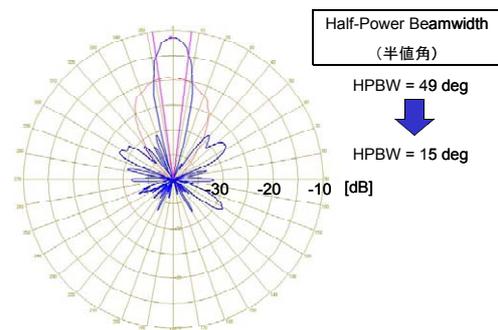


図13 パッチアンテナと金属板レンズを組み合わせた時の水平偏波時 (E面) の指向性

図13より、HPBW がパッチアンテナ単体の 49° から 15° というように、垂直偏波時と同様に格段に絞られることが分かった。なお、サイドローブの絶対値も垂直偏波時と同様に大きくなったが、サイドローブの放射角度は、メインローブとサイドローブの値の差は、パッチアンテナ単体の場合と大きく変わらないことが分かった。

3.4 電磁界シミュレータによる指向性の解析

三次元電磁界シミュレータ (MW STUDIO : AET 社) を使用して、図12の電波レンズの指向性の解析を実施した。なお、解析時にモデリングした励振アンテナ

は、ホーンアンテナとした。

この解析モデルによる指向性の解析結果を図 1 4 に示す。

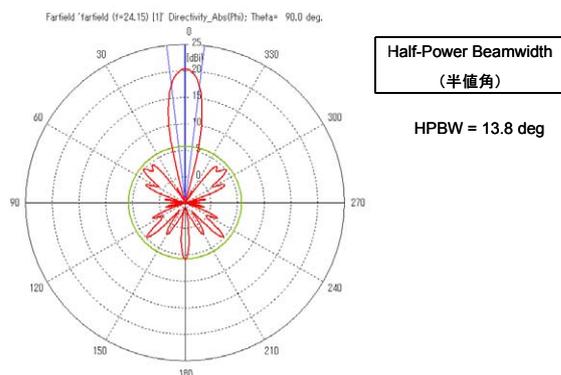


図 1 4 電磁界シミュレータによる指向性の解析結果

この解析では、HPBW は 13.8° 、メインローブの大きさは 20.4dBi 、サイドローブはメインローブから 14.7dB 低い値になるという結果が得られた。ちなみに、解析に用いたホーンアンテナ単体の指向性の解析結果は、HPBW が 41.5° 、メインローブが 12.2dBi 、サイドローブはメインローブから 18.5dB 低い値となるという結果であった。これらのことから、金属板レンズによってメインローブの HPBW が絞られ、またメインローブの最大値が増加することが、解析的にも確認できた。

4 まとめと課題

試作した電界面金属板レンズを用いて、アンテナ指向性の変化を実験的に評価した結果、および、三次元電磁界シミュレータも用いた解析結果と、今後の課題を以下に記す。

(1) 今回試作した電界面金属板レンズによって、アンテナ単体の場合と比較して、HPBW の値を小さく(指向性が鋭く)することができた。しかしながら、サイドローブの増加が見られ、今後改善を行う必要がある。

(2) 今回試作した電界面金属板レンズは、垂直・水平両偏波に対して凹レンズとなる形状とした結果、その両偏波において HPBW の値を小さく(指向性を鋭く)することが出来た。

(3) 電磁界シミュレータの解析によって、試作し実測をおこなった電界面金属板レンズが、アンテナの HPBW の値を小さくできることが解析的に確認できた。しかしながら、メインローブの最大値とサイドローブの最大値との差が、金属板レンズを装着した場合の方が小さくなってしまいう結果となった。今後、よりサイドローブをより小さくする方法を検討する必要がある。

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、サイドローブを低減したアンテナ系の開発を目指す。また、アンテナ系の小型化のために、アンテナ-レンズ間距離を短縮するための手法の開発にも取り組む。

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.

ひずみゲージを用いた触覚センサに関する研究（第2報）

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ことができる。まず、半導体ひずみゲージセンサをダイヤモンド砥石を用いて薄片化し、圧力、荷重負荷による薄片部のひずみを検知するセンサチップを作製した。作製したセンサチップを治具に固定し、触覚センサとした。センサの性能評価実験として、センサに種々の荷重および圧力を負荷し、ひずみゲージの抵抗出力を測定した。その結果、荷重荷重および圧力に比例したひずみゲージの抵抗変化が認められ、触覚センサとしての有効性を確認できた。

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⁾。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²⁾。

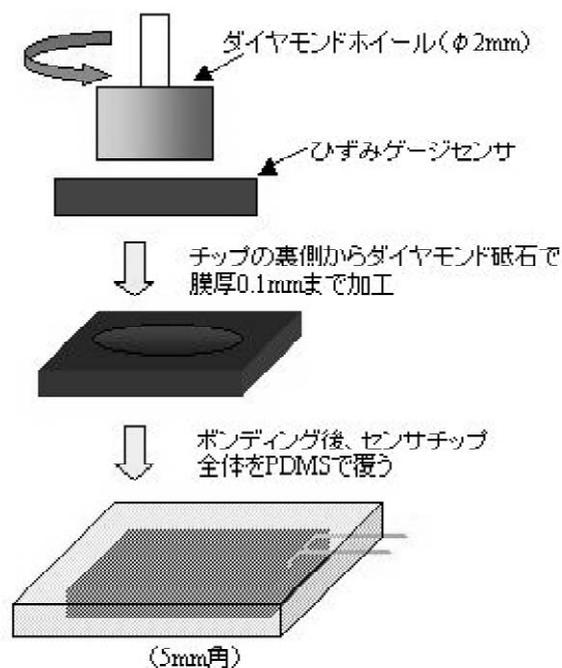
最近、外科手術において、腹腔に小さな穴を開け、その穴から内視鏡や術具を挿入し、テレビモニターを見ながら、鉗子などの術具を操作する内視鏡手術が適用されるケースが多くなっている。しかしながら、腹腔内に直接指を入れることができないため、指先による触診ができないという問題もある。そのために、指のかわりになり、その部分の硬さなどが測定できる触覚センサが必要になる。

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測定可能な触覚センサの作製を試み、そのセンサの性能評価を行った。

2 実験方法

2-1 センサチップの作製

図1に、センサチップの作製方法を示す。まず、MEMS 技術を用いて作製したピエゾ抵抗式ひずみゲージを配置したチップ（3mm 角、0.52mm 厚）の裏側を、φ 2mm のダイヤモンド砥石で厚さ約 0.1mm まで除去加工した。この部分が圧力および荷重を受けることで変形し、その変形量をピエゾ抵抗式ひずみゲージで抵抗変化を検出することにより、信号を出力する。その後、チップのアルミパッドから信号出力用の金線をボンディングし、全体をシリコン樹脂である PDMS でコーティングし、5mm 角のセンサチップを作製した。



*機械電子担当

図1 センサチップの作製方法

2-2 センサ治具の作製

図2に、触覚センサとなる治具の外観を示す。SUS304の切削加工により作製した治具は、センサチップを固定し、空気圧を付加するためのものである。固定治具には、センサチップを固定するための溝およびセンサチップ上のひずみゲージからの抵抗出力を外部に取り出すための配線を配置している。また、センサチップに下穴から空気圧を負荷するため、押さえカバーによりセンサチップの浮き上がりを防止している。

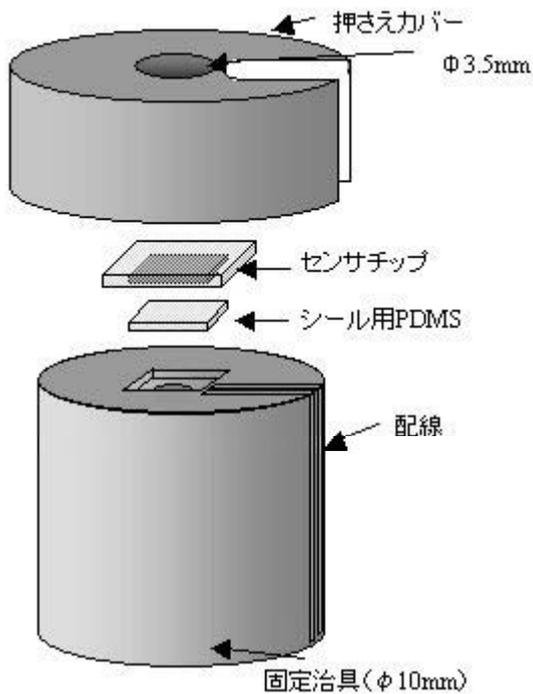


図2 センサ治具の作外観

2-3 センサの評価方法

図3に、作製した触覚センサの評価実験方法を示す。触覚センサの下部からコンプレッサにより0～0.5MPaの空気圧を付加する。さらに、センサ上部に硬さ検出するためのロッドを介して、0～150gの荷重を付加した。それらの種々の条件において、ひずみゲージの基準値からの抵抗変化を記録した。

3 実験結果および考察

3-1 作製したセンサ

図4に、ひずみゲージセンサをダイヤモンド砥石で加工した後の断面形状を示す。ひずみゲージセンサは、0.52mmのシリコンウエハを用いて作製されており、断面形状から、深さ0.42mmまで除去できていることがわかる。また、加工底の形状が穴中心で左右対称になっていることから、砥石の形状が転写されていると

考えられる。

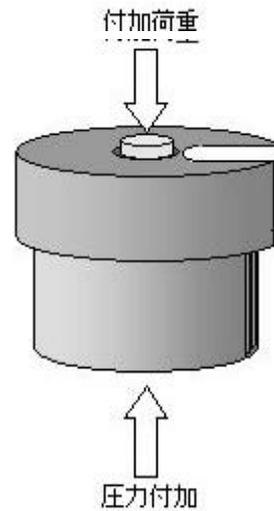


図3 センサの評価実験方法

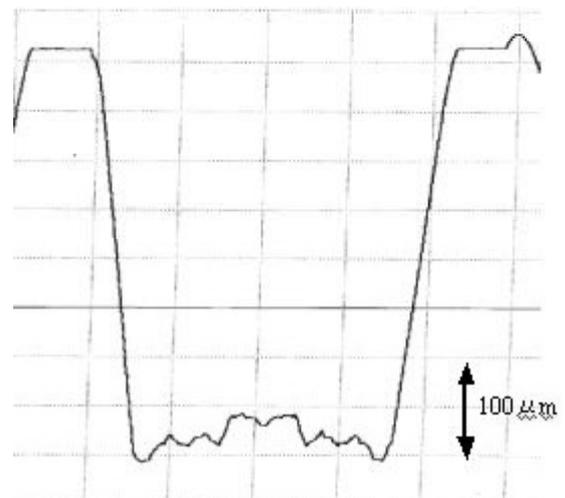


図4 加工後の断面形状



図5 作製したセンサの外観写真

図5に、作製したセンサの外観写真を示す。直径12mm、高さ15mmである。センサ上部の穴下にPDMSでコーティングしたセンサチップが固定されており、硬さの検出部となる。そこからワイヤボンディングとフレキ基板によりセンサ下部へ信号出力用の配線をつないでいる。

3-2 センサの性能評価

図6に、触覚センサの評価実験結果のグラフを示す。グラフの横軸に負荷圧力、縦軸にひずみゲージの抵抗変化を示している。グラフの縦軸の抵抗値については、加重、圧力とも無負荷のときのひずみゲージの抵抗値である553.3Ωを基準(0Ω)としている。さらに、それぞれのマークは負荷した荷重の違いによるものである。

この結果から、負荷する圧力が増加するにしたがって、抵抗値も直線的に変化しているのがわかる。また、同じ圧力で、負荷する荷重を増やしていくと、100gまでは等間隔で変化するが、150gでは100gの結果とほとんど変わらなくなった。したがって、このセンサでは、100gまでの荷重測定であれば測定できることが示された。

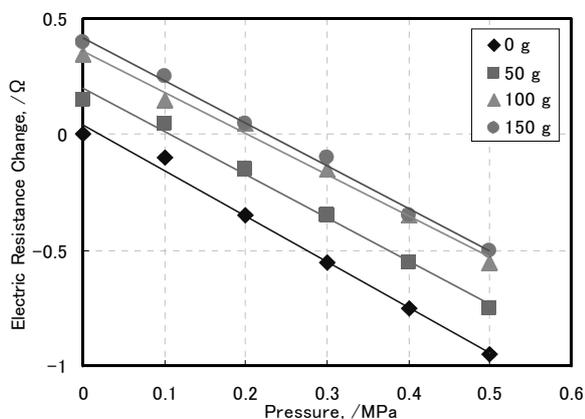


図6 触覚センサの評価実験結果

4 まとめ

MEMS ファン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。性能評価を行った結果、触覚センサとして使用可能であることを確認できた。

参考文献

- (1) 藤田博之. センサ・マイクロマシン工学 (藤田博之編). オーム社, 2005.
- (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

音響検査装置開発支援システムに関する研究

独立成分分析を用いた雑音環境下における異常音診断技術の開発

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、検査の前処理を行う。さらに分離結果の数値的評価を行うことで最適なパラメータを選び、良否判定を行うことで分離による有効性を示した。

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)を発生する。このような音を調べることにより、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の音だけではなく、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、分離結果の数値的評価を行うことで最適なパラメータを選び、さらにウェーブレット変換にて各周波数成分の波形を抽出し、尖度を利用した特徴化により良否処理を行った。

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ならば、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)の応用を試みた。

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。

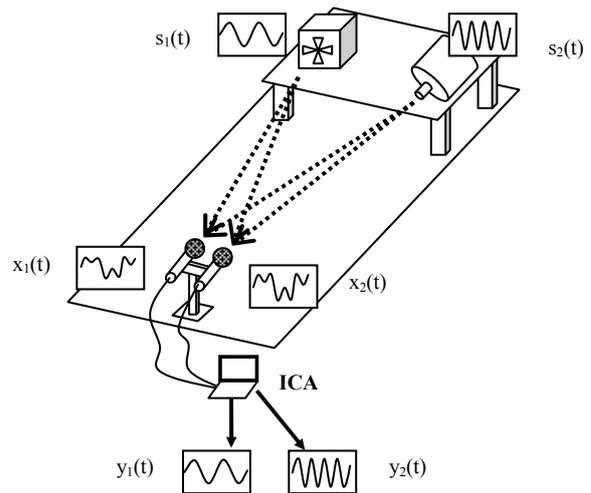


図1 独立成分分析の概略図

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

* 機械電子担当

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。

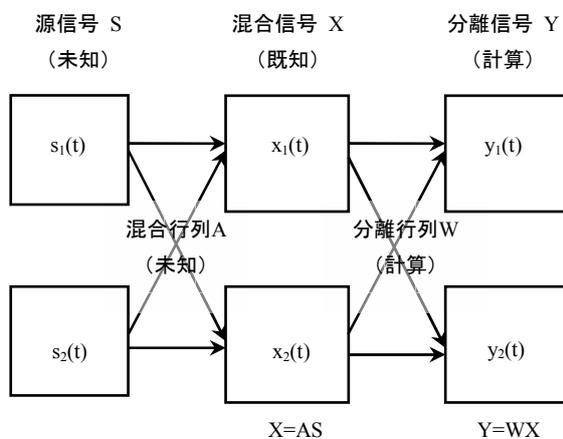


図2 計算式の関係図

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 分離性能の評価

ファンとモータの混合音からそれぞれの音を分離した場合に関して、数値的な評価を行った。分離性能の評価尺度として、Noise Reduction Rate (NRR: 出力 SNR[dB] - 入力 SNR[dB]) を用いる。

3.1 分離実験

対象としている音源は下記の2つである。

- ・音源1 : DC ファン
- ・音源2 : DC モータ (正常品および異常品)

図3に示すように、モータと電源から同時に音を生じさせ、16bit、44.1kHz サンプリング、マイク間隔 1cm, 2cm, 3cm, 4cm として実験を行った。なお一般

的な会議室において録音を行い、分離フィルタ長は 1024 としている。

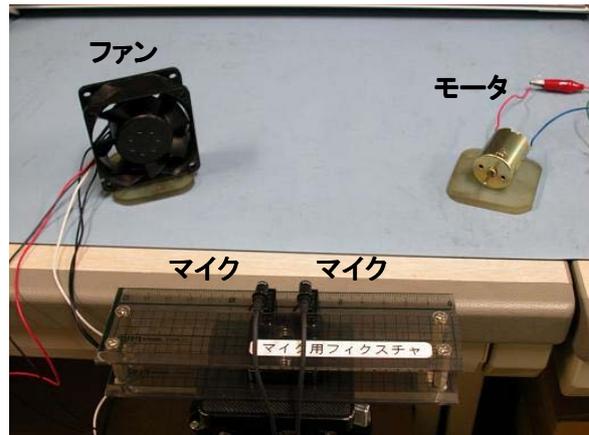


図3 録音風景

3.2 評価式の定義

分離前の目的信号成分 $ref0(t)$ と雑音信号成分 $ref1(t)$ 、分離後の目的信号成分 $outref0(t)$ と雑音信号成分 $outref1(t)$ とすると、目的信号の入力 SNR、出力 SNR、NRR はそれぞれ、下記のように表される。

$$SNR_{before} = 10 \log_{10}(\langle \{ref0\}^2 \rangle / \langle \{ref1\}^2 \rangle)$$

$$SNR_{after} = 10 \log_{10}(\langle \{outref0\}^2 \rangle / \langle \{outref1\}^2 \rangle)$$

$$NRR = SNR_{after} - SNR_{before}$$

3.3 評価値

正常モータおよび異常モータに関して、3.2 の各評価式に基づいて算出した評価値を図4および図5に示す。NRR の値を見るといずれもマイク間隔が 1cm のときに最も性能が良いことがわかる。

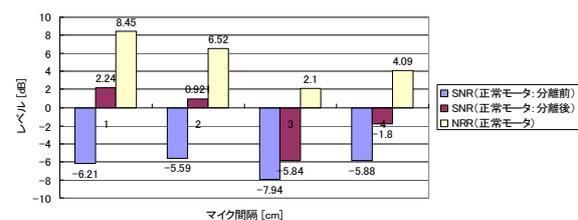


図4 正常モータにおける分離性能

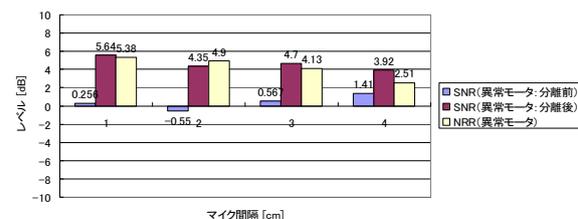


図5 異常モータにおける分離性能

3.4 周波数別の評価

マイク間隔が 1cm のとき、ファンと正常モータおよびファンと異常モータとの組み合わせについて NRR の周波数別のグラフを図 6 および図 7 に示す。

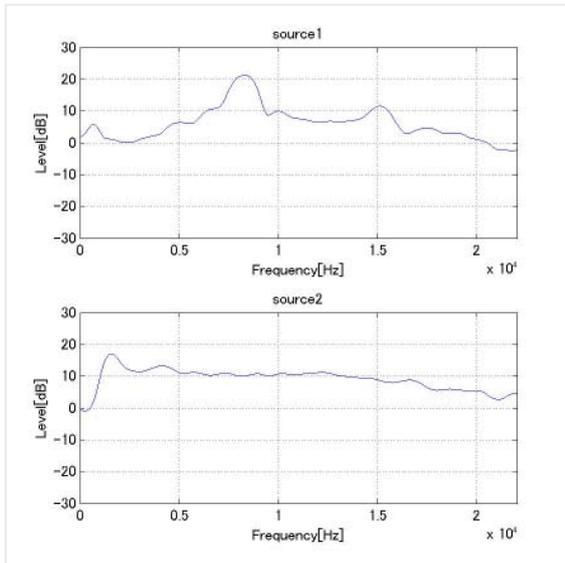


図 6 NRR : ファン (上) と正常モータ (下)

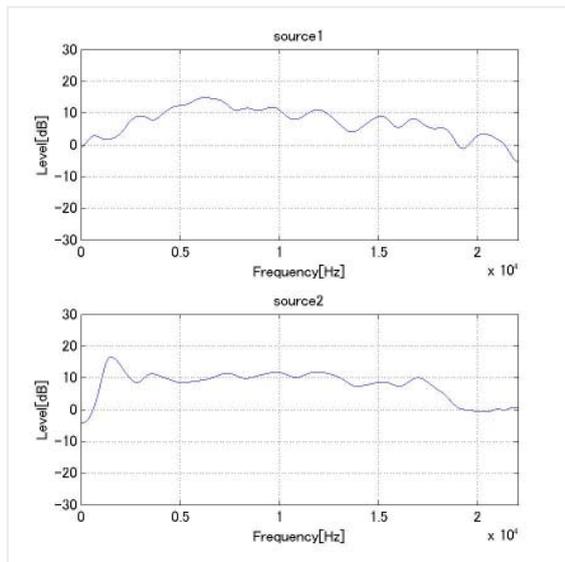


図 7 NRR : ファン (上) と異常モータ (下)

4 良否判定プログラム

4.1 ウェーブレット変換による各周波成分の抽出

3.1 の実験でマイク間隔 1cm としたときに得られた混合音、分離音のそれぞれについてウェーブレット変換による各周波成分の抽出を行った。

4.2 kurtosis(尖度)の計算

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。

期待値 E 、平均 μ 、標準偏差 σ として、尖度 k は

$$k = E(x-\mu)^4 / \sigma^4$$

とする。その特徴を図 8 に示す。正規分布の尖度は 3 となり、正規分布よりも突起した分布は 3 よりも大きな尖度をもち、突起していない分布は 3 よりも小さな尖度をもつ。

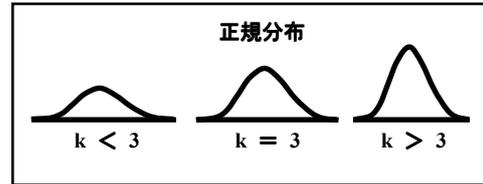


図 8 尖度

4.3 計算結果

ウェーブレットにより分解された各周波数毎の尖度を計算した。図 9 は分離前後の正常モータ、図 10 は分離前後の異常モータを示す。正常モータの場合は、いずれも”3”付近の値を取っているため、分離前後で顕著な違いは見られないのに対し、異常モータでは”3”よりも大きい値を取り、分離前後で顕著な違いが出るのがわかる。

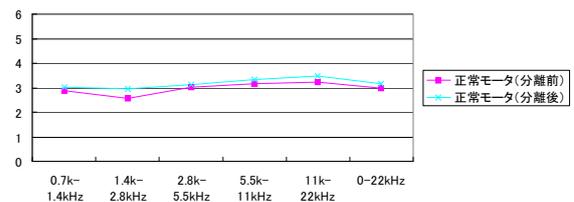


図 9 正常モータの尖度

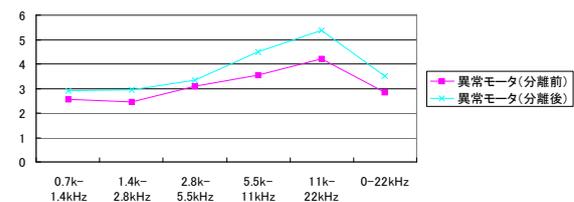


図 10 異常モータの尖度

4.4 良否判定結果

正常品のモータ 25 個と異常品のモータ 5 個についてウェーブレットにより分解された各周波数成分の尖度を計算し、正常品と異常品の基準値を k-means 法により求めた結果を表 1 に示す。

分離前の判定結果を表 2 に、分離後の判定結果を表 3 に示す。正常モータとファンとの分離では尖度の違いがほぼなく、いずれも正常品の基準値に近い値のため誤判定することはなかった。しかし、異常モータとファ

ンの場合は混合音が正常品の基準値に近づくため誤判定が増えるものと思われる。分離することにより確かに異常品の基準値に近づくため正しく判定されたと考えられる。

表1 基準値

	正常品の尖度	異常品の尖度
0.7~1.4[kHz]	2.90	2.84
1.4~2.8[kHz]	3.13	3.34
2.8~5.5[kHz]	3.39	4.04
5.5~11[kHz]	3.26	6.02
11~22[kHz]	3.52	7.00
0~22[kHz]	2.99	6.00

表2 分離前の判定結果

	OK判定	NG判定
正常モータ	25個	0個
異常モータ	2個	3個

表3 分離後の判定結果

	OK判定	NG判定
正常モータ	25個	0個
異常モータ	0個	5個

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、分離音に対する数値的な評価および良否判定を行った。

- (1) マイク間隔を変化させて実験を行うことで分離性能の良いマイク間隔を見つけることができた。
- (2) 分離性能を数値的および周波数に対するグラフとして表現することができた。
- (3) 雑音環境下でも正しく異常音診断を行うことができ、異常音診断として独立成分分析による音源分離が有効であることを示すことができた。
- (4) 今後は、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を行う。

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博士課程 西川剛樹氏に心から感謝いたします。

なお本研究は JST シーズ発掘試験の研究費をうけて実施した成果を含みます。

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.

マグネシウム粉末の焼結に関する研究（第1報）

岡田太郎*
Okada Taro

要旨 金属マグネシウムは軽量構造材であることから環境負荷低減という観点において高い注目を集めるが、実際には製品加工の前段階である板材や棒材等への加工さえ難しく、そのためマグネシウム製品はアルミニウム製品と比べ、材料費が非常に高止まりしている現状にある。

様々な研究機関で歩留りの良い塑性加工を目指した研究が行われているが、一方で歩留りは良いながらも粉末の取り扱いの危険性などから焼結に関しては敬遠されがちである。そこで本研究では、あえてマグネシウムの大気中での焼結を行なうことにより、その粉末冶金についての可能性を探ることとした。

1 まえがき

環境負荷低減が叫ばれる昨今、比重がアルミニウムの $\frac{2}{3}$ であり比強度に優れるマグネシウムは、軽量構造材としての利用の期待が非常に大きく、また実用化もされている。他府県の公設試の研究報告を見ても、塑性加工や表面処理といった分野の研究が見られ、その注目度の高さがうかがえる。

中国における大量生産体制の確立などにより、ここ10年ほどでマグネシウム地金の値段が下がってきたため、構造部材への利用を一気に進めて行きたいところではあるが、実際には製品加工の前段階である板材や棒材等への加工さえ難しく、そのためマグネシウム製品はアルミニウム製品と比べ、材料費が非常に高止まりしているのが現状である。

そのため、歩留りの良い塑性加工を目指した研究が行われているが、一方で歩留りは良いながらも粉末の取り扱いの危険性などから焼結に関しては敬遠されがちである。そこで本研究では、マグネシウム粉末の焼結、なかでも大気中における焼結について試みることにした。

2 焼結体作成方法について

2.1 原料粉末について

今回試薬として使用したのは、市販されているマグネシウム粗粉末（ $212 \sim 600 \mu\text{m}$ -99.9%）とマグネシウム細粉末（ $-45 \mu\text{m}$ -99.5%）である。

2.2 熱間圧縮について

直径 10mm の型に 1.4g のマグネシウム粉末を入れ、大気中 250℃ にて 30MPa の圧縮加重を 600s かけた。（図1）

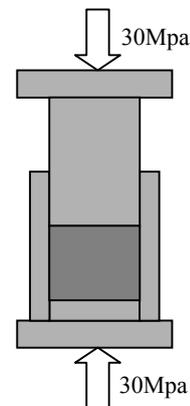


図1 熱間圧縮の概略図

なお、粗粉末・微細粉末共に 250℃ 30MPa の圧縮で十分に高い充填率（99%以上）の圧縮が可能であった。

2.3 大気中での焼結

粗粉末・細粉末の両圧縮体を型から取り出し、大気炉内で 30℃/min の昇温速度で 600℃ まで昇温した後、即座に炉から取り出した。

3 焼結体の評価

3.1 得られた焼結体について

得られた粗粉末焼結体は、Mg の発火温度といわれる 650℃ には達していなかったが、表面が著しく酸化しておりボロボロになっていた。しかしながら、切断して内部から緻密に焼結された組織を得ることができた。（図2）

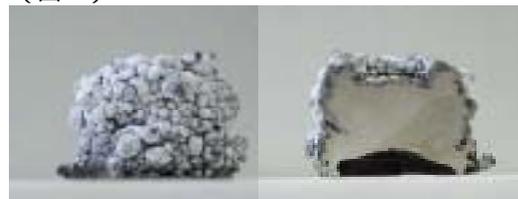


図2 焼結体の外観

* 機械電子担当

細粉末については、内部までの著しい酸化のため焼結体を得ることができなかった。なお、比較のために同時に炉内で Mg 板材（厚さ 1mm）を加熱したところ、表面の酸化は見られたが焼結体ほどの著しい酸化ではなかった。

3.2 棒材との比較

(a)粗粉末圧縮体、(b)細粉末圧縮体、(c)粗粉末焼結体に加え、比較のための(d)Mg 押し棒材について、それぞれから面積 36mm²（6mm 四方）高さ 7.5mm（高さ方向は圧縮体・焼結体については圧縮方向、押し出し材については押し出し方向）の角柱を切り出し、0.45mm/min（ひずみ速度 1%/sec）で圧縮試験を行った。（図 3）

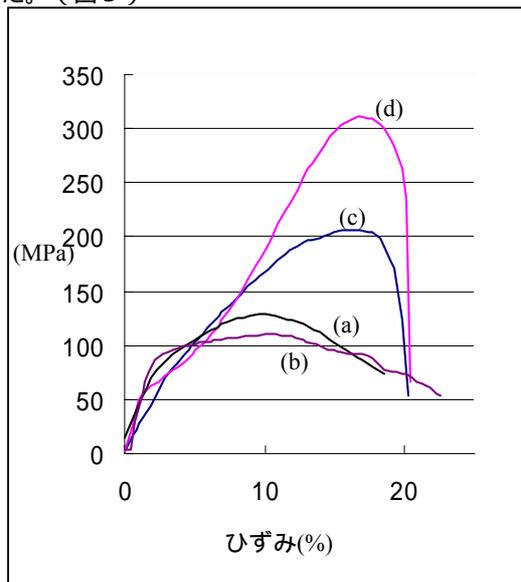


図 3 圧縮強度比較

(a)粗粉末圧縮体の圧縮強度は 125MPa、(c)粗粉末焼結体の圧縮強度は 205MPa であり、焼結によってより強度が向上したことが見て取れる。また、(c)焼結体は実用材されている(d)押し棒材 310MPa の 2/3 程度の強度を持つこともわかった。

3.3 組織観察

粗粉末圧縮体（図 4）と焼結体（図 5）の組織観察を行った。なお、写真の縦方向は圧縮方向である。

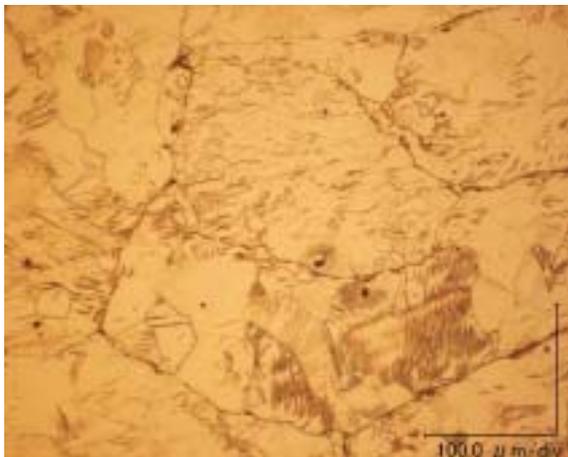


図 4 粗粉末圧縮体の組織写真



図 5 粗粉末焼結体の組織写真

圧縮体と焼結体の組織を比較すると、焼結体の方が粉末同士の境界が強く入り乱れていることが見て取れ、これが圧縮強度の向上の一因として上げられる。一方で、焼結に伴う双晶の回復と結晶粒径の粗大化によってピッカース硬度で HV38.9 HV33.8 という硬度の降下を示した。

5 まとめ

本研究は、マグネシウムに対し大気中での焼結を試みるものである。本報告では比較的粗い粉末（212～600 μm-99.9%）と細かい粉末（-45 μm-99.5%）に対し熱間で成形を行った後に大気中で 600 の温度で焼結した。

- (1) マグネシウム粉末を成形する際、250 という温度では 30MPa という比較的低い応力で十分に高い充填率の圧縮体を得ることができる。
- (2) 圧縮体を焼結したとき、表面に酸化を伴い歩留まりの著しい低下を示す。また、原材料とする粉体の粗さが細かいほど低下が激しくなる。これは、熱間圧縮体は成形を行っても依然として比表面積が高いためと考えられる。
- (3) 原料粉末の境界が乱されることにより機械強度が向上することが確認された。今後、圧縮成型の温度範囲で外力を与えて境界を乱す方法を確立することにより、酸化による材料損失を防ぎ高い歩留まりを維持する加工法が期待できる。

滋賀の日本酒ブランドに関する調査研究（第1報）

山下 誠児*
Seiji Yamashita

要旨 国内の日本酒製成量は最高であった昭和48年の約4割に減少している。原因は食生活の洋風化といわれ、さらに近年は焼酎、発泡酒と第3のビール、リキュール類に押され減少傾向を強めている。このような中、海外では日本酒が飲まれるようになっており、また、国内ではスーパーでの売上が増加するという注目すべき現象が起きている。

ここでは今後の消費動向に素早く対応した商品づくりや流行の地域ブランドづくりを支援する際のバックデータを蓄積するため、県内の日本酒製造業者の状況を調査する。今年度は1企業に協力いただき、調査項目を検討した。

1 まえがき

1.1 製成量

国内日本酒の平成17年度の製成量は498,993キロリットルで、最高であった昭和48年度の約4割に減少している。滋賀県でも日本酒製成量は減少の傾向を示しており、平成17年度は5,195キロリットルである。

さらに近年は焼酎、発泡酒と第3のビール、リキュール類に押され減少傾向を強めている。酒製成数量の合計が平成11年から平成17年まで約6%しか減少していないので、日本酒離れが進んでいることは推察できる。さらに、今後日本の人口は減少していくので、日本酒製成量の増加は期待できないように思われる。

1.2 日本酒離れの原因

“日本酒離れの原因”をキーワードにしてネット検索すると、1.食生活の洋風化、2.アルコールの種類増による選択肢の拡大、3.価格競争による味の平板・均質化、4.おいしくない日本酒の流通、5.ひどい二日酔いになるなどがあがるが、主原因は1の食生活の洋風化であると考えられる。

3の価格競争による味の平板・均質化や4のおいしくない日本酒の流通は、他のアルコール飲料でも消費者の口に合わないものがあるといえ、また、どんなアルコールでも沢山呑めば二日酔いになるものである。

1.3 注目すべき現象

国内は食生活の洋風化によって日本酒離れが進んでいるが、和食ブームの海外（特にアメリカ）では日本酒が呑まれるようになっている。

ネットの株式会社インテージのページ (<http://www.intage.co.jp/news/2007/nr070314.html>) を見ると、アルコールの50%以上がスーパーで購入され、低価格の発泡酒、第3のビール、リキュール類が牽引役になり日本酒もスーパーでの販売量を拡大している。

表1 酒製成数量 (kl)

	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17
日本酒	735,438	720,216	679,549	633,369	600,955	523,798	498,993
焼酎	727,338	756,798	804,371	827,106	923,297	1,042,876	1,041,606
ビール	5,890,135	5,463,819	4,813,095	4,299,962	3,958,868	3,844,468	3,649,732
ウイスキー	142,190	136,338	112,275	88,786	80,346	71,848	69,383
その他	2,099,981	2,347,112	3,108,820	3,465,237	3,410,508	3,563,675	3,769,068
合計	9,595,082	9,424,283	9,518,110	9,314,460	8,973,974	9,046,665	9,028,782
滋賀県総量	269,889	248,760	216,992	225,809	163,916	124,187	133,907
内日本酒	7,648	7,426	6,707	5,552	5,188	5,087	5,195

その他=果実酒、リキュール、発泡酒など

資料元：国税庁

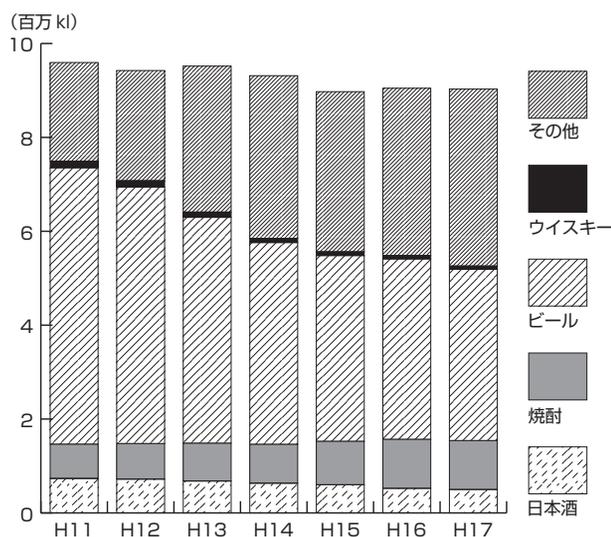


図1 酒製成数量推移

資料元：国税庁

* 機械電子担当

このような傾向からか、作り手はスーパーで販売するためのパック詰めの日酒や小容量のいわゆるカップ酒に注目している。

1.4 県内日本酒製造業者の活動

滋賀県は東西の山々を源とする地下水や米、気候風土に恵まれ、日本酒づくりに適した地域といわれ、この地域（滋賀県内）の日本酒製造業者は、研究会を組織して品質や製造技術を向上させる研究や、ライフスタイルに合った新酒開発などを実施している。当センターでも、県内酒造業界の活性化の一環で、香りや味に特徴がある清酒を作ることができる酵母の開発と支援をしている。

これらは、日本酒の製造方法や味の研究であるが、おいしい日本酒ができたとしても、まず手に取って買って呑んでもらわないと、日本酒のおいしさや良さを分かってもらえない。そこで各社は、既存の商品をはじめ、地元スーパーでの商品展開であるとか、海外での商品展開などにも対応するため、ラベルのリニューアルや新酒（ブランド）の発売に取り組んでいる。しかしながら、検索サイト goo ランキングの「一度は飲んでみたい有名日本酒のブランドランキング」(http://ranking.goo.ne.jp/ranking/013/sake_brand/)では、東北地方の日本酒が多くランキングされ、滋賀の日本酒は出てこない。

ブランドは、消費者や利害関係者いわゆるステークホルダーから高い評価を得なければならない。ランキング入りしていないということは、ステークホルダーである消費者から評価を得られていないということである。

1.5 日本酒売上増加のために（調査研究の目的）

滋賀の日本酒の売り上げを増加させるには、1社だけで商品展開で滋賀の日本酒の知名度を上げようとするよりも、今後は滋賀の日本酒製造業者が一体となった商品を展開して、より大きなイメージを打ち出していくことが必要と考えられる。

そこで本調査研究では、将来、滋賀の日本酒製造業者が一体となった商品、例えば、滋賀の日本酒地域ブランドや新統一銘柄商品などを展開するとき、必要になると思われるバックデータを蓄積するため、県内日本酒製造業者の現状について調査する。

2 調査研究の内容

2.1 調査項目

調査項目は、日本酒製造業者の商品の種別、主な販売地域、それぞれの全体に占める売上割合、今後主力になる商品、企業や商品をPRするためや従業員の意識活性化のためのアプリケーション（例えば、会社案内、商品カタログ、会社マーク、ロゴタイプ、ホームページ、ユニホームなど）である。これらは、企業に訪問して聞き取りにより実施する。

地域ブランドなどを構築するときの資料にするた

め、横軸を商品がターゲットとする主な販売地域（製造元からの距離）、縦軸を売上の割合とする商品マップを作成する。

2.2 調査対象

県内の日本酒製造業者は54社あり、その中で滋賀県酒造技術研究会に所属している企業が26社ある（工業技術総合センター調べ）。この26企業を対象に調査する。

本年度は聞き取りという調査手法、聞き取りの項目が適しているかの確認のために、まず最初に滋賀県酒造技術研究会の会長である喜多酒造株式会社に調査の協力をお願いした。

3 喜多酒蔵の例

3.1 アプリケーション

アプリケーションとして、会社マーク、会社のロゴタイプ、商品カタログ、ホームページ、ユニホーム、営業者、看板、名刺や封筒などがあることが分かった（表3に示す）。

3.2 商品

商品35点を対象とし、売上高と主な販売ターゲット地域によって、マップにラベルを配置した（図2）。

表2 調査項目

日本酒製造業者の商品	アプリケーション
種別	会社案内
主な販売地域（ターゲット）	会社マーク
売上	会社ロゴタイプ
主力になる商品（主力にしようとしている）	商品カタログ
	ホームページ
	ユニホーム
	営業車
	看板

表3 アプリケーション例

<p>企業マーク</p>  <p>時が癒いた地酒 — タグライン 産力結晶をマークに キラクチョウ 喜多酒造株式会社 — 会社名</p>	<p>商品カタログ</p> 
<p>ホームページ</p> 	<p>ユニホーム</p>  <p>男性用 女性用</p>

それぞれの商品または商品群について、喜多酒造が今後力を入れていく、逆に縮小していく種類についても聞き取り調査したが、企業の不利益になることもあるため、今回は示していない。

4 まとめ

4.1 調査項目

調査項目のアプリケーションに関しては、表2の程度で良く、調査する企業の特徴に応じて項目を増やすことで対処する。

一方の商品に関しては、日本酒の種別（普通種、吟醸、大吟醸、純米、純米吟醸、純米大吟醸、本醸造など）、主な販売地域（ターゲット）、全体に占める売上割合、主力になる商品の他に、日本酒のデータで多く用いられる項目も加えて調査することにした。加える項目は、販売している容量と価格、使用米、使用酵母、使用水、日本酒度、酸度、アミノ酸度、アルコール度、杜氏、精米歩合、味や作り方の特徴、お勧めの飲み方、製造開始年月日などである。

これらは縦横軸を多彩な項目に設定したマップを作成することと、製造者視点でなくユーザー視点のマップを作成する場合を考えたためである。

4.2 今後の進め方

上記の調査項目を、再調査した後、マップを再構築する。これをもとに滋賀県酒造技術研究会全ての

企業を調査し、各企業の動向と全体の動向及び現状を分析する。

謝辞

調査にご協力いただきました喜多酒蔵株式会社の喜多良道氏に感謝します。

参考

- 1) <http://www.intage.co.jp/news/2007/nr070314.html>、株式会社インテージ
- 2) http://ranking.goo.ne.jp/ranking/013/sake_brand/、検索サイト goo
- 3) 地域ブランドマニュアル、中小企業基盤整備機構（2005）

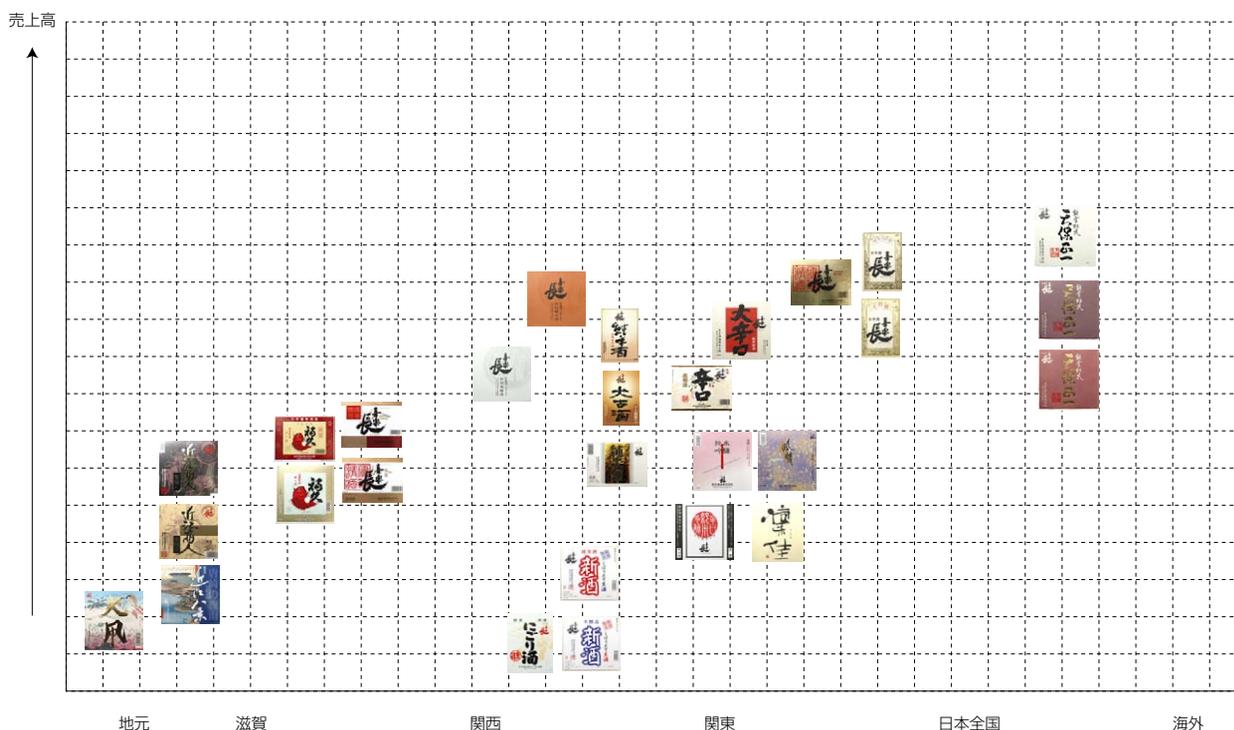


図2 横軸を商品がターゲットとする主な販売地域（製造元からの距離）、縦軸を売上の割合とする商品マップ

複数センサを用いた移動体検出に関する研究

櫻井 淳*

Atsushi Sakurai

要旨 移動体を検知するセンサについては、現在、交通、安全、セキュリティ、介護福祉、省エネルギーなど様々な分野での利用が進められている。本研究では、複数センサを用いて移動体の位置情報および行動等を認識する手法を開発し、その技術の産業応用および製品化を行うことを目的とする。今年度は、マイクロ波センサについて、その特徴や利用事例などについての調査を行うとともに、ドップラータイプの2種類のマイクロ波センサを用いて移動体の検知エリアの測定実験を行った。その結果、本センサの検知エリア内では、人の微量な動作等に対しても検知が可能であることが確認できた。

1 まえがき

対象物を検知するセンサーとしては、電波をはじめ、赤外線、熱線、超音波を利用したものなどものがあり、それぞれの特徴を生かして各種方面で広く利用されている。

中でも、電波センサについては、従来、主に野球場等でのボールの速度を測定するスピードガン、車のスピード取締り装置、踏切内の障害物の検知、ドアの自動開閉などに利用されてきた。

最近では、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の開発が求められており、特にマイクロ波帯を使用する移動体検知センサは、赤外線や超音波等に比較して機能面や設置の容易性等で優れた特徴を有することから、その利用の発展が大いに期待されているところである。

そこで、本研究では、マイクロ波センサ等の複数センサを用いて移動体を検知しその行動等を認識する方法およびその技術の産業応用について検討を行っている。

2 マイクロ波センサの利用事例

マイクロ波センサの代表的な利用事例を下記に示す。

「安全対策」

- 浴室・トイレ等の人体異常対策
- 自動車用コーナー・バックセンサ
- 道路車速検出・速度警告
- 踏切内等の障害物検出

「セキュリティ分野」

- 屋内外不法侵入者検知
- 自動車用セキュリティ装置

「省エネルギー対策」

- 空調機の制御
- 屋内照明の制御
- 玄関灯・街灯の制御

「その他」

- 自動ドア用センサ
- エスカレータ用センサ
- トイレ自動洗浄用センサ
- FA用
- スピードガン

3 マイクロ波センサの分類

対象物の存在を検知したり、特性を測定するマイクロ波センサは、(passive -受動的)・センサと (active -能動的)・センサとに分類することができる。

パッシブ・センサはあらゆる物体が放出している熱雑音のスペクトルのうち、マイクロ波帯のスペクトル強度を受信して遠隔計測するためのセンサである。

一方、アクティブ・センサは、マイクロ波発信器と受信検波器とで構成され、特定の電波を対象物に向けて発射し、その散乱反射波を受信して対象物検知を行うものである。

対象物検知に用いられるマイクロ波センサは、一般的に反射型のアクティブ・センサである。

また、マイクロ波センサの使用周波数帯は、電波法により次の周波数帯が割り当てられている。

- 10.5GHz 帯 (Xバンド)
電波法上、屋内での使用に限定
- 24.2GHz 帯 (Kバンド)
屋内、屋外ともに使用可能

4 マイクロ波センサの特徴

マイクロ波センサは、赤外線や超音波を用いるセンサに比べ、下記のような特徴がある。

* 機械電子担当

- ・周囲の騒音、明るさ、熱源等の環境条件や、風、雨、雪、霧などの気象条件の影響を受けない。
- ・被検知体の色（反射率）などの影響を受けない。
- ・対象物までの距離と速度を測定することができる。
- ・マイクロ波の透過性により、建材、ガラス、プラスチック等の障害物を透過できる。
- ・車、人、小動物、木の葉等、対象物の反射/遮断面積に応じた出力が可能のため、対象物を選択的に検出できる。
- ・センサのコストが低く抑えられる。

5 距離・速度の測定原理

マイクロ波センサの動作原理は、電波のドップラー効果を利用して、移動体を検出するものである。

マイクロ波センサは移動体の速度を検知できるドップラー方式のものや、速度および距離を測定できる方式のものがある。距離を測定できる方式のセンサでは一般的に下記の2通りの方法が用いられている。

2周波CW方式

非常に接近したCWの2周波を同時に送信し、目標物からの反射波エコーのドップラー成分の位相差より、目標物までの距離および相対速度を検出する方式

FM-CW レーダ方式

三角波FM変調した送信波を発射し、目標物からのエコーとの間のビート周波数を測定し、目標物までの距離および相対速度を検出する方式

6 検知エリアの測定実験

マイクロ波センサの検知エリア特性の確認と、人のどのような動作を検知することが出来るかを調べるため、図1および図2に示す2種類のセンサモジュールを使用して測定実験を行った。



図1 感度調整タイプ

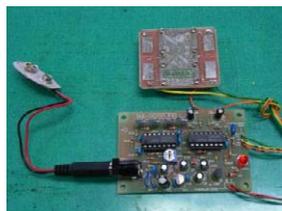


図2 高感度タイプ

本センサモジュールは、移動体に送信波を当て移動体により反射される受信波との周波数の差分成分を検出することにより動体検知を行っている。距離の変化を検知しているため、センサに対して距離の変化しない動きの物体は検知が出来ない。

センサモジュールの仕様および検知エリアの仕様を図3に示す。検知エリアはセンサの前方に向かって上下左右に紡錘型の広がりとなっている。

センサモジュールの仕様

- 屋内用10.5GHz (Xバンド帯)
- NJR4178R 新日本無線(株)
- 最大検知距離20m

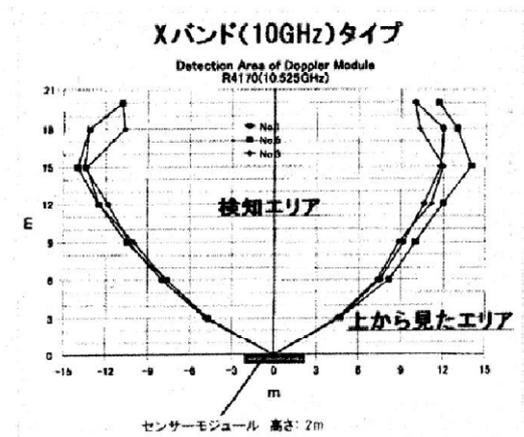


図3 検知エリア仕様

測定実験は、図4に示す屋内および図5に示す屋外の2カ所で行った。センサ部は床から1mの高さに固定した。



図4 屋内測定



図5 屋外測定

センサの取付部写真を図6に示す。



図6 センサ取付部

感度調節タイプのセンサを用いて行った検知エリア確認実験の測定結果および検知エリアを図7および図8に示す。

検知角度	屋内検知距離	屋内検出位置		屋外検知距離	屋外検出位置	
		X	Y		X	Y
0.0	4.0	0.00	4.00	3.9	0.00	3.90
22.5	3.3	1.26	3.05	3.0	1.15	2.77
45.0	2.8	1.98	1.98	2.2	1.56	1.56
67.5	2.0	1.85	0.77	1.7	1.57	0.65
90.0	1.0	1.00	0.00	0.8	0.80	0.00
112.5	0.6	0.55	-0.23	0.5	0.46	-0.19
135.0	0.3	0.21	-0.21	0.3	0.21	-0.21
157.5	0.0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
180.0	0.0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00
-22.5	3.5	-1.34	3.23	3.0	-1.15	2.77
-45.0	2.8	-1.98	1.98	2.2	-1.56	1.56
-67.5	2.0	-1.85	0.77	1.7	-1.57	0.65
-90.0	1.0	-1.00	0.00	0.9	-0.90	0.00
-112.5	0.6	-0.55	-0.23	0.5	-0.46	-0.19
-135.0	0.3	-0.21	-0.21	0.3	-0.21	-0.21
-157.5	0.0	0.00	0.00	0.0	0.00	0.00

図7 測定結果 (感度調節タイプ) 単位: m

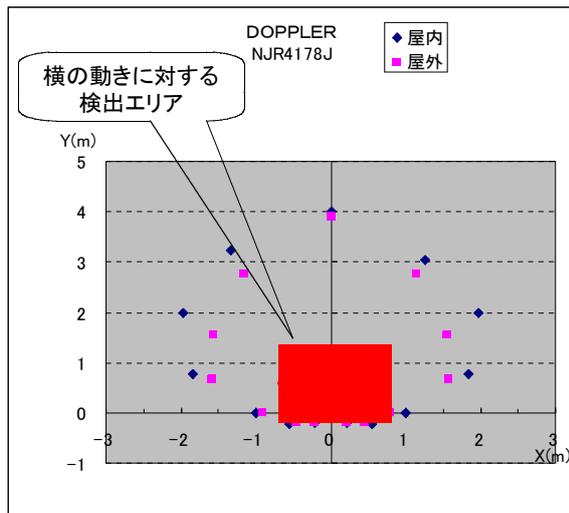


図8 検出エリア (感度調整タイプ)

次に、好感度タイプのセンサを用いて行った検知エリア確認実験の測定結果および検知エリアを図9および図10に示す。

検知角度	屋内検知距離	屋内検出位置		屋外検知距離	屋外検出位置		廊下検知距離
		X	Y		X	Y	
0.0	13.4	0.00	13.40	9.5	0.00	9.50	17.5
22.5	5.3	2.03	4.90	4.8	1.84	4.43	
45.0	2.8	1.98	1.98	2.2	1.56	1.56	
67.5	2.0	1.85	0.77	1.5	1.39	0.57	
90.0	1.7	1.70	0.00	1.4	1.40	0.00	
112.5	1.5	1.39	-0.57	1.3	1.20	-0.50	
135.0	1.2	0.85	-0.85	1.1	0.78	-0.78	
157.5	1.0	0.38	-0.92	0.9	0.35	-0.83	
180.0	1.0	0.00	-1.00	0.9	0.00	-0.90	
-22.5	5.3	-2.03	4.90	4.8	-1.84	4.43	
-45.0	2.8	-1.98	1.98	2.2	-1.56	1.56	
-67.5	2.0	-1.85	0.77	1.5	-1.39	0.57	
-90.0	1.7	-1.70	0.00	1.4	-1.40	0.00	
-112.5	1.5	-1.39	-0.57	1.3	-1.20	-0.50	
-135.0	1.2	-0.85	-0.85	1.1	-0.78	-0.78	
-157.5	1.0	-0.38	-0.92	0.9	-0.35	-0.83	

図9 測定結果 (高感度タイプ) 単位: m

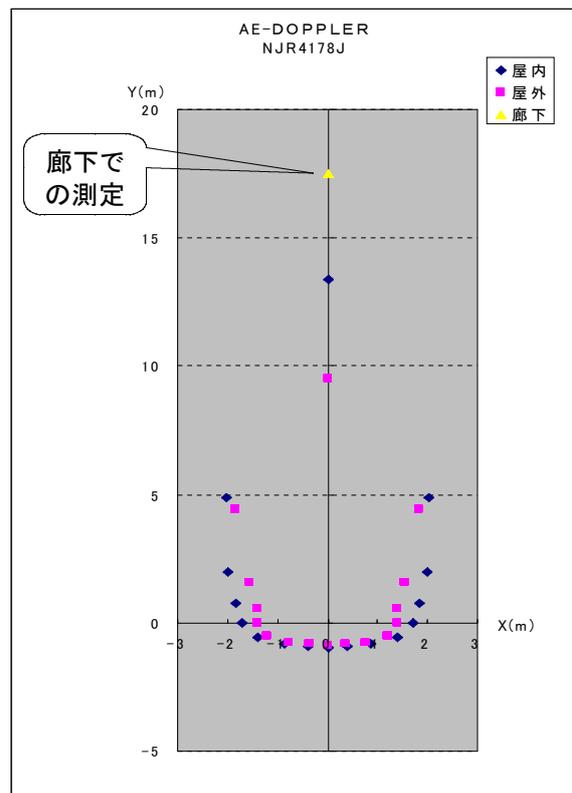


図10 検出エリア (高感度タイプ)

7 考察

- 各実験結果とも、検出範囲は釣り錘型に広がり、検出エリアの仕様とほぼ一致した。
- センサの近傍では、側面や背面においても検出が可能であった。
- 感度調節タイプでは距離の変化しない横の動きなどに対しては検出範囲が通常の1/3程度になった。
- 高感度タイプでは移動を伴わない人の微量な動作等に対しても検出が十分可能であった。
- 屋外の検出範囲は屋内に較べて全体に2割程度低下した。
- 廊下のような狭く閉じた環境では、検出距離が3割程度長くなった。

8 まとめと課題

ドップラータイプの2種類のマイクロ波センサを用いて検知エリアの測定実験を行った結果、センサの検知エリア内では、人の微量な動作等に対しても検出が可能であることが確認できた。今後は、距離および速度が検出できるセンサー等を用いて移動体の位置情報および行動等を認識するシステムを開発する予定である。

参考文献

- [1] 松尾優, "マイクロ波センサの基礎", 普及版センサ技術, 282 ~ 298 頁, 1998

ポーラス材料の機能創生に関する研究(第2報)

ナノ構造制御による新規虹彩色色材および着色膜の研究開発

那須 喜一*

Yoshikazu Nasu

要旨 色彩を発現する手段としてナノサイズの微粒子を用いて、高耐候性、高彩度を発現する高付加価値な塗料の検討を行った。微粒子には、受光角度により異なる発色を付加するために中空粒子を用い、プラズモン効果を利用した着色のために金属微粒子を採用し、それらを複合的に利用する事により新たな色材の開発を行った。

1 まえがき

近年、製品を生産する上でデザイン性の要求が増すにつれ、種々の視覚的な効果を求める機会も増えており、その中でも色彩は極めて重要な要素となっている。

色彩の基になる色材は、塗料業界を通して建築、建設資材、鋼構造物、船舶、自動車、電気機械、金属製品、木工製品など非常に広範な分野に渡って需要分野を有している。

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ディンプル缶(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、消費者の目を引くような高彩度、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、高速での印刷には不向きであるなど、新たな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高価であり、美しさに加えて色の劣化に強いという特性(耐候性)が金属を用いた着色により実現する可能性がある。

以上のような市場ニーズに対応出来るような高付加価値な色材として、ナノレベルの大きさの中空粒子や金属微粒子を用いる事により、従来にない耐候性、虹彩色という特徴を有する色材を開発

することをこの研究の目的としている。

2 金コロイド粒子による中空粒子の着色(赤色の発現)

中空粒子を着色する方法として、中空粒子を作成する際に金微粒子を含有させる方法を、17年度より検討している。しかし、 TiO_2 の影響により青色になり、赤色を作成することは、現在のところ難しい状況である。このため、別の赤色の発現方法として、金のコロイド粒子(赤色)を作成し、球状粒子表面に担持させる方法を検討した。

2.1 実験方法

金コロイドの作成方法としては、一般的に知られている金イオンを還元して金属の金粒子を析出させる方法を採用し、実験の効率を上げるために市販されている金コロイド粒子も利用した。当初、母材となる中空粒子については、市販されており入手が容易な中空ではない SiO_2 粒子を利用し、金と SiO_2 の組み合わせによる色の発現の基礎研究を行った。これは、2つ目の中空粒子作成方法として検討している界面反応法の SiO_2 中空粒子に適応するための基礎実験として行った。また、 TiO_2 粒子については、中空でない粒子も市販品が見あたらないため、液相析出法で作成された¹⁾中空 TiO_2 のサンプル品の提供を受けて実験を開始した。

2.2 金コロイドの作成の流れ

金コロイド = 塩化金酸 + 還元剤 分散剤添加

・方法1

塩化金酸溶液(1wt%) 1 ml + 水 93 ml
+ クエン酸 Na 溶液(1wt%) 25 ml
反応(80 ℃) 35分、赤色
 SiO_2 粒子(粒子径 300nm) 1 g
ポリエチレングリコール(PEG800)

*機能材料担当

減圧乾燥
400 1時間

・方法2

塩化金酸溶液 (1 wt%) 4 ml
+ 2-ジエチルアミノエタノール 0.2 ml
+ SiO₂ 粒子 (粒子径 300 nm) 1 g
ポリエチレングリコール (PEG800)
減圧乾燥
400 1時間

・方法3

塩化金酸溶液 (1 wt%) 4 ml
+ 2-ジエチルアミノエタノール 0.2 ml
+
ポリエチレングリコール (PEG800)
減圧乾燥
400 1時間
SiO₂ 粒子 (粒子径 300nm) 1 g + ジエトキシシ
ラン (カップリング剤) 1 ml

図1に塩化金酸の還元、それぞれクエン酸 Na、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール + PEG (分散剤) を利用して金コロイドを作成した結果を示す。どの金コロイドも加熱前は青紫色になっているが、400 に加熱することによって粒子が成長するためか赤く発色している。ただし、どれもピンク系の色になっており作成条件や加熱条件のわずかな誤差変動により色合いは、赤紫がかった場合もあり、ばらつきが見られる。なお、カップリング剤を配合した場合は、外観は特に変わりはないが、粒子間の凝集がしにくいのか固まりから粒子が粉状に分離し易い特徴があった。



還元剤 クエン酸 Na 溶液 2-ジエチルアミノエタノール



2-ジエチルアミノエタノール + PEG (分散剤)

400 加熱



図1 金担持による発色

(上段：金コロイド担持、下段：加熱後)

つぎに、作成した金担持 SiO₂ 粒子の波長による光線の吸光度を分光光度計の積分球 (右上写真) を使用して反射測定を行った結果を、図2に示す。横軸に波長、縦軸には吸光度を示しており、530 nm に頂点を持つ吸収が見られ、この赤色が確かにプラズモン吸収によるものである事が確認できた。

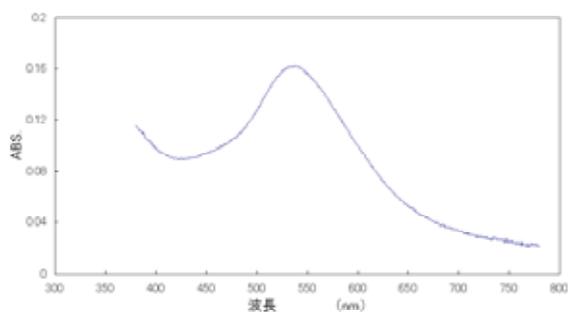


図2 積分球による分光光度測定
(金微粒子担持 SiO₂ 粒子の吸収曲線)

金コロイド粒子は高価であるため、プラズモン吸収で赤色を示す条件を明確にする必要がある。このため、金コロイドの粒子径の違いによる、波長と反射率の関係を測定した結果を図3に、また、波形パターンを比べるために、吸光度を最大値と最小値との差に対する比で表したものを図4に示す。どの試料も濃度は同じため、先の図2を見ると、5から40 nm までの間は粒子が大きいほどプラズモン吸収は大きいと考えられる。しかし、市販品であるため、運搬や保存状態により凝集などの可能性もあるため、その濃度が一定である保証が出来ないという面がある。そこで、図4では、プラズモン吸収の波形パターンを比べた。これでは、それぞれ粒子径：ピーク波長が5 nm : 538 nm、10 nm : 531 nm、15 nm : 526 nm、30 nm : 526 nm、40 nm : 522nm となっており、粒径が大きいほど、ピーク値の波長が小さくなっている。また、粒子径が小さいほど高波長側の広がりが大きく、低波長側では30 nm が一番低くなっており、全体としても30 nm が一番シャープな波形になっている。この事より、粒径によって、特徴があることが分かり、色合いの違いを粒子径で制御できる事が分かった。また、引き続き検討は

必要ではあるが、これにより、赤色の発現に有効であるのは、30 nm から 40 nm ではないかと考えられる。

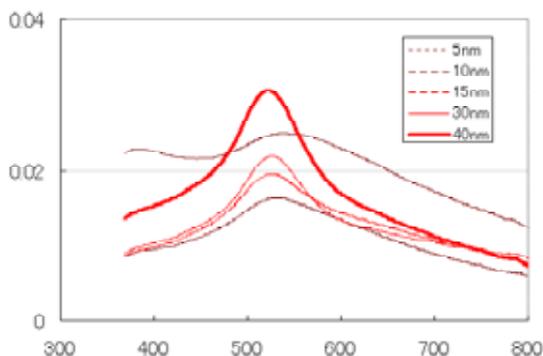


図3 金粒子径の違いによる波長と吸光度の関係

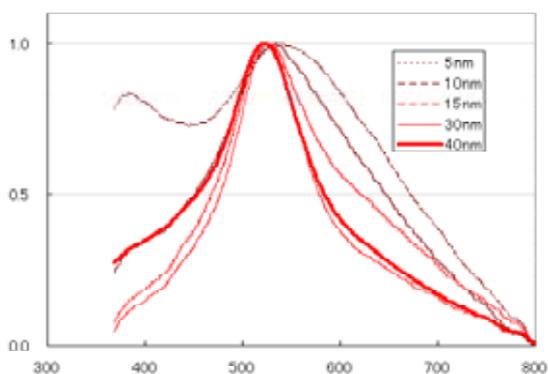


図4 金粒子径の違いによる波長と吸光度比の関係

金コロイドの担持の様子を観察した結果が図5である。金コロイドの量が少ないせいか部分的に金コロイドと思われる微粒子が存在することが確認された。

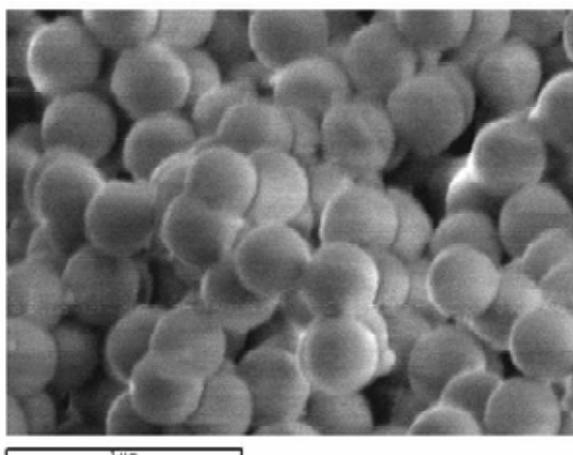


図5 FE SEM による表面観察

ここまでの実験では、金コロイドの色合いが青紫からピンク色まで作成できるが、特に美しい赤色になることはない。これは、SiO₂ 粒子による乱反射のため、

表面に近い場所の金コロイドによる吸収のみが、赤色に寄与しており、それ以外は発色には役立っていないことが推測される。これを確かめるために、10 倍量の金コロイドを添加した SiO₂ 粒子を作成した結果を、図6に示す。左に比べて 10 倍の金コロイドが存在する右の試料であるにもかかわらず、目視で判別できるほど赤さが増しているわけではない。この事より、粒子の状態では赤色の判別が困難であると考えられるため、樹脂により乱反射が期待出来る塗料化の後に色の観察が必要であると思われる。



金コロイド 79PPM



金コロイド 790PPM

図6 金コロイドの量による発色の違い

次に、金コロイド粒子の担持を TiO₂ 粒子に適応した結果を図7に示す。乾燥のみの試料では、青紫色を示し、450 で加熱処理したものは、やや紫がかった青色になった。17 年度の研究結果で TiO₂ 調整時に金コロイド粒子を含有させると青色になった現象と同様の結果を示した。ただし、混合時に分散剤を入れたものは、やや紫がかった赤になったことから、TiO₂ と金コロイド粒子の反応を阻害したためであると考えられる。このように、TiO₂ と金コロイド粒子の反応が進む、あるいは分子間距離が縮まることにより青色に発色する物と考えられる。



乾燥のみ (分散剤無し)



450 加熱



450 加熱（分散剤入り）

図7 TiO₂中空粒子の金微粒子担持

3 銀コロイド粒子による中空粒子の着色（黄色の発現）

市販の銀コロイド（3～5 nm）を用いて SiO₂ 粒子への担持を行った結果を図8に示す。常温で乾燥したのみでは、鮮やかな黄色であるが、温度をかけるに従って褐色に変化する。また、500 に加熱すると、白色になったが、これらの色の変化は粒子の酸化や成長のためではないかと推測される。なお、TiO₂ 粒子でも銀コロイドの担持を行ったが、SiO₂ 粒子の結果と同じ結果になった。



100 （黄色）



300 （茶色）



500 （白）

図8 銀コロイド粒子の担持
（加熱温度による色の变化）

4 着色膜としての色彩の性能評価、構造評価

4.1 色剤および着色膜の光学特性の検討

これまで研究してきた金属コロイド粒子を担持した中空粒子の大面積での塗布を行い、特徴のある色の発色があるか確認するとともに、17年度購入した変角分光光度計で、光の照射角度を変えたときや見る角度を変えたときの発色を数値化し、塗装膜の特徴を比較検討した。

変角分光光度計（図9）は、反射光の波長による分光分析が可能で、試料に対する入射角と受光角をそれぞれ任意に設定して測定が可能な装置である。

図9 変角分光光度計

4.2 ポリスチレン粒子膜の評価

中空粒子の核として利用する数百 nm のポリスチレン粒子を整列して作成した膜の変角分光光度測定の結果を図10に示す。正反射する光が、極端に赤くなっており、屈折率や粒子サイズの制御で色の発現の仕方を大きく変化させる構造色の効果を得ることが可能と考えられる。

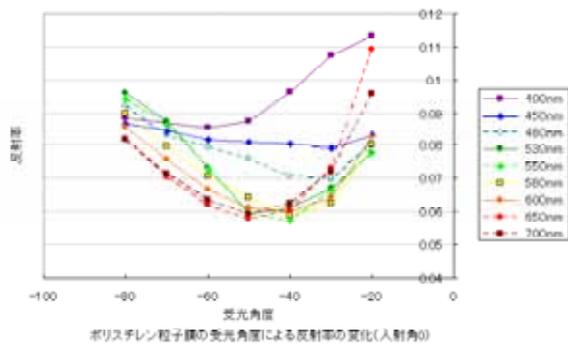


図 1 0 ポリスチレン粒子の変角分光挙動

4.3 金コロイド担持 TiO₂ 中空粒子膜の評価

金コロイド粒子を担持した TiO₂ 中空粒子を直接アルミ板に塗布し、大面積の試料を作成した。この試料を変角分光高度計を用いて照射角 0 度（真上）で、受光角を 80 度から 20 度まで変角して測定した。実際の肉眼では、全体の反射が大きく白（やや赤みがかった）に見えるためあまり差は感じられないが、測定結果図 1 1 からは、赤色の 650 nm 以上の波長については、角度が大きいところでは青の 450, 480 nm よりも反射率が高いが、角度が小さい場合には逆転していることが分かる。また、全体の反射率としては、受光角度が大きい（斜めから受光）場合でも大きく反射率が低下することなく、光の乱反射が大きいことが分かる。しかし、図 6 のように PVA を混合し塗膜化すると乱反射がなく一般的な塗料のように受光角が大きくなると反射率が低下しており、中空粒子を利用したことによる特性が明確には見いだせない結果となっている。

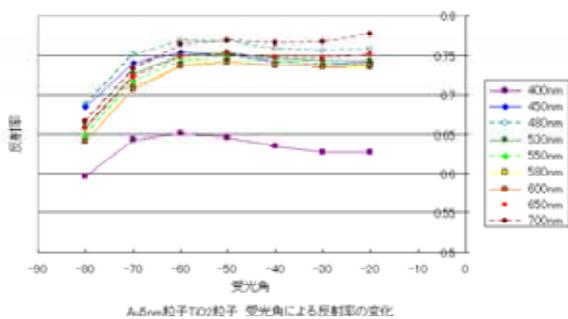


図 1 1 金コロイド粒子担持 TiO₂ 中空粒子の波長による受光角と反射率の関係

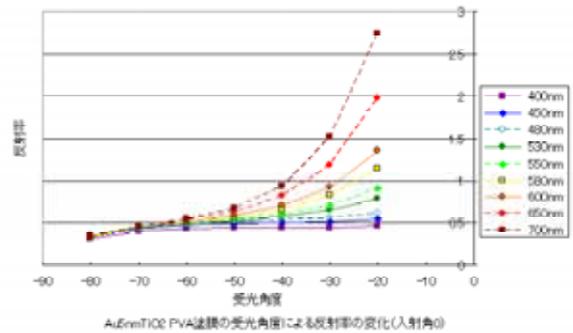


図 1 2 金コロイド粒子担持 TiO₂ 中空粒子（PVA 塗膜化）の波長による受光角と反射率の関係

4.4 金含有 TiO₂ 中空粒子樹脂塗膜の評価

TiO₂ 粒子を作成する際、金を含有させて作成すると青紫色になることが多いが、この中空粒子を PET 樹脂微粒子のスラリーに混合し、焼き付け塗装した試料について変角分光測定を行った結果を図 1 3、図 1 4 に示す。中空粒子含量が少ない（図 1 3、10 %）の試料は、それぞれの波長の光が角度によって同様に反射しており、角度による特殊な効果がない。これに比べ中空粒子含量が多い（図 1 4、20%）の試料は、角度が大きい場合は、450 nm 付近の青色の反射率が他を上回っており、角度が小さくなると赤の波長である 650 nm 付近の反射率が上回っている。これは、真上（0 度）から見た場合は赤みが増した色に見え、斜めから見ると青色が増して見えるという結果を表しており、金担持中空 TiO₂ 粒子が、見る角度によりやや色が変わる塗膜となっていることが、確認された。このように中空粒子の特性を発現するには、塗膜の 20% 程度の粒子濃度が目安になることが分かった。

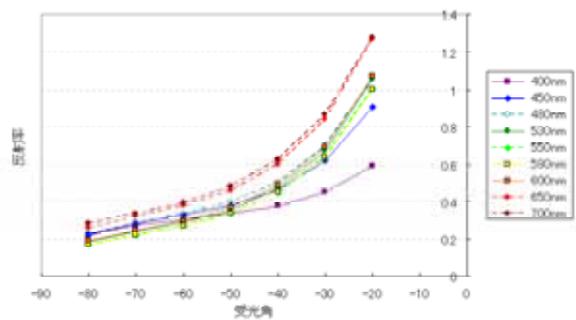


図 1 3 Ti 粒子（合成時金添加）塗装膜（粒子 10%）の変角分光測定

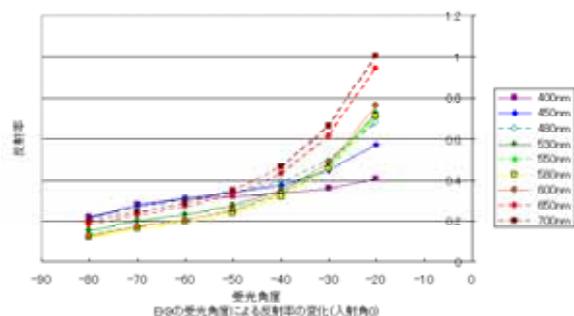


図 1 4 Ti 粒子 (合成時金添加) 塗装膜 (粒子 30%) の変角分光測定

4.5 金微粒子を TiO_2 粒子表面に担持させて PVA により塗膜化した試料の測定結果を図 1 5 に示す。650,700nm の反射が大きく、鮮やかな赤色を示してはいるが、普通に塗布しただけでは、特に角度による反射波長の違いは見られない。上記の塗膜作成方法を応用する事で、鮮やかな赤でありながら、角度による違いのある塗膜の作成が実現可能であると考えられる。

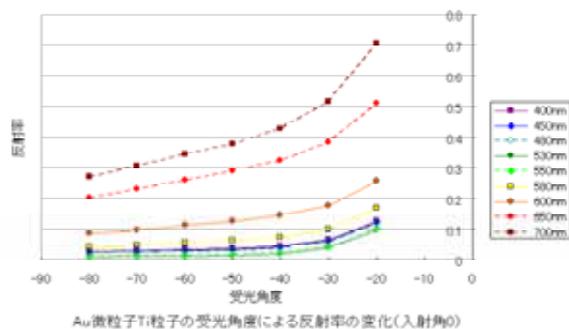


図 1 5 金微粒子担持 TiO_2 粒子 PVA 塗膜

5 まとめ

現在のところ、nm オーダーの金、銀微粒子を SiO_2 や TiO_2 粒子に担持させて色材とする試みをおこない、着色することが可能であることや中空粒子の角度による発色の違いが確認された。今後、これらの特徴を組み合わせると共に、粒子の整列により角度による色の变化など、特徴のある色彩を発する色材の開発を検討してゆく予定である。

なお、この研究は経済産業省「平成 1 8 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。

参考文献

- 1) 中田邦彦、滋賀県工業技術センター研究報告, 20号 (2005)

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4報)

多孔質ポリ乳酸フィルムの熱溶融法での製造方法の開発

山中仁敏*

Masatoshi Yamanaka

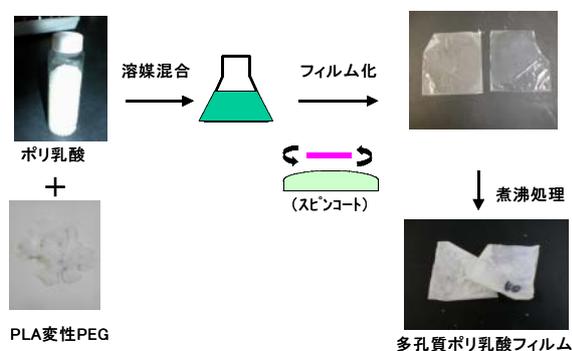
要旨 昨年度までの研究により開発したキャスト法による多孔質ポリ乳酸フィルムの低コスト化や製造時の環境負荷の低減を目的に熱溶融法による多孔質ポリ乳酸フィルムの開発を行った。2軸押出機の成形条件や樹脂の投入法を検討することにより、PLA変性PEGの混練率が25%までの混練フィルムの成形でき、煮沸処理により熱溶融法による多孔質フィルムの開発に成功した。混練フィルムはPLA変性PEGの混練率を大きくすると引っ張り伸びの大きな軟質フィルムであった。多孔質フィルムは、キャスト法と違った構造を有していたが力学的特性(特に伸び)に関しては、低い性能のフィルムになった。

1 まえがき

ポリ乳酸は、バイオマスから生産できることから環境負荷の小さな材料としてまた、生分解性を有することから廃棄物処理の立場から注目されている材料である。一方、多孔質フィルムはその高機能性を利用して菌除去等のフィルター、電池用のセパレーターおよびバイオリクターの担体等の幅広い用途に利用されている。

昨年度までの研究により、ポリ乳酸とポリ乳酸変性ポリエチレングリコールを有機溶媒溶解して混練する方法でブレンドフィルムを作製し、水への溶解性の違いを利用しポリ乳酸変性ポリエチレングリコールを取り除く方法(図1参照)での多孔質ポリ乳酸フィルムを開発を行い、1~5 μ mの連続気孔多孔質フィルムおよび0.1~8 μ mの独立気泡多孔質フィルムの開発に成功している。

昨年開発した多孔質ポリ乳酸の溶媒を使用した製造方法では、大量生産が難しく製造コストが高くなり実用化段階で支障が考えられること、また製造工程に塩



* 機能材料担当

図1 溶媒混練法による多孔質ポリ乳酸フィルムの作成方法

素系有機溶媒を使用しなければならぬ環境面で問題が残ることが考えられる。そこで、製造コストおよび環境面での問題を解決するため、溶媒を使用した混練法に変え熱混練法を利用したが製造方法が考えられる。また、熱混練法と溶媒混練法では、多孔質フィルムの構造(孔径、空孔の関連など)の違うものができる可能性が高く、新しい機能を有する多孔質膜も期待できる。

そこで、今年度はポリ乳酸とポリ乳酸変性ポリエチレングリコールを混練法を2軸押出機を利用した熱混練法で行うポリ乳酸多孔質フィルムの製造方法(図2参照)について検討した。

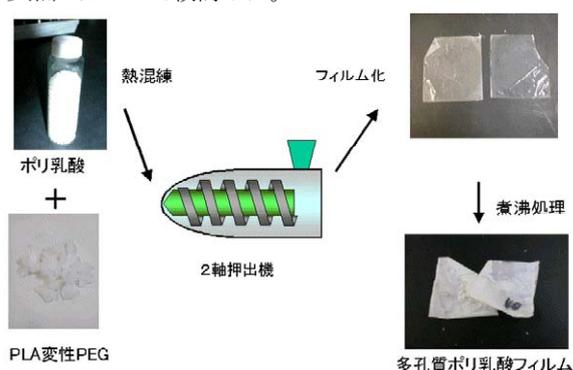


図2 熱混練法による多孔質ポリ乳酸フィルムの作成方法

2 実験

2.1 試料

PLAは(株)三井化学製H-400、PEGは(株)光純薬製ポリエチレングリコール6000と(株)武蔵野化学製ラクチドを使用しました。

2.2 PEGと乳酸の共重合体（PLA変性PEG）の合成方法

PEGへの乳酸付加は下記の方法により行った。

- ・窒素置換下した三口フラスコにPEGを500g入れ、140℃で加熱攪拌して溶解する。
- ・そこにラクチドを所定量（PEG重量の20%）投入し、加熱攪拌を行いラクチドを溶解する。
- ・ラクチド量の0.5%のテトラフェニルズズを重合触媒を加え、140℃で攪拌しながら24時間反応させた。
- ・反応物を冷却して固化し、粉碎した。

2.3 熱混練方法

T型ダイス付き2軸押出機（㈱テクノベル製KZW15TW-25MG-NH）を使用しPLAとPLA変性PEGを熱混練し、フィルム（幅約50mm、厚さ約50μm）状を成形した。

2.4 混練フィルムの煮沸による多孔質化

フィルム化した試料を蒸留水に入れ常温から加熱し1時間煮沸し、混練したPLA変性PEGを取り除いた。

2.5 混練フィルムの物性試験

引張試験は、温度23±1℃、湿度50±5%の恒温恒湿下で、エントナー社製TENSILONを使用し、幅10mm長さ50mmの試料を引張速度50mm/minで測定した。

3 結果と考察

3.1 熱溶解混練によるフィルム作成

3.1.1 ポリ乳酸(PLA)およびPLAとPLA変性PEG混練物の熱溶解状態について

PLAは、他の樹脂に比較して、融点を越える温度での昇温による溶解粘度の低下が大きく、フィルム成形が行える温度範囲が狭い樹脂である。それに加えて、可塑剤の添加により、粘度を急激に低下させる性質があり熱溶解混練を行うには難しい。特に今回使用したPLA変性PEGとの混練では、添加量が15%以上では、溶解粘度低下が急激におこりフィルム成型が通常の方法ではできなかった。

3.1.2 2軸押出機によるPLAとPLA変性PEGの混練フィルム作成条件

PLA混練フィルム作成には先述したように熱溶解粘度の低下を押しやるため、なるべく低い温度で混練する条件を下記のように検討した。この時、キャスト法による多孔質フィルムはPLA変性PEGの混練率が25%以上のもので連続気泡フィルムが作製できたので、熱溶解法でも25%以上の混練が行えるようにした。

- ・PLAは融点以上の温度で酸化され黄色化を起し分子量を低下させるためなるべく低い温度での混練が望ましいが、今回使用した2軸押出機では195℃以

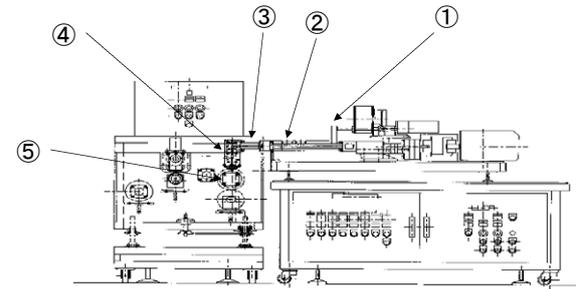
下の混練ではダマが残るため②の混練部を200℃とした。

- ・T型ダイス部④は、PLA単体もしくはPLA変性PEGの混練率が10%以下のものでは、155℃~175℃でフィルム成形が行えるが樹脂流量の安定性や粘度を考量し160とした。しかし混練率を10%以上にすると溶解樹脂粘度が急激に低下するため低温化して成形したが150℃以下になるとPLA（融点170℃）T型ダイス内で固化するため150℃以上で成形した。

- ・溶解樹脂温度とT型ダイスとの温度差大きいとT型ダイスの中央部と側面部の樹脂流量の違いが大きくなる。このため混練部から樹脂の冷却を考えダイス導入部③の温度はT型ダイス部温度より10℃高温に設定した。

- ・巻き取りロール⑤は、T型ダイスからの部分による流量差が残るため低い温度に設定するとロール接地後の延伸がなくなるため中央部が盛り上がるフィルムができるため接地後でもフィルムが伸びることのできる50℃とした。

- ・樹脂投入部①に関しては、PLA変性PEGの融点が60℃であり、通常温度で投入するとPLA変性PEGが融解してペレットが詰るので、なるべく低い温度に設定したいが、混練部と同軸でつながっているため低温が難しく制御できる最低温度の100℃とした。



混練比	①樹脂投入部	②混練部	③ダイス導入部	④T型ダイス	⑤巻き取りロール
0~10%	100℃	200℃	170℃	160℃	約50℃
10~15%	100℃	200℃	165℃	155℃	約50℃
15~25%	100℃	190℃	160℃	150℃	約50℃

図3 2軸押出機の温度条件

以上その結果を踏ませ図3の押出成形機の温度条件でフィルムの作製に行った。

3.1.3 混合樹脂の投入方法

先ほど述べたようにPLAとPLA変性PEGのペレットを混合して2軸押出機に投入すると融点が高いPLA変性PEGが融解して投入部で樹脂が詰まる現象を起こす。このためPLAとPLA変性PEGを成形の前に混合比率で真空乾燥機で予備混練したものを粉碎して使用した。この結果、投入部での詰まりは解消できたが加熱による樹脂の分子量の低下による溶解粘度低下により高混合比率の溶解ができなくなった。

そこで、熱劣化するPLAが少なくなるようにPLA

に PLA 変性 PEG を高濃度（比率 1 : 1）で予備混練を行い、この混合物と PLA を所定比率混合してフィルムを作製した。

以上の成形条件で混合比 25%までの混練フィルムの作製ができた。

3.2 混練フィルムの物性について

表 1 に PLA 変性 PEG の混合比が 0, 5, 10, 15, 20, 25%の熱溶解混練フィルムとキャスト法による混練フィルムの初期強度、弾性率および伸びを示す。

表 1 混練フィルムの物性値

	初期強度(MPa)	弾性率(MPa)	伸び(%)
T 0%	50.2	2400	190
T 5%	46.3	2100	10
T 10%	40.8	2100	30
T 15%	29.6	1500	10
T 20%	26.1	800	300
T 25%	14.6	500	240

	初期強度(MPa)	弾性率(MPa)	伸び(%)
C 15%	40.6	2120	220
C 25%	27.8	1400	170
C 40%	25.6	1080	180

初期強度および弾性率は、キャスト法と同様に熱溶解法でも混練率が高くなるにつれて低くなっているが、強度および弾性率低下は熱溶解法の大きくなっている。

また、伸びに関してはキャスト法では同様に混練率に伴い低下しているが大きな低下はしていない。しかし熱溶解法に関しては、PLA 変性 PEG の混練率が 5 ~ 15%のものが小さな値を示しており、それより大きな混練率になると伸びの値を大きくなり、PLA 単体よりも大きな値を示した。

これは、溶解混練時に PLA 変性 PEG の混練率が 15%以上で溶解粘度が急激に低下した現象と結びつき溶解混練状態の変化に起因するものと考えられる。

3.3 熱溶解法で作製した多孔質フィルムの電子顕微鏡観察について

図 4 に熱溶解法で作製した多孔質ポリ乳酸フィルムをまた図 5 にキャスト法で作製した多孔質ポリ乳酸フィルムを示す。

熱溶解法で作製した多孔質フィルムは、キャスト法の 1 μm 前後の気泡に比較して大きく、特に PLA 変性 PEG の混練率が 15%以下で作製したものは、3 ~ 6 μm の気泡あり混練率が高くなるにつれて気泡の数が増加している。また混練率が 20%越えるものも 1 ~ 2 μm の気泡になり、大きさのバラツキが大きく特にフィルム表面近傍部と内部の気泡の大きさに違い

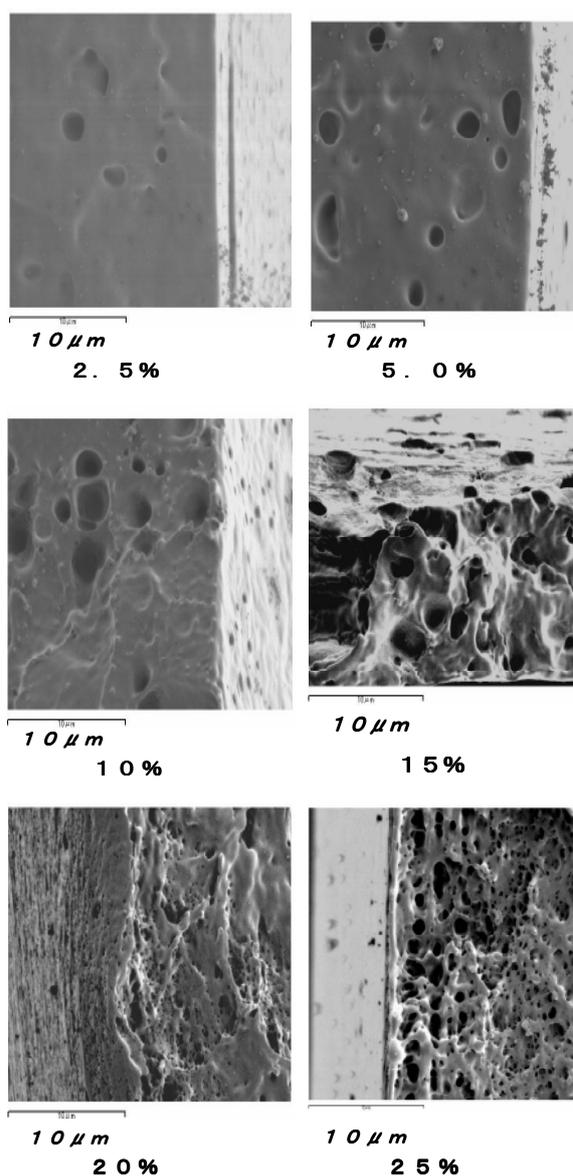


図 4 熱溶解法で作製した多孔質ポリ乳酸

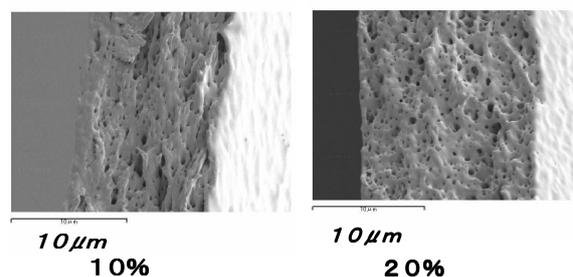


図 5 キャスト法で作製した多孔質ポリ乳酸

が観測で表面近傍部の気泡が大きな傾向である。

軟質フィルムの場合この気泡に PLA 変性 PEG が存在すると考えられるが、PLA 変性 PEG は力学的強度が PLA に比べて低いためフィルム強度は PLA が受け持つことになる。PLA 変性 PEG の混練量が多くなるにつれて初期強度が低下すると考えられる。また PLA 変性 PEG の大きさが約 3 μm より大きい試料 (PLA

変性 PEG の混練率が 15% 以下のフィルム) はその部分に応力集中が大きくなり伸びの低さに現れたと考えられ、PLA 変性 PEG の大きさが約 3 μm より小さい試料 (PLA 変性 PEG の混練率が 20% 以上やキャスト法のフィルム) は応力集中が小さく大きな伸びを示したと考えられる。

混練性について、熔融粘度が急激に低下する混練率が 20% を越えると良くなると考えられる。これは混練率が 20% を越えると PLA 変性 PEG 粒子同士の距離が小さくなり相互作用を起こし粒子が小さくなるためだと考えられる。

3.4 熱溶解混練法による多孔質 PLA フィルムの力学的特性

表 2 に熱溶解混練フィルムとキャスト法による多孔質 PLA フィルムの初期強度、弾性率および伸びを示す。熱溶解混練法による多孔質フィルムは、混練フィルム同様に初期強度および弾性率は混練率が高くなるにつれて低下している。また伸びに関しては混練フィルムで伸びが大きく増加していた混練率が 20% 以上のフィルムでも多孔質フィルムでは伸びが小さなものになった。

表 2 多孔質フィルムの物性値

	初期強度(MPa)	弾性率(MPa)	伸び(%)
T 0%	—	—	—
TT 5%	35.8	1200	20
TT 10%	27.4	1700	15
TT 15%	15.9	1100	7
TT 20%	14.1	1500	3
TT 25%	9.8	1100	2
	初期強度(MPa)	弾性率(MPa)	伸び(%)
CT15%	24.6	1600	72
CT25%	17.1	730	71
CT40%	11.7	400	73

この熱溶解法とキャスト法での多孔質フィルムの伸びに関する違いは混練時の組織構造に起因していると考えられる。キャスト法では溶媒が蒸発していくと溶解度の差から PLA 変性 PEG が約 1 μm 程度のミセルを形成しその周りに PLA が存在している構造をとる。野の構造を維持しながら溶媒がなくなるため PLA 間分子は相互に絡み合った構造を形成しやすく多孔質化したフィルムでも大きな伸びを示すと考えられる。しかし熱溶解法では温度低下による固化過程で融点が高い PLA から球状に固化する過程から始まるため小さな PLA 球状間では分子同士の相互作用が小さく、この球状構造の間に PLA 変性 PEG が存在する構造を形成すると考えられる。混練フィルムの場合、PLA の球状構造間の PLA 変性 PEG が接着剤の役割に働くため混練率の大きな試料では大きな伸びを示したと考えら

れるが、煮沸処理により接着剤の役割を果たしていた PLA 変性 PEG を取り除いたため伸びが小さくなったと考えられる。

4 まとめ

PLA と PLA 変性 PEG を熱混練法で混練し、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た。

- 1, PLA 変性 PEG の PLA の混練を熱溶解法で行い、25% まで PLA 変性 PEG を混練してフィルム成形できた。
- 2, 熱溶解法で混練した軟質フィルムは、混練比にかかわらず透明であり混練比が 20% 以上になると柔軟で伸びの大きなフィルムが作成できた。
- 3, 熱溶解法で作成した多孔質ポリ乳酸で 15% 以下も混練物は約 5 μm 独立気泡の構造を形成しており、それ以上の混練比では、約 1 μm の気泡で構成される構造体を形成した。
- 4, 熱溶解法で作成した多孔質ポリ乳酸の物理的特性は、伸びが小さくもろい特性を有していた。

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)

SPS で作製したアルミドープ酸化亜鉛焼結体の熱電物性

安達 智彦
Tomohiko Adachi

佐々木 宗生
Muneo Sasaki

要旨 アルミニウムをドープした酸化亜鉛（アルミドープ酸化亜鉛）は、高い導電率と高いゼーベック係数を持ち、n 型の熱電材料としての応用に注目されている材料である。しかし熱伝導率が非常に高いために十分な熱電性能を得ることが難しく、将来の実用化には熱伝導率の低減が不可欠となっていた。本研究では、導電率を低下させることなく熱伝導率のみを低減させる目的で、放電プラズマ焼結により焼結体を作製した。得られた焼結体の熱物性および電気物性の評価を行った結果、放電プラズマ焼結で作製したアルミドープ酸化亜鉛において、一般的な常圧焼結では困難であった高導電率と低熱伝導率の両立が可能であることが明らかとなった。

1 はじめに

近年、廃熱を有効利用する目的で、熱電材料による発電（熱電発電）が注目を集めており、実用化に向けて熱心な研究がなされている。熱電発電では、熱エネルギー（温度差）を直接的に電気エネルギーに変えて発電するため、素子構造がシンプルであり小規模な熱源からの発電に適している。しかし、熱電発電の発電効率が他の発電方式に比べて低いために、未だ実用化には至っていない。発電効率を向上するには、素子を構成する p 型および n 型の 2 種類の熱電材料の性能向上が不可欠であり、各方面で精力的に研究がなされている。

優れた熱電材料には、①導電率が高い、②熱伝導率が低い、③ゼーベック係数が高いことの全てを満足することが必要である。これらの特性の間には二律背反的な要素があるために、全てに優れた材料を得ることは容易ではない。しかし近年になって、「コバルト系酸化物」が p 型熱電材料として優れた性能を持つことが明らかになるなど、有望な材料が発見されつつある。一方で、現状の n 型熱電材料の性能は p 型に比べ劣っており、優れた材料の開発が強く望まれている。

アルミニウムをドープした酸化亜鉛（AZO : Aluminum-doped Zinc Oxide : $Zn_{1-x}Al_xO$ ）は、比較的高温域での利用に適した n 型熱電材料として知られている。^{1,2)} AZO は熱電材料として理想的な高い導電率とゼーベック係数を持つものの、熱伝導率が他の材料に比べ極端に高く、総合的に評価すると熱電性能は実用化レベルには届いていない。しかし仮に、この熱伝導率を他の材料並みに低減することができれば、熱電性能は飛躍的に向上し、十分に実用化が見込める材料となる。そのため様々な方法で、AZO 焼結体の熱

伝導率の低減が試みられている。しかし実際には熱伝導率の低減と引き替えに長所である高い導電率が低下するなど、AZO の熱伝導率のみを低減することは容易ではない。そのため、いかにして AZO が本来持つ高い導電率を犠牲にすることなく熱伝導率のみを効率的に低減するかが、AZO の実用化における重要な研究課題となっている。

本研究では、上記の研究課題を解決するために、新規な製造プロセスを採用することにより AZO の性能改善を試みた。そのため、従来の常圧焼結に代わって、放電プラズマ焼結（SPS : Spark Plasma Sintering）を採用した。³⁾ 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ている。SPS では粉末やダイスの自己発熱により直接加熱するために、ヒーターによる間接加熱では達成困難な毎分 100°C 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が長所となっている。この短時間焼結は結晶粒子の粒成長を強く抑制するので、SPS では常圧焼結とは異なる微細組織を持つ焼結体を得られる。

これまでの研究で、SPS により作製した焼結体は常圧焼結よりも低温で緻密化し、同じ相対密度と比較すると SPS の方が小さな結晶粒子で構成されていることが分かっている。^{4,5)} また SPS では、ZnO と Al が反応して生じるスピネル相が生成されにくいことが明らかとなっている（前報：2005 年研究報告書⁵⁾）。本報では、常圧焼結および SPS で作製した AZO 焼結体について、熱電材料としての観点から電気・熱物性を評価し、熱電材料に適した AZO の製造条件について検討した。

2 実験方法

2.1 常圧焼結体およびSPS焼結体の作製

常圧焼結、SPSともに、同じ原料粉末（ZnO粉末に対して γ - Al_2O_3 粉末が1もしくは2wt%になるように粉末を混合）を用いてAZO焼結体を作製した。詳細な作製手順は前報（2005年研究報告書⁵⁾）に記す。なお本報においても前報と同様に、図中では常圧焼結体をPL、SPS焼結体をSPと表記し、前報⁵⁾の表1（SPS）、表2（常圧焼結）を踏襲している。

2.2 焼結体の加工および物理物性の測定

作製したAZO(PL)およびAZO(SP)の物理物性（熱伝導率、導電率）を測定するために、切断、研削、研磨、鏡面研磨等の加工手段により試験片を作製した。導電率は四端針法により、熱伝導率はレーザーフラッシュ法により測定した。

なお焼結体の相対密度の測定、結晶構造の同定、電子顕微鏡による微細組織の観察についての詳細は、前報（2005年研究報告書⁵⁾）に記す。

3 結果と考察

3.1 常圧焼結体の熱伝導率

図1に様々な焼結条件で作製したAZO(PL)の相対密度(x軸)に対する熱伝導率(y軸)のプロットを示す。その結果、常圧焼結では熱伝導率と焼結体の緻密さ（相対密度）にはほぼ比例関係があり、 Al_2O_3 の添加量が1%でも2%でも熱伝導率の変化に差は見られなかった（P1=P2）。

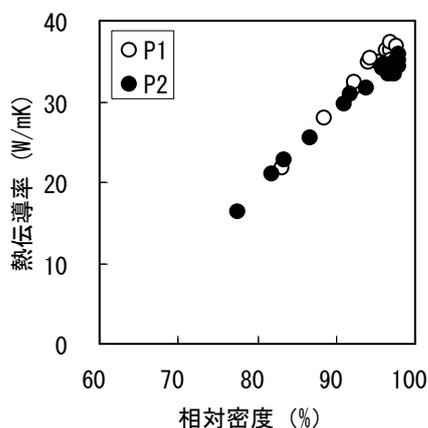


図1 AZO常圧焼結体の相対密度に対する熱伝導率（P1：1wt% Al_2O_3 、P2：2wt% Al_2O_3 ）

熱電材料では熱伝導率を低減させると熱電性能が向上することから、焼結体の相対密度を下げる（気孔を導入）ことは熱電性能の向上に効果的であり、仮に相対密度を80%まで低減できれば熱伝導率を半減できる（他のパラメーターに変動が無ければ、熱電性能は2倍）ことが示唆された。

3.2 常圧焼結体の導電率

図2に様々な焼結条件で作製したAZO(PL)の相対密度(x軸)に対する導電率(y軸)のプロットを示す。その結果、導電率も焼結体の緻密さ（相対密度）に強く依存すること、 Al_2O_3 の添加量が1%でも2%でも導電率に明確な差が見られないこと（P1=P2）が明らかとなった。

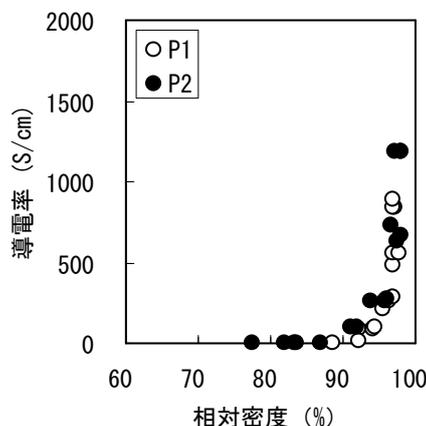


図2 AZO常圧焼結体の相対密度に対する導電率（P1：1wt% Al_2O_3 、P2：2wt% Al_2O_3 ）

常圧焼結では導電率は相対密度90%で発現し、緻密になるほど急激に導電率が高くなることが分かった。このことから導電率が高いAZO焼結体を得るには、緻密な焼結体すなわち厳しい焼結条件（高温、長時間保持）が必要であることが示唆された。また注意すべき点として、常圧焼結により低熱伝導率を実現する場合、焼結体中のわずかに10%の気孔（気孔率=100%-相対密度%）がAZOの高導電率という長所を失わせることが分かった。

3.3 常圧焼結における気孔の役割

図1、2の結果から、常圧焼結では単純な相対密度の低減では、熱伝導率の低減の面では効果があるものの、導電率の大幅な低下というマイナスも招く結果となり、総合的な熱電性能として見ると有効でないことが分かった。その理由として、相対密度の低下すなわち焼結体内部に気孔が導入されると、導入された気孔が熱の流れる経路（熱伝導率）だけでなく電気の流れる経路（導電率）をも阻害しているためであると考えられる。

3.4 SPS焼結体の熱伝導率

図3に様々な焼結条件で作製したAZO(SP)の相対密度に対する熱伝導率のプロットを示す。SPSについても、相対密度が低下し焼結体内部に気孔が導入されるにつれて、直線的ではないものの熱伝導率が低下することが分かった。

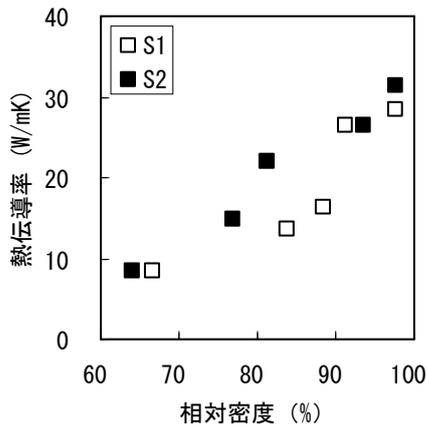


図3 AZO SPS 焼結体の相対密度に対する熱伝導率 (S1 : 1wt%Al₂O₃、S2 : 2wt%Al₂O₃)

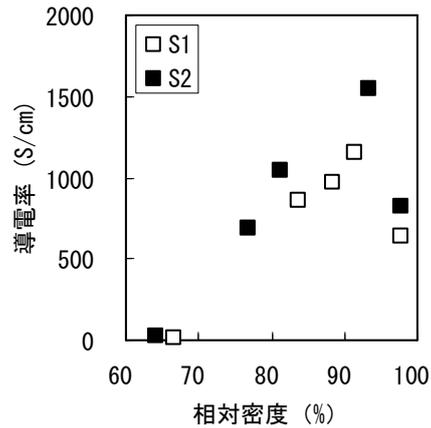


図4 AZO SPS 焼結体の相対密度に対する導電率 (S1 : 1wt%Al₂O₃、S2 : 2wt%Al₂O₃)

また全体的に、同じ相対密度で比較すると、常圧焼結体に比べて SPS 焼結体の熱伝導率が低くなる傾向が見られた (SP < PL)。この理由として、前報で明らかにした常圧焼結と SPS での結晶粒子の大きさの違いが影響しているものと考えられる。一般に、他の条件が同じであれば、結晶粒子が小さくなり結晶粒界の数が多くなると、粒界での熱 (フォノン) 散乱が増え、熱伝導率が低下することが知られている。本研究でも、相対密度 98% 同士で熱伝導率を比較すると、SPS 焼結体 (平均粒子径 0.68 μm) が常圧焼結体 (同 2.84 μm) よりも低い熱伝導率を示し、このことを裏付ける結果が得られている。

3.5 SPS 焼結体の導電率

図 4 に様々な焼結条件で作製した AZO(SP) の相対密度に対する導電率のプロットを示す。常圧焼結の結果 (図 1) と異なり、SPS では相対密度が 80~90% 程度において高い導電率を示し、より緻密になると導電率が低下することが明らかとなった。常圧焼結体では相対密度が 80~90% の範囲でほぼ導電率がゼロである一方で、SPS 焼結体がこの密度範囲で常圧焼結体の導電率の最大値を超える高い導電率を持つことが分かり、SPS 焼結体の特異性が顕著となっている。また Al₂O₃ の添加量が多い方が高い導電率を示している点 (S2 > S1) についても、常圧焼結における導電率の変化 (P1 = P2) と異なっている。

この結果は、SPS で作製した AZO 焼結体において、導電率を低下させることなく (むしろ増加する)、相対密度を低減させることができることを示唆している。現状ではこの相対密度の低減は 10~20% とわずかではあるものの、熱伝導率は最大で半減近くまで低下しており、SPS が AZO 熱電材料の製造方法として有望であることを意味している。

3.6 スピネル相生成の影響

常圧焼結と SPS で AZO 焼結体の導電率が全く異なる挙動を示す理由は、単純に相対密度の高低だけでは説明することができない。そこで結晶学的な見地から検討を行った。

図 5 に常圧焼結 (焼結温度 1000、1200、1400°C) および SPS (800、1000、1100°C) で作製した AZO 焼結体の XRD チャート (2θ = 30~40°、y 軸方向に拡大) を示す。いずれの回折パターンにおいても ZnO に由来するピークが見られ、全ての焼結体において ZnO 相が支配的であることが分かった。一方で、Al₂O₃ を添加すると 31° および 37° 付近にスピネル相 (ZnAl₂O₄ : ZnO と Al₂O₃ が反応して生成) に由来する小ピークが現れた。常圧焼結では、焼結温度 1000°C で既にスピネル相の明確なピークが見られることから、スピネル生成反応が 1000°C 以下で進行することが示された。一方の SPS では、焼結温度 1000°C では明瞭なスピネル相のピークはなく 1100°C でピークが現れることから、この間の温度域でスピネル相の生成が進むものと考えられる。

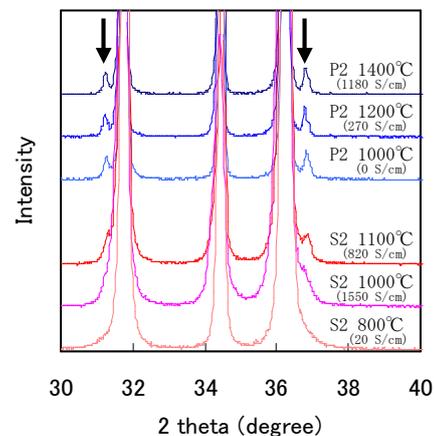


図5 常圧焼結と SPS で作製した AZO 焼結体の XRD チャート (↓ : スピネル相のピーク)

一般に AZO では ZnO に固溶した Al によって導電性が発現する。そのため導電率を向上させるには、添加した全ての Al_2O_3 が固溶することが望ましい。一方で一部の Al_2O_3 は ZnO と反応してスピネル相を生成するが、この Al については導電率に寄与しない。従って他の条件が同じという前提で同じ量の Al_2O_3 を添加した場合に、スピネル相が生成するものとししないものを比較すると前者の導電率が低くなると予想される。SPS 焼結体にこの説明を当てはめると 1100°C が前者に 1000°C が後者に相当する。実際の実験結果と照らし合わせると、相対密度が低い 1000°C の方が 2 倍近く高い導電率を示しており、スピネル相の生成が導電率に大きく影響していると考えられる。

これらの結果から、導電率が高い SPS 焼結体を作製するには、スピネル相の生成を抑制しながら相対密度を高くすることが有効であると考えられる。

4 まとめ

本研究では、熱電材料としての利用を目的として、SPS と常圧焼結で作製した AZO 焼結体について熱および電気物性を評価し、以下の知見を得た。

常圧焼結では、単純な相対密度を低減するだけでは、高導電率を維持したまま熱伝導率のみを低減することは容易ではないことが明らかとなった。そのため、常圧焼結で AZO を作製する場合には、厳しい焼結条件で緻密な焼結体を作製することが有効であることが示唆された。

SPS では、スピネル相の生成を強く抑制した AZO 焼結体を作製でき、非常に高い導電率を実現できることが明らかとなった。この時、SPS 焼結体は内部に 10% 程度の気孔（相対密度 90%）を有するために、熱伝導率も低くできることが分かった。このことは SPS を採用すると、常圧焼結では困難であった高導電率と低熱伝導率の両立が可能になることを示しており、熱電性能の飛躍的な向上に期待が持てる。

今後は、更なる SPS 条件の最適化を行い、熱電性能の評価を行う必要がある。また、常圧焼結、SPS ともに AZO 焼結体内部で起こっている物理現象のメカニズムを解明することも課題である。

謝辞

本研究は大阪大学産業科学研究所 関野徹先生との共同研究により行われました。ご指導を頂きました関野徹先生ならびに研究室の皆様へ謝意を表します。

参考文献

- 1) M.Ohtaki, *J.Appl.Phys.* **79**, 1816-18 (1996)
- 2) T.Tsubota, *J.Mater.Chem.*, **7**, 85-90 (1997)
- 3) 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ッシング-, (株)TIC (1998)
- 4) 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)

超臨界流体による廃棄資源の 有用化合物への変換

超臨界アルコールによるセルロースの可溶化技術の開発

上田中 隆志*
Takashi Kamitanaka

要旨 超臨界アルコール中におけるセルロースの分解反応について検討を行った。超臨界メタノール、エタノールおよび2-プロパノール中における反応について検討を行ったところ、超臨界2-プロパノール中における反応速度が最も速かった。また、アルコール-水混合溶媒はさらに高い分解能力をもつことが分かった。エタノール-水混合溶媒を用いた場合、水の添加量を30%(vol./vol.)以上にした場合に、反応後の固形成分が殆ど確認されなかった。

1 はじめに

化石燃料の枯渇が深刻な問題となっており、これまで化石燃料に頼ってきた化学製品を天然物由来のもので代替しようとする試みが行われている。セルロースは植物が生産する重要な天然由来化合物のひとつであり、石油の代替資源となる可能性を秘めている。たとえば、セルロースを生体触媒によりグルコースに分解し、発酵によりエタノールを得ることが可能であり、このエタノールは燃料として利用が可能である¹⁾。

近年、超臨界流体によるセルロースの加水分解反応についても検討が行われている。高い酸性度を持つ亜臨界水または超臨界水によりセルロースを加水分解することで、グルコースが得られることが報告されている²⁾。また、さらに脱水反応が進行して、医薬の原料として利用できるレボグルコサン(1,6-無水グルコース)が得られることも知られている²⁾。この結果は、超臨界流体を用いることにより、豊富に存在する天然資源を付加価値の高い化合物へ転換できることを示している。

筆者は前年度までに、超臨界流体により廃棄資源から有用化合物を得ることを目的として、超臨界アルコールによるセルロースの反応について検討を行った。いくつかのアルコールを超臨界流体として用いたところ、2-プロパノールがセルロースに対して高い分解能力を示すことが分かった。しかし、数時間反応を行っても固形成分がなくなることは無かった。そこで、本年度はセルロースを完全分解(完全に可溶化)することを目的として、有効な反応系の探索を行ったので報告する。

* 機能材料担当

2 実験操作

2.1 試料

セルロースはメルク社製 Cellulose[®] Avicel[®] (微結晶粒径 20~100 μm) を乾燥機で乾燥した後、デシケーター内で保管したものを用いた。アルコールは市販のものを精製することなく用いた。水は蒸留水を用いた。

2.2 反応装置

反応は SUS316 製回分式反応容器(容量 50 ml) を用いた。この容器の出口に圧力計、安全弁およびバルブを装備した。このバルブに配管を接続することで、内部を不活性ガス雰囲気に変換できるようにした。パッキンには反応容器と同一素材である SUS316 を用いた。昇温にはバンドヒーターを用いた。容器の概略図を図1に示す。

2.3 反応

秤量したセルロース約 0.1 g とアルコールまたは、あらかじめ所定の混合比に調製したアルコール-水混合溶媒を所定量反応容器に入れた。反応容器を閉じ、反応容器内の空気を窒素ガスで置換した。反応容器にバンドヒーターを取り付け昇温した。反応温度に達した時点を開始時間とし、所定時間保持した。所定時間を経過した時点で、ヒーターの電源を切り、空冷により反応容器を冷却することで、反応を停止させた。室温付近に冷却後、反応容器の内容物を取り出し、固形成分および

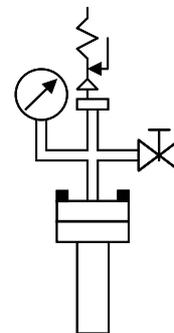


図1 反応容器
(容量 50 ml, SUS316)

液体成分をメンブランフィルター（PTFE製、孔径0.2 μm）で分離した。固形成分を乾燥機で乾燥した後秤量した。

3 結果と考察

3.1 超臨界アルコール中でのセルロースの反応

アルコールとしてメタノール、エタノールおよび2-プロパノールを用いて、セルロースの反応について検討した。その結果を表1に示す。

表1 各種超臨界アルコールによるセルロースの反応

アルコール	メタノール	エタノール	2-プロパノール
固形成分 (mg)	51	44	28

反応条件：セルロース 100 mg, アルコール 20 ml, 温度 300°C, 1時間

表1に示すように、反応後の固形成分の重量はメタノール>エタノール>2-プロパノールの順であった。したがって、2-プロパノールがセルロースに対して高い分解能力を持っていることがわかる。この結果は前年度の容量3 mlの小型容器を用いた場合と同様の傾向であった。

3.2 分解性向上の検討

先述のとおり、超臨界アルコールによる処理では、反応時間を延長しても固形成分が残留する。一方、超臨界水を用いる方法では、固形物は残らず、完全に可溶化することが報告されている。これは、超臨界水が高い酸性度をもつため、超臨界水自身が酸触媒として働き、加水分解を促進したためであると考えられる。一方、超臨界アルコールを用いる本反応では、アルコールが加溶媒反応の試薬として働いていると考えられるが、超臨界アルコールは水に比べて酸性度が低いいため、反応試薬としてセルロースを攻撃しにくく、加溶媒分解反応が遅かったと考えられる。よって、未反応のセルロースが長時間、高温下に置かれたため炭化などの副反応が進行し、固形物として残留した可能性が考えられる。

そこで、超臨界アルコールによるセルロースの加溶媒分解反応を促進する目的で、様々な添加物による反応の促進を考えた。候補としては塩酸などのBronsted酸触媒の添加が容易に想定されるが、反応後の中和処理が必要になるとともに、反応中の反応容器へのダメージが考えられるため、酸の添加は避けることにした。

近年、水とアルコールが分子レベルで特異な構造を形成することが報告されている³⁾。よって、この特異な構造により、高い反応性を期待できると考えた。そこで、アルコールへ水を添加し、セルロースの分解反応を試みた。エタノールに10 vol.%の水を添加して、同様の反応を行ったところ、水未添加の場合（固形物残量44%）に比べて、高い分解率（16%）を得るこ

とができた。

エタノール中でのセルロースの分解反応における水の添加量の影響について検討を行った結果を図2に示す。

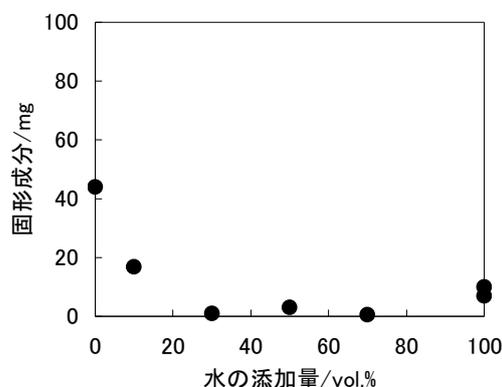


図2 超臨界エタノール-水混合溶媒によるセルロースの分解（反応温度 300°C, 溶媒 20 ml, 反応時間 1時間）

水の添加量の増加とともに固形成分の量が減少することが分かる。また、水100%の場合に比べて、アルコールが存在する場合に固形成分の量が少ないことがわかる。これらの結果より、本反応は300°Cの同一温度において、エタノール-水混合溶媒が、超臨界エタノールだけでなく高温水に比べても、加溶媒分解に対して適した溶媒であると言える。

4 まとめ・展望

超臨界アルコールによるセルロースの加溶媒分解反応について検討を行った。反応後の固形成分の量を比較したところ、アルコールのみ用いた場合に比べて、アルコールに水を添加した場合に固形成分の量が少なかった。

近年、超臨界アルコール中において無触媒で特異な有機反応が起こることが報告されている⁴⁾。しかし、その種類は未だ少なく、さらに多くの反応が起こる可能性がある。今後、この魅力にあふれた超臨界アルコールを用いた新たなプロセスの開発を行う予定である。

参考文献

- 1) T. Adschiri, S. Hirose, R. Malaluan, K. Arai, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1993**, 26, 676.
- 2) S. Saka, T. Ueno, *Cellulose*, **1999**, 6, 177;
- 3) T. Arita, K. Nakahara, K. Nagami, O. Kajimoto, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 1083.
- 4) T. Kamitanaka, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1429.

MR イメージングのための造影剤とバイオ測定技術の開発

白井 伸明*
Nobuaki Shirai

岡田 俊樹*
Toshiki Okada

平尾 浩一*
Koichi Hirao

遠山 育夫**
Ikuo Toyama

犬伏 俊郎**
Toshiro Inubushi

田口 弘康**
Hiroyasu Taguchi

要旨 現在、胚性幹細胞 (ES 細胞)、骨髄幹細胞、神経幹細胞など多数の幹細胞が分離され、それらから分化させた細胞を生体に投与する細胞治療法の研究が進んでいる。こうした新しい治療法を安全にかつ正確に遂行するには、移植した細胞が目的の位置に存在することを非侵襲的に観察する技法が必須となる。そこで、MR イメージングにより安全な移植細胞の追跡法に利用できる化合物の合成とこれを利用した動物個体における細胞位置の画像化技術の開発を行い、培養細胞に添加することで細胞へ容易に取り込みを確認した。結果、ネズミをモデル動物とした細胞移植後に MR 画像化することに成功した。

1 はじめに

近年、核磁気共鳴 (MR) 画像装置の普及が進み、医療診断や研究開発に利用されることが多い。MR 画像診断は、ポジトロンエミッショントモグラフィ (PET) による画像診断とともに、ヒトを傷つけることなく体内を観察できることから、ヒトにやさしい低侵襲医療へ大きく貢献できるものと期待されている。従来の MR 画像は、プロトンから得られる信号を画像化することにより、高感度・高分解能でヒト体内の微細構造を描出してきた。PET 画像診断などに比較すると、より高分解能で構造のよくわかる画像が得られることが、MR 画像診断の利点である。しかしながら、特定の組織や細胞を検出したり、PET 画像診断のような機能解析を行うことは困難であった。最近、MR 装置の進歩と MR イメージング用造影剤の研究が進み、上記の欠点を克服する MR 画像技術が開発され、MR 画像診断に新たな可能性が生まれつつある。とくに、MR 画像による移植細胞の追跡法について新しい MR 画像診断法の実用化がのぞまれている。

従来より細胞移植技術は骨髄移植などで実用化されている。これに加えて最近では、再生医療の進歩により胚性幹細胞 (ES 細胞)、骨髄幹細胞、神経幹細胞、間葉系幹細胞などやそれから分化させた細胞を生体に投与する細胞治療法の研究が急速に進んでいる。こうした新しい治療法を安全にかつ正確に遂行するには、移植した細胞の動態や生死・機能を非侵襲的に観察する技法が必須となる。しかし、これまで移植された細胞の動態を *in vivo* で追跡することは困難であっ

た。最近、超常磁性酸化鉄 (SPIO) などの造影剤を用いることで、MR 画像法による移植細胞の追跡技術が格段に進歩した。この技術は、MR トラッキング技術と呼ばれている。

2 実験材料と方法

2.1 新規細胞追跡試薬の設計と合成

MRI は生体内の水分子の水素原子核に由来する MR 信号を検出し、その強度を平面の位置情報に対応して画像化したものであり、その強度は水分子の濃度に比例する¹⁾。また、MR 信号は緩和時間とも呼ばれる信号の生成や消滅過程に関連するパラメーターにも依存する¹⁾。SPIO は強力に T2 緩和時間を短縮するために周囲の水プロトンの信号強度が減少し、MRI では黒く見える¹⁾。その性質を利用して、これまでに SPIO の Feridex や Resovist が陰性造影剤として用いられてきた²⁾⁻¹²⁾。しかしながら、SPIO は MRI の陰性造影剤として強力な陰性造影効果を生み出す反面、他の信号を減弱・消失させる¹⁾。また細胞の死後も比較的長期的に細胞外にとどまるなどの問題点も多い¹⁾。そこで、SPIO に代わる MR 細胞追跡用の新しい陽性造影剤の開発が強く望まれている。そこで本研究では、¹⁹F をターゲットとした MR トラッキング用の新しい細胞標識マーカーの開発を目指して研究を行った。

合成は、ポリリジンを用いてペプチドを構成するアミノ酸のアミノ基にフッ素原子を結合させる方法を行った。化合物の名称は、便宜上下記のように示す。分子量 (MW) の表記は化合物全体の MW ではなく、使用した原料の poly-L-lysine を示す。lysine の側鎖に存在するアミノ基を p - トリフルオロメトキシベ

* 滋賀県工業技術総合センター 機能材料担当

** 滋賀医科大学

ンジル(「CF₃」と略す場合がある)や FITC で修飾した。

(i) PLK-CF₃ MW 1000 ~ 4000

PLK (MW 1000-4000) にアミノ基を p - トリフルオロメトキシベンジルで修飾

(ii) PLK-CF₃ MW 5000 ~ 15000

PLK (MW 5000-15000) にアミノ基を p - トリフルオロメトキシベンジルを修飾

(iii) PLK-CF₃ MW 15000 ~ 30000

PLK (MW 15000-30000) にアミノ基を p - トリフルオロメトキシベンジルを修飾

(iv) PLK-CF₃ + FITC MW 1000-4000 + FITC

(i) に、さらアミノ基の残りに蛍光ラベル化剤 FITC(Fluorescein-4-isothiocyanate)で修飾

化合物の構造は、核磁気共鳴装置(磁場強度: 6.34 tesla、開口径: 5.4 cm、JNM-GX 270、JEOL 社製)により、¹H の核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance; NMR)スペクトルにより確認した。また、¹⁹F の NMR スペクトルから、¹⁹F の信号の強度を測定した。さらに、¹⁹F と FITC の修飾割合と水への溶解度の関係を調べた。

2.2 培養細胞への標識

培養細胞

培養細胞はアストロサイト(ATCC; CRL-2541)およびミクログリア(ATCC; CRL-2468)のセルラインを用いた。アストロサイトのセルライン(ATCC; CRL-2541)は、生後 8 日のマウスの小脳に由来し、いくつかの短い突起を持っている不死化された接着系細胞である。培養液は、4 mM L-glutamine, 1.5 g/L sodium bicarbonate, 4.5 g/L glucose を添加した Dulbecco 's modified Eagle 's medium (DMEM; Gibco BLR, UK) を基本培地とし、10% normal calf serum (Dainippon Pharm Co., Osaka, Japan) と抗生物質(penicillin と streptomycin; Nacalai Co., Osaka, Japan)を加えた。37、5% CO₂ 環境下で培養した。

ミクログリアのセルライン(ATCC; CRL-2468)は、生後 10 日のマウスの脳に由来し、食作用活性を示す不死化された接着系細胞である。培養液は、4 mM L-glutamine, 1.5 g/L sodium bicarbonate, 4.5 g/L glucose を添加した Dulbecco 's modified Eagle 's medium を基本培地とし、20% LADMAC conditioned Media (produced from the LADMAC cell line (CRL-2420), 10% normal calf serum と抗生物質(penicillin と streptomycin)を加えた。37、5% CO₂ 環境下で培養した。

標識した細胞の FITC の局在

標識した化合物が細胞内に存在するのか、または細胞膜に結合しているかを蛍光顕微鏡で判別することは、困難である。そのため、Z 軸上の分解能が高く、染色された物質の局在を知ることができる共焦点レーザースキャン顕微鏡(LSM 510 META, ZEISS 社製)による観察を行った。

アストロサイトおよびミクログリアを 35 mm glass base (12) dish (Asahi Techno Co., Tokyo, Japan) に 70 ~ 80% コンフルエントとなるように培養した。PLK-CF₃ MW 1000-4000 + FITC を蒸留水に 2 mg/ml の濃度になるように溶解した。ついで、アストロサイトおよびミクログリアの培養液に 20 mg/ml の濃度に溶解し、各細胞の培養 dish の培養液と置換した。液量は 2 ml とした。その後、37、5% CO₂ 環境下で培養した。

投与 22 時間後に、取り込まれなかった化合物を除くため培養液を吸取り、細胞を 2 ml の生理食塩水加 10 mM リン酸緩衝液(pH 7.4; PBS(-))で 3 回洗浄した後、4%パラホルムアルデヒドを加えた 0.1 M リン酸緩衝液(pH 7.4)を 2 ml 加え、室温で 10 分間固定した。固定後に固定液を吸い出し、2 ml の PBS(-)で 3 回洗浄した。乾燥を防ぐために dish 内を 1 ml の PBS(-)で満たし、共焦点レーザースキャン顕微鏡で観察した。

最適投与条件の検討

PLK-CF₃ MW 1000-4000 の最適投与条件を調べるための方法として ¹⁹F の簡便な定量法がないため間接的な方法ではあるが、修飾した FITC を追跡することにより検討した。

投与濃度は、5、10、20、40、80、160 mg/ml とした。投与濃度の検討における投与時間は、アストロサイトでは 36 時間、ミクログリアでは 16 時間とした。投与時間の検討では、投与濃度を 20 μg/ml と一定とし、アストロサイトの場合は、2、4、8、24、45 時間、ミクログリアは 2、4、10、24、48 時間とした。

アストロサイトあるいはミクログリアを 35 mm glass base (12) dish (Asahi Techno Co., Tokyo, Japan) に 70 ~ 80% コンフルエントとなるように培養した。PLK-CF₃ MW 1000-4000 + FITC を蒸留水に 2 mg/ml の濃度になるように溶解した。ついで、アストロサイトおよびミクログリアの培養液に 20 μg/ml の濃度に溶解し、各細胞の培養 dish の培養液と置換した。液量は 2 ml とした。その後、37、5% CO₂ 環境下で培養した。

一定時間培養した後、培養液を吸取り細胞を 2 ml の生理食塩水加 10 mM リン酸緩衝液(pH 7.4; PBS(-))で 3 回洗浄した。ついで細胞を dish に固定することを目的として、室温で 30 分乾燥させた。その後、2 ml の PBS(-)を加えて細胞を 20 分間浸した。20 分後に PBS(-)を吸い出し、4%パラホルムアルデヒドを加え

た 0.1M リン酸緩衝液 (pH 7.4) を 2 ml 加え、室温で 10 分間固定した。固定後に固定液を吸い出し、2 ml の PBS(-) で 3 回洗浄した。乾燥を防ぐために dish 内を 1 ml の PBS(-) で満たし、倒立型蛍光顕微鏡高感度冷却 CCD カメラシステム (IX 70, OLYMPUS 社製) で観察した。取り込み用ソフトウエア (Meta Morph) を用いて、同一視野における明視野の微分干渉画像と FITC 画像をコンピュータに取り込んだ。FITC 画像は蛍光強度を比較するために、光の照射時間と画像の階調 (画像の濃淡) を一定にした。さらに、明視野の画像上に FITC の画像を重ね合わせた画像 (overlay images) も取り込んだ。

取り込んだ画像は、Adobe Photoshop® 6.0 と Scion Image を用いて画像解析を行い、細胞面積あたりの蛍光強度を次の式を用いて数値化した。

$$\text{蛍光強度} = (\text{蛍光粒子の面積}) \times (\text{蛍光強度}) / (\text{細胞面積})$$

標識持続時間の検討

標識持続時間を検討する方法として、PLK-CF₃ MW 1000-4000 + FITC で標識したアストロサイトの蛍光が消失するまで追跡した。投与条件は、投与時間を 24h、投与濃度 40 μg/ml とした。

アストロサイトを 60 mm culture dish (Asahi Techno Co., Tokyo, Japan) に 70~80% 飽和状態となるように培養した。2 皿のアストロサイトを 1 組とし、実験を行った。PLK-CF₃ MW 1000-4000 + FITC を蒸留水に 2 mg/ml の濃度になるように溶解した。ついで、アストロサイトの培養液に 40 μg/ml の濃度に溶解し、アストロサイトの培養 dish の培養液と置換した。液量は 4 ml とした。その後、37 °C、5% CO₂ 環境下で培養した。

投与 24 時間後に、取り込まれなかった化合物を除くため、4 ml の PBS(-) で 3 回洗浄した後、4 ml の新しいアストロサイト培養液を入れた。1 組のアストロサイトのうち、1 dish は蛍光観察用とし、別の dish は継代用に供した。蛍光観察用 dish は、固定操作は行わず、倒立型蛍光顕微鏡を用いて、同一視野における明視野の位相差観察画像と FITC の画像をコンピュータに取り込んだ。このデータを投与 1 日目のデータとして記録した。

継代用 dish は、4 ml の PBS(-) で 1 回洗浄した後、1 ml の 0.125% トリプシン溶液 (Nacalai, Osaka, Japan) を加え、37 °C、5% CO₂ 環境下に 1 分間静置した。ついで、ピペッティングで細胞を遊離し、1 ml のアストロサイト培養液の入った 15 ml の遠心管にトリプシン液とともに細胞を回収した。1000 g で 1 分間遠心し、細胞を沈殿させた後、上清を吸引除去した。3 ml の培養液を加え、ピペッティングで細胞を混和した後、50 μl をとり、2% トリパンブルーを等量加えて、細胞計算盤で細胞数を計測した。遠心管の細胞は、細

胞数を 1 dish あたり 1×10^5 となるように、培養液を 4 ml 入れた 2 皿の 60 mm dish に継代培養した。

投与 4 日後 (継代 3 日後)、投与 7 日後、投与 10 日後、投与 12 日後に同様の操作を行い、画像データを記録した。

2.3 NMR 装置による PLK-CF₃ の ¹⁹F 信号の測定

高分解能の NMR 装置を用いて、PLK-CF₃ MW 1000-4000 による ¹⁹F 信号の検出感度の検定を行った。はじめに、溶液中の化合物の ¹⁹F 信号の測定を行った。化合物を蒸留水に 4 mg/ml となるように溶解した後、この溶液を 1/10 (400 μg/ml)、1/100 (40 μg/ml) に希釈した溶液を作製した。NMR の測定には作製した溶液を 200 μl 用いた。測定溶液中に存在する化合物の量は、それぞれ、800 μg、80 μg、8 μg であった。ついで、標識したアストロサイト内から検出される ¹⁹F 信号の測定を下記の 2 つの方法を用いて行った。

第一の方法として、細胞を破砕し PLK-CF₃ MW 1000-4000 を細胞外に取り出し、¹⁹F 信号 NMR を測定した。100 mm culture dish (Corning, NY, USA) にアストロサイトを 70~80% コンフルエント (約 1.5×10^6 個) となるように 2 つの dish に培養した。PLK-CF₃ MW 1000-4000 + FITC を蒸留水に 8 mg/ml の濃度になるように溶解した。ついで、アストロサイトの培養液に 40 μg/ml の濃度に溶解し、アストロサイトの培養 dish の培養液と置換した。液量は 10 ml とした。その後、37 °C、5% CO₂ 環境下で培養した。

投与 27 時間後に、取り込まれなかった化合物を除くため、1 dish あたり、10 ml の PBS(-) で 3 回洗浄した。さらに、2 ml の 0.125% トリプシン溶液により細胞を dish から回収した後、37 °C、5% CO₂ 環境下に 1 分間静置した。ついで、ピペッティングで細胞を遊離し、2 ml のアストロサイト培養液の入った 50 ml の遠心管にトリプシン液とともに細胞を回収した。ついで、ピペッティング操作で細胞と溶液を混和した後、50 μl をとり、2% トリパンブルーを等量加えて、細胞計算盤で細胞数を計測した。遠心管の細胞は 1000 g で 1 分間遠心し、細胞を沈殿させた後、上清を吸引除去した。遠心管内に残った細胞に 100 μl の D₂O を加えピペッティングにより溶解した。NMR おいて測定できる溶液は沈殿物がない均一な溶液であることが望ましいため、アストラソン超音波細胞破砕装置 (Misonix Inc., NY, USA) で 10 秒 × 30 回処理し、細胞を破砕し細胞抽出液を作製した。細胞抽出液を NMR 管に移した後、約 200 μl の D₂O を加え、NMR 装置で ¹⁹F 信号を測定した。

第二の方法として、細胞を破砕せず、寒天溶液を用いて細胞を固め、細胞内に存在する ¹⁹F 信号を NMR 測定した。具体的には、100 mm culture dish にアストロサイトを 70~80% コンフルエント (約 1.5×10^6 個) となるように 4 つの dish に培養した。PLK-CF₃

MW 1000-4000 + FITC を蒸留水に 8 mg/ml の濃度になるように溶解した。ついで、アストロサイトの培養液に 40 μ g/ml の濃度に溶解し、アストロサイトの培養 dish の培養液と置換した。液量は 10 ml とした。その後、37 $^{\circ}$ C、5% CO₂ 環境下で培養した。また、陰性コントロールとして、非投与の dish を 1 皿用意した。

投与 27 時間後に、取り込まれなかった化合物を除くため、4 ml の PBS(-) で 3 回洗浄した後、2 ml の 0.125% トリプシン溶液を加え、37 $^{\circ}$ C、5% CO₂ 環境下に 1 分間静置した。ついで、ピペッティングで細胞を遊離し、2 ml のアストロサイト培養液の入った 50 ml の遠心管にトリプシン液とともに細胞を回収した。ついで、ピペッティング操作で細胞と溶液を混和した後、50 μ l をとり、2% トリパンブルーを等量加えて、細胞計算盤で細胞数を計測した(1 dish あたり、約 2 $\times 10^6$ 個)。遠心管の細胞は 1000 g で 1 分間遠心し、細胞を沈殿させた後、100 μ l の PBS(-) を加えピペッティングにより細胞を混和し、さらにあらかじめ温めておいた 100 μ l の 2% 寒天溶液と混合した。寒天が凝固する前に 200 μ l 用のガラス毛細管に充填した。また、陽性コントロールとして PLK-CF₃ を蒸留水に 4 mg/ml となるように溶解した溶液 100 μ l を等量の寒天溶液と混合した後、充填した。NMR 管内を一定量の D₂O で満たし、一端を封じた毛細管を挿入した後、NMR 装置で ¹⁹F 信号を測定した。

2.4 動物への標識細胞の移植と MRI 装置による PLK-CF₃ の ¹⁹F 信号の測定

MRI 装置では細胞を破砕せず、寒天溶液を用いて細胞を固め、細胞内に存在する ¹⁹F 信号を測定した。

100 mm culture dish にアストロサイトを 70~80% コンフルエント(約 1.5 $\times 10^6$ 個)となるように 4 つの dish に培養した。PLK-CF₃ MW 1000-4000 + FITC を蒸留水に 8 mg/ml の濃度になるように溶解した。ついで、アストロサイトの培養液に 40 μ g/ml の濃度に溶解し、アストロサイトの培養 dish の培養液と置換した。液量は 10 ml とした。その後、37 $^{\circ}$ C、5% CO₂ 環境下で培養した。また、陰性コントロールとして、非投与の dish を 1 皿用意した。

投与 28 時間後に、取り込まれなかった化合物を除くため、4 ml の PBS(-) で 3 回洗浄した後、2 ml の 0.125% トリプシン溶液を加え、37 $^{\circ}$ C、5% CO₂ 環境下に 1 分間静置した。ついで、ピペッティングで細胞を遊離し、2 ml のアストロサイト培養液の入った 50 ml の遠心管にトリプシン液とともに細胞を回収した。ついで、ピペッティング操作で細胞と溶液を混和した後、50 μ l をとり、2% トリパンブルーを等量加えて、細胞計算盤で細胞数を計測した(1 dish あたり、約 2 $\times 10^6$ 個)。遠心管の細胞は 1000 g で 1 分間遠心し、

細胞を沈殿させた後、200 μ l の PBS(-) を加えピペッティングにより細胞を混和し、さらにあらかじめ温めておいた 200 μ l の 2% 寒天溶液と混合した。寒天が凝固する前に測定用ガラスチューブに充填した。陽性コントロールとして、PLK-CF₃ を蒸留水に 8 mg/ml となるように溶解した溶液 200 μ l を等量の寒天溶液と混合した後、測定用ガラスチューブに充填し、動物実験用の MRI 装置(磁場強度: 7 Tesla、開口径: 40 cm、INOVA-300 Varian 社製)で ¹⁹F の信号を測定した。

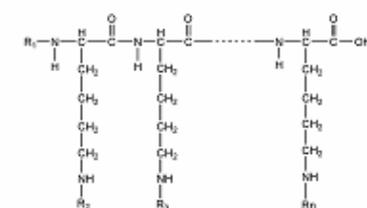
つぎに 600 万個のアストロサイトを同様に処理してガラス管に詰めた。このガラス管を寒天で固めた模擬組織に刺して、動物実験用の MRI 装置で ¹⁹F の信号を測定し、画像化の予備実験を行った。

マウスへの移植実験は、以下のように行った。上記と同様に 200 万個のアストロサイトを回収後、1000 g で 1 分間遠心し、細胞を沈殿させた後、100 μ l の PBS(-) を加えてピペッティングにより細胞を混和した。ついで、100 μ l の Cellmatrix (Nitta-gelatin Co., Osaka, Japan) を加え、細胞をゲルに包んだ。ペントバルビタールで麻酔したマウスの頭皮をメスで切開した。頭蓋骨を電気ドリルで開け、大脳皮質をメスで機械的に傷つけた。ついで、欠損部位にアストロサイトの入ったゲルを置き、頭皮を閉じた。6 時間後および翌日にペントバルビタールでマウスを麻酔し、動物実験用の MRI 装置で ¹⁹F の信号を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 標識候補化合物の構造確認および ¹⁹F の NMR 信号測定、溶解度

標識候補化合物の構造式



R₁, R₂, ..., R_n = H

—CF₃

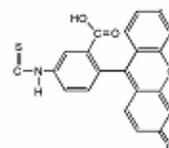


図 1 合成した化合物の構造式

標識候補化合物 PLK-CF₃ の構造を ¹H の NMR を測定することによって確認した。スペクトルから得られ

たケミカルシフトを基に得られた化合物の構造式を図1に示した。

水への溶解度

MRI で鮮明な信号を得るためには、化合物ができるだけ ^{19}F で修飾されていることが望ましい。しかし、化合物のアミノ基を 100%、 ^{19}F で修飾すると水に不溶性になった(表1)。そこで、 ^{19}F で修飾するアミノ基の割合を変えて検討した(表1)。アミノ基の 50%を ^{19}F で修飾し、50%を FITC で修飾した条件では、水に可溶であった。以下の実験には、 ^{19}F での修飾はアミノ基の 50%、FITC で修飾する場合は、アミノ基の 10%となるように合成した化合物を用いた。

^{19}F の修飾割合	水に対する溶解度
100%	不溶
50%	可溶
50% + 10% FITC	可溶

表1 化合物の水に対する溶解度

合成した化合物の ^{19}F 信号

合成した化合物から得られた ^{19}F の NMR 信号を図2に示す。分子量が 1000-4000 の PLK に ^{19}F を修飾した条件では、シャープでかつ単一のピークをもつ信号が得られた(図2A)。しかし、PLK の分子量が大きくなるにつれて、高磁場側にブロードな第二のピークが出現し、シャープな ^{19}F の信号強度の低下が認められた(図2C および図2D)。FITC を修飾することによって同様の傾向が認められたが、 ^{19}F 信号の強度の低下は PLK の分子量を増やした場合よりはわずかであった(図2B)。そこで、以後の実験は、FITC 標

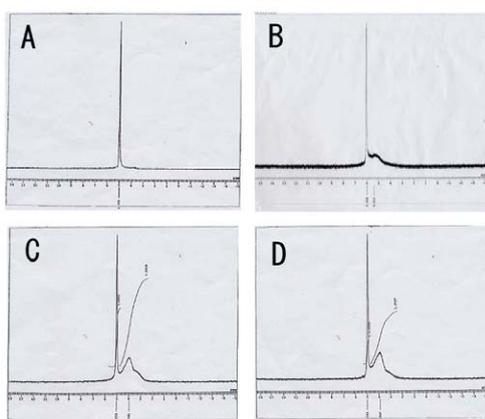


図2 合成した化合物の ^{19}F 信号

A :PLK-CF₃ MW 1000-4000 B :PLK-CF₃ MW 1000-4000 + FITC C :PLK-CF₃ MW 5000-15000 D :PLK-CF₃ MW 15000-30000

識、非標識いずれも分子量が 1000-4000 の PLK を用いることにした。

2. 培養細胞への標識

PLK-CF₃ (MW 1000-4000) + FITC による細胞の標識と細胞内局在

蛍光観察が可能な FITC 標識 PLK-CF₃ (以下 PLK-CF₃ + FITC と略す)を用いた。PLK-CF₃ + FITC を培養液に加えるだけで、細胞が標識された(図3)。共焦点レーザー顕微鏡で FITC 蛍光の局在を調べた結果、アストロサイト(図3A)、ミクログリア(図3B)のいずれの細胞においても、FITC の蛍光は主として細胞内に検出された。

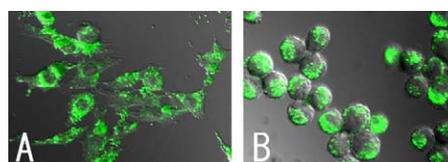


図3 アストロサイト(A)およびミクログリア(B)における FITC の細胞内の局在

最適投与濃度

a) アストロサイトへの候補化合物の最適投与濃度

様々な濃度の PLK-CF₃ + FITC をアストロサイトに 36 時間投与し、蛍光観察を行った結果を図4に示す。投与時間を一定にした場合、蛍光強度は濃度依存的に高くなった(図4)。

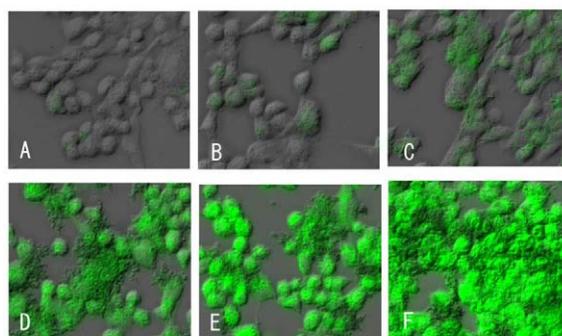


図4 PLK-CF₃ + FITC を投与 36 時間後におけるアストロサイトの蛍光観察画像

A 5 µg/ml B:10 µg/ml C 20 µg/ml D:40 µg/ml E 80 µg/ml F:160 µg/ml

蛍光観察画像を解析した結果を図5に示した。単位細胞面積あたりの蛍光強度は、投与濃度が5 µg/mlから80 µg/mlまでは、濃度依存的に増加した。80 µg/mlと160 µg/mlの間では、単位細胞面積あたりの蛍光強度に有意差はなかった。

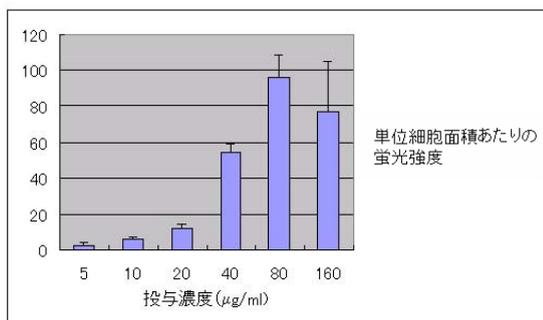


図5 アストロサイトに投与した PLK-CF₃ + FITC の濃度と単位細胞面積あたりの蛍光強度

表2にアストロサイトに投与した PLK-CF₃ + FITC の各濃度における1視野あたりに占める細胞面積を示す。5 µg/mlから80 µg/mlまでは、細胞面積に有意差は認められなかったが、20 mg/mlと160 µg/mlおよび40 µg/mlと160 µg/mlの間では、160 µg/mlで有意に細胞面積の減少を認めた。この結果は、160 µg/mlで細胞毒性が出現している可能性を示唆している。

投与濃度(µg/ml)	n	細胞面積(mean ± SEM)
5	5	95459 ± 9202
10	5	104433 ± 3943
20	5	114249 ± 3251
40	5	110065 ± 3227
80	5	105037 ± 9597
160	5	93456 ± 6274

Fisher Test * p < 0.05

表2 PLK-CF₃ + FITC の投与濃度と1視野あたりの細胞面積(pixel数)

b)ミクログリアへの候補化合物の最適投与濃度

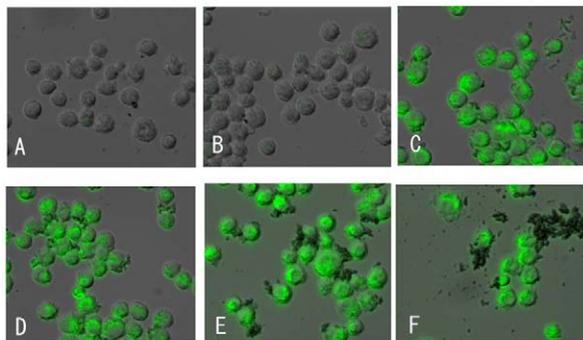


図6 PLK-CF₃ + FITC を投与 36 時間後におけるミクログリアの蛍光観察画像

A :5 µg/ml B :10 µg/ml C :20 µg/ml D :40 µg/ml E :80 µg/ml F :160 µg/ml

様々な濃度の PLK-CF₃ + FITC をミクログリアに36時間投与し、蛍光観察を行った結果を図6に示した。アストロサイトと同様に蛍光強度は濃度依存的に高くなった

蛍光画像を画像解析すると、単位細胞面積あたりの蛍光強度は、アストロサイトと同様に、投与濃度が5 µg/mlから80 µg/mlまでは濃度依存的に増加した(図7)。80 µg/mlと160 µg/mlの間では、単位細胞面積あたりの蛍光強度に有意差はなかった。

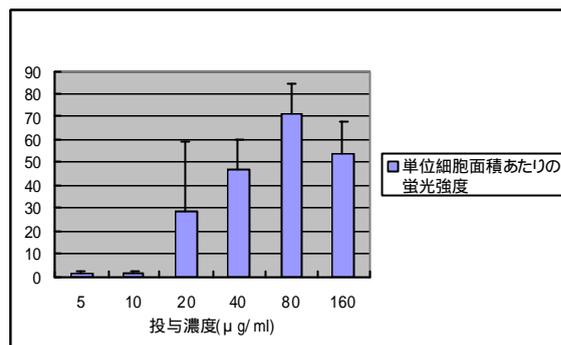


図7 ミクログリアに投与した PLK-CF₃ + FITC の濃度と単位細胞面積あたりの蛍光強度(画像解析)

最適投与時間

a) アストロサイトへの候補化合物の最適投与時間

投与濃度を一定(20 µg/ml)にした条件下では、蛍光強度は時間依存的に高くなった(図8)。蛍光画像を画像解析すると、投与時間が2時間から24時間までは、単位細胞面積あたりの蛍光強度は時間依存的に増加し、24時間以上の投与では蛍光強度はほぼ一定となる傾向が認められた(図9)。

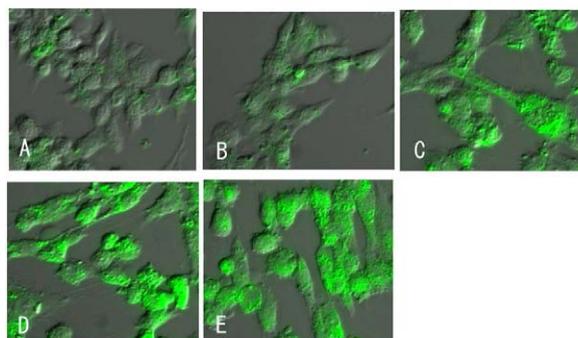


図8 アストロサイトに PLK-CF₃ + FITC を 20 µg/ml 投与した場合の投与時間の影響(蛍光観察画像) A :2時間 B :4時間 C :10時間 D :24時間 E :48時間

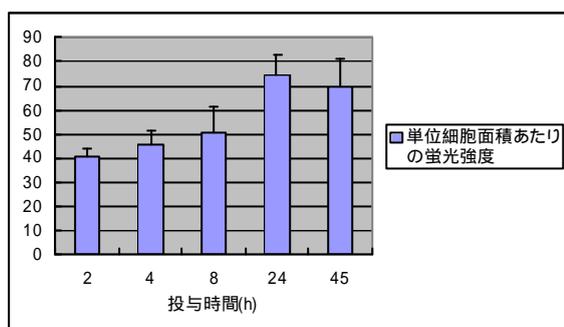


図9 アストロサイトに PLK-CF₃ + FITC を 20 µg/ml 投与した場合の投与時間と蛍光強度

b) ミクログリアへの候補化合物の最適投与時間

図 10 に、投与濃度を 20 µg/ml とし、投与時間を変化させて PLK-CF₃ MW + FITC をミクログリアに投与した場合の蛍光観察の結果を示した。投与濃度を一定(20 µg/ml)にした条件下においては、蛍光強度は時間依存的に高くなった(図 10)。蛍光画像を画像解析すると、投与時間が 2 時間から 24 時間までは、単位細胞面積あたりの蛍光強度は、時間依存的に増加した(図 11)。アストロサイトと同様に、24 時間以上の投与では蛍光強度はほぼ一定となる傾向が認められた。

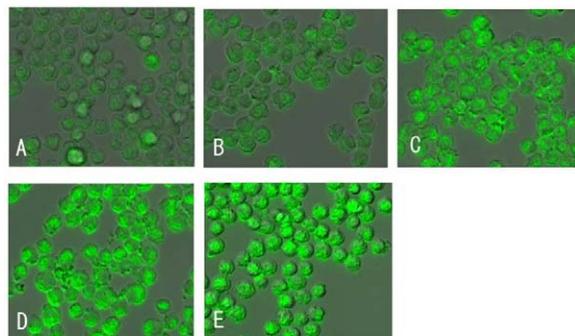


図 10 ミクログリアに PLK-CF₃ + FITC を 20 µg/ml 投与した場合の投与時間の影響(蛍光観察画像) A : 2 時間 B : 4 時間 C : 10 時間 D : 24 時間 E : 48 時間

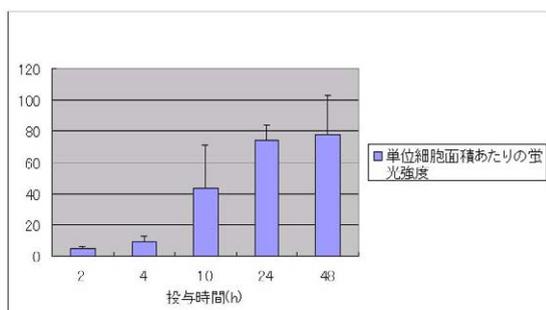


図 11 ミクログリアに PLK-CF₃ + FITC を 20 µg/ml 投与した場合の投与時間と蛍光強度

アストロサイトへの候補化合物の標識持続時間

アストロサイトを利用して、候補化合物がどのくらいの期間、細胞内で検出できるかを検討した結果を図 12 に示す。

投与 1 日後においては、細胞質内や細胞表面から FITC 蛍光が観察された(図 12A)。投与 4 日目では、主として細胞質内に FITC 蛍光が観察された(図 12B)。投与 7 日後(図 12C)、10 日後(図 12D)と FITC 蛍光は減少し、12 日後にはほとんど蛍光が認められなかった(図 12E)。

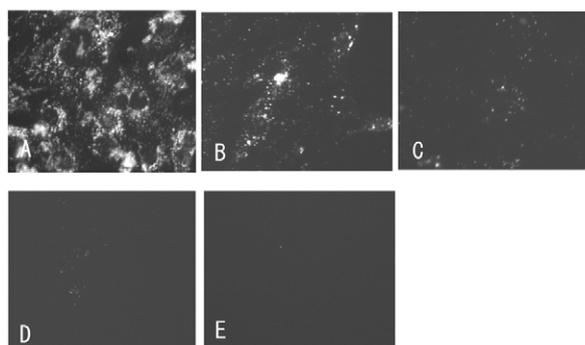


図 12 アストロサイトに PLK-CF₃ + FITC を 40 µg/ml、24 時間投与した場合の標識持続時間 A : 1 日後 B : 4 日後 C : 7 日後 D : 10 日後 E : 12 日後

3. NMR 装置による PLK-CF₃ の ¹⁹F 信号の測定

溶液状態で PLK-CF₃ (MW1000-4000) の ¹⁹F 信号を NMR 装置で測定した結果を図 13 に示す。化合物の総量が 800 µg の場合は、16 回の積算でシャープな信号が得られた(図 13A)。しかし、化合物の総量が

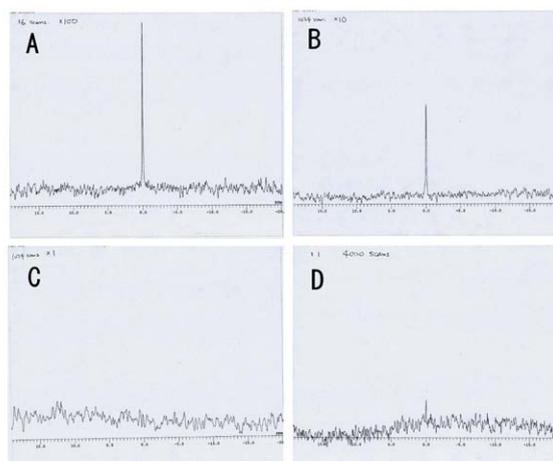


図 13 PLK-CF₃ 溶液の ¹⁹F 信号

A 800 µg 積算 16 回、B : 80 µg 積算 1024 回、C : 8 µg 積算 1024 回、D 8 µg 積算 4096 回
1/10 (80 µg)、1/100 (8 µg) になると、¹⁹F の信号を得るために多くの積算を必要とした(図 13B および

図 13C)。化合物の量が 8 μg においても 4094 回の積算を行うと ^{19}F 信号を検出可能であったが、スペクトルの半分以上をノイズが占めていた (図 13D)。

つぎに 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の PLK-CF₃ (MW1000-4000) をアストロサイトに 27 時間投与して細胞を回収し、アストロサイトからの抽出物を NMR 装置で測定した結果を図 14 に示す。対照として同一の濃度、総化合物量の水溶液および非標識アストロサイトの抽出物も測定した。PLK-CF₃ 水溶液では 64 回の積算でシャープな信号が得られた (図 14A)。PLK-CF₃ で標識したアストロサイトの ^{19}F 信号はブロードでかつ ^{19}F の信号を得るために多くの積算を必要とした (図 14B および図 14C)。非標識アストロサイトの抽出液においては ^{19}F の信号は認められなかった (図 14D)。

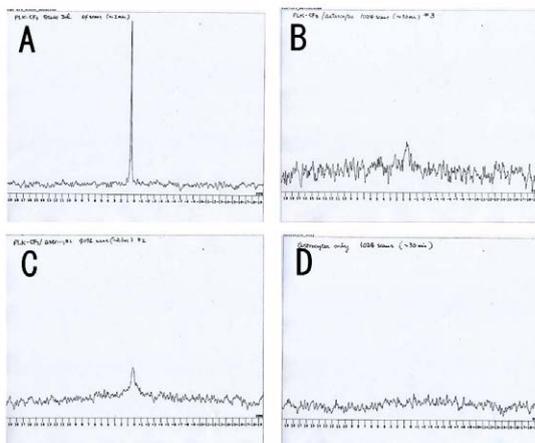


図 14 アストロサイトに PLK-CF₃ を 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、27 時間投与した場合の ^{19}F 信号

A :PLK-CF₃ 溶液 積算 64 回、B :PLK-CF₃ で標識したアストロサイト 積算 1024 回 C :PLK-CF₃ で標識したアストロサイト 積算 4096 回、D :アストロサイトのみ積算 1024 回

次に PLK-CF₃ (MW1000-4000) で標識したアストロサイトの ^{19}F 信号を動物実験用 7 テスラ MRI 装置で測定した。PLK-CF₃ 水溶液では 64 回の積算でシャープな信号が得られた (図 15A)。投与時に培養液に加えた化合物の総量は水溶液と同じであるにもかかわらず、PLK-CF₃ で標識したアストロサイトの ^{19}F の信号はブロードでかつ ^{19}F の信号を得るために多くの積算を必要とした (図 15B)。

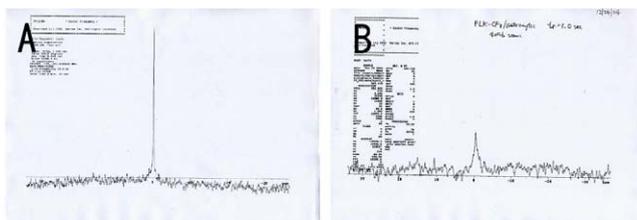


図 15 アストロサイトに PLK-CF₃ を 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、28 時間投与した場合の ^{19}F 信号

A :PLK-CF₃ 溶液 積算 16 回、B :PLK-CF₃ で標識したアストロサイト 積算 4096 回

4. フッ素 MRI による移植細胞の画像化

模擬組織に入れた 600 万個の標識アストロサイトをフッ素画像することに成功した (図 16)。

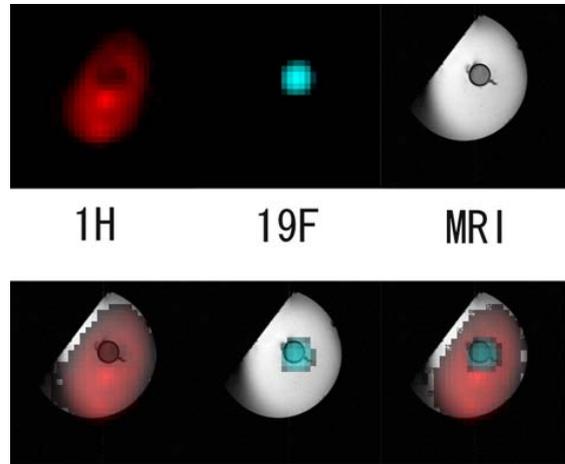


図 16. PLK-CF₃ をアストロサイトに導入 (600 万個) 後、模擬組織でフッ素 MR 画像を撮影。左からプロトン (1H) 信号、フッ素 (^{19}F) 信号、そして通常の MR 画像を示す。下段はそれぞれを MR 画像上に重ね合わせて示した。

さらに、マウス脳に移植した標識アストロサイトのフッ素画像化にも成功した (図 17)。

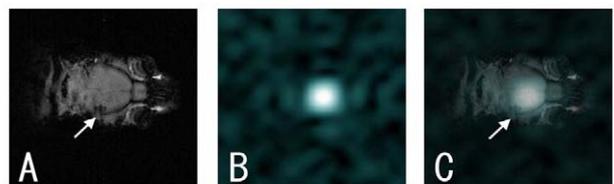


図 17. マウスに移植した標識アストロサイト (200 万個) から検出したプロトン (1H) 信号(A)、フッ素 (^{19}F) 信号、そして重ね合わせ画像 (C)。

4.まとめ

本研究では、細胞移植後に MR 画像測定により移植細胞の位置を追跡することを目的に非放射性の新規化合物を作成した。本試薬は培養液に添加するのみで培養細胞を標識可能であり、フッ素 MR 信号と蛍光信号という複数の手段で移植細胞を低侵襲的に追跡することを可能とする。また、poly-L-lysine の側鎖に別の蛍光試薬を結合させることも可能であり、¹⁹F-MRI による移植細胞追跡用試薬としてのみでなく、光追跡など、他用途追跡試薬となる可能性がある。毒性が極めて低く、細胞内で分解を受ける点も長所である。現在の課題としては、従来のプロトン画像に比べ感度が低いこと、長期の追跡が困難であることがあげられる。この点で改良が図れば、応用範囲も広がると考えられる。

なお、本研究は工業技術総合センター「バイオ関連新製品開発産学官先導事業」の一環により行われた共同研究の報告を取りまとめたものである。

謝辞

滋賀医科大学 MR 医学総合研究センター助教授森川茂廣先生には、本研究の推進にあたり実験についての適切なお指導を頂きました、また滋賀医科大学牧先生および MR 医学総合研究センターの皆様には実験実施において協力を頂きましたことに感謝いたします。

参考文献

- 1) 犬伏俊郎 : Molecular and Cellular Imaging by MR : Tracking of Implanted Stem cell in vivo. **Bio Industry** 21: 36-42, 2004.
- 2) Franklin RJ, Blaschuk KL, Bearchell MC, Prestoz LL, Setzu A, Brindle KM, French-Constant C: Magnetic resonance imaging of transplanted oligodendrocyte precursors in the rat brain. **Neuroreport** 10:3961-3965, 1999.
- 3) Bulte JW, Duncan ID, Frank JA: In vivo magnetic resonance tracking of magnetically labeled cells after transplantation. **J Cereb Blood Flow Metab** 22:899-907, 2002.
- 4) Modo M, Cash D, Melodew K, Williams SC, Fraser SE, Meade TJ, Price J, Hodges H: Tracking transplanted stem cell migration using bifunctional, contrast agent-enhanced, magnetic resonance imaging. **Neuroimage** 17:803-811, 2002.
- 5) Bulte JW, Ben-Hur T, Miller BR, Mizrahi-Kol R, Einstein O, Reinhartz E, Zywicke HA, Douglas T, Frank JA: MR microscopy of magnetically labeled neurospheres transplanted into the Lewis EAE rat brain. **Magn Reson Med** 50:201-205, 2003.
- 6) Frank JA, Miller BR, Arbab AS, Zywicke HA, Jordan EK, Lewis BK, Bryant LH, Jr., Bulte JW: Clinically applicable labeling of mammalian and stem cells by combining superparamagnetic iron oxides and transfection agents. **Radiology** 228:480-487, 2003.
- 7) Bos C, Delmas Y, Desmouliere A, Solanilla A, Hauger O, Grosset C, Dubus I, Ivanovic Z, Rosenbaum J, Charbord P, Combe C, Bulte JW, Moonen CT, Ripoche J, Grenier N: In vivo MR imaging of intravascularly injected magnetically labeled mesenchymal stem cells in rat kidney and liver. **Radiology** 233:781-789, 2004.
- 8) Bulte JW, Kraitchman DL: Monitoring cell therapy using iron oxide MR contrast agents. **Curr Pharm Biotechnol** 5:567-584, 2004.
- 9) Cahill KS, Gaidosh G, Huard J, Silver X, Byrne BJ, Walter GA: Noninvasive monitoring and tracking of muscle stem cell transplants. **Transplantation** 78:1626-1633, 2004.
- 10) Jendelova P, Herynek V, Urdzikova L, Glogarova K, Kroupova J, Andersson B, Bryja V, Burian M, Hajek M, Sykova E: Magnetic resonance tracking of transplanted bone marrow and embryonic stem cells labeled by iron oxide nanoparticles in rat brain and spinal cord. **J Neurosci Res** 76:232-243, 2004.
- 11) Toyoda K, Tooyama I, Kato M, Sato H, Morikawa S, Hisa Y, Inubushi T: Effective magnetic labeling of transplanted cells with HVJ-E for magnetic resonance imaging. **Neuroreport** 15:589-593, 2004.
- 12) Song Y, Morikawa S, Morita M, Inubushi T, Takada T, Torii R, Tooyama I: Magnetic resonance imaging using hemagglutinating virus of Japan-envelope vector successfully detects localization of intra-cardially administered microglia in normal mouse brain. **Neurosci Lett** 395:42-45, 2006.
- 13) Wagner E, Cotton M, Foisner R, Bimstiel ML: Transferin polycation DNA complexes: the effect of polycations on the complex and delivery to cells. **Proc Natl Acad Sci USA** 88: 4255-4259, 1991.
- 14) Arbab AS, Bashaw LA, Miller BR, Jordan EK, Lewis BK, Kalish H, Frank JA: Characterization of biophysical and metabolic properties of cells labeled with superparamagnetic iron oxide nanoparticles and transfection agent for cellular MR imaging. **Radiology** 229: 838-846, 2003.
- 15) Ahrens ET, Flores R, Xu H, Morel PA: In vivo imaging platform for tracking immunotherapeutic cells. **Nat. Biotechnol** 23: 983-987, 2005.
- 16) 特願 2005-304833
- 17) 増田千明, 森川茂廣, 犬伏俊郎, 槇純一, 松末吉隆, 山形苑子, 田口弘康, 土居幸雄, 白井伸明, 平尾浩一, 遠山育夫: ¹⁹F-MRI による移植細胞追跡用の新規造影剤の開発 **再生医療** 5: 172, 2006.

清酒醸造用酵母の開発と 滋賀県産ブランド清酒の開発

岡田 俊樹*
Toshiki Okada

白井 伸明*
Nobuaki Shirai

要旨 県内清酒業界の活性化の一つとして、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行い各候補株を得た。次いで取得株の小仕込み試験醸造を実施し、醪発酵期間中の発酵力が高く、醪末期の日本酒度の切れがよい酵母を取得した。さらに、取得株を用いて普通酒、次いで純米中吟醸レベル以上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考えられる。

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り成分の生成や味に關与する有機酸の生成等に大きく係わっている。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⁾

滋賀県では30数社が清酒の製造を行っている。差別化、個性化が求められている時代にあつ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で、アルコール耐性、低温耐性酵母等の取得を目的に実施し、開発後は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^{もろみ}醪^{しゅぼ}や酒母から酵

母菌株の分離を行ない、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、香气生成が高いものから、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の造成を行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）を行なうにあたり、炭素源の資化性の検討や栄養要求性マーカーの付与を行なった。⁴⁾

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細胞融合を行うにあたり栄養要求性マーカーの付与、次いで取得した菌株の評価を行なうため小仕込みの試験醸造を行なった。⁵⁾

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^{4,5)}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

仕込みは、総米750kg、麴歩合20.9%、汲水歩合147%の三段仕込みで行なった(表1)。麴は精米歩合55%の滋賀県産玉栄、掛米も同様使用した。酒母は一般的な速醸タイプで15日間程度の仕上げとし、本仕込みは酒母歩合5.5%、発酵期間は25日から30日程度の中期醪で、最高品温10℃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、香气成分につい

* 機能材料担当

表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)	41	125	220	364	750	
蒸米(kg)	29	85	170	309	593	
麴米(kg)	12	40	50	55	157	
汲水(L)	47	138	330	490	100	1105

酒母歩合：5.5%、麴歩合：20.9%、汲水歩合：147%

表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	115	230	330	720	
蒸米(kg)	30	80	185	274	569	
麴米(kg)	15	35	45	56	151	
汲水(L)	50	120	280	490	30	970

酒母歩合：6.3%、麴歩合：20.9%、汲水歩合：135%

ては、前報^{4,5)}と同様に酢酸エチル、酢酸イソアミルアルコール、カプロン酸エチル、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25名で行った。試験項目は総合評価について評価は5点法で行った。香りは特性として調和、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。味は特性としてふくらみ、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^{4,5)}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720kg、麴歩合20.9%、汲水歩合135%の三段仕込で行なった(表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15日間程度の仕上げとし、本仕込は酒母歩合6.3%、発酵期間は25日程度の中期醪で、最高品温10℃を予定した。

2.2.3 成分分析

前述2.1.3 同様行なった。

2.2.4 官能評価

前述2.1.4 同様行なった。

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行ない選抜してきた酵母が、スケールアップを行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、実地で評価を行ってきた。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。

先ず、酒母は16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図1に示した。最高品温は6日目の11.5℃で、醪日数は25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進み、醪品温を抑えるのに少々苦労した。今回は、中吟醸クラスを予定し、前回⁹⁾の品温経過より2、3℃低めに設定して行ったが苦労はなかった。

上槽後の各分析値を表3に示した。アルコール濃度は、17.8%、日本酒度は+4、香气成分は、酢酸イソアミルアルコールが7.2ppmと高く、実地試験企業で製造している中では高い方だった。

官能評価の結果を表5に示した。香りは、特性に、含み香を挙げたパネラーが3名、味では特性に軽快、渋みを指摘したパネラーが3名程度いた。

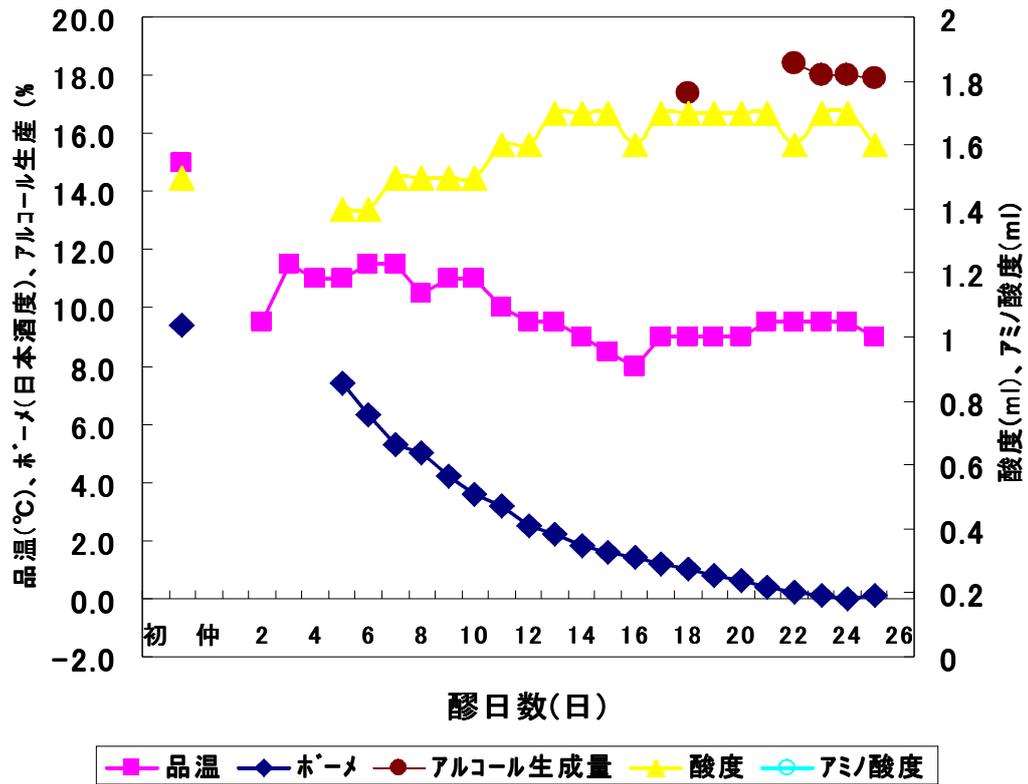


図1 実地試験醸造1の各成分変化

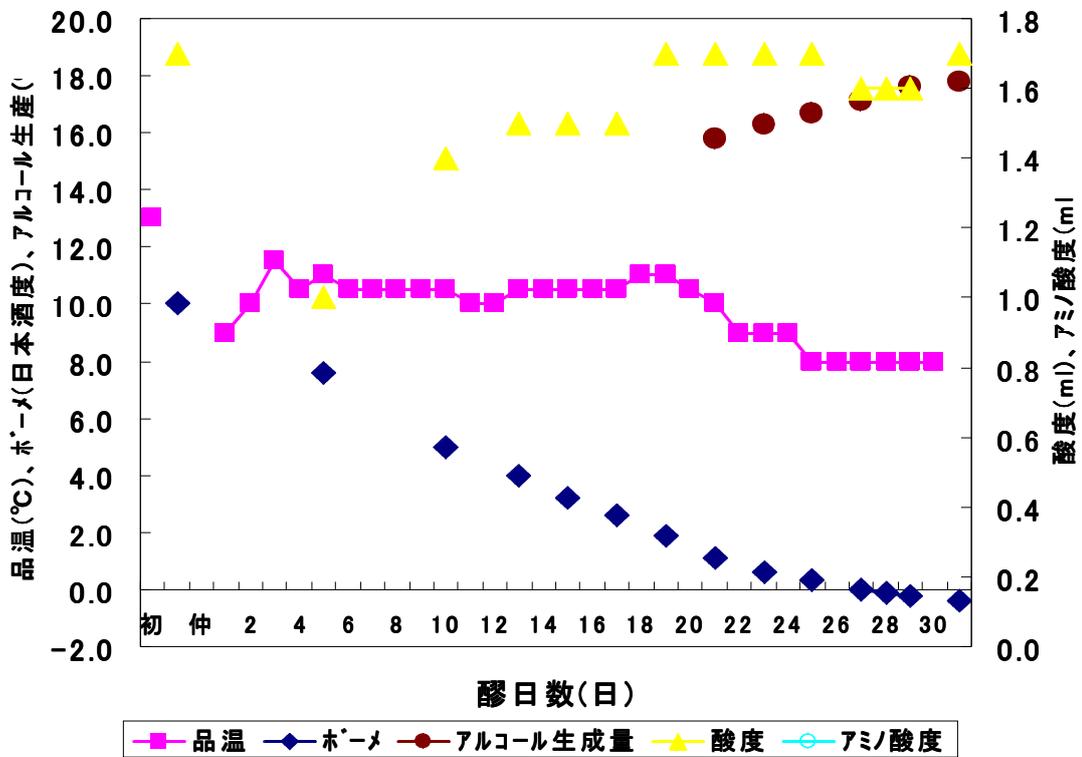


図2 実地試験醸造2の各成分変化

表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	17.8	4.0	1.6	1.1		
	EAc	i-AmOAc	CaOEt	l-AmOH	E/A	C/A
	76	7.2	2.1	253	2.9	0.8

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

表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	17.9	4.0	1.7	1.2		
	EAc	i-AmOAc	CaOEt	l-AmOH	E/A	C/A
	85	4.4	1.6	215	2.1	0.7

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

表5 官能評価試験結果

	総合評価	香り	味
実地試験醸造1	2.7	特性(含み香)	特性(軽快)、指摘(渋み)
実地試験醸造2	2.2	特性(含み香、上品)	特性(軽快、なめらか)指摘(苦み)
市販酒	3.2	特性(個性的)指摘(老香)	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=25

*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行なった。

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図2に示した。最高品温は4日目、11.5℃で、醗日数は31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表4に示した。アルコール濃

度は、17.9%、日本酒度は+4、香気成分は、酢酸イソアミルアルコールが4.4ppmだった。

官能評価では、香りでは特性に含み香が5名、上品が3名、味では特性として軽快、なめらかを挙げたパネラーが3名程度いた(表5)。市販酒段階では、酢酸イソアミルを主体としたやや淡麗やや辛口な清酒に仕上がった。

4. まとめ

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行ってきた。本報では、さらに選抜酵母の評価を行うため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、発酵力は強くボームの切れも速く、香り成分は、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。

現在、開発酵母および製造経過等の情報を県内の酒造会社に技術移転を行い、この酵母を用いた商品開発を進めている。また、一方では観光や物産振興に役立てるため清酒における滋賀県ブランド化への構築に向けて検討を行っている。

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たものである。

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
- 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）
- 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

(第2報)

福村 哲* 伊藤公一* 西尾隆臣* 高畑宏亮* 大谷哲也* 南野 馨**

Satoshi Fukumura Kouichi Ito Takatomi Nishio Hiroaki Takahata 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、屋上緑化分野で4千億円といわれる巨大市場への新規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、地球規模で環境が悪化しており、特に都市圏ではヒートアイランド現象が大きな社会問題となっている。こうしたヒートアイランド現象の緩和策として注目されているのが環境対応の製品であり、都市緑化資材をはじめとして大きな市場を創出している。都市緑化に求められているのは冷却効果だけではなく、雨水の貯水効果や省エネ、CO₂の削減なども挙げられている。都市緑化の中でも屋上緑化や壁面緑化は非常に効果があり普及が急がれている。しかし、建物の屋上は、真夏には表面温度が60℃以上となり、緑化が難しい環境にある。また、建物の壁面を緑化することは屋上緑化以上に難しいと言われている。環境庁によると屋上緑化市場は2010年に4,000億円となり、多くの企業が都市緑化製品の開発に取り組んでいる。そこで当試験場においては、県内の陶磁器産業界の市場拡大を図るため、平成17年度と18年度の2年間、陶器の持つ素材感や耐候性・耐水性等の特性を生かすとともに、新たな素材・技術の開発を行うことによって、都市環境対応陶器製品の開発に取り組んだ。

2 素材・技術・試作品の開発

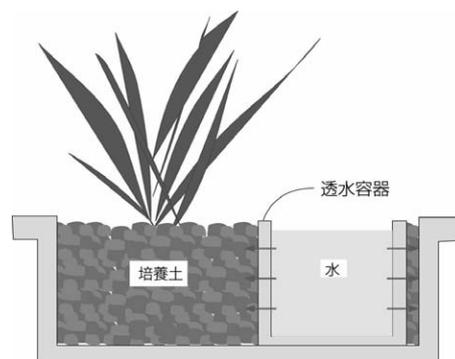
2.1 『ミニビオトープ』

都市環境問題の緩和策として、マンションにおけるベランダへの緑化に対する関心が高まっている。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った。ビオトープとは、ドイツ語のBio(生物)とTop(場所)の合成語で、多種の生物たちがお互いにつながりをもって生きられる場所を意

味する。このような環境を小さな空間で作り出すために、素材から見直し、製品開発を行った。

内部用水鉢に使用する透水素地は、焼成時に燃えて無くなる軽量材(1mm以下)を大量に混入している。この軽量材の粒径や混入量によって透水機能が調整できる。外部用水鉢には、粗い質感を持ちながら水漏れがしにくい素地を開発した。一般的に粗い原料が含まれた素地は、吸水率が高く、水を入れると漏れてしまう。しかし、この素地は焼結材を大量に混ぜることで、粗粒感を損なうことなく素地の水漏れを少なくすることが出来る。

水鉢などで、水生植物を育てたりメダカを飼ったりすると、植物の肥料や魚のエサ・フンなどから窒素・リンなどが溶出し、水が富栄養の状態となり、夏場には、水温が上がりアオコが発生する。しかしこの製品には、汚れた水を浄化する機能がある。構造は琵琶湖岸のヨシなどの植物による浄化を参考にした。内鉢は透水素地で作られており富栄養化した水は外鉢へ浸透し、外鉢に植え込んだ植物が肥料分として吸収することで、水の浄化を図り、長期間水をきれいに保つことが出来る。



*陶磁器デザイン担当 **デザイン嘱託

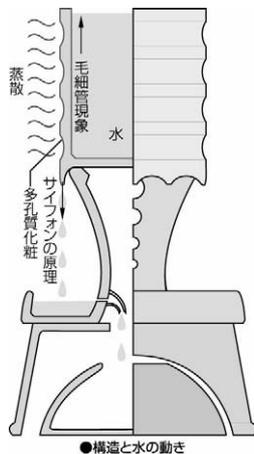


2.2 『加湿、冷却陶器（特許出願中）』

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する。そこで、水が蒸発する時の気化熱を利用して、加湿や冷却の効果をもたらす陶器の提案を行った。

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送る。これらの水が表面で気化することで、その周りを加湿や冷却させることができる。水の気化熱は、約 540cal/g である。これは 1g の水が気化したときに、約 540 g の水を 1℃下げられるエネルギーに相当する。

陶磁器表面の多孔質化粧により、吸水力のコントロールができるようにした。さらに、毛細管現象とサイフォン原理を利用し水滴を落とし、その様子を楽しむことにより癒し効果も期待できる。



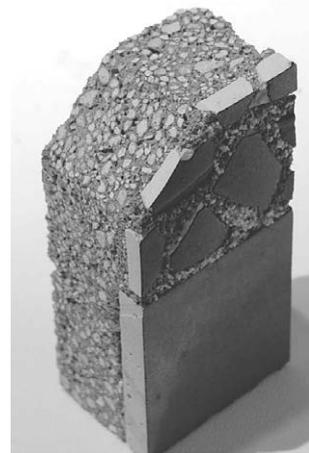
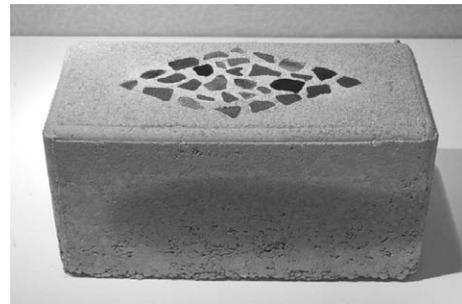
●構造と水の動き



2.3 『軽量縁材（縁石）』

屋上庭園造りには建物に負担がかからないように軽い素材が求められている。そこで軽くて水に強い発泡ガラスを主原料とし、それを他素材と複合させ、発泡形状の安定化をめざした。複合させる骨材は軽量であること、材質感の良さ、経済性から鹿沼土を選択した。骨材表面に発泡原料をコーティングする造粒工程の導入により、骨材の分布状態を平均化することができる。また、ガラスの焼成温度が 800℃と比較的低いことから、燃料や窯道具などにかかるコストも低減できる。

縁材（縁石）は歩道と築山を区切るのに使われる。区切る機能だけでなく意匠性も必要となる部材である。そこで、目に見える部分には廃陶器を利用したモザイクタイルを象嵌した。この象嵌装飾に使われているタイルは表面強度の向上にも寄与している。



2.4 『水やり軽減植栽容器』

ガーデニングの普及でテラスやベランダでも植物を育てる人が増えている。そうしたなか、水やりの負担が大幅に軽減できる植栽容器を開発した。

水やりのしくみは、給水タンクから水を持ち上げるのに最も適した粗さの土で給水具の表面を加工処理し、その化粧層の持つ毛細管現象によって植栽鉢に水を供給する。給水具の数や大きさを調整することで、植え込まれた植物に最適な灌水効果を与えることができる。

一般に市販されている植木鉢では、夏場には 1 日 1 回から 2 回程度の水やりが必要となるが、この植木鉢の給水システムを利用すれば、3 日から 1 週間に 1 回

の給水で済むようになり、長期の留守にも水やりの心配なくガーデニングを楽しむことが可能となる。

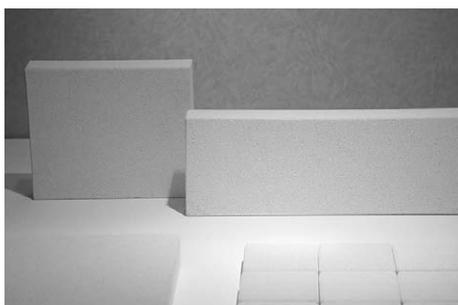


2.5 『発泡吸水タイル』

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るが、時としてこの貯水池があふれてしまうことがある。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ためである。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った。

仮に、厚さ 4 センチ（見かけ気孔率 50%）の吸水タイルを 300 平方メートルのビルの屋上に敷き詰めた場合 6,000 リットルの水を貯えることができる。また、貯えた水は徐々に蒸発していくので夏季には蒸散による冷却効果も期待できる。

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る。この研究では多孔質化の方法として、アルカリ水溶液とアルミニウム粉末の反応による発泡現象を利用している。この成形方法において特に重要なのは発泡している時間と素地の硬化時間のコントロールである。発泡終了が早いと素地はへしやげられ、硬化終了が早いと素地にブクや大きな亀裂が生じる。なお、この成形方法の利点は大型製品や大量生産に向いていることである。



2.6 『壁面用植栽タイル』

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ある。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用植栽タイルを提案した。

壁面緑化では、施工後 5 年から 10 年間植物の育成が維持できる製品が求められている。そのためには植物の育成にとって最小限の培養土が必要になる。この培養土を壁面に設置する方法として、壁面用植栽タイルを提案した。水や肥料を上部 1 カ所からの供給にすることにより全体を管理することができる。また、培養土も十分に確保できることから植物の長期維持が期待できる。

壁面用植栽タイルは、壁面に対し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使用した。この軽量素材は、砂利の生産時に排出される集塵粉を活用している。また、一般陶磁器に比べ 100°C から 200°C 低く焼結するので CO₂ の低減も図ることができることから、環境に配慮した素材ともいえる。



2.6 『IH 調理器対応土鍋』（特許出願中）

都市部のマンションを中心に普及する IH 調理器（200V）で使用できる陶製調理器具の開発研究を行った。空焚きしても割れにくく、直火で使用しても発熱体が損傷しないものを目指した。

一般的な IH 土鍋の発熱体には銀を主成分とした膜が用いられている。この銀発熱体の問題点は融点が低く熔断しやすいこと、熱膨張が素地と比べて大きく鍋が割れやすいこと、本焼成後（約 1200°C）に再度、低温（800°C 前後）で焼き付けなければならないことがあげられる。本研究で開発したニッケル・セラミック複合体を用いた発熱体は上記の全ての問題点を解決している。

土鍋の素地もそうであるが、ほとんどの物質は温度が上がると膨張する。しかし、Li₂O、Al₂O₃、SiO₂ からなるセラミックは、その組成によっては負の膨張係数（温度が上がると収縮）を示す。熱をかけると縮む性

質を持ったセラミックと金属であるニッケルを組み合わせることで土鍋素地とほぼ同じ熱膨張特性を持った導電性材料（ニッケル・セラミック複合体）の開発を行った。

また、この発熱体は本焼成（1200℃）で焼き付けるため発熱体を素地と素地の間に配することができた。このため従来製品に比べ発熱体が損傷しにくく、洗浄で傷がついたり、直火にかけても発熱体が傷んだりすることがない。



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18年10月7日～11月12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



資源生産性向上型低温焼成素地の研究

ガラス粉添加による低温焼結

黄瀬 栄藏*

Eizo Kise

要旨 陶器製品は製造時に高温焼成の工程を必要とするため、焼成に伴う燃料費は原油価格の高騰による影響が大きい。また、京都会議における議定書では、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の排出量削減するために、燃料の使用量削減が求められている。このことから、焼成時の燃料使用量を少なくするため、現在より低い温度で焼成できる素地の開発を行った。

1 はじめに

当産地の陶器の焼成温度は 1250 °C 前後であり、高温領域ではガス、電気いずれも場合もその消費量は増大する。このため、焼成温度を 1100 °C 付近に下げることができれば、エネルギー削減効果は大きく、試算では 20% 程度が期待できるわかった。そこで、この温度での焼結を可能とする原料として、ガラスに注目し、これを配合した素地の物理特性がどのように変化するかについて検討することにした。

2 実験方法

2.1 使用原料と調合割合

焼結温度を下げるための低融点素材として市販のガラス粉、粘性材としては水ひの木節粘土、骨材として滋賀県産長石粉を用いた。

調査は木節粘土-ガラス粉の 2 成分系 (N 系列) と木節粘土を 40% に固定した木節粘土-ガラス粉-長石粉の 3 成分系 (H 系列) の 2 系列について試験した。

表1 N系列の調合割合 (Wt%)

調合 No	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7
木節粘土	100	90	80	70	60	50	40
ガラス粉	0	10	20	30	40	50	60

表2 H系列の調合割合 (Wt%)

調合 No	H1	H2	H3	H4	H5	H6
木節粘土	40	40	40	40	40	40
ガラス粉	0	10	20	30	40	50
長石粉	60	50	40	30	20	10

2.2 試験体作製方法と焼成方法

成形は金型を使った湿式プレス法を用いた。焼成は 10kw 電気炉を用いて、室温から焼成温度の 200 °C までを 100 °C/時間、そこから焼成温度まで 50 °C/時間で昇温、焼成温度で 30 分保持後自然冷却で、900 °C ~ 1200 °C まで 100 °C 間隔で条件で行った。

2.3 物性試験方法

焼成収縮率は乾燥後と焼成後の試験体の寸法差から求めた。吸水率は煮沸吸水法、かさ比重は水中重量法、曲げ強さは 3 点曲げ法を用いた。

3 結果と考察

3.1 焼成収縮率

各系列の焼成収縮率の変化を図 1、図 2 に示す。

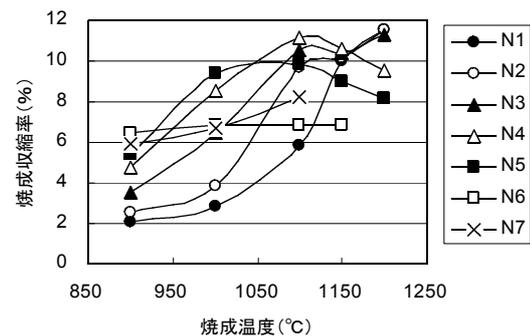


図1 N系列の焼成収縮率

ガラスの量が 30% (N4) や 40% (N5) では 1000 ~ 1150 °C で最大値を持つようになり、以後発泡により焼成収縮率は小さくなる。また、50% を越えた調合物 (N6, N7) は 900 °C ですでに焼結しており、1100 °C 付近まで変化しない。

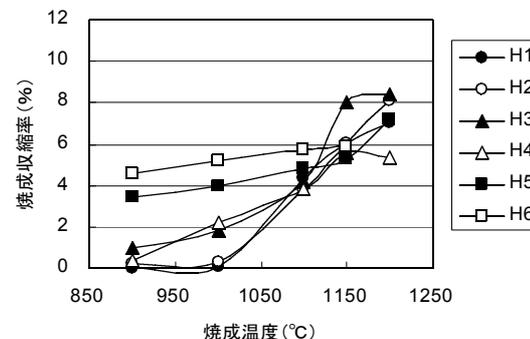


図2 H系列の焼成収縮率

* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

H 系列は木節粘土を 40%に固定して、ガラス粉と長石粉を置換した調合であるが、H1 や H2 のようにガラス比率が 10%以下では 1000 °C までは焼結が進まない。20% (H3)、30% (H4) ではこの焼成範囲では直線的に焼成収縮率は大きくなる。また、40% (H5)、50% (H6) になると 900 °C から横ばいで大きく変化しない。

3.2 吸水率

各系列吸水率の変化を図 3、図 4 に示す。

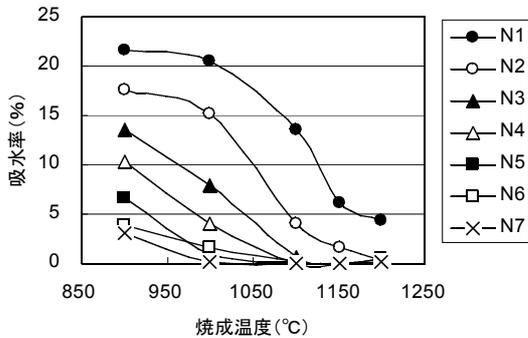


図3 N系列の吸水率

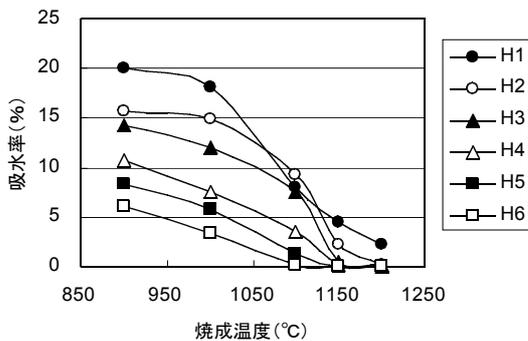


図4 H系列の吸水率

いずれの系列においても吸水率は、ガラスの含有量に大きく影響される。また、焼成温度が上昇に伴い、小さくなる。粘土量 40% の H 系列においては、1100 °C で 5% 以下の吸水率を実現には 30% 以上のガラスの配合が必要である。

3.3 かさ比重

各系列のかさ比重の変化を図 5、図 6 に示す。

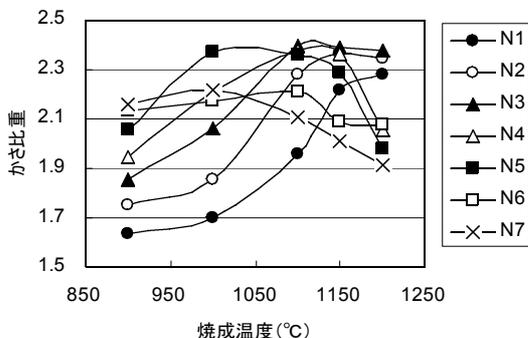


図5 N系列のかさ比重

N5、N6、N7 のようにガラス粉の割合が 40% を越えると、900 °C でもかさ比重が 2 に達する。また、発泡による比重低下は焼成収縮率と同じ傾向である。

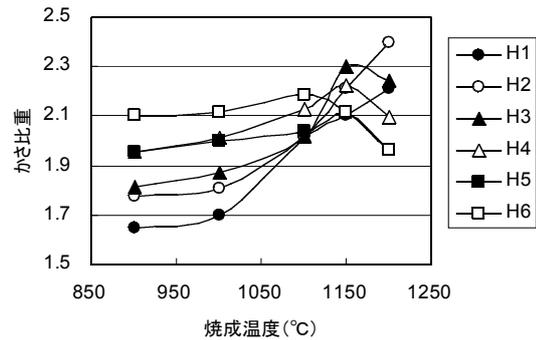


図6 H系列のかさ比重

H 系列では低温で長石とガラスの比率の差が明確に表れ、高温ではガラスが多いと発泡による比重低下が見られた。

3.4 曲げ強さ

各系列の曲げ強さの変化を図 7、図 8 に示す。

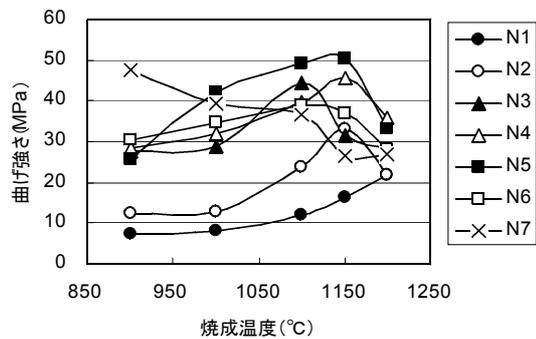


図7 N系列の曲げ強さ

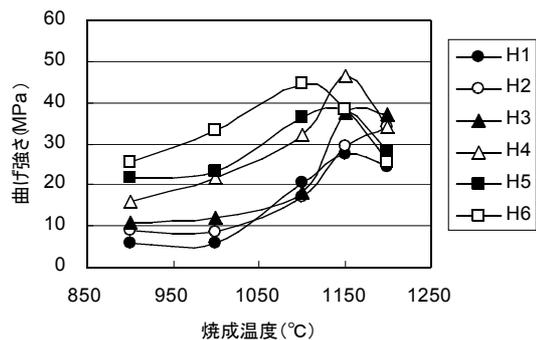


図8 H系列の曲げ強さ

N 系列では幅広い領域で、また H 系列では H4、H5、H6 が 1100 °C で 30MPa 以上の強度が得られた。

4 まとめ

今回はガラスを配合した素地について幅広く試験を行い、調合割合や焼成温度の違いによる物理特性が把握できた。今後は生産コストも含めた素地設計、成形試験および製品の試作を行う予定である。

光触媒による脱臭機能を利用した 陶製照明器具の試作と性能評価について

中島 孝*
Takashi Nakajima

要旨 光触媒の脱臭機能を利用した製品は空気清浄機や建材など数多く開発販売されている。こうした中、さらに光触媒の機能向上や機能性製品の開発が行なわれている。

本報告では、蓄光蛍光釉薬と光触媒用二酸化チタンを利用し、脱臭機能を持つ陶製照明器具の試作提案を行うとともに、アセトアルデヒドガスによる脱臭性能評価を行った。

1 まえがき

現在、光触媒の脱臭機能を利用した製品として、空気清浄機や壁紙やカーテンなどの建材、造花など数多く開発販売されている。こうした中、さらに光触媒の機能向上や機能性製品の開発が行なわれ、県内企業においても、光触媒などの環境関連技術に注目し、研究開発に取り組まれている。

本報告では、以前より研究改良してきた蓄光蛍光釉薬の発光技術と昨年研究した光触媒用二酸化チタンの浄化技術を利用し、脱臭機能を持つ陶製照明器具の試作提案を行うとともに、1m³の亚克力製の容器内でアセトアルデヒドガスを使い、市販のにおいモニターとガス検知管による脱臭性能評価を行った。

2 実験

2.1 陶製照明器具の試作

図1に示すように、本体外枠は素地に信楽大物用土を使用し、表面にはチタン系白マット釉薬を施し、最高温度 1250℃で 30 分間本焼成し、外寸：高 35×幅 20×奥 20 (cm) に仕上げた。

照明器具としての発光部分は、上記条件により本焼成した上面素地に、N 社の長時間残光タイプの蓄光顔料：50 および無鉛フリット：50、有機バインダー



図1 陶製照明器具外観



図2 蓄光蛍光釉薬面

: 0.2、水：60 (重量比) により調整し、塗布、乾燥後、最高温度 750℃で 15 分間焼成した (図2)。

浄化機能の付与については、昨年度試験に使用した光触媒用二酸化チタンの粉末とゾルの混合スラリーを次の3種類の基材にコート、600℃で 15 分間焼成した (図3)。

- (1) CF：セラミックフィルター (三喜ゴム製)
：(6×15cm) ×4 面 (全面) (約 360cm²)
- (2) 陶板：信楽焼大物用素地
：(6×15cm) ×4 面 (内面) (約 360cm²)
- (3) 陶枠：本体枠内面 (透かし彫り)
：4 面 (内面) (約 1630cm²)



図3 光触媒コート部分 (左から (1) (2) (3))

(1) と (2) については、アルミの針金により、4 面を固定し、ランプ上に被せた。蓄光蛍光釉薬および光触媒に必要な紫外線光源として、電球型蛍光ランプ (ブラックライト) 15W100V を使用し、ガス攪拌用に直径 8cm 5W100V の小型ファンをランプの下に付けた (図4)。



図4 ランプ
およびファン

2.2 脱臭性能評価

上記の各試料について、図5に示す 1m³の亚克力製の容器を使用し、中には試験ガスを一定にするために小型扇風機を設置した。におい成分の試験ガスとして、タバコの煙に含まれる有害におい成分のひとつであるアセトアルデヒド (CH₃CHO) を使用し、希釈

* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

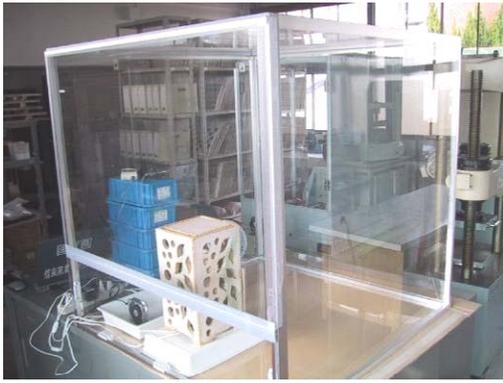


図5 評価用アクリル容器

溶液の入った容器をアクリル容器内で一定時間開放し、検知管式気体測定器（ガステック（株）製、GV-100S、No.92、No.92L）で濃度が40ppmになるように調整し、初期濃度とした。また、においの強度については、市販のハンディにおいモニター（神栄株式会社製、OMX-GR）により、におい強度及び識別値を測定し、比較評価した。各試料については、あらかじめ2時間程度、試験ガスの無い状態で運転したものを使用した。

測定比較評価の結果を図6と図7に示す。ここで示すにおい強度の値については、ハンディにおいモニターの表示強度から初期値を100に比例換算した数値である。識別値については、2種類のセンサーから算出される値で表示値ある。また、検知管式気体測定器による濃度測定は(1)CFのみ行った。

におい強度値の変化より、(1)では約4時間30分でおい強度値5以下となり、測定者による感応試験でもほとんどにおいを感じなかった。(1) > (2) > (3)の順で性能に差があった。いずれの試料についても、におい強度の減り方は一定でなく、一度強度が高くなってから低下していった。(1)の検知管式気体測定器の濃度変化では約2時間でアセトアルデヒドは感知しなくなった。これらのにおい強度値および検知管測定値の変化と識別値の変化より本条件では、アセトアルデヒドの分解は直接二酸化炭素と水になるのではなく中間物質を経て分解され、若干酸っぱいにおいがすることから酢酸などを経て分解するものと考えられる。

3 まとめ

- ・光触媒用二酸化チタンをコートした基材の違いについては、セラミックフィルターを使うことにより、陶板を使うより効果的に浄化機能を得ることができた。しかしながら、陶板についても面積や形状、光の強度などの条件とともに、十分な性能を得ることが可能であると考えられる。
- ・蓄光蛍光釉薬の利用については、ブラックライトと組み合わせることで面発光する間接照明としての利用

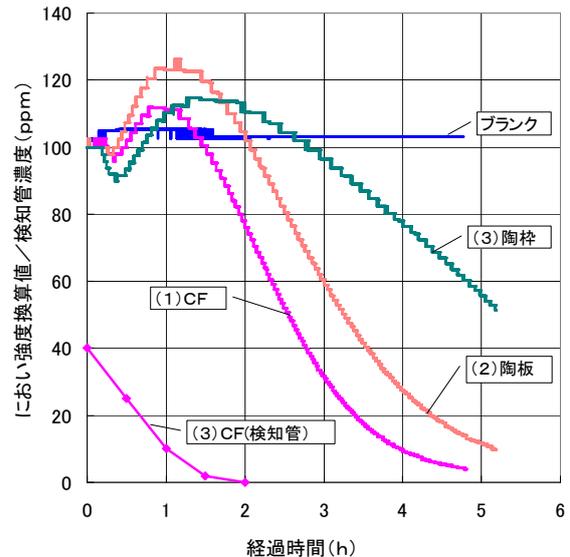


図6 におい強度換算値／検知管濃度測定結果

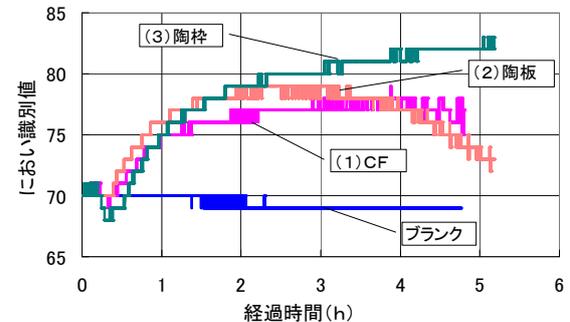


図7 におい識別値測定結果

と蓄光機能による停電時の誘導灯としての利用が可能である。

・光源としてのブラックライトについては、一般的には有害な紫外線はカットされているもの長時間直視するような使用方法には検討が必要である。また、紫外線には、虫を集める効果があることから、利点として使えるか、欠点となるかは実際に室内で長期間使ってみる必要がある。

本研究では、蓄光蛍光釉薬と光触媒用二酸化チタンの利用により、脱臭機能を持つ陶製照明器具の試作提案を行うとともに脱臭性能評価を行ったが、さらに実用化には、デザインや安全性、製造コストなどを考慮した改良が必要である。

参考文献

- 1) 高井隆三ほか、蓄光蛍光釉薬の開発、滋賀県立信楽窯業試験場業務報告 (S56 : 1981)
- 2) 中島孝ほか、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、滋賀県工業技術センター研究報告 (2005)

ゲル化反応を利用したセラミックスの開発

固化条件に関する基礎試験

横井川 正美*
Masami Yokoigawa

要旨 ゲル化反応をセラミックスの成形に応用する方法に関する基礎研究として、アルギン酸ナトリウムと塩化カルシウムの反応に注目した。この反応は「人工イクラ」の製造にも応用されている方法で、薬剤の接触により強固なゲルが生成する。本報告では、アルギン酸ナトリウム溶液をセラミックスラリーにし、塩化カルシウム溶液に滴下させることにより、球状の成形体を得た。また、この反応条件や成形体の物性についても検討した。

1 はじめに

本年度より、「化学反応を用いたセラミックスの開発」というテーマで研究をすることにした。筆者が注目した化学反応は気体発生反応とゲル化反応であり、これらの反応をセラミックスに応用することで新しい機能性を持つ素材の創成を目指すことにした。

ゲル化反応と言うと、セラミックス分野では金属アルコキシドを用いたゾルゲルを連想するが、従来から様々な分野で固化技術として応用され、使用される薬剤も多岐にわたっている。

代表的な例としては、土木分野の土質安定注入剤であり、地盤の強化や止水を目的に使われている。これには、固化時間によって瞬結、中結、緩結などのタイプがある。市販品は配合比などに各社のノウハウがあるが、基本は水ガラス 3 号($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.3$)と重曹(炭酸水素ナトリウム)によるものと思われる。

また、食品分野においては「人工イクラ」がゲル化技術を応用したものである。アルギン酸ナトリウムと塩化カルシウムの反応によるものであり、耐水性や強度に優れたゲルが形成される。

筆者はこれらのゲル化反応がセラミックスの成形に応用できないかと以前から注目しており、これが良質粘土資源の枯渇化や氾濫する廃棄物の有効利用へのためのひとつの対策になる可能性があると考えている。

そこで、セラミック原料をこれらの反応で固化するための基礎試験を始めた。

2 実験方法

2.1 使用原料

アルギン酸ナトリウムはキシダ化学製の 500cps のもの、塩化カルシウムはキシダ化学製の特級で無水のものを用いた。

* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

また、長石粉末は新陶産業製の NC クレーを用いた。これは信楽で産出する珪長石の微粉末であり、粒度は 50%径で $8.3\ \mu\text{m}$ であった。なお、化学成分については表 1 に示す。鉱物的には、石英、カリ長石、ソーダ長石の混合物である。

表 1. 長石粉末の化学分析値

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ig.loss
77.8	12.5	0.12	0.05	0.49	0.01	4.88	3.23	0.50

2.2 各溶液の調製

アルギン酸ナトリウム水溶液の調製は、水道水 500ml に対し、アルギン酸ナトリウムを 5g を入れ、マグネチックスターラで攪拌して得た。ただ、これだけではダマが残るため、それらを葉さじで潰し、さらに適当なフルイを通して均質な溶液を得た。この溶液は、1%の濃度でも粘性はかなり高い。

一方、塩化カルシウムは溶解度が高く、20%溶液でも容易に調製できた。ただ、水道水 500g に塩化カルシウム 100g を入れると、溶液は発熱反応により、約 40°C となった。

長石のスラリーは分散剤なしで、外割で 37%の水道水を加えることにより、糸を引くような程度の粘性のものを得た。

2.3 ボールの作製

アルギン酸ナトリウム 1%溶液と長石スラリー(水分 Out37%)を 3:1、1:1、1:3 の割合に混合したものを、図 1 のような分液ロートに入れ、塩化カルシウム 5%を入れたビーカーに滴下した。ビーカーにはマグネットの回転子を入れ、液を攪拌している。なお、1:1 の比率の時には、塩化ナトリウム溶液の濃度を 2%、5%、10%、20%と変化させた。

2.4 ボールの評価

作製したボールの評価には、含水量、110℃で乾燥したときの収縮率、1150℃、1200℃でそれぞれ 1h 焼成したときの収縮率、かさ比重、吸水率の値を用いた。収縮率はボール個々の寸法をノギスで計るのは困難なので、一定の長さを持つ容器にボールを一列に並べ、その寸法を個数で割ることで直径を算出した。吸水率は 30 分の煮沸吸水率、かさ比重は水中重量法とし、それぞれ JISC2141 の方法に準じた。焼成は大塚理化製のマッフル炉を用い、最高温度まで約 1 時間、1 時間保持した後、炉冷という条件で行った。

3 実験結果

3.1 混合液(スラリー)の状態

アルギン酸ナトリウム 1%溶液、水分外割 37%の長石スラリーいずれも粘性は高いが、これらを混合すると急激に粘性が低下する。そこで、アルギン酸ナトリウム 1%溶液に長石粉末を加えていった時に、どの程度で溶液が糸を引く状態になるかをテストした。結果は外割 60%であり、この濃度のスラリーで作製したボールで以下の乾燥、焼成テストをすることにした。



図 1. スラリーの滴下装置

3.2 ボールの形状

ボールの形状については、アルギン酸ナトリウム溶液と長石スラリーとの比、塩化カルシウム溶液の濃度、および分液ロートの先端から液面まで高さの 3つの要素から観察した。



図 2. 球形の成形体

図 1 のような装置で滴下するとほぼ 5mm 程度のボールが作製できるが、液面からの飛沫による約 1mm のものも生じた。(図 2)



図 3. 扁平な成形体

また、アルギン酸ナトリウム溶液と長石スラリーの比が 1:3 のようにアルギン酸ナトリウムの割合が低下すると、図 3 のような扁平な形になった。



図 4. しっぽ付きの成形体

滴下する高さについては 2cm、5cm、10cm と変化させたが、滴下する位置が近いと図 4 のようにボールにしっぽが付く。



図 5. 麺状の成形体

滴下する液を滴ではなく、連続に出すと麺状の成形体も得られる。(図 5)

3.2 成形体および焼成体の基礎物性

成形体の水分はゲル表面の水滴を拭き取ったあと、乾燥器(110℃)で乾燥して求めたが、48%とかなり高い値を示した。このことから、乾燥収縮率も 16.6%と通常の陶磁器素地の倍以上となった。焼成試験の結果は表 2 に示す。

表 2. 焼成試験の結果

焼成温度	焼成収縮率	吸水率	かさ比重
1150℃	4.0	25.0	1.56
1200℃	17.2	0.0	2.43

焼成温度が 1150℃では素地の焼結が余り進んでなかったが、1200℃では焼結し、吸水率 0%の緻密な焼結体が作製できた。

4 まとめ

今回のゲル化反応を用いても、新しい機能性セラミックスの作製の可能性が大いにあることがわかった。たとえば、球状成形体の結合や多層化、使用する原料や滴下方法の変更など、工夫次第で幅広い応用ができそうである。今後は、他のゲル化反応、気体発生反応を含め、製品化を視野に入れて実験を進める予定である。

参考文献

- 1) モノづくり解体新書「四の巻」, 日刊工業新聞社 (1993)

珪藻土を利用した軽量素地について

宮代雅夫*
Masao Miyadai

要旨 珪藻土は食品や飲料の濾過材として大量に使われている。使用済み珪藻土は肥料・セメントのシリカ源として再利用されているが、多くは埋め立て処分されているのが現状である。これら使用済み珪藻土の軽量陶器素地への活用を検討したので報告する。

1 試験の背景

信楽陶器業界において植木鉢の占める割合は昭和50年頃をピークとして年々低下している。その要因はプラスチック製品や海外製品との競合によるところが大きい。今や陶製植木鉢の90%が海外製品と云われ、残り10%を信楽・常滑・四日市等の産地で競合している一方で、花卉園芸生産農家からは作業負担軽減のための軽量鉢が強く求められている状況と聞いている。

当场においては様々な方法による軽量化について提案してきたが、大量生産用粘土としての条件（製造条件や価格）には適合せず、業界への普及は進んでいない。

珪藻土使用量は年間20万t、様々な用途に使われるがその1/3はビール等飲料のろ過材として使われ、使用後は廃珪藻土として処分される。一部は肥料、植栽用土やセメント原料として使用されている。しかし、その多くが埋め立て処分されているのが現状で、近年埋立地の減少、あるいはそのままでは埋め立てが難しいなど、リサイクル化と応用製品開発が望まれている。このような背景から今回廃珪藻土を活用した軽量素地について試験を行った。

2 使用原料と試験方法

2.1 植木鉢用のはい土と成形

植木鉢は石膏型を使用する全自動ロクロにより成形される。単価が安く大量に生産されるため、一成形ラインあたり、数百個/日の成形能力に設計されている。成形から脱型迄の時間は数分間に設定されており、強制加熱乾燥で離型している。そのため練り土の水分や乾燥収縮率が多すぎても少ない過ぎても問題が

表2. 調合表

調合/原料	再生珪藻土	富山珪藻土	東邦粘土	三河瓦粘土	N粘土	木節粘土
東邦粘土			100			
富山珪藻土		100				
T1	50	-	100	-	-	5
T2	25	25	50	-	-	5
M	25	25	-	50	-	5
N	25	25	-	-	50	5

*信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

生じ、この成形ラインには適応しない。当然のことながら安価で安定供給されなければならないことは言うまでもない。

2.2 調合と試験

珪藻土は珪藻殻に多くの細孔がありそこに水が入り込む為、練り土状態にするための水分は必然的に多くなる。生珪藻土は粘土分が含まれるので若干の可塑性があるが、再生珪藻土は仮焼してあるため可塑性は殆どなくなっている。珪藻土を調合すると軽量化できるが、成形に必要な水分が多くなり、短時間での脱型が難しくなる。成形性及び製品の比重や強さを考慮して再生品（仮焼品）と生（原土）とを併用した。表1に示す原料を選択し、調合試験をおこなった。配合割合は表2に示す。各調合の練土を金型（100×30×15mm）により押し型成形した。自然乾燥後、小型電気炉を用い1000,1025,1050℃で焼成して各種物性値を測定した。また一部の調合について現場ラインでの成形・焼成試験を行った。

表1. 使用原料の名称と概要

再生珪藻土	使用済みの珪藻土を900℃で仮焼して有機物を除いたもの
富山珪藻土	富山県産珪藻原土で水分を50%以上含んでいる。
N粘土	信楽産長石水洗プラントから排出される粘土。
三河瓦粘土	愛知県三河地区で瓦素地として調合された粘土
東邦粘土	三重県の水洗珪砂プラントからの蛙目質粘土
木節粘土	愛知県産木節粘土粉末

3 試験結果

試験結果は焼成温度ごとに表3に示す。

T1は東邦粘土に再生珪藻土を25%添加したものである。1025℃以上の焼成で1.51の嵩密度と10MPaの強度が得られた。しかしこれ以上再生珪藻土を増やすと可塑性が不足し、脱型性も悪くなった。T2は再生珪藻土と生珪藻土を併用することにより、可塑性を向上させながら、さらなる軽量化をねらったものである。

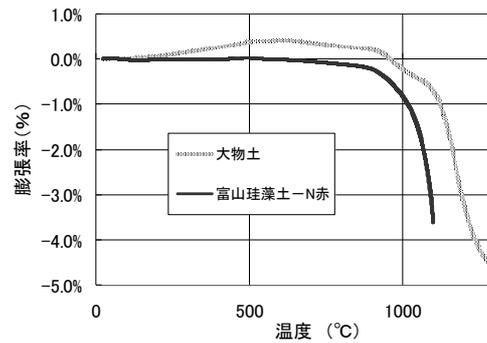


図1. 珪藻土配合素地のTMA

表3. 各焼成温度による試験片の物性

1000℃焼成体物性値

調合/物性値	成形水分%	乾燥収縮率%	焼成収縮率%	吸水率%	かさ密度	曲げ強さMpa
東邦粘土	25.0	6.1	1.0	18.0	1.72	10.1
富山珪藻土	57.2	2.2	3.7	71.8	0.85	5.2
T1	25.1	2.9	0.5	24.5	1.51	9.0
T2	34.7	2.9	1.8	38.7	1.22	6.6
M	34.4	3.3	2.2	36.6	1.27	7.7
N	36.8	2.7	1.9	43.2	1.17	5.5

1025℃焼成体物性値

調合/物性値	成形水分%	乾燥収縮率%	焼成収縮率%	吸水率%	かさ密度	曲げ強さMpa
東邦粘土	25.0	5.8	1.5	15.8	1.77	11.5
富山珪藻土	57.2	2.4	8.4	57.2	0.97	8.0
T1	25.0	3.3	1.9	22.6	1.54	10.4
T2	34.7	2.3	3.7	34.0	1.31	9.6
M	34.4	3.1	4.0	31.9	1.35	10.8
N	36.8	2.5	4.0	37.9	1.25	8.7

1050℃焼成体物性値

調合/物性値	成形水分%	乾燥収縮率%	焼成収縮率%	吸水率%	かさ密度	曲げ強さMpa
東邦粘土	25.0	6.8	1.9	14.7	1.81	12.9
富山珪藻土	57.2	2.8	11.3	45.9	1.10	9.7
T1	25.0	3.4	2.6	20.5	1.60	12.1
T2	34.7	2.9	4.6	31.9	1.35	13.0
M	34.4	3.6	4.8	29.3	1.40	12.1
N	36.8	2.7	5.4	33.7	1.32	11.5

珪藻土の割合が多くなると、成形水分も多く必要となったが、1050℃の焼成で嵩密度1.31、曲げ強さ13MPaが得られた。ベースの土を信楽N粘土、三河瓦土について同様の試験をおこなったところ可塑性の違いが若干観られたが、他には大きな差異はなかった。一般の信楽土と比較すると珪藻土配合土は1000℃を超すと急激に収縮し、嵩密度も大きくなってしまふ。(図1にMの熱分析結果(TMA)を示す。)この土の焼成温度は1050℃を上限とし、上下温度巾の少ない窯での焼成が必要である。



写真 ローラーマシンによる成形と脱型



謝辞

4 まとめ

植木鉢用軽量土の開発を目的に再生珪藻土の調合試験をおこなった。成形水分は増えるが、脱型乾燥時間を少し長くすれば脱型できることが確認できた。目的とした30%以上の軽量化で、かつ曲げ強さ10MPa以上のものは1025~1050℃の焼成で可能なことが分かった。

本試験は植木鉢業者との共同研究のなかでおこなった試験の一部である。実際の製造ラインでの試験に協力して頂いた関係者と再生珪藻土を提供して頂きました山川産業㈱の皆様に感謝します。

ガラスバルーンを用いた多孔質軽量陶器の研究（第2報）

— 三角座標による調合の最適化 —

川澄一司

KAWASUMI Kazushi

要旨：ガラスバルーンを骨材とし、白色精製ベントナイトと長石を基質の原料とする多孔質軽量陶器の試験を実施した。原料を三角座標により調合し、成形がし易く大型製品の焼成時にも亀裂等の欠陥が生じ難い調合比を求めた。

1. はじめに

平成17年度においては骨材として使用するガラスバルーンを選択し、基質の形成材として5種類の原料を使用した。1100℃～1300℃まで50℃刻みの温度で焼成し、各試験片の基本的な物性を（第一報）ⁱ⁾にまとめた。（第一報）においては、かさ比重が0.3以下の軽量性を有し300%以上の吸水率を有する調合を紹介した。しかしそれらの調合の一部は成形が難しく焼成体に亀裂が生じるため大型製品を作成することが困難であった。平成18年度においては使用する原料を3種類に絞り込み、三角座標ⁱⁱ⁾により原料を調合し、欠陥が生じ難い素地及び化粧土の開発を実施した。

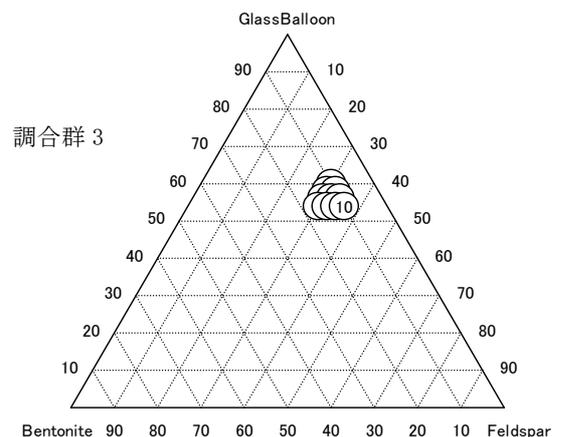
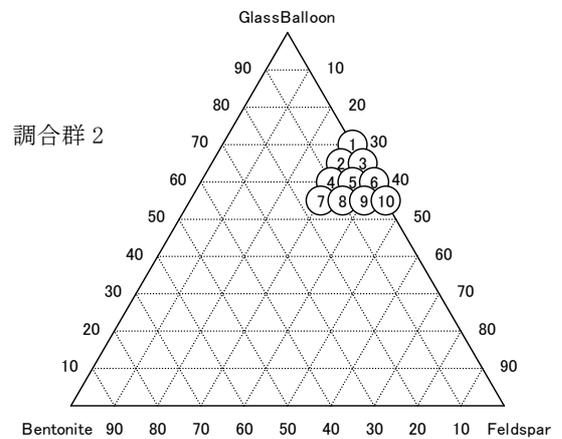
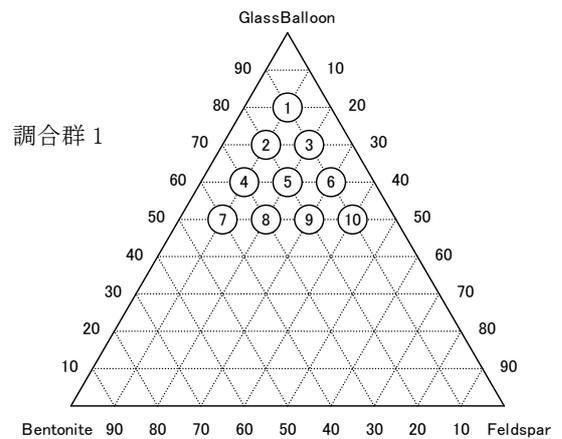
2. 試料の作成方法

2.1 原料の選択

骨材としては石英系のガラスバルーンⁱⁱⁱ⁾を用いた。基質の形成材としては白色精製ベントナイト^{iv)}を用いた。またベントナイトには粘性が高過ぎるという短所もあるため、粒度が比較的細かい信楽産長石^{v)}の粉末を併用した。

2.2 原料の調合

原料を乾燥させ、粉末の重量パーセントの合計が100になるように三角座標により調合した。調合群1においては10%刻みで調合し、良好な結果が得られた調合付近を調合群2においては5%刻み、さらに調合群3では2%刻みで調合した。



*信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

Table 1 調合表 Wt.% 合計 100%

群	ガラスバルーン	ベントナイト	長石	刻み
1	50~80	10~40	10~40	10%
2	55~70	0~15	30~45	5%
3	54~60	10~16	30~36	2%

2.3 円柱状試験片の成形

調合した原料を転動造粒機に投入し、乾式混合した後で噴霧器により水を散布しながら転動させ、水分量が 20% 程度の顆粒を作成した。調合群 1 と 2 においては直径 45mm の金型を用い、フッ素樹脂シートを離型材として半湿式プレス成形により円柱状試験片を作成した。円柱の高さは約 10mm である。プレス圧はガラスバルーンを破壊しないために体重を加える程度とした。

2.4 焼成条件

試料を乾燥させた後、電気炉^{vi}の酸化雰囲気により焼成した。焼成曲線は、室温から 1000℃までが 1 時間当たり 200℃、1000℃から最高温度までが 1 時間当たり 100℃であり、最高温度を 30 分間保持した後、自然放冷した。最高温度は調合群 1 と 2 においては 1200℃、1250℃、1300℃の 3 種類とし、調合群 3 においては 1250℃のみとした。

3. 評価試験

各円筒形試験片につき、水中重量法により全収縮率、吸水率、見かけ気孔率、見かけ比重、かさ比重の測定を実施した。また貫通孔測定装置^{vii}による物性試験も行なった。以下、調合群 1 を 1250℃で焼成した試験片の物性を中心にして評価結果を記す。

3.1 全収縮率

全収縮率は基質原料の添加率が高いほど高い傾向にある。またベントナイトと長石が適度に調合された試料の全収縮率が高くなり易い。ここではグラフを示さないが、焼成温度が高いほど全収縮率も高い。いずれも一般陶器と同等以下の低い全収縮率である。

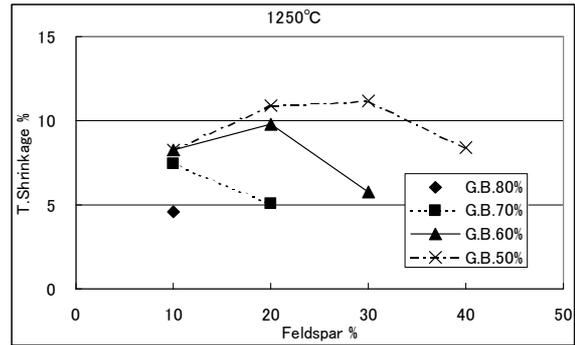


Fig. 1 全収縮率

3.2 吸水率

吸水率は基質原料の添加率が低いほど高くなる。長石の添加率を高めると吸水率が若干高くなる傾向もある。また焼成温度を高くすると吸水率が下がる。

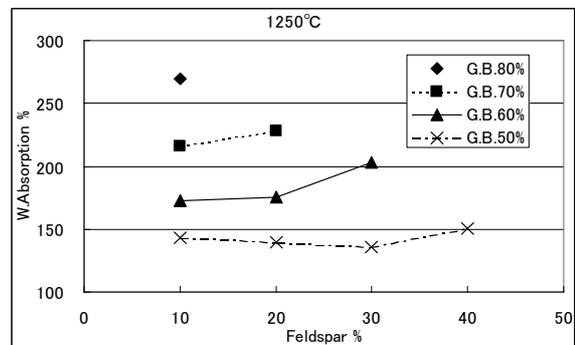


Fig. 2 吸水率

3.3 見かけ気孔率

基質原料、特にベントナイトの添加率を高めると見かけ気孔率が低くなる。焼成温度を高くすると見かけ気孔率が若干低くなる傾向がある。

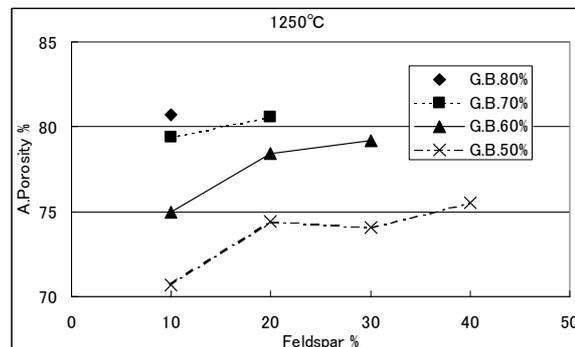


Fig. 3 見かけ気孔率

3.4 見かけ比重

基質原料の添加率が高くなると見かけ比重は高くなる。また 20% 程度の長石を添加した素地の見かけ比重が高い。焼成温度が高いほど見かけ比重も高い。

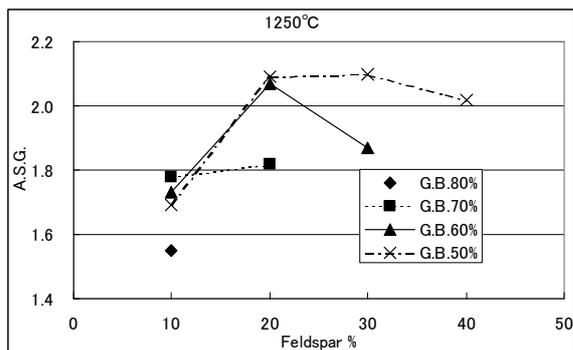


Fig. 4 見かけ比重

3.5 かさ比重

基質原料の添加率が高いほどかさ比重も高くなる。ベントナイトと長石が適度に混合された調合のかさ比重が高くなる傾向も見られる。また焼成温度が高いほどかさ比重も高い。

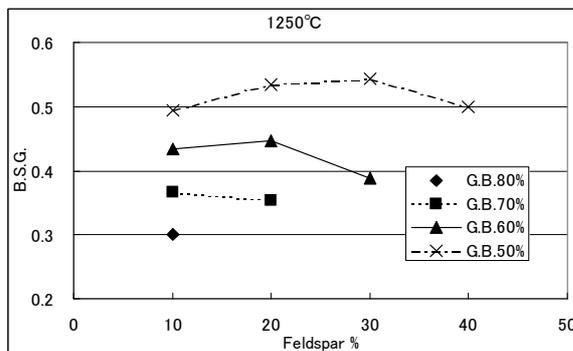


Fig. 5 かさ比重

3.6 貫通孔測定

貫通孔の平均気孔径は基質原料の添加率が高くなるほど小さくなる。またベントナイトの添加率が高い調合ほど気孔径が小さくなる傾向も見られる。ここではグラフを示さないが、最大気孔径は平均気孔径の約10倍の値である。ダルシーの気体透過率定数は基質原料、特にベントナイトの添加率が高いほど低くなる。なお、基質原料、とくにベントナイトの添加率が高い試料には亀裂が散見されるものがあり、しかも気体透過率が低いため、試験中に装置の圧縮空気によって破壊されるものが見られた。透過率定数が1以下の場合は、気体および液体用のフィルター部材としては使用が困難であると考えられる。

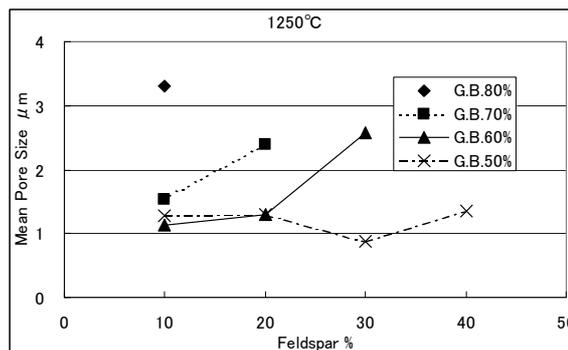


Fig. 6 平均貫通孔径

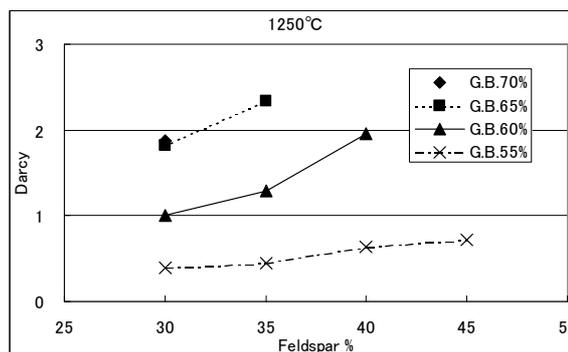


Fig. 7 気体の平均透過率定数

3.7 調合群1に関する考察

グラフを見る限り、いずれの調合も独特の物性を有しており、特定の調合が最良だと言うことは困難である。しかしベントナイトの添加率が30%以上の調合は粘性が高過ぎるため試験片の成形が困難であった。また貫通孔測定用の試料を作成するために試験片の焼成体を薄片状に切断した際、ベントナイトの添加率が20%以上の試料には素地の内部に不規則な亀裂が散見された。したがってベントナイトの添加率は20%未満が適当であると考えられる。

4. 化粧土としての評価試験

4.1 評価方法

ガラスバルーンを用いた多孔質材料を素地としてではなく陶器の表面に施す化粧土として利用する可能性を探るために、信楽の食器用坏土^{viii}により成形された素焼陶板の表面に各調合の泥漿を施した。泥漿は乾燥粉末1に対して水1の割合で調整し、2gを直径4cmの円形に塗布した。円筒形試験片と同一の条件

で焼成した後、化粧土の素地からの剥離の有無と表面の亀裂の有無をルーペにより観察した。

4.2 良好な化粧土

調査群1の化粧土に関して言うならば、1200℃で焼成した試料についてはベントナイトの添加率が20%以上の化粧はすべて素地から剥離し、ベントナイトの添加率が10%の化粧も表面に亀裂が見られた。1250℃で焼成した試料もほぼ同様の結果であるが、ベントナイトが10%に対し長石を30~40%添加した素地は比較的亀裂の発生が少なかった。1300℃で焼成した試料はベントナイト10%、長石30%が良好であった。比較的良好的結果を示した調査比に近い配合を調査群2と調査群3の試験により絞り込んだ。その結果1250℃焼成の試料に関してはガラスバルーン56%、ベントナイト10%、長石34%の化粧土が素地との密着性が高く、表面に亀裂等の欠陥が発生しないことが確かめられた。

5. 大型試験片の試作

5.1 調査群3の試験片

調査群3の試験においては、直径が65mm、高さが約20mmという比較的大型の試験片を作成した。いずれの試験片もルーペによって観察する限り、亀裂等の欠陥は生じていなかった。

5.2 大型試験片の熱伝導率

耐火レンガ成形用の金型により大型試験片を作成し熱伝導率を測定した。0.34という値は、石膏よりも高くソーダガラスよりも低い水準であった。

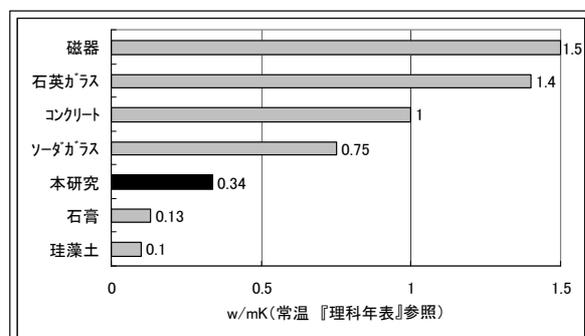


Fig. 8 熱伝導率の比較

6. まとめ

6.1 良好な調査

化粧土において良好な性状を示した調査は円筒形の試験片においても成形性に優れており、ルーペによる観察でも欠陥が見出せなかった。良好な調査の化学分析値と主な物性値を表にする。

Table 2 良好な調査のゼーゲル式

ガラスバルーン 56% ベントナイト 10% 長石 34%							
KNaO	CaO	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
0.53	0.10	0.17	0.20	0.42	30.6	0.14	0.01

Table 3 良好な調査の主な物性値

焼成	1250℃
全収縮率	5.10%
吸水率	160.8%
見かけ気孔率	71.9%
見かけ比重	1.59
かさ比重	0.45
線熱膨張率	3.13×10 ⁻⁶ /℃
熱伝導率	約0.34

6.2 考察

良好な調査の物性値は吸水率が極端に高いわけでも、かさ比重が極端に低いわけでもない。あくまでも成形が容易で亀裂等の欠陥が発生し難い調査だと理解すべきである。この調査は2%刻みの三角座標系により見出されたものであり、細心の注意をもって原料を秤量する必要がある。

7. 今後の課題

7.1 ナノ気孔の分析

ガラスバルーン100に対しベントナイト20部を添加し1250℃で焼成した試験片を水銀圧入式の気孔径分布測定装置^{ix)}により分析すると、貫通孔測定装置によって分析された数μmから数十μmの気孔の他に、3nmから100nmの範囲に約30nmをピークとするナノ気孔の分布が見られた。またこの試験片は細孔径が

10. 1nmであると仮定した場合には $5963\text{m}^2/(\mu\text{-g})$ という比表面積を有する。さながら無機物でできた木炭のような物性値である。しかしベントナイトの添加率が12%の試験片においては、ナノ気孔の分布が少なくなり比表面積の値も低くなる。ナノ気孔がベントナイトに由来するものであるのか、ガラスバルーン自体に存在するものであるのか、現在のところ明らかではない。電子顕微鏡による観察等により微細孔の構造を明らかにすべきである。

7.2 用途展開

(第一報)でも述べたとおり、ガラスバルーンを骨材とする陶器はきわめて比重が低く吸水率が高い。また快削性があり耐衝撃性をも有する。今年度の研究により成形が容易で焼成時に亀裂等の欠陥が発生しない素地と化粧土の調合を見出すことができた。今後はそれらの特性を生かした製品を試作し用途展開を図る必要がある。

参考文献

1. 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)」『平成8年度 業務報告』信楽窯業技術試験場 1996
2. 川澄一司 宮代雅夫「多孔質低透水率軽量陶器の研究」『平成16年度 研究報告』信楽窯業技術試験場 2004
3. 川澄一司「ガラスバルーンを用いた多孔質軽量陶器の研究(第一報)」『平成17年度 研究報告』信楽窯業技術試験場 2005
4. 横井川正美「セラミック材料設計支援ソフトの開発(第2報)」『平成17年度 研究報告』信楽窯業技術試験場 2005

i 文献3

ii 文献4

iii 富士シリシア製 フジバルーン S-35

iv American Colloid Co., Polargel NF

v 新陶産業製 NCクレール

vi 丸二陶料製 6kw 電気炉

vii Porous Material Inc., CFP-1200-AEL

viii 信楽陶器工業協同組合 特漉土

ix Quantachrome Co., Poremaster60

滋賀県工業技術総合センター
研 究 報 告

平成 19 年 12 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

滋賀県工業技術総合センター
信楽窯業技術試験場
〒529-1851 滋賀県甲賀市信楽町長野 498
TEL 0748-82-1155
FAX 0748-82-1156