

REPORTS
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

1997 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目次

研究報告

信楽陶器産業における商品開発支援システムの開発（第1報）	1
河村安太郎、小川栄司、野上雅彦、高井隆三、中島 孝、 大谷哲也	
筋力補助器具の開発と評価に関する研究（第2報）	10
深尾典久、山下誠児、月瀬寛二、那須喜一	
高分子フィルムの酵素プラズマ処理とアルミ蒸着薄膜との接着性	20
中村吉紀、岩井順一、坂本好隆	
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3報）	25
前川 昭、小島一男	
高分子材料の寿命予測に関する研究	29
—高分子材料の光・熱劣化特性に関する研究— 宮川栄一	
遺伝子組換え食品の検出法	38
—除草剤耐性大豆について耐性試験およびPCR法の実施結果— 白井伸明	
迅速焼成に関する研究（第1報）	43
—低温部（室温～500℃）における問題点の検討— 中島 孝	
中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第3報）	47
—珪器素地・発泡スチロールビーズ添加— 川澄一司	
軽量陶器の開発研究	58
—無機中空体（フライアッシュバルーンFAB）を利用した軽量化（第2報）— 宮代雅夫、川口雄司、西尾隆臣	
アプライトを主体にした加熱発泡セラミックスに関する研究	62
—地域産原料の活用研究— 横井川正美	

技術開発報告

暮らしの陶製品の開発研究	66
—暮らしの陶製品'97— 高井隆三、福村 哲、西尾隆臣、高畑宏亮、大谷哲也、 穴風光恵（囑託）	

実験レポート

電磁界解析による電子機器・材料の特性評価 木村昌彦	74
超音波による金属材料の塑性変形に関する研究 —超音波による表面層解析技術に関する研究— 井上栄一	79
シンクロトン放射(SR)光利用によるLIGAプロセスに関する研究(第1報) —LIGAプロセスを利用した超精密加工技術— 今道高志	82
表面改質処理材の特性評価に関する研究(第2報) —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	86
光触媒機能を応用した水質浄化技術の実用化研究(第2報) 前川 昭、坂山邦彦	88
カーボンブラックによるポリエチレン樹脂の導電性付与に関する研究 那須喜一	91
高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医療品材料の開発 —高圧による影響を探るための酵素・基質複合体合体モデルの作成— 白井伸明、松本 正	94
高齢者住宅における快適性の考察 山下誠児	98
環境汚染物質計測用セラミックス薄膜センサに関する調査(研究) 坂山邦彦	101
放射光表面励起反応を用いた新素材創製の研究 佐々木宗生、花元克巳	104

研 究 報 告

信楽陶器産業における商品開発支援システムの開発(第1報)

河村安太郎* 小川栄司* 野上雅彦**
Yasutaro Kawamura Eiji Ogawa Masahiko Nogami

高井隆三*** 中島 孝*** 大谷哲也***
Ryuzo Takai Takashi Nakajima Tetsuya Ootani

要 旨 信楽陶器産業の商品開発支援を目的に、簡単な操作性と分散処理機能を持ったCGシミュレーションシステムとマルチメディアを活用したノウハウ情報の提供システムによる商品開発支援システムの開発を行なう。

CGシミュレーションシステムでは、形状を回転体に絞り、テクスチャはあらかじめ設定したものから選択式にすることで、簡単な操作性を実現する。本年度は、回転体の断面線の入力機能と、その三次元化(VRML, SDL)機能を完成した。

また、ノウハウ情報提供システムでは、試作・制作へと商品開発を進めるにあたって必要な情報のデータベース化と、その情報提供技術の開発を行う。本年度は、成形工程を中心に作業手順のビデオ撮影とそのデジタル化に着手し、釉薬テストピースについても原料、焼成条件、画像等のデータベース化を進めながら、検索システムのプロトタイプを実現した。

1 まえがき

信楽陶器産業では、長年増加傾向にあった総生産額がここ三年減少に転じてしまっている。産地では、消費者ニーズにあった商品開発力の強化を重点課題として取り上げているが、従業員10人未満の業者の占める割合が80%と、商品開発を自社で行うことが難しい家内工業的な中小企業がほとんどであり、効率的な商品開発の支援ツールが求められている。

多様化した消費者ニーズに対応した商品開発を進めていくためには、数多くの設計・試作をふまえた商品開発を行う必要がある。しかし、陶器製品の試作には1ヵ月という長い期間を必要とし、中小企業がほとんどを占める信楽産地では、これをこなすことは難しく、多様なニーズにはどうしても対応しきれなくなっている。コンピュータグラフィクス(CG)によるデザインシミュレーションを導入することで、これらの作業を効率的に行うことが可能となり、人手の少ない事業所でも商品開発を効果的に行うことができる。しかし、その中小企業への導入には、操作の習得の難しさと機器の高価さという問題点があり、このため産地への普及には至っていないのが実情である。また、試作・制作に必要となる加工技術、釉薬配合、焼成条件等の様々なノウハウは、熟練者の勘に頼っているところが多く、その情報化・マニュアル化が遅れており、近年の指導者不足という状況も重なり、今後の後継者育成、伝統技術の伝承を進めていくための問題点となっている。

本研究では、これまで習得の難しかったCGの操作を、陶器にターゲットを絞ることで簡単に習得することが可能なユーザインターフェイスと、高度なCGを安価なコンピュータシステムから利用可能な分散処理システムを備えたCGシミュレーションシステム。さらにシミュレーションの結果から釉薬配合・焼成条件・加工方法等、生産行程への移行を支援する情報提供システムによる、「信楽陶器産業における商品開発支援システム」の開発を行なう。

以下では、「陶器CGシミュレーションシステム」「ノウハウ情報提供システム」の二つに分けて報告する。

2 陶器CGシミュレーションシステムの開発

2.1 開発ポイント

このシステムの開発ポイントは

1. 陶器を対象を限定することで、簡単な操作性を実現する。
 2. 安価なコンピュータシステムから、高度なCGシミュレーションを可能にする
- の二点である。

基本的に簡単な操作性と機能の多さは反比例すると考えられるため、機能を必要最小限に絞り込むことで操作性を上げることを基本的な方針としている。

2.2 ユーザインターフェイスの機能設計

伝統的な焼き物業界には、それなりに伝統的なやり方や道具や言語があり、それが作り手たちのコミュニケーションとなっている。コンピュータでデザイン設計を

* 技術第一科 **技術第二科 ***信楽窯業技術試験場

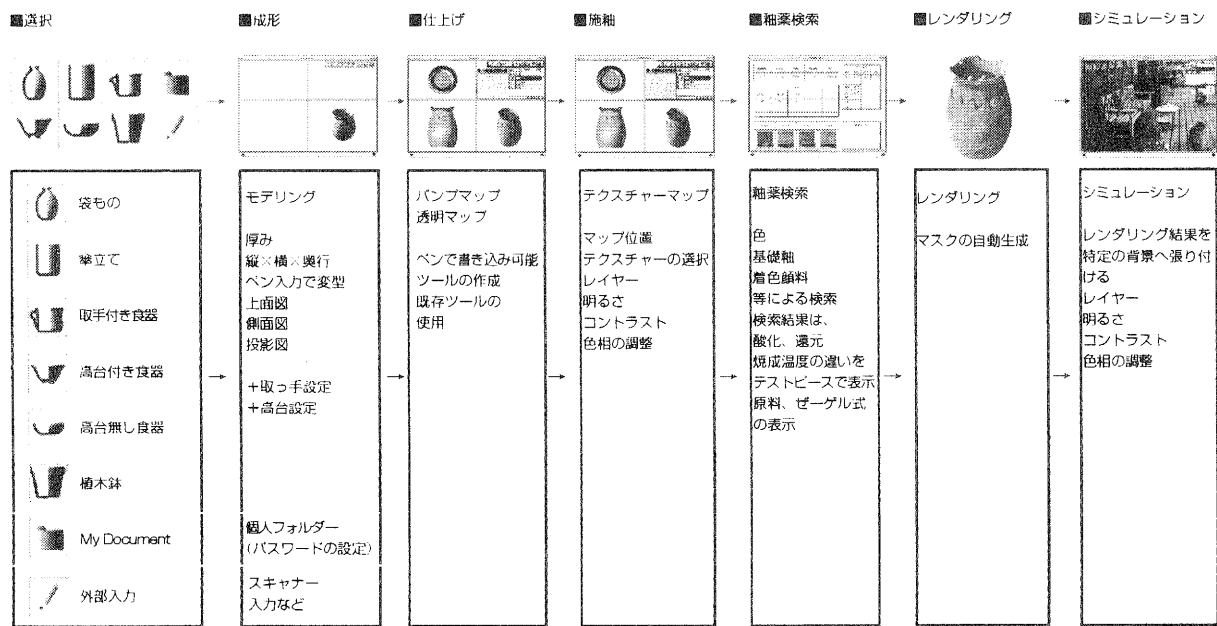


図1 ユーザインターフェイスの機能設計

行う場合においても、その世界のやり方のプロセスを組み込むことで、理解を早めることが可能になると考えられる。

たとえば、焼き物の制作工程を取り上げて考えてみると、

a.成形、b.仕上げ、c.施釉、d.焼成

というプロセスがある。コンピューターで作図する場合も、この順序で行うことで陶器制作者にとってわかりやすいシステムになる。

また、市販の3-Dソフトは汎用ソフトのため、焼き物製品を描くのに不必要な操作や難解なコマンドが、デスクトップを覆い尽くしている。焼き物制作に的を絞ることによって、不必要なコマンドやツールがデスクトップから消え、また難解なコマンドを焼き物用語に置き換えることによって、非常にわかりやすく使いやすいソフトウェアにすることが可能になる。

そこで、上記の焼き物のプロセスを、コンピュータ操作に置き換えるべく、必要機能等の基本検討を行った。

a.成形

信楽産地では、成形の段階では同じ形であるが、仕上げの段階で全く違う商品へと変形していく場合が多い。それらに準ずるためにデスクトップ上でも、成形と仕上げはいったん画面が切り替わるように設定する。そうすることによって、以前に作図した成形終了段階の書類を開いて、新たな商品展開を仕上げ画面で容易に変形できるようにする。

ソフトの起動画面は、都合7つ程度のパターンから選択できるようにする。これらは、信楽の主力商品である袋物、傘立て、取手付き食器、高台付き食器、高台なし食器、植木鉢、や外部入力である。

湯呑みと傘立てでのスケール感の違いや、高台や取手の有無など基本構造の違いがあり初期画面での選択の必要性がある。また、陶器製品は、通常上部が開いて下部が閉じているが、これらの基本図形の作図を省略するのも時間の節約になる。

以上の操作を、5~6種類のツールで可能なよう設計を行なった。これは、汎用ソフトに比べれば、極端に少ない数である。ツールの数を減らすことによって、誰にでも簡単な操作が可能になる。

b.仕上げ

仕上げ画面では、通常の焼き物の行程で使われるような道具類が並べられている。

ここで行われる全ての作業は、CGソフトウェア上ではバンプマッピング及び、透明マッピングとして処理される。しかしこれらの違いやその煩雑性を意識することなく、使い慣れた剣先やボンズ、櫛などといった道具を使うことによって、自由に加飾することができる。

ボンズや櫛の形は、あらかじめ用意されたものを利用するか、オリジナルで作成するかを選べる。

この仕上げ画面では、穴をあけたり、口を波形に切ったり、指で押さえたようなくぼみを付けたりといったこ

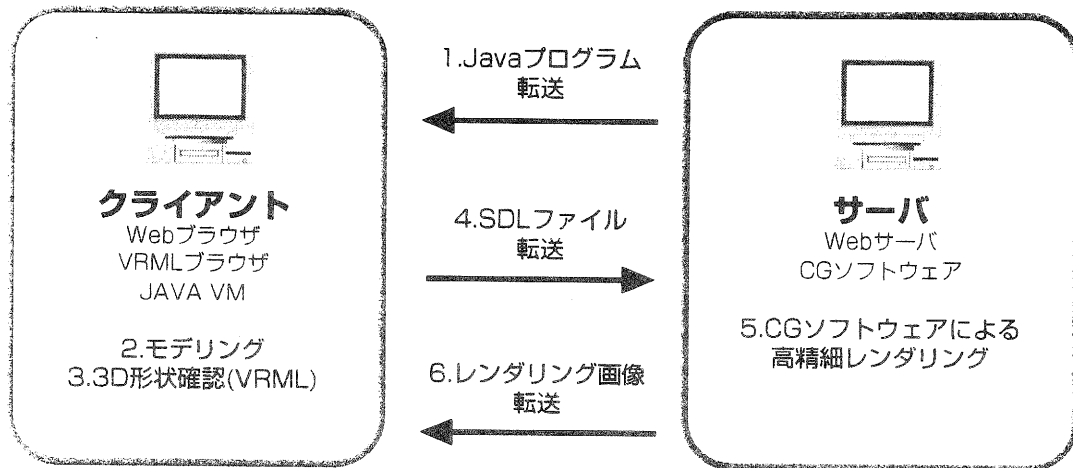


図2 システムの流れ

とができる。

これらの作業が、製品の個性を決定していく。荒々しい造形や、華奢な彫り模様といった装飾である。

c. 施釉画面

施釉画面では、人工的に生成した釉薬テクスチャーから好みに応じた釉薬テクスチャを選択できる。

釉薬を掛ける前には、掛ける場所を決めなくてはならない。

そういった場所を選択したり実行するツールのアイコンにも柄杓やエアブラシ、刷毛といったもので表示を行っている。

使い手が作った釉薬やプリセットした釉薬を必要な場所を選択し、施釉作業を行う。

以上の作業が終了すれば、次は焼成である。

d. 焼成画面

ここでは、レンダリング(きれいに大きく描画させること)を焼成プロセスに当てはめる。現実には、焼成条件によって釉薬の発色が変化するため重要な工程である。しかし焼成条件から発色の変化までをシミュレーションさせるには膨大なデータが必要になるため、このシステムにそこまでの機能は組み込まないことにする。

かわりに、発色と釉薬、焼成条件データの検索システムを組み込むことで対応する。

以上のことをふまえ、オーサリングソフト(Macromedia Direcot)によるプロトタイプを作成した(図1)。このプロトタイプの検討を行い、開発を進めるプログラムの基本仕様を以下のように決定した。

●成形(モデリング)

陶器では回転体の比率が非常に高く、回転体以外でも基本形状は回転体であり、それに部品を付加したり、変形させただけのものが多い。このことから、本システムでは形状を回転体に絞り込む事にする。

またここで、簡易的に三次元形状を確認出来る機能をもたせることで、スムーズなモデリング作業を可能にする。

●仕上げ(加工)

表面加工を、節目をつけるなどの表面加工と、穴あけの二つに分けて考える。節の編集機能は、操作が複雑になりすぎると判断し組み込まないことにする。そして節目などの表面加工は、選択式でバンプマッピングを付加させることで簡単に利用出来る形態で組み込むことにする。しかし穴あけは、自由な形状の入力が必要になるため、この機能の組み込みには複雑な操作が必要となるため、付加機能として検討することにする。

●施釉(色・質感表現)

CGにおいてリアルな色・質感の表現には、色・バンプ表現のためのイメージデータ、照明や反射係数等の様々なパラメータの設定が必要であり、試行錯誤が必要な非常に困難な部分である。これらをユーザが設定するにはかなりのノウハウが必要となる。本システムでは、信楽焼の代表的なテクスチャをピックアップし、あらかじめテクスチャデータを用意しておき、そのなかから選択する形式をとることにする。さらに、色の調整機能を付加機能として検討する。

2.3 システム構成および開発環境

シミュレーションプログラムにおけるシステムの流れは図2のとおりである。

まず、クライアント部で形状のモデリングを行なう。形状は回転体を基本とし、回転のパラメータによりパリエーションの生成を可能にする。色やテクスチャは、あらかじめ用意したメニューから選択することとする。そして、クライアント側で作成したモデルデータを「CGサーバ」に転送し、指定されたテクスチャを適応したレンダリングを行い、結果の高精細な画像をクライアント側に転送する。

プログラムの開発には、豊富な標準ライブラリ、ネットワーク機能の充実、プラットフォームに依存しない実行環境などの理由から、Java言語を選択した。また簡易三次元形状確認機能には、汎用性と既存ツールの使用が可能なVRMLを利用することとした。

システム開発に当たって、その構成を以下のとおりとした。

●クライアント端末

パーソナルコンピュータ (Windows95, Macintosh)
Webブラウザ + VRMLビューア (CosmoPlayer)

●CGサーバ

グラフィックワークステーション (SGI Octane SI)
Webサーバ + CGソフトウェア (Alias Studio)

クライアント端末のパーソナルコンピュータは、Windows95 では MMX Pentium、Macintosh では PowerPC 603eクラス以上を想定している。また、本システムの利用は、Webブラウザからアクセスし利用する形態とする。

CGサーバはグラフィクス分野で定評のある SGI 社のワークステーションを選択。CGソフトウェアには、様々な分野での実績があり、レンダリングエンジンが単体で利用可能な Alias 社の Studio システムを選択した。

2.4 ソフトウェア開発

マウスやキーボードといった既存の入力デバイスにとらわれず、入力デバイスから開発を行なうという考え方もあったが、使えるシステムを出来るだけ早く開発するという視点から、マウスによる操作を第一の前提として開発を進めることとした。ただし、既存の入力デバイスとして、液晶ペンタブレットによる検討も行なうことにする。

マウスによる操作の難易度による分類を行なった(表1)。この分類における難しい操作は、本システムでは使用しないという方針とする。

難易度の分類	操作
安易な操作	マウスの移動 クリック
やや難しい操作	短時間・短距離のドラッグ ダブルクリック
難しい操作	長時間・長距離のドラッグ トリプルクリック以上 キーコンビネーションによる マウス操作

表1 マウス操作の分類

本年度開発した部分は以下のとおりである。

1.断面図入力編集機能

2.VRMLによる三次元形状確認機能

この段階でのソフトウェア実行画面を図3に示す。

2.4.1 断面図入力編集機能

回転体の断面図を作成するための作図機能である。Bsplineによる自由曲線で、簡単なマウスの操作だけで自由な形状の作成が可能である。

まず、操作を簡単・単純にすることを第一におき設計を行なっている。

●描画する曲線は一本のみとする。

●モードの切替えは操作を複雑にするため採用しない。

「線を書き加える」「線を変形する」といった作業は、比較的単純に実装出来たが、制御点の削除、挿入の操作だけは、モードの切替えなしでは実現が難しい。このため、キーボード上の特定キーが押されている間のみモードを切り替えるようにすることとした。しかしこれでは表1の難しい操作にあたるキーコンビネーションによるマウス操作にあたり、どのキーを押している時にどういう動作になるかを暗記する必要が生じる。これを解決するために、専用のキーボードを設けることにした。これは市販のテンキーボードを改造して作る予定である。

●ボタン類は最小限にする。

設置したボタンは、「角の属性(尖らせるか、丸めるか)切替えボタン」「作業取り消しボタン」「曲線削除ボタン」の三つだけである。「角の属性切替え」については、制御点のダブルクリックでも切替えが行なえるようプログラムしているが、ダブルクリックの操作性を考慮し、ボタンによる設定も可能にしている。

2.4.2 VRMLによる三次元形状確認機能

断面図を回転させることで三次元モデルの生成を行なう。回転の分割数を設定することで、多角柱状の回転体を作成することも可能である。この三次元モデルデータをVRMLで書き出すことで、既存のVRMLビューアプロ

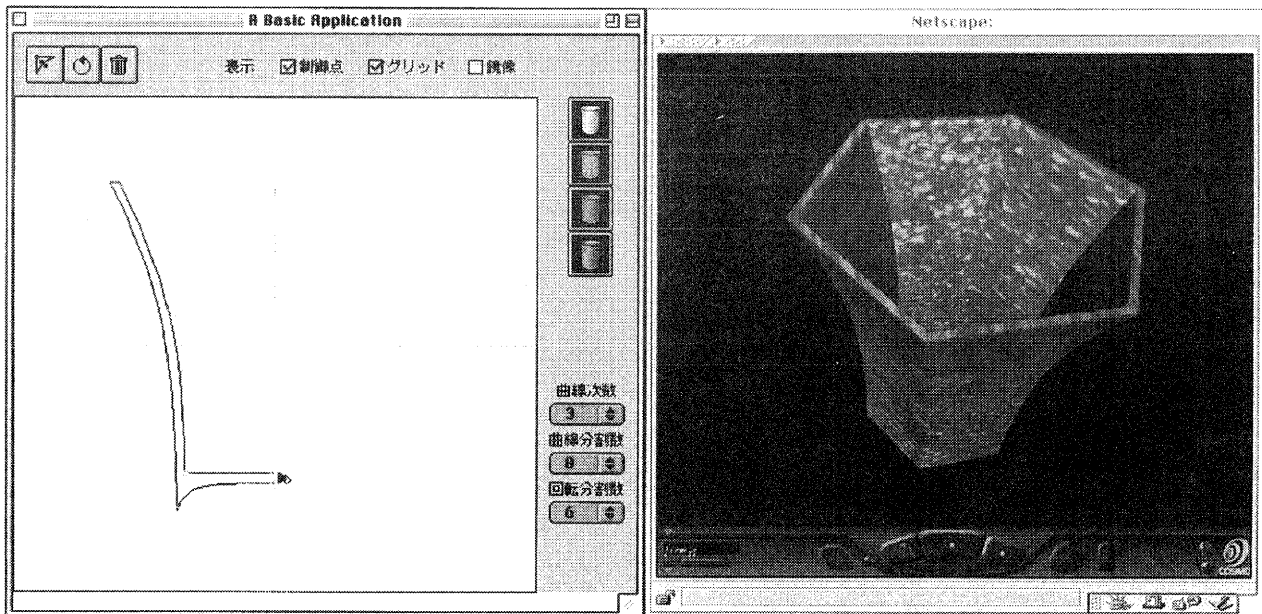


図3 ソフトウェア実行画面

グラムで三次元形状の確認が可能となる。

図3では、NetscapeNavigator と SGI Cosmoplayer で作成した VRMLファイルを表示している。

また、最終的にCGソフトウェアに転送するSDLファイルのモデル部分の書出し機能も完成している。

2.5 テクスチャの作成

色・テクスチャは選択式とするが、そのためのテクスチャの作成を行なった。

三次元モデルに貼り込む陶器の質感表現について検討を行ったところ、リアルな三次元表現を得るためには、ほとんど釉薬の質感表現に集約されることが判った。

また、釉薬表現における分類をおこなった。これは、レイヤーという概念を利用して、何枚かの透明なセル画を重ねて一つの質感に作り上げていくための分類である。大きく分けて視覚に訴える部分(レイヤー)と触覚に訴える部分(レイヤー)に分類でき、これらの構成の合成で表現される。

この方法でテクスチャーを作成していくと、あるテクスチャーを構成する一つのレイヤーを別のサンプルのあるレイヤーに交換することによって全く違ったテクスチャーが短時間で作成できるようになる。

テクスチャー作成は、実物の陶器を参考にほとんど手作業で人工的に行っている。これは、写真などを利用してテクスチャーを作成するとすでに光の情報や、立体としての情報がその写真の中に含まれているので、かえってリアリティが損なわれることと、人工的に生成しないと先に述べた分類によってレイヤーが生成できないためである。

現在、10点程度のテクスチャーができていますが、今後50点程度作成し、さらにバンプという凹凸感を表現するデータやレンダリングで利用する3DCGサーバ内でのレンダリング条件などを解析しよりリアルなレンダリング画像を得られるように研究をすすめる。

2.6 残された課題

最終的にソフトウェアは Java アプレットにし、Webブラウザ上で動作する予定である。しかしJavaアプレットでは、セキュリティの問題からローカルファイルへの書出しが行なえないなど制限が多い。このため現在開発中のソフトウェアはアプレットでなくアプリケーションとして作成している。今後はこの問題を分散処理で解決し、アプレット化するとともに、VRMLとの連携を進めて行く。

またモデリングにおいては、回転体の生成を正円形だけでなく、楕円形でも生成可能にし、回転角数の指定とあわせることで、モデリング可能な形状の自由度を上げる。

3 ノウハウ情報提供システムの開発

3.1 加工技術提供システムの開発

CGシミュレーションによって得られた商品イメージを元に、試作・制作の工程へとスムーズに移行していくためには、ロクロ成形や絵付けなど加工技術に関する情報が必要となる。ところが、釉薬調合等に関する情報の場合は異なり、成形や加飾など加工技術に関する情報は、文字や写真による情報だけでは十分にその内容を伝えることは難しく、特に技巧的な情報の伝達には動画の

利用が有効である。

そこで、信楽窯業技術試験場に寄せられる技術相談や後継者養成研修で取り扱う加工技術に関する内容をもとに、その技巧をビデオに撮影・編集し、デジタル動画によって情報提供を行うシステムを構築する。

今年度、ビデオ撮影を行った加工技術に関する情報は以下の通りである(図4)。

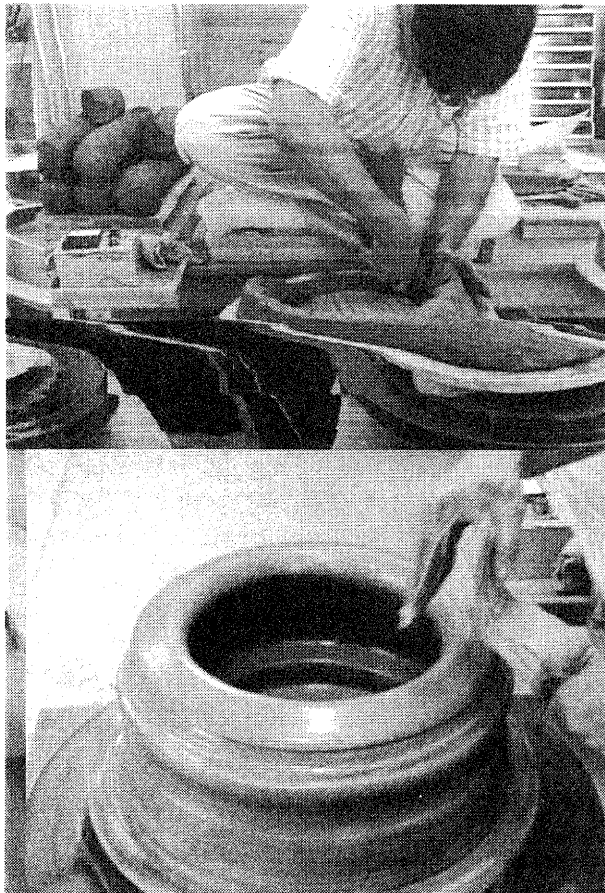


図4 加工技術ビデオ撮影例

1. トン (大物ロクロ成形)
2. 切れに関する解決例 (小物ロクロ成形)

来年度以降も、以下の加工技術についての撮影を順次行っていく予定である。

1. 角底湯呑み (小物ロクロ成形)
2. 茶碗 ()
3. 五寸皿 ()
4. 徳利 ()
5. 尺皿 ()
6. 急須 ()
7. 菓子鉢 ()
8. 筒花いれ (大物ロクロ成形)

3.2 釉薬データベースの構築

ここでは、試作・制作工程への移行の際に必要な別の加工技術である釉薬の調合や焼成条件に関する情報を提供するシステムを構築する。

3.2.1 釉薬データについて

陶器製品に利用される釉薬は、その調合や焼成条件の組み合わせによって、焼成後の製品の発色に大きな影響を及ぼす。このため、これらの特性を定量的に把握するため、釉薬の調合や焼成条件を変えての焼成実験が何度も繰り返され、その結果はテストピースとして保管されるとともに、釉薬に関する技術指導の際の貴重なデータとして利用されている。

信楽窯業技術試験場には、昭和中期より蓄積された膨大な数の釉薬テストピースが存在しており(図5)、本研究では、これらの釉薬テストピースをもとにデータベースを構築し、釉薬の配合や焼成条件に関する技術情報を提供する。



図5 釉薬資料室

陶磁器釉薬に関するデータベースの構築は、他の陶磁器産地においても試みられている。工業技術院 名古屋工業研究所 瀬戸分室においては、大正以降の膨大な陶磁器釉薬テストピースにおいてテストピース1個ごとの画像についてデータベース化し、その一部インターネットのホームページにて紹介されている(<http://www.aist.go.jp/RIODB/ccdb/welcomej.html>)。また、三重県工業技術総合研究所窯業センターにおいては、釉薬データベースに専門家の知的ルールを付加し、初心者にも対応したシステムの制作を行っている。

ここでは、陶磁器の商品開発支援を目的に構築するものであり、すべてのテストピースについてデータを登録したのでは、必ずしも試作・製造工程において有効な情報・安定した情報が得られるとは限らないと考え、比較的最近の原料・焼成炉を使用した新しいテストピースについて、データ入力を行った。

3.2.2 釉薬テストピースのデジタル化

釉薬テストピース約400個について、画像、釉薬名称、調合割合、焼成条件、素地種類などのデータ入力を行った(図6、図7)。以後、必要に応じてデータを追加する予定である。

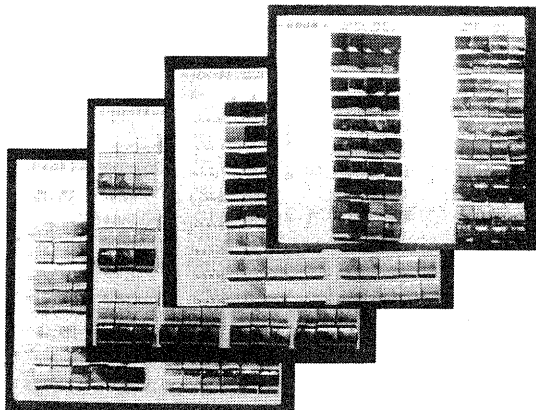


図6 釉薬テストピース(約40×30cm)

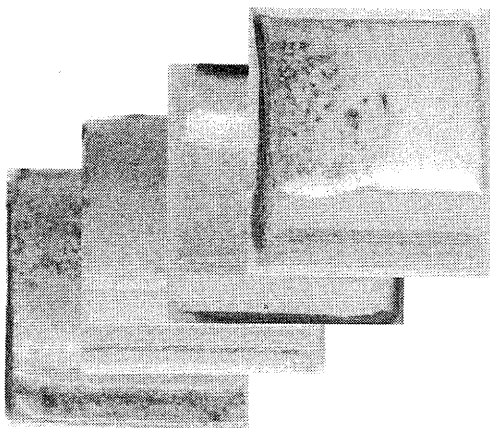


図7 釉薬テストピース(約3×3または約6×6cm)

釉薬テストピースの画像データ入力については、光学カメラやデジタルカメラ、イメージスキャナーなど各種入力装置について検討を行ったが、結果、最も安定して品質の良かったイメージスキャナーの画像を利用することにした。

3.3 釉薬情報提供システムの開発

3.3.1 システム構成

釉薬情報提供システムのシステム構成は図8のとおりである。本システムにおいても、陶器CGシミュレーションシステムと同様、クライアント側ではWebブラウザを利用してシステムにアクセスし利用する形態を基本としている。

まず、クライアント側のWebブラウザに表示された検索画面において、検索したい釉薬に該当するキーワードや色を選択入力し、検索を実行する。サーバ側では、送

られてきた検索条件に基づいて釉薬データベースを検索し、データベースの中から該当する釉薬に関する一覧と概要をクライアントに返送する。

表示された一覧の中から、個々の釉薬についてさらに詳細な情報が必要な場合には、該当する釉薬を選択することより、サーバ側で釉薬データベースの再検索とゼーゲル式の計算が行われ、釉薬の調合、焼成条件、ゼーゲル式など詳細な情報画面がクライアント側に返送される。

システム開発に当たっては、その構成を以下の通りとした。

- クライアント
パーソナルコンピュータ (Windows95, Macintosh)
Webブラウザ (Netscape) + JavaVM
- サーバ
UNIX-EWS (Sun SS20, Solaris2.3)
データベースサーバ (PostgreSQL)
HTTPサーバ (Apache + PHP/FI)

プログラムの開発には、豊富な標準ライブラリ、ネットワークおよびデータベースへのアクセス機能の充実、プラットフォームに依存しない実行環境などの理由から、Java言語を選択した。

データベースサーバには、本格的なRDBMS (Relational Database Management System)として、多くのUnix系システムで動作し完全なソースコードの提供されている、フリーウェアのPostgreSQLを利用した。ただし、開発途上における暫定版として、PostgreSQLに対するSQL APIを備えるHTTPサーバのサーバサイドスクリプト言語であるPHP/FIも併用して開発を進めることにした。

3.3.2 釉薬データ検索プログラムの開発

(1)キーワード検索

釉薬中の基礎原料名や焼成条件など、キーワード情報による検索機能を実現した。現時点のシステムでは、釉薬データベースに対するキーワード検索は、HTTPサーバのサーバサイドスクリプト言語であるPHP/FIの備えるSQL APIを利用して実現している。

(2)カラー検索

釉薬の色情報による検索機能を実現するために、釉薬データベース中にテストピースのカラー画像より解析した色情報を持たせている。カラー検索ではこの色情報に関するデータをもとに、ユーザの指定色による検索機能を実現した。

色情報の指定には、直感的なユーザインターフェースを実現するために、HSVカラーパレットによる検索色の指定画面をJava言語により開発した。検索結果画面の一例を図9に示す。

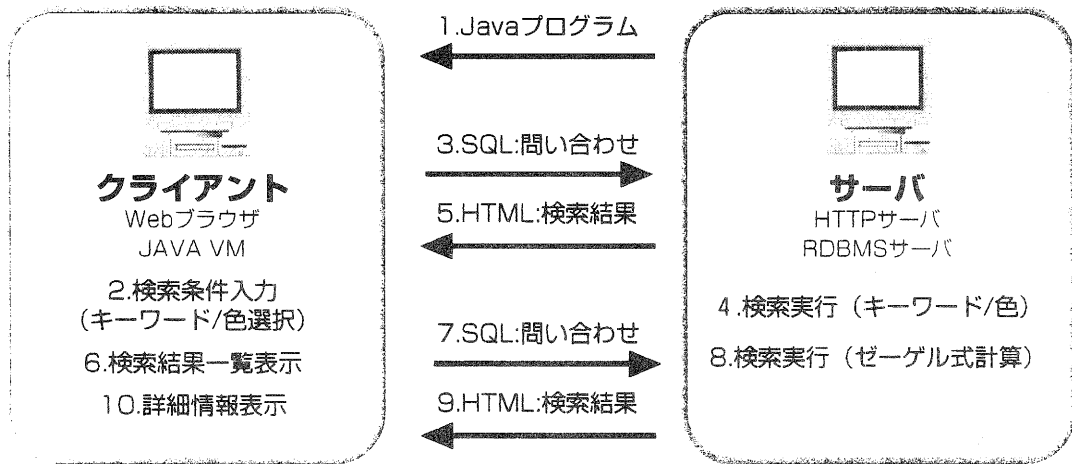


図8 釉薬情報検索システムの構成

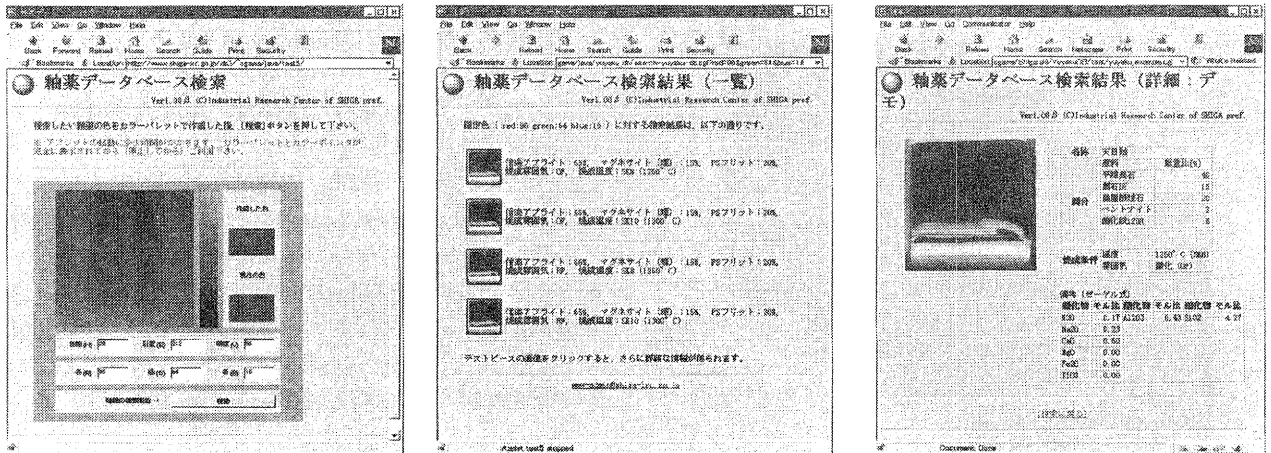


図9 カラー検索結果の一例

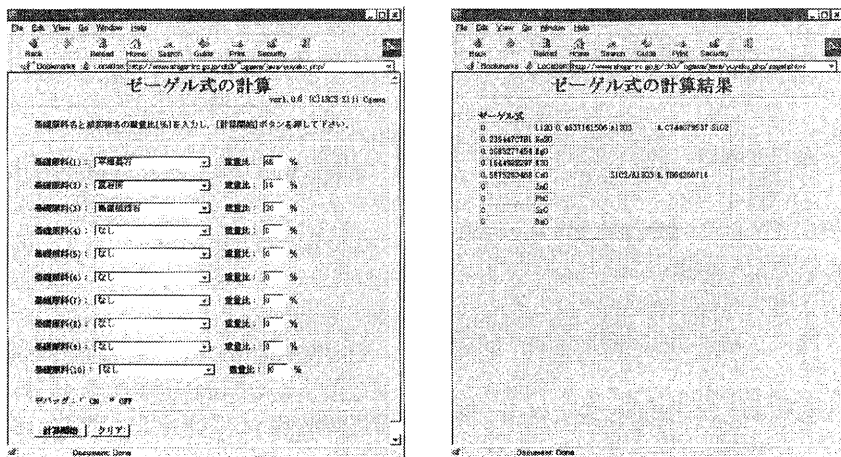


図10 ゼーゲル式計算の一例

(3)ゼーゲル式計算

釉薬データベースに持たせた釉薬の基礎原料中に含まれる成分の重量比、分子量などのデータから、Web画面上で任意の割合に調合した釉薬に対し、発色の具合や粘性など釉薬の特性を知る上で重要なデータとなるゼーゲル式を、リアルタイムに計算する機能を実現した。計算結果の一例を図10に示す。

ゼーゲル式の計算は、釉薬データベース検索時の詳細情報表示の際にも、指定のテストピースに対するデータをもとに自動的に行われ、その結果が画面表示されるようになっている。

3.3 課題

今年度は、釉薬データベースの構築と同データベースに対する検索機能を実現し、ノウハウ情報提供システムの機能に関する評価を行うことを主な目的として、システム開発を行った。このため、現在のシステムでは、PHP/FI APIによるSQLデータベースアクセス機能とJavaプログラムが混在した形態となっている。

今後は、CGシミュレーションシステムとの親和性の確保や、クライアントおよびサーバ上で動作するプログラムのプラットフォームに対する依存性を排除するために、全ての機能をJava (JDBC)を利用した形態にシステム構成を変更する予定である。

4 まとめ

今年度は、以下に示す機能を実現することができた。

CGシミュレーションシステム

- 1.曲線作成編集機能
- 2.三次元形状作成機能

ノウハウ情報提供システム

- 1.成形加工技術に関するビデオ撮影・編集
- 2.釉薬データベースの構築・検索機能

来年度は、商品開発支援システム完成のために必要な残りの機能の開発と、前述の開発済み機能との統合によるシステム化を行う予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、ご指導ご助言をいただきました、立命館大学理工学部情報学科八村広三郎教授に感謝致します。

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
- (2) プラティック・パテル、カール・モス：“JDBC入門”：インターナショナル・トムソン・パブリッシング・ジャパン

筋力補助器具の開発と評価に関する研究（第2報）

深尾 典久* 山下 誠児† 月瀬 寛二* 那須 喜一†
Norihisa FUKAO* Seiji YAMASHITA† Kanji TSUKISE* 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。

その観点から、本研究では高齢者や下肢障害者の日常生活動作を補助する筋力補助器具に関する研究を行う。本年度は、下肢障害者の家庭やオフィスでの日常生活に着目し、日用品の移動補助具の開発を行う。

キーワード：福祉、福祉機器、把持移動

1 まえがき

下肢障害者は、健常者と比較して腕の到達範囲が制限される。また、足腰の自由度が制限されることから、物を持ち上げることのできる重量にも制限がある。これは、身体の柔軟性が低下した高齢者にとってとりわけ顕著である。すなわち、日用品を把持および移動させる作業が、日常生活を営む上での障害となるといえる。

本研究では、下肢障害者の家庭およびオフィスでの日常生活を想定し、把持や移動を行う装置の開発を目指す。聞き取り調査の結果、日常生活において大きく重たいものは当然であるが、文房具など小さいものは用いる頻度が高いことから、把持に不自由を感じるという意見が多かった。そこで、本研究では大きなものと小さなものの両面についての把持運搬を取り扱う。大きなものとして、まずは布団を考える。布団は、干す場合や収納する場合など移動させる機会が多いが、体積が大きいことから取り扱いが難しい。そこで、搬送を補助する装置

を開発する。一方、下肢に障害を持つ人が事務作業を行う場合、机の端や下に落ちたものを把持することは、頻度が高いにも係わらず難しい。そこで、事務作業などで用いるリーチャーの開発を行う。

2 下肢に障害を持つ人からの聞き取り調査

本研究ではまず、身体に障害を持ち生活を行う人々の実際の意見を把握するため、下肢に障害を持ち普段車椅子を用いて生活を行う3名の滋賀県職員と2回の聞き取り調査を行った。

今回対象とした3名の障害の程度は、まちまちであった。1名は両足を大腿骨から切断していたが、股関節を動かすことはできるため、義足を用いて移動したり、車椅子の上で立ち上がることができる。そのため、職場では車椅子は用いず、義足と松葉杖で勤務している。他の2名は脊椎損傷による下肢障害であるため、腰から下は動かすことができず、大部分の時間を車椅子を用いて生活している。しかしながら、3名

* 技術第一科

† 技術第二科

とも自動車を運転する他、チェアスキー、チェアバスケットボール、車椅子マラソン等を行い活動的に生活している。聞き取り調査の結果、以下の意見を得た。

- 通勤方法は全員自家用車である。
- 仕事については、デスクワークのため、健常者と同様の作業が可能であるが、書類等の配置には工夫している。
- 物が落ちたとき拾うのが難しい。
- ドアの開閉については、押し開きや引き戸は比較的容易であるが、手前に引く場合は少々困難である。
- 買い物に行くとき、買い物かごを持ちながら車椅子で移動するのが難しい。あるスーパーで、車椅子を取り付けるタイプのカートがあり、便利であったが、少し恥ずかしかった。
- 車椅子に乗っていると、雨の日に不便である。
- 電動車椅子は自動車に乗らないので、元気な下肢障害者には使いづらい。ただし、電動車椅子を必要とする人も数多くいるであろう。

電動車椅子は自動車に乗らないことから不便であるということは、本ヒアリングを行うまで考えてはいなかった。これは、活動的な障害者についていえることであるかもしれない。

また、うち1名は一人暮らしをしている。その人にとって、浴槽の蛇口が奥についているので、湯をはるのに苦労するとのことであった。浴槽の栓をするのには、リーチャーが必要とのことであった。さらに、布団は常に敷いたままで、何年も干したことが無いとのことであった。

今回聞き取りを行った人々は、仕事およ

び日常生活に積極的であった。一般にいわれることであるが、このヒアリングからも、下肢障害者にとっての大きな問題点は、自分自身の移動と、物の把持、運搬であるといえる。特に、一人で生活している場合には、家庭内で不便に感じる人が多いと思われる。そこで本研究においては、日常生活における把持、運搬について研究開発を行う。

3 布団搬送補助装置

3.1 目的

布団が日用品としては体積が大きくかつ重量のある対象物であり、さらに柔軟性があることから機械によるハンドリングが難しい。そこで、本研究ではまず布団を移動搬送を補助する装置の開発を行う。

布団を干す作業は、健常者にとっても負担の重い作業であり、高齢者にとってはなおさら大変である。まして、下肢障害者にとっては不可能に近い困難な作業である。これに関して、温風を送り込む布団乾燥機もすでに開発されているが、これについても、マットの挿入など多くの手間がかかる。また、温風を送り込むタイプの布団乾燥機では、布団を乾燥する作業にのみ利用が可能で移動収納などには利用することができない。布団を天日乾燥する場合の障害は、その重さと大きさである。本研究では、簡単な操作で布団の天日乾燥を補助できる電動の搬送装置の開発を目指す。

布団のみならず、家庭生活との親和性が高く、下肢障害者や力の弱った高齢者の日常生活における自立を高めるための支援装置についての開発技術を獲得できる。

なお、当初は車椅子に取り付けるタイプ

を考えていたが、独立したタイプに軌道修正する。車椅子に取り付けるタイプのハンドでは、車椅子とともに移動できることから異なったいろいろな場所での使用が容易である。しかしその反面、装置の可動範囲に使用者が入ることから、危険性が高い。当初は、安全機構を設けることにより危険性を回避できると考えたが、制御にコンピュータを利用する限り、暴走等の可能性を完全に排除することは困難である。さらに、より深刻な問題として、特に心理面で感じる危険性が考えられる。すなわち、装置の可動範囲内にいる使用者は常に心理的な危険性にさらされる。また、独立型とすることにより設計の自由度が高まることを期待できる。

3.2 仕様

布団運搬補助装置本体およびティーチングボックスの外観をFig. 1, Fig. 2に示す。また、主な仕様をTable 1に示す。

本装置は移動方法として、左右に取り付けられた長さ 100cm の無限軌道を用いる。これにより、最大 5cm の段差を乗り越えることができる。玄関やベランダなどの乗り越えについては今後の課題として残されるが、現状の日本の多くの家庭にある敷居などの段差は乗り越えることが可能である。各々の無限軌道は、120W の AC サーボモーターにより駆動され、その回転速度の差により方向転換をおこなう。

Table 1 布団運搬補助装置の主な仕様

駆動部	エンドレスベルトを用いた自走式， 駆動部長 100cm，ベルト幅 75mm，速度 50mm/sec， 駆動用モーター 120W AC サーボモーター × 2， 障害物乗り越え 5cm
昇降部	ハンガー昇降範囲 40cm－100cm， 昇降用モーター 12W AC サーボモーター， ハンガー長さ 140cm， ハンガー表面処理 テフロンコーティング，
ティーチング ペンダント	左右駆動および昇降スイッチ， 速度調整
電装部	制御環境 WindRiver SYSTEMS Tornado サーボドライバ VEXTA KBLD120A

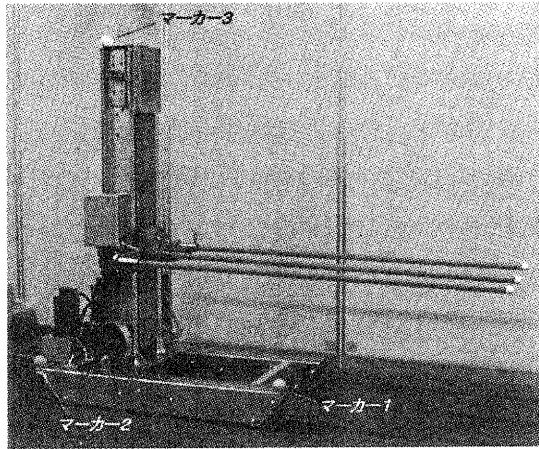


Fig. 1 布団搬送補助装置 (本体)

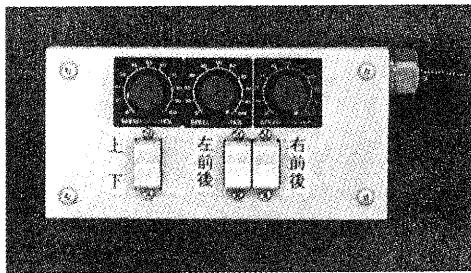


Fig. 2 ティーチングボックス

本装置には、長さ 140cm のハンガーが取り付けられており、その昇降範囲は床上 40cm から 100cm である。この高さは、車椅子を利用する使用者が、本装置を使用するに当たっての使いやすさを考慮して決定した。ハンガーの昇降には 120w のサーボモーターを使用しており、10kg の昇降能力を持つ。ハンガー表面には、布団等との摩擦を少なくするため、テフロンコーティングがおこなってある。

3.3 走行姿勢の計測

3.3.1 計測方法

動作中の位置を計測するため、Fig. 1に示す3つのマーカーを装置に取り付け、走行中のマーカーの三次元座標の時間履歴を

測定した。このうち、右走行輪前部のものをマーカー1、右走行輪後部のものをマーカー2、そして昇降部上のものをマーカー3とする。

マーカーの座標測定には、(株)応用計測研究所 Quick MAG 三次元カラーシステムを用いた。この装置は、マーカーを2台の CCD カメラで測定し相互の視野中の位置の違い(視差)を利用して3次元座標を測定する装置である。その際サンプリング周期は、1/60 sec にて測定をおこなった。

3.3.2 段差乗り越え時の姿勢変化

段差の高さの違いによる乗り越え性能を評価するため、

(1)段差：高さ 15mm 速度：250mm/sec

(2)段差：高さ 30mm 速度：250mm/sec

の2種類の段差を用いた装置の姿勢変化の計測をおこなった。なお、本実験においては装置進行方向を Y 軸、進行方向右手を X 軸、そして上方向を Z 軸とする。

(1)におけるマーカー1およびマーカー2の Z 軸時間履歴を Fig. 3に示す。ここで装置は、時刻 1sec で段差を登りはじめ、時刻 4sec で装置全体が段差の上に達する。そして、時刻 5.5sec で段差を段差から降りる。時刻 1sec から 4sec にかけてマーカー1の Z 軸変位は、約 40mm 上昇している。これは、段差乗り越え時に装置全体が傾くことによると思われる。また、装置の重心が後ろよりにあるため、段差から降りるときには全体全体の位置が短時間で変化することがわかる。

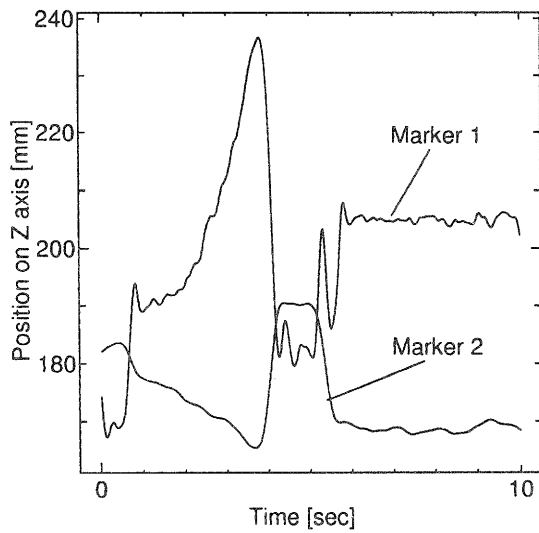


Fig. 3 段差乗越時の姿勢時間履歴

3.3.3 回転時の姿勢変化

本装置は、左右に取り付けられた無限軌道の回転速度の差により、方向を変える。そこで、左右輪の動きの違いによる回転軌跡について検討を行う。本節では次の4種類の動作について、Fig. 1のマーカー1および2の軌跡を計測した。

- (a) 右輪：前転，左輪：後転
- (b) 左輪：前転，右輪：後転
- (c) 右輪：前転
- (d) 左輪：後転

各々の場合について、マーカーの軌跡から作成したスティックピクチャーを用いて、装置の軌跡を図示した。それをFig. 4に示す。各々の図において、“FRONT”と記されている側が装置の前面を表す。いずれの場合においても、回転中心は装置後方にあることがわかる。これは、重心の関係であると考えられる。ただし(b), (d)の場合、すなわち左へ回転する場合には、回転中心が装置内部にあるのに対し、(a),(c)の場合すなわち右へ回転する場合には、回転中心が

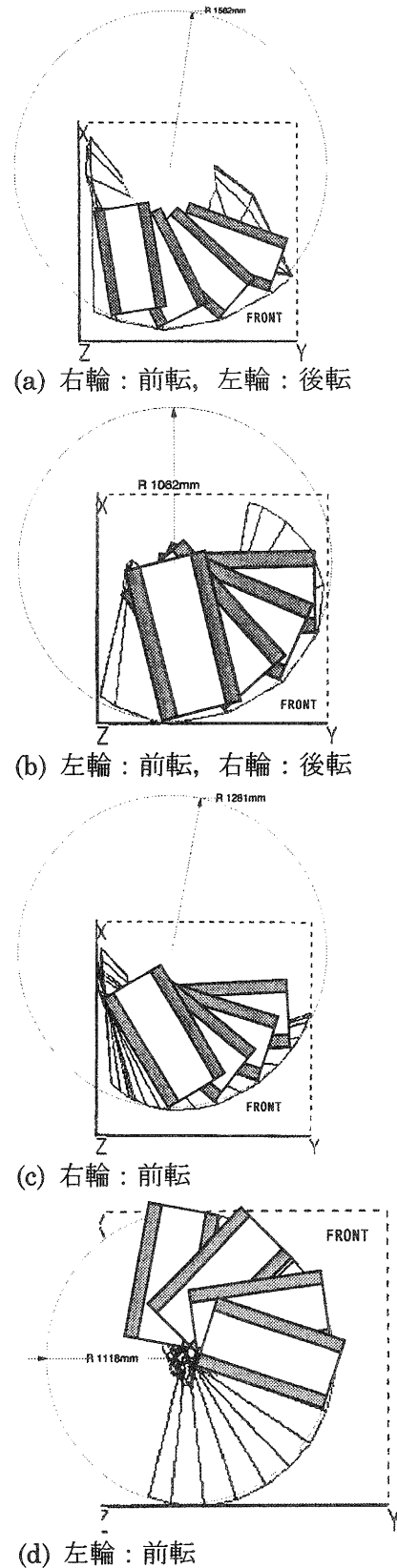


Fig. 4 回転動作時の姿勢変化

装置の後方外部にある。

この回転動作の違いの原因は、左右のアンバランスによると考えられる。この差は深刻な問題となるものではないが、家庭内で用いる場合、狭い空間で効率的に回転する必要がある。したがって、そのためには今後は回転中心が内部となるよう調整する必要がある。

3.4 走行時の衝撃力の計測

3.4.1 計測方法

段差乗り越え時の衝撃力として加速度の時間履歴を計測した。加速度ピックアップをFig. 1のマーカ1の位置にZ軸方向に、マーカ3の位置にY軸方向におのおの取り付けた。

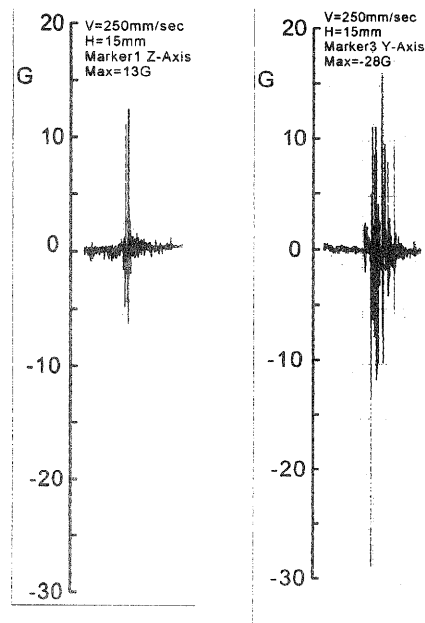
計測には、(株)小野測器製 CF-5220「応答特性解析装置」を使用した。

3.4.2 段差乗り越え時の衝撃力（高さの影響）

家庭内における敷居段差を想定し、高さ15mmと30mmの2種類の段差高さを乗り越えたときの加速度を計測した。(Fig. 5, Fig. 6)

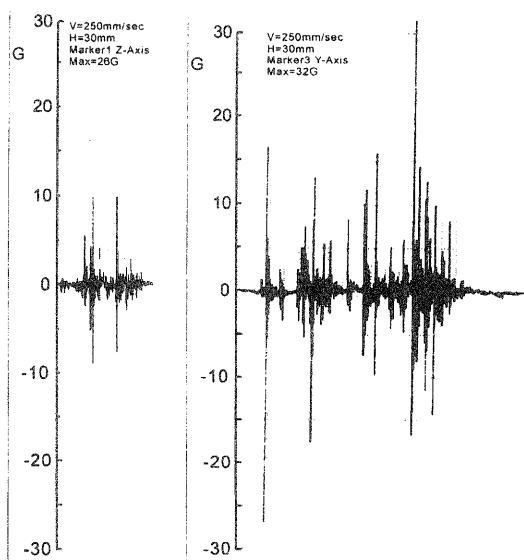
最大加速度（衝撃力）は、段差乗り越え動作が終了した時点で発生している。Z軸方向は、ほぼ高さに比例した加速度が計測された。Y軸方向は、段差が高い場合が少し加速度が大きく計測されたが、Z軸方向ほどの違いは認められない。

高さの影響は、主にZ軸方向に発生し、上部の振れによる影響は少ないと考えられる。



(a) Z軸方向 (b) Y軸方向
H=15mm, V=250mm/sec

Fig. 5 段差乗り越え時の衝撃力(1)



(a) Z軸方向 (b) Y軸方向
H=30mm, V=250mm/sec

Fig. 6 段差乗り越え時の衝撃力(2)

3.4.3 段差乗り越え時の衝撃力（速度の影響）

走行速度を、250mm/secと400mm/secの2種類について、段差15mmの乗り越

え時の加速度を計測した。(Fig. 7)

走行速度 200mm/sec の時のY軸方向の加速度と、400mm/sec の時のY軸方向の加速度の変化が著しい。200mm/sec の時最大加速度 28G に対して、400mm/sec の時-50G であった。このことは、搬送装置上部の振れによる姿勢変化が激しく、場合によっては搬送物(布団)の落下や機器の損傷などの影響が懸念される。今後の対策としては、搬送時の搬送物支持位置をより低くすることと、装置全体の高さを押さえることが必要であろう。

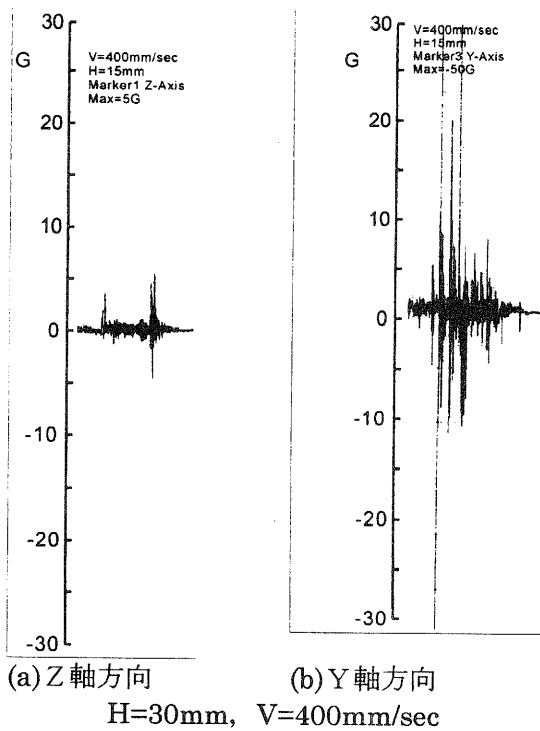


Fig. 7 段差乗り越え時の衝撃力(3)

3.5 走行音の計測

3.5.1 計測方法

装置から約 1m 離れた位置にマイクロフォンを設置し、装置から発生する騒音の計測を行った。マイクロホンは、(株)リオンの騒音計を使用し、解析は(株)小野測器の CF-

5220「応答特性解析装置」にて行った。

3.5.2 定常走行時の動作音

走行速度 250mm/sec の時 67.0db, ピーク周波数 630Hz, 走行速度 400mm/sec の時 68.7db, ピーク周波数 500Hz であった。また、ハンガの上昇音は 66.0db, ピーク周波数 500Hz であった。

最近の乗用車的高速走行時における車内騒音が 65db~67db 程度であり、これとほぼ同程度の走行・動作音である。騒音源としては、主にギアボックスからと考えられるが、より低損音化のためにDDモータを採用すれば逆に装置の大型化などの弊害もある。現機構では、66~68db 程度の騒音が限界かと思われる。

3.5.3 段差乗り越え時の動作音

段差 15mm の時のA特性補正を行った1/3 オクターブ分析結果をFig. 8に示す。

15mm の段差乗り越え時で最大 73.9db, 30mm の時で最大 75.9db であった。この騒音源としては、装置本体が床面に落下する際の衝撃音が主体で、床面の状況によって大きく変化する。

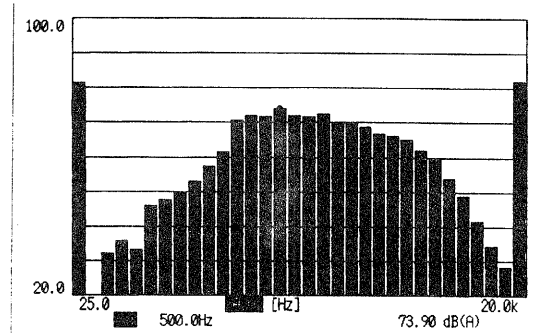


Fig. 8 段差乗り越え時の衝撃音(H=15mm)

3.6 むすび

本研究では、重量が重くかつかさばる日用品である布団について、搬送を補助する装置の試作を行った。本装置を用いることにより少ない労力で布団を搬送し、乾燥などを行うことができる。

試作した装置を用いた搬送実験では、容易にベットから布団を乗せることが出来た。ただし、これについては実験により定量的に評価することが難しいので、実験方法を今後検討する必要がある。

段差乗り越えについては、定量的な計測・評価を行った。本装置は、50mmの段差について乗り越える能力を持つ。しかしながら計測の結果、段差乗り越え時の衝撃力や騒音が問題となることがわかった。30mmの段差を乗り越える時、装置上部には最大32Gの加速度が生じた。これは、安定した搬送を行うに当たっては問題となる。したがって、今後は衝撃的な急激な姿勢変化への対策を行う必要がある。

また、回転動作については、左右のバランスを調整する必要があるものの、概ね安定した結果が得られた。

ティーチングボックスについては、本試作機では、各々のモーターの正逆転スイッチおよび速度調整つまみからなるものを用いた。ただし、扱いやすさという観点からは、今後、ジョイスティックなどを用いて進行方向と速度を感覚的に教示できるよう改善する必要がある。そして、今後さらに実験を行うとともに大きさについても検討を行い、試作機の改良を行う必要がある。

4 ステーションリタイプライチャー

4.1 コンセプト

6.2節で示したように、下肢に障害を持つ人が事務作業を行う場合、机の上で手の届かないものや下に落ちたものを掴み引き寄せることに不便を感じている。そこで、本章では事務作業で用いることを目的とした、リーチャーの試作を行う。

実際の使用を考えると、機構が複雑となるのは望ましくない。また、デザイン的に優れていることが必要である。そこで本試作では、「単機能」、「シンプルな形状」なリーチャーの設計を目指す。

4.2 試作品の仕様

聞き取り調査において「デスクに定規を用意している。」というところをヒントに、定規型のリーチャーを作った。試作品の主な仕様をTable 2に、また、機構図をFig. 9に示す。試作においては、「単機能」、「シンプルな形状」のテーマどおり、できるだけ筐体を保つことに重点をおいている。

Table 2 リーチャーの主な仕様

全長	350mm
幅	40mm
厚さ	7mm
把持部長	33mm
把持部開き幅	26mm

4.3 評価

試作したリーチャーの把持能力を市販されているリーチャーと比べた。試作したリーチャーの外観をFig. 10に示す。また、比較のために用いた4種類のリーチャーの外観をFig. 11に示す。

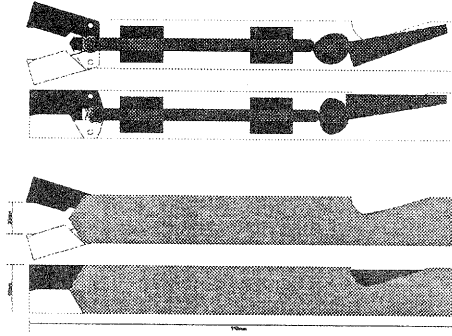


Fig. 9 リーチャーのデザイン図面

まず、事務机上にあるモノを列挙し (Table 3左)、平らな所に置いて把持を試みた。次に把持する対象を無作為で列挙し (Table 3右)、同じテストを行った。合計24の把持対象それぞれにおいて把持できた場合2点、なんとか把持できた場合1点、把持できなかった場合0点として点数評価してみた。Table 4に結果を示す。

普段机の上にあるものを対象とした合計1において、試作したリーチャーは最も得点の高かったもの(A)と比較して72%の性能であった。また、その他のものを対象とした合計2においては、64%であった。今回の試作は、定規型という形状にすることでリーチャーの性能を3割低下させる結果となった。しかし、握りやすさやモノの掴みやすさ(素早く、簡単に)を数値で示す方向性を見い出すことができた。

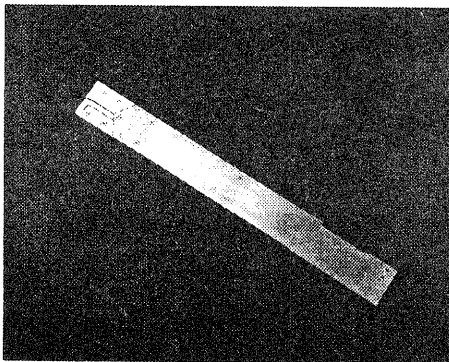
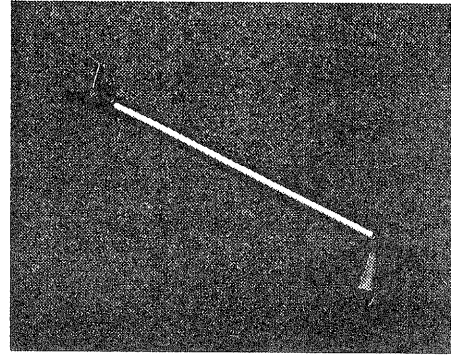
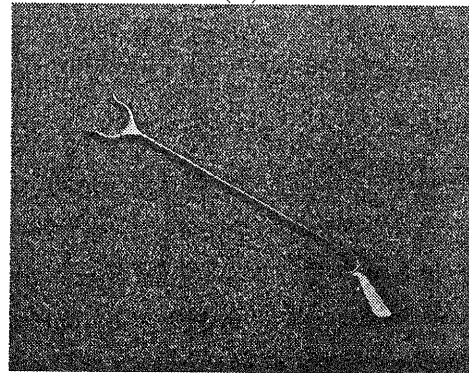


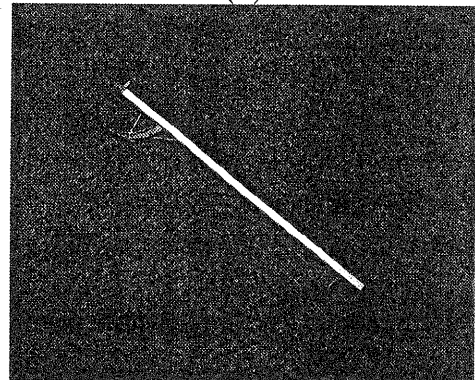
Fig. 10 試作したリーチャー



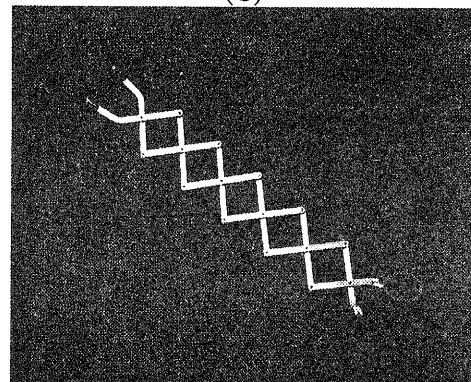
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 11 把持テストに使用したリーチャー

Table 3 把持対象

コピー用紙 鉛筆類 消しゴム ハサミ カッターナイフ 定規 フロッピーディスク たばこ ライター ホッチキス 電卓 ファイル クリップ スティックのり テープ	缶ジュース 湯飲み茶わん 硬貨 キャッシュカード CD-ROM カセットテープ ビデオテープ ドライバー 指輪
普段机にあるモノ	その他のモノ

Table 4 把持テスト結果

	A	B	C	D	試作	
普段机にあるモノ	コピー用紙	0	0	0	0	0
	鉛筆類	2	2	2	2	2
	消しゴム	2	2	2	2	2
	ハサミ	2	1	2	1	2
	カッターナイフ	2	2	2	2	2
	定規	0	0	0	0	0
	フロッピーディスク	1	0	0	0	0
	たばこ	2	2	2	2	0
	ライター	2	2	2	2	2
	ホッチキス	2	2	1	2	2
	電卓	1	1	0	0	0
	ファイル	1	1	1	1	1
	クリップ	1	1	0	0	1
	スティックのり	2	2	2	2	0
テープ	2	2	2	2	2	
合計1	22/30	20/30	18/30	18/30	16/30	
その他のモノ	缶ジュース	2	2	2	2	1
	湯飲み茶わん	1	0	0	0	0
	硬貨	1	1	0	0	0
	キャッシュカード	0	0	0	0	0
	CD-ROM	0	0	0	0	0
	カセットテープ	2	2	0	1	0
	ビデオテープ	0	0	0	0	0
	ドライバー	2	2	2	2	2
	指輪	1	1	0	0	1
合計2	31/48	28/48	22/48	23/48	20/48	

4.4 むすび

今回の試作は「単機能」、「シンプルな形状」というテーマに「使い勝手のよい」を付け加え、リーチャー評価の数値を参考に、それぞれのテーマの融合点（調和）を探っていくこととする。

今後の展開として、

- ハンドの形状

ハンド形状の違うリーチャーの試作を行い、掴みやすさ（指の器用さ）を測定する。測定にあたって、把持対象モジュールを作り評価する。

- アームの形状（長さ）

アーム長さを変えてハンドの到達距離および範囲を測定する。また、長さの違いによる腕の付加を計測する。

- リーチャーの重量

リーチャーの重量および把持したモノの重量が腕に与える付加について計測する。

の3つの方向で研究を進め、リーチャーの評価基準を確立し、用具開発にあたっての目安を提案していこうと考えている。

高分子フィルムの酸素プラズマ処理とアルミ蒸着薄膜との接着性

—フィルムの種類と接着性—

中村吉紀*、岩井順一**、坂本好隆**

Yoshiki Nakamura*, Jun-ichi Iwai**, Yoshitaka Sakamoto**

要 旨 これまでアルミニウム蒸着ポリプロピレンフィルム(PP/Al)の接着性に及ぼす酸素プラズマ処理の効果とその機構について報告してきた。ここでは各種のフィルムについて、酸素プラズマ処理とフィルム/Alの接着性との関係について調べた。用いたフィルムはポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリ塩化ビニル(PCV)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン(Ny)であり、同一条件で酸素プラズマ処理した。PET では3分以上の処理を必要としたが、他のフィルムでは数秒の処理でも接着性が大幅に向上した。PP 以外のフィルムでは、長時間処理でも高い接着性が維持されていたが、PP では大幅な低下が認められた。その原因を調べるために、ポリオレフィンである PP と PE について、X線光電子分光分析(XPS)および飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)をおこなった。酸素プラズマ処理に伴う表面酸素量の増加には差が認められなかった。また、PP および PE のいずれの表面にも分子量が 200~1000 のフラグメントの生成が認められた。ただし、それらの強度は PP の方が PE より約2倍大きかった。さらに、フィルムの重量減少率より求めたエッチングの受けやすさも PP の方が大きく、PP が酸素プラズマに対してより敏感であると考えられた。

1 まえがき

高分子フィルム上に真空蒸着法などにより金属薄膜を積層したフィルムは蒸着フィルムと呼ばれ、食品用包装材料(PET/Al, PP/Al)、フィルムコンデンサ(PP/Al)、磁気テープ(PET/Co-Ni)、フレキシブルプリント基板(ポリイミド/Cu)などに多く利用されている¹⁾。基材となるフィルムが、PP や PE のようなポリオレフィン類では接着性が低く、何らかの表面処理が必要とされる。

我々はこれまでに、PP/Alの接着性を向上するため、PP の酸素プラズマ処理について検討してきた²⁾。すなわち、種々のプラズマ処理条件で PP フィルムを処理したのち、Al の真空蒸着を行い、得られた PP/Al のはく離強度を測定した。

その結果、PP/Al のはく離強度は次のように変化することが分かった。(1)相対的に弱い条件や、短時間処理では大幅に向上する。(2)放電エネルギーが大きい、あるいは処理時間が長い場合には、はく離強度は低下する。(3)さらに処理を続けると、わずかでは

あるが再増加する。

さらに、プラズマ処理した PP フィルムの表面、および PP/Al のはく離面について、化学的分析および形態観察の両面から解析をおこなった。その結果、(1)については酸素官能基の生成²⁾、およびプラズマによる表面クリーニング³⁾により、また(3)についてはプラズマエッチングによる粗面化²⁾で説明された。(2)については、はく離面の XPS、スタティック二次イオン質量分析(static-SIMS)、および走査型電子顕微鏡(SEM)観察、さらに、はく離面断面の透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、PP 表面での Weak boundary layer(WBL)の生成によることを報告した⁴⁾。

中前らは⁵⁾、酸素プラズマ処理した PET やポリイミド上に Fe や Co の蒸着薄膜を作成し、両者間の接着強度を測定している。装置の構成が異なるので直接の比較は出来ないが、100W、30 分といった相対的に強いと思われる条件下でも、接着強度は増加しており低下は認められていない。

このようにポリマーの種類によって酸素プラズマ処理に対する感受性が異なる可能性が考えられた。そこで、本研究ではいくつかのフィルムについて酸素プラズマ処理をおこない、処理時間とフィルム/Al 蒸着膜の接着性との関係を調べた。また、接着性の違い

*技術第二科有機材料係

**株式会社麗光

に関連して、PPおよびPEについていくつかの分析をおこなった。

2 実験

2.1 試料

プラズマ処理にもちいたフィルムを表1に示す。PVCはエタノールで、その他のフィルムはアセトンで洗浄した。酸素は京都帝酸(株)製の超高純度酸素ガス(6N)を用いた。蒸着源のAlは三菱化成(株)製の高純度Al線(1.5mmφ、99.9%)を約10mmに切って使用した。

表1 プラズマ処理に用いたフィルム

フィルム		厚み(μm)	メーカー
PP	キャストPP	25	二村化学工業
PE	LDPE	30	タマポリ
PVC	硬質	47	住友パークライト
PET		25	東レ
Ny	延伸ナイロン	25	ユニチカ

2.2 プラズマ処理

プラズマ処理はサムコインターナショナル研究所製のプラズマ重合装置 PD-2 を用いて行った。処理条件は、RF電源:13.56MHz、電極:容量結合型内部電極、電極間距離:17mm、基板径:150mmφ、基板温度:20±3℃、である。基板(下部電極)上にフィルムを置き、 6.67×10^{-3} Pa以下に減圧したのち、酸素ガスを導入して槽内圧力を13.3Pa(0.1Torr)とし、放電電力20Wattで所定の時間プラズマ処理を行った。

2.3 アルミニウム蒸着およびはく離試験

前報²⁾に準じてAl蒸着後PETフィルム(25μm)を張り合わせ、T型はく離法ではく離強度を測定した。

2.4 表面分析

表面分析には、XPS(アルバックファイ ESCA Model 5400、Mg Kα)、およびTOF-SIMS(Physical Electronics, TRIFT-II, Ga⁺, 15keV, 2nA, 13.6nsec puls)を用いた。

2.5 重量変化

PPとPEフィルム各4枚について上記の条件で10分間処理し、処理前後での重量変化を求めた。フィルムを恒温恒湿(23℃、60RH%)中に置き、重量が一定となった後の値を測定し、4点の平均値より求めた。

3 結果と考察

3.1 フィルム/Alのはく離強度

図1にはく離強度の変化を示す。PPでは以前の実験結果¹⁾とほぼ同様の結果が得られ、再現性のあることが確認された。すなわち、はく離強度は初期において増加したのち、急激な低下が認められた。一方、PEおよびPVCでは、はく離強度は初期において大幅に増加し、その後の低下は認められず、わずかながら増加した。

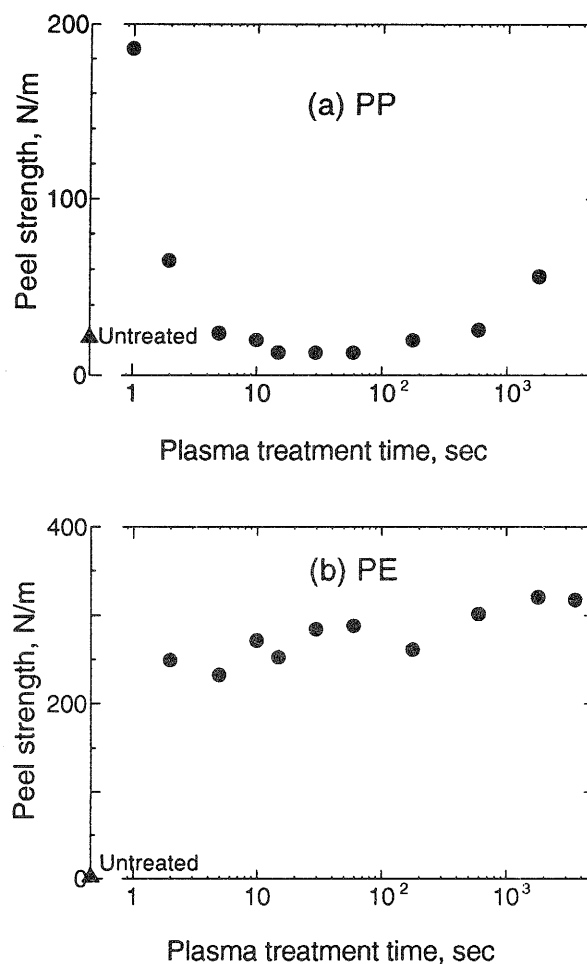


図1(1) 酸素プラズマ処理時間とフィルム/Alの接着性の関係(その1)

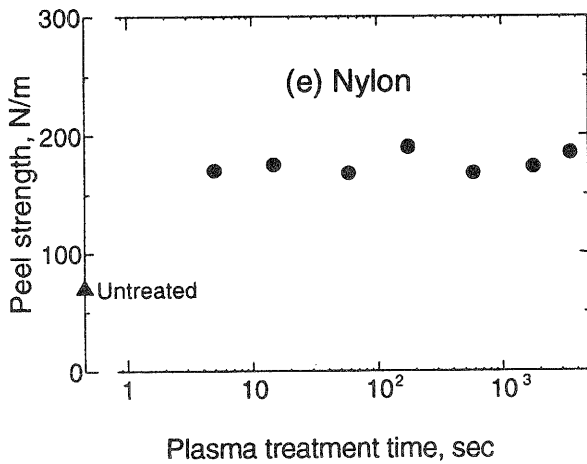
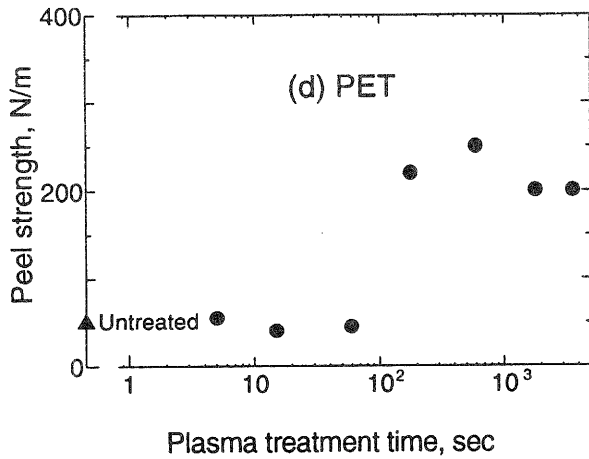
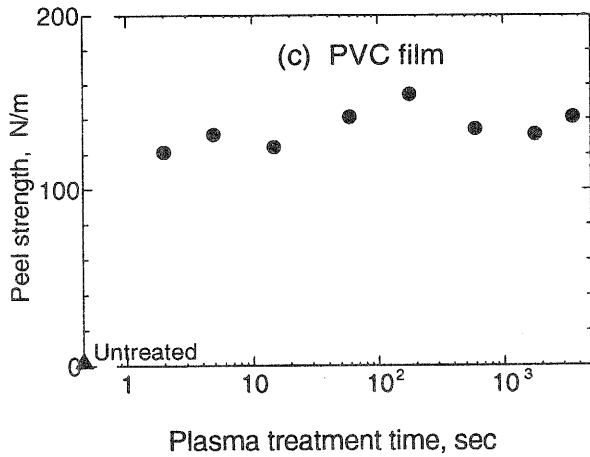


図1 (2) 酸素プラズマ処理時間とフィルム
/Al の接着性の関係 (その2)

また、PET および Ny では、フィルムの破断が起こり正確な離強度は得られなかったが、少なくとも大幅な離強度の低下は認められなかった。なお、

PET の場合には接着力が発現するのに、3 分以上の処理が必要であり、数秒で効果が認められた他のフィルムとは異なる挙動が観察された。

中前ら⁵⁾によると PET/Co(or Fe)の接着性は、酸素プラズマ処理により増加することが報告されている。増加パターンは処理条件により異なっており、強い条件(100Watt)では時間とともに増加した。一方、比較的弱い条件(15Watt)では、初期増加のあとはほぼ一定しており、今回の 20Watt の結果ともよく一致していた。

このように、ほとんどのフィルムにおいて Al との接着性に向上が認められた。しかしながら、同じポリオレフィンであるにもかかわらず、PP と PE の間には大きな違いが認められ、酸素プラズマの作用機構あるいは作用の程度が異なることが推定された。

3. 2 表面の酸化反応

酸素プラズマ処理が PP および PE の接着性に及ぼす効果の違いに関連して、いくつかの分析をおこなった。処理にともなう PP と PE 表面の酸素量の変化を XPS で測定した。図 2 に示すように、PP、PE とも酸素量はほぼ同じ傾向で増加しており、表面の酸化度に大きな差は認められなかった。

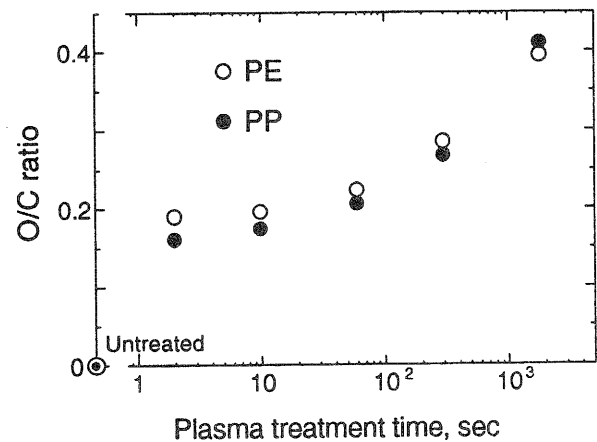


図2 酸素プラズマ処理時間と表面酸素量の関係

中前らは⁵⁾、酸素プラズマ処理したポリイミド/Fe において、接着強度の増加は処理表面の酸素官能基密度に比例することを報告している。そこで、PP および PE 表面に導入された酸素量とはく離強度との関係を調べた(図3)。PE では全体に正の相関関係が認められ、酸素量に対して強度が飽和する傾向にあった。一方、PP では PE のような相関関係は認められ

なかった。その理由としては、第1節で述べたような酸素官能基以外の因子が大きく影響したためと考えられる。

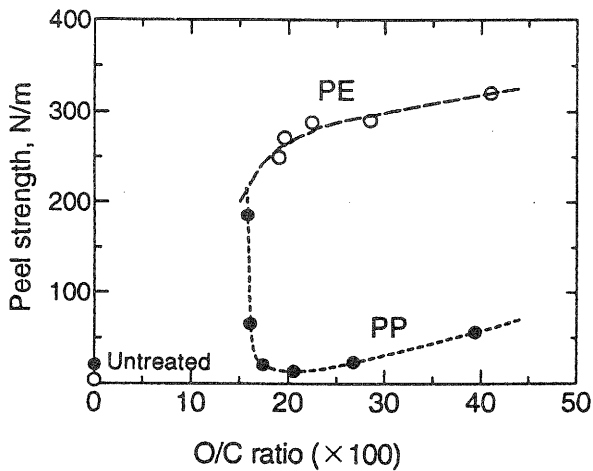


図3 表面酸素量とフィルム/Alの接着性の関係

3.3 表面の分解反応

プラズマの作用としては、官能基の生成以外に分解作用が知られている。すなわち、ポリマーの主鎖が切断されて高分子から中分子へ、さらに低分子へと分解し、最終的には表面のエッチングが起こると考えられる。そこでPPおよびPE表面での分解およびエッチングの程度について調べた。

まず、分解反応によってポリマー表面の分子量分布が変化する可能性が考えられたので、TOF-SIMS分析を行った。

一般に二次イオン質量分析(SIMS)⁶⁾は表面敏感性が高く、高感度分析およびマイクロアナリシスが可能である。他方、一次イオンによる試料損傷が起こりやすく破壊的な分析方法となっている。検出器に飛行時間型の質量分析器を用いたTOF-SIMSは、次のような特徴を有しており、特に最近有機物への利用が増えてきている。(1)化学構造を反映したフラグメントを与えることから、表面の化学構造についてより多くの情報が得られる。(2)測定できる質量範囲が広く(約10,000amuまで)、分子量分布やオリゴマーの分布を知ることができる。(3)質量分解能が高く($m/\Delta m \approx 10,000$)、同一質量数で組成の異なるピークが分離できる。(4)ビームのパルス化により試料損傷が少なく、特に絶縁性材料の測定が容易である。ポリマーの分子量分布については、Benninghoven^{7,8)}やBrinenら⁹⁾の報告がある。

未処理および10分間プラズマ処理したPPおよびPEのTOF-SIMSスペクトルを図4に示す。処理前後で明瞭な差が認められた。処理後のPPおよびPEのスペクトル(b)および(d)には、未処理表面では認められない200amu以上のフラグメントが強く出現しており、オリゴマーが広く分布していることが分かった。さらに両者を比較すると、オリゴマーの分布パターンは類似していたが、強度(縦軸、対数)はPPの方が約2倍高かった。このことから、PPの方が分解しやすいと考えられた。

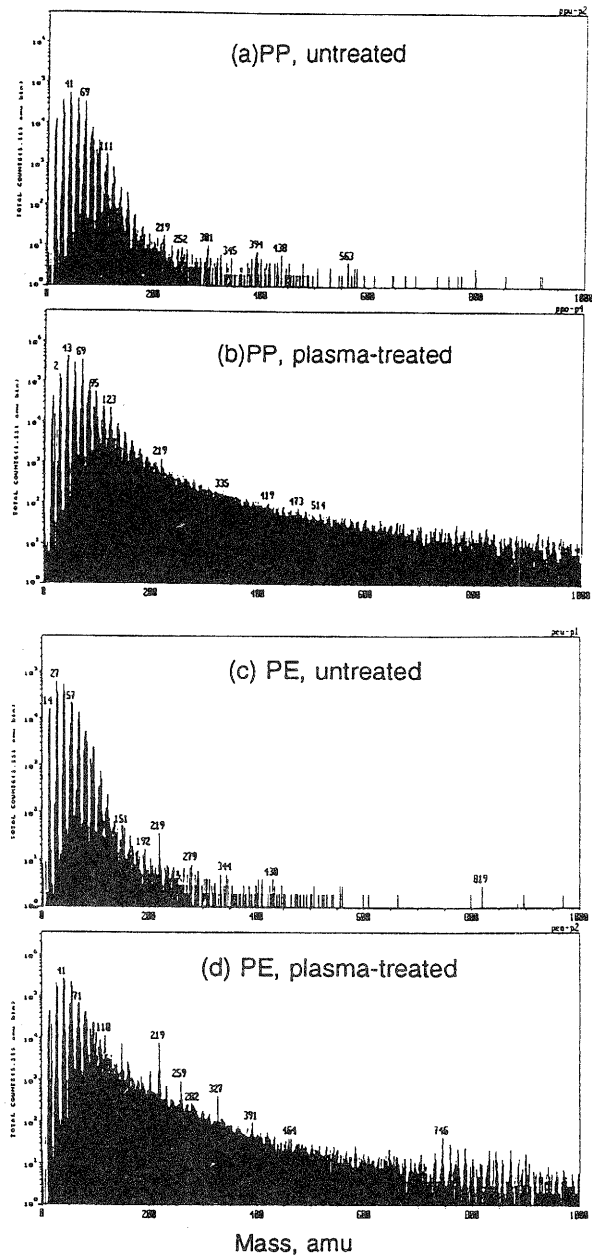


図4 プラズマ処理前後のPP(a),(b)およびPE(c),(d)のTOF-SIMSスペクトル

なお、PE のスペクトルで強度の大きかった $m/z=219$ amu のピークは、フェノール系酸化防止剤である Irganox に由来する 3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl ion ($C_{15}OH_{23}^+=219$ 、測定値:219.18amu、計算値:219.1749amu)と推定された⁸⁾。

次に PP と PE の分解が進んだ後のエッチングの程度を、フィルム表面の重量減少で比較した。表2に10分間処理後の重量減少を示す。減少率はPEに比べPPの方が約1.3倍大きく、PPの方が分解されやすいことが確認された。

表2 10分間プラズマ処理後のフィルムの重量減少

フィルム	減少量 (μ g/cm ²)	相対比
PE	81	1.0
PP	105	1.3

4. まとめ

各種のフィルムを同一条件で酸素プラズマ処理し、Al 蒸着膜との接着性に与える効果について調べ、以下の結果を得た。

- (1) PP では短時間処理で大幅に増加したが、その後急激に低下した。
- (2) PP 以外では、大幅な増加がおこったが、その後の低下は認められなかった。
- (3) PP と PE の処理表面を XPS で分析したところ、表面酸素量(表面の酸化度)には大差がなかった。
- (4) 処理表面の TOF-SIMS 分析、および処理による重量減少率から、PE よりも PP の方がより分解を受けやすいことが分かった。

しかしながら、PE 表面でもある程度の分解が認められることから、両者間あるいは PP と他のフィルム間のはく離挙動の違いを十分説明するまでには至っていない。

一般にプラズマ処理がポリマー分子に及ぼす効果としては、酸化反応や分解反応以外に架橋反応が考えられる¹⁰⁾。さらに、架橋層の生成が接着性に影響することが報告されている^{11, 12)}。今後、架橋反応の効果も含め、フィルム間の違いの原因についてさらに検討していく。

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、TOF-SIMS 測定に協力していただいた(株)アルバックーフアイ分析室の皆様には感謝します。

文 献

- 1)中村吉紀、接着、**1997**(5)、200 (1997).
- 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).
- 3)中村吉紀、中前勝彦、吉谷博司、第 34 回日本接着学会年次大会講演要旨集誌、175 (1996).
- 4)中村吉紀、中前勝彦、杉山淳司、諸橋智彦、日本接着学会誌、**33**(4)、136 (1997).
- 5)谷川聡、中前勝彦、松本恒隆、高分子論文集、**47**(1)、41 (1990).
中前勝彦、谷川聡、石川雅彦、第 28 回日本接着学会年次大会講演要旨集誌、113 (1990).
- 6)A.Benninghoven, F.G.Rudenauer, and H.W.Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1987).
- 7)H.Feld, A.Leutte, R.Zurmuhlen, and A. Benninghoven, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 903 (1991).
- 8)R.W.Linton, M.P.Mawn, A.M.Belu, J.M.DeSimone, M.O.Hunt, Jr., Y.Z.Menceloglu, H.G.Cramer and A.Benninghoven, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 991 (1993).
- 9)J.S.Brinen, L.Rosati, J.Chakel, and P.Lindley, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 1055 (1993).
- 10)長田義仁ら、プラズマ重合、東京化学同人、p.258 (1986)
- 11)S.L.Vogel, and H.Schonhorn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 495 (1979).
- 12)中前勝彦、宮田照久、泰井俊明、山口勝也、角谷賢二、松本恒隆、日本接着協会誌、**22**(6)、299 (1986).

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3報)

前川 昭・小島 一男
Akira Maegawa・Kazuo Kojima

要旨 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、作成したエルビウム含有タンタル酸化物及びニオブ酸化物ガラスのコーティング膜試料は熱処理によりアップコンバージョン蛍光特性を持つことが分かった。本年度は、熱処理によるアップコンバージョン蛍光特性への影響について検討した。その結果、アップコンバージョン蛍光特性はタンタル酸化物及びニオブ酸化物とも800~900℃以上の熱処理で発現することが分かった。

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信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した方法がある。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¹⁾やエルビウム含有ニオブ酸化物²⁾については報告した。さらに、今回はコーティング膜試料の熱処理と膜試料の変化およびアップコンバージョン蛍光の発現について検討した。

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タンタルTa(OC₂H₅)₅またはペンタエトキシニオブNb(OC₂H₅)₅とアセチルアセトナトエルビウムEr(CH₃COCHCOCH₃)₃・2H₂Oを用い、図1の方法で作製した。ペンタエトキシタンタルまたはペンタエトキシニオブ1モ

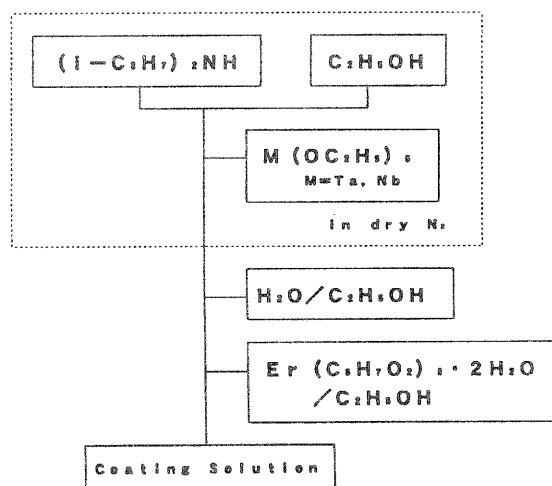


図-1. コーティング溶液の調整方法

ルに対してエタノールC₂H₅OH 10モル、ジイソプロピルアミン(i-C₃H₇)₂NH 1モルを混合し、ペンタエトキシニオブ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、これに空気中で水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。

(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、0.5mm/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、基板を乾燥機を用い、70℃で10分間乾燥した。乾燥後、電気炉で500℃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

* 技術第二科無機材料係

** 立命館大学理工学部化学科

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 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. 3 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805nmで測定した。

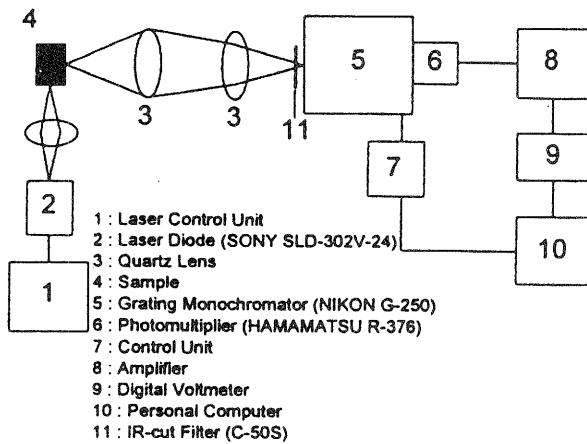


図-2. アップコンバージョン蛍光測定装置の概略

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、タンタル酸化物およびニオブ酸化物の双方の場合とも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。

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3, 4に示した。タンタル酸化物のコーティング膜試料が800℃以上でX線回折パターンに明瞭なピークが認められたが、ニオブ酸化物のコーティング膜の場合は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、タンタルの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。さらに、ニオブ酸化物の場合、X線パターンから800℃までと900℃以上の場合ではピーク的位置が変化しており、結晶相の変化があったものと考えられる。また、双方の場合とも膜試料には

配向性がみられた。

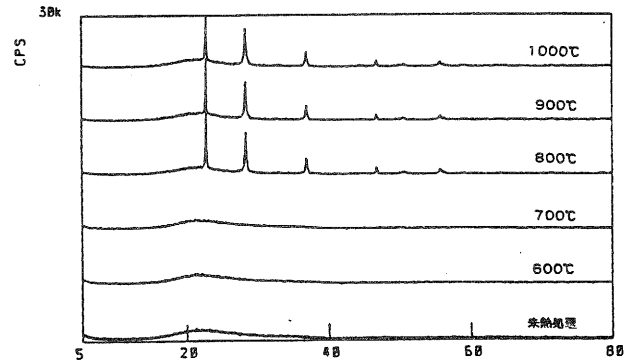


図-3. タンタル酸化物膜試料のX線回折パターンの熱処理による変化

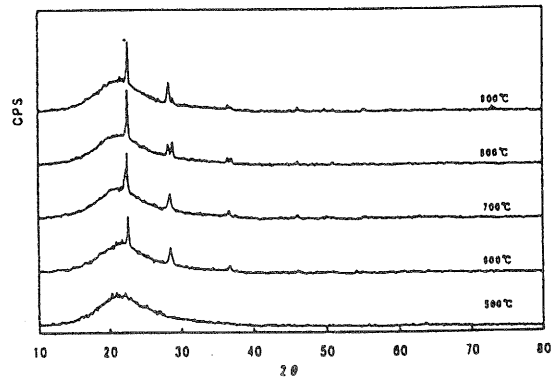


図-4. ニオブ酸化物膜試料のX線回折パターンの熱処理による変化

3. 2 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、Er³⁺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Bloembergen³⁾によって赤外光検出の手段として提案され、1966年にAuzel⁴⁾らによって、Yb³⁺-Er³⁺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。

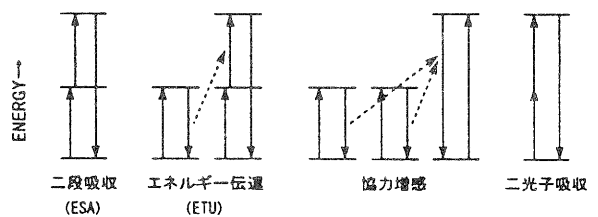


図-5. アップコンバージョン蛍光機構のモデル図

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。

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ことで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、1500nm、980nm、800nm、650nm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（410nm）緑（525、550nm）赤（660nm）と可視域にみられる特徴がある。図6に805nm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。

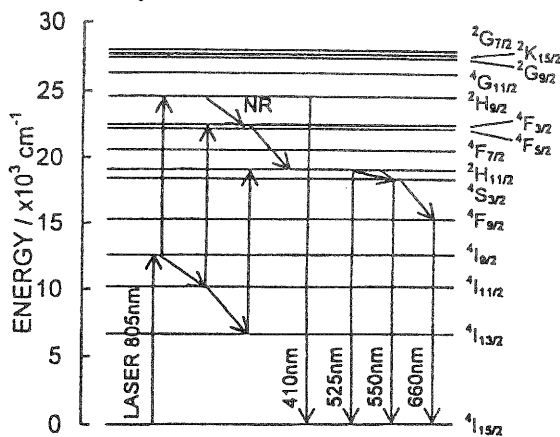


図-6. Er³⁺のエネルギー準位とアップコンバージョン

コーティング試料のアップコンバージョン蛍光は、タンタル酸化物では熱処理前や700℃まで、またニオブ酸化物では800℃までの熱処理試料では観測されなかった。タンタル酸化物では800℃以上で、ニオブ酸化物では900℃で熱処理された試料において、図7に示したように緑色の蛍光（525、550nm）が観測された。双方の酸化物の蛍光とも、同様のパターンを示していた。エルビウム含有タンタル酸化物のコーティング膜試料は結晶化と同時にアップコンバージョン蛍光を発現した。また、結晶析出試料の熱処理温度によるアップコンバージョン蛍光のパターンを図8に示した。熱処理温度によるアップコンバージョン蛍光のパターンには変化がみられなかった。しかしニオブ酸化物のコーティング膜試料は600~800℃の熱処理で析出する結晶相では発現せず、900℃以上の熱処理で析出する結晶相で発現した。これらから、これらの膜試料の結晶化によりアップコンバージョン蛍光を発現するのではなくある程度高温の熱処理により発現すると

考えられる。

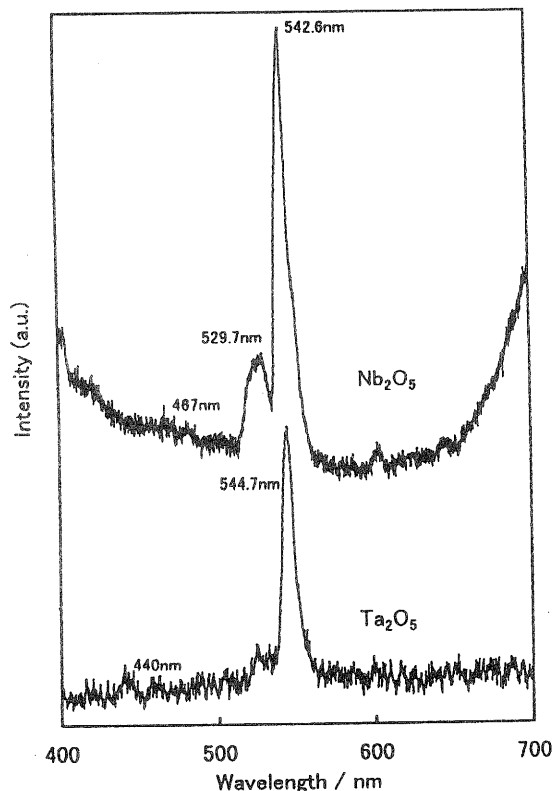


図-7. Er³⁺含有膜試料のアップコンバージョン蛍光

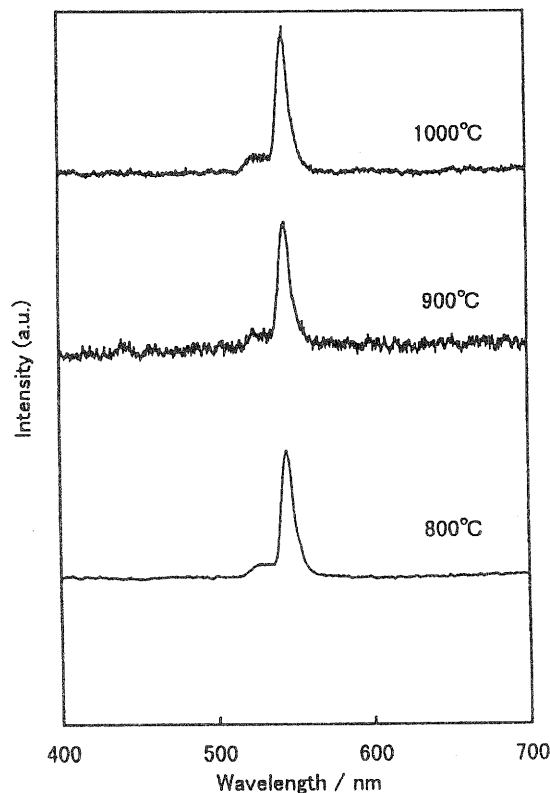


図-8. Er³⁺含有タンタル酸化物膜試料の熱処理温度の変化とアップコンバージョン蛍光

4. まとめ

1. エルビウム含有タンタル酸化物薄膜とエルビウム含有ニオブ酸化物薄膜においてもともにアップコンバージョン蛍光が観測された。

2. 双方の酸化物薄膜において、800～900℃以上の熱処理によりアップコンバージョン蛍光が観測された。

5. 参考文献

- 1) 前川昭他, 滋賀県工業技術センター研究報告, 9, 45 (1995)
- 2) 前川昭他, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, 10, 51 (1996)
- 3) Bloembergen, Phys. Rev. Lett., 2, 84. 1959
- 4) Auzel, CR Acad. Sci., 262, 1016. 1966

高分子材料の寿命予測に関する研究

高分子材料の光・熱劣化特性に関する研究

宮川 栄一

Eiichi Miyagawa

要 旨 近年ポリオレフィンが構造材料としての需要が高まっており、安全性と信頼性向上のため、その劣化に対する正確な評価技術が求められている。ポリエチレンの光・熱劣化については反応機構を中心として多くの研究がなされている。しかし、分子凝集状態などのモルフォロジーは、一次構造が同じでもその成形履歴等により高次構造に多様性と不均一性を持っているため劣化現象に大きな違いが出てくる。特に劣化は、結晶・非晶領域の凝集状態や微細構造における分子運動に大きく関係している。

本研究では、熱履歴や配向性の異なったモルフォロジーを持つ低密度ポリエチレンが、光・熱劣化にどのような影響を及ぼすかを検討した結果、モルフォロジーの異なる全てのフィルムに対してカルボニル基の吸光度は、およそ2～4日の照射後から増加しており、数日間の誘導期間が存在することが分かった。この誘導期間は分子凝集状態に依存しており、配向性のある延伸フィルムが他に比べて長い。また、12日間の照射後は、延伸フィルムの吸光度が最も小さく、氷冷、徐冷および熱処理したフィルム間の差異は余り認められなかった。一方、照射によって結晶度は増加傾向を示すが、照射前の結晶度が劣化の進行を大きく支配しているとはいえないことも分かった。さらに、熱履歴を持つフィルムのDSC曲線で、その温度付近でheat flowが著しく変化しているため、ローレンツ関数を用いたピーク分離を試みた。

1. まえがき

滋賀県内のプラスチック産業は、1995年度は約5,000億円(8.2%)の出荷額があるが、図1に示すようにバブル崩壊後、前年比マイナス成長が続いている。

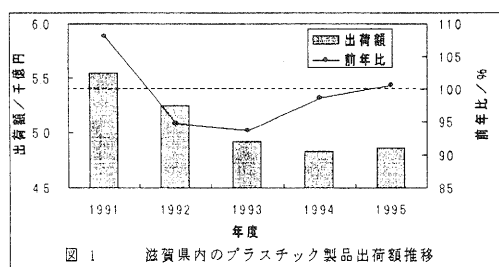


図1 滋賀県内のプラスチック製品出荷額推移

このような状況の中で、最近製品の安全性や信頼性、PL、環境問題が大きく取り上げられ、製品寿命の予測が材料の採用を大きく左右してきている。特に近年、県内自治体でも見られるように、ポリエチレン(PE)が鋼管に代わってガス管や水道管に使用されるなど、構造材料としての需要が高まる傾向が見られる。さらにはダイオキシンなどの環境汚染問題から、包装・化粧品業界などでは、従来の塩化ビニル(PVC)に代わりポリエチレンテレフタレート(PET)を始め、ポリプロピレン(PP)やポリエチレンなどのポリオレフィン材料への全面的な代替移行が進められようとしている。従って、これらの高分子材料は安全性・信頼性の面から考えると、材料の使用環境における劣化現象に対応する必要があり、その寿命予知は重要な研究課題となってきた。

しかしながら、このような高分子材料の正確な寿命予測は困難であり、信頼性を出来る限り高めた劣化促進試験により寿命予測を行っているのが現実である。

また、需要が高まっているPEの照射による劣化については多くの研究がなされているが、いずれも反応機構を中心としたものである。

本研究では、光・熱劣化に及ぼすPEの分子凝集状態、ひいては分子運動性の影響を明らかにするため、低密度ポリエチレン(LDPE)を用い、熱処理時間や延伸比のような作製条件を変化させながら異なる結晶度と配向性を持つ8種類の分子凝集状態の異なるフィルムを作製して検討した。

なおこの研究は、平成9年度大学派遣研修制度により、滋賀県立大学工学部材料科学科中田皓助教授の指導のもとに実施したものである。

2. 実験

2.1. 供試フィルム

フィルムは、宇部興産㈱製の長鎖分岐したLDPEペレット(Mn=27,000)を使用した。

2.2. フィルム成形

フィルム成形は、(株)神藤金属工業所製卓上用テストプレス(出力:5トン、ラム径:80mm、最大使用圧:100kg/cm²、ストローク:100mm、上下ヒーター:0～400℃、加圧時間:秒単位で設定)を使用し、温度150℃、圧力30kgf/cm²以上で約10分間加圧した。

成形用の型は200mm×200mmのアルミニウム板を使用し、表面はシリコンオイルを塗布して200℃で数回加熱処理を行った。

2.3. モルフォロジーの異なったフィルムの作製

表1に示すように熱処理時間や延伸比率などの作製条

件を変えながら、異なったモルフォロジーを持つ 8 種類のフィルムを作製した。

Table 1 Characterization of LDPE samples prepared in this study

#	Films	density ^{*1)} (g/cm ³)	heat of fusion ^{*2)} (J/g)
1	Quenched	0.921	127.4
2	Heat-treated for 2 hours at 90 °C of quenched films	0.922	133.9
3	Heat-treated for 6 hours at 90 °C of quenched films	0.921	139.8
4	40%-Stretched of quenched films	0.925	134.4
5	420%-Stretched of quenched films	0.935	140.5
6	Annealed	0.926	140.8
7	440%-Stretched of annealed films	0.961	140.3
8	Air-cooled	0.926	133.2

*1) measured by AccuPyc Model 1330, Micromeritics

*2) measured by DSC 7, Perkin-Elmer

1, 2, 3, 6, 8 のフィルムについては、それぞれの条件で、1.030mm, 0.523mm, 0.342mm 厚みの異なるスペーサを使用して 3 種類のフィルムを作製し、4, 5, 7 のフィルムについては 0.342mm のスペーサを使用した。

熱処理および延伸に使用した乾燥機は、ヤマト科学製の真空低温乾燥機を用いた。

2.4.劣化試料の作製

試料は、スガ試験機(株)製 300 サンシャインロングライフウェザーメータ WEL-300LH を使用し、カーボンは東芝(株)サンシャインウルトラロングライフカーボン SLEM-V(太), SLE-L(細)を使用して光照射し、以下の条件で行った。

- ・温度と湿度：ブラックパネル温度 63 °C, 湿度 60 %
- ・照射時間：1日, 2日, 4日, 8日, 12日間

カーボンアークの波長の分光放射照度を図2に示す。比較のため、太陽光の分光放射照度を並記した。

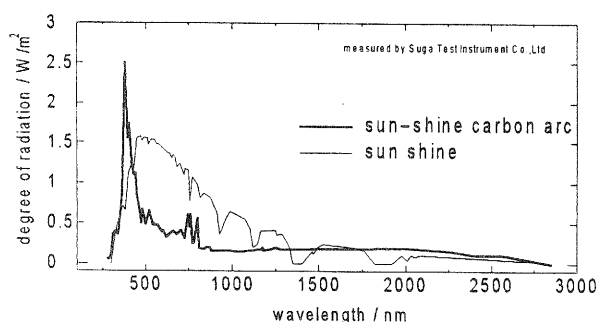


Figure 2 Spectrum of sun-shine carbon arc and sun shine

2.5.劣化程度の評価

試料の劣化の程度は(株)島津製作所製顕微フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-4200 を使用して IR スペクト

ルを測定し、1715cm⁻¹ に現れるカルボニル基(>C=O)の伸縮振動の吸光度により評価した。

測定は透過法により行い、吸光度 A₀ は、試料の厚みを d(mm), ベースラインの透過度を I₀, 1715cm⁻¹ における透過度を I₁₇₁₅ としたとき、式(1)により求めた。

$$A_0 = -\frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I_{1715}} \quad (1)$$

2.6.分子凝集状態の測定

2.6.1.密度測定と結晶度

密度の測定は、(株)島津製作所製アキュピック 1330 密度計を使用し、He ガスを用いた体積の精密測定により算出した。供試フィルムから 10mm × 30mm の切片を切り出して(厚み 1mm の試料は 1 枚, 0.5mm は 2 枚, 0.3mm は 3 枚使用)体積を測定した。特に微量の場合、試料ボリュームによる誤差が出るため、校正用鋼球(体積: 3.1858cm³)を入れて測定し補正した。

また、密度と結晶度の関係式(2)を使用し、結晶度を式(3)により算出した。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_c} X_c + \frac{1}{\rho_a} (1 - X_c) \quad (2)$$

ただし、X_c : 結晶度

ρ_c : 結晶密度 (1.00g/cm³)

ρ_a : アモルファス密度(0.855g/cm³)

ρ : 測定密度

$$X_c = \frac{\rho - 0.855}{0.145 \times \rho} \quad (3)$$

2.6.2.示差走査熱量測定(DSC)と結晶度

DSC の測定は、(株)パーキンエルマー ジャパン製 DSC7 熱分析システムを使用し、6mm φ のアルミニウムパンに試料を入れ、Scanning rate=20 °C/min, Temperature range は 10 ~ 150 °C で加熱測定を行った。

完全結晶の融解熱はポリメチレンの融解熱を 960cal/mol, メチレンの分子量を 14 とし式(4)で求め、結晶度を式(5)により算出した。

$$\begin{aligned} \text{完全結晶の融解熱} &= (960/14) \times 4.184 \\ &= 286.9 \text{ (J/g)} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{結晶度} = (\text{融解熱}/\text{完全結晶の融解熱}) \times 100 \text{ (\%)} \quad (5)$$

2.6.3.X線回折

X線回折の測定は、(株)リガク製 X線回折装置 RAD-RB を使用した。測定条件は、電圧 40KV, 電流 50mA, scan speed 4deg/min, sampling width 0.02deg, slit length 0.3mm である。2θ = 19.5deg(非晶), 21.4deg(110), 23.65deg(200)のピーク面積 S_c, S₁₁₀, S₂₀₀ を求め、L = 0.75S_c, L = S₁₁₀ + 1.46S₂₀₀ としたとき、結

晶度 X を次式によって求める。ただし、ピークは対称とみなし、バックグラウンドは $2\theta = 14.6\text{deg}$ と 27deg を直線で結ぶ。

$$X = (L / (L + L_0)) \times 100 \quad (\%) \quad (6)$$

2.6.4. 動的粘弾性の測定

動的粘弾性の測定は、(株)レオロジー製粘弾性測定解析装置 FL-レオスペクトラ DVE-V4 を使用した。断面積 S、長さ L の試料の一端を固定し、他端に正弦波歪信号を与え、その時の応力、歪みを複素数としたとき複素弾性率 E^* を次式で示す。

$$E^* = \frac{\text{単位面積あたりの応力}}{\text{歪み率}} \quad (7)$$

ここで

$$|E^*| = \frac{\text{動的応力} \times \text{長さ}}{\text{動的歪み} \times \text{断面積}} \quad (8)$$

とすると、 $E^* = E' + iE''$ とした時、動的弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') は次式となる。

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (9)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (10)$$

よって $\tan \delta$ は次式によって求めた。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (11)$$

3. 結果および考察

PE は最も単純な構造のポリマーの一つであるが、製法、触媒、副反応等により分岐などの微細部の異なった一次構造が多種多様存在している。最近では、高性能化のため従来の Ziegler 触媒に代わってメタロセン触媒を使用した分子量分布の狭い PE が製造されている。しかも、製造後は成形法や熱履歴、機械的変形等により、種々の分子凝集状態を形成し、これらはいずれもレオロジーの性質や固体物性に大きな影響を及ぼしている。ここでは、PE の分子凝集状態が劣化に及ぼす影響を主眼に考察した。

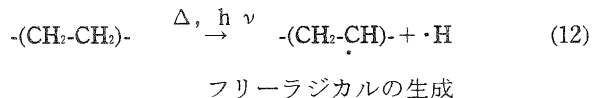
3.1. PE の劣化反応機構

酸素存在下で起こる劣化反応は以下のスキームに示すように、通常ラジカル連鎖反応による自動酸化反応が主として起こり、同時に高分子鎖が切れて分子量が低下し(主鎖切断)、主鎖間に橋架け結合(架橋)や主鎖から枝分かれした結合(分岐)ができることがよく知られている。

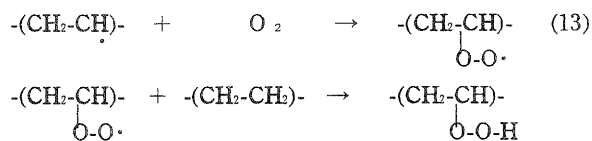
つまり、PE が劣化する場合、次に示すスキーム(12)

により熱や光などの作用によってフリーラジカルが生成し、これに酸素が結合してペルオキシラジカル(13)が生成される。このペルオキシラジカルが自動酸化反応の主役となり、さらに PE を攻撃して不安定なヒドロパーオキシドとともに PE から水素を引き抜いて再度ラジカル(14)を生成する。この過程が繰り返され、劣化が連鎖的に進行している。最終的には、中間過程で生成される種々形態のラジカルと衝突結合を起こし、連鎖の停止反応が起こっている。(15)

① 開始過程

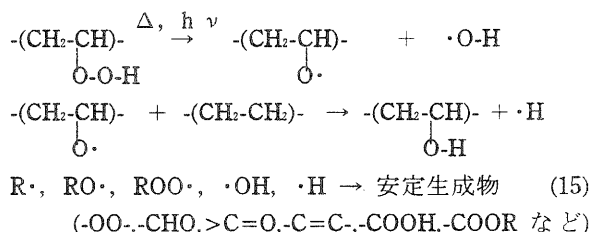


② 連鎖過程



水素引抜反応

③ 停止過程



連鎖過程で起こるペルオキシラジカルによる水素引抜反応は、水素の結合解離エネルギーの小さいところから反応が進み、第3級または不飽和炭素ほど攻撃を受けやすい。

3.2. 劣化によるカルボニル基(>C=O)の生成

文献⁽⁷⁾⁽⁸⁾によると、劣化によって生成する官能基とその IR スペクトル吸収帯は、C=C:1640 cm^{-1} , RCOOH:1705 ~ 1713 cm^{-1} , >C=O:1715 ~ 1721 cm^{-1} , RCHO:1728 ~ 1733 cm^{-1} , RCOOR:1740 ~ 1742 cm^{-1} , RCOOR:1763 cm^{-1} , RCOOOH:1785 cm^{-1} などが観測されたとしている。

図3に氷冷フィルム(1)の劣化後の IR スペクトルから、劣化前の PE が示す主な CH の伸縮、変角振動のほかに、劣化によって生成したと考えられる 1715 cm^{-1} (カルボニル基)、888 cm^{-1} (ビニリデン基)、910 cm^{-1} (末端ビニル基)、963 cm^{-1} (トランスビニル基)など二重結合特有の吸収が見られる。

これらは本来、末端基の未反応二重結合や、重合時の副反応として生成する分岐などの異種結合が微量存

在するために現れるが、劣化に伴って増加傾向を示しており、特に分岐が多い LDPE ではラジカル反応によって生成しているものと考えられる。

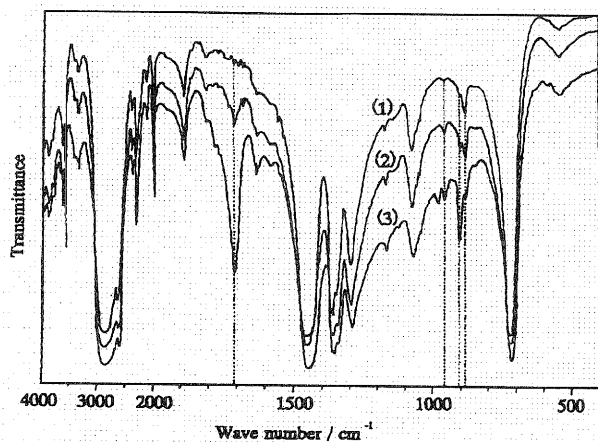


Figure 3 Infrared spectra of quenched low density polyethylene films: (1) unexposed, (2) exposed for 4 days, and (3) exposed for 12 days. A sun-shine carbon arc was used.

そこで、酸素存在下での劣化によって 1715cm^{-1} に現れるカルボニル基の吸光度を酸化劣化の程度として評価し、図4に照射時間に対するカルボニル基の吸光度の変化を示した。

照射前のフィルムにおいて、 90°C で熱処理を施したフィルム(2)(3)では、熱処理だけではほとんどフリーラジカルが発生しないと考えられ、カルボニル基は全く生成していない。これに対して延伸フィルムでは、カルボニル基が生成しており、特にネッキングを引き起こすまで延伸したフィルム(5)(7)は他の試料より多く生成している。

照射後は、分子凝集状態の異なる全てのフィルムに対して、およそ2~4日間の照射後、急激に吸光度が大きくなり、劣化環境が一定時間経過した後酸化が進行している。これは劣化に対して数日間の誘導期間が必要であることを示唆している。この誘導期間は、フィルムに依存しており、延伸フィルム(5)(7)の方が他のフィルムに対してより長いことである。つまり、カルボニル基の生成は配向性に極めて依存していることを示唆している。

さらに、12日間照射後の吸光度の増加は、延伸フィルムの方がより小さい。また、照射時間に対する吸光度の変化は、氷冷(1)、徐冷(6)、空冷(8)のフィルム間では大きく変化せず、融解熱から評価される結晶度は、劣化には大きくは影響しないことを示している。

また、光未照射のフィルムでの吸光度の増加は認められず、カルボニル基の生成は照射なしには起こらないと考えられる。

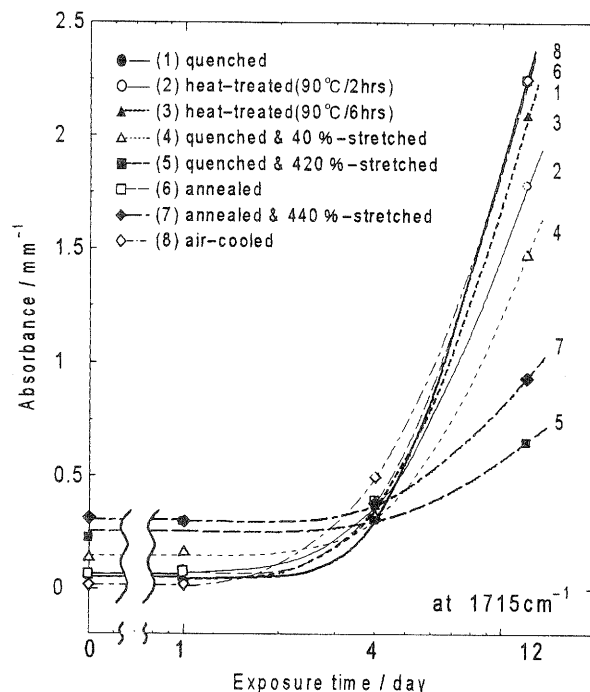


Figure 4 The variation of the absorbance at 1715cm^{-1} with exposure time for various LDPE films.

3.3. フィルム作製条件による密度の変化

本研究に使用するフィルムの密度は表1に示すとおりであるが、成形時の後処理で、空冷(8)、氷冷(1)、徐冷(6)、 90°C 熱処理(2)(3)などを施しても、密度は0.92とほとんど変化は見られなかったが、氷冷&延伸フィルム(5)が0.93、徐冷&延伸フィルム(7)が0.96と大きくなった。

また、フィルムの厚みによる影響も、この程度の厚みでは著しい差は認められなかった。

3.4. 照射による密度の変化

図5に照射時間に対する密度変化を示す。

密度は、照射時間に対して非常に複雑に変化した。つまり、氷冷(1)、2時間熱処理(2)、徐冷(6)、空冷(8)のフィルムは、照射時間の増加に比例して増加する一方、延伸を施した(4)、(5)、(7)のフィルムの場合には、約4日間照射後に密度が最小値を示すなど、照射の初期段階で分子凝集状態に大きな変化を生じていることを示している。

この密度は結晶相と非晶相の両方の密度によって決定されているため、劣化によって結晶度が増加していることを考慮すると、非晶相に疎密状態が存在していることを示唆している。つまり非晶領域の分子凝集状態が、劣化の誘導期間の間に重大な変化を引き起こしていることを示唆しているものと考えられる。

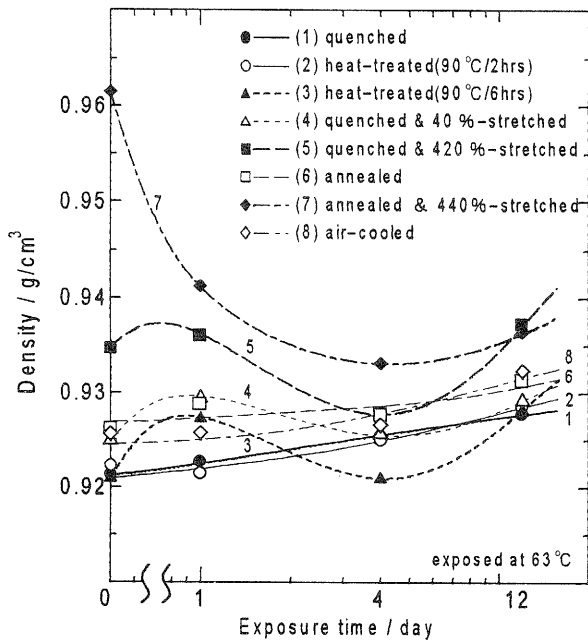


Figure 5 The variation of density with exposure time for various LDPE films.

3.5. 光照射による結晶度の変化

結晶度は、DSC の融解熱算出し、X線回折法でも比較した。

3.5.1. DSC から求めた結晶度の変化

図6に光照射前後の示差走査熱量測定(DSC)の結果を示す。

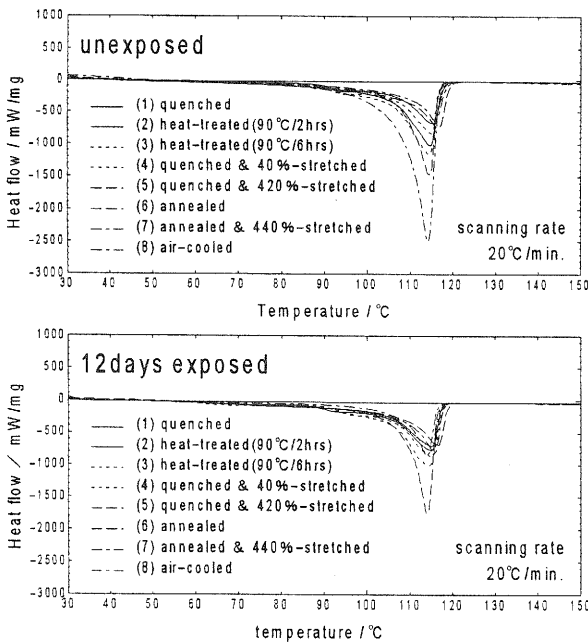


Figure 6 The variation of differential scanning calorimetry thermogram with exposure time for various LDPE films.

光照射前後のいずれのフィルムも、114 ~ 115 °C付

近で結晶が融解するため大きな吸熱ピークがみられる。照射前では徐冷&延伸試料(7)の吸熱ピークが著しく大きく、結晶の融解熱が大きいことを示している。また90 °Cで熱処理したフィルム(2)(3)では、90 °C付近に吸熱方向への変化が見られ、非晶領域に変化が現れることを示していると考えられる。

図7に光照射時間に対する DSC 測定結果得られた融解熱から算出した結晶度の変化を示す。

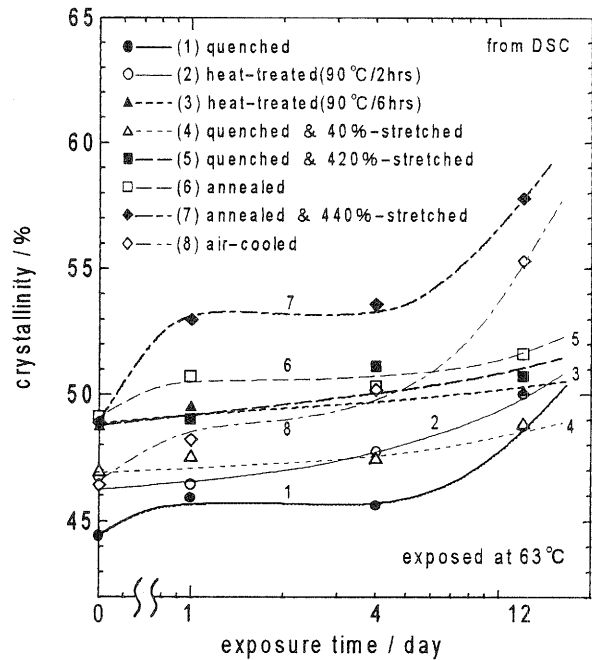


Figure 7 The variation of the degree of crystallinity estimated from DSC with exposure time for various LDPE films.

図から明らかなように、結晶度は段階的に増加している。空冷(8)の結晶度は、照射が始まるとともに増加し、4日目以降急激に増える。氷冷(1)、徐冷(6)、氷冷&延伸(4)および徐冷&延伸フィルム(7)の結晶度は、1日目まで上昇した後、4日目までほとんど変化しないという同じパターンで増加しているが、その程度は著しく異なり、(7)の変化率が最も大きい。また、90 °C 2時間熱処理(2)は1日経過した後すぐに上昇傾向となる。

一方、90 °C 6時間熱処理(3)、氷冷&延伸フィルム(5)の結晶度は、4日目までは増加するが、以降ほとんど変化せず、他と異なった傾向を示している。

つまり、結晶度の増加の最初の段階は、劣化雰囲気である63 °Cの熱処理で引き起こされ、第二段階は主鎖切断の結果として起こる結晶化による増加を示唆している。

図8にフィルムの厚みによる結晶度の変化をみため、5種類のフィルムに対して光照射前後の厚みに対する結晶度の変化を示す。

90 °C 2 時間熱処理(2)および徐冷フィルム(6)は、照射前後とも薄いほど結晶は小さい傾向を示す。

一方、空冷フィルム(8)の照射前では、厚みが薄くなる程結晶度は小さかったが、照射後は逆に厚い試料ほど結晶度が小さかった。また氷冷(1)と 90 °C 6 時間熱処理(3)は照射前後で他と異なった様相を示した。

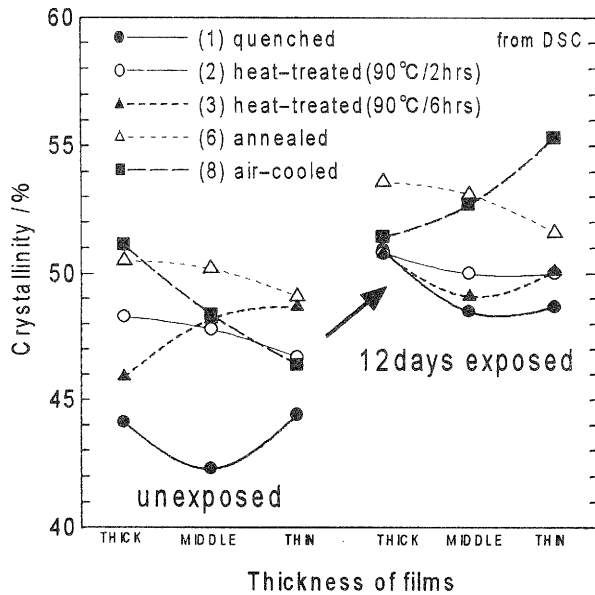


Figure 8 The variation of the degree of crystallinity estimated from DSC with exposure time for various thickness of LDPE films.

3.5.2 X線回折による結晶度の変化

図9に氷冷フィルム(1)の光照射前後のX線回折パターンを示す。

光照射後は強度が上がり結晶度が増えていることが確認できる。また、ピーク波形が比較的鋭く、線状の乱れも少なく結晶性がよい。

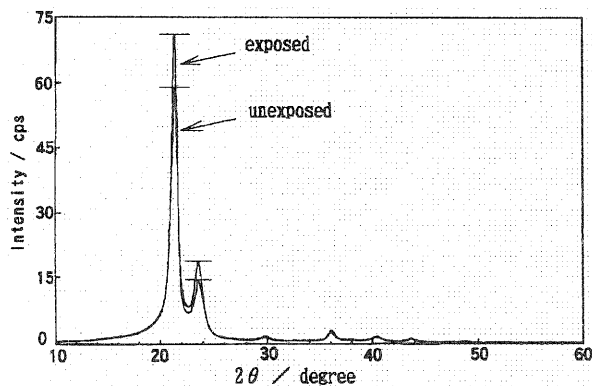


Figure 9 The pattern of X-ray diffraction with exposure time for quenched LDPE films.

3.5.2.密度と融解熱の関係

図10に光照射前後の密度と融解熱(DSC)の関係を示す。

す。

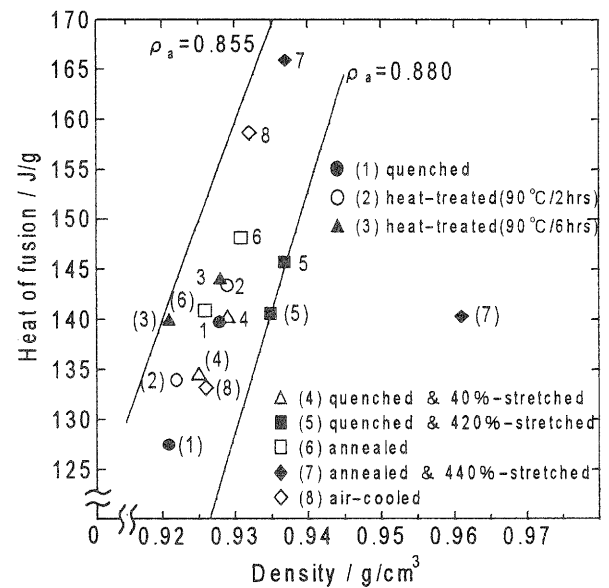


Figure 10 Heat of fusion and Density with exposure time for various LDPE films.

融解熱は結晶度に依存し、密度は結晶度とともに非晶相の疎密度合いに依存すると考えると、照射前の6時間熱処理(3)の非晶相は非晶密度($\rho_a = 0.855$)に最も近いが、照射によって非晶相の密度は大きくなっている。一方、徐冷&延伸(7)の照射前の非晶相の密度は分子が緊張しているため異常に高い状態であるが、照射によって急激に緊張がほぐれ、通常非晶密度に戻っている。つまり、光照射によって分子凝集状態、特に非晶相に変化が起こることを示している。

3.5.4.DSC ピーク分離

90 °C 6 時間熱処理試料(2)(3)において、63 °Cの光照射劣化温度の履歴を持つフィルムのDSC曲線では、通常PEで考えられるラメラ層から成る結晶層の融解は115 °C付近に出ている。しかし、成形時に熱履歴を加えた温度(90 °C)および劣化温度(63 °C)付近においてheat flowが著しく変化している。これは、ラメラ層を形成している結晶の融解とは考えにくく、非晶層において、分子状態が結晶と類似した性質を持つ構造が生成していると考えられる。

そこで、これら結晶性状を示す構造の生成量(比)を求めるため、波形分離処理を行い、その温度において生成される結晶状部分の抽出を試みた。

ピーク波形は、(16)式に示すローレンツ関数を使用し、ローレンツ波形に近似させて分離した。

$$f_i(v) = h / \{1 + (v - u)^2 / w^2\} \quad (16)$$

ただし、 v : 温度

h : ピーク高さ

u : ピーク温度
w : ピークの半値半幅

最適化法としては、多くの分野で利用されている Davidon-Fletcher-Powell(DFP)共役勾配法を応用した。

図11に、90℃ 6時間熱処理フィルム(3)の12日間光照射後のDSC曲線について、ピーク分離した結果を示す。

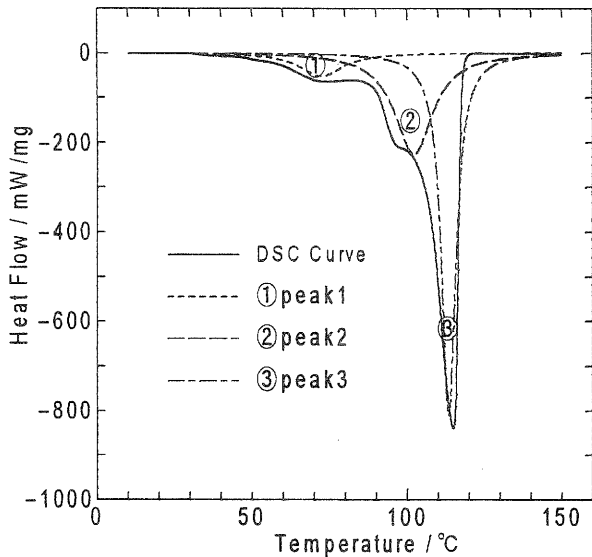


Figure 11 The peak-separated DSC curve of heated-treated(90℃/6hrs) LDPE films.

図から、① 70℃前後の劣化温度領域(面積比 9.3%)、② 100℃付近の熱処理温度領域(同 37.4%)、③ 115℃付近のラメラ結晶融解温度領域(同 53.3%)の3つの領域に分離することができた。

このことから、非晶層を中心に劣化が進行し、主鎖切断による分子量低下や橋掛け反応により熱処理あるいは劣化温度による熱で分子内に凝集状態の変化が起こり、不安定な再結晶化が進行して熱的に結晶の性質を持つ構造が生成されることが考えられる。

3.5.5.密度から求めた結晶度と DSC から求めた両結晶度の違い

図12に、光照射時間に対する密度から求めた結晶度と DSC から求めた結晶度の差を示す。

ほぼ密度から算出した結晶度の変化傾向が示されているが、他の評価結果と併せて結晶度の差が分子運動性とどのような関係にあるのか、今後詳細に検討していく予定である。

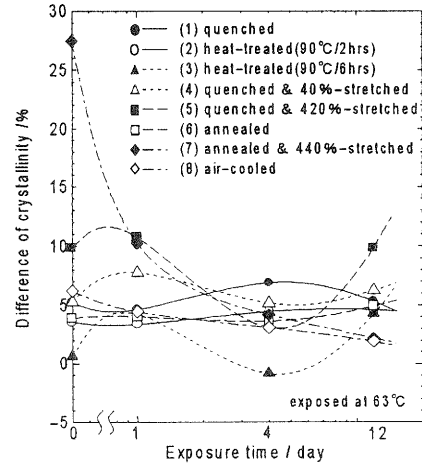


Figure 12 The variation of difference of the degree of crystallinity estimated from Density and the degree of crystallinity estimated from DSC.

3.6.動的粘弾性

粘弾性の測定は、分子運動挙動を観察するのに都合のよい力学的測定手段であり、 α 分散、 β 分散、 γ 分散の観察により分子凝集状態を知ることができる。

図13に氷冷フィルム(1)、図14に 90℃ 6時間熱処理フィルム(3)、および図15に徐冷フィルム(6)について、10Hz の正弦振動をかけて測定した温度分散曲線を示す。

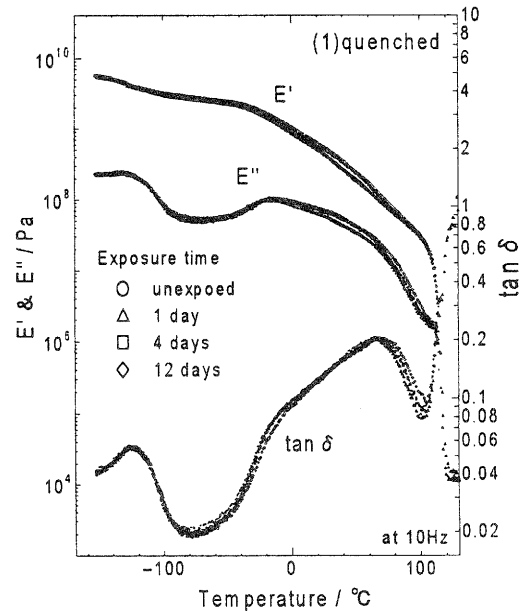


Figure 13 Temperature dependence of dynamic mechanical properties at 10Hz for LDPE films.

氷冷フィルム(1)の温度分散曲線(図13)では、基本的に 70℃付近で分子が活発に熱運動を始め、結晶が動き出して溶け始める α 分散を示し、 T_g 温度である-15℃付近で β 分散、および-120℃付近に γ 分散を示す。

劣化による経時変化を見ると、光照射 1 日後に β 分散に変化が現れ、また α 分散の緩和温度領域に差が現れている。

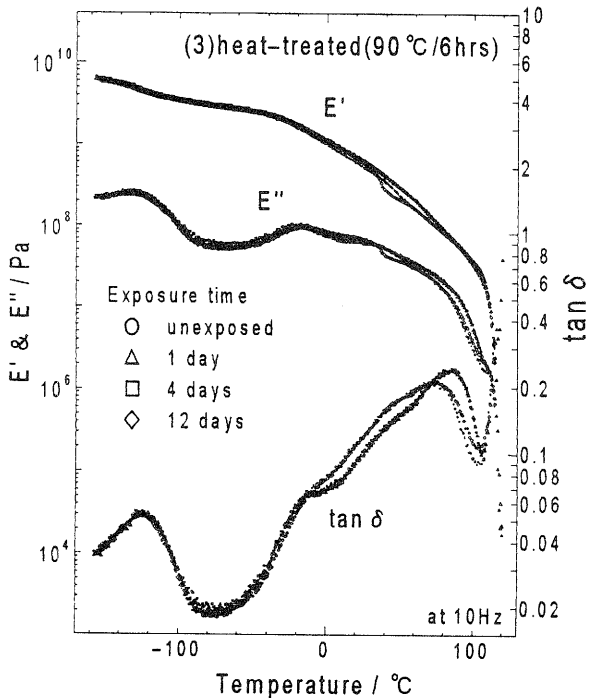


Figure 14 Temperature dependence of dynamic mechanical properties at 10Hz for LDPE films.

90 °C 6 時間熱処理フィルム(3)の温度分散曲線(図14)では、光照射前および 12 日間照射後は 90 °C 付近、1 ~ 4 日照射後は 75 °C 付近に α 分散、-15 °C 付近に β 分散および -125 °C 付近に γ 分散を示すように、光照射後 1 ~ 4 日で大きな変化を示している。特に α 分散の温度が低温側にシフトすること、 β 分散のピークが明

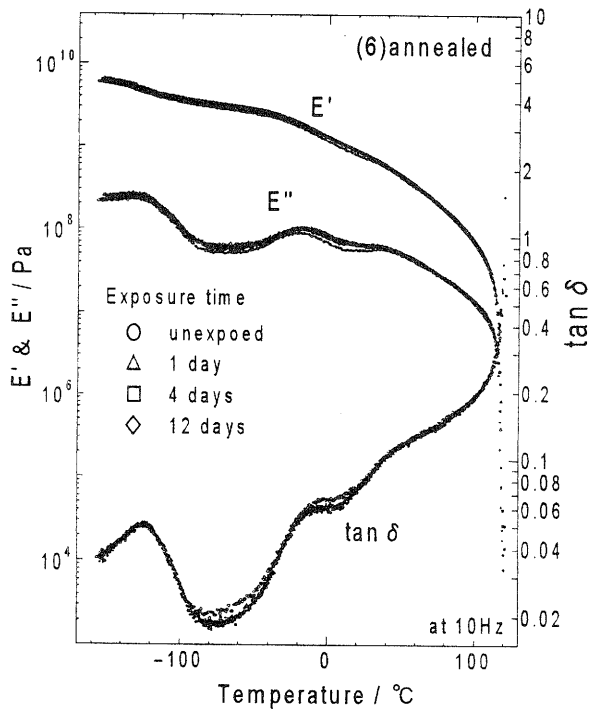


Figure 15 Temperature dependence of dynamic mechanical properties at 10Hz for LDPE films.

確に現れることである。加えて、 E' および E'' が 40 °C 付近で明らかな緩和強度の低下を示し、この温度で PE 鎖状分子が力学的に転移を起こしていることを示すと考えられる。

徐冷フィルム(6)の温度分散曲線(図15)では、 α 分散は不明確となり 40 °C 付近に現れる。また、12 日間光照射後の β 分散における緩和強度が大きくなっている。

これらをまとめ、光照射前後におけるモルフォロジーの異なったフィルムの温度分散曲線を図16 および図17に示す。

温度分散曲線は、(1)(2)(3), (5), および(6)(8)のフィルムの3つのパターンの分かれている。

40 °C において(6)(8)および(5)のフィルムの $\tan \delta$ に弱いピークが現れており、 α 分散が分離したような性状を示す。これは非晶領域での分子凝集状態が均一でなく分子運動に差が現れるものと考えられる。

(5)の延伸フィルムの $\tan \delta$ は、 α 分散の温度が 65 °C 付近にシフトするとともに、25 °C 付近にもピークが現れる。またマイナス温度領域においては、他のフィルムに比べ緩和強度が非常に大きくなっているのが特徴的である。

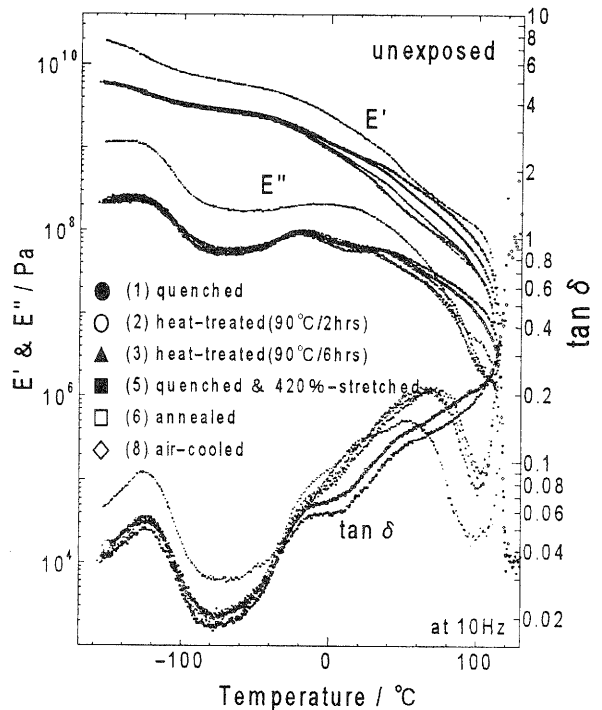


Figure 16 Temperature dependence of dynamic mechanical properties at 10Hz for LDPE films.

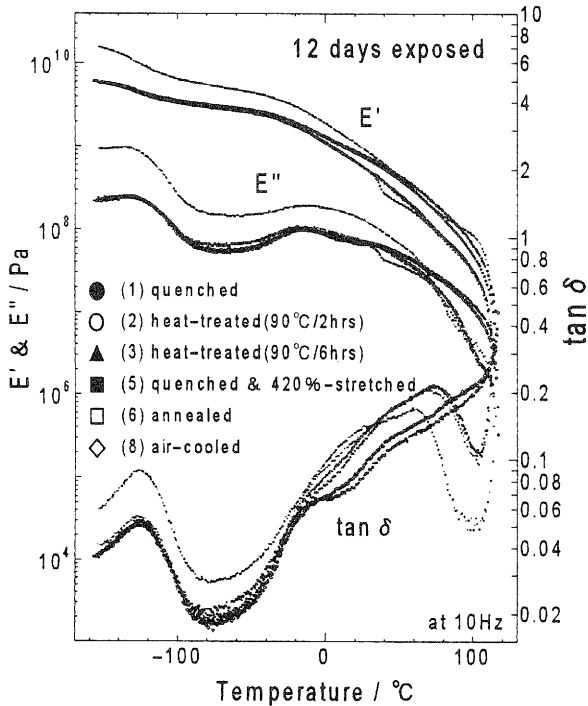


Figure 17 Temperature dependence of dynamic mechanical properties at 10Hz for LDPE films.

まとめ

1. 劣化に伴うラジカル反応により、カルボニル基、末端ビニル基やトランスビニル基などの二重結合が生成する。
2. 全てのフィルムに対してカルボニル基の吸光度は、およそ2～4日の照射後から増加し、劣化に対し数日間の誘導期間が必要である。その誘導期間は分子凝集状態に依存し、すなわち延伸フィルムが他に比べて長い。つまり、カルボニル基の生成は配向性に極めて強く依存している。
3. 12日間の照射後は、延伸フィルムの吸光度が最も小さく、氷冷、徐冷および空冷フィルム間の差異は余り認められず、融解熱から評価される結晶度は、劣化には大きくは影響しない。
4. 延伸フィルムは、約4日照射後に密度が最小値を示すなど、照射の初期段階で分子凝集状態に大きな変化を生じる。
5. 照射によって結晶度は段階的に増加する。つまり、増加の最初の段階は、劣化雰囲気である63°Cの熱処理で引き起こされ、第二段階は主鎖切断の結果として起こる結晶化による増加を示唆している。
6. 熱処理温度で現れるDSC吸熱ピークをローレンツ関数を使用してピーク分離を試みたところ、①劣化温度領域、②熱処理温度領域、③ラメラ結晶融解温度領域の3つに分離できた。
7. 動的粘弾性測定による温度分散曲線の α 分散の挙動が大きく異なることから、フィルムによって分子

凝集状態および分子運動性が著しく異なる。

謝辞

本研究についてご指導いただいた滋賀県立大学工学部材料科学科田中皓助教授、来田村實信助教授および北陸先端科学技術大学院大学新素材センター新田晃平助教授、中谷久之助手に深謝します。また、密度および動的粘弾性の測定に協力いただいた中野圭子さん、耐候試験に協力いただいた佐々木宗生さん、X線回折の測定に協力いただいた坂山邦彦さんに感謝します。

文献

- (1) Polymer Handbook Physical Constants of Poly(ethylene)
- (2) Febo Sererini and Raffaele Gallo: Environmental and Thermal Degradation of Low-Density Polyethylene Films, Handbook of Polymer Science and Technology Vol.2.14 p485
- (3) M. Dosiere: Crystal Growth in Polyethylene, Handbook of Polymer Science and Technology Vol.2.14 p485
- (4) Polyethylene: Synthesis, Properties, and Uses, Handbook of Polymer Science and Technology Vol.2.14 p485
- (5) Dhoai Al-Sammerrai and Nedhal K. Al-Nidawy: Polyethylene: Synthesis, Properties, and Uses, Handbook of Polymer Science and Technology Vol.2
- (6) S. Halim, Ali G. Maadhah, and Mohamed B. Amin: Handbook of Polymer Degradation, Weathering Degradation of Polyethylene
- (7) 大澤善次郎: 高分子の劣化と安定化, 武蔵野刊(1992)
- (8) 日本分析化学会編: 高分子分析ハンドブック
- (9) 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
- (10) 早川浄: 高分子材料の寿命評価・予測法, 憐アイピーシー
- (11) 南茂夫: 科学計測のための波形データ処理, CQ出版社
- (12) 高分子学会, 1992年度高分子の崩壊と安定化研究討論会要旨集
- (13) 高分子学会, 第17回高分子の劣化と安定化基礎と応用講座要旨集

遺伝子組換え食品の検出法

—除草剤耐性大豆について耐性試験およびPCR法の実施結果—

白井伸明*

Nobuaki Shirai

要 旨 除草剤耐性ダイズ (glyphosate-tolerant soybean:GTS) を検出する方法を検討し、薬剤耐性試験と導入遺伝子の検出を行うことで、市場に流通するダイズについて判別が可能であることが判明した。国産ダイズと遺伝子組換え体が栽培されている北米で生産されたダイズを栽培し、除草剤 (glyphosate) 散布による生き残り試験を行った。さらに、この試験で生き残った個体のみが遺伝子組換え体であることを確認するため、薬剤耐性を与えるために導入された遺伝子の検出を行った。ダイズの葉よりゲノム DNA を抽出し、PCR 法によって遺伝子増幅を行ったところ、導入遺伝子として予想された大きさの遺伝子の増幅産物が検出され、さらに配列も導入遺伝子に一致することを確認した。使用した北米産ダイズには除草剤耐性ダイズが約 1.1% が混在しており、1996年の作付け面積から予想された混在率よりもやや低いことから、ロット間に差があることを推定させる結果となった。

1 はじめに

遺伝子組換え食品の開発がバイオテクノロジーの急激な発展に従って世界中で行われている。¹⁾ バイオテクノロジーが生み出したこのような作物は世界が直面している人口爆発、限られた資源、環境破壊や予想し得ない災害による耕地面積の減少などの食糧産業の問題を改善すると期待されている。しかし、遺伝子の組換えが行われた作物は自然界で栽培され食品として利用される前に環境と人間への安全性が確かめられなくてはならない。²⁾ 最近、数種類の遺伝子組換え食糧が安全であることが示され、そのいくつかは商業的に流通が始まっている。特に、北米でグリホセート耐性ダイズ (glyphosate-tolerant soybean:GTS) の生産は急速に増加しており、自給率の低さから、国内で最も早期に流通が始まると推定され、産業界と一般消費者の関心が高まっている。また、多方面の産業において使用されることから、遺伝子組換え食品の検出法を確立することは品質管理の一環として重要なものとなる可能性がある。

グリホセート (glyphosate) は、どんな植物にも非選択的に作用する除草剤の一種であり、植物中で芳香族アミノ酸の生合成に関与する酵素 (5-enolpyruvyl shikimate-3-phosphate synthase) の働きを阻害すると報告されている。³⁾ グリホセート存在中でも活性を持つ細菌の酵素の遺伝子が商業的に利用される植物に導入され、⁴⁾ いくつかのグリホセートに耐性を持つ作物が北米で栽培されている。

その内の1つである、GTS は1996年より広く栽培が始まっている。GTS は農家にとってより容易に栽培できる品種である。なぜなら、雑草の生育を効果的に抑さえ⁵⁾、ダイズの組成が同等であり⁶⁾、栄養価も調べられ⁷⁾、導入遺伝子によって新たに作られるタンパク質は消化される⁸⁾ ことから安全な食糧であると確認されたからである。よって、北米では GTS を栽培する農家が急速に増えており、全ダイズ栽培面積に占める GTS 栽培面積の割合は1997年には12%程度に、1998年には20~30%になると推定されている。日本では、ダイズは高タンパク質食品として伝統的に重要な作物であるが、98%以上を輸入にたよっている。

GTS を観察することは、導入された微生物の遺伝子の栽培中における安定性や人為的に生み出された作物が環境に与える影響を理解するために重要であると考えられる。しかし、GTS を検出するために努力を払われているにもかかわらず、現在のところ正確な方法あるいは将来性のある検出法は開発されていない。予想される主な検出法は次の3つのグループに分けられる。つまり、免疫学的方法、核酸による検出法、標識となる分子の検出法である。中でも核酸による検出法は特異性が高く導入遺伝子を調べることが可能となる。本報告において、核酸による検出法を確立し1996年の北米産のダイズ中のGTSの存在量を測定しようと試みた。この技術はダイズを大量に利用する食品産業における原料の品質管理法と

して、あるいは遺伝子組換え体の環境評価のために特に好都合なものとなり、バイオテクノロジーによって作られる他の作物の調査にも応用することができるかもしれない。

2 実験と結果

2.1 種子発芽法

北米で1996年に生産されたダイズ(IOM soybeans)を輸入ダイズとして、同年産の国産ダイズは市販ものを用いた。グリホセートを主剤とする除草剤"ラウンドアップ"は日本モンサント、東京より購入した。濾紙を敷いた6.0cmポリスチレン製シャーレに各40粒のダイズと0.02mg/ml ~ 200mg/mlのグリホセート使用液を入れ、室温にて発芽試験を行った。結果、20mg/ml以上の濃度で明らかな生育阻害が現れた(結果は示さず)。そこで、20mg/mlの濃度のグリホセートを含むシャーレでの水耕栽培により遺伝子組換え体の判別を試みたが、対照区(Fig.1上)と除草剤添加区(Fig.1下)での差が判定しづらく、頻繁に起こるカビの発生と対照区でも起こる壊死のため薬剤耐性個体の選別には至らなかった。



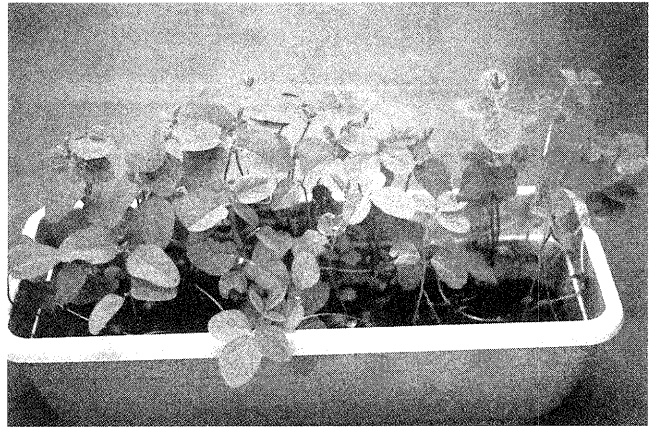
Fig. 1. Effects of the Glyphosate Herbicide on germination of Soybeans. Test plate containign 20mg/ml glyphosate (upper) and without herbicide (lower).

2.2 除草剤散布法

約1000粒の北米産と日本産のダイズをプランターポット(Fig.2)を用いて25℃で栽培した。種を植えてから1週間以内に発芽が見られ、子葉が開いた。三葉期(Fig.2A)をむかえてから除草剤(ラウンドアップ)を葉に散布した。国産ダイズの苗は全て枯れた(結果は示さず)。一方、北米産のダイズの場合、いくつかの苗は除草剤に耐性を持ち良く育った(Fig.1B)。市場に流通し入手可能なダイズにおいて除草剤耐性ダイズの割合は約1.1%で

あった。この数値は、ダイズの栽培面積から予想されているもの¹²⁾に比べて幾分少ない。

A



B

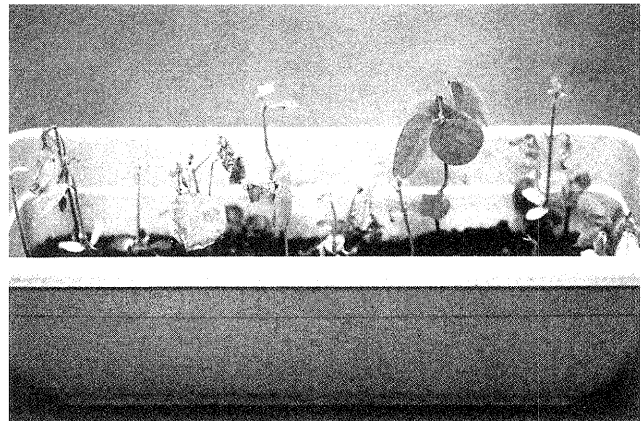


Fig. 2. Effects of the Glyphosate Herbicide on Soybeans. A, Without spraying the herbicide; B, With spraying the herbicide.

2.3 導入遺伝子検出法

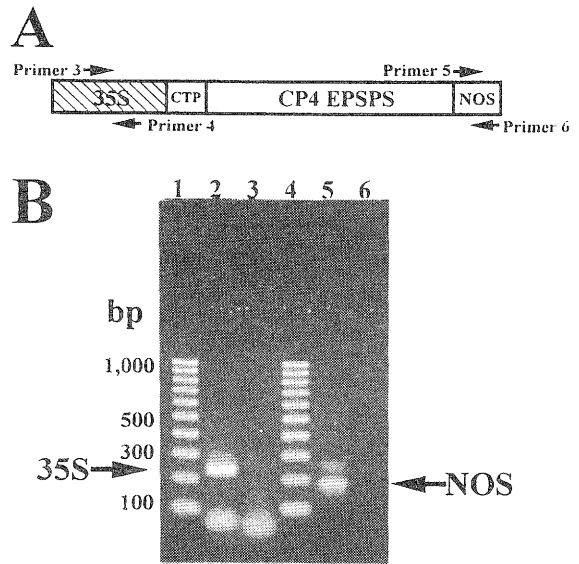
PCRに使用するプローブ用の合成オリゴヌクレオチド(Tabl)はBiologica Co.名古屋より、制限酵素(DNAポリメラーゼ)と他のDNA関連の酵素は宝酒造株式会社、京都、あるいは東洋紡株式会社、東京より入手した。

ダイズの葉よりゲノムDNAを抽出する際は、Isoplant Kitを、日本ジーン、東京から購入し、添付の操作方法に従った。また、PCRによるDNAの増幅はSambrookらの方法により行った。¹⁰⁾

PCRは50μlの反応液に0.1μlのゲノムDNA、20pgの各プライマー、0.3μmolの(NH₄)SO₄、0.5μmolのKCl、6μmolのTris-HCl(pH8.0)、50μgのTriton X-100、0.5μgの牛血清アルブミン、0.05μmolのMgCl₂、2.5nmolのdNTPs、2.5unitsのKOD DNAポリメ

Fig. 2. Structure of Glyphosate-tolerant Gene and Electrophoretic Profile of PCR Products.

A. Structure of glyphosate-tolerance gene (5). 35S, cauliflower mosaic virus 35S promoter; CTP chloroplast transit peptide gene; CP4 EPSPS, 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase gene; NOS, nopaline synthase terminator. Primers 3-6 are indicated in Table. B. Electrophoretic profile of PCR products. Lane 1, molecular weight markers; lane 2, PCR product using the herbicide-tolerant soybean genomic DNA and specific primers for cauliflower mosaic virus 35S promoter; lane 3, PCR product using the herbicide-sensitive soybean genomic DNA and specific primers for cauliflower mosaic virus 35S promoter; lane 4, molecular weight markers; lane 5, PCR product using the herbicide-tolerant soybean genomic DNA and specific primers for nopaline synthase terminator; lane 6, PCR product using the herbicide-sensitive soybean genomic DNA and specific primers for nopaline synthase terminator.



A

PCR product: TCGGATAAAGGAAAGGCTATCGTTGAAGATGCCTCTGCCGACAGTGGTCCCAAAGATGGA
 |||
 35S promoter: TCGGATAAAGGAAAGGCTATCGTTCAAGATGCCTCTGCCGACAGTGGTCCCAAAGATGGA 60

PCR product: CCCCCACCCACGAGGAGCATCGTGGAAAAAGAAGACGTTCCAACCACGCTCTCAAAGCAA
 |||
 35S promoter: CCCCCACCCACGAGGAGCATCGTGGAAAAAGAAGACGTTCCAACCACGCTCTCAAAGCAA 120

PCR product: GTGGATTGATGTGATATCTCCACTGACGTAAGGGATGACGCACAATCCCACTATCCTTCG
 |||
 35S promoter: GTGGATTGATGTGATATCTCCACTGACGTAAGGGATGACGCACAATCCCACTATCCTTCG 180

PCR product: CAAGACCTTCCTCTATATAAGGAAGTTCATTTTCATTNGGAGAGGACACGCTGAAATCAC
 |||
 35S promoter: CAAGACCTTCCTCTATATAAGGAAGTTCATTTTCATTNGGAGAGGACACGCTGAAATCAC 240

PCR product: CAGTCT
 |||
 35S promoter: CAGTCT 246

B

PCR product: -----GCGATGATTATCATATAATTTCTGTGTAATTAC
 |||
 NOS terminator: TTAAGATTGAATCCTGTTGCCGCTTGGCGATGATTATCATATAATTTCTGTGTAATTAC 60

PCR product: GTTAAGCATGTAATAATTAACATGTAATGCATGACGTTATTTTATGAGATGGGTTTTTAT
 |||
 NOS terminator: GTTAAGCATGTAATAATTAACATGTAATGCATGACGTTATTTTATGAGATGGGTTTTTAT 120

PCR product: GATTAGAGTCCCGCAATTATACATTTAATACGCGATAGAAAACAAAATATAGCGCGAAA
 |||
 NOS terminator: GATTAGAGTCCCGCAATTATACATTTAATACGCGATAGAAAACAAAATATAGCGCGAAA 180

PCR product: CTAGGATAAATTA
 |||
 NOS terminator: CTAGGATAAATTA 192

Fig. 3. DNA Sequences of PCR Products and Identification of the Products.

A. DNA sequences of PCR product using the herbicide-tolerant soybean genomic DNA and specific primers for cauliflower mosaic virus 35S promoter (Primers 3 and 4); B. DNA sequences of PCR product using the herbicide-tolerant soybean genomic DNA and specific

primers for nopaline synthase terminator (Primers 5 and 6). The DNA sequence of the PCR product around Primer 5 was not analyzed. 35S promoter, predicted amplified cauliflower mosaic virus 35S promoter; NOS terminator, predicted amplified nopaline synthase terminator.

ラーゼ(東洋紡)を含むものを調製した。反応のプログラムは以下のような3段階のものを設定した。つまり、ステップ1は98℃を20秒間→58℃を4秒間→72℃を15秒間とし、次にステップ2は98℃を20秒間→54℃を4秒間→72℃を15秒間、ステップ3は98℃を20秒間→50℃を4秒間→72℃を15秒間として、最後に72℃を7分間続けた。この一連のPCR反応を2度繰り返し、2回目の反応には1回目の反応液の一部をテンプレートとして用いた。

Table Oligonucleotides Used

Oligo-nucleotide	Sequence	Source
Primer 1	5'-CAAATTTGAATTTA-ATGTGTGTTGTAAG-3'	Soybean conglycinin α' subunit gene
Primer 2	5'-CATAGTATATCTTAA-ATTCTTTAATCCGGCG-3'	Soybean conglycinin α' subunit gene
Primer 3	5'-TGCGATAAAGGAAA-GGCTATCG-3'	Cauliflower mosaic virus 35S promoter
Primer 4	5'-AGACTGGTGATTC-AGCGTGTC-3'	Cauliflower mosaic virus 35S promoter
Primer 5	5'-TTAAGATTGAATCC-TGTTGCCG-3'	Nopaline synthase terminator
Primer 6	5'-TAATTTATCCTAG-TTTCGCGC-3'	Nopaline synthase terminator

PCR産物よりDNAの配列を解読するため、デオキシチェーン・ターミネーション法によりDNAシーケンサーモデル377(Applied Biosystems Division of Perkin-Elmer Foster City, Calif., USA)を用いた。¹¹⁾

除草剤耐性ダイズがGTSであることを同定するために、グリホセートに耐性のある遺伝子を検出するかダイズでこの遺伝子が発現していることを検出しようと試みた。しかし、GTSに導入されたと報告されている *Agrobacterium* sp. CP4 に由来する 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase の遺伝子配列は我々の検索したどの文献や特許にも見られなかった。発表されたGTSを作製する方法から判断するに、導入遺伝子はカリフォルニアモザイクウイルス35sプロモーターとノパリンシンセターゼの非翻訳3'領域をターミネーターとして挟まれている(Fig.2A)。よって、グリホセート耐性酵素の発現に用いられるこのプロモーターとターミネーターがGTSを検出するための標的となる。そのDNA配列は核酸配列情報のデータベースであるDNA bankより入手し、PCRのための特異的なプライマーを設計した(Talbe, Fig.2A)。

まずはじめに、ダイズの葉より抽出したゲノムDNA

からおこなうPCRが適当であることを確かめるため、ダイズのコングリシニン遺伝子の検出を行った。いくつかのダイズより抽出したゲノムDNAとコングリシニンに特異的なプライマーを用いた結果、予想される大きさの遺伝子がPCRにより効率的に増幅され、その増幅産物の配列はコングリシニンのものに一致することが確認された(結果は示さず)。

この予備実験に続いて、グリホセート耐性酵素をコードする遺伝子を発現するのに関与するプロモーターとターミネーターを検出するため、温度、時間、反応サイクルについてPCR条件を検討した。結果、前述の3段階のプログラムにより、除草剤耐性を示すダイズの葉より得たゲノムDNAから、予想される大きさのDNAが増幅された(Fig.2B)。他方、除草剤に耐性を示さなかったものや日本産のダイズのゲノムDNAからは増幅産物は検出されなかった。プロモーターあるいはターミネーターを検出するためのプライマーを用いて増幅された両方のDNAの配列を解読した。増幅産物の塩基配列はプロモーターとターミネーターの配列のうちプライマー配列に挟まれた部位に相当する配列にほぼ完全に一致した(Fig.3)。

おわりに

市場に流通するダイズを被験試料としてGTSの検出に初めて成功した。この成果は、ダイズ中に含まれるGTSの割合を見積もることを可能とし、さらに、一般的なダイズとGTSと識別することを容易にするだろう。このような技術は、日本において遺伝子組換え食糧が社会的承認(public acceptance)を得るために重要な問題であるばかりではなく、遺伝子組換え技術によりもたらされる食品をはじめ多くの製品の管理に利用できる可能性がある。実際、同様の方法でダイズ遺伝子を導入した遺伝子組換えポテト¹²⁾の調査に成功している。また、このような技術は産業界からも強いニーズがあり、1998年よりダイズ等について遺伝子組換え体の有無を受託検査する業務を始めている企業が存在する。

謝辞

本研究は京都大学食糧科学研究所村田幸作教授のご指導、ご助言をうけて実施したものであり、村田教授に深謝いたします。また、同研究室助手の橋本渉博士には研究全般にわたり懇切丁寧な指導を頂きました。同研究室所属の大学院生、研究員の皆様へとおわけて感謝の意を表します。

文献

- 1) Gasser, C. and Fraley, R. T., Genetically engineering plants for crop improvement. *Science*, 244, 1293-1299 (1989).
- 2) Lavrik, P. B., Bartnicki, D. E., Feldman, J., Hammond, B. G., Keck, P. J., Love, S. L., Naylor, M. W., Rogan, G. J., Sims, S. R., and Fuchs, R. L., Safety assessment of potatoes resistant to Colorado potato beetle. In "ACS Symposium Series 605", eds. Engel, K-H., Takeoka, G. R., and Teranishi, R., American Chemical Society, Washington, D. C., pp. 148-158 (1995).
- 3) Steinrucken, H. C. and Amrhein, N., The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5'-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 94, 1207-1212 (1980).
- 4) Padgett, S. R., Kolacz, K. H., Delannay, X., Re, D. B., LaVallee, B. J., Tinius, C. N., Rhodes, W. K., Otero, Y. I., Barry, G. F., Eichholtz, D.A., Peschke, V. M., Nida, D. L., Taylor, N. B., and Kishore, G. M., Development, identification, and characterization of a glyphosate-tolerant soybean line. *Crop Sci.* 35, 1451-1461 (1995).
- 5) Delannay, X., Bauman, T. T., Beighley, D. H., Buetter, M. J., Coble, H. D., DeFelice, M. S., Derting, C. W., Diedrick, T. J., Griffin, J. L., Hagood, E. S., Hancock, F. G., Hart, S. E., LaVallee, B. J., Loux, M. M., Lueschen, W. E., Maston, K. W., Moots, C. K., Murdock, E., Nickell, A. D., Owen, M. D. K., Paschall II, E. H., Prochaska, L. M., Raymond, P. J., Reynolds, D. B., Rhodes, W. K., Roeth, F. W., Sprankle, P. L., Tarochione, L. J., Tinius, C. N., Walker, R. H., Wax, L. M., Weigelt, H. D., Padgett, S. R., Yield evaluation of a glyphosate-tolerant soybean line after treatment with glyphosate. *Crop Sci.*, 35, 1461-1467 (1995).
- 6) Padgett, S. R., Taylor, N. B., Nida, D. B., Bailey, M. R., McDonald, J., Holden, L. R., and Fuchs, R. L., The composition of glyphosate-tolerant soybean seeds is equivalent to that of conventional soybeans. *J. Nutr.* 126, 702-716 (1996).
- 7) Hammond, B. G., Vicini, J. L., Hartnell, G. F., Naylor, M. W., Knight, C. D., Robinson, E. H., Fuchs, R. L., and Padgett, S.R., The feeding value of soybeans fed to rats, chickens, catfish, and dairy cattle is not altered by genetic incorporation of glyphosate tolerance. *J. Nutr.* 126, 717-727 (1996).
- 8) Harrison, L. A., Bailey, M. R., Naylor, M. W., Ream, J. E., Hammond, B. G., Nida, D. B., Burnette, B. L., Nickson, T. E., Mitsky, T. A., Taylor, M. L., Fuchs, R. L., and Padgett, S. R., The expressed protein in glyphosate-tolerant soybean, 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase from *Agrobacterium* sp. strain CP4, is rapidly digested in vitro and is not toxic to acutely gavaged mice. *J. Nutr.* 126, 728-740 (1996).
- 9) Utsumi, S., Kitagawa, S., Katsube, T., Higasa, T., Kito, M., Takaiwa, F., and Ishige, T., Expression and accumulation of normal and modified soybean glycine in potato tubers. *Plant Sci.*, 102, 181-188 (1994).
- 10) Sambrook, J., Fritsch, E. F., and Maniatis, T., In "Molecular Cloning. A Laboratory Manual", 2nd ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, New York (1989).
- 11) Sanger, F., Nicklen, S., and Coulson, A. R., DNA sequencing with chain-terminating inhibitors. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 74, 5463-5467 (1977).
- 12) Plant Biotech Information Center, Actual condition of the cultivation, harvest, and current of soybean. *Plant Bio News*, No. 9, 1-4 (1997).
- 13) Sanders, P. R., Winter, J. A., Barnason, A. R., Rogers, S. G., and Fraley, R. T., Comparison of cauliflower mosaic virus 35S and nopaline synthase promoters in transgenic plants. *Nucleic Acids Res.*, 15, 1543-1558 (1987).
- 14) Rojyaa, E. B., Robaato, T. F., and Suteibun, J. R., Protection of plant from virus infection. Patent, JP 198720201527-A/4 (Sep. 5, 1987).

迅速焼成に関する研究（第1報）

低温部（室温～500℃）における問題点の検討

中島 孝

Takashi Nakajima

要旨 信楽焼陶器製造業界において、省エネ・環境問題、労働条件の改善などは従来からの課題となっている。当所ではその解決のため製造工程の合理化について研究を行っている。

本研究では、そのひとつとして焼成工程において焼成時間の短縮化の可能性について検討を行う。

本年度は、低温部（室温～500℃付近）における問題点、特に「爆裂」について原因の把握を行った。

1 まえがき

今日、各種製造業界において、環境問題や労働条件の改善等の課題はさけられないものとなっている。このことは信楽焼等の伝統産業を基盤にしたものでも例外ではない。登り窯を使っていた昔は信楽焼の焼成で最高温度まで7昼夜以上もかけていた。戦後の重油窯では25時間以上かけていた。その後、昭和40年中頃にはLPG（液化石油ガス）を使った倒炎式シャトル窯が使われるようになり、オイルショック以降大幅に普及し焼成時間も15～20時間となった。しかし、焼成工程において、燃焼時に発生する二酸化炭素によるオゾン層の破壊やエネルギー問題、労働時間の短縮などの課題がより現実的なものとなってきた。そこでその解決方法のひとつとして焼成時間の短縮が考えられる。

また最近、炉壁に比熱の小さなセラミックスファイバーを使い、短時間で均一に焼成できる炉やローラーハースキルンのように数十分で窯出しができる炉も使われるようになってきている。

しかし、焼成時間の短縮によりいくつかの問題点が考えられる。昇温過程の低温領域では水分による爆裂や高温領域では急激な焼成収縮による変形やキレ、肉厚のもの表面と内部の焼結度合いの違いによる物性の変化、冷却過程では冷め割れなど挙げられ、素材や焼成炉からの検討も必要となるが、ここでは従来からの信楽焼の素地と炉を使い、その作業工程における管理技術により焼成時間短縮の可能性を検討する。

9年度は、昇温過程のうち、低温領域（室温～500℃）で起きる含有水分による水蒸気爆裂について、その発生条件の検討を行った。

2 原料特性について

実験で使用する素地について、その基本的性質を測定した。素地の種類は、信楽の大物土、小物土、赤土とした。

2.1 熱分析

各素地について、示差熱・加熱重量変化分析を行い、その結果を図1に示す。

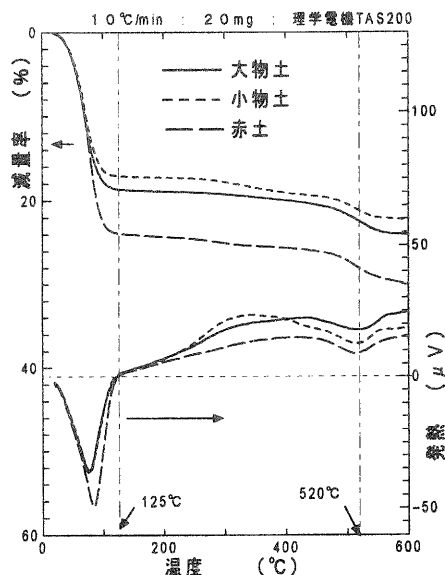


図1 熱分析結果

各素地とも、約125℃付近で水の気化は終わっている。また、約520℃では結晶水の解離が見られる。

2.2 粒度分析

各素地について、粒度分析（レーザー回折）を行い、その結果を図2に示す。

大物土には200μm前後の粒子が多く、小物土には100μm前後の粒子が多い。

2.3 組成分析

各素地について、定量分析（蛍光X線：SFPA）と定性分析（X線回折）を行い、その結果を表1、図3に示す。また、定量分析については、ノルム計算を行い、表2に示す。

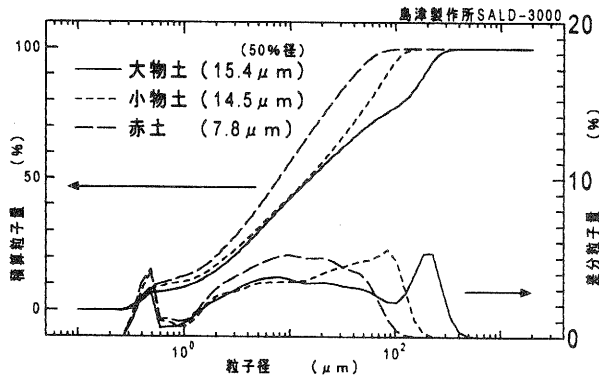


図2 粒度分析結果

表1 定性分析結果 (標準試料: 無、SFP法)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	(wt%)
大物土	60.60	29.40	4.24	0.95	0.04	0.58	0.76	2.61	0.55	
小物土	69.10	24.20	1.67	0.52	0.02	0.26	0.40	3.04	0.50	
赤土	54.60	27.80	12.80	1.98	0.42	0.71	0.19	1.02	0.11	

表2 ノルム計算結果

	K長石	Na長石	粘土	珪石	(wt%)
大物土	15.1	4.6	63.6	16.8	
小物土	17.3	4.1	48.9	29.7	
赤土	6.5	1.0	72.3	20.2	

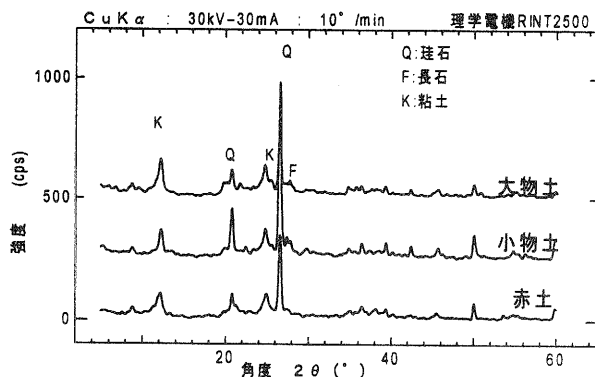


図3 定性分析 (X線回折)

小物土では、珪石 (微砂) が多く、赤土ではカオリン (粘土) が多いことがわかる。

2.4 硬度測定による成形水分率

針入式硬度計 (日本ガイシ) により、各素地についての成形水分率を測定し、その結果を図4に示す。

通常、ロクロ成形の場合、硬度は3~6ぐらいであるが、硬度5で水分率を比較したとき、赤土の方が約10%多く必要となっている。

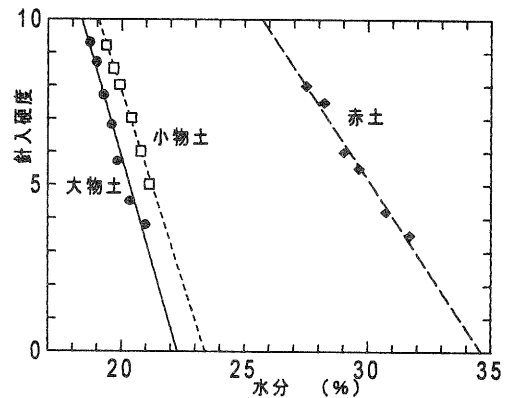


図4 硬度と水分の関係

2.5 乾燥収縮率の変化

各素地について、乾燥時の収縮率と含水率を測定し、その結果を図5に示す。

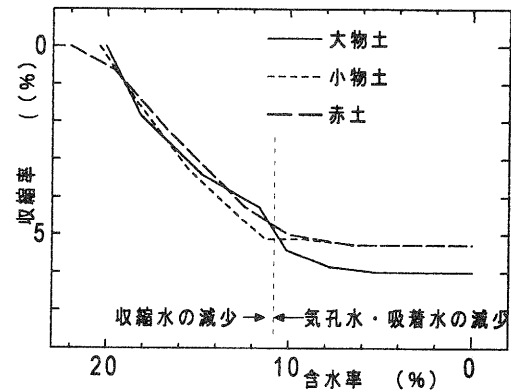


図5 乾燥収縮率と含水率

ここでは赤土の初期水分が他の素地と近いことから、収縮率の差はでなかった。また、どの素地についても含水率が約10.5%で収縮が止まった。

3 爆裂発生条件の検討1

低温領域 (室温~500℃) において、3種類の素地の乾燥条件を変えたのものについて、電気炉を使い500℃以下の各温度での爆裂条件を検討した。

3.1 実験方法

大物土、小物土、赤土について、約6×6×1 cm、約6×6×4 cmの厚さを変えたテストピースを作り、3~4日間室内で乾燥、および3日間室内乾燥し、1日間120℃熱風乾燥したものについて、電気炉を200℃~500℃ (±10℃) で保持したところに入れ、30分間、爆裂の有無を観察した。

厚さ1 cmのテストピースは3日間室内乾燥で表面も白く乾燥してきたので、ここで爆裂試験を行った。厚さ4 cmについては、4日目まで表面が白くなってきたので、ここで爆裂試験を行った。

完全乾燥の状態での爆裂試験は、厚さ4 cmのもののみで行った。

各テストピースの乾燥状態を表3に示す。

表3 各テストピースの乾燥状態

	厚さ(cm)	成形後	(in.wt%)	
			3日後(R.T.)	4日後(R.T.)
大物土	1	22.2		4.6
	4	22.4	13.8	
小物土	1	21.6		4.2
	4	21.4	14.1	
赤土	1	30.6		6.4
	4	30.9	22.3	

3.2 結果

爆裂の有無(○、×)と爆裂したときの時間を表4、5、6に示す。

表4 爆裂実験(厚さ: 1 cm、3日間室内乾燥)

	炉内温度(°C)				
	200	300	350	400	500
大物土	○	○	×	×	—
	30min	30min	7.5min	5min	—
小物土	○	○	×	×	—
	30min	30min	7.5min	5min	—
赤土	○	○	×	×	—
	30min	30min	13min	6.5min	—

表5 爆裂実験(厚さ: 4 cm、4日間室内乾燥)

	炉内温度(°C)				
	200	300	350	400	500
大物土	○	×	—	—	—
	30min	25min	—	—	—
小物土	○	×	—	—	—
	30min	20min	—	—	—
赤土	○	×	—	—	—
	30min	28min	—	—	—

表6 爆裂実験(厚さ: 4 cm、3日間室内乾燥、1日間120°C熱風乾燥)

	炉内温度(°C)				
	200	300	350	400	500
大物土	—	—	—	○	○
	—	—	—	30min	30min
小物土	—	—	—	○	○
	—	—	—	30min	30min
赤土	—	—	—	○	○
	—	—	—	30min	30min

3日間室内乾燥、1日間120°C熱風乾燥では付着水は取り除かれ、500°Cまででは爆裂はしなかった。

他の室内乾燥では200°C~300°Cが爆裂の境目となる。テストピースの厚さについては、やはり乾燥が表面から起こることからもわかるように厚い方が乾燥は遅く、中心部分の含水率は多いと考えられる。

いくつかのテストピースについて放射温度計にて表面温度をはかると、表面からまだ水が蒸発している状態では設定温度(300°C)より約150°C以上低く、120°C乾燥したテストピースでも約50°C低かった。また、この爆裂温度について、素地の強度との関係を次に測定した。

4 爆裂条件の検討2

水の蒸気圧は表7、図6⁽¹⁾のようになる。ここでは乾燥素地の曲げ強度と引っ張り強度について測定し、比較した。

表6 水の蒸気圧

温度(°C)	圧力(MPa)
0	0.061
100	0.101
150	0.476
200	1.555
250	3.978
300	8.593

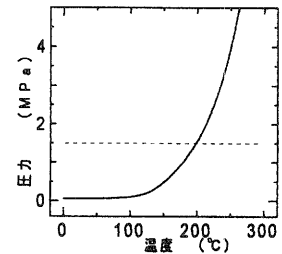


図6 水の蒸気圧

4.1 実験方法

曲げ強度は、各素地を約10×1×3 cmに成型し、120°C 24時間熱風乾燥した後、3点曲げ強度を測定した。引っ張り強度については、専用の成型型を使い同様に乾燥し、ミハリエスの治具を使って測定した。

4.2 結果

結果を表7に示す。

表7 各素地の曲げ強度と引っ張り強度

	曲げ強度	引っ張り強度
大物土	3.9	1.5
小物土	4.5	1.6
赤土	4.6	1.1

ここでは、曲げ強度と引っ張り強度の間には相関は特にはないものの、曲げ強度の約1/3程度が引っ張り強度となっている。

また、乾燥素地の引っ張り強度と水の蒸気圧とを比較するとほぼ200°C付近の蒸気圧(1.555 MPa)が引っ張り強度と同様になることがわかる。

5 まとめ

爆裂の発生条件は、素地表面での乾燥速度(内部水分の拡散速度)より熱伝導が速く、水を含んだ状態で素地内部の温度が上昇し、その温度での水蒸気圧が素地強度(引っ張り強度)より大きくなったときに爆裂するものと推察できる。明確にするには、素地内部の温度分布や水分の分布を測定することでシミュレーションできるであろう。

ここでは3種類の素地を使ったが、それぞれ異なる性質(組成、粒度)による爆裂の影響は少ないものと考えられる。しかし、成形水分が多い素地については乾燥に時間がかかり結果として、残留水分が多くなり、こ

れが爆裂の原因として爆裂時間の違いとなっていると考えられる。また、厚さについては、爆裂温度に素地内部が達する前に水分の蒸発が終わってしまう薄い方が高い温度でも爆裂しないものと考えられる。

実験より、500℃以下では充分乾燥した状態で附着水がなければ爆裂は起こらないことになる。しかし、乾燥設備のないところでは十分な乾燥はできず、時間もかかる。実験の結果から収縮水のなくなった後は、収縮はほとんど起こらないことから、たとえば小物土では200℃まで内部温度が上がらなければ爆裂は起きないと考えられる。つまり炉内で温度を管理することにより乾燥を速く行うことができる。

迅速焼成を考えるとときには素地の乾燥状態も影響することから、乾燥速度を速めるため素地の性質についてはできるだけ成形水分を減らす方がよいと言える。

その他、中の有機物の燃焼(350℃付近)による爆裂は観察できなかった。しかし、カオリン中の結晶水(カオリン量の約14%)の解離(520℃付近)の影響はここでは把握できなかった。

迅速焼成のためには昇温条件、冷却条件、素材、装置など多くの要素が含まれているが、装置として陶磁器用焼成炉には数十分で焼成でき、温度分布も数℃で制御できるものがある。

しかし、従来のように水を使う湿式の可塑成形方法(ロクロなど)で焼きものを作る場合、新しい素材(爆裂せずに可塑成型できるもの)を開発するか現状の素材を使う中での管理技術の確立を行うかどちらか用途により分かれるであろう。

文 献

- (1) 岡崎達也編, "化学工学入門 付録6 水蒸気表 (U.Grigull,"Properties of Water and Steam in SI-Units",Springer-Verlag(1979)) ", 三共出版

中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第三報）

－ 炆器素地・発泡スチロールビーズ添加 －

川澄一司

Kazushi Kawasumi

要 旨 本研究は炆器素地原料に中空樹脂粉末と発泡スチロールビーズを添加して作成した多孔質軽量陶器素地の試験である。比較的大きな気孔径を有し、気孔率の高いバイオリアクター担体用の素地を開発することを目的として実施した。試験の結果、同素地の基本的な物性があきらかになった。

1 はじめに

本研究は滋賀県単年度事業「多孔質陶器による水質浄化機能の調査研究」の一環として実施した。平成7年度においては滋賀県単年度事業「アプライトの有効利用研究」の一環として、「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第一報）」を実施し、中空樹脂粉末を添加したアプライト・木節粘土系素地および市販坯土の基本的物性を明らかにするとともに、素地の軽量化に重点を置いた研究を実施した。平成8年度には経常研究として、「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究（第二報）」を実施し、中空樹脂粉末を添加した易焼結性アルミナ・カードラン系素地の基本的物性をあきらかにすると同時に、軽量素地の高強度化に力点を置いた研究を行った。平成7～8年度の多孔質陶器は気孔径が比較的小さく、気孔率もさほど高くない素地の研究を行ったが、平成9年度は、バイオリアクターの担体としての多孔質陶器素地の開発に主眼を置き、気孔径が大きく、気孔率の高い素地の研究を実施した。

2 原料

無機原料は50%粒径 $6.036\mu\text{m}$ の炆器素地坯土ⁱⁱ⁾のみを用いた。有機原料は、数十 μm レベルの気孔形成のために平均粒径80 μm の発泡済み中空樹脂粉末ⁱⁱⁱ⁾を使用し、数百 μm レベルの気孔形成のために、断熱煉瓦の気孔形成材料等として用いられている平均粒径700 μm の発泡スチロールビーズ^{iv)}を用いた。

3 試料の作成方法

試料は原料を重量部によって調合した。すなわち炆器素地坯土を100部とし、中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズを添加した。坯土の水分量は原料の調合現場に合わせ、ウェットベースで22.0%とした。中空

樹脂粉末の添加量は0部、10部、20部、40部とし、発泡スチロールビーズの添加量は0部、1部、2部、3部とした。中空樹脂粉末のみを40部添加したときの可塑性と、発泡スチロールビーズだけを3部添加したときの可塑性は、感覚的にはほぼ同等である。

炆器素地坯土に中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズを添加後、手で混練し多孔質陶器素地の坯土を得た。

坯土を100×15×15mmの石膏型に指で押し込んで各調合につき8本の試験片を可塑成形した。自然乾燥のち脱型し、110℃の乾燥機で水分を蒸発させた試料を電気炉^{v)}酸化雰囲気^{vi)}の1280℃で焼成した。焼成曲線は1000℃までが1時間に100℃、1000℃から最高温度までは1時間に50℃である。最高温度を30分保持したのち、炉の中で自然放冷した。

4 評価試験

試料の乾燥収縮率、焼成収縮率、全収縮率、見かけ気孔率、吸水率、かさ比重、3点曲げ強度^{vii)}を測定した。また走査型電子顕微鏡^{viii)}により素地破断面を観察した。文末に、発泡スチロールビーズをX軸に表したグラフおよび、中空樹脂粉末をX軸に表したグラフを示した。

4.1 収縮率 (Fig. 1～2)

4.1.1 乾燥収縮率は、中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズの添加量を増やすと幾分低くなる傾向にある。

4.1.2 焼成収縮率は中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズの添加量を増やすと幾分高くなる傾向にある。

4.1.3 全収縮率は中空樹脂粉末の添加量を増

$$y = -0.8075x + 4.044 \quad R^2 = 0.9974$$

中空樹脂粉末 40%添加素地

$$y = -0.402x + 1.322 \quad R^2 = 0.997$$

x: 中空樹脂粉末添加量 y: 曲げ強度

発泡スチロールビーズ 0%添加素地

$$y = -1.128x + 36.942 \quad R^2 = 0.5761$$

発泡スチロールビーズ 1%添加素地

$$y = -0.357x + 13.012 \quad R^2 = 0.73$$

発泡スチロールビーズ 2%添加素地

$$y = -0.212x + 7.820 \quad R^2 = 0.763$$

発泡スチロールビーズ 3%添加素地

$$y = -0.134x + 4.140 \quad R^2 = 0.924$$

5 電子顕微鏡による観察

- 5.1 中空樹脂粉末と発泡スチロールビーズを添加した素地焼成体を肉眼で見ると、発泡スチロールビーズが焼失した部分に直径数百 μm の気孔が散見される。電子顕微鏡によって100倍以上で観察すると、発泡スチロールビーズが焼失した部分に直径約650 μm の球状の気孔が見られる他に、中空樹脂粉末が焼失した部分に直径70 μm 程度の球状の気孔が全体的に連続していることがわかる。
- 5.2 発泡スチロールビーズが焼失した部分の気孔は互いに直接的には接触していないものが多い。
- 5.3 中空樹脂粉末が焼失してできた部分の気孔は互いに直接的に接しており、連続気孔を形成している。
- 5.4 発泡スチロールビーズが焼失してできた大きな独立気孔は、中空樹脂粉末が焼失してできた連続気孔を介し、間接的に繋がっている。

6 考察

- 6.1 乾燥収縮率が中空樹脂粉末をおよび発泡スチロールビーズを添加した素地において低くなるの

は、乾燥収縮率が低い有機原料の添加のため、乾燥収縮率が高い無機原料の量が体積当たりで少なくなるためであると考えられる。

- 6.2 焼成収縮率が中空樹脂粉末をおよび発泡スチロールビーズを添加した素地において高くなるのは、有機物質の焼失後に形成された気孔の部分まで素地の収縮が及んだためであると考えられる。
- 6.3 全収縮率が発泡スチロールビーズの添加量を増やしてもさほど変化しないのは、発泡スチロールビーズの添加量を増やすと乾燥収縮率が低くなるのと同時に、焼成収縮率が高くなり、収縮率がほぼ相殺されるためである。
- 6.4 全収縮率が中空樹脂粉末の添加量を増やすと高くなるのは、焼成収縮率の増加が乾燥収縮率の低下を上回っているためである。
- 6.5 中空樹脂粉末を40部添加したときの可塑性と発泡スチロールビーズを3部添加したときの可塑性が、感覚的にはほぼ同等であることを考え合わせると、中空樹脂粉末のほうが発泡スチロールビーズよりも、可塑性を保ちつつかさ比重を低くすることができる。
- 6.6 見かけ気孔率および吸水率が発泡スチロールビーズの添加量を増やすと、ほぼ正比例的に高くなるのは、発泡スチロールビーズの焼失によって連続気孔ではなく独立気孔が形成されるためであると考えられる。
- 6.7 見かけ気孔率および吸水率が、中空樹脂粉末の添加量を増やすと、10%以下で急激に高くなるのは、中空樹脂粉末の添加量が少ないときには独立気孔が形成され、一定量以上の添加量において連続気孔が形成されるためであると考えられる。平成7~8年度の研究を参考にすると、独立気孔が連続気孔に変化するのには、珪器粘土素地の場合、中空樹脂粉末の添加率が4~5%のときである。
- 6.8 有機物質を添加した調査はいずれも数十%の見かけ気孔率を有し、多くの調査においては80%以上の見かけ気孔率を実現することができた。可燃物質の焼失法により作製された多孔質陶器と

やすと幾分高くなる傾向にあるが、発泡スチロールビーズの添加量を増やしてもさほど変化がない。

4.2 かさ比重 (Fig. 3~4)

4.2.1 かさ比重は中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズの添加量を増やすと低くなる。

4.2.2 10%以下の中空樹脂粉末を添加するとかさ比重が急激に低下する。

4.2.3 近似式

・ x:発泡スチロールビーズ添加量 y:かさ比重

中空樹脂粉末 40%添加素地
 $y = -0.034x + 0.373$ $R^2 = 0.936$

・ x:中空樹脂粉末添加量 y:かさ比重

発泡スチロールビーズ 3%添加素地
 $y = -0.010x + 0.639$ $R^2 = 0.880$

4.3 見かけ気孔率・吸水率 (Fig. 5~6)

4.3.1 見かけ気孔率および吸水率は中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズの添加量を増やすとほぼ並行の曲線を描き高くなる。

4.3.2 見かけ気孔率および吸水率は 10%以下の中空樹脂粉末を添加すると急激に高くなるが、発泡スチロールビーズの添加量を増やしてもさほど急激に高くはならない。

4.3.3 近似式

・ x:発泡スチロールビーズ添加量 y:見かけ気孔率

中空樹脂粉末 0%添加素地
 $y = 21.913x + 11.111$ $R^2 = 0.984$

中空樹脂粉末 10%添加素地
 $y = 5.835x + 66.971$ $R^2 = 0.938$

中空樹脂粉末 20%添加素地
 $y = 3.308x + 76.785$ $R^2 = 0.944$

中空樹脂粉末 40%添加素地
 $y = 2.423x + 83.796$ $R^2 = 0.972$

・ x:中空樹脂粉末添加量 y:見かけ気孔率

発泡スチロールビーズ 0%添加素地
 $y = 1.627x + 30.772$ $R^2 = 0.633$

発泡スチロールビーズ 1%添加素地
 $y = 1.105x + 49.29$ $R^2 = 0.762$

発泡スチロールビーズ 2%添加素地
 $y = 0.711x + 64.055$ $R^2 = 0.702$

発泡スチロールビーズ 3%添加素地
 $y = 0.370x + 78.047$ $R^2 = 0.827$

4.4 曲げ強度 (Fig. 7~8)

4.4.1 曲げ強度は中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズの添加量を増やすと低くなる。

4.4.2 曲げ強度は 10%以下の中空樹脂粉末を添加した場合、あるいは中空樹脂粉末が 0%のときに 1%以下の発泡スチロールビーズを添加した場合、急激に低下する。

4.4.3 中空樹脂粉末および発泡スチロールビーズを添加したときの強度の低下は、見かけ気孔率、吸水率の上昇と負の相関関係にある。

4.4.4 近似式

x:発泡スチロールビーズ添加量 y:曲げ強度

中空樹脂粉末 0%添加素地
 $y = -15.896x + 45.455$ $R^2 = 0.806$

中空樹脂粉末 10%添加素地
 $y = -2.0548x + 8.136$ $R^2 = 0.9725$

中空樹脂粉末 20%添加素地

しては、かなり高い見かけ気孔率であろう。

- 6.9 曲げ強度に見かけ気孔率の値を掛けた数値は、中空樹脂粉末を添加した素地の場合は発泡スチロールビーズの添加量を増やすと低くなるが、中空樹脂粉末の添加量が0%のとき、発泡スチロールビーズを1~2%添加すると高くなる。また、発泡スチロールビーズを添加した素地の場合は中空樹脂粉末の添加量を増やすと低くなるが、発泡スチロールビーズの添加量が0%のとき、中空樹脂粉末を10%添加すると高くなる。見かけ気孔率が高く、しかも曲げ強度が高い素地を調合する際の目安となるはずである。(Fig. 9)
- 6.10 曲げ強度をかさ比重の値で割った数値は、中空樹脂粉末の添加量が0%の素地の場合は1%以下の発泡スチロールビーズを添加すると急激に低下するが、中空樹脂粉末の添加量が10%以上の素地の場合は、もともとの値も低い、発泡スチロールビーズを添加してもさほど急激に値が下がらない。また、発泡スチロールビーズの添加量が0%の素地の場合は10%以下の中空樹脂粉末を添加すると急激に値が低下するが、発泡スチロールビーズの添加量が10%以上の素地の場合は、もともとの値も低い、中空樹脂粉末を添加してもさほど急激に値が下がらない。かさ比重が低く、しかも曲げ強度が高い素地を調合する際の目安となるはずである。(Fig. 9)

7 今後の課題

- 7.1 今回はごく基本的な物性のみを測定したが、用途に応じ、ポロシメーターを用いた気孔分布・比表面積の正確な測定や、摩耗強度、熱伝導率、熱膨張率等の測定が必要になるものと思われる。
- 7.2 発泡スチロールビーズを添加した素地は窯炉で焼成中、悪臭と黒煙を発生させ、環境に悪い。適切な粒径・粒形を有し、非吸水性、非膨潤性、易焼失性等の条件を備えた、発泡スチロールビーズに代わる素材を探る必要がある。
- 7.3 実際に製丸機等により多孔質陶器製バイオリクター担体を製造し、関係機関と協力しながらその水質浄化機能等を研究する必要がある。

7.4 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、さまざまな微生物に適したバイオリクター担体を開発することが重要である。

8 まとめ

本年度の研究では坩堝坏土に粒径の大きな中空樹脂粉末と発泡スチロールビーズを添加することによって、大きな気孔径を有する気孔率の高い多孔質陶器素地を作製した。基本的物性をあきらかにし、見かけ気孔率、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。同素地を電子顕微鏡で観察すると、大きな気孔は微生物の集会所、小さな気孔は微生物の家のように見える。機械的強度こそ高くはないものの、バイオリクターの担体としては有望な多孔質陶器素地であると予想される。

謝辞

本研究の遂行にあたり、松本油脂製薬株式会社および、株式会社フォーメックに原料を提供していただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

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", 滋賀県立信楽窯業試験場業務報告書(1996)

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 第二報", 滋賀県工業技術総合センター研究報告書(1997)

i (株)島津製作所製 粒度分析装置

SALD 3000にて測定。

ii 信楽陶器工業協同組合 特白土

iii 松本油脂製薬(株)製

マツモトマイクロスフェア F80-E Wet

iv 積水化成工業(株)製 ビオセラランHNB

(ポリエチレン・ポリスチレン共重合 複合樹脂発泡体)

v (株)モトヤマ製 スーパーバーン SH-2025にて焼成。

vi (株)島津製作所製 オートグラフ AG2000-Aを使用。

vii 日本電子(株)製 JSM 5300-LVにて観察。

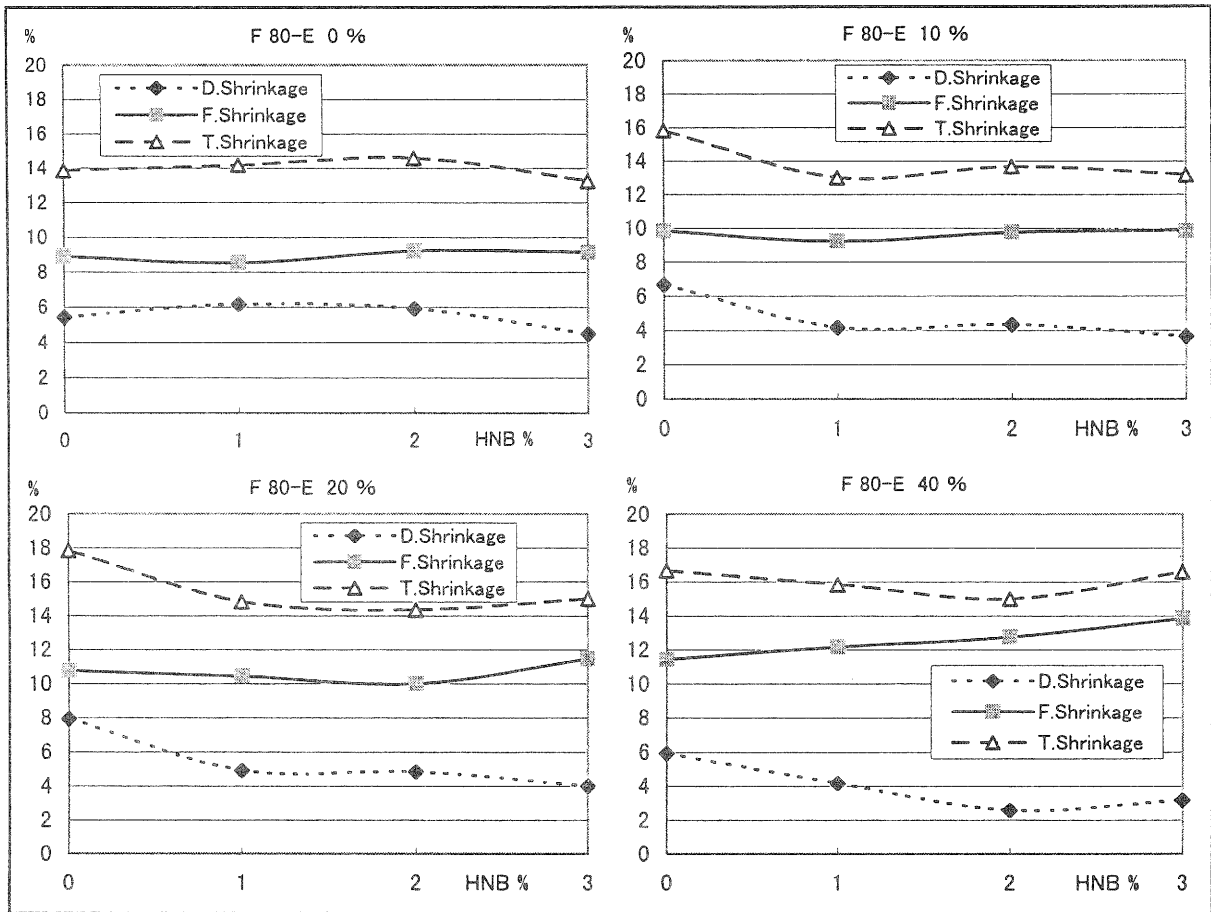


Fig.1 収縮率 X:HNB

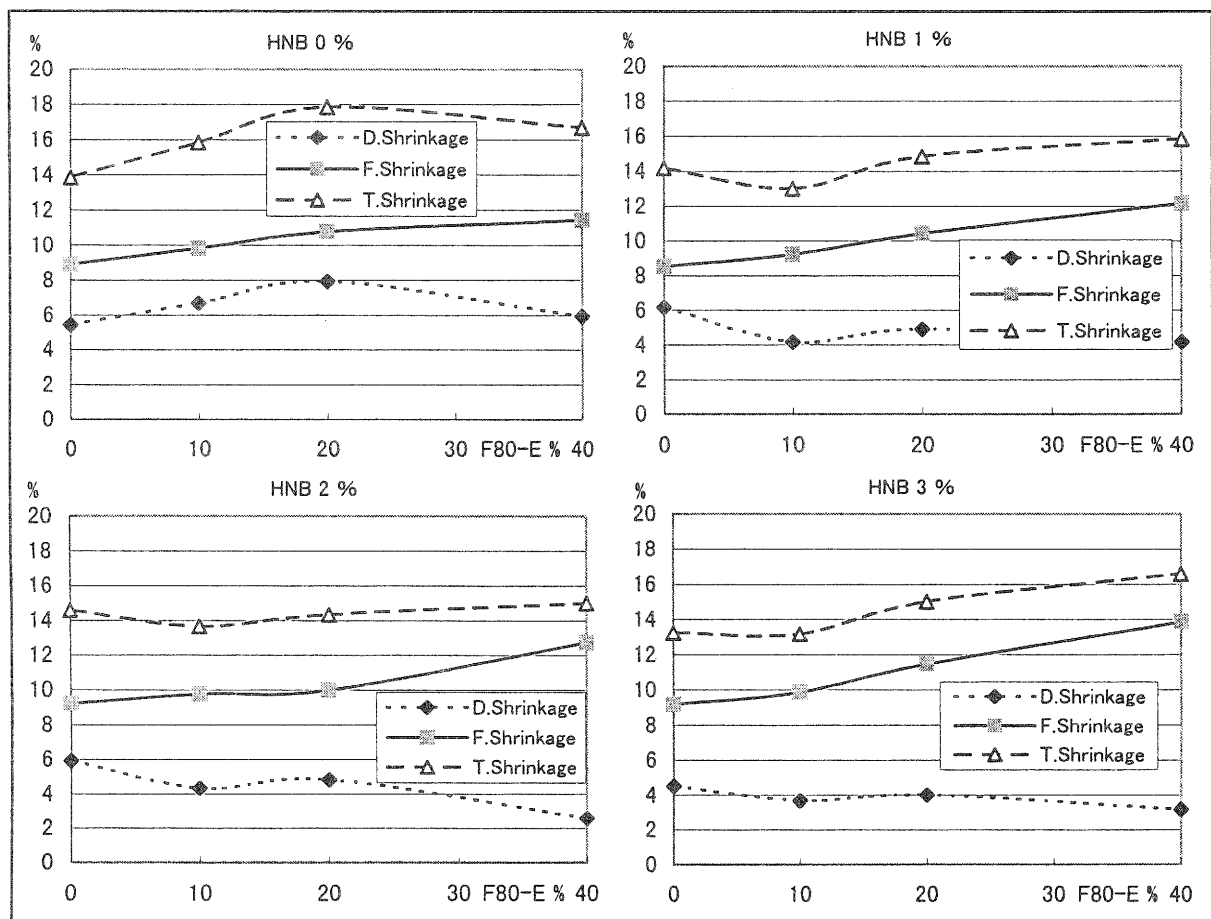


Fig.2 収縮率 X:F80-E

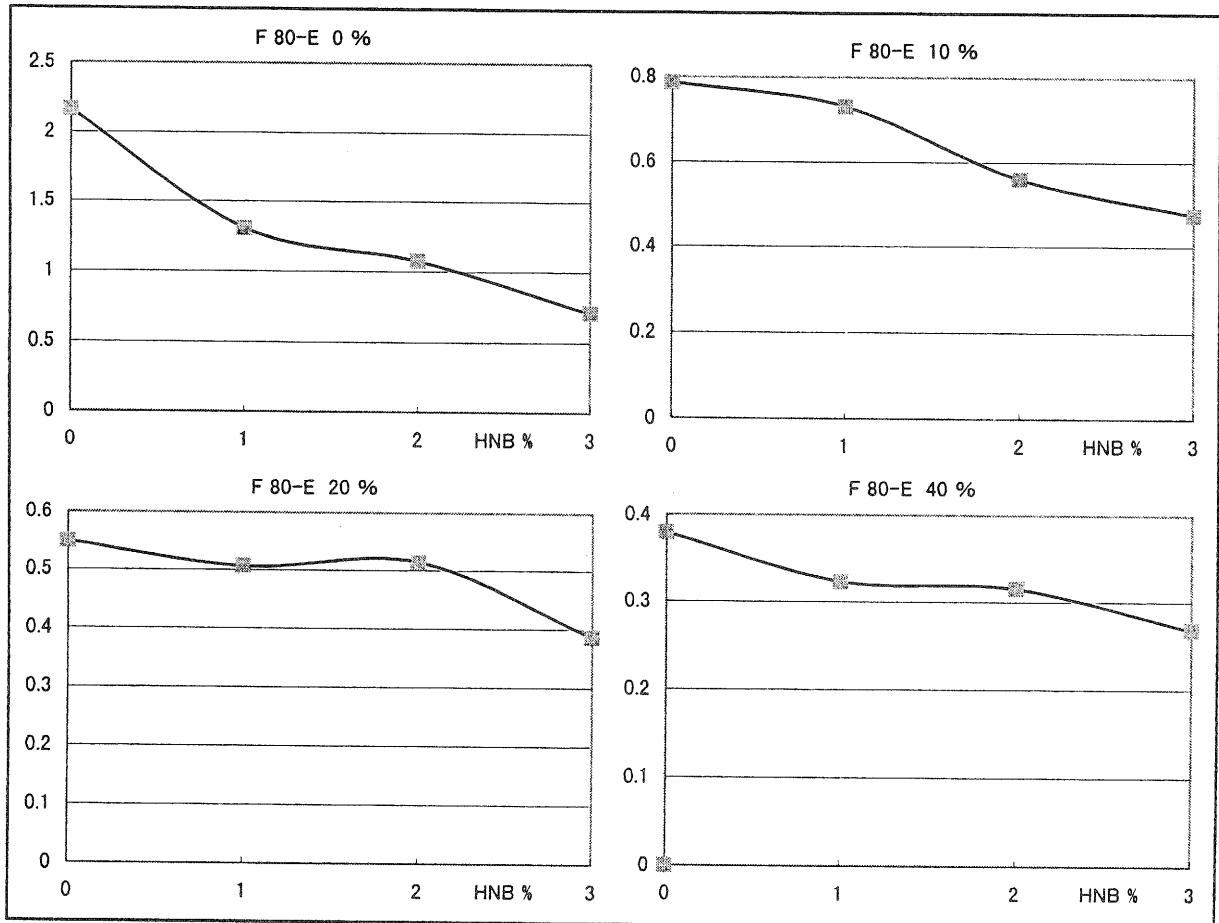


Fig.3 かさ比重 X:HNB

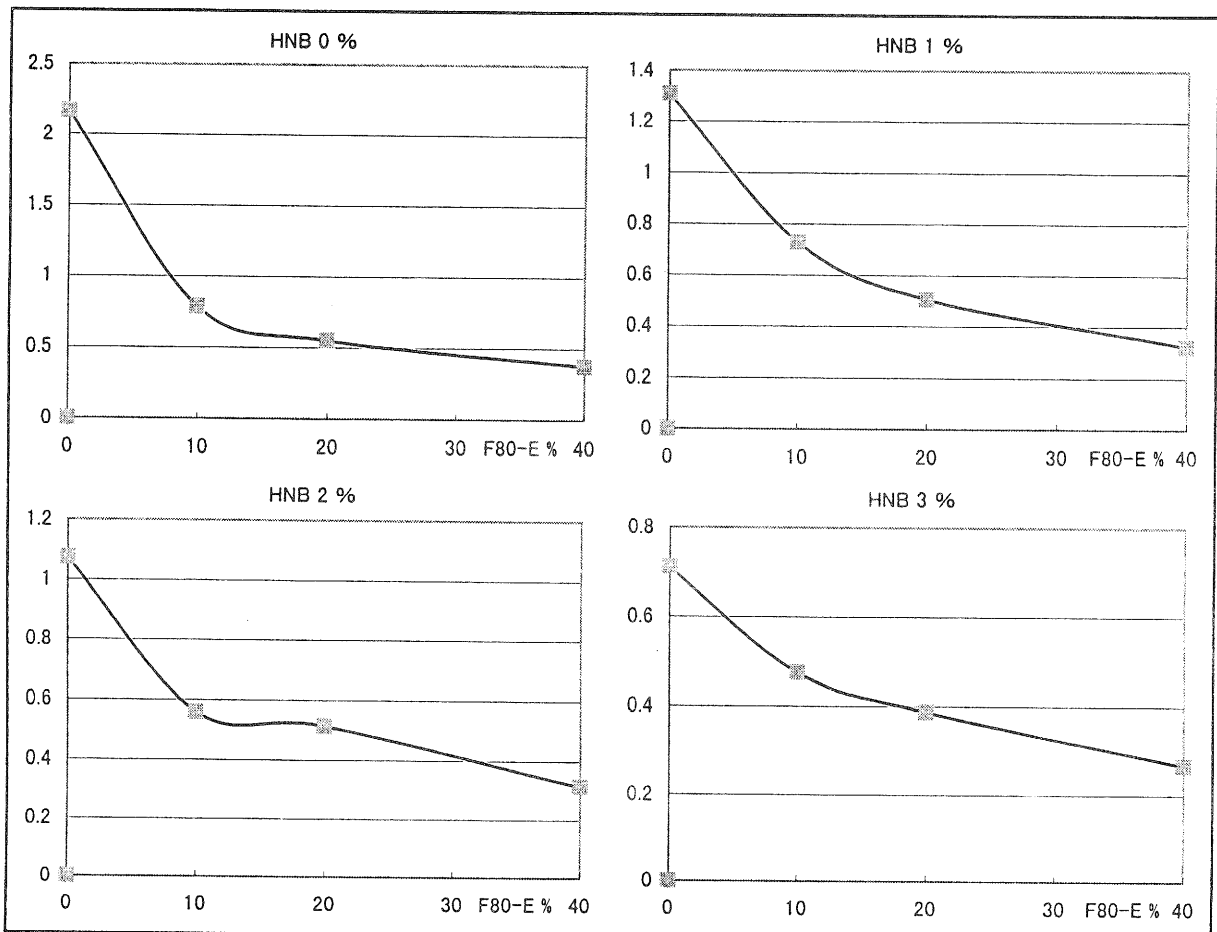


Fig.4 かさ比重 X:F80-E

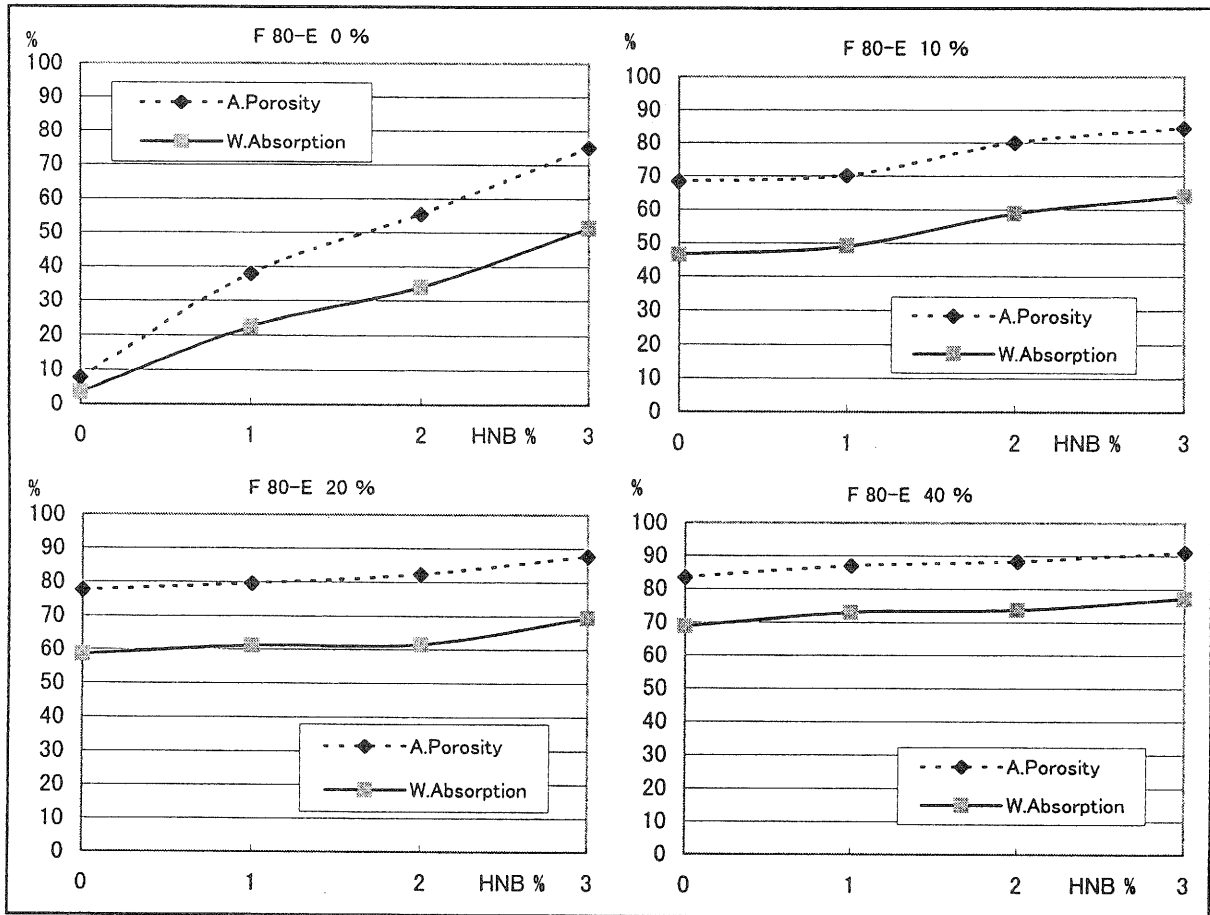


Fig.5 気孔率 吸水率 X:HNB

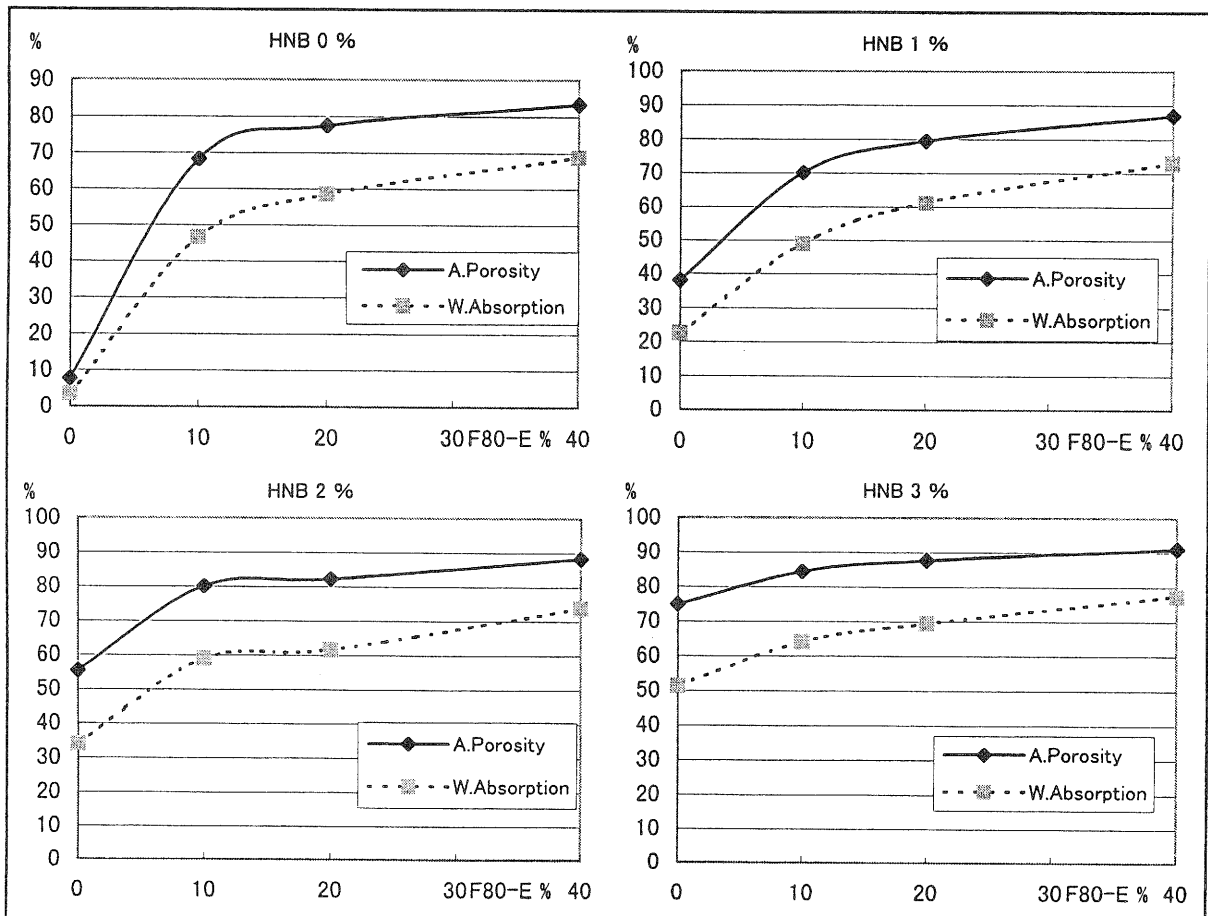


Fig.6 気孔率 吸水率 X:F80-E

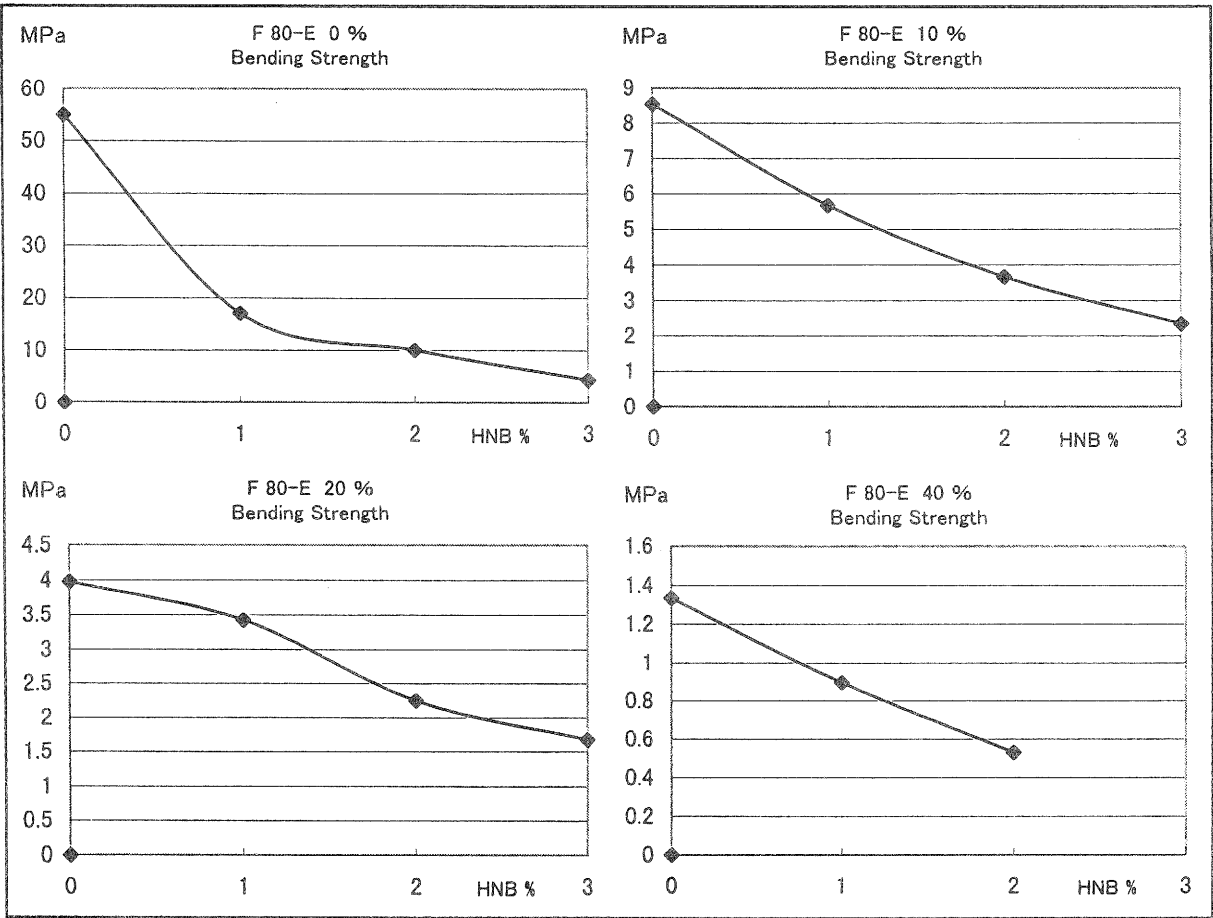


Fig.7 曲げ強度 X:HNB

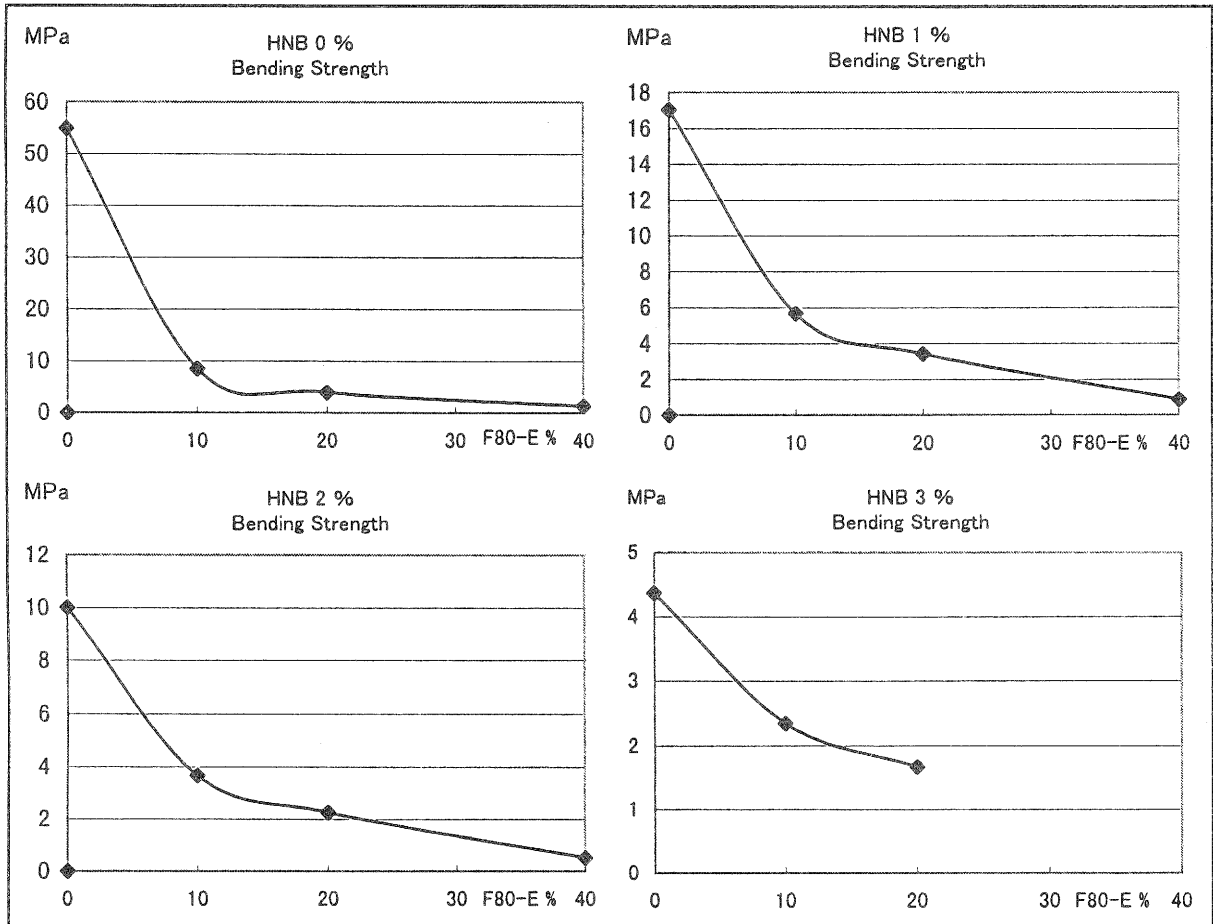


Fig.8 曲げ強度 X:F80-E

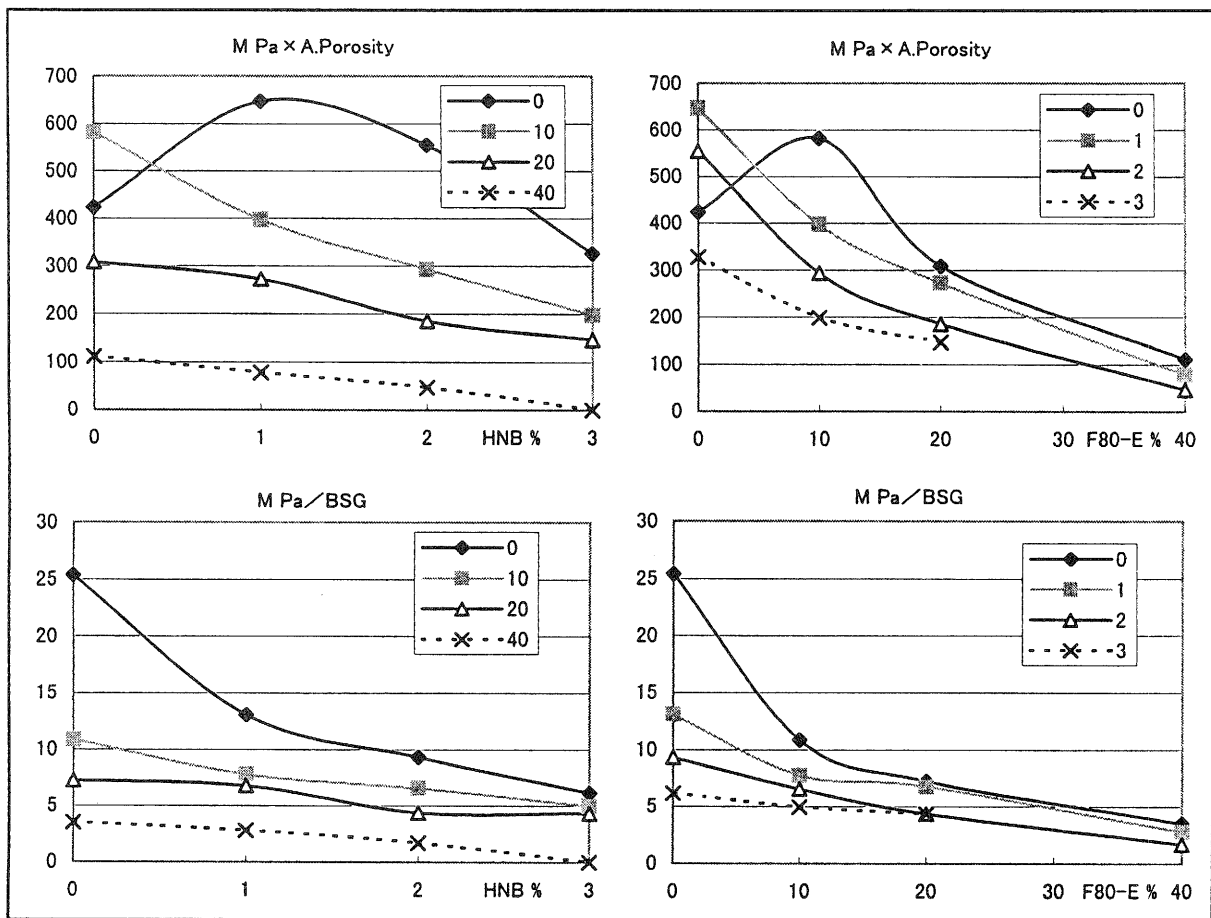
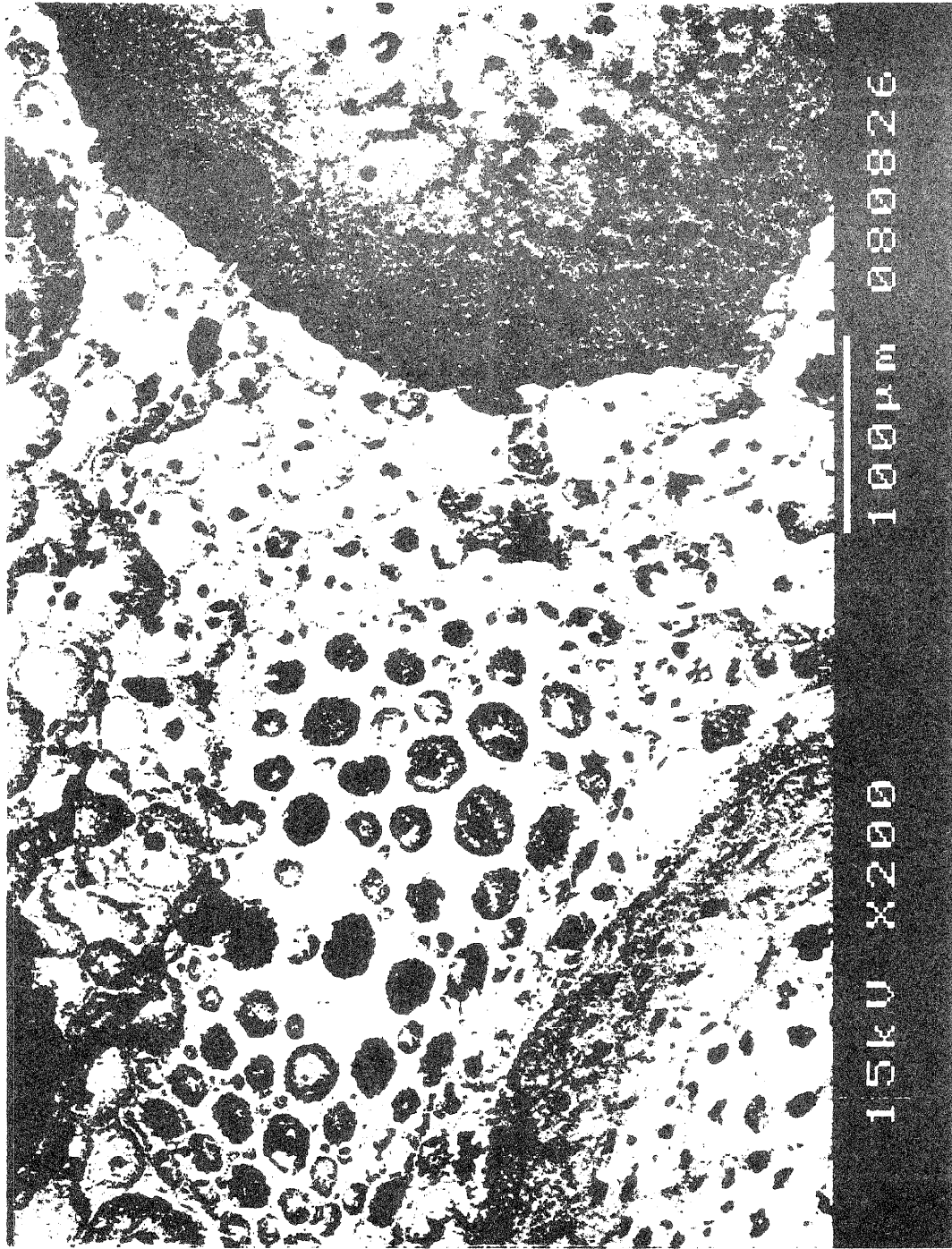


Fig.9 参考データ



素地破断面電子顕微鏡写真

【粒度分布データ (グラフ)】
 (サンプル ID) KAWASUMI

(ファイル名) TOKUJIRO
 (サンプル #) 1

S レベル: 0	分布関数: 無	D シフト: 0	10.0%D: 0.838	50.0%D: 6.036	90.0%D: 27.175
----------	---------	----------	---------------	---------------	----------------

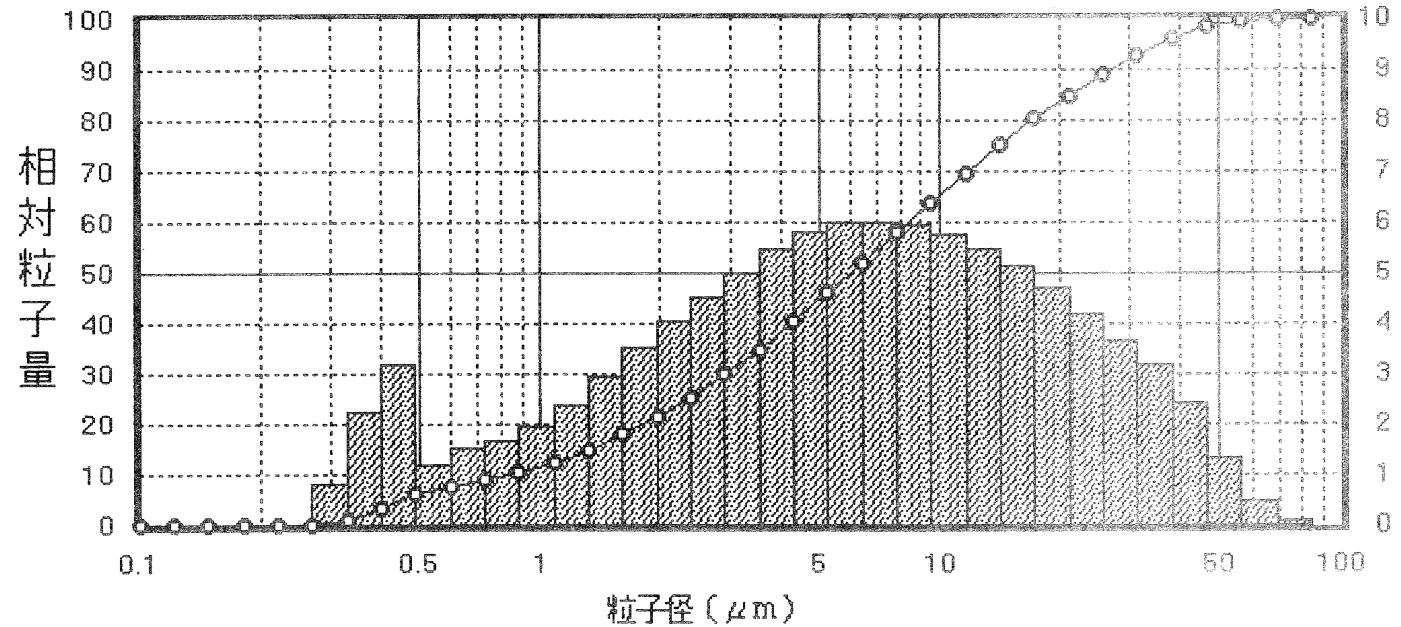
メディアン径: 6.036 モード径: 7.070

平均値: 5.416 標準偏差: 0.551

Q3(%)

屈折率 = 1.70-0.20i

q3(%)



坩器坏土粒度分析

軽量陶器の開発研究

無機中空体（フライアッシュバブルーン FAB）を利用した軽量化（第二報）

宮代 雅夫・川口 雄司・西尾 隆臣

Msao Miyadai・Yuuji Kawaguti・Takatomi Nishio

要 旨 昨年（第1報）では各種 FAB について基礎調査試験による比較検討を行い、FAB-L が最も良い結果を得たことを報告した。⁽¹⁾ 本年は FAB-L を使って固形鑄込素地や、より軽量の可塑成形用素地の開発をおこなったので報告する。

1 まえがき

信楽焼は大物陶器の産地として知られているが、重いため敬遠される製品もあり軽量化することにより新たな需要喚起ができると考えた。

一つめは大型パネルやテーブルトップなどの大型陶板を目的として固形鑄込み成形用の軽量素地について試験を行った。二つめに大皿や多用途大鉢用の素地である。昨年度報告した素地よりもさらに軽量化することが要望され、これに応えるため使用原料を見直して新たに可塑成形用素地試験を行った。

2 固形鑄込用素地試験

2.1 試料作成手順

原料は表 1-1 に示すものを使用した。まず珪器坏土、アプライト粉末、アルミナ、マイクロシリカ、分散剤、水によりアプライトの割合を変えて3種類の基本泥漿を調整した。表 1-2 にその割合を示す。

原料乾粉 1kg、水 375g、水ガラス 3g、をφ20mmのアルミナ製玉石 2kg を入れた 4 kg 磁製ポットミルで8時間摺って調整した。この基本泥漿に 1000℃で仮焼した FAB-L を乾燥ベースで 25,30,35,40 重量部になるように加え、さらに水を加えて振動成形可能な固さの泥を作った。その割合を表 1-3 に示す。

底面に晒しを敷き、周囲を粘着テープ付きの発泡パネルを切って作成した短冊で囲い、型枠とし、これに上記の泥を振動をかけながら充填し固形鑄込み成形をした。試料の大きさは始め 30×300×8mm で成形し、自然乾燥後切り分け 12×7×100mm の試料を作りこれを所定の温度で焼成して測定試料とした。その測定結果について図 1-1 から図 1-3 に示す。

表 1-1 使用原料の化学組成

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Loss
FAB-L	49.9	41.7	3.47	0.87	0.75	0.57	0.24	0.31	0.73
アプライト	75.45	13.6	0.15	0.09	0.51	0.09	4.8	3.49	0.94
ネフェリン	60	23.1	0.09	0.01	0.32	0.01	4.76	10.71	0.41
木節粘土	51.3	31.6	1.6	0.72	0.15	0.4	1.52	0.11	12.2
ペントナイト	69.3	13.4	2.28	0.16	2.77	2.3	0.73	1.59	6.95
アルミナ	0.02	99.7	0.01				0.28	0.15	
マイクロシリカ	98.3	0.2	0.05		0.2	0.07	0.25	0.04	0.6

表 1-2 基本泥漿の割合

調合原料	泥漿-1	泥漿-2	泥漿-3
珪器坏土	75	65	55
アプライト	10	20	30
アルミナ	10	10	10
マイクロシリカ	5	5	5
水ガラス	0.3	0.3	0.3
水	37.5	37.5	37.5

表 1-3 固形鑄込み坏土の割合

調合番号	100	120	125	130	135	140
泥漿-1	100	110.7	103.8	96.8	89.9	83
FAB-L	0	20	25	30	35	40
水ガラス	0	0	0	0.25	0.5	0.5
水	0	0	1	5	9	16
調合番号	200	220	225	230	235	240
泥漿-2	100	110.7	103.8	96.8	89.9	83
FAB-L	0	20	25	30	35	40
水ガラス	0	0	0	0.25	0.5	0.5
水	0	0	1	5	9	16
調合番号	300	320	325	330	335	340
泥漿-3	100	110.7	103.8	96.8	89.9	83
FAB-L	0	20	25	30	35	40
水ガラス	0	0	0	0.5	0.5	0.5
水	0	0	2	6	12	20

2.2 結果と考察

FAB の量に比例して軽量化されるが、強度は低下する。アプライトの添加量の多い泥漿ほど焼結が進み吸水率が低くなり曲げ強さも増す。しかしアプライト配合の多い泥漿でも FAB が 30% を越えると急に焼結度合いが悪くなることがわかる。吸水率が 5% 以下になるものは酸化焼成で 320,330、還元焼成で 220,225,320,330、曲げ強さが 250 kg f/cm² を越えたものは 120,220,225,230,320,325,330 であった。同時に満足するものは 320,325,330 である。

FAB-L は耐火度が高く (SK36)、また見掛け比重が小さく、重量で 20~40% は容量では 60~75% となる。そのため可塑性も低下し耐火性も高くなり、アプライトのみでは十分に焼結しないことがわかった。

比重の異なる物質 d1, d2 の混合物の比重 D は d1 の割

合を x とすると次式で示される。

$$D = 1 / (x/d1 + (1-x)/d2)$$

無機中空体 FAB-L の見掛け比重は 0.55 であり、これと比重 2.5 のマトリックス（泥漿単味の焼成体）混合物の比重 D は $D = 1.375 / (1.95x + 0.55)$ となり、FAB-L20,25,30,35,40% の混合物の計算比重値は 1.463, 1.325, 1.211, 1.116, 1.103 になる。

実際の調査試験による比重は計算値に良く近似している。計算値とのずれは十分に焼結していなかったり、過焼により発泡したことが原因と思われる。

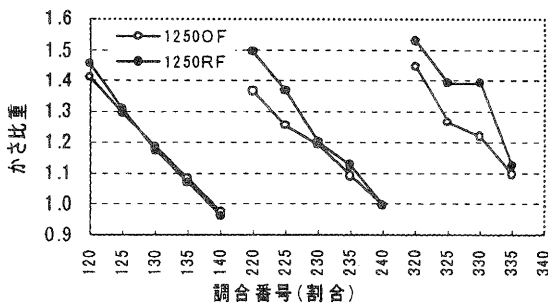


図 1-1 焼成体かさ比重

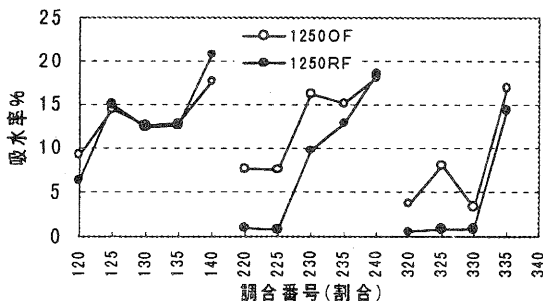


図 1-2 焼成体吸水率

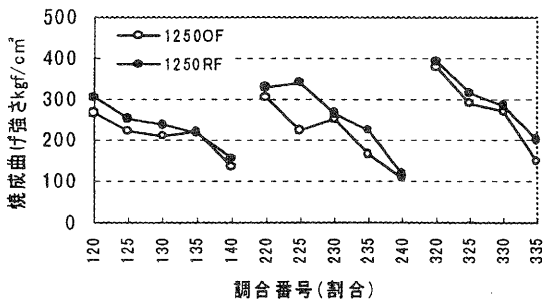


図 1-3 焼成体曲げ強さ

3 大物可塑性用軽量坯土試験

昨年の基礎調査試験では FAB の量は 20%、粘土は 40% でおこなったが、さらに軽量化するには FAB の調査量を増やす必要がある。可塑性ができるためにはある程度以上の粘土分が必要であるが、上記の固形焼込坯土では粘土分が少ないため可塑性は不可能である。

試験結果からみても FAB を大重量部調査すると可塑性を失い可塑性成形できなくなるとともに、耐火性が高くなり焼結しにくくなる。成形性を保持しながら焼結させ、かつ大量の FAB を調査するには原料の選択を変える必要がある。

そこで本試験では、焼結材としてアルカリ成分が多く焼結性を促進させるとされるネフェリンを使用し、可塑性として木節粘土と粘りが強く且つ耐火性の低いベントナイトの併用を試みた。

目標として以下の 4 項目を設定した。1. 可塑性可能なこと（手ロクロ・機械ロクロ・タタラ等）2. 軽量であること（見掛け比重が 1.0 前後）3. 曲げ強さが 250kgf/cm² 以上あること 4. 吸水率が低いこと（5%以下）

試験は先ず可塑性の木節粘土を 40% に固定しネフェリンを 20 ~ 30%、FAB を 30 ~ 40% の範囲にとり、ネフェリンの焼結効果を見た (n1,n2,n3) 系、次にこの調査にベントナイトを外割で 5% 加えた (n1b,n2b,n3b) 系、最後に FAB を 35%、ネフェリンを 25% に固定し、木節粘土(40%) の一部をベントナイトに置き換えた (b0,b3,b6,b9) 系について行った。

3. 1 試料作成手順

乾粉原料を水で混練し数日間寝かした。これを石膏型により型押し成形した。曲げ強さ測定用として ϕ 8 × L100 mm の棒状試料、収縮率・吸水率測定用として 40 × 40 × 8 mm の板状試料を作成し、自然乾燥後所定の温度で焼成し測定試料とした。

調査割合を表 2-1 に、焼成体の測定結果を表 2-2 と図 2-3 ~ 図 2-6 に示す。

表 2-1 可塑性用坯土調査割合

調査番号	n1	n2 (b0)	n3
ネフェリン	20	25	30
FAB-L	40	35	30
木節粘土	40	40	40
調査番号	n1b	n2b	n3b
ネフェリン	20	25	30
FAB-L	40	35	30
木節粘土	40	40	40
ベントナイト	5	5	5
調査番号	b3	b6	b9
ネフェリン	25	25	25
FAB-L	35	35	35
木節粘土	37	34	31
ベントナイト	3	6	9

3. 2 試験結果

ベントナイトを添加すると成形水量が増え乾燥収縮率が大きくなるが乾燥強度は増した。その結果を図 2-1 と図 2-2 に示す。

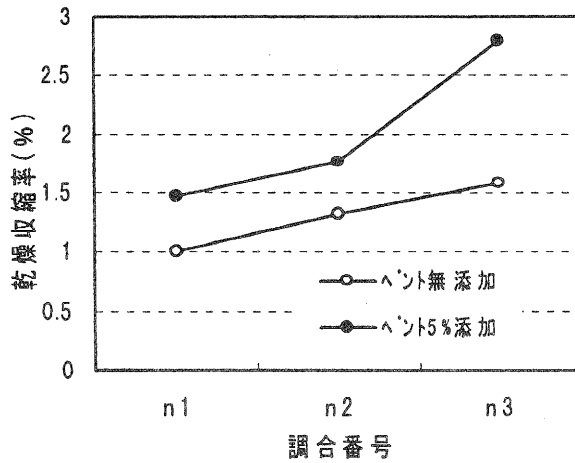


図 2-1 ベントナイト 5% 添加による乾燥収縮率の変化

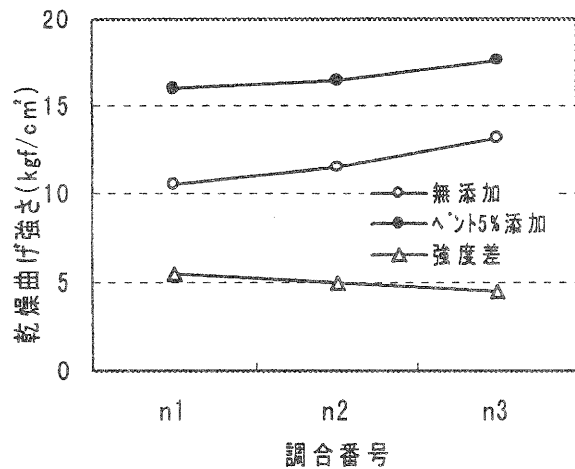


図 2-2 ベントナイト 5% 添加による乾燥強度の変化

ネフェリンの焼結効果はそれほど大きくなく 30%以上配合しないと焼結しない。ベントナイト (5%) と併用し還元焼成することにより 25% でも焼結した。

ベントナイトの添加は乾燥収縮を若干大きくするが乾燥強度を増し、焼結を促進する。

ベントナイトへの置き換え量を 3~9% の間で変化させたが適当な範囲は 6% まででそれ以上多くなると焼成体の強度は減少した。

この素地は可塑性材としてベントナイトを併用したため木節粘土単味よりも粘りがあり成形性は良好であった。しかし置き換えが多すぎると可塑水量が多くなり、乾燥性状も通常の素地とは異なってくるので注意を要する。

表 2-2 焼成結果

1250°C sk8 OF

調合番号	全収縮%	吸水率%	かさ比重	曲げ強さ kgf/cm ²
n1	5.8	22.2	0.87	235
n2 (b0)	6.6	17.9	0.96	244
n3	7.1	10.9	1.08	221
n1b	6.1	18.6	0.9	222
n2b	7.3	14.2	0.99	257
n3b	8.6	11.5	1.1	276
b3	6.6	15	0.95	263
b6	7.7	15.5	0.94	263
b9	8.2	15.4	0.94	238

1300°C sk9+ OF

調合番号	全収縮%	吸水率%	かさ比重	曲げ強さ kgf/cm ²
n1	6	21.9	0.89	220
n2 (b0)	7.3	15.3	0.98	231
n3	8.3	9.7	1.09	265
n1b	6.7	16.5	0.91	222
n2b	7.6	11.3	1	255
n3b	8.7	5.2	1.13	278
b3	7.3	15	0.96	252
b6	8	14.3	0.96	230
b9	8.6	11.3	0.96	222

1250°C sk9 RF

調合番号	全収縮%	吸水率%	かさ比重	曲げ強さ kgf/cm ²
n1	6.9	15.1	0.92	245
n2 (b0)	7.6	10.6	1.01	258
n3	9.6	0.41	1.12	368
n1b	8	14.8	0.93	240
n2b	8.3	4.6	1.04	268
n3b	10.1	0.3	1.13	392
b3	8.5	1.3	1	308
b6	9.6	0.68	0.99	310
b9	11.2	0.45	0.99	288

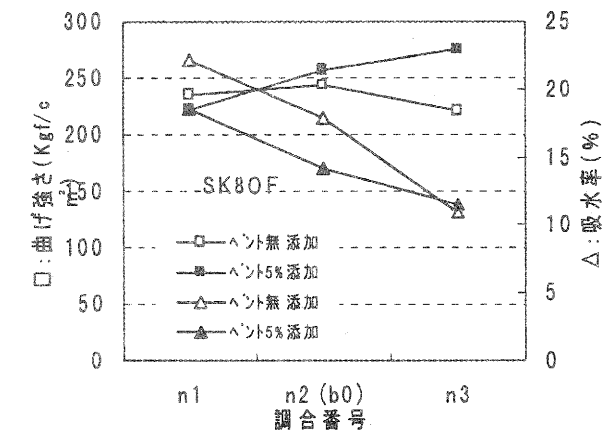


図 2-3 ネフェリンとベントナイト 5% の焼結効果 (SK8OF)

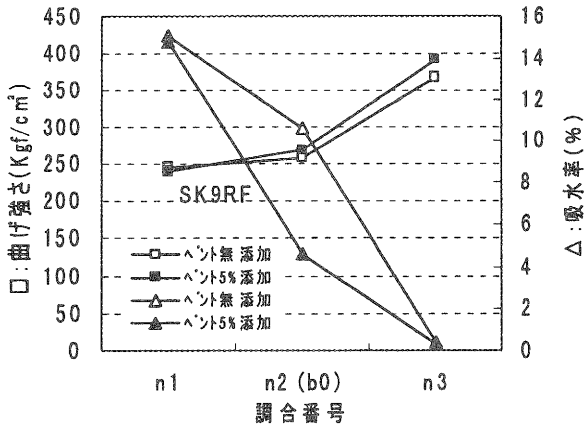


図 2-4 ネフェリンとベントナイト 5%の焼結効果 (SK9RF)

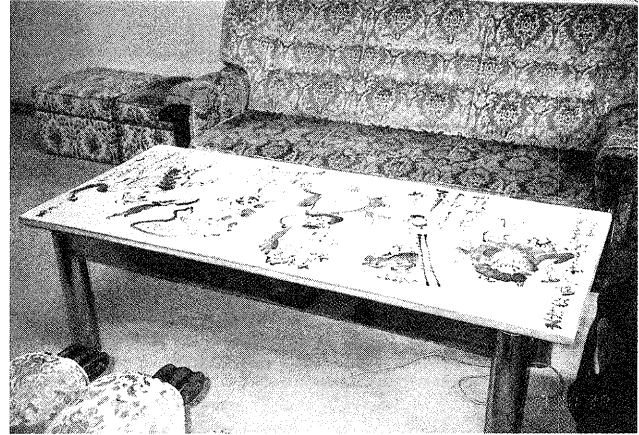


写真 1 大型陶板

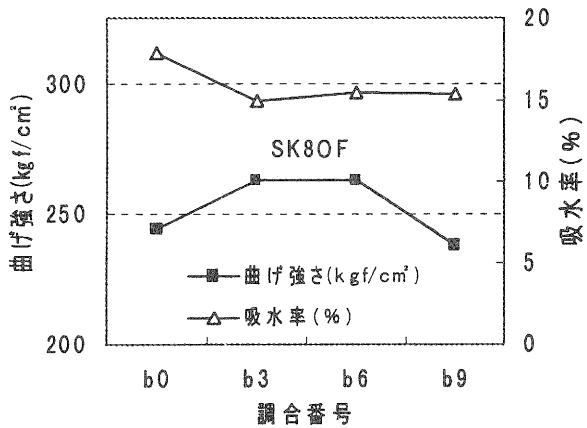


図 2-5 ベントナイトの添加量による焼結の変化 (SK80F)

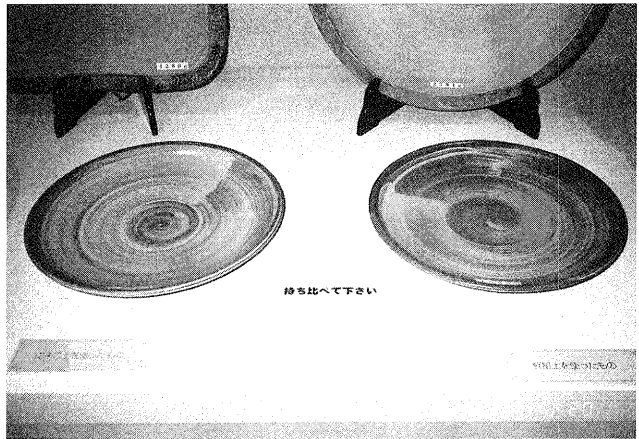


写真 2 大皿

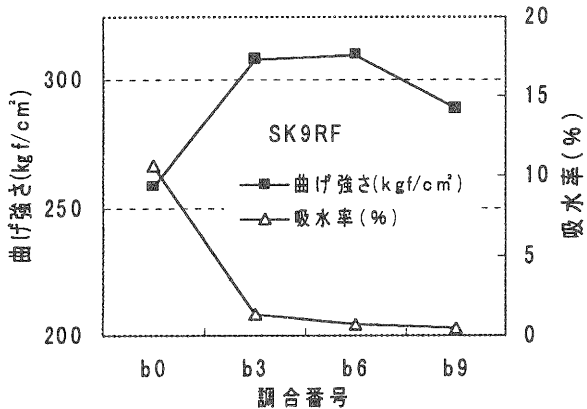


図 2-6 ベントナイトの添加量による焼結の変化 (SK9RF)

4 試作

試験 1 の調合番号 330 で 650 × 1200 × 25mm の大型陶板を作成した。焼き上げ重量 20kg と一人で運べる重量である。写真 1

試験 2 の調合 b6 の調合で大皿を試作した。写真 2

5 まとめ

まず固形鋳込み成形により FAB20 ~ 40 % 調合について比重、強度、焼結性等のデータを得た。その結果アプライトだけでは十分に焼結しないことがわかった。次に原料を代えてネフェリン、ベントナイトを調合した結果、FAB35%調合でも可塑成形可能でかつ十分に焼結する調合を見いだすことができた。目標とした 4 条件を満足する素地により大皿の試作をおこなった。

参考文献

- (1) 宮代雅夫他, 滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場平成 8 年度業務報告, 9 ~ 12(1996)

アプライトを主体にした加熱発泡セラミックスに関する研究 (地域産原料の活用研究)

横井川 正美
Masami Yokoigawa

要 旨 県南部で多量に産出するアプライト（珪長石）を主体とした加熱発泡セラミックスの最適組成やその物性について検討した。その結果、アプライト-木節粘土-ベントナイト系素地に発泡剤として SiC を加えることにより、可塑性を持ち、一般陶磁器にも利用できる多孔質軽量素材が開発できたので報告する。

1 はじめに

近年、一般陶磁器に機能性を付加しようと試みは盛んであり、抗菌などは広く商品化されている。陶磁器素地の軽量化もそのひとつであり、多くの場合断熱性という機能が付加され、応用範囲の広い素材となる。また、その素材が連続気孔を持つ多孔材料であれば、微生物の担体や濾過材への利用も可能となる。当場においても、種々のバルーン（有機や無機）を用いた軽量素地について研究し、2、3の企業では商品化している。^{1,2)}

本研究は、県南部に産出するアプライト（珪長石）の高度利用の一環として、建材以外の陶磁器分野にも利用できるアプライト主体の加熱発泡セラミックスについて検討したものである。なお、従来の加熱発泡体は、火山性ガラスや廃棄物などを原料とした軽量骨材（バルーン）や建材（タイル）がほとんどであり、白色度や成形性などはあまり重視されていなかった。

2 実験方法

2.1 使用原料

アプライトは新陶産業製 MK-H（畑長石粉砕物）、本山木節は水ひ粉末、ベントナイトは豊順鉱業製の穂高を用いた。鼠石灰は乾燥後自動乳鉢で粉末状にして用いた。また、SiC はキシダ化学製のカーボランダム #400 を WC 製の振動ミルで5分間粉砕したものをを用いた。（50%径 7 μm）

使用原料の化学分析値は表1に示す。なお、化学分析値は理学電機工業製蛍光X線分析装置 3270 を用いてガラスビード検量線法で求めた。ただし、アルミナはメーカーのカタログ値である。

表1. 出発原料の化学分析値

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
畑長石	77.3	12.8	0.15	0.03	0.40	0.00	4.63	3.56	0.51
アルミナ	0.02	99.7	0.01					0.28	0.15
本山木節	51.3	31.6	1.60	0.72	0.15	0.40	1.52	0.11	12.2
ベントナイト	69.3	13.4	2.28	0.16	2.77	2.30	0.73	1.59	6.95
鼠石灰	0.23	0.04	0.04	0.00	55.5	0.51	0.00	0.01	43.6

2.2 調合割合

2.2.1 アプライト-鼠石灰系

アプライト単味でも発泡体は得られるが、やや焼成温度を必要とするので、鼠石灰との共融現象による置換効果を検討した。置換量は 1%、3%とした。以下、それぞれの調合を L1、L3 とする。なお、アプライト単味は AP とする。SiC については以下の調合すべて #400 粉砕物とし、添加量は 0.5%に統一している。

2.2.2 アプライト-本山木節系

アプライト主体の比較的粘土の少ない領域では、粘土に量が増えるにつれて過焼による比重低下は著しくなる。³⁾発泡体についても、粘土置換が有利に働くことが期待できるので、置換量を 10%、20%、30%として調べた。以下、それぞれを C10、C20、C30 とする。

2.2.3 アプライト-本山木節-ベントナイト系

アプライト 80%、本山木節 20%の調合（C20）の本山木節をベントナイトで置換した系であり、可塑性の向上を目的とした。置換量は 2.5%、5%、7.5%とした。以下、それぞれ B2.5、B5.0、B7.5 とする。

2.2.4 アプライト-本山木節-ベントナイト-アルミナ系

アプライト 80%、本山木節 15%、ベントナイト 5%の調合（B5.0）のアプライトをアルミナに置換した系である。一般に、素地の気孔率が高くなると、急激に強度が低下するため、マトリックスにアルミナを分散させることで、軽量と高強度の両立を目指した。置換量は 10%、20%、30%である。それぞれ A10、A20、A30 とする。

2.3 試験体の作製方法

調合物 500 g と SiC0.5%（外割）を自動乳鉢で 15 分間混合したあと、水を 7 ~ 8%程度加えて造粒した。なお、粘土質を加えない系ではアラビアゴムを 2%（外割）で加えている。この造粒物 20 g を 15 × 100mm の金型に入れ、300kg/cm² の圧力で成形した。

2.4 焼成条件

二珪化モリブデンの発熱体の電気炉を用い、1000 °C まで 200 °C/h、1000 °C から最高温度まで 100 °C/h、最高温度でのキープ時間を 30 分したあと炉冷という条件で焼成した。最高温度は 1150 ~ 1300 °C の範囲を 25 °C 刻みで変化させた。

2.5 評価方法

2.4.1 吸水率

曲げ強さ試験後の試験体の両端を切断して長さを約40mmとし、吸水率とかさ比重を測定した。水に浮く試験体も多いので、30mm φの試験ふるいを重ね、その間に試験体を入れて30分間煮沸した。吸水率は、乾燥重量 m_1 と飽水重量 m_3 から次式にて求めた。

$$\text{吸水率(\%)} = (m_3 - m_1) / m_1 \times 100$$

2.4.2 かさ比重

かさ比重は、水中重量 m_2 を島津製作所製比重測定装置 SGM-300P を用いて求め、乾燥重量 m_1 と飽水重量 m_3 から下式で求めた。なお、水に浮く試験体については、調合 AP の 1150℃焼成物を重りとして利用した。すなわち、この重り単独を水中に入れて零点をとり、測定時には試験体の上にこの重りを乗せた。

$$\text{かさ比重} = m_1 / (m_3 - m_2)$$

2.4.3 曲げ強さ

測定には島津製作所製オートグラフ AGA-2000A を用いた。条件は、スパン 50mm クロスヘッドスピード 0.5mm/min である。

3 結果と考察

3.1 7°ライト-鼠石灰系

吸水率、かさ比重、曲げ強さの測定結果をそれぞれ表2、図1、表3に示す。

表2. 7°ライト-鼠石灰系の吸水率 (%)

焼成温度	AP	L1	L3
1150℃	0.1	0.1	0.3
1175℃	0.1	0.0	0.4
1200℃	0.0	0.1	0.3
1225℃	0.3	0.3	0.3
1250℃	0.4	0.6	1.1
1275℃	0.6	0.4	—
1300℃	1.3	1.8	—

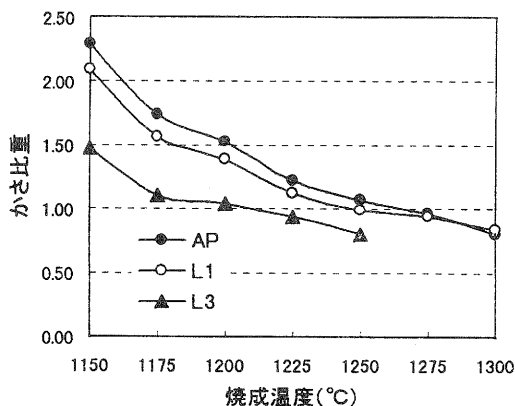


図1. 7°ライト-鼠石灰系のかさ比重

表3. 7°ライト-鼠石灰系の曲げ強さ (kgf/cm²)

焼成温度	AP	L1	L3
1175℃	383	288	142
1200℃	313	218	129
1225℃	213	170	124
1250℃	131	164	92
1275℃	133	114	—
1300℃	80	87	—

釉薬でもよく用いられる系であり、一般には鼠石灰を15%程度置換すれば透明釉が得られる。本研究は、素地が目的であり、ガラスの粘性が低いものは形状維持が困難と予想されるため、鼠石灰の置換量は3%にとどめた。しかしながら、石灰量は少量でも著しく熔融化を促進させ、気孔径も大きく不揃いとなった。また、試験体の角が丸くなるため、この系ではものづくりすることは難しいと思われる。

3.3 7°ライト-本山木節系

吸水率、かさ比重、曲げ強さの測定結果をそれぞれ表4、図2、表5に示す。

表4. 7°ライト-本山木節系の吸水率 (%)

焼成温度	AP	C10	C20	C30
1150℃	0.1	0.1	0.2	1.6
1175℃	0.1	0.1	0.3	0.1
1200℃	0.0	0.1	0.3	6.5
1225℃	0.3	0.3	6.8	8.1
1250℃	0.4	0.6	5.0	14.1
1275℃	0.6	5.1	18.1	19.7
1300℃	1.3	2.6	8.6	24.2

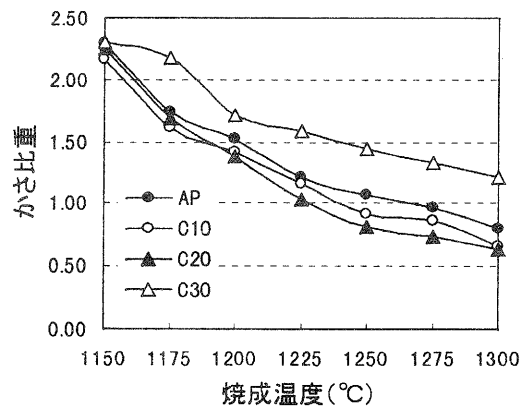


図2. 7°ライト-本山木節系のかさ比重

表5. 77°ライトー本山木節系の曲げ強さ (kgf/cm²)

焼成温度	AP	C10	C20	C30
1175℃	383	325	351	548
1200℃	313	269	231	340
1225℃	213	194	142	321
1250℃	131	117	80	215
1275℃	133	96	64	194
1300℃	80	51	45	156

アプライトのみの組成より、若干の粘土分が入るほうがかさ比重の低下が著しいことは SiC の添加のない一般の素地にもいえる。³⁾ 本研究では、アプライトを 10%刻みで本山木節に置換したが、その置換量が 20%まではいずれの温度でもかさ比重は低下し、軽量化に寄与したが、この付近を境に急激に発泡率が悪くなった。素地を発泡させるためには、素地中にある程度の液相が必要であり、粘土主体の素地は発泡体を作製するには不向きである。注目されるのが、1275℃付近での吸水率が急激に上昇することである。吸水率を測定する試験体の両端は切断しており、気孔が連通すれば、この部分から容易に水が進入する。アプライト単味では、SiO₂-Al₂O₃-FLUX 系の発泡領域 (Riley による) にないため、粘性の高いガラスに SiC の酸化によるガスが分散して閉気孔になるが、アプライトに粘土からの Al₂O₃ 分が導入されるとこの発泡領域に入り、閉気孔はこれが原因で形成されるものと考えられる。この系の曲げ強さとかさ比重の関係は図 4 に示す。

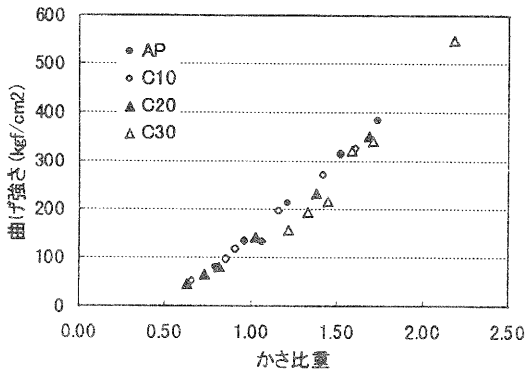


図4. 77°ライトー本山木節系のかさ比重と曲げ強さの関係

図 4 のようにかさ比重と曲げ強さの間には強い相関関係がある。この系では、かさ比重が 1 にすれば、曲げ強さは約 150kgf/cm² となる。

この系の焼成体の特徴は、試験体の角が鼠石灰を置換した系のように丸くならず、気孔も細かく均一に分布していることである。また、粘土を含むことにより、可塑性が生じるため、成形面での優位性がある。次の系は、ベントナイトで可塑性を改良したものである。

3.4 77°ライトー本山木節ーベントナイト系

吸水率、かさ比重、曲げ強さの測定結果をそれぞれ表 6、図 3、表 7 に示す。

表6. 77°ライトー本山木節ーベントナイト系の吸水率 (%)

焼成温度	C20	B2.5	B5.0	B7.5
1150℃	0.2	0.1	0.3	0.3
1175℃	0.3	0.1	0.3	0.3
1200℃	0.3	0.4	0.4	0.3
1225℃	6.8	1.1	0.8	0.6
1250℃	5.0	1.5	1.1	1.2
1275℃	18.1	26.3	50.5	60.0
1300℃	8.6	5.1	6.8	5.9

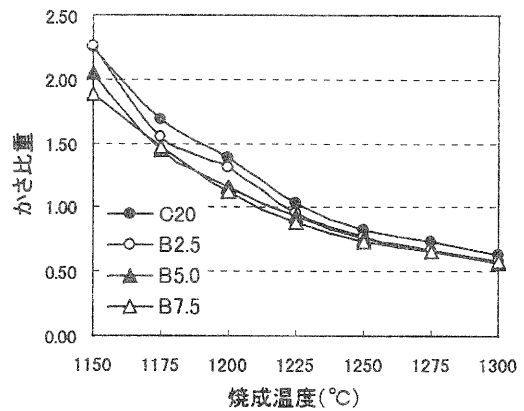


図3. 77°ライトー本山木節ーベントナイト系のかさ比重

表6. 77°ライトー本山木節ーベントナイト系の曲げ強さ (kgf/cm²)

焼成温度	C20	B2.5	B5.0	B7.5
1175℃	351	302	279	294
1200℃	231	217	179	184
1225℃	142	130	123	116
1250℃	80	76	72	83
1275℃	64	59	57	53
1300℃	45	45	37	36

ベントナイトは、本山木節よりアルカリやアルカリ土類を多く含むため、焼成温度の低下に寄与した。図 3 から、5%置換により、約 20℃焼成温度を下げる事ができるのがわかる。曲げ強さについては、かさ比重 0.6 で約 40kgf/cm² であり、この付近では用途は限定される。1275℃での吸水率の急上昇は気孔の開放を意味するが、1300℃でまた低下する点は興味深い。置換により、可塑性はさらに向上し、ベントナイトを 5%置換することで、ろくろ成形も可能となった。

3.5 77°ライトー本山木節ーベントナイトーアルミ系

吸水率、かさ比重、曲げ強さの測定結果をそれぞれ表 8、図 4、表 9 に示す。

表6. アプライト-本山木節-ベントナイト-珪石系の吸水率

焼成温度	B5.0	A10	A20	A30
1150°C	0.3	0.5	2.6	7.2
1175°C	0.3	0.3	0.0	2.4
1200°C	0.4	0.4	1.0	0.4
1225°C	0.8	1.2	4.3	3.0
1250°C	1.1	1.1	3.5	6.3
1275°C	50.5	20.1	2.6	12.2
1300°C	6.8	5.6	4.4	15.5

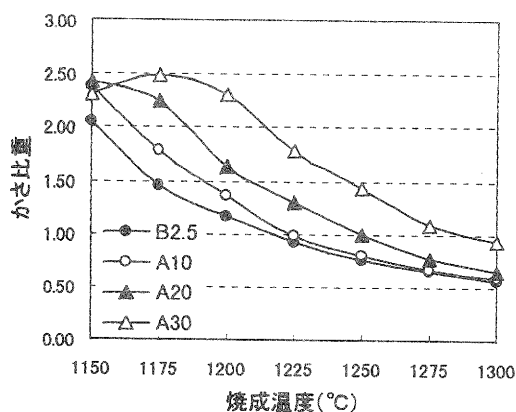


図4. アプライト-本山木節-ベントナイト-珪石系のかさ比重

表8. アプライト-本山木節-ベントナイト-珪石系の曲げ強さ (kgf/cm²)

焼成温度	B5.0	A10	A20	A30
1175°C	279	457	691	698
1200°C	179	253	331	656
1225°C	123	140	213	434
1250°C	72	103	133	293
1275°C	57	58	94	161
1300°C	37	38	66	125

アルミナを素地に含有させることによって、強度の向上を図る試みは給食用食器や磁器などで古くから行われており、本研究でも多孔質軽量セラミックスの弱点の克服のために 10%刻みにアプライトと置換して曲げ強さを調べてみた。アルミナの含有率が高くなるにつれて曲げ強さが向上するのわかるが、同時にかさ比重も高くなっているため、その関係を理解するためにかさ比重と曲げ強さの関係を図5に示すことにする。

図5は図4に右上部分が付加されたような状態であり、傾向は変わっていない。すなわち、本研究のような多孔質軽量を旨とするものではアルミナ置換は強度向上には効果があっても、当然のことながら重くなるのでそのメリットは少ない。

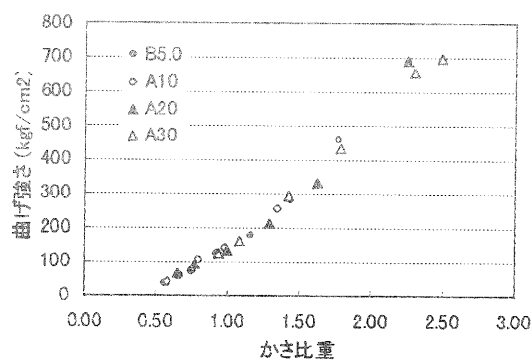


図5. アプライト-本山木節-ベントナイト-珪石系のかさ比重と曲げ強さの関係

4 まとめ

アプライトを主体とした加熱発泡セラミックスについて、発泡に適した組成やその物性（かさ比重、吸水率、曲げ強さ）を検討した結果、得られた知見を以下に示す。

- ・比重1以下の水に浮くような軽量素材は、滋賀県南部のアプライト資源を利用すれば、容易に作製することができる。

- ・良好な発泡体を得るためには、素地中の水ひ粘土量は約 20%までにとどめる。それ以上では急激に発泡率が悪くなる。すなわち、磁器組成では無理であり、50%以上の長石分が素地に存在する必要がある。

- ・発泡剤として用いる SiC（炭化珪素）は市販試薬の #400 や #800 でもまだ粗い。50%径で 10 μm 以下のものが望ましい。

- ・アプライトを主体とした加熱発泡体の曲げ強さはそのかさ比重に大きく依存し、かさ比重が1であれば、曲げ強さは 150kgf/cm² である。

- ・かさ比重が低下するにつれて、形状の維持がより困難になる。形状維持可能なかさ比重は 0.8 程度までと思われる。

- ・アプライト-本山木節-ベントナイト系でろくろ成形も可能な軽量素材ができる。これにより、従来の建材だけでなく、食器や花器など幅広い応用が可能となった。

今後は、気孔の制御（径や構造）、金属酸化物添加による着色、施釉など検討する予定である。

文献

- 1) 川澄一司：平成 7 年度信楽窯業試験場業務報告, 17-29 (1996)
- 2) 宮代雅夫ほか：平成 8 年度信楽窯業試験場業務報告, 9-12 (1997)
- 3) 横井川正美ほか：平成 8 年度信楽窯業試験場業務報告, 29-31 (1997)

技術開発報告

暮らしの陶製品の開発研究 (くらしの陶製品'97)

高井隆三 福村 哲 西尾隆臣
高畑宏亮 大谷哲也 穴風光恵
(※囑託)

○開発趣旨

今年度は陶製インテリア製品の新たな需要を開拓するために、現在の都市近郊における一般住宅、マンション等での暮らしに関わる陶製品について新素材、新技術を活用した試作提案を行い、その商品化への可能性を試みた。試作品の展示発表と技術講習会を開催し、業界への技術普及を推進した。

○デザインコンセプト

ゆとりあるライフスタイルへのデザイン提案と、高齢化社会に対応した人にやさしい機能とテイストをもった陶製品の開発を行う。

○ターゲット

30～40歳代の主婦、OL層と60歳からの老年、シルバー世代を軸とした都市生活者。

○キーワード

- ・ゆとり ・やすらぎ ・ナチュラル
- ・清潔 ・バリアフリー

○機能的条件

- ・軽量 ・高強度 ・安全性
- ・快適性 ・保冷、保温性

○テイスト

- ・素材感 ・美的感覚 ・シンプル

○展示発表

(財)陶芸の森 産業展示館 ギャラリー

○開催期日

平成9年7月25日～8月31日

○開発品目と展示点数

1. **ウォールプランター** 5点
軽量素地による壁掛け式プランター
2. **スクリーンオブジェ** 3点
多用途に利用できるインテリア小物
3. **照明器具** 2点
間接光を利用したテーブルランプ

4. **透光性照明器具** 2点
透光性素地を使ったテーブルランプ
5. **アロマポット** 1点
透光性素地による照明兼アロマポット
6. **手摺り** 4種 19点
インテリアオブジェにもなる陶製の手摺り
7. **ドアノブ** 16点
陶器の手触り感と握り易さを考慮したノブ
8. **ゴミ箱** 7点
軽量素地によるゴミ箱の提案
9. **ミニ噴水** 3点
水とグリーンをミックスさせた噴水の提案
10. **給食食器** 2種 10点
軽量素地による給食食器の提案
11. **点字サイン陶板** 1点
カッティングプロッターによる点字陶板
12. **軽量大皿** 11点
軽量素地による大皿の試作提案
13. **そば捏ね鉢セット** 1種 8点
軽量素地によるそば捏ね鉢の提案
14. **あかり** 3種 8点
キャンドル利用の照明具
15. **ピアマグ・小鉢** 32点
新・練り混み技法による食器の提案
16. **セカンドテーブル** 1点
カットレリーフの加飾によるテーブル
17. **テーブル小物** 6点
花器と灰皿が一体となった複合小物
18. **座卓** 1点
カットレリーフ加飾による和風テーブル
19. **サニタリーグッズ** 10点
洗面、浴室まわりの小物類
20. **酒器セット** 3点
収納性と携帯に便利な一体型の酒器セット

くらしの陶製品'97 アンケート結果概況

- アンケート実施期間 平成9年7月25日～27日の三日間
- 産業展示館総入場者 13,000人(会期中)
- アンケート回答者数 726人

今回の展示発表会には上記のテーマで20品目、148点の試作品を出展しました。陶器祭3日間の会期中には思いもかけない夏台風の直撃を受け、来場者へのアンケートも前年に比べ二分の一の数となりました。

以下、別表とともにその概要を報告いたします。

□年 代

男女とも40歳代～50歳代の人全般に多く40%以上を占める。また20歳代の女性ももっとも多く15%の来場があった。

□広 報

来場者のうち68%の人はマスコミによる陶器祭の案内で来られ、試験場の展示会については来場してから知ったという人が大多数であった。

□印 象

80%の人から良い、大変良いとの回答をいただき、前年度と同様に好印象を持たれたようである。

□品目別印象

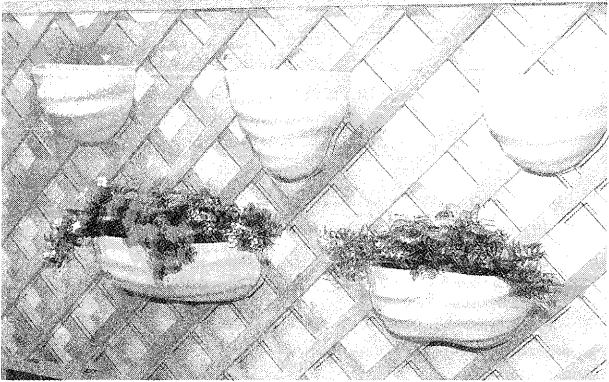
各作品ごとの集票結果によると、ドアノブ、あかり、ピアマグ、照明器具、座卓の順であったが、ドアノブ、あかりでは20歳代に人気が高かった。また逆に手摺りが60歳代より20歳代のほうに人気があったのは意外であった。

☆

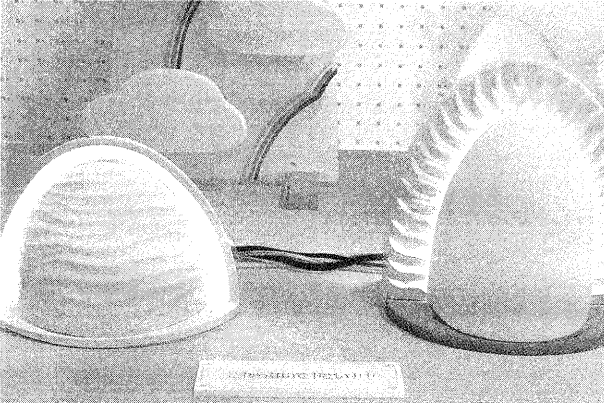
今回の展示では、ひろく暮らしに関わる生活用品の開発をテーマに、また高齢化社会の到来を間近に控え、誰もが使いやすい人に優しいモノづくりをコンセプトに試作を行い、業界はもとより広く一般の人から多くの意見をいただくことが出来ました。軽量素材の実用化提案として試作を行った大皿については、あまりの軽さに驚きを持たれた人のいる反面、適度な重さがある方が陶器らしくてよいのではないかとの指摘もあった。また、若い人(これからの購買層)が商品になにを求めているのがこれからの商品づくりの大きなポイントになると思われる。手摺り、ドアノブなどのように高齢者を意識して提案をしたところ、意外にも若い世代に支持される状況とか。また、まだどこにも売られていないモノとかこだわりを持って作られたモノに対する欲求はこの世代に最も強いものがあると思われる。価格設定アンケートについて回答をいただいたところ、ほぼ平均値で妥当な価格を設定されていたようでした。

※ 別表アンケートデータ参照

1. ウォールプランター



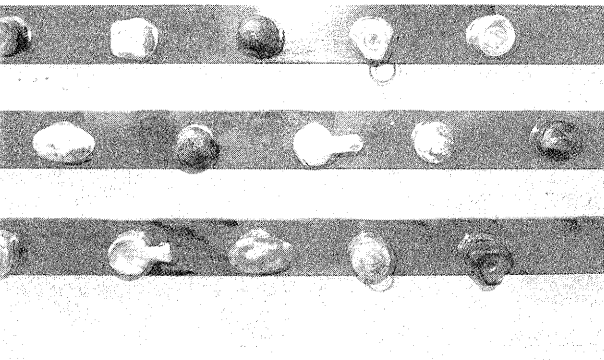
3. 照明器具



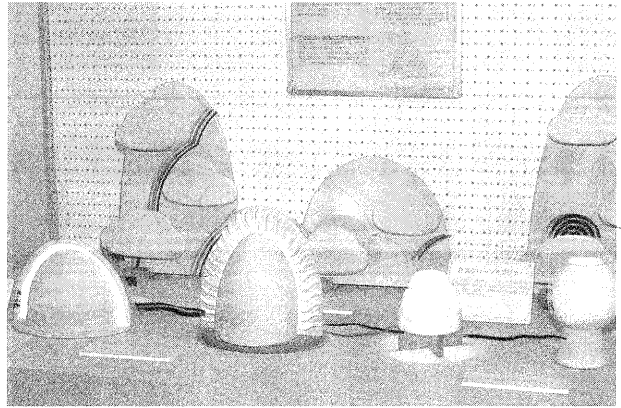
5. サニタリーグッズ



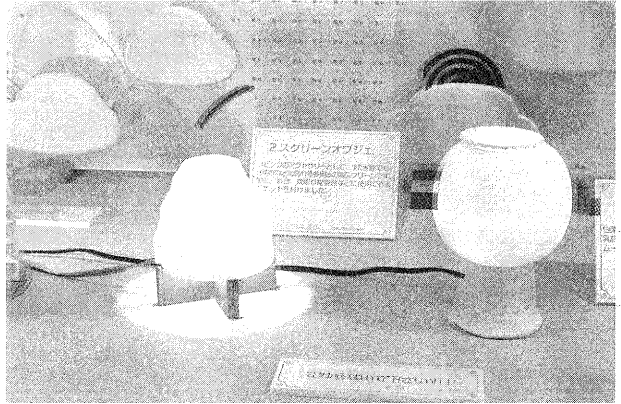
7. ドアノブ



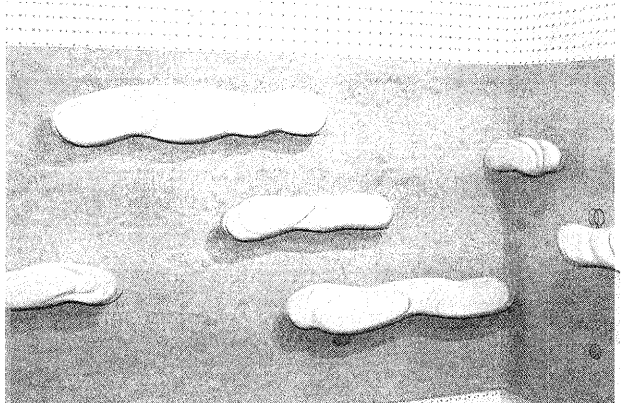
2. スクリーンオブジェ



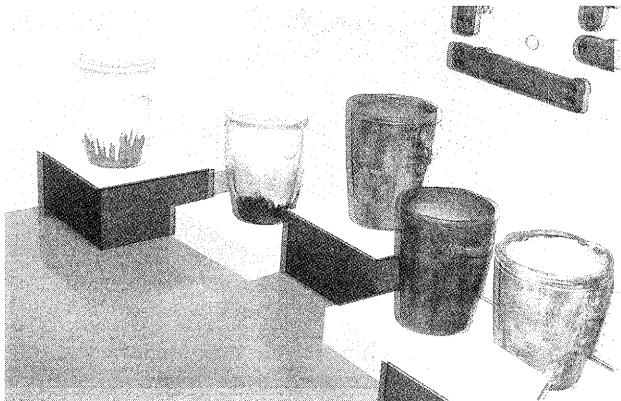
4. 透光性照明器具



6. 手摺り



8. ゴミ箱



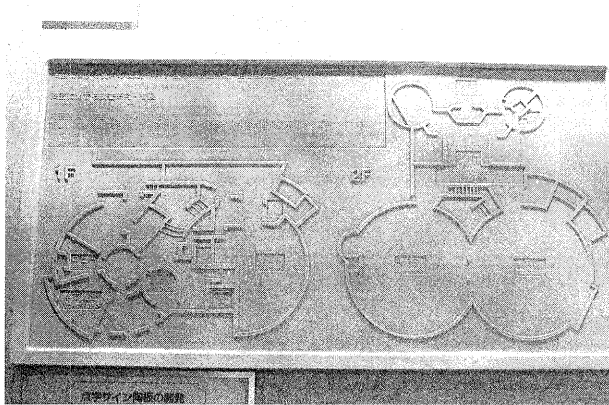
9. ミニ噴水



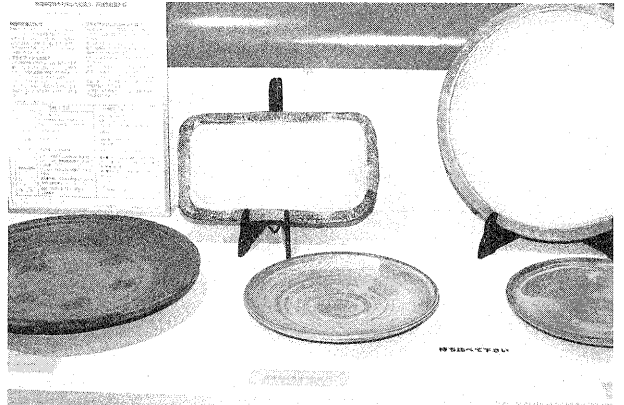
10. 給食食器



11. 点字サイン陶板



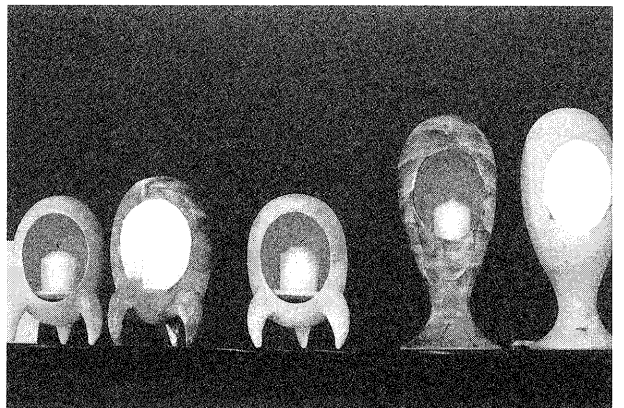
12. 軽量大皿



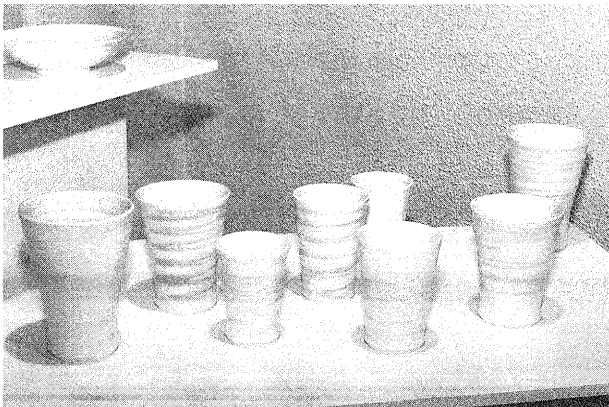
13. そば捏ね鉢セット



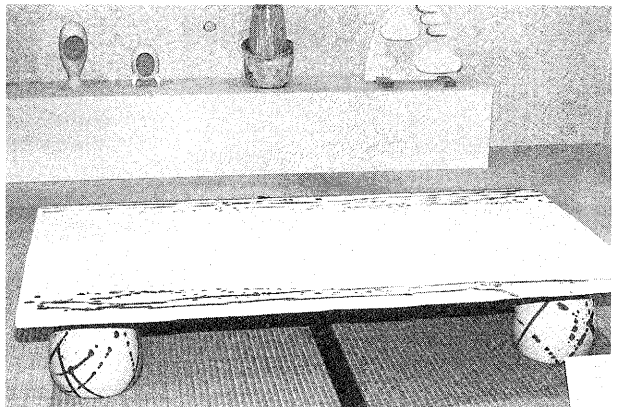
14. あかり



15. ビアマグ・小鉢



16. セカンドテーブル

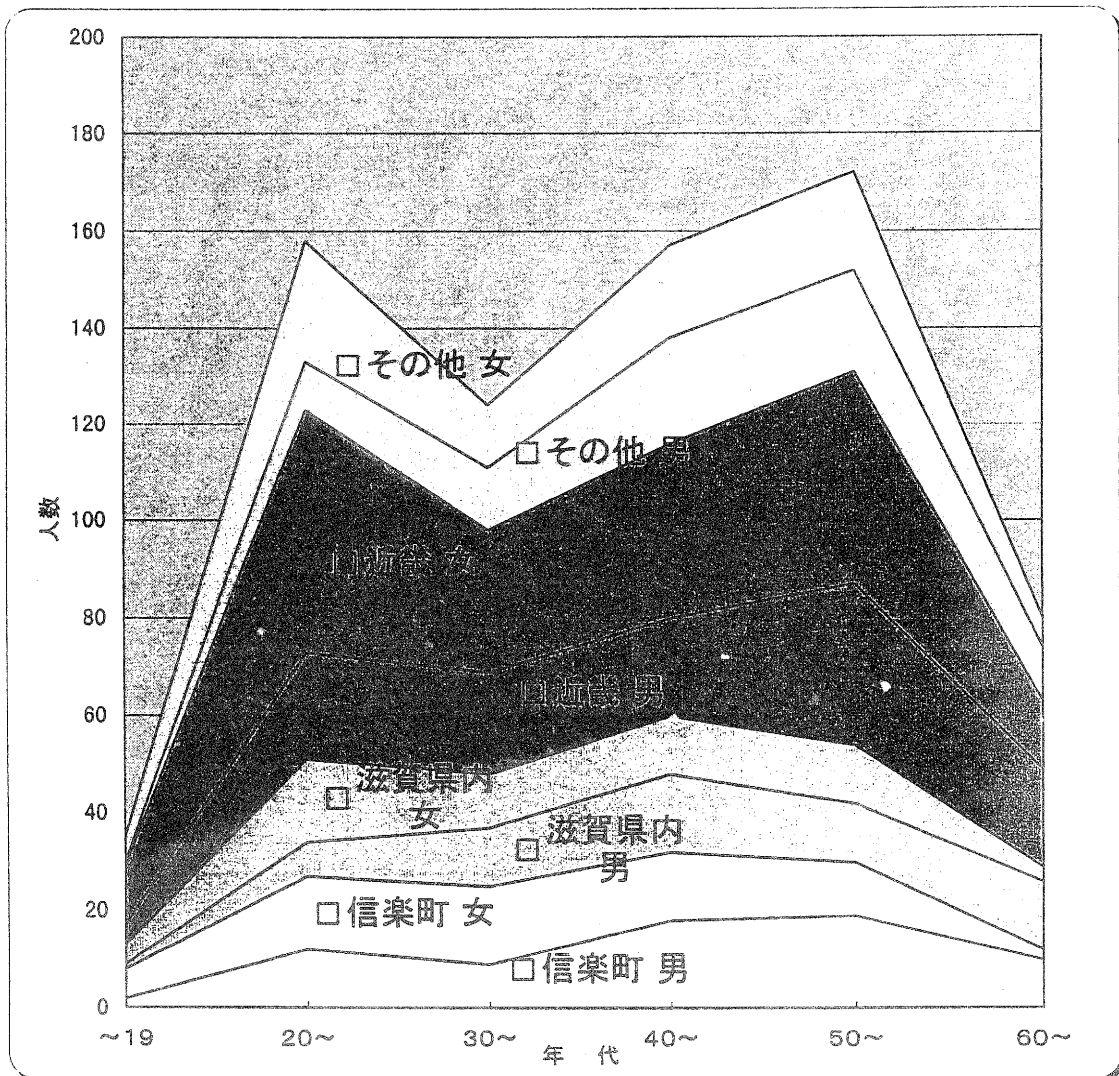


くらしの陶製品'97 アンケート集計結果

平成9年8月7日

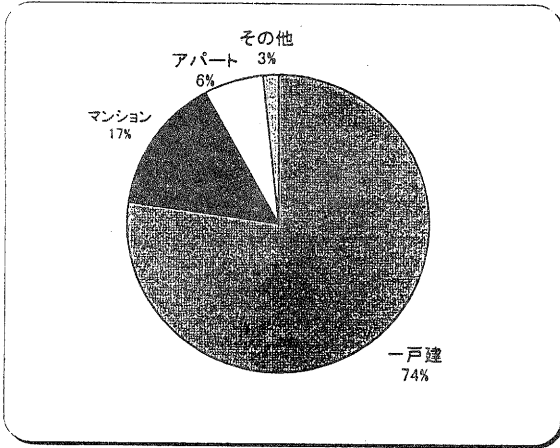
回答者の居住地及び年代、性別

	年代	~19	20~	30~	40~	50~	60~	合計
信楽町	男	2	12	9	18	19	10	70
	女	6	15	16	14	11	2	64
滋賀県内	男	1	7	12	16	12	14	62
	女	4	17	11	12	12	3	59
近畿	男	4	22	21	20	33	20	120
	女	12	50	29	36	44	14	185
その他	男	1	10	13	22	21	11	78
	女	5	25	13	19	20	6	88
男子合計		8	51	55	76	85	55	330
女子合計		27	107	69	81	87	25	396
総合計		35	158	124	157	172	80	726



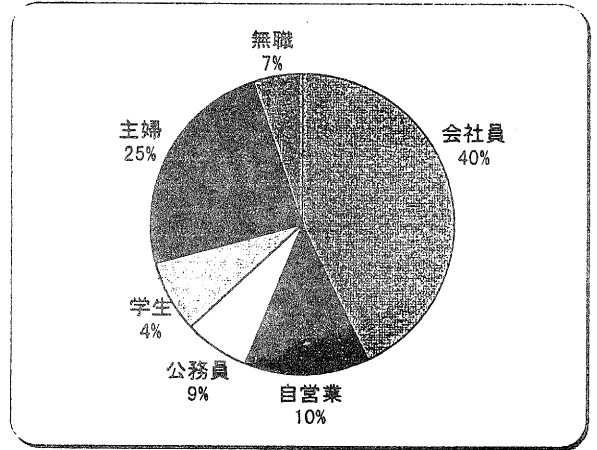
住居

	一戸建	マンション	アパート	その他	合計
男	294	45	26	0	365
女	295	69	23	12	399
合計	589	114	49	12	764



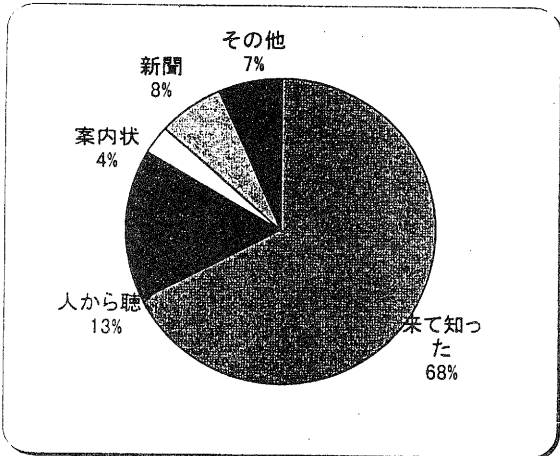
職業

	会社員	自営業	公務員	学生	主婦	無職	その他	合計
男	187	64	27	15	1	24	14	332
女	108	28	22	37	164	13	27	399
合計	295	92	49	52	165	37	41	731



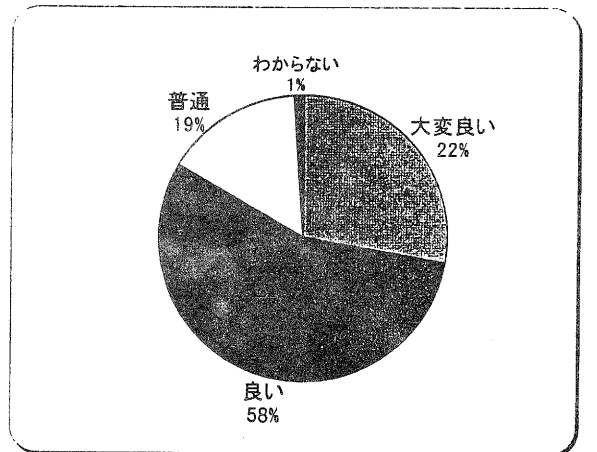
広報媒体

	来て知った	人から聴く	案内状	新聞	その他	合計
男	211	48	9	23	0	291
女	251	61	12	24	46	394
合計	462	109	21	47	46	685



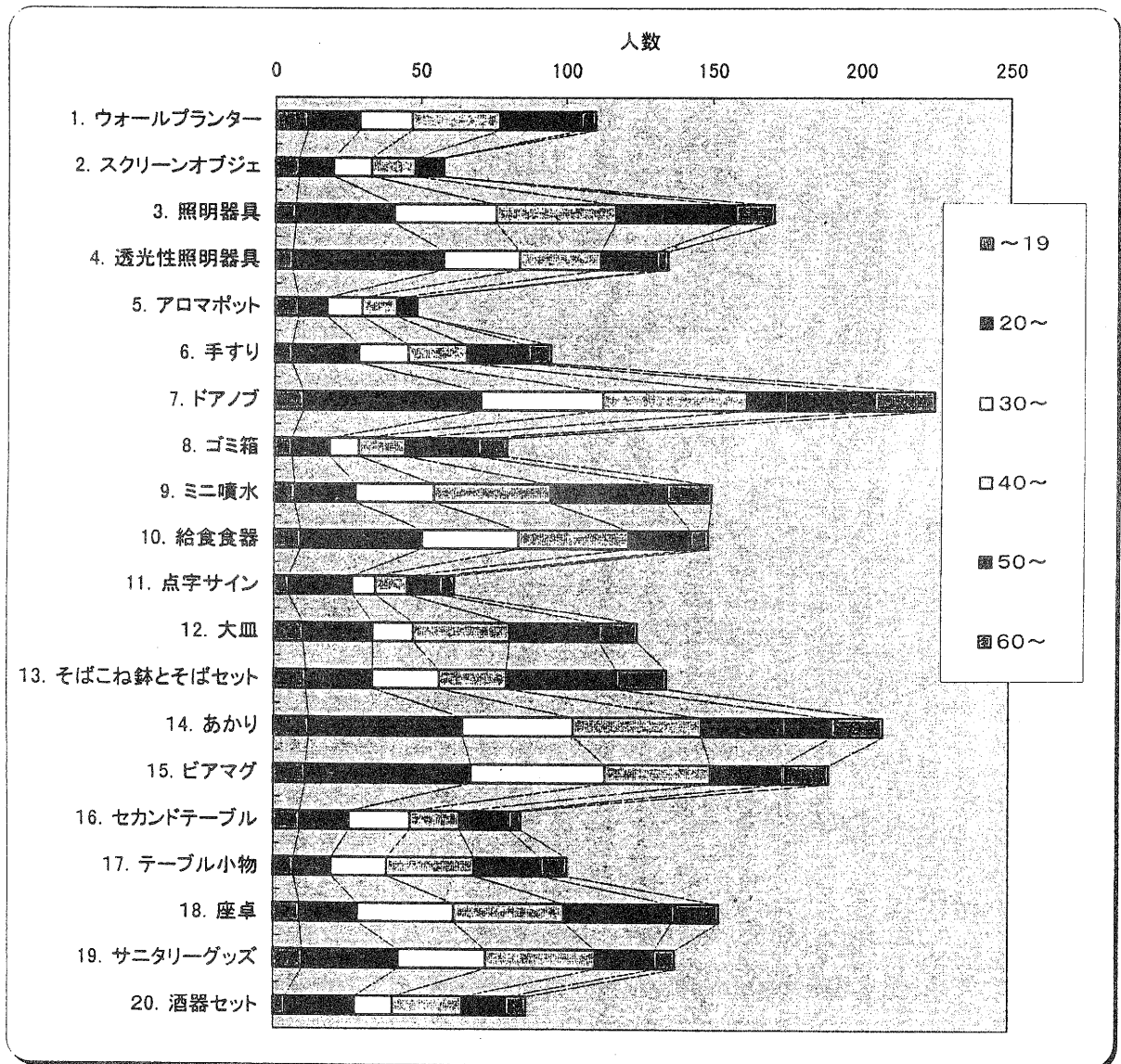
展示会について

	大変良い	良い	普通	良くない	わからない	合計
男	81	150	51	1	0	283
女	94	201	48	1	5	349
合計	175	351	99	2	5	632



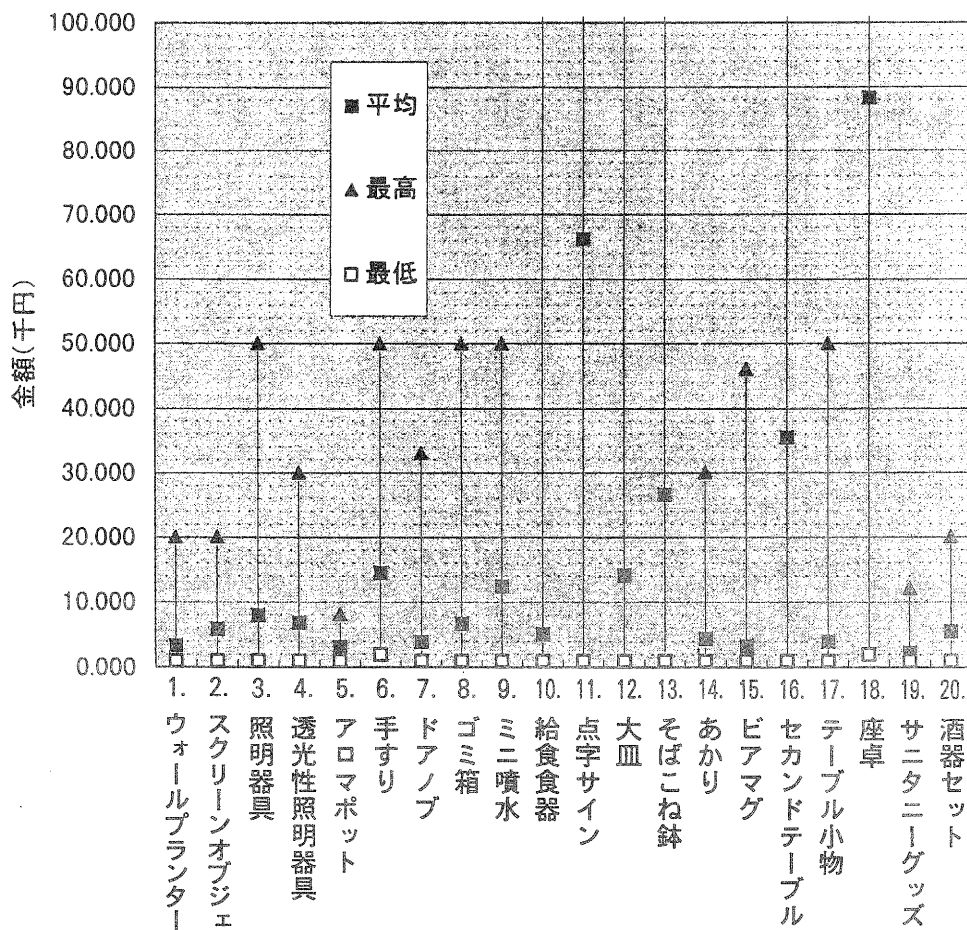
製品別各年代人数

	~19	20~	30~	40~	50~	60~	合計
1. ウォールプランター	11	18	18	30	28	5	110
2. スクリーンオブジェ	8	12	13	15	9	1	58
3. 照明器具	7	34	35	41	41	13	171
4. 透光性照明器具	6	52	26	28	19	4	135
5. アロマポット	8	10	12	12	7	0	49
6. 手すり	6	23	17	20	21	8	95
7. ドアノブ	10	61	42	49	43	20	225
8. ゴミ箱	6	13	10	16	25	10	80
9. ミニ噴水	7	21	27	40	40	15	150
10. 給食食器	9	42	33	38	21	6	149
11. 点字サイン	5	22	8	11	11	5	62
12. 大皿	10	24	14	33	31	13	125
13. そばこね鉢とそばセット	11	23	23	23	38	17	135
14. あかり	12	53	38	44	44	17	208
15. ピアマグ	11	57	46	36	24	16	190
16. セカンドテーブル	9	17	21	17	17	4	85
17. テーブル小物	7	13	19	30	23	9	101
18. 座卓	9	20	33	38	37	16	153
19. サニタリーグッズ	10	33	30	38	20	7	138
20. 酒器セット	4	24	13	24	15	7	87



購入希望金額 (千円)

	最低価格	平均価格	最高価格
1. ウォールプランター	1.000	3.271	20.000
2. スクリーンオブジェ	1.000	5.810	20.000
3. 照明器具	1.000	7.891	50.000
4. 透光性照明器具	1.000	6.757	30.000
5. アロマポット	1.000	3.051	8.000
6. 手すり	2.000	14.407	50.000
7. ドアノブ	1.000	3.824	33.000
8. ゴミ箱	1.000	6.611	50.000
9. ミニ噴水	1.000	12.324	50.000
10. 給食食器	1.000	5.000	150.000
11. 点字サイン	1.000	66.172	1000.000
12. 大皿	1.000	14.000	300.000
13. そばこね鉢とそばセット	1.000	26.535	200.000
14. あかり	1.000	4.312	30.000
15. ビアマグ	1.000	3.180	46.000
16. セカンドテーブル	1.000	35.479	350.000
17. テーブル小物	1.000	3.938	50.000
18. 座卓	2.000	88.275	500.000
19. サニタリーグッズ	1.000	2.127	12.000
20. 酒器セット	1.000	5.455	20.000



実験レポート

電磁界解析による電子機器・材料の特性評価

木村昌彦[†]

Masahiko Kimura

要旨 電磁波障害の防止や対策に電波吸収体や電磁波シールド材が用いられるが、これらの特性評価はかなり困難で、規格等の統一的な方法も定められていない。

そこで、ここでは特に電波吸収体に焦点を当て、その表面に周期的な凹凸を持つ材料が電磁波に対してどのような特性を持つかをマクスウェルの電磁方程式を基に定式化を行ったので報告する。

1 まえがき

近年、エレクトロニクスの発展は目を見張るものがあり、特に情報通信機器の普及はわれわれの生活をこの上ない便利なものにしてくれた。しかし、これら電子機器の浸透は同時にわれわれの身の安全や社会生活に大きな障害をもたらすことになってしまった。

携帯電話の電波が病院の医療機器を誤動作させたり、工場内の電磁波ノイズで産業用ロボットが暴走して作業者を負傷させたり、またゲームセンターの機器の影響でそばを通る電車の制御を妨害したりと枚挙に暇がない。これらは深刻な社会問題となっており、早急に対策が望まれるものである。

このような電磁波障害を他の機器に及ぼしたり、他の機器から受けたりするとき、誤動作せず、本来の機能を果たすことをEMC(電磁両立性:Electro-Magnetic Compatibility)というが、電磁波環境問題として今後避けて通れない大きな課題の一つである。

すでに諸外国においては、数々の規制が実施されており、日本においても一部法制化されてはいるものの、未だ業界の自主規制に委ねられているのが現状である。

最近ではあらゆる装置に電子機器が組み込まれるようになり、ほとんどの装置・システムが電磁波障害の危険に晒されている。このような妨害波の対策に電磁シールド材や電波吸収体を用いられる。しかしこれらの材料は特性評価のための測定器が高価であったり、周波数によっては設備が大掛かりなものになったりして、材料開発や設計において有効な手立てが無いのが現状である。

そこで、開発・設計段階で試作することなしに、電磁波シールド材料や電波吸収体の特性を把握す

る解析法を検討したので報告する。

2 解析のモデル

解析するモデルを図1に示す。空気層(領域1)から誘電体層(領域2)に電磁波が斜入射するとし、誘電体層の表面には厚みの無視できる幅 W の導体板が間隔 S で周期的に配列されている。また、領域2の背面は空気層である。なお、 y 方向には一様である。

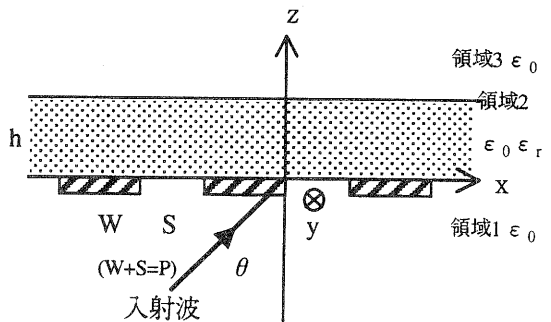


図1 解析モデル

3 電磁波の散乱の解析

3.1 誘電体基板上に導体板が周期的に装荷されている場合

入射波(TMモード)を

$$E_x^i = E_0 \exp[-jk_z z] f_0(x) \quad \dots(1)$$

$$H_y^i = \frac{1}{\eta_0 \cos \theta} E_0 \exp[-jk_z z] f_0(x) \quad \dots(2)$$

とする。ここで、

$$f_0(x) = \sqrt{\frac{1}{P}} \exp[-jk_x x] \quad \dots(3)$$

[†]技術第一科 電子情報係

$$k_x = k_0 \sin \theta \quad \dots(4)$$

$$k_z = k_0 \cos \theta \quad \dots(5)$$

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad \dots(6)$$

$$k_0 = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \quad \dots(7)$$

Maxwellの方程式より

$\nabla \times \mathbf{H} = j\omega\epsilon\mathbf{E}$ を展開して

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = j\omega\epsilon E_x \quad \dots(8)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = j\omega\epsilon E_y \quad \dots(9)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = j\omega\epsilon E_z \quad \dots(10)$$

$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega\mu\mathbf{H}$ を展開して

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = -j\omega\mu H_x \quad \dots(11)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = -j\omega\mu H_y \quad \dots(12)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -j\omega\mu H_z \quad \dots(13)$$

いま

$$E_y = H_x = H_z = 0$$

であるので、上式を整理して

$$j \frac{1}{\omega\epsilon} \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + j \frac{1}{\omega\epsilon} \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} = -j\omega\mu_0 H_y \quad \dots(14)$$

が得られる。

そして、Floquetの定理より

$$H_y = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n(z) f_n(x) \quad \dots(15)$$

ここで

$$f_n(x) = \sqrt{\frac{1}{P}} \exp(-j\gamma_n x) \quad \dots(16)$$

$$\gamma_n = \frac{2n\pi}{P} - k_0 \sin \theta \quad \dots(17)$$

また

$$E_x = \frac{j}{\omega\epsilon} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} a_n(z) \right\} f_n(x) \quad \dots(18)$$

このとき $a_n(z)$ は次の微分方程式を満足する。

$$\frac{d^2}{dz^2} a_n(z) - (\gamma_n^2 - \omega^2 \epsilon \mu_0) a_n(z) = 0 \quad \dots(19)$$

これを各領域において解くと

領域 1 (空気層)

$$a_n(z) = A \exp(\kappa^{(1)} z) \quad \dots(20)$$

$$\kappa^{(1)2} = \gamma_n^2 - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \quad \dots(21)$$

領域 2 (誘電体層)

$$a_n(z) = D \cosh\{\kappa^{(2)}(z-h)\} + F \sinh\{\kappa^{(2)}(z-h)\} \quad \dots(22)$$

$$\kappa^{(2)2} = \gamma_n^2 - \omega^2 \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \quad \dots(23)$$

領域 3 (空気層)

$$a_n(z) = G \exp\{-\kappa^{(3)}(z-h)\} \quad \dots(24)$$

$$\kappa^{(3)2} = \gamma_n^2 - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \quad \dots(25)$$

となる。

領域 1 での散乱波としては領域 2 との境界面からの反射波が存在し、以下で表される。

$$H_y^{(1)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A \exp(\kappa^{(1)} z) f_n(x) \quad \dots(26)$$

$$E_x^{(1)} = \frac{j}{\omega\epsilon} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A \kappa^{(1)} \exp(\kappa^{(1)} z) f_n(x) \quad \dots(27)$$

領域 2 の電磁界は、領域 1 からの透過波と領域 3 との境界面からの反射波の合成となり、

$$H_y^{(2)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{D \cosh\{\kappa^{(2)}(z-h)\} + F \sinh\{\kappa^{(2)}(z-h)\}\} f_n(x) \quad \dots(28)$$

$$E_x^{(2)} = \frac{j}{\omega \epsilon} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \kappa^{(2)} \{D \sinh\{\kappa^{(2)}(z-h)\} + F \cosh\{\kappa^{(2)}(z-h)\}\} f_n(x) \quad \dots(29)$$

領域3の電磁界は領域2からの透過波のみであり、

$$H_y^{(3)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} G \exp\{-\kappa^{(3)}(z-h)\} f_n(x) \quad \dots(30)$$

$$E_x^{(3)} = -\frac{j}{\omega \epsilon} \sum_{n=-\infty}^{\infty} G \kappa^{(3)} \exp\{-\kappa^{(3)}(z-h)\} f_n(x) \quad \dots(31)$$

となる。

ただし、領域1での全電磁界は入射波を考慮し、

$$H_y = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A \exp(\kappa^{(1)} z) f_n(x) + \frac{1}{\eta_0 \cos \theta} E_0 \exp(-jk_z z) f_0(x) \quad \dots(32)$$

$$E_x = \frac{j}{\omega \epsilon_0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A \kappa^{(1)} \exp(\kappa^{(1)} z) f_n(x) + E_0 \exp(-jk_z z) f_0(x) \quad \dots(33)$$

となる。

次に、境界条件を入れて、

$z=h$ で、

$$D = G \quad \dots(34)$$

$$F = -\frac{\kappa^{(3)}}{\kappa^{(2)}} G \quad \dots(35)$$

$z=0$ で、

領域1側から見て

$$e(x) = \frac{j}{\omega \epsilon_0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A \kappa^{(1)} f_n(x) + E_0 f_0(x) \quad \dots(36)$$

領域2側から見て

$$e(x) = \frac{j}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \kappa^{(2)} \{ -D \sinh(\kappa^{(2)} h) + F \cosh(\kappa^{(2)} h) \} f_n(x) \quad \dots(37)$$

式(36)の両辺に $f_n^*(x)$ をかけて x で積分すると

$$\tilde{e}_n = \int_0^P e(x) f_n^*(x) dx$$

として

$$n=0 \text{ のとき、 } \tilde{e}_0 = E_0$$

$n \neq 0$ のとき、式(36)の右辺より

$$A = -\frac{j\omega \epsilon}{\kappa_0^{(1)}} \tilde{e}_n \quad \dots(38)$$

また、式(37)と式(35)より

$$D = \frac{j\omega \epsilon_0 \epsilon_r}{\{ \kappa^{(2)} \sinh(\kappa^{(2)} h) + \epsilon_r \kappa^{(3)} \cosh(\kappa^{(2)} h) \}} \tilde{e}_n \quad \dots(39)$$

境界の両側で H の接線成分は連続なので、

式(32)、(28)に式(34)、(35)、(38)、(39)を代入して

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{j\omega \epsilon_0}{\kappa^{(3)}} \frac{\left\{ \frac{\epsilon_r \kappa^{(3)}}{\kappa^{(2)}} \tanh(\kappa^{(2)} h) + 1 \right\}}{\left\{ \frac{\kappa^{(2)}}{\epsilon_r \kappa^{(3)}} \tanh(\kappa^{(2)} h) + 1 \right\}} \tilde{e}_n f_n(x) = \frac{1}{\eta_0 \cos \theta} \tilde{e}_0 f_0(x) - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{j\omega \epsilon_0}{\kappa^{(1)}} \tilde{e}_n f_n(x) \quad \dots(40)$$

が得られる。

ここで、ガラーキン法を適用し、

$$e(x) = \sum_{k=1}^N a_k \xi_k(x) \quad \dots(41)$$

$$\tilde{e}(x) = \int_0^S \sum_{K=1}^N a_k \xi_k(x) f_n^*(x) dx \quad \dots(42)$$

ただし、

$$\xi_k(x) = \frac{T_{k-1} \left\{ \frac{2(x-s/2)}{s} \right\}}{\sqrt{1 - \left\{ \frac{2(x-s/2)}{s} \right\}^2}} \quad \dots(43)$$

とする。

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{j\omega\epsilon_0}{K^{(3)}} \frac{\left\{ \frac{\epsilon_r K^{(3)}}{K^{(2)}} \tanh(\kappa^{(2)}h) + 1 \right\}}{\left\{ \frac{K^{(2)}}{\epsilon_r K^{(3)}} \tanh(\kappa^{(2)}h) + 1 \right\}} \times \int_0^S \sum_{k=1}^N a_k \xi_{nk}(x) f_n^*(x) dx f_n(x)$$

$$= \frac{1}{\eta_0 \cos\theta} \int_0^S \sum_{k=1}^N a_k \xi_{nk}(x) f_0^*(x) dx f_0(x) - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{j\omega\epsilon_0}{K^{(1)}} \int_0^S \sum_{k=1}^N a_k \xi_{nk}(x) f_n^*(x) dx f_n(x)$$

... (44)

$$\begin{bmatrix} Y_{11} & \cdots & \cdots & Y_{1k} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ Y_{n1} & \cdots & \cdots & Y_{nk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ a_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

... (45)

$$\left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{j\omega\epsilon_0}{K^{(3)}} \frac{\left\{ \frac{\epsilon_r K^{(3)}}{K^{(2)}} \tanh(\kappa^{(2)}h) + 1 \right\}}{\left\{ \frac{K^{(2)}}{\epsilon_r K^{(3)}} \tanh(\kappa^{(2)}h) + 1 \right\}} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{j\omega\epsilon_0}{K^{(1)}} \right] \times \int_0^S \sum_{k=1}^N a_k \xi_{nk}(x) f_n^*(x) dx \int_0^S f_n(x) \xi_{nx}(x) dx$$

$$- \frac{1}{\eta_0 \cos\theta} \int_0^S \sum_{k=1}^N a_k \xi_{nk}(x) f_0^*(x) dx \int_0^S f_0(x) \xi_{nx}(x) dx = Y_{nk}$$

... (46)

$$\int_0^S f_n(x) \xi_{nx}(x) dx =$$

$$\int_0^S \sqrt{\frac{1}{P}} \left\{ \cos(\gamma_n x) - j \sin(\gamma_n x) \right\} \frac{T_{k-1} \left\{ \frac{2(x-S/2)}{S} \right\}}{\sqrt{1 - \left\{ \frac{2(x-S/2)}{S} \right\}^2}} dx$$

... (47)

$$\int_0^a \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}} \left\{ \begin{array}{l} \sin(bx) T_{2n+1} \left(\frac{x}{a} \right) \\ \cos(bx) T_{2n} \left(\frac{x}{a} \right) \end{array} \right\} dx =$$

... (48)

$$(-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n+(1\pm 1)/2}(ab)$$

$$\left\{ \frac{2(x-S/2)}{S} \right\} = t, \quad x = \frac{(t+1)S}{2}$$

$$\int_0^S dx = \frac{S}{2} \int_{-1}^1 dt = S \int_0^1 dt$$

$$\int_0^S f_n(x) \xi_{nk}(x) dx =$$

$$S \int_0^1 \sqrt{\frac{1}{P}} \left\{ \cos(\gamma_n x) - j \sin(\gamma_n x) \right\} \frac{T_{k-1}(t)}{\sqrt{1-t^2}} dt$$

... (49)

ここで

$$a = 1, \quad b = \frac{S\gamma_n}{2}$$

$T_{k-1}(t)$ は $(k-1)$ が 2α のとき偶関数

$2\alpha+1$ のとき奇関数

となる。

偶関数の場合

$$\int_0^S f_n(x) \xi_{nk}(x) dx =$$

$$S \int_0^1 \sqrt{\frac{1}{P}} \left\{ \cos\left(\frac{S}{2}\gamma_n t\right) \right\} \frac{T_{k-1}(t)}{\sqrt{1-t^2}} dt =$$

$$S \sqrt{\frac{1}{P}} (-1)^\alpha \frac{\pi}{2} J_{2\alpha} \left(\frac{S}{2}\gamma_n \right) \exp\left(-\frac{jS\gamma_n}{2}\right)$$

... (50)

奇関数の場合

$$\int_0^S f_n(x) \xi_{nk}(x) dx =$$

$$-S \int_0^1 \sqrt{\frac{1}{P}} \left\{ j \sin\left(\frac{S}{2}\gamma_n t\right) \right\} \frac{T_{k-1}(t)}{\sqrt{1-t^2}} dt =$$

$$-jS \sqrt{\frac{1}{P}} (-1)^\alpha \frac{\pi}{2} J_{2\alpha+1} \left(\frac{S}{2}\gamma_n \right) \exp\left(-\frac{jS\gamma_n}{2}\right)$$

... (51)

反射係数は

$$R_0 = \frac{-\frac{1}{\omega\epsilon_0} k_0 \cos\theta A}{E_0} = -\frac{1}{\omega\epsilon_0} k_0 \cos\theta A \left\{ 1 - \frac{\tilde{e}_{n=0}}{E_0} \right\} \frac{\omega\epsilon_0}{k_0 \cos\theta A} = \frac{\tilde{e}_{n=0}}{E_0} - 1 \quad \dots(52)$$

と求められる。

4 まとめ

本報告では、誘電体基板上に周期的に導体板が装荷されている構造について定式化を行った。ここでは、導体板の厚みが無視できると想定したが、有限の厚みを持った場合に拡張すれば、プリント基板の耐ノイズ性の検証やマイクロストリップ線路の電磁波伝搬の解析も可能と思われる。

また、数値解析を行うことによりこの定式化の有効性の確認も必要かと思われるが、上記と合わせ今後の課題としたい。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言をいただいた立命館大学工学部北澤敏秀教授に厚く感謝いたします。また、有益な示唆や議論いただいた北澤研究室の各位に謝意を表します。

文 献

- [1]木村昌彦：“滋賀県工業技術総合センター研究報告”1996
- [2]北澤敏秀：“有限導体厚の平板格子による平面波の散乱解析”電学論A, 113巻3号, 1993
- [3]坪井、内藤：“数値電磁界解析法の基礎”養賢堂, 1994

超音波による金属材料の塑性変形に関する研究

超音波による表面層解析技術に関する研究

井上 栄一
Eiichi Inoue

要旨 金属材料を極限域まで使用する場合、材料の使用限界判断をする上で問題となる材料塑性変形程度の把握を定量的に行うため、材料の弾塑性変化観察に有効と言われている非破壊材料評価手法のひとつである音弾性測定法について TM 法による検討を行い、その問題点を明らかにした。

1. まえがき

音弾性法は、弾性波の伝播速度が応力の存在によって僅かに変化することを利用して、物体内の応力を測定する手法⁽¹⁾であったが、平尾らが報告⁽²⁾したプレス成形性指標であるランクフォードの r 値の超音波による非破壊評価手法は、単に応力測定だけではなく、組織効果に起因するこれら現象の解析可能性を広く示した。

本研究は、金属材料の使用限界判断をする上で、材料塑性変形過程の把握をするために、この超音波による音弾性測定を行い、材料の弾塑性変化観察を容易に行う手法を確立することを目的としている。

今回の報告では、まず従来の音弾性手法の中核となる音速測定法について、TM 法によるパラメータ設計を用いたアプローチを試み、測定手法の最適化を試みたので報告する。

2. 実験

2.1. TM 法⁽³⁾

TM 法は、Taguch Method とも言われ、近年急速に実用化されてきた技術工学手法である。本手法は、システムのロバスト設計を効率的に行う手法であって、多次元的な設計パラメータの最適定数を直交表に基づいた組合せ実験から求めるもので、実験結果から得られた SN 比と感度の 2 つの指標によって、システムのばらつきと感度調整を分けて検討を行う 2 段階設計によって実施されるものである。

2.2. 音弾性法

音弾性法は、川嶋の報告⁽⁴⁾に準じたデジタル法による音速測定を適用し、ゼロクロス法、相互相関法を用いることにした。すなわち、

(1) ゼロクロス法

ゼロクロス法は、図 1 のような波形で 1 次反射波形

と 2 次反射波形を考えた時、各反射波形の対応する部分の振幅 0 との交点の時間を振幅 0 点前後の情報から線形近似することでそれぞれ T_1 、 T_2 を求め、その差を伝播時間 T とした。

(2) 相互相関法

また相互相関法は、一次反射信号を関数 $X(t)$ また二次反射信号を $Y(t)$ とした時の相互相関数が最大となる時間を求める手法であり、デジタル量の場合は式(2.1)

$$R_{xy} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-k-1} X(n) Y(n+k) \quad (2.1)$$

で最大となる k の両側の値 $k-1$ と $k+1$ とを含めた 3 点から 2 次元近似して求めた K_{max} を伝播時間とした。

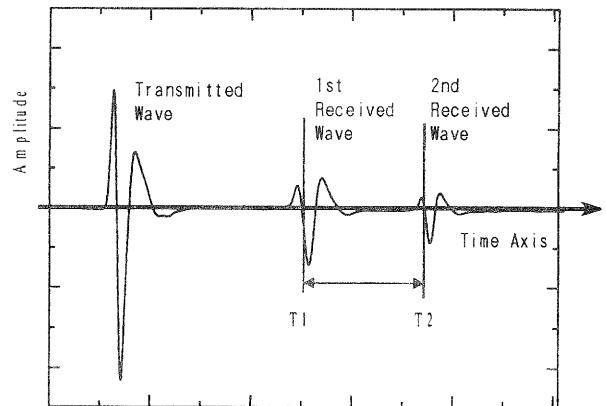


図 1 送信受信波形

2.3. 実験装置

実験装置の概略は図 2 に示すとおりで、超音波送受信機は PANAMETRICS 社製 MODEL5900PR、波形記憶装置は LeCroy 社製オシロスコープ 9384L を用いた。

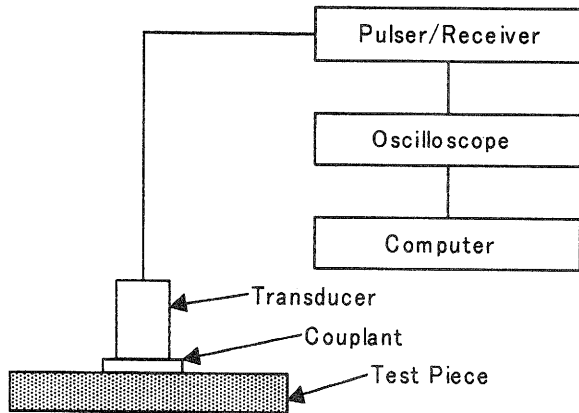


図2 実験装置概要

2.4. 実験計画

2.4.1 基本機能

TM 法による実験であるため、まず図 2 の実験装置概要を基に本システムに関する基本機能を検討する

本システムでは、一定距離が離れた部材において信号波形が比例して伝播するものであり、送受信のメカニズムは、①送信回路で発生したパルス波が探触子の振動子を駆動し、超音波を発生させる。②接触媒質を介して試験片内を伝播し著しい音響インピーダンス差がある境界面で反射し、再び振動子に戻る。③振動子が駆動し、受信回路にパルス波形が発生する。その一連の現象をオシロスコープ波形記録し、コンピュータで解析を行う。また音速測定は、2.2.で記述した手法に関しての検討を行うが、伝播距離と時間の関係が比例関係にあればよいと考えられる。そのため伝播距離を信号因子とし、その時の伝播時間を出力として考え、SN比の算出にはゼロ点比例式を使用することにした。

2.4.2 実験条件

本実験では、測定結果にばらつきの少ないものが得られる必要がある。実験時に制御可能な因子は、送受信機としてはパルスレート、入力エネルギー、ダンピング等が、その他としては、音速測定手法、試験片材質および探触子接触面の表面粗さ、接触媒質の種類及び探触子等に関連した条件の選択が考えられる。

今回は実験の因子を表 1 として実験は、制御因子を L_{18} 直交表に割り付けることにした。なお測定方法の第 3 水準にゼロクロス法をダミーとして採用することにし、試験体には金属試験片を使用し、試験体内部での伝播距離を信号の往復回数を信号因子として伝播距離の代用特性として考えることにした。

表 1 実験定数

制御因子	水準1	水準2	水準3
A 探触子	2.25MHz	5MHz	
B 測定法	ゼロクロス	相互相関	-
C 表面粗さ	大	中	小
D 接触媒質	油	横波用	縦波用
E フィルタ	1k~200M	1k~20M	1M~20M
F パルスレート	20KHz	5kHz	200Hz
G 入力エネルギー	4 μ J	2 μ J	1 μ J
H ダンピング	10 Ω	30 Ω	50 Ω

信号因子	水準M1	水準M2	水準M3	水準M4
M 伝播距離	1	2	3	4

3. 実験結果

3.1. 実験データ

直交表によって因子を組合せて実験した試験片について、信号因子毎の実験結果を表 2 に示す。

表 2 実験データ

番号	信号因子M1	信号因子M2	信号因子M3	信号因子M4
1	7.994E-06	1.631E-05	2.399E-05	3.198E-05
2	8.112E-06	1.626E-05	2.441E-05	3.256E-05
3	8.150E-06	1.630E-05	2.445E-05	3.260E-05
4	8.004E-06	1.601E-05	2.403E-05	3.204E-05
5	8.144E-06	1.629E-05	2.444E-05	3.259E-05
6	8.151E-06	1.630E-05	2.475E-05	3.291E-05
7	8.049E-06	1.605E-05	2.404E-05	3.204E-05
8	8.144E-06	1.627E-05	2.440E-05	3.256E-05
9	8.148E-06	1.630E-05	2.444E-05	3.256E-05
10	7.998E-06	1.600E-05	2.399E-05	3.199E-05
11	8.147E-06	1.625E-05	2.439E-05	3.254E-05
12	8.215E-06	1.636E-05	2.451E-05	3.266E-05
13	8.098E-06	1.610E-05	2.411E-05	3.204E-05
14	8.147E-06	1.636E-05	2.450E-05	3.265E-05
15	8.154E-06	1.639E-05	2.455E-05	3.270E-05
16	7.999E-06	1.600E-05	2.400E-05	3.253E-05
17	8.122E-06	1.626E-05	2.440E-05	3.254E-05
18	8.146E-06	1.629E-05	2.444E-05	3.259E-05

3.2. SN 比

実験結果から求めた SN 比を表 3 に示す。今回は、測定値のばらつきを低減する測定条件を検討するため、感度については算出しないことにした。

3.3. 要因効果図

SN 比の要因効果図を図 3 に示す。

表3 SN比

番号	SN比
1	33.38
2	52.27
3	81.22
4	64.49
5	75.46
6	38.06
7	50.50
8	59.59
9	56.93
10	74.35
11	54.82
12	48.19
13	41.69
14	52.25
15	49.63
16	31.59
17	58.08
18	72.38

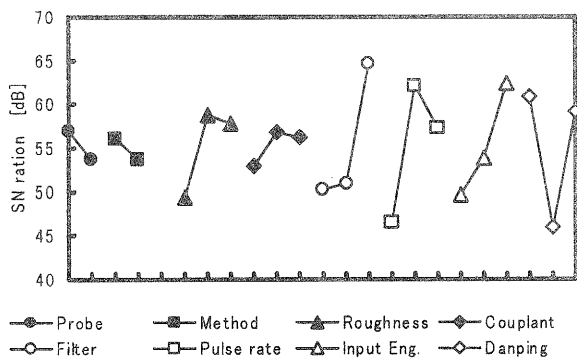


図3 SN比の要因効果図

4. 考察

4.1. 最適条件の推定

要因効果図より最適条件と現行条件における SN 比から利得を推定すると表4になると考えられる。

4.2. 確認実験

最適条件と現行条件における確認実験の SN 比の利得の結果を表5に示す。

予測した最適条件と現行条件の利得において十分な再現がない。また図3の要因効果図からも表面粗さ、パルスレートおよびダンピングの要因が強い山形を示しており、SN比の求め方を含め検討の余地がある可能性が高いと考えられた。

表4 最適条件と現行条件との利得

最適条件	全体平均 T	改善部
84.3154 =	55.2704	+(-55.2704 + 56.8771) A1
		+(-55.2704 + 56.1072) B1
		+(-55.2704 + 58.7437) C2
		+(-55.2704 + 56.1754) D3
		+(-55.2704 + 64.6194) E3
		+(-55.2704 + 57.2008) F3
		+(-55.2704 + 62.3631) G3
		+(-55.2704 + 59.1214) H3
現行条件	全体平均 T	現行部
61.3791 =	55.2704	+(-55.2704 + 56.8771) A1
		+(-55.2704 + 56.1072) B1
		+(-55.2704 + 58.7437) C2
		+(-55.2704 + 56.1754) D3
		+(-55.2704 + 50.2308) E1
		+(-55.2704 + 57.2008) F3
		+(-55.2704 + 53.8154) G2
		+(-55.2704 + 59.1214) H3
利得		
22.9363		

表5 最適条件と現行条件との利得

	最適条件	現行条件
S_{β}	1.9863E-09	1.9929E-09
S_T	1.9863E-09	1.9929E-09
S_e	1.3015E-16	1.8705E-16
V_e	3.2538E-17	4.6762E-17
η	63.0852	61.5247

5. まとめ

今回は、音弾性法のうちゼロクロス法と相互相関法について伝播距離を信号因子としてばらつきの少なくなる条件を TM 法によって検討したが、確認実験の結果から SN 比の求め方を含め問題点があることがわかった。

今後は、信号記録時のレンジ設定等再度実験方法を検討し、位相スペクトル法による測定条件や誤差因子の調合等についても追加検討する必要がある。

文献

- (1) (社)日本非破壊検査協会編：音弾性，(社)日本非破壊検査協会，(1994)等
- (2) 平尾雅彦 外3：日本機械学会論文集，54，pp.1814-1820，(1988)
- (3) 矢野宏：品質工学入門，(財)日本規格協会，(1995)等
- (4) 川嶋紘一郎：デジタル法による音速測定の高精度，音弾性，pp71-73，(社)日本非破壊検査協会，(1994)

シンクロトン放射(SR)光利用によるLIGAプロセスに関する研究 (第1報)

—LIGA プロセスを利用した超精密加工技術—

今道 高志*

Takashi Imamichi

要 旨 放射(SR)光で得られるX線を利用したLIGAプロセスは、X線リソグラフィ、電気メッキおよびモールドイング(成形)を組み合わせアスペクト比(加工幅と深さの比)の大きな形状を作る技術である。このようにして、作製できる立体的な構造物は、顕微鏡でしか見えないほど小さいマイクロポンプやマイクロモーターの部品となる。今回、LIGAプロセスについての基礎的な実験の結果、マスクの形状を忠実に再現していることが確認され、LIGAプロセスがマイクロマシン作製のための微細加工技術として有効なことが確かめられた。また、立命館大学の超伝導小型SR装置により厚みのあるレジストを用いたX線リソグラフィが十分可能であることが確認された。

1 まえがき

21世紀を目指して産業システムは、ますます高機能化するのに伴い、より精密、より複雑になってきており、その機能の維持・保守が一層困難になり、また、省エネルギーの観点からの小型加工物の効率的生産システムも求められるようになってきている。さらに狭い限られた空間内で効率的に処理するシステムも要求されている。また、高度で精緻な医療技術を必要とする医療福祉分野で、微細かつ複雑な作業ができる微小な機械(マイクロマシン)の必要性が高まっている¹⁾。放射光を利用したLIGAプロセス(LIGA: Lithographie、Galvanoformung、Abformung)^{2)~4)}は精密かつ小型の部品やセンサーを低コストで大量生産できる有力な微細加工技術の一つである。

また、LIGAプロセスで利用される材料は金属、セラミックス、プラスチックなど選択範囲が広く⁵⁾、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されている。しかし、日本ではLIGAプロセスの研究は基礎研究の段階にあり、今後さらなる調査および詳細な検討が必要な分野である。本研究はLIGAプロセスの基礎および利用技術について、立命館大学理工学部の杉山教授の指導により実施したものである。

2 LIGA プロセス

物質の放射光(SR光)で得られるX線を利用したLIGAプロセスは、X線リソグラフィ、電気メッキおよびモールドイング(成形)を組み合わせアスペクト比(加工幅と深さの比)の大きな形状を作る方法で、従来のマイクロマシニングでは平面的、2次元な構造物しか作製できなかったが、本プロセスは立体的、3次元な構造物の作製を可能とする技術である⁶⁾(図1)。

このLIGAプロセスは厚さ数百 μm のレジストと呼ばれる感光性有機フィルムを用い、直進性、平行性(指向性)、解像度、透過性に優れたSR光でパターンを転写することによって深い孔や溝を加工し、これに金属メッキ(電鍍)を行い精密金属部品を作る。さらに、この金属メッキ層をモールド型とし、例えばプラスチックを(射出)成形して超小型プラスチック部品(例えば、超小型の歯車やコネクタなど)を作製する。このようにして、立体的な構造物が作製でき、量産を可能とする。これらは顕微鏡でしか見えないほど小さいマイクロポンプやマイクロモーターの部品となる。

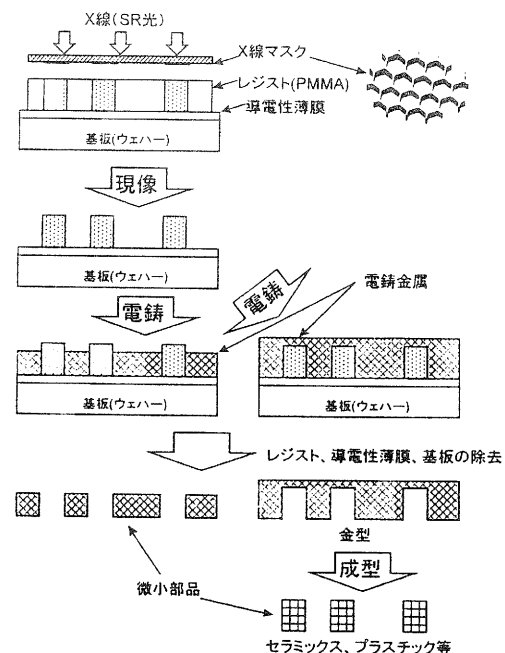


図1. LIGA プロセス.

*技術第一科電子情報係

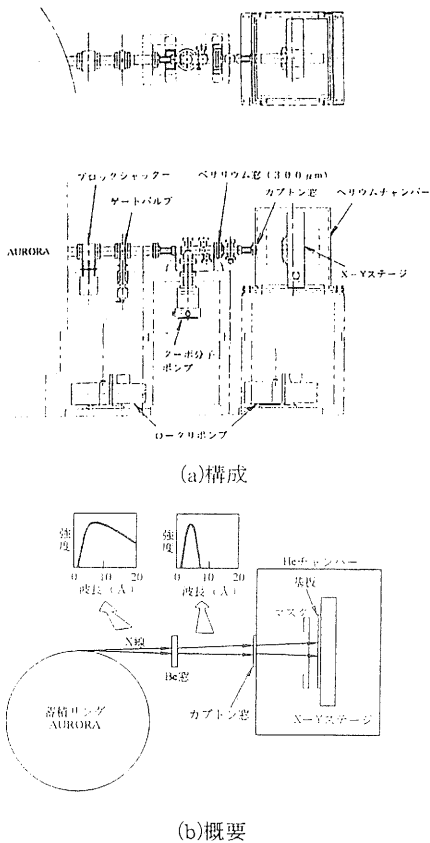


図2. LIGA用ビームライン⁶⁾.

この LIGA プロセスの X 線リソグラフィには (立命館大学の SR センターに設置・稼働している) 超伝導小型 SR 装置に取り付けられている LIGA 露光ビームライン BL-6 を用いた。図 2(a)、(b) に LIGA 用ビームラインの構成および概要を示す⁶⁾。

3 実験結果

3.1 PMMA レジスト

図 1 に示したように導電性基板上に感光性樹脂、本研究ではポリメタクリル酸メチル (以後、PMMA と呼ぶ) を塗布・形成する必要がある。まず、導電性基板としてシリコンウェハ上にチタン薄膜の蒸着を行った。なお、導電性薄膜としてニッケル等の導電性薄膜を蒸着することもある。

ついで、この導電性薄膜上に PMMA 層を形成するが、通常その方法としてスピコーターによる成膜法が用いられるが、この方法では厚みのあるレジストが形成できず、アスペクト比の大きな形状の微細構造物の作製が不可能となる。本研究ではあらかじめある一定の厚さ (0.2 μm ~ 1000 μm) の PMMA シートを導電性基板上に接着させるボンディング法を用いた。なお、形成方法としてキャスト法と呼ばれる方法も用いられている。今回の実験では厚さ 200 μm、500 μm および 1000 μm の PMMA シートを基板に接着し、SR 光の照射実験を行った。

3.2 SR 光の照射および現像

SR 光の照射に際し必要な X 線マスクとして、幅約 30 μm の Cu メッシュ (図 3) を用いた。照射条件としては照射 dose 量としてレジスト厚さ 200 μm の場合 2、1.5、1 A・min の 3 条件とした。また、レジスト厚さ 1000 μm の場合は 16 A・min の 1 条件とした。さらに、前述のボンディング法を用いないで、PMMA シートに導電性薄膜を直接蒸着したレジストを用いて照射実験を行った。その条件として厚さ 500 μm および 200 μm のレジストを用い、照射 dose 量はレジスト厚さ 1000 μm の場合 5 A・min、レジスト厚さ 200 μm の場合 2 A・min とした。なお、照射 dose 量が多いほど照射時間は長くなる。これらの照射条件により SR 光の照射を繰り返し行った。

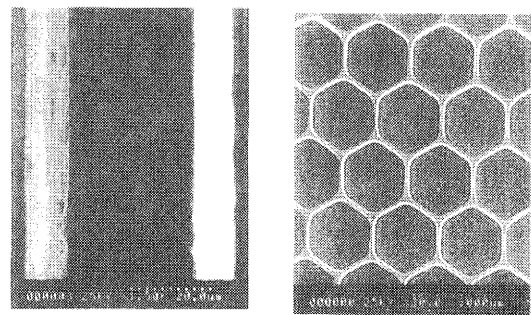


図3. マスク形状 (幅約 30 μm の Cu メッシュ)

照射後のレジストの現像にはテトラヒドロ-1,4-オキサジン (20vol%)、2-アミノエタノール (5vol%)、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール (60vol%) および水 (15vol%) の混合した現像液を用い、37℃、120 分 および 37℃、300 分の 2 条件で行った。

3.3 レジストと導電性基板との密着性

前述のように現像は液中で行うために、現像後の PMMA レジストと導電性薄膜の界面に現像液が浸透し、部分的に剥がれるといった現象が見られる (図 4)。ここでは、この改善方法について検討する。

まず、PMMA に酸素プラズマ処理によりドライエッチング⁷⁾を行い、その密着性への効果を調べた。この処理はプラズマが高分子表面に接触することにより、橋かけ反応やエッチング反応が起こり、それに伴って生じる凹凸が接着性の向上させる。

図 5、6 に SEM および AFM による酸素プラズマ処理前と処理後の PMMA の表面形状を示す。図より、処理前の表面はほぼ滑らかであるが、処理後は激しい凹凸が認められる。

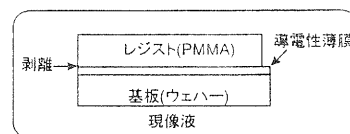


図4. レジストの密着性。

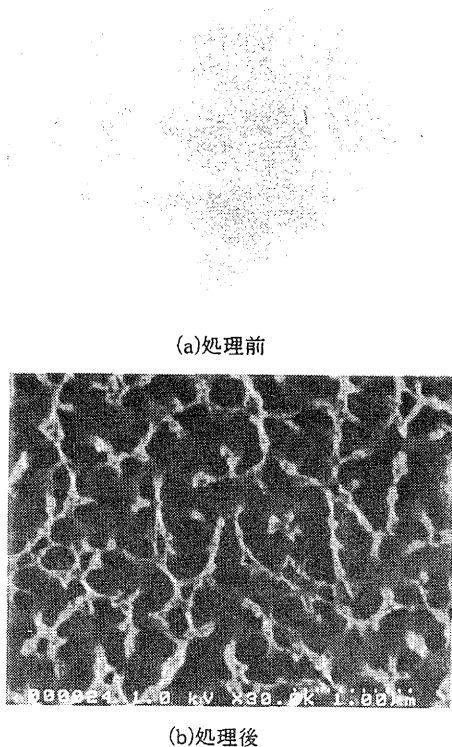


図5. PMMAのSEM観察.

次いで、酸素プラズマ処理前と処理後のPMMAに金蒸着(約300Å)を行い、はく離試験を行った結果を図7に示す。図より明らかに処理後の方が密着性が改善されていることが確認できる。

本年度の研究では、密着性の改善効果の確認のみを行っただけであるが、次年度ではこの効果を生かすことを目的として、その条件等について詳細に検討する予定である。

3.4 微細構造体

図8(a)、(b)に現像後得られたレジスト厚さ200μmおよび1000μmのPMMAの微細構造体の例を示す。両図より明らかに、図3で示したCuメッシュマスクの形状を忠実に再現している。また、他の厚さのレジストにおいても再現性が良いことが認められた。

3.2で述べたように照射条件および現像時間の違いにより、十分な加工深さが得られていない場合もあり、その原因としては、照射dose量や現像時間の不足が考えられる。しかし、照射dose量、現像時間等の条件と加工深さの関係が得られれば、異形の微細構造物の作製が十分可能になると考えられる。

図9にレジスト厚さ1000μmの拡大写真を示す。図より、PMMAの上面に対して垂直な側面が得られていることが見られる。しかし、側面にスジ状ものが見られるが、これはマスクの粗さが再現されたものである。このことは、マスクの形状精度がその後のLIGAプロセスに大きな役割を果たすものと考えられる。

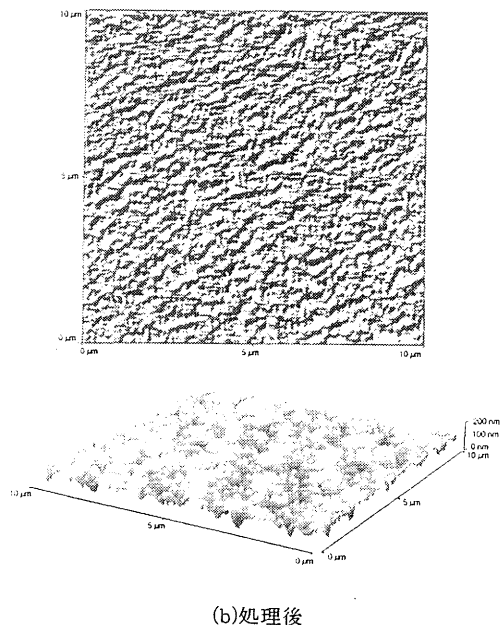
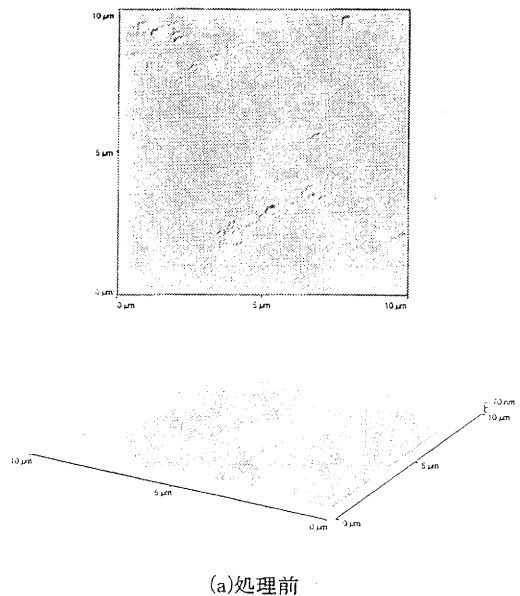


図6. PMMAのAFM観察.

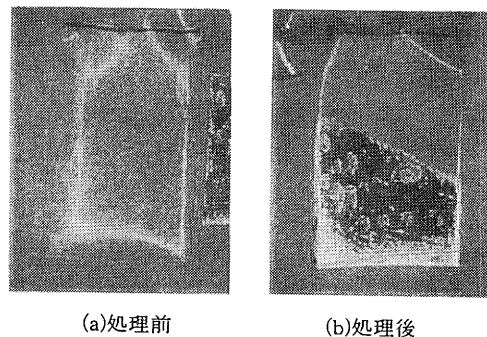
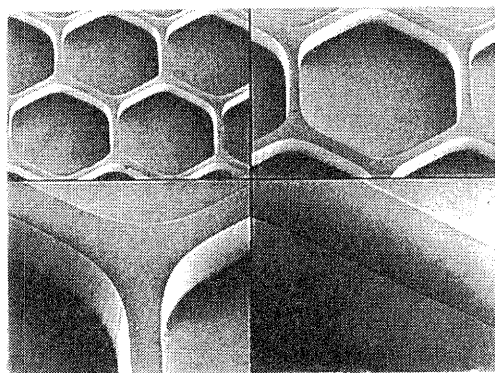
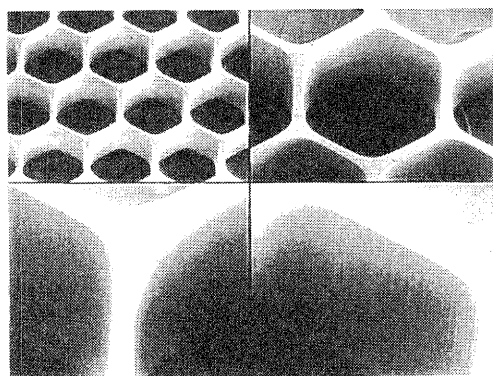


図7. はく離試験結果.



(a)厚さ 200 μm



(b)厚さ 1000 μm

図 8. SR 光で作成した PMMA の微細構造体。

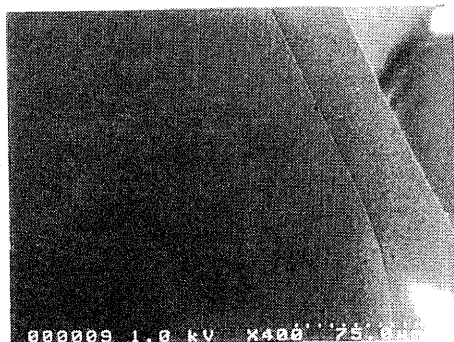


図 9. 厚さ 1000 μm の PMMA の微細構造体の拡大写真。

図 10 に、立命館大学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⁸⁾。

5 まとめ

今回 LIGA プロセスについての基礎的な実験の結果、マスクの形状を忠実に再現していることが確認され、LIGA プロセスがマイクロマシンの作製のための微細

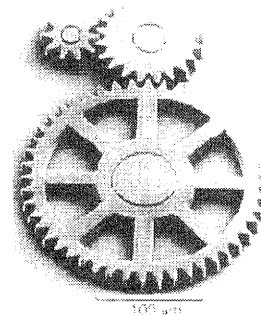


図 10. 厚さ 50 μm の PMMA のマイクロ歯車⁸⁾。

加工技術として有効であることが確かめられた。また、立命館大学の超伝導小型 SR 装置により厚みのあるレジストを用いた X 線リソグラフィが十分可能であることが確認された。次年度では、レジストと基板との密着性、SR 光の照射条件および現像後のレジストを用いた金属メッキ方法等を検討する必要がある。今後は、これらの課題を解決しつつ微細構造物の実用化に向けた検討を行う予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導いただいた立命館大学工学部の杉山 進教授に心より感謝いたします。また、実験の実施にあたりご協力いただいた集積電子機械デバイス研究室（杉山研究室）の皆様へ感謝いたします。

参考文献

- (1) 例えば、藤田博之、マイクロマシンの世界、(1992) 工業調査会。
- (2) W.Menz, W.Bacher, M.Harmening and A.Michel, IEEE Proc.、MEMS, pp.69 (1991).
- (3) E.W.Becker, W.Ehrfeld, P.Hagmann, A.Maner and S.Munchmeyer, Microelectron Eng., 4, 35 (1986).
- (4) 次世代の超精密加工技術編集委員会 編、次世代の超精密加工技術(下巻)、p.p.525 (1994).
- (5) Y.Hirata, H.Okuyama, et al, IEEE Proc.、MEMS、p.p.191 (1995).
- (6) 立命館大学 SR Press、Vol.3, No.1, p.5 (1996).
- (7) 中村吉紀、中前勝彦、杉山淳司、諸橋智彦、日本接着学会誌、.33、.4、136 (1997).
- (8) 保坂 誠、張 延平、上野 洋、井上泰伸、杉山 進、立命館大学工学部研究紀要、55、155 (1996).

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(第2報)—

今道 高志*、大植 義夫**、中山 英明***

Takashi Imamichi, Yoshio Oh-ue and Hideaki Nakayama

要旨 材料の表面改質は耐疲労・耐摩耗性等に有効な手段として広く利用されてきており、種々の目的に合わせた新技術や改良技術が、従来技術に加えられることにより広範囲な分野に実用されてきている。しかし、これら技術には異質な材料での表面形成や従来技術の複合化等、複雑な要因が増加している。したがって、本研究は平成8年度に引き続き、プラズマ溶射によりアルミナ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考察した。

1 まえがき

工業材料の表面改質¹⁾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、表面改質処理材の強度特性に関する研究²⁾も多く行われるようになってきている。しかし、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。

そこで、本研究では表面改質処理材の疲労強度特性を明らかにすることを目的とし、前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³⁾により母材(S45C)とアルミナ(Al_2O_3)溶射層との間にNi-Crの下地溶射を施した材料を用いて、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考察した。

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 である。

回転曲げ疲労試験片の形状および寸法を Fig.1(a)および(b)に示す。図(a)は腐食環境中試験片であり、図(b)は大気中試験片である。この試験片形状に機械加工後、まず溶融アルミナ(#20)を用いてブラスト処理(空気圧力 686kPa)を施した後、プラズマ溶射装置(メテコ社製 9MB 型ガン)を用いて、まず、厚さ約 100 μ m の Ni-Cr の下地溶射を行った。金属とセラミックス層の接合は、両材料の熱膨張係数が異なるため、セラミックス層の剥離が生じるため、下地溶射によりその改善が期待されている⁴⁾。次いで、Table II の溶射条件により Fig.1 に示す斜線部に Al_2O_3 の被覆処理を施した(以後、下地溶射材と呼ぶ)。

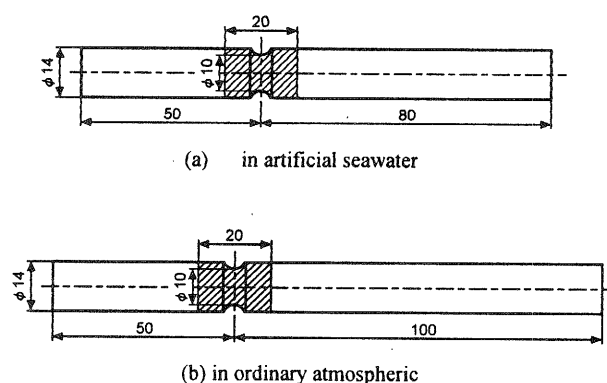


Fig. 1. Shapes and dimensions of specimen.

Table I. Chemical compositions of material.

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

Table II. Conditions of plasma sprayed coating.

	Conditions
Power	Al_2O_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

2.2 実験方法

大気中および腐食環境下での疲労試験機は前年度と同様、通常の片持ち回転曲げ疲労試験機である^{5),6)}。

腐食環境下での疲労試験は、試験片の溶射部が常に腐食液中(温度を $10 \pm 1^\circ C$ に保持した pH8.2 の人工海水)に位置するようにした。

* 技術第一科電子情報係

** 大阪産業大学短期大学部

*** 大阪産業大学法人本部

3 実験結果および考察

3.1 回転曲げ疲労疲労強度特性

Fig.2 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の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。

図中、既報⁹⁾の結果は大気中の疲労限度 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) であり、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たが、溶射材はブラスト材に比べて約 11%低下していた。しかし、下地溶射材は試験片素材と同程度の結果である。既報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の効果^{7), 8)}と考えられるが、下地溶射材においては残留応力の効果が認められない。このことは、さらに今後、残留応力を測定することにより明らかにする予定である。

次いで、人工海水中の疲労限度 σ_w は 4 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認められない。さらに、下地溶射材についてはばらつきが大きくなっていることがわかる。大気中の疲労試験結果と比べてブラスト処理の効果が認められないのは、ブラスト処理により腐食に対して試験片表面が敏感になっているために、空孔や割れが存在する溶射層への人工海水が浸入し、腐食を進行させることによるものと考えられる。このこと明らかにする目的で破面観察を行ったが、破面の腐食が激しく、今後その観察方法および保存方法について検討していく必要がある。

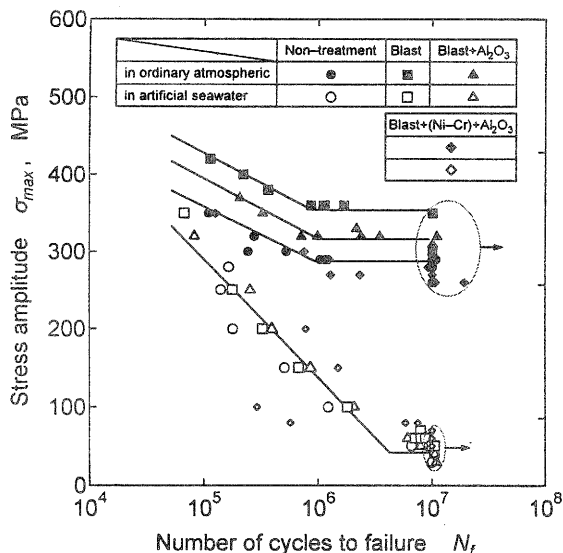


Fig. 3. $S-N_f$ relations.

4 まとめ

本研究で得られた主な結果は以下のとおりである。

- 1) 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。しかし、下地溶射材は試験片素材と同程度の結果であった。
- 2) 人工海水中の疲労限度は 4 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。下地溶射材についてはばらつきが大きくなっていることがわかる。

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) 例えば、松原秀彰、柴田典義、表面技術、45、332 (1994).
- (2) 例えば、小川 武、戸梶恵郎、江島俊雄、小林圭史、原田良夫、材料、46、1124 (1994).
- (3) 日本溶射協会編、溶射ハンドブック、p.9 (1987).
- (4) 西内廣志、今西康博、種岡一男、滋賀県工業技術センター研究報告、2、73 (1987). 同、3、69 (1988). 同、4、91 (1989).
- (5) 大植義夫、大阪大学学位論文 (1994).
- (6) 今道高志、大植義夫、中山英明、滋賀県工業技術総合センター研究報告、11、72 (1998).
- (7) D.Birchon、Metallurgia、58、273 (1958).
- (8) 江沢隆一郎、重村貞人、山根 孝、材料、46、43 (1994).
- (9) 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（第2報）

前川 昭・坂山 邦彦
Akira Maegawa・Kunihiko Sakayama

要旨 光触媒の持つ高い酸化力と還元力を利用すれば水中の有害物質や汚染物質の分解除去が可能であり、排水処理や半導体洗浄用の超純水の製造などに光触媒を利用する可能性が期待できる。現在は、光触媒機能を持つ半導体の研究が酸化チタンを中心に行われており、実用化されたものも多いが、より以上の高機能化が求められている。そこで、本研究は光触媒半導体を水処理分野に応用すべく取り扱いやすい薄膜の作製方法を検討した。その結果、酸化チタン薄膜の作製方法により、アナターゼ結晶の析出傾向にかなりの差がでることが分かった。

1. まえがき

半導体は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。この光触媒の持つ高い酸化力と還元力を利用すれば水中の有害物質や汚染物質の分解除去が可能であり排水処理に光触媒を利用する可能性が期待できる。現在、参加チタン系光触媒を用いる、有機ハロゲン化合物、農薬、フェノール類などの有機化合物、さらには水面上の原油の分解除去などを目指して、光触媒反応の高効率化や白金などの金属添加の効果などが検討されている。

これら固-液系光触媒反応の研究の多くは、参加チタンなどの粉末状の光触媒を、懸濁した溶液を用いて行われている。しかし、実用化における最大の問題点は、いかにして触媒の分離・回収および再使用を効率よく行うかにある。1) 例えば水中で粉末を分散して使用した場合、光触媒反応後の粉末の回収などは困難である。そこで、粉末を適当な基板に担持、固定化した薄膜が光触媒として望ましいと考えられる。そこで本年度はゾル-ゲル法を用いてチタン酸化物薄膜を作製し、その薄膜の作製条件と薄膜の特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

試料の調整方法を図-1に示した。

(1) コーティング溶液の調製

原料はテトライソプロピルチタン $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ を用い、図1の方法で作製した。テトライソプロピルチタンをエタノール C_2H_5OH に 0.5 mol/l となるように溶解し、テトライソプロピルチタンに対して

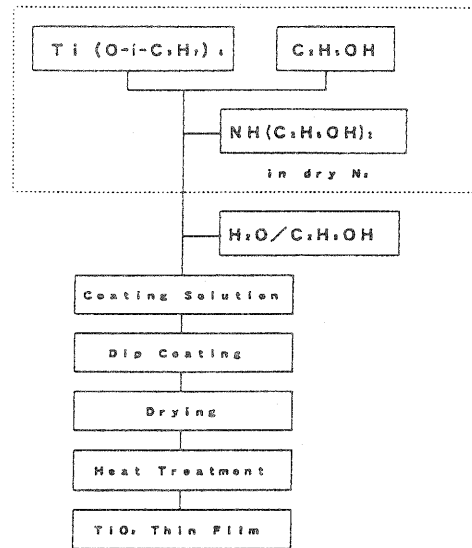


図-1. 膜試料の調整方法

モル比が1:1のジエタノールアミン $NH(C_2H_4OH)_2$ を加え混合し、テトライソプロピルチタンと等モルの水を徐々に滴下し、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。

(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、ITO基板、コーニング#7059ガラス上にコーティングした。コーティング後、基板を乾燥機を用い、 100°C で10分間乾燥した。乾燥後、電気炉中で種々の条件でコーティング膜を焼き付けた。この操作を繰り返し、コーティング試料を得た。それぞれの膜についてのコーティング数、熱処理方法を表-1に示した。

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-365）を用いて、1

* 技術第二科無機材料係

90 nm ~ 800 nm までの範囲で測定した。

表-1. 作製した膜試料のコーティング・熱処理方法

試料 No.	熱処理1回あたりのコーティング回数	熱処理		総コーティング回数
		昇温速度	保持	
1	1	(定温)	500℃ 1時間	10
2	1	10℃/min	500℃ 1時間	10
3	20	10℃/min	500℃ 300分	20
4	20	10℃/min	500℃ 300分	20
5	2	10℃/min	500℃ 30分	10
6	2	10℃/min	500℃ 30分	20
7	2	10℃/min	500℃ 30分	20
8	2	10℃/min	500℃ 30分	20
9	2	10℃/min	500℃ 30分	10

No.1~7まで、石英基板; No.8はITO基板; No.9コーニングNo.7059ガラス基板

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、RU-200B)を用いて、 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で測定した。

3. 結果および考察

3.1 作製したコーティング膜の特性の変化

測定したTiO₂膜の光吸収スペクトルを図-2~4に示した。膜No.7については熱処理2回後と10回後の光吸収スペクトルを図-2a, bに示した。膜の干渉パターンは熱処理2回の膜からみられた。膜No.3については熱処理前後の光吸収スペクトルを図-3a, bに示した。熱処理前は干渉パターンはみられず、膜表面の白濁のために透過率も悪くなっていた。熱処理後は282nmにブロードな吸収があった。同じコーティング条件の膜No.4についても同様の結果であった。このため、コーティングだけ回数を重ねる方法では、透明な膜が得られないものと考えられる。また、ITO基板にコーティングした膜No.8、コーニング#7059基板にコーティングした膜No.9の光吸収スペクトルを図-4a, bに示した。これらのスペクトルについても他の試料と同様の干渉パターンがみられた。

次に測定したTiO₂膜のX線回折の結果を図5~7に示した。10回のコーティング膜No.1, 2, 5のX線回折パターンを図-5に比較して示した。また、膜No.2については

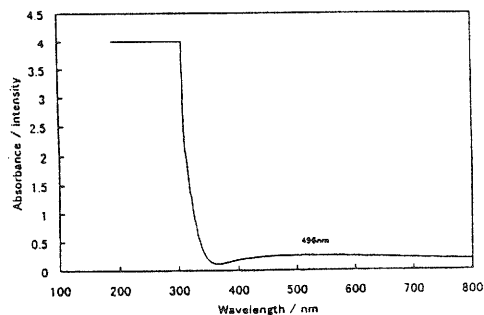


図-2 a. 膜No.7(熱処理2回後)の光吸収スペクトル

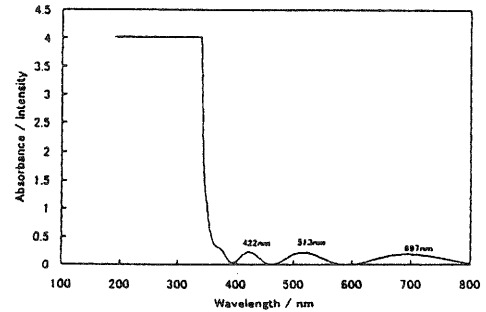


図-2 b. 膜No.7(熱処理10回後)の光吸収スペクトル

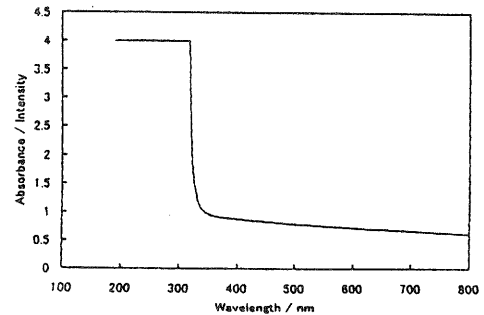


図-3 a. 膜No.3(熱処理前)の光吸収スペクトル

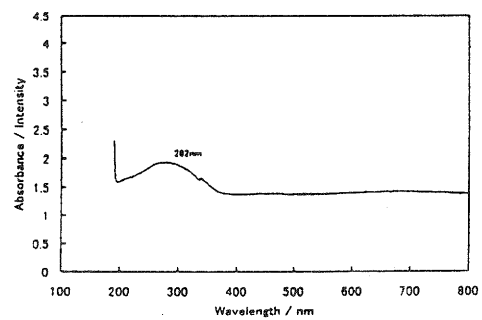


図-3 b. 膜No.3(熱処理後)の光吸収スペクトル

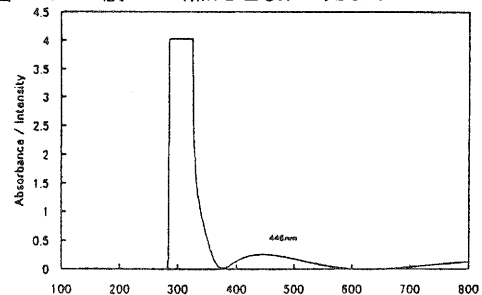


図-4 a. 膜No.8の光吸収スペクトル

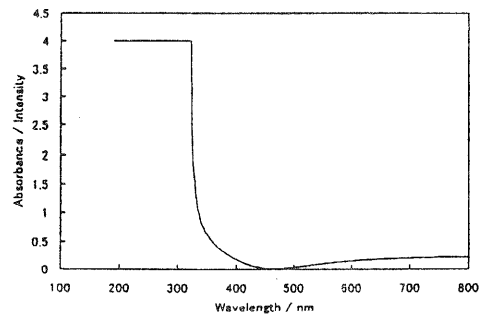


図-4 b. 膜No.9の光吸収スペクトル

コーティング・熱処理6回のもの測定結果も併せて示した。同じコーティング10回の膜でもコーティング1回ごとに熱処理を行った膜No. 1, 2にはアナターゼのピークがみられたが、コーティング2回ごとの熱処理膜ではピークはみられなかった。また、膜No. 2のコーティング・熱処理6回の膜にもアナターゼが析出しており、コーティング膜の積層操作の過程でアナターゼが析出することが分かった。

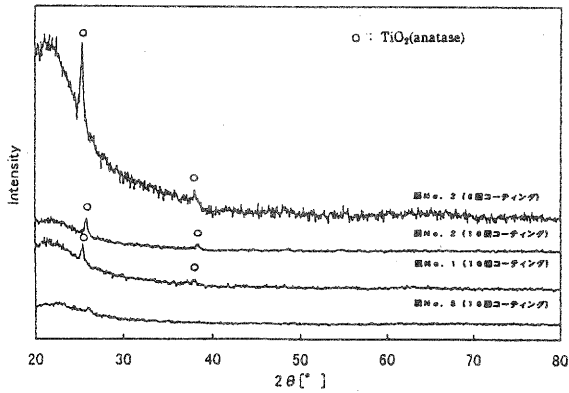


図-4. 膜試料No. 1, 2, 5のX線回折パターン

次に、昇温の影響を検討した。500℃の定温炉中に入れ加熱処理をした膜No. 1と昇温で加熱し500℃で熱処理した膜No. 2では、ともにアナターゼのピークがみられ、差がみられなかった。今回は500℃で熱処理したためにアナターゼのみのピークしか確認できなかったが、500℃での熱処理では時間のかかる昇温でなくても定温の熱処理で十分であると考えられる。

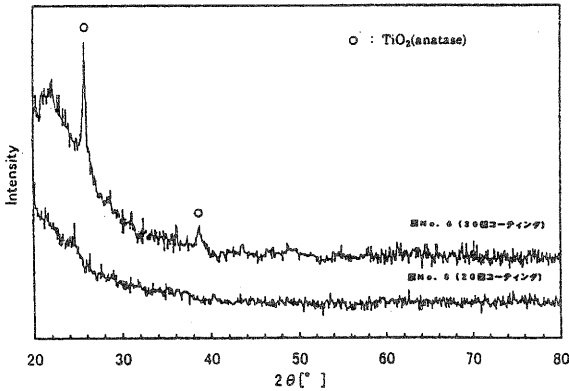


図-5. 膜試料No. 6, 8のX線回折パターン

次に、基板の違いによる影響を検討した。同じ熱処理条件のITO基板No. 8とコーニング#7059基板No. 9および石英基板No. 6を比較した。その結果を図-6, 7に示した。同じ条件でも石英基板No. 6にアナターゼが

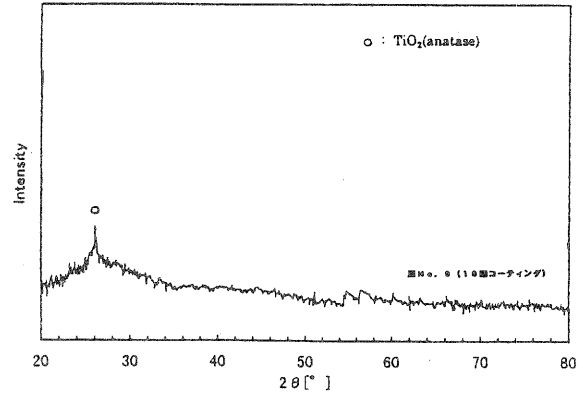


図-4. 膜試料No. 9のX線回折パターン

析出したのに対して、ITO基板No. 8には結晶のピークが見られなかったし、コーニング#7059基板No. 9には、わずかに結晶のピークが見られたにすぎなかった。これは、基板の違いにより薄膜試料の結晶化に影響を与えるものと考えられる。

4. まとめ

1. 500℃までの熱処理では、時間のかかる昇温でなくても定温の熱処理で十分であると考えられる。

2. 基板の違いにより薄膜試料の結晶化に影響を与えるものと考えられる。

5. 参考文献

1) 市原祐一他, 機能材料, 16 (1995) 12-21

6. おわりに

本研究は、研究の一部を立命館大学工学部化学科小島助教授に委託して平成9年度より、3ヶ年計画で実施している。

カーボンブラックによるポリエチレン樹脂の導電性付与に関する研究

那須 喜一

Yoshikazu Nasu

カーボンブラックをポリエチレン樹脂に溶剤中で混合する事で、均一な混合を行い、導電性を付与したポリエチレン樹脂を作製した。カーボンブラックの添加量により導電性が急激に変化するパーコレーションの確認と、この樹脂の応力や温度による導電性の変化について検討を行い、樹脂材料の高機能化の手法について検討を行った。

1 まえがき

現在の生活に必要な不可欠となっている、汎用樹脂、エンジニアリングプラスチックなどは用途が増え続けている。汎用材料は、海外メーカーとの価格競争も厳しいものがあるが、いずれは、エンジニアリングプラスチックも同じような状況を迎える可能性もある。ただ樹脂を使うだけでなく、より多機能な材料としていく事が必要になるものと考えられる。現在の高分子材料については、導電性高分子などを始め機能性の高いものが開発されている。けれども構造材への利用などを考えたときには、その耐久性や劣化の程度を調べるには、目視などの検査や種々の機器や人手を使つての検査を必要とする。もし材料自体がセンシング機能を持ち、自己の状態を外部に知らせることが出来れば、沢山のセンサーを材料に取り付けなくても、コンピュータなどによる自己診断が可能になる。このような材料はインテリジェント材料、スマート材料などと呼ばれる新しい材料の一つとして、今後重要になるものと考えられる。このような材料が必要であるとは、すでに提唱されているが、現在までに、高分子関係での、この分野の報告は少ないように思われる。応力と導電性などについても一部検討されている⁽¹⁾ようだが、多くは材料の変化と導電性の検討を中心とした報告であり⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾、他の刺激などとの関係に注目している報告は、意外に少ない。この報告では、このようなインテリジェント材料、スマート材料を開発する第一歩として、安価でよく利用される材料を利用した自己検知機能を実現するための基礎研究として行った結果を報告する。

2 実験

2.1 材料

使用した樹脂は、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(以下 LLDPE と略す)：宇部興産のユメリット 2515HF を用いた。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。添加剤には、カーボンブラック(以下 CB と略す)を用いた。成形の際にはポリイミドフィルム、カプトン 200H (25 μ m : 東レ・デュボン社)を用いた。

2.2 樹脂のカーボンブラックとの複合化

樹脂の複合化には、LLDPE とカーボンブラックを所定の割合で合計重量 20 g をセパラブルフラスコに入れ、デカヒドロナフタレンを 180 g 入れ、100℃、1 時間、溶解のためモーターで攪拌する。これを、放冷後、アセトン 180 g を加え、さらに 30 分攪拌した後、分離した溶媒を減圧濾過で取り除いた。樹脂分は、残っている溶媒を取り除くため、80℃、1 2 時間、真空乾燥した。

2.3 試験片

複合化した粉状の樹脂を扱いやすいようにポリイミドフィルムで作った袋に入れ、これを減圧可能にしたポリイミドの袋に入れた。空気の混入を避けるために、外側の袋を真空ポンプで減圧し、ホットプレスで 160℃、15 分間、加熱、圧縮し板状に成形した。板厚を揃えるため、この成型物をさらに金属製の 2 mm のスパーサーを用いて 30 mm \times 200 \times 2 mm に成形した。この板をプレスで、JISK7113 プラスチックの引張試験方法のダンベル型 2 号試験片(平行部の幅 6mm、同長さ 33mm)の打ち抜き刃でプレスによる打ち抜きを行った。

2.4 抵抗率の測定

抵抗率の測定は粘着剤にも導電性がある銅箔粘着テープを 2.3 で作製したダンベル片の中央平行部に 25mm の間隔を開けて貼り、そのテープにリード線をはんだ付けしたもの(図 1)を用いた。2 端子法で、横河電機デジタルマルチメータ MODEL2501A を用いて測定した。また、導電率の小さいものについては K6911 熱硬化性プラスチック一般試験方法 5.13 の抵抗率の測定から求めた。

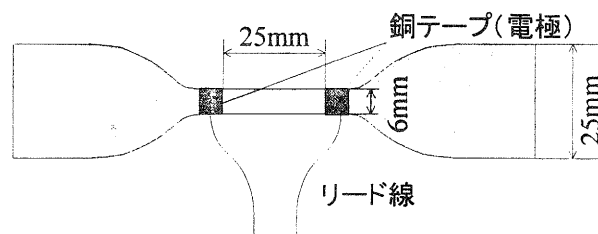


図 1. 抵抗率測定用ダンベル試験片

2.5 引張荷重下での導電率測定

インストロン社製 Model4206 万能材料試験機を使用して、2.3 および 2.4 で作製したダンベル試験片をチャックにはさんだ状態で導電率の測定を行った。

3 結果および考察

3.1 CB添加量と伝導率

導電性のある CB を添加することにより、LLDPE の抵抗値が下がる事は想像がつくが、実際には図 2 に示すように、抵抗値はある一定の添加量になると、急激に変化する現象が起こる。この事はどのような樹脂にも一般的に起こる現象であり、パーコレーションと呼ばれる現象として知られており、臨界体積分率はパーコレーションスレッシュホールドと呼ばれている。この現象は、絶縁体のマトリックス内で分散していた粒子が集まり導体回路を形成するために起こるとされており、この時のしきい値は CB の種類や高分子マトリックス、成形温度・時間によって異なり、粒子表面とマトリックスとの親和性が大きく影響する現象であることが報告されている。この LLDPE と CB の場合は、重量比で 10 ~ 20% の間で、急激に抵抗値が下がっており、CB 重量比をさらに細かく変化させることにより、パーコレーションスレッシュホールドを求める事が出来ると考えられる。パーコレーションスレッシュホールドでは抵抗値がマトリックス樹脂の小さな変化を敏感に抵抗値の変化へと反映することが考えられるため、この付近の割合で配合した樹脂が用意にセンサー材料などに利用できる可能性もあるものと考えられる。けれども、この報告は、予備試験の段階であるので、まず容易に抵抗値の測定が出来る重量比 20% 以上の配合についても、以下に検討を行った。

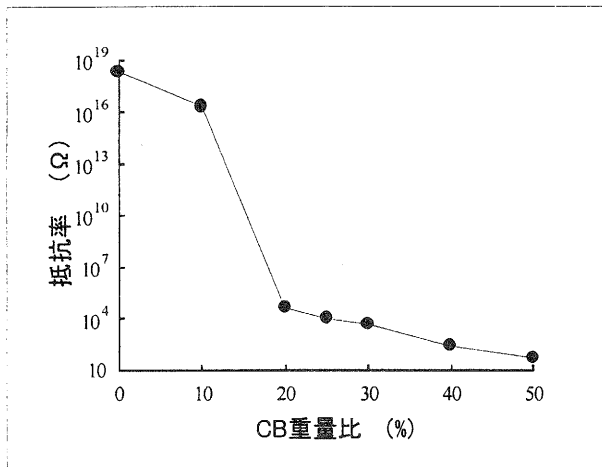


図 2. LLDPE の CB 添加による抵抗率の変化

3.2 温度と抵抗値

一般の物質は温度が高くなると、抵抗値は低くなる。この事は LLDPE と CB の複合系においても同じである

ようである。図 3 に示すように、全体としては一定の割合で変化するのではなく、低温での抵抗値は安定しているのに対して、高温での抵抗値はかなり不安定な挙動をしている。40℃以上では抵抗の変動が大きくなっており、特に CB20% のものは抵抗値が大きく変化しており、パーコレーションスレッシュホールド付近であることによる効果ではないかと推測される。ただし、その他の重量比のものは、不安定な変化をしており、この要因はいくつか考えられるが、試料自体の不均一性に加えて、電極自体の変化など測定法の問題もありえると考えられる。

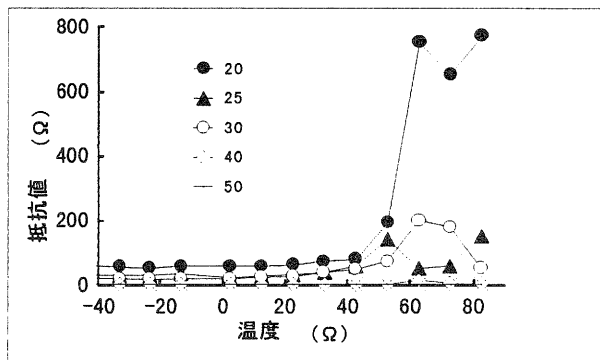


図 3. CB の添加量の異なる LLDPE の温度変化と抵抗値の関係

3.3 荷重と抵抗値

引張り荷重と抵抗値の関係について測定した結果を図 4 に示す。CB 添加量の大きい試料は抵抗値が低い範囲を推移したが、CB 重量比 25% と 20% のものは大きな抵抗値の変化を示した。特に 20% のものは測定器では測定できない範囲まで抵抗値が変化した。ここでもパーコレーションスレッシュホールド付近の試料が、大きな変化を示すことが、確認できた。今回の試料は、まだパーコレーションスレッシュホールド付近の試料に注目して測定をしたわけではなく、測定範囲の広いものになったが、CB% を細かく変化させることにより、抵抗値の変化する荷重範囲を選ぶことが可能になる可能性もある。

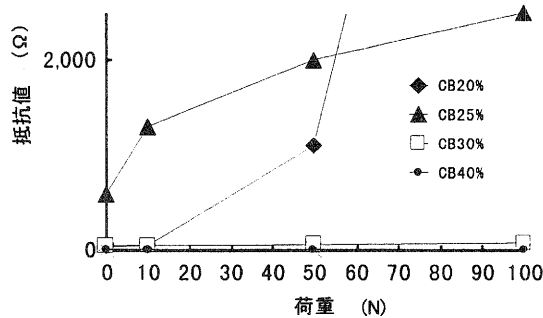


図 4. CB の添加量の異なる LLDPE の荷重と抵抗値の関係

4 まとめ

パーコレーションスレッシュールド（臨界体積分率）付近の CB 配合量の試料は、温度変化や負荷応力などの刺激に対して、大きな電気抵抗の変化を伴うことが確認できた。

これは、センサー材料など多くの応用が考えられ、今後これに向けた、より細かな測定を通して、利用方法の検討をしていく予定である。

文 献

- (1)片山誠二, 高分子論文集, Vol.46, No.11 (693-701, 1989)
- (2)住田雅夫, 表面, Vol.31, No.7 (558-566, 1993)
- (3)住田雅夫, 高分子論文集, Vol.40, No.4, (203-210, 1983)
- (4)水野善久, 化学工学論文集, Vol.18, No.1 (58-65, 1992)

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 — 高圧による影響を探るための酵素・基質複合体モデルの作成 —

白井伸明*・松本 正**

Nobuaki Shirai・Tadashi Matumoto

要 旨 高静水圧下でマルトオリゴ糖およびアミロースをブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)により加水分解すると、圧力の増加にともない生成物組成が変化するという現象を見いだした。さらに、平成7～8年度の研究では、実験結果を酵素と基質の結合様式が異なる複合体間の平衡反応式にあてはめ、いくつかの酵素・基質複合体間の水と体積差を算出した。圧力によって酵素反応をコントロールし、求める生成物を効率よく生産する技術を実用的なものとするためには、圧力が与える影響をシュミレーションにより予想し、試験研究にかかる時間を短縮することが望まれる。そこで、実験結果をコンピューター上で考察することを目的に、X線結晶解析により明らかにされている PPA の立体構造を用いて、マルトオリゴ糖を基質とした酵素・基質複合体モデルを作成した。

1 はじめに

我々の身の回りの様々な物質が酵素反応により大量に生産されている。例えば、飲料の甘みとなるシロップ、整腸作用などを付与した機能性食品に使用されるオリゴ糖の多くは、酵素反応により生産されている。他にも、医薬品の一部や研究用の重要な試薬の製造にも酵素の利用が見られ、より高い機能を持った物質の生産に利用されつつある。酵素反応であれ何であれ、新しい機能を持った素材を製造するには、目的とする物質の生成収率を高めることが実用化のカギとなる。また、製造する素材が食品や医薬品に利用される場合には、反応系に化学薬剤を添加するよりも温度や圧力といった物理的な因子によって反応をコントロールする方が、安全性の高さや反応後に添加物の分離操作に要するコストの面から有利となる。

これまでアミロースを分解し短鎖オリゴ糖を生ずるアミラーゼを用いて研究を行ってきた。ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)を静水圧下でアミロースおよびマルトヘキサオース(G6)とマルトペンタオース(G5)に反応させると、圧力により生成物組成が変化するという興味深い現象について詳しく報告してきた^{1)~4)}。

更に昨年までの研究では、この実験結果を反応速度式に当てはめて理論的に解析し、なぜ圧力により酵素反応生成物の割合が変化するか検討した。結果、酵素による切断反応の直前に基質であるアミロース⁵⁾あるいはオリゴ糖^{5,6)}のどの位置に結合しているかによって複合体の

水と体積が数 cm^3/mol 異なることを明らかにした。結合サブサイトと基質の結合の位置関係により水と体積が小さくなる結合型から起こる反応が、高圧になるにつれ有利になることが圧力による組成変化の原因であると結論づけられた。

産業への応用を考えると、圧力が酵素反応に影響を与えるか否かを明らかにすることにより、新規オリゴ糖など機能性素材の開発の成否や生産工程の設計に有益な情報を提供していく必要がある。現在、様々な酵素やタンパク質の立体構造が明らかになり、その成果はデータベース化されている。これらを利用してコンピューター上でのシュミレーションにより圧力の影響を予想できれば、産業用の強力なツールとなる。

そこで、今回はこれまでの実験結果を説明するためにモデルを作成した。PPA の立体構造はタンパク質構造データベース(PDB: Brookhaven Protein Data Bank, <http://pdbovs.sdsc.edu/>)に登録されているので、G6の加水分解反応の切断位置が異なる二つの結合様式について、3次元モデルが作成できる。X線結晶解析により明らかにされている酵素の構造にオリゴ糖を当てはめ、熱力学的な計算により予想される位置関係を示す構造モデル得たので報告する。

2 材料と方法

2.1 材料

酵素 PPA の構造は 2.1 Å の分解能で Quian らが X 線結晶解析により決定したもの (IPPI) を用いた⁷⁾。この構造には結合ポケットに基質アナログである acarbose が存在する。基質 G6 の基本構造は以下のように作成した。

* 技術第2科 有機材料係

** 滋賀県 商工労働部 新産業振興課

まず、結合サイト内の acarbose の両端の2グルコース分の構造をそのままに、中央部分のみをグルコースと置き換えマルトペンタオース (G5) を作成した。次に、還元端側あるいは、非還元端側のいずれかに acarbose のグルコース単位分を取り出し付加した。

2.2 エネルギー計算

計算と画像の表示は全て、シリコングラフィックス社製の σ_2 を用いた。エネルギーの計算は、モレキュラーシミュレーション社の Insight II 97.0 と Discover 2/3 により行った。これにはいくつかの構造作成支援のためのモジュールプログラムを持つ。エネルギー計算のためのフォースフィールドは cvff を選択した。酵素と基質の両分子内での部分チャージは、pH7 を環境とし上記プログラム内に用意された値を用いた。全ての計算は、結合水・自由水とも省いた真空中で行った。

2.3 複合体構造の作成

酵素・基質複合体の構造はこれまでの実験および解析の結果を参考に二つのモデルを想定した。つまり、5つのサブサイトから非還元末端側にグルコースがはみ出した ES1 と、還元末端側がはみ出した ES2 である (Fig 1)。

酵素の構造は、計算時間を短縮するためおよび作られるモデルの比較を容易にするために水素以外の原子の位置を固定した。よって、複合体の構造モデルの作成に必要な作業は以下に示すよう非常に簡便となった。

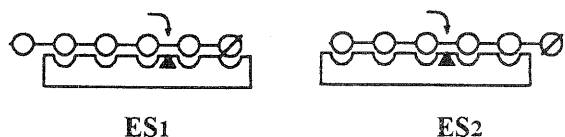


Fig. 1 ブタ膵臓 α -アミラーゼ (PPA) とマルトヘキサオース (G6) の複合体の模式図 ○ は還元末端

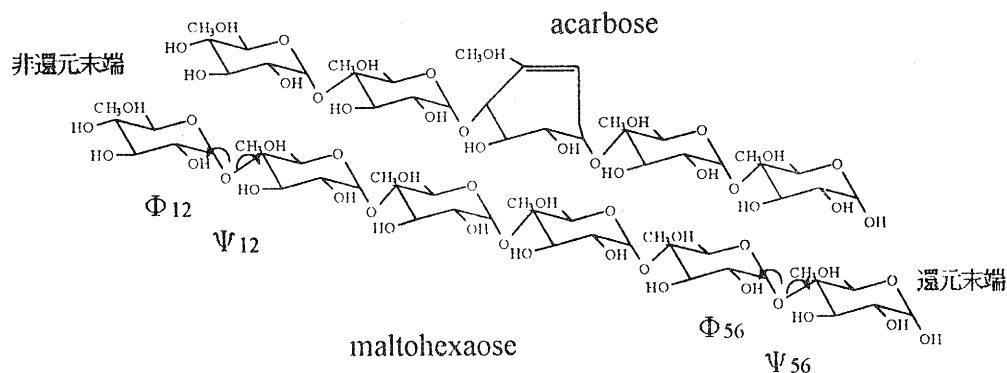


Fig. 2. acarbose と maltotriose の模式的な構造 PPA の X線結晶解析にインヒビターとして使用された acarbose と基質G6の構造の違いを示した。複合体のモデル作成において可変であるのは、トーシオン角 (Φ と Ψ) である。ES1 では Φ_{12} と Ψ_{12} 、ES2 では Φ_{56} と Ψ_{56} を決定する必要がある。

①基質の置き換え



②結合ポケット部の切り出し



③グルコース部のトーシオン角を回転



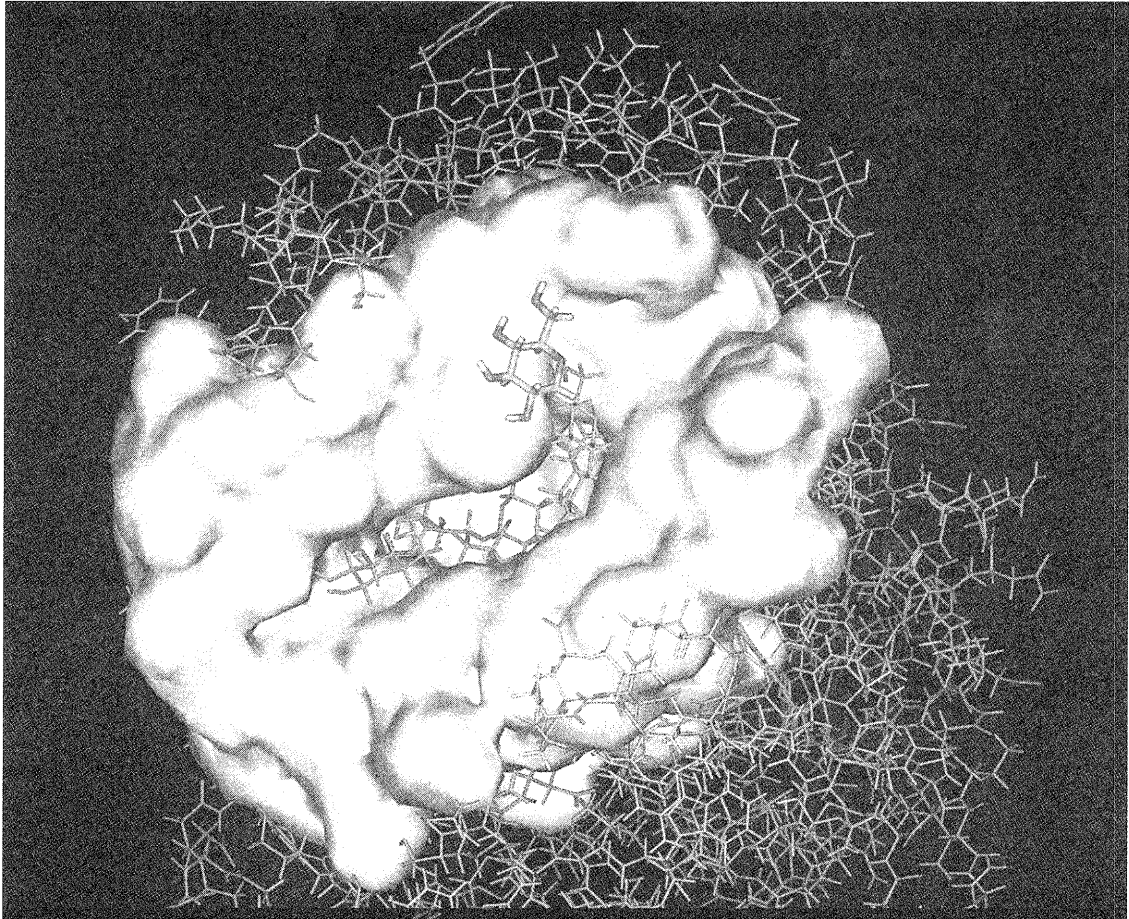
④水素の位置決定

①X線結晶解析により求められた PPA の構造には水素原子が含まれないので付加し、水素のみを動かしてポテンシャルエネルギーが低くなるようミニマイゼーションを実行した。これをモデル作成の原型とした。次にインヒビター acarbose を基質 G6 と置き換えた。この際、結合サブサイトから飛び出した部分のグルコースの ϕ -結合についてのトーシオン角 (Φ と Ψ , Fig 2) のみが可変部位となる。

② Φ と Ψ を回転した場合、酵素部分とぶつかるため空間的に存在し得ないものと、空間的に存在可能な多くの構造が発生する。この中で、最も妥当な構造を選択するためには、複合体のポテンシャルエネルギーを計算すればよい。計算時間を短縮するために、酵素からサブサイト付近を切り出した。acarbose の両端にグルコースを付加したものから半径 9 Å 以内の空間に 1 つでも分子が存在するアミノ酸残基を対象とした。(Fig 3 の表面表示された部分)

③サブサイトから飛び出したグルコースの位置を決定するため Φ と Ψ を回転し、発生する構造のポテンシャルエネルギーを計算した。初回は Φ と Ψ を 10° 毎に回転させ、空間的な衝突が無く、かつ比較的ポテンシャルエネルギーが低いものを選択した。次に、この時の Φ と Ψ の角度を中心に 1° 毎に回転させ、エネルギーを計算した。

A



B

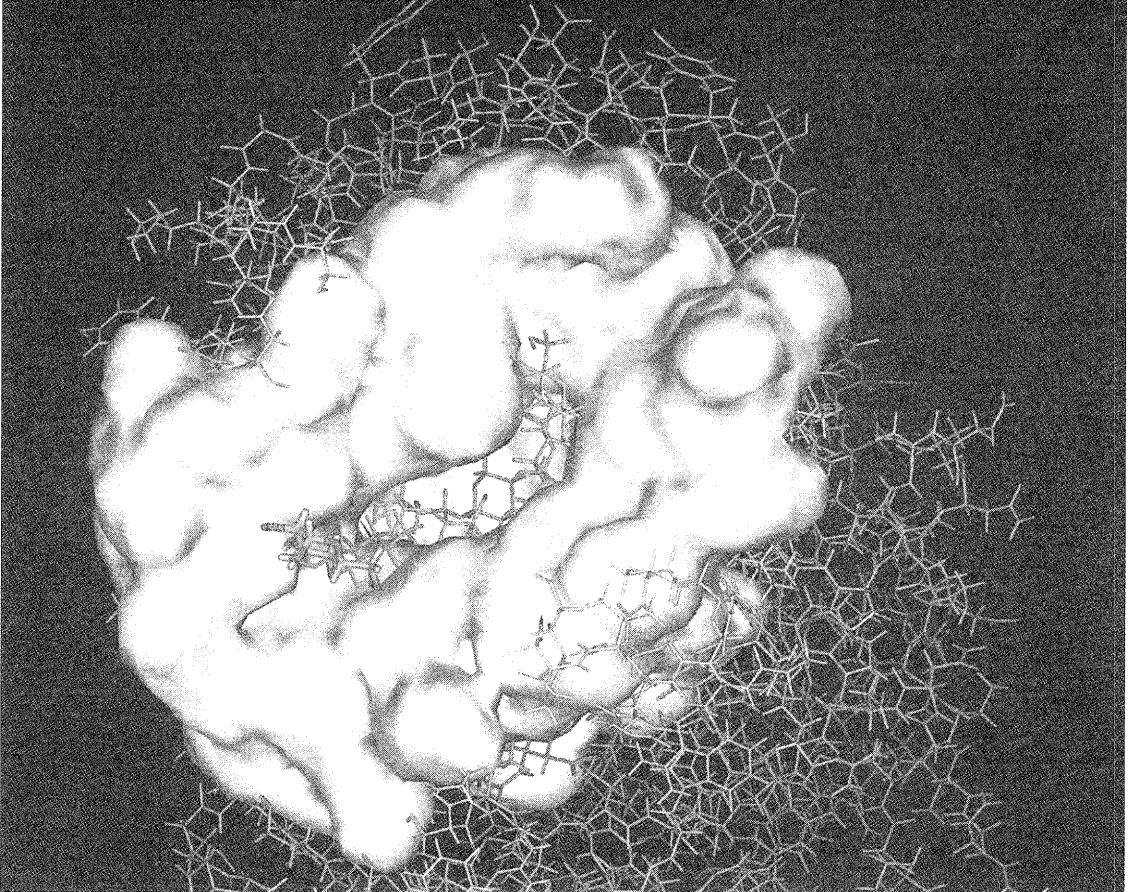


Fig. 3. ES1 と ES2 の複合体構造モデル ES1(A)と ES2(B)ともに結合ポケットに入らない部分は”飛び出した”位置にある。モデル作成のため使用した結合ポケット部分の原子より 1 Å を表面表示した。

④グルコースを付加したので、再度、水素原子のみを可変としてポテンシャルエネルギーが低くなるようミニマイゼーションを実行し、構造を決定した。

3 結果と考察

当初、酵素全体を用いて作業を行ったが、トーション角 Φ と Ψ の一方を変えた構造を発生させ、エネルギー計算を行う度に約4分～6分を要し、空間的な衝突がないおよその位置を求めるだけに140時間を要することが分かった。また、適当な構造を選ぶために得られた全ての結果を扱うには、使用した計算機の能力が不十分であった。よって、サブサイト部分を切り出して作業を行う上記の方針を取らざるを得なかった。

グルコース部のトーション角を回転した際の各構造ごとのポテンシャルエネルギーは、 10° 毎の粗い検討を行ったときと 1° 毎の詳細な検討を行ったときのどちらにも周期性があることが分かった。ES1を例に取ると、 Φ_{12} を 100° にしたとき Ψ_{12} は約 90° を中心にポテンシャルエネルギーが低くなる。次に Φ_{12} を前後 10° 回転した時にもやはり Ψ_{12} が約 90° の時を中心にエネルギーが低くなる。このことは、一見、粗すぎるとも思える 10° 単位で行った操作が、空間的にぶつかりが無くエネルギー的にも適当な候補を探すためには適切であったことを意味している。

二つの結合様式について得られた複合体の構造は、PPAの中に戻してFig 3に示した。作業のために使用した部分は各原子から 1 \AA の距離を面として図の中で表わし、結合ポケットに基質が入り込んでいる様子を分かり易くした。サブサイトに入らないグルコース単位部分が位置を決定した部分であるが、これに注目すると、ES1とES2ともに酵素との相互作用は少なく、“飛び出した”状態にあることが分かる。

実験より、PPAとG6の複合体は高圧下ではES2が有利になることが分かっているが、その理由はサブサイトからはみ出したグルコース部分はES2の場合には、PPAの238番目のグリシンと水素結合を作ることによって酵素に近い位置に束縛されていると予想していた。これは、acarboseの末端からグルコース1つ分の距離で水素結合を作りそうな位置にあり、圧力により強まる水素結合が余分に存在すると系のエネルギーは高圧下で有利になるため、実験結果の説明が容易でとなる。しかし、モデルではPPAの238番目のグリシンと水素結合を作っていない。水素結合のエネルギーは～数k cal/mol程度であることから、得られたモデルのポテンシャルエ

ネルギーより数十k cal/mol エネルギーが高い場合を検討しても、PPA 238番目のグリシンとの水素結合は形成されにくいことが判明した。ここで、水素結合の有無の判定は水素を挟んで距離が 3 \AA を限度とした。

本研究により作成された酵素PPAと基質G6の複合体モデルは、作業の簡便さ、計算機の能力などを考慮し、非常に単純な条件設定を行った。そのため最終的に得られる2つの構造が比較しやすいとの利点もあるが、現実を反映しているかについて更に検討の余地が残っている。また、X線結晶解析による構造決定が困難な高圧条件下でのモデル作成が望まれる。

4 おわりに

近い将来、様々な機能性食品や医薬品に高性能オリゴ糖類が利用されると予想され、比較的付加価値の高い材料となるであろう。産業として生産が可能であるかは、効率と安全性の高い生産方式が得られるかに左右される。そこで、圧力による酵素反応の調節を目指した研究を行ってきたが、高圧下での実験には煩雑な操作が多く困難がともなう。計算機の中で圧力による影響を予想することが望まれるが、今回、計算機内に酵素・基質複体のモデルを作成し、目で見て圧力の影響を検討できることが分かった。今後は水分子や圧力を考慮したモデルの作成が必要となる。

謝辞

本研究において酵素反応についての反応式の組立・解析について立命館大学理工学部長 谷口吉弘教授よりご指導をいただきました。また、分子立体構造の組立について京都大学食糧科学研究所 三上文三助教授より多大なご助言をいただきました。ここに深謝の意を表します。

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) 松本 正 (1996) 滋賀県工業技術センター研究報告, 11, 59
- 5) Tadashi Matsumoto, Syoichi Makimoto, and Yoshihiro Taniguchi (1997) J. Agricultural and Food Chemistry **45**, 3431-3436
- 6) Tadashi Matsumoto, Syoishi Makimoto, Yoshihiro Taniguchi (1997) Biochimica et Biophysica Acta **1343**, 243-250
- 7) Qian M., Haser R, Buisson G, Duee E., and Payan F. (1994) Biochemistry **33**, 6284-6294

高齢者住宅における快適性の考察

山下 誠児*
Seiji Yamashita

要旨 バリアフリーという言葉が世間一般に浸透するにつれ、福祉に関する感心が高まっている。滋賀県には、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が全国13ヶ所に建設したウェルフェアテクノハウス（WTH）の1つがあり、そこでは5つの研究会（エネルギー合理化研究WG、用具センター活用研究WG、加齢研究WG、移動・移乗研究WG、和室研究WG）が組織され、それぞれにおいて研究が行われている。そこをモデルとして、より快適な住空間を作り上げるため、住宅部品（今回は電灯や自動ドアのスイッチ類）の使い勝手などを考察し、選定にあたっての注意点をまとめた。

1 まえがき

WTHでは、21世紀の高齢化社会で快適かつ安心した生活をおくるため、日本住宅のよさを活かした福祉住宅のあり方について研究中である。私自身もこの5研究会のひとつに参加、協力している。今回、これら研究会のテーマとは別の課題を設定した。

日常生活で1日1回は触れるであろうスイッチについて、設置場所などによる使い勝手などについて考察し、スイッチ選定の注意点をまとめた。

バリアフリーやユニバーサルデザインというものが浸透しつつある今日、ここで述べる内容も一般の常識となるべきものだと考える。

2 各種スイッチの分類

WTHは2階建てであるが、2階はWTH研究会の研究室になっているため調査対象から外した。1階部分だけで以下の20種類のスイッチを確認できた。

- A. スイッチA（13個）
- B. スイッチB（3個）
- C. 両戸シャッター開閉スイッチ（4個）
- D. ブラインド開閉スイッチ（2個）
- E. 全消灯スイッチ（2個）
- F. アンビエンスコントローラー（1個）
- G. エレベータ呼出しスイッチ（4個）
- H. 緊急呼出しスイッチ（3個）
- I. 自動ドア開閉スイッチ（2個）
- J. タッチ式自動ドア開閉スイッチ（1個）
- K. 熱感知による自動ドア開閉スイッチ（1個）
- L. 蓄熱装置コントローラ（1個）
- M. 物干ユニット昇降スイッチ（1個）
- N. 吹抜ホール灯昇降スイッチ（1個）
- O. 床暖房コントローラ（1個）
- P. エアコン用リモコンA（5個）
- Q. エアコン用リモコンB（1個）
- R. ドア開閉用リモコン（2個）

- S. 物干乾燥装置リモコン（1個）
- T. 車椅子用リフト昇降機スイッチ（2個）

これら20種類のスイッチは次のように分類した。（表1を参照）

- 1. 照明点灯用スイッチ（17個）
- 2. ドア開閉スイッチ（8個）
- 3. シャッターおよびカーテンの開閉スイッチ（6個）
- 4. 空調スイッチ（8個）
- 5. エレベーター、昇降機スイッチ（6個）
- 6. その他（6個）

3 スイッチの位置（改良点）

このWTHは家族の中に車椅子を使用する高齢者（障害者）がいる設定で設計されている。しかし、高齢者（障害者）の生活シーンや車椅子で移動する場合の道程を考えると、スイッチの取付け位置に改良点が浮かび上がる。図2にA～T20種類あったスイッチの設置位置を示す。（図2を参考）

（a）介護用ベッドのある部屋

スイッチ群aはベッドに寝たまま操作できるように配慮されているようであるが、壁に取付けてあるので手の届かないところがある。ベッド左のスペースも狭く、車椅子を使用したとき出入りが困難である。車椅子生活者および介護者ともに部屋の中央を移動することが多いので、ベッドの左ではなく右側に取付けるべきである。

（b）リビング、ソファ横のスイッチ

車椅子ではスイッチに近づくことができない。ソファを移動して車椅子でも近付けるようにする。

（c）リビング、人口横のスイッチ

リビングから玄関ホールへ車椅子で移動するとき、熱感知スイッチで扉を開く。扉への近づき方はほとんどが左からなので、右側でなく左側に設置したい。

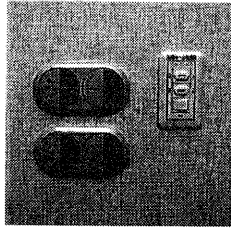
（d）洗面所のスイッチ

狭い空間内のスイッチが別々の箇所に設置されている。物干ユニットと物干乾燥装置のスイッチは1箇所に

まとめると操作性がよくなると思われる。

(e) 玄関ホールのスイッチ類

洗面所のスイッチとは反対に6つのスイッチが1箇所に集まっている。(右写真)スイッチそれぞれに作動場所を明記してあるが慣れるまでは分かりにくい。



以上の5つが改良点として見つけた。逆に工夫してある所としては図2(f)で、図1に表す。和室はリビングより床が40cm高い。そこにあるスイッチはリビングからだと車椅子で、和室では座って丁度よい高さになっている。

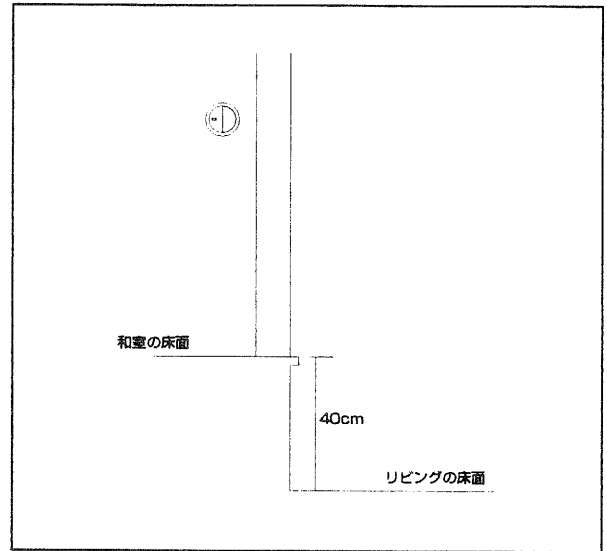


図1. リビングと和室の段差

4 各種スイッチの統一

前にスイッチを6つに分類した。その中の照明用スイッチは、軽くプッシュするとオンオフができ、プッシュ面の大きい丸型で統一してある。操作する人にとっ



図2. スイッチ設置場所 (WTH 1階平面図)

ては丸いスイッチを見れば照明用スイッチだと判断でき、操作も簡単なので適切な配慮が施してある。しかし、扉開閉スイッチは3箇所の扉に4種類のスイッチが使われており（実験住宅のため敢えて使用したと思われる。）、図2のRはワイヤレススイッチであるが、常時持っていることもできないので結局ホルダーに差してある。これでは操作性が悪いので、操作性の良い熱線スイッチ（K）に統一するべきだと考えられる。

表1の20種類のスイッチは種類が多すぎ、高齢で住居を建替えた場合、操作等になれるまで時間を要することがある。だから、特に必要と思われないスイッチDEFを排除し、スイッチABを統一、スイッチIJKRを統一、PQを統一してスイッチの種類を極力減らすことが必要である。

5 注意点










以上のことから福祉住宅のスイッチ類には次のことを

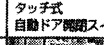


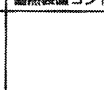







注意すべきである。

1. そこに生活する人のシーンや動線をあらかじめ考慮にいれ、設置位置を検討する。
2. スwitchのワイヤレス化（ワイヤレスリモコン）は時として不便さを招くことがある。
3. スwitchの大きさ、形、色、オンオフの操作方法（プッシュ、プル、ダイヤル式）を統一した選定を行い、一目でどの種類か判断できるようにする。
4. 特殊装置のスイッチを除くとして、スイッチは種類を少なくし、操作性の良いものを選択する。
5. 1箇所に多くのスイッチが集中し、作動場所が不明瞭になる場合は、文字表示のできるスイッチを選択するなどの方法で、どのスイッチがどれと対応しているかすぐに分かるようにする。また、文字の色など見やすいものにする。

これらを考慮した選定・設置を行えば、より快適な生活環境になると考えられる。

表1. WTH1階のスイッチ

	照明	ドア開閉	シャッター開閉	空調スイッチ	エレベーター等	その他
A		11	2			
B		3				
C			4			
D			2			
E		2				
F		1				
G					4	
H						3
I		2				

J		1				
K		1				
L				1		
M						1
N						1
O				1		
P					1	
Q					5	
R		2				
S						1
T					2	
合計		17	8	6	8	6

環境汚染物質計測用セラミックス薄膜センサに関する調査（研究）

坂山 邦彦*
Kunihiko Sakayama

要 旨 近年、環境問題が大きく取りだたされている中、環境モニタリングの必要性も重視さえるようになってきている。本調査においては、大気汚染物質（NO_x、SO_x、CO₂等）と水質汚染物質（富栄養化関連等）に着目し、より簡単に、連続的におこなえるセンサを開発することを目的とする。本年度は環境モニタリングの現状を把握し、多くの問題点を解決していくために調査研究をおこなった。その結果、薄膜半導体センサとバイオセンサが有望だと考えられる。

1 まえがき

滋賀県は「近畿の水瓶」と呼ばれている琵琶湖を抱えており、その水質には多くの関心が寄せられており、先進的な施策も講じられている。しかしながら、水質は良くなってきているとは言い難いのが現状で、農薬や有機塩素溶剤等の環境汚染も指摘されている。また、大気環境についても、車の排気ガスや工場の排ガスなどのNO_x、SO_xなどによる汚染の問題があり、一時の急激な改善状況から、横這い傾向を示している。このような状況の中、環境モニタリングの必要性が大きくなってきている。

様々な種類のセンサが研究されている中、刻々と変化する自然環境を把握するには、現場での連続測定が可能なセンサが必要であり、性能が良く、耐久性に優れたセンサを用いることが要求される。しかし、その数も少なく、実用上の問題点も多いのが現状である。そこで、本研究では、センサの小型化、迅速測定、連続測定、耐久性や汚染物質の選択性などの従来のセンサが抱えている問題点を考慮して、新しい環境センサを開発することを目的とする。

本年度は、センサの技術を把握し、大気汚染ガス、特にNO_xやSO_xなどの計測と、水質汚染物質、特にリン、窒素などの計測を対象に調査研究をおこなった。

2 センサの種類

現在、すでに多くのセンサが実用化されているが、環境計測用センサとしては、薄膜半導体センサ、表面弾性波センサ、光ファイバーセンサ、赤外吸収センサやバイオセンサなどが考えられる。

大気計測用のセンサとしては、表1に示すようにガス種によって、適当な検知方法がある。中でも半導体法を利用したガス漏れ警報器や接触燃焼法を利用した可燃性ガス検出器は古くから用いられている。また、表2に示すようにそれぞれの検知方法には特徴があり、環境モニタリングを考えた場合、感度、簡易度やサンプリングシステムの必要性などを考慮すると半導体式か接触燃焼法が適していると考えられる。しかしながら、これらの検知方法は表面に吸着するガス種による影響が大きいいため、ガス種に対する選択性を向上することが大きな開発テーマとなる。

表1. 主なガス検知方法

検知方法	ガスの種類												
	NO _x	CO CO ₂	SO _x	H ₂ S	O ₃ オゾン	H ₂	CS ₂	ハロゲン 化物、主 にCl ₂	C ₂ H _{2n-2} 主にC ₂ H ₂ C ₄ H ₁₀	C _n H _{2n} C _n H _{2n-2} C _n H _{2n-6}	NH ₃	C ₃ H ₈	HCN
電気化学的方法	1 溶液導電方式		○	○				○					
	2 定電位電解方式	○	○	○	○			○			○		
	3 隔膜ガルバニ電池方式					○							
	4 電量法			○	○			○			○		
	5 隔膜電極法												○
光学的方法	6 赤外線吸収法	○	○	○	○			○	○	○	○	○	
	7 可視部吸光度法	○	○	○	○			○	○	○	○	○	
	8 光干渉法	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○
	9 化学発光法	○				○							
電気的方法	10 試験紙発光光度法				○								
	11 水素炭イオン化法								○	○		○	
	12 熱伝導法		○						○	○		○	
	13 接触燃焼法		○					○	○	○		○	
その他	14 半導体法		○					○	○	○		○	
	15 ガスクロマトグラフ法	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○

大気汚染ガス

工業用、家庭用（プロパンなど）ガス

*技術第二科 無機材料係

表2. 主なガス検知方法の特徴

特性項目 検知方法	感度	信頼性	ガスに対する 選択性	応答速度	安定性	簡易度	サンプリング システムの 必要性	経済性	測定範囲	保 守	補助ガス の必要性
半導体式	非常によい	やや悪い	悪い	よい (1分程度)	やや悪い	非常に単純	不要	最も低価格	LEL* まで	ほとんど 不要	不要
接触燃焼法	かなりよい	かなりよい	ややよい	非常に速い (4~5秒)	よい	非常に単純	不要	非常に低価格	LEL まで	ほとんど 不要	不要
熱伝導法	よい	よい	よい	ややよい	よい	簡単	必要	中程度	広範囲	時々保守 作業必要	時々必要
水素炎イオン 化法	かなりよい	よい	ややよい	よい	ややよい	中程度の複雑さ	必要	中程度	ppmより 100%	時々保守 作業必要	必要
赤外線吸収法	ややよい	よい	かなりよい	よい	よい	中程度の複雑さ	必要	中程度	かなり 広範囲	時々保守 作業必要	不要
化学発光法	よい	よい	よい	よい	よい	簡単	必要	中程度	ppmより 100%	時々保守 作業必要	不要
光干渉法	よい	よい	よい	よい	よい	中程度の複雑さ	必要	中程度	広範囲	時々保守 作業必要	必要
試験紙光電光 度法	よい	よい	よい	悪い	よい	中程度の複雑さ	必要	中程度	特に微量 の検出用	時々保守 作業必要	不要
定電位電解法	よい	よい	よい	よい (20~30秒)	よい	簡単	必要	中程度	広範囲	時々保守 作業必要	必要
ガスクロマト グラフ法	非常によい	非常によい	非常によい	悪い	非常によい	非常に複雑	必要	非常に高価	ppmより 100%	常に保守 作業必要	必要

(注) * LEL: Lower Explosion Limit 爆発限界
非常によい>かなりよい>よい>ややよい>やや悪い>悪い

水質計測用のセンサとしては、一般的にイオンセンサが用いられている。代表的なものとしてはpH測定用のガラス膜電極がある。イオンセンサの分類法は必ずしも統一されていないが、感応膜の機能または感応物質の種類によって分類すると、図1のようになる。特徴としては、迅速、簡便で比較的安価であることや陰イオンの分析に優れていることなどであるが、河川・湖沼などの様々なイオンを含んだ水質をモニターする場合には妨害イオンの影響が大きく、これを改善するには、妨害イオンを除去するなどの前処理操作が必要となる。表3に検知イオンと妨害イオンを示す。また、優れた機能を有する生体材料を、センサの主要要素である物質認識部位に利用し、高度のセンシング機能を発現するバイオセンサも注目されている。

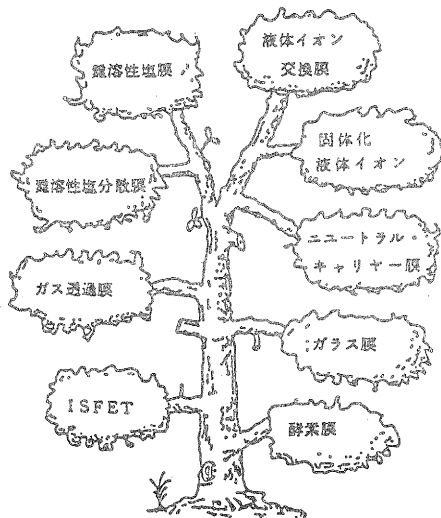


図1. イオンセンサの種類

環境モニタリング用センサの開発における課題は、選択性の向上を中心に小型化、簡便化、低コストおよび安定性などが考えられる。多くの種類のセンサがある中で、それぞれの特徴を考慮すると、今後、薄膜半導体センサと特定物質に対する選択性に優れているバイオセンサが有望であると考えられる。

表3. 検知イオンと妨害イオン

●主な難溶性無機塩膜電極

電極	膜物質	主な妨害イオン
F ⁻	LaF ₃	OH ⁻
Cl ⁻	AgCl, AgCl-Ag ₂ S	S ²⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
Br ⁻	AgBr, AgBr-Ag ₂ S	S ²⁻ , CN ⁻ , I ⁻
CN ⁻	AgI	S ²⁻ , I ⁻
S ²⁻	Ag ₂ S	
Cd ²⁺	CdS-Ag ₂ S	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Pb ²⁺	PbS-Ag ₂ S	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺

●主な市販液膜電極

電極	交換基	主な妨害イオン
Cl ⁻	R ₄ N ⁺ *	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , OH ⁻ , OAc ⁻ , SO ₄ ²⁻ , F ⁻
ClO ₄ ⁻	FeL ₃ ^{2+**}	OH ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	NiL ₃ ^{2+**}	IO ₄ ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , NO ₂ ⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻

* Aliquat 336S(メルトリオクチルアンモニウム)など
** L: ルトフェニスロリ誘導体

3 JOISの検索結果

窒素酸化物、リンに関するセンサの文献調査をJOIS (1981～)でおこなったのでその結果を以下の表4に示す。

表4 JOISの検索結果

キーワード	件数
窒素酸化物×イオンセンサ	3
窒素酸化物×イオンセンサ×大気	1
窒素酸化物×イオンセンサ×水質	0
窒素酸化物×ガスセンサ	42
窒素酸化物×バイオセンサ	2
リン化合物×イオンセンサ	25
リン化合物×イオンセンサ×半導体	5
リン化合物×バイオセンサ	297

窒素酸化物に関しては、ガスセンサーとしての文献は多くあるが、水質関係のものはない。半導体ガスセンサーが一般的に多く利用されているが、これは、一酸化窒素に対して感度がよく、二酸化窒素に対しては選択性に欠ける欠点がある。また、酸化物半導体を用いたセンサは、構造が簡単であるので、小型かつ安価なものであるという利点がある。しかし、現場でおこなう測定を考えた場合は、簡単で迅速な測定が要求される。従って、一酸化窒素と二酸化窒素の選択性を有し、前処理なしで簡単に迅速な測定が求められる。ただし、どの感度までおこなうかという問題はでてくると考える。

リン化合物に関しては、バイオセンサが多く、ここ3年間でも10,0件以上の文献がある。バイオセンサは生体分子の持っている化学物質を認識する能力を利用したもので、選択性に優れている。酵素や微生物などを利用するので、環境条件がある程度限られてくるが、電子デバイスなどと組み合わせた場合、数種類の生体分子を定着することができれば、幾つかの物質を同時に測定できる可能性があると思われる。

4 まとめ

環境汚染物質用センサの開発の課題としては、小型化、軽量化、長期安定性、低コスト化、メンテナンスフリーなど様々な事項があげられる。しかしながら、もっとも大きな課題は前処理なしで測定が可能なセンサであると考えられる。このためには、優れた物質識

別能力をもつセンサが必要であり、同時に感度、精度が要求される。物質識別能力を考慮した場合、バイオセンサが候補にあげられる。しかしながら、メンテナンス面など様々な問題点もある。また、小型化、長期安定性を考えると、薄膜半導体イオンセンサが考えられるが、妨害イオン等の問題点がある。環境汚染物質用センサにはこれらセンサの長所を合わせ持ったものが必要であると考えられる。今後はバイオセンサ、薄膜半導体センサに着目し、さらなる調査と研究をおこなっていく。

謝辞

本調査の遂行にあたり、ご指導、ご協力をいただいた龍谷大学の上條榮治教授と青井芳史助手に対し感謝いたします。

文献

- (1) エレセラ出版委員会編, "セラミックセンサ", 技献 (1980)
- (2) 電気学会センサ機能調査専門委員会編, "最近のセンサ", 電気学会 (1988)
- (3) 森村正直、山崎弘郎, "センサ工学", 朝倉書店 (1986)
- (4) 日本金属学会会報 MATERI 11 (1995) 1215~1247

放射光表面励起反応を用いた新素材創製の研究

佐々木 宗生* 花元克巳**
Muneo Sasaki, Katumi Hanamoto,

要 旨 チタン酸・ジルコン酸鉛(PZT)、インジウム・スズ酸化物(ITO)、二酸化ケイ素(SiO₂)などの酸化物系材料に放射光(SR)を照射することにより、これらの材料の薄膜化を試みた。XPS、SEMおよびXRDを用いて分析・評価を行った結果、ITOに関しては、非常に薄い膜が作製されていることを確認した。そのほかの材料に関しては薄膜化を確認することができなかった。SR照射の条件と薄膜化の相関関係については、引き続き検討していくことが必要である。

1 はじめに

最近の薄膜作製技術の進歩に伴い、様々な分野で薄膜新素材の研究が進んでいる。携帯電話に代表される民生機器の急激な発展はこの成膜技術の発展なしではあり得ないと言えるほど成膜技術は今日の日常生活に重要な役割を果たしている。成膜技術には、PVD、CVD、ゾルーゲル法など目的に応じて様々な方法が用いられているが、最近では光をこの成膜技術に用いる方法が盛んに研究されている。レーザーアブレーションに代表されるように組成比の制御を簡単にし、酸化物超伝導体薄膜、強誘電体薄膜の研究で用いられている。このような光を用いた成膜技術(プロセス技術)で最近内殻電子励起反応を効果的に用いた新たな反応プロセスが注目されている。反応プロセスでは、これまで熱平衡であれ非熱平衡であれまず外殻電子に作用することが反応の機構となっていたが、内殻電子励起反応では、直接内殻電子に作用することでこれまでの通常の反応では作り出すことができない新材料を作り出すことが可能であると考えられている。この内殻電子励起反応では、真空紫外から軟X線の波長領域の光を必要とするため、これらの波長領域を連続的に、高輝度でカバーすることが可能な放射光(SR)の出現により、さらに研究、利用が進むものと考えられる。SRは日本では、兵庫県播磨のSPring-8を初めとして、筑波、岡崎など中・大型のSR施設が材料研究に積極的に用いられている。また、立命館大学、広島大学、住友電工および三菱電機等も小型のSR施設を設置し、学術、産業に幅広く応用されている。特に薄膜による材料開発の分野では、X線領域の強力な線源として大きな期待が寄せられている。これまで国内外でなされてきた研究には、テフロン薄膜の作製・ダイレクトエッチング¹⁾、

ポリエチレン薄膜の作製²⁾、およびSiO₂の研究³⁾などが報告されている。

そこで本研究では、立命館大学小型SR装置を用いて、酸化物系材料にSRを照射し、基板上に蒸発物を堆積することにより薄膜化を試みた。分析・評価は基板上の状態および照射部の状態について行った。

2 実験

本研究では、放射光アブレーションのターゲットとして、主に強誘電体メモリとして注目を集めているチタン酸ジルコン酸鉛(焼結体 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃、PZT、純度 99.95%)、タッチパネルの電極材として活用されている透明導電膜インジウム・スズ酸化物(焼結体 In₂O₃(5wt%SnO₂)、ITO、純度 99.95%)、SiO₂(熔融石英、純度 99.99%)を用いた。成膜用基板としてSi(100)(純度 99.99%)を用いた。ターゲット、基板ともに株式会社高純度化学研究所製のものを用いた。放射光源として立命館大学小型放射光装置(住友重機械工業株式会社製)を用い、ビームライン14(BL14)を用いた。光源の基本仕様は表1、図1に示す。

表1. 立命館大学小型放射光装置基本仕様表

エネルギー	575MeV
ビーム電流	300mA
臨界波長	1.5nm
磁場強度	3.8T
軌道直径	1.0m
RF周波数	190.86Hz
ハーモニック数	2
入射エネルギー	150MeV
ビームサイズ(水平方向)	1.3mm
ビームサイズ(垂直方向)	0.14mm

* 技術第2科 無機材料係

** 立命館大学工学部

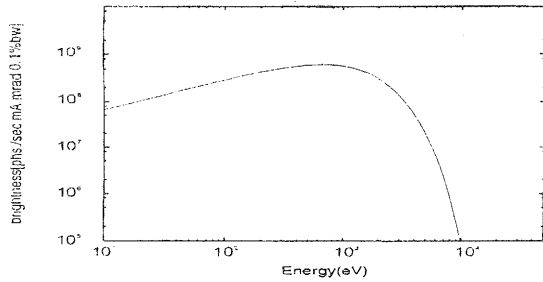


図 1. 立命館大学小型放射光装置スペクトル分布図 内殻励起反応に有効な真空紫外線領域から軟X線領域に極大を持つスペクトル分布になっている。

次に BL14 の概略図を図 2 に、各ターゲットに対する実験条件を表 2 に示す。

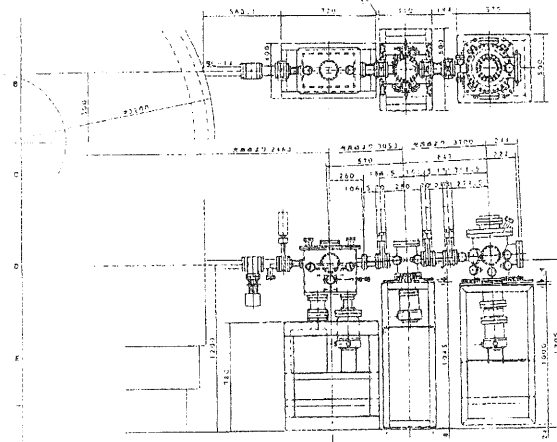


図 2. 立命館大学小型放射光装置ビームライン 14 概略図

表 2. 各ターゲットに対する放射光照射条件

試料	照射時間 (分)	蓄積電流 (mA) (はじめ, 終わり)	ターゲット 温度 (°C)	照射ドーズ (A・hr)
PZT	121	333,220	室温	0.53
PZT	123	268,189	200	0.45
ITO	505	319,183	室温	1.67
ITO	442	313,151	300	1.67
SiO ₂	121	293,196	500	0.48

実験条件は、アブレーション現象の確認を実験の第1目的とし、全ての試料について実験時の最大の効果を得るために、マシンタイム中のできる限り照射することを共通の条件とした。このため各試料間では照射ドーズや時間などの条件は統一しなかった。照射中は、試料槽の真空でのみアブレーション現象の確認を行うことにした。

放射光アブレーションにより作製した試料の分析、評価に

はエネルギー分散型蛍光X線分析装置(堀場製作所製)、X線光電子分光装置(アルバック・ファイ製)、走査型電子顕微鏡(日立製作所製)、X線回折装置(理学電機工業製)を用いた。照射したターゲットの分析・評価には走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡(トポメトリックス製)を用いた。

3 実験結果と考察

いずれのターゲットに関しても、照射中にアブレーション現象を真空度および目視にて確認することはできなかった。照射後、試料槽からターゲットを取り出したあと SiO₂ 以外のターゲット表面には黒色に変色した部分があり、照射部分の評価はこの変色した部分を中心に行った。SiO₂ に関しては、変色部分はなかったが肉眼および光学顕微鏡にて照射部分の変化が確認できた。これらのターゲットの変化した部分を走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡で観察したところ、PZT ターゲットに関しては変色以外の変化を見いだすことができなかった。変色は低温で照射したため、表面の炭素系化合物が炭化して変色したものと考えられる。ITO ターゲットは明確な変化を見いだすことができなかったが、光学顕微鏡のフォーカスの差異で若干の段差ができていたことが確認できた。変色に関しては、PZT 同様表面の炭素系化合物が炭化したものと考えられる。SiO₂ ターゲットでは、照射部分に明らかな変化が見いだされたが、レーザーアブレーションや放射光アブレーションの他の報告に見られるような段差の明確な照射跡を確認することはできなかった。このターゲットの照射跡の走査型電子顕微鏡写真を図 3 に示す。

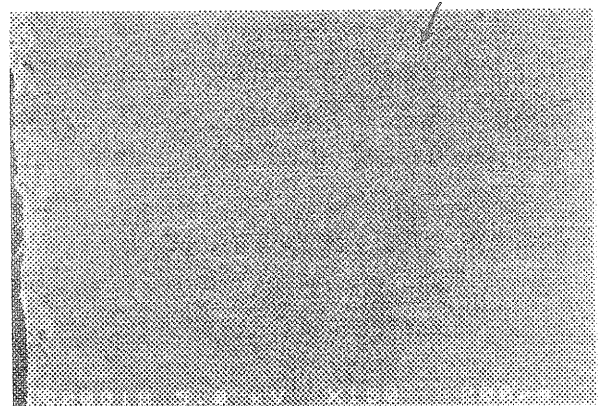


図 4. SiO₂ ターゲット照射跡電子顕微鏡写真 加速電圧 5.0keV、電流 10 μA、倍率 150 倍で観察。照射による熔融跡と考えられる。

この照射後はアブレーションによる変化ではなく、照射することにより集中的に熱が加わり、表面が溶融したためにこのような照射跡が付いたものと考えられる。また、原子間力顕微鏡観察では、表面の凹凸が激しいため、照射部と未照射部の差異を確認することができなかった。

基板表面の分析では、ITO 照射以外の基板に関しては明確な結果を得ることはできなかった。ITO300°C照射の基板のX線光電子分光スペクトルを図4に示す。

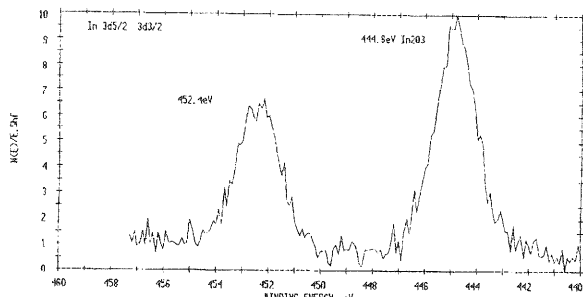


図4. ITO300°C照射の基板の3d光電子スペクトル Inが基板表面に In_2O_3 の結合状態で存在することが分かる。

図より基板表面に In_2O_3 の結合状態でInが存在することが分かる。ターゲットの観察とこの結果から、ITO ターゲットでは放射光によるアブレーション現象が起こっているものと考えられる。Snの光電子スペクトルは得られなかったが、ターゲット中に存在する SnO_2 が5wt%であることから、測定にかななかったものと考えられる。X線回折ピークを図5に示す。

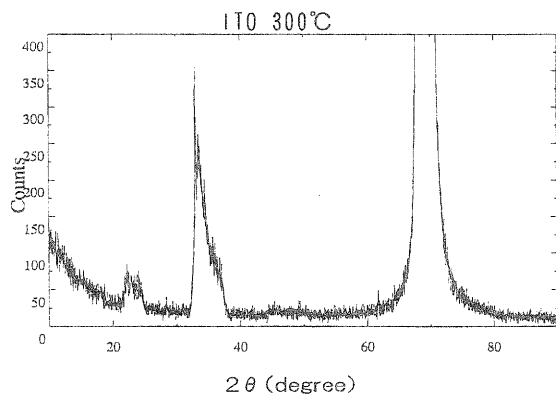


図5. ITO300°C照射の基板のX線回折ピーク 基板Siからのピークのみが現れている。

X線回折では基板のSiからの回折ピークしか確認できなかった。これは基板表面のITOがかなり薄いため、回折ピークがでてこなかったと考えられる。また、蛍光X線分析においても同様に基板のSiにかかわるピークのみが検出された。このことから、放射光アブレーションによる薄膜の作製は可能であるが、レーザーアブレーションや有機物の放射光アブレーションのような爆発的な成膜ではなく、光励起脱離のような緩慢な反応であると考えられる。この緩慢な反応が光源のフロンフラックス、光源のスペクトル分布、ターゲット温度、ターゲット材料の材質など、どのパラメータによるものかは、今後の研究課題である。ITO 室温照射に関しては、基板上からの情報は得ることができなかった。

4 まとめと今後の課題

今回の研究で放射光アブレーションを確認できたのはITO ターゲットのみであった。他の試料については、今回の研究では確認できなかったが、他の実験では確認されている例もあるため、その実験パラメータの差異を確認し、研究を進める必要がある。特に SiO_2 に関しては、同じ放射光装置で確認されているため、細かな照射条件の差異が重要になると考えられる。またITOに関しては他の実験で薄膜化したターゲットによる成果が出ているため、この実験との比較も今後重要になると考えられる。薄膜ITOターゲットでの成果を応用し、今回確認できなかった試料の薄膜試料に関しても今後検討が必要と考えられる。本報告で取り上げた試料以外にも予備実験として様々な酸化物強誘電体物質(PMN-PT, SBTO, BIT, TiO_2 など)に照射した。これらについてはほとんど変化が見られなかったが、今後反応性ガスとの併用および粉末ターゲットなどで薄膜化を行うことを検討している。放射光アブレーションの成功例として、テフロンやアルカリハライドの例が報告されている⁴⁾。これは、物質中にイオン性結合をもっているため、Knotek-Feibelmannモデル⁵⁾で説明できる。イオン性結合あるいは価電子励起状態のホールの局在化が大きい共有結合性物質以外の物質に関しては、このような反応過程が説明できないため、クーロン反発等の爆発的な解離が説明できないため、今回のようなごく薄い膜の形成になると考えられる。予備実験としてソーダガラスへの照射も行ったが、照射部から亀裂が入り、割れる結果となった。このことからSR照射は完全な非熱平衡下での内殻励起反応と考えられているが照射部では局所的に熱的影響を受けていると考えられる。また表面改質に放射光を用いるという考えから、光ア

ニールを検討することも重要である。これは電子デバイスで問題となっている低温の薄膜合成という観点から今後重要になると考えられる。またこの放射光アニールは内殻励起が関与すると考えられるため、放射光アブレーションとともに新物質創製に関しても重要である。また、電子材料で最近注目されている有機物質の薄膜化、新機能材料の創製に関しても今後検討を行う。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導・ご助言をいただきました立命館大学工学部中山康之教授、三木秀二郎教授、大阪大学基礎工学部奥山雅則教授、金島岳助手に心から謝意を表します。本研究に協力いただきました立命館大学量子ビーム物理研究室の皆様、住友重機械工業株式会社加藤隆典氏、立命館大学三木研究室中西功太君、赤木由拓君、立命館大学SRセンターの皆様にご感謝いたします。

参考文献

- (1) T. Katoh and Y. Zhang, Appl. Phys. Lett. 68, 865(1996)
- (2) 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)
- (3) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. 57,2302(1990)
- (4) 加藤隆典, 張延平, 鶴尾方一, 第58回応用物理学会学術講演会予稿集(1997)
- (5) M.L.Knotek and P.J.Feibelman, Phys. Rev. Lett., 40, 964. (1978).

工業技術総合センター研究報告

第 12 号

平成11年 2 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