

ISSN 1343-9391

REPORTS
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

1996 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目 次

研究報告

- プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究（第3報） ----- 1
河村安太郎、月瀬寛二、櫻井 淳、小川栄司
- 筋力補助器具の開発と評価に関する研究（第1報） ----- 18
深尾典久、山下誠児、月瀬寛二、那須喜一、
- 画像処理の利用による加工組み立て作業の自動化に関する研究 ----- 30
—複数センサを利用した3次元形状の認識に関する研究—
櫻井 淳
- 超音波による表面改質層の非破壊評価に関する研究 ----- 35
—超音波による表面改質層非破壊評価とシミュレーションについて（第1報）—
井上栄一
- ロボットの知的制御に関する研究（第3報） ----- 39
深尾典久
- PPフィルムの溶媒洗浄がアルミニウム蒸着薄膜との接着性に及ぼす影響 --- 45
中村吉紀
- ゾルーゲル法によるフォトニクス材料の作製に関する研究（第2報） ----- 51
前川 昭、小島一男
- 水質浄化用ゼオライト系多孔質材料の実用化研究 ----- 54
—滋賀の新しい産業づくり推進事業プロジェクト研究—
前川 昭、松川 進
- 高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医薬品材料の開発 ----- 59
—実験結果解析用酵素反応速度式の誘導—
松本 正
- 表面改質処理材の特性評価に関する研究 ----- 72
—プラズマ溶射材の大気中および腐食環境下での疲労強度特性について—
今道高志、大植義夫、中山英明
- 光触媒機能を応用した水質浄化技術の実用化研究 ----- 76
前川 昭、坂山邦彦、小島一男
- 軽量陶器の開発研究 ----- 79
—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1報）—
宮代雅夫、黄瀬栄藏、川口雄司、横井川正美
- 中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第2報） ----- 83
—易焼結性アルミナ素地—
川澄一司

技術開発報告

| | |
|--|-----|
| ポリエチレン繊維とポリエチレンとの接着特性評価に関する研究 ----- 那須喜一 | 92 |
| 釉薬調合の合理化に関する研究（第2報） ----- —ミキサー混合による釉薬調合について— 中島 孝 | 96 |
| 湿式プレス成形用樹脂型の試み ----- —樹脂枠を用いた型— 川澄一司 | 100 |
| 低粘土質素地の焼結特性 ----- —地域産原料の活用研究— 横井川正美、福村 哲 | 103 |
| カリ長石の結晶系と県南部の長石資源 ----- —地域産原料の活用研究— 横井川正美 | 106 |
| 都市景観材料の研究 ----- —情報媒体としての陶器の開発— 大谷哲也、川澄一司、伊藤公一 | 111 |
| リビングウェア製品の開発研究 ----- —住まいのエクステリア展'96— 高井隆三、福村 哲、伊藤公一、川口雄司、西尾隆臣、 高畑宏亮 | 113 |

実験レポート

| | |
|--|-----|
| 電磁波遮蔽材料の特性評価に関する研究（第2報） ----- —シミュレーションによる電磁波解析— 木村昌彦 | 122 |
| 高分子材料の寿命予測に関する研究（予備調査） ----- —高分子材料の熱分解特性に関する研究— 宮川栄一 | 124 |
| 放射光を利用した新技術、研究分野の調査報告 ----- 佐々木宗生、今道高志、中村吉紀 | 128 |
| 資源に関する調査・研究 ----- 黄瀬栄藏、横井川正美、西尾隆臣、高畑宏亮 | 133 |

デザインレポート

| | |
|---|-----|
| マルチメディア・デザイン・ネットワークに関する研究（第2報） ----- —マルチメディア・コミュニケーション・デザイン手法に関する研究— 野上雅彦 | 142 |
| 地域資源の活用技術 ----- 山下誠児 | 146 |

研 究 報 告

プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究（第3報）

河村 安太郎* 月瀬 寛二* 櫻井 淳† 小川 栄司†

Yasutarou Kawamura, Kanji Tsukise, Atsushi Sakurai and Eiji Ogawa

要旨 画像処理技術を利用して、プラスチックボトル上に表示された材質表示マークを識別し、安全で低コストにプラスチックボトル廃棄物の材質判定を行なうことのできる、自動判別/選別技術を開発した。現在市販されているプラスチックボトルは、ボトルの形状、ラベルの位置、デザイン、色などが多種多様である。このため、画像処理技術によって材質表示マークの判別を行なうには、ボトル形状によるマークの歪みの補正、ラベル表示位置の探索、多様な背景模様上にある多様な色で表示されたマークの抽出などを行なう必要がある。これまで研究開発してきた画像処理アルゴリズムを統合しその有効性を検証するために、実際にプラスチックボトルを材質表示マークによって認識分別する「自動選別実証化システム」を開発したので報告する。

1 まえがき

近年、飲料用ボトルに代表されるプラスチック廃棄物が社会問題となっている。廃棄物は、「混ぜればゴミ、分ければ資源」と言われ、その再資源化が望まれている。プラスチック廃棄物の中でも近年特に急増しているPET(ポリエチレンテレフタレート)ボトルは再生利用効果が高く、今後、地方自治体や地域団体、販売業者などによる大量の回収が見込まれる。しかし、不特定多数の業者等を通じての回収では異材の混入は避けられず、特にPETボトルと外観上見分けのつかないPVC(塩化ビニル)ボトルなどの混入は、再生PET成形品の破壊をまねくおそれがあるため、回収段階での厳密な選別が必要である。しかし、現状プラスチック廃棄物の選別に関しては、人間の目視検査による手選別が主流であり、分別回収/選別に要するコストや劣悪な作業環境などの問題から、その自動化が望まれている。

このような状況の中、平成3年10月25日に「再生資源の利用の促進に関する法律(リサイクル法)」が施行され、事業者等は再資源化に努力することが義務づけられた。平成5年6月30日に分別回収を容易にするため材質表示マークをつける第2種指定製品としてPETボトルが指定され、準備期間において材質表示マークの表示が義務付けられることとなった。また、外国製のPVC製ボトルには材質表示マークがついており、いづれ日本でも表示されると考えられる。

そこで、本研究では画像処理技術を利用して、プラスチックボトル上に表示された材質表示マークを識別し、安全で低コストにプラスチックボトル廃棄物の材質判定を行なうことのできる、自動判別/選別技術を開発する。現在市販されているプラスチックボトルは、ボトルの形状、ラベルの位置、デザイン、色などが多種多様である。このため、画像処理技術によって材質表示マークの判別を行なうには、ボトル形状によるマークの歪みの補正、ラベル表示位置の探索、多様な背景模様上にある多様な色で表示されたマークの抽出などを

行なう必要がある

最終年度である平成8年度は、これまで研究開発してきた画像処理アルゴリズムを統合しその有効性を検証するために、実際にプラスチックボトルを材質表示マークによって認識分別する「自動選別実証化システム」を開発した。

2 自動選別実証化システム構成

図1が、今回開発した実証化システムの外観図である。幅600mm、高さ1700mm、奥行き1200mmで、内部スペースは、およそ上半分が画像撮影のための空間、下半分が分別後のボトル保管用のボックスである。実証化システムにボトルを投入し、ボトルの側面と上面の画像を撮影し、材質表示マークの認識を行ない4種類に分別する。PET樹脂の色で透明、緑、その他の3種に分別し、その他の樹脂とマークが認識できないときの計4種類の分別とした。また、キャップの有無も認識し、キャップがある場合はボトルを返却できるようにした。実証化システムでは、1.5lのプラスチックボトルが確実に処理されることを目標とし、角型と丸型、ラベル位置が中央と上部にある場合などへの対応を行なった。

図2に実証化システムの機構概要を示す。

2.1 ボトル投入回転機構部

ボトルの装置への投入は、図3のドア部に取り付けられた回転テーブル上に正立状態で置きドアを閉めることにより行なう。その後、回転テーブル上のボトルの側面と上面の撮影を行なう。

材質表示マークがボトル側面上のどこに表示されているか不明であるので、鏡などを使用しなければ側面4方向からの画像撮影は必須である。そのために、ボトルを回転させるか、カメラを回転させなければならない。ボトルを回転させる場合、プラスチックボトルは軽いので回転速度の高速化が困難である。逆に、カメラを回転させる場合、カメラの高速回転が可能であるが、カメラとボトル間の距離をボトル側面回りに確保しなければならず、装置内部の必要空間が広がる。

*技術第一科 機械応用係

†技術第一科 電子応用係

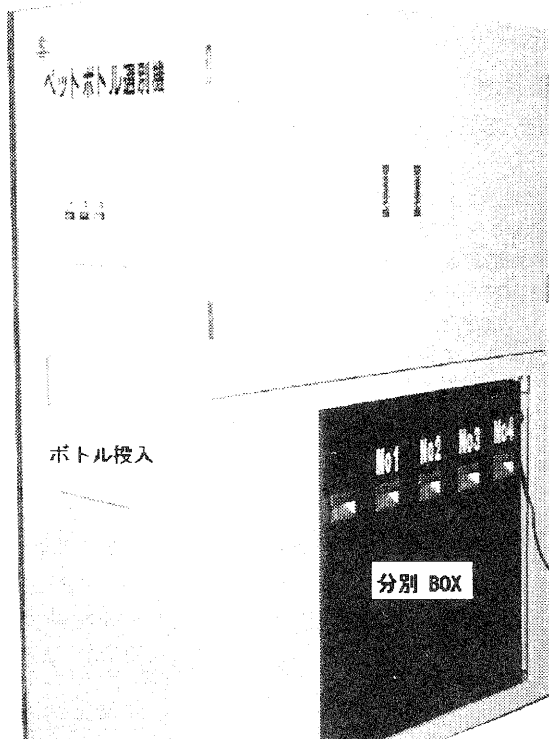


図 1: 実証化システム外観

今回の実証化システムでは、店頭設置型装置のコンセプトから小型化が必要なので、ボトル回転方式とした。

実証化システムでは、ボトルの回転をスムーズにかつ高速に行なうため台形駆動制御を行う予定であったが、主にコストとの関係から見送った。その結果、回転開始時と停止時にボトルの小さな倒れからくるボトル位置の移動が発生し、デバッグ時に何度も回転させた場合、ボトルが回転テーブル上から外れることもあった。通常、回転停止動作は最大4回なので実用上の不具合はないと考えられる。

2.2 ボトル搬送別部

認識を終えたボトルは、回転機構部からベルトコンベア部に搬送され画像処理部の認識結果に基づき分別される。ベルトコンベア上に、図4のようにレバーが所定位置に下ろされ、下部の分別ボックスに落される。

2.3 画像入力用カメラ

ボトル画像の入力は、図5に示す上面カメラと側面カメラを用いて行なった。

表1に各カメラの仕様を示す。

2.4 照明部

画像処理においては、画像を取り込む時の照明が重要であるので輝度分布の解析を試みた。

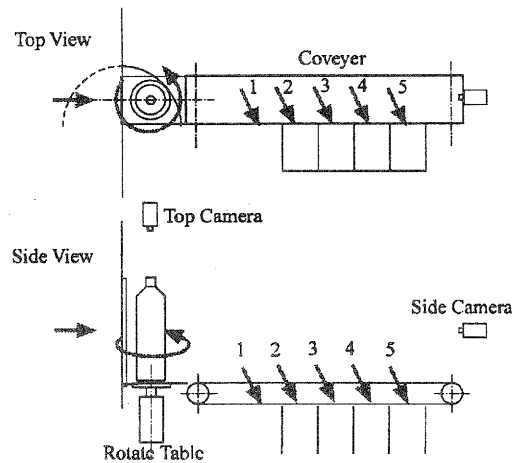


図 2: 実証化システムの機構概要

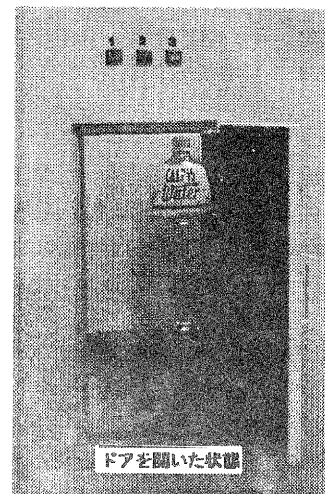


図 3: プラスチックボトル投入部

図6はペットボトル(ポカリスエット)に高さ600mm距離500mmの上方位置から高周波点灯蛍光灯の光を照射した時のラベル上の輝度分布を、蛍光灯と同じ方向の高さ150mm距離1000mmの位置から輝度計を用いて測定したものである。輝度計の測定角は 0.1° (測定径に直すと $\phi 1.3\text{mm}$)である。横軸はラベル正面中央部を測定した時を 0° とし、中央から右方向にボトル軸を中心に 5° ずつ回転した位置を角度で表し、縦軸は測定した輝度を対数で表したものである。図中の最上部グラフはラベルの上部の白色部を測定したもので、下方のグラフは順にラベル中間白色部、ラベル下部白色部、ラベル上部青色部、ラベル中間青色部、ラベル下部青色部である。なお、ラベル上部位置は光源からの光が輝度計に直接正反射する位置である。

同図において、ラベル上部白色部及びラベル上部青

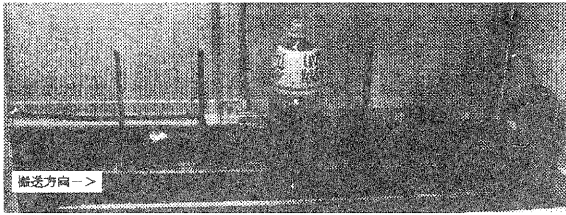


図 4: ボトル搬送分別部

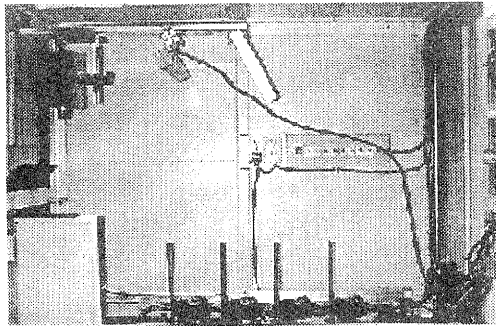


図 5: 画像入力用カメラおよび照明の概観

色部の位置角度 0° および 5° は正反射による高い輝度を持っている。全体に位置角度が大きくなるに従って輝度が落ちており、光源に対する測定面の角度が大きくなり戻ってくる光が少いことを示している。また、ラベルの上部・中間・下部の順で輝度が落ちており、光源に対する測定面の角度が大きくなっている。なお、青色部の方が白色部より全体に輝度が小さいのは、色の違いによるものである。

ここで、図 6 に示された各輝度は同一の照明で得られる明るさのばらつきで、CCD の分解能 (通常 256 分割) を越えて広がり過ぎると正常な画像が取り込めなくなる。つまり、同一の物体色は輝度も同一になるのが良い照明である。

図 7 は、図 6 の条件で蛍光灯の位置を水平方向に近づけ高さ 600mm 距離 250mm の上方位置から照射した時の輝度を、図 6 のデータと比較してプロットしたものである。蛍光灯を近づけた時の上部白色部の輝度は、高くなっており、明るさのばらつきが広がっている。つまり、蛍光灯の位置は良い画像を取込むための大きな要素であることが判る。

図 8 は、ペットボトル (カルピスウォーター) の輝度の変化である。カルピスウォーターの方がラベル位置角度による変化が少ないので、良い画像が取れると推察される。これらの違いは表面の散乱反射の度合いと関連しているものと思われるが、ラベルの種類は数多くありこれらの違いを包含する十分な照明が必要である。

そこで、実証化システムでの照明装置の取り付け位

表 1: カメラの仕様

| | |
|-------|--|
| 上面カメラ | (株) ソニー XC-711(カメラヘッド一体型) 画素数: 768(H)×493(V) 撮像面積: 2/3 インチ CCD レンズ: C マウント 12mm レンズ 撮影距離: 300mm |
| 側面カメラ | (株) ソニー XC-711RR(カメラヘッド分離型) 画素数: 768(H)×493(V) 撮像面積: 2/3 インチ CCD レンズ: C マウント 25mm レンズ 撮影距離: 900mm |

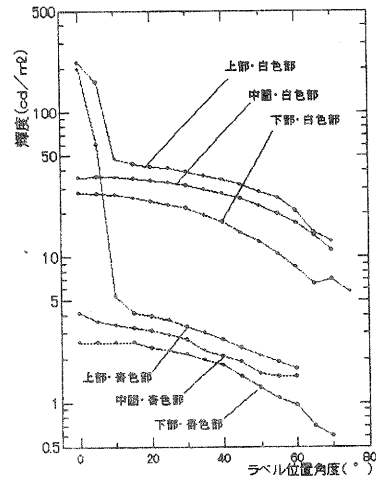


図 6: ポカリスエットボトルのラベル部の輝度分布

置については、取り込んだ画像上にできるだけハレーションが起こらない位置を選び、図 5 に示すボトルの斜め上方向から照射した。表 2 に照明装置の仕様を示す。

2.5 3次元立体形状計測システム

3次元立体形状計測システムは、測定物にレーザースリット光を照射し、測定物の表面の凹凸によって生じるレーザースリット光の歪みを CCD カメラで撮像し演算処理することにより、測定物表面の 3次元形状を非接触で測定することができる。

今回、本装置により各種のボトルの形状データを測定し、上面画像と側面画像を用いた画像処理による形状復元方法の検討と認識精度の評価実験を行なった。

図 9 に 3次元立体形状計測システムの概観を示し、表 3 にその仕様を示す。

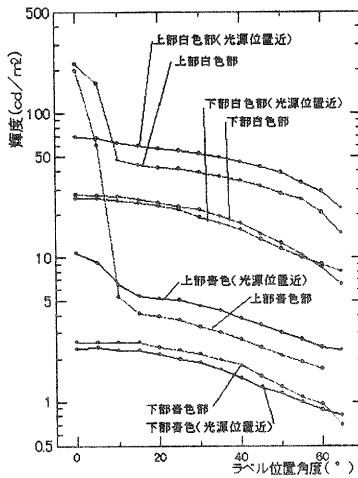


図 7: 光源位置を近づけた時の輝度変化

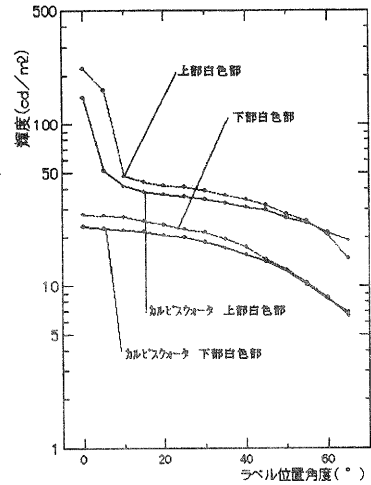


図 8: ポカリスエットボトルとカルピスウォーターボトルの輝度比較

表 2: 照明装置の仕様

| | |
|-----|--|
| | 電通産業 (株) |
| ランプ | FL-210-L N-EL (拡散板フィルター付き 直管蛍光ランプ) |
| 電源 | HF 8010-N 点灯周波数:33KHz (調光機能付) |

3 画像処理システム構成の検討

本研究では、EWS (Engineering Work Station) をベースに画像処理技術の開発を行ってきた [1][2]。しかし、店頭設置型のプラスチックボトル自動選別システムへの応用を考えた場合、EWS をベースとするシステムではハードウェアコストが高く、製品化を考えた場合にあまり現実的でない。そこで、実証化システムの開発にあたり、画像処理のプラットフォームを近年急激なコスト低下の見られるパーソナルコンピュータに変更した場合のシステム低価格化の可能性と、その処理性能について検討を行った。

3.1 現在までの画像処理システム

一般的に、画像処理のように大きなデータをコンピュータ上で扱う必要がある場合、データへの効率的かつ高速なアクセス実現のため、広大なメモリ空間へのリニアなアクセスが可能なコンピュータシステム上でのプログラム開発が好まれる。

このような条件に適合する代表的なコンピュータシス

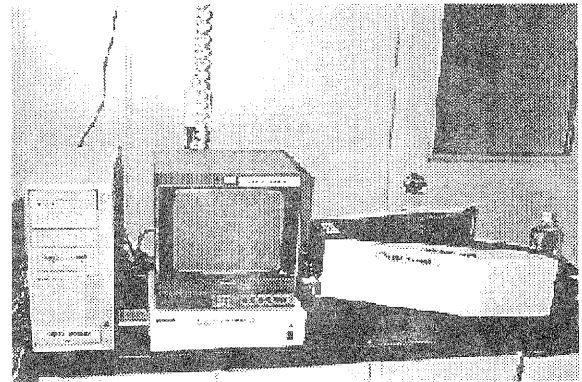


図 9: 3次元立体形状計測システムの概観

テムとして、UNIX を OS (Operating System) とする EWS が研究者の間で数多く利用されてきた。EWS は、RISC (Reduced Instruction Set Computer) プロセッサを中心とする演算部と高度なデータキャッシング技術の融合により、絶対的な高速演算性能を備えたコンピュータとして、ソフトウェアの開発や各種エンジニアリング分野で利用されてきた。また画像処理ライブラリや各種ユーティリティソフトなどもこれら EWS を利用した研究の中で数多く開発され、インターネット等を通じて広く配布されてきた。

本研究においても、画像処理技術の開発に際し、上記の特徴を備えた UNIX EWS をその解決策として採用し、プログラム開発を進めてきた。本研究において利用した画像処理システムの仕様を表 4 に示す。

表 3: 3次元立体形状計測システムの仕様

| | |
|-----------|--|
| 検出ヘッド部 | (株) 浜野エンジニアリング NKV-250S (特別仕様) 測定範囲:280W×270H×200Dmm 測定精度:0.6mm 以内 平均 2 乗誤差 データサイズ: 256×240 画素 |
| 制御用コンピュータ | 日本電気 (株) PC-9821Xa13/K12 CPU : Pentium 133MHz Memory : 32Mbyte HDD : 1.2Gbyte |
| データ解析ソフト | (株) オージス総研 Rodan |

表 4: 画像処理システムの仕様 (EWS)

| | |
|---------|---|
| ハードウェア | Sun Microsystems, Inc. SPARCstation20 Model 50 CPU: SuperSPARC+ 50MHz Memory: 64Mbyte Hard Disk: 2Gbyte |
| OS | Sun Microsystems, Inc. Solaris-2.3 |
| 画像入力部 | (株) 計測技術研究所 CFM-dash |
| プログラム言語 | gcc-2.5.8 |
| 画像ライブラリ | netpbm-lmar1994.p1 kumi-3.0 |

3.2 パソコンによる画像処理システム

近年のパーソナルコンピュータの高性能化に見られるように、前述の高速化技術の一部はパーソナルコンピュータにも取り入れられ、その性能は EWS と比較して遜色のないものになりつつある。さらに、量産効果によるシステムの低価格化が急激に進み、コストパフォーマンスの面では EWS を凌ぐまでに成長しつつある。これにより、本研究成果の実証手段として開発する店頭設置型のプラスチックボトル自動選別システムの試作機に組み込む画像処理部として、パーソナルコンピュータは有力な候補となってきた。

そこで、パーソナルコンピュータの活用により、従来の EWS をベースとした画像処理システムと同等の機能が実現可能かどうかについての検討を行った。

プラスチックボトル自動選別実証化システムを開発するにあたり、画像処理部に求められる条件は以下の通りである。

- (1) C 言語によるプログラム開発が可能なこと
- (2) 画像処理ライブラリが利用可能なこと
- (3) 開発するプログラムへの画像入力が可能なこと

(1)~(2) に示す条件は、現在までに開発したソフトウェア資産の有効活用を前提としたものである。特に、画像処理プログラムの開発においては、netpbm, kumi (Kyoto University Multi Image handling system) [3] などの画像処理ライブラリを積極的に活用しており、これらのライブラリを利用したままプログラム開発を進めるためには、UNIX を OS として選択することが必須条件となる。パーソナルコンピュータ上で動作する他の OS として、事実上の業界標準ともなっている米

Microsoft 社の Windows95 も選択肢の一つとして考えられるが、プラスチックボトル自動選別実証化システムの開発までのスケジュールやマンパワーの関係から、ここではソフトウェア資産の活用の容易な UNIX を選択することとした。

(3) に示す条件は、画像処理システムを開発する上で不可欠なものであるが、システムを決定する上で十分に開発環境との整合を考慮しておかなければならない。OS として Windows95 を選択した場合には、パーソナルコンピュータへの画像入力手段としての市販品が数多く存在するが、UNIX を選択した場合にはその選択肢は極端に少なくなる。文献 [4] 等による調査の結果、画像入力部には、UNIX 用デバイスドライバが開発元より配布されている独 FAST 社の Screen Machine II を選択した。また UNIX には、デバイスドライバの動作環境の制限から、フィンランドの大学院生 Linus B. Torvalds 氏が開発した UNIX 互換のフリー OS である Linux を選択した。これに伴い、画像処理システムのプラットフォームとなるパーソナルコンピュータには、上記 OS の動作環境の制限から、IBM PC/AT 互換機を選択した。

パーソナルコンピュータによる画像処理システムの外観を図 10 に、仕様を表 5 に示す。

3.3 画像処理システムの構築

画像処理システムの構築にあたり、まず表 5 に示す画像処理システムに対し、画像入力部デバイスドライバの組み込みを行なった。

今回の画像処理システムで利用したデバイスドライバは、画像入力部の製造元よりインターネットを通じ配布中のものであるが、供給形態がバイナリファイルのみに制限されていることから、同ドライバ開発時の

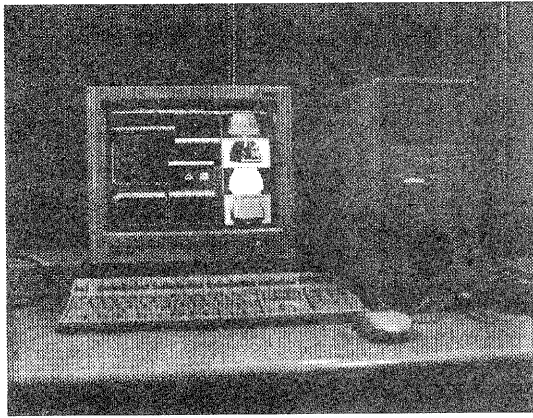


図 10: 画像処理システムの外観 (PC)

表 5: 画像処理システムの仕様 (PC)

| | |
|---------|--|
| ハードウェア | IBM PC/AT 互換機 CPU: Pentium 166MHz Memory: 64Mbyte Hard Disk: 2Gbyte |
| OS | Linux-1.2.13 |
| 画像入力部 | FAST Multimedia AG Screen Machine II |
| プログラム言語 | gcc-2.7.0 |
| 画像ライブラリ | netpbm-1mar1994.p1 kumi-3.0 |

OS と今回の画像処理システムにおける OS のマイナーバージョンの相違によって、ドライバの組み込み時にエラーが発生した。しかし、ここではデバイスドライバの組み込みコマンド insmod に対し、強制オプション -f を利用することによって、事無きを得ることができた。同ドライバに付属の画像取り込み用ユーティリティソフトによって、PET ボトルを撮影した画像を図 11 に示す。

次に、プログラム開発の上で必要となる画像処理ライブラリの netpbm と kumi のコンパイルおよびインストールを行った。

画像処理ライブラリのコンパイルとインストールは正常に完了したが、前述のデバイスドライバの操作関数ライブラリである libsm.a とのリンクが正常に行えないという問題が発生した。これは、同ライブラリがデバイスドライバと同様に画像入力部の製造元よりバイナリファイル形態で供給されたものであり、同ライブラリ開発時の OS 環境と今回の画像処理システムにおける OS 環境の相違から生じたものであるらしいことがわかった。そこで、画像処理ライブラリの netpbm

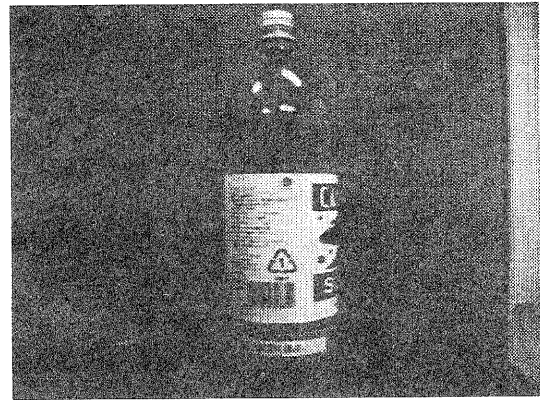


図 11: PET ボトル画像の撮影例

と kumi を、C コンパイラ gcc に -bi486-linuxaout オプションを付加した状態で再コンパイルおよびインストールすることにより、libsm.a とともに正常にリンクさせることが可能となった。

3.4 画像処理システムの評価

これまでの作業によって、現在までに開発した画像処理プログラムも一部の画像入出力関係を除き、新しい画像処理システムの上でほぼ問題なくコンパイルおよび実行が可能となった。ここでは、EWS とパーソナルコンピュータをベースとする両者の画像処理システムについて比較を行なう。

まず、EWS とパーソナルコンピュータをベースとする両システムについて、価格の比較を行った結果を表 6 に示す。

表 6: 画像処理システムの比較 (価格: 円)

| 項目 | EWS (定価) | PC (購入価格) |
|--------|-----------|-----------|
| ハードウェア | 2,880,000 | 400,000 |
| ソフトウェア | 120,000 | 6,000 |
| 画像入力部 | 3,000,000 | 150,000 |
| 合計 | 6,000,000 | 556,000 |

EWS をベースとするシステムは、開発プラットフォームとしての汎用性を考慮して選択したシステムであるため、組み込み型の画像処理装置としては冗長な仕様も含まれてはいるが、定価と購入価格の比較であるという点や購入時期の違いという EWS にとって不利な点を差し引いても、1桁もの価格差は圧倒的にパーソナルコンピュータをベースとするシステムに軍配が挙げざるをえない。

次に、EWSとパーソナルコンピュータをベースとするそれぞれのシステムについて、現在までに開発した画像処理プログラムを利用して、処理時間の比較を行った。処理時間の比較には、UNIXの実行可能プログラムである/usr/bin/timeコマンドの時間計測機能を利用した。比較項目は、図11に示す画像(640×480画素)に対して施した(1)~(3)の処理と、同画像から切り出したラベル画像(173×150画素)に対して施した(4)の処理とした。

- (1) 色分解処理 cluster.c
- (2) 2値画像生成処理 segment.c
- (3) ボトル切り出し処理 bottlecut.c
- (4) マーク領域抽出処理 findmark.c

それぞれの処理について、処理時間の比較を行った結果を表7に示す。

表 7: 画像処理システムの比較 (処理時間: 秒)

| 処理項目 | EWS | PC |
|-------------|------|-------|
| cluster.c | 2.0 | 0.78 |
| segment.c | 6.6 | 2.93 |
| bottlecut.c | 0.6 | 0.36 |
| findmark.c | 65.7 | 16.20 |

上記の比較結果より、EWSをベースとするシステムに対しパーソナルコンピュータをベースとするシステムの方が2~4倍の速度の処理性能を有することがわかる。コンピュータ技術が日々進化を続ける中で、比較対象とした両者のシステムの導入時期や得意とする処理(演算)内容に違いが存在するため、一概にどちらの処理性能の方が優れていると結論づけることは難しいが、少なくとも同等のレベル以上での利用が期待できることがわかる。

4 実証化ソフトウェア開発環境の整備

現在まで、複数の担当者が個々の画像処理システムの環境上で、それぞれの画像処理手法の研究と画像処理プログラムの開発を進めてきた。しかし、プラスチックボトル自動選別実証化システムの開発にあたっては、現在までに開発したそれぞれの画像処理プログラムを関数化するとともに、全体がひとつのプログラムとして動作するようにそれぞれの関数を結合する必要がある。このためには、それぞれの関数で扱う画像データのフォーマットの統一、関数間で行き来する画像データの受渡し方法の定義、結合プログラムのデバッグ環境の整備など、ソフトウェアの開発環境を整えておく必要がある。

4.1 画像データのフォーマット

現在までに開発した大部分の画像処理プログラムでは、netpbmやkumiなど画像処理ライブラリの備える画像ファイル入出力関数を利用していることから、プログラム内で扱う画像データのフォーマットとしては大部分がppm/pgm/pbm形式またはkumi形式となっている。ppm/pgm/pbm形式とkumi形式とでは、画像ファイルのヘッダ情報等に違いは存在するが、いずれの形式においてもカラーおよびグレースケール画像が8bit/ピクセルの点順次形式で表現されるなど共通点も多い。

そこで、今回開発する実証化システムにおいても、開発済みのソフトウェアの移植性を考慮して、画像データは8bit/ピクセルの点順次形式であるppm/pgm/pbm形式で扱うことにした。

4.2 画像データの受渡し方法

実証化システムにおける画像処理の中で扱う画像データは、カラー画像、グレースケール画像、2値画像の3種類が存在する。画像データの種類やサイズはそれぞれ処理の中で様々に変化するため、これらを統合して扱える関数間の画像データの受渡し方法を定義する必要がある。そこで、画像データの受渡しについては、C言語の構造体によって3種類の画像情報ヘッダを定義し、これらに関数間で共通に利用するとともに、必要に応じて構造体間のキャストを行うことによって解決を図った。

今回のシステムで利用した画像情報の構造体を以下に示す。

```
enum imagetype {PBM, PGM, PPM};

typedef struct {
    enum imagetype type;
    int x_size;
    int y_size;
    bit **p_image;
} PBM_IMGINFO;

typedef struct {
    enum imagetype type;
    int x_size;
    int y_size;
    gray **p_image;
} PGM_IMGINFO;

typedef struct {
    enum imagetype type;
    int x_size;
    int y_size;
    pixel **p_image;
}
```

```
} PPM_IMGINFO;
```

● type

画像データの格納形式。enum imagetype 型で定義された PBM, PGM, PPM のいずれかの値を取り得る。

- PBM 2値画像
- PGM グレースケール画像
- PPM カラー画像

● x_size, y_size

画像の水平ピクセル数および垂直ピクセル数。

● p_image

画像データの格納されているメモリ領域へのポインタ。

なお、bit 型、gray 型、pixval 型、および pixel 型については、netpbm ライブラリのヘッダファイルの中で、以下のように定義されている。

```
typedef unsigned char bit;
typedef unsigned char gray;
typedef gray pixval;
typedef struct {
    pixval    r, g, b;
} pixel;
```

4.3 結合プログラムのデバッグ環境の整備

現在までに開発した大部分の画像処理プログラムでは、外部記憶（ハードディスク）上の画像ファイルの入出力とし、その評価を行ってきた。しかし、今回開発を行う実証化プログラムにおいては、先に定義した画像情報ヘッダを利用して関数間の画像データの受渡しを行うため、デバッグ時においては同画像情報ヘッダを引数とする画像ファイルへの入出力関数が必要となる。

そこで、まず第一に、画像ファイルの入出力関数を開発・整備することにした。画像ファイルの形式には、各種画像フォーマットからの相互変換の容易性を考慮して、ppm/pgm/pbm 形式を採用することにした。開発を行った画像ファイル入出力関数を以下に示す。

● 画像ファイル入力関数

```
void read_imagefile(char *filename,
                    PPM_IMGINFO *imageinfo);
```

- filename ファイル名へのポインタ
- imageinfo 画像情報構造体へのポインタ

● 画像ファイル出力関数

```
void write_imagefile(char *filename,
                    PPM_IMGINFO *imageinfo);
```

- filename ファイル名へのポインタ
- imageinfo 画像情報構造体へのポインタ

また、結合プログラムの開発にあたっては、個々の画像処理関数のデバッグ環境と結合プログラムの開発環境を両立させる必要があるため、各担当向けのデバッグ用サブディレクトリを用意し、その中で個々の関数のデバッグと各担当分のヘッダファイルの記述を行ない、開発の完了した処理から必要に応じて、結合用 main プログラムへの関数の記述と Makefile へのリンクを行うオブジェクトファイルの指定だけで結合プログラムのコンパイルが可能となるよう調整した。

5 画像処理部のアルゴリズム

本実証化システムでは、シーケンサが分別搬送部のコントロール、コンピュータが CCD カメラからの画像の入力と画像処理による一連のマークの判別処理を行っている。また、両者の通信は、RS232C によりコマンドを送受信している。

投入されたボトルは回転テーブルにより構成された撮影台の上に置かれ、上面方向と側面方向の 2 台のカメラにより撮影される。一連のマーク認識処理時にマークが判別できなかった場合は、回転テーブルを 90 度ずつ回転することによりボトル全周についてマークを調べることができる。

画像処理部のアルゴリズムを図 12 に示す。

5.1 RS232C 通信ポートの設定

コンピュータとシーケンサ間の通信パラメータは以下の内容である。

| | |
|----------|-----------|
| 通信速度 | : 9600bps |
| データ長 | : 7ビット |
| ストップビット | : 2ビット |
| パリティチェック | : なし |

5.2 コンピュータとシーケンサ間の通信コマンド

シーケンサとコンピュータ間の通信は、以下に示す 9 種類のコマンドを用いて行なっている。

シーケンサからコンピュータに転送されるコマンド

G : 画像の入力準備完了
S : 分別装置のリセット操作によるプログラムの強制終了

コンピュータからシーケンサに転送されるコマンド

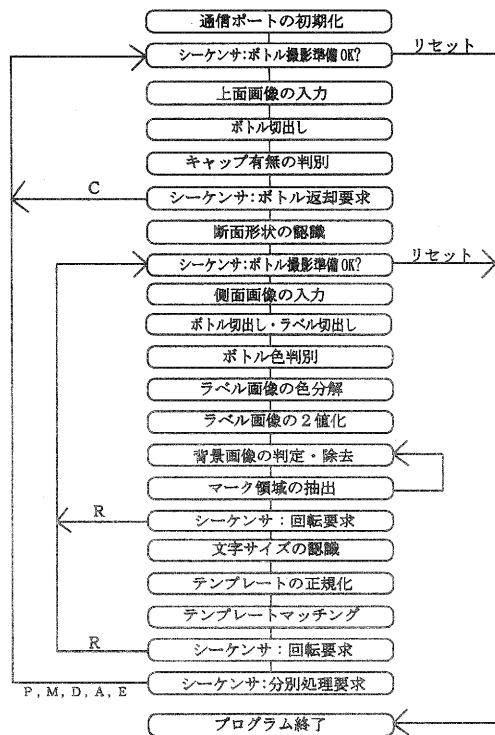


図 12: 画像処理部のアルゴリズム

- O : 画像入力完了
- P : 透明のペットボトル
- M : グリーンのペットボトル
- D : 他の色のペットボトル
- A : ペット以外の材質のボトル
- R : テーブルの回転要求
- C : キャップ付きボトル、排出要求
- E : マークが認識できなかったボトル、排出要求

5.3 ボトル画像の入力処理

本実証化システムでは、画像処理システムにパーソナルコンピュータを採用したことから、画像入力部のハードウェアが変更となった。このため、同ハードウェア用に新規に画像入力処理のソフトウェアを開発した。画像入力部のハードウェアは3つの NTSC 入力を備えており、プラスチックボトルの複数方向からの撮影に対応するために、プログラムで任意の入力を選択できる仕様とした。

画像入力部へのアクセスは前述の画像入力部ライブラリ libsm.a を活用したが、同ライブラリにより取り込まれる画像データが YUV 4:2:2 形式であるため、本入力処理において式 (1)~(3) のように YUV 形式から RGB 形式への変換を行っている。

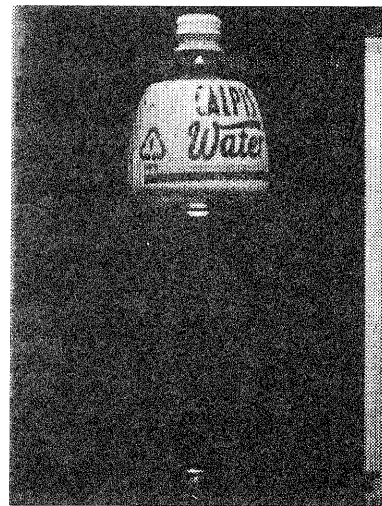
$$R = Y + 1.37070V \quad (1)$$

$$G = Y - 0.698001V + 0.337633U \quad (2)$$

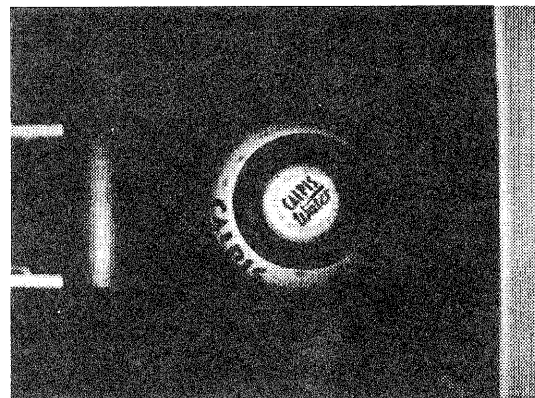
$$B = Y + 1.732446U \quad (3)$$

上面画像の入力は、ボトルの上面方向に設置した CCD カメラ、側面画像の入力は、ボトルの側面方向に設置した CCD カメラにより行なっている。入力画像の例を図 13(a)(b) に示す。

また、側面画像の撮影は、コンピュータ側からテーブルの回転要求をシーケンサに送ることによりボトル下の回転テーブルを 90 度ずつ回転させ、順次、次の方向の側面画像を入力している。



(a) 側面画像



(b) 上面画像

図 13: 入力画像例

5.4 ボトル切り出しおよびラベル切り出し処理

画像処理により全ての認識処理を行なっている本システムでは、処理時間を短縮するために、できるだけ

画像処理の初段階で画像の不要な部分を除外し画像サイズを小さくする必要がある。

そこで、上面画像のボトル切り出し処理では、ボトルの存在する画像位置に 340×320 画素サイズの固定ウインドウを設け画像の切り出しを行なっている。また、側面画像の切り出し処理では、ボトルサイズやラベルサイズがボトルごとに異なるため、先ず、背景色の色情報（黒色）を用いて全体画像中からボトル部を切り出し、次に、1 枚目の側面画像上のボトルの首の部分（キャップ部の下）の色情報を用いて、ボトル部からラベル部の切り出しを行なっている。その結果、ラベル画像のサイズは約 200×200 画素程度に縮小できた。

上記の処理により切り出した画像の例を図 14 に示す。

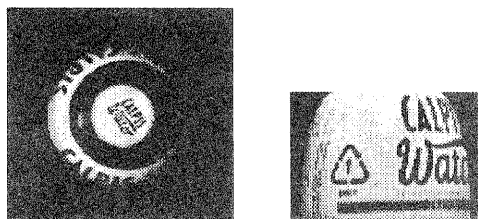


図 14: 切り出し画像例

5.5 キャップ有無の判別処理

本実証化システムでは、ボトルのキャップは外された状態で投入され分別することを想定しているため、キャップがついたボトルは投入時に判別し、キャップを外して再投入をする必要がある。

キャップの有無の判別は、上面画像上からボトルのキャップ位置を検出し、その画像の輝度情報を用いて行なっている。本実証化システムの照明環境では、ボトルにキャップがない場合には、キャップ位置の画像はボトルの内部の底面を写すため、画像レベルの明るさがかなり低くなる。そこで、画像レベルに一定の閾値を設け、キャップ位置の画像レベルが閾値以上であればキャップありと判別しボトルの排出を行なう。

5.6 ボトルの色判別処理

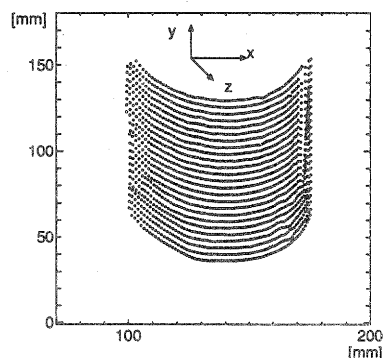
ボトルの色判別は、透明ボトル、グリーンボトル、その他の色ボトルの 3 種類に判別している。

判別処理は、側面画像のボトル部およびラベル部の切り出し処理時に検出したボトル部の色情報を用いて行なっている。

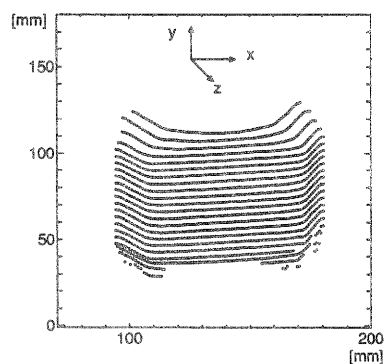
5.7 ボトル断面形状の認識処理

3次元立体形状計測システムでは、測定物に照射したレーザー光の照射位置を検出し三角測量の原理で形状を計測するため、測定物が透明物体の場合には正確に形状が測定できない場合がある。しかし、今回測定

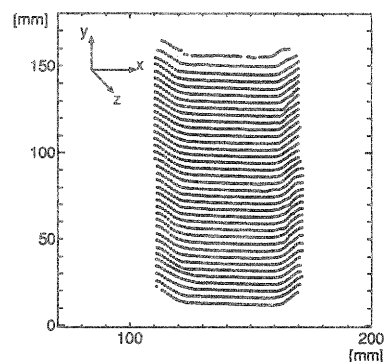
対象としたボトルのラベル部においては、多少反射や光沢があったが十分に形状を測定することが可能であった。図 15 は本計測システムを用いて測定した 3 種類のボトルのラベル部の形状例を示す。



(1) 丸形ボトル形状の例



(2) 角形ボトル形状の例



(3) 角形ボトル形状の例

図 15: ボトルのラベル部形状の例

これらの各測定結果を用いて、アルゴリズム開発段階で検討してきた形状復元手法 [1] [2] に、カメラのキャリブレーション、光学系の補正処理、量子化誤差などの検討を更に行なうことにより、最終的に形状復元誤差の精度を数ミリ程度まで向上させることが可能となった。

しかし、実証化システムにおける断面形状の認識処理では、できるだけ処理の高速化を図るため、ボト

ルのラベル部は、各部の断面サイズは多少異なっても形状についてはほぼ同一であると仮定し、図 14に示す上面画像のボトル部の輪郭情報のみによりボトルの形状を抽出する手法を用いた。

また、4方向のボトルの断面形状を正確かつ高速に検出する手段として、1枚面の側面画像撮影時に取り込んだ上面画像の輪郭情報に、3次元立体形状計測システムで測定した形状データを参考にして、画像処理により90度ごとの回転処理と輪郭欠落の補正処理を行ない、4枚の側面画像に対応する断面形状の抽出を行なった。

5.8 ラベル画像の平面化处理

ラベル画像の平面化处理では、ラベル画像上の各位置のボトル側面の傾きを、ボトルの断面形状を用いて求め、その傾き量に比例した画像引き延ばし処理を行っている。[1] [2]

ラベル画像の平面化处理の例を図 16に示す。

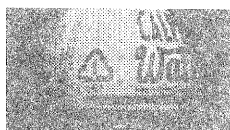
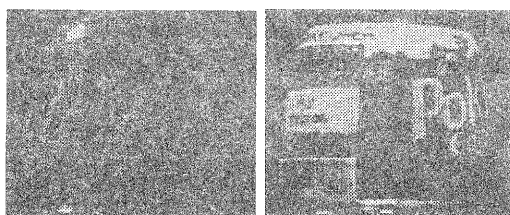


図 16: 平面化画像例

5.9 ラベル画像の色分解処理

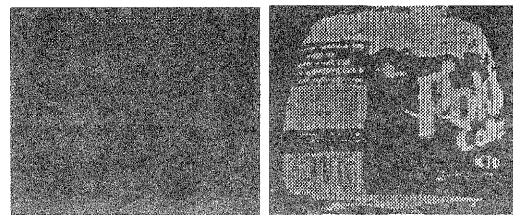
プラスチックボトルのラベル画像のような多色カラー画像では、2値化处理によって浮き立たせたい領域の明るさが、必ずしも他の領域と明確に分離できる値であるに限らない。そこで、ラベル画像の2値化处理に先立って、ラベル画像中に含まれる多くの色を、均等知覚色空間と呼ばれる3次元空間上においていくつかの主要な色のグループに分解する [2]。

図 17に示すカラー画像に対し、色分解処理を行なった結果を図 18に示す。同図では、検出された各クラスタの中心となる色によって、分割されたそれぞれの領域が示されている。



(a) エネルゲン (b) ポッカコーヒ

図 17: プラスチックボトルラベルの画像例

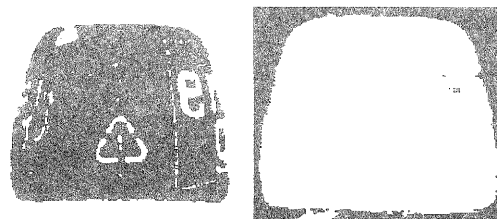


(a) エネルゲン (b) ポッカコーヒ

図 18: プラスチックボトルラベルの色分解画像例

5.10 ラベル画像の2値化处理

ラベル画像の2値化处理は、色分解により分割された各クラスタに相当する領域を抜き出すことにより行う [2]。図 18(a)より、各クラスタを黒画素として抜き出した2値化画像を図 19に示す。



(a) ラベル背景 (b) ボトル背景



(c) 商品名 (d) マーク部

図 19: 色分解画像の2値化例 (エネルゲン)

5.11 ボトル背景画像の判定・除去

2値化处理においては、次の材質表示マークの位置検出処理において有効な情報が得られるように、材質表示マークとその周囲が異なる2値化レベルに変換されるのが望ましい。しかし、各クラスタに本当に目的とする材質表示マークが含まれているかどうかは、実際にマーク領域抽出処理を施してからでないとわからない。

図 19(b)に示す画像はボトルの背景色がクラスタリングされたものである。図 19(b)に示す画像のY軸方向のヒストグラムの算出結果を図 20に示す。ボトルの

背景色が抜き出された 2 値化画像については、Y 軸方向のヒストグラムの計算を行い画素の分布をチェックすることにより、判定が可能である。

そこで、画像処理のコストを少しでも低減させるために、ボトルの背景色が抽出された 2 値化画像であると判断された画像については、マーク領域の抽出処理を適用しないようにした。

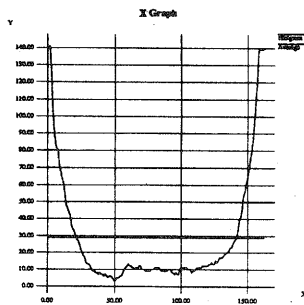


図 20: ボトル背景のヒストグラム例 (エネルギー)

5.12 マーク領域の抽出処理

ラベル画像の色分解処理によって生成された 2 値化画像からのマーク領域の抽出は、材質表示マークの幾何学的特徴に着目したマッチング処理 [1] を適用して行う。同処理を施した結果を図 21 に示す。

5.13 色分解・マーク領域抽出処理の高速化

画像処理システムをパーソナルコンピュータをベースとするシステムへ変更したことで、表 7 に示すように処理速度を大幅に向上させることができたが、実用レベルに達したとは言いがたい数字である。そこで、画像データの格納されたメモリへのアクセス手法と、材質表示マーク抽出処理におけるマークの輪郭に着目したマッチング処理 [1] のアルゴリズムを大幅に変更し、色分解処理からマーク領域抽出処理までの一連の処理の高速化を図った。

プログラム変更前と変更後の処理時間の比較結果を表 8 に示す。処理時間の比較には、UNIX の実行可能プログラムである /usr/bin/time コマンドの時間計測機能を利用した。比較項目は、図 11 に示す画像から切り出したラベル画像 (173 × 150 画素) に対して施した (1)(2) および (4) の一連の処理の合計時間とした。

上記プログラムの変更により、処理速度を約 1/27 に短縮させることができた。EWS をベースとするシステムの処理時間と比較すると、実に約 1/88 におよぶ処理時間の短縮となった。

5.14 材質表示マークの文字認識

文字認識手法として、チェインコード手法とテンプレートマッチング手法とを試みた。実証化システムで

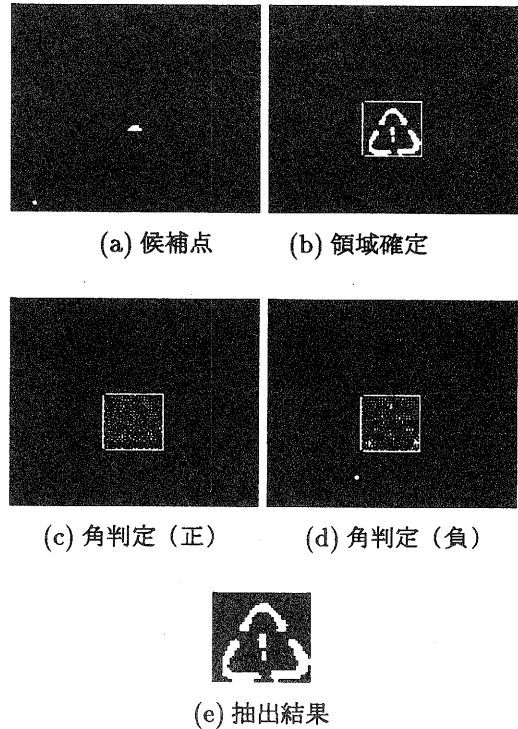


図 21: 材質表示マークの抽出結果例 (エネルギー)

表 8: 処理時間の比較 (処理時間: 秒)

| 処理項目 | 変更前 | 変更後 |
|------------|-------|------|
| cluster.c | 0.78 | - |
| segment.c | 2.93 | - |
| findmark.c | 16.20 | - |
| 合計 | 19.91 | 0.75 |

は、安定に認識が行なえたテンプレートマッチング手法を採用した。

5.14.1 チェインコードによる文字認識

最初に、文字領域画像に対して、連結性のある画素集合ごとに同一の番号を付けるラベリングを行なった。次に、同一ラベル番号の集合に対して、境界画素のみを抽出し、境界画素を順に図 22(a) の方向指数で表現して、チェインコードを作成した。

数字の認識は、チェインコードの方向の並び方の特徴を捉えて行なう。文字候補画素の左上から輪郭を探索し、右回りにチェインコードを得ると、1-7 の各数字ごとに文字候補画素の大きさにかかわらず特徴的なチェインコードの並びが得られる。1 は、7 と 3 が占める割合が高くなる。2 は、5-7 の次に 1 と 5 が続きそ

の後 1~3 が現れる。3 は、8686 と 2424 の傾向が現れる。4 から 7 についても、同様にその数字特有のチェーンコードの並びがある。また、方向指数の出現比率によっても数字特有の比率が存在する。

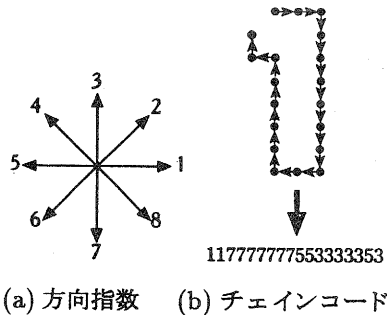


図 22: 方向指数とチェーンコード

5.14.2 チェインコードによる文字認識の課題

チェーンコードによる文字認識では、前処理などを行なっても、元画像の材質表示マーク部の背景に模様などがあると、抽出された文字領域にノイズとして残る。この結果、ノイズによって間違った数字として認識されるだけでなく、チェーンコード生成時にも画素数が多いので、処理時間を要する弊害もある。

また、5 と 6 などの類似形状の判別も、ノイズを含む低解像度の画像では困難なことが多い状況であった。

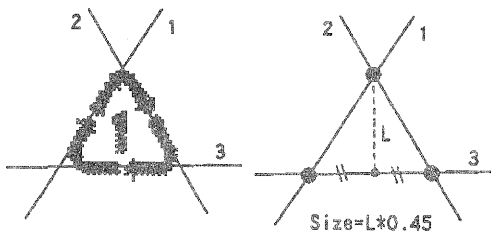


図 23: 入力画像の文字サイズ認識

5.14.3 入力画像中の文字サイズの認識

法律などでは材質表示マークの大きさが規定されておらず、また最近ではボトルのサイズも多様化傾向なのでカメラとボトル間の距離が変動し、撮影される材質表示マークの大きさが一定しない。そこで、テンプレートマッチングを適用するために、入力画像中の文字画像の大きさの認識を行なった。

入力画像にハフ変換を適用し、図 23(a) の直線エッジを表す線を求めた。得られた各種線角度範囲の長い線分から 2 本を抽出し、その内の図形上の内側の 1 本

を選択し、図 23(b) で示す 3 本の直線の交点を求めた。得られた三角形の頂点から底辺の等分点間の距離を L とし、

$$Size = L \times 0.45 \quad (4)$$

により求めた $Size$ を入力画像の文字サイズとした。 L に対する文字サイズの大きさを表す係数は、実際に表示されているマークを計測することにより求めた。

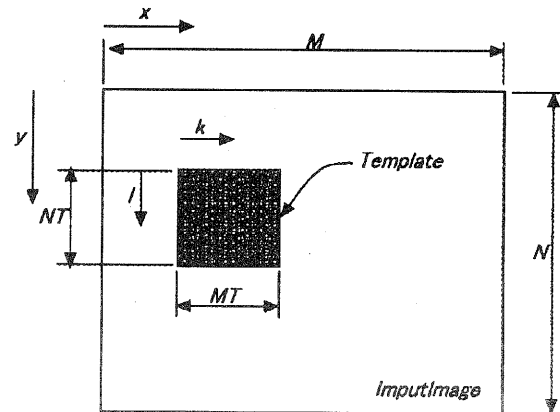


図 24: 入力画像とテンプレートの関係

5.14.4 テンプレートサイズの正規化

テンプレートとして用意した文字画像は、 90×120 画素の画像で、入力される文字画像サイズは平均 10×15 画素程度である。そこで、式 (4) で求めた $Size$ により、テンプレート画像の解像度 (大きさ) を正規化した。

5.14.5 テンプレートマッチング

入力画像 $f(x, y)$ の領域の大きさを $M \times N$ 、テンプレート g の領域の大きさを $MT \times NT$ とする。 MT 、 NT は、 $Size$ により正規化されているので、 $MT < M$ 、 $NT < N$ の関係にある。テンプレート画像が入力画像の (x, y) 位置にあるとすると、 g と f の相互相関 $R_a(x, y)$ は、

$$R_a(x, y) = \frac{\sum_k \sum_l f(x+k, y+l)g(k, l)}{\sum_k \sum_l g(k, l)} \quad (5)$$

で表される。 g と f の相互相関の最大値である R_{amax} は、 g と f の適合率として次式で表される。

$$R_{amax} = \max R_a(x, y) \quad (6)$$

また、式 (6) のときの x, y による

$$R_b = \frac{\sum_k \sum_l f(x+k, y+l)\overline{g(k, l)}}{\sum_k \sum_l g(k, l)} \quad (7)$$

で表される R_b は、 g と f の非適合率として表される。

文字の認識は、次式の R の最大値をとるテンプレート画像をその文字とした。

$$R = R_a \max - C \times R_b \quad (8)$$

なお、 C は任意の定数で今回は 2 を採用した。また、 $R < 0$ の場合は認識不能とした。

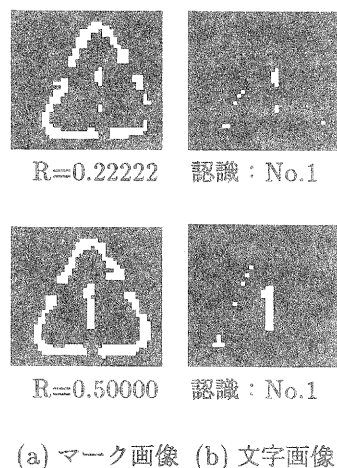


図 25: 認識結果例

5.14.6 実証化システムでの文字認識結果

実証化システムでの認識結果は、図 25 の認識結果例にあるように「1」はほぼ No.1 として認識できた。角型ボトルの角にあるマークが画像展開後も少し変形が残っていたり、丸型の上部の肩部にマークがある場合でも、認識が可能である。しかし、変形しているマークが認識できることは、図 26 に示すように「3」を No.1 と誤認識したり、図には示していないが「4」の場合に数字の斜め線を三角形の一边と認識し文字領域の抽出を失敗する原因ともなっている。

処理時間は、Hough 変換による線分抽出と交点の算出が約 13ms、文字領域以外の画素の消去が 1ms 以下、テンプレートマッチングが約 120ms であった。テンプレート画像をその都度 File から読み込んでいるのを、常にメモリ上に常駐させておけば、マッチング時間は約 20ms 程度である。

6 ボトル搬送分別部のアルゴリズム

搬送分別部を制御するシーケンサは、図 2 に示す各駆動部のコントロールとコンピュータとのコマンドの送受信を行なっている。搬送分別部のアルゴリズムを図 27 に示す。

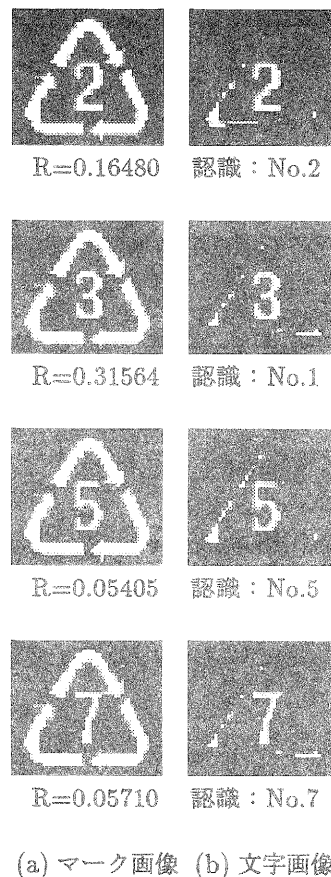


図 26: 認識結果例 (サンプル画像)

6.1 撮影準備の確認

テーブル上にボトルがセットされたかどうかの確認は、テーブル上のボトルの有無をチェックするフォトセンサにより行なっている。

撮影の準備が整うとシーケンサはコンピュータにコマンド (G) を送信し、画像の取り込みが可能であることを知らせる。

6.2 テーブルの回転動作

テーブルの回転動作は、システムの機械的な動作に要する処理時間をできるだけ短縮するために、画像の入力が完了しコンピュータ側で一連の認識処理が行なわれている間に行なった。そのため、コンピュータ側の画像の入力が完了すると、シーケンサ側にコマンド (O) が送信され、それにより、テーブルの回転動作を開始する。

6.3 コマンドの受信と分別動作

コンピュータから何らかの判断結果のコマンドを受信すると、シーケンサは各コマンドごとに定めた分別および排出動作を開始する。

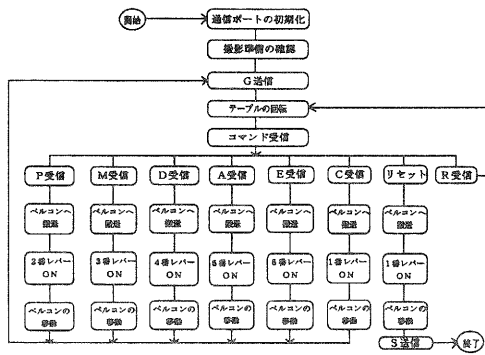


図 27: 搬送分別部のアルゴリズム

まず、稼働レバーにより、ボトルを回転テーブルからベルコン位置まで移動させる。次に、ベルコン上に設置した5つの押し出しレバーにより、ベルコン上を移動するボトルを排出口および4種類の分別口へ押し出す。ボトルの分別が完了するとベルコンを停止し、投入口より次のボトルが投入されるのを待つ。

また、処理を行なった画像にマークが存在しない場合には、コンピュータより回転要求コマンド (R) が送信され、シーケンサは再度コンピュータへ画像取り込みコマンド (G) を送信し、次の側面画像の入力が可能であることを知らせる。

投入口の表面のリセットボタンが押されると、コンピュータに終了コマンド (S) を送信し分別処理を終了する。

7 プラスチックボトルの振動特性

7.1 プラスチックボトルの固有振動数

プラスチックボトルの材質表示マークを撮影するとき、回転時などにボトルに加わった振動が収束した状態が望ましい。しかし、全体の認識別時間短縮の観点から、ボトルの振動が十分収束しない状態で撮影しなければならないことも予想される。振動の面からは、ボトルの固有周波数と外部からの強制振動周波数が一致する状態つまり共振が発生すると、撮影した画像がブレる問題が起こる。

そこで、共振の発生を予測するために丸型ボトルの代表的な2形状の固有振動数の計測を行なった。0~500Hzの全域に渡って振動をプラスチックボトルに加え、振動の腹に相当する箇所をレーザ振動計 (VPI センサ、OMETRON 社) により非接触で振動速度を計測し、FFTで周波数分析を行なった。丸型ボトルの代表的2形状とは、円筒部にリブがないものと円筒部がリブで補強された形状である。

図 28は、リブ補強のないボトルで通常液体がある場合に持ち上げると胴体部の変形が著しく、固有振

動数も10Hzとかなり低周波に発生している。一方、図 29は、リブが胴体部にもあり強度的に高く、固有振動数は120Hz付近に発生している。想定されるプラスチックボトルの剛性は、この代表的2形状が最も弱いものと最も強いものであることから、プラスチックボトルの固有振動数は、0~120Hz範囲に存在すると予想される。

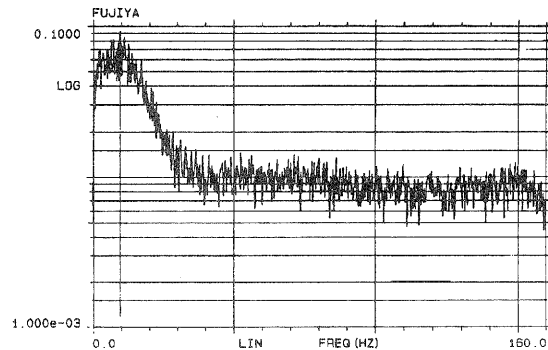


図 28: 周波数特性分析 (リブ補強なし)

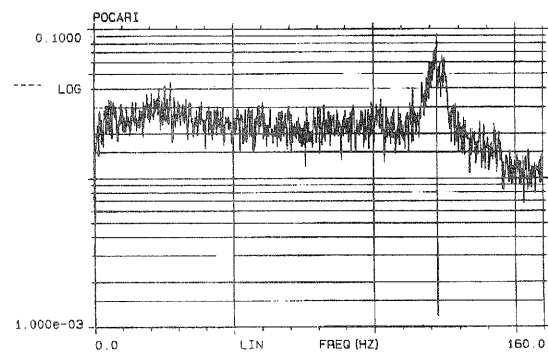


図 29: 周波数特性分析 (リブ補強あり)

7.2 固有振動数での振動形状

固有振動数の単振動波をプラスチックボトルに加え、そのときのボトルの振動形状をVPI Rapid Scan (OMETRON 社) により計測した。図 30は、リブ補強がないボトルで、胴体部上部のラベルが巻かれていない箇所の振幅が大きい。振幅は、2mm pk-pk 程度であった。図 31は、リブ補強のあるボトルで全体的に振幅は小さく最大でも0.035mm pk-pk であった。

ただ、リブ補強のないボトルも材質表示マークが印刷されているラベル部は、ラベルのない箇所と比べ振幅がラベルにより抑制されていて小さかった。

7.3 ボトルの振動による撮影画像への影響

自動選別実証化システムにおける振動源として、コンピュータなどの冷却ファン、プラスチックボトル回転テーブルのモータやベルトコンベア駆動用のモータなどがある。この内、材質表示マーク撮影時に問題とな

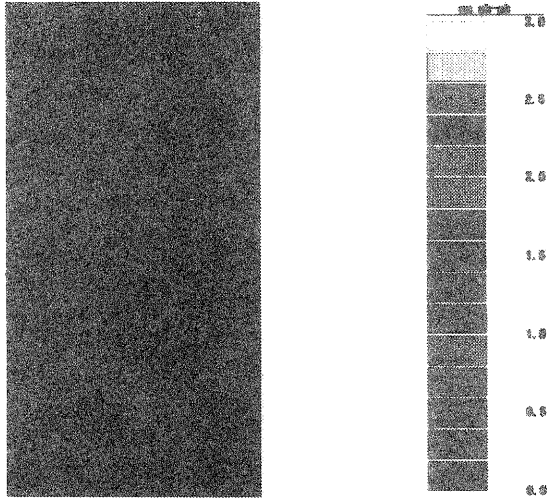


図 30: 振動形状 (リブ補強なし)

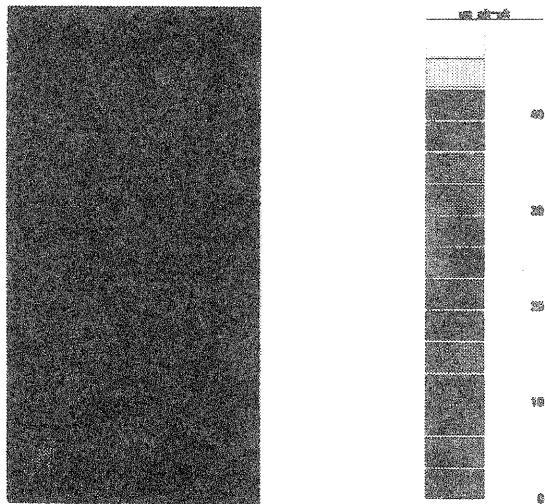


図 31: 振動形状 (リブ補強あり)

るのは冷却ファン用のモータで、ほかの回転テーブルやコンベアのモータは停止している状態である。回転テーブルやコンベアのモータによる振動もボトルに影響を及ぼすが、ボトルの振動の減衰が早いので、モータ停止時にまで影響を及ぼさないと考えられる。今回の実証化システムの場合、冷却ファンは画像処理用のコンピュータに装着されているが、ボトルとコンピュータとの振動伝播距離が長くボトルに伝わる振動エネルギーが十分に小さいので強制振動によるボトル画像のブレはないと思われる。

7.4 まとめ

プラスチックボトルの材質表示マークを、画像処理により認識し分別する自動選別実証化システムを開発した。

1. 実証化システムにボトルを立てた状態で投入し、ボトルを回転させて材質表示マークを探して認識を行ない、ボトルキャップの有無の検出と PET ボトルの色の分別を行なった。
2. 認識処理時間は、研究当初 EWS で処理を行っていた頃 1 分程度要していたのが、最近のパソコンの処理速度向上と画像処理アルゴリズムに検討を加え約 5 秒程度に短縮できた。
3. モータなどを制御しているシーケンサと、画像を処理しているパソコンとで、RS232C による通信回線によるデータ交換を行ない一体的に制御した。
4. ボトル形状を認識し平面的な画像への展開を行なうことによりマークの歪みを補正した。
5. 材質表示マークの大きさ、色、位置などが特定できない画像から、材質表示マークの抽出が行なえるが、背景が中間色であるボトルは抽出が難しかった。
6. 低解像度で解像度も一定でない画像に対して、文字の大きさの認識を行なうことにより、テンプレートマッチングで文字認識を行なった。
7. 市販製品には、目視でも分かりにくいマークの表示位置や大きさ、マーク色が背景のラベル色と同系統色などのボトルがあり、画像処理の負荷が重く対応できないものがある。画像処理の面から選別の自動化を考える時、これらの統一が必要である。

謝辞

本研究について御指導頂きました八村広三郎教授(立命館大学)と壺井芳昭教授(龍谷大学)に感謝致します。

参考文献

- [1] 月瀬寛二、櫻井淳、小川栄司: “プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究 (第 1 報)”, 滋賀県工業技術センター 1994 研究報告, pp.14-24, 1995.
- [2] 月瀬寛二、櫻井淳、小川栄司: “プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究 (第 2 報)”, 滋賀県工業技術センター 1995 研究報告.
- [3] “画像システム利用の手引”, 京都大学工学部附属高度情報開発実験施設, pp.47-105, 1992.
- [4] 村上 隆月: “現状と将来を展望する Linux のマルチメディア”, Software Design 2 月号, pp.84-90, 1996.
- [5] 河野 清尊: “C システムプログラミング入門”, オーム社, pp.114-168(1993).

- [6] 中鉢 悟：“UNIX システムプログラミング”，技術評論社，pp.18-96(1996).
- [7] 尾崎 弘、谷口 慶治：“画像処理-その基礎から応用まで”，共立出版,p.241(1988).

筋力補助器具の開発と評価に関する研究 (第1報)

深尾 典久* 山下 誠児† 月瀬 寛二* 那須 喜一†

Norihisa Fukao, Seiji Yamashita, Kanji Tsukise and Yoshikazu Nasu

要旨 高齢化社会への対応が急がれている今日、新しい技術を利用し高齢者や障害者の自立を支援する対策をとることが望まれている。本研究ではそのような観点をふまえ、車椅子に乗る人の上腕の作業に着目する。車椅子に乗る人は、車椅子の大きさのため狭い空間に入りにくく、少し遠いところのものや下に落ちたものがとりにくい。本研究では、車椅子に乗る高齢者が遠くのものをとることを補助するリーチャー（アクティブリーチャー）の開発を行う。本年度は、背景となる研究を調査するとともに、開発する装置の仕様を検討するため既存のリーチャーを用いた場合の人の把持動作を計測する。

キーワード：福祉，福祉機器，身体計測

1 まえがき

車椅子に乗る障害者の場合、常に座った姿勢でいることおよび車椅子が大きく狭い場所に入りにくいことのため、少し遠いところのものにも手が届きにくい。また特に、高齢者の場合には体の柔軟性が低下していることが多いことから、下に落としたものを拾うことにも困難が伴う。

そこで、電動で動き車椅子に乗る高齢者が遠くのものをとることを補助するリーチャー（アクティブリーチャー）の開発を行う。従来からロボットハンドを車椅子に取り付け障害者の生活全般を補助する装置の研究は行われているが、これらは高機能となりすぎ指令が複雑になることやアームが大きくなりすぎ危険であることのため、実用化されているとは言い難い。そこで本研究では、腕の範囲より少し外や床に落ちた軽量のものを持することによって徹した安全で扱いやすいリーチャーの開発を行う。

2 背景（福祉ロボット技術）

福祉ロボットの開発目的は、疾病や障害のために一人で日常動作が出来ない人に対して、介護作業を人に代わって行うことであり、その結果として障害者の日常生活における介護者の心

身の負担の軽減と障害者自身の自立生活の援助に役立つものである。本来、人の世話は人の手でやるべきなのは当然であるが日常生活の一部でも機械に置き換えることが出来れば、障害者および介護者に対する貢献は大変大きくなると言える。しかしながら、具体的なロボット技術の福祉分野への応用は、決してうまく言っているとは言い難い。その原因としては、

1. 介護作業が多岐にわたっており、高度な技能が要求される。
2. 室内空間で人間と同居しながら動作しなければならず、小型で安全でなければならない。
3. 障害者のレベル、残存機能が様々であり、入力装置を含めて画一的なものでは対応できない。

等があげられる。その他にコストや社会的な問題等も考えられるが、上記の点は克服されなければならない大きな技術的問題点である。そのため、これまでに介護作業全般にわたって対応できるシステムの開発はなされていないが、一部の作業に特化して対応を行うシステムについては幾つかの研究がなされている。ここでは、腕の機能に関係する従来の研究について検討する。

*技術第一科

†技術第二科

失われた人間の動作機能を直接に復元するものとして、能動義手に関する研究がある。たとえば、斉藤ら [1] は6個のDCモータを用い、Fig.1に示す電動義手を開発した。これらの義手は技術的に以下のような問題点を持つ。

1. 使用者から装置への指令方法が難しい。
2. 実際の作業のためには、加える力を考慮した制御が必要となるが、軽量で信頼性の高い力センサーがない。
3. 軽量で出力の大きなアクチュエータがない。

また、作業に特化したロボットアームの利用として、手嶋らあるいは石井らは、Fig. 2, 3に示す食事作業支援マニピュレータに関する報告を行った [2] [3]。しかしこれらに関しては、食事というスキルの難しさのため、実用化のめどが立っているとは言い難い。すなわち食事動作には、

1. 一度に適量食べる。
2. 皿の最後のものまで残さない。
3. 安全で操作性がよい。

等の機能が求められる。これらは機械に行わせるには難しいスキルである。

他方、車椅子とロボットアームを組み合わせた装置に関しても、Fig. 4, 5に示すように幾つかの報告が行われている [4] [5]。これらは車椅子の特性上、ロボットアームを装着したまま移動する場合の負荷が比較的少ないことに着目した研究である。これらの特徴として、多くの自由度を持つことおよび、その自由度を利用して事務作業のような複雑な作業を行わせていることがあげられる。ただし、これらの特徴はその反面、高価となることや、アームが重たくなるため大出力のモータが必要となることから安全性が低下する等の問題点が生じやすい。

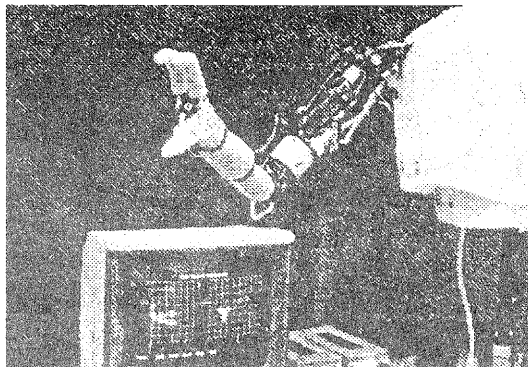


Fig. 1: 電動義手の外観

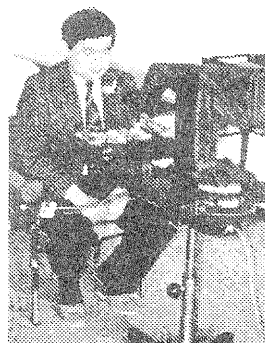


Fig. 2: 食事支援マニピュレータ HANDY 1

3 本研究におけるアクティブリーチャー

車椅子に乗る障害者は、車椅子が大きいことから狭い空間に入りにくい。そのためテーブルの対面などの少し遠いところにある物がとりにくい。また、下に落ちた物が拾うのが難しい。特に、高齢者は体の柔軟性が低下していることが多いため、これらの問題は切実である。これらの問題に関しては、前章で触れたように幾つかの報告がなされている。しかしながら、これらは複雑で多様な作業を行わせることを目指すあまりかえって扱いにくい物となっていると思われる。そこで、本研究では Fig.6 に示すような

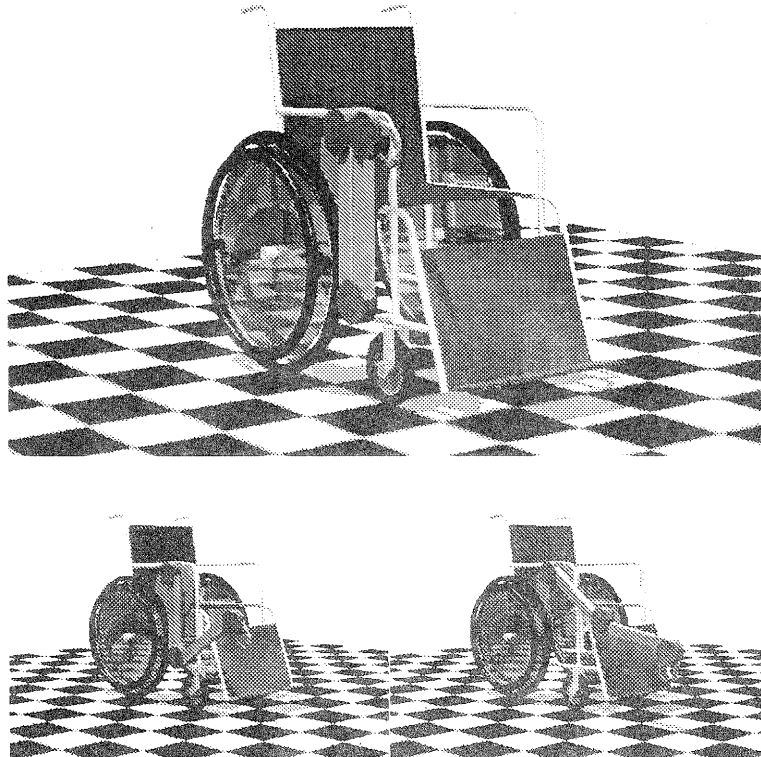


Fig. 6: アクティブリーチャーの外観

車椅子に乗る障害者、特に高齢者が少し離れた物を取ることを補助する電動のリーチャーすなわちアクティブリーチャーの開発を目指す。開発するリーチャーには以下の特徴を考える。

- 複雑な作業は行わず、200g 程度以内の軽い物を取る、置くことおよびスイッチ等を押す作業に限定する。
- 軽量化し小さなモータを使用する。これは高速な動作が行えない反面安全につながる。
- ジョイスティック等での容易な操作を行う。

4 パターンの分類

本章では、デザインの視点からリーチャーの開発について考察する。人の行動パターンを思いつくままに書き出し、それを主に上肢の運動、主に下肢の運動の軸と、難易度の軸に分類した (Fig. 7)。今回開発する電動リーチャーは、床に落ちた物を拾い上げる単純な動作をする。この図に当てはめると左下の部分になる。

リーチャーの開発の条件としては、以下の条件が考えられる。

1. 車椅子に乗って使用する。
2. 手動リーチャーを電動にすることで腕への

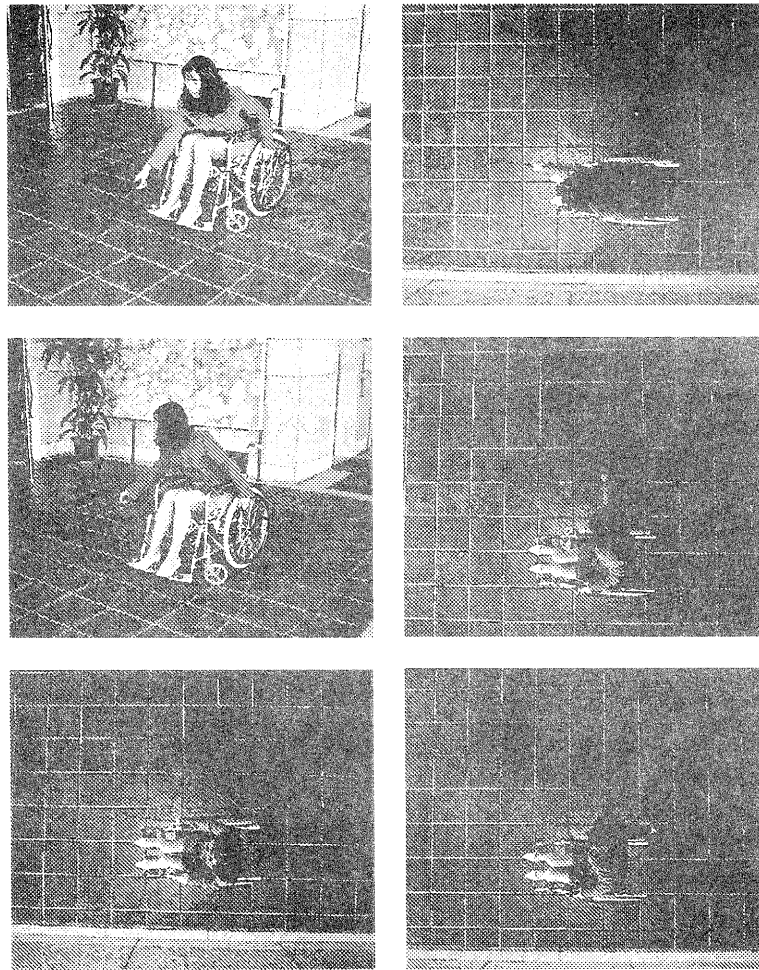


Fig. 8: リーチャーの到達範囲

を持つ。この場合の到達範囲は、前方約 140cm、後方約 80cm、右方向約 120cm であった。本章では、4.1.1 において、年齢 63 歳から 76 歳の 15 名の高齢者による把持作業の観察を通し個人差の影響を調べる。また、4.1.2 において、各関節の三次元軌跡を測定し、把持作業の特徴を調べる。

4.1.1 把持動作の観察

本研究で開発を行うアクティブリーチャーに必要な仕様を見いだすため、従来の一般的なリーチャーを用いた場合の把持動作を測定し、その特徴と問題点を解析する。計測および解析の方針としては、被験者に決まった位置に置かれたワークをリーチャーを用いて把持してもらい、その意見を聞くとともに、行動の特性から作業の利点と欠点を推定することとした。本観察において被験者は、63 歳から 76 歳までの高齢

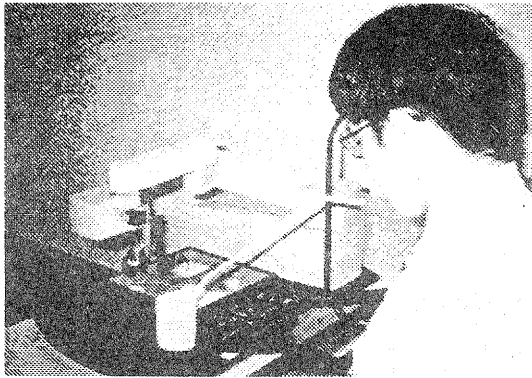


Fig. 3: 食事支援マニピュレータ

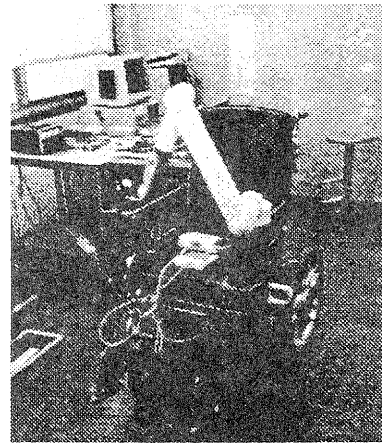


Fig. 5: MANUS マニピュレータ

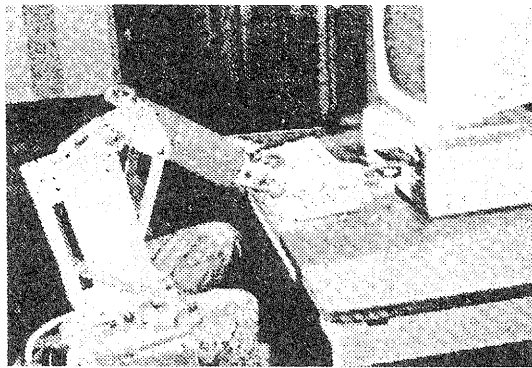


Fig. 4: 就労支援ロボット

者15名(男性5名,女性10名)とした。被験者各人の身体的な特徴を Table 1 に示す。また作業の様子を Fig.9 に示す。

計測に用いたリーチャーは Fig.10 に示すものである。このリーチャーは、長さ 70cm, 質量 140g の一般的に用いられる物である。また今回は、位置と把持しやすさの関係をみるため解析の容易さの観点から、把持対象物は Fig.11 に示す把持物を用い、中央の印の部分把持することとした。把持対象物の位置は、机の上に縦に置くものとし、腰位置からの距離を 60, 90, 120, 150cm とした。このうち、60cm および 90cm の把持物については、手で直接取ることとリーチャー

を用いることの比較も行った。被験者の平均身長は、男性と女性では 168cm および 151cm であり、17cm の開きがあるためつかみ易さに違いがあった。

まずリーチャーを用いず手で把持した場合、男性では 60cm, 90cm とともに、容易に把持することができた。それに対し女性では、60cm は容易に把持できるが 90cm は肩を前に出す必要があった。(Fig. 12)

次にリーチャーを用いた場合を考える。男女ともに 60cm では、Fig. 13 に示すようにグリップ部を近くに持ってくる必要があるため、手を上の方へ持ち上げなければならず、把持しにくそうであった。とりわけ女性の場合は、リーチが少ないので把持しにくく、人によっては Fig. 14 の様に通常とは異なる方法で把持していた。90cm および 120cm の場合には、男女とも容易に把持することができた。また 150cm の場合、男性では容易に把持することができたが、女性の場合には前屈みになる必要があった。(Fig. 15)

Table 1: 被験者の特徴

| 符号 | 年齢 | 性別 | 身長 (cm) | 体重 (kg) |
|------|------|----|------------|------------|
| 1 | 66 | 男 | 171 | 74 |
| 2 | 69 | 男 | 176 | 66 |
| 3 | 65 | 女 | 149 | 49 |
| 4 | 67 | 女 | 150 | 42 |
| 5 | 68 | 女 | 150 | 59 |
| 6 | 63 | 女 | 150 | 50 |
| 7 | 65 | 男 | 160 | 67 |
| 8 | 66 | 女 | 148 | 55 |
| 9 | 73 | 女 | 148 | 55 |
| 10 | 73 | 女 | 152 | 44 |
| 11 | 68 | 女 | 160 | 51 |
| 12 | 67 | 女 | 154 | 51 |
| 13 | 76 | 女 | 149 | 46 |
| 14 | 67 | 男 | 173 | 50 |
| 15 | 76 | 男 | 160 | 54 |
| 男性平均 | 68.6 | | 168 | 62.2 |
| 女性平均 | 68.6 | | 151 | 50.2 |
| 平均 | 68.6 | | 157 | 54.2 |

4.1.2 把持作業の三次元軌跡

前節ではリーチャーを用いた場合の把持作業について、15名の被験者についてビデオを用いた観察を行った。本節では各々の運動をより細かく観察するために、三次元運動解析装置を用いる。三次元運動解析装置を用いることにより、非測定者の関節等につけたマーカーの三次元的な軌跡を測定し、スティックピクチャー等が作成できる。本測定では、Fig.10のリーチャーAおよびFig.16のリーチャーBの二種類のリーチャーを用いた。これらは、一般的なリーチャーである。また、被測定者は身長170cmの男性であり、日本人男性の平均身長168cm [6]からみて、平均的な男性の身長であるといえる。

把持対象物は、前節と同様に、Fig.11に示すH型のワークを用いたが、今回は縦および横方向について把持を行った。その他の計測条件をTable 2に示す。

Table 2: 三次元軌跡の計測条件

| | |
|----------|---|
| リーチャーの種類 | リーチャー A (Fig.10) リーチャー B (Fig.16) |
| 把持対象物 | Fig.11 縦および横方向 |
| 把持対象物の位置 | 着席方向前方 60, 90, 120, 150 cm のテーブル上 |
| 座面の高さ | 45 cm |
| テーブルの高さ | 70 cm |
| 被測定者の身長 | 170 cm |
| 測定関節 | 頭, 肩, 腰, 肘, 手首, リーチャー把持部, リーチャー先端部 (ただし, 腰は固定) |

Fig.18に測定結果をもとに作成したスティックピクチャーの例を示す。これは、リーチャーAを用い、横方向の把持を行った場合である。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ、腰からの距離60, 90, 120, 150cmの場合を表す図において、被測定者は頭上左部に右を向いて座っている。左部に始点を持つ3種の軌跡は上から順に頭, 肩, 肘を表す。右部に始点を持つ軌跡は順に、手首, リーチャーの把持部, リーチャーの先端部を表す。下部の静止点は、腰部を表す。また、人体のスティックピクチャーは把持時の各関節の位置を表す。

測定結果をみると、いずれの場合においても60cmおよび90cmの場合、頭はほとんど動いていないが、120cmおよび150cmの場合には頭が大きく動いていることが分かる。このこと

から、本実験条件においては上半身を固定したままリーチャーの届く距離は、90cm程度であるといえる。これはまた、前節の5名の男性による把持のパターンとも一致する。また、手首部の振り上げ高さをみると、距離が近いほど大きくあげていることが分かる。一方、被測定者の感想は、90cm および 120cm は容易であったが、60cm および 150cm では、ややとりにくかったとのことである。スティックピックチャーをみると 60cm では手首を大きく上げており、近い位置にリーチャーの先端を持っていくために上肢とリーチャーの角度を大きく上げなければならぬことがみられる。もっとも、前節の結果によれば、60cm はリーチャーを用いずに容易にとれる距離である。距離 150cm の場合は、60cm の場合よりは把持し易かったという感想であるが、この場合においては、頭および肩部が大きく前傾している。この場合には腰部から前傾しており、このことから体の衰えた高齢者にとっては負担となる作業であると推測される。開発するリーチャーにおいても、従来のリーチャーの把持範囲を押さえる必要がある。本測定でもっとも把持が容易であったのは、90cm から 120cm であった。開発するリーチャーにおいても、少なくともこれらについては容易に把持が行える必要がある。

ふたつのリーチャーを比べると、リーチャーAの方がリーチャーBに比べ把持が容易であったとの感想である。これは、主に握り方の違いによるものであると思われる。すなわち、リーチャーAではグリップ部を握ることにより先端が開いて把持することが出来るが、リーチャーBではグリップ部の前方にある引き金様のレバーを引く必要がある。このため、遠くのものを上から掴む場合等においては、手首をひねる必要があるため掴み難さに結びついていると思われる。当然のことであるが、掴み易さはリーチャーの形状に依存する。本計測においてはリーチャー

の把持範囲を知ることが目的であったので、標準的な形状の2種類を用いたが、リーチャーの形状と掴み易さの関係についても研究する必要がある。

5 むすび

本年度は、導入設備である三次元運動解析システムおよび多用途鑑識録装置を用いて、従来のリーチャーを用いた把持作業を計測した。来年度は、本年度の結果を踏まえてアクティブリーチャーの設計および第一次試作を行う。

参考文献

- [1] 東原, 斉藤: 全腕式電動義手のメカニズムと工学的評価, 第11回バイオメカニズムシンポジウム, 253-264, 1990.
- [2] 手嶋: 食事支援マニピュレータとその要素技術, 日本ロボット学会誌, Vol.14 No.5 624-627, 1996.
- [3] 石井, 平松, 田中: 四肢障害者用自助具としての食事支援ロボット, 第8回リハ工学カンファレンス講演論文集, 563-566, 1993.
- [4] 斉藤: 就労支援ロボットの現状と課題, 日本ロボット学会誌, Vol.11 No.5 639-643, 1993.
- [5] G.Verburg et al.: An Evaluation of the MANUS Wheelchair Mounted Manipulator, *Proc.RESNA Int.* '92, 602-604, 1992.
- [6] 野呂編: 図解エルゴノミクス, 日本規格協会 (1990).

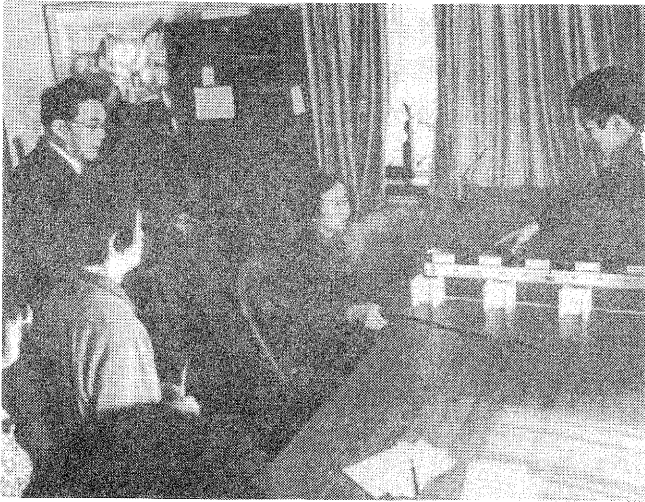


Fig.9
把持作業の観察



Fig.10
リーチャー A

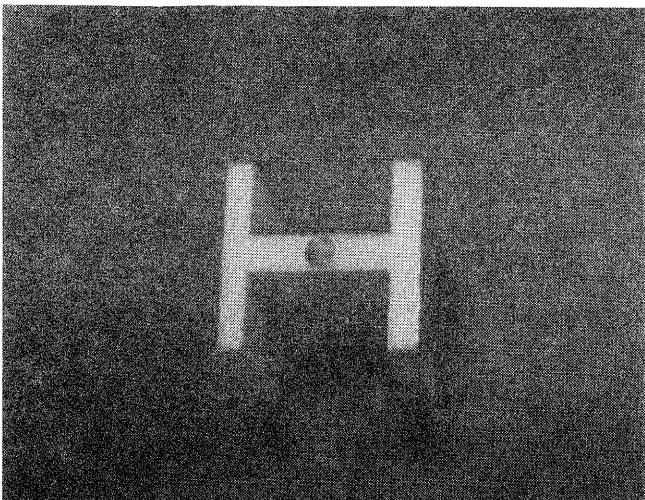


Fig.11
把持対象物



Fig.12
手での把持

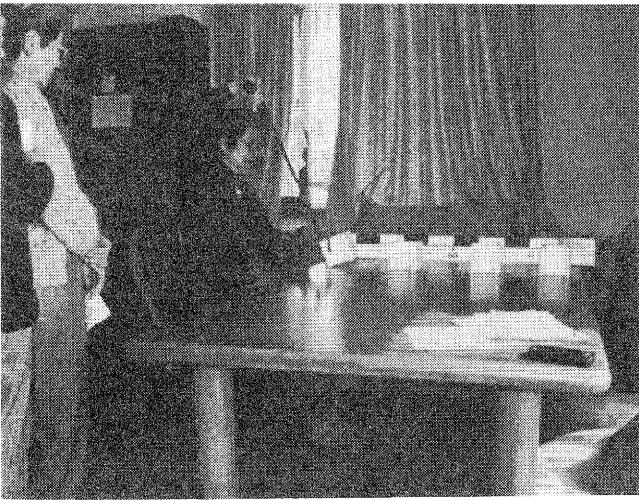


Fig.13
リーチャーによる把持
(60cm)

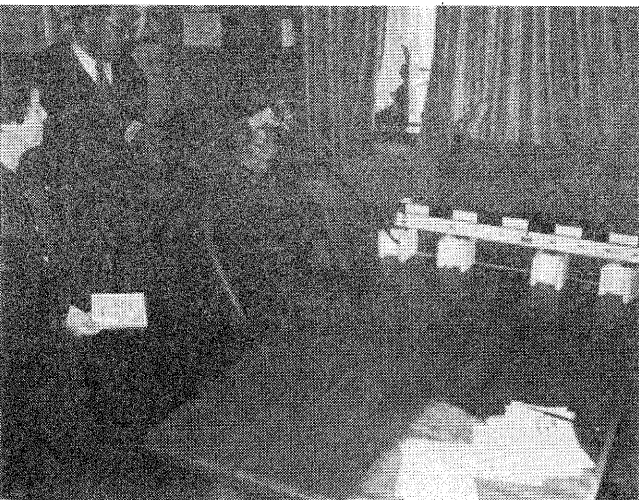


Fig.14
リーチャーによる把持
(手の使い方に注意)

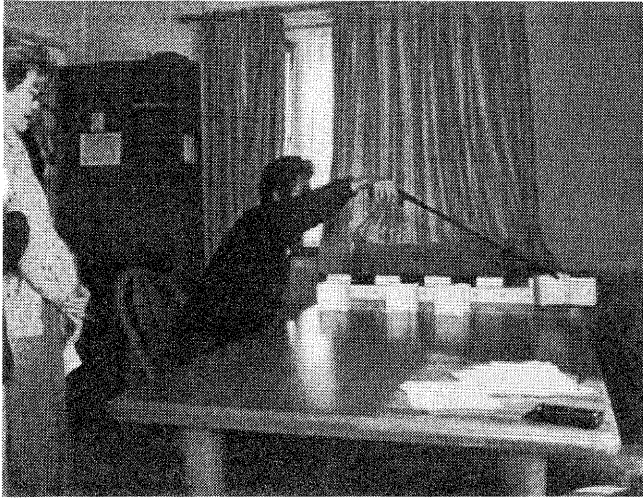


Fig.15
リーチャーによる把持
(150cm)

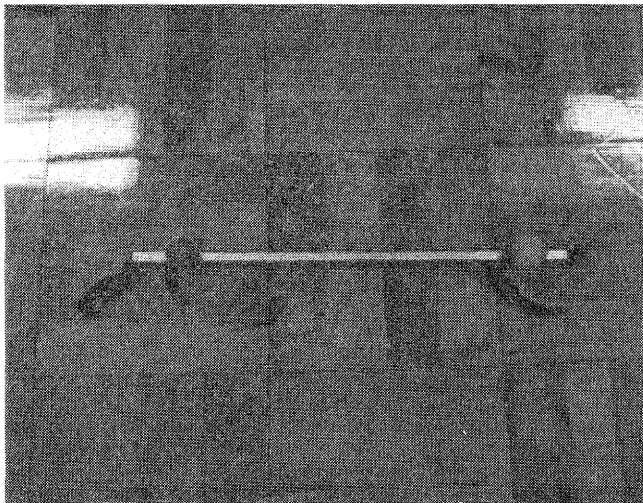


Fig.16
リーチャー B

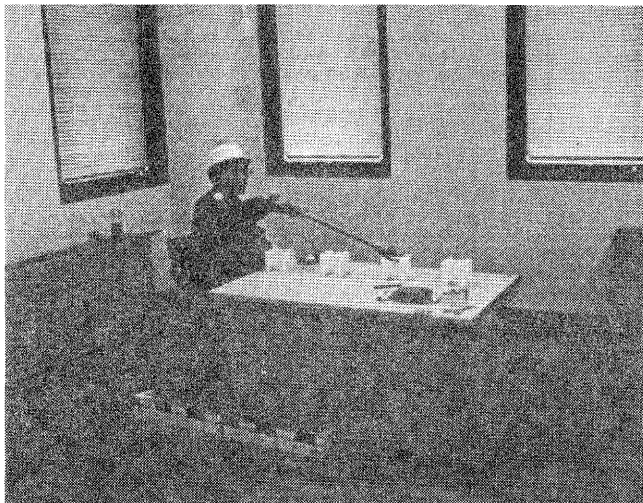
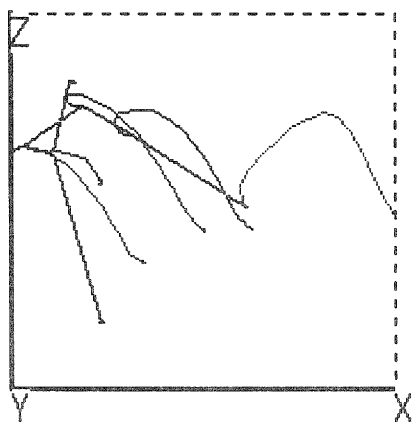
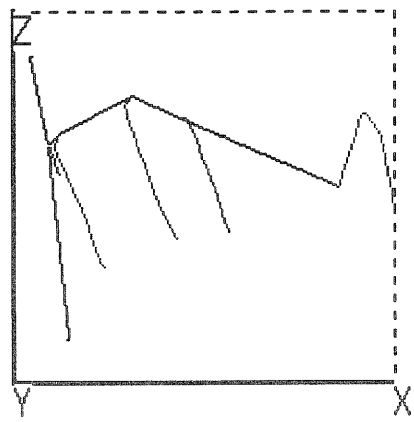


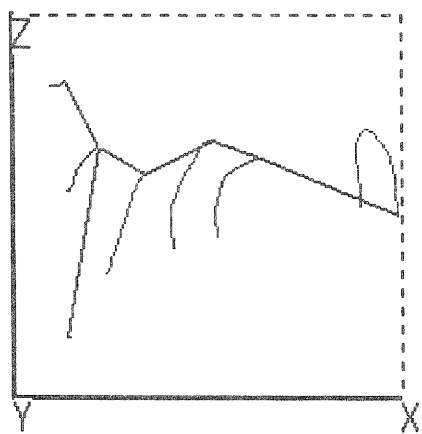
Fig.17
三次元運動解析装置による運動
計測



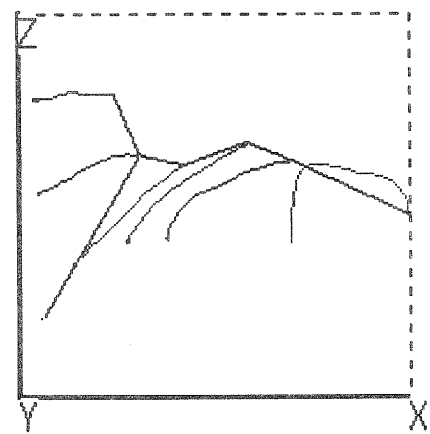
(a) 60cm



(b) 90cm



(c) 120cm



(d) 150cm

Fig.18 三次元運動解析装置を用いて作成したスティックピクチャー
(リーチャーA 把持対象物：横)

画像処理の利用による加工組み立て作業の自動化に関する研究 (複数センサを利用した3次元形状の認識に関する研究)

櫻井 淳*

Atsushi Sakurai

要 旨 画像処理技術を用いて生産工程のより高度な自動化を行なうためには、画像処理技術に人間の知識情報を組み込んだ画像処理の技術を導入することが有効であると考えられる。本研究では、画像理解の一手法である正則化法を用いて、対象物に光を当てたときの画像上の対象物の明るさ情報から、対象物表面の法線ベクトルの方向を求め3次元形状を推定する方法について検討を行なった。画像データより抽出した対象物の法線ベクトルの情報を初期値として与えることにより、画像の明るさ情報から対象物の形状を推定することが可能であった。

1 画像の明るさ

CCDカメラなどを用いて対象物を撮影した画像においては、その画像の明るさは、式(1)により決定できる。

$$R_s = \phi(i, e, g)\rho \quad (1)$$

- i : 光源と表面の法線ベクトルがなす入射角
- e : 観測者の方向と表面の法線ベクトルがなす反射角
- g : 入射光と反射光がなす位相角
- ρ : 表面の吸収係数

この時、対象物の表面が完全拡散面であると仮定すると、反射の光量は観測点に依存せず入射角のみにより決まり式(2)で表せる。

$$R_s = \cos i \quad (2)$$

2 正則化理論

2.1 正則化方程式

画像処理の一手法である正則化法により画像の明るさ情報から対象物表面の傾きを求める場合には、対象物の表面形状が連続的に変化するという制約条件を与えることにより、式(3)に示すエネルギー汎関数の定式化を行なうことができる。そして、このエネルギー汎関数の値を最小化することにより、対象物表面の法線ベクトルより対象物形状の推定を行なうことが可能である。

[1]

$$e = \int \int \{ (f_x^2 + f_y^2) + (g_x^2 + g_y^2) + \lambda [E(x, y) - R_s(f, g)]^2 \} dx dy \quad (3)$$

$f(x, y)$ 、 $g(x, y)$ は、それぞれ対象物表面の法線ベクトルの x 成分 y 成分を示し、 $E(x, y)$ は画像の明るさの観測値、 $R_s(f, g)$ は法線ベクトルと光の入射角の関係

*技術第一科 電子応用係

より求めた画像の明るさを示す。 λ は、エネルギー汎関数の第1項の対象物表面の滑らかさの制約条件をどれだけ考慮するかを決める係数である。

2.2 画像データにおける画像の明るさ

2次元の離散的な画像データでは、画像の明るさは、式(4)により与えられる。 $(p, q, 1)$ は光の方向ベクトルを示し、 $(f_{i,j}, g_{i,j}, 1)$ は対象物表面の法線ベクトルを示す。

法線ベクトルと入射光ベクトルとのなす角度が90度以上の時、余弦の値は負の値になるが、現実の画像データでは負の値を取らないため、計算値は0以上の値とする。

$$R_s(f, g) = \max[0, 255 \times \cos i] \quad (4)$$

$$\cos i = \frac{1 + pf^* + qg^*}{\sqrt{1 + f^{*2} + g^{*2}} \sqrt{1 + p^2 + q^2}}$$

$$f_{i,j}^* = [f_{i+1,j} + f_{i,j+1} + f_{i-1,j} + f_{i,j-1}]/4$$

$$g_{i,j}^* = [g_{i+1,j} + g_{i,j+1} + g_{i-1,j} + g_{i,j-1}]/4$$

2.3 エネルギー最小化の計算アルゴリズム

エネルギー汎関数の最小化を行なうアルゴリズムでは、最急降下法の手法を用いて式(5)と式(6)の繰り返し計算を行なうことにより、対象物表面の法線ベクトル $(f_{i,j}, g_{i,j})$ を求める。

$$f_{i,j}^{n+1} = f_{i,j}^{*n} + \lambda [E_{i,j} - R_s(f_{i,j}^{*n}, g_{i,j}^{*n})] \partial R_s / \partial f \quad (5)$$

$$g_{i,j}^{n+1} = g_{i,j}^{*n} + \lambda [E_{i,j} - R_s(f_{i,j}^{*n}, g_{i,j}^{*n})] \partial R_s / \partial g \quad (6)$$

$$\partial R_s / \partial f = \frac{p - f^* + g^*(pg^* - qf^*)}{(1 + f^{*2} + g^{*2})^{3/2} (1 + p^2 + q^2)^{1/2}}$$

$$\partial R_s / \partial g = \frac{q - g^* + f^*(qf^* - pg^*)}{(1 + f^{*2} + g^{*2})^{3/2} (1 + p^2 + q^2)^{1/2}}$$

3 実験画像データ

3.1 半球モデル画像

形状推定実験に用いる画像データは、完全拡散面で覆われた半球形状のモデルを想定した。

実験画像データは、そのモデルを用いて式 (7) によりコンピュータで合成したデータである。

$$D(x, y) = \max[0, 255 \times \frac{pu + qv + rw}{\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}] \quad (7)$$

$$u(x, y) = (x - o_x)/R$$

$$v(x, y) = (y - o_y)/R$$

$$w(x, y) = \sqrt{1 - u^2 - v^2}$$

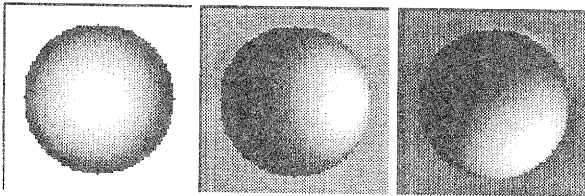
$(u(x, y), v(x, y), w(x, y))$: 面の法線ベクトル

(p, q, r) : 光の方向ベクトル

$o(o_x, o_y)$: 球の中心座標

R : 球の半径

光を半球の真上方向から当てた場合の画像データと斜め上方向から当てた場合の画像データを図 1 に示す。



$(p, q, r) = (0, 0, 1)$ $(p, q, r) = (1, 0, 1)$ $(p, q, r) = (1, 1, 1)$

画像サイズ : 128×128 画素

図 1: 実験用画像データ : 半球モデル

4 実験結果

形状推定の実験では、法線ベクトル $(f, g, 1)$ の初期値を様々に与えて行なった。

4.1 法線ベクトルの初期値をランダムに与えた場合

図 2 に示すランダムな法線ベクトルの初期値を用いて図 1 の各半球モデルの実験画像の形状推定処理を行った実験結果を図 3 に示す。

図 2 および図 3 は、画像上の各部分の法線ベクトルを用いて対象物の形状を示したものである。

実験結果より、初期値にランダムな法線ベクトルを与えた場合には、法線ベクトルの状態が任意の方向で安定化し、正しく対象物の形状を推定できないことがわかる。

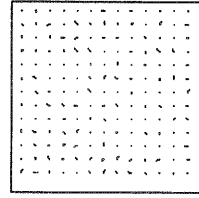
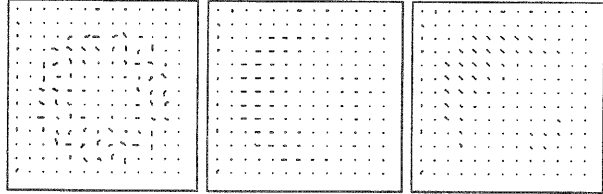


図 2: 初期値 : ランダム値の方線ベクトル



$(p, q, r) = (0, 0, 1)$ $(p, q, r) = (1, 0, 1)$ $(p, q, r) = (1, 1, 1)$

図 3: 法線ベクトルの初期値にランダム値を与えた場合の形状推定結果

4.2 法線ベクトルの初期値を $(f, g, 1) = (0, 0, 1)$ に与えた場合

図 4 に示すように、法線ベクトルが全て真上を向いた状態 $(f, g, 1) = (0, 0, 1)$ を初期値として与えた場合の実験結果を図 5 に示す。

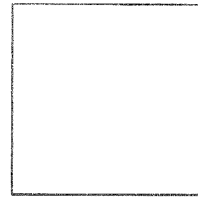


図 4: 初期値 : 法線ベクトル $(f, g, 1) = (0, 0, 1)$

各実験結果とも、法線ベクトルの状態が任意の方向で安定化し、正しく対象物の形状を推定できないことがわかる。特に、真上から光を当てた画像データにおいては、全くエネルギーの最小化が行なえない結果となった。

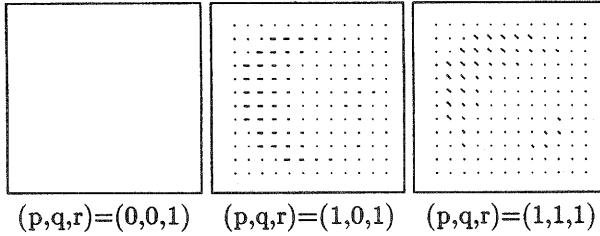


図 5: 法線ベクトルの初期値に $(f, g, 1) = (0, 0, 1)$ を与えた場合の形状推定結果

4.3 法線ベクトルの初期値を $(f, g, 1) = (m, n, 1)$ に与えた場合

図 6に示すように、 $(f, g, 1) = (m, n, 1)$ 、 $(0 < m, n < 1$ の一定値) の法線ベクトルを初期値として与え、形状推定処理を行った実験結果を図 7に示す。

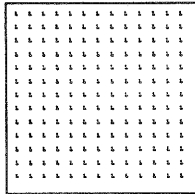


図 6: 初期値 : 法線ベクトル $(f, g, 1) = (0.3, 0.7, 1)$

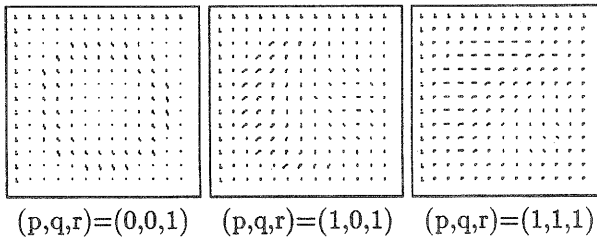


図 7: 法線ベクトルの初期値に $(f, g, 1) = (0.3, 0.7, 1)$ に与えた場合の実験結果

各実験結果とも、法線ベクトルの状態が任意の方向で安定化し、正しく対象物の形状を推定できないことがわかる。

4.4 法線ベクトルの初期値に画像データより抽出した情報を与えた場合

図 1の画像データを用いて、その明るさ情報より対象物の法線ベクトルを抽出した結果を図 8に示す。

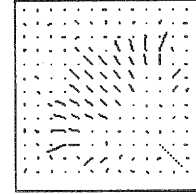


図 8: 初期値 : 画像の明るさ情報より抽出した法線ベクトル

次に、この法線ベクトルを初期値として与え形状推定処理を行った実験結果を図 9に示す。

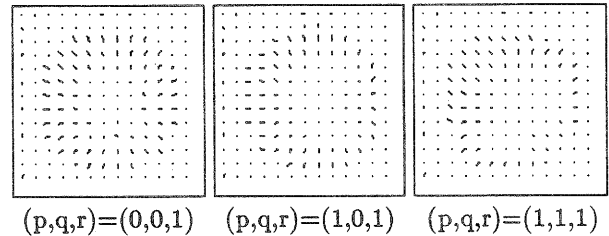


図 9: 法線ベクトルの初期値に半球の輪郭情報を与えた場合の形状推定結果

実験結果より、法線ベクトルの初期値に画像データより抽出した法線ベクトルの情報を付加することにより、法線ベクトルはほぼ正しい結果に収束することがわかる。

4.5 滑らかさの制約条件の評価実験

λ は、エネルギー汎関数の中で第 1 項の対象物表面の滑らかさの制約条件をどれだけ考慮するかを決める係数である。そこで、 λ の値を変えた場合にエネルギー汎関数の最小化過程がどのように変化するかを調べる実験を行なった。

図 10にエネルギー汎関数のエネルギー減少過程、図 11に滑らかさの制約項のエネルギー減少過程、図 12に法線ベクトルより求めた明るさ情報と画像データの明るさ情報との誤差のエネルギーの減少過程を示す。各図の中の数値は滑らかさの制約条件をどのくらい考慮するかを決める λ の値を示す。

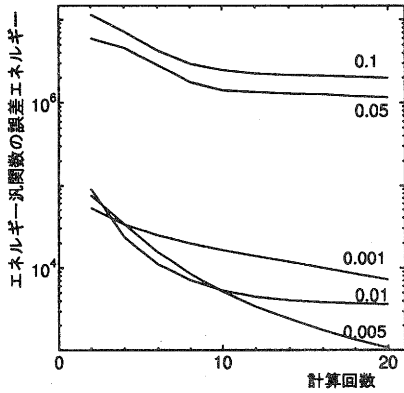


図 10: エネルギー汎関数の減少過程

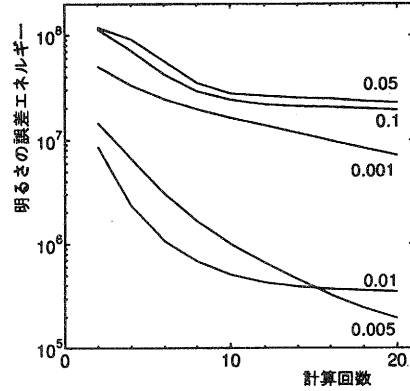


図 12: 明るさの誤差のエネルギー減少過程

4.6 計算回数とエネルギー減少過程の評価実験

次に、エネルギー最小化の計算回数に対してエネルギー汎関数の減少過程がどのように変化するかを調べた。

図 13 に計算回数と誤差エネルギーの減少過程の関係を示す。

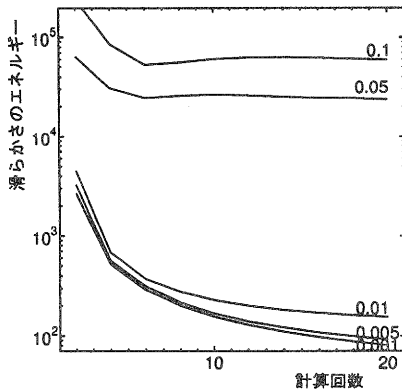


図 11: 滑らかさの制約項のエネルギー減少過程

実験結果より、滑らかさの制約条件を小さくした場合 (λ の値を大きく設定した時)、エネルギーの減少効率が非常に悪くなっていることがわかる。これは、明るさ情報のみにより法線ベクトルの収束計算が行なわれ、正しい法線ベクトルが抽出できてないためである。

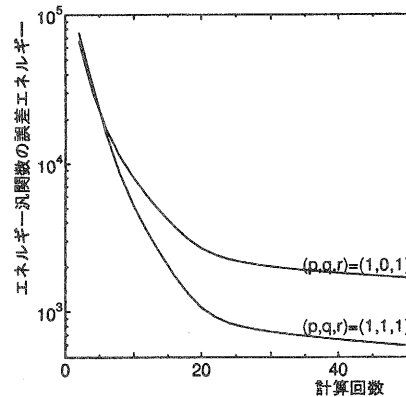


図 13: エネルギー汎関数の減少過程

実験結果より、今回の実験条件では、エネルギー汎関数の値は約 20 回の最小化計算で収束することがわかる。

5 まとめ

1. 初期値をランダムに与えると任意の状態（一意に決まらない状態）に収束する。
2. 真上から光を当てた画像データにおいては、初期値を全て $(f, g, 1) = (0, 0, 1)$ で与えると、エネルギーの最小化が全く行なわれない。
3. 本手法により正しい対象物の法線ベクトルを求めるためには、対象物形状の輪郭部の法線ベクトルの情報を初期値として与えておく必要がある。
4. 法線ベクトルの初期値に画像データより抽出した法線ベクトルの情報を付加することにより、法線ベクトルはほぼ正しい結果に収束する。
5. 滑らかさの制約条件を考慮する度合を決める λ の値は、効率的にエネルギーの最小化させるための重要なパラメータであり、その値を最適に設定する必要があることがわかる。
6. 今後、本手法が実際の対象物の画像において、どの程度有効であるかを調べる必要がある。

6 謝辞

本研究について御指導いただいた天野晃先生（広島市立大学情報工学科）に感謝します。

参考文献

- [1] Ikeuchi, K. and Horn, B.K.P.: Numerical Shape from Shading and Occluding Boundaries, *Artificial Intelligence*, Vol. 17, Nos. 1-3, pp.141-184(1981)

超音波による表面改質層の非破壊評価に関する研究

超音波による表面改質層非破壊評価とシミュレーションについて (第1報)

井上 栄一
Eiichi Inoue

要 旨 非破壊評価技術として超音波の表面波による金属試料上の溶射層厚さの評価を検討した。実験は溶射厚さが異なる3種類の試験片と溶射層のない基材自体の4つの試験片について、探触子の送受信器間の距離を少しずつ変化させ、その時の受信波形のスペクトラムを測定し位相速度を計算した。前述した信号波形から溶射層厚さを評価するひとつの手法として、半無限弾性体における2層問題のラブによる解を適用した3種類のシミュレーションを実施し、2層の構成条件を仮定して求めた結果の検討を行ったので報告する。

1. まえがき

製品の非破壊評価は、近年のデジタル技術のめざましい進歩により従来の定性的評価から定量的評価へと変わりつつある。特に、超音波による非破壊評価は音弾性効果を利用した残留応力測定や材料の塑性変形性の1つの目安であるランクフォード値の測定等において実際の現場等で利用されるようになってきており、多層薄膜評価や材料の極限利用における塑性域での材料評価に有望であると言われている。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

本研究では、材料表面近傍の評価法としてよく用いられる表面波により、溶射層厚さの異なる試料3種類と、母材の SCM 材の計4つの試験片について材料中の伝搬波形の変化から材料の物理的状態を予測するため、基本となるラブの理論から得られる特性方程式をシミュレートし、溶射層厚さの同定を試みることにした。

2. 実験

2.1. 実験システム

実験装置構成を図1に示す。探触子はパナメトリクス社製5 MHz 中心周波数を有するものを利用し、接触媒質には日合アセチレン製BS400を使用した。

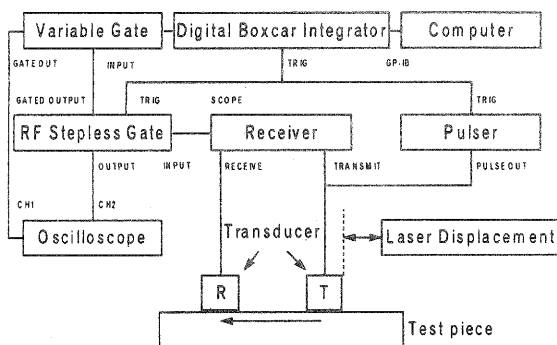


図1 実験装置

2.2. 試験片

試験片(写真1)は基材 SCM にアルミナ溶射したものを用意した。アルミナ溶射層の厚さはそれぞれ、Aが100、Bが200、Cが300 μm である。

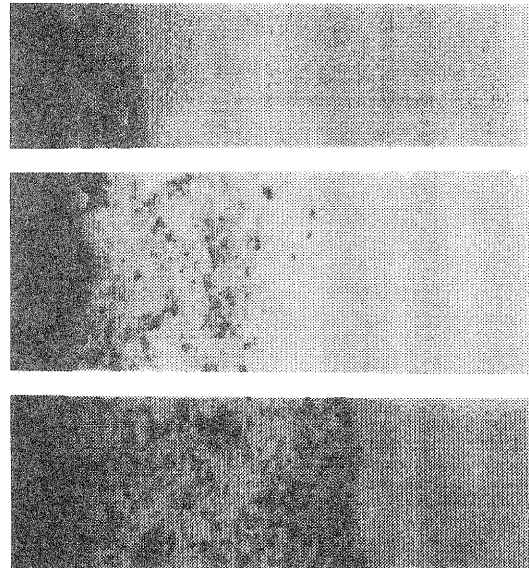


写真1 試験片(上からA,B,C各試験片)

2.3. 実験方法

実験では、送受信器間の距離を1mmずつ6mmまで変化させ、それぞれの位置で送信波形の立ち上がりでトリガをかけ一定時間遅延した受信波形をアベレジャーで256回平均化したものを1023点で分割し、前後にベースラインと同様の電圧値である0Vの1023点のデータを付加し、FFT解析を実施した。その後得られた位相スペクトルデータを拡張して連続データとし、位相速度と角速度との関係を求めた。⁽⁴⁾

3. 実験結果

3.1. 受信波形とFFT解析

代表的な受信波形とFFT解析の結果を、図2および図3で示す。いずれの位置でも探触子本来の中心周波数より低いピーク値がでていいる。また、2MHz以下ではピークの周波数が厚さによって低くなっている。一番厚い層では周波数ピークが2つ生じている。

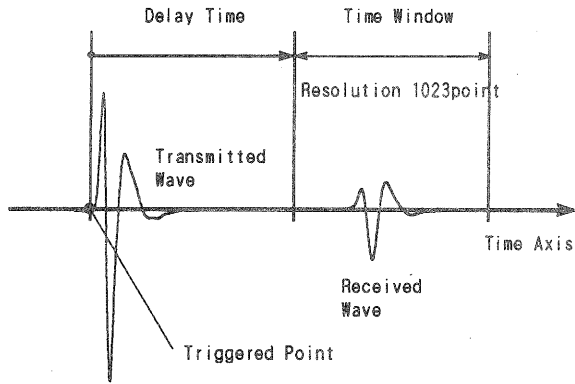


図2 受信波形

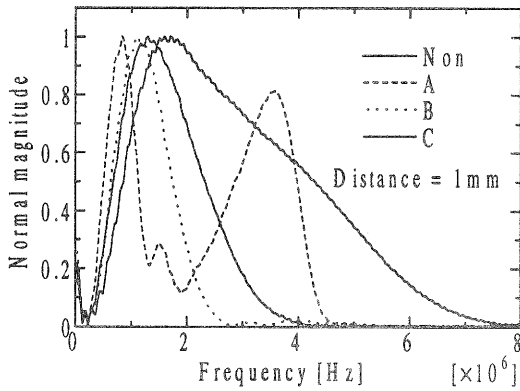


図3 FFT解析

3.2. 位相速度

角速度 ω 、波数 β とすると、位相速度 $v(\omega)$ は、ある位置で基準として求めた位相スペクト $\phi_{k-1}(\omega)$ と、そこから一定距離 $L_k - L_{k-1}$ だけ離して得られた位相スペクト $\phi_k(\omega)$ から式(3.1)として求められる。

$$v(\omega) = \frac{L_{k-1} - L_k}{\phi_k(\omega) - \phi_{k-1}(\omega)} \omega \quad (3.1)$$

そこで探触子間距離 1mm での位相スペクトルを基準 $\phi_{k=0}$ として、5 mm 離れたときの位相スペクトルそれぞれを $\phi_{k=5}$ として位相速度を溶射層の厚さ毎に計算すると図4のようになる。

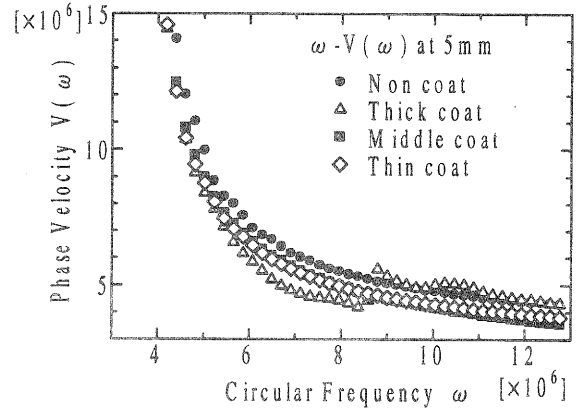


図4 位相速度曲線

4. シミュレーション

4.1. 弾性体運動方程式

表面波伝搬について図5のようにX軸とZ軸の2次元問題として考える。

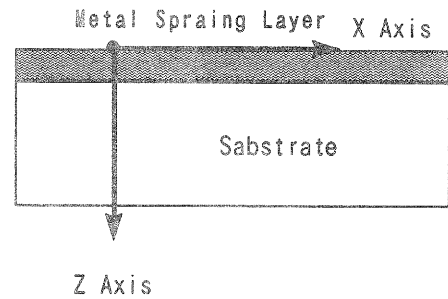


図5 溶射層と座標

X、Z軸方向の変位をそれぞれ u 、 w とし、ラメの定数を λ 、 μ とすると運動方程式は、式(4.1)となる。

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= (1 + m) \frac{\partial D}{\partial x} + m \nabla^2 u \\ \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= (1 + m) \frac{\partial D}{\partial z} + m \nabla^2 w \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, D = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (4.1)$$

今、この変位 u, w をポテンシャル形式で、すべてを波数 ξ と角速度 ω からなる調和関数として考える。この時、溶射層の厚さを H 、また溶射層中のレーリー波速度、縦波速度、横波速度を C, C_p, C_s 、とし同様に母材中のレーリー波、縦波、横波の速度を C', C'_p, C'_s とおく。また p, q, p', q' を式(4.2)で定義し、

$$\begin{aligned}
 p &= \sqrt{1 - k^2 \bar{C}^2}, \quad q = \sqrt{1 - \bar{C}^2} \\
 p' &= \sqrt{1 - (k' g)^2 \bar{C}^2}, \quad q' = \sqrt{1 - g^2 \bar{C}^2} \\
 k &= C_s / C_p, \quad k' = C'_s / C'_p, \quad g = C_s / C'_s, \quad n = m' / m \\
 \bar{x} &= xH, \quad \bar{C} = C / C_s
 \end{aligned}$$

(4.2)

境界面での応力の連続条件および変位の連続性と表面の自由条件から特性方程式が式(4.3)のように行列式の形で得られる。ただし、具体的な数値計算を行うために波数と位相速度は無次元化している。

| | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| $1+q'$ | 0 | 0 | $2q$ | $\bar{m}(1+q')$ | $2\bar{m}q'$ |
| 0 | $2p$ | $1+q'$ | 0 | $2\bar{m}p'$ | $\bar{m}(1+q')$ |
| 1 | 0 | 0 | q' | 1 | q' |
| 0 | p | 1 | 0 | p' | 1 |
| $(1+q')\cosh(-p\bar{x})$ | $(1+q')\sinh(-p\bar{x})$ | $2q\sinh(-q\bar{x})$ | $2q\cosh(-q\bar{x})$ | 0 | 0 |
| $2p\sinh(-p\bar{x})$ | $2p\cosh(-p\bar{x})$ | $(1+q')\cosh(-q\bar{x})$ | $(1+q')\sinh(-q\bar{x})$ | 0 | 0 |

= 0

(4.3)

式(4.3)で得られた特性方程式について、 C が満たすべき条件と解析の場合分けにより整理すると式(4.4)のようになる。

$$1 - \kappa^2 \bar{C}^2 > 1 - \bar{C}^2 > 0 \quad \dots (1)$$

$$1 - \kappa^2 \bar{C}^2 > 0 > 1 - \bar{C}^2 \quad \dots (2)$$

$$0 > 1 - \kappa^2 \bar{C}^2 > 1 - \bar{C}^2 \quad \dots (3)$$

$$1 - (\kappa' \gamma)^2 \bar{C}^2 > 1 - \gamma^2 \bar{C}^2 > 0 \quad \dots (4)$$

(4.4)

ここで、表面層が基材よりも硬い場合には、 $C_s > C$ となることから、式(4.4)の条件(1)についてのみ検討すればよいことになる。

4.2. 考察

今回の特性方程式の妥当性を検討するため、表面層にガラス、基材にアルミを考え、それぞれの縦波、横波音速を文献値⁶⁾から参照し、準ニュートン法、共役傾斜法およびゴールシーク法による3種類のシミュレーションによる解析を実施した。その結果を図6に示す。

解析では、いずれも C/C_s の初期値を 0.1, 0.3, 0.5 および 0.9 として計算した。今回の例では表面波が 0.9 近傍になることが自明であるため、ゴールシーク法による解析が一番適当であったが、予想していたほどの

結果は得られなかった。

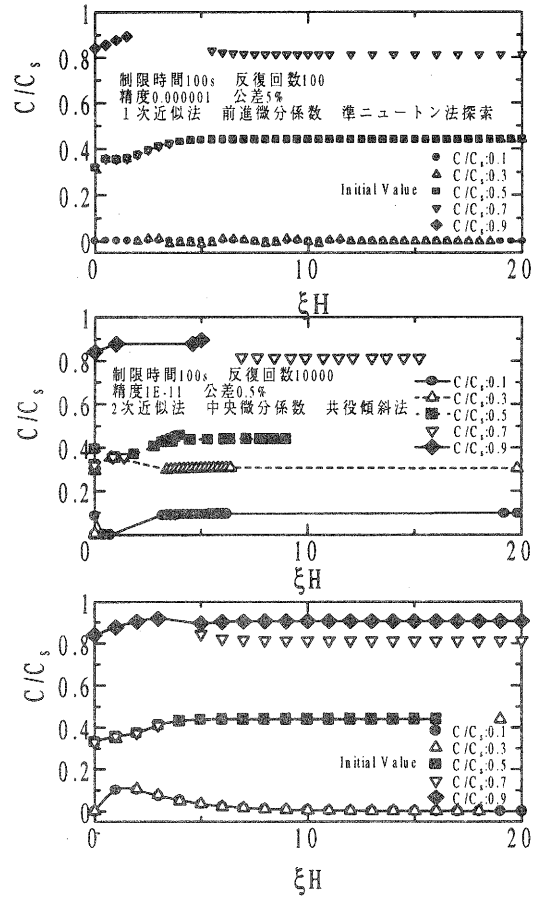


図6 シミュレーション結果

5. まとめ

実験の結果から、溶射層厚さに応じて、最大の周波数成分のピーク値が低い方へシフトしていくことがわかった。これについては、層での反射による可能性が高いと思われた。⁶⁾また、基材単体では、送受信器間距離が変化しても位相曲線は直線のままであり、硬化層を有するものは、傾きが変化した。これらはいずれも基材と硬化層の評価を行うのに際して、速度の分散性によるものと考えられた。そこでラブラのモデルを参考に特性方程式をたて、ガラス層とアルミ基材を例にして3種類のシミュレーション結果との整合性を確認したが、いずれも期待した好結果は得られなかった。

しかし今回用いた手法は、多層問題に拡張することも容易であり、溶射層以外の硬化層についても適応できる可能性が高く、今回のシミュレーションで残された課題を解決すれば、非破壊表面改質層評価において有望であると考えられ、この超音波による表面改質層評価技術を早い時期に実用化したいと考える。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた立命館大学岩清水幸夫教授および実験で便宜を図っていただいた固体力学研究室院生諸氏に対し深く感謝します。

文 献

- (1) 岩清水幸夫：応力・ひずみ測定・評価技術，河田幸三監修，第13節，総合技術センター，(1992)
- (2) M.Hirao, et al. : J.of NDE, 12, pp.27-32, (1993)
- (3) 井原邦夫 外4：弾性表面波による多層コーティング薄膜の膜厚評価，非破壊検査，第46巻，3号，(1997)
- (4) W.Sachse, et al. : J.Appl.Phys, 49(8), pp.4320-4327, (1978)
- (5) (社)日本非破壊検査協会編：新非破壊検査便覧，日刊工業新聞社，(1992)等
- (6) 田辺亮 外2：多層材料で反射する超音波のスペクトル変化，日本機械学会論文集(A編)，57巻，544号，(1991-12)

ロボットの知的制御に関する研究（第3報）

深尾 典久*

Norihisa Fukao

要旨 ロボットの運動に関してこれまでに多くの最短時間制御アルゴリズムが提案されているが、それらはいずれも動力学パラメータの情報を用いて最短時間モーションを計画するため、実際の作業へ適用することが難しい。一方、学習制御法は動力学パラメータの情報を用いることなく入力を形成できるが、多くの目標モーションが考えられる場合に適用が困難であった。これに関して我々は、これまでに入力パターンの時間軸変換法を提案した [1]。本報告では、この変換法を応用して、学習制御法により得られた4種類の基本入力パターンから、アクチュエータの制限のもとでの最短時間モーションを計画するアルゴリズムを提案する。

キーワード：最短時間制御，ロボットマニピュレータ，学習制御，補間法

1 はじめに

ロボットマニピュレータの産業応用を考える場合、動作時間の短縮は重要な研究テーマである。従って、各関節のアクチュエータの速度あるいはトルクの制限のもとでの最短時間制御問題に関しては、従来から多くの報告がなされてきた。固定された空間経路における最短時間制御問題として、Bobrow, Dubowsky & Gibson [2] あるいは Shin & McKay [3] は、モーションを空間経路に沿った距離の関数として記述する方法をとった。そして距離-速度相平面上における可能進路を計算することにより、最短時間モーションを得た。

ただし、これらはいずれも Model-Based アプローチであり、マニピュレータの動力学パラメータを用いて最適モーションを形成する。そのため、まず第一に動力学パラメータの推定を行う必要がある。これに関しては、実際にマニピュレータを動かすことによるいくつかの動力学パラメータの推定法が提案されている [4]。しかしながら、これらのパラメータ推定法は非常に複雑な作業であるため、経年変化などにより再推定が必要になった場合に現場で行うことは困難である。さらに、摩擦などのようにモデル化が困難な要素も残る。従って、工場などの実際の作業現場において、従来のパラメータ同定に基づく最適制御は現実的に利用し難いと考えられる。

物理パラメータの情報を用いない入力パターン形成のアプローチとして、繰り返し型の学習制御法がある。この方法においては、何回か実際にロボットの繰り返し動作を行うことにより、そのモーションを実現する理想的な入力パターンを得る [5]。この方法の利点として、ロボットの物理パラメータに関する情報を必要としないことや、実際のアプリケーション

への適用が容易であることがあげられる。そのため、マニピュレータに繰り返し作業を行わせることの多い工場においては、利用しやすい入力形成法であるといえる。

しかしその反面、特定のモーションごとに実際にロボットを動かして入力パターンを習得しなければならないことから、想定されるマニピュレータのモーションが多い場合には適用が困難である。この点を克服するため、特定のモーションに関して学習制御法により得られた入力を変換し、他のモーションのための入力を形成する研究が行われている。これらの変換アルゴリズムは (I) 時間軌道が異なり、空間経路は固定される場合および (II) 時間経路が固定され、空間経路が異なる場合に分類される。(I) に関して Kawamura, Miyazaki & Arimoto [6] は、互いのモーションの時間軌道が線形に異なる場合のパターンの形成法を与えた。さらに、筆者ら [7] は、互いの時間軌道が非線形に異なる場合の入力形成法を提案した。この方法を用いることにより、空間経路が固定された4種類の時間軌道が異なる基本目標パターンから他の目標パターンを実現する入力パターンを形成することができる。

本論文では [7] の方法を応用し、固定された空間経路におけるアクチュエータのトルクや関節の角速度の制限のもとでの最短時間モーションを計画するとともに、入力パターンを形成する。この方法では [2] [3] と同じように、相平面での可能進路の計算により最短時間モーションを計画する。ただし、相平面を動力学パラメータから形成するのではなく、学習制御法により得られた4種類の基本入力パターンから形成する。したがってこの方法を用いることにより、動力学パラメータを求めることなく、学習制御法により得られた入力パターンから直接、動作時間が最短となるモーションを実現できる。これは産業用ロボットへの

*技術第一科 機械応用係

応用を考える場合、実現の容易さの観点から有効な方法であるといえる。

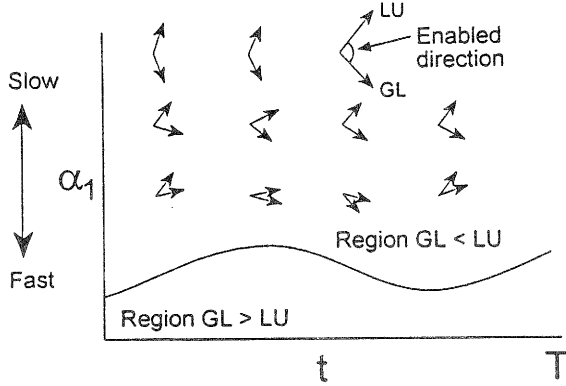


Fig. 1: Example drawing of $t - \alpha_1$ phase plane

2 最短時間モーシヨンの形成

学習制御法で得られた、空間経路が等しく時間軌道が異なる4種類の基本モーシオン $q_1(t), \dots, q_4(t)$ を実現する入力トルクパターン $u_1(t), \dots, u_4(t)$ を考える。本章では、 $u_1(t), \dots, u_4(t)$ を用いて、入力トルクパターンの制限のもとでの最短時間モーシオン $q_0(t)$ を形成するアルゴリズムを与える。このアルゴリズムは、付録で与える入力パターンの時間軸変換法を応用して得られる。なお本論文においては、入力トルクの制限のみを取り扱うが、このアルゴリズムは関節角速度の制限等にも応用できる。

求める最短時間モーシオン $q_0(t)$ を実現する入力トルクパターン $u_0(t)$ が全動作時間で、

$$u_{min} \leq u_0(t) \leq u_{max} \quad (1)$$

に制限されるとする。付録の式(A1)より目標パターン $q_0(t)$ は、時間軸関数 $r_0(t)$ を用いて $q_1(t)$ を時間軸変換したものである。また、 $r_0(t)$ を t で微分すると $\alpha_1(t)$ となることから、 $\alpha_1(t)$ を形成することにより、求める $r_0(t)$ が得られる。従って以下では、 $\alpha_1(t)$ を求めることとする。

式(A16)において、パターン k_2, k_3, u_1, u_2, u_3 および f_{14} は基本目標パターンにより t の関数として一意に定まる。従って、 A^*, u^* を α_1, β_1 および t の関数と考えると式(A17)より、

$$\begin{aligned} u_0(r_0) &= [I \ I \ I] A^{*-1} u^* \\ &= \chi_1(t, \alpha_1) (-\alpha_1^3 \beta_1) + \chi_2(t, \alpha_1) \end{aligned} \quad (2)$$

を得る。ただし、 χ_1 および χ_2 は、行列式を解いて得られる下記のベクトルである。

$$\begin{aligned} \chi_1(t, \alpha_1) &= -\frac{f_{14}}{\alpha_1^3}, \\ \chi_2(t, \alpha_1) &= \frac{(\alpha_1 - k_2)(\alpha_1 - k_3)}{(1 - k_2)(1 - k_3)\alpha_1^2} u_1 \\ &\quad + \frac{(\alpha_1 - k_3)(\alpha_1 - 1)k_2^2}{(k_2 - k_3)(k_2 - 1)\alpha_1^2} u_2 \\ &\quad + \frac{(\alpha_1 - 1)(\alpha_1 - k_2)k_3^2}{(k_3 - 1)(k_3 - k_2)\alpha_1^2} u_3. \end{aligned} \quad (3)$$

さらに、

$$\beta_1 = \frac{d^2 t}{dr_0^2} = \frac{dt}{dr_0} \frac{d(dt/dr_0)}{dt} = \frac{1}{\alpha_1} \frac{d\alpha_1^{-1}}{dt} = -\frac{1}{\alpha_1^3} \frac{d\alpha_1}{dt} \quad (4)$$

より式(2)は、

$$u_0(r_0) = \chi_1(t, \alpha_1) \frac{d\alpha_1}{dt} + \chi_2(t, \alpha_1) \quad (5)$$

となる。つまり、 $u_0(r_0)$ は $d\alpha_1/dt$ に関する一次形式で表すことができる。式(5)を入力トルクの制限式(1)へ代入することにより、

$$u_{min} \leq \chi_1(t, \alpha_1) \frac{d\alpha_1}{dt} + \chi_2(t, \alpha_1) \leq u_{max} \quad (6)$$

を得る。

さらに、 $u = [u^1, u^2, \dots, u^n]^T$, $\chi_j = [\chi_j^1, \chi_j^2, \dots, \chi_j^n]^T$ とおき、式(6)を n 個のスカラ値関数に分離すると、

$$u_{min}^j \leq \chi_1^j(t, \alpha_1) \frac{d\alpha_1}{dt} + \chi_2^j(t, \alpha_1) \leq u_{max}^j \quad (j = 1, \dots, n) \quad (7)$$

より、

$$\begin{aligned} L^j(t, \alpha_1) &= \begin{cases} (u_{min}^j - \chi_2^j) / \chi_1^j & (\chi_1^j > 0) \\ (u_{max}^j - \chi_2^j) / \chi_1^j & (\chi_1^j < 0), \end{cases} \\ H^j(t, \alpha_1) &= \begin{cases} (u_{max}^j - \chi_2^j) / \chi_1^j & (\chi_1^j > 0) \\ (u_{min}^j - \chi_2^j) / \chi_1^j & (\chi_1^j < 0) \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

とおくと、

$$L^j(t, \alpha_1) \leq \frac{d\alpha_1}{dt} \leq H^j(t, \alpha_1) \quad (j = 1, \dots, n) \quad (9)$$

となる。これは第 j 関節に関して、とりうる $d\alpha_1/dt$ の範囲を表す。また式(7)より、 $\chi_1^j = 0$ の場合には、 $u_{min}^j \leq \chi_2^j \leq u_{max}^j$ なら $d\alpha_1/dt$ は全ての範囲で許され、 $\chi_2^j < u_{min}^j$ または $u_{max}^j < \chi_2^j$ なら $d\alpha_1/dt$ は許される範囲をもたない。

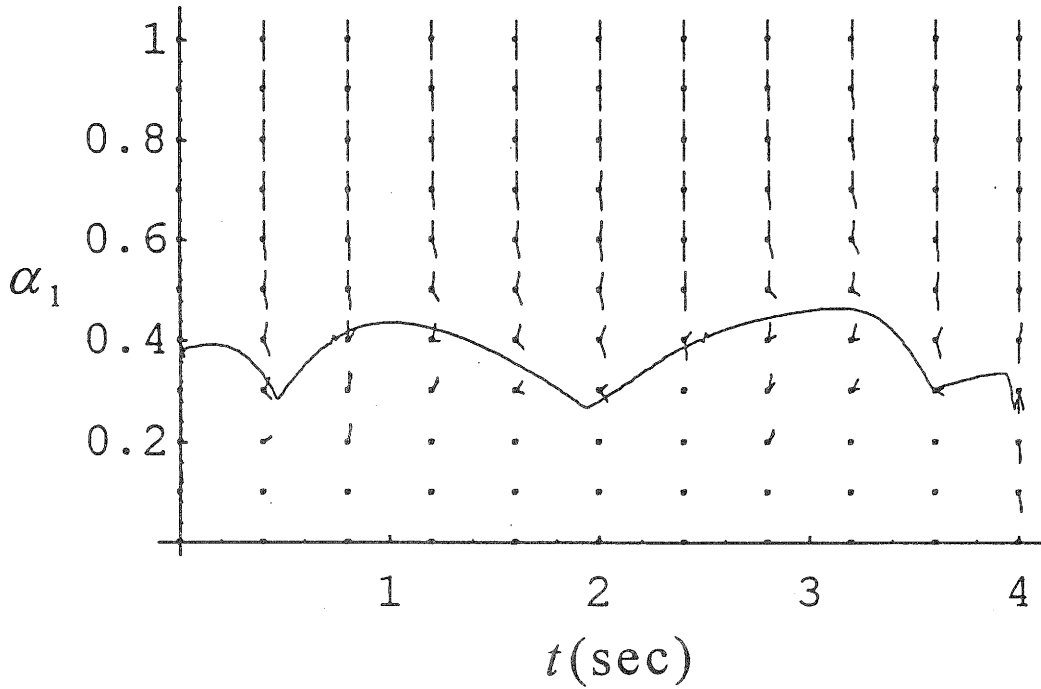


Fig. 2: $t - \alpha_1$ phase plane and optimal pass

全ての関節における $L^j(t, \alpha_1)$ の最大値を $GL(t, \alpha_1)$ とし, $H^j(t, \alpha_1)$ の最小値を $LU(t, \alpha_1)$ とすると,

$$GL(t, \alpha_1) \leq \frac{d\alpha_1}{dt} \leq LU(t, \alpha_1) \quad (10)$$

を得る. これは, $t - \alpha_1$ 相平面の各点において許される傾きの方向を表す. ここで,

$$GL(t, \alpha_1) > LU(t, \alpha_1) \quad (11)$$

となる相平面の領域においては, 許される $d\alpha_1/dt$ が存在しない. Fig.1 に相平面の例を示す. 相平面において, α_1 が小さくなるほど高速なモーションになることに注意する.

付録における $r_0(t)$ の条件から $\alpha_1(t)$ は, $\alpha_1 \in C^1$ および $\alpha_1 > 0$ を満たす必要がある. したがって, この条件および式(10)を満たすよう計画された α_1 の経路が実現可能モーションに対応する. ここで,

$$\int_0^t \alpha_1 dt = \int_0^t \frac{dr_0}{dt} dt = r_0(t) - r_0(0) = r_0(t), \quad (12)$$

より, $t - \alpha_1$ 相平面上で囲まれる領域の最も小さい $\alpha_1(t)$ の経路が最短時間軌道となる. 相平面上でのパスプランニングについては, すでにいくつかの報告 [2] [3] がなされているので, これらの手法を用い,

$t - \alpha_1$ 相平面上での最小領域経路を計画すればよい. こうして得られた $r_0(t)$ を用い, 式(A1)の関係から $q_1(t)$ を時間軸変換することにより, 求める最短時間モーション $q_0(t)$ が得られる.

3 シミュレーション

本節では, 提案した最短時間制御アルゴリズムの検証のため, 3自由度 PUMA 型 ロボットシミュレータを用いたシミュレーションを行う. 本シミュレータの主な仕様を Table 1 に示す. 本シミュレーションでの基本入力パターン $q_1(t)$ は, 終端時間 $T_1 = 4\text{sec}$ の三次関数により手先が作業座標上で半径 0.15m の円を描くものとする. また, 時間軸関数を,

$$\begin{aligned} r_2(t) &= k_2 t = 0.5t & (T_2 = 2\text{sec}) \\ r_3(t) &= k_3 t = 1.5t & (T_3 = 6\text{sec}) \\ r_4(t) &= 4(\exp(t/4) - 1)/(\exp(1) - 1) & (T_4 = 4\text{sec}) \end{aligned} \quad (13)$$

として, q_2, q_3, q_4 を形成する. 本シミュレーションでは入力トルクの制限 $\pm 150\text{Nm}$ のもとでの動作速度の高速化をはかる. この場合の $t - \alpha_1$ 相図を Fig. 2 に示す. 図中の各点における開いた 2 線で囲まれた範囲が式(10)を満たす範囲である. また, 黒丸のみの点は $GL > LU$ であり, 許される $d\alpha_1/dt$ の存在

しない。さらに、相図中の実線は、式(10)を満たすように求めた最短時間経路である。今回経路探索に関しては、相図中 $\Delta\alpha_1 = 0.001, \Delta t = 0.01\text{sec}$ の離散幅での全探索アルゴリズムを用いた。この結果求められた α_1 を積分することにより、求める目標パターン $q_0(t)$ を実現する時間軸関数 $r_0(t)$ が求まる。

この結果得られた目標パターン $q_0(t)$ の終端時間は 1.51sec であった。この目標パターンに付録の方法を用いて形成された入力パターンを Fig. 3 に示す。これによると、第一軸および第三軸がトルクの拘束を受けていることがわかる。さらに、作業座標における誤差の時間履歴を Fig. 4 に示す。ここでは比較のため、フィードバックのみを用いた場合と、学習制御により得られた入力を用いた場合を示しておく。 L^2 ノルムは、フィードバックのみの場合 0.75 、学習制御で得られた入力を用いた場合 0.001 であったのに対し、今回の入力形成法を用いた場合 0.008 であり、十分精度の良い入力が形成できた。本入力形成法は、学習制御を用いた場合に比較すると僅かな精度の低下が見られるが、これは各基本入力パターンに含まれる学習打ち切り誤差や量子化の影響によるものと思われる。

Table 1: Specifications of the robot simulator

| | Link1 | Link2 | Link3 |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Length (mm) | 330 | 305 | 330 |
| Mass (kg) | 0 | 3.2 | 5.0 |
| Maximum inputs (Nm) | 150 | 150 | 150 |

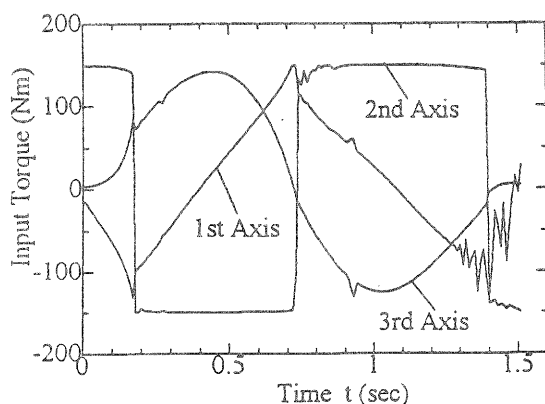


Fig. 3: Time history of input torque patterns

4 おわりに

本論文では、固定された空間経路におけるロボットマニピュレータの最短時間制御法を与え、3自由度マ

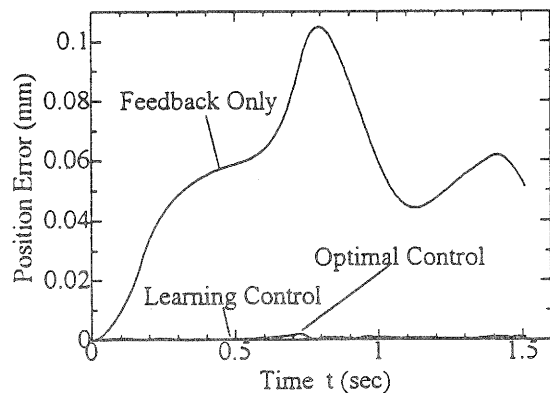


Fig. 4: Time history of position errors

ニピュレータを用いた実験により有効性を確認した。本手法では、時間と速度パラメータの相平面上での経路を計画することにより、最短時間モーションを計画する。

従来の手法では、マニピュレータの動力学パラメータの情報を用いて相平面の作成を行う。そのため、最短時間モーションの形成にあたって、あらかじめ動力学パラメータを推定しておく必要があった。それに対し本手法では、求めるモーションと同じ空間経路の4種類の基本モーションを実現する基本入力パターンを用い、相平面を形成する。ここで、繰り返し型の学習制御法を用いることにより、何回かの実際のマニピュレータの動作により、基本入力パターンを得ることができる。したがって本手法を用いるなら、固定された空間経路において、マニピュレータを繰り返し動作させることにより、その経路についての最短時間モーションが得られる。これは、工場等の実際の作業現場での応用を考える場合、実現の容易さの観点から有効であると考えられる。

本手法では、基本モーションを比較的自由に選ぶことができる。また、学習制御法により基本入力パターンを形成するため、学習の打ち切りによる誤差の影響を受けることが考えられる。そのため今後の課題として、基本パターンの選び方や誤差の与える影響について研究を行う必要がある。

参考文献

- [1] 深尾, 滋賀県工業技術センター研究報告, 1992-1995.
- [2] J.E.Bobrow S.Dubowsky and J.S.Gibson, Time-optimal control of robotic manipulators along specified path, *International Journal of*

- [3] K.G.Shin and N.D.Mckay, Minimum-Time Control of Robotic Manipulators with Geometric Path Constraints, *IEEE Transactions on Automatic Control*, VOL.AC-30 No.6, 1985.
- [4] 前田, ロボットアームの動的モデルと同定, 日本ロボット学会誌, Vol.7, No.2, 203-208, 1989.
- [5] S.Kawamura, S.Miyazaki and F.Arimoto, Realization of Robot Motion Based on a Learning Method, *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, 18(1) 126-134, 1988.
- [6] S.Kawamura, F.Miyazaki and S.Arimoto, Intelligent Control of Robot Motion Based on Learning Method, *IEEE International Symposium on Intelligent Control*, 365-370, 1987.
- [7] 深尾, 川村, 学習制御法で得られたロボットの入力トルクパターンの非線形時間軸変換, 計測自動制御学会論文集, Vol.32, No.7, 1107-1112, 1996.
- [8] 深尾, 川村, 学習制御により得られた入力パターンの補間法とベルトコンベアシステムへの適用, 日本ロボット学会誌, Vol.14, No.8, 1168-1177, 1996.
- [9] S.Kawamura and N.Fukao, A Time-Scale Interpolation for Input Torque Patterns obtained through Learning Control on Constrained Robot Motions, *IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 2156-2161, 1995.

【付 録】 入力パターンの時間軸変換

理解を助けるため [7] の入力パターンの時間軸変換アルゴリズムを要約する。

互いに空間軌道は等しいが時間軌道の異なる 4 種類の基本モーション $q_i(t)$ ($i = 1, \dots, 4$) および他の任意のモーション $q_0(t)$ を考える。そして、これらのモーションの間に、

$$q_0(r_0(t)) = q_1(t) = q_2(r_2(t)) = q_3(r_3(t)) = q_4(r_4(t)) \quad (A1)$$

なる関係があるとする。 $r_i(t)$ には、以下の条件を満たす時間軸関数を考える。

[時間軸関数 $r_i(t)$ の条件]

I. $r_2(t)$, $r_3(t)$ に関して :

$$r_2(t) = k_2 t, \quad r_3(t) = k_3 t.$$

ここで、 k_2, k_3 は定数とする。

II. $r_0(t)$, $r_4(t)$ に関して :

以下の条件を満たすこととする。

$$\text{II-I } r_i(0) = 0, \quad r_i(T_i) = T_i \quad (T_i : \text{終端時間}),$$

$$\text{II-II } r_i(t) \in C^2 \quad [0, T_i],$$

$$\text{II-III } dr_i(t)/dt > 0 \quad [0, T_i].$$

□

また、一般的に記述するため $r_1(t) = t$ とおく。

各モーションにおけるマニピュレータのダイナミクスを、

$$\begin{aligned} & R(q_i(t)) \frac{d^2 q_i(t)}{dt^2} + \frac{dq_i(t)}{dt} S(q_i(t)) \frac{dq_i(t)}{dt} \\ & + D \frac{dq_i(t)}{dt} + g(q_i(t)) + H \left\{ \text{sgn} \left(\frac{dq_i(t)}{dt} \right) \right\} \\ & = u_i(t) \end{aligned} \quad (A2)$$

とおく。ここで、 $q_i(t) \in \mathcal{R}^n$ は関節角ベクトル、 $R(q(t)) \in \mathcal{R}^{n \times n}$ は慣性マトリクス、 $S(q(t)) \in \mathcal{R}^{n \times n \times n}$ は位置に依存するコリオリおよび遠心力テンソル、 $D \in \mathcal{R}^{n \times n}$ は粘性摩擦係数マトリクス、 $g(q) \in \mathcal{R}^n$ は位置に依存する重力ベクトル、 $H \in \mathcal{R}^{n \times n}$ はクーロン摩擦係数マトリクス、 $\text{sgn} \cdot (q) \in \mathcal{R}^n$ は、

$$\text{sgn} \cdot (q) = [\text{sgn} \cdot (q^1), \text{sgn} \cdot (q^2), \dots, \text{sgn} \cdot (q^n)]^T$$

なる q の符号ベクトル、さらに $u_i(t) \in \mathcal{R}^n$ は入力トルクベクトルを表す。

式 (A2) は、時間 t を時間軸関数 $r_i(t)$ で置き換えても保たれる。すなわち、

$$\begin{aligned} & R(q_i(r_i)) \frac{d^2 q_i(r_i)}{dr_i^2} + \frac{dq_i(r_i)}{dr_i} S(q_i(r_i)) \frac{dq_i(r_i)}{dr_i} \\ & + D \frac{dq_i(r_i)}{dr_i} + g(q_i(r_i)) + H \left\{ \text{sgn} \cdot \left(\frac{dq_i(r_i)}{dr_i} \right) \right\} \\ & = u_i(r_i) \quad i = 0, \dots, 4. \end{aligned} \quad (A3)$$

ここで簡潔に記述するため、

$$a_i \triangleq 1 / \frac{dr_i(t)}{dt}, \quad b_i \triangleq d^2 r_i(t) / dt^2 \quad (A4)$$

とおく. 式 (A1) より,

$$\begin{aligned}\frac{dq_i(r_i)}{dr_i} &= a_i \frac{dq_1(t)}{dt}, \\ \frac{d^2 q_i(r_i)}{dr_i^2} &= a_i^2 \frac{d^2 q_1(t)}{dt^2} - a_i^3 b_i \frac{dq_1(t)}{dt}\end{aligned}\quad (\text{A5})$$

なる関係がある. よって,

$$-a_i^3 b_i f_{14}(t) + a_i^2 f_{11}(t) + a_i f_{12}(t) + f_{13}(t) = u_i(r_i) \quad (\text{A6})$$

が得られる. ここで,

$$\begin{aligned}f_{j1}(t) &\triangleq R(q_j(t)) \frac{d^2 q_j(t)}{dt^2} + \frac{dq_j(t)}{dt} S(q_j(t)) \frac{dq_j(t)}{dt}, \\ f_{j2}(t) &\triangleq D \frac{dq_j(t)}{dt}, \\ f_{j3}(t) &\triangleq g(q_j(t)) + H\{\text{sgn}(\frac{dq_j(t)}{dt})\}, \\ f_{j4}(t) &\triangleq R(q_j(t)) \frac{dq_j(t)}{dt}\end{aligned}\quad (\text{A7})$$

である. これは, 次の行列式に書き表すことができる.

$$Af = u \quad (\text{A8})$$

ここで,

$$A \triangleq \begin{bmatrix} a_1^2 I & a_1 I & I & -a_1^3 b_1 I \\ a_2^2 I & a_2 I & I & -a_2^3 b_2 I \\ a_3^2 I & a_3 I & I & -a_3^3 b_3 I \\ a_4^2 I & a_4 I & I & -a_4^3 b_4 I \end{bmatrix},$$

$$B \triangleq \begin{bmatrix} I & I & I \\ a_2^2 I & a_2 I & I \\ a_3^2 I & a_3 I & I \end{bmatrix},$$

$$f \triangleq \begin{bmatrix} f_{11}(t) \\ f_{12}(t) \\ f_{13}(t) \\ f_{14}(t) \end{bmatrix}, \quad u \triangleq \begin{bmatrix} u_1(t) \\ u_2(k_2 t) \\ u_3(k_3 t) \\ u_4(r_4) \end{bmatrix} \quad (\text{A9})$$

である. 時間軸関数の条件より, 式 (A9) において, $b_1 = b_2 = b_3 = 0$ が満たされることに注意する. $|A|$ の左上 3×3 行列の行列式は Vandermonde の行列式であることから $a_4 \neq 0$ かつ $b_4 \neq 0$ である限り, マトリクス A は常に正則である. 従って, 式 (A9) における項 $f_{14}(t)$ は,

$$f_{14}(t) = [0 \ 0 \ 0 \ I] A^{-1} u \quad (\text{A10})$$

で与えられる.

次に, 入力パターン $u_1(t)$, $u_2(k_2 t)$, $u_3(k_3 t)$ および $f_{14}(t)$ から, 目標モーション $q_0(r_0)$ を実現する入力

パターン $u_0(r_0)$ を形成する. 基本目標パターンの時間軸関数 r_i を r_0 の関数と考え,

$$\alpha_i \triangleq 1/\frac{dr_i}{dr_0}, \quad \beta_i \triangleq d^2 r_i / dr_0^2 \quad (\text{A11})$$

とおく. 式 (A6) を得るのと似た手順で,

$$\alpha_i^2 f_{01}(r_0) + \alpha_i f_{02}(r_0) + f_{03}(r_0) = u_i(r_i) + \alpha_i^3 \beta_i f_{04}(r_0) \quad (\text{A12})$$

$$i = 1, \dots, 3$$

を得る. この式において, $\alpha_1 = dr_0/dt$, $\beta_1 = d^2 t / dr_0^2$, であることから,

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= dr_0/d(k_2 t) = \alpha_1/k_2, \\ \alpha_3 &= dr_0/d(k_3 t) = \alpha_1/k_3, \\ \beta_2 &= d^2(k_2 t)/dr_0^2 = k_2 \beta_1, \\ \beta_3 &= d^2(k_3 t)/dr_0^2 = k_3 \beta_1\end{aligned}\quad (\text{A13})$$

となる. また,

$$\begin{aligned}f_{04}(r_0) &= R(q_0(r_0)) \frac{dq_0(r_0)}{dr_0} \\ &= R(q_1(t)) \frac{dq_1(t)}{dt} \frac{dt}{dr_0} = \frac{f_{14}(t)}{\alpha_1}\end{aligned}\quad (\text{A14})$$

より, 式 (A12) は次の行列式で表せる.

$$A^* f^* = u^* \quad (\text{A15})$$

ここで,

$$A^* \triangleq \begin{bmatrix} \alpha_1^2 I & \alpha_1 I & I \\ (\alpha_1/k_2)^2 I & (\alpha_1/k_2) I & I \\ (\alpha_1/k_3)^2 I & (\alpha_1/k_3) I & I \end{bmatrix},$$

$$f^* \triangleq \begin{bmatrix} f_{01}(r_0) \\ f_{02}(r_0) \\ f_{03}(r_0) \end{bmatrix},$$

$$u^* \triangleq \begin{bmatrix} u_1(t) + \alpha_1^2 \beta_1 f_{14}(t) \\ u_2(k_2 t) + (\alpha_1^2 \beta_1 / k_2^2) f_{14}(t) \\ u_3(k_3 t) + (\alpha_1^2 \beta_1 / k_3^2) f_{14}(t) \end{bmatrix}. \quad (\text{A16})$$

なお, マトリクス $|A^*|$ は Vandermonde の行列式であることから常に正則である. よって,

$$\begin{aligned}[I \ I \ I] A^{*-1} u^* \\ = f_{01}(r_0) + f_{02}(r_0) + f_{03}(r_0) \\ = u_0(r_0).\end{aligned}\quad (\text{A17})$$

を得る. この式の時間軸を変換することにより, 容易に入力パターン $u_0(t)$ を得ることができる.

PPフィルムの溶媒洗浄がアルミニウム蒸着薄膜との 接着性に及ぼす影響

中村吉紀*

Yoshiki Nakamura

要旨 これまでポリプロピレンフィルム(PPf)とアルミニウム蒸着膜(Al)との接着性を向上する手段として、PPfの酸素プラズマ処理について検討してきた。その結果、極短時間のプラズマ処理で高い接着性が得られることがわかった。この場合の作用の1つとして、プラズマ処理による表面クリーニングが考えられる。一方、湿式の表面クリーニングとして溶媒による表面洗浄があげられる。そこで本研究では各種溶媒による洗浄処理が、PPf/Alのはく離強度に及ぼす影響について検討した。その結果、溶媒の種類によって接着強度が異なること、および溶媒の溶解度パラメータが接着性と密接に関連していることが明らかとなった。XPS、AFM、および接触角測定の結果、溶媒の種類による表面吸着物質や低分子量PPに対する洗浄効果の違いが大きく影響しているものと考えられた。なお、溶媒による表面クリーニングの効果はプラズマ処理には及ばなかった。

1 まえがき

接着性の向上を目的とした高分子表面、特にフィルム表面の処理方法としては、数多くの方法が知られており、例えば **Table 1** のように分類される。¹⁾

我々はこれまで、本来低接着性であるポリプロピレンフィルム(PPf)の接着性を改善するために、酸素プラズマ処理について検討してきた。²⁾ その結果、PPfをある特定の条件下で処理すると、アルミニウム蒸着膜(Al)との接着性が向上することが分かった。

一方、PPなどのポリオレフィンの湿式処理としては、古くからクロム酸-硫酸などの薬品による処理が知られている。³⁾ しかしながら、今日ではクロム酸などは使用できなくなっている。薬品処理とともによく知られているのが溶媒処理である。Harmanは⁴⁾ PP(成型品)をベンゼンや各種クロロエチレン類で処理すると接着性が改善されることを、また中尾ら⁵⁾はPP(シート)をベンゼンあるいはヘキサンで処理すると、表面のエッチングが起こることを報告している。

そこで本研究では各種溶媒による洗浄処理が、アルミニウム蒸着ポリプロピレンフィルム

(PPf/Al)のはく離強度に及ぼす影響について検討した。

Table 1 Surface treatment of polymer

DRY process (physical modification)
discharge (corona, plasma)
flame
ozone
light(UV, X-ray, laser, γ -ray)
beam(electron, ion)
mechanical

WET process (chemical modification)
chemical
solvent
vapor
primer, coupling
coating(monomer, polymer)
grafting

2 実験

PPf(未延伸、25 μ m、二村化学工業(株))を室温で15時間各種の溶媒(特級またはスペクトル測定用)に浸漬洗浄した後、自然乾燥あるいは真空乾燥した。Al蒸着、およびPPf/Alのはく離強度の測定は前報²⁾に準じた。溶媒洗浄後のPPf表面について、XPS(ULVAC-PHI, ESCA Model 5400)、

*技術第二科化学食品係

AFM (TopoMetrix TMX-2100, コンタクトモード)、および水との接触角 (協和界面科学, CA-Z) を測定した。

3 結果

3.1 溶媒洗浄の効果

未処理、および各種の溶媒で洗浄処理したPPf表面の酸素量と接触角、およびそれぞれに対応するPPf/Alのはく離強度をTable 2に示す。未処理、および水以外の有機溶媒による洗浄処理では、酸素は検出されなかった。水洗浄後の表面にはO/C=0.8%の酸素が認められた。接触角は未処理、および大部分の溶媒洗浄表面で101~102度であり、変化は認められなかった。ただし、n-ヘキサンとクロロホルムが104~105度とやや高い値を、また水は89度と低い値を示した。

はく離強度は未処理が8N/mであるのに対して、溶媒洗浄ではすべて高くなる傾向にあった。溶媒の種類によって増加の程度が異なり、2つのグループに分けられた。1つは増加の幅の小さいメタノールやアセトンなどで、12~20N/mの間であった。もう一方はn-ヘキサンやクロロホルムなどの

グループで、48~61N/mにまで増加した。これら溶媒類を便宜上3つに分けて考えた。すなわち前者を溶媒類A、後者を溶媒類Bとし、水を第3のグループとした。

溶媒類Bでは、分析値にあまり大きな違いはみられなかったが、洗浄時に特徴的な現象が認められた。すなわち、Bのいずれの溶媒においても、乾燥時溶媒が表面から揮発する過程でフィルムが変形する現象がみられた。ただし、乾燥後は元のフィルムの形状に戻った。このことから、溶媒中でPPfあるいはPPf表面が膨潤している可能性が考えられた。溶媒類Bの接触角をみると、n-ヘキサンとクロロホルムでやや大きくなっており、上記の結果と関連があるのではないかと考えられる。溶媒類Bの結果については3.2でさらに考察する。

水洗浄ではA、Bの有機溶媒とは異なる結果が得られた。接触角が低下しぬれ性が向上したが、はく離強度に大きな効果はみられなかった。プラズマ処理などでは、一般に表面の極性が高くなることと接着性が向上することから、水洗浄の場合は極性化よりも親水化が起こったと考えられる。ただし、O/C=0.8%の酸素は高真空下でのXPS測定によるものであり、吸着水分によるものとは考えにくい。

次に、Table 3に用いた各種溶媒の溶媒度パラメータ(SP)と、その分散成分および極性成分の値を示す。⁶⁾また、SPとその溶媒で洗浄処理したPPfのAlとはく離強度の関係をFig. 1に示す。図からも明らかなように $19(\text{MPa})^{1/2}$ で、はく離強度が大きく変化した。この臨界的な値は、PPのSP(文献値)と一致した。はく離強度が大きく増加した溶媒類BのSPは19以下であり、一方、わずかの増加にとどまった溶媒類Aおよび水のSPは、すべて19以上であった。これらのことから、PPf表面に対するAとBの洗浄効果は明らかに異なると考えられた。特にSPの小さい溶媒類Bでは、上述したようにPPfの膨潤が起こっている可能性が示唆されており、溶媒によってはPPの部分溶解が起こったことも考えられる。なお、CHCl₃とMEKとでは、同じSP(19)を有するにもかかわらず異なる結果が得られた。この場合には極性成分 δ^p の違いが大きく影響しているものと思われる。

Table 2 Effect of the solvent washing of PP film on the peel strength of PPf/Al.

| | Peel Strength of PPf/Al (N/m) | O/C ratio (atm.%) | Contact angle (deg.) | |
|----------|-------------------------------|--------------------|----------------------|-----|
| Unwashed | 8 | n.d. ¹⁾ | 102 | |
| Water | 13 | 0.8 | 89 | |
| ----- | | | | |
| | MeOH | 12 | n.d. | 101 |
| | IPA | 15 | n.d. | 102 |
| A | DMF | 16 | n.d. | 101 |
| | MEK | 18 | n.d. | 101 |
| | Cl-Benzene | 20 | n.d. | 102 |
| | acetone | 20 | n.d. | 101 |
| ----- | | | | |
| | THF | 48 | n.d. | 101 |
| B | n-hexane | 56 | n.d. | 105 |
| | CHCl ₃ | 59 | n.d. | 104 |
| | toluene | 61 | n.d. | 102 |

1) not detected by XPS.

Table 3 Solubility parameter of solvents and PP film.

| | Solubility Parameter | | | solvent type |
|-------------------|----------------------|------------------------------------|------------|--------------|
| | δ | δ^d (MPa) ^{1/2} | δ^p | |
| Water | 47.9 | 15.5 | 16.0 | - |
| MeOH | 29.7 | 15.1 | 12.3 | A |
| DMF | 24.8 | 17.4 | 13.7 | A |
| IPA | 23.5 | 15.8 | 6.1 | A |
| acetone | 20.3 | 15.5 | 10.4 | A |
| Cl-Benzene | 19.4 | 19.0 | 4.3 | A |
| MEK | 19.0 | 16.0 | 9.0 | A |
| PP film | 19.0 | 19.0 | - | - |
| CHCl ₃ | 19.0 | 17.8 | 3.1 | B |
| THF | 18.6 | 16.8 | 5.7 | B |
| toluene | 18.2 | 18.0 | 1.4 | B |
| n-hexane | 14.9 | 14.9 | 0 | B |

δ^d :dispersive term, δ^p :polar term. (E.A.Gruke, Polymer Handbook, 1989).

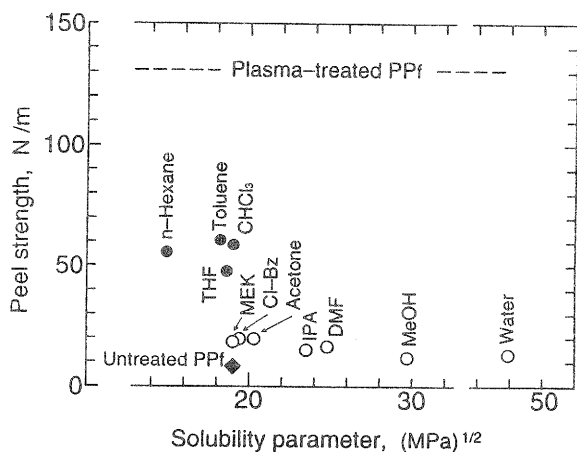


Fig.1 Relationship between solubility parameter of washing solvents and peel strength of PPf/Al

3. 2 表面形態

PPf表面のSEM観察では明確な比較が困難であったので、AFMによる観察をおこなった。Fig. 2に溶媒洗浄前後のPPf表面のAFM像を示す。(1)は洗浄前、(2)は水洗浄後、(3)MEKと(4)メタノールは溶媒類Aの例、(5)クロロホルムと(6)トルエンは溶媒類Bの例である。

洗浄前(1)でみられた表面の凹凸は、水洗浄後

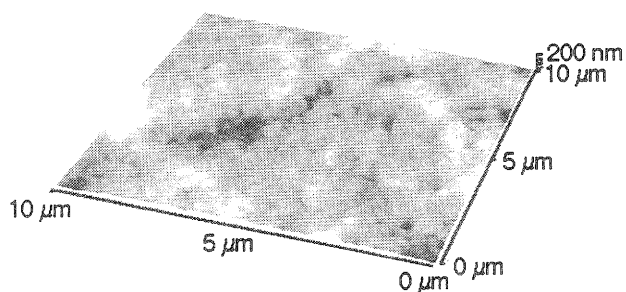
(2)でも認められた。さらに(2)ではより大きい凸部が認められ、新たな付着物ではないかと考えられた。(3)、(4)では(1)でみられた小さな凹凸が減っていた。(5)、(6)では(3)、(4)よりさらに平滑になっており、洗浄および膨潤の影響ではないかと推定された。

ベンゼンやヘキサンはPPの表面エッチングを引き起こすことが報告されている。⁵⁾しかしながら、今回の結果ではエッチング等顕著な変化は認められなかった。この理由については不明であるが、PPの分子量および分子量分布、あるいは成形方法の違いなどが考えられる。

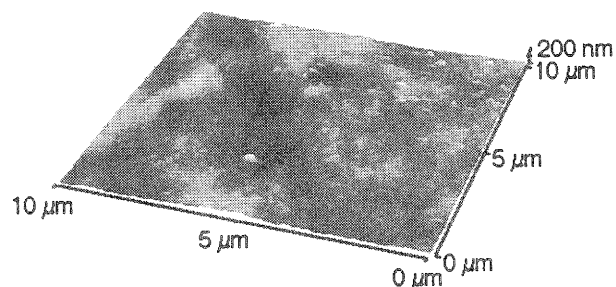
4 考察

以上の結果から、溶媒類AおよびBによる表面変化をFig. 3のように考察した。

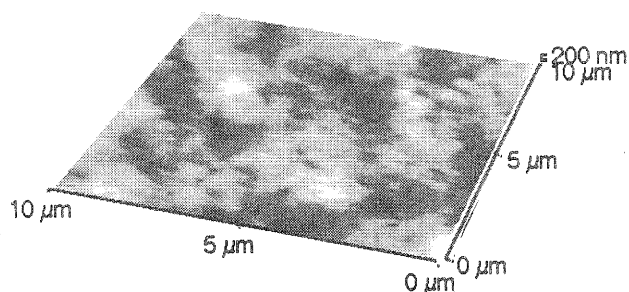
SPの大きい溶媒類Aでは、それらの溶解力から考えて、PPf表面に存在する汚染物質や微量の添加剤成分が除去されたために、はく離強度が幾分上がった。ただし、SPがPPのSPとは異なるために、PP系の成分、特に低分子フラクションは溶出せず、そのためはく離強度は12~20N/mにとどまったと考えられる。



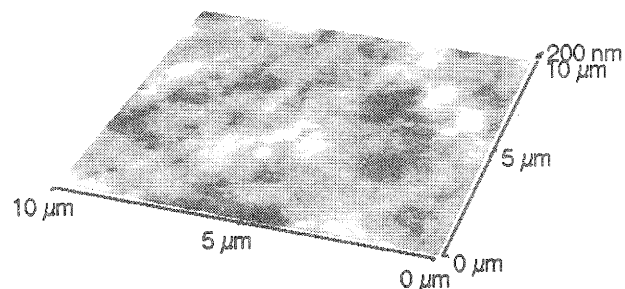
(1) Unwashed



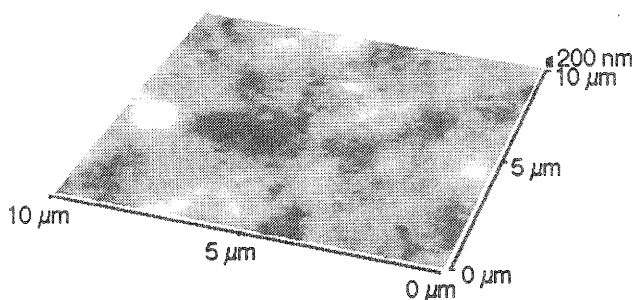
(2) Water [- , 47.9]



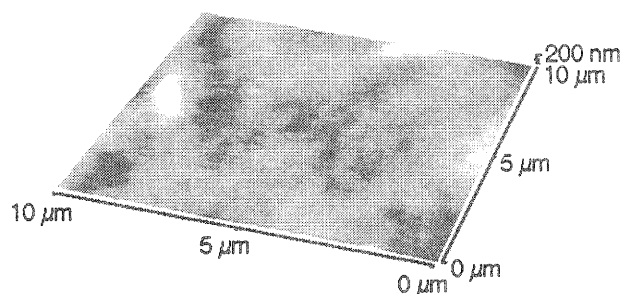
(3) MEK [A, 19.0]



(4) MeOH [A, 29.7]



(5) CHCl₃ [B, 19.0]



(6) toluene [B, 18.0]

Fig.2 AFM images of surfaces of PP film before and after solvent washing [solvent type, solubility parameter]

SPが19以下の溶媒類Bでは、PPの膨潤によると思われるフィルムの一時的な変形が観察され、さらにはく離強度も増加した。Andre⁷⁾らもPPfをクロロホルムで処理するとAlとの接着性が向上することを報告している。溶媒類Bでは表面の吸着・付着物質はむろんのこと、低分子量PPの一部が溶出したことが考えられる。さらに膨潤から乾燥に至る過程で、PP分子のセグメントが再配列することにより、表面を構成するPP分子がより高分子量になったことも考えられる。

すなわち、Bでは低分子量のPPをも含んだ表面クリーニングと、PP分子の再配列があいまって、はく離強度が約50~60N/mまで高くなったと考えられる。

一方、水洗浄の場合はO/Cが増加し接触角の低下がみられた。また、AFM像は洗浄前と同じかやや粗になっており、はく離強度も低かった。したがって、水洗浄では表面に存在した成分の洗浄除去は進まず、むしろ親水性の成分が付着した可能性が考えられる。

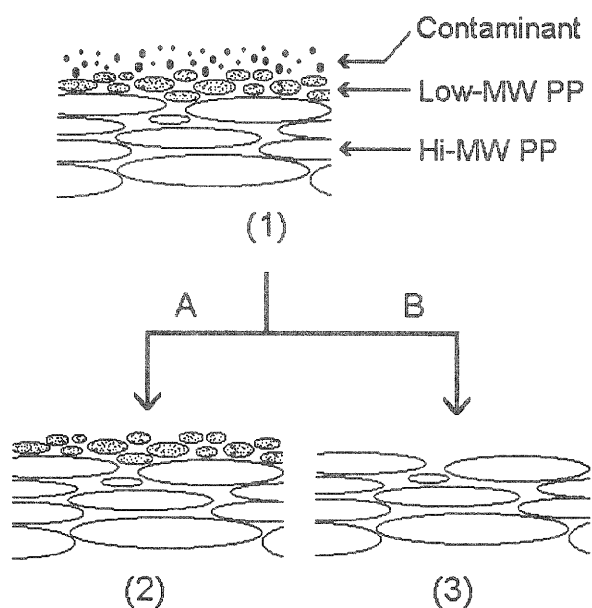


Fig.3 Surface change of PP film by solvent washing.

- (1) before washing (unwashed).
- (2) after washing with solvents A.
- (3) after washing with solvents B.

一方、PPfにごく短時間のプラズマ処理をほどこすと、溶媒類Bで洗浄した場合の約2倍のはく離強度が得られている。²⁾ プラズマによる表面クリーニング(dry process)と溶媒によるクリーニング(wet process)とでは機構が異なる。Bによる洗浄では主として高分子量のPP分子からなる表面が出現する可能性が考えられる。一方、プラズマの場合、表面の低分子物質が除かれると同時に、酸素官能基の導入が進むと考えられる。プラズマ処理では、官能基が生成され表面の極性が大きくなるため、溶媒洗浄に比べて効果が一段と大きくなると考えられる。

通常、プラズマ処理においては表面クリーニングと官能基の生成とはほぼ同時に進行するが、Andreら⁷⁾は、それら2つの作用を分離できる可能性について述べている。すなわち、彼らはPPfをごく短時間でチッ素プラズマで処理し、23msec以内では官能基は導入されないが、接着性が向上する領域を認め、これが表面クリーニングに起因するものと推定している。

4. まとめ

ポリプロピレンフィルム(PPf)とアルミニウム蒸着膜(Al)との接着性に対するPPfの溶媒による洗浄効果を調べた。その結果、用いた溶媒の溶解度パラメータ(SP)が大きく影響し、PPのSP(19)より小さい溶媒でははく離強度の増加が認められた。PPのSPより大きい溶媒では増加は小さかった。XPS、AFM、および接触角測定の結果、フィルム表面に存在する吸着物質や低分子量のPPに対する溶出効果が、溶媒の種類により異なるために、PPf/Alのはく離強度に差がでたと考えられた。また、水洗浄では表面がやや親水化したが、接着性はあまり向上しなかった。なお、溶媒による表面クリーニングの効果はプラズマ処理には及ばなかった。

謝 辞

本研究について御指導いただいた神戸大学工学部教授中前勝彦先生に深謝します。また、AFMの測定に協力いただいた神戸大学大学院吉谷博司氏、およびはく離強度の測定に協力いただいた(株)麗光に感謝します。

文 献

1. F.Garbassi, M.Morra and E.Occhiello. *Polymer Surfaces*, John Wiley & Sons, p221 (1994).
2. 中村吉紀、松本价三良、梅林和美、桑原信夫、日本接着学会誌、**29** (5), 197 (1993).
Y.Nakamura and K.Nakamae, *J.Adhesion*, **59**, 75 (1996).
3. A.Chew, D.Brewis, D.Briggs and R.Dahm, *Adhesion*, **8**, 97 (1984).
4. R.M.Herman, *Modern Plastics*, **39**(9), 153 (1962).
5. 辻利哉、中尾一宗、日本接着協会誌、**13**(6), 201 (1977).
6. E.A.Grulke, *Polymer Handbook* ed. by A.Brandrup and E.H. Immergut, VII/519, John Wiley & Sons (1989).
7. V.Andre, F.Arefi, J.Amouroux Y.De Puydt, P.Bertrand, G.Lorang and M.Delamar, *Thin Solid Films*, **181**, 451 (1989).

ゾルーゲル法によるフォトニクス材料の作製に関する研究 (第2報)

前川 昭*・小島 一男**
Akira Maegawa・Kazuo Kojima

あらまし 金属アルコキシドを出発原料とするゾルーゲル法はセラミックスやガラスの低温合成とともに、通常の固相法では合成できない組成の材料の作製が可能である。また、ファイバー、膜、バルク体などのさまざまな形状のセラミックスを作製できることもゾルーゲル法の大きな特徴の一つである。

一方、次世代の光通信時代を担うフォトニクス材料は、従来の方法では作製しにくい組成のものが多く、また高品位のものが必要である。そこで本研究はゾルーゲル法を用いて、フォトニクス材料の一つである希土類元素含有ガラスのコーティング膜試料の作製を試みた。その結果、作製したエルビウム含有ニオブ酸化物ガラスのコーティング膜試料は昨年度のエルビウム含有タンタル酸化物ガラスの場合と同じようにアップコンバージョン蛍光特性を持つことが分かった。

1 まえがき

近年、光通信や光磁気記録などの光源として、半導体レーザーが使用され、改良が進められているが、波長域は赤色が限界である。磁気記録などの高密度化のためにはより短波長の緑や青色で発振できることが必要である。このため、安価な赤色の半導体レーザー光を緑や青色に変換する方法に希土類元素のエルビウムなどのアップコンバージョン蛍光を利用する方法がある。現在は、熔融法によるエルビウムを含んだ酸化物(テルル酸化物、ゲルマニウム酸化物など)やフッ化物ガラスの研究が主に行われている。しかしながら、重金属元素の酸化物は、低いフォノンエネルギーを持ち、高いアップコンバージョン効率が期待されているが、高い融点ゆえあまり研究されていない現状である。そこで、比較的低温でこのような材料を合成できるゾルーゲル法を用いて膜試料の作製を試み、エルビウム含有タンタル酸化物については報告した。¹⁾ さらに、今回はエルビウム含有ニオブ酸化物コーティング膜試料について検討した。

2 実験方法

2.1 試料の調製

(1) コーティング溶液の調製

原料はペンタエトキシニオブ ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) とアセチルアセトナトエルビウム ($\text{Er}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用い、図1の方法で作製した。ペンタエトキシタンタル1モルに対してエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 10モル、ジイソプロピルアミン ($(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$) 1モルを混合し、ペンタエトキシタンタル1モルを徐々に滴下し、1時間攪拌混合した。ここまでの操作は、窒素で置換したグローブボックス中で行った。混合液を、グローブボックスから出し、これに空气中で水2.5モルをエタノール10モルで希釈した溶液を徐々に滴下した。滴下後アセチルアセトナトエルビウム0.01モルをエタノール5モルに溶解し、混合溶液に滴下し、1時間攪拌混合した。

* 技術第二科無機材料係

** 立命館大学理工学部化学科

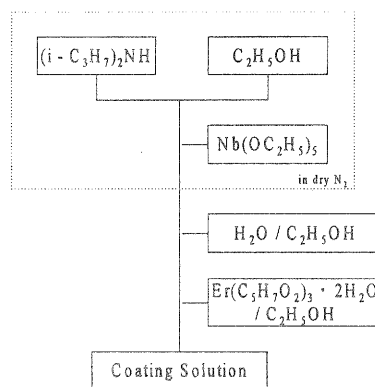


図-1. コーティング溶液の調製方法

(2) コーティング方法

得られた溶液をディップコーティング法を用いて、0.5 mm/min の速度で石英ガラス基板上にコーティングした。コーティング後、基板を乾燥器を用い、70°Cで10分間乾燥した。乾燥後、電気炉で500°Cで10分間コーティング膜を焼き付けた。この操作を10回繰り返し、コーティング試料を得た。

(3) 熱処理

得られた試料を所定の温度に調整した電気炉で1時間熱処理をした。

2.2 光吸収スペクトルの測定

試料の光吸収スペクトルは自記分光光度計(島津製作所製、UV-220)を用いて、190 nm ~ 900 nmまでの範囲で測定した。

2.3 X線回折パターンの測定

試料のX線回折パターンはX線回折装置(リガク製、RAD-B)を用いて、 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で測定した。

2.4 アップコンバージョン蛍光の測定

試料のアップコンバージョン蛍光を測定するために、図2の装置を用いて励起光805 nmで測定した。

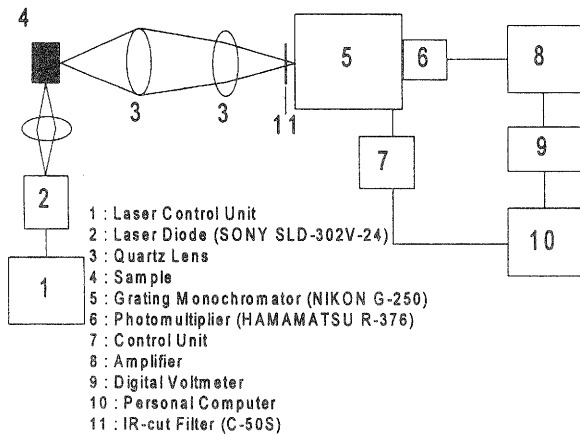


図-2. アップコンバージョン蛍光測定装置の概略

3 結果および考察

3.1 コーティング溶液の調製

ペンタエトキシニオブは加水分解速度が速いため、エタノールなどの通常の溶剤を用いた場合、大気中でのコーティングで均質な膜を得ることはできない。この問題を解決するため、ペンタエトキシニオブの加水分解速度を抑制する必要がある。前報¹⁾で検討したペンタエトキシタンタルの加水分解と同様に種々の加水分解抑制剤を検討した。加水分解抑制剤として、2-エトキシエタノール ($C_2H_5OC_2H_4OH$)、アセト酢酸エチル ($CH_3COCHCOOC_2H_5$)、アセチルアセトン ($CH_3COCH_2COCH_3$)、ジエタノールアミン ($(C_2H_4OH)_2NH$) およびジイソプロピルアミンを検討した。これらの加水分解抑制剤のうち、ジエタノールアミン、2-エトキシエタノールおよびアセト酢酸エチルを用いた場合には、ゾルは白濁した。また、アセチルアセトンを用いた場合には、ゾルが淡黄色に着色した。ジイソプロピルアミンを用いた場合には、焼き付け後の着色もなく、透明な膜が得られた。この結果から、今回の実験では加水分解抑制剤はジイソプロピルアミンを用いることとした。

3.2 コーティング膜の熱処理による特性の変化

熱処理によるコーティング膜試料の外観は、700℃以下の熱処理では、熱処理前の試料とほとんど変化がみられず、透明であった。800℃以上の熱処理でコーティング膜はやや白濁し、熱処理温度が高くなるほど白濁化が進んだ。

熱処理したコーティング膜試料の光吸収スペクトルの変化を図3に示した。コーティング膜試料の光吸収スペクトルは薄膜の干渉による波形を示しており、熱処理により変化がみられ、膜の厚みや屈折率に変化があったものと考えられる。また、600℃と700℃の試料の光吸収スペクトルはほぼ同一であり、膜の厚みや屈折率に大きな変化がないものと考えられる。一方、800℃、900℃で熱処理した試料の光吸収ス

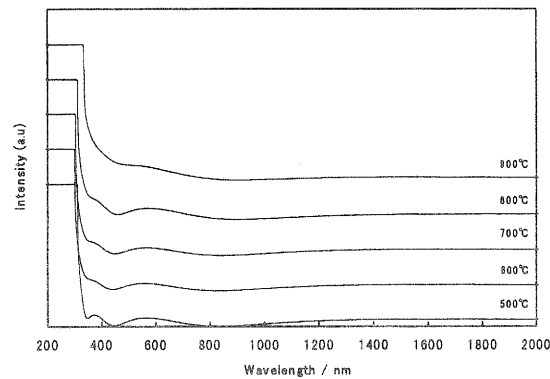


図-3. コーティング膜の光吸収スペクトルの熱処理による変化

ペクトルは、他の試料の光吸収スペクトルとは変化しており、白濁化のために紫外外部吸収端の可視部へシフトしたと考えられる。

次にコーティング膜試料の熱処理によるX線回折パターンの変化を図4に示した。今回のニオブ酸化物のコーティング膜は600℃以上で熱処理したコーティング膜試料のX線回折パターンに明瞭なピークが認められ、前報のタンタル酸化物のコーティング膜に比べて低い温度の熱処理で結晶化した。

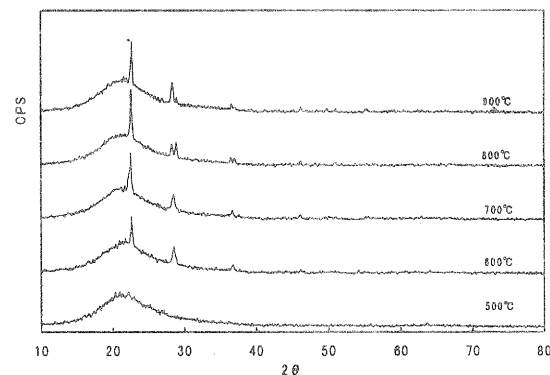


図-4. コーティング膜のX線回折パターンの熱処理による変化

3.3 コーティング試料のアップコンバージョン蛍光

アップコンバージョン蛍光とは、 Er^{3+} などの希土類イオンを含んだ物質（結晶やガラス）が希土類イオンのエネルギー準位を利用して、2つ以上の光子を効率よく励起に関与させることで励起光波長より短い波長で発光する現象で、1959年にBloembergen⁴⁾によって赤外光検出の手段として提案され、1966年にAuzel⁵⁾らによって、 $Yb^{3+}-Er^{3+}$ 含有酸化物ガラスで初めて観測された。2光子が励起に関与している場合のアップコンバージョン機構のモデルを図5に示した。二段吸収（励起状態吸収）、励起イオン間の

エネルギー伝達、協力増感、2光子吸収があるがこの過程のうち、二段吸収と励起イオン間のエネルギー伝達が主要な機構と考えられる。

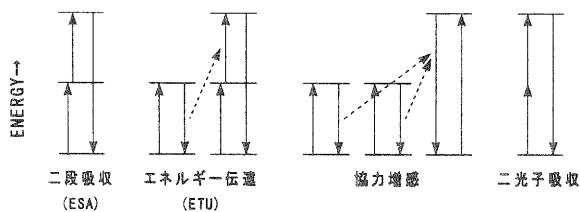


図-5. アップコンバージョン蛍光機構のモデル図

アップコンバージョン蛍光は、近赤外半導体レーザーの短波長変換に利用できるのが盛んに研究されている。Er³⁺はそのエネルギー準位のために、1500 nm、980 nm、800 nm、650 nmといった、半導体レーザーの波長に一致した吸収バンドを持っている。発光始準位とその下の準位とのエネルギーギャップがある程度大きく放射緩和が可能であり、発光が青紫(410 nm)、緑(525、550 nm)、赤(660 nm)と可視域にみられる特徴がある。図6に805 nm半導体レーザー励起によるEr³⁺のアップコンバージョン蛍光機構を示した。

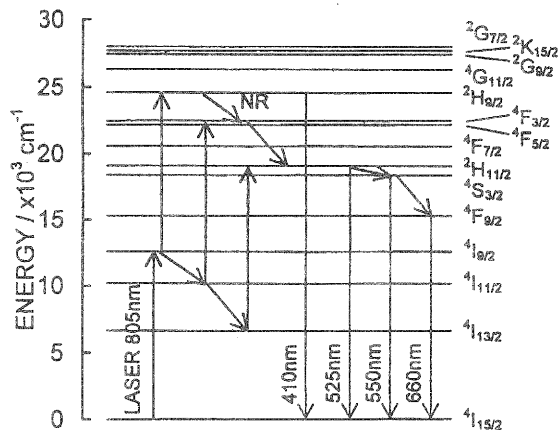


図-6. Er³⁺のエネルギー準位とアップコンバージョン蛍光

コーティング試料のアップコンバージョン蛍光は、熱処理前や800℃までの熱処理試料では観測されなかった。900℃で熱処理された試料では、図7に示したように緑色の蛍光(525, 550 nm)が観測された。この蛍光は、前報¹⁾で報告した加熱したタンタル酸化物のコーティング膜試料のアップコンバージョン蛍光と同様のパターンを示していた。前報のエルビウム含有タンタル酸化物と今回のエルビウム含有ニオブ酸化物のコーティング膜試料での結果から、一部結晶化ガラス状態では、酸化物でも大きな蛍光強度を持つ材料が得られる可能性を示したものと考えられる。

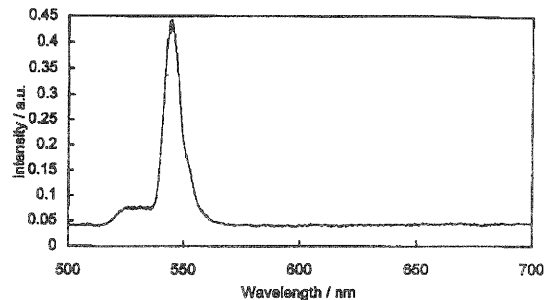


図-7. 900℃熱処理コーティング膜のアップコンバージョン蛍光

4 まとめ

1. エルビウム含有ニオブ酸化物の薄膜が作製できた。
2. 熱処理により、薄膜では600℃以上で結晶化が起こった。
3. 前報¹⁾のエルビウム含有タンタル酸化物薄膜とともにエルビウム含有ニオブ酸化物薄膜においてもアップコンバージョン蛍光が観測された。

5 参考文献

- 1) 前川昭ほか, 滋賀県工業技術センター研究報告, 9, 45 (1995). および K. Kojima et al, Appl. Phys. Lett., 67, 3423 (1995).
- 2) K. Kato et al, J. Mater. Sci., 29, 5911 (1994).
- 3) T. Fukui et al, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 918 (1993).
- 4) N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett., 2, 84 (1959).
- 5) F. Auzel, CR Acad. Sci., 262, 1016 (1966).

水質浄化用ゼオライト系多孔質材料の実用化研究 (滋賀の新しい産業づくり推進事業プロジェクト研究)

前川 昭*・松川 進**

Akira Maegawa, Susumu Matsukawa

あらまし：ゼオライトはアルミノケイ酸塩化合物で、その機能は吸着、イオン交換、触媒と多くの機能を持っている。その中のイオン交換は陽イオンの交換反応であり、陰イオンを交換することはできないが、その陽イオンをリン酸イオンと難溶性塩を形成する陽イオンにイオン交換すれば、リン酸イオンの吸着除去が可能である。昨年度までに本研究は、この陽イオン交換ゼオライトと琵琶湖底質を使用して琵琶湖の富栄養化の原因物質であるリン酸イオンやアンモニウムイオンを除去する材料を開発した。本年度は開発した材料のリン酸イオンの吸着時の他のイオンの影響や吸着時の温度変化による吸着量の変化など、環境中での使用時の脱着特性を明らかにした。

1 まえがき

近年、機能性材料の開発が盛んに行われており、その中で多孔質材料が注目されている。このことは多孔質材料が化学工業、生化学工業、水処理施設などの分野に広く使用されているためである。多孔質の機能は、細孔の径、分布、形状等に依存する。また最近では、細孔の物理的、化学的性質を精密に制御して、化学物質の分離、吸着、精製、イオン交換、触媒作用、化学反応、化学合成等に利用するために研究されている。

一方、環境汚染は従来の工場や事業場の排水処理装置で除去可能な有機性汚染物質や重金属によるものから、活性炭などの化学物質や高度な処理設備が必要な窒素化合物やりん化合物の除去対策の問題に変化している。このため、種々の水質浄化用の吸着剤が多用されているが、その再生使用やコストなどに問題が多いのが現状である。

そのため、安価な天然原料を使用して、琵琶湖の富栄養化の原因物質であるリンや窒素を除去できる材料の開発が待ち望まれており、昨年度¹⁾までの研究で、鉄イオン交換ゼオライトを用いて、リン酸イオンの吸脱着可能なゼオライト成形体を作成した。そこで本年度は、環境中での使用時に発生するであろう鉄イオン交換ゼオライトやゼオライト成形体の問題点について検討した。

2 鉄イオン交換ゼオライトとゼオライト成形体の作製

2.1 鉄イオン交換ゼオライトの作製

まず、鉄イオン交換によるゼオライトのリン酸イオンの吸着特性を検討するために、鉄イオン交換ゼオライトを調整した。図1に鉄イオン交換ゼオライトの調整フローチャートを示す。天然ゼオライトを含む大谷石を振動ミルを用いて3分

* 技術第二科 無機材料係

** 技術第二科

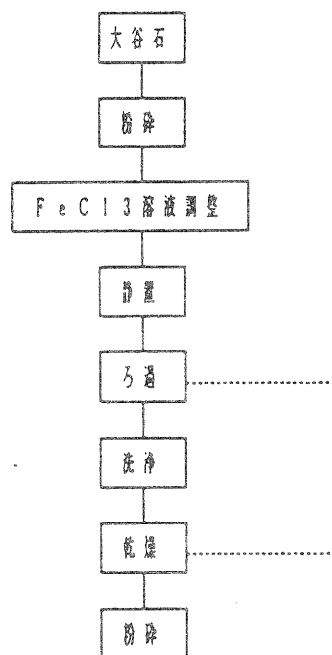


図1 鉄イオン交換ゼオライトの作成方法

間粉碎した。粉碎した大谷石50gに、0.1M/lの濃度の塩化鉄溶液500mlを加え、よくかく拌した後、一晩静置した。沈殿をろ過し、ろ過物を蒸留水で洗浄し、ろ液に塩素イオンがなくなるのを硝酸銀溶液を用いて確認し、ろ紙ごと乾燥機内で24時間乾燥した。乾燥後塊状の鉄イオン交換ゼオライトを乳鉢で軽く粉碎し粉状にした。

2.2 鉄担持処理ゼオライト試料の作製

また前報¹⁾で報告したように、このままの鉄イオン交換ゼオライトでは、リン酸イオンの吸着量は低く、実用的でない。リン酸イオン吸着量を上げるために、過剰な鉄イオンを担持させた状態の鉄イオン交換ゼオライトを作製することにした。当初、鉄イオン交換ゼオライトの作製で過剰の鉄イオンを水洗し、洗浄

している過程を取りやめ、そのままの状態乾燥し使用することとし、リン酸イオン吸着量を増加させた。

2.3 ゼオライト多孔質成形体の作製

作製した鉄イオン交換ゼオライトを、簡易なリン酸イオン除去装置の吸着材料として用いるのに、多孔質成形体を作成する必要があるので、そこで前報¹⁾の方法で作成した。

3 各pHにおける鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン脱着率の変化

前報¹⁾で、リン酸イオンを吸着した鉄イオン交換ゼオライトが高pHでリン酸イオンが脱着することを報告した。そこで、各pHにおけるリン酸イオンの脱着率について検討した。あらかじめpH5でリン酸イオンを吸着させた鉄イオン交換ゼオライトの脱着時のpHの関係を測定した。緩衝液でpH5に調整した1mg/lのリン酸イオン溶液100mlに鉄イオン交換ゼオライト0.2gを加え、1時間スタラーで攪拌し、静置後メンブランフィルター（孔径0.45μm）を用いて濾過し、固形物を濾紙上に集めた。次にその濾液を緩衝液に調整し、pHを調整した溶液に加え、1時間攪拌し、ろ液を採取した。リン酸イオンはJIS-K-0102-46で測定し、吸着率は吸着試験後のろ液の濃度の減少量から計算した。脱着率はイオン交換ゼオライトに吸着したリン酸イオンの吸着量と、脱着試験後のろ液の濃度から求めた。その結果を図2に示した。この図から鉄イオン交換ゼオライトに吸着したリン酸イオンはpH7より高pH側に上昇し、pH12, 13でほぼ一定になることがわかった。この結果と前報の各pHにおけるリン酸イオンの吸着率の結果からpH7からpH11付近ではリン酸イオンの吸着と脱着が同時に起り、pHが高くなるほど、脱着が平衡関係が存在するものと考えられる。

4 共存陰イオンによるリン酸イオン吸着率への影響

環境水中にはリン酸イオンより高濃度のイオンが存在する。このため、リン酸イオン吸着時に、他の陰イオンが影響しないかを検討した。共存陰イオンとして10, 100, 1000mg/lの塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオンをそれぞれ添加し、リン酸イオン吸着率を求めた。

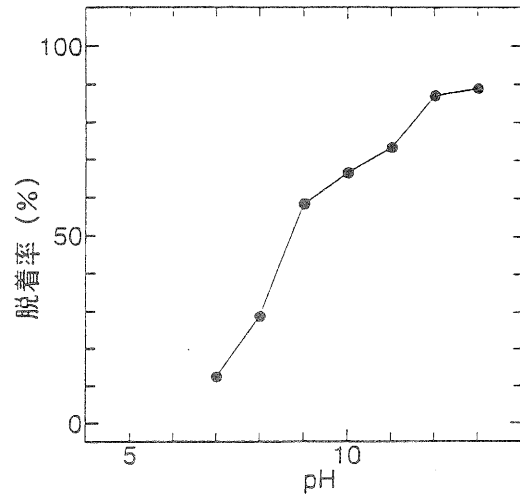


図2 各pHにおける鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン脱着率の変化

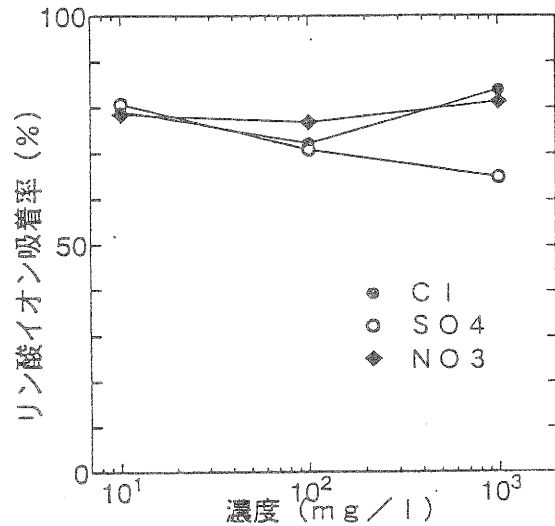


図3 共存陰イオンによるリン酸イオン吸着率への影響

め、共存陰イオンの影響を調べた。あらかじめ塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオンを10, 100, 1000mg/lずつ添加した緩衝液でpH5に調整した1mg/lのリン酸イオン溶液100mlに鉄イオン交換ゼオライト0.2gを加え、1時間スタラーで攪拌し、静置後メンブランフィルター（孔径0.45μm）を用いて濾過し、ろ液を採取した。リン酸イオンはJIS-K-0102-46で測定し、吸着率は吸着試験後のろ液の濃度の減少量から計算した。この結果を図3に示した。この図から鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン吸着時に塩素イオンと硝酸イオンは1000mg/lの共存でも影響せず、

硫酸イオンは、100 mg/l以上の共存から影響し、1000 mg/lの共存で約20%リン酸イオンの吸着率を低下させている。しかし、この濃度では、鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン吸着にほとんど影響がないことがわかった。

5 吸脱着前後の鉄イオン交換ゼオライトのXRDパターンの変化

pHの変化による吸脱着操作により鉄イオンの交換ゼオライトの構造が変化する。吸脱着操作をXRD測定し、吸脱着前後の構造変化を調べた。あらかじめ緩衝液でpH5.0に調整した1 mg/lのリン酸イオン交換ゼオライト0.2 gを加え、1時間スルター（孔径0.45 μm）を濾過し、固形物を濾紙上に集めた。次に、その濾紙に緩衝液を加え、1時間攪拌し、静置後メンブレンフィルターで濾過し、固形物を濾紙上に採取し、105℃で1時間乾燥させた。吸脱着操作をすべし（鉄イオン交換ゼオライト）をX線回折測定した。この図から脱着操作による構造変化が認められる。このpHを変化させると、鉄イオン交換ゼオライトの構造は変化し、耐

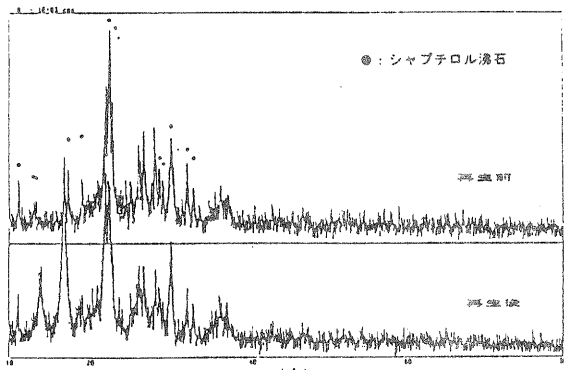


図4 吸脱着前後の鉄イオン交換ゼオライトのX線回折パターン

6 鉄イオン交換ゼオライトの温度変化によるリン酸イオン吸着率の変化

7 鉄イオン交換ゼオライトからの鉄イオンの溶出

鉄イオン交換ゼオライトの鉄イオンが水中で溶出するかを調べた。各緩衝液でpHを調整した0.5 mg/lのリン酸イオン溶液200 mlに鉄イオン交換ゼオライト0.2 gを加え、温度45℃において24時間恒温静置し、後メンブレンフィルター（孔径0.45 μm）を濾過し、高速遠心分離（18,000 rpm）で上澄液を採取した。採取した上澄液はフレームレス原子吸光度法（上水試験方法1993 12.2）で鉄を定量した。この結果を図6に示す。

リン酸イオンはJIS-K-0102-46で測定し、吸着率は計算した。この図から鉄イオン吸着率はpH4, 7と比べてpH10ではほとんど変化しないことがわかった。

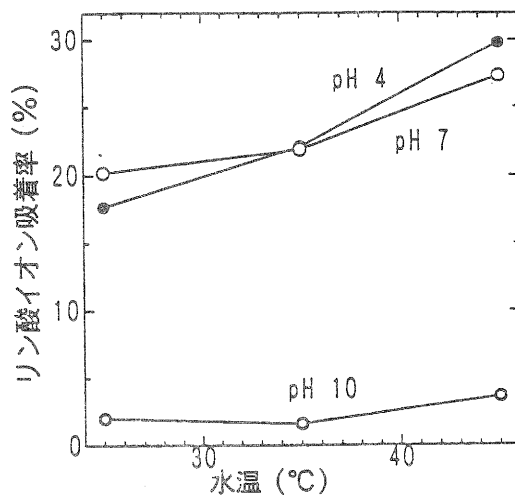


図5 鉄イオン交換ゼオライトのリン酸吸着時の水温の影響

7 鉄イオン交換ゼオライトからの鉄イオンの溶出

鉄イオン交換ゼオライトの鉄イオンが水中で溶出するかを調べた。各緩衝液でpHを調整した0.5 mg/lのリン酸イオン溶液200 mlに鉄イオン交換ゼオライト0.2 gを加え、温度45℃において24時間恒温静置し、後メンブレンフィルター（孔径0.45 μm）を用いてろ過し、高速遠心分離（18,000 rpm）で上澄液を採取した。採取した上澄液はフレームレス原子吸光度法（上水試験方法1993 12.2）で鉄を定量した。この結果を図6に示す。

た。この図から鉄イオン交換ゼオライトはpH 2から3付近で鉄の溶出が見られるが、pH 4以上ではほとんど鉄の溶出は起こらないことがわかった。この結果、鉄イオン交換ゼオライトは通常の水環境では、イオン交換された鉄イオンがほとんど溶出しないことがわかった。

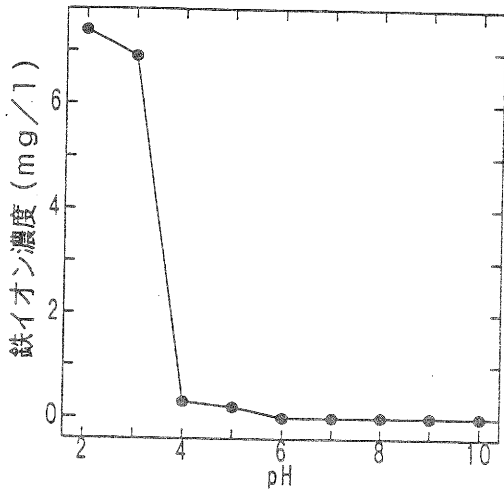


図6 各pHにおける鉄イオン交換ゼオライトからの鉄イオンの溶出

8 ゼオライト多孔質成形体の水中での崩壊性の検討

ゼオライト多孔質成形体の水中での崩壊性を検討し、水流下での強度を検討した。ゼオライト多孔質成形体(直径約20mm、高さ10mm)を作成し、日本薬局方、第12改正一般試験法3.崩壊性試験により、上下運動(振幅55mm)の水流を作り出し、pHや水流(上下運動)を変化させ試験前後のディスクの重量の差から崩壊量を求めた。その結果を図7に示す。この図から作成したゼオライト成形体は、pH5とpH12の場合を比較すると、pH5の場合に静水中ではほとんど崩壊しないのに対して、pH12の場合にはやや崩壊する程度が認められた。また、流水条件下でもpH12の場合のほうがpH5の場合よりも早く崩壊する傾向がわかった。また、上下運動の回数が多いほど早く崩壊する傾向がわかった。今回作成された成形体は、静水中では、通常の水環境条件下では崩壊しないし、河川のような流水中では、徐々におよび崩壊する程度が考えられる。しかし、鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオンの吸着には、吸着時間が必要であり、流水中では吸着材料としての機能しない。このため、今回作成されたゼオライト多孔質成形体については、静水中か十分に使用できる

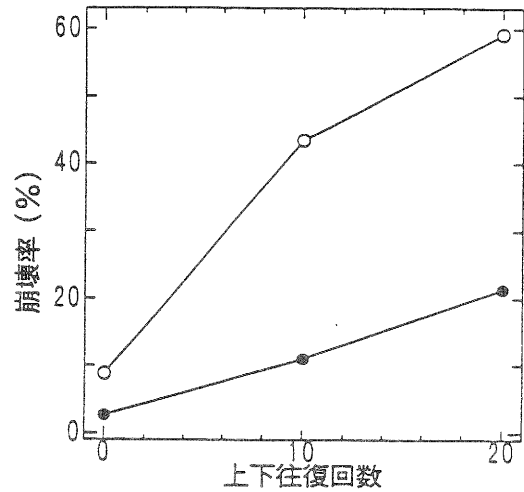


図7 ゼオライト成形体の水中での崩壊率

9 鉄イオン交換ゼオライト成形体の安全性試験

リン酸イオンを多く吸着するための鉄担持処理ゼオライトと底質から作成された成形体の環境での安全性を検討した。天然ゼオライトと琵琶湖の底質は天然の素材であるが、金属元素を中心に、環境に有害な元素を含むことが知られている。そこで、成形体、鉄イオン交換ゼオライト及び底質について、環境に有害な物質の含有量試験と溶出試験を行った。含有量試験、溶出試験は産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和48年2月17日環境庁告示第13号)より行った。その結果を表1, 2に示した。

表1 ゼオライト成形体等の含有試験結果

| 分析項目 | 単位 | ゼオライト多孔質成形体 | 鉄(イオン交換)ゼオライト | 底質 | 底質2) |
|------------|-------|-------------|---------------|-------|-----------|
| 水銀またはその化合物 | μg/kg | 0.050 | 0.012 | 0.175 | 0.04-1.59 |
| 鉛またはその化合物 | μg/kg | 0.124 | 0.014 | 0.230 | 0.04-7.3 |
| 銅またはその化合物 | μg/kg | 12.3 | 3.04 | 27.2 | 5.4-175 |
| 有機リン化合物 | μg/kg | <0.1 | | <0.1 | -- |
| ヒ素またはその化合物 | μg/kg | 13.6 | 18.7 | 11.5 | 2.2-51 |
| PCB | μg/kg | <0.01 | | <0.01 | <0.01-1.5 |
| 銅またはその化合物 | μg/kg | 14.0 | 2.36 | 42.5 | 10-83 |
| 亜鉛またはその化合物 | μg/kg | 64.7 | 33.9 | 155 | 32-660 |
| 含水率 | % | 4.0 | 5.8 | 3.2 | -- |
| 強熱減量 | % | 10.5 | 11.5 | 10.8 | 7-20 |
| 酸化物質 | μg/kg | <10 | 12 | 25 | -- |

表2 ゼオライト成形体等の溶出試験結果

| 分析項目 | 単位 | ゼオライト多孔質成形体 | 鉄(イオン交換)ゼオライト | 底質 | 底質廃棄物の溶出試験の基準 |
|------------|------|-------------|---------------|---------|---------------|
| 水銀またはその化合物 | μg/l | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 鉛またはその化合物 | μg/l | 0.013 | 0.001 | <0.001 | <0.3 |
| 銅またはその化合物 | μg/l | 0.030 | 0.020 | 0.054 | <3.0 |
| 六価クロム | μg/l | 0.008 | 0.014 | <0.005 | <1.5 |
| 有機リン化合物 | μg/l | <0.1 | -- | <0.1 | <1.0 |
| ヒ素またはその化合物 | μg/l | 0.005 | 0.006 | 0.013 | <1.5 |
| PCB | μg/l | <0.0005 | -- | <0.0005 | <0.003 |
| 銅またはその化合物 | μg/l | 0.24 | 0.04 | 0.06 | -- |
| 亜鉛またはその化合物 | μg/l | 0.77 | 0.48 | 0.15 | -- |

高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医薬品材料の開発 — 実験結果解析用酵素反応速度式の誘導 —

松 本 正*
Tadashi Matsumoto

要 旨 平成6～7年度の研究においてブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)を高静水圧下でマルトオリゴ糖およびアミロースに反応させたところ、マルトヘキサオース(G6)、マルトヘプタオース(G7)およびアミロースを基質とした場合は、圧力の増加により生成物組成が変化するという興味深い結果が得られた。これらの実験結果を理論的に解析し、種々の酵素にも適用し実用化を図るために、酵素基質複合体が2種以上生成し、しかも酵素が経時的に変性していく過程やマルチプルアタックを伴う反応過程を反応速度式として誘導することを試みた。

1 はじめに

来るべき高齢化社会において、我々みんなが幸福な生活を送るためには健康であることが欠かせない。そして、高齢でも健康を維持するには日常の食生活が特に重要で、厚生省が推奨する一日30種以上の食品を食し、種々の機能性成分を摂取することが必要である。すなわち、高齢化社会においては食品の一次機能（栄養源としての機能）も重要であるが、三次機能（体調節機能）が特に重要になると考えられる。また、高齢化社会においては、食べるという楽しみを満喫するためにも二次機能（美味しさの機能）が重要になる場合も多々ある。これら、二次、三次機能を充実させた新しい食品を開発するためには、新しい機能を持った素材の開発や従来高価なため使用し難かった素材を安価に製造するための技術開発が必要であり、今後、これら機能性食品素材の製造と新規物質の開発の必要性は益々高まるものと考えられる。そこで、本事業においては高圧下での酵素反応という新しい技術を利用して、機能性食品素材や医薬品原料の製造方法と新規物質の創製技術の開発を目的に研究を実施している。

筆者らは、以前より高圧下で酵素反応を行えば酵素分子や酵素基質複合体が圧力により影響を受ける結果、常圧下の反応とは異なった生成物や生成物組成になるのではないかと考え、圧力による酵素の特異性や能率の変換を目的に検討を行っている。もし、圧力により生成物が変わるのであれば、常圧下で得られないような機能性を持った新規物質の製造が期待でき、生成物の組成が変化するのであれば圧力により有用な

物質の方を優先的に製造することが可能になる。

平成6～7年度の研究においてブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)を高静水圧下でマルトオリゴ糖およびアミロースに反応させたところ、マルトヘキサオース(G6)、マルトヘプタオース(G7)およびアミロースを基質とした場合は、圧力の増加により生成物組成が変化するという興味深い結果が得られた。

これらの実験結果を理論的に解析し、種々の酵素にも適用し実用化を図るためには、酵素基質複合体が2種以上生成し、しかも酵素が経時的に変性していく過程やマルチプルアタックを伴う反応過程を反応速度式として表現する必要がある。しかし、酵素反応速度に圧力を導入した研究は過去に2～3例であり、種々の文献を調査したが、うまく合致する反応速度式は見いだせなかった。そこで、本年度は研究結果の解析に必要な反応速度式を誘導し、誘導された速度式から高圧下の酵素反応を考察したので報告する。

2 反応速度式の誘導

ここでは酵素としてPPAを想定し、基質結合過程1段階、加水分解過程1段階のミハエリス-メンテン型で反応は進行するものとし、変性反応は二状態転移によるものとして式の誘導を行った。また、反応中は $[E]_0 \ll [S]$ の条件が常に成立しているものとした。それぞれの記号のノーテーションは次のとおりである。

$[E]_0$: 全酵素濃度 (酵素初濃度)

$[E_N]$: 未変性酵素濃度, $[E_D]$: 変性酵素濃度

$[ES]$, $[ES_1]$, $[ES_2]$... : ES複合体の濃度

$[S]$: 基質濃度

*技術第2科 化学食品係 (現) 新産業振興課

K_x :ES_xが生成する反応の平衡定数
 k_{+x}, k_{-x} :ES_xが生成する正反応と逆反応の速度定数
 k_{catx} :グルコシド結合が分解される真の速度定数
 k_D :変性反応の速度定数
 k_N :再生反応の速度定数

2.1 基本的なミカエリス–メンテン型酵素反応



Fig.1 基本的な酵素反応式

酵素種の保存則と、反応の初期における[ES]の定常状態近似より、速度式を誘導すると次のとおりとなる。

$$\begin{aligned}
 [E]_0 &= [E] + [ES] \quad (1-1) \\
 d[ES]/dt &= k_{+1}[E][S] \\
 &\quad - (k_{-1} + k_{cat})[ES] = 0 \quad (1-2)
 \end{aligned}$$

$$\frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_{+1}} = K_m \quad (1-2')$$

$$[E] = \frac{[E]_0 K_m}{K_m + [S]} \quad (1-3)$$

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]}{K_m + [S]} \quad (1-4)$$

$$v = k_{cat}[ES] = \frac{k_{cat}[E]_0 [S]}{K_m + [S]} \quad (1-5)$$

$$K_m \gg [S] : [E] \gg [ES] \\ v = (k_{cat}/K_m)[E]_0 [S] \quad (1-6)$$

$$K_m \ll [S] : [E] \ll [ES] \\ v = k_{cat}[E]_0 \quad (1-7)$$

2.2 2種の酵素基質複合体を生成し2つの経路で反応が進行する場合の反応速度式

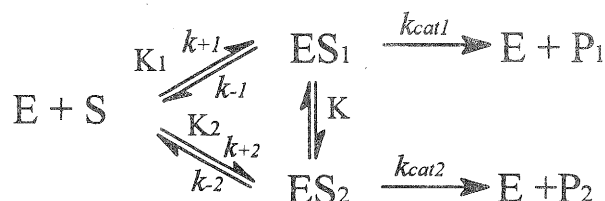


Fig.2 2種のES複合体を生成する酵素反応式

酵素種の保存則と、反応の初期における[ES₁],[ES₂]の定常状態近似より速度式を誘導すると次のようになる。

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned}
 d[ES_1]/dt &= k_{+1}[E][S] \\
 &\quad - (k_{-1} + k_{cat1})[ES_1] = 0 \quad (2-2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d[ES_2]/dt &= k_{+2}[E][S] \\
 &\quad - (k_{-2} + k_{cat2})[ES_2] = 0 \quad (2-3)
 \end{aligned}$$

$$\frac{[E][S]}{[ES_1]} = \frac{k_{-1} + k_{cat1}}{k_{+1}} = K_{m1} \quad (2-2')$$

$$\frac{[E][S]}{[ES_2]} = \frac{k_{-2} + k_{cat2}}{k_{+2}} = K_{m2} \quad (2-3')$$

$$v_1 = k_{cat1}[ES_1] = \frac{k_{cat1} K_{m2} [E]_0 [S]}{K_{m1} K_{m2} + [S]} \quad (2-4)$$

$$v_2 = k_{cat2}[ES_2] = \frac{k_{cat2} K_{m1} [E]_0 [S]}{K_{m1} K_{m2} + [S]} \quad (2-5)$$

2.3 n種のES複合体を生成する場合の反応速度式
(n種のES複合体を形成し、その内のm種から生成物が生成する場合)

2.2においては、シンプルなスタイルとして目的とする2種のES複合体のみに着目して式を誘導した。ここでは、考えられる全てのES複合体にまで拡張して式を誘導した。k_{cat,i}≠0なら生産的結合様式であ

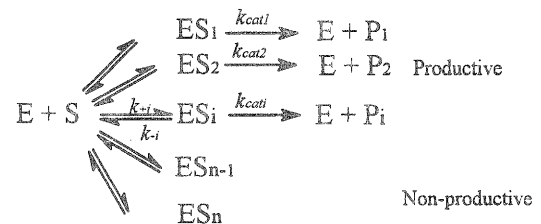


Fig.4 n種のES複合体を生成する酵素反応式

り、 $k_{cat} = 0$ なら非生産的結合様式となる。広海らのサブサイト理論によれば、触媒部位を跨いでしまえば、切断される真の速度定数は結合様式に依存しないので生産的結合様式では $k_{cat} = \text{const}$ となる。

酵素種の保存則と、反応の初期における $[ES_1]$ の定常状態近似より速度式を誘導すると次のようになる。

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] + \dots + [ES_n] \quad (3-1)$$

$$d[ES_1]/dt = k_{cat}[E][S] - (k_{-1} + k_{cat})[ES_1] = 0 \quad (3-2)$$

$$[E][S] = K_{m1}[ES_1] = K_{m2}[ES_2] = \dots = K_{mi}[ES_i] = \dots = K_{mn}[ES_n] \quad (3-3)$$

$$v_i = k_{cat}[ES_i] = \frac{k_{cat} \prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{ml}} \right]} [E]_0 [S]$$

$$= \frac{k_{cat} \frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{mi}}}{\sum_{l=1}^n \left[\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{ml}} \right] + [S]} [E]_0 [S] \quad (3-4)$$

$$= \frac{k_{cat} \frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{mi}}}{\sum_{l=1}^n \left[\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{ml}} \right] + [S]} [E]_0 [S]$$

ここで、

$$\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{\sum_{l=1}^n \left[\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{ml}} \right]} \leq \min_{j=1}^n K_{mj} \quad (3-5)$$

であるから、 $[S] \gg \min K_m$ の場合

$$v_i = \frac{k_{cat} \prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{ml}} \right]} [E]_0 \quad (3-6)$$

になる。また $[S] \ll \min K_m$ の場合は

$$v_i = \frac{k_{cat}}{K_{mi}} [E]_0 [S] \quad (3-7)$$

になり、他のES複合体の影響は受けなくなる。

((1-6)式と同じになる。)

以上の誘導式より次のことが言える。

①最大速度(分子活性)、みかけの K_m とも単独のES複合体のみを想定した場合(他の K_m を無限大に想定)の

$$\frac{k_{cat} \prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{l=1}^n \left[\frac{\prod_{k=1}^n K_{mk}}{K_{ml}} \right]}$$

倍となる。

②任意の生産的ES複合体について見ると、(圧力等の変化により)目的としている生成物を生成するES複合体が生成されやすく(K_m が小さく)なればその反応速度は速くなるし、生成されにくく(K_m が大き)なればその反応速度は遅くなる。

③ $[S] \gg \min K_m$ の反応条件においては、他の任意のES複合体(非生産的も含む)が生成されやすく(K_m が小さく)なれば目的としている生成物の反応速度は遅くなるし、他のES複合体が生成されにくくなれば目的としている生成物の反応速度は速くなる。

④ $[S] \ll \min K_m$ の反応条件においては、他のES複合体の解離定数の変化は目的としている生成物の反応速度に影響を及ぼさない。

⑤任意の2つの生産的な経路の速度比は(3-8)式となり、切断過程の速度は酵素基質複合体の結合状態に依存しない(サブサイト理論)とすると(3-9)式が得られる。

$$\frac{v_b}{v_a} = \frac{k_{catb} K_{ma}}{k_{cata} K_{mb}} \quad (3-8)$$

$$\frac{v_b}{v_a} = \frac{K_{ma}}{K_{mb}} \quad (3-9)$$

2.3 変性反応を伴う場合の速度式 (1)

(遊離酵素のみが変性する場合)

酵素種の保存則と $[E_nS]$ の定常状態近似より反応速度式を誘導すると次のようになる。

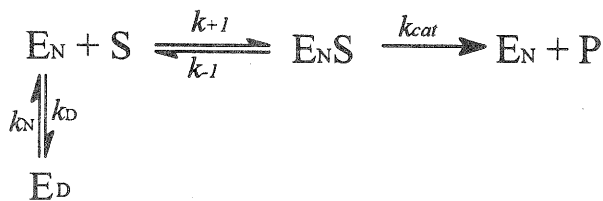


Fig.6 遊離酵素のみが変性する酵素反応式

$$[E]_0 = [E_N] + [E_D] + [E_N S] \quad (4-1)$$

$$d[E_N S]/dt = k_{+1}[E_N][S] - (k_{-1} + k_{cat})[E_N S] = 0 \quad (4-2)$$

$$\frac{[E_N][S]}{[E_N S]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_{+1}} = K_m \quad (4-2')$$

$[E_N]$ の経時変化は

$$\begin{aligned}
 d[E_N]/dt &= k_N[E_D] - k_D[E_N] \\
 &\quad - k_{-1}[E_N][S] + (k_{-1} + k_{cat})[E_N S] \\
 &= k_N[E_D] - k_D[E_N] \\
 &= k_N([E]_0 - [E_N] - [E_N S]) - k_D[E_N] \\
 &= k_N\left([E]_0 - [E_N] - \frac{1}{K_m}[E_N][S]\right) - k_D[E_N] \\
 &= k_N[E]_0 - \left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)[E_N] \quad (4-3)
 \end{aligned}$$

$t=0$ のとき $[E_N] = [E]_0 K_m / (K_m + [S])$ により(4-3)式の微分方程式を解くと

$$\begin{aligned}
 [E_N] &= \frac{[E]_0}{k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]} \times \\
 &\quad \left[k_N + \frac{k_D K_m}{K_m + [S]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)t\right\} \right] \quad (4-4)
 \end{aligned}$$

になり、生成物 P の生成速度 v は最終的に(4-5)式のとおり得られる。

$$\begin{aligned}
 v &= k_{cat}[E_N S] = \frac{k_{cat}}{K_m}[E_N][S] \\
 &= \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{K_m\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)} \\
 &\quad \times \left[k_N + \frac{k_D K_m}{K_m + [S]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)t\right\} \right] \\
 &= \frac{\frac{k_{cat}}{k_N}[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{k_D}{k_N}\right) + [S]} \\
 &\quad \times \left[k_N + \frac{k_D K_m}{K_m + [S]} \exp\left\{-\left(k_N + k_D + \frac{k_N}{K_m}[S]\right)t\right\} \right] \quad (4-5)
 \end{aligned}$$

4.5 変性反応を伴う場合の速度式(2)

(ES複合体のみが変性する場合)

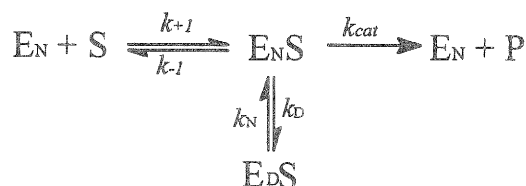


Fig.7 ES複合体のみが変性する酵素反応式

酵素種の保存則と $[E_N]$ の定常状態近似より次のとおり反応速度式は誘導できる。

$$[E]_0 = [E_N] + [E_N S] + [E_D S] \quad (5-1)$$

$$d[E_N]/dt = -k_{-1}[E_N][S] + (k_{-1} + k_{cat})[E_N S] = 0 \quad (5-2)$$

$$\frac{[E_N][S]}{[E_N S]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_{+1}} = K_m \quad (5-2')$$

$[E_N S]$ の経時変化は

$$\begin{aligned}
 d[E_N S]/dt &= k_{+1}[E_N][S] \\
 &\quad - (k_{-1} + k_{cat} + k_D)[E_N S] + k_N[E_D S] \\
 &= k_N[E_D S] - k_D[E_N S] \\
 &= k_N([E]_0 - [E_N] - [E_N S]) - k_D[E_N S] \\
 &= k_N\left([E]_0 - \frac{K_m}{[S]}[E_N S] - [E_N S]\right) - k_D[E_N S] \\
 &= k_N[E]_0 - \left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[S]}\right)[E_N S] \quad (5-3)
 \end{aligned}$$

t=0 のとき $[E_N]=[E]_0[S]/(k_m+[S])$ により(5-3)式の微分方程式を解くと

$$[E_N S] = \frac{[E]_0}{k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[S]}} \times \left[k_N + \frac{k_D [S]}{K_m + [S]} \exp \left\{ - \left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[S]} \right) t \right\} \right] \quad (5-4)$$

生成物 P の生成速度 v は

$$\begin{aligned} v &= k_{cat} [E_N S] \\ &= \frac{k_{cat} [E]_0}{k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[S]}} \\ &\times \left[k_N + \frac{k_D [S]}{K_m + [S]} \exp \left\{ - \left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[S]} \right) t \right\} \right] \\ &= \frac{k_{cat} [E]_0 [S]}{k_N + k_D} \\ &= \frac{k_{cat} K_m}{k_N + k_D + [S]} \\ &\times \left[k_N + \frac{k_D [S]}{K_m + [S]} \exp \left\{ - \left(k_N + k_D + k_N \frac{K_m}{[S]} \right) t \right\} \right] \quad (5-5) \end{aligned}$$

2.6 変性反応を伴う場合の速度式 (3)

(遊離酵素、ES複合体とも変性するが、変性・再生の速度定数が両者で同じ場合)

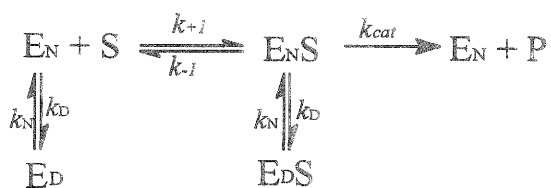


Fig.8 遊離酵素、ES複合体が同じ速度定数で変性・再生する酵素反応式

酵素種の保存則より

$$[E]_0 = [E_N] + [E_D] + [E_N S] + [E_D S] \quad (6-1)$$

t=0における $[E_N S]$ の定常状態近似より

$$d[E_N S]/dt = k_{+1} [E_N][S] - (k_{-1} + k_{cat}) [E_N S] = 0 \quad (6-2)$$

$$\frac{[E_N][S]}{[E_N S]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_{+1}} = K_m \quad (6-2')$$

となり、 $[E_N]$ 、 $[E_N S]$ の経時変化は

$$d[E_N]/dt = k_N [E_D] - k_D [E_N] - k_{+1} [E_N][S] + (k_{-1} + k_{cat}) [E_N S] \quad (6-3)$$

$$d[E_N S]/dt = k_N [E_D S] - k_D [E_N S] + k_{+1} [E_N][S] - (k_{-1} + k_{cat}) [E_N S] \quad (6-4)$$

となる。

ここで、(6-3)+(6-4)を実行し $[E_N] + [E_N S] = N$ 、 $[E_D] + [E_D S] = D$ とおくと

$$d([E_N] + [E_N S])/dt = k_N ([E_D] + [E_D S]) - k_D ([E_N] + [E_N S]) \quad (6-5)$$

$$dN/dt = k_N D - k_D N \quad (6-5')$$

となる。

(6-5')式をt=0のとき $N=[E]_0$ の条件により解くと

$$[E_N] + [E_N S] = \frac{[E]_0}{k_N + k_D} \left[k_N + k_D \exp \left\{ - (k_N + k_D) t \right\} \right] \quad (6-6)$$

(6-1)、(6-2')を連立して解き、(6-6)式を代入すると

$$\begin{aligned} v &= \frac{k_{cat} [S]}{K_m + [S]} ([E_N] + [E_N S]) \\ &= \frac{k_{cat} [E]_0 [S] \left[k_N + k_D \exp \left\{ - (k_N + k_D) t \right\} \right]}{(K_m + [S]) (k_N + k_D)} \quad (6-7) \end{aligned}$$

が得られる。

ここで、別の考え方として、酵素分子の未変性系(Native system)と変性系(Denature system)を考え、未変性系において通常の酵素反応が起こるとして、速度式を誘導することもできる。

この方法では（遊離酵素+ES複合体）が一組の変性・再生の速度定数を持つことになるが、これは遊離酵素とES複合体が別々に同じ速度定数で変性・再生を行うことと同じになる。

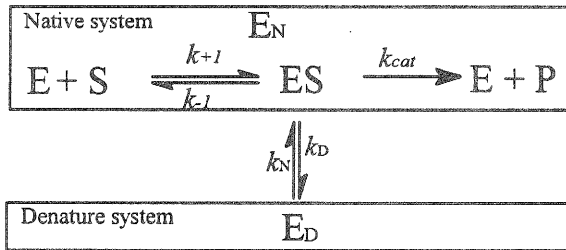


Fig.9 未変性系、変性系の考えを導入した酵素反応式

未変性系においては基本的な酵素反応であり、最初に2.1で取り扱った速度式(1-5)式と同様に(6-8)式ようになる。ただし(1-5)における $[E]_0$ を、ここではある時間における全未変性酵素濃度 $[E_N]$ とした。

$$v = k_{cat}[ES] = \frac{k_{cat}[E_N][S]}{K_m + [S]} \quad (6-8)$$

一方、 $[E_N]$ の経時変化は全くシンプルに(6-9)の微分方程式を、 $t=0$ の時 $[E_N]=[E]_0$ の条件により解くことにより(6-10)になり、これを(6-8)に代入することにより全体の速度式(6-11)式は誘導できる。これは、(6-7)と全く同じ式であることがわかる。

$$d[E_N]/dt = k_N[E_D] - k_D[E_N] \quad (6-9)$$

$$[E_N] = \frac{[E]_0}{k_N + k_D} \times \left[k_N + k_D \exp\left\{- (k_N + k_D)t\right\} \right] \quad (6-10)$$

$$v = \frac{k_{cat}[E_N][S]}{K_m + [S]} = \frac{k_{cat}[E]_0[S] \left[k_N + k_D \exp\left\{- (k_N + k_D)t\right\} \right]}{(K_m + [S])(k_N + k_D)} \quad (6-11)$$

2.8 変性反応を伴う反応速度式3種についての考察

①遊離酵素のみが変性するとして誘導した(4-5)式は遊離酵素が主に存在する反応条件、すなわち $K_m \gg [S]$ の反応条件でよく合致すると考えられる。この条件では

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S] \left[k_N + k_D \exp\left\{- (k_N + k_D)t\right\} \right]}{K_m(k_N + k_D)} \quad (4-5')$$

となり、(6-7)式を同条件においた式と一致する。

②ES複合体のみが変性するとして誘導した(5-5)式はES複合体が主に存在する反応条件、すなわち $K_m \ll [S]$ の反応条件でよく合致すると考えられる。この条件では

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0 \left[k_N + k_D \exp\left\{- (k_N + k_D)t\right\} \right]}{k_N + k_D} \quad (5-5')$$

となり、(6-7)式を同条件においた式と一致する。

③通常、酵素反応実験では $K_m \gg [S]$ あるいは $K_m \ll [S]$ の条件が選択される。これらの条件では①、②のように遊離酵素、ES複合体が同じ変性・再生の速度定数を持つと考えて誘導した(6-7)式と近似的に一致する。実際に同じ速度定数を持つ場合は当然(6-7)式が正しい速度式となる。

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S] \left[k_N + k_D \exp\left\{- (k_N + k_D)t\right\} \right]}{(K_m + [S])(k_N + k_D)} \quad (6-7)$$

2.9 n種のES複合体を生成し、変性反応を伴う酵素反応の一般的な速度式

変性反応の一般的な速度式として(6-7)式を採用すると、n種のES複合体を生成する酵素反応の一般的な速度式(3-4)式と組み合わせることにより、n種のES複合体を生成し変性反応を伴う酵素反応の一般的な速度式として次の式を得る。

$$v_i = \frac{\left[\frac{k_{cat} \prod_{k=1}^n K_{mk} / K_{mi}}{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{mi}}{\sum_{k=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{mi} \right]} \right]} \right] [E]_0 [S]}{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{mi}}{\sum_{k=1}^n \left[\left(\prod_{k=1}^n K_{mk} \right) / K_{mi} \right]} \right]} + [S]} \times \frac{\left[k_N + k_D \exp\left\{- (k_N + k_D)t\right\} \right]}{(k_N + k_D)} \quad (9-1)$$

2.10 マルチプルアタックを伴う酵素反応(1):

(マルチプルアタック時の生成物は1種)

通常の酵素反応では酵素基質複合体を形成したのち、触媒反応(切断反応)が起これば、2つの生成物は共に酵素から離脱し、1回の酵素反応を終える。マルチプルアタックとは、一方の生成物が酵素から離脱せずにそのまま残り、酵素基質複合体のまま少し形態を変えて(生産的な結合様式に) どんどん切断反応を繰り返していく反応のことであり、Fig.11のように表現することができる。

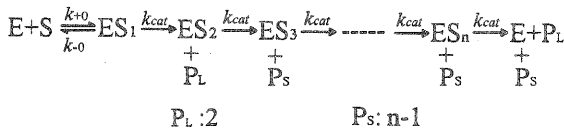


Fig.11 マルチプルアタックを伴う酵素反応式

酵素種の保存則より

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_2] + [ES_3] + \dots + [ES_n] = [E] + \sum_{k=1}^n [ES_k] \quad (10-1)$$

ES₁~ES_nの定常状態近似より

$$d[ES_1]/dt = k_{+0}[E][S] - (k_{-0} + k_{cat})[ES_1] = 0 \quad (10-2)$$

$$d[ES_2]/dt = k_{cat}[ES_1] - k_{cat}[ES_2] = 0 \quad (10-3)$$

$$d[ES_3]/dt = k_{cat}[ES_2] - k_{cat}[ES_3] = 0 \quad (10-4)$$

$$d[ES_n]/dt = k_{cat}[ES_{n-1}] - k_{cat}[ES_n] = 0 \quad (10-5)$$

(10-2)式より

$$\frac{[E][S]}{[ES_1]} = \frac{k_{-0} + k_{cat}}{k_{+0}} = K_m \quad (10-2')$$

(10-3)~(10-5)式より

$$[ES_1] = [ES_2] = [ES_3] = \dots = [ES_{n-1}] = [ES_n]$$

$$\therefore \sum_{k=1}^n [ES_k] = n[ES_1] \quad (10-7)$$

(10-1)に(10-7)を代入し、(10-2')と連立して解くと

$$[ES_1] = \frac{1}{n} \frac{[E]_0 [S]}{\frac{K_m}{n} + [S]} \quad (10-8)$$

$$v_{P_S} = k_{cat}[ES_2] + k_{cat}[ES_3] + k_{cat}[ES_4] + \dots + k_{cat}[ES_n]$$

$$= (n-1)k_{cat}[ES_1] = \frac{n-1}{n} \frac{k_{cat}[E]_0 [S]}{\frac{K_m}{n} + [S]} \quad (10-9)$$

が得られる。

2.11 マルチプルアタックを伴う酵素反応(2):

マルチプルアタック時の生成物が2種

マルチプルアタックを伴い、この際の生成物が2種の場合の速度式はFig.12の反応式を基に誘導することができる。

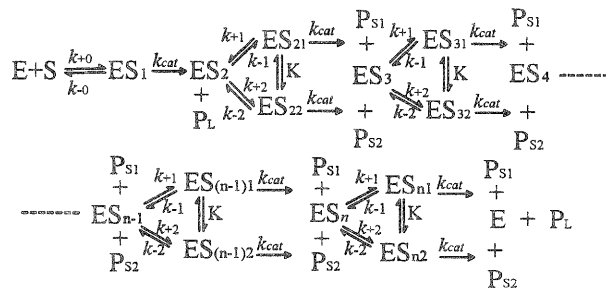


Fig.12 2種の生成物を生成するマルチプルアタックを伴う酵素反応式

ここにおけるES_n(n≠0)は加水分解反応の起こった直後のES複合体(2.10の場合とは少し違う)であり、エネルギー的に不安定なためすぐに生産的な結合様式であるES_{n1}、ES_{n2}に変化する。すなわち、[ES_n]=0(n≠0)と見なして差し支えない。

そこで、酵素種の保存則より

$$[E]_0 = [E] + [ES_1] + [ES_{21}] + [ES_{22}] + [ES_{31}] + [ES_{32}] + \dots + [ES_{n1}] + [ES_{n2}]$$

$$= [E] + [ES_1] + \sum_{k=2}^n ([ES_{k1}] + [ES_{k2}]) \quad (11-1)$$

ES_{n1}、ES_{n2}の定常状態近似より

$$d[ES_{n1}]/dt = k_{-n}[ES_n] - (k_{-1} + k_{cat})[ES_{n1}] = 0 \quad (11-2)$$

$$d[ES_{n2}]/dt = k_{-2}[ES_n] - (k_{-2} + k_{cat})[ES_{n2}] = 0 \quad (11-3)$$

$$\frac{[ES_n]}{[ES_{n1}]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_{+1}} = K_{m1} \quad (11-2')$$

$$\frac{[ES_n]}{[ES_{n2}]} = \frac{k_{-2} + k_{cat}}{k_{+2}} = K_{m2} \quad (11-3')$$

また、ES₁ ~ ES_nの定常状態近似より

$$d[ES_1]/dt = k_{+0}[E][S] - (k_{-0} + k_{cat})[ES_1] = 0 \quad (11-4)$$

$$d[ES_2]/dt = k_{+1}[ES_1] + k_{-1}[ES_{21}] + k_{+2}[ES_{22}] - k_{-1}[ES_2] - k_{-2}[ES_2] = 0 \quad (11-5)$$

$$d[ES_n]/dt = k_{+n}[ES_{(n-1)1}] + k_{+n}[ES_{(n-1)2}] + k_{-1}[ES_{n1}] + k_{-2}[ES_{n2}] - k_{-1}[ES_n] - k_{-2}[ES_n] = 0 \quad (11-6)$$

以上の式をそれぞれ整理すると

$$\frac{[E][S]}{[ES_1]} = \frac{k_{-0} + k_{cat}}{k_{+0}} = K_{m0} \quad (11-4')$$

$$[ES_1] = [ES_{21}] + [ES_{22}] \quad (11-5')$$

$$[ES_{(n-1)1}] + [ES_{(n-1)2}] = [ES_{n1}] + [ES_{n2}] \quad (11-6')$$

となる。

(11-1),(11-4'),(11-5'),(11-6')を連立させて解くと

$$[E]_0 = \frac{K_{m0}}{[S]} [ES_1] + [ES_1] + (n-1)([ES_{21}] + [ES_{22}]) = \frac{K_{m0}}{[S]} [ES_1] + n[ES_1] \quad (11-7)$$

$$[ES_{n1}] + [ES_{n2}] = [ES_1] = \frac{[E]_0[S]}{K_{m0} + n[S]} = \frac{1}{n} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \quad (11-8)$$

また、1-2'),(11-3')より

$$[ES_{n1}] + [ES_{n2}] = \frac{K_{m1} + K_{m2}}{K_{m2}} [ES_{n1}] \quad (11-9)$$

となり、

$$V_1 = k_{cat} \sum_{k=2}^n [ES_{k1}] = k_{cat} (n-1) \frac{1}{n} \frac{K_{m2}}{K_{m1} + K_{m2}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} = \frac{n-1}{n} \frac{k_{cat} K_{m2}}{K_{m1} + K_{m2}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \quad (11-10)$$

$$V_2 = k_{cat} \sum_{k=2}^n [ES_{k2}] = k_{cat} (n-1) \frac{1}{n} \frac{K_{m1}}{K_{m1} + K_{m2}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} = \frac{n-1}{n} \frac{k_{cat} K_{m1}}{K_{m1} + K_{m2}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \quad (11-11)$$

が得られる。

ここで、2つの速度の比は

$$V_2/V_1 = K_{m1}/K_{m2} \quad (11-12)$$

のように2種のES複合体の解離定数の比となることがわかる。

2.12 マルチプルアタックを伴う酵素反応(3)

マルチプルアタック時の生成物が3種

次に、マルチプルアタックの際の生成物が3種の場合の速度式を誘導する。これは、2.11の2種と場合と全く同様に誘導することができる。

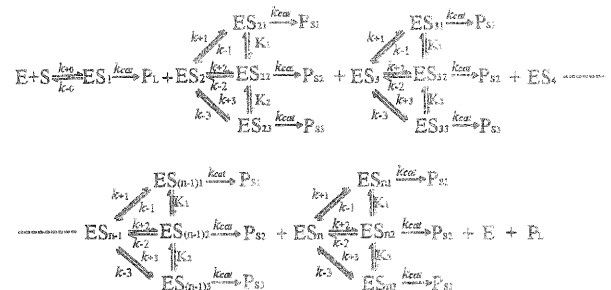


Fig.13 3種の生成物を生成するマルチプルアタックを伴う酵素反応式

ここにおけるES_n(n≠0)は加水分解反応の起こった直後のES複合体であり、エネルギー的に不安定なた

めすぐに生産的結合様式である ES_{n-1} , ES_{n-2} , ES_{n-3} に変化する。すなわち、 $[ES_n]=0$ ($n \neq 0$) と見なして差し支えない。

酵素種の保存則より

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [E] + [ES_1] + [ES_{21}] + [ES_{22}] \\ &\quad + [ES_{23}] + [ES_{31}] + [ES_{32}] + [ES_{33}] + \\ &\quad \dots + [ES_{n1}] + [ES_{n2}] + [ES_{n3}] \\ &= [E] + [ES_1] + \sum_{k=2}^n ([ES_{k1}] + [ES_{k2}] + [ES_{k3}]) \quad (12-1) \end{aligned}$$

ES_{n-1} , ES_{n-2} , ES_{n-3} の定常状態近似より

$$d[ES_{n1}]/dt = k_{+1}[ES_n] - (k_{-1} + k_{cat})[ES_{n1}] = 0 \quad (12-2)$$

$$d[ES_{n2}]/dt = k_{-2}[ES_n] - (k_{-2} + k_{cat})[ES_{n2}] = 0 \quad (12-3)$$

$$d[ES_{n3}]/dt = k_{-3}[ES_n] - (k_{-3} + k_{cat})[ES_{n3}] = 0 \quad (12-4)$$

$$\frac{[ES_n]}{[ES_{n1}]} = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_{+1}} = K_{m1} \quad (12-2')$$

$$\frac{[ES_n]}{[ES_{n2}]} = \frac{k_{-2} + k_{cat}}{k_{-2}} = K_{m2} \quad (12-3')$$

$$\frac{[ES_n]}{[ES_{n3}]} = \frac{k_{-3} + k_{cat}}{k_{-3}} = K_{m3} \quad (12-4')$$

$ES_1 \sim ES_n$ の定常状態近似より

$$d[ES_1]/dt = k_{+0}[E][S] - (k_{-0} + k_{cat})[ES_1] = 0 \quad (12-5)$$

$$d[ES_2]/dt = k_{cat}[ES_1] + k_{-1}[ES_{21}] + k_{-1}[ES_{22}] + k_{-1}[ES_{23}] - k_{+1}[ES_2] - k_{-2}[ES_2] - k_{-3}[ES_2] = 0 \quad (12-6)$$

$$\begin{aligned} d[ES_n]/dt &= k_{cat}[ES_{(n-1)1}] + k_{cat}[ES_{(n-1)2}] + k_{cat}[ES_{(n-1)3}] \\ &\quad + k_{-1}[ES_{n1}] + k_{-2}[ES_{n2}] + k_{-3}[ES_{n3}] \\ &\quad - k_{+1}[ES_n] - k_{-2}[ES_n] - k_{-3}[ES_n] = 0 \quad (12-7) \end{aligned}$$

それぞれ整理すると

$$\frac{[E][S]}{[ES_1]} = \frac{k_{-0} + k_{cat}}{k_{+0}} = K_{m0} \quad (12-5')$$

$$[ES_1] = [ES_{21}] + [ES_{22}] + [ES_{23}] \quad (12-6')$$

$$\begin{aligned} [ES_{(n-1)1}] + [ES_{(n-1)2}] + [ES_{(n-1)3}] \\ = [ES_{n1}] + [ES_{n2}] + [ES_{n3}] \quad (12-7') \end{aligned}$$

(12-1), (12-4'), (12-5'), (12-6') より

$$\begin{aligned} [E]_0 &= \frac{K_{m0}}{[S]} [ES_1] + [ES_1] + (n-1)([ES_{21}] + [ES_{22}] + [ES_{23}]) \\ &= \frac{K_{m0}}{[S]} [ES_1] + n[ES_1] \quad (12-8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [ES_{n1}] + [ES_{n2}] + [ES_{n3}] &= [ES_1] \\ &= \frac{[E]_0[S]}{K_{m0} + n[S]} = \frac{\frac{1}{n}[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \quad (12-9) \end{aligned}$$

(12-2'), (12-3') より

$$K_{m1}[ES_{n1}] = K_{m2}[ES_{n2}] = K_{m3}[ES_{n3}] \quad (12-10)$$

$$\begin{aligned} [ES_{n1}] + [ES_{n2}] + [ES_{n3}] \\ = \frac{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}}{K_{m2}K_{m3}} [ES_{n1}] \quad (12-11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [ES_{n1}] + [ES_{n2}] + [ES_{n3}] \\ = \frac{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}}{K_{m3}K_{m1}} [ES_{n2}] \quad (12-12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [ES_{n1}] + [ES_{n2}] + [ES_{n3}] \\ = \frac{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}}{K_{m1}K_{m2}} [ES_{n3}] \quad (12-13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_1 &= k_{cat} \sum_{k=2}^n [ES_{k1}] \\ &= k_{cat} (n-1) \frac{1}{n} \frac{K_{m2}K_{m3}}{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \\ &= \frac{n-1}{n} \frac{K_{m2}K_{m3}}{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \quad (12-14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_2 &= k_{cat} \sum_{k=2}^n [ES_{k2}] \\ &= k_{cat} (n-1) \frac{1}{n} \frac{K_{m3}K_{m1}}{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \\ &= \frac{n-1}{n} \frac{K_{m3}K_{m1}}{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \quad (12-15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_3 &= k_{cat} \sum_{k=2}^n [ES_k] \\
&= k_{cat} (n-1) \frac{1}{n} \frac{K_{m1}K_{m2}}{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \\
&= \frac{n-1}{n} \frac{K_{m1}K_{m2}}{K_{m1}K_{m2} + K_{m2}K_{m3} + K_{m3}K_{m1}} \frac{[E]_0[S]}{\frac{K_{m0}}{n} + [S]} \quad (12-16)
\end{aligned}$$

が得られる。

ここでも、2つの生成物の速度の比はそれを生成する2種のES複合体の解離定数の比となることがわかる。

$$V_2/V_1 = K_{m1}/K_{m2} \quad (12-17)$$

$$V_3/V_2 = K_{m2}/K_{m3} \quad (12-18)$$

$$V_3/V_1 = K_{m1}/K_{m3} \quad (12-19)$$

3 誘導した速度式の応用

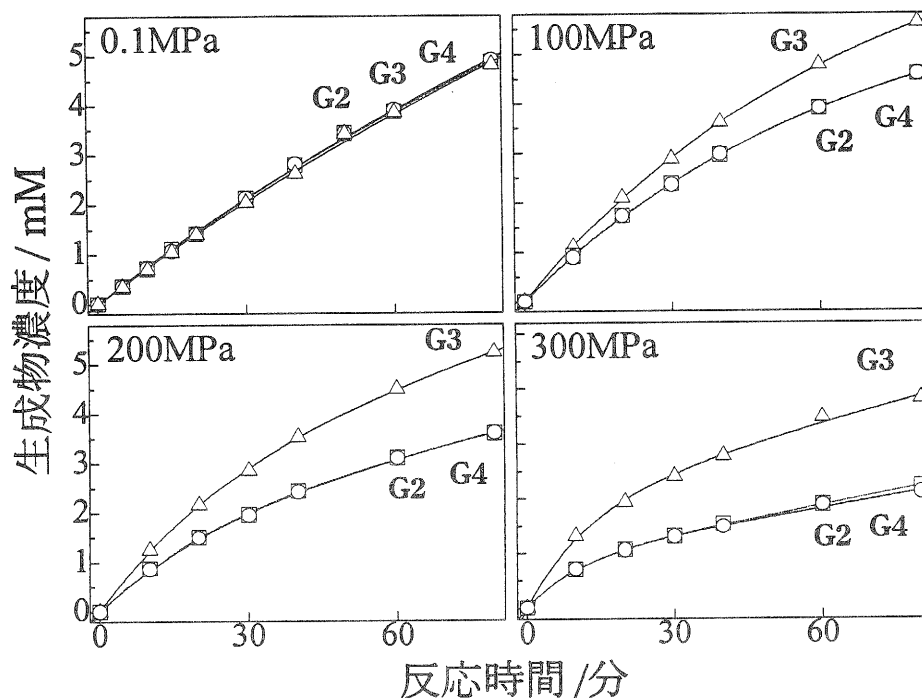
誘導した速度式を用いて平成6年度～7年度に実施した研究結果を解析した。平成6年度～7年度の結果については、工業技術センター研究報告書を参考にさせていただきたい。

3.1 平成6年度の結果の解析

平成6年度においては、ブタ膵臓 α -アミラーゼによりマルトヘキサオースを加水分解すると、Fig.14に示すように反応圧力により生成物組成が変化することが明らかになった。

本反応は、Fig.2に示す反応式にしたがって進むものと考えられ、Fig.2におけるP₁がG2およびG4であり、P₂がG3であると考えられる。

(2-4)式および(2-5)式あるいは(3-9)式より、2種のES複合体間の平衡定数は、それぞれの反応速度の比になることがわかる。そこで、各圧力における反応速度を算出し、ES複合体間の平衡定数を求めるとTable 1のようになった。



G2: マルトース G3: マルトトリオース G4: マルトテトラオース

Fig. 14 PPAによるマルトヘキサオースの加水分解生成物のタイムコース

Table 1 PPAによるG6の加水分解生成物の各圧力
における反応初速度とES複合体間の平衡定数

| 圧力 / MPa | 0.1 | 100 | 200 | 300 |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| VG2 / μ Mmin ⁻¹ | 78 | 98 | 95 | 99 |
| VG3 / μ Mmin ⁻¹ | 72 | 123 | 140 | 185 |
| VG4 / μ Mmin ⁻¹ | 79 | 99 | 99 | 99 |
| K _{1,2} | 0.48 | 0.62 | 0.72 | 0.93 |

平衡定数K_{1,2}の圧力依存性より次式により2つの酵素基質複合体間の部分モル体積差 ΔV を見積もることが可能である。

$$\Delta V = \overline{V}_{ES_1} - \overline{V}_{ES_2} = -RT(\partial \ln K / \partial p) \quad \text{--- (13-1)}$$

そこで、圧力に対して $\ln K$ をプロットするとFig.15のように直線が得られ、(13-1)式より2つのES基質複合体間の部分モル体積差 ΔV は約-5.4ml/molと見積もられた。反応圧力により生成物の組成が変化するかしないかは、2種の酵素基質複合体間の部分モル体積に差があるかないかで決定することが予想された。

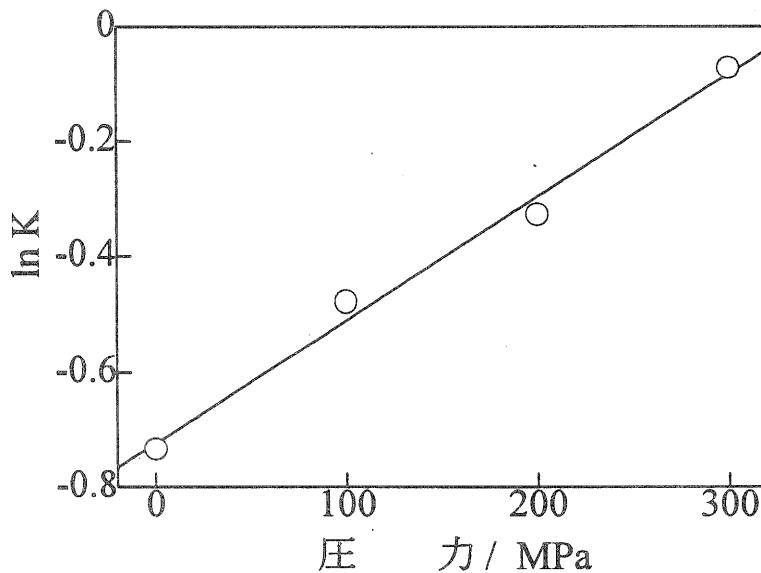


Fig.15 G6とPPAより生成する2種のES複合体間の平衡定数の圧力依存性

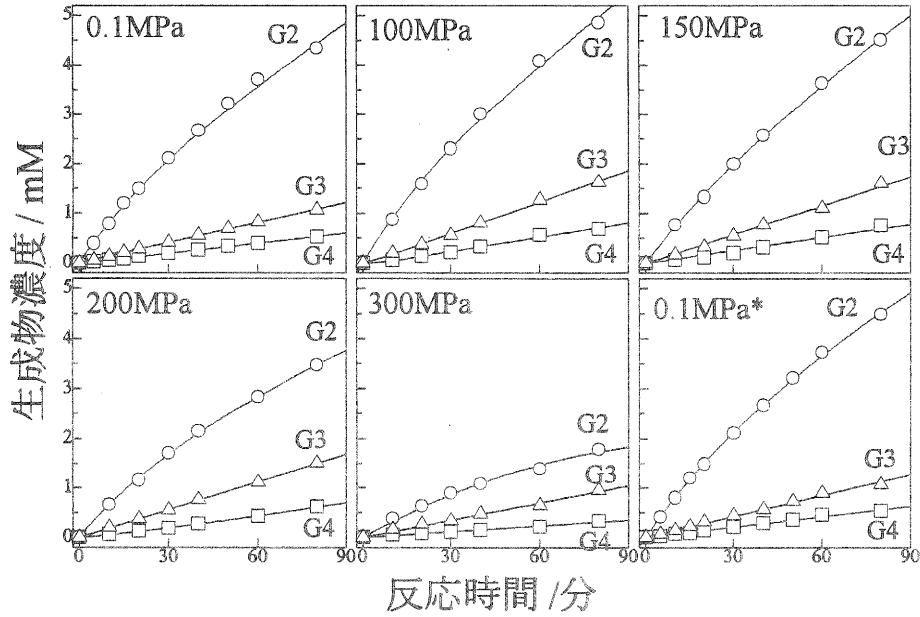
3.2 平成7年度の結果の解析

平成7年度においては、ブタ膵臓 α -アミラーゼによりアミロースを加水分解すると、Fig.16に示すように反応圧力により生成物組成が変化することが明らかになった。

本反応は、Fig.13に示す反応式にしたがって進むものと考えられ、Fig.13におけるP₁がG2、P₂がG3およ

びP₃がG4であると考えられる。

(12-17)式~(12-19)式より、それぞれの2種のES複合体間の平衡定数は、それぞれの反応速度の比になることがわかる。そこで、各圧力における反応速度を算出し、それぞれの2種のES複合体間の平衡定数を求めるとTable 2のようになった。



G2: マルトース G3: マルトトリオース G4: マルトテトラオース
 *右下のグラフ : 酵素を300MPaで90分間処理した後、0.1MPaにて測定

Fig. 16 PPAによるアミロースの加水分解生成物のタイムコース

Table 2 PPAによるアミロースの加水分解生成物の
 各圧力における反応初速度とES複合体間の平衡定数

| 圧力 / MPa | 0.1 | 100 | 150 | 200 | 300 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| VG2 / μ Mmin ⁻¹ | 81 | 88 | 72 | 63 | 33 |
| VG3 / μ Mmin ⁻¹ | 14 | 20 | 19 | 19 | 12 |
| VG4 / μ Mmin ⁻¹ | 6.6 | 7.4 | 6.3 | 5.6 | 3.2 |
| K ₁₂ | 0.17 | 0.23 | 0.26 | 0.30 | 0.36 |
| K ₂₃ | 0.47 | 0.37 | 0.33 | 0.29 | 0.27 |
| K ₃₁ | 0.081 | 0.084 | 0.088 | 0.089 | 0.097 |

先ほどの議論と同様、平衡定数の圧力依存性よりES複合体間の体積差を見積もることができる。

そこで、3種の平衡定数について、圧力に対してlnKをプロットするとFig.17のように3本の直線が得られ、(13-1)式より任意の2つのES基質複合体間の部分モル体積差 ΔV はES₁とES₂の間が約6.3ml/mol、ES₂とES₃の間が約1.5ml/mol、ES₃とES₁の間が約4.8ml/molと見積もられた。

4 おわりに

従来は圧力により生成物に変化するという現象しかわからなかったが、このように反応速度式を誘導することにより、反応機構を推察し生成物に変化することについて推定することができる。

このことは、高圧下の酵素反応を種々の酵素についても適用するためには重要であると考えられる。今後は、本誘導式を用い、さらに深く検討を重ねていく予定である。

謝 辞

本研究は滋賀県職員大学派遣研修事業により主に立命館大学工学部において実施したものです。

派遣研修において懇切丁寧なるご指導を頂きました立命館大学工学部化学科物理化学系研究室の谷口吉弘教授、澤村精治助教授、巻本彰一講師、加藤稔講師並びに大学院生のみなさまに感謝いたします。

参考文献

1. 松本正 (1994) 滋賀県工業技術センター研究報告, 8, 81.
2. 松本正 (1995) 滋賀県工業技術センター研究報告, 9, 81.
3. 松本正 (1996) 滋賀県工業技術センター研究報告, 10, 40.
4. Sakano, Y., Takahashi, S. and Kobayashi, T. (1983) *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **30**, 30-37
5. Pasero, L., Mazzei-Pierron, Y., Abadie, B., Chicheportiche, Y. and Marchis-Mouren, G. (1986) *Biochem. Biophys. Acta*, **869**, 147-157
6. Robyt, J.F. and French, D. (1970) *J. Biol. Chem.* (1970) **245**, 3917-3927
7. Robyt, J.F. (1989) *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* (1989) **36**, 287-301
8. Probanov, E., Seigner, C. and Marchis-Mouren, G. (1984) *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **122**, 75-81
9. Ishikawa, K. and Hirata, H. (1989) *Arch. Biochem. Biophys.* **272**, 356-363
10. Yamashita, H., Nakatani, H., and Tonomura, B. (1991) *J. Biochem.* **110**, 605-607
11. Yamashita, H., Nakatani, H., and Tonomura, B. (1991) *Biochem. Biophys. Acta*, **1202**, 129-134
12. Chan Y.C., Braun, P.J., French, D. and Robyt, J.F. (1984) *Biochemistry* **23**, 5795-5800
13. Braun, P.J., French, D. and Robyt, J.F. (1985) *Arch. Biochem. Biophys.* **242**, 231-239
14. Braun, P.J., French, D. and Robyt, J.F. (1985) *Carbohydr. Res.* **141**, 265-271
15. Braun, P.J., French, D. and Robyt, J.F. (1985) *Carbohydr. Res.* **143**, 107-116
16. Kondo, H., Nakatani, H. and Hiromi, K. (1990) *Carbohydr. Res.* **161**-166
17. Ishikawa, K., Matsui, I. and Honda, K. (1990) *Biochemistry* **29**, 7119-7123
18. Ishikawa, K., Matsui, I., Honda, K., Kobayashi, S. and Nakatani, H. (1991) *Arch. Biochem. Biophys.* **289**, 124-129
19. Hiromi, K. (1970) *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **40**, 1-6
20. Hiromi, K., Ohnishi, M. and Tanaka, A. (1983) *Mol. Cell. Biochem.* **51**, 79-95
21. Hiromi, K. (1985) *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* **32**, 84-93
22. Qian, M., Haser, R., Buisson, G., Duee, E. and Payan, S. (1994) *Biochemistry* **33**, 6284-6294
23. Larson, S.B., Greenwood, A.G., Cascio, D., Day, J. and McPherson, A. (1994) *J. Mol. Biol.* **235**, 1560-1584
24. Qian, M., Haser, R. and Payan, S. (1994) *J. Mol. Biol.* **231**, 785-799
25. Casset, F., Imberty, A., Haser, R., Payan, F., and Perez, S., (1995) *Eur. J. Biochem.* **232**, 284-293

表面改質処理材の特性評価に関する研究

— プラズマ溶射材の大気中および腐食環境下での疲労強度特性について —

今道 高志*、大植 義夫**、中山 英明***

Takashi Imamichi, Yoshio Oh-ue and Hideaki Nakayama

要 旨 工業材料の表面改質により、機械的性質の向上、防食効果、新たな機能付与など多くの有効性が認められ、応用化研究が進められている。しかし、最近の表面改質技術は既存技術に新しい技術が加わり複合化・複雑化している。そこで、本研究では表面改質処理材の強度評価、強度向上化技術を明らかにすることを目的とし、航空機産業、造船、電気、自動車、鉄鋼、一般産業など広く表面改質に用いられるプラズマ処理によりアルミナ (Al_2O_3) を被覆させた材料、プラスト処理材および母材を用いて、大気中および腐食環境下で回転曲げ疲労試験を行った結果について検討を加えた。その結果、大気中では母材に比べて溶射材およびプラスト処理材の疲労強度の改善は認められた。しかし、腐食環境下の疲労強度は3種の材料に明確な差があらわれなかった。このことは溶射膜の構造が平板粒子の積層が特徴であり、その境界等に多くの割れや空洞が存在することが影響したものと考えられる。

1 まえがき

現在、工業材料の表面改質技術の重要性が高まり、プラズマ・イオン・光などをより有効的に利用する研究が多く行われるようになってきている。これら工業材料の表面改質^{1)~5)}(例えば、セラミックス被覆)は、金属母材の耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの特性を向上させることによって、より過酷な条件下での使用を可能にする技術として、多くの分野への応用が期待されている。しかし、表面改質処理材の強度特性に関する研究^{6)~10)}も多く行われるようになってきたが、疲労強度特性、トライボロジ的な問題など表面改質材の実際の使用にあたって解決を必要とする事柄が多くある。さらに、表面改質技術について総合的な検討とともに知見が必要である。

そこで、本研究では表面改質処理材の強度評価、強度向上化技術を明らかにすることを目的とし、本年度は、昨年度に引き続き航空機産業、造船、電気、自動車、鉄鋼、一般機械など広く表面改質に用いられているプラズマ溶射によりアルミナ (Al_2O_3) を被覆させた材料を用いて、大気中および腐食環境下で回転曲げ疲労試験を行った結果について検討を加えたものである。このプラズマ溶射¹¹⁾は電気アークで熱ガスを作り、このガスを溶射に用いるもので、この方法により耐熱、耐摩耗、耐腐食性が良好な Al_2O_3 を溶射材料として、表面改質処理を行った。

2 試験片および実験方法

2.1 試験片

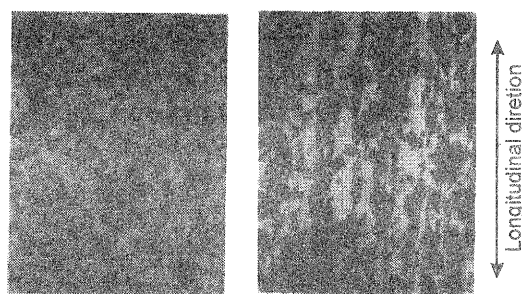
試験片素材は Table I に示す化学成分を有する機械構造用炭素鋼 S45C であり、Fig.1 に試験片素材の顕

微鏡組織の一例を示す。

回転曲げ疲労試験片の形状および寸法を Fig.2 に示す。この試験片形状に機械加工後、まず溶融アルミナ (#20) を用いてプラスト処理 (空気圧力 686kPa) を施した後に、プラズマ溶射装置 (メテコ社製 9MB 型ガン) を用いて厚さ約 100 μm の Al_2O_3 の被覆処理を Fig.1 中の斜線部に施した。溶射条件を Table II にまとめて示す。

Table I. Chemical compositions of material.

| Material | wt% | | | | |
|----------|------|------|------|-------|-------|
| | C | Si | Mn | P | S |
| S45C | 0.45 | 0.24 | 0.79 | 0.015 | 0.016 |



(a) Cross sectional area (b) Longitudinal section area

Fig. 1. Microstructure of S45C.

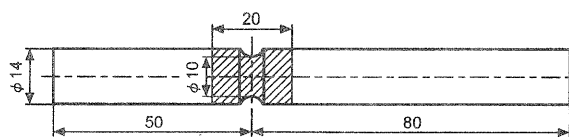


Fig. 2. Shapes and dimensions of specimen.

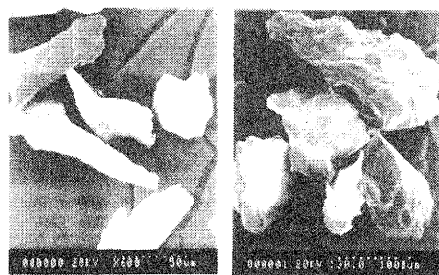
* 技術第二科工業材料係

** 大阪産業大学短期大学部

*** 大阪産業大学法人本部

Table II. Conditions of plasma splayed coating.

| | Conditions |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Power | Al ₂ O ₃ |
| Plasma gun | METECO 9MB |
| Plasma current (A) | 500 |
| Plasma potential (V) | 67 |
| Plasma gas (primary) | Ar |
| Plasma gas (secondary) | H ₂ |
| Spray distance (mm) | 80~100 |
| Powder feed rate (g/min) | 20~24 |
| Gun traverse speed (mm/sec) | 100 |
| Thickness (mm) | ≒0.1 |



(a) Al₂O₃ (b) fusion Al₂O₃
Fig. 3. Examples of Al₂O₃ and fusion Al₂O₃.

Fig.3はプラズマ溶射用 Al₂O₃およびブラスト処理用溶融アルミナ粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察例である。写真より溶射用 Al₂O₃ は角のある形状で、その大きさは約 40 μm であることがわかる。また、ブラスト用溶融アルミナの粒径は約 1000 μm であることがわかる。

2.2 実験方法

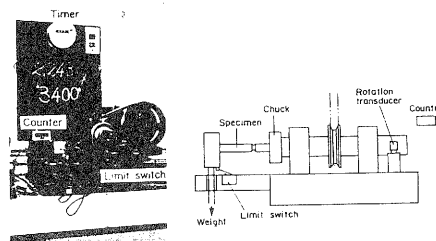
大気中および腐食環境下での疲労試験機の外観および機構図を Fig.4(a)、(b)に示す¹²⁾。疲労試験機は通常の片持ち回転曲げ疲労試験機であり、応力繰返し数の検出は主軸に取り付けたフォト・トランジスタと積算計を用いた。また、破断の場合には荷重負荷部に取り付けたりミット・スイッチが作動することにより駆動モータを停止させ、破断時の応力繰返し数を表示させた。

また、腐食環境下での疲労試験は試験片取り付け部に腐食液容量 600ml の腐食槽を備えたもので、試験片の取り付けは溶射部が常に腐食液中に位置するようにした。腐食液は pH8.2 の人工海水 (温度を 10±1℃に保持) とし、腐食槽を循環する機構になっている。

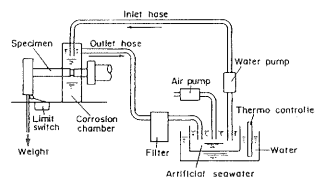
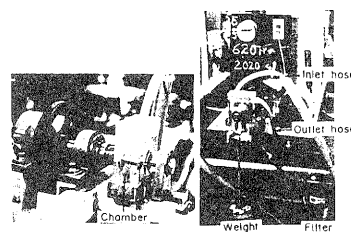
3 実験結果および考察

3.1 プラズマ溶射材

Fig.5(a)、(b)に試験片素材およびブラスト処理材の表面近傍断面の観察例を示す。図より、ブラスト処理により試験片表面に明瞭な凹凸が観察される。

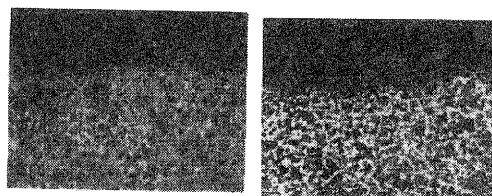


(a) in ordinary atmospheric



(b) in artificial seawater

Fig. 4. Fatigue testing machines.



(a) before the blast treatment (b) after the blast treatment

Fig. 5. Example of cross section of S45C.

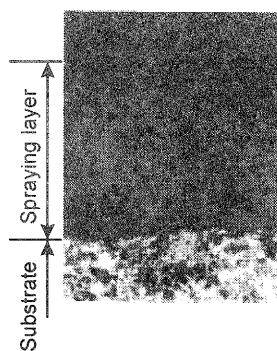


Fig. 6. Example of cross section of plasma splayed coating specimen.

Fig.6は溶射材断面の観察例である。図において、溶射厚さは約 100 μm であり、予め設定した厚さで被覆処理を施している。しかし、溶射膜には気孔などが観察でき、これらが使用状況・用途においては問題となる可能性も考えられる。

また、試験片素材の S45C およびプラズマ溶射材のマイクロビッカース硬さを測定すると、前者では Hv=270 (10 点平均)、後者は Hv=700 (同様) の値が得られプラズマ溶射することにより、硬さは大きく上昇 (素材の約 2.6 倍) している。

3.2 回転曲げ疲労疲労強度特性

Fig.7 は破断繰返し数 N_f に対して回転曲げ荷重下での繰返し疲労強度特性を示したものである。図中、実験点を囲んだ楕円に付した右向き矢印は打ち切り繰返し数で破断しなかった試験片を示す。図より、大気中のそれぞれの疲労限度 σ_w は試験片素材 (約 290MPa)、ブラスト材 (約 355MPa) および溶射材 (約 315MPa) である。大気中ではブラスト材および溶射材は試験片素材より疲労限度は上昇しているが、溶射材はブラスト材に比べて約 11%低下している。前述の疲労強度の上昇は、ブラスト処理により付与される試験片表面の圧縮残留応力によるものと考えられる^{13,14)}。また、溶射処理による疲労強度の低下は溶射皮膜内に発生する引張残留応力の影響と思われる^{14,15)}。

次いで、人工海水中の疲労限度 σ_w は 3 種類とも約 50MPa であり、ブラスト処理および溶射処理による腐食疲労強度の改善効果が無いことがわかる。このことはブラスト処理により試験片表面が腐食に敏感になるためと思われる¹⁴⁾。また、溶射膜の構造は平板粒子の積層が特徴であり、その境界等に多くの割れや空孔が存在することが試験片表面への人工海水の浸入を防げなかったものとする。

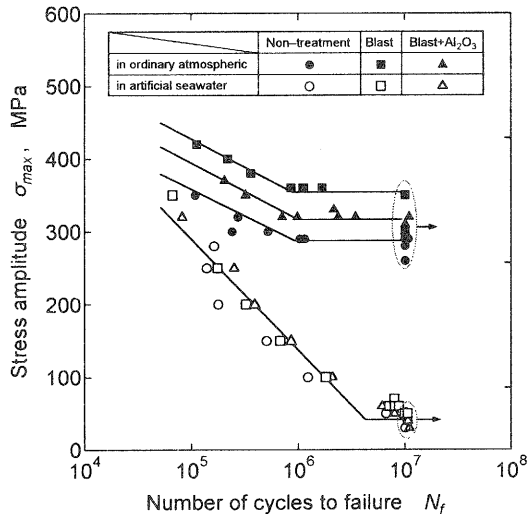
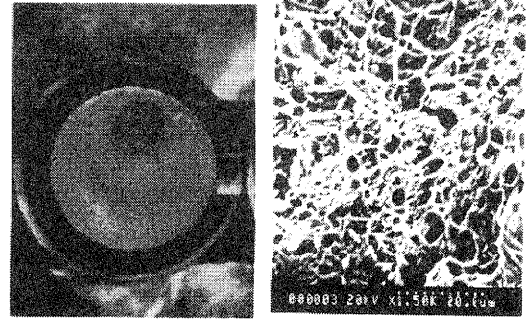


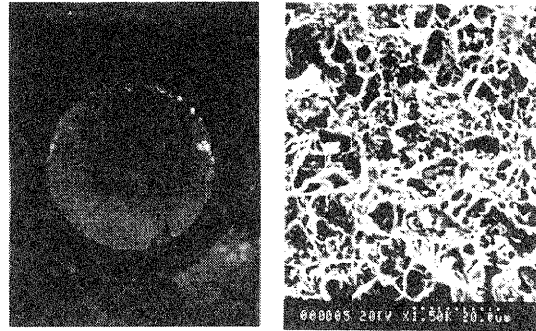
Fig. 7. S- N_f relations.

3.3 疲労破面特性

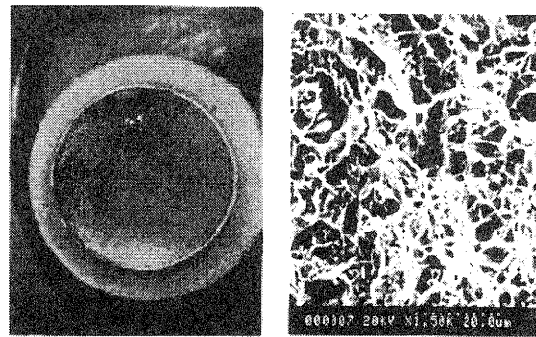
回転曲げ疲労強度試験における大気中の破壊試験片の破面観察例を Fig.7(a)~(c)に示す。なお、人工海水中の破壊試験片については腐食が激しく今後検討を行う予定である。



(a) Non-treatment



(b) Blast



(c) Blast+Al₂O₃

Fig. 7. Fracture surfaces in ordinary atmospheric.

図(a)の試験片素材の破壊は試験片内部から生じていることがわかる。しかし、図(b)および(c)のブラスト材および溶射材は試験片表面を起点として破壊が始まっていることが認められる。このことはブラスト処理により試験片表面に生じた凹凸が起因したものと推察される。

また、破断面の拡大写真より 3 種類とも同様のデインプル模様が観察された。

4 まとめ

本研究はプラズマ溶射によりアルミナ (Al₂O₃) を被覆させた材料、ブラスト処理材および母材を用いて、大気中および腐食環境下で回転曲げ疲労試験を行った結果について検討を加えたものである。

得られた主な結論は以下のとおりである。

- 1) Al_2O_3 をプラズマ溶射した被覆膜には気孔などが観察できる。
- 2) Al_2O_3 の溶射材のマイクロビッカース硬さは素材の約 2.6 倍の値を示す。
- 3) 大気中の疲労限度はブラスト材および溶射材は試験片素材より上昇しているが、溶射材はブラスト材に比べて約 11%低下している。
- 4) 人工海水中の疲労限度は 3 種類とも約 50MPa であり、ブラスト処理および溶射処理による腐食疲労強度の改善効果が無いことがわかった。
- 5) 大気中の試験片素材の破壊は試験片内部から生じ、ブラスト材および溶射材は試験片表面を起点として破壊が始まっていることが認められた。
- 6) 破断面の拡大写真より 3 種類とも同様のディンプル模様が観察された。

今後、さらに、プラズマ溶射といった表面改質方法による残留応力の強度への影響、表面改質材の界面の密着性や破壊起点の詳細な観察といったことを含めて、トライボロジーの点からも詳細に検討を重ねる予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、プラズマ溶射処理にご協力いただいた(株)カオス 種岡一男氏に深く感謝いたします。また、試験片加工に際しご助力いただいた滋賀県工業技術振興協会嘱託員 畑中 昭氏に謝意を表します。

参考文献

- (1) 松原秀彰、柴田典義、表面技術、45、332 (1994).
- (2) 八木 優、表面技術、45、372 (1994).
- (3) 明石和夫、金属表面技術、39、354 (1988).
- (4) 真瀬 寛、田辺利夫、池畑 隆、金属表面技術、39、368 (1988).
- (5) 近崎充夫、金属表面技術、39、375 (1988).
- (6) 城野政弘、菅田 淳、竹中久善、材料、38、644 (1989).
- (7) 猿木勝司、堀田昇次、新井 透、材料、38、651 (1989).
- (8) 塩沢和章、大島誠司、材料、39、958 (1990).
- (9) 三好良夫、小倉敬二、西川 出、第 38 回日本学会議材料研究連合講演会前刷集、p.237 (1994).
- (10) 三好良夫、木田勝之、小倉敬二、日本材料学会第 31 回 X線材料強度に関する討論会講演論文集、p.33 (1994).
- (11) 日本溶射協会編、溶射ハンドブック、p.9 (1987).
- (12) 大植義夫、大阪大学学位論文 (1994).
- (13) D.Birchon、Metallurgia、58、273 (1958).
- (14) 江沢隆一郎、重村貞人、山根 孝、材料、43 (1994).
- (15) 美馬善文、材料加工、3、71 (1973).

光触媒機能を応用した水質浄化技術の実用化研究

前川 昭・坂山 邦彦・小島 一男

Akira Maegawa・Kunihiko Sakayama・Kazuo Kojima

要 旨 近年、クリーン環境志向が強まっており、環境浄化材料や抗菌性製品などの研究が盛んにおこなわれている。このうち、酸化チタンの光触媒作用は様々な分野で利用されており、特に、酸化チタンの非常に強い酸化力を応用するものが多い。本研究においては、酸化チタンの水質浄化機能に着目し、光触媒関連の文献資料の収集、ゾルーゲル法を用いたTiO₂薄膜の作製とその光触媒反応効果の予備的な実験をおこなった。

1 まえがき

半導体にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持った光を照射すると、半導体内部に電子・正孔対が生成する。この電子、正孔を半導体表面に取り出し、吸着物質と反応させることができれば、電子による還元反応および正孔による酸化反応が進行する。これが光触媒反応である。

半導体光触媒物質としては酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、硫化カドミウム、酸化鉄、チタン酸ストロンチウムなどの研究がおこなわれてきた。

この中で酸化チタンは優れた光触媒材料として注目を浴びており、一般的に酸化チタンのルチル型よりもアナターゼ型が優れていると言われている。酸化チタン(アナターゼ型)のバンドギャップは約3.2 eVであることから、波長400 nm以下の紫外線を照射することにより進行する。酸化チタンの特徴は励起電子の持つ還元力よりも、正孔の持つ非常に強い酸化力にあり、これによって、空気中や水中に存在する有害物質や有機物が分解される。本研究においては特に水質浄化技術として注目した。

光触媒反応は表面反応であるため光触媒材料の表面積が大きい粉末で用いる方が有効であるが、水中に粉末を分散させた場合、処理水と粉末を分離することは非常に困難である。そこで、処理水との分離が簡単な薄膜光触媒の作製を試みた。

2 実験方法

2.1 酸化チタン薄膜の調製

図1に酸化チタン薄膜作成方法のフローチャートを示す。窒素雰囲気中で、市販のチタンテトライソプロポキシド(Ti(O-i-C₃H₇)₄)をエタノール(脱水)に濃度0.5 mol/lとなるように溶解し、チタンテトライソプロ

ポキシドに対してモル比が1:1のジエタノールアミン(NH(C₂H₄OH)₂)を加え混合・攪拌した。その後、チタンテトライソプロポキシドと等モルの水を加えてコーティング溶液とした。

基板として石英ガラス(45mm×20mm×1.2mm)を用いて、ディップコーティング法(加藤機械製作所製ディップコーター)によって薄膜を形成した。基板をコーティング溶液に約30秒浸漬した後、一定速度(0.5mm/min)で引き上げた。100℃で15分間乾燥した後、電気マッフル炉で熱処理をおこなった。熱処理は昇温速度を2℃/min、20℃/minあるいは45℃/minとし、500℃で15分キープした。また、ディップ操作から乾燥までを繰り返してから熱処理する方法とディップから熱処理を繰り返して膜厚を増加させる2通りの方法でおこなった。

酸化チタン薄膜の結晶相の同定は、X線回折装置(理学電機(株)製のRAD-RB)を使用した。

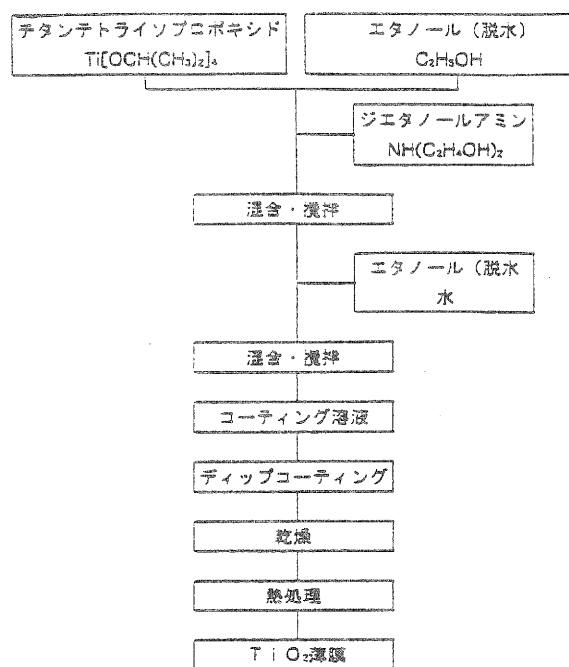


図1 酸化チタン薄膜の作製方法

2. 2 光触媒特性の評価

図2に示した反応装置に作製した酸化チタン薄膜をセットし、3.0mmol/lの酢酸溶液を満たした。酸素ガスをバブリングしながらXeランプを照射し、ドライヤーによって温度変化が大きくなるようにした。XeランプはUshio製で赤外線カットガラスフィルター(HOYA HA50)を付けた500Wのランプを用いた。このときのセル中に残留している酢酸量をガスクロマトグラフ法で測定した。測定は20分間隔で2μlずつセル中の溶液を採取し、島津ガスクロマトグラフ装置GC-9Aを用いて、FDI検出器によりおこなった。

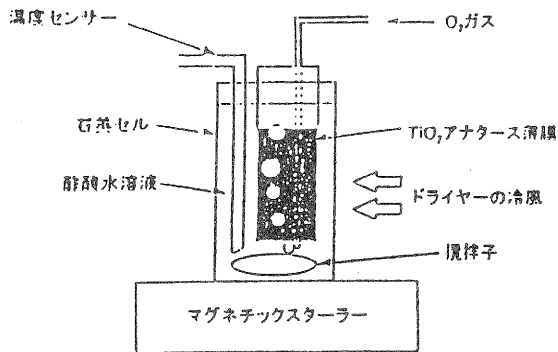


図2 光触媒反応装置 図の正面からXeランプの照射光を当てる。

3 結果と考察

ディップ操作から乾燥までを7回繰り返した後、500°Cで熱処理した試料のX線回折図を図3に示す。そ

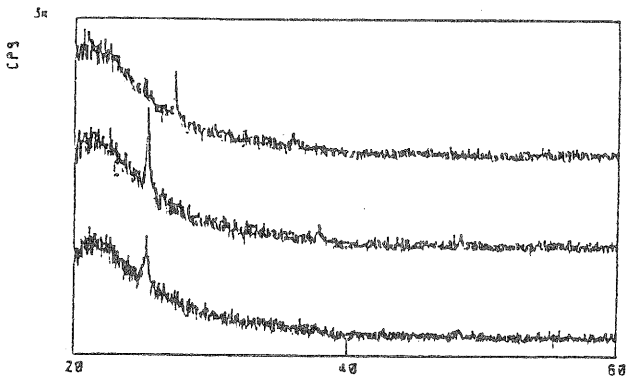


図3 様々な昇温速度で作製された酸化チタンのX線回折パターン

れぞれ2°C/min、20°C/min、45°C/minの昇温速度で作製した。45°C/minの昇温速度で熱処理したものは2θ=27.4°(110)、36.1°(101)にピークが確認され、ルチル型の酸化チタンであることを示した。2°C/minと20°C/minの昇温速度で熱処理したものは2θ=25.4°(101)にアナターゼ型のピークが得られた。また、昇温速度2°C/minのものに関してはディップ操作から熱処理までの操作を7回繰り返して作製した薄膜と比較した(図4)。同様に、基板をシリコンにした場合もおこなった(図5)。ディップ操作から熱処理までの操作を繰り返したものは、ピーク強度が大きく、シリコン基板のピーク強度は小さくなっていることから、ディップ操作から乾燥までを繰り返した後、熱処理したものより、緻密あるいは膜厚が厚いTiO2薄膜が得られたのではないかと考えられる。このことは、走査型電子顕微鏡での表面観察や断面観察で確認することができると思われる。

FT-IR法(反射)でSi基板の上に生成したTiO2薄膜には、500°Cで熱処理後、有機物が存在しないことを確認した。

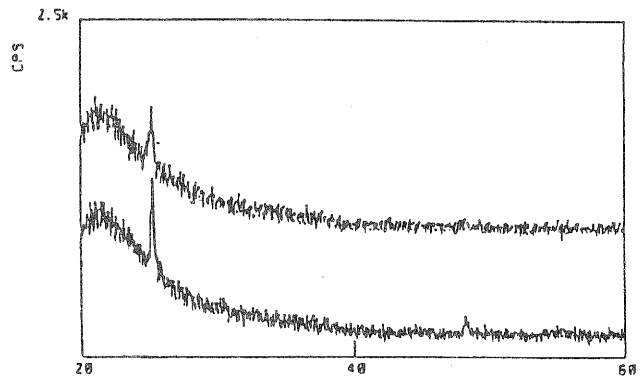


図4 (ディップ-乾燥-熱処理)を繰り返した試料と(ディップ-乾燥)を繰り返した後、熱処理した試料のX線回折パターン

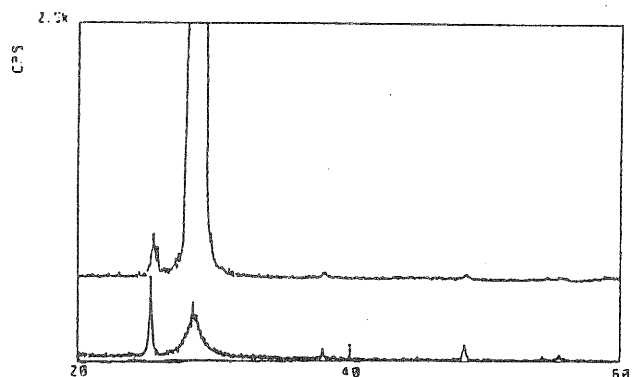


図5 Si基板上に作製した試料のX線回折パターン

光分解機能の評価は、酢酸溶液中にTiO₂薄膜をセットし、Xeランプを照射した後の酢酸濃度変化をガスクロマトグラフで測定することによっておこなった。Xeランプと石英セル距離は84cmとし、中間に石英レンズを置いて照射光を集光した。ガスクロマトグラフのカラムはスパイラルガラス管に吸着剤として、Thermom-3000 5%を担体としてSHINCARBON A(60/80メッシュ)を充填したものを使用した。立命館大学の小島助教授らの測定によると図6に示すように、Xeランプを83分間照射した後の酢酸濃度は異常に高かったが、全体で見ると約100分後には初期濃度の約80%の濃度になった。しかし、FID検出器では水分のピークが生じ、続いてごく短い保持時間の後、酢酸のピークが生じるため、水分の影響を受ける。しかも、水分量はFID検出器において、不安定であり再現性に乏しい。このため、内標準物質を添加するなど測定方法を検討する必要がある。

今回の研究においては低効率ではあるが光触媒効果を確認することができた。

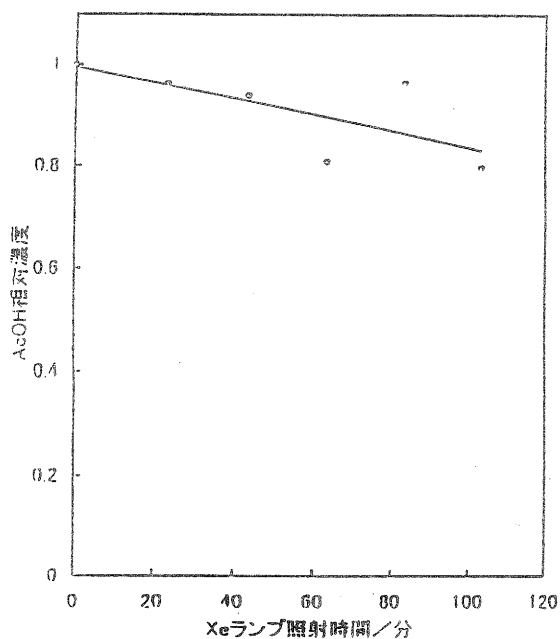


図6 光触媒反応の結果

4 まとめ

- ①ゾルーゲル法により酸化チタン薄膜（アナターゼ型）を作製した。
- ②熱処理操作において、昇温速度が2°C/min、20°C/minの場合はアナターゼ型の薄膜が生成するが、45°C/minの場合はルチル型となった。
- ③ディップ操作から乾燥を繰り返した後、熱処理した

場合よりも、ディップ操作—乾燥—熱処理を繰り返した場合の方が良い膜が作製されるとX線回折の結果より推測される。

- ④アナターゼ型酸化チタン薄膜は水溶液中の酢酸の酸化分解に対して光触媒特性を示した。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた立命館大学工学部化学科の小島一男助教授、また実験にご協力いただいた無機分光化学研究室の大学院生、学生の皆様には深く感謝いたします。

文 献

- (1) 加藤一実ほか、名古屋工業技術研究所報告、第42巻、第12号(1993)、p346
- (2) 橋本和仁ほか、セラミックス、Vol. 31、No. 10 (1996)、p815
- (3) Y. Takahashi et al, J. Mater. Sci., 23, p2259 (1988)
- (4) 藤島昭、応用物理、第64巻、8号(1995)、p803
- (5) 渡辺栄次ほか、名古屋工業技術研究所報告、第46巻、第4号(1997)、p227

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）

宮代 雅夫 黄瀬 栄蔵
川口 雄司・横井川正美

要旨 近年、信楽焼食器はその土味や変化のある釉薬、多彩な装飾技法等手作りのよさが受けて人気が増している。しかし、一般に信楽焼は重たくて割れやすく黴び易いという欠点があり、日常雑器としては扱いが難しい。今回、これらの欠点を改善するために軽量でかつ吸水性が低く、強度も250 kg f / cm²以上の素地の開発をめざした。

1. まえがき

従来から陶磁器の軽量化に関する研究は数多く行われており、当场も昨年中空樹脂粉末を利用した軽量素地を開発した。^{(1) (2)} しかしながら、可塑成形できる物は連通孔が形成され易く、強度も弱いものが多い。また、閉気孔が形成されるものは可塑成形が難しいか、できたとしても寸法安定性や比重、強度等の調整が困難であった。今回無機中空体を利用することによりこれらの欠点を克服し、一般陶磁器メーカーが日常の成形手段としている可塑成形が可能で、かつ寸法精度が高く低比重、低吸水性、高強度の素地調整ができたので報告する。

2. 無機中空体（フライアッシュバルーン *以下FAB）について

無機中空体にはガラスバルーン、シラスバルーン、パーライト発泡体等がよく知られているが、これらは耐火性が低く通常の陶磁器焼成温度（1200～1300℃）では熔けてしまう。今回、耐火性のあるFAB

に注目し試験を行った。

フライアッシュ（*以下FA）は微粉炭燃焼に伴って生成され、その多くはセメント・コンクリート業界で使われているが、近年陶磁器分野（瓦、タイル等）での活用研究もなされつつある。^{(3) (4)} FAの大部分は微粉末球状粒子で、急冷ガラス状物質からなっている。FABはこのFA中に含まれる（通常1%程度と言われている）中空状のものを浮遊選鉱により抽出したもので、浮灰といわれる。現在国内では採取されていないが中国、インド、英国、オーストラリア等で採取精製されてる。日本にも試験的に輸入され、主に補修セメント混和剤や特殊塗料用フィラー等に使われている。加熱すると破裂するものから陶磁器への活用は一般的でない。

⁽⁵⁾ 図1-1. にFABの電子顕微鏡写真を示す。組成は産地によって違い、粒度構成も異なる。今回は入手できた8品（4種）について試験を行った。F、Sの系列は篩い分けされたもので、各種粒度のなかから2及び4品を選択した。

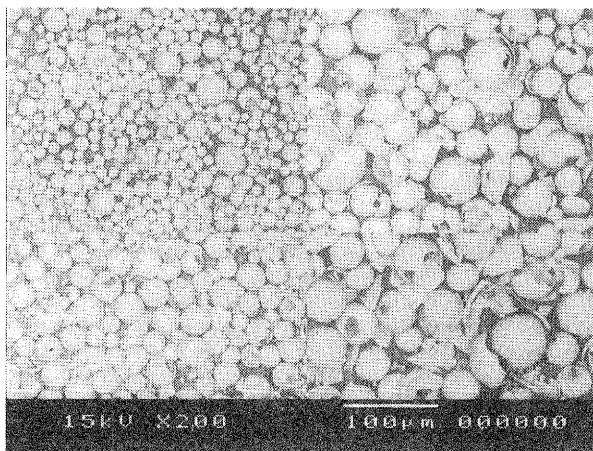


図1-1. FABの電子顕微鏡写真

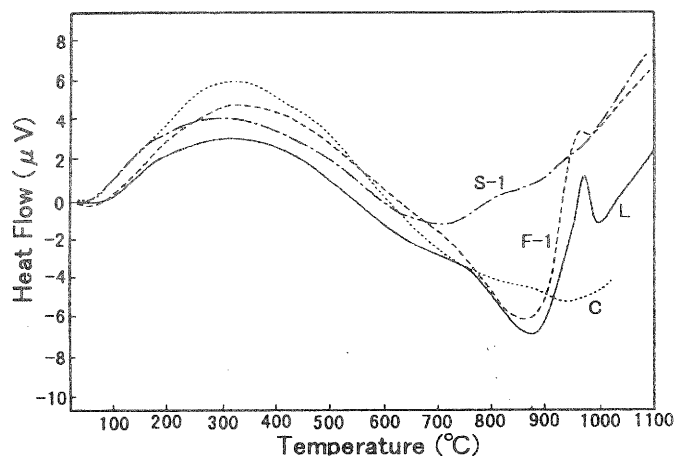


図1-2. FABの示差熱分析結果

化学組成は蛍光X線ガラスビード検量線法により求めた。粒度分析はレーザー回折乾式法で行い、比表面積は粒度分布から計算した値であり、セル厚みは真比重を2.5として算出した。充填密度は試料10gを50ccのメスシリンダーに入れ、タッピングした後の目盛りを読み取り、その容積で除した値である。見かけ比重はそれに定量のアルコールを加え気泡を追い出した後、容積を測って算出した。

表1-1. 2にFABの化学組成と基礎物性値を示す。

今回選択したものは高アルミナ質で、アルカリ土類は国内炭FAほど多くない。

単味焼成(1200°C)ではSシリーズ以外は焼結した。FABもFAと同様に主成分は急冷ガラスであり、品種によっては加熱するとムライトとクリストバライトが晶出する。図1-2. に示差熱分析結果、図1-3. にFAB-LのX線回折の結果を示す。品種により明瞭なピークを示すものと示さないものがあるが、総じて950°C付近に大きな発熱ピークがみられる。800°Cで1時間保持、1000°Cで1時間保持したもののX線回折から判断すると、この発熱ピークはムライト晶出による発熱と思われる。

先にも記したが、FAB粒子は焼成中に破裂するものがあり、陶磁器素地に配合する場合は仮焼する必要がある。図1-4. に850°Cで仮焼した状態を示すが、破裂した粒子によってできたクレーターが観察される。この破裂する原因を究明中であるが、ただ単に内圧が高まって破裂するものか、ガラスの応力緩和や相転移によるものかはまだ明らかではない。今回の試験においてF-1, F-2, Cについては750°C、Lについては1000°C、Sについては1200°Cで仮焼したものを使用した。

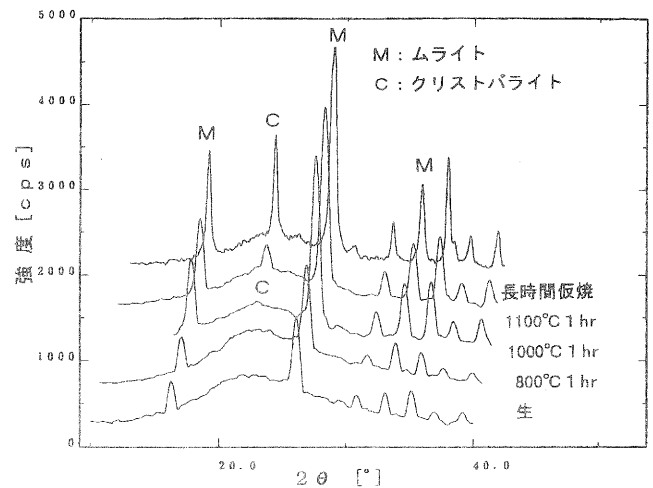


図1-3. FAB-LのX線回折パターン

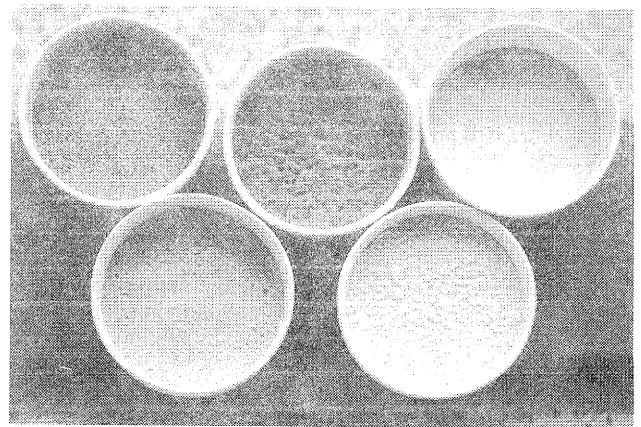


図1-4. FABの仮焼状態

表1-1. 各種フライアッシュバルーン (FAB) の化学組成

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig.loss | MnO | P ₂ O ₅ |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|---------|-------|-------------------------------|
| F-1 | 56.1 | 30.2 | 4.58 | 0.86 | 0.66 | 1.65 | 4.64 | 0.95 | 0.19 | 0.031 | 0.098 |
| F-2 | 55.4 | 31.2 | 4.54 | 0.86 | 0.41 | 1.63 | 4.67 | 1.00 | 0.17 | 0.024 | 0.101 |
| C | 58.2 | 26.8 | 3.72 | 0.73 | 1.12 | 1.64 | 4.21 | 1.29 | 0.19 | 0.012 | 0.141 |
| L | 49.9 | 41.7 | 3.47 | 0.87 | 0.75 | 0.57 | 0.24 | 0.31 | 0.73 | 0.074 | 0.135 |
| S-1 | 58.1 | 37.4 | 0.44 | 1.52 | 0.03 | 0.15 | 0.28 | 0.02 | 0.34 | 0.007 | 0.029 |

表1-2. FABの基礎物性

| | F-1 | F-2 | C | L | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 |
|---|-------|------|-------|------|-------|------|------|-------|
| 充填密度(g/cc) | 0.41 | 0.41 | 0.43 | 0.37 | 0.44 | 0.37 | 0.46 | 0.38 |
| 空隙率(%) | 60.6 | 59.7 | 62.0 | 60.2 | 57.7 | | | |
| 見掛け比重(g/cc) | 0.66 | 0.68 | 0.69 | 0.55 | 0.71 | 0.59 | 0.73 | |
| 粒度(50%径) μm | 130.6 | 88.9 | 161.8 | 36.6 | 122.4 | 53.3 | 99.7 | 325.8 |
| 比表面積(cm ² /cm ³) | 723 | 917 | 416 | 2194 | 541 | 1390 | 638 | 211 |
| セル厚み(μm) | 12.7 | 8.9 | 16.5 | 3.3 | 14.1 | 4.9 | 11 | 36 |

3. 調合試験結果及び考察

3. 1. 比較試験

各種FABの特性比較をするため、FAB:20%、木節粘土粉末:40%、信楽アプライト粉末(50%径 15μ):40%、の調合に水を適量加えて練り土をつくり、型押成形で、径10mm、長さ100mm、及び $40\times 40\times 8$ mmの板状試験片を作成した。この試験片を電気炉で1200、1250、1300℃、30分保持の条件で焼成した。

上記試料について諸物性を測定した結果を表2及び図2-2~5に示す。図2-1は各種FABの平均粒度である。

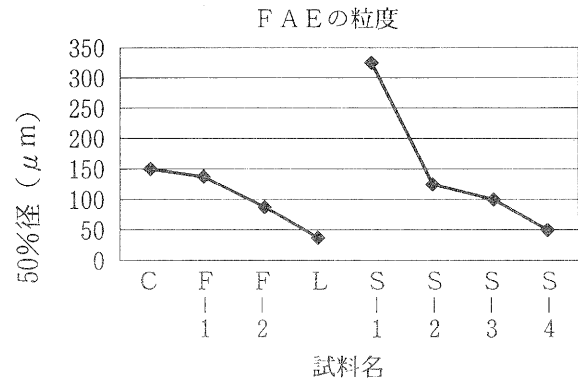


図2-1. 各種FABの粒度

表2. FAB特性比較・焼成体物性値

| | | C | F-1 | F-2 | L | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 |
|-----------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 全収縮率 (%) | 1200℃ | 13.0 | 11.8 | 11.5 | 10.2 | 8.9 | 9.7 | 10.1 | 9.0 |
| | 1250℃ | 11.4 | 10.5 | 10.7 | 9.2 | 7.5 | 8.4 | 8.8 | 8.3 |
| | 1300℃ | 11.5 | 10.7 | 10.8 | 10.0 | 8.7 | 9.5 | 9.8 | 9.9 |
| 吸水率 (%) | 1200℃ | 7.0 | 7.8 | 7.4 | 9.8 | 17.0 | 13.1 | 12.3 | 17.2 |
| | 1250℃ | 6.5 | 9.6 | 7.2 | 5.8 | 14.9 | 11.3 | 10.5 | 14.4 |
| | 1300℃ | 1.3 | 1.6 | 1.4 | 1.3 | 13.2 | 11.4 | 9.4 | 12.5 |
| 曲げ強度 (kgf/cm ²) | 1200℃ | 230 | 204 | 249 | 254 | 159 | 188 | 212 | 194 |
| | 1250℃ | 205 | 201 | 244 | 221 | 153 | 185 | 210 | 188 |
| | 1300℃ | 269 | 246 | 324 | 321 | 150 | 208 | 222 | 210 |
| 見掛け比重 (g/cc) | 1200℃ | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.4 | 1.3 |
| | 1250℃ | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.3 |
| | 1300℃ | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 1.4 |

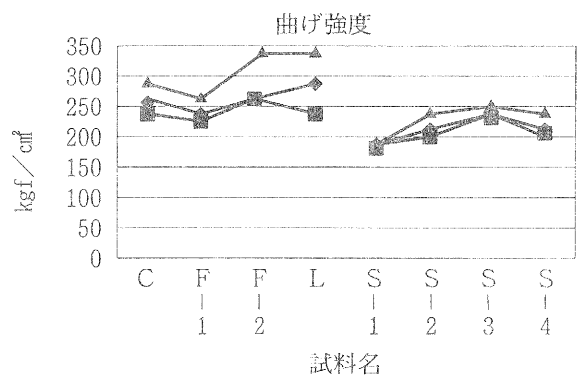
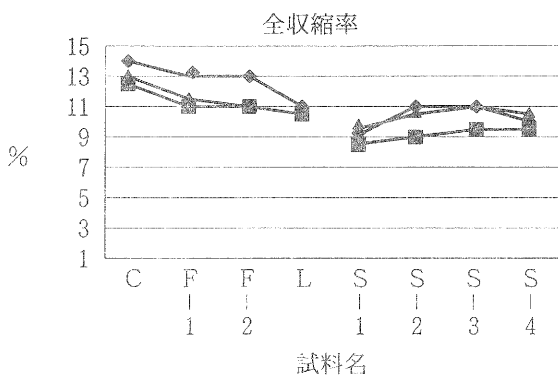
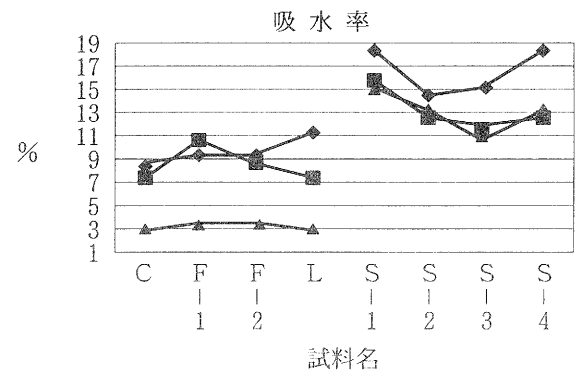
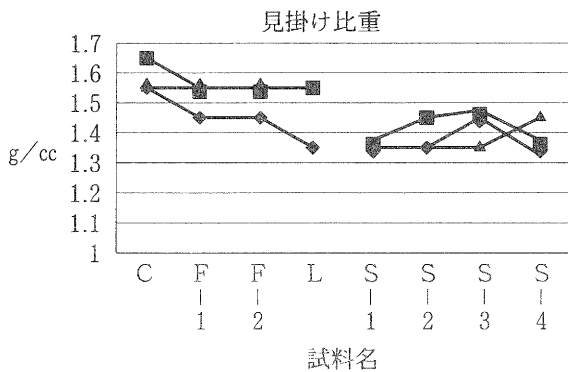


図2-2~5. FAB特性比較・焼成結果

この結果から、鉄分やアルカリ・アルカリ土類が多く耐火性の弱いものほど焼結が進み、曲げ強さの大きい焼結体を得られた。また、粒度の小さい物ほど同様の傾向がみられる。S系列は耐火性が高くセルが厚いためか、この調合と焼成条件では完全には焼結せず、異なる傾向を示した。焼結性が良く、低比重でかつ最高の曲げ強さが得られたのはLであった。

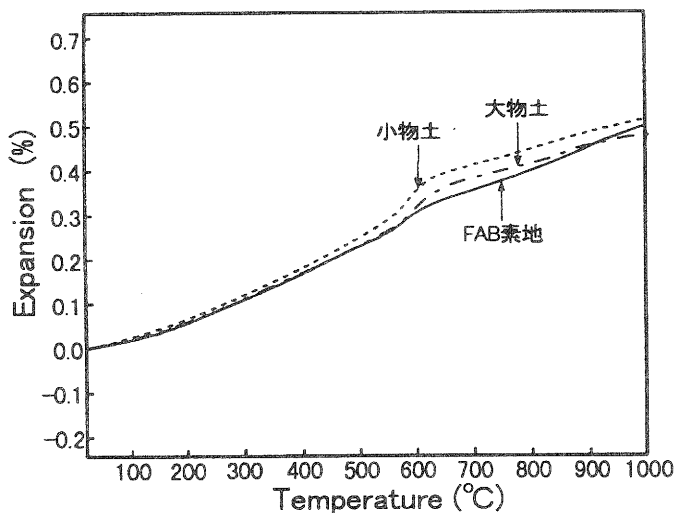


図 3-3. FAB素地熱膨張パターン

焼結体の熱膨脹測定結果を従来素地と比較して図 3-3. に示す。250°Cまでは同程度であるが、大きく異なるのは珪石の転移による異常膨脹 (573°C) が小さく直線的な膨脹を示し、全体の膨脹係数も10%程小さいことが分かる。このことから、釉薬は若干低膨脹のものが良く、薄掛けが安全である。

表 4. 無機中空体と有機中空バルーンの比較

| | 無機中空体 (FAB) | 有機中空バルーン |
|---------|--|--|
| 産 地 | 輸入品:現在まで入手できたものは英国、中国、オーストラリア産 | 海外 (スウェーデン) 1社 国内 1社 |
| 性 状 | 見掛け比重0.6~0.8 半天然無機素材で組成、粒度等不安定 焼成後も残り、閉気孔が形成される。 | 見掛け比重0.02以下 有機化学合成品で安定している。 600°Cまでに溶融、分解、燃焼する。 |
| 前 処 理 | 仮焼する必要がある | 必要なし |
| 坏 土 調 整 | 混合分散が容易 | 極端に軽いため混合にはノウハウが必要。 |
| 成 形 | ある程度の圧力成形は可能 | プレス成形が困難である。 |
| 焼成体の物性 | ムライトを晶出するため、膨脹係数は小さくなる。釉薬は膨脹係数の小さいものがよい。 品種や調合組成によってクリストパライトが残留し、冷め割れの危険性がある。 混入量を多くしても吸水率が低く強さも大きい。 | 配合量によって閉気孔と開気孔ができる。 通常釉薬が使える。 混入量の多いものは吸水率が高く強度も小さくなる。 |
| 価 格 | 200~300円/kg (70~100円/㍓) + 仮焼費 | 500円/kg (60円/㍓) |

4. ま と め

各種FABの基礎性状及び、基礎調合試験を行った結果、FAB-Lが低比重で高強度の焼結体を得られることがわかった。なお、昨年に報告した中空樹脂粉末と今回の無機中空体の比較を表4にまとめた。有機中空体よりも使用条件は厳しいが高強度、低吸水性が要求される製品には適していると思う。

本報は主に各FABの基礎性状についての比較結果を報告したが次報以下ではFAB-Lを使用した可塑成形用素地、固形鑄込み成形用素地について報告する予定である。

謝辞 本研究中FABの粒度分析に際して協力を頂いた京都市工業試験場の佐藤昌利氏と、各種物性の測定をしてくれた龍谷大学工学部学外実習生、荒田徳之、木村武司両君に感謝します。

参考文献

- (1) 川澄一司、滋賀県立信楽窯業試験場平成7年度業務報告, 17~29 (1995)
- (2) 川口雄司, 川澄一司, 西尾隆臣, 高畑宏亮, 滋賀県立信楽窯業試験場平成7年度業務報告, 42~43 (1995)
- (3) j.Soc.powder Technol.japan, 34, 361-366 (1997)
- (4) 深谷英世, 加藤勝正, 伊藤征幸, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 23, 1~6 (1996)
- (5) 横井川正美, 滋賀県工業技術センター研究報告, 73~77 (1995)

中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第二報）

— 易焼結性アルミナ素地 —

川澄 一司

要 旨 本研究は易焼結性アルミナに中空樹脂粉末を添加して作成した多孔質軽量陶器素地の試験である。昨年度実施したアプライト・木節粘土系素地の高強度化をおもな目的として実施した。試験の結果、多孔質軽量アルミナ素地の見かけ気孔率、吸水率、かさ比重、曲げ強度等の基本的な物性があきらかになった。

1 原 料

無機原料は平均粒径 $0.696\mu\text{m}$ の易焼結性アルミナ粉¹⁾のみを用いた。有機原料は可塑剤としてカードラン²⁾を用い、数十マイクロメートルレベルの多孔質体形成のために平均粒径 $30\mu\text{m}$ の発泡済み中空樹脂粉末³⁾を使用した。

2 試料の作成方法

試料は原料を重量部によって調合した。すなわちアルミナの乾粉を100部とし、そこにカードラン1.3部、水30部と中空樹脂粉末を添加した。中空樹脂粉末の添加量は0部、5部、10部、15部、20部、25部とした。

まずアルミナにカードランと水とエタノール30部を加え、アルミナの二次粒子を分散させるためミキサーにより攪拌した。次にセラミック三本ローラーミル⁴⁾で混練しつつ泥漿のエタノールを蒸発させ、三本ローラーミルのローラー間隙を広げてから中空樹脂粉末を添加して混練し坏土を得た。

坏土を $100\times 15\times 15\text{mm}$ の石膏型に指で押し込んで各調合につき8本⁵⁾の試験片を可塑成形した。自然乾燥ののち脱型し、 110°C の乾燥機で水分を蒸発させた試料を電気炉⁶⁾酸化雰囲気⁷⁾の 1500°C と 1550°C で焼成した。焼成曲線は 1000°C までが1時間に 100°C 、 1000°C から最高温度までは1時間に 50°C である。最高温度を30分保ったのち、炉の中で自然放冷した。

使用したアルミナの焼結温度は約 1600°C であるが、焼成温度をあえて低めに設定した理由は、焼成温度を高くすると焼成収縮率が著しく高くなることが予備試験により確認されていたからである。また、焼結を不十分にすることによって、気孔率を高める意

図もある。

曲げ強度測定時には、試験片の表面をダイヤモンド砥石のラップ盤で研磨した。

3 評価試験

試料の見かけ気孔率、吸水率、かさ比重、三点曲げ強度⁸⁾、乾燥収縮率、焼成収縮率、全収縮率を測定した。また走査型電子顕微鏡⁹⁾により素地破断面を観察した。

3. 1 見かけ気孔率（グラフ1）

3. 1. 1 中空樹脂粉末の添加量を増やすと見かけ気孔率はグラフ1に示すような曲線を描き増加する。

3. 1. 2 1500°C で焼成した試験片のほうが、 1550°C で焼成した試験片よりも見かけ気孔率が高い。

3. 1. 3 中空樹脂粉末を添加していない試料も20%以上の見かけ気孔率を有する。

3. 1. 4 中空樹脂粉末を5部添加し 1550°C で焼成した試料の見かけ気孔率は、中空樹脂粉末を添加していない試料の見かけ気孔率とほぼ同じである。

3. 1. 5 1500°C の場合は約8部、 1550°C の場合は約22部の中空樹脂粉末を添加すると見かけ気孔率が50%以上となる。

3.1.6 見かけ気孔率近似式

$$1500^{\circ}\text{C} \quad y = -0.069x^2 + 3.774x + 23.66$$

$$1550^{\circ}\text{C} \quad y = -0.004x^3 + 0.175x^2 - 0.330x + 21.80$$

3.2 吸水率 (グラフ 2)

3.2.1 中空樹脂粉末の添加量を増やすと吸水率はグラフ 2 に示すように増加する。

3.2.2 1500°C で焼成した試料の吸水率は 1550°C で焼成した試料よりも高い傾向にある。

3.2.3 中空樹脂粉末を添加していない試料も、約 7% の吸水率を有する。

3.2.4 中空樹脂粉末を 5 部添加し、1550°C で焼成した試料の吸水率はさほど急激に上昇していない。

3.2.5 1500°C の場合は約 14 部、1550°C の場合は約 23 部の中空樹脂粉末を添加すると吸水率が 50% 以上となる。

3.2.6 吸水率近似式

$$1500^{\circ}\text{C} \quad y = 0.021x^2 + 2.989x + 7.53$$

$$1550^{\circ}\text{C} \quad y = -0.003x^3 + 0.124x^2 + 0.385x + 6.96$$

3.3 かさ比重 (グラフ 3)

3.3.1 中空樹脂粉末の添加量を増やすと、かさ比重はグラフ 3 に示すような負の曲線を描いて減少する。

3.3.2 1550°C で焼成した試料のほうが 1500°C で焼成した試料よりもかさ比重が高い。

3.3.3 20 部以上の中空樹脂粉末を添加すると、かさ比重は 1 以下となる。

3.3.4 かさ比重近似式

$$1500^{\circ}\text{C} \quad y = 0.0038x^2 - 0.173x + 2.86$$

$$1550^{\circ}\text{C} \quad y = 0.0035x^2 - 0.170x + 3.01$$

3.4 曲げ強度 (グラフ 4)

3.4.1 中空樹脂粉末の添加量を増やすと曲げ強度はグラフに示すような負の曲線を描き減少する。

3.4.2 1550°C で焼成した試料のほうが、1500°C で焼成した試料よりも曲げ強度が高い。

3.4.3 1500°C の場合は約 7 部以上、1550°C の場合は約 10 部以上の中空樹脂粉末を添加すると曲げ強度が 10 MPa 以下となる。

3.4.4 曲げ強度近似式

$$1500^{\circ}\text{C} \quad y = 0.090x^2 - 6.54x + 141.1$$

$$1550^{\circ}\text{C} \quad y = 0.193x^2 - 10.70x + 185.4$$

3.5 収縮率 (グラフ 5, 6)

3.5.1 中空樹脂粉末の添加量と乾燥収縮率、焼成収縮率、全収縮率の間にはさほど顕著な相関性が見られない。

3.5.2 1550°C で焼成した試料のほうが 1500°C で焼成した試料より焼成収縮率および全収縮率が高い。

4 電子顕微鏡による観察

4.1 中空樹脂粉末を添加しない素地も、電子顕微鏡によって 1000 倍以上で観察すると、直径 $0.2 \mu\text{m}$ 程度の気孔が全体的に分布している。また、直径約 $50 \mu\text{m}$ の不定形の気孔が散見される。

4.2 中空樹脂粉末の添加量が 5 部の試料を、数百倍で観察すると直径約 $30 \mu\text{m}$ の球形の気孔が散見される。気孔は相互に接触しておらず、数～数十マイクロメートルレベルの貫通孔が空いていないものが多い。

4.3 中空樹脂粉末の添加量が 15 部の試料を、数百倍で観察すると、直径約 $30 \mu\text{m}$ の球形の気孔が見られる。球状の気孔は直径約 5

μm の貫通孔によって相互に連続しているものと、連続していないものがある。

4. 4 中空樹脂粉末の添加量が25部の試料を、数百倍で観察すると直径約 $30\mu\text{m}$ の球形の連続気孔が見られる。また、1000倍以上で観察すると、気孔間の厚さ $2\mu\text{m}$ 程度の隔壁には直径約 $10\mu\text{m}$ の大きな貫通孔のほかに、直径 $0.2\mu\text{m}$ 程度の微細な貫通孔が見られる。

5 考察

5. 1 中空樹脂粉末を添加しない素地においても約22%の見かけ気孔率と約8%の吸水率があるが、これはアルミナが完全に焼結しておらず、粒子間に直径 $0.2\mu\text{m}$ 程度の連続気孔が残存しているためであると考えられる。
5. 2 素地中に散在する直径数十マイクロメートルの不定形の気孔は、電子顕微鏡による観察の結果、カードランの粉碎が不十分であったため、カードランが焼失した跡に生じたものであると考えられる。
5. 3 中空樹脂粉末を添加した素地においては、中空樹脂粉末が焼失した跡に直径約 $30\mu\text{m}$ の円形の気孔が生じる。中空樹脂粉末を添加した素地には、直径約 $30\mu\text{m}$ の大きい気孔と、アルミナ粒子間の直径 $0.2\mu\text{m}$ 程度の小さい気孔という二つの気孔分布のピークがあるものと考えられる。
5. 4 昨年度実施した「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究—アプライト・木節粘土系素地—」においては、中空樹脂粉末の添加量が0～4部のときは見かけ気孔率と吸水率がほぼ横這いの0%であり、添加量を4部以上にしたときに見かけ気孔率と吸水率が正比例的に上昇した。また、アルミナを 1550°C で焼成した試料の場合も中空樹脂粉末の添加量が5部のときの見かけ気孔率はほぼ横這いであり、吸水率もさほど変化していない。しかしアルミナを 1500

$^{\circ}\text{C}$ で焼成した試料では、中空樹脂粉末の添加量が少ないときでも、見かけ気孔率および吸水率が横這いになる傾向が見られない。この原因は少量の中空樹脂粉末を添加したアプライト・木節粘土系素地や、 1550°C で焼成したアルミナ素地の場合は独立気孔が形成されているが、 1500°C で焼成したアルミナ粒子はすべてが細いネックで繋がれており、独立気孔が形成されていないためであると考えられる。

5. 5 1500°C で焼成した試料よりも 1550°C で焼成した試料のほうが見かけ比重、曲げ強度が高く、見かけ気孔率、吸水率、焼成収縮率が低い。その原因は 1550°C で焼成した試料のほうがよく焼結しているためであると考えられる。
5. 6 20部以上の中空樹脂粉末を添加すると、かさ比重が1以下となるため、製品の表面を釉薬などで覆えば、水に浮くファインセラミックスを作製することも可能である。(写真8)
5. 7 昨年度実施した「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究—アプライト・木節粘土系素地—」においては、中空樹脂粉末の添加量に応じて曲げ強度が波を打つように高くなったり低くなったりした。しかしアルミナ素地の場合は、中空樹脂粉末の添加量を増やすに従い、曲げ強度が比較的素直な曲線を描き減少してゆく。その原因は、アプライト・木節粘土系素地の場合は無機素地原料の粒度分布の幅が広いため、中空樹脂粉末の添加量に応じて素地の充填密度がさまざまに変化するのに対して、アルミナ素地の場合はアルミナの粒度分布が狭いため、中空樹脂粉末の添加量に応じて素地の充填密度がさほど変化しないためであると推測される。
5. 8 中空樹脂粉末を添加しなかったアルミナ素地も通常のアルミナ素地と比較すると強度が低い。その原因として、焼成温度が低く焼結が進まなかったこと、カードラン焼

失後に気孔が残存したこと、鋳込成形ではなく可塑成形を選択したため充填密度が高くならなかったことなどが考えられる。

5. 9 曲げ強度に見かけ気孔率の値を掛けた数値は1550℃で焼成した試料よりも1500℃で焼成した試料のほうが高い（グラフ8）。また、曲げ強度の値をかさ比重の値で割った数値は、数部の中空樹脂粉末を添加した場合を除き1550℃で焼成した試料のほうが高い（グラフ9）。素材を設計する際の目安になるものと考えられる。

6 今後の課題

6. 1 中空樹脂粉末の添加量と収縮率の相関については不明確であり、今後の研究の余地がある。
6. 2 今回は気孔径を電子顕微鏡による観察によって推察した。正確な気孔分布を測定するためには水銀圧入式ポロシメーターが必要である。
6. 3 今回はごく基本的な物性のみを測定したが、用途に応じ、摩耗強度、熱伝導率、熱膨脹率などの測定が必要になるものと思われる。

6. 4 アルミナ単味ではなく、アブライトの粉末などを添加し、焼成温度を低くする研究も重要である。

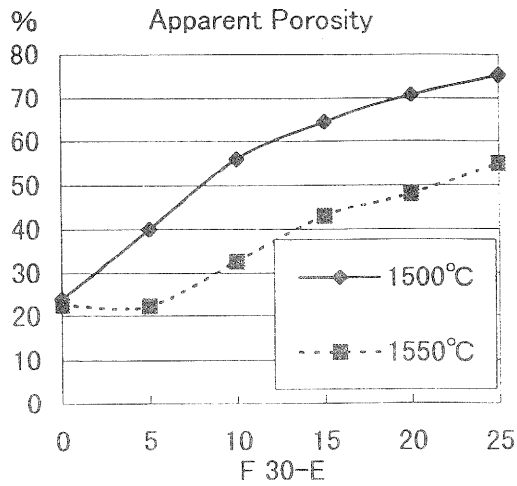
6. 5 連続気孔の表面に金属や金属酸化物、炭化物等の無機、有機素材を複合化し、さまざまな工業分野に即応した機能性素材を開発することが重要である。

7 まとめ

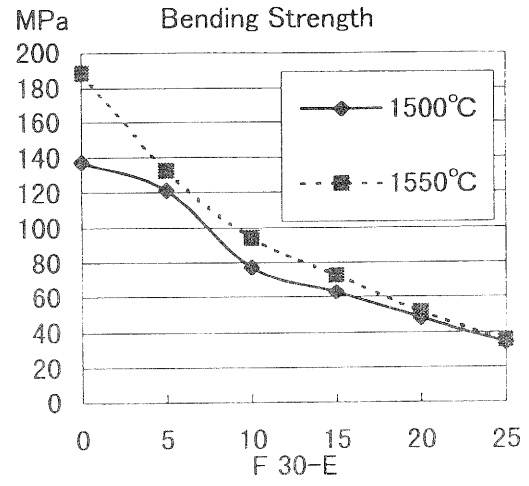
今回の試験で中空樹脂粉末を利用したアルミナ素地の基礎的な物性があきらかになった。多孔質軽量アルミナ素地を作る際における、見かけ気孔率、吸水率、かさ比重、曲げ強度の制御が近似式等により可能となった。

アルミナに中空樹脂粉末を添加し、焼結がさほど進行しない温度で焼成することによって、中空樹脂粉末の焼失によって生じた数十マイクロメートルオーダーの球状の連続気孔と、アルミナの粒子間に残存した1 μm 以下の連続気孔をあわせ持つ独特の素地を作成することが可能となった。

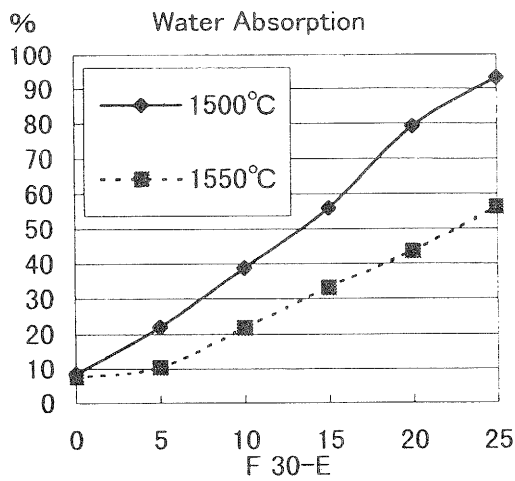
曲げ強度は通常のアルミナ磁器よりも低いですが、信楽焼産地で用いられている特白粘土、並漉粘土の素地に比較すれば3倍以上である（グラフ7）。多孔質軽量陶器の高強度化という目的はほぼ達成されたといえよう。



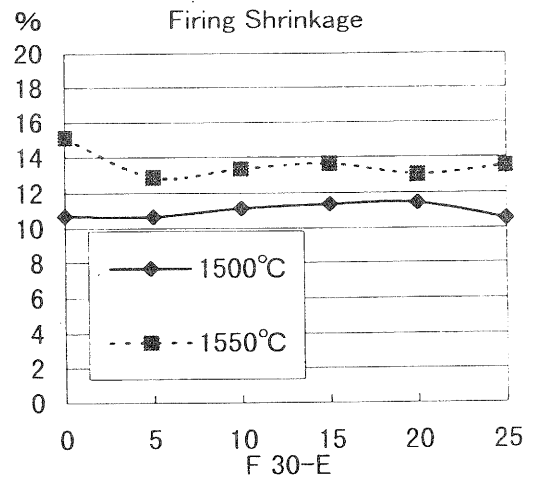
グラフ1 見かけ気孔率



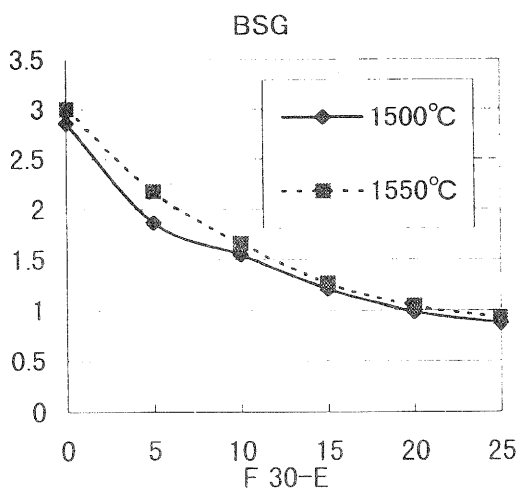
グラフ4 曲げ強度



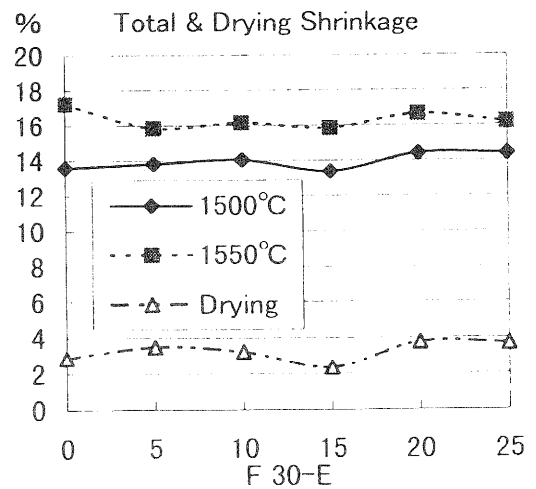
グラフ2 吸水率



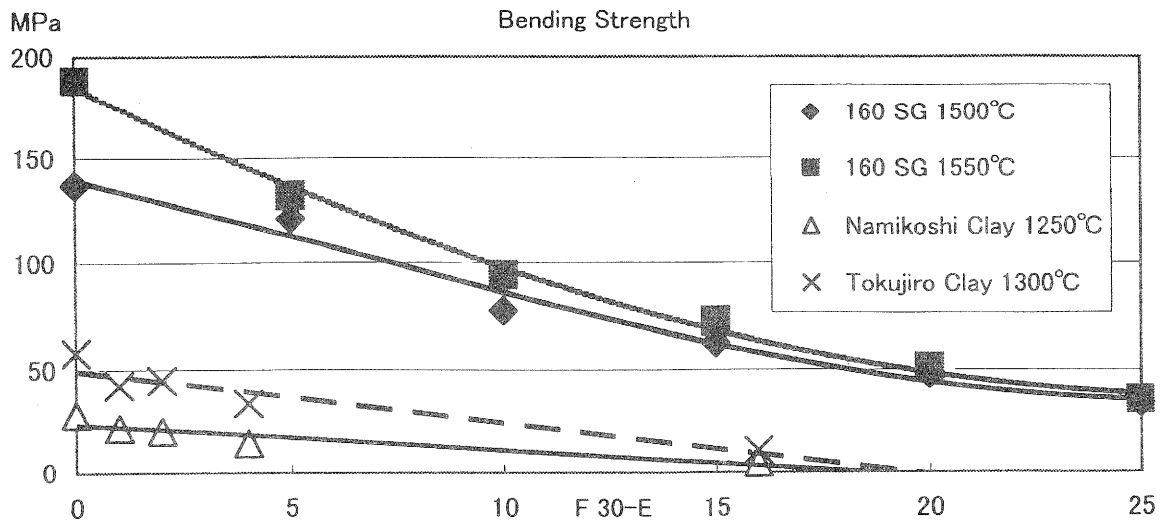
グラフ5 焼成収縮率



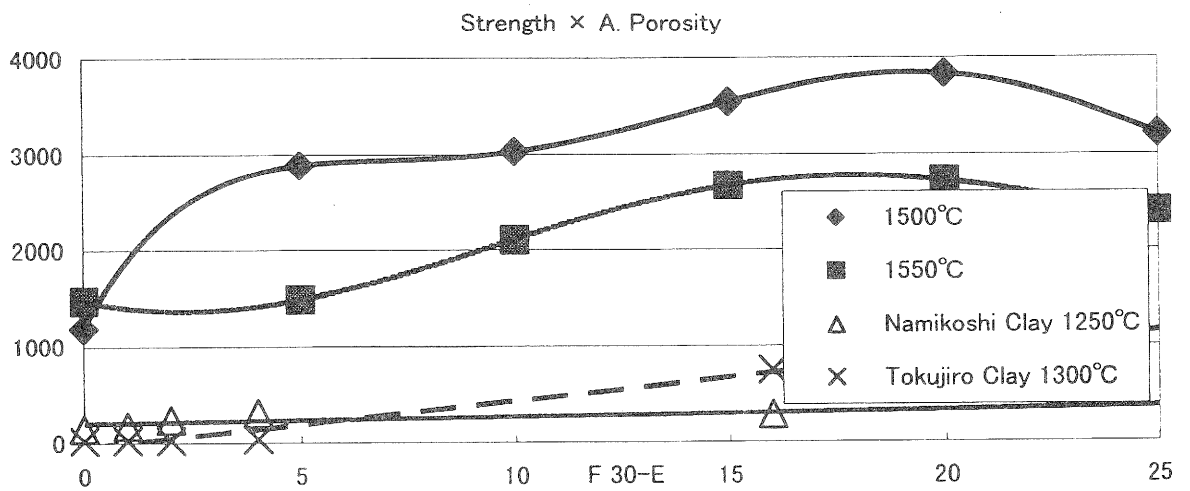
グラフ3 かさ比重



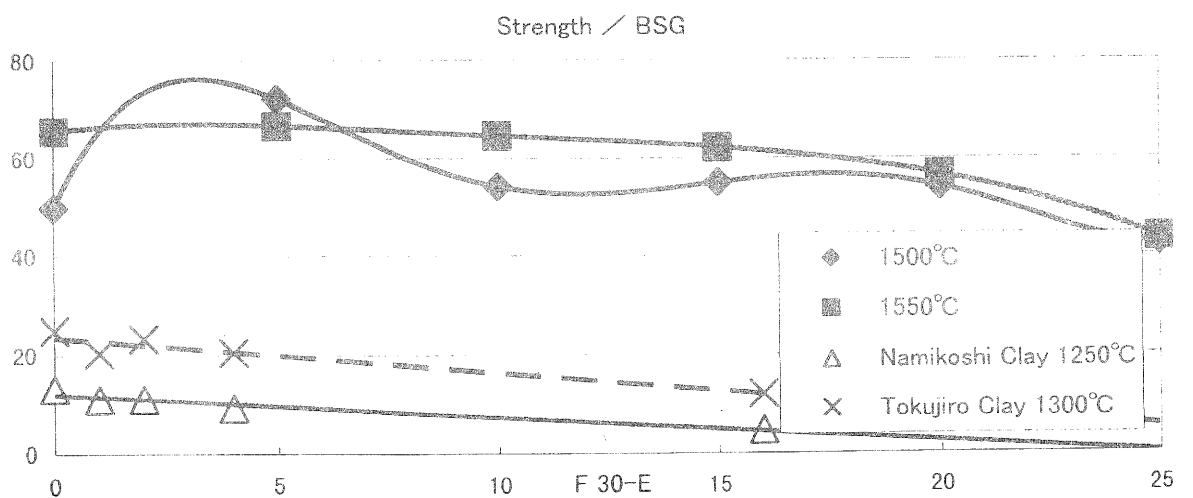
グラフ6 全収縮率と乾燥収縮率



グラフ7 一般陶磁器素地との曲げ強度の比較



グラフ8 曲げ強度 × 見かけ気孔率



グラフ9 曲げ強度 / かさ比重

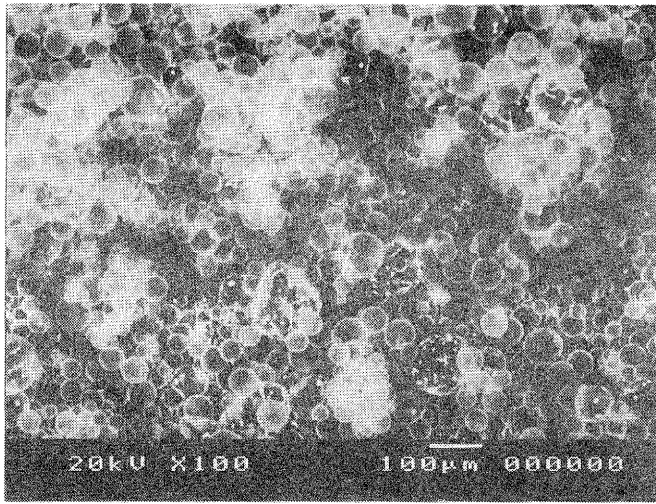


写真1 中空樹脂粉末 松本油脂製薬 F30-E

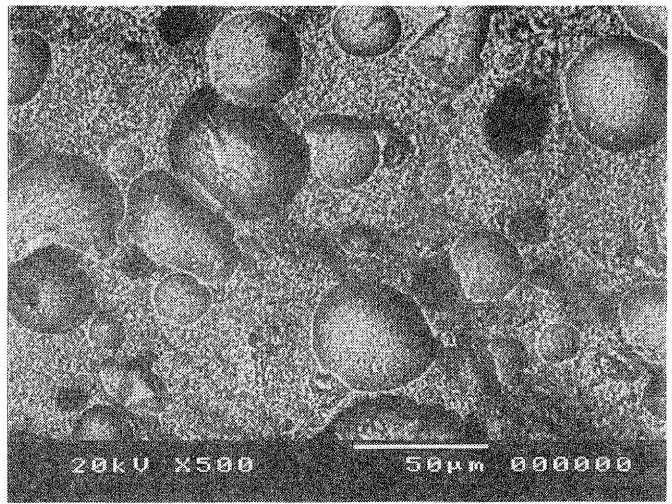


写真4 中空樹脂粉末5% 1550°C焼成 素地破断面

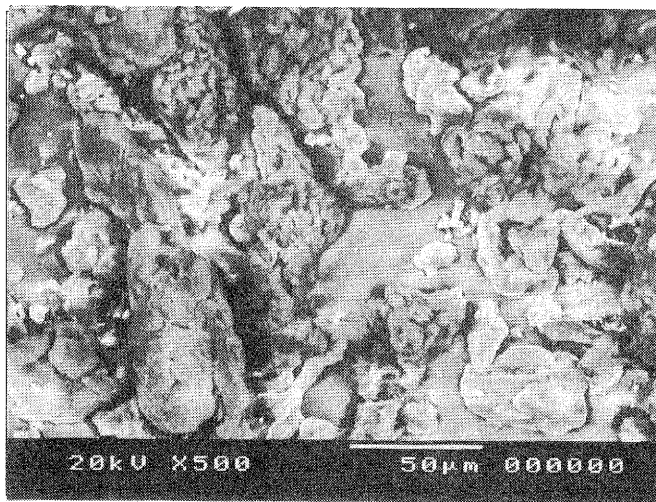


写真2 カードラン 武田薬品工業 ビオポリ-1

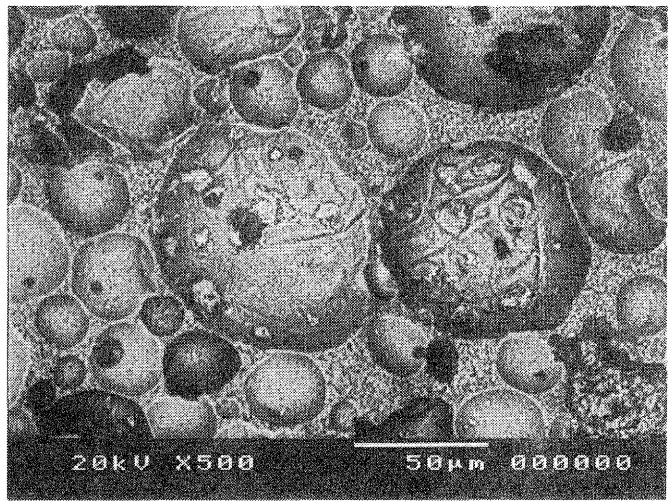


写真5 中空樹脂粉末15% 1550°C焼成 素地破断面

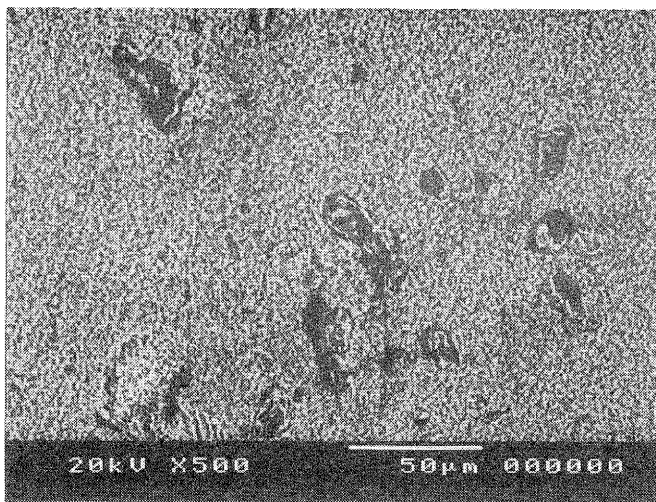


写真3 中空樹脂粉末0% 1550°C焼成 素地破断面

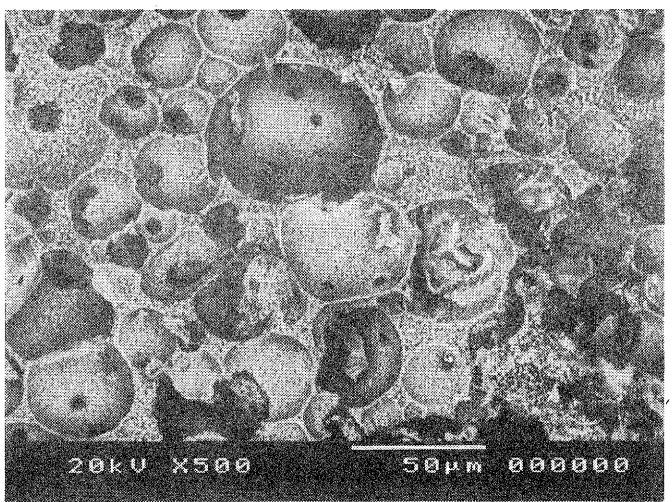


写真6 中空樹脂粉末25% 1550°C焼成 素地破断面

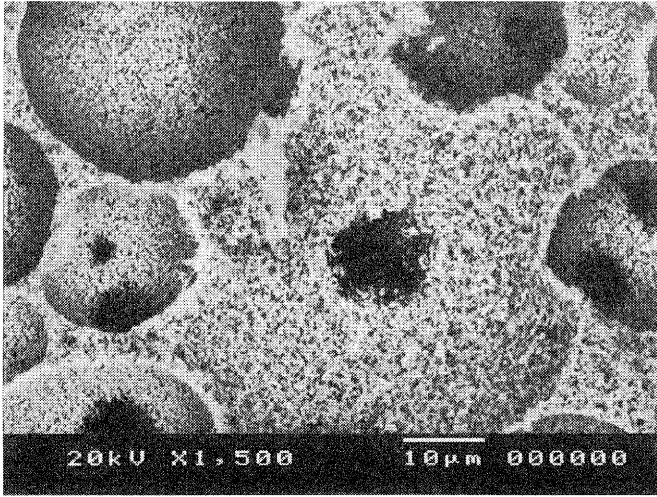


写真7 中空樹脂粉末25% 1500℃焼成 1500倍

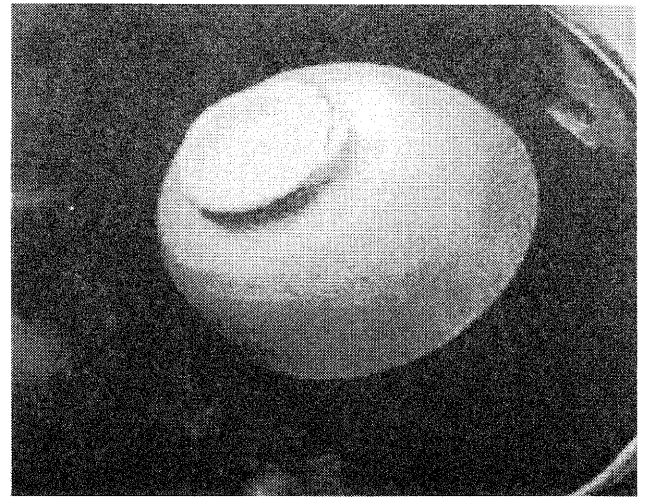


写真8 水に浮くファインセラミックスの茶碗

【粒度分布データ (グラフ)】
 (サンプル ID) KAWASUMI

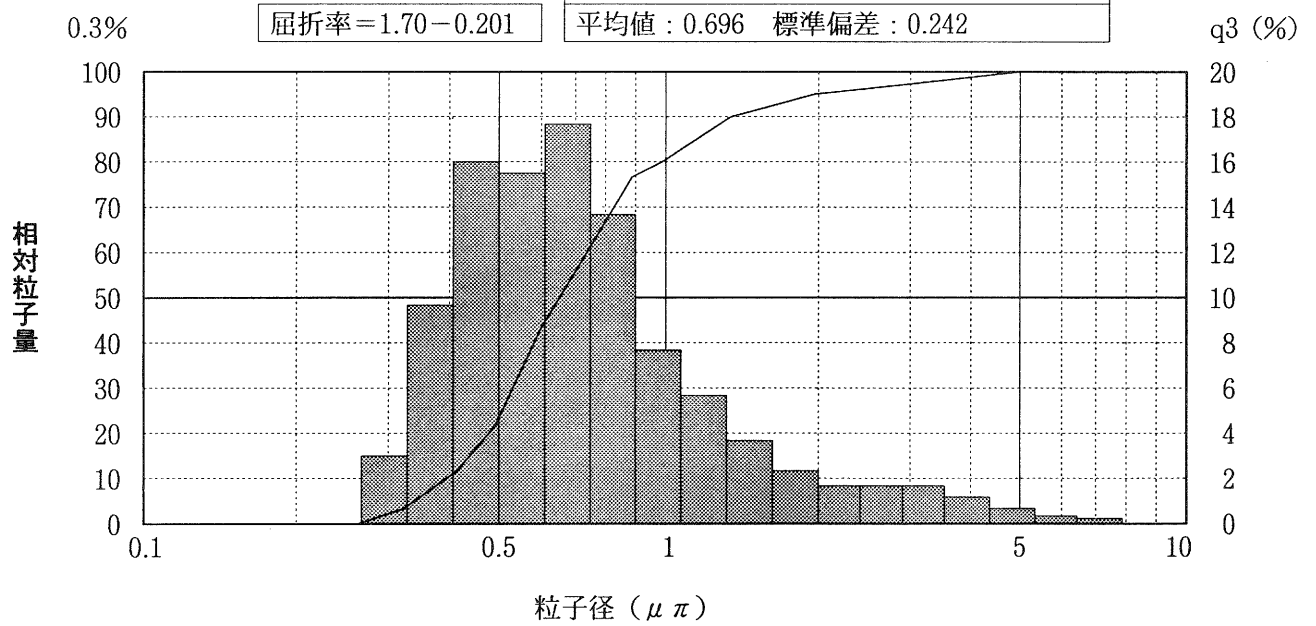
(ファイル名) 160SG
 (サンプル #) 1

S レベル : 0 分布関数 : 無 D シフト : 0

10.0%D : 0.379 50.0%D : 0.638 90.0%D : 1.445

メディアン径 : 0.638 モード径 : 0.657

平均値 : 0.696 標準偏差 : 0.242



謝 辞

本研究の遂行にあたり、松本油脂製薬株式会社に原料および参考資料を提供していただきました。この場を借りて深く感謝します。

文 献

川澄一司、“中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究”－アプライト・木節粘土系素地－，滋賀県立信楽窯業試験場業務報告書（1996）

-
- i (株)島津製作所 粒度分析装置
SALD 3000にて測定。
 - ii 昭和電工(株)製 160-SG
 - iii 武田薬品工業(株)製 ビオポリ-P-1
 - iv 松本油脂製薬(株)製
マツモトマイクロスフェア F30-E Wet
 - v Degussa Co.,Ltd. 製 EXAKT Model 50にて混練
 - vi 後日、滋賀県自治体職員協力交流研修員、
Maman Rosama Kartamanggala 氏が追試験を実施し、データの信頼性を高めた。
 - vii (株)モトヤマ製 スーパーバーン SH-2025にて焼成。
 - viii (株)島津製作所 オートグラフ AG2000-Aを使用。
 - ix 日本電子(株)製 JSM 5300-LVにて観察。

技術開発報告

ポリエチレン繊維とポリエチレンとの接着特性評価に関する研究

那須 喜一

Yoshikazu Nasu

要 旨 熱可塑性樹脂と高強度有機繊維を複合化する際に問題となる接着性と、その接着性に大きな影響を与える接着時の温度条件との関係を検討した。ここでは、ポリエチレン系樹脂とポリエチレン系強化繊維を用いて、樹脂と繊維との接着性を向上するため、樹脂を溶媒に溶解させ接着を行った。これによる含浸の向上と力学的強度の向上との関係について検討した。

1 まえがき

FRPと言っても、一般的にはガラス繊維強化プラスチックが主流で、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などはスポーツ製品から橋脚の補強など、やや用途を広げつつあるが、まだまだ他の材料のように、大量に使用されているわけではない。しかし、近年の工業製品の小型化、軽量化などの面を考えると、今後まだ利用範囲は増えるものと考えられる。そこで、本研究では、より一般のプラスチックに近い材料である熱可塑性樹脂と有機繊維の組み合わせによって、成形が容易でリサイクルも出来る材料を開発することを目的としている。有機繊維の複合化で出来たFRPはFRPの特性である軽量・高強度だけでなく、柔軟性や耐衝撃性の向上、防震性などの付与が考えられ、より信頼性が増し、人間に優しい材料となるものと考えられる。この材料の開発に先立ち、本報告では、それぞれの材料の接着性や成型時の熱挙動、複合化の方法について検討を行った。

ポリエチレン繊維の特徴は、他の有機繊維と同じく、炭素繊維などに比べ柔軟で曲げ易いことである。また、大きな特徴の一つとして、密度が小さいことが挙げられ、破壊強度は同じレベルでも破断伸度が大きいことから、破壊に要するエネルギーは大きいことが解る。しかし、耐熱性が他の強化繊維に比べ低く、柔

軟であり、接着性が悪いため、今までの様な複合材料に利用するには、やや不向きであると思われる。カーボンやガラス繊維とのハイブリッド化についての報告もあるが^(4,5)、ポリエチレン繊維の特性を生かすには、炭素繊維やガラス繊維とは異なった用途開発が有効であるものと考えられる。ポリエチレン繊維のみの成形体についての試みもあるが⁽⁶⁾、よく問題となるのがポリエチレン繊維のマトリックス樹脂との接着性が低い事である。コロナ処理やプラズマ処理で接着性があがる事が知られているが^(6,6)、ここでは、接着性の改良を行いながら、複合材料への応用の第一歩として、溶媒を使った接着性の改良について研究を進めた^(7,8)。

2 実験

2.1 材料

強化繊維はポリエチレン繊維、東洋紡のダイニーマとその平織りクロスを用いた、接着用樹脂には低密度ポリエチレン、旭化成のサンテック LD M6520 と直鎖状低密度ポリエチレン樹脂は宇部興産のユメリット 2515HF を用いた。これらの樹脂を溶かす溶媒としてデカヒドロナフタレン(デカリン) mp-43.2 ~ -30.4、bp187.3 ~ 195.7 を用いた。接着時のラッピングにはポリイミドフィルム、カプトン 200H (50 μm: 東レ・デュボン社) を用いた。

表1. ポリエチレン繊維と他の強化繊維との比較

| | ポリエチレン 繊維 | アラミド繊維 | 炭素繊維 (高強度) | 炭素繊維 (高弾性) | ガラス繊維 | スチール繊維 |
|------------------------|--------------|-----------|---------------|---------------|-----------|--------|
| 密度(g/cm ³) | 0.97 | 1.4 ~ 1.5 | 1.7 ~ 1.9 | 1.7 ~ 1.9 | 2.5 | ~ 8 |
| 強度 (GPa) | 2.6 ~ 3.0 | ~ 2.9 | 3.5 ~ 7.1 | 2.5 ~ 5.0 | 3.5 ~ 4.6 | ~ 2.8 |
| 弾性率 (MPa) | 86 ~ 121 | 62 ~ 133 | 230 ~ 294 | 294 ~ 588 | 73 ~ 84 | ~ 184 |
| 破断伸度 (%) | 3 ~ 5 | 2 ~ 4 | 1.5 ~ 2.4 | 0.5 ~ 1.6 | 5 ~ 5.5 | ~ 2 |

2.2 樹脂の融解挙動測定

樹脂の融解挙動測定には、示差走査熱量計 (DSC) : 株式会社リガク製 DSC8230 を用いた。試料の形状は、樹脂の場合は 0.5mm 程度に切断した粒状、繊維は綿状で、どちらも重量は 1.5mg 程度で測定した。また、デカリン中での測定はデカリンを 9mg 程度、液体用試料容器に入れ、ふたをして測定を行った。

2.3 接着界面の観察

ポリエチレン繊維を 10mm に切断し、スライドガラスにのせ、デカリンを加えた後、もう一枚スライドガラスをかぶせる。これを各温度の恒温槽に入れて、1 時間後、取り出し、顕微鏡で観察した。

2.4 複合化シートの作成

ポリエチレン繊維は、試験片に必要な重量 (1g) をガラス板に巻き取り、両端を瞬間接着剤で接着し、この部分で切断後ガラス板から取り去り、両端をクリップでとめる。これをサイジング材 (デンプン系と思われる) を洗浄除去するため沸騰水中に 1 時間浸漬した後、乾燥した。また、ポリエチレン樹脂はデカリンに 140℃ で溶解させ 5% 樹脂溶液を作った。この溶液を、透明な状態 (110℃ 程度) でポリエチレン繊維に所定量 (20g) 塗布し、乾燥後の樹脂と繊維の重量比が 1:1 になるようにした。

2.5 複合化シートの引張強度測定

インストロン社製 Model4206 万能材料試験機を使用して、幅 10mm、長さ 100mm、厚み 1mm の短冊形のシート状の試験片を、グリップとの間に #400 のサンドペーパーをはさんで滑り止めとし、引っ張り試験を行った。

3 結果および考察

3.1 接着用樹脂の溶解挙動

接着温度等の熱処理条件を決定するために、接着用樹脂の溶解挙動を DSC で測定した。今回用いた LDPE はデカリンを添加すると常温付近から溶解し始め、80℃ では全体が溶解し終わっている。デカリンのない状態での融解曲線のピーク温度は 99.4℃、ある状態でのピーク温度は 62.4℃ で、その差は 37℃ であった。LLDPE はデカリンのない状態ではピーク温度が 116.1℃ であり、ある状態では約 100℃ で完全に融解しておりピーク温度は 81.5℃、その差は 34.6℃ であった。ポリエチレン繊維は融解ピークを二つ持つが、デカリン中では一本のシャープなピークを示すだけである。こ

のシャープなピークは繊維の分子量分布がほかの樹脂よりも狭い事によるのであろうと考えられる。二本のピークの低い方のピークとデカリン中のピークとの温度差が 25.9℃ であり高い方のピークとの差は 32.9℃ であり、LDPE や LLDPE よりもデカリン中との融点の差がやや小さい結果となっている。

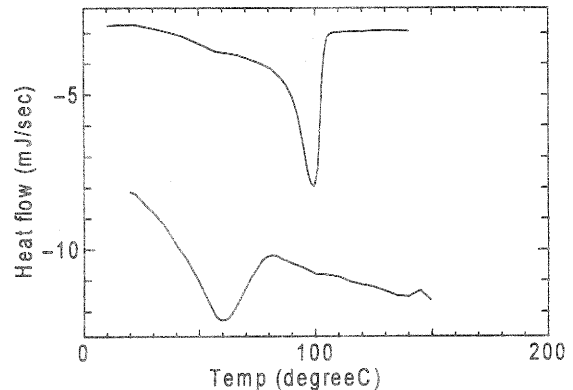


図1. LDPE のデカリン中における融解挙動

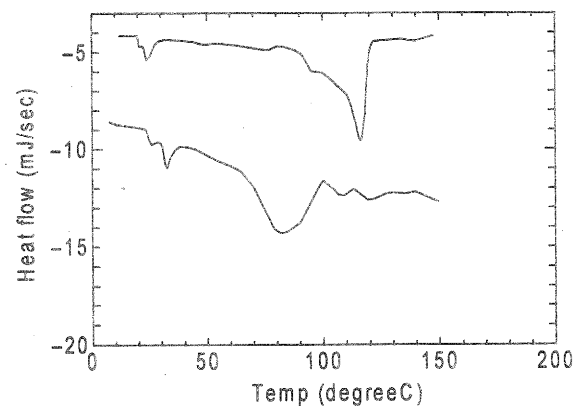


図2. LLDPE のデカリン中における融解挙動

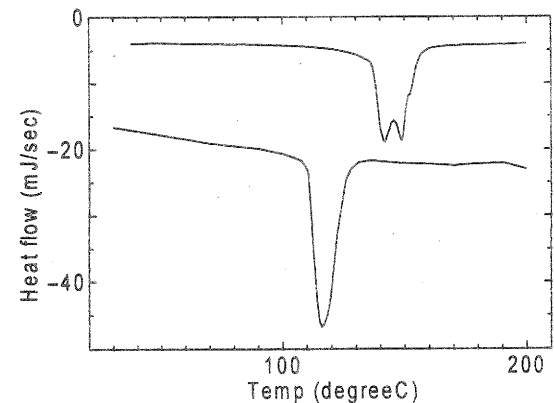


図3. ポリエチレン繊維のデカリン中における融解挙動

3.2 強化繊維の溶融挙動

実際の成形時にポリエチレン繊維がどのような挙動を示しているか調べた結果を、図4～6に示す。115℃ではやや溶けている部分もあるものの繊維自体は、外見ははっきりとしている。それに比べて117℃では溶けている繊維部分も多くなり、繊維同士が接着しているようである。120℃では、繊維は多くが溶けており、やや細くなっている。また全体は、シート状になっている。3.1の結果では繊維のデカリン中での融解ピークの頂点は116℃であった。長時間デカリンに浸けておいた場合も繊維の溶解状態は、ほぼこの辺りの温度で、大きく変化するものと考えられる。

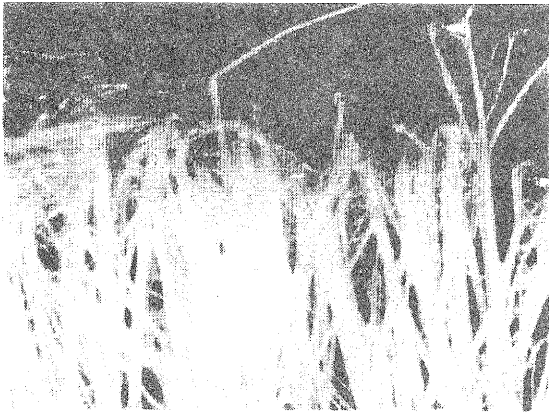


図4 デカリンを添加後、115℃で1時間加熱したポリエチレン繊維

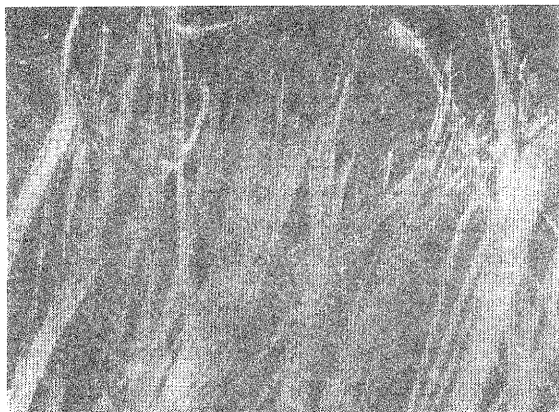


図5 デカリンを添加後、117℃で1時間加熱したポリエチレン繊維

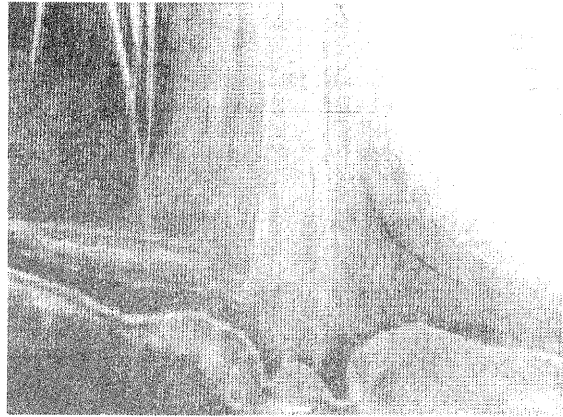


図6 デカリンを添加後、120℃で1時間加熱したポリエチレン繊維

3.3 複合化シートの成形方法の検討

複合化シートの成形は、図のようなねじ加圧型の成形機で成型した。成形中に溶媒が乾燥するように、フィルムで包まない方法も試みたが、これはポリエチレンの乾燥が中央部と端部では大きく変わった。フィルムで包んだままの場合は成形材料の温度が一定になるまで状態を保持できるため、この方法を用いてポリエチレン溶液を塗布する場合は110℃で成形を行った。また、ポリエチレン繊維にデカリンを含浸するだけの場合は117℃で成形を行い、フィルムを取った後、もう一度金型に入れ、真空乾燥機で110℃、4時間乾燥した。

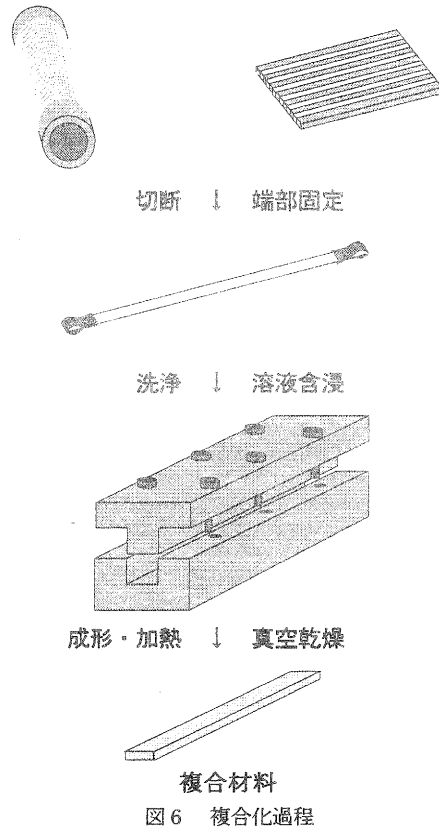


図6 複合化過程

た京都工芸繊維大学の前川教授に対し感謝します。

文献

- (1) Reijs A A J M, Inter Meeting on polymer Science and Technology 3, page218-227 (1989)
- (2) Jang J Moon, Polymer Composite vol.16, No4, page325-329 (1995)
- (3) D. W. Woods, Composite Science and Technology, Vol.52 page397-405 (1994)
- (4) 向 浩章、第4回ポリマーフォーラム講演要旨集、page304-305 (1995)
- (5) W.Michaeli M. Londshien, Coating, Vol.24, No.1 page6-10 (1991)
- (6) D.W.Woods, J.Materials Science, Vol.29, No10, page2572-2578 (1994)
- (7) H.Fujimatsu, Colloid Polymer Science 267, page500-505 (1989)
- (8) K.Takagi, J.Adhesion Sci. Technol., Vol.10 ,No9, page869-882 (1996)

3.4 複合化シートの強度

引張り強度については、LDPE が一番低く、その織物も同レベルの値であった。また、溶媒のみを添加した繊維のみの成型物もあまり強度が上がっていない。これは、繊維自体が溶けているために、表面だけでなく繊維自体の強度が保てなくなるところまで、溶けてしまっているためではないかという事が考えられる。これらに比べて、LLDPE は強度がこれの中では一番高く、LLDPE の接着性が高いものと考えられる。これは、LDPE が分岐が多いためにかさ高く、分子が整列しにくいのに対し、LLDPE は分子が直線的な構造であるために、より繊維との分子間が縮まり接着性が高くなったものと考えられる。以上のような結果であったが、やや問題が残ったことは、この強度試験は、試料のつかみ部の補強等が行えないことである。これは、試験時に補強部と試料との間で剥離が起ってしまうために、短冊状の試料の端を滑り止めのサンドペーパーをはさんで直接つかむ方法をとっている。このため、チャック付近から切断する場合はほとんどであり、真の強度より低い強度になっていると考えられる。

表2 複合化シートの引張り強度

| | 引張り強度 (MPa) |
|----------------|----------------|
| LDPE 溶液 (一方向) | 283 |
| 溶媒のみ (一方向) | 441 |
| LLDPE 溶液 (一方向) | 631 |
| LDPE 溶液 (織物) | 286 |

4 まとめ

強度的にはポリエチレン繊維の強度を出しきれていない値になっているが、一般の樹脂に比べるとかなり丈夫な材料が出来ている。ポリエチレン繊維の特性を活かした複合材料の開発に関する基礎的なデータが得られた。さらに成型方法の検討による特性の向上について検討を重ねる予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただき

釉薬調合の合理化に関する研究（第二報）

ミキサー混合による釉薬調合について

中島 孝

要 旨 信楽焼産地における生産工程の合理化は従来からの課題のひとつである。中でも釉薬調合には、数十種類の原料の管理やポットミル、トロンミルおよび播潰機などの粉碎機が必要であり、大変な仕事となっている。

そこで平成7年度よりミキサー混合による釉薬調合について研究を始めた。平成7年度は当試験場で使用している釉薬原料と市販釉薬の粒度測定および基本石灰釉における問題点の把握を行った。本年度は、問題のあった石灰質原料と数種類の伝統釉について比較試験を行い、ミキサーによる簡易調合の可能性の検討を行った。

1 まえがき

通常、釉薬の調合は数種類の原料粉末を、重い磁製のポットミルや大きなトロンミルなどによって2～15時間程度混合粉碎したり、試験的な少量の調合についても、播潰機や乳鉢などによって長い時間混合粉碎している。

しかし、現在市販されている釉薬用原料のほとんどが細かく粉碎されているもので、実際には混合するだけで調合できるのでないかと考えられる。

また、この作業工程を簡略化することにより、省力化が図れ、粉碎機・容器などの洗浄排水の削減、自家製釉薬調合による新製品開発能力の向上などの効果が挙げられる。

そこで昨年度は、釉薬用原料および釉薬の粒度分析と基本的な石灰釉薬の簡易調合における問題点の把握および検討を行った。

本年度は、(1)石灰質原料の検討 (2)伝統釉薬の調合比較を行った。

2 石灰質原料の検討

前回使った鼠石灰においては、凝集が強く分散しにくいためミキサー調合では、釉薬中に塊が残り、焼成後に熱膨張の違いで剥離するという問題があった。ここではあらかじめその凝集した原料を乾燥しよく粉碎したものと他の一般的石灰質原料である炭酸カルシウムについて比較した。

2. 1 比較実験

次の石灰釉の調合について比較を行った。

| | | |
|--------|----|-------|
| 釜戸長石 | 60 | (重量比) |
| 石 灰 | 18 | |
| 鳥屋根珪石 | 12 | |
| 水ひ蛙目粘土 | 10 | |

調合は、約4 lの釉薬泥漿が出来るように各原料を計量した。そこでの石灰質原料は次のものを使用した。

(a) 凝集して湿った鼠石灰

(b) 乾燥し播潰機で粉碎(2 kg : 1時間)した鼠石灰

(c) 炭酸カルシウム(市販、乾粉)

以下の工程は、

大型ミキサー(図1)を使い、水をあらかじめ入れておき、攪拌しながら原料を投入し、約5分間混合した。次にほとんどの原料が全部通過出来るような目開きが297 μmの篩を2回通過させた後、約1週間静置した。

鼠石灰および炭酸カルシウムとできあがった釉薬泥漿の粒度分析を行った。

この釉薬を信楽の1号土に施釉し、小型電気炉を使い酸化炎1180、1200、1250、1300℃、0.4 m³ガス炉で還元炎SK8(実際温度:1245℃)で焼成した。

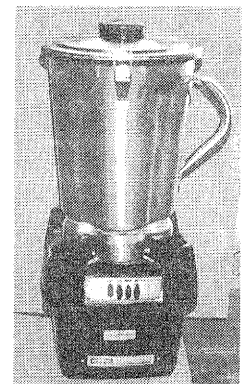


図1. 大型ミキサー

2. 2 結果

粒度分析結果は表1のとおりであった。

表1 石灰質原料および釉薬の粒度分析

| 原料・釉薬 | 粒 度 (μm) | | |
|---------|----------|-------|-------|
| | 10%径 | 50%径 | 90%径 |
| 鼠 石 灰 | 0.92 | 5.47 | 19.73 |
| 鼠石灰 (粉) | 0.89 | 5.23 | 18.98 |
| 炭酸カルシウム | 6.48 | 25.30 | 43.66 |
| (a) 釉薬 | 1.42 | 9.45 | 30.07 |
| (b) 釉薬 | 1.34 | 9.11 | 29.91 |
| (c) 釉薬 | 1.69 | 11.96 | 31.17 |

粒度について

鼠石灰に対して、今回使用した炭酸カルシウムは非常に大きな粒径を持つことがわかった。

釉薬についても、その傾向が表れている。

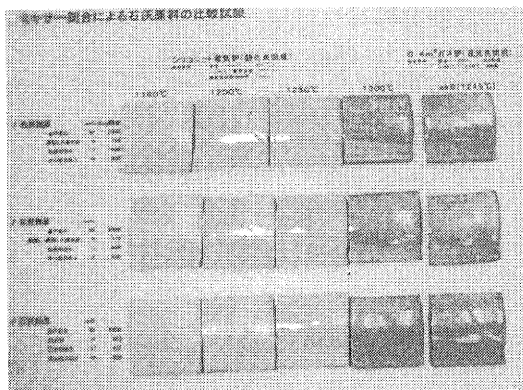


図2 石灰質原料比較テストピース

次に各温度での焼成後の釉薬 (図2) 表面について観察を行った。

溶け方について

(a) (b) とともに釉薬とも溶け方にはあまり違いはないが、(c) は溶けにくい。

剥離について

本来なら (a) は多くの剥離が起きるはずだが (b) とほとんど変わらず、凝集した石灰とおもわれる若干の剥離が起きた。(c) にはなかった。

2. 3 考察

鼠石灰は、細かい原料のため他の原料との反応性は良く、溶けやすいが、凝集しやすく泥漿中でもなかなかほぐれない。しかし、泥漿調整後1週間静置すること。または、高速にて攪拌すること。によっていくらかは使用できる。

ここで使った炭酸カルシウムは、乾いた状態で市販されているものである。これについては釉表面での剥離は起きないが、粒径が大きいため1200℃まででは反応性が劣る。しかし、1250℃では、ほとんど違いはなく、透明であった。

このように同じ組成の原料についても、粒度が異なることによって反応性や分散性が違ってくる。ゆえに簡易調合においてはこのような点にも留意する必要がある。

3 伝統釉薬の調合比較

伝統釉の5種類の釉薬について、ミキサーを使った簡易調合と従来のポットミルによる調合の比較を行った。

3. 1 比較実験

次の各釉薬において泥漿が約41になるように計量した。また、ここでは石灰質原料は炭酸カルシウムを使った。

| | (重量比) |
|-----------|-------|
| A 灰色釉薬 | |
| 釜戸長石 | 60 |
| 炭酸カルシウム | 18 |
| 烏屋根珪石 | 12 |
| 水ひ蛙目粘土 | 10 |
| 大正黒 | 2 |
| B 海鼠釉 | |
| 釜戸長石 | 55 |
| 炭酸カルシウム | 25 |
| 烏屋根珪石 | 20 |
| 亜鉛華 | 7 |
| 水ひ蛙目粘土 | 8 |
| 酸化鉄 | 2.5 |
| 酸化コバルト | 1.5 |
| 二酸化マンガン | 2.5 |
| C タルクマット釉 | |
| 釜戸長石 | 43 |
| 炭酸カルシウム | 24 |
| 仮焼タルク | 9 |
| 亜鉛華 | 10 |
| 烏屋根珪石 | 24 |
| 酸化チタン | 5 |
| ベントナイト | 2 |
| D 亀甲青磁釉 | |
| カリ長石 | 100 |
| 炭酸ストロンチウム | 5 |

| | |
|--------|-----|
| 仮焼タルク | 5 |
| 無鉛フリット | 10 |
| 酸化鉄 | 1 |
| ベントナイト | 2 |
| E 火色釉 | |
| 平津長石 | 80 |
| 水ひ蛙目粘土 | 10 |
| カオリン | 10 |
| 酸化鉄 | 1.5 |
| 炭酸カリウム | 10 |
| CMC | 0.3 |

次の2種類の方法で調合を行い、2 石灰質原料の検討と同じくこの釉薬を信楽の1号土に施釉し、小型電気炉を使い酸化炎1180、1200、1250、1300℃、0.4m³ガス炉還元炎SK8（実際温度：1245℃）で焼成した。

(1) 2の実験と同様に大型ミキサーにより約5分間混合し、篩（297μm）を2回通す簡易調合。

(2) 内容積約7lの磁製ポット（約3cmの磁製ボール、回転数60rpm）により8時間混合粉碎。

3. 2 結果

粒度について

粒度測定の結果（表2）やはり、ポットミルによる釉薬のほうが全体的に粒径が小さくなった。

しかし、亀甲青磁釉など出発原料の粒径の大きいものは8時間のポットミルでは10μm程度までの粉碎はできない。

表2 各釉薬の粒度分析

| A 灰色釉薬 | 粒 度 (μm) | | |
|--------|----------|-------|-------|
| | 10%径 | 50%径 | 90%径 |
| ミキサー | 1.79 | 11.53 | 31.16 |
| ポットミル | 1.09 | 7.27 | 22.17 |

| B 海鼠釉 | 粒 度 (μm) | | |
|-------|----------|-------|-------|
| | 10%径 | 50%径 | 90%径 |
| ミキサー | 1.01 | 15.75 | 50.02 |
| ポットミル | 1.39 | 13.18 | 38.31 |

| C タルクマット釉 | 粒 度 (μm) | | |
|-----------|----------|-------|-------|
| | 10%径 | 50%径 | 90%径 |
| ミキサー | 1.28 | 16.66 | 48.96 |
| ポットミル | 1.20 | 14.42 | 42.44 |

| D 亀甲青磁釉 | 粒 度 (μm) | | |
|---------|----------|-------|-------|
| | 10%径 | 50%径 | 90%径 |
| ミキサー | 3.05 | 25.94 | 71.99 |
| ポットミル | 2.62 | 22.80 | 63.47 |

次に各温度での焼成後の釉薬（図3）表面について観察を行った。

溶け方について

A灰色釉薬については、基礎が2の実験の石灰釉であり、石灰釉の溶け方が粒度によって違ったことから、ここでも同様にポットミルによる平均粒径が7.27μmで、ミキサーによるものが11.53μmである。このことから1200℃では溶け方に差があったものと推察できる。また、1250℃では、差はなかった。

炭酸カルシウムを使っている他の釉薬についても同じことが言える。

炭酸カルシウムを使っていないE火色釉についても粒度に差がある場合には溶け方に差がある。

剥離について

どの釉薬についても剥離は確認できなかった。

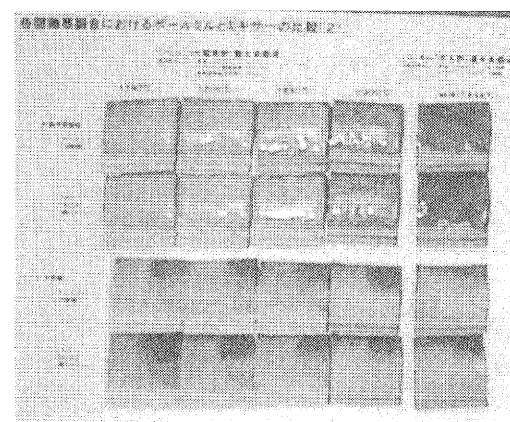
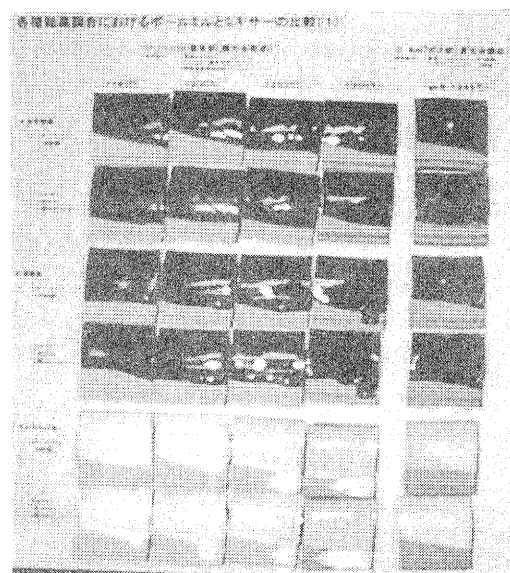


図3 伝統釉薬による比較テストピース

3-3 考 察

石灰質原料に炭酸カルシウムを使うことで凝集しにくくなり、釉薬表面の剥離もなくなった。しかし、粒径が大きくなったため溶けにくくなった。

若干溶けにくくなるものの、焼成温度を上げること（適正な温度）で差のないものになった。

4 ま と め

これまでの研究では、釉薬原料の粒度の把握、簡易調合での石灰質原料について、伝統釉薬の調合比較などによりミキサー混合による簡易調合について検討を行ってきたが、次のようなことが言える。

・釉薬原料において、鼠石灰のように非常に細かく湿った原料は凝集力が強く分散しにくく、釉中にそのまま残ると釉薬表面での剥離につながる。しかしながら一般に細かく凝集しやすい原料である水と粘土などについては問題が出なかった。粒径が大きな炭酸カルシウムについては反応性が劣り溶けにくかった。

つまり、凝集しにくく、反応性の良い平均粒径は鼠石灰と炭酸カルシウムとの間の5~25 μm で平均10~15 μm が良いのではないかと考えられる。

・ここでの分散方法として、家庭用ミキサー（容量約2 ℓ ）や大型ミキサー（容量約6 ℓ ）を使い、乱流が十分に起こる状態で行ったが、強い凝集には短時間での分散はしにくい。今後、大量の釉薬について、分散の方法を検討する必要がある。超音波利用なども考えられる。また、篩を使うことは大きな粒子を取り除いたり、泥漿にせん断力を与えることにもなり重要な工程である。

以上のように、短時間で手軽にできる釉薬調合には原料の粒径の管理や分散方法の検討などが必要である。しかしながら昔の泥漿あわせの時代と今日の管理技術の組み合わせによって解決できるものと考えられ、引き続き課題のひとつとして研究していくつもりである。

湿式プレス成型用樹脂型の試み

— 樹脂枠を用いた型 —

川澄 一司

要 旨 樹脂型の応用研究の一環として、今年度は金枠を用いた樹脂型の問題を解決するために、樹脂枠を用いた湿式プレス成型用樹脂型を試作し、耐久試験を実施した。多孔質エポキシ樹脂型の作成方法については参考文献を参照されたい。

1 材 料

多孔質エポキシ樹脂及びガラスビーズ充填材、炭素繊維で強化した型枠用エポキシ樹脂、型枠用紙管およびビニールテープ、配管用チューブ、金具一式

2 作成方法

概念図を参照のこと。

3 耐久試験

樹脂枠を用いた湿式プレス用樹脂型を用い、信楽町内の製陶業者において実際に生寸法一辺230ミリメートル、高さ70ミリメートルの布目模様の入った角鉢を成形し耐久試験を実施した。多孔質樹脂型本体を作成した際に樹脂に気泡を巻き込んでしまったため、布目模様の一部が摩耗してしまったが、数百回の成形試験の終了後も樹脂枠には破損等の異常はまったく見られなかった。

4 効 果

4. 1 従来の湿式プレス成形用の型は金枠を用いていたため非常に重く、型の取り付け、取り外し作業を一人で行うことが困難であった。しかし樹脂枠を用いたことにより軽量となり、型の取り付け、取り外し作業を一人で行うことが可能となった。
4. 2 金枠の中に多孔質樹脂を流し込んで作成した型は硬化時に多孔質樹脂が収縮するため金枠と樹脂の界面に隙間が生じやすかった。しかし樹脂枠を用いた型の場合は型本体を先に作り、後から枠を作成するため型

と枠の間に隙間が生じない。したがって隙間による強度の低下や、空気漏れが生じない。また、枠の樹脂が硬化時に収縮するため多孔質樹脂に圧縮応力が掛かり、型の本体が割れにくくなる。

4. 3 金枠を用いた型は鉄錆によって製品が汚れやすかった。しかし樹脂枠を用いた型は錆びないため白色度が要求される製品を成形する際に問題が生じない。
4. 4 生製品の脱型のための圧縮空気を通すチューブを型枠のすぐ近くに配管することができるので、型が全体的に小型になる。
4. 5 金枠を用いた樹脂型は鉄と樹脂という異素材を用いているため廃棄処分が困難であった。しかし樹脂枠を用いた樹脂型は再生こそ困難ではあるものの廃棄しやすい。
4. 6 金枠を鉄工所に発注すると上型と下型の枠の合計が数万円単位の金額となる。しかし原料費にかぎっていうならば樹脂枠は樹脂と紙管の値段のみであるためさほど高価ではない。

5 今後の課題

5. 1 エポキシ樹脂を用いた型枠は曲げ強度は高いものの靱性に乏しいため割れるおそれがないとはいえない。靱性が高く、しかも型本体の樹脂との接着性が高い樹脂の試験をする余地がある。
5. 2 湿式プレス成形用の型ではなく、ローラー

マシン成形用樹脂型にも樹脂枠を応用したい。

謝 辞

本研究を実施するにあたり（株）丸十製陶、（株）アイ・エヌ・テクニカルラボ、（株）森山商会、日本紙管工業（株）にご協力をいただきました。この場を借りて感謝いたします。

文 献

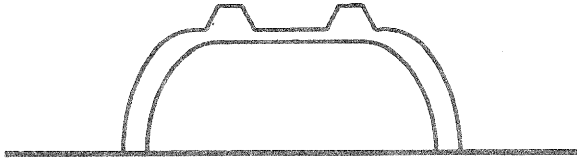
中島孝 宮代雅夫 中村吉紀
“製造技術の省力化・自動化の研究”
滋賀県立信楽窯業試験場 平成3年度業務報告
(1992)

川澄一司 “機械ろくろ成形用樹脂型の試み”
滋賀県立信楽窯業試験場 平成5年度業務報告
(1994)

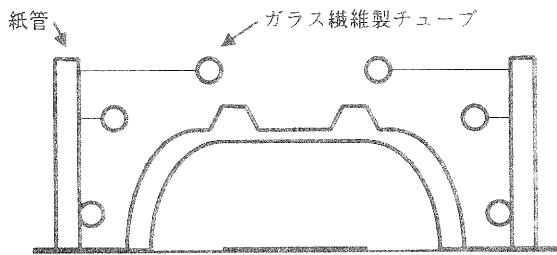
川澄一司 “陶磁器成形用樹脂型の試み”
滋賀県立信楽窯業試験場 平成6年度業務報告
(1995)

作成方法の概念図（断面）

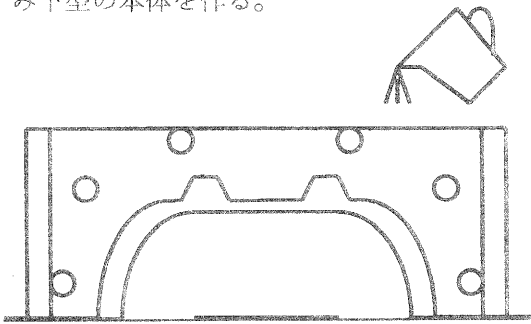
1. 粘土で作成した原型をウレタンゴムに置換し、実際に使う原型を作る。



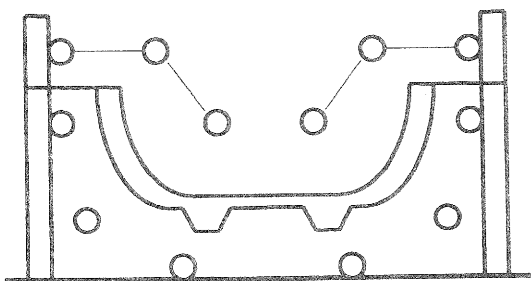
2. 内面に離型性を高めるためにビニールを貼った紙管の型枠から、生製品の脱型のための圧縮空気を通すガラス繊維性チューブを配管する。



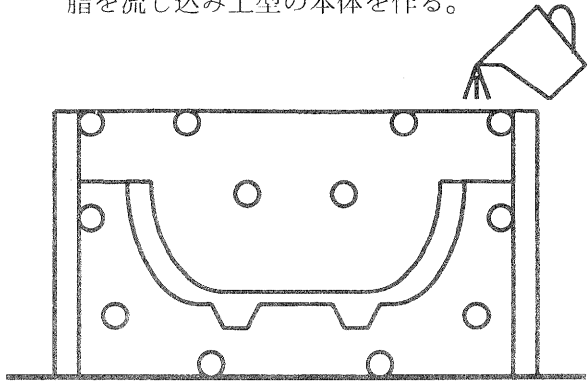
3. 原型と型枠の間に多孔質エポキシ樹脂を流し込み下型の本体を作る。



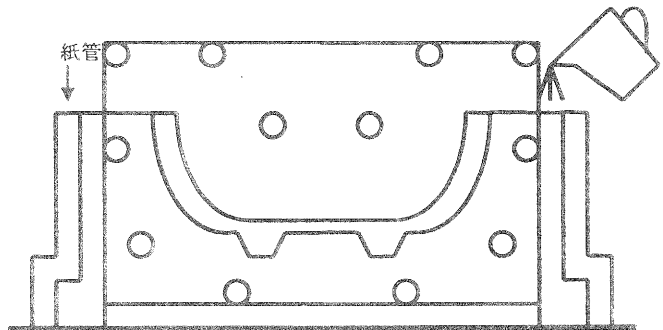
4. 上型の配管をする。



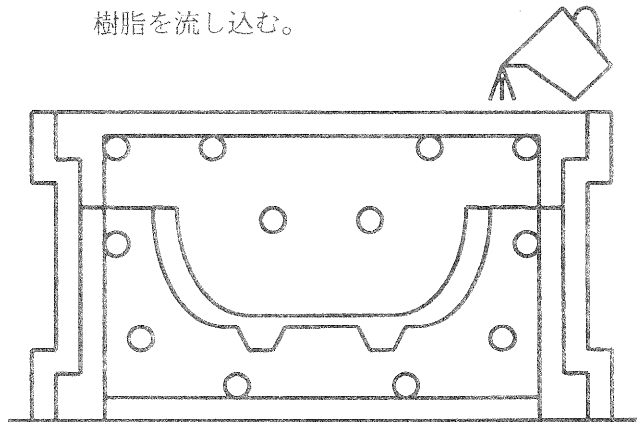
5. 原型および下型と紙管の間に多孔質エポキシ樹脂を流し込み上型の本体を作る。



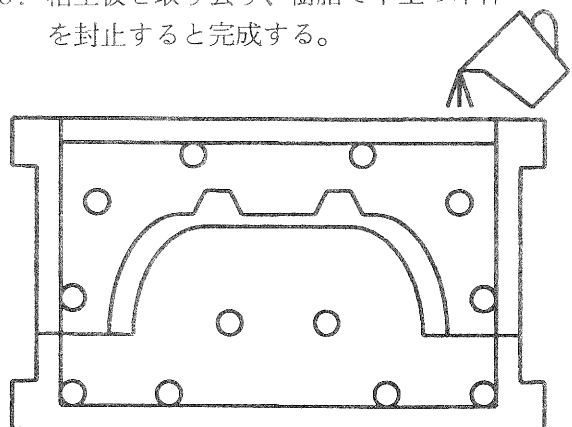
6. 粘土板の上に型の本体を乗せ、型と紙管の型枠の間に下型の型枠の樹脂を流し込む。



7. 上型と紙管の型枠の間に上型の型枠の樹脂を流し込む。



8. 粘土板を取り去り、樹脂で下型の本体を封止すると完成する。



低粘土質素地の焼結特性

(地域産原料の活用研究)

横井川正美* 福村 哲**

要 旨 近年、陶磁器業界では良質粘土質原料の資源の枯渇化が懸念されている。この対策として、新規鉱山の開発、外国原料の使用、低品位原料の精製などがあるが、粘土を使わない、あるいは減らすというのも一つの方向である。幸い、本県南部地域にはアプライト（珪長石）や蛙目粘土の水ひ砂などの非可塑性原料は豊富にあり、成形方法は限定されるものの、これらの原料を主体とした素地には新しい素材感も期待できる。本研究は、従来成形性が劣るため、あまり研究されなかった低粘土質組成の素地を中心にその焼結特性を検討したものである。

1 はじめに

従来から、信楽焼の素地は木節粘土や蛙目粘土などを水ひせず、そのまま湿式または乾式で粉碎することにより製造されてきた。しかしながら、最近では原土の中の粘土量が減少傾向であるため、その対策として三郷山地区のボーリング調査やその水ひ試験などが行われた¹⁾。その中で、筆者が注目したのは不要となる水ひ砂である。ここの蛙目粘土の水ひ砂は非常に長石が多いのが特徴である。以前に、アプライト（珪長石）を単独で微粉碎して鑄込み成形した²⁾が、この水ひ砂はさらに有利な点（鉄の含有量が少ないことや K_2O/Na_2O が大きい）が多いことから良い特性が期待できる。ただ、処理するフルイ目により、珪石と長石の比が変わる（粗粒で珪石リッチ、微粒で長石リッチ）ので、ここではアプライト—珪石系を中心に粘土の含有量が少ない組成について試験し、その水ひ砂を利用するための基礎データを得た。

2 実験方法

2.1 出発原料

アプライトは畑長石粉碎品（新陶産業MK-H、50%径約 $6\mu m$ ）、珪石は福島珪石、粘土は本山木節、水ひ砂は三郷山蛙目粘土 $125\mu m$ ふるい上（以下三郷山砂と記述する）を用いた。なお、珪石および三郷山砂はアトライトで50%径を $3\mu m$ 程度に粉碎した。それぞれの化学分析値を表1に示す。

*信楽窯業試験場 研究開発係

**信楽窯業試験場 指導係

表1 出発原料の化学分析値

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | lg.loss |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|---------|
| 畑長石 | 77.3 | 12.8 | 0.15 | 0.03 | 0.40 | 0.00 | 4.63 | 3.56 | 0.51 |
| 福島珪石 | 99.6 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.16 |
| 本山木節 | 49.8 | 33.4 | 1.39 | 0.95 | 0.06 | 0.36 | 0.83 | 0.06 | 12.7 |
| 三郷山砂 | 84.1 | 8.63 | 0.08 | 0.03 | 0.25 | 0.00 | 5.17 | 1.17 | 0.30 |

2.2 調合割合

調合割合は表2に示す。畑長石—福島珪石—本山木節系でいずれも粘土の含有量が非常に少ない特殊な領域である。参考のために、三郷山砂単独についても試験を行った。

表2 調合割合

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ | ⑩ |
|------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| 畑長石 | 100 | 80 | 60 | 40 | 88 | 68 | 48 | 76 | 56 | — |
| 福島珪石 | 0 | 20 | 40 | 60 | 0 | 20 | 40 | 0 | 20 | — |
| 本山木節 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12 | 12 | 12 | 24 | 24 | — |
| 三郷山砂 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 100 |

2.3 試験体作製方法と焼成方法

表2の調合物300g、水（out32~35%）、解膠剤0.5%（中京油脂製D-305）をアルミナの玉石の入ったポリ広口ビンに入れ、1時間回転させた。調合①~⑤および⑩には有機バインダー（中京油脂製WE-518）を1%添加し、さらに10分間回転させた。得られた泥しょうは40mm角のプラスチック製の容器に入れ、風乾させて試験体を得た。

焼成は、酸化焼成については電気炉、還元焼成についてはガス窯を用いた。焼成温度は酸化焼成では1000℃まで200℃/h、1000℃から最高温度までを100℃/hとし、最高温度で30分間保持した。還元焼成の焼成時間は6~8時間程度であり、還元は900

℃から入り、そのCO濃度は2～3%とした。

2.4 評価方法

焼結状態を評価する試験として、かさ比重と吸水率を用いた。方法は、JIS C-2141の基づいたアルキメデス法および3時間煮沸吸水率である。

3 結果と考察

3.1 調合範囲の鉱物組成の考察

調合割合だけでは具体的な鉱物組成がわからないので、簡易なノルム計算法（下記参照）でそれぞれの鉱物組成を求め、三角座標にプロットしたのが図1である。

簡易ノルム計算法

カリ長石① = $K_2O / 0.1692$

ソーダ長石② = $Na_2O / 0.1182$

灰長石③ = $CaO / 0.2016$

粘土④ = $(Al_2O_3 - ① \times 0.1831 - ② \times 0.1944 - ③ \times 0.3664) / 0.3949$

珪石⑤ = $SiO_2 - ① \times 0.6477 - ② \times 0.6874 - ③ \times 0.432 - ④ \times 0.4655$

長石⑥ = ① + ② + ③ その他⑦ = $100 - (④ + ⑤ + ⑥)$

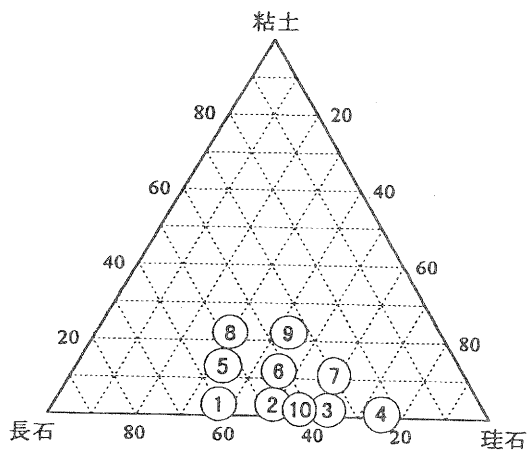
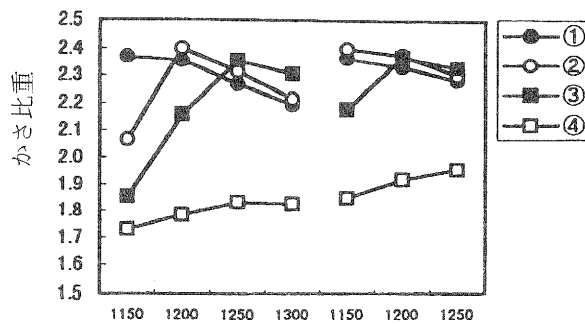


図1 調合物の鉱物組成

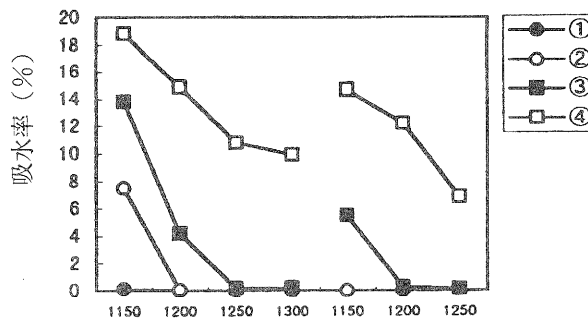
3.2 木節を含まない系(調合①～④および⑩)

この系のかさ比重、吸水率を図2.1、2.2、3.1、3.2に示す。各調合でかさ比重が最大でかつ吸水率が0%付近なる温度は、酸化焼成の場合では①が1150℃、②と⑩が1200℃、③が1250℃となるが、④については1300℃でも焼結しない。還元焼成では④を除き、それぞれ約50℃低下する。④がこの温度でも焼

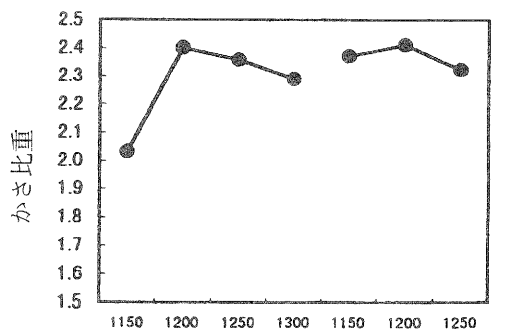
結しないのは、長石比率が24%と③の36%と比べると低く、マトリックスが長石ガラスで埋まらないためと思われる。



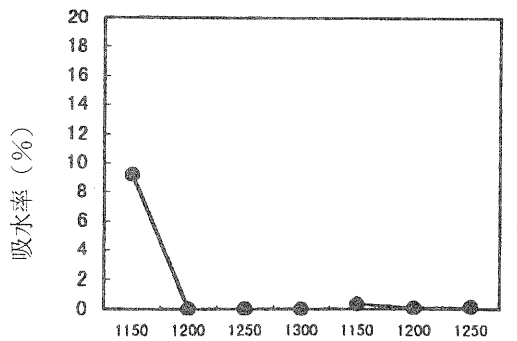
焼成条件(左:酸化 右:還元)℃
図2.1 木節なし系のかさ比重



焼成条件(左:酸化 右:還元)℃
図3.1 木節なし系の吸水率



焼成条件(左:酸化 右:還元)℃
図2.2 三郷山砂のかさ比重



焼成条件(左:酸化 右:還元)℃
図3.2 三郷山砂の吸水率

3.3 木節を12%含有する系（調合⑤～⑦）

この系のかさ比重、吸水率は図2.3、図3.3に示す。この系はアプライトを本山木節で置換した調合であるが、全体に焼結温度が低くなる傾向があり、過焼によるかさ比重の低下も粘土質原料を含まない前述の系より著しい。

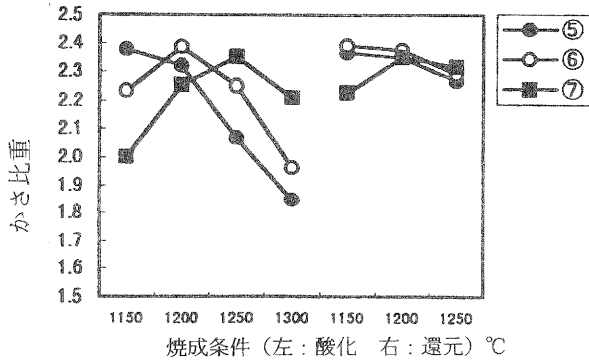


図2.3 木節12%系のかさ比重

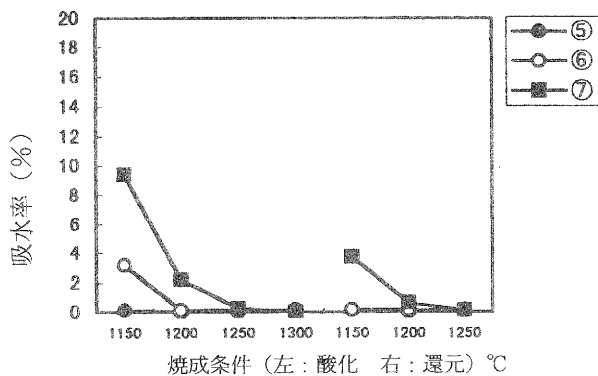


図3.3 木節12%系の吸水率

3.4 木節を24%含有する系（調合⑧、⑨）

この系のかさ比重、吸水率は図2.4、図3.4に示す。調合⑧のノルム計算値は長石47%、粘土20%、珪石30%であるが1300℃での比重の低下が著しい。これは、比較的長石（Flux）の多い領域であり、粘土質原料からの Al_2O_3 分が供給により、 $SiO_2-Al_2O_3-Flux$ 系の発泡しやすい領域に入ったためと思われる。

4 まとめ

本研究では、アプライトを主体とした低粘土質素地および三郷山砂の単独素地の焼結特性を検討した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 低粘土質領域（粘土含有量20%以下）では、粘土が少ないほど過焼によるかさ比重の低下が

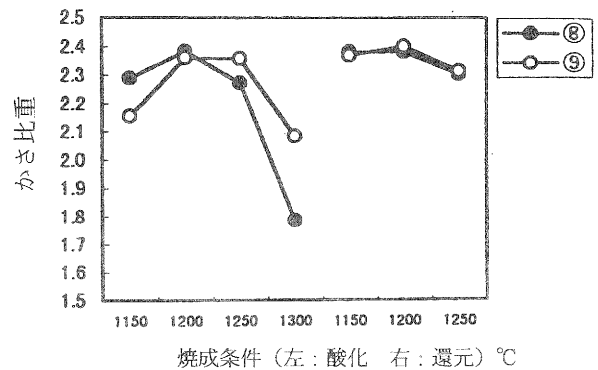


図2.4 木節24%系のかさ比重

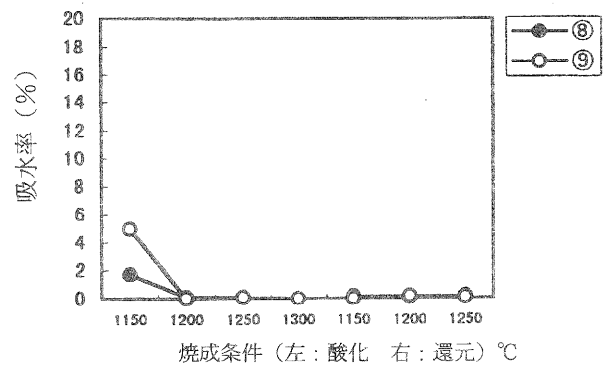


図3.4 木節24%系の吸水率

少なく、焼成幅が広い。

- (2) 粘土質原料を加えない系では、長石含有量が36%と24%の素地の間で焼結特性に大きな差があった。
- (3) 三郷山砂を用いた素地は、アプライトに比べ、鉄分が少なく（0.1%以下）、酸化焼成でも焼成体は乳濁したガラスのようで透光性にも優れていた。

アプライトや蛙目粘土の水ひ砂のような非可塑性原料でも微粉碎すれば、鋳込み泥しようを作製することは可能で生産性も良好である。これらの素材は、透光性を生かした照明器具、涼感のある食器、置物、花瓶等への利用が可能と思われる。

文献

- 1) 非金属鉱物資源対策委員会：「滋賀県信楽町耐火粘土の合理的開発に向けて」（1997）
- 2) 横井川正美：信楽窯業試験場業務報告，12-14（1989）
- 3) 横井川正美：信楽窯業試験場業務報告，44-47（1991）

カリ長石の結晶系と県南部の長石資源 (地域産原料の活用研究)

横井川 正美*

要 旨 窯業原料として重要な位置を占める長石原料に含まれるカリ長石の結晶系について、その判別法を整理し、さらに滋賀県南部地域の長石資源（アプライト）の結晶系がどのような状態であるかについて検討した。

1 はじめに

長石は、ごく一般的な造岩鉱物であり、窯業原料としても釉薬や素地に広く用いられる。普通は、○長石というように産地名が付加され、その銘柄でその特徴がイメージできる。また、外観や成因からペグマタイト長石、砂婆（藻珪）、アプライトと呼ばれることも多い。原料メーカーのカタログなどでは、カリ系、ソーダ系とさらに簡略化させている。

陶芸作家が、よく特定の長石にこだわるのは経験的に長石質原料の違いを知っているからであるが、いったい何が違うのであろうか。筆者は、粒度、化学組成、鉱物組成の3要素とし、その違いを分析することで評価している。

長石の組成は、カリ長石-ソーダ長石-灰長石の3成分で考えるのが普通であるが、一般的な長石質原料はCaO成分が少なく、石英を多く含むのでカリ長石-ソーダ長石-珪石の3成分系で考えてよい。蛍光X線装置の発達で迅速かつ精度の良い化学分析値が得られるようになったので、これらの割合はノルム計算から容易に求められる。

問題となるのは、長石の結晶構造である。偏光顕微鏡で結晶形を調べる方法もあるが、現在ではX線回折装置の回折チャートから同定するのが主流である。ただ、その回折チャートは、カリ長石、ソーダ長石の共存だけでなく、同質多像の問題もあるため、少々複雑である。特に、カリ長石は微斜長石、正長石、ハリ長石など多数の多形が存在し、熱履歴、変形、水などの触媒の存在などにより、単斜晶系の正長石から三斜晶系の微斜長石への転移が進行する。正長石から微斜長石への転移の進行度を三斜度と定義し、岩石の熱的・構造的歴史を調べた文献も多い。

1), 2), 3), 4), 5)

また、長石を利用する立場から、結晶系の違いが

論じられることは比較的少ないが、長石を主原料とする釉薬分野では亀甲貫入釉や油滴天目釉など見られる。^{6), 7)}

このようなことから、カリ長石の結晶系を知ること、岩石の起源などの研究だけでなく、窯業原料として利用するうえでも重要なことであることがわかる。

そこで、その判別法について再考し、過去に詳しく調べられていない県南部の鉱石についてその結晶系を調べた。

2 X線回折によるカリ長石の結晶系の同定

2.1 JCPDS (ASTM) カードと比較する

最近では、膨大な数のデータもCD-ROMに収録されているため、コンピュータに既知の条件を入力するだけで素早く化合物の結晶系が検索できるようになった。ただ、長石は表1のように数多く種類が

表1. 長石グループのJCPDSカード⁸⁾

| Orthoclase subgroup | | |
|--------------------------------------|---------|---|
| Anorthoclase, disordered | 9-478 | (Na,K)(Si ₃ Al)O ₈ |
| Budding tonite | 17-517 | (NH ₄)AlSi ₃ O ₈ ·0.5H ₂ O |
| Celsian, syn | 38-1450 | BaAl ₂ Si ₂ O ₈ |
| Microcline, intermediate | 19-932 | KAlSi ₃ O ₈ |
| Microcline, ordered | 19-926 | KAlSi ₃ O ₈ |
| Orthoclase | 31-966 | KAlSi ₃ O ₈ |
| Orthoclase, barian | 19-2 | (K,Ba,Na)(Si,Al) ₃ O ₈ |
| Orthoclase, barian | 19-3 | (K,Ba)(Si,Al) ₃ O ₈ |
| Sanidine | 19-1227 | (K,Na)(Si ₃ Al)O ₈ |
| Sanidine, disordered | 25-618 | K(Si ₃ Al)O ₈ |
| Sanidine, potassian, disordered, syn | 19-357 | (Na,K)(Si ₃ Al)O ₈ |
| Plagioclase subgroup | | |
| Albite, calcian, disordered, syn | 9-456 | (Na,Ca)(Si,Al) ₃ O ₈ |
| Albite, calcian, ordered | 41-1480 | (Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈ |
| Albite disordered | 10-393 | Na(Si ₃ Al)O ₈ |
| Albite, ordered | 9-466 | NaAlSi ₃ O ₈ |
| Albite, orderd | 19-1184 | NaAlSi ₃ O ₈ |
| Anorthite, ordered | 41-1486 | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ |
| Anorthite, sodian, disordered | 41-1481 | (Ca,Na)(Si,Al) ₃ O ₈ |
| Anorthite, sodian, intermediate | 18-1202 | (Ca,Na)(Si,Al) ₃ O ₈ |
| Anorthite, sodian, ordered | 9-465 | (Ca,Na)(Al,Si) ₃ Si ₂ O ₈ |
| Anorthite, sodian, ordered | 20-528 | (Ca,Na)(Al,Si) ₂ Si ₂ O ₈ |
| Reedmergnerite | 18-1201 | NaBSi ₃ O ₈ |

*信楽窯業試験場 研究開発係

あるため、同定が難しい。

カリ長石に関連する重要なカードは、正長石31-966、中間微斜長石19-932、最大微斜長石19-926である。しかし、これらのカードは測定法がFilm densitometer readingであり、Diffractometerで測定したものと強度が大きく異なるため、これらを信用し過ぎると正しい判断ができない。すなわち、上記のカードでの各結晶の最強ピークは、正長石が26.9°、中間微斜長石が27.5°、最大微斜長石が21.0°である。

筆者のデータでは、いずれも最強ピークは27.5°付近であり、他のピークはこの3分の1以上になっていない。

2.2 標準試料のX線回折チャートと比較する

この方法は、持っている試料の純度や信頼度が高いものであるならば、間違いが少ない。図1は、筆者の手元にある代表的な試料のX線回折チャートである。最上図はソーダ長石、その下の3つの図はペグマタイト系のカリ長石である。化学分析値は、表2のとおりである。

表2. 代表的な長石の化学分析値

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | I gloss |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|---------|
| CAF | 67.9 | 19.1 | 0.11 | 0.05 | 0.67 | 0.00 | 0.19 | 10.9 | 0.35 |
| CMF | 66.4 | 17.9 | 0.16 | 0.02 | 0.12 | 0.01 | 12.1 | 2.68 | 0.32 |
| INDF | 65.9 | 18.1 | 0.09 | 0.01 | 0.07 | 0.01 | 12.7 | 2.49 | 0.46 |
| COF | 66.2 | 18.4 | 0.04 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 11.0 | 3.84 | 0.15 |

筆者が長石質原料のX線チャートを見る場合、まず注目するピークは α -石英の26.6°（管球がCuの場合）である。20.8°に2次ピークがあれば、ほぼ確定できる。次に注目するのは、その右隣の27.5°と27.9°である。前者がカリ長石のピークであり、後者がソーダ長石である。他にも、雲母鉱物の8.9°やカオリン鉱物の12.3°などは重要な位置である。

一般的な窯業原料での斜長石（ソーダ-石灰系長石）は、灰長石の固溶量が少なく、ソーダ長石すなわちAlbiteである。やはり、問題となるのは表題でもあるカリ長石である。図1からこのカリ長石について考えてみる。

中国曹長石（以下CAF）は、表2からもわかるようにK₂Oの含有量が少なく、図1の回折チャートにもカリ長石のピークが現れていない。典型的な低温型アルバイトである。これに対し、中国微斜長石（以下CMF）、インド長石（以下INDF）、中国正長石（以下COF）はソーダ長石とペルト構造を

とるため、Na₂Oの含有量も多く、回折チャートもカリ長石とソーダ長石の複合したパターンとなっている。この範囲（20~33°）では α -石英は前述の2ピークのみであり、CAFのAlbite (●)のピークを除くと、それらの回折チャートにはカリ長石のピークのみが残る。

微斜長石（三斜晶系）のCMFと正長石（単斜晶系）のCOFでは明らかに回折パターンが異なる。まず、29~31°に目を向けたい。CMFは29.4°(131)と30.2°($\bar{1}$ 31)にピークが分離するのに対して、COFは29.8°のみである(131)。この差を用いた微斜長石と正長石の判別方法は2.3で示すように一般的である。他にも、その差はピーク分離とピーク位置で現れている。22~23°付近では、微斜長石が22.3°(111)と22.6°($\bar{1}$ 11)に分離するが、正長石では22.5°のみである。また、23~24°付近では、微斜長石が23.2°(130)と24.0°($\bar{1}$ 30)に対し、正長石は23.5°である。23.5°については、Albiteの(111)と重なるが、Albiteの他のピーク(22.0°と24.2°)を考えれば、COFの23.5°は正長石のものであることが容易にわかる。32~33°の付近のピークについては、微斜長石は台地状、正長石はシャープである。

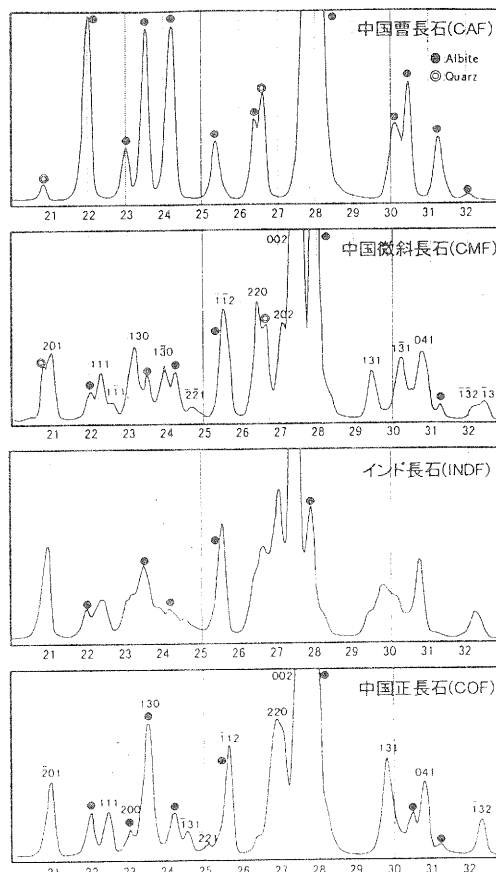


図1. 代表的な長石のX線回折図

2.3 (131) と (131) のピークから判定する

この方法は、GOLDSMITH & LAVES(1954)がこの間隔の違いでカリ長石の三斜度が定義できることを示して以来、岩石の生成条件示す指標として、地質学者の間で広く用いられている。その式は三斜度 $\Delta = 12.5 \times [d(131) - d(\bar{131})]$ である。

また、正長石と微斜長石の間にも中間的な三斜度を持ったRD長石(色々な程度のAl-Si秩序度をもった微少なドメインの集合よりなり、ブロードな回折パターンをもつカリ長石)の存在も報告されている。すなわち、カリ長石の結晶系の議論は、単に微斜長石か正長石ではなく、中間的なものや両者の共存も含めて考えなければならない。このことは、INDFの回折パターンがCMFやCOFと異なることからわかる。

図2は正長石と微斜長石の間を5つのタイプに分類した例である。²⁾

- Type Iは(131)にシャープなピークをもつ(正長石)
- Type IIはそのピークがブロードなもの((131)にピークをもつRD長石)
- Type IIIは台地状のピークをもつもの(RD長石)
- Type IVは台地状ピークにはっきり(131)と(131)のピークをもつもの((131)と(131)にピークをもつRD長石)
- Type Vは(131)と(131)の2つのみのもの(微斜長石)

* RD長石とはRandomly disordered feldsparの略である。

この分類では筆者が示したCMFはType V、INDFはType III、COFはType Iとなる。

2.4 (060) と (204) のピーク位置の関係をプロットする

この方法は、WRIGHT(1968)が発表し、正路や金岡らによって解説されている。すなわち、(060)と(204)の関係をプロットすると図3のようにきれいに微斜長石、正長石、ハリ長石の3つの系列に分かれるというものである。この方法に用いれば、2.3の方法では値が0となり、区別できない正長石とハリ長石が容易にわかる。(点線は後述の図5の位置)

さらに、正路はこの図から構造パラメータ η を次式のように定義した。⁹⁾

$$\eta = 6.68 \times 2\theta(060) - 7.44 \times 2\theta(204) + 99.182$$

この η の値が約2.5で最大微斜長石-低温曹長石

系列、約0で正長石系列、約-1.5で高温型ハリ長石-高温曹長石としている。また、金岡は1050°Cで焼してからX線回折を行っている。¹⁰⁾これは、カリソーダの固溶により、回折線が減らすことができるのと、(201)のピークの変化でカリ長石とソーダ長石の比がわかるなどの利点がある。この場合は(060)も(204)も高角度側へシフトし、 η 値は変化しない。

図1に示した各カリ長石の η 値は、CMFが2.5、INDFが2.0、COFが0.8であった。

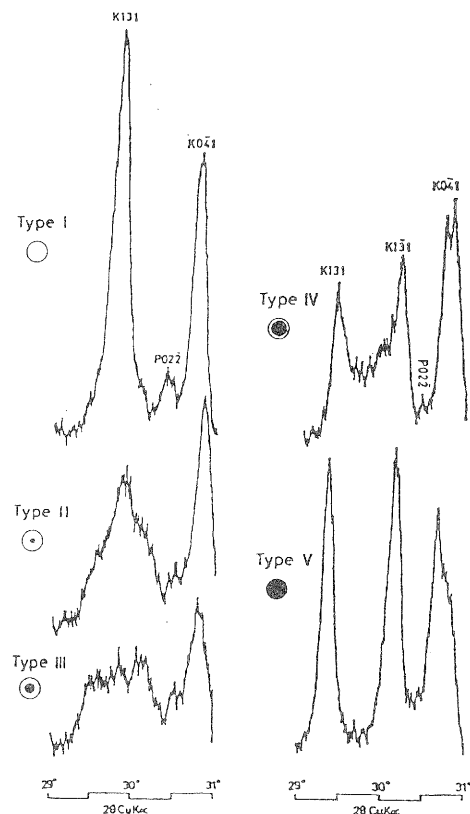


図2. カリ長石の29~31°のパターン(5タイプ)²⁾

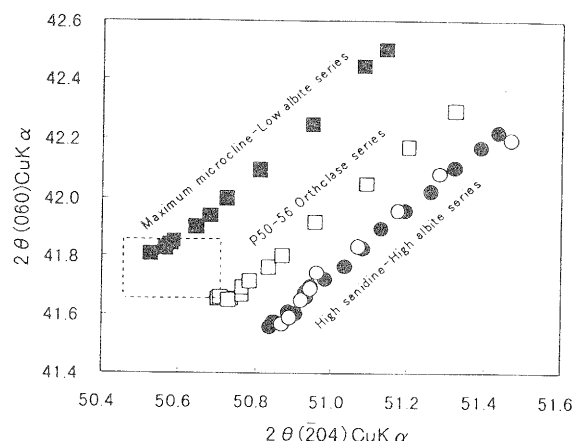


図3. WRIGHTのカリ長石判別図^{9), 10)}

3 県南部の長石資源中のカリ長石

3.1 県南部の地質と長石鉱山

滋賀県南部地域には花崗岩が広く分布しており、長石資源（アプライト）はその中から産出する。

この花崗岩は最近では2つに分類されている。すなわち、山陽苗木帯花崗岩（田上花崗岩）と領家帯新期花崗岩（信楽花崗岩）であり、前者が後者を貫くとされている。¹¹⁾ 大まかな位置関係は、田上花崗岩は信楽盆地の北部、信楽花崗岩は南東部であり、西部には中・古生層が分布している。

これらの花崗岩については、西村のカリ長石の三斜度にもとづく詳しい研究がある。⁵⁾ また、この中に散在する長石鉱山は、現在11鉱山であり、須藤は鉱床形成メカニズム、成因、外観などから、石の種類を分類した。すなわち、「細粒優白色花崗岩（アプライト）」、「交代性長石」、「変質花崗岩」に分けられるとしている。¹²⁾

ただ、鉱石に含まれるカリ長石の結晶系を論じた文献はなく、昭和60年度から3年間行われた大阪通産局の非金属鉱物資源対策事業の報告書にはX線回折のデータ（京都大学工学部資源工学教室）があるが、カリ長石はK-Feld.とのみ解析されている。¹³⁾

3.2 実験試料

各鉱山の試料には、大阪通産局から配布された当時のもの（15点）を用いた。これらの鉱石の種類を表3、化学分析値（ただし、SiO₂とAl₂O₃は小数点1桁とし、tr.は0.00とした）を表4に示す。



図3. 長石鉱山の位置

表2. 使用した鉱石の種類¹³⁾

| 鉱山名 | No | 鉱石（製品）等級名 | 採取箇所 |
|-----------|----|-------------|---------------|
| 井上長石 (IN) | 3 | 特塊製品 | 原石置場 |
| | 8 | A (低品位鉱) | 東山切羽 |
| 阿山 (AY) | 2 | 特級塊 | 4号切羽 |
| | 7 | 未利用品 (低品位鉱) | 3号切羽 (3段目) |
| 石倉 (IS) | 1 | 南郷長石塊 | 原石置場 |
| 雲井 (KM) | 1 | 小塊 (製品) | 貯鉱場 (製品置場) |
| | 2 | ソーダ (鉱石) | 4番山切羽 (中段ベンチ) |
| H産信楽 (NS) | 1 | アプライト1級 | 第2切羽 |
| 朝宮 (AS) | 1 | A・B級製品 | A切羽上・中・下段部 |
| 白水 (HK) | 1 | 釉用製品 | 釉用切羽 |
| | 6 | 未利用品 (低品位鉱) | 試薬切羽 |
| 信楽中野 (SG) | 1 | 1級 | 第1切羽 |
| 畑長石 (HT) | 1 | A級製品 | 第1・2切羽 |
| 大福 (DI) | 1 | 特選塊 | 東鉱床中央部 |
| 銭司 (ZN) | 1 | 特級 | 第1切羽 |

表3. 使用した鉱石の化学分析値¹³⁾

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | lg.loss |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|---------|
| IN3 | 67.5 | 19.5 | 0.06 | 0.01 | 0.35 | 0.02 | 3.68 | 8.43 | 0.45 |
| IN8 | 75.2 | 14.3 | 0.93 | 0.02 | 0.18 | 0.03 | 4.81 | 2.57 | 1.87 |
| AY2 | 76.9 | 13.5 | 0.14 | 0.02 | 0.50 | 0.00 | 4.60 | 3.88 | 0.41 |
| AY7 | 77.1 | 12.6 | 1.20 | 0.05 | 0.57 | 0.01 | 4.71 | 2.87 | 0.80 |
| IS1 | 67.2 | 19.2 | 0.10 | 0.00 | 0.26 | 0.01 | 6.67 | 5.88 | 0.65 |
| KM1 | 77.8 | 12.8 | 0.19 | 0.06 | 0.67 | 0.01 | 4.63 | 3.27 | 0.45 |
| KM2 | 63.9 | 22.3 | 0.54 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 5.47 | 5.14 | 2.30 |
| NS1 | 77.9 | 12.9 | 0.11 | 0.03 | 0.63 | 0.01 | 4.49 | 3.19 | 0.56 |
| AS1 | 77.5 | 13.1 | 0.21 | 0.05 | 0.52 | 0.04 | 4.46 | 3.11 | 0.85 |
| HK1 | 77.5 | 12.9 | 0.23 | 0.02 | 0.50 | 0.01 | 4.55 | 3.31 | 0.79 |
| HK6 | 78.1 | 13.5 | 0.34 | 0.04 | 0.23 | 0.07 | 5.04 | 3.13 | 0.99 |
| SG1 | 79.0 | 12.9 | 0.18 | 0.05 | 0.40 | 0.05 | 4.88 | 3.29 | 0.62 |
| HT1 | 78.7 | 12.9 | 0.17 | 0.02 | 0.30 | 0.03 | 4.92 | 3.59 | 0.43 |
| DI1 | 80.1 | 11.8 | 0.08 | 0.03 | 0.39 | 0.04 | 4.81 | 3.07 | 0.40 |
| ZN1 | 76.6 | 14.4 | 0.11 | 0.02 | 0.34 | 0.06 | 6.01 | 1.96 | 1.54 |

3.3 実験方法

試料は粉末であり、理学電機製X線回折装置 RI NT2500を用いて測定した。管球はCuで、電圧電流は、それぞれ40kV、50mAとした。なお、スキャンスピードは、(131)と(131)の測定の29~31°、(060)の40.5~42.5°、(204)の49.5~51.5°など重要なピークの測定には0.25°/minを用いた。2θの補正には、試料に含有する石英の(112)を内部標準として用いた。このピークは、JCPDSカード33-1161によると50.14°である。

3.4 結果

各試料の(060)と(204)の角度と η 値を表4に示す。なお、表には2で示したカリ長石とJCPDSカードのデータも付記した。これらの角度をWRIGHTの図上にプロットしたものが図5である。各試料の29~31°のチャートについては、図6にまとめた。

表5. (060)、(204)の角度と η 値

| 試料名 | 060 | 204 | η 値 |
|--------------------|-------|-------|----------|
| ZN-1 | 41.81 | 50.52 | 2.6 |
| AY-7 | 41.80 | 50.52 | 2.5 |
| IN-3 | 41.77 | 50.58 | 1.9 |
| KM-2 | 41.85 | 50.66 | 1.8 |
| AY-2 | 41.78 | 50.60 | 1.8 |
| NS-1 | 41.79 | 50.62 | 1.7 |
| SG-1 | 41.77 | 50.62 | 1.6 |
| IS-1 | 41.74 | 50.60 | 1.5 |
| AS-1 | 41.72 | 50.61 | 1.3 |
| HK-1 | 41.73 | 50.62 | 1.3 |
| IN-8 | 41.75 | 50.64 | 1.3 |
| HT-1 | 41.76 | 50.65 | 1.3 |
| HK-6 | 41.74 | 50.65 | 1.2 |
| KM-1 | 41.74 | 50.68 | 0.9 |
| DI-1 | 41.70 | 50.66 | 0.8 |
| CMF | 41.77 | 50.50 | 2.5 |
| INDF | 41.76 | 50.56 | 2.0 |
| COF | 41.69 | 50.66 | 0.8 |
| Mi, Max (19.926) | 41.80 | 50.52 | 2.5 |
| Mi, Int (19.932) | 41.76 | 50.61 | 1.6 |
| Orthoclase(31.966) | 41.72 | 50.64 | 1.1 |

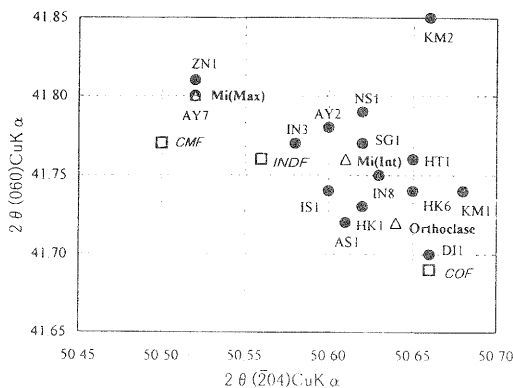


図5. 各鉍石のWRIGHT図上での位置

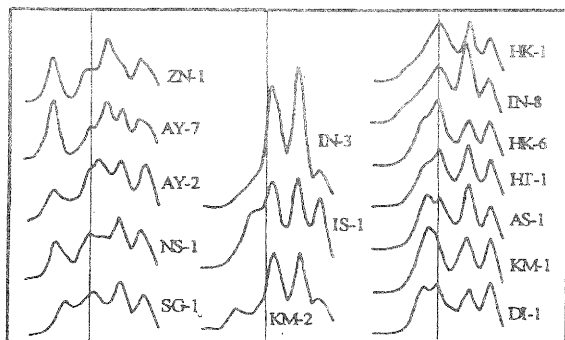


図6. 各鉍石の29~31°のパターン

4 まとめ

カリ長石の結晶系の判別法と、各長石鉍山の鉍石のX線回折チャートの検討から、以下の知見が得られた。

- (1) カリ長石の結晶系は、単に正長石が微斜長石では議論できない複雑な要素をもっている。2.3の方法は、おおよそ微斜長石系が正長石系が判断できる点で便利ではあるが、中間的な試料の(131)と(131)を精度よく求め、三斜度を計算することは難しい。2.4の方法は、多くの試料が正長石と微斜長石の中間位置するため、これのみで判別することは困難である。むしろ、正路の示した η 値などで評価するほうがよい。
- (2) 今回用いた鉍石は、正長石から微斜長石まで種々の状態で存在する。藤吉の方法⁹⁾によれば、Type I はなく、Type II にDI-1, KM-1, AS-1, HT-1, HK-6, IN-8, HK-1, IS-1、Type III にSG-1, IN-3, Type IV にKM-2, AY-2, NS-1、Type V にZN-1, AY-7が分類される。
- (3) η 値とこの5タイプの分類には、当然のことながら相関関係があり、(131)、(131)、(060)、(204)などを総合してカリ長石の状態を評価するのがよい。
- (4) 三斜度が0と考えられている⁹⁾信楽岩体から、AY-2、AY-7、NS-1のような、微斜長石に近い(三斜度が高い)鉍石が産出している点は興味深い。

文献

- 1) 濡木輝一：地質学雑誌、第84巻、第4号、P201~213
- 2) 藤吉瞭ほか：地質学雑誌、第84巻、第7号、P359~369
- 3) 加納隆：地質学雑誌、第89巻、第7号、P375~393
- 4) 藤吉瞭ほか：地質学雑誌、第90巻、第7号、P431~440
- 5) 西村貞浩：地質学雑誌、第96巻、第2号、P133~142
- 6) 浅見薫：京都市工業試験場研究報告No.10 (1982)
- 7) 土谷徹ほか：京都市工業試験場研究報告No.11 (1983)
- 8) ICDD：Alphabetical Index(Inorganic Phases), P876
- 9) 正路徹也：鉍物学雑誌、第10巻、第6号、P413~425
- 10) 金岡繁人：中京短期大学第5回公開陶器講座陶磁器原料
- 11) 周琵琶湖花崗岩団体研究グループ：地質学雑誌、第88巻、第4号、P289~298
- 12) 須藤定久：「滋賀県南郷~信楽地区の長石資質源」(1991)
- 13) 大阪通商産業局：「滋賀県長石資源の合理的開発に向けて」(1988)

都市景観材料の研究

—情報媒体としての陶器の開発—

大谷 哲也・川澄 一司・伊藤 公一

要 旨 コンピュータグラフィックスの出力機にカッティングプロッタを用い、陶製タイル・案内板等都市景観材料の新たな加工技術を開発した。また新たな印刷技術による陶器の加飾を試みた。

1. はじめに

現在、内需拡大に伴う製品の多様化の中で、都市景観材料にも良質なものが求められている。陶器は質感と耐候性にすぐれ自由な成形・加飾が行えるという特徴をもつ。信楽焼の新分野としてこれが有望視される。陶製タイル・案内板等の都市景観材料を開発することにより、他の材料にはない良さをもつ地場産業対応型製品の多品種少量生産が可能となる。

2. 陶器素地表面の凹凸加工技術の開発

2. 1 従来技術による陶器素地表面の凹凸加工技術と問題点

- ① 手彫り、貼り付け技法（乾燥・焼成時に亀裂が発生しやすく、熟練を要する）
- ② 石膏型による湿式プレス成形（型の作成に時間とコストがかかる量産向けの技術）
- ③ 金型による半湿式プレス成形（設備が大規模であり、型の作成に時間とコストがかかる量産向けの技術）

従来技術による陶器表面の凹凸加工技術には以上の問題点があるため、都市景観材料の多品種少量生産品はアクリル、トタン板等の素材によって作られてきた。しかしアクリル、トタン板は素材感が軽薄であり耐候性に乏しい。

2. 2 新技術による陶器素地表面の凹凸加工技術

- ① カッティングプロッタにより厚紙、ゴムシート、樹脂パネル等を切断し、レリーフ型を作成する。
- ② カッティングプロッタによって切断された原型を樹脂、石膏に置換し成型用型を作成する。
- ③ カッティングプロッタにより切断されたシートをサンドブラスト用マスキングシートとして

利用し陶器のサンドブラスト加工をおこなう。

キーボード、マウス、スキャナ等によって入力された文字や絵模様はパソコンによって自由に編集され、カッティングプロッタによって出力される。これにより自硬性素地の鑄込み、案内板のサンドブラスト加工を試み、粘土型や金型なしで凹凸加工ができた。

3. 顔料の印刷技術の開発

3. 1 従来技術による顔料の印刷技術と問題点

- ① エッチング（銅版印刷）による下絵印刷（熟練した技術者・プレス機が必要）
- ② シルクスクリーンによる上絵転写印刷（設備が高価であり、製版に時間とコストがかかる量産向けの技術）

従来技術による顔料の印刷技術には以上の問題点があるため、都市景観材料の多品種少量生産にはペンキやカッティングフィルムが多く使われてきた。しかしペンキやカッティングフィルムは素材感が貧弱であり太陽光線による劣化も激しい。

3. 2 新技術による顔料の印刷技術

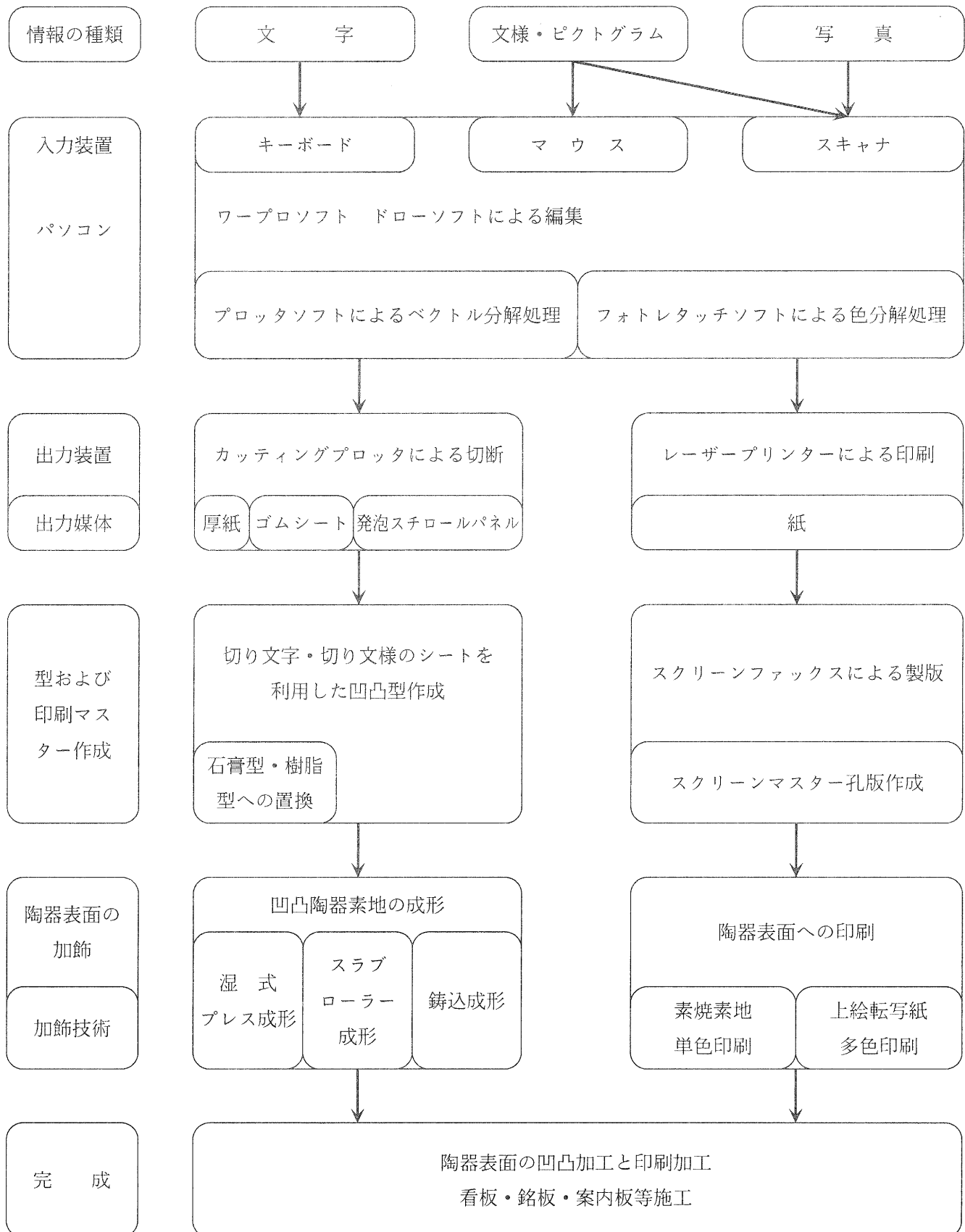
3. 2. 1 スクリーンファックス製版による素地表面への顔料直刷り

3. 2. 2 スクリーンファックス製版による上絵転写印刷

いわゆるプリントゴッコの技術を応用したものであり、製版が迅速かつ低コストであるにもかかわらず、細密な印刷が可能である。暗室が不要であるため業者も導入が容易である。

インテリア小物への装飾を試み2. の試作品とともに展示発表をおこなった。（滋賀県立信楽窯業試験場試作展 於滋賀県陶芸の森）

都市景観材料の研究



リビングウェア製品の開発研究

(住まいのエクステリア展'96)

高井 隆三 福村 哲 伊藤 公一
川口 雄司 西尾 隆臣 高畑 宏亮

○主旨

陶製エクステリア製品の新たな需要を開拓するために、平成6、7年度に引き続き、都市近郊の一般住宅の玄関や庭及び室内で使われる陶製品の試作提案を行った。

○開発テーマ：一般住宅向け陶製エクステリア、インテリア製品の開発。

○提案対象：住宅公団、建築及び造園設計事務所、信楽陶器製造業界。

○デザインコンセプト

陶器の持つ質感を活かし、また耐候性に優れるという利点を活かしながら、大型製品の新しい成形技術と水中ポンプなどの複合機器との組合せや、表面加飾への新技術を応用し新たに開発した軽量素材を活用したインテリア、エクステリア製品の試作提案を行う。

○開発品目と展示点数

1. アロマポット
あかりと香りを同時に楽しむ陶製香炉。 3点
2. ダイニングテーブル
軽量素材を使った大型テーブル。 1点
3. ビアマグ
軽量と多色練り込み技法を使った飲食器。 17点
4. インテリアテーブル

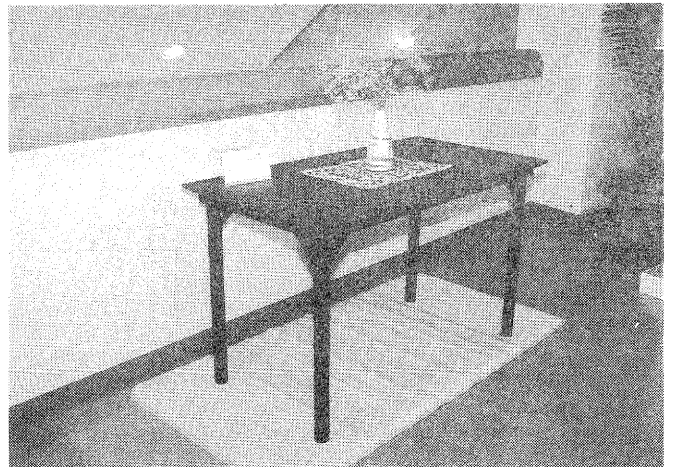
- 軽量素材によるリビングテーブル大、小。 2点
 5. ツール
 - 陶板と金属との組合せによる陶椅子。 5点
 6. 手摺り
高齢者対応の陶器製補助部材。 13点
 7. サイン陶板
カッティングプロッタを活用した案内板。 4点
 8. 傘立て
コンパクトなオブジェ調のミニ傘立て。 3点
 9. ドアストッパー
オブジェ調のユーモラスな陶製ストッパー。 4点
 10. 軽量鉢
新しく開発した軽量素材を使った植木鉢。 8点
 11. 軽量照明スタンド
軽量素材によるランプカバー。 1点
 12. かたらいの泉
循環ポンプを組み込んだ卓上ミニ噴水。 15点
 13. スイッチカバー
コンセント、スイッチ等の陶製カバー。 9点
 14. 遠赤外線コンロ
遠赤外線利用による卓上焼肉コンロ。 1点
- 計 14種類 86点

上記の試作品の他に、今回新たに開発した軽量素材についてサンプルと説明パネルを展示した。水に浮かんでいる陶器に大きな反響があり、今後の製品開発に期待が寄せられた。

1. アロマポット



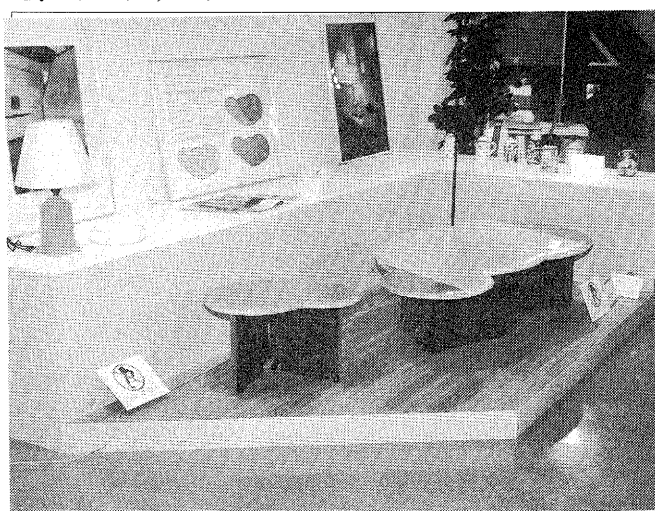
2. ダイニングテーブル



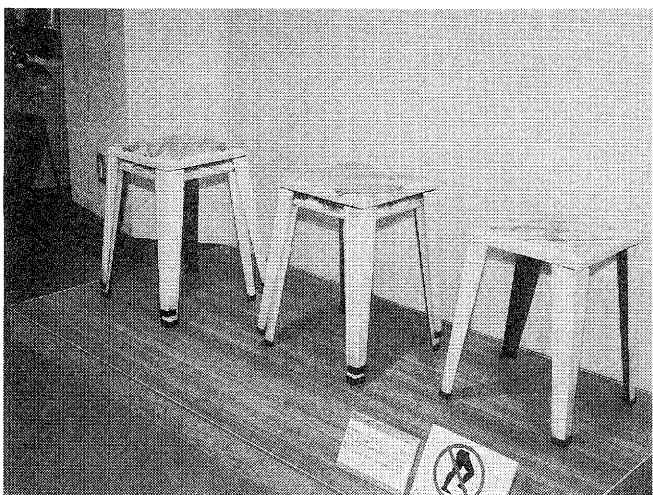
3. ビアマグ



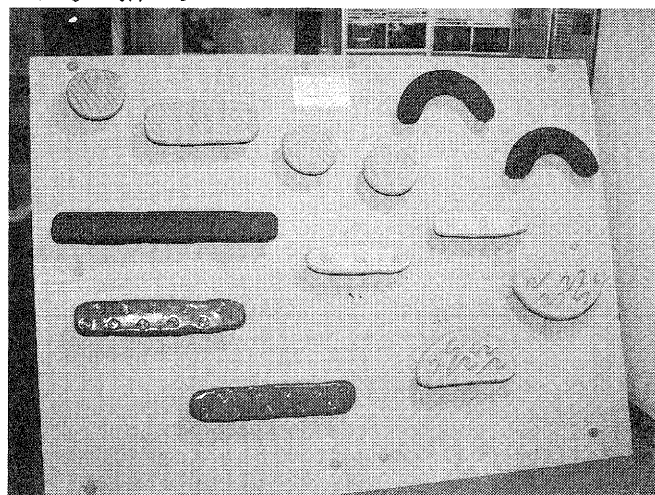
4. インテリアテーブル



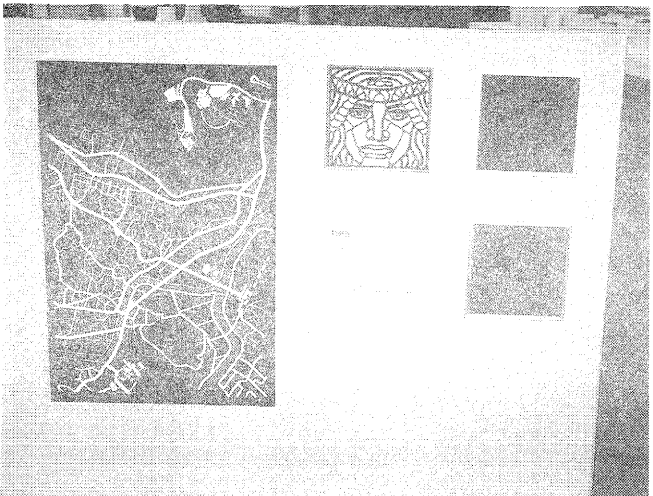
5. スツール



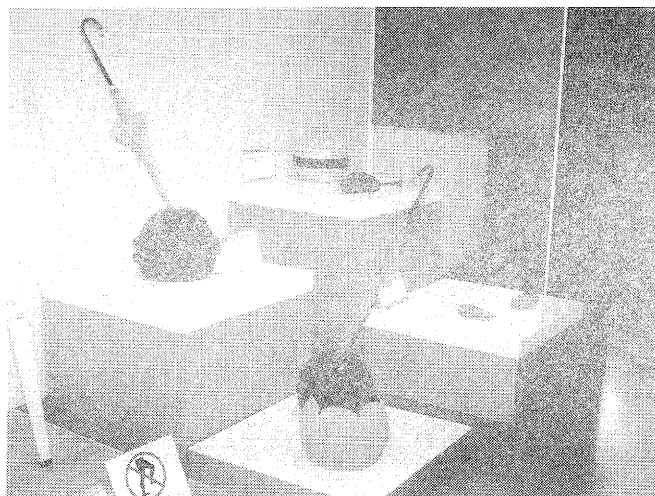
6. 手摺り



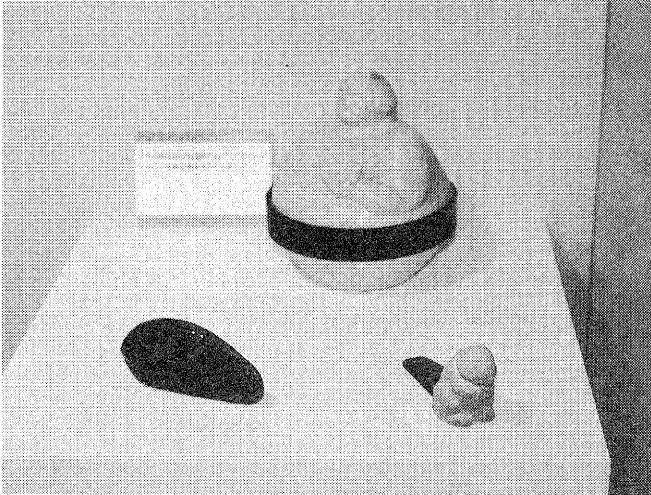
7. サイン陶板



8. 傘立て



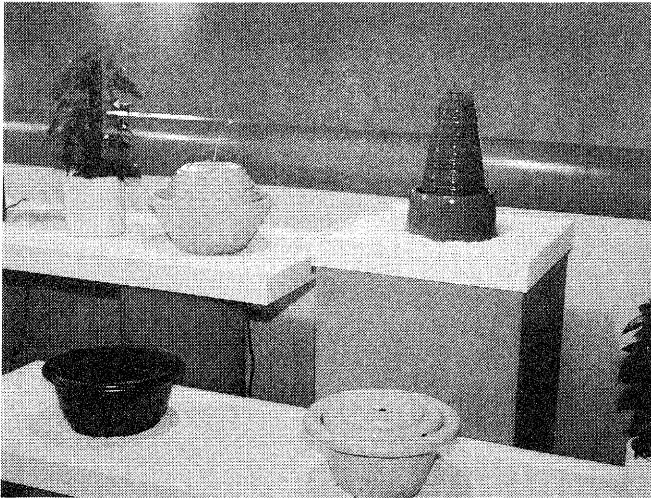
9. ドアストッパー



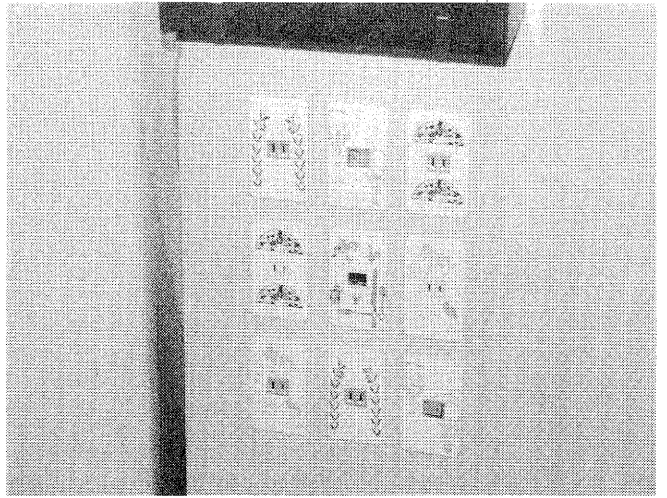
10. 軽量鉢 11. 軽量照明スタンド



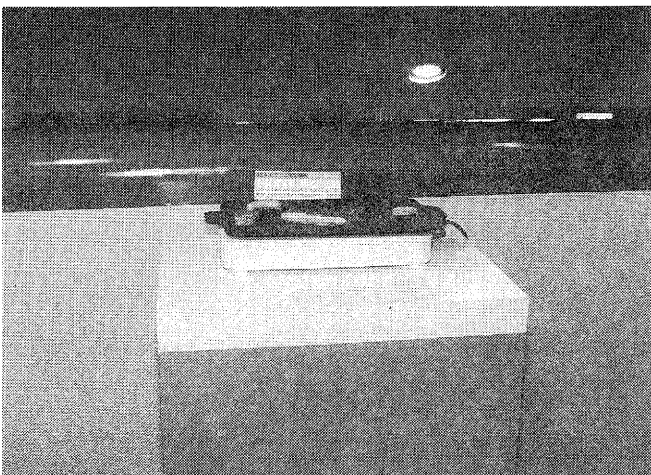
12. かたらいの泉



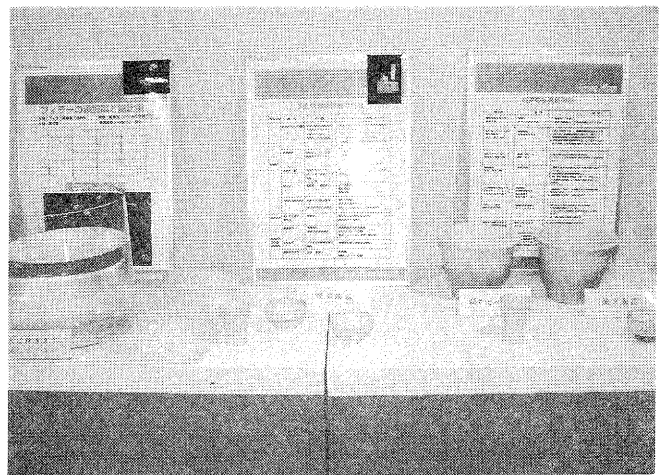
13. スイッチカバー



14. 遠赤外線コンロ



※軽量陶器体験コーナー



リビングウェア展'96 アンケート結果概況

- アンケート実施期間 平成8年7月26日～28日 3日間
- 産業展示館総入場者 12,626人
- アンケート回答者 1408人

■年 代

- ・回答者の年代は20～30代、40～50代の女性が多く、全体の40%を占める。
- ・職種では男性は会社員、自営業が多く、女性では主婦、会社員が多かった。特に主婦層が女性のなかで40%強をしめた。
- ・地域別の来場者の年代は20代から40代の近畿圏の女性が多く、次いで近畿圏の30～40代の男性、滋賀県内の20代から40代の女性が多かった。

■広 報

- ・来場者のうち70%まではマスコミによる陶器祭のPRを知って、また毎年来ているからと言う人が多く、そのなかからこの展示会を知ったと言う人が多かった。

■印 象

- ・良いとする回答が80%を占め、前回の75%を5ポイント程上回り、好印象を持たれたようである。

■品目別印象

- ・各試作品目別の集票結果によると、かたらいの泉、軽量鉢、ピアマグ、アロマポット、傘立ての順であったが時期的に涼感を呼ぶ水を扱ったものと、軽量素材の開発に高い関心を持たれたようである。



各製品別には別表のとおりであるが、年代別投票人数、投票者住居状況からこういったものが年代や、住まいのなかで好まれるのかを分析したところ、アロマポット、ダイニングテーブル、ピアマグ、インテリアテーブルなどは20代の若い人に、傘立て、軽量鉢については40～50代に人気があった。ただ、意外であったのは、手摺りが20代にアピールしたにもかかわらず50代以上の人にはあまり好まれなかったようである。また、ピアマグ、かたらいの泉、遠赤外線コンロ等は20代から40代まで広く受け入れられている。

来場者の住まいの状況は、一戸建て、マンション、アパートの順であるが、70%近い人が一戸建てに住んでいる。特に住まいの状況によって好まれるものが偏るということはないようである。

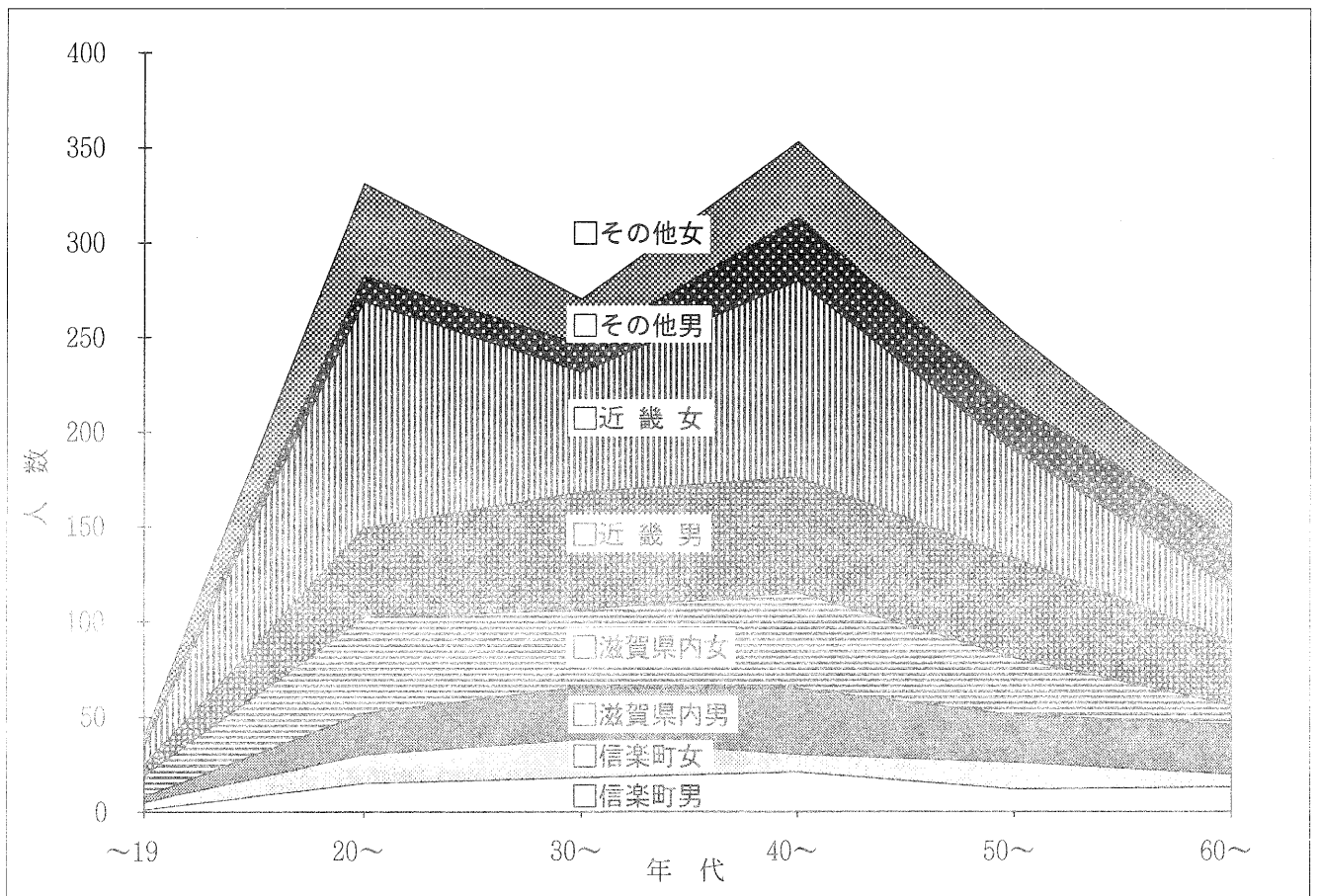
次に、今回も価格アンケートを実施したが、平均価格ではほぼ妥当な購入希望価格となっているようである。

リビングウェア展'96

アンケート集計結果

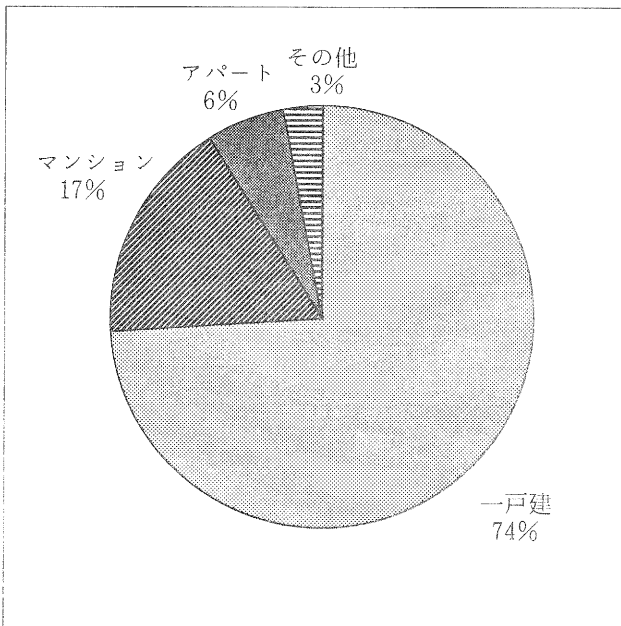
回答者の居住地及び年代、性別

| | 年代 | ～19 | 20～ | 30～ | 40～ | 50～ | 60～ | 合計 |
|---------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 信 楽 町 | 男 | 1 | 15 | 18 | 21 | 12 | 13 | 80 |
| | 女 | 4 | 15 | 20 | 9 | 14 | 7 | 69 |
| 滋 賀 県 内 | 男 | 3 | 22 | 28 | 35 | 25 | 26 | 139 |
| | 女 | 11 | 50 | 40 | 50 | 30 | 10 | 191 |
| 近 畿 | 男 | 6 | 47 | 62 | 61 | 52 | 34 | 262 |
| | 女 | 10 | 120 | 64 | 104 | 57 | 27 | 382 |
| そ の 他 | 男 | 1 | 13 | 14 | 33 | 25 | 28 | 114 |
| | 女 | 4 | 49 | 24 | 40 | 37 | 17 | 171 |
| 男 女 合 計 | | 11 | 97 | 122 | 150 | 114 | 101 | 595 |
| 女 子 合 計 | | 29 | 234 | 148 | 203 | 138 | 61 | 813 |
| 総 合 計 | | 40 | 331 | 270 | 353 | 252 | 162 | 1408 |



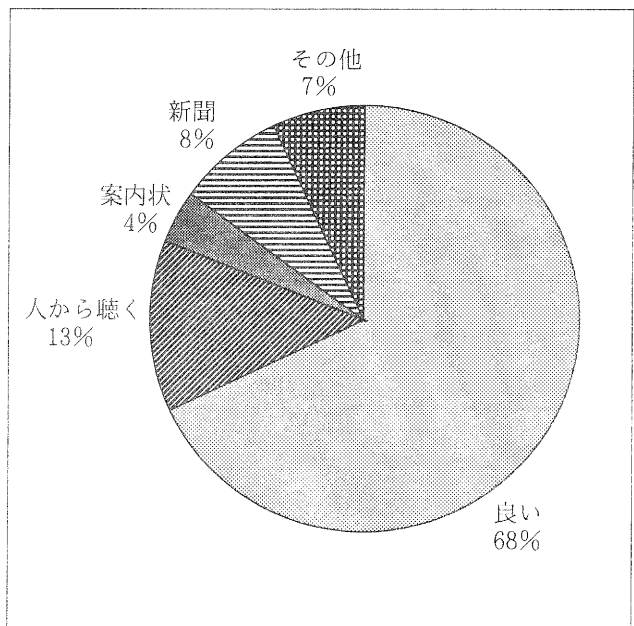
住居

| | 一戸建 | マンション | アパート | その他 | 合計 |
|----|------|-------|------|-----|------|
| 男 | 447 | 92 | 38 | 13 | 590 |
| 女 | 584 | 153 | 46 | 31 | 814 |
| 合計 | 1031 | 245 | 84 | 44 | 1404 |



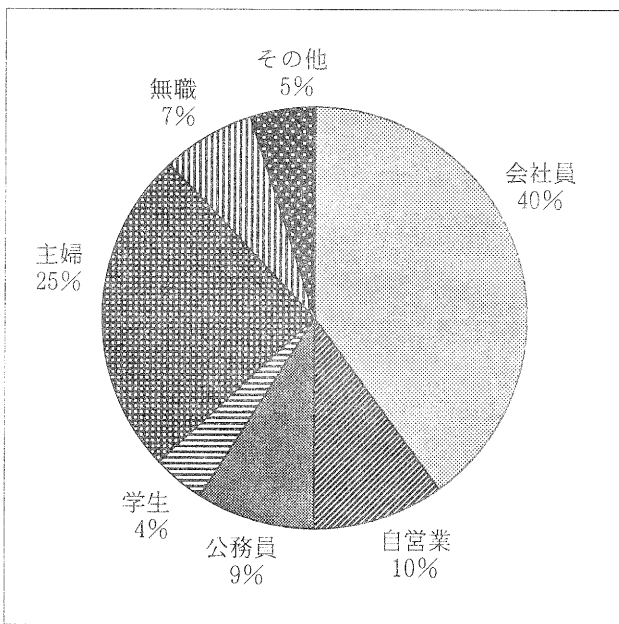
広報媒体

| | 来て知った | 人から聴く | 案内状 | 新聞 | その他 | 合計 |
|----|-------|-------|-----|-----|-----|------|
| 男 | 372 | 81 | 29 | 54 | 53 | 589 |
| 女 | 590 | 99 | 21 | 57 | 43 | 810 |
| 合計 | 262 | 180 | 50 | 111 | 96 | 1399 |



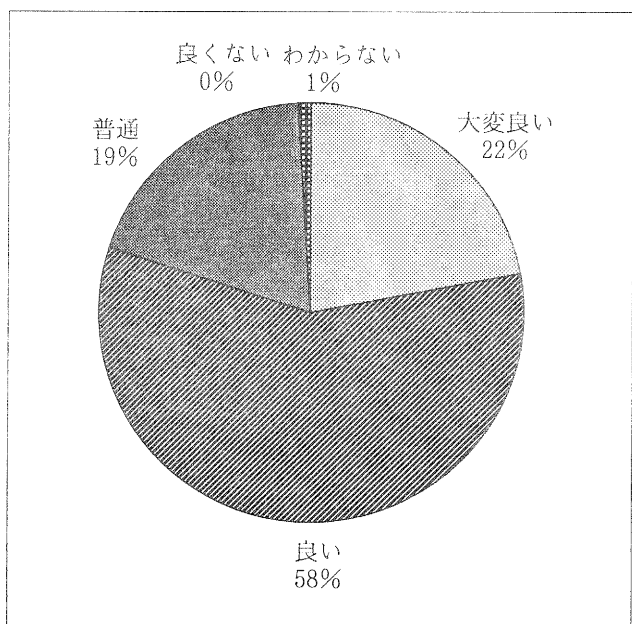
職業

| | 会社員 | 自営業 | 公務員 | 学生 | 主婦 | 無職 | その他 | 合計 |
|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|------|
| 男 | 325 | 92 | 63 | 14 | 2 | 67 | 30 | 593 |
| 女 | 235 | 42 | 66 | 41 | 351 | 34 | 40 | 809 |
| 合計 | 560 | 143 | 129 | 55 | 353 | 101 | 70 | 1403 |



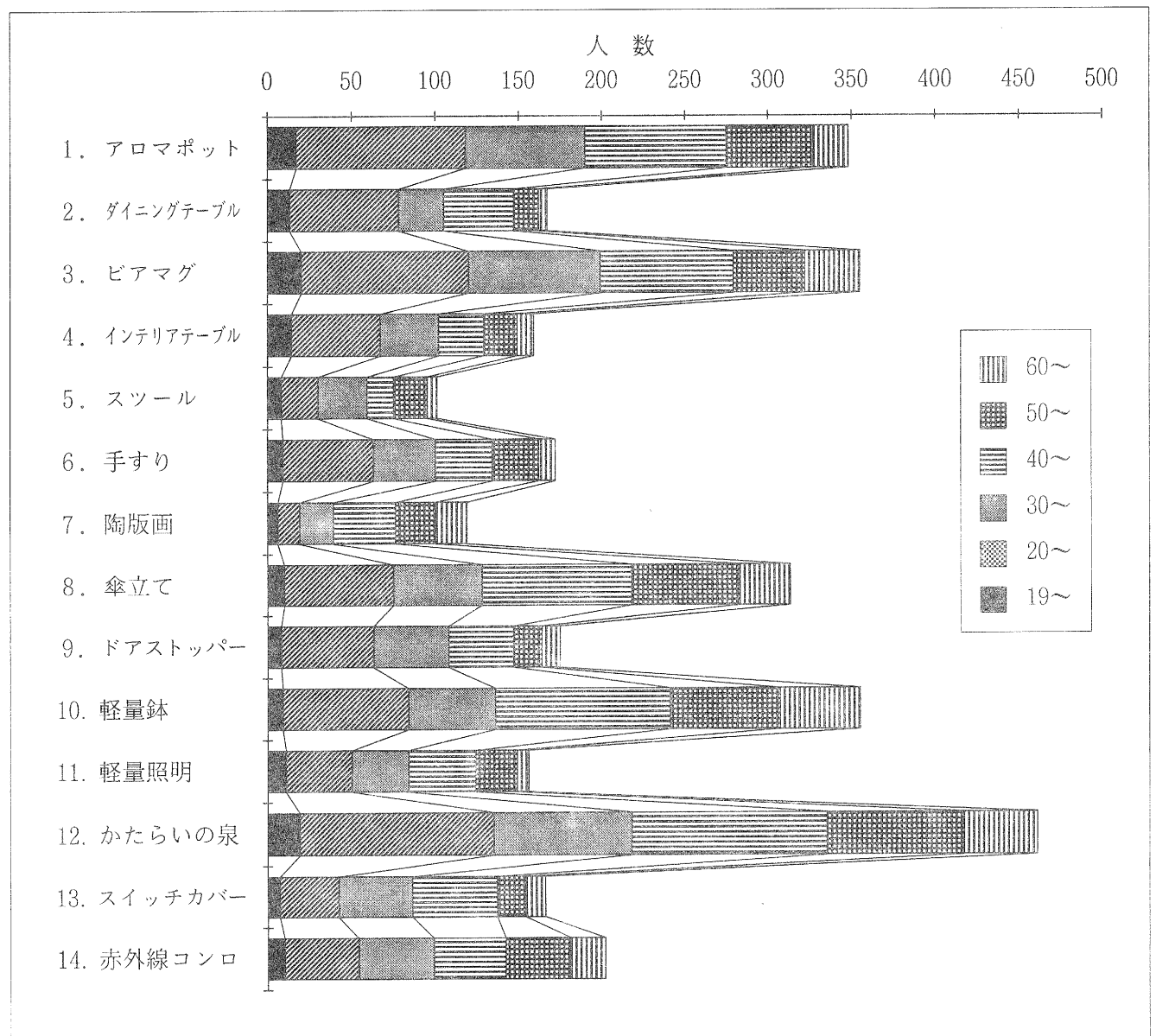
展示会について

| | 大変良い | 良い | 普通 | 良くない | わからない | 合計 |
|----|------|-----|-----|------|-------|------|
| 男 | 118 | 319 | 129 | 2 | 9 | 577 |
| 女 | 181 | 466 | 127 | 2 | 8 | 784 |
| 合計 | 299 | 785 | 256 | 4 | 17 | 1361 |



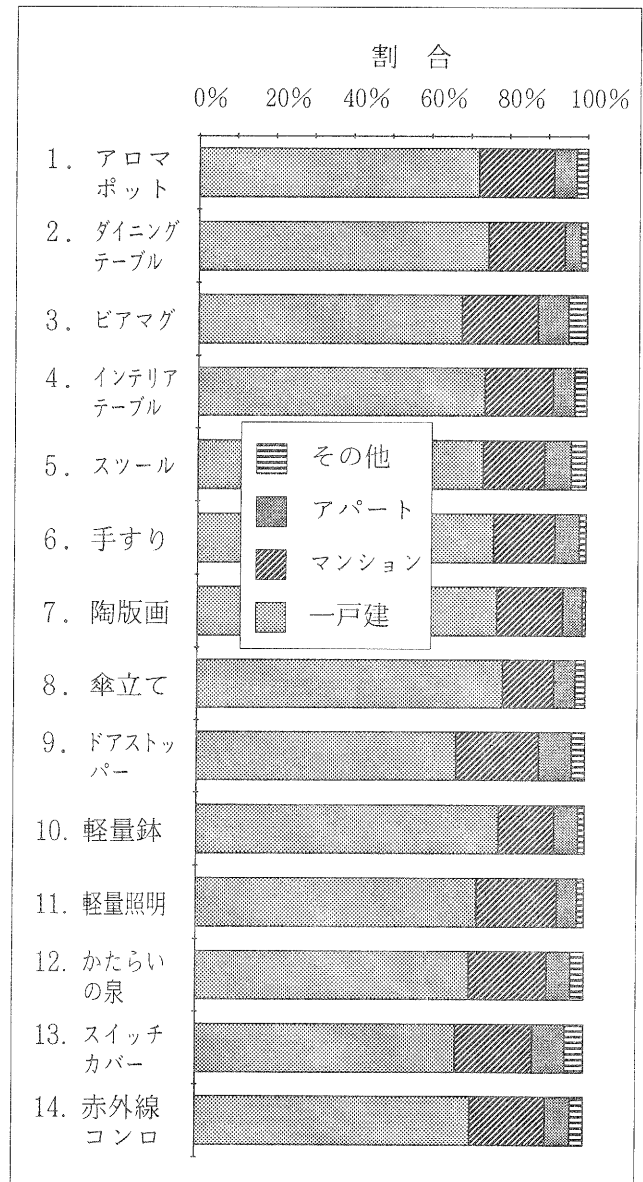
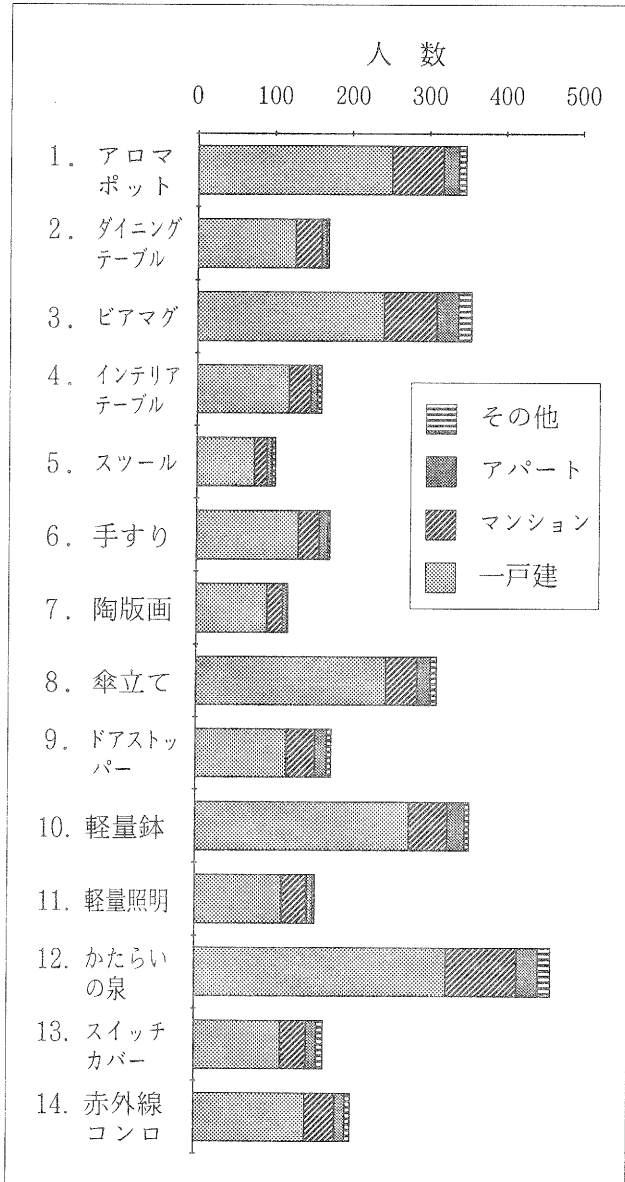
製品別各年代人数

| | ～19 | 20～ | 30～ | 40～ | 50 | 60～ | 合計 |
|--------------|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 1. アロマポット | 17 | 101 | 72 | 85 | 51 | 22 | 342 |
| 2. ダイニングテーブル | 13 | 65 | 27 | 42 | 15 | 5 | 167 |
| 3. ビアマグ | 20 | 100 | 79 | 80 | 43 | 33 | 355 |
| 4. インテリアテーブル | 14 | 53 | 35 | 27 | 20 | 10 | 159 |
| 5. スツール | 8 | 22 | 29 | 16 | 20 | 6 | 101 |
| 6. 手すり | 9 | 54 | 37 | 34 | 28 | 10 | 172 |
| 7. 陶版画 | 6 | 13 | 20 | 37 | 24 | 19 | 119 |
| 8. 傘立て | 10 | 65 | 53 | 90 | 65 | 30 | 313 |
| 9. ドアストッパー | 8 | 55 | 45 | 39 | 17 | 11 | 175 |
| 10. 軽量鉢 | 9 | 75 | 52 | 105 | 66 | 48 | 355 |
| 11. 軽量照明 | 11 | 39 | 34 | 40 | 25 | 7 | 156 |
| 12. かたらいの泉 | 19 | 116 | 83 | 117 | 82 | 44 | 461 |
| 13. スイッチカバー | 7 | 35 | 44 | 51 | 17 | 12 | 166 |
| 14. 赤外線コンロ | 10 | 44 | 45 | 43 | 39 | 21 | 202 |



製品別住居数及び割合

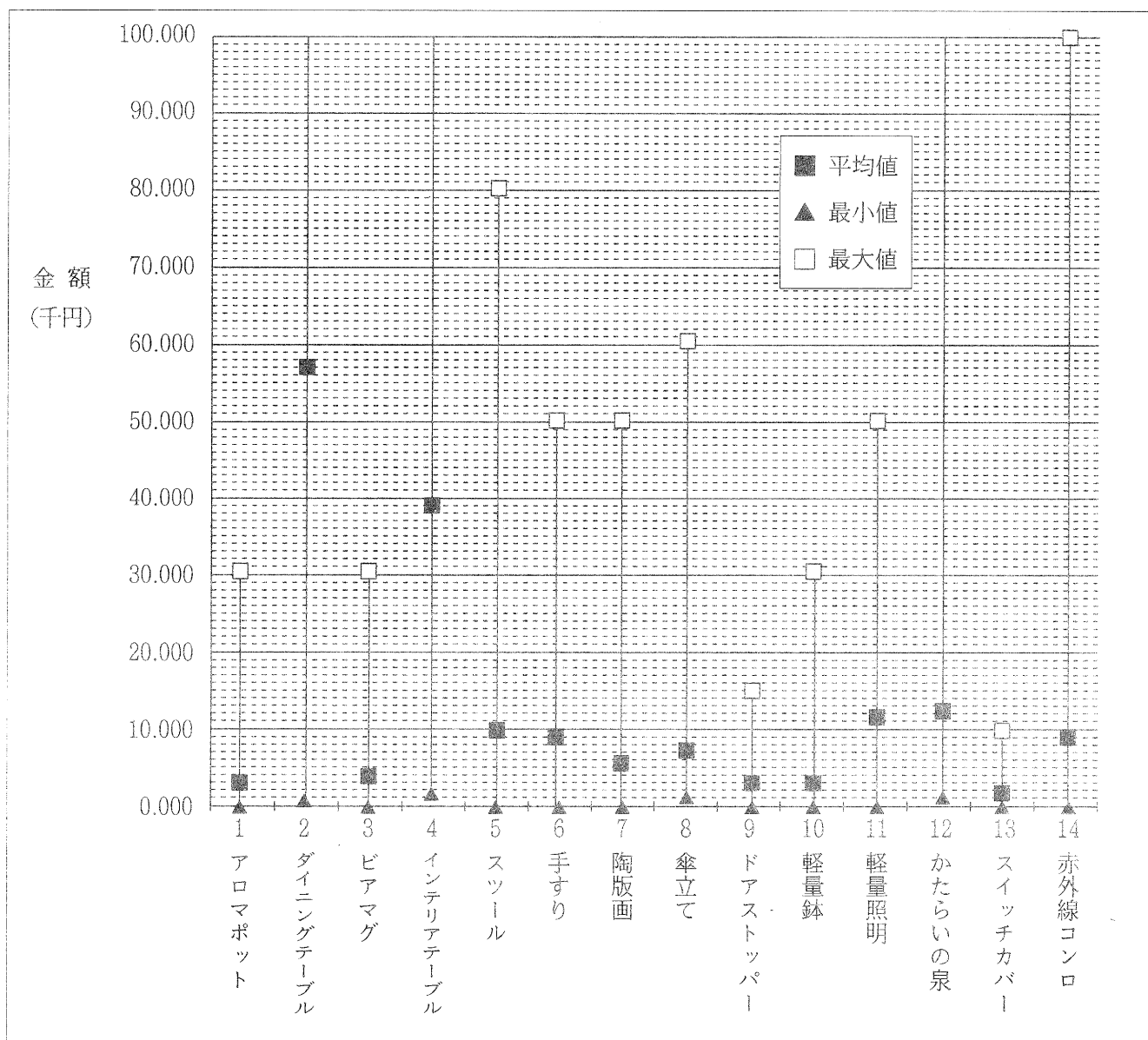
| | 一戸建 | マンション | アパート | その他 |
|--------------|-----|-------|------|-----|
| 1. アロマポット | 251 | 67 | 20 | 10 |
| 2. ダイニングテーブル | 127 | 33 | 7 | 3 |
| 3. ビアマグ | 241 | 69 | 28 | 17 |
| 4. インテリアテーブル | 119 | 28 | 9 | 5 |
| 5. スツール | 75 | 16 | 7 | 4 |
| 6. 手すり | 132 | 27 | 11 | 3 |
| 7. 陶版画 | 92 | 20 | 6 | 1 |
| 8. 傘立て | 246 | 41 | 17 | 8 |
| 9. ドアストッパー | 118 | 37 | 15 | 6 |
| 10. 軽量鉢 | 277 | 50 | 22 | 6 |
| 11. 軽量照明 | 113 | 32 | 8 | 3 |
| 12. かたらいの泉 | 326 | 92 | 28 | 16 |
| 13. スイッチカバー | 112 | 33 | 14 | 8 |
| 14. 赤外線コンロ | 144 | 39 | 13 | 7 |



購入希望金額

(千円)

| | 平均値 | 最小値 | 最大値 | 件数 |
|--------------|--------|-------|---------|-----|
| 1. アロマポット | 3.380 | 0.30 | 30.000 | 259 |
| 2. ダイニングテーブル | 57.064 | 0.500 | 500.000 | 125 |
| 3. ビアマグ | 2.003 | 0.130 | 30.000 | 264 |
| 4. インテリアテーブル | 38.318 | 2.500 | 200.000 | 107 |
| 5. スツール | 9.885 | 0.500 | 80.000 | 61 |
| 6. 手すり | 8.633 | 0.300 | 50.000 | 95 |
| 7. 陶版画 | 5.811 | 0.200 | 50.000 | 61 |
| 8. 傘立て | 7.555 | 1.000 | 60.000 | 198 |
| 9. ドアストッパー | 2.467 | 0.500 | 15.000 | 128 |
| 10. 軽量鉢 | 3.130 | 0.200 | 20.000 | 208 |
| 11. 軽量照明 | 11.185 | 0.500 | 50.000 | 104 |
| 12. かたらいの泉 | 12.709 | 1.000 | 150.000 | 326 |
| 13. スイッチカバー | 1.316 | 0.100 | 10.000 | 128 |
| 14. 赤外線コンロ | 9.503 | 0.500 | 100.000 | 141 |



実験レポート

電磁波遮蔽材料の特性評価に関する研究（第2報）

シミュレーションによる電磁波解析

木村昌彦[†]

Masahiko Kimura

要旨 機器から放射される電磁波により他の機器が誤動作や障害を受けるのを防止するために、電磁波シールド材や電波吸収体が用いられる。これらを効率よく設計したり、効果的に適用するためのシミュレーション技法を確立するために、コンピュータを援用した電磁界解析を行った。

本年度はモデル化した電磁界対象を解析アプリケーションにより解析することで、その有効性の確認と解析上の知見を得た。

1 まえがき

パソコンを始めとする情報端末機器や携帯電話等の電子機器は小型、軽量化が重要項目として開発が進められており、使用される部品や動作電圧はどんどん小さく、どんどん低くなってきている。また、動作速度を上げるためシステム周波数はますます高くなり、結果として非常に高速で微弱な信号により制御されることになる。これはどんな電子機器にもいえることであり、これらが出す電磁波ノイズにより機器同士が互いに障害を引き起こす発生源になっている。

このような現状にあって、欧米諸国では既に国家的な規制を全面的に実施しており、我が国においても、一部がJIS化され、その他も順次制定されていく計画である。

不要電磁波による障害はラジオ、テレビへの雑音だけに止まらず、一つ間違えば大惨事につながる、旅客機や電車、医療機器への妨害となって現れてきている。これら電磁波障害の対策の一つとして電磁遮蔽材が用いられるが、電磁波は目に見えないため、その挙動が捉えにくく、対策を施すにも困難を伴うので広範な障害に対応できていないのが現状で、高性能電磁波シールド材や広帯域電波吸収体の開発およびその設計技法や解析手法の確立が望まれている。

ここでは、コンピュータシミュレーションにより得られた解析結果と以前に行った電波吸収体の特性の実験解析のデータとを整合させて、より精度の高い解析手法を確立するため、まず単純モデル化した構造の電波吸収体の解析を行い、この後設計技法を高度化していくための知見を得たので報告する。

2 解析

2.1 解析モデル

誘電体の表面に周期的な凹凸を装荷してやると、電磁波減衰特性が向上することが実験的に確認されている⁽¹⁾⁽²⁾。ここでは、この時の試料をモデル化し、電磁界解析を行うことを検討する。

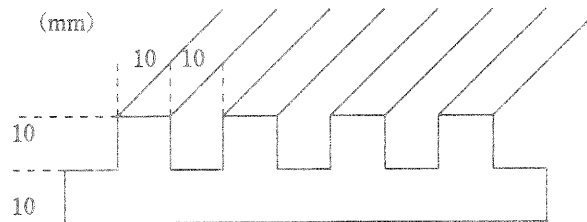


図1 解析モデル

図1に今回検討する解析モデルを示す。基板となる部分の厚みが10mmで、その表面に幅、高さが10mmの周期構造がピッチ10mmで装荷されている。文献(1)では表面の周期構造を2重の周期としているが、ここでは単一周期を取り扱う。なお、材料定数は $\epsilon = 5$ 、 $\sigma = 0$ とし、周波数10GHzで電磁波が上方から垂直入射した場合を解析する。また、試料は金属板で裏打ちされている。

本解析ではメモリー容量の関係から2次元で解析を行っている。

2.2 ソフトウェア

電磁界解析ソフトとして、ANSOFT社のEMASを使用した。

2.3 ハードウェア環境

SunMicrosystems社のワークステーション(EWS) SPARCstation20を使用した。

MPU:SuperSPARC

Memory:32MB、

HDD:2GB

[†]技術第一科 電子情報係

3 結果と考察

3.1 メッシュ分割

図2に解析モデルの表面周期構造中央部のメッシュ分割の様子を示す。この解析では四角形要素に分割している。

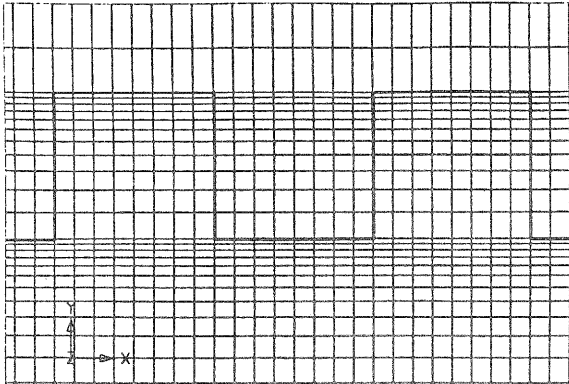


図2 周期構造中央部のメッシュ分割

3.2 パワーロス

材料内部のパワーロスの様子を図3に示す。周辺の格子状の線はメッシュ分割である。

これを見ると、周期構造の凸部の基板部分と凸部の根元部分に大きな減衰を生じているのが分かる。ここで電磁波の吸収効果を生みだしているものと思われる。

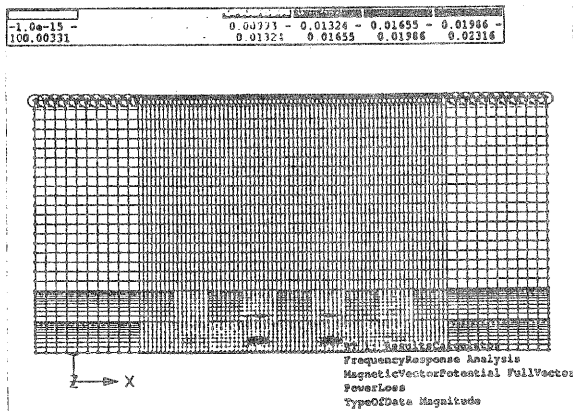


図3 パワーロスのフラットコンター図

3.3 電界強度分布

図4に材料内部および上方空間の電界強度分布を示す。周期構造凸部のエッジ部分に電界が集中しているのが分かる。材料内部では、図3のパワーロスの大きい部分の電界がやはり高く、減衰に作用しているのが分かる。

3.4 試作材料による実測実験

表面に周期構造を装荷した誘電体材料による反射特性の実測結果を図5に示す⁽¹⁾。ただしこの材料の表面は

2重周期構造となっている。今回の解析では検証できなかったが、2重周期とすることで、特性が向上できる実験結果が得られており⁽²⁾、今後これについてもシミュレーションとの突き合わせを行う予定である。

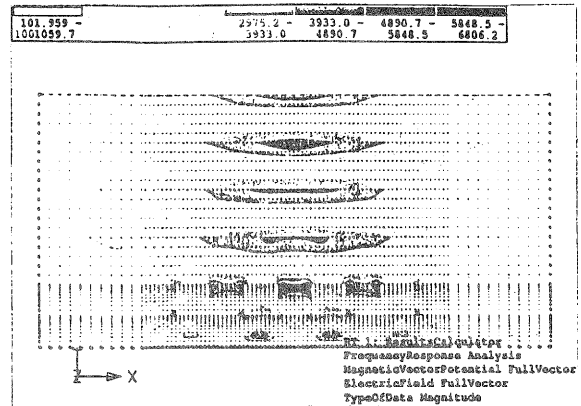


図4 電界強度分布

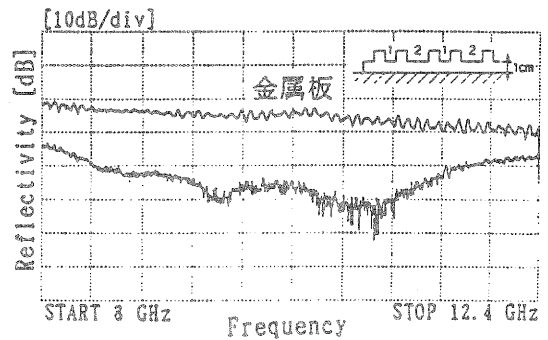


図5 試作材料による実測結果

4 まとめ

今回はコンピューター容量の関係で2次元解析とし、モデルも簡素化した。そのため、過去の実験結果と直に対比できないのでやや焦点がぼけてしまった。

今後は上記を改善し、さらに複雑な解析モデルを設定してシミュレーションすると共に、マクスウェルの電磁方程式に則って逐次計算を進めることにより、定式化することで、これら解析問題をより精度の高い評価が下せるような手法として確立したい。

文献

- (1) 木村,山元,澤田,堤: “滋賀県工業技術センター研究報告” (1993)
- (2) 木村,山元,西村,澤田,堤: “炭素微粒子を含むエポキシ樹脂を用いた電波吸収体”, 電子情報通信学会 信学技報MW 93-98 (1993)
- (3) 坪井始,内藤督: “数値電磁界解析法の基礎”, 養賢堂 (1994)

高分子材料の寿命予測に関する研究（予備調査）

高分子材料の熱分解特性に関する研究

宮川 栄一

Eiichi Miyagawa

要 旨 高分子材料は、今や工業製品をはじめ日常生活にも不可欠な材料であるが、その使用環境によって徐々に物理的・化学的作用を受け、本来の特性が低下するいわゆる劣化現象を引き起こす。このためより短期間での寿命予測が求められており、製品の開発・商品化に際して避けて通ることができない重要な課題となっている。ここでは高分子材料の熱劣化に注目し、研究予備調査として、指導協力者の依頼、研究に必要な情報収集、研究方法の検討を実施した。

1. まえがき

最近、製品の安全性や信頼性、事故時の PL 補償問題、環境問題などが大きく取り上げられ、寿命の評価・予測が、設計段階における材料の選択や採用を左右する大きな要因の一つとなっている。また寿命は、品質保証の観点では材料の根幹をなしている。特に高分子材料は人間生活の衣食住に密接な関連があり、材料の開発応用の進展とともに、耐久性と寿命評価の必要性が強まっている。

しかしながら、使用環境が多様化しているため、高分子材料の正確な寿命予測方法は困難であり、現実には信頼性を高めた促進試験により予測を行っている。

ここでは熱劣化による化学構造変化に注目し、熱分解過程で複数の反応が並行して起こる高分子材料の挙動を明らかにするため、熱分解による発生ガスのキャラクタリゼーションによる結果から、ランダム分解や解重合などの主鎖切断反応、側鎖の脱離や架橋などの側鎖反応、酸素を含む官能基の生成などを検討することによって材料の熱劣化特性を把握し、寿命評価することを目的とする。

研究の予想効果としては、

- ①高分子材料の劣化状態を予測することにより、信頼性を評価できる。
 - ②高分子材料を使用する場合の設計指針となり、将来の事故回避を可能にする。
 - ③購入時の要求に応えられるため、ユーザー側に信頼感と安心感を与える。
- などが挙げられる。

平成8年度は研究予備調査として、

- ①指導協力者の依頼
- ②研究に必要な情報収集
- ③研究方法の検討

を実施したのでここに報告する。

3. 指導協力者の依頼

研究を遂行する上での理論的な助言を得るため、当テーマに関連する次の2大学の先生に指導協力を依頼した。

一人は、立命館大学理工学部化学科の中村尚武教授で、高分子構造や物性を専門分野とされ、連鎖長鎖状化合物、フェロセン含有液晶、多目的機能性アイオノマー等の構造と物性について研究されている。主に熱分解メカニズムについて指導を受ける。

もう一人は、滋賀県立大学工学部材料科学科の田中皓助教授で、高分子物性を専門とされ、高分子凝集系の局所的秩序構造や、流動光学および超音波による結晶性高分子固体の非線形粘弾性に関する研究をされている。主に物性評価技術について指導を受ける。

2. 研究内容に必要な情報収集

研究を遂行する上で必要な知識を得るため、分析機器メーカーや高分子学会主催のセミナーに参加し、高分子材料の熱分析、熱分解ガスクロマトグラフィー、質量分析についての基礎と応用技術について学習した。

- ①日本電子MSセミナー(5/23-24)
- ②横河GCセミナー(6/6)
- ③高分子の崩壊と安定化研究会(10/23)
- ④リガク熱分析セミナー(12/12)

これと併行して、JOISによる関連文献の収集を行った。主なキーワードとして、熱分析、熱分解、熱重量、ガスクロ、質量分析、エポキシ、封止材料、寿命、劣化、耐熱性を使用して検索し、該当する82文献を取り寄せ、内容を調査した。

先のセミナーで得た情報およびJOIS文献調査の結果をもとに、高分子材料の熱分解特性に関して用いられた供試高分子、熱劣化の目的、加熱昇温方法、分解雰囲気、分析測定機器をまとめると以下ようになる。

(1)供試高分子

最も多く研究されている高分子はアクリル系ポリマー(14)で、以下ポリオレフィン(13)、ポリ塩化ビニル(9)、ポリスチレン(8)、フッ素系ポリマー(7)、ポリエステル

(5)、ポリエーテル&ケトン(5)などとなっており、最近では、廃プラスチックの熱分解に関する研究が大幅に増加している。

(2)高分子を熱劣化させる目的

- ①分解生成物を分析し、熱分解機構を推定する。
 - ・発生ガス分析、熱劣化反応機構、熱酸化機構、難燃機構
- ②分解速度を求め、熱分解の反応速度論を論じる。
 - ・反応速度と活性化エネルギー
- ③熱安定性を比較検討する。
 - ・合成条件、添加物、ブレンド効果
- ④熱分解条件を探索する。
- ⑤分析方法の確立もしくは分析機器を開発する。
- ⑥高分子の構造解析をする。
- ⑦廃プラスチック処理
- ⑧熱分解触媒の効果を調べる

(3)加熱昇温方法

- ①等速昇温加熱（熱分析）
- ②等温加熱（試料を一定温度に保持、バッチ操作）
- ③急速加熱（キューリーポイントパイロライザー、ファイラメント、レーザーなど）
- ④流通式熱分解（等温加熱、試料を連続的に供給）

(4)分解雰囲気

- ①不活性雰囲気（N₂、He、Arなどの不活性ガス）
- ②酸化雰囲気（空気中もしくは酸素中）
- ③その他のガス中（NH₃、H₂）
- ④真空中

(5)分析・測定機器

- ①熱分析：TG、DTG、DTA、DSC、TMA
- ②熱分析生成物の分析：GC、MS、FTIR、NMR、ESRの併用
- ③その他の分析：X線回折、ESCA、GPC
- ④物性測定：機械的強度、導電率

4. 研究方法の検討

以上の情報収集の結果を踏まえ、本テーマで取り組むべき内容について具体的に検討を加えた。

(1)研究対象

最近高分子学会等で、機能性高分子としてのアイオノマーの熱特性が注目されている。アイオノマーは優れた機械的、光学的、化学的性質を持つ高機能材料であり、イオン性基が機能的に重要であるものを言い、代表的なナフィオン膜は、機能性に非常にすぐれた材料である。この膜は、1962年に米デュポン社により研究開発されたパーフルオロスルホン酸系ポリマーで、厳しい条件下でイオンの選択的透過特性が優れていることから、食塩電解用イオン交換膜などとして広く普及している。

しかし、320℃の分解温度以下でも徐々にスルホン酸基が解離して導電性が低下する報告があるので、研究での取りかかりの材料としてこのナフィオン膜を選定した。この膜の分解メカニズムを解明した報告はまだない。

ナフィオン膜の構造は、以下に示すようなテトラフルオロエチレン基に、スルホン酸基が末端についたパーフルオロエーテル側鎖に共重合した官能基を含有するパーフルオロアイオノマーである。

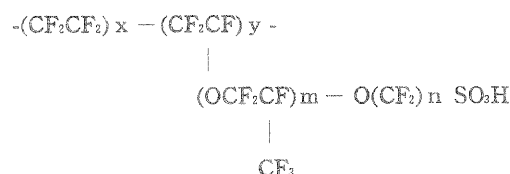


図 ナフィオンコポリマーの構造

(2)研究内容

ナフィオン膜の基本的な熱特性を把握することによって、膜の熱による分解過程と機能劣化についての関係を検討するために、主に使用する熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計（TG-GC/MS）の分析技術の修得を図る。

その後の研究手順としては、

- ①供試材のナフィオン膜を米デュポン社より入手する。
- ②製造元の米デュポン社よりナフィオン膜の熱特性に関する実験データを入手する。

TG-DTG および TG-GC/MS の実験データ

- ③センターの機器にてトレース試験を行い、同上の分析技術を修得する。併せて、赤外分光分析、電子顕微鏡等による定性分析と写真撮影により観察する。
- ④実験結果からナフィオン膜の基本的な熱分解特性を把握し、熱分解メカニズムについて検討を加えていく。

5. 予備実験実施結果

- ①供試材のナフィオン膜「Nafion 115、Nafion 117」の2種類を米デュポン社より入手。
- ②Nafion115のTG-DTGおよびTG-GC/MSの実験データを米デュポン社より入手。

入手したナフィオン膜を用いて、以下の機器にて予備実験を実施した。

(1)赤外分光分析 (FT-IR)

Nafion 115およびNafion 117のいずれもの膜も400～3600cm⁻¹のほぼ全波数領域で透過率0%であり、若干Nafion 115が1500cm⁻¹および1000cm⁻¹付近で透過する性質がみられる。構造に影響があるかも知れないが

膜圧を薄くして再測定する余地があると考えられる。

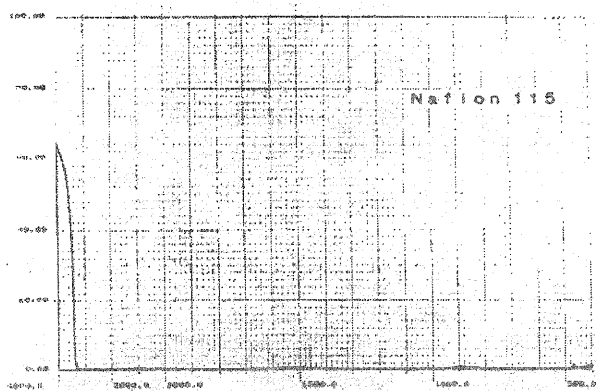


図1 Nafion115の赤外吸収スペクトル

(2)電子顕微鏡による写真撮影と定性分析

300倍、500倍、700倍、1500倍にて観察したところ、いずれも表面に細かな穴が観察され、本来穴はないと考えられるため電子線のエネルギーによる影響、あるいは製品包装ラッピングの効果によるものと考えられるため、アルコール等による表面洗浄後に短時間に撮影などの工夫をして再度顕微鏡撮影を行う。

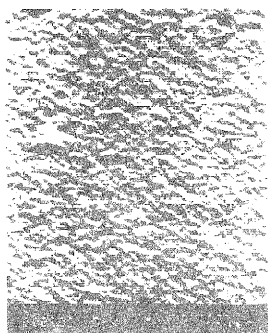


写真1 Nafion115(300倍)

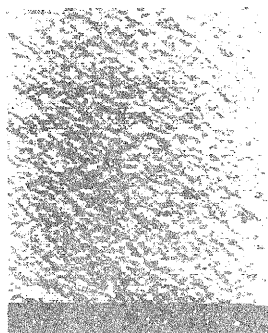


写真2 Nafion117(300倍)

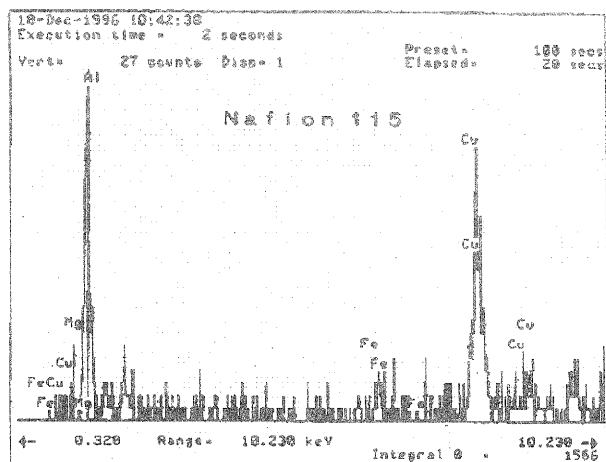


図2 EPMAによるNafion115の定性分析

定性分析の結果からは、スルホン酸基の水素が金属

置換されているものことが分かる。

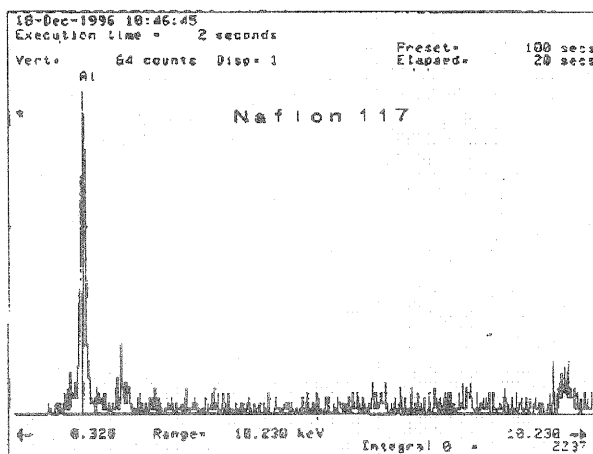


図3 EPMAによるナフイオン117の定性分析

なお本年度実施できなかった以下の分析については、平成9年度に予備実験（トレース試験）を実施する予定である。

- (1)熱分析 TG-DTA, DSC
- (2)TG-GC/MS
- (3)分子量分布

ナフイオン膜は一度膜に成形されると、THFをはじめほとんど溶媒に不溶となる性質があり（粉末であればH₂OとC₂H₅OHの混合溶液で溶解するという文献もある）、GPCでの測定が困難と考えられるため、文献調査の実施やメーカーに問い合わせを行う。（調査中）

6. 平成9年度以降の研究計画

(1) ナフイオン膜について、本年度実施した予備調査および予備実験をもとに熱分解特性と熱分解メカニズムについて、次の項目を中心に実験と検討を加えていく。

- ① TG-GC/MSにより、種々の条件下での熱分解挙動を検討する。
- ② 熱分解と分子量分布との関係を検討する。
- ③ 熱分解と単位長さ当たりの側鎖数（側鎖密度）との関係を検討する。
- ④ 熱分解とLiやNaなどの金属イオン置換との関係を検討する。
- ⑤ 末端基がカルボン酸タイプなどの類似アイオノマーの熱特性を検討する。

以上の結果をもとに、置換基や構造の異なるアイオノマーの熱特性の比較検討から、熱分解と末端置換基との関係、あるいは構造の違いとの関係を調べ、例えば耐熱性効果を得るためにスチレン等ベンゼン環のついたもののアイオノマー化（-SO₃H）など他の機能性

基への応用を検討していく。

(2) 高分子材料の光・熱劣化特性について、高次構造の違いによる分解挙動への影響を検討することによって劣化挙動を追求し寿命評価する。供試材として結晶性ポリオレフィンを使用する。検討項目として、

- ①モルフォロジーの違いによる劣化を検討する。
- ②光・熱劣化させた高分子材料の物性への影響を検討する。
- ③劣化による化学構造変化を検討する。

以上の結果をもとに、ポリオレフィンのモルフォロジーと光・熱劣化の関係や、物性に及ぼす影響（特徴）を見い出すことによって、従来になかった新たなポリマーの提案や開発へと結びつけていくため、異なったモルフォロジーを持つ供試材を調製し、耐候性試験機を用いて種々の程度に光・熱劣化させたポリエチレン試料について、これらの試料の結晶度、分子量分布、配向性、超音波特性、動的粘弾性等を調べ、分子凝集状態が劣化に及ぼす影響を評価するとともに、高分子材料の寿命予測の評価法を考案していく。

文献

- (1)石切山一彦ら：「熱重量-質量同時分析(TG-MS法)」，島津科学計測ジャーナル，Vol.3 No.3(1991.5)
- (2)高分子学会：「アイオノマーの現状と課題」，95/5 ミクロシンポジウム講演要旨集(1995)
- (3)高分子学会：「高分子の崩壊と安定化文献調査資料」(1996)
- (4)早川浄：「高分子材料の寿命評価・予測法」，(株)アイピーシー
- (5)大石不二夫，成沢郁夫：「プラスチック材料の寿命-耐久性と破壊-」，日刊工業新聞社
- (6)大澤善次郎：「高分子の劣化と安定化」，武蔵野クリエイト

放射光を用いた新技術、研究分野の調査報告

佐々木 宗生*・今道 高志*・中村 吉紀**

Muneo Sasaki, Takashi Imamichi and Yoshiki Nakamura

要 旨 最近の科学技術の発展に伴い、様々な分野での新技術の探求が進められている。その中で光を用いた技術分野では、新しい光源としてシンクロトロン放射光（SR）が注目されてきている。本調査では、このSRを用いた技術の特徴・優位性を調査するとともに、産業界、特に県内企業における技術革新への有効性について調査した。また、現在の関西地区におけるSR光利用のための取り組みについても調査した。

1 はじめに

近年の光を利用した技術が進歩していく中で、いろいろな波長の光が取りだせ、かつ強力な光源が求められるようになってきた。そこで近年になって注目されてきた光源にシンクロトロン放射光（SR光）がある。

これまで、レーザーなどの強力ではあるが単一の波長しか取りだせない光源に限定されていた光科学の分野にとって、赤外線からX線領域までが取りだせる強力な連続光源の出現は、学術的にも産業的にも大きな成果が期待できる。特に、これまで十分な光源がなかった真空紫外光から軟X線領域の光は物質との相互作用が大きいことから分析からプロセスまで幅広い分野から大きな期待が寄せられている。これらの期待の大きさを示すように、SR光源の建設が世界各国で進められている。これまで素粒子科学で使用されていた大型加速器がSR光源としても共用されることが多かったが、最近ではSR光源として建設されるものが増加してきている。日本でも高エネルギー物理学研究所のPhoton Factory(PF)や分子科学研究所のUVSORが研究に活用されてきた。さらに、世界最大の蓄積エネルギーであるSPring-8が平成9年10月の供用開始を目指して建設が進められている。世界各国でもSPring-8のような高輝度、高エネルギーを有する第3世代のSR施設の建設が進められている。

本調査研究では、これらのSR光に関する技術とその応用について調査するとともに本県における今後の取り組み方について調べた。

2 SR光を用いた技術

SR光を用いた技術としては、主に次の4つに分類される^{1),2),3)}。

- 1) 物質の構造解析および評価
- 2) 微細加工
- 3) 新物質の創製

* 技術第2科 工業材料係

**技術第2科 化学食品係

4) 医学、生体への応用

2.1 物質の構造解析と評価

物質の構造解析および元素分析への応用としては次の技術などが考えられる。

- 1) 回折
- 2) 散乱
- 3) X線吸収微細構造(XAFS)
- 4) 光電子分光
- 5) 発光
- 6) 蛍光X線分析などによる超微量元素分析
- 7) 吸収

上記の中でも、XAFSは、特にこれまでの回折陰極等による実験室での結果と比較してよりよいデータが得られることが期待されている。SR光は実験室での線源に比べて非常に強力であるため、これまで分析することが困難であった構造の解析が可能になると期待される。立命館大学のRits-SRにおいても外部の利用ではXAFSの利用がもっとも多く、産業界からの期待が大きいことが分かる。

また、他の分析技術においても、SR光が強力であること、指向性が強いこと、および広範な波長領域を持つことなどの特徴を生かした様々な手法が考えられている^{4),5),6)}。

2.2 微細加工

微細加工への応用としては次の技術が考えられる。特にこの分野では、マイクロマシンなど立体構造が要求されるものへの応用に期待が集まっている。また、半導体分野ではリソグラフィ技術への応用やエッチング技術への応用などが注目されている。

- 1) リソグラフィ
- 2) LIGA(Lithographie Galvanoformung Abformung)
- 3) SRエッチング

SR 光は当初、物質の構造解析技術として、主に分析分野での活用が進められてきた。プロセスの分野としては、半導体でのリソグラフィへの応用が主なもので、それ以外ではあまり用いられてはこなかった。しかし、マイクロマシンなどの分野では、高アスペクト比（加工幅と深さの比）の微細加工が必要となり、高強度、高透過性および高指向性の SR 光を利用したリソグラフィと、電気メッキおよびモールドイングを組み合わせた LIGA プロセスが注目されている。ドイツのマイクロパーツ社では本プロセスの実用化に成功している⁷⁾。

図1は、立命館大学理工学部杉山研究室において、SR 光を用いたリソグラフィにより作製された微細構造体の一例（厚さ 50 μm の PMMA のマイクロ歯車）である。

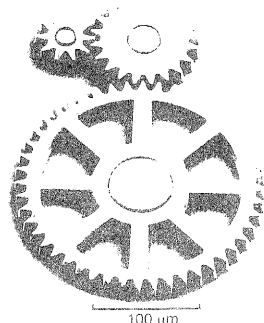


図1 厚さ 50 μm の PMMA のマイクロ歯車

また SR エッチングでは、DRAM など大規模集積化が進む半導体デバイスのパターン加工への応用が期待されている。これまでイオン、電子線などが使用されてきたが、さらに微細なパターンを作製する手法として SR によるエッチングが期待されている⁸⁾。また、反応性ガスを用いないアブレーション現象を利用したエッチング技術では、テフロン加工が実現されており、これらの技術が半導体だけでなく医療などその他の分野へも応用されるようになってきている。

2.3 新物質の創製

SR 光では赤外から X 線領域の光を使用することができる。真空紫外から軟 X 線領域の光は物質との相互作用がもっとも大きくなる領域であり、この領域の光が連続的に手にはいることはこれからの新しい材料の創製には大きな希望となると考えられる。SR を用いた新材料創製技術としては主に次のような技術が考えられる。

- 1) 内殻励起反応を用いた薄膜創製
- 2) SR-CVD
- 3) 表面改質

現在行われている研究としては、SR-CVD を用いた

Si、SiO₂ の作製など光 CVD による機能性薄膜の作製が大半である⁸⁾。内殻励起反応による薄膜作製では、テフロン薄膜の作製⁹⁾、ポリエチレン薄膜の作製¹⁰⁾、SiO₂ 薄膜の作製¹¹⁾などが行われている。内殻励起反応を用いるこれらのプロセスでは、これまでの多光子吸収によるものとは違い、直接的に内殻電子に作用するため、これまで作製できなかった新材料の創製が可能になると考えられている。また Si などの表面に SR 光を照射することで、欠陥の作製やアニーリングなどが行われておりこれらの表面改質にも SR 技術が応用されている。これらの技術は、微細加工とともに今後の発展がますます期待される。

2.4 医学、生体への応用

SR はこれまでにない幅広い波長領域と強度を持った光源である。このため、生物分野への応用もいろいろと検討されてきた。特に、X 線を利用した顕微鏡技術は、生体を生きた状態で観察できるため注目されている。X 線顕微鏡では染色などの前処理をせずに生体中の構造が観察できる。現在では染色体の観察、癌細胞の観察などの研究行われている¹²⁾。医学利用としては、細胞生物学への応用などが X 線顕微鏡では実用化されている¹²⁾。今後はこの X 線顕微鏡のような SR を利用した生体・医学への応用技術が発展することで生体中のミクロな構造の解析に大いに役立つものと考えられる。図2に立命館大学 Rits-SR・軟 X 線顕微鏡ラインで撮影された珪藻の写真を紹介する。

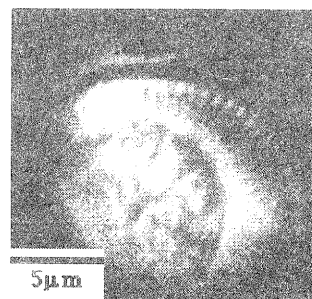


図2 珪藻の SR による軟 X 線顕微鏡写真。（立命館大学理工学部平井敦彦氏提供。Rits-SR にて撮影）

3 SR に関する関西地区の動向

3.1 関西地区に設置されている SR 装置

西日本における SR 施設の主なものを表1に示す。表中の SPring-8 は大型、ニュースバルは中型であり、それ以外は小型 SR に分類される。現在稼働中のものは、NIJI-3、Mitsubishi SR、Rits-SR の3装置であり、平成9年5月には、広島大学 HISOR、平成9年10月には SPring-8 が稼働予定である。SPring-8、Rits-SR は広く外部に開放されるため、外部利用による今後の研

研究成果が期待される。特に、兵庫県が建設を進めている播磨科学公園都市内には世界最大の SPring-8 の他、NIJI-3 やニュースバルも設置されており、今後 SR 利用技術の中心的存在になると考えられる。兵庫県は姫路工業大学にニュースバルを建設するとともに、SPring-8 にも県有ラインを設置する予定であり、地方自治体としては最大規模の取り組みを行っている。また姫路工業大学、立命館大学、広島大学では SR 研究を目的とした学科、センターの新設も相次いでいる。

表 1 西日本における SR 施設

| 施設名 | 蓄積電流 (mA) | エネルギー (GeV) | 設置場所 |
|----------------------------|-----------|-------------|----------|
| Spring-8 (理化学研究所、日本原子力研究所) | 100 | 8.0 | 播磨科学公園都市 |
| NIJI-3 (住友電工) | 150 | 0.8 | 播磨科学公園都市 |
| Mitsubishi SR (三菱電機) | 220 | 0.58 | 兵庫県伊丹市 |
| Rits-SR (立命館大学) | 300 | 0.575 | 滋賀県草津市 |
| HISOR (広島大学) | 300 | 0.7 | 広島県東広島市 |
| ニュースバル (姫路工業大学) | 500 | 1.5 | 播磨科学公園都市 |

3.2 関西地区の SR に関する研究会

関西地区では、SR の学術研究や産業利用をめざし、多くの研究会や団体が組織されている。ここでは主に産学官共同研究利用を目的とした利用者懇談会等について紹介する。ここで紹介する研究会は数多い研究会の一部であり、西日本および全国的にはさらに多くの研究会、懇談会が研究成果の交流や情報提供など SR の有効利用を目指して活発な活動を展開している。

・放射光産業利用技術懇談会

産学官の研究者・技術者の交流の場をつくり、SR 産業利用の産学官共同プロジェクトなどの構築を推進し、SR 施設のオープン利用について支援・アドバイスを行うこと目的に開催された研究会である。主に、利用対象は立命館大学 Rits-SR が考えられており、産業への応用について活発な議論がされている。懇談会内には新材料創製研究会があり、新材料創製について様々な研究が開始されている。

・兵庫県大型放射光施設利用研究会

SPring-8 に設置予定の兵庫県県有ビームラインに係る技術の向上を図るとともに、会員相互の研究情報交換を行い、ビームラインの有効利用を目的として産学官の研究者や技術者を対象に開催されている研究会である。研究会内には結晶構造解析研究分科会、機能性新材料研究分科会、マイクロビーム技術研究分科会が

あり、活発な活動が行われている。

・SPring-8 利用者懇談会

SPring-8 の利用者のための懇談会である。利用者相互の情報交換などが行われている。詳細は文献を参考にされたい¹³⁾。

3.3 滋賀県における SR に関する研究会

滋賀県では、立命館大学に小型 SR 施設が設置され、産業界への応用が期待されてきた。滋賀県の調査研究に続き、滋賀工業会による研究会・実習が計画されている。実習では、主に放射線取り扱い、SR 技術の講義、蛍光 X 線分析、白色 X 線照射による薄膜作製・エッチングなどが行われる予定である。また、近畿化学者協会も実習などの SR 技術の研修を計画している。

3.4 滋賀県工業技術センターにおける研究会

当センターでは SR 技術の普及の一環として、「SR の基礎と応用に関する研究会」を開催してきた。これまでに行われた研究会の内容を表 2 に示す。

表 2 SR の基礎と応用に関する研究会

| | 日時・場所 | テーマ | 参加数 |
|-------|---|-----------------------|------|
| 第 1 回 | 平成 7 年 7 月 6 日 工業技術センター | 小型 SR 装置と SR 技術の概要 | 17 名 |
| 第 2 回 | 平成 7 年 10 月 3 日 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC) | マイクロマシンニングの最先端技術 | 47 名 |
| 第 3 回 | 平成 8 年 3 月 1 日 立命館大学 BKC | SR を用いた分析技術 | 28 名 |
| 第 4 回 | 平成 8 年 8 月 1 日 工業技術センター | マイクロマシンニング技術 | 25 名 |
| 第 5 回 | 平成 8 年 12 月 18 日 立命館大学 BKC | マイクロマシンセミナー | 70 名 |
| 第 6 回 | 平成 9 年 2 月 28 日 立命館大学 BKC | SR 光による新材料創製の現状と今後の展開 | 47 名 |

各研究会ではそれぞれの分野の専門家の方々に数題の講演を依頼し、参加者との活発な議論が行われた。立命館大学で行われた研究会では、立命館大学 SR センターの協力のもと、Rits-SR の見学会を行い、実際に装置を見る機会を提供することができた。

次に、本研究会で行ったアンケートの結果について紹介する(表 3)。全体としては、今後の技術として SR に興味を持っている企業が大部分であった。SR の技術分野に関するアンケートでは表面改質、マイクロマシンニング技術などのプロセス技術に関心が高かった。また一部では SR に関する情報が少ないため、産業界での利用に際してはもっと情報が必要であるという意見も見られた。

表3 SR技術に関するアンケート結果

| 質問 | 回答 | 回答数 |
|---------------------------|-------------------|-----|
| (1)SRを知っていますか | 知っている | 7 |
| | 聞いたことはある | 4 |
| | 全く知らない | 6 |
| (2)SRに興味をお持ちですか | 直接関係が深い技術として興味がある | 0 |
| | 今後の技術として興味がある | 11 |
| | 全くない | 0 |
| (3)興味のあるSR技術 | 光電子分光 | 4 |
| | 蛍光X線分析 | 4 |
| | 軟X線分光 | 1 |
| | XAFS | 0 |
| | 軟X線顕微鏡 | 1 |
| | マイクロマシニング技術(LIGA) | 5 |
| | 表面改質技術 | 8 |
| | 半導体加工技術 | 1 |
| | 薄膜作製技術 | 4 |
| | その他 | 0 |
| (4)SR関連研究会等への参加の有無 | 参加する | 1 |
| | 分野によっては参加する | 14 |
| | 参加する予定はない | 1 |
| | 予備知識が必要 | 1 |
| (6)SR関連の共同研究、プロジェクトの参加の有無 | テーマによって参加 | 7 |
| | 参加する予定はない | 9 |
| | 予備知識が必要 | 1 |

また、前述のアンケートにおいて関心が高かったマイクロマシニング技術の応用分野として、将来有望で、関心のある分野についてアンケートを行った。その結果、下記のようにマイクロマシニング技術を応用した分野は多岐にわたり、今後さらに期待される技術であることがわかる。

- *医療・福祉・衛生分野
- *計測・分析分野
- *家電・情報機器分野
- *自動車・輸送分野
- *宇宙・航空分野
- *余暇生活分野 等

4 滋賀県でのSRに関する技術研究

SR光を用いた技術を産業への応用から考えた場合、滋賀県における活用として次のような技術分野が考えられる。

4.1 LIGA

現在、微細かつ複雑な作業が狭い限られた空間内で効率的に処理することが可能となるマイクロマシンが注目されてきている。併せて、このマイクロマシンの精密部品を精密に、効率的に生産する技術が重要な位置を占めるようになってきている。

従来のマイクロマシニング技術では平面的な数 μm

程度の構造物しか作製できなかったが、2.2 で述べたSR光を利用したLIGAプロセスは、立体的、3次元的な構造物の作製を可能とする技術である。このLIGAプロセスは高強度で透過性・指向性の優れたSR光で、微細なパターンを厚さ数百 μm のレジストと呼ばれる感光性有機フィルム（ポリメチルメタクリレート；PMMA等）に転写し、現像することにより微細な深い孔や溝を加工する。これに金属メッキを行い精密金属部品を作る。さらに、この金属メッキ層を型とし、例えば、プラスチックを成形して超小型プラスチック部品を作製することが可能である。このようにして、立体的な構造物を作製でき、精密かつ小型の部品やセンサーを大量生産できる。

このLIGAプロセスで利用される材料も金属・セラミックス・プラスチックなど選択範囲が広く、超精密部品、高機能マイクロセンサなどの開発に大いに期待できる。また、LIGAプロセスの基盤技術を確立することは、多様な技術分野（産業・プラント、医療福祉分野など）への応用が可能であり、生活・社会・産業の多方面で有効と考える。

4.2 SRアブレーションによる新材料創製

SR光は、利用され始めた当初から分析技術への応用が主体であった。そのため、半導体分野でのリソグラフィ技術を除くと、プロセス技術としてのSR光利用はまだ始まったばかりといえる。

プロセス技術のうち、SR光の波長選択性、強度などの特性から注目を集めた技術としてSRアブレーション技術がある。この技術は、SR光により内殻電子を励起し、分子間の結合を切断して爆発的に物質を蒸発させる現象である。アブレーション技術としてはレーザーを用いた機能性薄膜の作製などが既に知られているが、SR光を用いたアブレーションによる機能性薄膜の作製はほとんど行われていない。レーザーと違い、SRは連続光であることから、様々な波長領域の光を用いることができる。特に物質との相互作用が大きい領域であるにも関わらず、有力な光源がなかった真空紫外から軟X線領域の光が容易に取り出せるため、今後新しい物質の創製が期待される。

現在、この技術を用いた研究は、テフロン薄膜の作製⁹⁾、ポリエチレン薄膜の作製¹⁰⁾、ダイヤモンド薄膜の作製¹¹⁾、SiO₂の作製¹¹⁾など様々な材料に対して行われている。

本県では、電子材料関連企業、表面処理関連企業等、材料関係の企業が多いことから、今後、これらの産業を発展させ、新しい産業を育成していくにはこの分野での研究は有意義であると考えられる。今後の研究としては、特に電子材料の分野で最近話題になってきている強誘電体メモリを視野に入れた強誘電体薄膜の作製およびITOなどの金属酸化物の新材料創製の研究を

すすめる。この技術の完成により、電子技術関係産業および表面処理関係の産業へ有益な技術を提供できるものとする。

4.3 蛍光X線分析による環境分析

本技術は主に半導体分野でのシリコンウェハの表面汚染の分析に使用されてきた。しかし、最近の環境問題の高まりから、水質中の金属元素など環境汚染物質の分析にも用いられるようになってきている。例えばロシアのバイカル湖における水質調査にもこの分析法が用いられている¹⁵⁾。

本県は日本最大の湖であり、大阪・京都の水源となっている琵琶湖を有している。この琵琶湖の水質調査など環境分析への応用は有益な技術になると考えられる。特にSRを用いた蛍光X線分析は、広い波長範囲にわたって、強度の強い連続光を用いること、一次X線のターゲット金属の不純物が存在しないことから微量分析が高感度で可能となる。特に、小型SRは真空紫外から軟X線領域の強度が強いため、その領域での分析には威力を発揮すると考えられる。この技術を用いることで、現在行われている水質問題を中心とした環境分析、工業材料の品質管理分析、臨床分析や健康管理分析での新しい発展が期待できる。

5 まとめ

平成7および8年度において、SRに関する技術について調査を行ってきた。SRの可能性と新しい技術、動向について述べてきたが、ここ数年のSR光技術の発展はめざましいものがある。産業利用の面においても、LIGAやリソグラフィなど実用化されている技術もある。これらの技術をより発展させ、コストパフォーマンスも視野に入れた適用が可能になれば、さらに多くの分野への展開が考えられる。特にプロセス技術ではマイクロマシンへの応用や、新素材開発などは可能性が大きいと考えられる。

本県のように製造業企業が多く集積している地域では、これらプロセス技術の応用による新産業の発展が今後十分期待できる。当センターにおいても、今後大学や産業界との連携を保ちつつ、SRに関する研究を進めることにより、多くの技術や情報を提供できるものとする。

謝辞

本調査を行うにあたり、ご指導いただいた立命館大学理工学部の諸先生方に心より感謝いたします。またSRに関する技術、情報などを提供していただいた立命館大学SRセンターおよび放射光産業利用技術懇談会の皆様に感謝いたします。

参考文献

- (1) “小型放射光(SR)利用技術に関する調査研究報告書(I)(II)”, 新エネルギー・産業総合開発機構
- (2) “先端的研究施設を核とした地域振興調査報告書”, 三和総合研究所
- (3) “欧米放射光施設調査団報告書”, 大阪科学技術センター
- (4) “放射光産業利用技術懇談会第2、4回講演会資料”, 放射光産業利用懇談会
- (5) 例えば, H. Saisho, trends in analytical chemistry, vol. 8, no. 6, 209(1989)
- (6) 例えば, 島田広道, The Rigaku-Denki Journal, 27(1), 10(1996)
- (7) “SR産業利用関連技術国際会議講演要旨集”, SR産業利用関連技術国際会議開催委員会
- (8) 宇理須恒雄, 西尾光弘, 小川博司, 放射光第8巻第1号, 2(1995)
- (9) T. Katoh and Y. Zhang, Appl. Phys. Lett. 68, 865(1996)
- (10) 中西功太, 加藤隆典, 中山康之, 三木秀二郎, 第44回応用物理学関係連合講演会予稿集(1997)
- (11) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. 57,2302(1990)
- (12) “放射光産業利用技術懇談会第8回講演会資料”, 放射光産業利用技術懇談会
- (13) “SPRING-8利用者情報(SR科学技術情報)”, 高輝度光科学研究センター
- (14) “第6回SRの基礎と応用に関する研究会予稿集”, 滋賀県工業技術センター, 放射光産業利用技術懇談会
- (15) L.Z. Grania, V.B. Baryshev and A.M. Grachev, Nucl. Instr. and Meth. A 359, 302 (1995)
- (16) “放射光産業利用技術懇談会第6回講演会資料”, 放射光産業利用技術懇談会
- (17) 大柳宏之, “シンクロトロン放射光の基礎”, 丸善
- (18) 市村禎二郎, 旗野嘉彦, 井口洋夫, “シンクロトロン放射光”, 学会出版センター

資源に関する調査・研究

黄瀬 栄藏 横井川正美
西尾 隆臣 高畑 宏亮

要 旨 大物陶器で知られる信楽焼産地においても、良質の陶土原料が枯渇化しており、新しい鉱区の発見と、未利用資源の有効活用が急務となっている。今回、信楽地区の資源調査と未利用資源活用試験に参画しボーリングコアの測定と水簾分級粘土の活用試験を行った。

1 はじめに

信楽における粘土資源開発において有望な、三郷山地区の耐火粘土資源の賦存状況の調査と同資源の活用及び安定供給についての対策を策定するため、平成6年度に近畿通商産業局非金属鉱物資源対策委員会に、資源調査分科会と未利用資源活用分科会が設置された。

ここでは、平成8年度に当场で行った内容について報告する。

2 ボーリング試料の基礎試験

2. 1 ボーリング地点とサンプリング試料の深度
ボーリング地点は図-1でサンプリングの深度は

次のとおり。

- H点：標高 244.27m～深度 20.0m
- I点：標高 246.13m～深度 28.2m
- J点：標高 336.45m～深度 20.0m
- K点：標高 326.64m～深度 25.0m

2. 2 ボーリング採取コアの試験

得られたボーリングコアからは、粘土の性質を調べる目的で、粘土含有量が多く、原料として有望と思われる部分から表-1のとおりコアをサンプリングし、ふるい分級、化学分析、耐火度の試験を行い、鉱物組成を把握するため化学分析値からノルム計算を行った。なお耐火度測定と化学分析は、原土を測定し、粘土分含有量を把握するため、63 μ mふるいで分級操作を行った。

図-1 ボーリング地点 調査位置図 (調査位置 ■印)

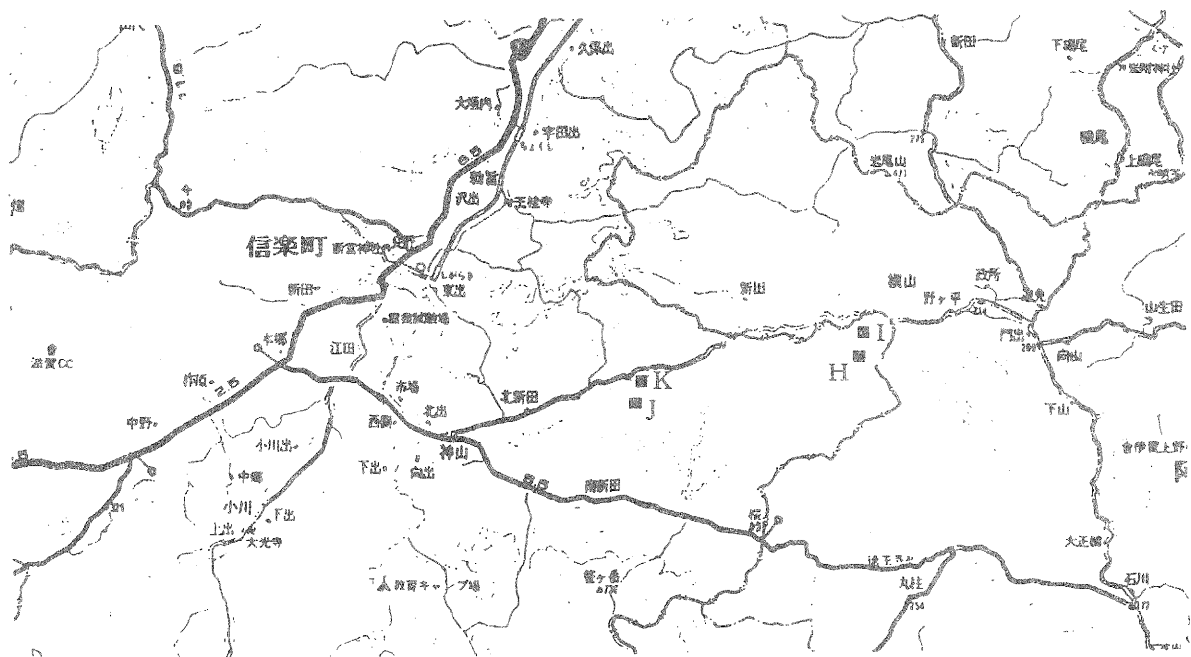


表-1 試料サンプリングNoと深度

ボーリングH点

(単位：m)

| 試料No | 採集深度 | 試料No | 採集深度 |
|------|------------|------|--------------|
| H-1 | 0.7 ~ 1.75 | H-4 | 13.4 ~ 13.9 |
| H-2 | 1.75 ~ 3.0 | H-5 | 14.85 ~ 15.2 |
| H-3 | 5.65 ~ 6.3 | | |

ボーリングI点

(単位：m)

| 試料No | 採集深度 | 試料No | 採集深度 |
|------|-------------|------|-------------|
| I-1 | 4.9 ~ 7.0 | I-3 | 26.8 ~ 27.2 |
| I-2 | 21.9 ~ 22.2 | | |

ボーリングJ点

(単位：m)

| 試料No | 採集深度 | 試料No | 採集深度 |
|------|------------|------|--------------|
| J-1 | 1.0 ~ 1.45 | J-6 | 9.3 ~ 9.6 |
| J-2 | 1.45 ~ 2.0 | J-7 | 13.2 ~ 13.45 |
| J-3 | 3.6 ~ 4.0 | J-8 | 15.7 ~ 15.9 |
| J-4 | 4.0 ~ 4.35 | J-9 | 16.1 ~ 16.5 |
| J-5 | 4.35 ~ 4.8 | | |

ボーリングK点

(単位：m)

| 試料No | 採集深度 | 試料No | 採集深度 |
|------|--------------|------|---------------|
| K-1 | 2.3 ~ 2.5 | K-9 | 15.75 ~ 16.2 |
| K-2 | 2.5 ~ 2.85 | K-10 | 16.55 ~ 16.75 |
| K-3 | 2.85 ~ 3.15 | K-11 | 16.95 ~ 17.65 |
| K-4 | 3.3 ~ 3.8 | K-12 | 18.35 ~ 18.85 |
| K-5 | 7.5 ~ 8.0 | K-13 | 19.2 ~ 20.0 |
| K-6 | 8.0 ~ 9.0 | K-14 | 20.2 ~ 20.45 |
| K-7 | 9.0 ~ 9.75 | K-15 | 23.2 ~ 23.65 |
| K-8 | 15.3 ~ 15.75 | | |

2.3 結果と考察

2.3.1 サンプリング試料の63 μ mふるい分け結果

ボーリングH点

(単位：%)

| 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 | 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 |
|------|--------------|--------------|------|--------------|--------------|
| H-1 | 70.1 | 29.9 | H-4 | 59.8 | 40.2 |
| H-2 | 85.2 | 14.8 | H-5 | 60.9 | 39.1 |
| H-3 | 89.5 | 10.5 | | | |

ボーリングI点

(単位：%)

| 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 | 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 |
|------|--------------|--------------|------|--------------|--------------|
| I-1 | 85.7 | 14.3 | I-3 | 74.5 | 25.5 |
| I-2 | 66.4 | 33.6 | | | |

ボーリングJ点

(単位：%)

| 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 | 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 |
|------|--------------|--------------|------|--------------|--------------|
| J-1 | 40.1 | 59.9 | J-6 | 27.1 | 72.9 |
| J-2 | 60.0 | 40.0 | J-7 | 87.4 | 12.6 |
| J-3 | 79.6 | 20.4 | J-8 | 70.7 | 29.3 |
| J-4 | 47.4 | 52.6 | J-9 | 91.3 | 8.7 |
| J-5 | 47.0 | 53.0 | | | |

ボーリングK点

(単位：%)

| 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 | 試料No | 63 μ m以下 | 63 μ m以上 |
|------|--------------|--------------|------|--------------|--------------|
| K-1 | 87.0 | 13.0 | K-9 | 58.3 | 41.7 |
| K-2 | 99.3 | 0.7 | K-10 | 71.6 | 28.4 |
| K-3 | 88.9 | 11.1 | K-11 | 65.9 | 34.1 |
| K-4 | 85.5 | 14.5 | K-12 | 67.8 | 32.2 |
| K-5 | 89.9 | 10.1 | K-13 | 72.7 | 27.3 |
| K-6 | 86.3 | 13.7 | K-14 | 59.0 | 41.0 |
| K-7 | 87.9 | 12.1 | K-15 | 62.2 | 37.8 |
| K-8 | 73.1 | 26.9 | | | |

2. 3. 2 サンプル試料の化学成分と耐火度

ボーリングH点

| 試料No | 原土の色 | 化 学 分 析 (wt%) | | | | | | | | | 耐火度 (Sk) |
|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|-----------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss | |
| H-1 | 茶 褐 | 69.0 | 18.7 | 1.14 | 0.17 | 0.53 | 0.13 | 4.01 | 2.15 | 3.68 | 18 ⁻ |
| H-2 | 淡褐灰 | 60.9 | 23.6 | 1.67 | 0.29 | 0.61 | 0.29 | 3.06 | 1.88 | 6.87 | 28 |
| H-3 | 淡褐灰 | 59.9 | 23.6 | 3.66 | 0.32 | 0.49 | 0.36 | 2.92 | 0.90 | 6.87 | 27 |
| H-4 | 淡青灰 | 66.2 | 20.5 | 1.64 | 0.21 | 0.43 | 0.20 | 3.76 | 1.01 | 5.17 | 27 |
| H-5 | 暗青灰 | 72.4 | 16.5 | 1.10 | 0.14 | 0.32 | 0.15 | 4.35 | 1.00 | 3.51 | 18 ⁺ |

ボーリングI点

| 試料No | 原土の色 | 化 学 分 析 (wt%) | | | | | | | | | 耐火度 (Sk) |
|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|-----------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss | |
| I-1 | 淡褐灰 | 65.5 | 20.2 | 2.74 | 0.43 | 0.48 | 0.62 | 2.92 | 1.61 | 5.14 | 17 ⁺ |
| I-2 | 暗青灰 | 66.2 | 20.5 | 1.36 | 0.24 | 0.68 | 0.17 | 3.49 | 2.03 | 4.72 | 26 |
| I-3 | 黒 褐 | 54.2 | 25.0 | 1.96 | 0.41 | 0.76 | 0.30 | 2.33 | 1.45 | 12.9 | 32 |

ボーリングJ点

| 試料No | 原土の色 | 化 学 分 析 (wt%) | | | | | | | | | 耐火度 (Sk) |
|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|-----------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss | |
| J-1 | 褐 灰 | 79.8 | 10.3 | 1.76 | 0.26 | 0.08 | 0.21 | 2.55 | 0.45 | 3.89 | 16 ⁺ |
| J-2 | 褐 灰 | 73.9 | 13.8 | 2.70 | 0.44 | 0.09 | 0.41 | 3.15 | 0.45 | 4.28 | 16 |
| J-3 | 淡 灰 | 69.1 | 18.6 | 1.43 | 0.39 | 0.14 | 0.30 | 3.04 | 0.61 | 5.45 | 27 ⁻ |
| J-4 | 淡 灰 | 75.8 | 14.2 | 0.81 | 0.21 | 0.16 | 0.18 | 3.79 | 1.07 | 3.05 | 17 ⁻ |
| J-5 | 淡 灰 | 75.2 | 14.0 | 1.14 | 0.20 | 0.14 | 0.18 | 4.32 | 0.96 | 3.07 | 16 ⁻ |
| J-6 | 淡白灰 | 81.4 | 10.5 | 0.51 | 0.08 | 0.05 | 0.11 | 4.62 | 0.64 | 1.74 | 15 ⁺ |
| J-7 | 淡青灰 | 64.6 | 21.9 | 1.84 | 0.43 | 0.21 | 0.51 | 3.25 | 0.56 | 6.18 | 27 ⁺ |
| J-8 | 淡褐灰 | 71.5 | 16.5 | 1.64 | 0.35 | 0.35 | 0.44 | 3.57 | 1.60 | 3.58 | 14 ⁻ |
| J-9 | 暗 灰 | 66.4 | 19.3 | 2.62 | 0.49 | 0.34 | 0.79 | 3.05 | 0.92 | 5.25 | 17 ⁻ |

ボーリングK点

| 試料No | 原土の色 | 化 学 分 析 (wt%) | | | | | | | | | 耐火度 (Sk) |
|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|-----------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss | |
| K-1 | 淡褐灰 | 65.8 | 20.0 | 2.85 | 0.47 | 0.27 | 0.46 | 2.81 | 1.29 | 5.60 | 18 ⁺ |
| K-2 | 淡褐灰 | 62.6 | 23.0 | 2.12 | 0.52 | 0.25 | 0.55 | 2.50 | 0.70 | 6.91 | 30 ⁻ |
| K-3 | 淡青灰 | 59.2 | 25.5 | 1.36 | 0.42 | 0.35 | 0.45 | 2.20 | 0.83 | 9.04 | 33 ⁻ |
| K-4 | 淡青灰 | 65.5 | 18.8 | 2.42 | 0.48 | 0.40 | 0.47 | 2.83 | 1.62 | 6.91 | 17 ⁺ |
| K-5 | 淡褐灰 | 65.2 | 20.4 | 2.74 | 0.48 | 0.27 | 0.60 | 3.0 | 0.94 | 5.60 | 19 ⁺ |
| K-6 | 淡褐灰 | 67.1 | 19.0 | 2.39 | 0.48 | 0.38 | 0.68 | 3.16 | 1.50 | 4.68 | 16 ⁺ |
| K-7 | 淡 灰 | 68.7 | 18.1 | 2.49 | 0.46 | 0.32 | 0.71 | 3.14 | 1.08 | 4.53 | 15 ⁺ |
| K-8 | 黄 褐 | 68.6 | 18.1 | 2.13 | 0.30 | 0.44 | 0.28 | 3.56 | 2.29 | 3.83 | 15 |
| K-9 | 黒 褐 | 70.6 | 16.9 | 0.73 | 0.23 | 0.49 | 0.17 | 3.88 | 2.39 | 4.04 | 14 ⁺ |
| K-10 | 黄 褐 | 63.0 | 23.1 | 1.18 | 0.32 | 0.34 | 0.26 | 3.79 | 0.88 | 6.56 | 31 |
| K-11 | 黄 褐 | 49.8 | 22.0 | 1.12 | 0.38 | 0.54 | 0.30 | 2.31 | 0.72 | 22.2 | 32 ⁺ |
| K-12 | 黒 褐 | 60.8 | 19.9 | 0.89 | 0.27 | 0.51 | 0.22 | 3.42 | 1.20 | 12.2 | 30 ⁻ |
| K-13 | 暗 灰 | 60.8 | 19.9 | 1.10 | 0.33 | 0.47 | 0.32 | 3.02 | 1.25 | 12.30 | 27 |
| K-14 | 暗 灰 | 69.7 | 17.7 | 1.07 | 0.20 | 0.78 | 0.17 | 4.15 | 2.71 | 3.3 | 13 ⁺ |
| K-15 | 淡 灰 | 68.7 | 18.5 | 0.90 | 0.20 | 0.46 | 0.13 | 4.32 | 1.55 | 4.32 | 19 ⁺ |

参考 (三郷山土、黄瀬土)

| 試料No | 原土の色 | 化 学 分 析 (wt%) | | | | | | | | | 耐火度 (Sk) |
|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|----------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss | |
| 三郷 | 淡青灰 | 73.6 | 15.1 | 0.97 | 0.14 | 0.43 | 0.13 | 4.55 | 1.64 | 2.80 | 15 |
| 黄瀬 | 淡黄白 | 76.6 | 13.6 | 0.44 | 0.12 | 0.21 | 0.11 | 4.73 | 1.75 | 2.07 | 14 |

2. 3. 3 サンプル試料のノルム計算結果

各ボーリング地点におけるサンプル試料についてノルム計算を行った結果は以下に示すとおりです。

なお、ここでのノルム計算は平成元年3月に非金

属鉱物資源対策委員会、大阪通商産業局(当時)より報告された「滋賀県長石資源の合理的開発に向けて(非金属鉱物資源対策事業報告書)」P24に記載されている簡易ノルム計算方法を採用した。

ボーリングH点

(単位: Wt%)

| 試料No | 長石 | カリ | ソーダ | 灰 | 石英 | 粘土 | その他 |
|------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| H-1 | 44.5 | 23.7 | 18.2 | 2.6 | 28.4 | 25.0 | 2.1 |
| H-2 | 37.0 | 18.1 | 15.9 | 3.0 | 18.0 | 40.6 | 4.3 |
| H-3 | 27.3 | 17.3 | 7.6 | 2.4 | 21.1 | 45.8 | 5.8 |
| H-4 | 32.9 | 22.2 | 8.5 | 2.1 | 28.5 | 35.4 | 3.2 |
| H-5 | 35.8 | 25.7 | 8.5 | 1.6 | 38.0 | 24.2 | 2.0 |

ボーリングI点

(単位: Wt%)

| 試料No | 長石 | カリ | ソーダ | 灰 | 石英 | 粘土 | その他 |
|------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| I-1 | 33.3 | 17.3 | 13.6 | 2.4 | 28.0 | 34.2 | 4.5 |
| I-2 | 41.2 | 20.6 | 17.2 | 3.4 | 25.2 | 30.8 | 2.8 |
| I-3 | 29.8 | 13.8 | 12.3 | 3.8 | 13.1 | 47.5 | 9.6 |

ボーリングJ点

(単位: Wt%)

| 試料No | 長石 | カリ | ソーダ | 灰 | 石英 | 粘土 | その他 |
|------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| J-1 | 19.3 | 15.1 | 3.8 | 0.4 | 59.5 | 16.8 | 4.5 |
| J-2 | 22.9 | 18.6 | 3.8 | 0.4 | 47.8 | 24.1 | 5.2 |
| J-3 | 23.8 | 18.0 | 5.2 | 0.7 | 37.0 | 35.7 | 3.5 |
| J-4 | 32.2 | 22.4 | 9.1 | 0.7 | 45.2 | 20.4 | 2.1 |
| J-5 | 34.3 | 25.5 | 8.1 | 0.7 | 43.9 | 19.0 | 2.7 |
| J-6 | 33.0 | 27.3 | 5.4 | 0.2 | 54.7 | 11.1 | 1.2 |
| J-7 | 25.0 | 19.2 | 4.7 | 1.0 | 28.3 | 43.2 | 3.5 |
| J-8 | 36.4 | 21.1 | 13.5 | 1.7 | 36.8 | 23.6 | 3.2 |
| J-9 | 27.5 | 18.8 | 7.8 | 1.7 | 32.3 | 35.2 | 5.0 |

ボーリングK点

(単位: Wt%)

| 試料No | 長石 | カリ | ソーダ | 灰 | 石英 | 粘土 | その他 |
|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| K-1 | 28.4 | 16.6 | 10.4 | 1.3 | 30.3 | 36.5 | 4.8 |
| K-2 | 21.9 | 14.8 | 5.9 | 1.2 | 26.4 | 47.3 | 4.4 |
| K-3 | 21.8 | 13.0 | 7.0 | 1.7 | 20.4 | 53.4 | 4.5 |
| K-4 | 32.4 | 16.7 | 13.7 | 2.0 | 29.9 | 31.2 | 6.5 |
| K-5 | 27.0 | 17.7 | 8.0 | 1.3 | 29.8 | 38.4 | 4.8 |
| K-6 | 33.3 | 18.7 | 12.7 | 1.9 | 30.8 | 31.6 | 4.4 |
| K-7 | 29.3 | 18.6 | 9.1 | 1.6 | 35.1 | 31.3 | 4.3 |
| K-8 | 42.6 | 21.0 | 19.4 | 2.2 | 29.3 | 24.5 | 3.6 |
| K-9 | 45.6 | 22.9 | 20.2 | 2.4 | 31.5 | 20.0 | 3.0 |
| K-10 | 31.5 | 22.4 | 7.4 | 1.7 | 22.7 | 42.9 | 2.9 |
| K-11 | 22.4 | 13.7 | 6.1 | 2.7 | 15.2 | 43.9 | 18.5 |
| K-12 | 32.9 | 20.2 | 10.2 | 2.5 | 24.0 | 33.7 | 9.5 |
| K-13 | 30.8 | 17.8 | 10.6 | 2.3 | 24.8 | 34.6 | 9.8 |
| K-14 | 51.3 | 24.5 | 22.9 | 3.9 | 27.8 | 18.5 | 2.4 |
| K-15 | 40.9 | 25.5 | 13.1 | 2.3 | 29.8 | 26.5 | 2.7 |

参考(三郷山土、黄瀬土)

(単位: Wt%)

| 試料No | 長石 | カリ | ソーダ | 灰 | 石英 | 粘土 | その他 |
|------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| 三郷 | 42.9 | 26.9 | 13.9 | 2.1 | 37.8 | 17.0 | 2.3 |
| 黄瀬 | 43.8 | 28.0 | 14.8 | 1.0 | 41.7 | 13.3 | 1.2 |

2. 3. 4 ボーリング試料の測定結果

各ボーリング地点より採取したコアの分析結果及びノルム計算結果から、H点の粘土層は地表より浅く、採掘はしやすいが粘土層が薄い、I点は粘土分が少なく、J点は粘土層が薄く耐火度も平均的に低い、K点の粘土層は比較的厚く、耐火度の高い粘土層を含んでいた。各地点とも粘土層の厚みが薄く、採掘には困難が予想される、しかし、現在採掘し使用されている三郷山土と黄瀬土の結果を比べると粘土分が多く、かつ耐火度も高く品質は良かった。

3. ふるい分級で分離した粘土分と砂質分の調合試験

3. 1 三郷山産低級陶土の活用試験として、前年度ふるい分け試験を行ったが、本年度ふるい分級で作った125 μ m以下と63 μ m以下の粘土分に、ふるい分級で、分離した粗粒の砂質分を添加して成形官能試験と焼成試験を行った。

3. 1. 1 使用ふるい分級粘土

N-1: 63 μ m以下

N-2 : 125 μ m以下
 3. 1. 2 使用砂質分骨材の粒度
 D-1 : 710 μ m~2000 μ m

D-2 : 250 μ m~2000 μ m
 D-3 : 250 μ m~710 μ m

3. 1. 3 官能試験成形方法

(1) 大物ロクロ (2) 小物ロクロ

3. 1. 4 調合割合

| ○63 μ m以下水簾粘土使用土 | | | | | ○125 μ m以下水簾粘土使用土 | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| 調合No | N-1 | D-1 | D-2 | D-3 | 調合No | N-2 | D-1 | D-2 | D-3 |
| S-1 | 100 | 0 | - | - | S-11 | 100 | 0 | - | - |
| S-2 | 90 | 10 | - | - | S-12 | 90 | 10 | - | - |
| S-3 | 80 | 20 | - | - | S-13 | 80 | 20 | - | - |
| S-4 | 70 | 30 | - | - | S-14 | 70 | 30 | - | - |
| S-5 | 90 | - | 10 | - | S-15 | 90 | - | 10 | - |
| S-6 | 80 | - | 20 | - | S-16 | 80 | - | 20 | - |
| S-7 | 70 | - | 30 | - | S-17 | 70 | - | 30 | - |
| S-8 | 90 | - | - | 10 | S-18 | 90 | - | - | 10 |
| S-9 | 80 | - | - | 20 | S-19 | 80 | - | - | 20 |
| S-10 | 70 | - | - | 30 | S-20 | 70 | - | - | 30 |

3. 1. 5 砂質分添加素地のロクロ成形官能試験結果

(1) 大物ロクロ成形官能試験結果

基準土：工業組合製ロット土を0として

| ○63 μ 以下水簾粘土使用土 | | | | | | | 寸評 |
|---------------------|----------|--------|--------|---|--------|----|-----------------------------------|
| 調合No | 測定項目 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | |
| S-1 | こし のび | | | | ● ● | | ロット土より扱いにくい、空気が入り易い、いじばる感じ、成形性は良い |
| S-2 | こし のび | | ● | | | | さわった状態より成形しにくい、空気が入りやすい |
| S-3 | こし のび | | ● | | ● | | 口を広げる様な物は割れ易い（粗いから）粗い土の中では成形性が良い |
| S-4 | こし のび | | ● ● | | | | 成形が困難 |
| S-5 | こし のび | | ● | ● | | | 空気が入りやすい |
| S-6 | こし のび | ● ● | | | | | 良くない、伸ばしにくい |
| S-7 | こし のび | ● | ● | | | | 広げた時に切れ易い、粗粒の物については全体的に削りがしにくい |
| S-8 | こし のび | | ● | ● | | | 慎重に作ると出来る、1回振ったらダメ、空気が入り易く抜けにくい |
| S-9 | こし のび | | ● | | ● | | もう少しこしが強いと良い土になる |
| S-10 | こし のび | | ● ● | | | | さわった感じより悪い |

| ○125 μ 以下水簾粘土使用土 | | | | | | | 寸評 |
|----------------------|----------|--------|----|--------|----|----|------------------------------|
| 調合No | 測定項目 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | |
| S-11 | こし のび | | | ● | ● | | 多少ざらつく |
| S-12 | こし のび | | | ● ● | | | 少しロット土より粗い感じ、ロット土の並の時ぐらい |
| S-13 | こし のび | | ● | ● | | | 粗さが無くなったら伸びがいい感じになる |
| S-14 | こし のび | ● ● | | | | | 荒伸ばしの時に割れが入る、伸びが特に悪い |
| S-15 | こし のび | | | ● | ● | | ロット土より滑りが良い、ロット土よりいい感じ、伸ばし易い |
| S-16 | こし のび | | | ● | | | こしが良い、口の開いた物を作る時は割れる可能性が有る |
| S-17 | こし のび | ● ● | | | | | 粗すぎる、伸ばした時に割れが入り易い、古信薬物ならいい |
| S-18 | こし のび | | ● | | ● | | 空気が少し入り易い |
| S-19 | こし のび | | | ● ● | | | 良いロット土にかなり近い感じがする |
| S-20 | こし のび | ● ● | | | | | 一番やりにくい、引きにくい、砂を引いている感じ |

(2) 小物ロクロ成形官能試験結果

基準土：工業組合製並こし土を0として

| ○63 μ 以下水簸粘土使用土 | | | | | | | 寸 | 評 |
|---------------------|------|----|----|---|----|----|-------------------------------|---|
| 調合 No | 測定項目 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | | |
| S-1 | こし | | | | | ● | こしと伸びはすごく良いが絞りにくい、滑りは少し良い | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-2 | こし | | | | ● | | こしが少し劣るが、良い感じ | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | | ● | | |
| S-3 | こし | | | ● | | | 伸びは良い | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-4 | こし | | ● | | | | 伸び、滑りも良い、そんなに粗さも感じない、剣先で切りにくい | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-5 | こし | | | | ● | | 良く伸びるが、こしが少し劣る | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | | ● | | |
| S-6 | こし | | | ● | | | 水回りが早い感じ、伸びが少し良い | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-7 | こし | | | ● | | | ずいぶん荒い感じがする、薄く伸ばしにくい | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-8 | こし | | | | ● | | 伸び、滑りは良いが、こしが少し無い | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | | ● | | |
| S-9 | こし | | | | | ● | | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-10 | こし | ● | | | | | 滑りがわるく、伸びない | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | ● | | | | | |

| ○125 μ 以下水簸粘土使用土 | | | | | | | 寸 | 評 |
|----------------------|------|----|----|---|----|----|-------------------------------------|---|
| 調合 No | 測定項目 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 | | |
| S-11 | こし | | | | | ● | こし、伸び、滑りは良いが、少しざらつく | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | | ● | | |
| S-12 | こし | | | ● | | | 石が手にひっかかる感じ、滑りが少し悪い | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | ● | | | | |
| S-13 | こし | | | ● | | | 石の角が立っている感じ、剣先で切りにくい | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-14 | こし | ● | | | | | 水回りが早い、こし、滑りが悪い、成形しにくい | |
| | のび | | ● | | | | | |
| | すべり | | ● | | | | | |
| S-15 | こし | | | | | ● | 丁度良い石の量 | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | | ● | | |
| S-16 | こし | | | | | ● | 粗い感じ、延ばす時切れそうな感じ | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-17 | こし | | | | ● | | 滑りが悪い、石が表面に浮いている、力を入れると切れる感じ | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | | | ● | | | |
| S-18 | こし | | | | ● | | 多少のたが出やすい | |
| | のび | | | | | ● | | |
| | すべり | | | | | ● | | |
| S-19 | こし | | | ● | | | のたが良く出る、砂ぼくて、にこ土の感じ | |
| | のび | | | | ● | | | |
| | すべり | | | ● | | | | |
| S-20 | こし | ● | | | | | のたが良く出る、滑りと、こしが悪い、伸ばすとき力を入れるとちぎれる感じ | |
| | のび | | ● | | | | | |
| | すべり | ● | | | | | | |

3. 1. 6 成形官能試験の結果

砂質分の添加による成形官能試験の結果は、大物ろくろ成形は添加量に伴うこしの低下がいちじるしかった、小物ろくろ成形では添加した砂質分の粒度が250 μ m~2000 μ mは低下が少なかった。

3. 1. 7 焼成試験

1, 調整した杯土を、石膏型でテストピースを作成し、乾燥後、酸化焼成は10kw電気炉で、還元焼成は0.03 m^3 ガス窯で招請した。

2, 焼成温度は
900 $^{\circ}\text{C}$ 、1100 $^{\circ}\text{C}$ 、1150 $^{\circ}\text{C}$ 、1200 $^{\circ}\text{C}$ 、1230 $^{\circ}\text{C}$ 、1250 $^{\circ}\text{C}$ 、1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼成。

3, 乾燥品及び焼成品の物性試験は、次の項目を測定した。

1 : 各収縮率、2 : 各吸水率、3 : 見掛気孔率、4 : かさ比重、5 : 曲げ強度

3. 1. 8 物性試験結果

結果は表-2~4のとおりで

乾燥収縮率は、63 μ m以下粘土分よりも125 μ m以下粘土分の方が少なく、かつ砂質分の添加量とともに少なくなった。

焼成収縮率は、砂質分添加量の増加に伴って減少したが、砂質分の粒度による変化には大きな違いが出なかった。

吸水率も、砂質分添加量の増加に伴って増加したが、砂質分の粒度による変化には大きな違いが出なかった。

曲げ強度においても、添加量の増加に伴って減少したが、粒度による変化には大きな違いはなかった。

ふるい分級した粘土分は、砂質分の添加量が少なくと焼成温度が高くなると発泡の現象が現れ、焼成収縮率が少なくなり、曲げ強度も低下した、しかし、最適な焼成温度を選定すれば既存の杯土よりも曲げ強度の強い製品作製が可能となる。

4. ま と め

ボーリングコアの分析から、粘土層の厚さが薄く採掘には困難が予想されるが、水簸分級操作と組み合わせれば、安定化がはかれると思われる。

なお、水簸分級操作は、他の低級粘度資源にも利用でき、資源の多様化がはかれる。

表-2 乾燥、焼成収縮率 (%)

| 試料名 | 砂質分 添加量 % | 乾燥収縮率 | 酸化炎焼成 | | | | | | |
|------|-----------------|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | 900 $^{\circ}\text{C}$ | 1100 $^{\circ}\text{C}$ | 1150 $^{\circ}\text{C}$ | 1200 $^{\circ}\text{C}$ | 1230 $^{\circ}\text{C}$ | 1250 $^{\circ}\text{C}$ | 1300 $^{\circ}\text{C}$ |
| S-1 | 0 | 7.95 | 1.31 | 7.35 | 6.55 | 7.65 | 6.66 | 6.81 | 6.34 |
| S-2 | 10 | 8.14 | 0.87 | 4.32 | 7.07 | 6.24 | 6.38 | 6.55 | 5.45 |
| S-3 | 20 | 6.76 | 0.43 | 5.18 | 4.83 | 4.95 | 4.97 | 5.85 | 5.02 |
| S-4 | 30 | 5.99 | -0.05 | 3.75 | 4.30 | 4.48 | 4.61 | 4.30 | 4.53 |
| S-5 | 10 | 8.36 | 0.87 | 6.01 | 6.50 | 6.37 | 5.89 | 5.19 | 5.50 |
| S-6 | 20 | 6.95 | 0.43 | 4.78 | 4.63 | 5.02 | 5.36 | 4.67 | 5.14 |
| S-7 | 30 | 6.04 | 0.11 | 2.14 | 3.14 | 2.77 | 3.26 | 2.87 | 4.38 |
| S-8 | 10 | 7.57 | 0.81 | 5.49 | 6.73 | 5.68 | 6.09 | 6.26 | 5.45 |
| S-9 | 20 | 7.67 | 0.06 | 5.35 | 5.11 | 5.80 | 6.31 | 6.10 | 5.94 |
| S-10 | 30 | 6.62 | 0.67 | 3.71 | 3.86 | 4.44 | 4.64 | 4.62 | 5.15 |
| S-11 | 0 | 7.01 | 0.64 | 5.15 | 5.99 | 6.04 | 6.63 | 6.38 | 6.35 |
| S-12 | 10 | 6.60 | 0.40 | 5.34 | 4.86 | 5.21 | 5.29 | 5.91 | 6.30 |
| S-13 | 20 | 7.11 | -0.32 | 3.78 | 3.72 | 3.40 | 3.90 | 4.61 | 4.63 |
| S-14 | 30 | 5.38 | -0.19 | 2.74 | 3.20 | 3.97 | 4.02 | 4.12 | 4.29 |
| S-15 | 10 | 7.35 | 0.08 | 5.20 | 5.05 | 5.56 | 5.59 | 5.32 | 5.39 |
| S-16 | 20 | 6.39 | 0.11 | 3.63 | 3.92 | 4.15 | 5.19 | 4.95 | 5.17 |
| S-17 | 30 | 5.03 | 0.55 | 2.61 | 3.20 | 3.64 | 4.38 | 3.93 | 4.47 |
| S-18 | 10 | 6.60 | 0.80 | 4.87 | 5.15 | 5.24 | 5.96 | 6.40 | 5.73 |
| S-19 | 20 | 4.01 | 0.32 | 3.53 | 4.04 | 4.29 | 4.64 | 5.26 | 5.35 |
| S-20 | 30 | 5.28 | 0.16 | 2.61 | 3.27 | 2.96 | 4.02 | 3.81 | 4.64 |
| ロット土 | | 5.32 | -0.18 | 2.55 | 3.38 | 3.32 | 4.76 | 3.49 | 4.14 |
| 並こし土 | | 5.13 | -0.07 | 2.95 | 3.82 | 4.26 | 6.12 | 5.55 | 6.98 |

| 試料名 | 砂質分添加量 % | 乾燥収縮率 | 還元炎焼成 | | | | | | |
|------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 900℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ | 1230℃ | 1250℃ | 1300℃ |
| S-1 | 0 | 7.95 | 2.01 | 7.03 | 7.17 | 5.96 | 7.38 | 7.31 | 6.15 |
| S-2 | 10 | 8.14 | 1.04 | 6.56 | 6.05 | 6.87 | 6.33 | 5.79 | 5.90 |
| S-3 | 20 | 6.76 | 0.81 | 4.77 | 5.02 | 5.93 | 5.17 | 5.94 | 4.80 |
| S-4 | 30 | 5.99 | 0.64 | 4.13 | 3.68 | 4.45 | 4.63 | 4.54 | 4.98 |
| S-5 | 10 | 8.36 | 1.36 | 6.95 | 6.23 | 6.49 | 5.77 | 5.67 | 6.22 |
| S-6 | 20 | 6.95 | 0.70 | 5.09 | 5.02 | 5.85 | 5.40 | 4.89 | 5.47 |
| S-7 | 30 | 6.04 | 0.50 | 3.49 | 3.39 | 3.23 | 3.76 | 3.57 | 3.68 |
| S-8 | 10 | 7.57 | 1.09 | 6.54 | 5.93 | 6.74 | 6.87 | 5.60 | 6.21 |
| S-9 | 20 | 7.67 | 0.26 | 5.45 | 5.36 | 5.84 | 6.92 | 6.20 | 6.02 |
| S-10 | 30 | 6.62 | 0.78 | 4.22 | 4.80 | 4.37 | 4.82 | 4.60 | 6.58 |
| S-11 | 0 | 7.01 | 0.83 | 6.25 | 5.93 | 6.43 | 6.55 | 6.57 | 5.76 |
| S-12 | 10 | 6.60 | 0.59 | 5.16 | 5.04 | 5.67 | 6.14 | 6.63 | 6.38 |
| S-13 | 20 | 7.11 | -0.62 | 3.98 | 3.53 | 4.79 | 5.17 | 4.60 | 5.54 |
| S-14 | 30 | 5.38 | 1.08 | 3.09 | 3.88 | 3.54 | 4.51 | 3.83 | 4.48 |
| S-15 | 10 | 7.35 | 0.81 | 5.09 | 5.61 | 6.30 | 6.10 | 6.68 | 6.42 |
| S-16 | 20 | 6.39 | 0.16 | 3.56 | 4.56 | 4.75 | 4.40 | 4.43 | 5.89 |
| S-17 | 30 | 5.03 | 0.73 | 3.56 | 4.68 | 3.25 | 4.24 | 4.06 | 4.26 |
| S-18 | 10 | 6.60 | 0.32 | 5.46 | 4.78 | 5.88 | 5.98 | 6.19 | 6.13 |
| S-19 | 20 | 4.01 | 0.37 | 4.26 | 4.16 | 4.40 | 4.95 | 4.89 | 5.61 |
| S-20 | 30 | 5.28 | 0.00 | 3.38 | 3.52 | 4.05 | 4.21 | 4.11 | 4.55 |
| ロット土 | | 5.32 | 0.39 | 3.38 | 3.16 | 3.66 | 4.17 | 3.76 | 4.29 |
| 並こし土 | | 5.13 | 0.21 | 4.21 | 3.88 | 5.46 | 6.68 | 6.37 | 6.85 |

表-3 吸水率 (%)

| 試料名 | 砂質分添加量 % | 酸化炎焼成 | | | | | | |
|------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 900℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ | 1230℃ | 1250℃ | 1300℃ |
| S-1 | 0 | 14.40 | 3.95 | 0.46 | 0.06 | 0.01 | 0.14 | 0.52 |
| S-2 | 10 | 15.40 | 4.97 | 2.16 | 1.12 | 0.32 | 0.24 | 0.64 |
| S-3 | 20 | 15.02 | 7.38 | 4.48 | 3.01 | 1.86 | 1.46 | 0.76 |
| S-4 | 30 | 14.12 | 8.48 | 6.12 | 4.71 | 3.92 | 2.66 | 1.69 |
| S-5 | 10 | 15.50 | 5.58 | 2.33 | 1.32 | 0.39 | 0.41 | 0.72 |
| S-6 | 20 | 15.10 | 7.54 | 4.48 | 3.21 | 1.84 | 1.47 | 0.69 |
| S-7 | 30 | 14.33 | 9.17 | 6.42 | 4.99 | 3.71 | 3.80 | 2.34 |
| S-8 | 10 | 14.90 | 4.91 | 2.27 | 1.29 | 0.31 | 0.27 | 0.75 |
| S-9 | 20 | 14.82 | 6.27 | 3.84 | 2.54 | 2.03 | 0.99 | 0.33 |
| S-10 | 30 | 14.26 | 7.09 | 5.84 | 4.59 | 3.41 | 1.72 | 0.79 |
| S-11 | 0 | 14.09 | 4.95 | 3.09 | 1.96 | 1.27 | 0.14 | 0.18 |
| S-12 | 10 | 14.50 | 6.17 | 3.93 | 2.77 | 2.20 | 1.15 | 0.42 |
| S-13 | 20 | 14.43 | 8.23 | 5.88 | 4.21 | 3.40 | 1.68 | 0.79 |
| S-14 | 30 | 13.71 | 5.69 | 7.43 | 5.78 | 4.65 | 2.65 | 1.55 |
| S-15 | 10 | 14.56 | 5.80 | 3.75 | 2.46 | 1.99 | 0.46 | 0.42 |
| S-16 | 20 | 14.34 | 8.18 | 5.93 | 4.18 | 3.38 | 2.06 | 0.98 |
| S-17 | 30 | 13.73 | 9.18 | 7.54 | 5.60 | 4.54 | 3.37 | 1.79 |
| S-18 | 10 | 14.40 | 7.03 | 3.71 | 2.95 | 1.78 | 1.41 | 0.33 |
| S-19 | 20 | 14.19 | 9.04 | 5.25 | 4.29 | 2.84 | 2.35 | 0.86 |
| S-20 | 30 | 13.67 | 9.76 | 6.47 | 5.17 | 3.69 | 3.40 | 1.38 |
| ロット土 | | 16.76 | 13.09 | 11.13 | 8.96 | 7.02 | 6.62 | 3.66 |
| 並こし土 | | 17.63 | 12.32 | 8.62 | 6.93 | 3.60 | 3.04 | 0.71 |

| 試料名 | 砂質分添加量 % | 還元炎焼成 | | | | | | |
|------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 900℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ | 1230℃ | 1250℃ | 1300℃ |
| S-1 | 0 | 13.48 | 1.32 | 0.20 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.10 |
| S-2 | 10 | 13.99 | 3.03 | 1.23 | 0.22 | 0.12 | 0.11 | 0.09 |
| S-3 | 20 | 14.60 | 5.81 | 3.43 | 1.56 | 1.09 | 1.04 | 0.47 |
| S-4 | 30 | 13.91 | 6.80 | 5.15 | 3.78 | 2.91 | 3.29 | 1.88 |
| S-5 | 10 | 14.92 | 3.14 | 1.55 | 0.32 | 0.21 | 0.16 | 0.19 |
| S-6 | 20 | 14.83 | 5.53 | 2.95 | 1.72 | 1.28 | 1.03 | 0.78 |
| S-7 | 30 | 14.00 | 7.90 | 5.60 | 4.02 | 3.10 | 2.92 | 1.69 |
| S-8 | 10 | 14.17 | 2.78 | 1.44 | 0.24 | 0.13 | 0.13 | 0.07 |
| S-9 | 20 | 14.49 | 4.02 | 2.71 | 1.74 | 0.82 | 1.39 | 0.64 |
| S-10 | 30 | 14.03 | 6.59 | 4.81 | 3.27 | 2.06 | 2.71 | 1.42 |
| S-11 | 0 | 13.64 | 3.48 | 2.14 | 0.61 | 0.19 | 0.73 | 0.65 |
| S-12 | 10 | 14.39 | 4.22 | 3.03 | 2.13 | 0.88 | 1.43 | 0.56 |
| S-13 | 20 | 14.20 | 7.14 | 4.57 | 2.58 | 1.78 | 2.20 | 1.10 |

| | | | | | | | | |
|------|----|-------|-------|------|------|------|------|------|
| S-14 | 30 | 13.72 | 8.00 | 6.38 | 4.34 | 3.62 | 4.06 | 1.91 |
| S-15 | 10 | 14.14 | 4.39 | 2.71 | 1.65 | 0.93 | 1.34 | 0.51 |
| S-16 | 20 | 14.11 | 7.06 | 5.13 | 3.67 | 2.15 | 2.57 | 1.38 |
| S-17 | 30 | 13.80 | 7.89 | 6.30 | 5.09 | 3.58 | 4.17 | 2.40 |
| S-18 | 10 | 13.93 | 4.68 | 3.13 | 1.58 | 0.70 | 0.31 | 0.13 |
| S-19 | 20 | 13.99 | 6.92 | 4.43 | 2.60 | 1.56 | 1.29 | 0.58 |
| S-20 | 30 | 13.41 | 8.30 | 6.08 | 3.68 | 2.28 | 2.11 | 0.87 |
| ロット土 | | 16.28 | 10.03 | 8.08 | 6.98 | 5.29 | 5.19 | 3.50 |
| 並こし土 | | 17.09 | 7.63 | 4.42 | 2.65 | 1.15 | 0.72 | 0.27 |

表-4 曲げ強度 (kgf/cm²)

| 試料名 | 砂質分 添加量 % | 乾燥品 | 酸 化 炎 焼 成 | | | | | | |
|------|-----------------|-----|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 900℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ | 1230℃ | 1250℃ | 1300℃ |
| S-1 | 0 | 40 | 179 | 418 | 564 | 528 | 616 | 514 | 465 |
| S-2 | 10 | 19 | 113 | 227 | 177 | 350 | 270 | 284 | 241 |
| S-3 | 20 | 26 | 87 | 100 | 112 | 202 | 215 | 196 | 189 |
| S-4 | 30 | 29 | 57 | 62 | 73 | 113 | 115 | 103 | 98 |
| S-5 | 10 | 32 | 130 | 146 | 126 | 253 | 190 | 261 | 233 |
| S-6 | 20 | 27 | 71 | 79 | 74 | 142 | 139 | 147 | 164 |
| S-7 | 30 | 21 | 39 | 30 | 34 | 85 | 82 | 77 | 81 |
| S-8 | 10 | 34 | 136 | 216 | 270 | 272 | 323 | 314 | 228 |
| S-9 | 20 | 36 | 106 | 165 | 190 | 264 | 238 | 325 | 310 |
| S-10 | 30 | 35 | 89 | 86 | 125 | 210 | 192 | 206 | 232 |
| S-11 | 0 | 40 | 151 | 306 | 456 | 399 | 467 | 615 | 614 |
| S-12 | 10 | 31 | 83 | 114 | 131 | 195 | 184 | 187 | 208 |
| S-13 | 20 | 30 | 75 | 91 | 100 | 140 | 177 | 155 | 187 |
| S-14 | 30 | 27 | 44 | 46 | 47 | 72 | 113 | 112 | 106 |
| S-15 | 10 | 39 | 114 | 161 | 186 | 197 | 246 | 180 | 247 |
| S-16 | 20 | 24 | 56 | 86 | 74 | 126 | 130 | 151 | 165 |
| S-17 | 30 | 19 | 38 | 39 | 45 | 61 | 103 | 101 | 120 |
| S-18 | 10 | 28 | 86 | 170 | 283 | 219 | 260 | 267 | 279 |
| S-19 | 20 | 24 | 54 | 102 | 143 | 270 | 189 | 190 | 230 |
| S-20 | 30 | 22 | 34 | 69 | 103 | 215 | 153 | 161 | 198 |
| ロット土 | | 28 | 56 | 79 | 94 | 109 | 148 | 141 | 174 |
| 並こし土 | | 36 | 82 | 190 | 292 | 283 | 416 | 399 | 433 |

| 試料名 | 砂質分 添加量 % | 乾燥品 | 還 元 炎 焼 成 | | | | | | |
|------|-----------------|-----|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 900℃ | 1100℃ | 1150℃ | 1200℃ | 1230℃ | 1250℃ | 1300℃ |
| S-1 | 0 | 40 | 246 | 537 | 630 | 712 | 545 | 564 | 665 |
| S-2 | 10 | 19 | 174 | 125 | 190 | 298 | 301 | 263 | 318 |
| S-3 | 20 | 26 | 109 | 81 | 111 | 152 | 158 | 184 | 176 |
| S-4 | 30 | 29 | 76 | 71 | 91 | 104 | 114 | 126 | 108 |
| S-5 | 10 | 32 | 140 | 124 | 148 | 263 | 241 | 247 | 248 |
| S-6 | 20 | 27 | 84 | 66 | 89 | 148 | 124 | 143 | 151 |
| S-7 | 30 | 21 | 40 | 36 | 38 | 67 | 78 | 86 | 98 |
| S-8 | 10 | 34 | 151 | 225 | 286 | 319 | 314 | 354 | 357 |
| S-9 | 20 | 36 | 111 | 183 | 203 | 260 | 243 | 232 | 254 |
| S-10 | 30 | 35 | 76 | 125 | 186 | 219 | 199 | 169 | 205 |
| S-11 | 0 | 40 | 188 | 333 | 424 | 416 | 470 | 463 | 398 |
| S-12 | 10 | 31 | 79 | 104 | 129 | 207 | 199 | 182 | 201 |
| S-13 | 20 | 30 | 74 | 79 | 100 | 167 | 158 | 168 | 184 |
| S-14 | 30 | 27 | 37 | 48 | 51 | 82 | 97 | 108 | 123 |
| S-15 | 10 | 39 | 114 | 122 | 133 | 255 | 244 | 250 | 225 |
| S-16 | 20 | 24 | 76 | 58 | 83 | 120 | 140 | 147 | 168 |
| S-17 | 30 | 19 | 26 | 40 | 40 | 82 | 99 | 101 | 128 |
| S-18 | 10 | 28 | 101 | 186 | 212 | 253 | 244 | 254 | 297 |
| S-19 | 20 | 24 | 74 | 126 | 156 | 177 | 180 | 192 | 212 |
| S-20 | 30 | 22 | 49 | 85 | 115 | 138 | 153 | 151 | 160 |
| ロット土 | | 28 | 71 | 103 | 125 | 154 | 147 | 170 | 151 |
| 並こし土 | | 36 | 102 | 325 | 373 | 406 | 474 | 503 | 500 |

デザインレポート

マルチメディア・デザイン・ネットワークに関する研究(第2報)

マルチメディア・コミュニケーション・デザイン手法に関する研究

野上 雅彦*

Masahiko Nogami

要旨 インターネットの急速な普及により地理的要因を越えたコミュニケーション手段が確立されつつあり、これを利用した情報発信によりデザイン啓蒙・交流・活性化を図ると共に、ネットワークを利用したコミュニケーション・デザイン技術の開発を行う。

本年度は、インタラクティブムービーの作成手法として、JavaApplet と Shockwave Director の比較と、パノラマVR作成手法として、QuickTimeVR と RealVR の比較を行った。それぞれデータ量、表示速度などにおいて、Shockwave Director および RealVR の方が優れた結果が得られた。しかし、汎用性や普及度においてはJavaやQuickTimeのほうが優れており、これらを総合的に判断する必要がある。

1 まえがき

当滋賀県ではデザインに対する認識は他県に比べて高いとは言えないが、県内で初の造形系大学である成安造形大学も開学し、産学官の垣根を越えた情報交流によって、デザイン産業の活性化を推進して行く基盤が整ったといえる。

これまでは、県の地理的要因から、京阪神地域に隣接するためへの近隣県へのデザイン産業の流出、中央に琵琶湖が位置するための交通の不便さなど、交流・活性化を進めるにあたって大きな障害があった。

ここにきて、インターネットの急速な普及により地理的要因を越えたコミュニケーション手段が確立され、ネットワークの利用によりこれまでの障害が一気に解消される可能性が出てきた。

ここでは、インターネットを利用し、県から様々なデザイン情報を発信することで県内へのデザイン啓蒙・交流・活性化を図ると共に、今後デザイン分野でも需要の拡大が見込まれるネットワーク情報、マルチメディア産業におけるの最新テクノロジーの利用技術開発を行う。

本年度は、ネットワークにおけるヴィジュアル表現の可能性を広げる新技術のなかで、インタラクティブムービーの作成手法として、JavaApplet と Shockwave Director の比較と、パノラマVR作成手法として、QuickTimeVR と RealVR の比較を行った。

2 開発環境

使用機器、ソフトウェアは以下のとおりである。

(1) WWWサーバ

SGI WebFORCE INDY

Netscape communication server

(2) データ作成端末

Apple Power Macintosh 9500/132

Macromedia Director 4.0J

Symantec MacCafe

Apple QuickTimeVR Authoring Tools Suite

3 インタラクティブムービー

Macromedia 社の Director は、Shockwave Plug-in により WWW におけるインタラクティブムービーのスタンダードのひとつとなっている。

また、Java 言語で開発したプログラムは、機種に依存しないため、ネットワークでの配布に適しており、現在 WWW 上での利用が広がりつつある。

ここで、380万年前から現在にいたる「琵琶湖の移動」をテーマにしたインタラクティブムービーを、Shockwave Director および JavaApplet で作成し、ネットワークでの表現技術としてのそれぞれの比較を行った。

3-1 ムービーの設計

制作するムービーの概要は以下のとおりである。

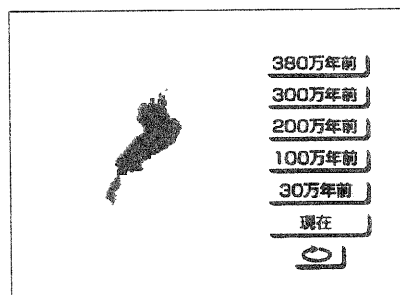


図1 ムービーの画面

* 技術第二科デザイン係

- (1) 380万年前から現在までの6つの画面を切り替えて表示する
- (2) ループにより画面が順次切り替わって表示される
- (3) 年代表示の部分がボタンになっており、クリックすることにより任意の画面が表示される。また、ループのON/OFFボタンも備える。
- (4) マウスクリックの際にはクリック音を鳴らす

3-2 Shockwave Directorでの作成

Directorは、CD-ROMを代表するマルチメディアタイトルの作成ツールとして定評のあるソフトウェアである。階層的なデータの管理が行えないため、複雑なムービーの作成には作業が繁雑になりやすいが、今回のような簡易なムービーの作成には最適なツールである。

今回のアニメーション課題は数時間で作成可能である。出来上がったDirectorファイルを、AfterBurnerというツールにより、Shockwaveファイルへ変換することができる。

3-3 Java言語での作成

Java言語はC++に似たオブジェクト指向言語である。イメージファイル(GIF, JPEG)とサウンドファイル(AU)の読み込みは標準のライブラリに含まれるため、今回のアニメーション課題は比較的簡単に作成が可能であった。行数にして250行程度のプログラムである。

3-4 比較

出来上がったアニメーションを、データサイズおよびブラウザがロードして再生を始めるまでの時間について比較検討を行った。

データサイズについては、Shockwaveファイルはひとつのファイルであるが、JavaAppletではプログラム本体のClassファイルと、サウンドおよびイメージファイルが別ファイルのためそれらの合計サイズを示している。

ロードして再生を始めるまでの時間の比較での実験環境は以下のとおりである。

| | 環境1 | 環境2 |
|---------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 本体 | Apple PowerBook520c | Apple PowerMacintosh9500/132 |
| モデム (接続速度) | ExpressModem2 (14400bps) | microcom DeskPort33.6s (19200bps) |
| ブラウザ | Netscape 3.01 | Netscape 4.01 |

表1 実験環境

時間の計測誤差を少なくするため、転送速度の遅いモデムによるネットワーク接続環境で計測を行った。CPU速度に差のある二機種により計測し、その平均値を求めた。

データサイズおよび表示時間を表2に示す。

| | Shockwave | Java Applet |
|--------|------------|--|
| データサイズ | 17,652byte | 25,744byte class file 4,532byte sound file 1,025byte image file(gif x 8) 20,187byte |
| 表示時間 | 22sec | 40sec |

表2 データサイズおよび表示時間

データサイズの差以上の差が表示時間に出ているが、これはJavaAppletで使用するファイルが複数に分かれているため、ファイル転送にオーバーヘッドが生じており、またモデム接続のためそのタイムロスが顕著にあらわれたものと思われる。

今回のアニメーションにおいては、データ容量および表示時間双方においてShockwaveの方が優れた結果が出ている。データの作成もShockwaveの方が手軽であり、Directorでプログラム可能なアニメーションであればShockwaveでの配布を選択すべきといえる。

ただしインターネットで配布することを考慮した場合、Javaについてはその機能をほとんどのブラウザ・OSが標準でサポートしている、またしつつあるのに対し、Shockwaveでは専用のPluginが必要になる。言い換えればJavaがあらゆるプラットフォーム上で動作可能なのに対し、Shockwaveでは対応しているプラットフォーム上の、Pluginがインストールされている環境でない限り表示はできない。データの汎用性に重点をどれだけ置くかで、評価は変わってくるであろう。

4 パノラマVRによる仮想博物館

Apple社のQuickTimeVR(以下QTVR)は、写真を元データにVR表現を可能にする技術である。写真を利用可能なため、既に存在するモノを表現するのに適した技術である。

またRealSpace社のRealVRは、VRMLを拡張し、パノラマ画像、3Dオブジェクト、サウンド等を組み合わせることが可能なVR技術である。このRealVRでQTVRと同等の表現が可能である。

今回はこのQTVRおよびRealVRにより、平成8年度オープンした琵琶湖博物館をテーマに、パノラマVRムービーによる仮想博物館を作成し、比較検討を行った。

4-1 QTVRパノラマムービーの制作

QTVRのデータ作成プロセスは以下のとおりである。

- (1) 写真撮影
- (2) 画像データ取り込み
- (3) パノラマ画像への変換
- (4) QTVRムービーへの変換
- (5) シングルノードムービー間のリンク設定

(6) マルチノードムービーへの変換

パノラマ写真撮影時の注意事項を以下に簡単にまとめる。

- (1) 写真撮影時は可能な限り広角のレンズでポートレート方向で撮影することにより、広がりのあるQTVRムービーを得ることができる。
- (2) カメラの回転の中心を絞りの中心に調整する。
- (3) 露出は固定にせず、各フレームでの適正露出にする。フレームによる明るさの違いは、張り合わせ時にブレンド処理によりスムーズに繋げることが可能。

パノラマ画像サイズは、1440 x 332 pixel に調整した。24bitカラーでの無圧縮時サイズは約1.4MBである。この画像をQTVRムービーに変換すると、1ノードあたり約160KBのサイズになる。

4-2 RealVRの作成

パノラマ画像作成までは、QTVRと同じ手順である。

RealVRのデータは、このパノラマ画像ファイル(JPEG)と、VRMLによるテキストファイル(ivrファイル)により構成される。

通常ivrファイルはエディタにより作成するが、QTVRムービーからRealVRデータへのコンバータが配布されており、今回はすべてのデータをコンバートにより作成した。また、視点位置の変更やオブジェクトリンクについては、コンバート後にivrファイルを編集する必要がある。

4-3 Webページデザイン

今回作成したノード数は13カ所。5ノードと2ノードのマルチノードムービーを各ひとつずつと、シングルノードムービーを6個作成した。



図2 仮想博物館ページ

作成したWebページを図2に示す。上部にVR画像とキャプションを、下部にクリックابلマップで館内図を配置している。館内図のボタンをクリックすることでその場所のVRムービーが表示される。

4-4 比較

ノードごとのデータサイズ、およびページの表示時間を表3に示す。実験環境は表1の環境2により行った。

| ノード名 | QTVR | | RealVR | |
|--------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| | ファイルサイズ (byte) | 表示時間 (sec) | ファイルサイズ (byte) | 表示時間 (sec) |
| a1 | 820,680 | 442 | 118,424 | 81 |
| a2 | | | 87,340 | 56 |
| a3 | | | 84,764 | 51 |
| a4 | | | 91,500 | 58 |
| a5 | | | 82,135 | 53 |
| aqua1 | 162,630 | 95 | 102,663 | 72 |
| aqua2 | 162,546 | 93 | 41,397 | 32 |
| b | 162,588 | 104 | 111,553 | 78 |
| c1 | 327,951 | 183 | 105,913 | 61 |
| c2 | | | 95,770 | 64 |
| ent | 162,622 | 103 | 65,047 | 56 |
| out | 162,586 | 87 | 102,798 | 71 |
| roof | 162,562 | 88 | 100,508 | 69 |
| 1ノード平均 | 163,397 | 91.9 | 91,524 | 61.7 |

表3 パノラマVRのデータサイズと表示時間

データサイズは、QTVRに比較してRealVRが平均56%と小さいサイズになっている。表示時間はデータ量に比べると差が小さくなっているが、RealVRの方が平均67%と短い。

またQTVRがすべてのデータが転送されないと画面になにも表示されないのに対し、RealVRでは読み込んだ画像が徐々に表示される。特にマルチノードムービーの場合、QTVRではファイルが巨大になるため、この何も表示されない時間は致命的である。実験データのa1~a5の場合442秒間も何も表示されていない。読み込みながら表示が可能なストリーミング機能が組み込まれない限り、ネットワークでのQTVRマルチノードムービーの使用はするべきではないと言える。

画質については、それぞれに特徴がみられた。画像圧縮に、QTVRがシネパック、RealVRがJPEGを使用した。その圧縮方法の違いによるものと思われる。RealVRの方が細部の表現力は高いが、コントラストおよびシャープさにおいてはQTVRの方が優れていた。しかし、データサイズが半分近いことを考慮すれば、画質はRealVRが圧倒的に優れていると言える。

データサイズ、読込時間、画質のすべてにおいてRealVRが良い結果を出しており、QTVRを選択するメリットはほとんどない。しいてあげれば開発ツールが充

実している点と、Pluginの普及度がRealVRに比べてQuickTimeの方が一般的である点ぐらいであろう。

6 まとめ

インタラクティブムービーを作成する手法として、Java Applet と Shockwave Director を比較した場合、作成の容易さ、データサイズ、表示時間において Shockwave の方が優れている。

また、パノラマVRデータの作成手法として、QuickTimeVR と RealVR を比較した場合、データサイズ、画質、表示時間において RealVR の方が優れている。

しかし、ネットワークで配布する情報として考えた場合、汎用性や普及度も重要な選択基準のひとつであり、JavaやQuickTimeはその点においては優れた技術である。どの手法を選択するかは、それらを総合的に判断する必要がある。

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた濱崎修平研究参与に対し感謝します。

参考文献

(1) ローラ・リメイ：“Java言語入門”：ブレンティスホール

地域資源の活用技術

山下 誠児*
Seiji Yamashita

要 旨 琵琶湖岸に生息するイネ科植物であるヨシには、水質改善の作用があることが知られているが、多年性であるため毎年刈取りが必要である。特に滋賀県では平成4年に「ヨシ条例」を制定し、ヨシ群落保全のため、積極的にヨシの刈取りを行うこととしている。

地域資源であるヨシを用いたクラフト製品の開発の一環として、本年度は家具（椅子）への利用について検討した。検討を行う場合、下図のマップを利用し、既存製品にヨシをマッピングしたとき、マップ上での変化についてまとめた。

1 まえがき

滋賀を象徴する琵琶湖にはたくさんのヨシが生息している。そのヨシを利用した製品を作る場合、ヨシの品質や強度等に問題点があり、これらのことは製品計画を実行する上で無視できない要素である。

これまで、この問題点をクリアする製品を企画していたため、アイデアの範囲を狭めていた。今回はそれを敢えて無視し、製品展開を行ってみた。従って、ここで見せる製品デザインには多少無理があるということを断っておく。

図1のマップを使用して、加工前と加工後の製品イメージを視覚化するのだが、視覚化するにはカラー写真を使用して配置した。（この報告は白黒であるため、本来のイメージとは誤差が生じることを考慮する必要がある。）

2 マップ

図1のように、縦軸は単品から量産、横軸は柔らかい（自然感）から硬質（機械感）を表すマップを使用した。以下にスケールの意味について記した。

- 単品：作品のイメージが強く量産にはむかないもの
- 量産：工業製品であり量産が簡単なもの
- 柔らかい：布や革が使われており、柔らかい座り心地のするもの
- 硬質：金属が多用されていて、座り心地が硬質なイメージを持つもの

3 基本製品の選択

まず、カタログや雑誌の中から商品約60点を抽出し、図1のマップ上に配置した。配置した結果が図3である。抽出した製品は背もたれのある一人掛けの椅子に限定した。

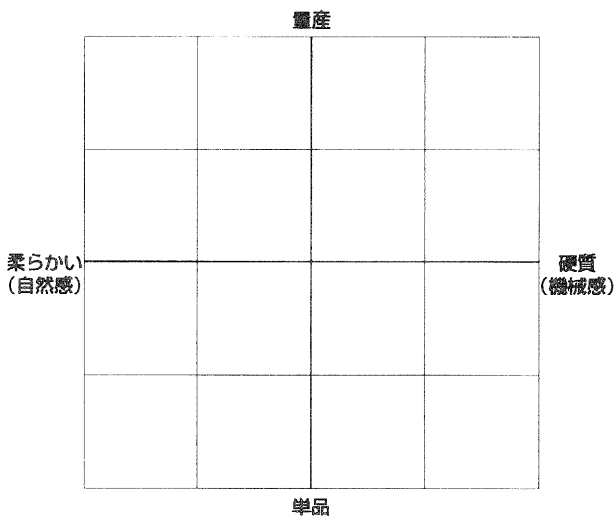


図1. 製品配置に用いたマップ

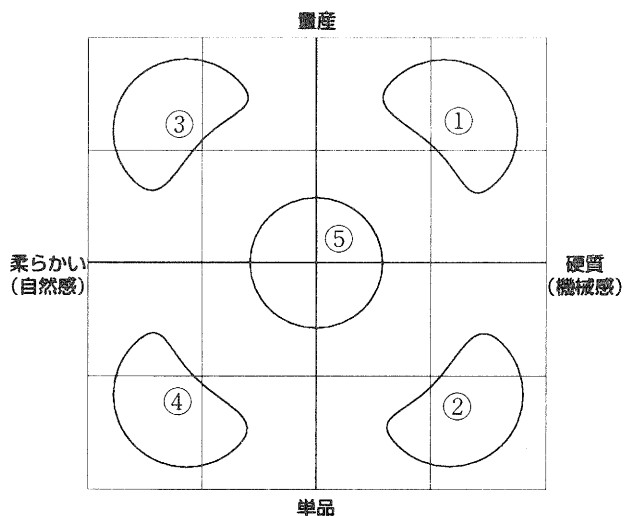


図2. 加工、改造のため抽出した製品位置

量産

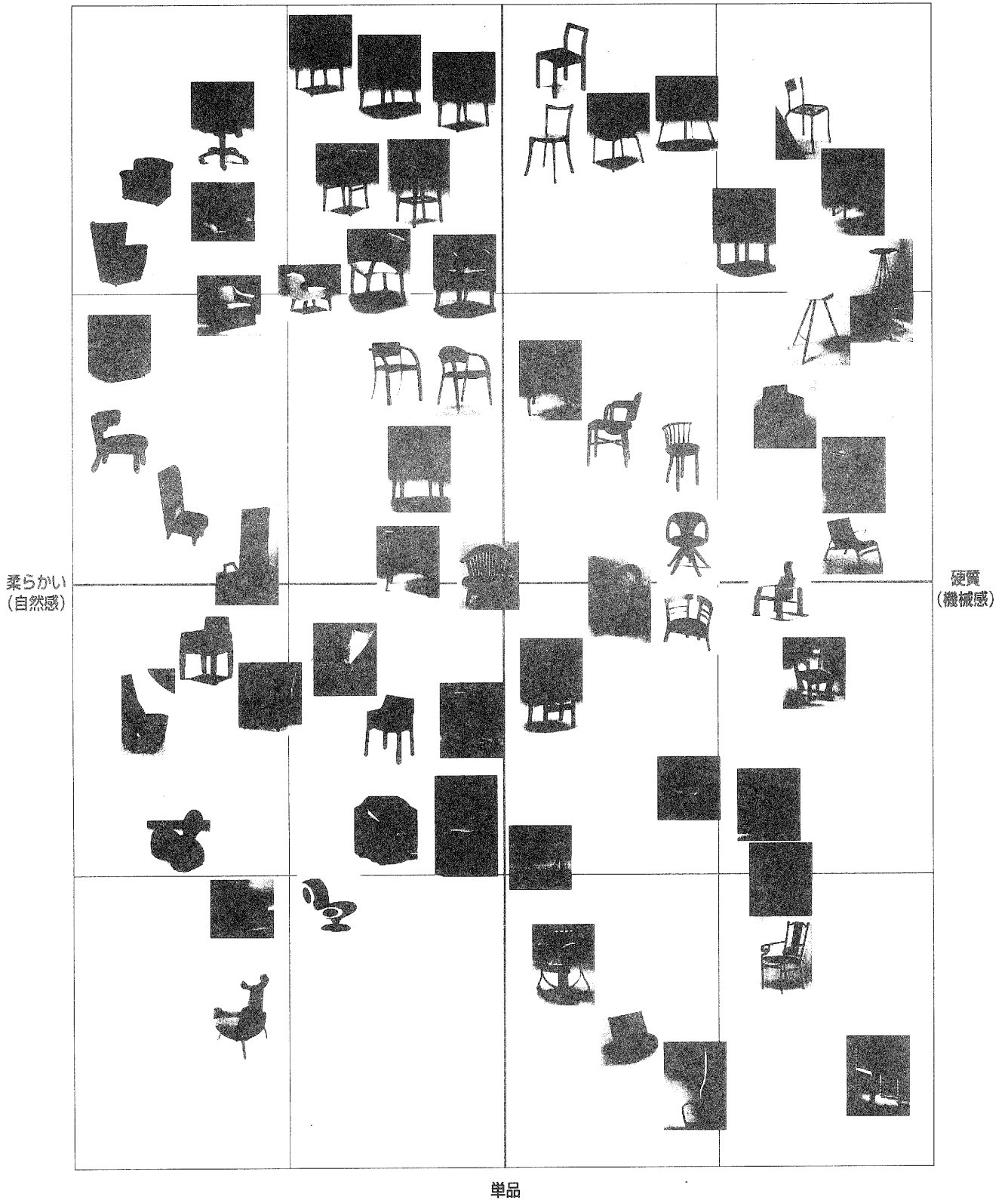


図3. 製品を配置したイメージマップ

つぎに図3の中の製品をヨシによって装飾などの加工を施すわけであるが、イメージ変化量を識別しやすくするために、図2の①右上、②右下、③左上、④左下、⑤中心のそれぞれの場所に位置する製品を選択した。

①～⑤のそれぞれイメージは、以下のとおりである。

- ① 量産タイプで硬質なイメージを持つ
- ② 少量生産タイプで硬質なイメージを持つ
- ③ 量産タイプで柔らかいイメージを持つ

④ 少量生産タイプで柔らかいイメージを持つ

⑤ どちらも言えない平均的な製品

このようなイメージを持った製品がヨシを使用した加工や装飾を施した場合の位置移動を考察する。

4 製品の加工

①～⑤のイメージの製品をヨシを使用して作り替える作業を行った。加工する方法は色々あるが、今回は座面

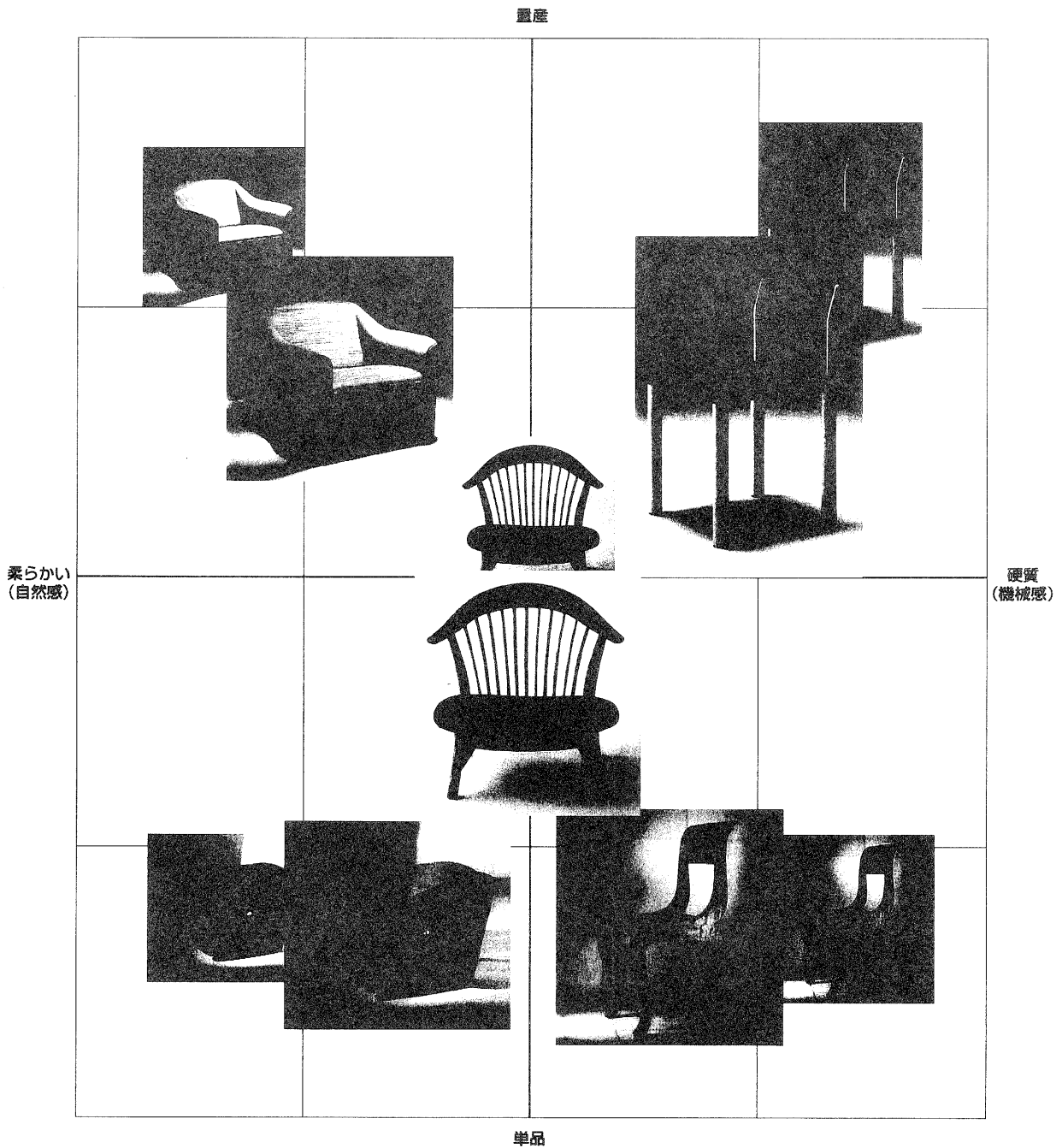


図4. 加工前後の製品の位置

と背もたれにヨシのイメージマッピングを行った。

以下のような結果になった。(図4、図5)

- ① 量産タイプで硬質なイメージを持つものは、単品、柔らかい方(左下)へ推移した。
- ② 少量生産タイプで硬質なイメージを持つものは、柔らかい方(左)へ移動した。
- ③ 量産タイプで柔らかいイメージを持つものは、単品、硬質の方(右下)へ移動した。
- ④ 少量生産タイプで柔らかいイメージを持つものは、硬質の方(右)へ移動した。
- ⑤ このマップで平均的な製品は、単品の方(下)へ移動した。

5 まとめ

既存製品にヨシの写真をマッピングして、元々持っていた製品イメージの変化を考察してきた。図5および図6を見てわかるように、ヨシを使った場合、柔らかいや固いといったイメージが薄れていき、少量生産の作品としてのイメージが強くなる。今回のマップの中心下の位置に推移すると考えられる。つまり、ヨシ製品の製作では一般的に次のことが言える。

- ① 金属と組み合わせた製品は、硬質なイメージがなくなる。
- ② 大量生産されたものではなく、自分だけが持っている作品というイメージがある。
- ③ 布や革と組み合わせた製品はヨシがポイントになって柔らかなイメージ(シャープなイメージが出てくる)がなくなる。
- ④ 量産品の持つ、安全等の信頼性が薄れる。
- ⑤ 柔らかな座り心地の椅子の製品化が難しい。

さらに、ヨシ製品を作るときに注意する点は、

- ① 大量生産する製品は信頼性があることが普通である。ヨシを使った場合そのイメージが薄れるので、より強く信頼性をアピールようにする。
- ② ソフトな座り心地の布や革製品を作るとき、座面や背への使用は避けた方がよい。
- ③ また、反対に固い座り心地の椅子を作るときも同様である。
- ④ クラフト的製品(少量生産品のイメージ)を作る場合は大いに使用するとよい。

参考

カラーマーケティング戦略：小林重順編・著、(株)日本カラーデザイン研究所企画協力
 AXIS：株式会社アクシスパブリッシング

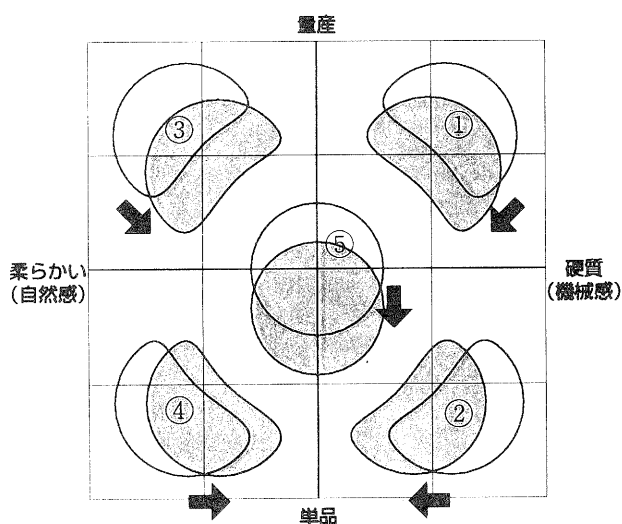


図5. 製品イメージの移動

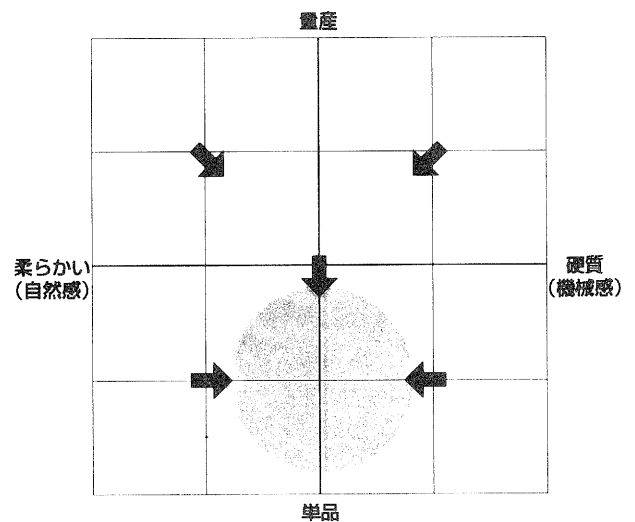


図6. 製品イメージの移動先

工業技術総合センター研究報告

第 11 号

平成10年 3月 印刷発行

発 行 滋賀県工業技術総合センター
滋賀県栗太郡栗東町上砥山232

TEL 077-558-1500

FAX 077-558-1373

印 刷 (株)スマイ印刷工業

この冊子は古紙配合率70%の再生紙を使用しています