

ISSN 0914-3750

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

**1994 研究報告**

**滋賀県工業技術センター**

# 目 次

## 研究報告

電子機器の電磁環境評価法の研究（第6報）	1
木村昌彦、堤 誠、澤田 浩、山元伸一	
光センシング技術による表面粗さ判定法の研究（第4報）	5
河村安太郎	
ロボットの知的制御に関する研究（第1報）	9
深尾典久	
プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究（第1報）	14
月瀬寛二、櫻井淳、小川栄司	
プラズマ処理フィルムと金属蒸着膜との接着性	25
中村吉紀	
高圧下における酵素反応に関する研究（第3報）	31
松本 正	
ゾルーゲル法による微粒子含有非線形光学ガラスの作成	38
前川 昭、小島一男	
ゼオライト機能性材料の開発（1）	43
前川昭、松川進、横井川正美、阿部弘幸	
ゼオライト機能性材料の開発（2）	53
横井川正美、阿部弘幸、前川昭、松川進	

## 技術開発報告

バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究（第4報）	61
小川栄司、中島孝、亀井且有、井上和夫	
セラミックス分野における技術計算ソフトの開発（第2報）	65
横井川正美	
デザイン手法の高度化に関する研究（第7報）	69
野上雅彦	
自然素材を使ったクラフトアートからデザインへの展開に関する研究	73
山下誠	

## 実験レポート

音響特性による機械材料の非破壊評価技術に関する研究（第1報）	76
井上栄一	
機能性微粒子の利用技術に関する研究（第2報）	82
阿部弘幸	
強化繊維と耐熱性エンプラの複合化の研究	84
那須喜一	
県産原料によるセラミックスの開発研究（第1報）	88
横井川正美	

## 調査報告

立地特性別に見た本県加工組立型製造業の概要	91
児島聖治	

# 研究報告

# 電子機器の電磁環境評価法の研究（第6報）

## 電波吸収体の試作と特性評価に関する研究（3）

木村昌彦<sup>†</sup>  
Masahiko Kimura

**要旨** 損失誘電体で電波吸収体を構成するために、エポキシ樹脂に炭素粒子と誘電率調整用のガラス気泡体を混入させたものを試作材料とした。したがって、媒質定数としては $\epsilon$ （誘電率）、 $\sigma$ （導電率）を考慮することになる。

電波吸収体の設計は、適用周波数がMHz～GHzオーダーとなり、数値計算だけでは困難なことが多く、実験を交えて行うのが一般的であった。そこで、誘電性電波吸収体を簡便に設計するために、簡易計算法にて特性が把握できる方法を検討した。

### 1 まえがき

携帯電話や移動体通信など電波利用が多様化しているなかで、新しい通信手段として、PHS（パーソナル・ハンディホン・システム）の運用が開始されようとしている。しかし、こうした電子機器のデジタル化、高速化が急速に発展してきた反面、電磁波による障害もまた増大してきており、問題が深刻化している。そしてこれに伴って、国際的に規制が強化されつつあり、規格をクリアしない機器は市場で販売できなくなる。

また、OA機器や無線機器から出る放射電磁波が人体に及ぼす影響も懸念されており、海外ではこれもふまえた規制が実施されているところもある。産業機器、民生機器、医療機器を問わず、われわれを取り巻く電磁波環境は今後ますます悪化していくであろうと考えられるので、電磁波ノイズの遮蔽材や吸収体材料の重要性は一段と増していくものと思われる。

こういった電磁波障害から電子機器や人体を防護するために、電磁波遮蔽材や電波吸収体は非常に重要なものであるが、まだ開発途上にあり、あらゆる場面で適用できるだけの製品が開発されていない。また、このような材料の特性評価を行うにも、大規模な実験設備が必要であったり、測定に高度の技術を要するのが現状である。

前年度までに、炭素粒子を混合した損失誘電体において、材料表面に周期構造を装荷してやることにより、減衰特性向上の有効性を確かめた<sup>(1)</sup>。そこで本年度は、電磁波障害対策材料の特性を簡便に評価する方法を試みたので報告する。

### 2 層状材料の解析

#### 2.1 2層周期構造損失誘電体の解析

ここでは図1に示すように、2種類の誘電体 $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$ を交互に周期Pで配置し、z方向に伝搬する電磁波について考える。

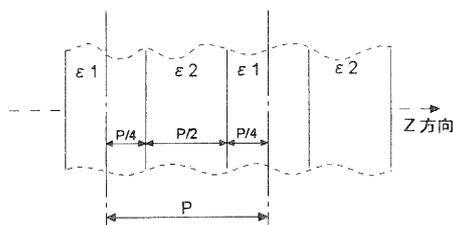


図1 2層周期構造の損失誘電体

図1において、一点鎖線で挟まれる部分を図2のように等価回路的に考える。F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>…F<sub>5</sub>はそれぞれの領域における伝送行列であり、F<sub>2</sub>、F<sub>4</sub>は誘電体 $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$ 間の不連続部（境界）を表している。

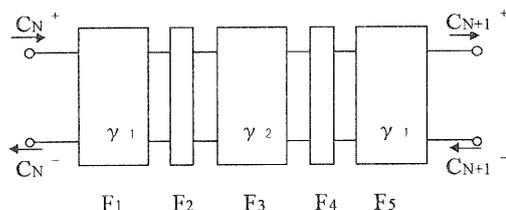


図2 等価回路に置き換えたモデル

$$C^+ = \frac{V^+}{\sqrt{Z_0}} e^{-\gamma z} \quad (1) \quad C^- = \frac{V^-}{\sqrt{Z_0}} e^{\gamma z} \quad (2)$$

$C^+$ 、 $C^-$ は入力・出力電圧を線路の特性インピーダンス $Z_0$ の平方根で規格化したものである。

これら伝送行列は、

<sup>†</sup>技術第一科 電子応用係

$$F_1 = F_5 = \begin{pmatrix} e^{-\frac{\gamma l P}{4}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{\gamma l P}{4}} \end{pmatrix}, \quad F_2 = \frac{1}{2\sqrt{Z_1 Z_2}} \begin{pmatrix} Z_1 + Z_2 & Z_2 - Z_1 \\ Z_2 - Z_1 & Z_1 + Z_2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$F_3 = \begin{pmatrix} e^{-\frac{\gamma l P}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{\gamma l P}{2}} \end{pmatrix}, \quad F_4 = \frac{1}{2\sqrt{Z_1 Z_2}} \begin{pmatrix} Z_1 + Z_2 & Z_1 - Z_2 \\ Z_1 - Z_2 & Z_1 + Z_2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

となり、これを合成して

$$F = F_5 \cdot F_4 \cdot F_3 \cdot F_2 \cdot F_1 = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \quad (7)$$

とおくと、各要素は

$$F_{11} = \frac{1}{4Z_1 Z_2} \left\{ (Z_1 + Z_2)^2 e^{-\frac{\gamma l P}{2}} - (Z_1 - Z_2)^2 e^{\frac{\gamma l P}{2}} \right\} e^{-\frac{\gamma l P}{2}} \quad (8)$$

$$F_{12} = \frac{1}{4Z_1 Z_2} (Z_1^2 - Z_2^2) \left( e^{\frac{\gamma l P}{2}} - e^{-\frac{\gamma l P}{2}} \right) \quad (9)$$

$$F_{21} = -F_{12} \quad (10)$$

$$F_{22} = \frac{1}{4Z_1 Z_2} \left\{ (Z_1 + Z_2)^2 e^{\frac{\gamma l P}{2}} - (Z_1 - Z_2)^2 e^{-\frac{\gamma l P}{2}} \right\} e^{\frac{\gamma l P}{2}} \quad (11)$$

で表される。

ここで

$$Z_{1,2} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 (\epsilon_{1,2} - j\sigma_{1,2} \omega \epsilon_0)}} \quad (12)$$

である。

また伝搬定数  $\gamma$  は、減衰定数  $\alpha$ 、位相定数  $\beta$  とすると

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad (13)$$

と表される。

よって、フロケの定理<sup>(2)</sup>より

$$C_{N+1}^+ = e^{-\gamma l} C_N^+ \quad (14)$$

$$C_{N+1}^- = e^{-\gamma l} C_N^- \quad (15)$$

であるから

$$\begin{pmatrix} C_{N+1}^+ \\ C_{N+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_N^+ \\ C_N^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} C_N^+ + F_{12} C_N^- \\ F_{21} C_N^+ + F_{22} C_N^- \end{pmatrix} \quad (16)$$

$$\therefore \begin{cases} e^{-\gamma l} C_N^+ = F_{11} C_N^+ + F_{12} C_N^- \\ e^{-\gamma l} C_N^- = F_{21} C_N^+ + F_{22} C_N^- \end{cases} \quad (17)$$

となり

$$\therefore e^{-2\gamma l} - (F_{11} + F_{22}) e^{-\gamma l} + F_{11} F_{22} - F_{12} F_{21} = 0 \quad (18)$$

となる。これより伝搬定数  $\gamma$  が求められる。

## 2.2 3層構造損失誘電体の解析

つぎに、2.1項で検討した周期構造の解析を図4の領域②に適用し、層数を3層として、斜入射する場合を考える。そのモデル図を図4に示す。

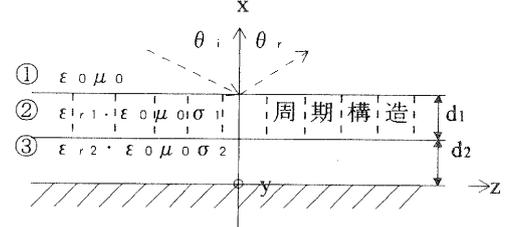


図4 誘電性材料による3層構造

図4において、 $k_n (n=1,2,3)$  を媒質中の伝搬波数とすると、領域①、②、③を伝搬する電磁波はそれぞれ次のように表される。

領域①

$$E_{y1} = e^{-jk_1 \sin \theta_1 z} (A \cdot e^{jk_1 \cos \theta_1 x} + B \cdot e^{-jk_1 \cos \theta_1 x}) \quad (19)$$

$$H_{z1} = \frac{-jk_1 \cos \theta_1}{j\omega \mu_0} e^{-jk_1 \sin \theta_1 z} (A \cdot e^{jk_1 \cos \theta_1 x} - B \cdot e^{-jk_1 \cos \theta_1 x}) \quad (20)$$

領域②

$$E_{y2} = e^{-jk_2 \sin \theta_2 z} (C \cdot e^{jk_2 \cos \theta_2 x} + D \cdot e^{-jk_2 \cos \theta_2 x}) \quad (21)$$

$$H_{z2} = \frac{-jk_2 \cos \theta_2}{j\omega \mu_0} e^{-jk_2 \sin \theta_2 z} (C \cdot e^{jk_2 \cos \theta_2 x} - D \cdot e^{-jk_2 \cos \theta_2 x}) \quad (22)$$

領域③

$$E_{y3} = e^{-jk_3 \sin \theta_3 z} (E \cdot e^{jk_3 \cos \theta_3 x} + F \cdot e^{-jk_3 \cos \theta_3 x}) \quad (23)$$

$$H_{z3} = \frac{-jk_3 \cos \theta_3}{j\omega \mu_0} e^{-jk_3 \sin \theta_3 z} (E \cdot e^{jk_3 \cos \theta_3 x} - F \cdot e^{-jk_3 \cos \theta_3 x}) \quad (24)$$

ここで境界条件を入れると

(i) (領域①) と (領域②)  $\Rightarrow x=d_1+d_2$

$$E_{y1} = E_{y2}, \quad H_{z1} = H_{z2} \quad (25)$$

(ii) (領域②) と (領域③)  $\Rightarrow x=d_2$

$$E_{y2} = E_{y3}, \quad H_{z2} = H_{z3} \quad (26)$$

(iii) (領域③) と (金属板)  $\Rightarrow x=0$

$$E_{y3} = 0 \quad (27)$$

$$\text{境界条件 (iii) より } E + F = 0 \quad (28)$$

境界条件 (ii) より

$$e^{-jk_2 \sin \theta_2 z} (C \cdot e^{jk_2 \cos \theta_2 z} + D \cdot e^{-jk_2 \cos \theta_2 z}) = e^{-jk_3 \sin \theta_3 z} (E \cdot e^{jk_3 \cos \theta_3 z} + F \cdot e^{-jk_3 \cos \theta_3 z}) \quad (29)$$

$$\frac{-jk_2 \cos \theta_2}{j\omega \mu} e^{-jk_2 \sin \theta_2 z} (C \cdot e^{jk_2 \cos \theta_2 z} - D \cdot e^{-jk_2 \cos \theta_2 z}) = \frac{-jk_3 \cos \theta_3}{j\omega \mu} e^{-jk_3 \sin \theta_3 z} (E \cdot e^{jk_3 \cos \theta_3 z} - F \cdot e^{-jk_3 \cos \theta_3 z}) \quad (30)$$

境界条件 (i) より

$$e^{-jk_1 \sin \theta_{i1}} (A \cdot e^{jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)} + B \cdot e^{-jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)})$$

$$= e^{-jk_2 \sin \theta_{i2}} (C \cdot e^{jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)} + D \cdot e^{-jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)}) \quad (31)$$

$$\frac{-jk_1 \cos \theta_{i1}}{j\omega\mu} e^{-jk_1 \sin \theta_{i1}} (A \cdot e^{jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)} - B \cdot e^{-jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)})$$

$$= \frac{-jk_2 \cos \theta_{i2}}{j\omega\mu} e^{-jk_2 \sin \theta_{i2}} (C \cdot e^{jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)} - D \cdot e^{-jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)}) \quad (32)$$

ここで、スネルの法則より

$$k_1 \sin \theta_{i1} = k_2 \sin \theta_{i2} = k_3 \sin \theta_{i3} \quad (33)$$

$$\theta_n = \theta_m \quad (34)$$

よって

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{1}{4k_1 k_2 \cos \theta_{i1} \cos \theta_{i2}} (I)(II)(III)(IV) \begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} \quad (35)$$

ただし、行列 I、II、III、IV はそれぞれ

$$(I) = \begin{pmatrix} -k_1 \cos \theta_{i1} e^{-jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)} & -e^{-jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)} \\ -k_1 \cos \theta_{i1} e^{jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)} & e^{jk_1 \cos \theta_{i1} (d_1 + d_2)} \end{pmatrix} \quad (36)$$

$$(II) = \begin{pmatrix} e^{jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)} & e^{-jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)} \\ k_2 \cos \theta_{i2} e^{jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)} & -k_2 \cos \theta_{i2} e^{-jk_2 \cos \theta_{i2} (d_1 + d_2)} \end{pmatrix} \quad (37)$$

$$(III) = \begin{pmatrix} -k_2 \cos \theta_{i2} e^{-jk_2 \cos \theta_{i2} d_2} & -e^{-jk_2 \cos \theta_{i2} d_2} \\ -k_2 \cos \theta_{i2} e^{jk_2 \cos \theta_{i2} d_2} & e^{jk_2 \cos \theta_{i2} d_2} \end{pmatrix} \quad (38)$$

$$(IV) = \begin{pmatrix} e^{jk_3 \cos \theta_{i3} d_2} & e^{-jk_3 \cos \theta_{i3} d_2} \\ k_3 \cos \theta_{i3} e^{jk_3 \cos \theta_{i3} d_2} & -k_3 \cos \theta_{i3} e^{-jk_3 \cos \theta_{i3} d_2} \end{pmatrix} \quad (39)$$

$E + F = 0$  (境界条件 (iii)) より、(35) 式は

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{1}{4k_1 k_2 \cos \theta_{i1} \cos \theta_{i2}} \begin{pmatrix} p & q \\ r & s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ -E \end{pmatrix}$$

$$= \frac{E}{4k_1 k_2 \cos \theta_{i1} \cos \theta_{i2}} \begin{pmatrix} p - q \\ r - s \end{pmatrix} \quad (40)$$

と書ける。

したがって、反射係数 R は

$$R = 20 \log_{10} \left| \frac{B}{A} \right| = 20 \log_{10} \left| \frac{r - s}{p - q} \right| \quad (41)$$

と表される。

ここで、 $k_n$  は次のとおりである。

$$k_1 = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \quad (42)$$

$$k_2 = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \left( \epsilon_{r1} - j \frac{\sigma_1}{\omega \epsilon_0} \right)} \quad (43)$$

$$k_3 = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \left( \epsilon_{r2} - j \frac{\sigma_2}{\omega \epsilon_0} \right)} \quad (44)$$

### 3 解析結果

#### 3.1 位相定数および減衰定数

まず、2層周期の部分について、式(18)により得られた伝搬定数  $\gamma$  から位相定数  $\beta$  と減衰定数  $\alpha$  における周波数との関係性を求めたものを図5、図6に示す。

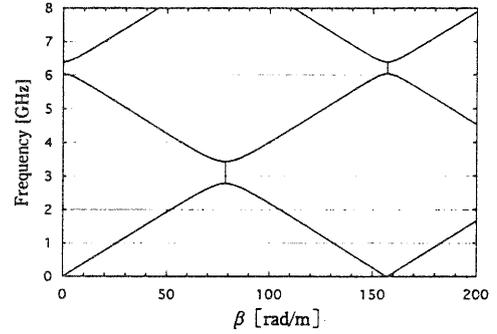


図5 位相定数の変化

図5から、3GHzと6GHzの付近に電磁波がほとんど伝搬しない帯域が存在することが分かる。これは、図6において、おのおのの周波数帯域で減衰定数が大きなピークを持っていることから分かる。

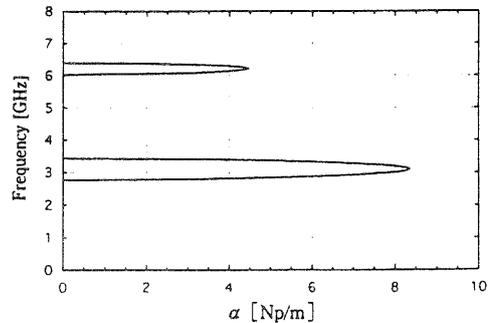


図6 減衰定数の変化

#### 3.2 媒質定数の周波数特性

図1の層状構造の複合体を一つの系と見なし、その等価比誘電率を求めると、図7のようになる。

周波数軸で2カ所上下に大きく変化しているところがあるが、これは3.1項で述べた伝搬の阻止帯に相当

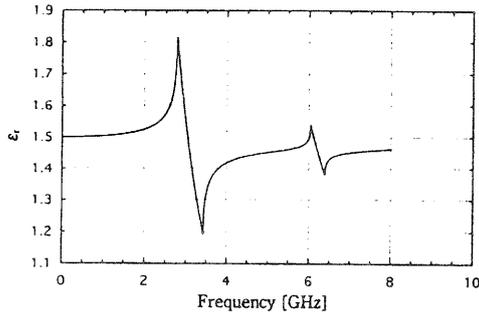


図7 比誘電率の周波数依存性

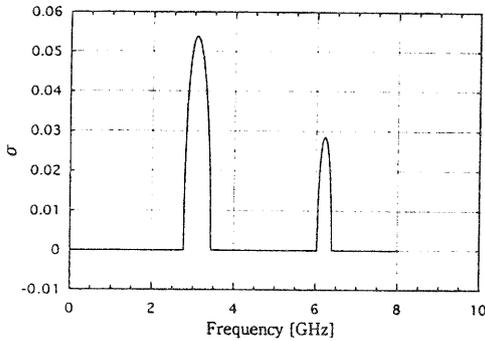


図8 導電率の周波数依存性

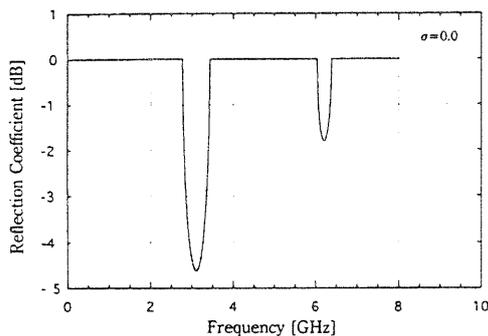
する帯域である。この帯域以外は中心値 1.5 ぐらいにあり、 $\epsilon_{r1}$  と  $\epsilon_{r2}$  の平均値と一致する。

また図8は、等価導電率の周波数特性である。値は小さいが、等価的に導電率を与えられたような特性を示す。ここでも図7と同じ帯域にピークが出ており、周波数は一致する。

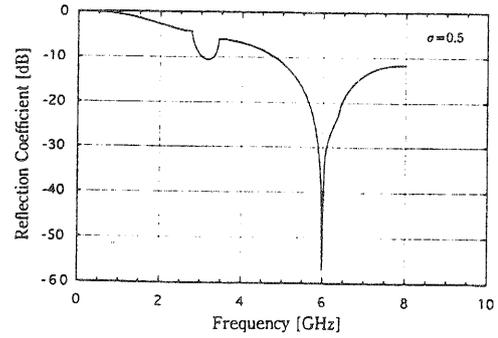
### 3.3 導電率と反射係数との関係

ここでは、図4の構造にて垂直入射の場合を考え、 $\epsilon_{r1}=2$ 、 $\epsilon_{r2}=1$ とし、 $d1$ 、 $d2$ をそれぞれ2cmとして式(41)から反射係数を求める。

図4に示される領域②、③に導電性を与えてやると、この複合体はさらに吸収性能を上げることができる。ここでは、 $\sigma=0$ 、 $\sigma=0.5$ (S/m)を取り上げて考察する。



(a)  $\sigma=0$  の時



(b)  $\sigma=0.5$  の時

図9 導電率の違いによる反射係数の変化

図9(a)は $\sigma=0$ とした場合の結果である。次に図9(b)のように導電率を与えてやる( $\sigma=0.5$ )と、図9(a)と比較して、3GHzでは、反射係数が-5dBから-10dBへとdB値で半分程度しか減少していないのに、6GHzでは、20分の1以下に減少することが分かった。

## 4 まとめ

電磁波が損失誘電体に入射した場合の伝搬の様子を解析してきた。ここではTE波について考察したが、TM波についてもほぼ同様に考えられる。

これらの解析で次のことが分かった。

- ①今回モデルとして設定した誘電率、材料厚においては、3GHzと6GHz付近に電磁波がほとんど伝搬しない帯域がある。
- ②複合化した誘電体材料に、適切な導電率を与えてやると、さらに吸収性能を上げられる。

ただし、近似した部分があるので、厳密な理論解析とはならないが、材料設計の際の一つの参考データにできると考える。

今後の課題として、理論解析をさらに高度なものとし、数値シミュレーションのみで材料設計が行えるよう、精度を高める必要がある。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた京都工芸繊維大学堤誠教授ならびにご協力いただいた同研究室の各位、日光化成(株)山元伸一氏に感謝いたします。

## 文献

- (1) 木村昌彦, "滋賀県工業技術センター研究報告", (1993)
- (2) 藤澤和男, "改版マイクロ波回路", コロナ社(1978)
- (3) 安達三郎, 米山務, "電波伝送工学", コロナ社(1985)

# 光センシング技術による表面粗さ判定法の研究（第4報）

## 表面粗さ判定機の試作

河村 安太郎

Kawamura Yasutarou

**要 旨** 製品品質を確保する上から加工工程での全品検査が必要となっており、このため加工現場で使える各種の精度判定装置の開発が望まれている。その一つに、加工現場で使える非接触の面粗さ判定機がある。本研究では、レーザ光の反射光強度分布を用いた面粗さを判定する装置の開発を目指している。今回は、赤色微小発光LED等の組み合わせでこれを得られるようになった。この光源とラインセンサー及び駆動回路を組み込んだコンパクトな投受光一体型の表面粗さ判定用センサーを試作したので報告する。

### 1 まえがき

現在、高品質を確保するには、各加工工程ごとに部品の全品検査・管理を行うことが必要になってきた。しかし、加工ラインの中に寸法検査等の工程を入れることは生産性の低下となり、これらの自動化が求められている。

機械加工品の寸法検査の1つに、表面粗さの測定による表面状態の検査がある。しかし、現在の表面粗さ測定機は接触式であるため、振動やゴミの問題がない専用の測定室で行う必要があり、工程数が増えるとともに時間もかかる。そのため、表面粗さ測定に関しては、抜き取り検査をすることになり、PPMと言われる不良率を保証することは難しい。簡易的には、比較測定用表面粗さ基準片を現場に置き加工品と目視で比較して表面状態の合否を出すことも行われているが、人意的判断が入るため、ばらつきが多く十分とは言えない。

光を用いた表面粗さの非接触測定は10数年前より研究されており、正反射光法、鏡面反射率法、総散乱光法、対比光沢度法、スペックル法、偏光解析法、複合法などの提案や試作が行われた<sup>(1) (2) (3)</sup>。特に拡散反射光法と角度分布法を測定原理にした方法が実用性のある方法とされている<sup>(4)</sup>が、実用化されているものは少ない。そこで、最新のオプトメカトロニクス機器などを用い反射光強度分布から表面粗さを判定する方法について検討を行った。

前回までの研究<sup>(5) (6) (7)</sup>から反射光分布測定用投射光源として均一光強度分布を持った安定した平行光を照射する作業性に優れた小形光源が求められていたが、今回、赤色微小発光LED等の組み合わせでこれを得られるようになった。またこの光源とラインセンサー及び駆動回路を組み込んだコンパクトな投受光一体型の表面粗さ判定用センサーを試作した。そしてこのセンサーの性能特性の確認を各種の加工面で行ったので報告する。

### 2 試作機の概要

図1、図2に今回試作した投受光一体型の表面粗さ判定用センサー部の正面図と写真を示す。図3は試作した表面粗さ判定装置の全体構成図である。

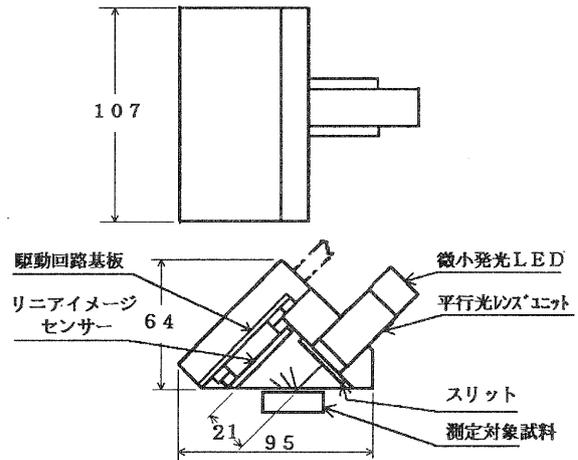


図1 試作センサー部の正面図

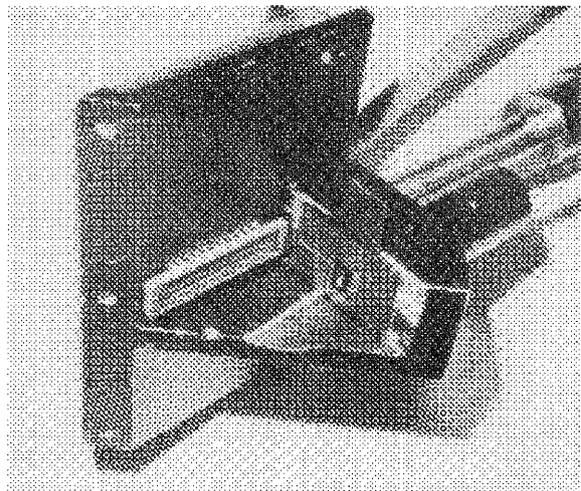


図2 試作センサー部の写真（下方より）

図1に示すように試作したセンサー部の構成は、リニアセンサは蓄積型のシリアル電流出力形MOSリニアイメージセンサーS3903（浜松ホトニクス㈱製、フォトダイオード $25\mu\text{m}\times 0.5\text{mm}\times 1024$ 素子 $=25.6\times 0.5\text{mm}$ ）とこれを駆動するセンサー駆動回路基板C4070（浜松ホトニクス㈱製）をセンサーフレームに直接取り付けコンパクト化し、光源はLEDは発光径 $30\mu\text{m}$ 、中心波長 $668.7\text{nm}$ 、出力 $1.5\text{mW}$ の微小発光LED（オムロン㈱製）を用い、小形平行光レンズユニット（酒井硝子エンジニアリング製）に組み込んだ。平行光レンズユニットの先端に交換可能なスリット（ $1.2\text{mm}$ と $2.5\text{mm}$ ）も設けた。また駆動回路から3端子レギュレータLM317と抵抗及び可変抵抗を用いてLED駆動電源（ $2.0\sim 2.24\text{V}$ ）を取り出した。

このような構成により、投光と受光の位置関係が固定され、信頼性が上がるとともに、光源が小型化し、またセンサーを測定面に接近させたことにより散乱角の大きな物も測定可能となった。また外寸が $107\times 95\times 64\text{h}$ と非常にコンパクトになり片手でハンドリングできる用になった。

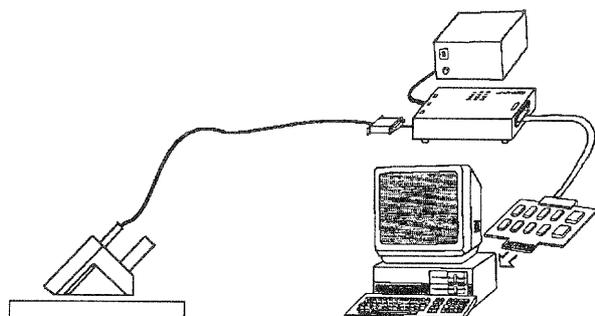


図3 表面粗さ判定試作装置の全体構成図

図3に示すように今回試作した装置は、図1のセンサー部と既存のデータ処理ユニットと電源ユニット及びパソコンと拡張ボードで構成されておりセンサーとデータ処理ユニットとの間は長い多心ケーブルで接続されているだけであり、測定の姿勢を自由にとることが出来、加工現場で十分使えるものとなった。

### 3 投光用平行光

反射光分布測定用の投光光源は、加工現場での作業性を確保するためには、光ファイバー等で導光する外部光源ではなくセンサーと一体構成できる小形光源が望ましい。また、干渉等による投射光強度分布の変動を無くし投射光の安定性を高め、均一な投射光強度分布を持った平行光を用いて測定試料面のミクロ的な凹凸変化の影響を無くす必要がある。

そこで小形光源として、半導体レーザー（レーザーダイオード laser diode=L D と略す）および発光ダイオード

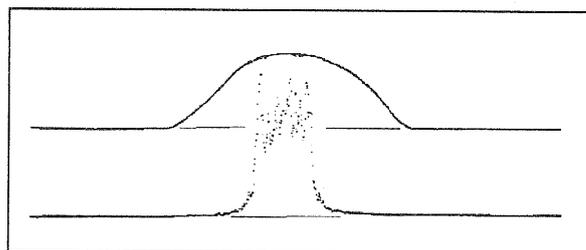


図4 LEDとLDの投射光強度分布

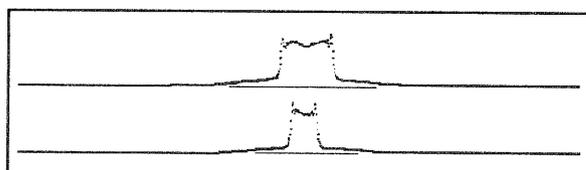


図5 微小発光LEDの投射光強度分布

（light emitting diode=L E D と略す）を用いて、光源の検討を行った。

図4は試作機に用いた平行光ユニットおよびスリットを用いて作った投射光の強度分布を示したもので、下部曲線が光源に赤色LD（TOLD9211、 $670\text{nm}$ 、 $5\text{mW}$ ）を上部曲線は汎用の赤色LED（TLA102A）を用いたものである。図4の下部曲線は光強度の変動が多かつ極端であり、安定な投射光とは言えない。これは光の干渉現象が起こったものと考えられる。

図4の上部曲線は極端な強度変動は無いが、スリットで規制された範囲を越えて裾広がり大きく広がった分布をしており、均一な平行光とはいえない。これは発光ダイオードの発光面が大きく平行光レンズユニット通過後の光線が平行光になっていないためと考えられる。

図5は本試作機で採用した前述の微小発光LEDを光源とした場合の投射光の強度分布である。図5の下部曲線がスリット $1.2\text{mm}$ の場合で上部の曲線がスリット $2.5\text{mm}$ の場合である。微小発光LEDは外周電極で中心部が少し暗く測定結果にも少し表れている。スリットの回折による干渉が強度分布曲線の両端に少し出ている。しかしこの分布は左右対称で安定しており、レーザー光のようなランダムで大きな変動ではなく、本測定に十分使用できる均一光源と言ってよい。

### 4 各種加工面における試作機の性能特性

試作した装置で、色々な加工方法毎に、数個の表面粗さの異なる加工表面を計測し、性能及び特性を調べた。なお投射光の中は前回の報告<sup>(7)</sup>で数値的には異なるものの傾向は同じであることが判っているため、今回はスリット巾 $1.2\text{mm}$ を使用した。

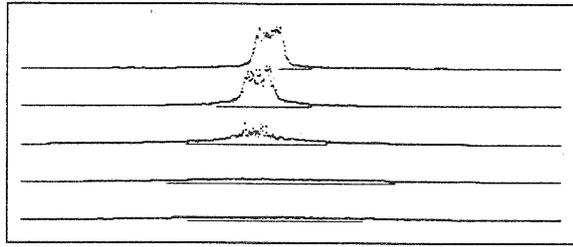


図6 各種平面研削加工面の反射光強度分布

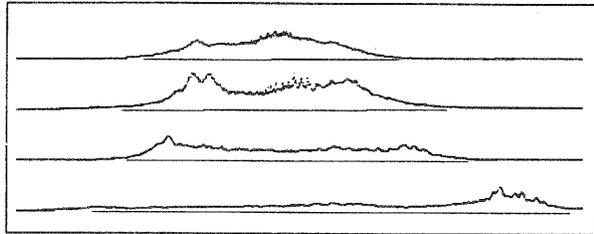


図7 各種平面切削加工面の反射光強度分布

図6・図7は、平面研削加工面と平面切削加工面（両者とも英国R u b e r t社製の粗さ標準片を使用）の各粗さ面を測定した反射光強度分布曲線である。図6の5つの曲線は上から表面粗さ $R_a = 0.025\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.133\mu\text{m}$ 、 $0.21\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ の試料を測定した結果を並べたものである。図7の4つの曲線は上から表面粗さ $R_a = 0.8\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $3.2\mu\text{m}$ 、 $6.3\mu\text{m}$ の試料を測定した結果を並べたものである。横軸がラインセンサーの位置、縦軸がセンサー各素子の受光量である。両図とも表面粗さが大きい試料（下方の曲線）ほど反射光は分散しながらかになっていることが判る。

図8・図9は、これら反射光強度分布曲線の分散値を求め表面粗さとの関係を図示したものである。横軸

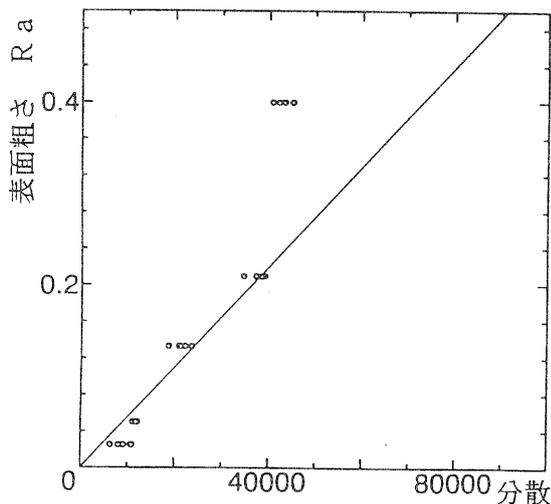


図8 平面研削加工面の表面粗さ $R_a$ と  
反射光強度分布分散値との関係

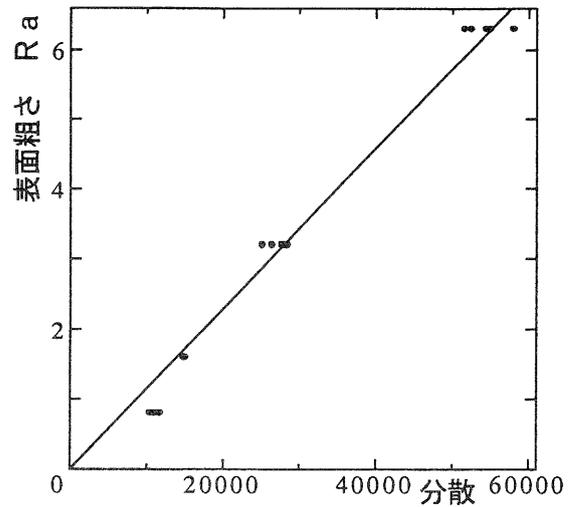


図9 平面切削加工面の表面粗さ $R_a$ と  
反射光強度分布分散値との関係

は反射光強度分布の分散値を縦軸は表面粗さ $R_a$ である。サンプリング数は同試料で測定場所を変えて5個とった。図8は平面研削加工面におけるものであり、図9は平面切削加工面である。図8より平面研削加工面においては表面粗さ $R_a = 0.21\text{mm}$ までは直線性は

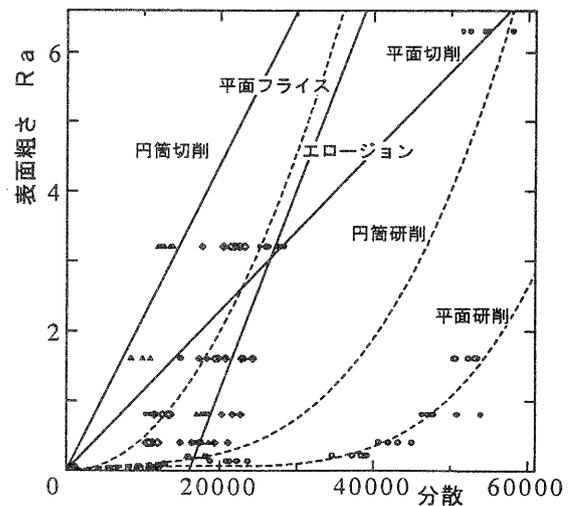


図10 各種加工面の表面粗さ $R_a$ と  
反射光強度分布分散値との関係

があり、表面粗さ判定に使えることが判った。図9より平面切削加工面においては表面粗さ $R_a = 6.3\text{mm}$ までは直線上に乗っているが、前回の報告で示したように、表面粗さと言うより断面形状の違いが影響しているためと思われる。しかし、同一試料におけるサンプル毎の相違は少なく、同一加工条件におけるトラブ的な表面粗さの変化を判断する表面判定に使える。

図10は、その他の加工面としてエロージョン加工

面、円筒研削加工面、平面フライス加工面、円筒研削加工面（全て英国R u b e r t社製の粗さ標準片を使用）を加え、上記の平面研削加工面と平面切削加工面の表面粗さの粗い試料も追加したものの、反射光強度分布曲線の分散値と表面粗さとの関係を一同に並べ図示したものである。

図10より、傾向として研削面（破線のもの）は表面粗さが細かいものについては直線的であるが粗くなるに従って右上がりになる3次曲線の関係を持っている事が判る。切削面（実線のもの）は、粗さと言うより断面形状の違いが影響している（前回報告）ため、表面粗さと反射光強度分布分散値との関係を論ずることが出来ないが、同一試料における測定位置が異なるサンプリング間の相違は少なく、同一加工条件におけるトラブ的な表面粗さの変化を判断することは出来る。

## 5 まとめ

今回の研究で次のことが判った。

1. リニアイメージセンサーと駆動回路基板センサー及び微小発光LEDと小型平行光レンズユニットをフレームに直接取り付け付けたことにより、信頼性のあるコンパクトな投射光一体型の表面粗さ判定用センサーを試作することが出来た。
2. また、上記センサーとデータ処理ユニットとの間は長い多心ケーブルで接続されているだけであり、測定の姿勢を自由にとることが出来、加工現場で十分使えるものとなった。
3. 試作した投射光は平行で、強度分布にも大きな片寄りもなく安定しており、本測定に十分な光源といえる。
4. 表面粗さの細かい研削面において直線性があり、表面粗さの判定に使えることが判った。
5. 切削加工面については、表面粗さとの関係はいえないが、サンプリング間の相違は少なく、同一加工条件におけるトラブ的な表面粗さの変化を判断に使える事が判った。

今後、この試作機をもとに、さらに小型化し現場で一層使い易いものにするとともに、高精度化など測定システムの改良や応用技術を蓄積していく行っていく必要がある。

## 文 献

- (1) 高遠英生、石田次雄、草鹿履一郎：“新しい粗さ評価法と鋼板面での光の散乱特性解析への応用”，鉄と鋼，Vol6,PP75-83(1976)
- (2) 浅野有一郎、塩住基仁、栗田邦夫、矢部直、守屋進：“冷延鋼板の光反射特性解析とそのオンライン表面粗度測定への応用”，鉄と鋼，Vol9,PP111-118(1984)

- (3) 安達正明、稲荷隆彦、亀井光仁：“反射レーザー光広がりによる金属表面粗さ形状のモニタリング”，計測自動制御学会論文集，Vol6, PP66-71(1984)
- (4) 柳和久：“反射光強度分布による精密加工表面粗さの非接触測定”，非接触方式による精密加工表面の性状評価，（社）精機学会 光を用いた光学表面の性状評価分科会編
- (5) 河村安太郎：“光センシング技術による表面粗さ判定法の研究（第一報）”，滋賀県工業技術センター研究報告，PP33-38(1991)
- (6) 河村安太郎：“光センシング技術による表面粗さ判定法の研究（第二報）”，滋賀県工業技術センター研究報告，PP23-31(1992)
- (7) 河村安太郎：“光センシング技術による表面粗さ判定法の研究（第三報）”，滋賀県工業技術センター研究報告，PP11-1-6(1993)

# ロボットの知的制御に関する研究 (第1報)

深尾 典久\*

Norihisa Fukao

**要旨** ロボットに高速、高精度な制御を行わせるためには、フィードフォワード入力が必要な働きをする。本研究では、フィードフォワード入力形成のために学習制御法を用いる。一般に学習制御法においては各々の目標パターンについて実際にロボットを動かして、理想入力パターンを習得する必要がある。しかしながら、例えば以前の研究で取り扱った、ベルトコンベアシステム [1] の様に目標パターンが予め与えられていない場合には、全ての目標パターンに対してフィードフォワード入力を形成するため、学習制御法の適用が困難である。この問題を克服するため昨年度は、時間軌道および空間軌道に関する入力パターンの補間法を提案した [2]。本年度は、時間軌道に関する補間法を、位置と力のハイブリッド制御において、非線形な時間変化に対応できるように拡張した新たなアルゴリズムを提案する。また3自由度のロボットシミュレーションによりその効果を確認する [3][4]。

## 1 まえがき

従来より、ロボットの高速高精度な制御のためにフィードフォワード入力の重要性が指摘されている。フィードフォワード入力形成のための手法の一つである計算トルク法は、対象とするロボットの物理パラメータを推定し、そのパラメータを用いて、目標軌道を実現する入力を計算する方法である。この方法では、ロボットの試行を行うことなく解析的に目標軌道を実現する入力が得られる利点を持つ反面、ロボットの物理パラメータに同定誤差を避けることが困難なことによる、精度劣化の欠点を持つ。特に精度のよい近似モデルが無い摩擦による精度劣化の問題は深刻である。

他方、これとは異なる手法として繰り返し型の学習制御法がある。学習制御法において入力は、前回の入力および動作誤差のみを用いる何回かの繰り返し作業により習得される。このためシステムの物理パラメータを推定することなく、理想的な動作を実現する入力が実現できる。また、摩擦のようにモデル化困難な外乱であっても、各試行において再現性を有する限り、理想的な入力を得られる [5]。しかしながら、目標パターンごとに何回かの試行を行う必要があるため、数多くの目標軌道を実現するためには、各々の軌道について、入力を習得するための多くの時間が必要となり現実的といえない。したがって、特定の目標パターンのクラスにおいて、数種類の目標パターンに対する理想的な入力のみを用いて、任意の目標パターンを実現する入力を形成できるなら、学習制御法の応用範囲は拡大できると言える。

本報告では、空間軌道は同一であるが時間軌道が

異なる目標パターンのクラスについて、時間軌道を非線形に変化させることを考える。たとえ問題をこのように限定しても、例えば速度パターンの変化するベルトコンベア上で同一の作業を行う場合の様に、実用的な応用範囲は広いと言える。ここで、時間軌道を変化させるとは、時間軸を変換することに他ならない。システムの時間に関する従来の考察として、三平らは、実際の時間  $t$  と新しい時間  $\tau$  の関係を  $s(x) = dt/d\tau$  ( $x$  は状態) なる関数を用いて表し、非線形システムに用いる方法を提案している [6]。またビチャイ、中野は、フィードバックゲインを操作量の制約のもとで最適に調整するための、タイムスケールを用いた制御法を提案している [7]。しかしこれらは、目標動作の時間軌道を積極的に操作する方法というよりは、非線形システムの解析や設計問題に適した方法である。他方Hollerbachは、ロボットダイナミクスの特徴を利用し、軌道計画のために入力パターンの時間軌道変換を行った [8]。またKawamuraらは、3種類の理想的な入力を用いて時間軌道の異なる他の入力を構成する方法を提案した [9]。しかし、これらは時間軸関数  $r = ct$  ( $c$ : 一定値) で表される一定比率の時間軌道変換に限られ、一般の非線形関数  $r(t)$  の場合については何も示されていない。

そこで本報告では、時間軸関数  $r(t)$  を用い、 $q(r(t))$  で表される任意の目標パターンのクラスにおいて、あらかじめ得られた4種類の目標パターンを実現する入力のみを用いて、他の任意の目標パターンを実現する入力を厳密に形成する新しいアルゴリズムを提案する。また、3自由度のロボットシミュレーションにより、その有効性を確認する。

\*技術第一科 機械応用係

## 2 接触環境における時間軌道補間法

本節では、まず剛性の高い拘束面に接して作業を行うロボットに関して、空間軌道は等しいが時間軌道が異なる4種類の目標軌道 $q_1 \sim q_4$ を実現する入力パターン $u_1 \sim u_4$ が学習制御法によって獲得されたとする。そこで、それらの軌道と空間軌道は等しいが時間軌道が異なる目標軌道 $q_0$ を実現する入力 $u_0$ を補間する方法を提案する。

ここで、目標軌道 $q_i$  ( $i = 0 \sim 4$ ) はそれぞれ、時間軌道は異なるものの空間軌道は等しいことから、適当な時間軸関数 $r_i(t)$  ( $i = 0 \sim 4$ ) を用い、

$$\begin{aligned} q_0(r_0(t)) &= q_1(r_1(t)) = q_2(r_2(t)) \\ &= q_3(r_3(t)) = q_4(r_4(t)) \end{aligned} \quad (1)$$

と表せる。また、拘束面法線方向の目標力 $\lambda_i$  ( $i = 0 \sim 4$ ) も、

$$\begin{aligned} \lambda_0(r_0(t)) &= \lambda_1(r_1(t)) = \lambda_2(r_2(t)) \\ &= \lambda_3(r_3(t)) = \lambda_4(r_4(t)) \end{aligned}$$

と表せる。ここで、時間軸関数 $r_i(t)$ には、単調増大性および $C^2$ 級を仮定する。

拘束面に接して作業を行うロボットの学習収束後のダイナミクスをロボット各軸の粘性摩擦およびクーロン摩擦を考慮して次のように表す。

$$\begin{aligned} &R(q_i(r_i)) \frac{d^2 q_i(r_i)}{dr_i^2} \\ &+ \frac{dq_i(r_i)}{dr_i}^T S(q_i(r_i)) \frac{dq_i(r_i)}{dr_i} \\ &+ D \frac{dq_i(r_i)}{dr_i} + g(q_i(r_i)) + h(\text{sgn.}(\frac{dq_i(r_i)}{dr_i})) \\ &= u_i(r_i) - J_{\Phi}^T(q_1(t)) \lambda_i(r_i) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $R(q) \in R^3$ は慣性行列、 $S(q) \in R^{3 \times 3 \times 3}$ はコリオリおよび遠心力を規定する位置に依存するテンソル、 $D \in R^{3 \times 3}$ は粘性摩擦行列、 $g(q) \in R^3$ は重力項ベクトル、 $\text{sgn.}(q)$ は $q \in R^3$ の符号ベクトル、 $h(\text{sgn.}(dq/dt)) \in R^3$ はクーロン摩擦項ベクトルを示す。さらに、 $J_{\Phi}(q) \in R^{1 \times 3}$ は、ヤコビ行列 $J(q) \in R^{3 \times 3}$ 、拘束面 $\Phi = 0$ および作業座標系ベクトル $p \in R^{3 \times 1}$ を用い $J_{\Phi}(q) \equiv (\partial \Phi / \partial p) J(q)$ で表される変換行列を示す。

$r_1(t) \sim r_4(t)$ は予め準備する関数であることから、任意に定めることが出来る。ここで、 $r_1(t) \sim r_3(t)$ を、定数 $k_2, k_3$ を用いて、

$$r_1(t) = t, \quad r_2(t) = k_2 t, \quad r_3(t) = k_3 t \quad (3)$$

と定める。 $\bar{a}_i = dt/dr_i$ ,  $\bar{b}_i = d^2 r_i/dt^2$ とおくと、 $\bar{a}_1 = 1$ ,  $\bar{a}_2 = 1/k_2$ ,  $\bar{a}_3 = 1/k_3$ , また $\bar{b}_1 = \bar{b}_2 = \bar{b}_3 = 0$ となる。さらに、全時間域において、 $\bar{a}_4 \neq 0$ ,  $\bar{b}_4 \neq 0$ となる様に $r_4(t)$ を定める。

(1)式および $r_1(t) = t$ であることから、

$$\begin{aligned} \frac{dq_1(t)}{dt} &= \frac{dr_i(t)}{dt} \frac{dq_i(r_i)}{dr_i}, \\ \frac{d^2 q_1(t)}{dt^2} &= \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \frac{dq_i(r_i)}{dr_i} \\ &+ \left( \frac{dr_i(t)}{dt} \right)^2 \frac{d^2 q_i(r_i)}{dr_i^2} \end{aligned} \quad (i = 1 \sim 4)$$

の関係がある。これらを(2)式に代入して、

$$\begin{aligned} \bar{a}_i^2 \bar{f}_1(t) + \bar{a}_i \bar{f}_2(t) + \bar{f}_3(t) - \bar{a}_i^3 \bar{b}_i \bar{f}_4(t) \\ = u_i(r_i) \end{aligned} \quad (4)$$

を得る。ただし、

$$\begin{aligned} \bar{f}_1(t) &= R(q_1(t)) \frac{d^2 q_1(t)}{dt^2} \\ &+ \frac{dq_1(t)}{dt}^T S(q_1(t)) \frac{dq_1(t)}{dt}, \\ \bar{f}_2(t) &= D \frac{dq_1(t)}{dt}, \\ \bar{f}_3(t) &= g(q_1(t)) + h(\text{sgn.}(\frac{dq_1(t)}{dt})) \\ &+ J_{\Phi}^T(q_1(t)) \lambda_1(t), \\ \bar{f}_4(t) &= R(q_1(t)) \frac{d^2 q_1(t)}{dt^2}. \end{aligned}$$

行列 $\tilde{V}$ を、

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= \begin{bmatrix} \bar{a}_1^2 I & \bar{a}_1 I & I & -\bar{a}_1^3 \bar{b}_1 I \\ \bar{a}_2^2 I & \bar{a}_2 I & I & -\bar{a}_2^3 \bar{b}_2 I \\ \bar{a}_3^2 I & \bar{a}_3 I & I & -\bar{a}_3^3 \bar{b}_3 I \\ \bar{a}_4^2 I & \bar{a}_4 I & I & -\bar{a}_4^3 \bar{b}_4 I \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} I & I & I & 0 \\ (1/k_2)^2 I & (1/k_2) I & I & 0 \\ (1/k_3)^2 I & (1/k_3) I & I & 0 \\ \bar{a}_4^2 I & \bar{a}_4 I & I & -\bar{a}_4^3 \bar{b}_4 I \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5)$$

と定義すると、 $|\tilde{V}|$ は、左上 $3 \times 3$ ブロック部分行列式の値と、 $-\bar{a}_4^3 \bar{b}_4$ の積となる。左上 $3 \times 3$ ブロック部分行列式はVandermondeの行列式となっており非0、また定義より $\bar{a}_4 \neq 0$ ,  $\bar{b}_4 \neq 0$ であることから $|\tilde{V}| \neq 0$ となり、 $\tilde{V}$ の正則性は全時間域で保たれる。

したがって $\tilde{f}$ ,  $\tilde{u}$ を

$$\begin{aligned} \tilde{f} &= [\bar{f}_1(t), \bar{f}_2(t), \bar{f}_3(t), \bar{f}_4(t)]^T, \\ \tilde{u} &= [u_1(r_1), u_2(r_2), u_3(r_3), u_4(r_4)]^T \end{aligned}$$

と定義すると、

$$\tilde{V}\tilde{f} = \tilde{u} \quad (6)$$

の関係があることから、

$$\tilde{f}_4(t) = [0, 0, 0, I]\tilde{V}^{-1}\tilde{u} \quad (7)$$

を得る。

次に、 $u_1(r_1) \sim u_3(r_3)$  および  $\tilde{f}_4(t)$  を用いて、未知の軌道  $q_0(r_0(t))$  を実現する入力  $u_0(r_0(t))$  を構成することを考える。 $r_i$  は単調増大かつ  $C^2$  級であることから、 $a_i = dr_0/dr_i$ ,  $b_i = d^2r_i/dr_0^2$  ( $i = 1 \sim 3$ ) とおくと、(4) 式を求めたのと同様の手順で、

$$\begin{aligned} & a_i^2 f_1(r_0) + a_i f_2(r_0) + f_3(r_0) \\ & = u_i(r_i) + a_i^3 b_i f_4(r_0) \end{aligned} \quad (8)$$

( $i = 1 \sim 3$ )

を得る。またここで、

$$f_1(r_0) + f_2(r_0) + f_3(r_0) = u_0(r_0) \quad (9)$$

である。ただし、

$$\begin{aligned} f_1(r_0) &= R(q_0(r_0)) \frac{d^2 q_0(r_0)}{dr_0} \\ &+ \frac{dq_0(r_0)}{dr_0}^T S(q_0(r_0)) \frac{dq_0(r_0)}{dr_0}, \\ f_2(r_0) &= D \frac{dq_0(r_0)}{dr_0}, \\ f_3(r_0) &= g(q_0(r_0)) + h(\text{sgn}(\frac{dq_0(r_0)}{dr_0})) \\ &+ J_{\Phi}^T(q_0(r_0)) \lambda_0(r_0), \\ f_4(r_0) &= R(q_0(r_0)) \frac{dq_0(r_0)}{dr_0}. \end{aligned}$$

このとき、 $r_0$  は単調増大であることから  $a_i \neq 0$  である。また  $a_1 = dr_0/dt$ ,  $b_1 = d^2t/dr_0^2$  であることから、

$$\begin{aligned} a_2 &= dr_0/d(k_2 t) = a_1/k_2, & a_3 &= a_1/k_3, \\ b_2 &= d^2(k_2 t)/dr_0^2 = k_2 b_1, & b_3 &= k_3 b_1, \\ f_4(r_0) &= R(q_0(r_0)) \frac{dq_0(r_0)}{dr_0} \\ &= R(q_1(t)) \frac{dq_1(t)}{dt} \frac{dt}{dr_0} \\ &= \frac{\tilde{f}_4(t)}{a_1} \end{aligned}$$

の関係が成り立つことに注意する。

$$V = \begin{bmatrix} a_1^2 I & a_1 I & I \\ a_2^2 I & a_2 I & I \\ a_3^2 I & a_3 I & I \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a_1^2 I & a_1 I & I \\ (a_1/k_2)^2 I & (a_1/k_2) I & I \\ (a_1/k_3)^2 I & (a_1/k_3) I & I \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned} u &= \begin{bmatrix} u_1(r_1) + a_1^3 b_1 f_4(r_0) \\ u_2(r_2) + a_2^3 b_2 f_4(r_0) \\ u_3(r_3) + a_3^3 b_3 f_4(r_0) \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} u_1(t) + a_1^3 b_1 \tilde{f}_4(t) \\ u_2(k_2 t) + (a_1^3 b_1/k_2^3) \tilde{f}_4(t) \\ u_3(k_3 t) + (a_1^3 b_1/k_3^3) \tilde{f}_4(t) \end{bmatrix}, \\ f &= [f_1, f_2, f_3]^T \end{aligned}$$

と定義すると、

$$Vf = u \quad (10)$$

の関係がある。ここで、 $|V|$  は Vandermonde の行列式であるため、 $V$  は全時間域で正則である。したがって、

$$\begin{aligned} u_0(r_0) &= f_1 + f_2 + f_3 \\ &= [I, I, I]V^{-1}u. \end{aligned} \quad (11)$$

すなわち、目標軌道  $q_0$  を実現する入力  $u_0$  が得られる。

### 3 シミュレーション結果

表 1: Specifications of the robot

	Link1	Link2	Link3
Length (mm)	-	305	330
Center of gravity	-	218	194
Mass (kg)	-	3.2	5.0
Inertia $x_i$ ( $kgm^2$ )	-	-	-
Inertia $y_i$ ( $kgm^2$ )	0.0885	0.0182	0.0271
Inertia $z_i$ ( $kgm^2$ )	-	0.0182	0.0271
Armature inertia ( $10^{-6}kgm^2$ )	115	139	174
Transmission ratio	100	100	100

本シミュレーションでは、Fig.1のイラストに示すような、手先が拘束面上を動く3軸PUMA型マニピュレータを考える。ロボットシミュレータの主な仕様をTable 1に示す。目標パターンの空間軌道は、 $xy$ 平面上にある中心座標  $[0.3m, 0.3m, 0m]^T$ 、半径  $0.1\sqrt{2}m$  の円周を始点  $[0.4m, 0.4m, 0m]^T$  から反時計回りに一周するものとする。この時、拘束面は  $z = 0$  とし、拘束面に及ぼす力  $\lambda_i = 10N$  ( $i = 1 \sim 4$ ) とする。

$r_1 = t$  の場合の速度パターンは終了時刻  $T = 2sec$  の3次関数で与える。各時間関数は、 $r_2 = 2t$ ,  $r_3 = 3t$ ,

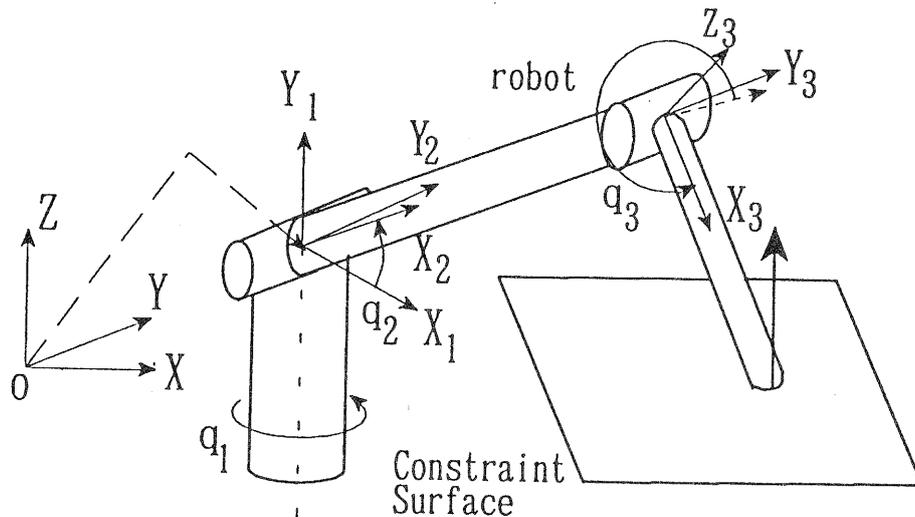


図 1: ロボットと拘束面

$r_4 = (t^2 + Tt)/(2T)$ ,  $r_0 = \sqrt{Tt}$  で与え、サンプリングタイムを変化させることにより、時間軸変換を行った。すなわち、それぞれの運動パターンは同じ個数のデジタル値のデータとして表現される。

実験結果を Fig.2 に示す。これによると、補間を行った場合  $\lambda_0$  は、目標値 10N に対し全時間域で 9.3 ~ 10N の範囲にある。位置誤差も 0.3mm 以下であり、良好な入力を得られたと言える。ここでのわずかな誤差は、補間に用いた各入力に含まれる、学習制御法の打ち切り誤差によるものと思われる。

また比較のため、(8)式における  $\bar{f}_4$  を 0 とした場合の結果も示す。この場合には、 $\lambda_0$  は -21 ~ 21N、位置誤差も最大 20mm あり、 $\bar{f}_4$  が無視できないことを示す。このことから、本報告で提案した時間軌道補間法が、精度良い入力を得るために有効であるといえる。

#### 4 まとめ

学習制御により習得した幾つかの目標パターンを実現する入力パターンを用い、時間軌道が異なる他の目標パターンを実現する入力パターンを形成する新しい補間法を提案した。そしてこの補間法を用いることにより、接触環境のロボットにおいて精度良く目標軌道が実現できることを、位置と力のハイブリッド制御方式のロボットシミュレータを用いて確認した。接触環境においては、ロボットと環境の間の摩擦力の

影響を計算することは一般に困難であるので、提案した方法は実用的な観点から有効であると思われる。

今回は、位置と力のハイブリッド制御を用いたが、本方式はもちろん、位置制御のロボットにも応用できる。今後は、各入力に含まれる誤差に対するロバスト性について検討するとともに、実機を用いた検証を行う必要がある。

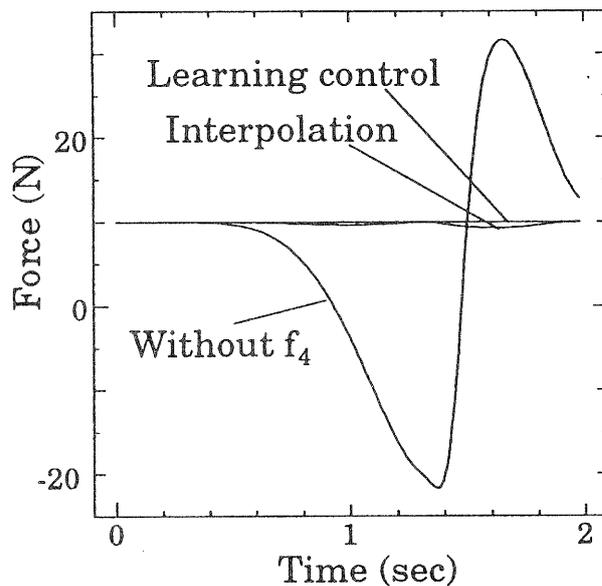
#### 謝辞

本研究について御指導いただいた川村研究参与(立命館大学)に感謝します。

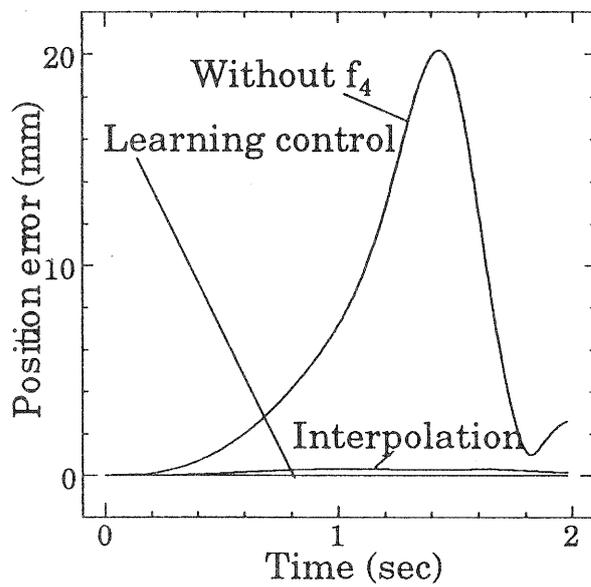
#### 参考文献

- [1] 深尾:滋賀県工業技術センター研究報告(1992)
- [2] 深尾:滋賀県工業技術センター研究報告(1993)
- [3] 深尾,川村: "接触環境において学習制御により得られた入力パターンの補間", 第12回日本ロボット学会学術講演会予稿集(1994)
- [4] S.Kawamura and N.Fukao: "Interpolations for Input Torque Patterns obtained through Learning Control", *Proc.ICARCV'94* (1994)
- [5] S.Arimoto, S.Kawamura and F.Miyazaki: "Beta-tering operation of robots by learning", *J.Robotic Syst.* 122 (1984)

- [6] 三平, 古田: "時間軸を考慮に入れた非線形システムの解析", 計測自動制御学会論文集, 22-6(1986)
- [7] ビチャイ, 中野: "操作量の制約を考慮したタイムスケールを用いた位置決め制御の一方式", 計測自動制御学会論文集, 30-7 (1994)
- [8] J.M.Hollerbach: "Dynamic Scaling of Manipulator Trajectories", *Trans. of the ASME* 102/Vol106 (1984)
- [9] S.Kawamura, F.Miyazaki and S.Arimoto: "Intelligent Control of Robot Motion Based on Learning Method", *Proc. IEEE int. symp. on intelligent control* (1987)



(a) Contact force



(b) Position error

図 2: シミュレーション結果

# プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究（第1報）

月瀬 寛二\*      櫻井 淳†      小川 栄司†

Kanji Tsukise, Atsushi Sakurai and Eiji Ogawa

**要旨** 近年、飲料用ボトルに代表されるプラスチック廃棄物が社会問題となり、その再資源化が望まれている。本研究では、画像処理技術を利用して、プラスチックボトル上に表示された材質表示マークを識別し、安全で低コストにプラスチックボトル廃棄物の材質判定を行なうことのできる、自動判別/選別技術を開発する。今年度は、各種技術調査の実施とともに、ベルトコンベア上を移動するプラスチックボトルを撮影した動画像の中から、全周方向(5方向)の静止画像を瞬時にコンピュータに取り込む技術と、多様な配色のラベル画像に対し効果的に画像処理を施すための2値化処理技術、およびラベル上の種々雑多な絵文字の中から材質表示マークの有無や位置を認識する技術の研究と開発を行なった。その結果、(1)ビデオスイッチャにより5台のカメラの画像を高速に切替制御することにより、ベルトコンベア上を移動するプラスチックボトルの全体画像を、ほぼ瞬時にワークステーションに取り込むことが出来る、(2)材質表示マークが中間の明度を持つようなボトルでは、RGB単色成分ごとの画像でも明度による2値化が困難であるため、今後、明度と色度おのおのに独立した閾値を設定し2値化を行なう手法を検討する必要がある、(3)材質表示マークの位置や形状に歪みの含まれるラベル画像には、マークの輪郭を構成する画素の方向成分や長さなど幾何学的特徴に着目したマクロなマッチングと、テンプレート画像をマークの微小領域に限定したテンプレート照合法との共用が有効である、ことなどが解った。

## 1 まえがき

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

このような状況の中、平成3年10月25日に「再生資源の利用の促進に関する法律(リサイクル法)」が施行され、平成5年6月30日に第2種指定製品(分別回収のための表示を行なうべき製品)としてPETボトルが指定され、準備期間において材質表示マークの表示が義務付けられることとなった。

そこで、本研究では画像処理技術を利用して、プラスチックボトル上に表示された材質表示マークを識別し、安全で低コストにプラスチックボトル廃棄物の材質判定を行なうことのできる、自動判別/選別技術を開発する。

現在市販されているプラスチックボトルは多種多様であり、ボトルの形状、ラベルの位置・デザイン・配色など、千差万別である。このため、画像処理技術によってプラスチック材質表示マークの判別を行なうために

は、まず入力画像として取り込んだプラスチックボトルの全周画像の中から材質表示マークの位置を検出し、マークの内容を識別する必要がある。

初年度である今年度は、各種技術調査の実施とともに、ベルトコンベア上を移動するプラスチックボトルを撮影した動画像の中から、全周方向(5方向)の静止画像を瞬時にコンピュータに取り込む技術と、多様な配色のラベル画像に対し効果的に画像処理を施すための2値化処理技術、およびラベル上の種々雑多な絵文字の中から材質表示マークの有無や位置を認識する技術の研究と開発を行なった。

## 2 動画像データの入力処理

ベルトコンベア上を移動するプラスチックボトルの材質表示マークの判定を画像処理により行なうためには、まず、ボトルの全周方向から複数のカメラにより、瞬時にボトル画像をワークステーションに取り込む必要がある。

そこで、図1に示すシステムにより、プラスチックボトルの側面4方向と上面1方向の計5方向より、移動するボトル画像をCCDカメラで撮影する方法、ビデオスイッチャにより5台のカメラの画像を高速に切替える方法、追記型ビデオディスクにより動画像データを記録および再生する方法、カラーフレームグラバにより画像データをワークステーションに取り込む方法などについて検討した。

### 2.1 CCDカメラの配置

移動するプラスチックボトル上の材質表示マークの位置が、ボトル側面のどの部分にあってもマークの入力出来るように、CCDカメラは、ボトル側面の4方向

\*技術第一科 機械応用係

†技術第一科 電子応用係

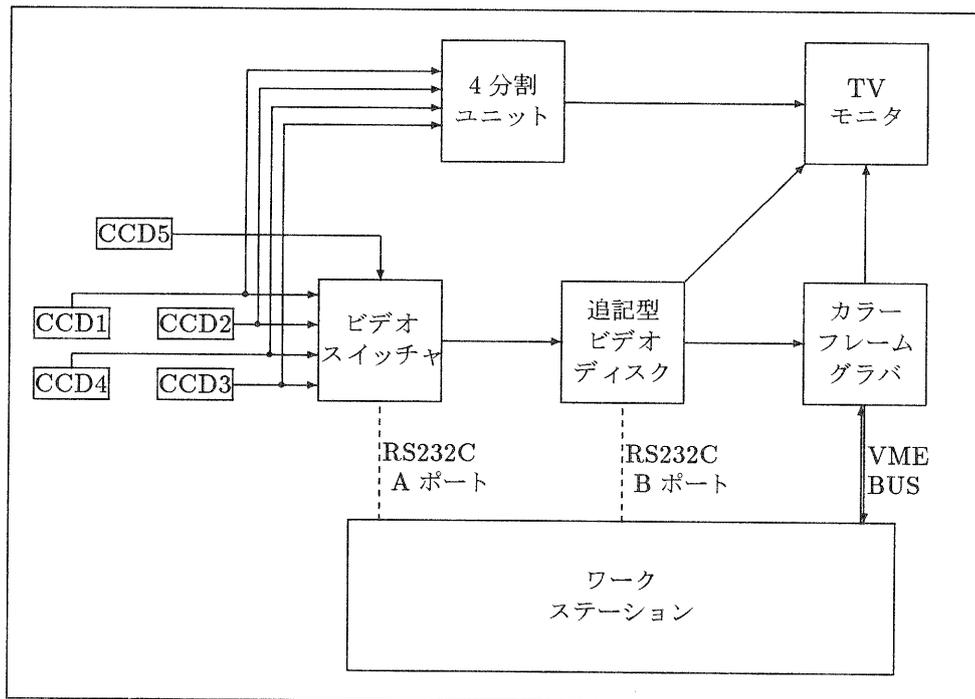


図 1:動画データ解析システム構成図

に各 90 度間隔で配置した。また、横 640×縦 480 画素のカメラの視野を有効に利用するため、各カメラの画素の長軸方向をプラスチックボトルの軸方向に合わせて設置し、縦長のボトルの全体像を出来るだけ大きく取り込めるようにした。また、ボトルの上面方向にも 1 台のカメラを設置した。

## 2.2 ビデオスイッチャの制御

ビデオスイッチャは、画像データの入力チャンネルと出力チャンネルをそれぞれ 5 個持ち、RS232C のコントロールにより任意に入出力チャンネルの切替を行うことが出来る。今回、ボトルがベルトコンベア上を移動するという条件設定であるため、ほぼ同一時間に画像を入力する必要がある。そこで、ワークステーションにより、実時間で CCD カメラの入力チャンネルを任意に切替えることが出来るプログラムを作成した。

ワークステーションとスイッチャ間の通信パラメータは以下の値に設定した。

通信ポート	RS232C : A ポート
通信パラメータ	パリティチェック : 無し
	データビット長 : 8 ビット
	ストップビット : 1 ビット
	X パラメータ : 無し
	通信速度 : 9600bps

## 2.3 追記型ビデオディスクの制御

追記型ビデオディスクは、動画を低ノイズのデジタル静止画像として大量に記録できるとともに、瞬時に記録画像の検索や再生が行なえるため、ワークステーションにより制御を行なうことにより、画像データの記録装置として有効に用いることが出来る。

そこで、2.3.1 と 2.3.2 に示すビデオディスクの 2 通りの記録方式を用いて、スイッチャにより実時間で切替えた画像データの記録、検索、再生機能を、ワークステーションにより制御できるプログラムの作成を行なった。

ワークステーションとビデオディスク間の通信パラメータは以下の値に設定した。

通信ポート	RS232C : B ポート
通信パラメータ	パリティチェック : 無し
	データビット長 : 8 ビット
	ストップビット : 1 ビット
	X パラメータ : 無し
	通信速度 : 1200bps

### 2.3.1 スイッチング画像の連続記録方式

ビデオディスクの連続記録モードを用いる場合、ビデオディスクの記録速度は 1 フレーム当たり 1/30 秒で行なわれているが、ビデオスイッチャの画像切替え動作とはハード的に同期がとれていないため、切替えた画像を 1 フレームずつ記録することが困難である。

そこで、プログラムによりスイッチャの切替速度が約1/30秒になるように制御し、ビデオディスクの記録速度との同期がとれるようにした。

その結果、5台のカメラの画像をビデオレートで切替え、ビデオディスクに順次記録して行くことが可能となった。

### 2.3.2 スイッチング画像のフレーム記録方式

ビデオディスクのフレーム記録モードを用いる場合、ビデオディスクは外部から記録実行命令を受けるとごとに1フレームの記録が行なわれるため、切替え画像を1フレームずつ確実に記録することが出来る。

そこで、プログラムによりビデオディスクとスイッチャに記録開始命令とスイッチャ切替え命令を交互に送り両者の制御を行なった。

その結果、切替え画像の連続記録は可能となったが、1フレームの記録に対し記録開始動作と停止動作が常に伴うため、録画速度は最高200ms/1フレームであった。

### 2.4 カラーフレームグラバの制御

カラーフレームグラバの制御についても、ビデオスイッチャで切替えた画像を順次画像メモリに入力出来るように、スイッチャの切替えタイミングとの同期を取り、動画像の入力および静止画像の入力が行なえるようにした。

### 2.5 画像データのファイリング

入力した画像データは、画像データの可視化ツールである AVS ソフトで各種処理が出来るように、PPM(Portable Pix Map) の画像フォーマット形式のファイルで保存した。そして、画像のファイリング時に、カメラの設置方向を変更することにより発生したボトル画像の転倒を、画像を90度回転させることにより修正し、横480×縦640画素のサイズのファイルとして保存した。

ファイリングした入力画像の例を図2に示す。

## 3 明度によるプラスチックボトルラベル画像の2値化処理

市販プラスチックボトルの材質表示マークは、ボトル背景色に対し濃淡差の大きい色で印刷しているものもあるが、背景色と同系統の色で印刷しているものも多い。マークの背景が単一色でなく、多色の写真などが用いられているものもある。これは、画像処理技術を適用し材質表示マークを認識する上で、バーコードが白色系統の薄い色を背景として表示されているのと比べ大きな障害である。

そこで、カラー画像の明度に着目し、プラスチックボトルのカラー画像から材質表示マークを2値化画像として抽出する処理手法を検討した。

## 3.1 AVS (Advanced Visual Systems)

材質表示マークの抽出処理手法の検討に、「AVS」を使用した。AVSは、可視化や画像処理のツールをモジュールという単位で提供し、モジュールの組み合わせで任意の処理を構築可能なソフトウェアである。

ここでは、AVS社標準モジュール、(株)計測技術研究所作成モジュール、Inter National AVS Center から Down Load したモジュールおよび自作モジュールを使用し、処理を構成した。

### 3.2 モジュール構成と処理内容

材質表示マークの抽出処理を行ったモジュール構成を図3に示す。

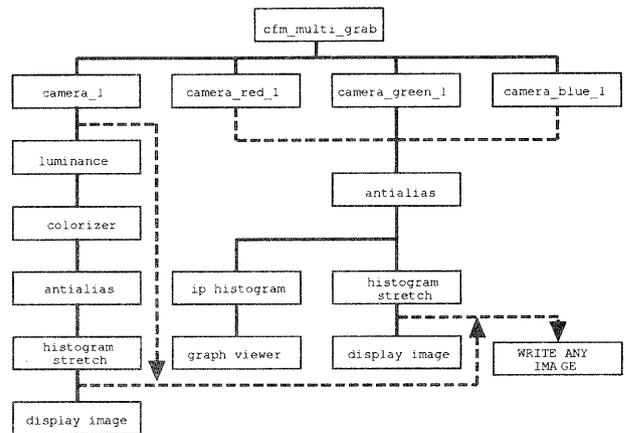


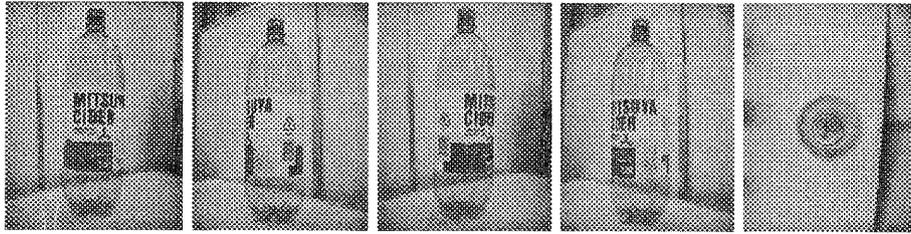
図3: モジュール構成

[cfm multi grab] は、カメラへ同期信号を送出するモジュールである。[camera 1] は、画像をカメラからメモリに取り込みカラー画像を得るモジュール、[camera red 1]、[camera green 1]、[camera blue 1] は、各RGB成分ごとの画像を得るモジュールである。

カラー画像からの処理は、[camera 1] から得たカラー画像に、次の処理を加えて材質表示マークの抽出を試みた。[luminance] は、次式により明度  $l$  を計算するモジュールでグレー画像を生成した。

$$l = (0.299 \times r) + (0.587 \times g) + (0.114 \times b) \quad (1)$$

[antialias] は、Gaussian の  $3 \times 3$  convolution フィルタにより縮小を行い、 $640 \times 480$  の入力画像サイズを半分の  $320 \times 240$  のサイズに縮小するモジュールで、処理の高速化と画像ファイルサイズの縮小を行った。[histogram stretch] は、画像濃度の線形変換を行うモジュールで、コントラストの強調をした。図4に画像濃度の部分的な線形変換の概念を示す。単色成分の濃度値が約200以上のレベルがカウントされず、約10以下のレベルには



(a) カメラ 1 (b) カメラ 2 (c) カメラ 3 (d) カメラ 4 (e) カメラ 5

図 2: ペットボトルの入力画像例 (Mitsuya Cider)

ノイズ的な画素が常にカウントされたので、濃度値が 10 から 200 の区間を線形変換した。

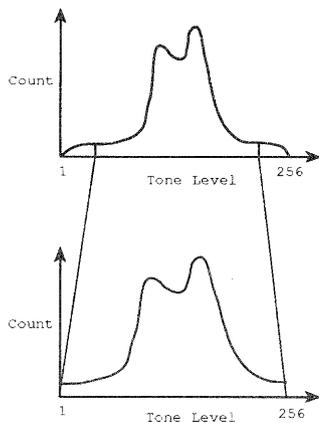


図 4: 画像濃度ヒストグラムの部分的な線形変換

RGB 単色成分画像からの処理は、[camera red 1] などから得た単色成分画像に [antialias] と [histogram stretch] の処理を加え、材質表示マークの抽出を試みた。

### 3.3 材質表示マーク抽出処理を検討したプラスチックボトル

処理対象のプラスチックボトルは、材質表示マークの抽出が一般的に困難な 3 種類と抽出が容易な 1 種類の合計 4 種類とした。

図 5(a) は、マークと背景が明るく薄い色で商品名など文字が黒色のボトルで、マークよりも商品名などの文字が目立つ。図 5(b) は、マークは黒色で背景が濃い赤色と薄い茶色の 2 色で構成されているボトルで、濃い赤色を背景としている部分のマークが目立たない。図 5(c) は、マークと背景が同系統の色のボトルで、マークは背景模様の中に埋もれたデザインである。図 5(d) は、マークが白色で背景が青色の 2 色で構成されたボトルで、マークも商品名と同様に目立つ。

### 3.4 材質表示マーク抽出処理結果

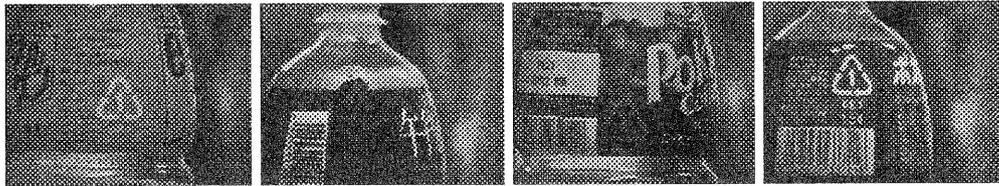
図 5 のカラー画像を式 (1) によりグレー画像化し、画像ファイルサイズの縮小と濃度ヒストグラムの部分的な線形変換によりコントラストを強調した画像が図 6 である。図 6(a) は、マークと背景の明度が高く文字の明度が低いので、コントラストの強調を行ってもマークと背景の明度差が低い状態であった。図 6(b) は、背景の明度が高低 2 種あるので、マークは明度が低い背景に埋もれた結果となった。図 6(c) は、(a) の逆のケースである。図 6(d) は、グレー画像においてもマークと背景の明度差が大きく良好な抽出結果であった。

図 5(a) のボトルの青色成分のみを抽出した画像が図 7(a) である。マークと背景の明度差が大きくなり、図 6(a) と比較し改善された画像が得られた。図 5(b) のボトルの赤色成分のみを抽出した画像が図 7(b) である。背景が赤色であるので明度の差は依然小さいが、グレー画像よりもコントラストが強調された状態である。図 5(c) の赤色成分のみを抽出した画像が図 7(c) である。商品名などの文字は明度が高く逆に背景は明度が低く、マークはその中間の明度を持っているので、2 値画像化が困難な画像である。各ボトルとも外の色成分の画像では、これらよりも悪い結果であった。

RGB 単色成分ごとの画像では、3 種類中のいずれかの画像にマーク抽出が可能である画像が得られることも多いが、図 7(c) に代表されるボトルではなおマーク抽出が困難な画像しか得られなかった。ここでは、明度に着目したマークの抽出を試みたが、ボトル表面での照明によるハレーションの影響も除去する必要があるので、今後色度にも着目し、材質表示マークを明度と色度のおおのに独立した閾値を設定し材質表示マークを抽出する手法を検討する。

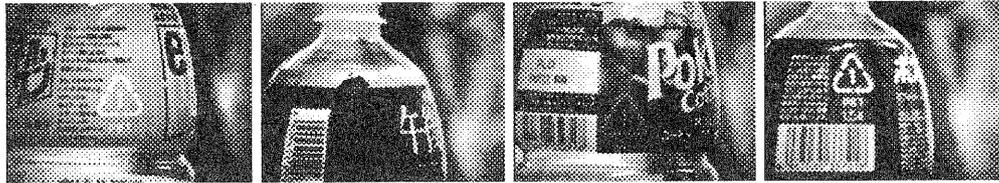
## 4 プラスチックボトル材質表示マークの領域抽出

検出対象であるプラスチックボトルの材質表示マークは、ボトルがベルトコンベア上を移動することとボトルが立体形状 (円筒型、角柱型) であることから、カメラとボトルとの位置関係によって、見かけの形状が



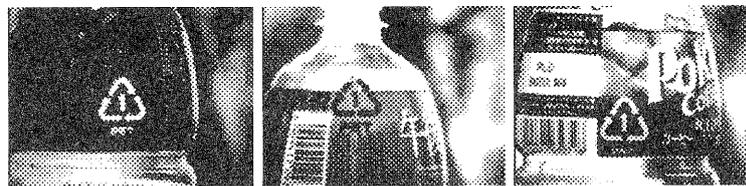
(a)Energen (b)Kilin Tea (c)Pokka Coffee (d)Pocari Sweat

図 5: 処理前のカラー画像



(a)Energen (b)Kilin Tea (c)Pokka Coffee (d)Pocari Sweat

図 6: 処理後のグレー画像



(a)Energen (b)Kilin Tea (c)Pokka Coffee

図 7: 処理後の単色画像

その都度変化する。このため、材質表示マークの検出を行なうための画像処理は、歪みを伴った入力画像に対しても有効なものでなければならない。

そこで、幾つかのプラスチックボトルのサンプル画像をもとに、被対象物に回転や歪みの含まれる画像に対しても有効な、材質表示マークの位置検出手法に関する検討を行った。

#### 4.1 処理対象画像

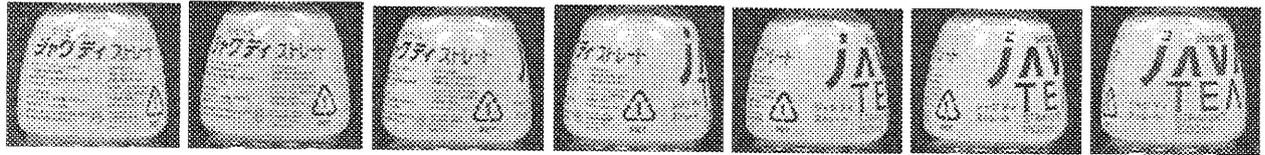
処理対象のプラスチック (PET) ボトルのラベル画像を、図 8 と図 9 に示す。

- ボトル種別: ジャワティ(1.5l)、ポカリスエット (1.5l)
- ボトル配置: 左 60°, 左 45°, 左 30°, 0°, 右 30°, 右 45°, 右 60° の 7 方向
- 画像種別: 約 180 × 150 pixel カラー PPM ( Portable PixMap ) 画像

PET ボトルのラベルの配色は千差万別であり、どのような配色のラベルに対しても同様の処理により材質表示マークの検出を行なうためには、2 値化画像に対し検出処理を施すのが望ましい。このため、何らかの前処理を施して処理対象となる 2 値化画像を得る必要があるが、前処理の開発スケジュールとの関係から、ここでは画像処理ツールを利用して 2 値化処理を行なった画像を処理対象として研究を行なった。2 値化後のプラスチックボトルのラベル画像を図 10 と図 11 に示す。

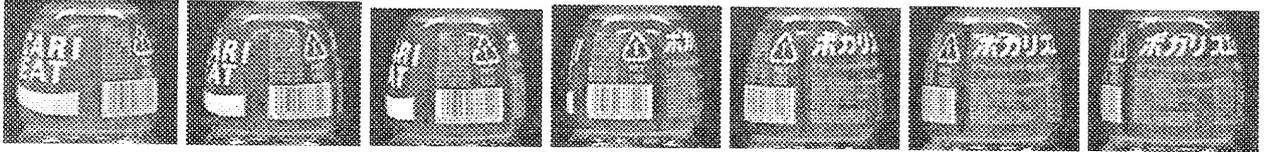
#### 4.2 幾何学的特徴に着目したマッチング

材質表示マークの歪みに対する安定性と検出性能の向上という相反する要求を両立させるためには、画素毎の濃淡のようなマイクロな情報ではなく、マーク形状の幾何学的特徴などマクロな情報への着目が必要である。ここでは材質表示マークの幾何学的特徴に着目し検出性能を評価する。



(a) 左 60° (b) 左 45° (c) 左 30° (d) 正面 (e) 右 30° (f) 右 45° (g) 右 60°

図 8: プラスチックボトルラベルのサンプル画像例 (Java Tea)



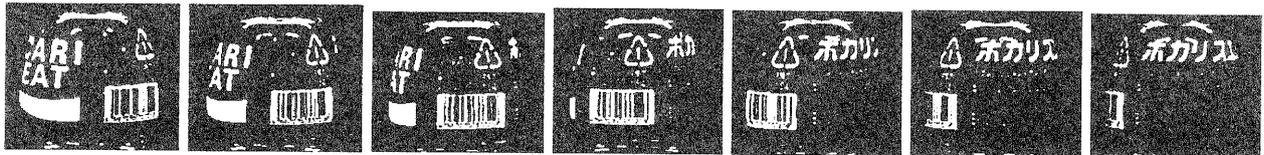
(a) 左 60° (b) 左 45° (c) 左 30° (d) 正面 (e) 右 30° (f) 右 45° (g) 右 60°

図 9: プラスチックボトルラベルのサンプル画像例 (Pocari Sweat)



(a) 左 60° (b) 左 45° (c) 左 30° (d) 正面 (e) 右 30° (f) 右 45° (g) 右 60°

図 10: プラスチックボトルラベルの2値化画像例 (Java Tea)



(a) 左 60° (b) 左 45° (c) 左 30° (d) 正面 (e) 右 30° (f) 右 45° (g) 右 60°

図 11: プラスチックボトルラベルの2値化画像例 (Pocari Sweat)

#### 4.2.1 マークの輪郭に着目したマッチング

材質表示マークでは、三辺が互いに約 60° の角度で交わって三角形を構成している。三角形の図形の検出方法としては、三辺と思われる線分をまず抽出し、それらの位置関係から三角形を探す方法がある。しかし、材質表示マークが正確な三角形でない(3つの矢印から構成されている)ことや、材質表示マークが円筒ボトル上に表示されマーク形状に歪みが含まれるなどの理由から、三辺の線分を直線として抽出することはほぼ不可能である。

そこで、マークの三辺が存在しうる領域をあらかじめ相対的に規定し、それぞれの領域内に出現する輪郭が規定の方向と長さを示す時に、その近辺にマークが存在する可能性が高いとして評価する。

**マークの輪郭の方向成分の算出** まず、対象領域中の輪郭の方向成分を知るために、正方形に並んだ4画素に着目する。着目した4画素がどのようなパターンであるかにより、輪郭の方向を決定する。輪郭の方向を決定するためのパターンを図12に示す。図12からわかるように、これらのパターンは明暗の反転に依存しない。従って、図10と図11に示すどちらの入力画像にも対応できる。

次に、材質表示マークの形状(輪郭)情報を最も有効に抽出するために、テンプレート画像を図13に示す3つのブロックに分割する。これにより、図13における各ブロックでは、(1)では右上がり(左下がり)方向のパターン、(2)では右下がり(左上がり)方向のパターン、(3)では水平方向のパターンの出現比率が高くなる

ことになる。

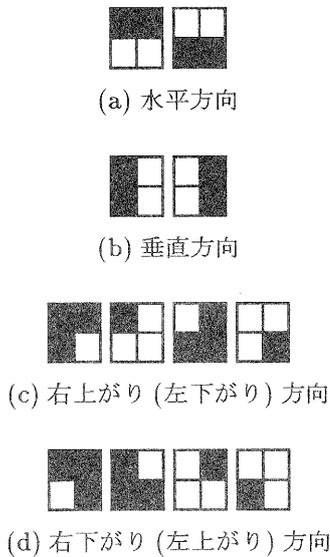


図 12: 輪郭方向判断のための 4 画素のパターン

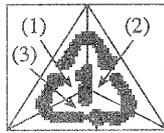


図 13: 輪郭方向判断のためのテンプレート画像の分割ブロック

そこで、対象画像におけるマッチング対象領域の各ブロック毎に図 12 に示す 4 つのパターンの出現回数をカウントし、これに基づいて対象領域中の各ブロックの輪郭の方向を算出し評価を行なう。輪郭の方向の計算は、式 (2) によって行なう。ここで、 $N_a$   $N_b$   $N_c$   $N_d$  は、それぞれ図 12 に示す 4 種類の 4 画素パターンの各ブロック毎の出現回数である。

$$|\tan \theta| = \frac{N_b + \frac{|N_c - N_d|}{\sqrt{2}}}{N_a + \frac{|N_c - N_d|}{\sqrt{2}}} \quad (2)$$

式 (2) は、図 14 に示す関係を表している。すなわち、輪郭の方向を  $-\frac{\pi}{2} < \theta \leq \frac{\pi}{2}$  の範囲内で規定した場合に、図 12 に示す (c) および (d) 方向の輪郭を構成する画素であるとカウントされた画素数の差を (a) および (b) 方向成分に分解し、これらを加えて得られた (a) および (b) 方向成分の全画素数の比率により、輪郭の方向  $|\tan \theta|$  を算出する。

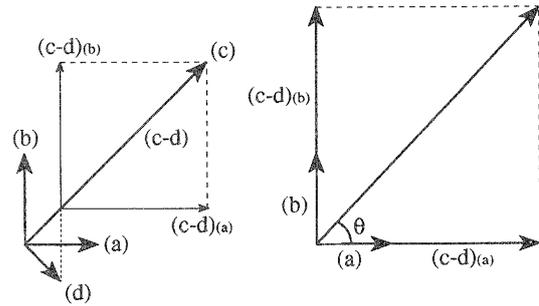


図 14: 輪郭方向の算出方法

式 (2) により求められた  $|\tan \theta|$  からでは、輪郭の方向  $\theta$  が正 (右上がり) であるか負 (右下がり) であるかの区別はつかない。そこで、図 12 に示す (c) および (d) の出現回数の比較を行い、(c) が大きい場合に  $\theta$  が正の値であり、(d) が大きい場合に  $\theta$  が負の値であるとする。

**マークの輪郭の長さの算出** マークの輪郭を構成する画素の方向からだけでは、たまたま似たような方向成分の輪郭を持つ領域を誤って抽出してしまう可能性が十分に考えられる。そこで、マッチングの信頼性を高めるために、輪郭の長さも評価に加える。

輪郭の長さは、マッチング対象領域および各ブロックに現れる輪郭を構成する画素の総数をカウントし、この値がテンプレート画像にどれだけ近いかによって評価を行なう。

**閾値の設定** 本手法によって材質表示マークの存在の有無を判断するためには、マッチング対象領域の各ブロックにおける輪郭の方向と長さに対する閾値を設定する必要がある。そこで、人工的に材質表示マークの幅を 1/2 倍～1 倍、倍率を 0.90 倍～1.10 倍の範囲で形状を歪ませた材質表示マークを対象画像として、それぞれのマーク形状における輪郭の方向と長さを算出する。その結果を表 1 に示す。

表 1 より、各ブロックにおける輪郭の方向は、ブロック (1)(2) で  $0.87 \tan 60^\circ \sim 1.14 \times 2 \tan 60^\circ$ 、ブロック (3) で  $\tan 12^\circ \sim \tan 40^\circ (= 0.47 \tan 60^\circ)$  と、ほぼ幾何学的に予想される値の範囲内にある。また、輪郭の長さについても、歪みの無い状態のマークと比較して、0.75～1.15 倍の範囲で変動している程度である。

そこで、表 1 に示す結果と幾何学的条件とを考慮して、マッチング対象領域をマークの存在する候補領域として抽出するための閾値条件を、式 (3) から式 (11) のように設定する。ここで、 $M_a$   $M_b$   $M_c$   $M_d$  は、それぞれテンプレート画像における図 12 の 4 種類の 4 画素パターンの出現回数である。

表 1: 輪郭を構成する画素に着目したマッチング評価値の比較

マークの変形度	評価値						
	方向成分 $ \tan \theta $			長さ			
	(1)	(2)	(3)	全域	(1)	(2)	(3)
ポリエチレンテレフタレート (原画像)	1.89	1.67	0.26	820	307	290	223
(4/5 幅)	2.20	2.33	0.33	786	296	279	211
(3/4 幅)	2.39	2.63	0.39	769	281	277	211
(2/3 幅)	2.85	2.89	0.50	740	270	267	203
(1/2 幅)	3.96	3.88	0.82	662	246	230	186
(0.90 倍)	1.62	1.55	0.43	857	305	295	257
(0.95 倍)	1.66	1.58	0.31	833	304	284	245
(1.05 倍)	2.12	1.64	0.21	700	250	223	227
(1.10 倍)	2.45	1.50	0.28	650	234	219	197

- 全領域に関する適合条件

$$\frac{3}{4} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \leq \sum_{i=a,b,c,d} N_i \leq \frac{3}{2} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \quad (3)$$

- ブロック (1) に関する適合条件

$$\frac{1}{2}(\tan \frac{\pi}{3}) \leq \tan \theta \leq 2(2 \tan \frac{\pi}{3}) \quad (4)$$

$$N_c > N_d \quad (5)$$

$$\frac{3}{4} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \leq \sum_{i=a,b,c,d} N_i \leq \frac{3}{2} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \quad (6)$$

- ブロック (2) に関する適合条件

$$\frac{1}{2}(\tan \frac{\pi}{3}) \leq \tan \theta \leq 2(2 \tan \frac{\pi}{3}) \quad (7)$$

$$N_d > N_c \quad (8)$$

$$\frac{3}{4} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \leq \sum_{i=a,b,c,d} N_i \leq \frac{3}{2} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \quad (9)$$

- ブロック (3) に関する適合条件

$$\tan \theta \leq \frac{1}{2}(\tan \frac{\pi}{3}) \quad (10)$$

$$\frac{3}{4} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \leq \sum_{i=a,b,c,d} N_i \leq \frac{3}{2} \sum_{i=a,b,c,d} M_i \quad (11)$$

式 (3) から式 (11) に示す条件は、ボトルの形状や視点の変化によるマークの歪みや複雑なデザインの予想される実際のボトル画像では、得られる輪郭の方向成分や長さのパラツキがさらに大きいであろうことを考慮して、表 1 に示す結果を満足する値よりも余裕を持って設定してある。

**ボトル画像への適用** 本手法を図 10 および図 11 の 2 値化ボトル画像に対して適用しマッチングを行なった結果を、図 15 と図 16 に示す。

同図より、ジャワティおよびポカリスエットとも、左右 45° までの画像に対しては材質表示マークの中心点付近が白く表示され、確実にマークが検出されていることがわかる。ジャワティの画像に関しては、左 60° の画像からもマークが検出されている。また、入力 2 値化画像の明暗の反転に関係なく、マークが抽出されていることも確認できる。

しかし、ジャワティの右 60° およびポカリスエットの左右 60° の画像からは、マークが検出できていない。これは、ジャワティの右 60° の画像では、図 10(g) のように、マークが背景とほぼ一体となるまで潰れてしまっていることによるものと考えられる。これは、ポカリスエットの左右 60° の画像についても同様のことがいえるが、図 11(a)(g) を見るとわかるように、ポカリスエットではマークがボトルの肩の部分に位置し、ボトルが回転した状態ではマークの左右対称性が極端に崩れ、状況をさらに悪化させているものと考えられる。

また、図 15 および図 16 をよく観察すると、マークが存在すると考えられる場所以外にも、候補領域として誤って白く表示されている領域のあることがわかる。図 17 にこの候補領域の誤抽出例を示す。

これらは、式 (3) から式 (11) によって評価されるマッチング対象領域内の画像の輪郭の条件が、材質表示マー

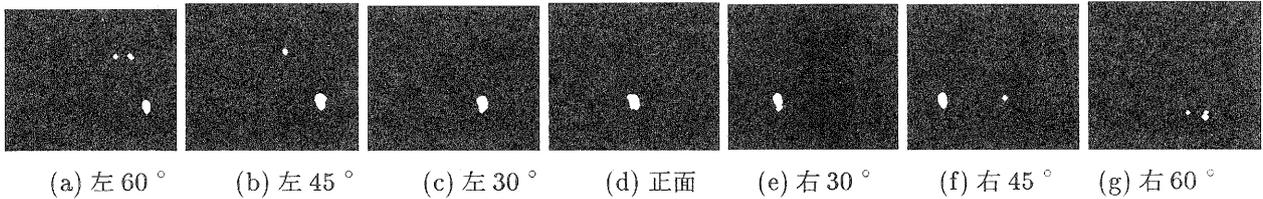


図 15: 輪郭の方向成分によるマッチング結果 (Java Tea)

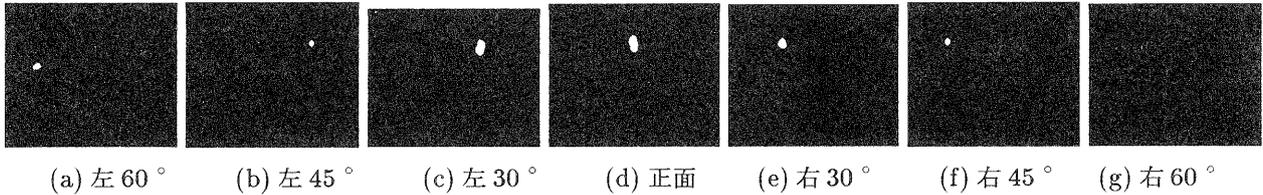


図 16: 輪郭の方向成分によるマッチング結果 (Pocari Sweat)

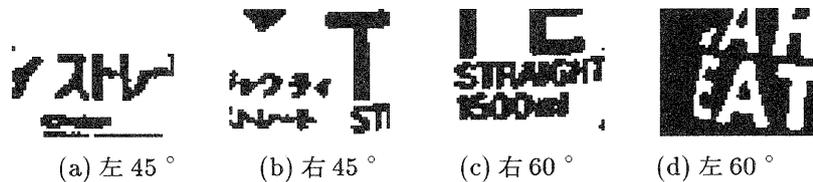


図 17: 輪郭の方向成分による材質表示マークの誤抽出例

クのそれと極めて似通っていたために、誤って抽出されたものである。これは、図 13 に示すテンプレート画像の分割ブロックの形状によってのみマークの形状を判断しており、厳密な意味での幾何学的特徴 (輪郭の連続性など) を全く評価に入れていないことによるものである。分解能を向上させるためにブロックをさらに細分化することも考えられるが、これは逆に、マークが大きく歪んだ場合に検出性能を低下させる原因となり、輪郭の方向成分と長さによるマッチングのみではこれ以上の識別は難しい。

#### 4.2.2 マークの角に着目したマッチング

前節に示した手法では、各方向の輪郭を構成する画素数の比率のみに着目し、マークの形状についてはテンプレート画像の分割ブロックの形状にのみ頼っていたため、材質表示マークと似通った輪郭条件をもつ領域が誤って抽出されることが多かった。このため、誤抽出の含まれる複数の候補領域が真のマーク領域であるかどうかを見極めるためには、より厳密な幾何学的特徴に基づいた判定基準を設ける必要がある。

そこで、ここでは三角形の別の特徴である 3 つの角に着目し、複数の候補領域の中からマークの角と思われる部分を抽出し、それぞれの角が三角形の条件を満

たすような位置関係にあるときに、そこが真のマーク領域であると判断する。

**テンプレート照合法によるマーク角の抽出** 本手法では、まず候補領域の中から 3 つの角を抽出しなければならない。しかし、3 つの角も矢印と同様に微小な図形であり、厳密な形状を論理的に定義するのは難しい。そこで、ここでは材質表示マークの 3 つの角をテンプレート画像として、画素毎の濃淡比較によるテンプレートマッチング照合法により、それぞれの角の位置を抽出する。

テンプレートマッチング照合法は、対象物の回転や歪みに対して弱く、プラスチックボトル上の材質表示マークのようにボトルの形状と視点の移動によって見かけの形状が変化するような対象には不向きであるが、対象領域をマークがあるであろう候補領域に限定することと、テンプレート画像をマークの一部分とすることで、マークに全体的な歪みが生じてもテンプレートとなった一部分に対しては最適な位置合わせが可能であろう特性を利用するものである。また、テンプレート画像の大きさを適度を選択して白画素と黒画素の比率を 50% 近辺に調整することにより、評価値判定のための閾値を低くしマッチングの適用範囲を広げることができる点も有利に働く。

本手法では、マーク画像の幅が狭くなった場合に、

マーク上部の角のテンプレートに対する評価値が極端に悪くなることも予想されるが、これに対しては、マーク上部の角のテンプレートをマーク幅が少し狭まった時のものにするかテンプレートを複数持たせることで、評価値のレベルを上げることは可能である。

**ボトル画像への適用** 実際のプラスチックボトル画像から抽出された図 15 と図 16 に示す白い候補領域に対して、図 18 に示すテンプレート画像を利用して、材質表示マークの 3 つの角のテンプレートマッチングを行なった結果を図 19 と図 20 に示す。2 値化画像の背景色の異なるボカリスエットに対しては、図 18 に示すテンプレート画像の明暗を反転させてマッチングを行っている。



図 18: マーク角のテンプレート画像

図 19 および図 20 より、実際のプラスチックボトル画像に対しても、材質表示マークの 3 つの角が存在すると思われる近辺が白く浮き出ており、本手法の有効性が確認できる。

**マーク領域の判定** 対象となるラベル画像の中に材質表示マークが存在するかどうかの最終的な判定は、3 つの角のテンプレート画像に対しそれぞれ最も評価値の高かった座標を基に、式 (12)～式 (14) に示す条件式により行う。ここで、 $(L_x, L_y), (T_x, T_y), (R_x, R_y)$  は、それぞれ 3 つの角のテンプレートマッチングにより最も高い評価値を示した座標である。

$$L_x < T_x < R_x \quad (12)$$

$$L_y < T_y \quad (13)$$

$$R_y < T_y \quad (14)$$

式 (12)～式 (14) の条件式により、図 19 および図 20 に示すマッチング結果を判定した結果を、図 21 と図 22 に示す。

輪郭に着目したマッチングの過程において、材質表示マークと酷似した図形が抽出される可能性がある場合には、式 (12)～式 (14) に示す条件式にさらに距離の概念を入れて厳しく判定する必要性も考えられるが、ここでは簡単に座標の大小関係にのみ着目して判定している。

図 21 および図 22 より、ジャワティおよびボカリスエットとも、左右 45° までの画像に対しては材質表示マークが正しく判定され抽出されており、本手法の有効性を確認できる。

しかし、ジャワティの左 60° の画像では、マーク位置が候補領域として抽出されてはいるものの、最終的な判断の段階で落されてしまっている。右下の角のテンプレートマッチングの評価値があまり高くなかったのが直接の原因と考えられるが、マーク有無の最終的な判定条件をもう少し検討する必要がある。

## 5 まとめ

本研究では、複数台のカメラによるプラスチックボトルの全周方向 (5 方向) の動画の取り込み、カラー画像の明度に着目した 2 値化画像への変換処理手法の検討、および、幾何学的特徴に着目したマッチング手法によるラベル上に印刷された材質表示マークの抽出手法の検討を行なった。その結果、以下のことが判った。

1. CCD カメラの撮影環境の整備、ビデオスイッチャの画像信号の切替え制御、追記型ビデオディスクの記録および再生機能などの制御、カラーフレームグラバの画像入出力機能の制御などを行うことにより、ベルトコンベア上を移動するプラスチックボトルの全体画像を、ほぼ瞬時にワークステーションに取り込むことが出来るようになった。
2. 同時にフレームグラバに入力した画像データを、AVS 画像フォーマット形式のファイルとして保存することにより、入力画像を AVS ソフトで自由に処理することが出来るようになった。
3. RGB 単色成分ごとの画像では、3 種類中のいずれかの画像にマーク抽出 (2 値化処理) が可能である画像が得られることも多いが、マークが中間の明度を持つボトルでは、なおマーク抽出が困難な画像しか得られなかった。
4. 明度のみに着目したマーク抽出処理では、ボトル表面での照明によるハレーションの悪影響を受ける可能性があるため、今後色度にも着目し、明度と色度のおおのみに独立した閾値を設定し材質表示マークを抽出する手法を検討する必要がある。
5. 材質表示マークの位置や形状の歪みに対しても安定な評価を行なうためには、画素毎の濃淡情報の比較 (テンプレートマッチング照合法) のようなミクロなマッチングではなく、材質表示マークの輪郭を構成する画素の方向成分や長さなど、幾何学的特徴に着目したマクロなマッチングが有効である。
6. テンプレートマッチング照合法でも、比較対象領域を限定し、かつテンプレート画像をマークの一部とすることで、マークの歪みに対しても比較的安定な検出を行うことができる。
7. 輪郭を構成する画素の方向成分と長さに着目したマクロなマッチングにより得られた候補領域に対

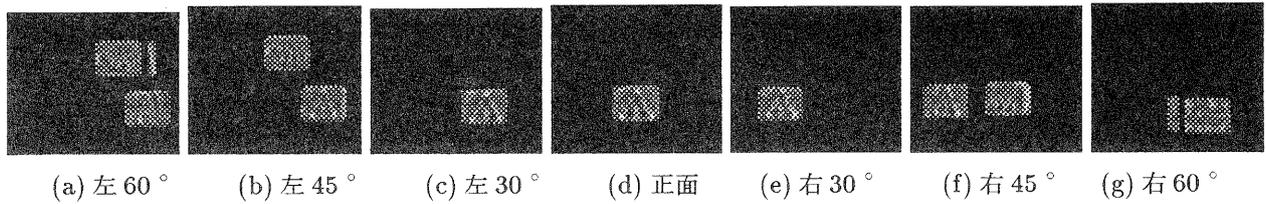


図 19: マーク角によるテンプレートマッチング結果 (Java Tea)

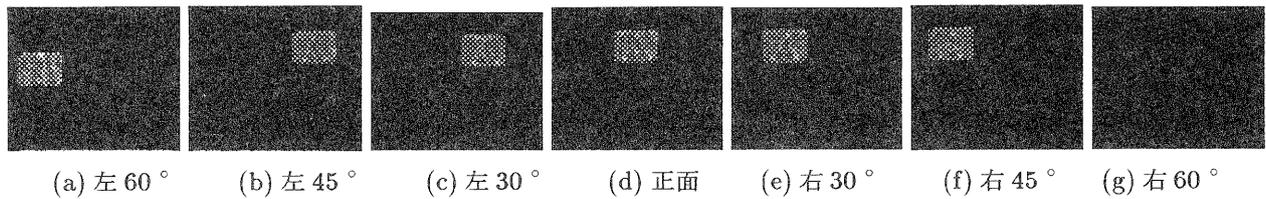


図 20: マーク角によるテンプレートマッチング結果 (Pocari Sweat)

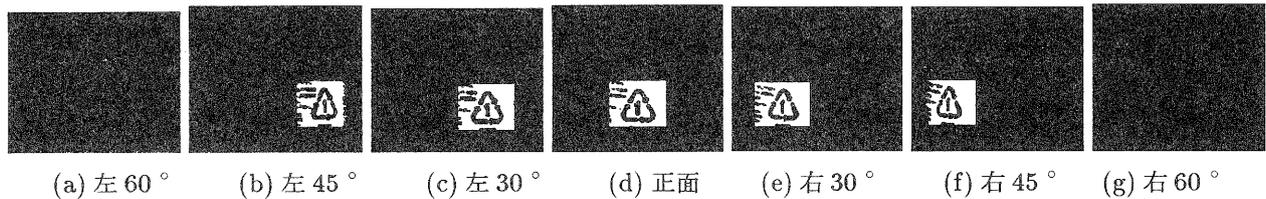


図 21: 材質表示マークの有無の判定結果 (Java Tea)

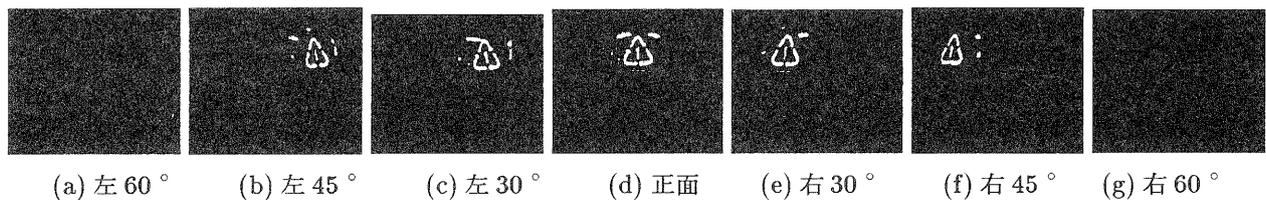


図 22: 材質表示マークの有無の判定結果 (Pocari Sweat)

し、マークの3つの角に対するテンプレートマッチングを実施し、抽出された角の位置関係を判定基準とすることにより、左右45°方向までのボトル画像に対する材質表示マークの判定が可能である。

8. 現状では左右60°方向の画像に対するマークの抽出および判定はできておらず、今後その可能性と多くの種類のプラスチックボトルの実画像への適用の可能性の検証を行う必要がある。

### 謝辞

本研究について御指導頂きました八村広三郎研究参与(立命館大学)に感謝致します。

# プラズマ処理フィルムと金属蒸着膜との接着性

## —酸素プラズマ処理ポリプロピレンフィルム／アルミニウム蒸着膜のはく離面の解析とはく離様式—

中村吉紀\*

Yoshiki Nakamura

**要旨** これまでの研究で、プラズマ処理したPPフィルムとアルミニウム蒸着膜との接着性はプラズマ処理時間により複雑に変化することが分かっている。この原因としては、処理時間とともに酸素官能基の導入、WBL (Weak Boundary Layer; 弱い結合層) の生成、エッチングによる表面粗化の3つの現象が順次おこるためと考えられた。そこで、プラズマ処理したいくつかのPP/Alについて、SEMおよびXPSを用いてはく離面の観察および分析をおこなった。その結果、高接着性のPP/Alにおいては、PPとAl間ではく離は認められず強く接着していることがわかった。一方、低接着性を示したPP/Alのうち、未処理PPではPPとAl間の界面はく離が支配的であり、また過処理のPPではPP層での凝集はく離がおこっていた。この場合PP層がかなり弱い力ではく離したことから、接着強度が大幅に低下した原因として、プラズマ処理によりPP表面にWBLが生成したことが考えられた。

### 1 まえがき

ポリプロピレンフィルム (PP) にアルミニウム (Al) を蒸着したフィルム (PP/Alと略記する。) は、食品用の包装材料などに多く用いられている。ポリプロピレンは接着性が低く、何らかの表面処理を施さないと十分な接着強度が得られない。このため表面処理の1つとしてプラズマ処理が知られており、PPのプラズマ処理がPP/Alの接着性に及ぼす影響についてもいくつかの報告がみられる。Friedrichら<sup>1)</sup>は、酸素プラズマ処理でPP/Alの接着強度は一たん増加したのち低下することを認めている。また、Andreら<sup>2)</sup>は、生産工程を想定して同一槽内で短時間のチッ素プラズマ処理とAl蒸着を連続して行い、1秒以下の処理でも表面の酸素やチッ素が増加することを認めている。

前報<sup>3)</sup>では、PPフィルムとAl蒸着膜との接着性に対するプラズマ処理の効果を調べるために、種々の条件下でPPを高周波酸素プラズマで処理したのち、Alの真空蒸着を行った。そして、PP/Alの高接着性を得るための処理条件を求めるとともに、処理条件とPP/Alのはく離挙動との関係について興味ある結果を得た。すなわち、1) 相対的に弱いプラズマ条件ではく離強度は大幅に向上する、2) それ以上の条件で処理するとはく離強度は未処理と同じレベルにまで低下する、3) さらに処理が進むとわずかではあるがはく離強度は再増加することがわかった。

さらに、酸素プラズマで処理したPPフィルムについて、処理時間による表面の酸素量と形態の変化を調べることによって、はく離強度の変化には、酸素官能基の導入、WBLの生成、エッチングによる表面粗化、の3つの現象が関係していることを推定した<sup>4)</sup>。

ここでは前回の処理表面の解析に続いて、PP/Alのはく離面の分析をおこなった。すなわち、未処理およ

びプラズマ処理したはく離強度の異なるいくつかのPP/Alについて、そのはく離面をSEMとXPSで詳細に観察および分析することにより、PPのプラズマ処理とPP/Alのはく離様式の関係について検討した。さらに、PP表面のプラズマ処理機構についても若干の考察をおこなった。

### 2 実験

#### 2.1 試料

PPフィルムは二村三晶(株)製の未延伸、無処理フィルム(厚さ $25\mu\text{m}$ )をそのまま用いた。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( $1.5\text{mm}\phi$ 、99.9%)を約 $10\text{mm}$ に切って使用した。

#### 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:  $13.56\text{MHz}$ 、電極: 容量結合型内部電極、電極間距離:  $17\text{mm}$ 、基板径:  $150\text{mm}\phi$ 、基板温度:  $20\pm 3^\circ\text{C}$ 、である。基板(下部電極)上にフィルムを置き、 $6.67\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下に減圧したのち、酸素ガスを導入して槽内圧力を $13.3\text{Pa}$ ( $0.1\text{Torr}$ )とし、放電電力 $20\text{Watt}$ 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

プラズマ処理したフィルムを真空蒸着装置(徳田製作所(株)製)に移し、槽内の圧力を $1.33\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下に減圧したのち、Alの蒸着を行った。日本真空技術(株)製水晶発振式膜厚計DTM-4型を用い、膜厚が $400\pm 50\text{Å}$ になるように蒸着した。

#### 2.4 はく離試験

PP/AlのAl面に、二液性のウレタン接着剤(武田薬品工業(株)製、タケラックA-310+タケネートA-3)を約 $2\mu\text{m}$ の厚さに塗布したPETフィルム(ダイヤホ

\*技術第二科化学食品係

イル（株）製、 $25\mu\text{m}$ ）を張り合わせて、24時間室温で硬化した。 $150\times 15\text{mm}^2$ に切断し、電子式万能試験機（株）米倉製作所製 YS10K型）を用い、はく離速度 $300\text{mm}/\text{min}$ ではく離試験を行った。はく離強度（ $\text{N}/\text{m}$ ）を求めるとともに、はく離によって得られた2つの表面をSEMおよびXPSで観察および分析した。

### 2.5 はく離面のSEM観察

はく離面の一部を切り取り、Au-Pdでコーティングしたのち、（株）日立製作所製走査型電子顕微鏡S-650を用い、 $45^\circ$ 傾斜で観察および写真撮影した。

### 2.6 はく離面のXPS分析

X線光電子分光分析（XPS）には、（株）アルバックコープファイ製、ESCA Model 5400を用いた。X線源は $\text{Mg K}\alpha$ （ $400\text{W}$ ）、チャージ補正はC-C、C-Hの主炭素ピークを $284.6\text{eV}$ として補正し、各元素の原子数濃度（atomic %）を求めた。さらに、目視でAl層の存在が認められたはく離面については、深さ方向分析をおこないdepth profileを求めた。スパッタはラスタ方式で、エッチングガスとして $\text{Ar}^+$ （Emission current  $20\text{mA}$ 、ビーム電圧 $3\text{kV}$ ）を用いた。スパッタ中はX線の照射はおこなわなかった。

## 3 結果と考察

### 3.1 PP/Alのはく離強度とはく離面の状態

酸素プラズマ処理条件がPP/Alのはく離強度に及ぼす効果については1で述べた。処理圧力 $13.3\text{Pa}$ 、放電電力 $20\text{Watt}$ で処理した場合の処理時間とはく離強度の関係をFig.1に示す。これらPP/Alのうち、0秒（未処理、UT）、2秒処理（A）、1分処理（B）、10分

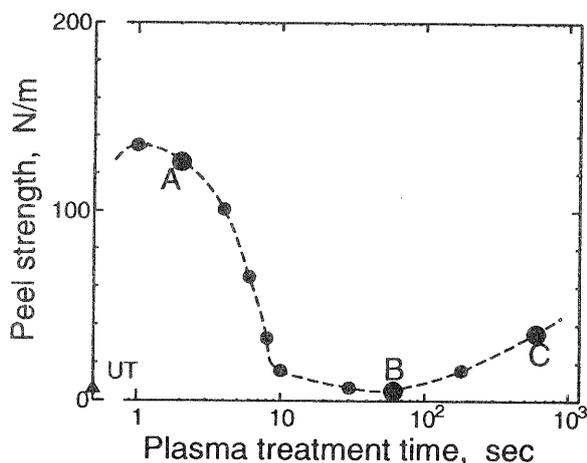


Fig.1 Effect of the plasma treatment time on the peel strength of Al/PP.

● 13.3Pa and 20W

処理（C）の4つの試料について、はく離試験後のはく離面を分析した。分離したはく離表面を各々PP側およびPET側とした。得られたはく離強度と両はく離面の外観をTable 1に示す。はく離強度の高かったAではPP側にAlが多く、PPとAl間の接着性が高いことを示している。一方、UT、BおよびCではAl層はPET側にのみに存在し、外観上はAlはPPに接着していなかった。

Tab.1 Interfaces appeared by peel test of PP/Al/urethane/PET laminates.

	UT	A	B	C
Treatment time (sec)	0	2	60	600
Peel strength (N/m)	5.2	131	6.5	36
PP side				
PET side				

UT ;Untreated.  
A,B,C ;Treated at 13.3Pa and 20Watt.  
PP or PET side see text.

### 3.2 はく離面の形態

プラズマ処理したPP表面の形態、および各々に対応するPP/Alのはく離面の状態をPhoto.1に示す（上段はプラズマ処理表面、中段はPP側はく離面、下段はPET側はく離面）。

#### (1) 未処理、UT

UTのPP側のはく離面では、もともとのPPフィルムの表面と比較すると、微細な粗さが少なくやや平滑になったように見えた。Al蒸着とそれに続くはく離操作によって、最表面に存在した物質がPET側のAl面に移行した可能性も考えられる。

Al層が存在しているPET側には、全面にしわ状の構造が認められた。反対側のPP面や、本来のPP表面にはこのようなパターンは認められなかったことから、蒸着Al膜のしわと考えられる。

#### (2) 2秒処理、A

AのPP側でははく離面のほとんどがAlで覆われていた。ごく一部下地のPPと思われる部分（a）が見られたが、これらははく離時にAl層が割れて生じた隙

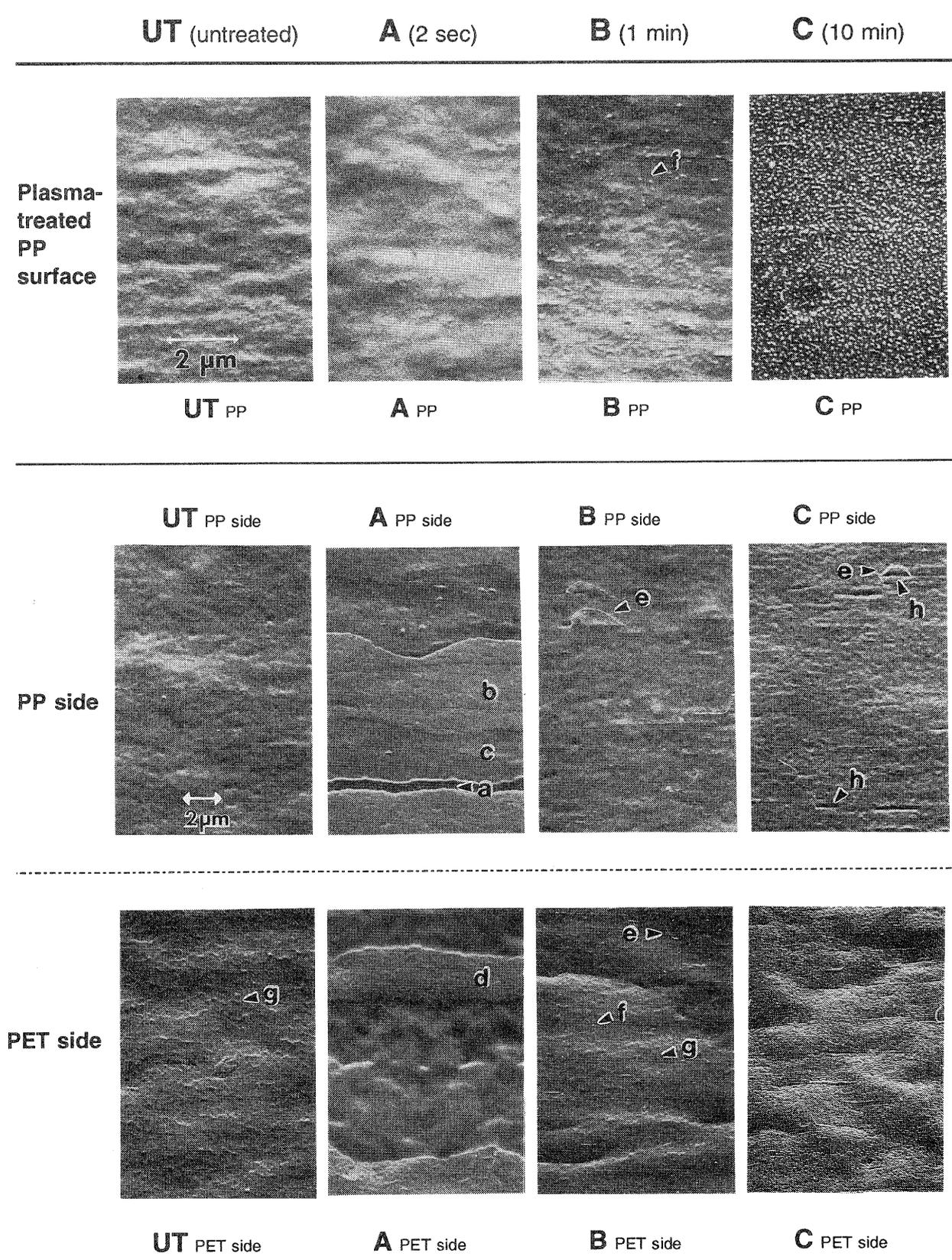


Photo. 1 SEM photographs of plasma-treated PP surfaces (upper), and PP sides (middle) and PET sides (lower) of peeled surfaces of PP/Al.

間と考えられる。Al層は厚みの異なる2つの部分からなっていたが、厚い部分（b）ではほぼ全量のAlが、また薄い部分（c）では一部のAlがPPに付着していると考えられた。

PET側ではPET表面（ウレタン接着剤が塗布されている）が認められ、その上に一部Al層（d）が付着している状態が観察された。この部分のAlはPP側のAl層（c）の残りの部分が付着しているものと思われた。以上のように、AにおいてはPPとAl間のはく離はほとんど認められなかった。

### (3) 1分処理、B

Table 1からもわかるように、BのAl層はすべてPET側に移行しており、PP側には全く認められなかった。PP側ではUTにはない引き剥がされたようなフィブリル状（繊維状）の構造（e）が認められた。また、はく離面全体がUTと比較してやや平滑になっているようにも思われた。

PET側では、PP側と同様のフィブリル状の構造が少ないながら認められた。さらに、UTにはない斑点状の構造（f）も認められた。この構造はPPのプラズマ処理表面（B<sub>PP</sub>）にも認められたことから、プラズマ処理表面からAl面に移行したと考えられる。さらに、Alのしわ（g）と思われるものも見られたが、UTと比較すると不鮮明であり、Alのしわの上にごく薄い層が載っているようにも見えた。

### (4) 10分処理、C

Cでもフィブリル状の構造が観察されその数はBよりも多かった。PP側ではPP面からフィブリル状の構造が引き剥がされた後に、くぼみ（h）が生じているのが観察された。

PET側の表面は微細な凹凸構造で覆われており、非常に特徴的であった。この原因は不明であるが、例えば長時間の酸素プラズマ処理により、Al層がアルミナ主体になり、その構造が反映されていることが考えられる。

## 3.3 XPSによるはく離面の分析

Table 2にXPSによるはく離面の分析結果を示す。Alのピークには、金属Alと酸化物の2つのピークが認められたので、ピーク分離により両者の比率を求めた。次に酸化物をアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）と仮定してその酸素量を求めた。さらに、全体の酸素量からアルミナの酸素量を差し引いた値を、有機物に由来する酸素量（organic-O）と見なした。また、organic-Oを全炭素量で除した値は、有機層全体の酸化度を現していることから、はく離様式を考えるための1つの指標とした。

PP側の分析値は目視およびSEMの結果と良く一致した。すなわち、PP側が透明であったUT、BおよびCでは、Alが認められず炭素が97%以上を占め、はく離によりPPが露出したと考えられた。一方、は

く離強度が高くPP側にAl層が認められたAでは炭素、酸素およびAl（金属Alとアルミナ）が検出され、他の3つと際だった違いが認められた。

PET側では、目視ですべてのAlがPET側に移行したように見えたUT、BおよびCにおいても、UTとB、Cとで大きな差が認められた。すなわち、UTでは26%ものAl（Al/C=0.63）が検出されたが、BおよびCでは2~4%（Al/C=0.024~0.045）と極めて少なく、逆に炭素が88%以上と高い値を示した。このことは、BおよびCの最表面にはAlはほとんど存在せず、目視で見えているAl層の上に有機層が存在していることを示している。

次に、organic-O/C比を見ると、BのPP側の比率は0.029であり、UT（0.014）の約2倍であった。これは酸素プラズマによる表面酸化の影響と思われる。一方、PET側のorganic-O/C比は、UTが0.11に対して、BおよびCでは0.04以下であったことから、UTのはく離面では有機物の量は少ないがその酸化度は大きく、逆にBおよびCのはく離面では有機物の量は多いが、酸化度は小さいことがわかった。

**Table 2**  
XPS analysis of peeled surfaces of PP/Al.

side	element	UT	A	B	C
PP side	C	99	43	97	97
	total-O	1.4	35	2.8	2.8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(-)	(25)	(-)	(-)
	organic-O	(1.4)	(10)	(2.8)	(2.8)
	total-Al	-	22	-	-
	metal Al	-	(5.5)	-	-
PET side	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	(16.5)	-	-
	C	41	74	88	92
	total-O	33	20	8.4	5.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(28.5)	(4)	(5.0)	(3.0)
	organic-O	(4.5)	(16)	(3.4)	(2.3)
	total-Al	26	3.4	4.0	2.2
	metal Al	(7)	(0.6)	(0.7)	(0.2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(19)	(2.8)	(3.3)	(2.0)	
N	-	2.1	-	-	

(atomic %)

total-Al C	PP side	0	.51	0	0
	PET side	.63	.05	.05	.02
organic-O C	PP side	.014	.23	.029	.029
	PET side	.11	.22	.039	.025

### 3.4 XPSによるAl層を含むはく離面の深さ方向分析

Al層を有するPET側のはく離面のうちUTとBについて、Alが完全に除去されPETフィルムが透明になるまでスパッタした。結果のdepth profileをFig.2に示す。上述したとおりUT、Bとも目視ではAl層が認められたが、最表面の分析値には大きな差が認められた (Table 2)。同様にdepth profileにおいても、炭素の減少のしかたに大きな差があった。すなわち、UTでは3分間で急激に減少し、5分後にはほぼ0%にな

った。一方、Bではほぼ一定値にまで減少するのに約10分を要した。したがって、Al層上に存在する有機層の厚さは、Bの方がかなり厚いことがわかる。なお、10分以降でも炭素が0%にならない原因としては、サンプルのフィルム自体にマクロ、ミクロなうねりがあり平滑性が悪いため、およびAl層上に存在する有機層の厚さにばらつきがあるため、スパッタが不均一になったためと考えられる。

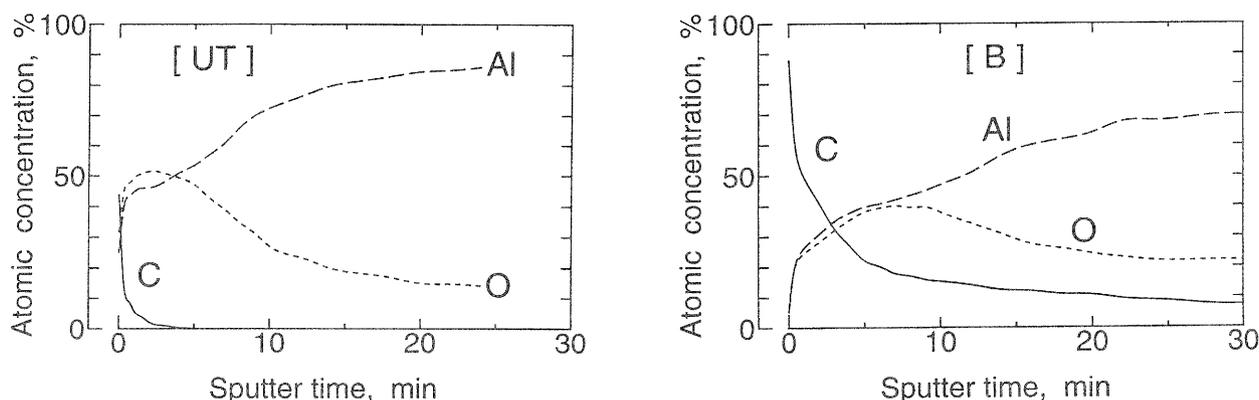


Fig.2 Depth profiles of PET(Al) sides of UT(left) and B(right).

### 4 まとめ

SEMおよびXPSの結果から、高および低はく離強度を有する各試料のはく離面の対称性とはく離様式について考察した。Fig.3には考えられるはく離様式の模式図を示した。

1) UTでは界面はく離が主体であると考えられる。UTの両はく離面を比較すると、外観および組成とも大きく異なり、total-Al/C、organic-O/Cといった指標にも差が認められた。このようにはく離面が非対称であることから、はく離様式は界面はく離 (interfacial peeling) であると考えられる。はく離箇所はcontaminantsの存在するPPフィルムとAl蒸着膜との界面であり、はく離の際contaminantsはPET側のAl層表面に移行したと考えられる。

2) AにおいてはPPとAl間の接着性が高く、はく離はAl層とウレタン接着剤の界面付近でおこったと考えられる。AのPET側はく離面でチ素が認められたが、これはPETフィルム上のウレタン接着剤に由来すると考えられる。両はく離面の表面分析ではtotal-Al/C

比が異なり、全体としては非対称であった。またSEMではPP側にAlが、PET側にウレタンが主として観察された。以上のことから、Aでは主としてAlとウレタン間での界面はく離が起こったものと考えられる。その他にも、organic-O/C比が約0.2で同じであることから一部ウレタンの凝集はく離 (cohesive peeling) が、またPET側に少量のAlが見られたことから一部Al層での凝集はく離もおこったと考えられる。

3) B、Cでは外観は非対称であったが、表面分析の結果は対称的であった。PET側の少量のAlはPPとAl間の界面はく離を示すが、それらは微小であった。それらを除けば、どちらも有機層が主体であり、表面組成も有機層の酸化度 (organic-O/C) もよい一致を示した。したがって、B、Cでは主としてPP層の凝集はく離が起こったと推定される。PPの凝集はく離の原因としては、PP表面でのWBLの生成が推定される。すなわち、酸素プラズマ処理によってPPフィルムの表面部分が酸化分解を受け、PP分子の主鎖の切断等がWBLの生成につながったと考えられる。

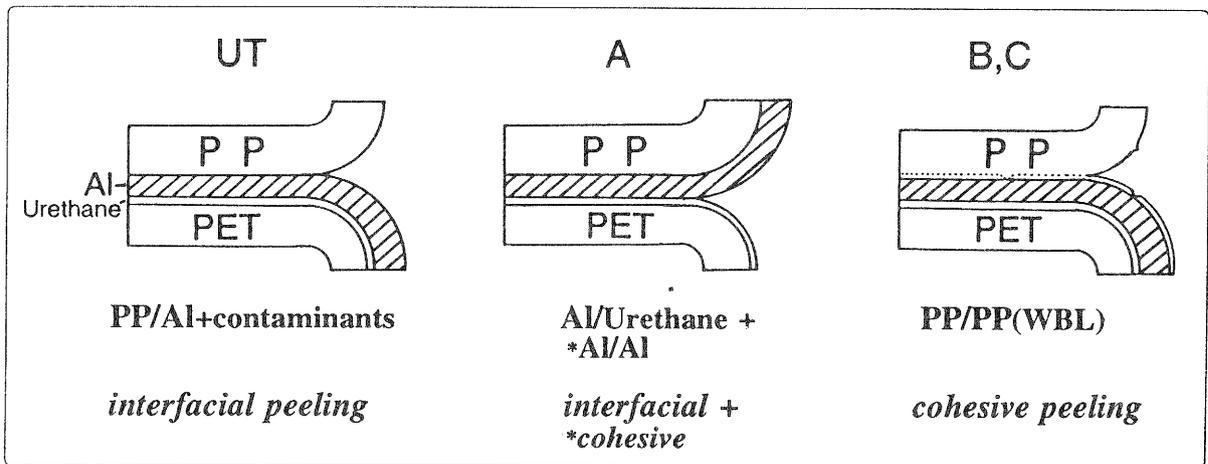


Fig.3 Possible peel models of PP/Al laminates.

#### 謝辞

本研究について御指導いただいた木村良晴研究参与（京都工芸繊維大学繊維学部教授）、および神戸大学工学部教授中前勝彦先生に感謝します。

#### 文献

- (1) J.Friedrich, I.Loeschcke, J.Gahde, *Acta Polymerica*, **37** (11/12), 687 (1986).
- (2) V.Andre, F.Arefi, J.Amouroux, Y.DePuydt, P.Bertrand, G.Lorang, M.Delamar, *Thin Solid Films*, **181**, 451 (1989).
- (3) 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).
- (4) Y.Nakamura, K.Nakamae, *Proceedings of International Adhesion Symposium '94 in Japan*, in press, (1995).

# 高圧下における酵素反応に関する研究（第3報）

## 膵臓 $\alpha$ -アミラーゼの触媒反応に及ぼす圧力の影響

松 本 正\*

Tadashi Matsumoto

**要 旨** 圧力により酵素反応生成物の変換を行うことを目的に、マルトオリゴ糖を基質に膵臓 $\alpha$ -アミラーゼの反応生成物組成に及ぼす圧力の影響を検討した。検討は、マルトトリオース (G3)、マルトテトラオース (G4)、マルトペンタオース (G5)、マルトヘキサオース (G6) およびマルトヘプタオース (G7) を基質に、30°C、0.1~300MPa においてアミラーゼを2~120分間反応させ、生成物を高速液体クロマトグラフィーにより分析することで実施した。その結果、本条件下ではG3からの生成物は認められず、G4とG5を基質とした場合圧力を変化させても生成物組成に変化は認められなかった。これに対し、G6とG7では圧力の増加に伴い生成物組成が変化した。本結果は圧力により酵素の反応パターンを変換できることを示唆するものである。

### 1 はじめに

筆者らは、高圧下で酵素反応を行えば酵素分子や酵素基質複合体が圧力により影響を受ける結果、常圧下の反応とは異なった生成物や生成物組成になるのではないかと考え、圧力による酵素の特異性や能率の変換を目的に検討を行っている<sup>(1, 2)</sup>。もし、圧力により生成物に変化するのであれば、常圧下で得られないような機能性を持った新規物質の製造が期待でき、生成物の組成が変化するのであれば圧力により有用な物質の方を優先的に製造することが可能になる。

本研究においては動物の膵臓由来の $\alpha$ -アミラーゼを対象に検討を行った。 $\alpha$ -アミラーゼは栄養源としての澱粉をオリゴ糖に分解する代表的な酵素であり、微生物や植物、動物由来のものが単離精製されており、一次構造の決定やX線結晶構造解析による立体構造の解明および遺伝子のクローニング等基礎的研究が進んでいるとともに、古くから糖の製造など工業的な利用も盛んに行われている<sup>(3)</sup>。そして、現在最も多く利用されている酵素の1つである $\alpha$ -アミラーゼの反応特異性を圧力により制御できればその工業的価値は大きいと考えられる。また、圧力の酵素反応生成物への影響を検討する場合、 $\alpha$ -アミラーゼを対象とすれば生成物の組成変化はホモポリマーであるグルコース重合体の重合度分布で議論できるので、最初に取り組みべきモデルとしては最適であると考え。ブタ膵臓 $\alpha$ -

アミラーゼは、分子量約55,000で496個のアミノ酸残基より構成され、至適pHは6.9であることが明らかにされ<sup>(3, 4)</sup>、最近ではその立体構造の詳細が提唱されるに至っている<sup>(5)</sup>。また、PPAの活性部位はFig. 1に示すように5つのサブサイトより構成されており、3番目と4番目のサブサイトの間でグルコシド結合は加水分解されることが既にわかっている<sup>(3, 6)</sup>。しかしながら、圧力による反応生成物の影響等圧力をパラメータとした研究はPPAを対象としてはほとんど行われていない。

今回、ブタ膵臓 $\alpha$ -アミラーゼを対象にマルトオリゴ糖を基質に0.1~300MPaにおいて反応を行い、その生成物に及ぼす圧力の影響を検討したところ興味ある知見を得たので報告する。

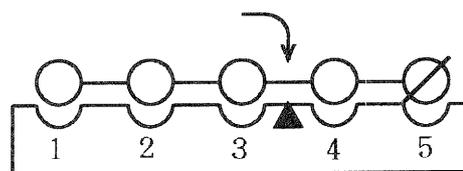


Fig. 1 Subsite structure of porcine pancreatic  $\alpha$ -amylase.

### 2 実験材料

- 1) 酵 素：ブタ膵臓 $\alpha$ -アミラーゼ (PPA) はシグマ社製の2回結晶品を希釈して使用した。
- 2) 基 質：マルトオリゴ糖 (G3~G7) は和光純薬社製生化学用を緩衝溶液に溶解して使用した。

\*技術第2科化学食品係

### 3 実験方法

- 1) 緩衝溶液: 25mM 一塩化ナトリウムを含有する50mM- TES (N- トリス (ヒドロキシメチル) メチル-2- アミノエタンスルホン酸) 緩衝液 pH6.9を使用した。
- 2) 酵素溶液: 酵素を緩衝溶液に1 $\mu$ g/mlの濃度で溶解したものを酵素溶液とした。
- 3) 基質溶液: マルトオリゴ糖を緩衝溶液に5mg/mlの濃度で溶解したものを基質溶液とした。
- 4) 反応温度: 30°Cで実施した。
- 5) 高圧装置: 三菱重工業製食品用加圧試験装置 MFP-7000型を用いた。
- 6) 反応方法: まず、常圧で酵素反応が進まないように酵素溶液を30分間以上氷冷しておき、酵素溶液1mlと基質溶液3mlをすばやく混合して、ポリエチレン製の容器に封入する。そして、すばやく高圧装置に入れ、所定の圧力を加える。この間約1分から2分を要した。所定圧力にて所定の時間保持したのちすばやく容器を取り出し、20% -スルフォサリチル酸0.1mlを添加し酵素反応を停止した。この操作には約30秒を要した。
- 7) 生成物分析: 反応溶液の一部を分画分子量1万の遠心式カットフィルター (ポリエーテルスルホン膜) で濾過し、高速液体クロマトグラフ (ウォーターズ社製 LCM-1型) を用い分析した。カラムはアミノ系、検出には示差屈折計を用いた。

### 4 結果と考察

#### 4.1 高圧下における $\alpha$ -アミラーゼ活性の変化

生成物の変化を検討する前に、本研究に使用した PPA の活性に及ぼす圧力の影響を検討した。酵素活性は、酵素溶液を適当な濃度 (50ng/ml) に希釈した後、酵素合成による完全直鎖アミロース (10mg/ml) を基質に30分間反応を行い、還元糖の増加をソモジー-ネルソン法で測定することにより求めた。すなわち、本実験で求めた活性は反応時間30分間における加水分解力の相対値を現すことになる。その結果、Fig. 2のように100MPaまでは相対活性が上昇しそれ以後は圧力の上昇とともに活性は低下していく傾向を示し、500MPaでは常圧の30%にまで低下した。100MPaまでの活性上昇は活性化体積が負の値を取ることによる体積効果、以後の活性低下は圧力による酵素タンパク質の変性が原因であると考えられる。

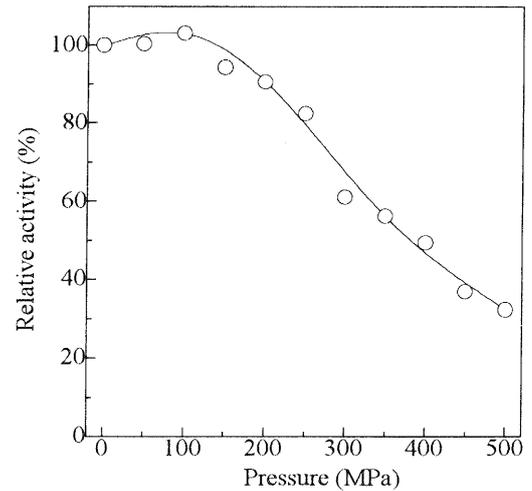


Fig. 2 Effect of pressure on the hydrolysis of linear amylose by porcine pancreatic  $\alpha$ -amylase (PPA).

The substrate and the enzyme concentration was 10mg/ml and 50ng/ml, respectively in 50mM TES buffer, pH6.9 containing 25mM sodium chloride. Hydrolysis was performed at various pressure and 30°C for 30min., and activity was determined by Somogyi-Nelson method.

#### 4.2 マルトトリオース、マルトテトラオース、マルトペンタオースの PPA 反応生成物に及ぼす圧力の影響

マルトトリオース (G3) を基質とした場合本実験条件では、常圧下180分間反応を実施しても分解生成物は検出されなかった。同様に圧力を増加させても分解生成物は検出されず、未反応の G3が初期の濃度で検出された。これは G3は重合度が小さいのでアミラーゼの良い基質ではなく、本実験条件のような酵素が希薄な条件では分解される速度が著しく遅いためであり、以後の実験で G3が生成した場合、それ以上の分解反応は無視しても差し支えないことがわかった。

Fig. 3にマルトテトラオース (G4) を基質とした場合の0.1、100、200および300MPaにおける PPA 反応生成物の経時変化を示す。圧力の増加に伴い反応速度は低下し、遊離するオリゴ糖が減少するものの200MPaまでは生成物の組成に変化は認められずマルトース (G2) に対しグルコース (G1) と G3は約1/4.5の速度で生成した。これは、G4の還元末端から2番目のグルコシド結合が約70%の頻度で、還元末端から1番目

(あるいは3番目)のグルコシド結合が約30%の頻度で切断されているためと考えられ、この頻度は圧力に影響を受けないことがわかった。300MPaにおいては酵素の圧力失活により未変性酵素量が減少し反応速度が低下した結果、G1とG3は生成濃度が検出限界以下になり検出できなかったが、他の圧力と同じ割合で生成しているものと思われる。

Fig. 4にマルトペンタオース (G5) を基質とした場合の0.1、100、200および300MPaにおけるPPA反応生成

物の経時変化を示す。圧力の増加に伴い酵素の圧力失活により反応速度は低下するものの、反応生成物の組成は全く変化せず、G2とG3が等モルずつ生成した。G5はPPAのサブサイトと同じ鎖長であり、サブサイトにぴったりはまりこみ、還元末端から2番目のグルコシド結合が100%の頻度で切断されることによるものと思われ、酵素基質の結合様式は圧力が変化しても1種類しか取り得ないことがわかった。

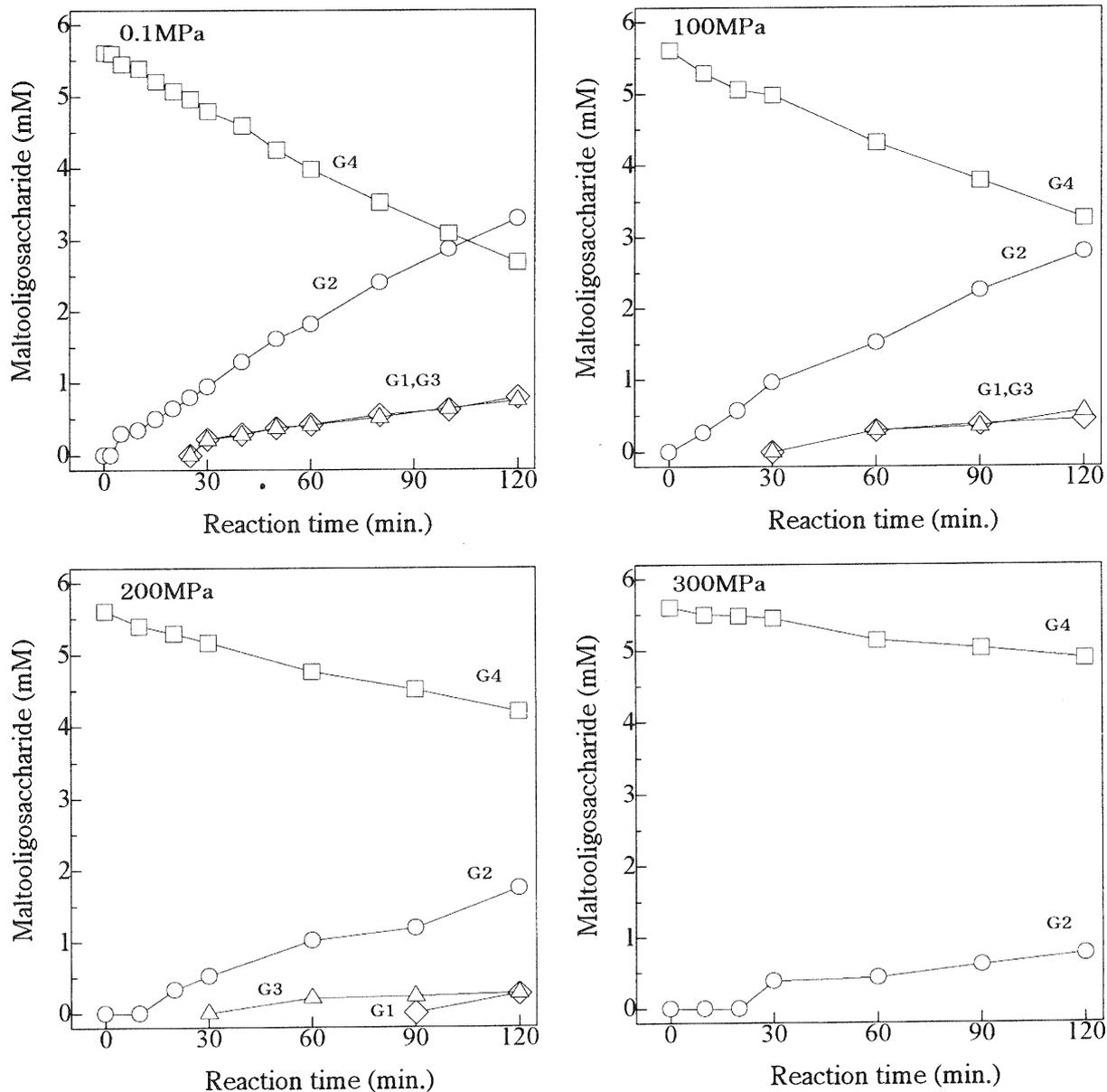


Fig.3 Time course of the maltooligosaccharide composition of PPA digest of maltotetraose at 30 °C .

The substrate and enzyme concentration was 5mg/ml and 1  $\mu$  g/ml, respectively in 50mM TES buffer, pH 6.9 containing 25mM sodium chloride. The hydrolysis was performed at various pressure and 30 °C, and maltooligosaccharides were determined with HPLC.

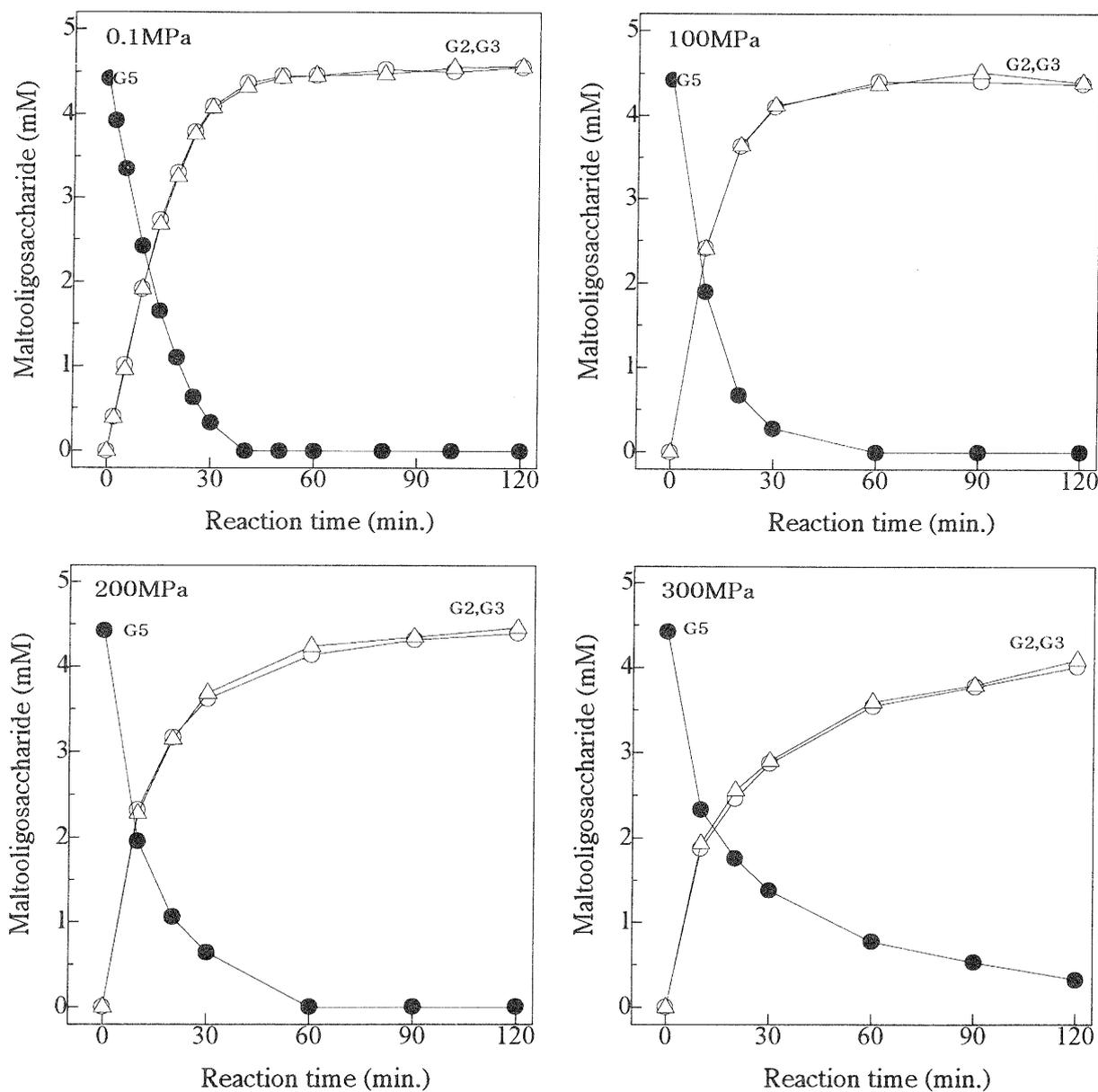


Fig.4 Time course of the maltooligosaccharide composition of PPA digest of maltopentaose at 30 °C .

The substrate and enzyme concentration was 5mg/ml and 1  $\mu$  g/ml, respectively in 50mM TES buffer, pH 6.9 containing 25mM sodium chloride. The hydrolysis was performed at various pressure and 30 °C, and maltooligosaccharides were determined with HPLC.

以上のように、サブサイト構造と同じかあるいは短い基質の場合は圧力により生成物に変化がないことが明らかになった。これは、結合様式により酵素基質複合体に体積の差がないためであると考えると理解でき、また、高圧下でも未変性の PPA の活性部位には大きな変化がないことが推定できる。

#### 4.3 マルトヘキサオースの PPA 反応生成物に及ぼす圧力の影響

Fig. 5にマルトヘキサオース (G6) を基質とした場合の 0.1、100、200および300MPa における PPA 反応生成物の経時変化を示す。反応の初期 (20分まで) において比較すると、グラフより一見して圧力の増加に伴い G3の生成比率が増加して G2と G4の生成比率が減

少しているのが認められる。0.1MPaと100MPaにおいてはその後反応時間の経過とともにG2が増加しG4が減少しているが、これは生成したG4がさらに2次的に2分子のG2やG1とG3に分解していくためである。このように、G6を基質とした場合、反応圧力により生成物が変化することがわかった。

この原因は次のように考えると説明できる。G6を基質とした場合、PPAの活性部位への生産的な結合様式のうち、頻度が高いものは2種類考えられる。生

成するこれら酵素基質複合体に体積差が存在する場合には、圧力を増加させていくと部分モル体積が小さな酵素基質複合体の生成頻度が増加し、この酵素基質複合体より生成する生成物の比率が高くなるものと考えられる。各圧力における生成物比を求め、酵素基質複合体間の平衡定数の圧力依存性より熱力学的に体積差を見積もることは可能であるが、これについては本誌の性質上別のジャーナルにおいて詳しく議論する予定である。

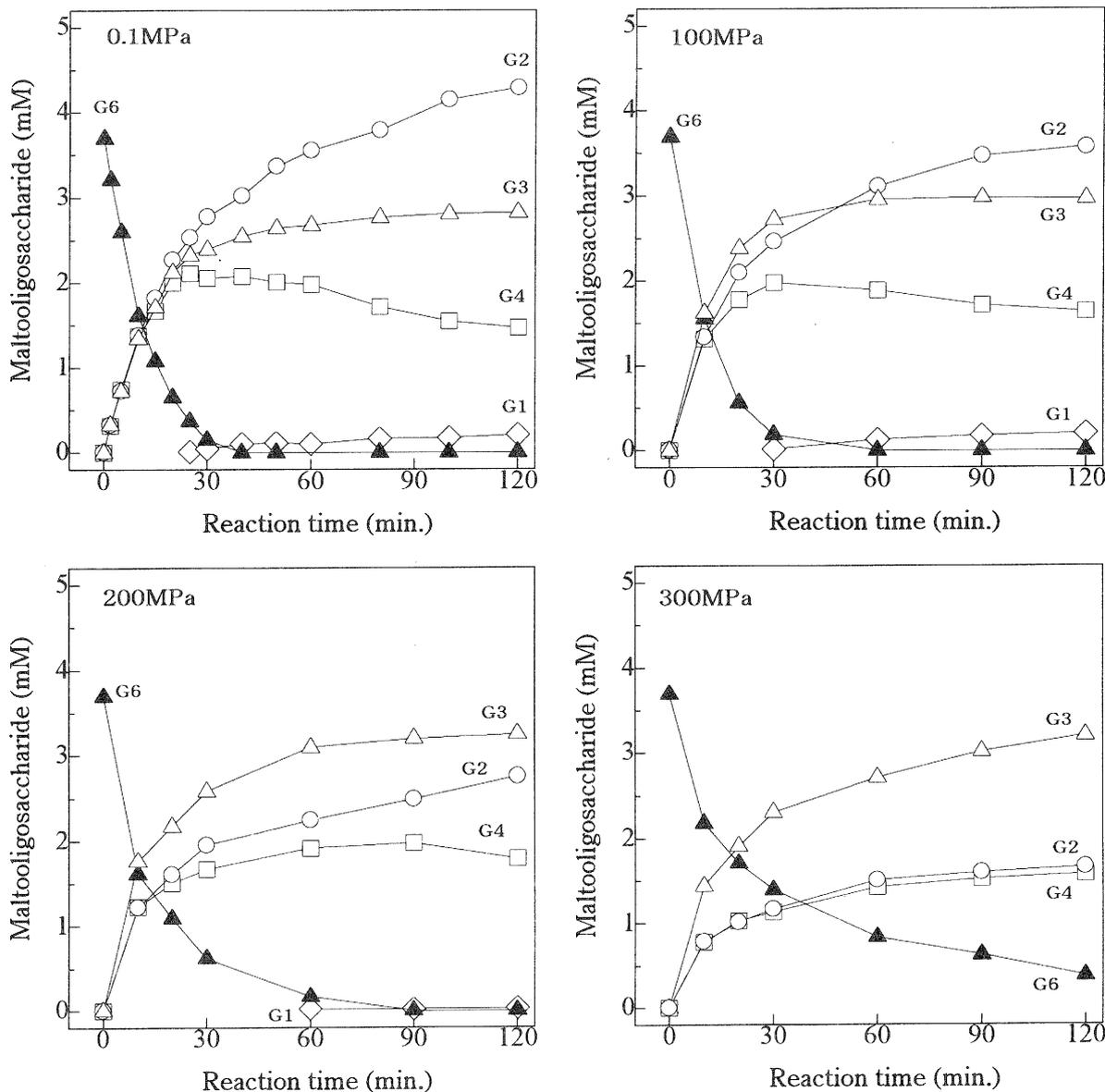


Fig.5 Time course of the maltooligosaccharide composition of PPA digest of maltohexaose at 30 °C .

The substrate and enzyme concentration was 5mg/ml and 1  $\mu$  g/ml, respectively in 50mM TES buffer, pH 6.9 containing 25mM sodium chloride. The hydrolysis was performed at various pressure and 30 °C, and maltooligosaccharides were determined with HPLC.

#### 4.4 マルトヘptaオースのPPA反応生成物に及ぼす圧力の影響

Fig. 6にマルトヘptaオース (G7) を基質とした場合の0.1、100、200および300MPaにおけるPPA反応生成物の経時変化を示す。G6とはやや異なり圧力の増加による生成物組成の変化はグラフからは明確に読みとることはできない。圧力の増加に伴い、G2の比率が減少しG3とG4の比率が増加しているのは理解できる。しかし、見かけ上変化が顕著に現れないのは生成

物の重合度の分布特性によるもので、G6の場合と同様圧力による変化が起こっていることは十分に予想できる。詳細については、本誌の性質上別のジャーナルに譲るが、酵素と基質の生産的な結合様式を予測し、生成物比を解析することにより酵素基質複合体間の体積差の存在が予測できた。すなわち、G7においてもこの体積差が引き金となり圧力により生成物組成が変化することが明らかになった。

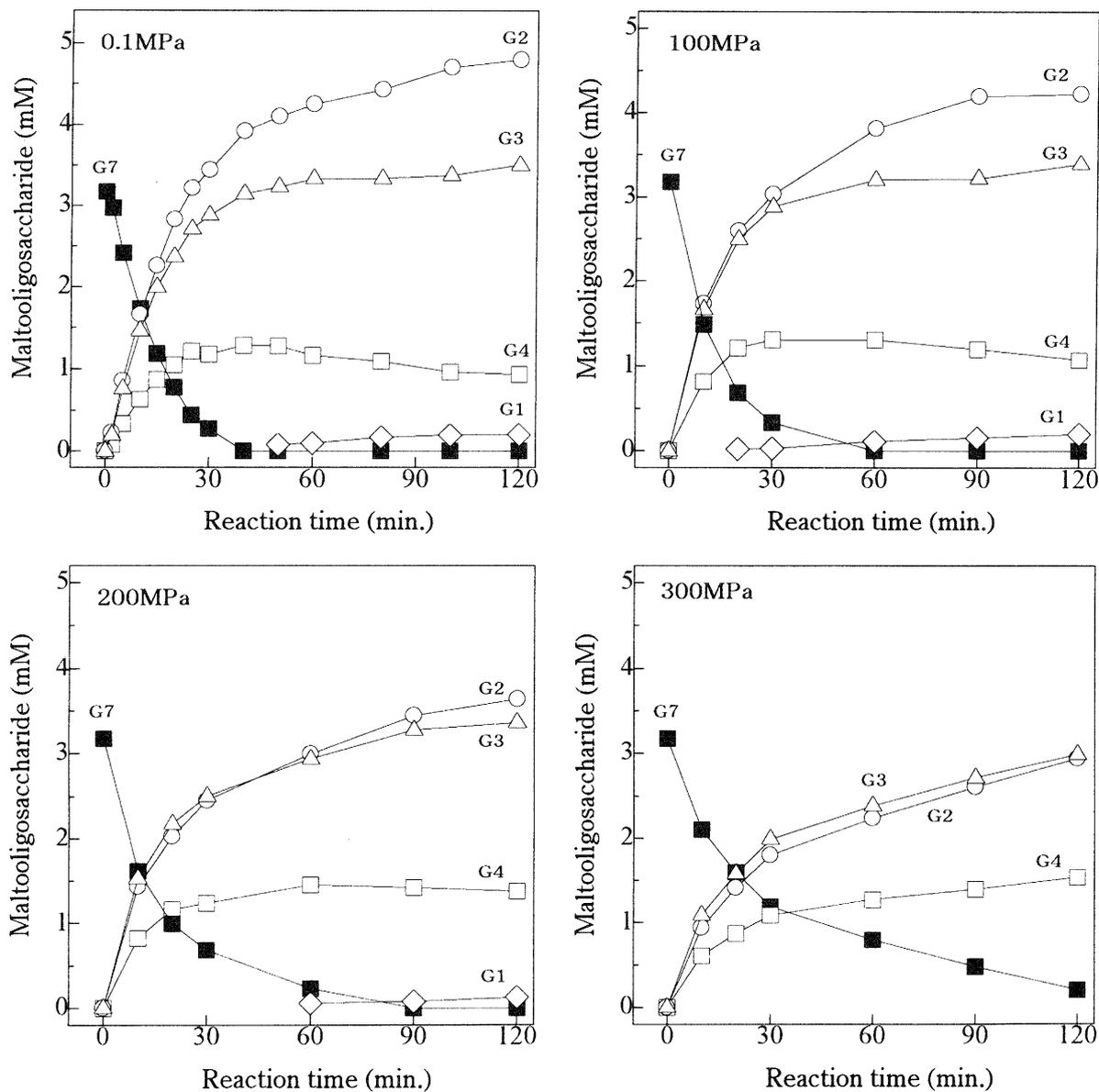


Fig.6 Time course of the maltooligosaccharide composition of PPA digest of maltoheptaose at 30 °C .

The substrate and enzyme concentration was 5mg/ml and 1  $\mu$  g/ml, respectively in 50mM TES buffer, pH 6.9 containing 25mM sodium chloride. The hydrolysis was performed at various pressure and 30 °C, and maltooligosaccharides were determined with HPLC.

## 5 おわりに

マルトオリゴ糖を基質として PPA を反応させると、サブサイトの数と同じか短い基質においてはその生成物は圧力の影響を受けないが、サブサイトより長い基質では生成物の組成は圧力の影響を受けることがわかった。そして、その原因は取りうる酵素基質複合体の種類により体積差があるためと考えるとうまく説明できる。すなわち、常圧においてはエネルギー的に安定な酵素基質複合体を高頻度で生成するが、酵素基質複合体間に体積差がある場合は、圧力を作用させると体積差もエネルギー項に関与し、体積が小さい方の複合体が生成する頻度が増加してくる。次のステップとして、PPA の立体構造と基質の結合様式からなぜ複合体の種類により体積差が生じるのかを検討していく必要がある。

本結果は、何種かの酵素基質複合体を取りうる酵素反応において、酵素基質複合体間に体積差がある場合には、圧力により生成物の分布を制御できる可能性を示唆するものである。また、基質の結合様式による体積差を明らかにすることにより、酵素タンパク質の立体構造や内部構造の議論が可能になる。

今後は、まずは他起源の  $\alpha$ -アミラーゼについて、圧力の違いによる生成物変化を把握し  $\alpha$ -アミラーゼにおける共通性を検討していくとともに、プロテアーゼ等他の種類の酵素についても同様の現象が観察されるか検討していく予定である。そして、多くの酵素タンパク質について、このような現象が発見されれば、圧力による酵素反応のデザインという新技術分野が誕生するものと期待している。

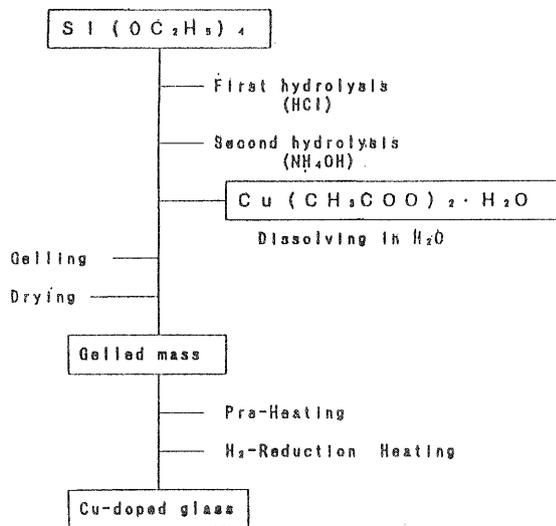
### 謝 辞

本研究の実施および結果の解析にあたり懇切丁寧なご指導を頂きました立命館大学工学部化学科物理化学系研究室の谷口吉弘教授、澤村精治助教授、巻本彰一講師、加藤稔講師並びに大学院生のみなさまに感謝いたします。

### 参考文献

- (1) 松本正：滋賀県工業技術センター研究報告, 7, 59(1993).
- (2) 松本正, 滋賀県工業技術センター研究報告, 8, 8-1(1994).
- (3) 松本正, 「高圧バイオサイエンス」(功刀滋、嶋田昇二、鈴木敦士、林力丸編) p. 86, さんえい出版(1994).
- (4) 「澱粉科学ハンドブック」(二國二郎監修), 朝倉書店(1977).

- (5) 「アミラーゼ-生物工学へのアプローチ」(中村道徳監修), 学会出版センター(1986).
- (6) Steven B. Larson, Aaron Greenwood, Duilio Cascio, John Day and Alexander McPherson, *J. Mol. Biol.*, **23**, 1560(1994).
- (7) John F. Robyt, *Denpun Kagaku*, **36**, 287-3014(1989).



図一 1. ソルゲル法による銅微粒  
子含有ガラスの作製方法

: 0.011モルの $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $NH_4OH$ の混合溶液でさらに加水分解した後、 $Cu(CH_3COO)_2$ 溶液を $CuO-SiO_2$ 系で $Cu$ として0.12mol%になるように加え、室温で1時間攪拌した。

### (2) 乾燥ゲルの作製

その後、攪拌均質化した溶液をポリスチレン容器にそそぎ入れ、室温で密封して一週間放置後、密栓をはずして乾燥した。

### (3) 乾燥ゲルの熱処理

作製した乾燥ゲル中の残存有機物を除くために、PID付き電気炉(モトヤマ、SC-2025S)を用いて、 $500^{\circ}C$ で2時間加熱処理した。その後、PID付き雰囲気電気炉(モトヤマ、AM-2025D)を用いて水素気流中(21/min)、 $1000^{\circ}C$ で4時間還元焼成した。

## 2.2 比表面積および細孔分布の測定

乾燥ゲルやガラス試料の比表面積および細孔分布は、自動ガス吸着装置(日本ベル、ベルソープ28SA)を用いて、ガス吸着法により以下の条件で測定した。

前処理: 真空乾燥、 $120^{\circ}C$ 、3時間

吸着質: 窒素ガス 恒温室温度:  $40^{\circ}C$   
吸着温度:  $77.0K$  平衡時間: 300sec

## 2.3 光吸収スペクトルの測定

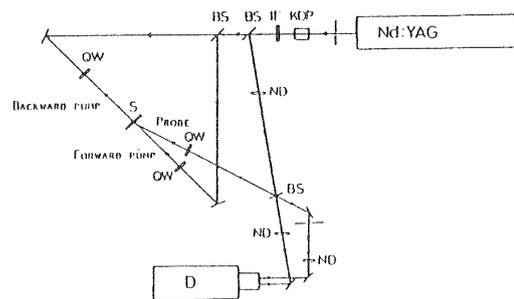
乾燥ゲルやガラス試料の光吸収スペクトルは自記分光光度計(島津、UV-220)を用いて、 $300nm$ から $900nm$ の範囲で測定した。

## 2.4 X線回折パターン測定

ガラス試料のX線回折パターンはX線回折装置(リガク、RAD-B)を用いて、 $2\theta = 35$ から $55^{\circ}$ の範囲で、積算回数5回で測定した。

## 2.5 非線形感受率の測定

乾燥ゲルやガラス試料の非線形感受率 $\chi^3$ は、図-2に示した縮退四波混合測定装置を用いて測定した。



図一 2. 縮退四光波混合装置の概略

KDP:KDP crystal, IF:CuSO<sub>4</sub> solution filter and i.r cut-out filter, QW:  $\lambda/4$  plates, BS: beam splitters, ND: neutral density filters, S: sample, D: streak camera

## 3 実験結果および考察

### 3.1 試料の熱処理

作製された乾燥ゲルをそのまま、水素還元処理を行うと、生成した試料は黒色のものしかできず、これは試料中の残存有機物によるものと見られたので、加熱処理を2段階とし、水素還元処理の前に、空气中で残存有機物を燃焼除去させるために前処理加熱( $500^{\circ}C$ , 2時間)を行った。

### 3.2 乾燥ゲルの熱的挙動と緻密化

作製された乾燥ゲルは多孔質であるので、窒素ガス吸着法により多孔性を評価した。図-3に加熱前の乾燥ゲルの等温吸着線を示した。

# ゾルーゲル法による微粒子含有非線形光学ガラスの作製

前川 昭\*・小島 一男\*\*

Akira Maegawa and Kazuo Kojima

あらまし：金などの貴金属微粒子をドーブしたガラスは高い3次の光学非線形性を有している。このため、光通信時代のフォトニクス材料として光コンピューターなどのスイッチング素子として期待されている。貴金属微粒子ドーブガラスは現在、溶融法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などで作製されている。これらの方法は、溶融法を除いて実用的とはいえない。そこで、平成4年度から簡便に貴金属微粒子ドーブガラスを作製することを目標として、金属アルコキシドと無機塩からゾルーゲル法を用いてバルク体の貴金属微粒子ドーブシリカガラスの作製を試み、平成5年度には金微粒子ドーブガラスを作製した。ゾルーゲル法で作製された乾燥ゲルは、多孔質であるので内部までの改質を行い易い利点があり、本年度は、水素還元法で銅微粒子ドーブシリカガラスの作製を試みた。その結果、ルビー色に呈色した銅微粒子シリカガラスが生成できた。また、水素還元によりガラス中に生成した銅微粒子の粒子径は4.8nmと見積もられた。さらに、このバルク体の銅微粒子含有シリカガラスの非線形感受率 $\chi^3$ は縮退四波混合測定装置での測定から $3.0 \times 10^{-11}$  e. s. u. と見積もられた。

## 1 まえがき

CuClなどの半導体微結晶や金などの貴金属微粒子を析出させたガラスはフィルターガラスとして使われているが、最近CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>微結晶含有ガラスで高い3次の非線形光学特性を示すことが報告<sup>1)</sup>されて以来、これらのガラスは非線形光学ガラスとして注目され、活発な研究がなされている。これらのガラスは透明なマトリックス中に数nm程度の微結晶や微粒子を分散させたもので、微結晶や微粒子成分を溶解し、ガラスを熱処理して作製されている。これらの微結晶や微粒子をガラスマトリックス中に閉じこめる方法としては、ガラス中での結晶成長法のほかには、スパッタリング法<sup>2)</sup>やイオン注入法<sup>3)</sup>がある。だが、これらの方法は、まだ一般的ではなく、高額な機器を必要とするなど実用的とはいえない。そこでゾルーゲル法を利用すれば、比較的容易に、高額な機器を必要としないで種々のセラミックスやガラスを合成

できる。また、ゾルーゲル法の特徴を活かすことで、種々の半導体微結晶や貴金属微粒子をドーブしたガラスの作製が可能であり、注目すべき方法と言えよう。

そこで、本研究は昨年度から研究を行っている貴金属微粒子ドーブガラスのひとつとして銅微粒子ドーブガラスのゾルーゲル法での作製法を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試料の作製

#### (1) ソルの作製

ソルの調製には野上ら<sup>4)</sup>の二段階加水分解法を用いて、図-1のように作製した。

原料には生地ガラスのシリカガラスの原料としてテトラエトキシシランSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を用い、銅の原料として酢酸銅Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を用いた。まず、モル比でSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>1モルに対して1:1:0.0027モルのH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HClを含む混合溶液にSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を滴下し1時間攪拌し、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を部分加水分解した後、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>1モルに対して4:1

\*技術第二科工業材料係

\*\*立命館大学理工学部化学科

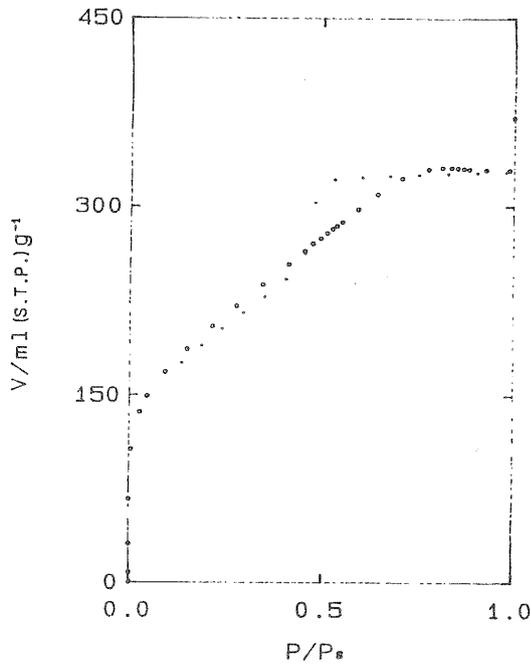


図-3. 乾燥ゲルの等温吸着線

吸脱着等温線にヒステリシスが現れており、これはポーラスガラスなどのメソポアよりできている吸着剤に観測される等温線と類似しており、昨年度作製した金微粒子ドーブシリカガラスと同様に、今回作製したゲルもこのような多孔質構

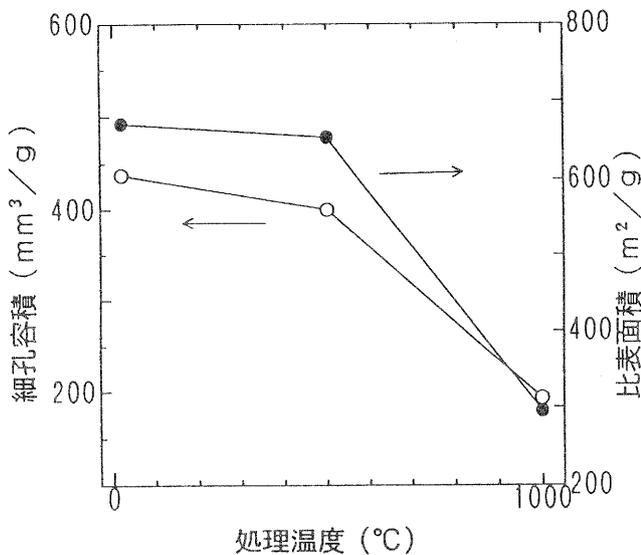


図-4. 試料の熱処理による

細孔容量と比表面積の変化

造を持っていると考えられる。得られたデータをを用いBET多点プロット法によ

る比表面積を乾燥ゲルと加熱ゲルについて求め、加熱処理による比表面積の変化を図-4に示した。乾燥ゲルの比表面積は約1050 m<sup>2</sup>/gであったものが、500℃の前処理加熱により約650 m<sup>2</sup>/g程度まで減少し、1000℃の水素還元加熱処理で約300 m<sup>2</sup>/gに減少した。

また、図-4に示すように細孔容積は乾燥ゲルで約440 mm<sup>3</sup>/gであったものが500℃の前処理加熱で約400 mm<sup>3</sup>/gとほとんど変化無かったが1000℃の水素還元加熱処理で約200 mm<sup>3</sup>/gと減少した。

つぎに、加熱処理による細孔分布の変化を図-5に示した。この図から作製した試料の細孔の大部分は約5 nmまでに分布することがわかった。

これらから、1000℃後の加熱された試料の多孔性は保たれており、還元ガスの水素ガスは試料の内部まで自由に出入りできるものと考えられる。

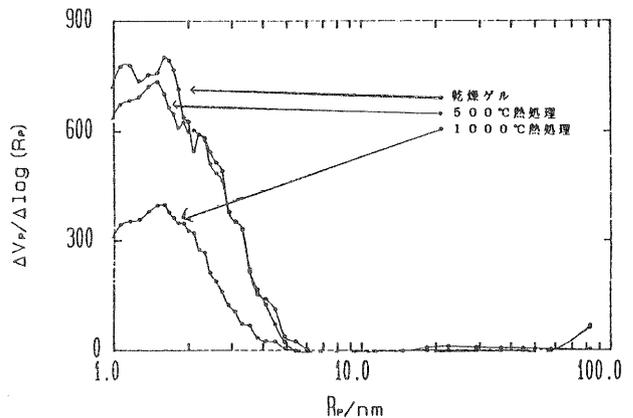


図-5. 熱処理による試料の細孔分布の変化

### 3.3 試料の外観と光吸収スペクトル

作製したゲルの外観は淡青色透明であり、また、500℃の前処理で加熱された試料も淡青色に呈色していた。この結果からこれらの試料中の銅はほとんどが2価イオンの状態にあると考えられる。また、1000℃の水素還元後の試料は鮮やかなルビー色に呈色しており、これは、試料中に銅微粒子が生成し、銅微粒子のプラズモン吸収によるものであると

考えられる。1000℃の水素還元処理後の試料の光吸収スペクトルを図-6に示した。

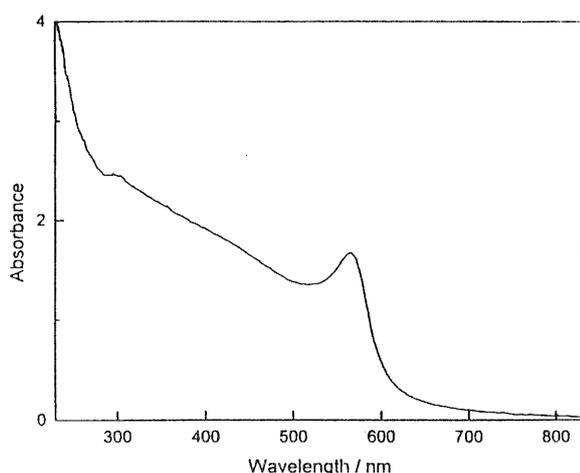


図-6. 水素雰囲気下での加熱後の試料の光吸収スペクトル

このスペクトルには560~570付近にピークを持つ吸収帯があり、この吸収帯が銅微粒子のプラズモン吸収帯に帰属できた。

### 3.4 X線回折パターン

つぎに、X線回折の結果を図-7に示した。このパターンから、 $2\theta = \text{約} 43^\circ$ にブロードなピークがあり、銅の(111)と帰属できる。この結果と光吸収スペクトルの結果から、水素還元により

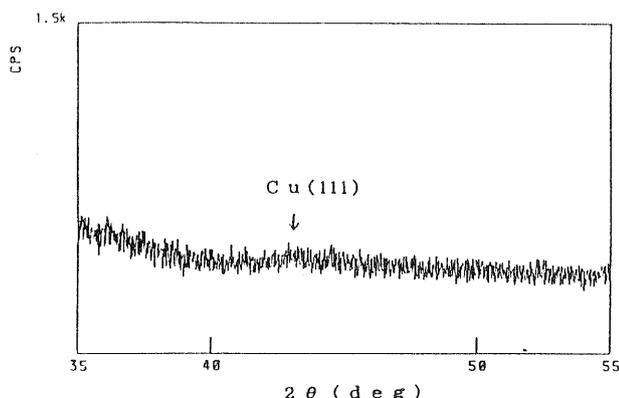


図-7. 水素雰囲気下での加熱後の試料のX線回折パターン  
試料中の銅の2価イオンが金属銅に還元されたことが分かった。

Arnold<sup>6)</sup>によればプラズモン吸収スペクトルの吸収帯の吸収ピークの最大値の半値幅(FWHM)と銅微粒子の粒子径には、粒子径の分散が無視できるとき $r_B = v_F / \Delta\omega_{1/2}$  ( $r_B$ : 銅微粒子の粒子径、 $v_F$ : 銅のフェルミ速度  $1.57 \times 10^8 \text{ cm/s}$ 、 $\Delta\omega_{1/2}$ : FWHM)の関係が成り立つ。この関係式を使って、得られた吸収スペクトルからゲル中の銅微粒子の粒子径は4.8 nmと見積もられた。

### 3.5 縮退四波混合測定装置による非線形感受率の測定

縮退四波混合測定装置による測定値から計算した1000℃で加熱処理されたガラスの非線形感受率 $\chi^3$ は $3.0 \times 10^{-11} \text{ e.s.u.}$ であった。

## 4 まとめ

1) 作製したバルク体の多孔質の銅イオン含有乾燥ゲルを1000℃で水素還元加熱処理すると、銅イオンが金属銅に還元され、銅微粒子ドーブシリカガラスが作製できた。

2) 作製した試料は銅微粒子のプラズモン吸収によるルビー色に発色し、生成した銅微粒子の粒子径は4.8 nmであった。

3) 作製した銅微粒子ドーブシリカガラスの3次の非線形感受率 $\chi^3$ は $3.0 \times 10^{-11} \text{ e.s.u.}$ であった。

## 5 謝辞

本研究を遂行するにあたって非線形感受率の測定などご指導をいただいた大阪工業技術研究所の角野広平博士、福味幸平博士に感謝します。

## 6 参考文献

- 1) R. K. Jain, R. C. Lind, J. Opt. Soc. Am., 73, 847-853 (1983)
- 2) H. Nasu, K. Tunemoto, Y. Tokumitsu, Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L882-884 (1989)
- 3) K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadano, T.

- Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, J. Hayakawa, M. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 30, L742-744 (1991)
- 4) M. Nogami, Y. Zhu, Y. Tohyama, K. Nagasaka, J. Am. Ceram. Soc., 74, 238-240 (1991)
- 5) G. W. Arnold, J. Appl. Phys., 46, 4400- (1975)

# ゼオライト機能性材料の開発 (研究連携推進事業)

前川 昭・松川 進・横井川 正美・阿部 弘幸

Akira Maegawa, Susumu Matsukawa, Masami Yokoigawa and Hiroyuki Abe

あらまし：ゼオライトはアルミノケイ酸塩化合物で、その機能は吸着、イオン交換、触媒と多くの機能を持っている。また、ゼオライトは、その結晶水が100℃付近で放出され水蒸気になることから沸石と言われている。結晶水を失ってもそれを包蔵する細孔は構造を保っているため、いろいろな気体分子を吸着する。これを他の原料を水と混練し、静置および焼成することにより、ゼオライトが発泡剤、バインダーになり多孔質セラミックスを形成する。また、多孔質セラミックスの原料としては、利用範囲の限られた天然ゼオライトと滋賀県内に産出する未利用資源を活用でき、これらの資源の有効利用が範囲が拡大できる。本研究ではゼオライトと県内産未利用原料を用いた多孔質セラミックスを作製し、その機能性の調査を目的とし、本年度は、多孔質セラミックスの作製条件の検討とその制御方法を検討するために多孔性の要因である空孔率や平均細孔直径などとセラミックスの圧縮強度について、ゼオライトの配合比、混練水量、乾燥温度などについて検討し、その最適値を明らかにした。また、機能性の評価としてイオン交換ゼオライトの対リン酸イオンの吸着性能を検討し、その吸着性能を保持させた多孔質成形体の作製方法を検討し、水中のリン酸イオンを吸着除去できるゼオライト系多孔質材料を開発した。

## 1 まえがき

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

一方、環境汚染は従来の工場や事業場の排水処理装置で除去可能な有機性汚染物質や重金属によるものから、活性炭などを使用するトリクロロエチレンなどの化学物質や高度な処理設備が必要な窒素化合物やリン化合物の除去対策の問題に変化している。このため、種々の水質浄化用の吸着剤が多用され

ているが、その吸着能、再生使用やコストなどに問題が多いのが現状である。

多孔質セラミックスは活性炭などの有機質多孔体と比較して、耐有機溶媒性、高硬度、高強度などを持つのが特徴である。しかしながら、この分野に関しての系統的な研究は少ない。そこで、本研究は、天然ゼオライトと未利用の県内産原料を用いて、現在、当県で問題になっている琵琶湖などの公共水域での富栄養化の原因物質のリンの除去が可能なゼオライト機能性材料の開発を行った。

## 2 多孔質セラミックスの生成条件の検討

ゼオライトと県内産原料を用いた乾燥成形体については昨年度報告したが、本年度は乾燥後の焼成について検討し、多孔質セラミックスの生成条件について検討したのでこれについて報告する。

今回作成した多孔質セラミックスの製造方法は図-1に示す方法で行った。

技術第二科

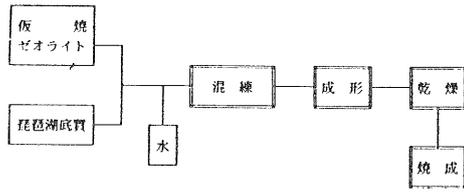


図-1. 多孔質セラミックスの製造方法

昨年度の研究で検討したゼオライト（正確には大谷石と称すべきであるが、便宜的に以下ゼオライトと記述する。）と琵琶湖底質の乾燥成形体に強度をもたせるために、電気炉により1100, 1150, 1200℃で加熱、焼成し、多孔質セラミックスを作製した。試料の作製条件は昨年度と同様であり、生成した多孔質セラミックスの特性値として、見かけ比重、空孔面積率、平均径、同変動係数、気孔率、平均細孔直径、圧縮強度を測定した。

## 2.1 多孔質セラミックスの肉眼観察

種々の生成条件から多孔質セラミックスを作製することができた。出来た多孔質セラミックスの色は茶色で所々に白い粒子が観察された。出来た多孔質セラミックスの細孔分布は大部分が均一なものが得られたが、一部の得られた多孔質セラミックスが2層に分離して不均一となるものもあった。

## 2.2 多孔質セラミックスの生成要因

### a) 多孔質セラミックスの生成要因の検討

アブライトーゼオライトからの多孔質セラミックスにおいて、その生成要因としてゼオライトの量比、混水量、乾燥温度、焼成温度があげられる。そこで琵琶湖底質ーゼオライトからの多孔質セラミックスにおける各特性値に対して焼成温度が影響すると思われる。また、ゼオライトの量比が増加するとか焼ゼオライトの発泡作用によって発生した気泡の量が増加し、出来た多孔質セラミックスの多孔性に影響す

ると考え、本研究では、まず各特性値に対する焼成温度とゼオライトの量比の影響を検討した。これらの検討の結果から、焼成温度が下がると空孔面積率、気孔率、平均径が増加し圧縮強度が減少する傾向があることがわかった。このことは、焼成温度を下げると空孔の量及びその径が増加し、強度が下がることを示している。しかし、強度が下がるがその値は80~210kg・f/cm<sup>2</sup>であり十分の強度を持つことがわかった。よって、多孔性のものを作製するためには、焼成温度を下げれば良いことがわかった。

次に、焼成温度を最も低い1100℃に固定し、さらにゼオライトの量比、混水量、乾燥温度の影響を詳しくみるために各生成条件の水準を多くとり各特性値に対するゼオライトの量比、混水量、乾燥温度の影響を検討した。その結果を表-1に示した。得られた多孔質セラミックスの生成条件の影響が、非常に広い範囲にわたって認められ、これらの生成条件が多孔質セラミックスの生成因子であると考えられる。なお、幾何密度、平均細孔直径については、乾燥温度の影響がみられなかった。

表-1. 各特性値に対する生成要因の影響

特性値	A	B	C
見かけ比重	○	○	
空孔面積率	○	○	○
平均径	○	○	○
変動係数	○	○	○
気孔率	○	○	○
平均細孔直径	○	○	
圧縮強度	○	○	○

A:ゼオライトの量比 B:添加水量 C:乾燥温度

### b) 各特性値に対するゼオライトの量比の影響

乾燥温度室温においてゼオライトの量比が増加すると、空孔の量及び径が増加し、細孔の径も増加した。また多孔質セラミックスの断面の写真像からもこの傾向が見られた。しかし、乾燥温度60、70℃では、平均細孔直径につ

いてのみゼオライトの量比の影響が見られその値は増加したが、他の特性値については、ゼオライトの量比の影響が見られなかった。

c) 各特性値に対する混水量の影響  
 混水量が増加すると空孔及び細孔が減少する傾向があった。空孔、細孔の径については、乾燥温度室温において、一定であったので、混水量が増加すると空孔が減少しかつ空孔の径が一定であるので空孔の数が減少していると考えられる。また多孔質セラミックスの断面の写真像からもこの傾向が見られた。乾燥温度60、70℃では、空孔の径は減少し細孔の径は混水量130%で極大を示した。

d) 各特性値に対する乾燥温度の影響  
 乾燥温度60、70℃における各特性値に対するゼオライトの量比の影響が見られなかったのは、乾燥温度が高くなると乾燥が速くなり、気泡の移動または変化がきわめて小さい状態になる前に乾燥したためにデータにバラツキが生じたためと考えられる。

e) 多孔質セラミックスの細孔分布  
 混水量130wt%から高く、かつゼオライトの量比50wt%から高い条件では焼成物が、二層に分離し多孔質セラミックスが不均一となる傾向があった。これについては、今後検討する必要があると考えられる。

### 3 イオン交換ゼオライトのリン酸吸着能

#### 3.1 AlイオンおよびFeイオン交換ゼオライトの作製

昨年度検討したCaイオン交換ゼオライトでは高濃度のリン酸イオンの吸着に対して性能不足であることが分か

ったので、他の金属イオン交換ゼオライトとしてAlイオンおよびFeイオン交換ゼオライトについて検討した。

ゼオライトをCaイオン交換ゼオライトと同様な操作でAlイオンおよびFeイオンでイオン交換処理した。なお、交換処理後は、試料の洗浄は行わず、交換処理に使用した金属塩を固液分離し、乾燥し調整した。そのため、調整した試料の表面には幾分か金属塩が担持されたものとなっていると考えられる。

#### 3.2 各種イオン交換ゼオライトの吸着能

所定の濃度のリン酸イオン溶液を用いて、種々の金属イオンで交換したゼオライトの吸着能について検討した。ゼオライト試料0.1gをあらかじめ所定の濃度に調整したリン酸イオン溶液100mlを入れた200ml容のコニカルビーカーに投入し、1時間スタラーでかく拌した。静置後、メンブランフィルターを用いてろ過し、ろ液を採取した。リン酸イオンはJIS-K-0102-46で測定した。その結果を表-2に示した。その結果からAlイオン交換ゼオライトとFeイオン交換ゼオライトがCaイオン交換ゼオライトに比べて桁違いに吸着能が高いことが分かった。この結果から、本年度はイオン交換ゼオライトについて

表-2. 各リン酸イオン濃度での吸着率

試験溶液濃度 (mg/l)	0.2	1.0	10
Caイオン交換ゼオライト	32.1	17.0	4.0
Alイオン交換ゼオライト	100	100	88.0
Feイオン交換ゼオライト	100	---	89.8

(単位: %) ---は測定せず

は、AlイオンおよびFeイオン交換ゼオライトについて検討することにした。

### 3.3 Alイオン交換ゼオライトとFeイオン交換ゼオライトの吸着試験時のpHと吸着率の変化

蒸留水を酸とアルカリを用いて、所定のpHに調整した10mg/lのリン酸イオン溶液を用いて、前述した方法で各pHにおけるAlイオン交換ゼオライトとFeイオン交換ゼオライトの吸着率を求めた。その結果を図-2に示した。Alイオン交換ゼオライトはpH4から9付近で85%以上になり、またFeイオン交換ゼオライトは検討したpH範囲でほぼ90%以上の吸着率を示していた。だが、吸着試験後の溶液のpHはAlイオン交換ゼオライトで3.35から4.56とまた、Feイオン交換ゼオライトでは、3.03から3.51の範囲に変化していた。これは今回作成したイオン交換ゼオライトが大きなpHの緩衝性を持つためと考えられる。また、今回の各pHにおける吸着試験の結果についても考慮が必要であると考えらる。

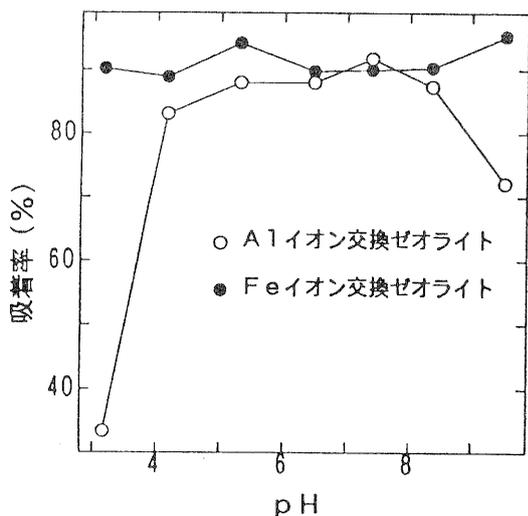


図-2. 各pHにおけるAlイオンおよびFeイオン交換ゼオライトの吸着率

### 3.4 環境水での吸着試験

いままでの吸着実験では蒸留水やpHを調整した蒸留水を用いてきたが、これらの試験水は吸着実験時にpHの緩衝性を持たず、イオン交換ゼオライ

トによるpHの変動を強く受けることが問題になってきた。しかし、環境中では水は種々の塩類等を含み弱い緩衝能を持つものが多い。そこで実環境の水試料（以下環境水と略す）を使用して、吸着試験を行った。環境水として当センターの調整池の水を使用して、リン酸イオンを添加し、所定の濃度に調整した。（調整池の水のpHは約7.5から8.0であった。）これよりの吸着試験は池水（環境水）を使用し、前述した方法で行った。

### 3.5 Alイオン交換ゼオライトとFeイオン交換ゼオライトの吸着能

所定の濃度に調整した池水を用いて、吸着試験を行った。その結果を表-3に示した。試験後の試料水のpHはAlイオン交換ゼオライトではpHが6付近に上昇しており、Feイオン交換ゼオライトでもpHは3の後半に上昇した。公害防止条例によれば、排出水のpHは5.6から8.6に規定されており、現在の条件でAlイオン交換ゼオライトを用いれば、条例を満足することが分かった。

表-3. 各リン酸イオン濃度での吸着率とpH

試験溶液濃度mg/l	10	20	50
吸着率% (試験後pH)			
Alイオン交換ゼオライト	99.6 (6.13)	92.5 ---	42.0 (6.50)
Feイオン交換ゼオライト	100 (3.83)	100 ---	54.0 (3.98)

---は測定せず

### 3.6 Alイオン交換ゼオライトとFeイオン交換ゼオライトの吸着試験時の各pHにおける吸着率および吸着容量の変化

3-3. で酸とアルカリで所定のpHに調整した10mg/lのリン酸イオン溶液を用いて、各pHにおけるAlイオン交換ゼオライトとFeイオン交換ゼオライトの吸着率を求めたが、

その溶液の pH は吸着試験の前後で大きく変動した。そのため、試験中の pH の変動を防ぐために緩衝液を作成して各 pH における吸着率を検討し、その結果を図-3 に示した。Al イオン交換ゼオライトは pH 3 から 9 付近で約 30% 以上の高い吸着を示し、また Fe イオン交換ゼオライトも Al イオン交換ゼオライトと同様な傾向を示した。

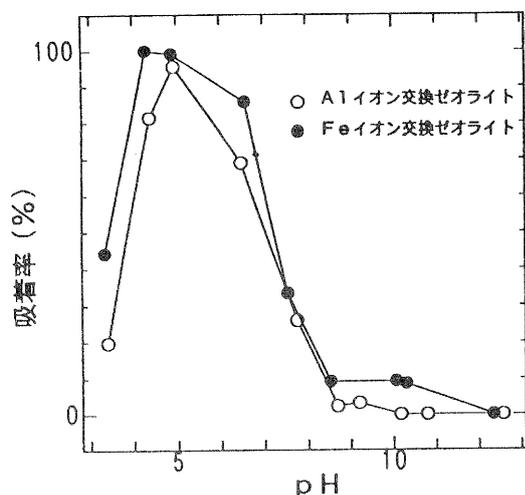


図-3. 緩衝液で調節した各 pH における Al イオンおよび Fe イオン交換ゼオライトの吸着率

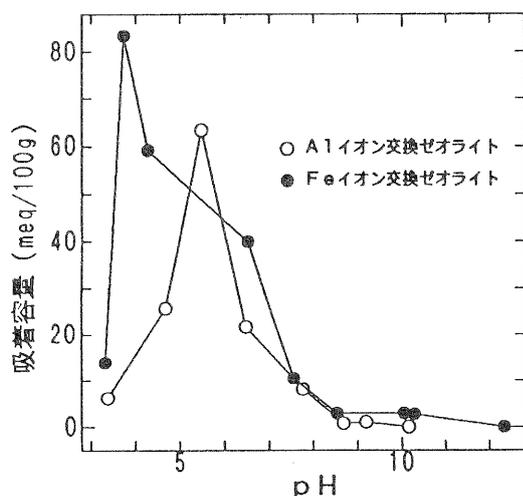


図-4. 緩衝液で調節した各 pH における Al イオンおよび Fe イオン交換ゼオライトの吸着容量

さらに各 pH におけるリン酸イオンの濃度を種々変化させ、Al イオン交換ゼオライトと Fe イオン交換ゼオライトの吸着率を測定し、それらから各

pH における吸着容量を求めた。その結果を図-4 に示した。この結果から、Al イオン交換ゼオライトは pH 5 ~ 6 付近に、Fe イオン交換ゼオライトは pH 4 付近に極大をもつことが分かった。

### 3.7 琵琶湖底質と Al イオンおよび Fe イオン交換ゼオライトの混合物のリン酸吸着能

本研究ではゼオライト成形体は琵琶湖底質を混合して作成しているため、これらの混合物についてリン酸イオンの吸着性能を検討すべく、琵琶湖底質と Al イオンおよび Fe イオン交換ゼオライトの混合物を作製し、吸着試験を行った。

琵琶湖底質と Al イオン交換ゼオライトの混合比が 1 : 1 の混合物で 10 mg / l のリン酸イオン溶液の吸着率は 83.3% であり、1 : 2 の混合物で 91.0% となり、Al イオン交換ゼオライト単独より吸着率が低下したが、その試験後の溶液の pH はそれぞれ、7.53、7.38 であり、原水である環境水の pH をほとんど変化させないことを示している。

また、琵琶湖底質と Fe イオン交換ゼオライトの混合物（混合比 1 : 2）は吸着率は 100% であり、その試験後の溶液の pH も 5.08 となった。

このことは琵琶湖底質を加えることによりイオン交換ゼオライト単独の場合よりも試験水の pH を変動させにくくすることが分かった。

### 3.8 Al イオン交換ゼオライトと Fe イオン交換ゼオライトの耐熱性

本研究ではゼオライト成形体作成時に加熱処理が必要である。そこで、昨年度検討したように Ca イオン交換ゼオライトと同様に熱処理を行い、各加熱温度におけるリン酸イオンの吸着能の変化について検討した。その結果を

図-5、6に示した。

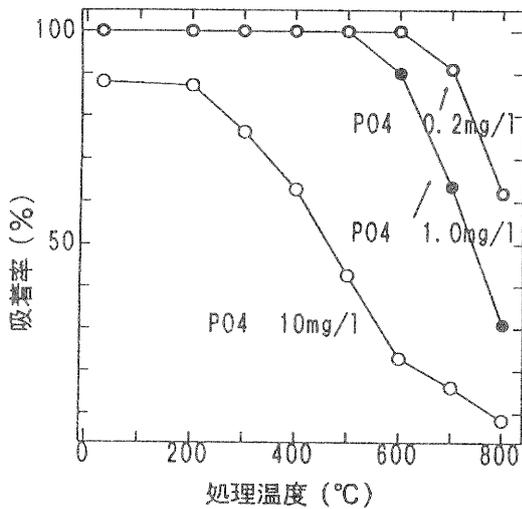


図-5. Alイオン交換ゼオライトの熱処理による吸着率の変化

Alイオン交換ゼオライトの吸着率は高濃度のリン酸イオン溶液の場合ほど低い処理温度で吸着率が低下し始めている。これは、Alイオン交換ゼオライトの吸着容量が処理温度の上昇により徐々に低下しており、ゼオライトの構造の破壊などのように、ある温度での構造の急激な変化により、交換容量が低下するというようなことではないことを示している。このことは高い交換容量を維持するためには、熱処理

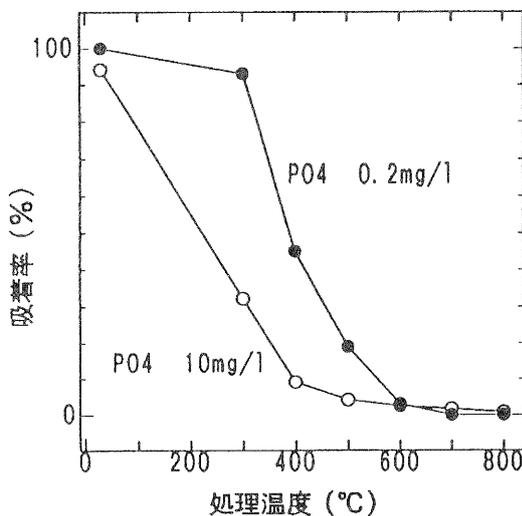


図-6. Feイオン交換ゼオライトの熱処理による吸着率の変化  
温度はできるだけ低く抑えることが望ましいことを示唆している。

Feイオン交換ゼオライトについて

もAlイオン交換ゼオライトと同様な傾向を示していたが、熱処理に対してはAlイオン交換ゼオライトよりも「弱い」ことを示している。

### 3.9 各種鉄化合物によるリン酸吸着率の違い

イオン交換ゼオライトにイオン交換や担持されている金属イオンは加熱処理の過程で、酸素と化合し酸化物となると考えられる。そこで、金属イオンとして鉄イオンについて各状態でのリン酸イオンの吸着への寄与を把握するために、種々の鉄化合物についてリン酸イオン吸着を検討した。

あらかじめ10mg/lに調整した池水100mlにそれぞれの化合物0.1gを添加し、1時間攪拌後ろ過水のリン酸イオン濃度を測定し、リン酸イオン吸着率を求めた。その結果を表-4に示した。

表-4. 各種鉄化合物のリン酸イオン吸着率

鉄化合物	化学式	リン酸イオン吸着率 (%)
鉄粉	Fe	100
酸化鉄	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.3
四三酸化鉄	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.8

これらの結果から、リン酸イオン吸着には、酸化物になった鉄はほとんど寄与しないことが分かった。また、鉄粉は、反応中に試験液が茶褐色に変化したため、水中の酸素により酸化され、Fe<sup>3+</sup>の状態になったために大きなリン酸イオン吸着率を示したものと考えられる。

### 4 イオン交換ゼオライトと琵琶湖底質の成形体の強化

これまでの結果から、成形体の成形にあたっては加熱処理をできるだけ低温で行うことが重要であることが分かってきた。そこで成形体の熱処理温度はできるだけ低く抑える成形方法につ

いて検討した。

数百度程度で成形する方法（低温焼成法）と各種バインダーを加えて乾燥だけで成形する方法（乾燥成形法）について検討した。また、成形体が把持できる硬さを持つことと水中に投入しても崩壊しないことを目標とした。

詳細については、別の報告で行うので、本報告では概要を報告する。

#### 4.1 低温焼成法

ゼオライトと琵琶湖底質に無機原料を添加し、成形し500℃で焼成した。検討した無機原料をを表-5に示した。検討した結果から、添加したいずれの原料添加の場合においても成形体を作成でき、水中でも崩壊しないことが分かった。

表-5. 低温焼成法で添加した無機原料

添加した無機原料
フリット (ホウ酸系) 炭酸カルシウム 酸化カルシウム 酸化鉄 水酸化アルミニウム

#### 4.2 乾燥成形法

ゼオライトと琵琶湖底質に各種バインダーを添加し、成形し60℃で乾燥した。検討したバインダーを表-6に示した。検討した結果から、添加したいずれのバインダー添加の場合においても成形体を作成できたが、水中では崩壊することが分かった。

表-6. 乾燥成形法で検討したバインダー

無機系バインダー	有機系バインダー
ベントナイト 木節粘土 水ガラス コロイダルシリカ アルミナゾル 石膏	アラビアゴム ワックスエマルジョン ビオポリマー (多糖類) キトサン ヒドロキシセルロース アセチルセルロース ビオノーレ (脂肪族ポリエステル)

そこで、熱可塑性結合ポリマーのポリエチレンおよび無機重合化体であるテトラエトキシシラン加水分解液（低

温合成ガラス）を添加する方法について検討した。その結果、双方とも乾燥状態で成形体が成形でき、水中でも崩壊しないことが分かった。今回は、使用後に環境に与える影響を考慮し、成形体の成形には低温で固化する低温合成ガラスの使用を試みた。

#### 5 低温合成ガラス強化成形体の作製

テトラエトキシシランの加水分解重合液の濃度を変化させ、成形体を作製した。成形体の組成は仮焼ゼオライト：琵琶湖底質（2：1）：液体分70%で作製した。

##### 5.1 作製成形体とその見かけ比重

作製する成形体30gに対してテトラエトキシシランの加水分解重合液の濃度を希釈し、生成する二酸化ケイ素含有量（以下SiO<sub>2</sub>と略す）を変化させた試料を作製し、見かけ比重を測定した。その結果を表-7に示した。この結果から成形体の見かけ比重においてSiO<sub>2</sub>3.5g添加処理成形体以外には大きな影響を与えていないことが分かった。

表-7. 加水分解重合液添加量と見かけ比重

試料名	TZ-0	TZ-1	TZ-2	TZ-3	TZ-4
重合液添加量 SiO <sub>2</sub> 量/成形体30g (g) に対して	0	3.5	2.3	1.8	0.6
見かけ比重	0.63	0.76	0.66	0.69	0.65

##### 5.2 作製成形体とその水壊性

つぎに作製した成形体試料の水中での崩壊性（水壊性）を検討した。水100mlをいれたビーカーに成形体を投入し、成形体の外観の変化を経時的に観察した。

その結果を表-8に示した。この結果から処理成形体のうち、SiO<sub>2</sub>0.6g添加処理成形体が1日後に崩壊したが、他の処理成形体は50日経過後も、

崩壊しなかった。このため、重合体処理はSiO<sub>2</sub>が試料30gに対して1.8g以上を含むように処理をすればよいことが分かった。

表-8. 種々の重合体処理成形体の水壊性

	直後	1日後	3日後	10日後	50日後
TZ-0	×	-	-	-	-
TZ-1	○	○	○	○	○
TZ-2	○	○	○	○	○
TZ-3	○	○	○	○	○
TZ-4	○	×	-	-	-

○: 崩壊せず    ×: 崩壊

### 5.3 作製成形体とその真比重

ここで使用した重合体液は粘性があり、作製した成形体試料の内部に閉気孔を持つ恐れがあり、比表面積の減少など多孔体の性能を低下させる可能性があるため、成形体の真比重をヘリウム比重計を用いて測定し、閉気孔の有無を評価した。

その真比重の測定した値と理論上の計算値を表-9に示した。

表-9. 成形体の真比重

	測定値	計算値*
TZ-0	2.44	---
TZ-1	2.37	2.33~2.39
TZ-2	2.39	2.37~2.40
TZ-3	2.41	2.38~2.41
TZ-4	2.43	2.42~2.43

\*テトラエトキシシランの加水分解重合液の乾燥ゲルの比重を1.7-2.0として計算した。

ここで閉気孔の有無は、理論上の計算値と実際の測定値から判断した。もし、成形体に閉気孔が存在すれば、成形体の真比重は閉気孔の気体の体積分、理論上の計算値よりも低い値をとると考えられる。表-9の結果から測定した真比重は理論上計算した範囲の値であり、作製した成形体には閉気孔は無いものと考えられた。

### 5.4 作製成形体とその陽イオン交換容量(CEC)

つぎに、成形体中のゼオライトの機

能性への影響について検討した。機能性としてゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)を測定し、未処理のものと比較した。

なお、CECはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>6.4mg/1溶液100mlに試料0.1gを投入し、2時間攪拌し、ろ過後残存するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>をイオンクロマトグラフで定量することにより、求めた。その結果を表-10に示した。これらから、成形体への重合液添加量が増加するほど成形体のCECが低下することが分かった。しかしその低下量は最大でも15%程度であった。

表-10. 成形体のCEC

	CEC meq/100g
TZ-0	20.3
TZ-1	17.2
TZ-2	18.9
TZ-3	19.2
TZ-4	20.4

### 5.5 リン酸イオン吸着量

上記で開発した低温合成ガラス処理法を用いてAlイオン交換ゼオライトの成形体を作製し、環境水でのリン酸イオン吸着容量における処理の影響を検討した。

成形体の組成は以下の組成で行った。

Alイオン交換ゼオライト	50%
仮焼ゼオライト	20%
琵琶湖底質	30%
液体分(固形物に対して)	60%

その結果を表-11に示した。この結果からリン酸イオン吸着容量は成形体(未処理)成形により半分程度まで低下する。この原因はゼオライトに担持されているAlイオンの一部が成形時に脱離し、リン酸イオンと反応しない状態になったためと考えられる。また、低温合成ガラス処理により、さらにリン酸イオン吸着容量が低下したが、担持Alイオンを持たないように洗浄

処理をしたA1イオン交換ゼオライト（以下、洗浄A1イオン交換ゼオライトと略す。）に比べて十分に大きな値を示しており、この処理により、担持されたすべてのA1イオンが脱離しなかったものと考えられ、リン酸イオンを吸着できる成形体の作製法として有効であることがわかった。

表-11. 成形体等のリン酸イオン吸着容量

試料	リン酸イオン吸着容量 (meq/100g)
A1イオン交換ゼオライト	66.3
成形体 (未処理)	15.4 (30.8*)
低温合成ガラス処理成形体	9.3 (18.6*)
(洗浄A1イオン交換ゼオライト)	3.5

\*A1イオン交換ゼオライト量で補正

## 6 カラム試験による連続的な吸着特性の検討

連続的に吸着特性を検討するために図-7に示した装置を組み立てて、カラム試験を行った。試料0.5gをカラムに充填し、あらかじめ10mg/lに調整した池水を1.6ml/minの流速で流下させ、10mlずつの分画を採取し、リン酸イオン濃度とpHを測定した。

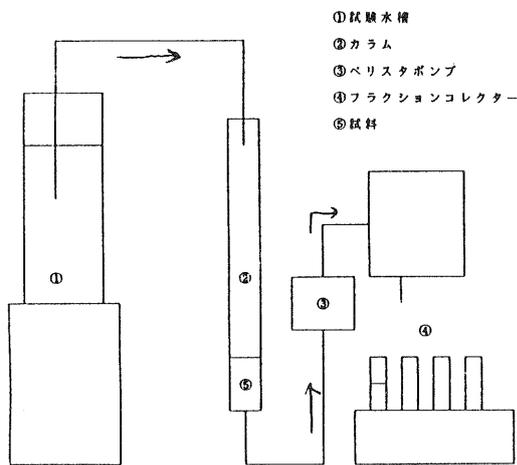


図-7. カラム試験の装置概要

### 6.1 イオン交換ゼオライトの連続吸着特性

A1イオンおよびFeイオン交換ゼ

オライトの連続吸着特性を図-8に示した。

これらの結果から、イオン交換ゼオライトの吸着パターンは20~30mlはほぼ100%の吸着率を示すが、吸着率は徐々に低下していく傾向であった。また、溶出液のpHは溶出の初期に低pH側になるが徐々に回復していく傾向であった。

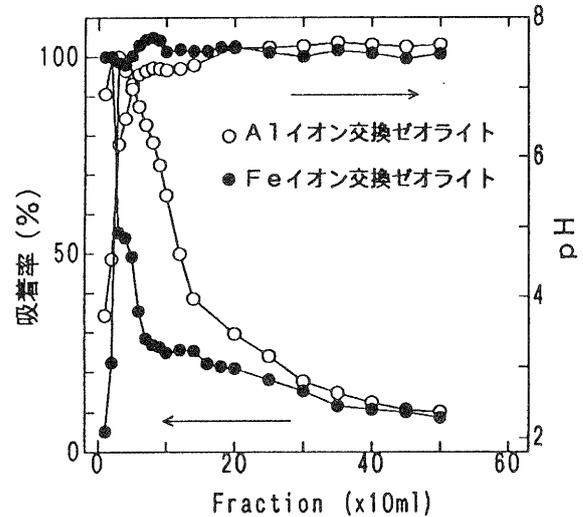


図-8. A1イオンおよびFeイオン交換ゼオライトの吸着特性

### 6.2 イオン交換ゼオライトと琵琶湖底質との成形体の吸着特性

5.の方法で成形したA1イオンお

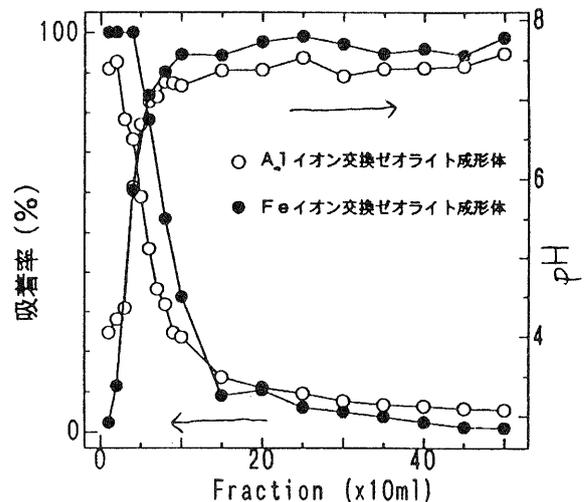


図-9. A1イオンおよびFeイオン交換ゼオライト成形体の吸着特性

よびFeイオン交換ゼオライトと琵琶湖底質から作製した成形体の連続吸着特性を図-9に示した。

5. の方法で成形したAlイオンおよびFeイオン交換ゼオライトと琵琶湖底質の連続吸着特性は、イオン交換ゼオライト単独の場合に比べて、パターンのにはそれほど変化がなく、多孔質体成形操作により、含有されるイオン交換ゼオライトの吸着パターンが大きく変化しないことが分かった。

以上の検討から、リン酸イオン吸着能を付与されたゼオライトを用いて、ゼオライト多孔質が作製でき、水中のリン酸イオンの吸着に有効であることが明らかになった。

## 7 おわりに

本研究は研究の一部を龍谷大学の小泉教授、後藤助教授に委託し、平成4年度より3ヶ年計画で研究連携事業として実施した。

本年度は当事業の最終年度にあたり多孔質セラミックスの作製に関する検討と機能面としてリン酸イオンの吸着性能を持つ多孔質成形体の作製に関する検討を行った。

その結果、琵琶湖底質とゼオライトから多孔質セラミックスを作製でき、焼成温度、ゼオライト含有量などを制御することにより、空孔量、細孔径などの多孔性やセラミックスの強度などが制御できることが分かった。また、ゼオライトに付与されたリン酸イオン吸着特性を保持できる多孔質成形体も作製できた。

本研究で作製したゼオライト系多孔質材料は陰イオンの中でもリン酸イオンのみを選択的に吸着できる機能を持ち、環境汚染防止材料としてのすぐれた可能性を秘めており、今後実用化が期待できる。

# ゼオライト機能性材料の開発（２）

## （研究連携推進事業）

横井川正美\* 阿部 弘幸\* 前川 昭\* 松川 進\*\*

Masami Yokoigawa, Hiroyuki Abe, Akira Maegawa, Susumu Matsukawa

**要 旨** ゼオライトはその特異な構造とそれに由来する特性・機能を生かして農業用、吸着剤、分子ふるいなど工業的に広く用いられている素材である。本研究ではこのゼオライトと県産未利用資源とを複合することにより、リン酸やアンモニウムを吸着するセラミックスを開発することを目的とした。ただ、その機能を維持することと複合化を行うことは種々の相反する問題点が存在し、困難なことが多い。ここでは複合化のための成形法を中心に検討したので報告する。

### 1 まえがき

近年、地球環境保全が21世紀に向けての大きなテーマとしてクローズアップされており、種々の研究やビジネスがこの中から生まれている。滋賀県では、日本一の水瓶である琵琶湖に富栄養化や水質汚濁の現象が生じ、以前から問題視されていた。この対策として洗剤の無リン化などに早くから取り組み成果を上げてきた。しかしながら、これにより琵琶湖の水質の悪化は防ぐことはできたが、依然横ばい状態で、効果的な改善技術が必要となっている。

そこで、我々は陽イオン交換能を持つ天然ゼオライト（大谷石）に注目し、この原料と県産原料など組み合わせ合わせた水を浄化するセラミックスの作製について1992年から研究してきた。ゼオライトは沸石と呼ばれるアルミノケイ酸塩であり、分子レベルの細孔をもつことから分子ふるいや化学反応触媒として工業的に応用されている。ただ、ゼオライトは水質汚濁物質のうち、陽イオンであるアンモニウムをイオン交換するが、陰イオンであるリン酸には全く作用しない。幸い、ゼオライトは固体触媒反応で活性点として作用することの多い金属イオンを担持状態（イオン交換）に容易にできる性質があるので、このことを利用してリン酸の吸着が可能なることを1985年、後藤ら<sup>1)</sup>によって見い出された。

しかしながら、イオン交換ゼオライトは熱処理による性能低下することや非可塑性原料で難焼結性であるなど固形状態で水中で用いるためには数多くの問題がある。

本研究ではゼオライトを含む混合物を700℃以下の低温で焼結させる方法と、その試験体のリン酸、アンモニウムの吸着について検討したので報告する。なお、

\* 技術第二科工業材料係

\*\* 技術第二科

可塑性と乾燥強度を付加させるために県産原料のひとつである琵琶湖底質と気孔を形成させるために大谷石のか焼ゼオライト（600℃）を用いた。また、建築系廃材（瓦礫）の多くはコンクリート廃材であり、骨材としてのリサイクルも可能であるが、現在ほとんどが埋め立て用になっているので、その用途開発を目的としたセメント系についても2、3の試験を付加した。

### 2 実験方法

#### 2.1 使用原料

使用原料を目的別に分類すると、表1のようになる。

表1. 使用原料の一覧

基本原料	添加原料	無機バインダ	有機バインダ
天然ゼオライト	炭酸カルシウム	水ガラス	ワックス、マルゲイオン
か焼ゼオライト	酸化カルシウム	ベントナイト	ビニルリ
琵琶湖底質	水酸化アルミニウム	木節粘土	ホリソ
フリット	酸化鉄	石膏	アクリル樹脂
セメント		コロイダルシリカ	エポキシ、HPC
		アルミナ	チタン、ポリウレタン
			アクリル樹脂

以下、それぞれの原料の特徴について記す。

#### (1) 天然ゼオライト（大谷石）

（株）オオヤ（栃木県）の大谷石を振動ミルで3分間粉碎したものである。クリノプチロライトが主成分であり、石英、長石も含む。以下、便宜上ゼオライトと記す。

#### (2) か焼ゼオライト

(1)のゼオライトを電気マッフル炉で600℃1h処理したあと、デシケータで冷却して用いた。仮焼後、あまり時間が経過すると発熱量が減り、試験体の発泡率が悪くなるので注意を要する。

(3) 琵琶湖底質

琵琶湖南湖の湖底の泥であり、風乾後振動ミルで3分間粉碎している。

(4) フリット

日本フェロー製ほうろう用フリット 01-4303 でほう酸系のものである。なお、屈伏点は 530℃である。

(5) セメント

日化商事製の家庭セメントを用いた。これは砂や砂利の不要なタイプで固化が速い。

(6) 炭酸カルシウム

滋賀県北部の伊吹山周辺や石部町付近で石灰石が産出していることからそれを用いることを考えたが、微粉碎品が用意できなかったので、キシダ化学製の特級炭酸カルシウムを代用した。

(7) 酸化カルシウム

(6) の炭酸カルシウムを 1000℃ 1h 仮焼して脱炭酸させたものである。

(8) 酸化鉄

戸田工業製の 120R を用いた。信楽で鉄系の釉薬の原料として一般に使用されているものである。

(9) 水酸化アルミニウム

昭和電工製ハイジライト H-43M (微粒) を用いた。

(10) 水ガラス

日本化学工業製珪酸ソーダ 1号を用いた。なお、原液は粘性が高く、取扱いにくいので水で 1:1 に薄めて使用した。

(11) ベントナイト

豊順鉱業製のものを用いた。モンモリロナイトを主成分とする。

(12) 木節粘土

本山(愛知県)産の水鏡物を用いた。鉱物的にはカオリナイトであり、若干の石英と長石を含む。

(13) 石膏

サンエス石膏製の陶磁器型材用のものを用いた。

(14) コロイダルシリカ

日産化学工業製のスノーテックス 20 およびスノーテックス O を用いた。前者は標準タイプで SiO<sub>2</sub> を 20% 含有している。後者は酸性での利用やアルミナゾルとの併用などの用途に適している。

(15) アルミナゾル

日産化学工業製のアルミナゾルー 100 を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合は 10 ~ 20% である。

(16) ワックスエマルジョン

中京油脂製の WE-518 を用いた。この有機バインダーはファインセラミックスの鑄込み成形に広く用いられている。

(17) ビオポリマー

武田薬品工業が可塑性付与剤として開発した微生物産生多糖類で、本実験では P-1 というタイプを用いた。

(18) ポリエチレン

住友精化製のパウダー状のポリエチレンフローセン UF-20 を用いた。粒径は 20 ~ 30 μm で融点は 105℃ である。

(19) セルロース、アセチルセルロース

いずれも半井化学薬品製の粉末であり、後者はアセチル化度 40% である。

(20) HPC

日本曹達製ヒドロキシプロピルセルロース HPC-M であり、ヒドロキシプロポキシル基 62.5% のものである。

(21) キチン、キトサン

いずれも和光純薬工業製の試薬で粉末である。

(22) アラビアゴム

タンパク質系の水溶性結合材でパウダー状のものを用いた。

(23) ビオノーレ

昭和高分子製ビオノーレ #1000 を用いた。粉末状の生分解性脂肪族ポリエステルであり、融点は 110 ~ 120℃ である。

## 2.2 原料の評価

### 2.2.1 X線回折

基本原料および添加物についてはX線回折を用いて鉱物の同定を行った。装置は理学電機工業製の RAD-R B (モノクロメータ付き) で、管球は Cu で 40kV、50 mA の電圧電流で 3 ~ 50° の範囲を 4° /min でスキャンさせた。

### 2.2.2 有機バインダーの溶解性試験

有機バインダーについては溶解性の試験を行った。溶解させる液を常温水、熱水 (85℃)、イソプロピルアルコールの 3 種とし、超音波で 10 分処理した後、2 日放置し、その状態を観察した。

## 2.3 試験体作成方法

### 2.3.1 練り土法による成形

混合する粉体をポリエチレン製の袋に入れ、手で 1 分間程度で振り混ぜたあと、ステンレス製のボールに移し、適当な硬さになるまで水を加えて手で揉んだ。そして、この練り土から 10 g を採取し、ビー玉状に手で丸めた。

### 2.3.2 泥漿法による成形

前述の方法と同様に、調合物をポリエチレン製の袋で混合しあと、この粉末をビーカーに入れ、水を外割で70%（基準としており、調合割合により変動する）添加し、攪拌して泥漿を作製した。この泥漿をアルミホイールをはめ込んだ製氷型の個々の窪みに流し込み、60℃ 16hという条件で乾燥させて試験体を得た。使用した乾燥器は三洋電機製恒温乾燥器 MOV-202Fである。

### 2.3.3 熱処理および焼成

200℃以下については上記の乾燥器、それ以上の高温焼成には東洋製作所製の電気マッフル炉 OPM-16Dを用いた。焼成時には最高温度で1時間保持することにした。

## 2.4 各種調合試験とその処理条件

### 2.4.1 各種バインダーの簡易評価試験

この試験では基本原料をゼオライトとし、種々のバインダーを添加して泥漿法で試験体を作製した。なお、水は70%（外割）とした。バインダーの添加割合はベントナイト5%、木節粘土10%、水ガラス1%、アラビアゴム2%、ワックスエマルジョン1%、コロイダルシルカ（10、20、40%）、アルミナゾル10%とした。水壊試験については簡易法で行った。

### 2.4.2 ポリエチレンの添加量と熱処理

ゼオライトと琵琶湖底質を2:1とし、これに対してポリエチレンを外割で10%、20%添加した系について練り土法で試験体を作製した。この試験では風乾後、乾燥器で120、150、180℃の熱処理（1時間保持）を施し、ポリエチレンの添加量と熱処理温度の関係について考察した。

また、泥漿法による試験ではポリエチレンの添加量を1、2、5、10%とし、処理温度は120、150℃のみとした。

### 2.4.3 仮焼ゼオライトの混合割合

仮焼ゼオライトを用いて発泡体を泥漿法で作製した。その調合割合は表2のとおりである。

表2. ポリエチレン系発泡材の調合割合

試験体名	ZSP1	ZSP2	ZSP3	ZSP4
仮焼ゼオライト	70	50	30	10
ゼオライト	0	20	40	60
琵琶湖底質	30	30	30	30
ポリエチレン	10	10	10	10
水	70	70	70	70
かさ比重	0.50	0.63	0.78	0.91

### 2.4.4 各種バインダー添加系の水壊試験とリン酸吸着試験

ここでは有機バインダー、無機バインダーを何点か選択してその水壊試験とリン酸吸着試験をエアレーションによる方法で行った。基本調合はゼオライト20、仮焼ゼオライト50、琵琶湖底質30ある。添加バインダーの種類と量および水分を表3に示す。

表3. 添加したバインダーの種類と量

試験体名	バインダーの種類	添加量	水の量
ZSP5	ポリエチレン	5%	70%
ZSP10	〃	10%	80%
ZSBP2	ビオポリマー	2%	90%
ZSBP5	〃	5%	110%
ZSH2	H P C	2%	90%
ZSK5	キトサン	5%	80%
ZSBN2	ビオノーレ	2%	70%
ZSBN5	〃	5%	70%
ZSC5	セメント	5%	80%
ZSC10	〃	10%	80%
ZSG5	石膏	5%	80%
ZSG10	〃	10%	80%

### 2.4.5 Ca、Fe、Al添加系の調合と焼成

仮焼ゼオライトと琵琶湖底質の割合を2:1とし、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化鉄、水酸化アルミニウムをそれぞれ5%加えた系について検討した。成形は泥漿法で行ない、その際の水の添加量は酸化カルシウムのみ80%とし、他は70%とした。焼成温度は500、600、700℃とした。リン酸とアンモニアの吸着試験には500℃と700℃のもの、X線回折測定には600℃のものを用いた。

### 2.4.6 セメント系の調合割合

セメント系の調合物はすでに報告されているようにpHが高くなる傾向はあるもの、リン酸の吸着が期待でき、建築系廃材への応用も考えるので表4の調合で試験体を作製した。（泥漿法）

表4. セメント-仮焼ゼオライト系調合割合

試験体名	ZC1	ZC2	ZC3	ZC4
セメント	100	70	40	10
仮焼ゼオライト	0	30	60	90
水	50	60	60	60

#### 2.4.7 フリット系の調合割合

フリットを用いて 600℃程度で焼結させるための調合試験を 2 回に行った。最初に行ったのは仮焼ゼオライトと琵琶湖底質が 2:1 に外割でフリットを添加する調合（表 5）で、次に行ったのが系を単純化して大量にフリットを置換した調合である（表 6）。

表 5. フリット添加試験の調合割合

試験体名	ZSF1	ZSF2	ZSF3	ZSF4
仮焼ゼオライト	66.7	64	60	56
琵琶湖底質	33.3	32	30	28
フリット	0	4	10	16
水	60	60	60	60

表 6. 仮焼ゼオライトフリット系の調合割合

試験体名	ZF1	ZF2	ZF3	ZF4
仮焼ゼオライト	90	70	50	30
フリット	10	30	50	70
水	60	60	50	50

### 2.5 試験体評価方法

#### 2.5.1 水壊試験

水中での試験体の崩壊試験には日本薬局法の B-383 に崩壊試験法や陶磁器の可塑性を評価するひとつの方法として提案されている水中の網から試験体が落下する時間を測定する方法などがある。ここでは、ステンレス製のバットに水を張り、その中に試験体を浸漬させる方法①と図 1 のように 300ml のトルーパーカに試験体を入れ、エアレーションをして緩やかに攪拌させる方法②を用い、一定時間ごとに試験体の様子を観察することにした。

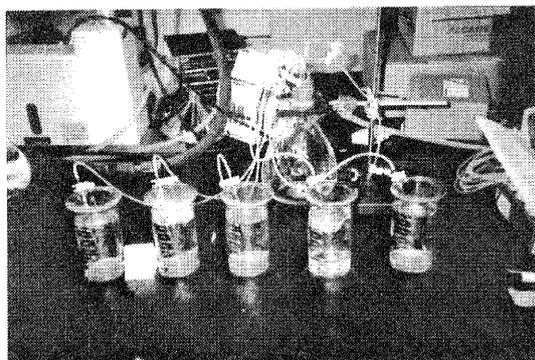


図 1. 水壊試験装置

#### 2.5.2 堅さ試験

本研究では、圧縮強度などの強度試験は行わず、「ハンドリングが可能であるか」、「カッターナイフ

で切断できるか」などの官能的な手段のみにした。

#### 2.5.3 かさ比重測定

試験体を（25×25×25mm）のサイコロ状に切断し、その外寸と重量から求めた。

#### 2.5.4 リン酸吸着試験

島津製作所製高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 ICPS-1000 II を用いた。P の測定波長は 178.287nm とした。測定開始時の吸着溶液はリン酸二水素カリウムの 10mg/l の溶液（3-6 の試験）、またはリン酸二水素カリウムの 10mg/l と塩化アンモニウムの 20mg/l の混合液（3-7 の試験）を用いた。標準溶液は JIS-K1 01 の工場排水試験法に準拠して作製した。

この標準溶液 300ml に約 6g の試験体を入れ、測定溶液についてはエアレーションさせているビーカーから一定時間ごとに 5ml ずつ採取した。次のアンモニア吸着試験についてもこの採取した溶液を用いた。

#### 2.5.5 アンモニウム吸着試験

ウォーターズ社製キャピラリー電気泳動装置 Quanta 4000E を用いた。溶液注入量 20 μl として 5 分間測定し、アンモニウムのピークの積分値から値を求めた。

#### 2.5.6 溶出イオンの定性分析

ICP 発光分析装置を用いて吸着試験後の溶液を定性分析し、試験体からの溶出イオンについて検討した。分析元素は Na、Mg、Al、Si、S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sn、Mo、Ba である。

#### 2.5.7 pH 測定

マケレーナゲル社（ドイツ）製の pH 試験紙 Duo-test（範囲 1～12、刻み 0.5）を用いて、その色の変化と基準色との比較から簡易的に求めた。

#### 2.5.8 X線回折

2-2-1 と同様の条件で測定し、焼成後に試験体の構造変化（脱水、脱炭酸、結晶化、固相反応など）を調べた。鉱物同定には JCPDS カードを用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 添加物原料の X線回折

基本原料であるゼオライトや琵琶湖底質については詳しい鉱物分析が以前にされているので、ここでは添加物として用いた炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化鉄、水酸化アルミニウムの同定を X線回折を用いて行った。炭酸カルシウムにはカルサイトとアラゴナイトがあるが、このものはカルサイトの単相であった。炭酸カルシウムは 1000℃にまで温度はあげれば、脱炭酸により酸化カルシウム（CaO）となるのが普通である。この仮焼物は焼成後の水和が進んでおり、CaO の回折ピーク（最強 37.3°）は小さく、Ca(OH)<sub>2</sub> の

回折ピーク（最強 34.1°）が大きい。酸化鉄は 33.2° と 35.6° に特徴的なピークがみられるヘマタイトの単相であった。水酸化アルミニウムはギブサイト単相であった。

### 3.2 有機バインダーの溶解性

多くの試料が常温水、熱水、イソプロピルアルコールに不溶であった。しかし、HPC はいずれにもよく溶解、ビオポリマーは常温水や熱水に入れるとゲル化した。

基本的にセラミックスは水系で成形することが多いので、HPC やビオポリマーのような水溶性のものの方がバインダーの均一な分散による接触面積の増加から結合力に勝り、焼成時における欠点も出にくく有利と思われる。

### 3.3 無機、水溶性有機バインダー添加試料の水壊

泥漿法で試験体を作製したが、ワックスエマルジョンやアルミナゾル添加のものは凝集が著しく、流動性のある泥漿は作製できなかったので薬サジで製水型に充填した。いずれの試料も乾燥時には取扱い可能な強度は得られるが、水中での形状維持はできなかった。形状保持時間についてはエマルジョン添加のものが最も長く、水中での表面硬度はベントナイト添加のものが最も優れていた。ここで、選択したバインダーについては風乾よりも 110℃ で乾燥したもののほうが、崩壊速度が速かった。結論としてはベントナイト、木節粘土、水ガラス、コロイダルシリカ、アルミナゾルといった無機のものや、今回用いた水溶性有機バインダーであるアラビアゴム、ワックスエマルジョンで長期間にわたり、水中で形状維持させるのは不可能であることがわかったので、熱可塑性結合剤（代表格としてポリエチレン）に着目して試験することにした。

### 3.4 ポリエチレンの使用

予備試験としてポリエチレンを 10%、20% 添加したものを練り土法で作製し、乾燥器で 120、150、180（1h 保持）の熱処理した。いずれも試料の硬さは良好で 1 週間程度水を張ったバットに放置しても全く水壊しなかった。ただ、練り土の可塑性は減少し、かつ 20% 添加試料については 150℃ 以上で試験体の表面が黒く変色した。また、150℃ 以上ではポリエチレン特有の悪臭が発生した。このことから熱処理温度は 120℃ 程度が適当と考え、ポリエチレン添加量も 10% で十分可能ことがわかったので泥漿法によるポリエチレンの必要量を検討した。

泥漿法を用いた場合、水分量が多いとポリエチレンパウダーが液の上部に浮き、均一な混合ができない。そこで、泥の状態がクリーム状になるように水分量を調整した。ポリエチレンの添加量が 1%、2% では 120、150℃ でも水壊し、5% では 120℃ のもののみ水壊した。10% のものは練り土法の場合と同様にいずれの温度でも水壊しなかった。これらの結果は表 7 にまとめる。

表7. ポリエチレン添加系の水壊試験

ポリエチレン 添加量 (%)	試験体 作成方法	処理温度 (°C)		
		120	150	180
10	練り土法	○	○	○
20	"	○	○	○
1	泥漿法	×	×	—
2	"	×	×	—
5	"	×	○	—
10	"	○	○	—

以上のことから、ポリエチレンを 10% 添加し、120℃ で熱処理することにより、生強度、耐水性に優れた複合材を作製することが可能になった。

### 3.5 仮焼ゼオライトを用いた発泡材の作製

仮焼ゼオライトを用いて軽量発泡材を作製した。琵琶湖底質を一定（30%）にし、仮焼ゼオライトとゼオライトの含有量の相対比を 20% ずつ置き換えることにより、かさ比重（気孔率）を制御した。表 2 に示すようにかさ比重は仮焼ゼオライトの含有量が多いものほど低く、ZSP1 は 0.50 となった。試験体を水に入れると、ZSP4 を除く 3 試料は浮いた。発泡率の良い試験体はポリエチレンの効果でカッターナイフで皮をむくように切れる加工性に富むものとなった。

### 3.6 バインダーを加えた系の水壊試験とリン酸の吸着

エアレーションによる水壊試験の結果、石膏、キトサン、ビオノーレ添加系は完全に水壊した。なお、ポリエチレン添加のもののみ水に浮いた。pH についてはセメントを添加したものが 8~9 と若干アルカリ性を呈したが、他はいずれも 6.5 であった。水壊試験が比較的良好であったものから、表 8 に示す 5 個の試験体を選び、水壊試験を行った。

なお、浴比はリン酸水溶液の重さ 300g を試験体の重さで割った値であり、pH は 4 日目の浸漬水を示している。

表8. パインダ-添加系のリン酸吸着試験

試験体名	浴比	経過時間とリン酸濃度変化					pH
		1h	4h	1d	2d	3d	
ZSP5	16.4	10.1	10.6	10.2	10.3	10.4	6.5
ZSP10	18.7	9.7	10.1	10.3	10.2	10.3	6.5
ZSBP5	21.4	10.1	9.3	9.5	9.3	7.6	6.5
ZSH2	24.1	10.2	10.3	10.6	11.0	11.2	6.5
ZSC10	16.4	4.0	2.5	0.5	2.1	3.8	7.8

セメントを添加したものの以外はほとんどリン酸の吸着がなかった。これはゼオライト自身にはリン酸の吸着能はなく、やはりイオン交換処理やリン酸を吸着する他の原料が必要であることを意味する。

セメントのリン酸吸着の挙動は1日目で極小値を持つという特異なものとなった。カルシウムイオンの溶出による難溶性塩の生成は考えられるが、このリン酸イオンの再溶出は不明であり、そのメカニズムについては今後の検討課題とする。

### 3.7 Ca, Fe, Al系原料添加系およびセメント系

#### 3.7.1 水壊試験

水に沈むもの（酸化カルシウム添加試料とセメント添加70%,100%）と浮くもの（その他）があるが、いずれの試験体も水壊しなかった。pHはカルシウム添加系のものが7~9と若干高くなり、セメント系では12以上となった。

#### 3.7.2 リン酸の吸着

図2にリン酸の吸着試験結果を示す。

添加物なしで調合したものの場合、700℃焼成のものはほとんど変化しないが、500℃のものは若干リン酸の吸着が認められる。これは調合に3分の1含まれる琵琶湖底質の粘土鉱物に僅かな吸着能があることを示唆している。

この無添加のものと同様の傾向を示しているのが、酸化鉄添加のものである。今回使用した鉄系の原料がヘマタイトという安定な物質であったため、全く効果がなかった。水酸化鉄などを用いれば、おそらく吸着効果はあるものと推察される。

炭酸カルシウムについては500℃での焼成ではあまり効果がなく、逆に700℃のものに吸着効果が見られる。これは炭酸カルシウムの脱炭酸は600℃前後から始まっており、溶解するカルシウムが増加したためと思われる。

酸化カルシウムについては原料自身をすでに1000℃で仮焼しており、この温度以下で試験体を焼成しても分解などが生じないため、500℃でも700℃でも同様

の傾向となっている。

水酸化アルミニウムについては特に500℃焼成のもの吸着効果大きい。出発原料自体が非常に微細であり、かつ脱水直後の活性な状態にあるためと考えられる。

セメント系については混合量により、効果が大きく異なっている。セメント100%のみが特異な傾向となっているが、他は3-6の試験と同様、1日目前後においてリン酸濃度が低い。

#### 3.7.3 アンモニウム吸着

アンモニウムの吸着試験結果については図3に示す。

アンモニウムの吸着についてはセメント系を除き、効果がほぼ同様の傾向となった。これは3分の2含まれるゼオライトの効果であり、この温度では構造が破壊していないものと思われる。

セメント系についてはセメント100%のものでも吸着能があることから、この吸着能がゼオライトのみに依存していないことがわかる。また、70%以下のものでの効果の違いはゼオライトとの相乗効果や試験体の発泡度の差が影響しているのではないかと考えられる。

#### 3.7.4 溶出イオン

元素よっての感度に差があるが、検出したものはK、Na、Ca、Mg、Si、Sであった。半定量のため、正確ではないが、Naが500~1000mg/l、Sが10~30mg/l程度認められた。前者はゼオライトから、後者は琵琶湖底質からの硫酸イオンではないかと思われる。

### 3.8 Ca, Fe, Al系原料を添加した調合物の焼成時における相変化

600℃で焼成したもののX線回折図を図4に示す。

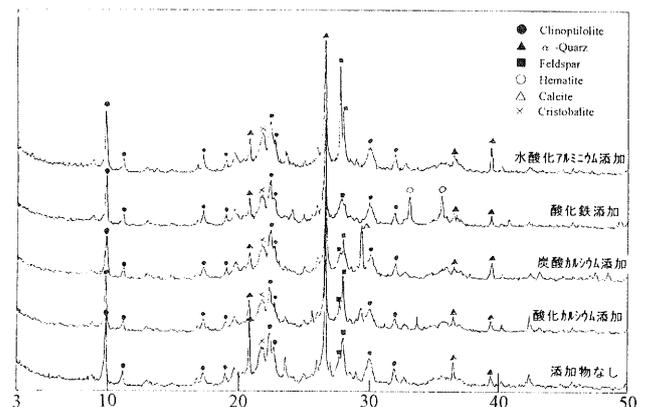


図4. 無機原料添加系の焼成後のX線回折図

下から、それぞれ無添加、酸化カルシウム添加、炭酸カルシウム添加、酸化鉄添加、水酸化アルミニウム

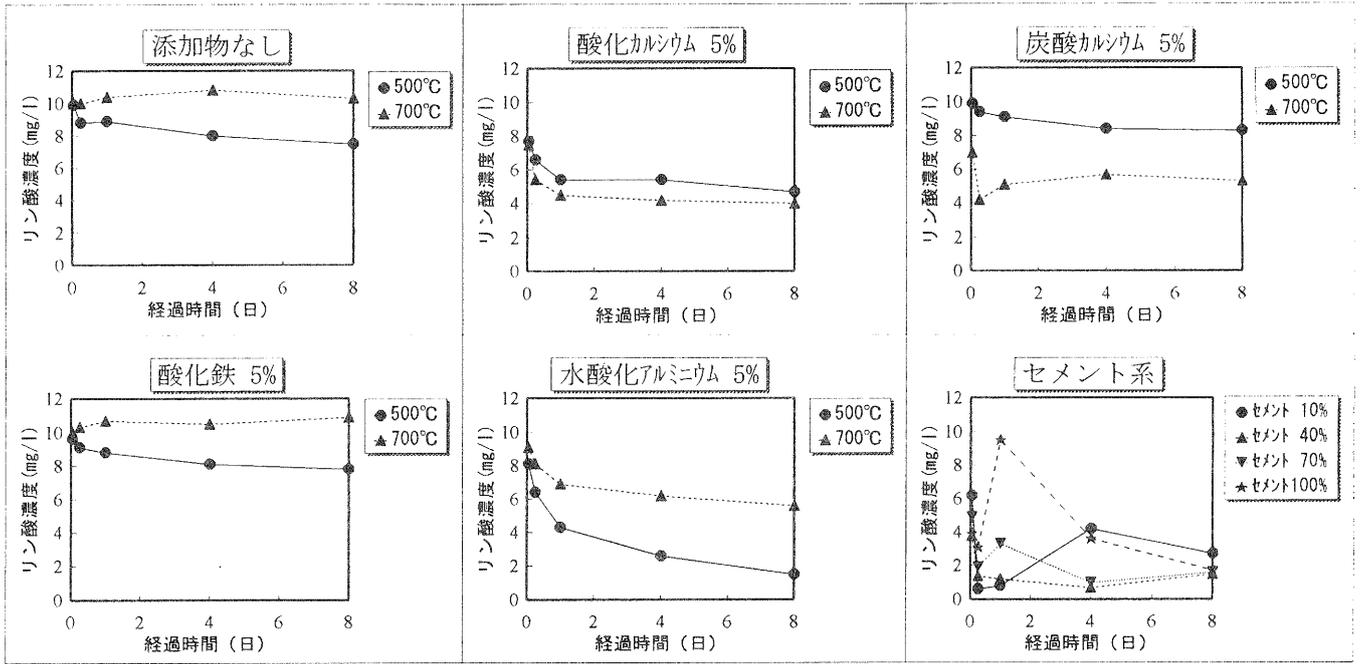


図2. 無機原料添加系およびセメント系のリン酸吸着

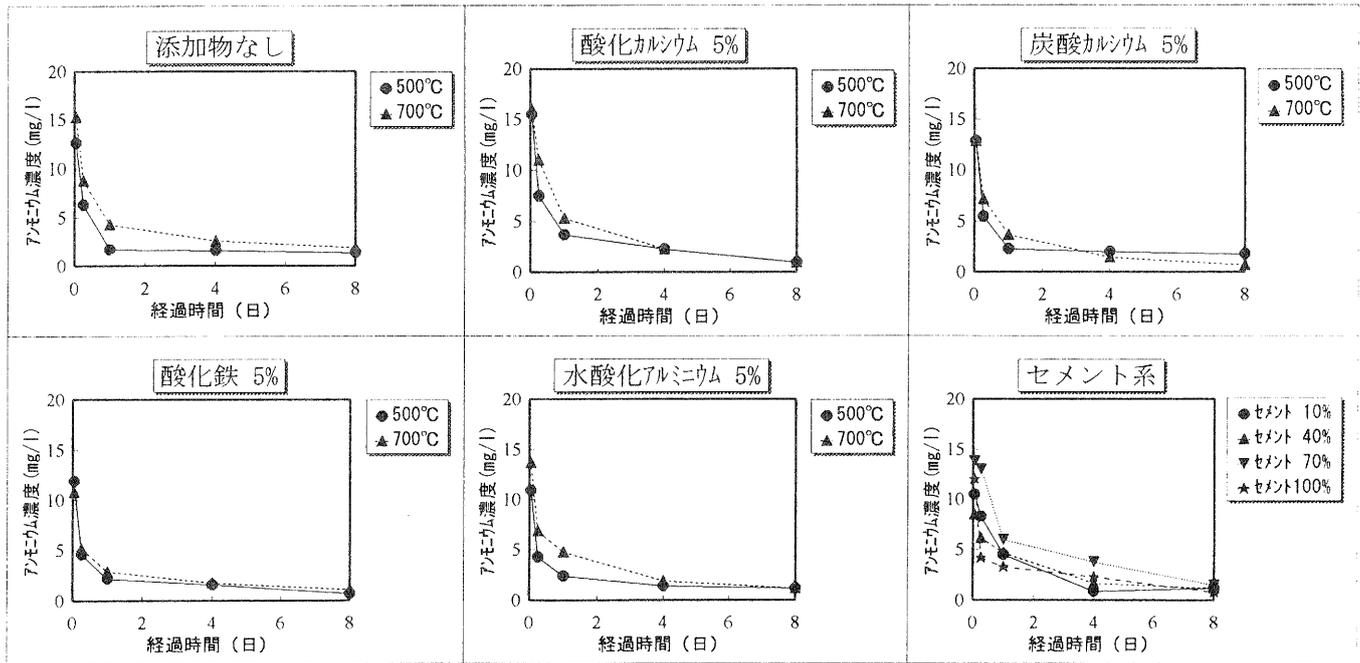


図3. 無機原料添加系およびセメント系のアンモニウム吸着

添加である。いずれの試料もクリノプチロライト特有の9.8°に回折ピークを持ち、構造が破壊されていないのわかる。琵琶湖底質（ゼオライト）からの石英（26.6°）、長石（28.0°）も見られる。次に添加物の構造変化を順に考察する。

酸化カルシウムはCaO、Ca(OH)<sub>2</sub>のいずれのピークも消失し、非晶質となっている。炭酸カルシウムはまだ脱炭酸しておらず、29.4°にピークが認められる。酸化鉄はヘマタイトとして変化していない。水酸化アルミニウム添加のものはギブサイトのシャープなピークが消失し、非晶質の状態となっている。

いずれにしてもこの温度では他原料との固相反応は生じていないと思われる。

### 3.9 フリットを配合した系の焼結と相変化

表5の調合割合で焼成温度を450、550、650℃と変化させたが、いずれの温度のものも手で簡単に潰れる強度にしかならなかった。添加するフリットの量が少なく、比表面積の大きい琵琶湖底質に吸収されたためと思われる。

仮焼ゼオライトフリットの2成分系の調合は表6に示すとおりであるが、生強度を得るためのバインダーを入れなかったため、乾燥後の堅さがほとんどない状態である。そこで、崩れないように注意して電気炉に入れ、550℃と650℃で焼成した。ZF1はいずれの温度のものも簡単に手で潰れた。ZF2は550℃の焼成である程度堅くなったが、触ったときの粉落ちが激しく扱いにくい。ZF2の650℃とZF3の550℃は同程度の堅さであり、触っても粉落ちがなく、カッターナイフで自在に切れる。マシンブルセラミックスと同様であった。

ZF3の650℃とZF4はガラス化が進み、カッターナイフでは容易に切れない。

フリットを30%以上添加することにより、600℃前後の焼成温度で焼結体の作製が可能になった。そこで、この焼結体の結晶構造について調べた結果を図5に示す。

①フリット単独、②仮焼ゼオライトとフリットの1:1を550℃で焼成したもの、③ゼオライトである。図の中段に示す回折図にはクリノプチロライトの構造がはっきり現れており、フリットが焼結にのみ寄与し、構造に影響を与えないことがわかった。

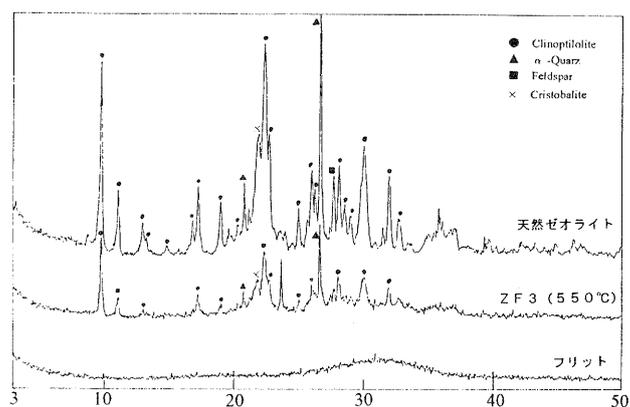


図5. フリット添加系のX線回折図

## 4 まとめ

以上の試験結果から得られた知見を次にまとめる。

- 1) 試験体を焼成せずに強度と耐水性を求めるには、熱可塑性樹脂（ポリエチレン）が適当であり、水溶性のバインダーや粘土などでは限界がある。
- 2) リン酸の吸着能を得るための手段としてカルシウムやアルミニウム系の原料の添加は有効である。ただ、その原料の化学的形態変化や再溶解性によって吸着能は異なる。
- 3) アンモニウムの吸着については試験したすべての調合比のもので認められた。ゼオライトによる効果とは思われるが、セメント単独でも効果を示すことを見出した。建築系廃材への有効利用などへの展開が期待される。瓦礫からの有害イオンの溶出などは今後の検討課題である。
- 4) 従来、ゼオライト系素材では600℃前後での焼結が困難とされていたが、フリットを添加することにより可能になることがわかった。特に、強度が得にくい発泡体の製造には有用なものとして利用できる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた龍谷大学後藤義昭教授に感謝いたします。

## 文献

- (1) 後藤義昭：日本鉱物学会予稿集(1985)、B9 総104
- (2) 前川昭、松本价三良：滋賀県工業技術センター研究報告7(1993)
- (3) 前川昭：滋賀県工業技術センター研究報告8(1994)

# 技術開発報告

# パッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究（第4報）

小川 栄司\*      中島 孝†      亀井 且有‡      井上 和夫‡  
Eiji Ogawa, Takashi Nakajima, Katsuari Kamei and Kazuo Inoue

**要 旨** 多入力多出力で非線形な特性を備え熟練者が経験と勘により運転を行っているような制御対象には、ファジィ制御の利用は有効な手段である。そこで、焼成炉の制御にファジィ制御を適用した自動焼成システムの開発とその有効性の確認を行ってきた。ここでは、焼成現場における制御装置の操作性と耐環境性の向上のため、焼成炉と制御装置の仕様をより実用的なものに変更した自動焼成モデル炉の開発を行い、その制御特性の評価を行った。その結果、制御対象の焼成炉の容量を変更した自動焼成モデル炉においても、実験システムと同様の制御ルールでほぼ良好な制御結果を得ることができ、ファジィ制御の制御対象の変化に対する安定性を確認することができた。

## 1 まえがき

現在、信楽における陶磁器製品の製造業は、大半の企業が典型的な多品種少量の生産形態をとっている。これに適合する焼成炉として、現在もっとも数多く使用されているのが、液化石油ガス (LPG:Liquefied Petroleum Gas) を燃料としパッチ焼成を行なう、倒炎窯の一種である自然吸気式のシャトル窯である [1]。

自然吸気式のシャトル窯は、操炉や窯詰めが簡単で省力化を進め易い、設備コストが安価であるなど、多くの長所を備えるが、その反面、ベンチュリー式バーナによる自然吸気式であるが故に、炉内の温度と雰囲気との相互干渉により燃焼特性が複雑に変化する非線形な特性を有し、その焼成工程の管理は容易ではない。このため、焼成中の炉内の温度と雰囲気との十分な管理が行われている事例はごく少なく、窯詰め品の量や風速などの気象条件によりその焼成条件は絶えず変化し、製品の均質化、高品質化、省力化、省エネルギー化などの達成のため、解決されねばならない問題は多い。

そこで、本研究では、既設の自然吸気式のシャトル窯の有効利用を前提に、焼成工程の自動化を図ることにより、陶磁器製品の焼成における前述の問題を解決し、製品のコストダウンに寄与することを目的として、焼成炉の制御にファジィ制御を適用した自動焼成システムの開発とその有効性の確認を行ってきた [2]~[5]。

昨年度は、上記のファジィ制御による自動焼成システムの実用化に向けて、焼成現場における操作性と耐環境性の向上を重視し、焼成炉と制御装置の仕様をより実用的なものに変更した自動焼成モデル炉の構築を行ったが、今年度はさらに若干の仕様の追加・改造を行い、その制御特性の評価を行ったので報告する。

## 2 自動焼成モデル炉の構成と仕様

一昨年度までに開発した実験システムは、実験段階におけるプログラムのメンテナンスや実験データ保守の利便性を考慮して、焼成炉の側にデスクトップ型パー

ソナルコンピュータを設置しソフトウェアにより制御を行う形でシステムを構成した。ところが、本システムは、焼成炉制御装置という性格上、粉塵が多く空調の行き届かない高温の環境に設置されることが想定され、耐環境性の向上が望まれるところであった。また、現場での操作性を考慮すると、多くのキーの並んだキーボードは必ずしも操作性が良いとはいえず、その改善が望まれるところであった。

そこで、昨年度より本システムの実用化と産地への技術移転を目指し、耐環境性と操作性を向上させた自動焼成モデルの開発を行ってきたが、今年度は、さらに同システムに若干の仕様の追加・改造を施した。今回開発した自動焼成モデル炉のシステム構成を図1に、外観を図2に、その仕様を表1に示す。

### 2.1 ハードウェア構成

#### 2.1.1 焼成炉

自動焼成モデル炉は、滋賀県立信楽窯業試験場所有の自然吸気式の0.4m<sup>3</sup>シャトル窯 (図2(a)) に対し、一昨年度までに開発した実験システムとほぼ同様の改造を施して構築した。自動焼成モデル炉では、実験システムと比較して容量の小さな焼成炉を制御対象とすることにより、焼成の繰り返し実験を容易にするとともに、容量の異なる焼成炉に対する制御特性の比較データの取得を目指している。

#### 2.1.2 測定部

焼成炉内の温度の測定は、炉の天井および戸前下部にR-type熱電対を取り付け、炉内上下の温度をそれぞれ測定できるようにした。また、焼成炉内の雰囲気との測定は、戸前上部にサンプリングプローブを取り付けて燃焼ガスを採取し、燃焼ガス中の水蒸気除去用の冷却器を通過させた後、ジルコニア酸素濃度分析計に導入し、O<sub>2</sub>濃度およびCO濃度を測定した。これらの測定値は、熱電対温度変換器およびジルコニア酸素濃度分析計の出力信号 (4~20mA) により、制御部に伝送される。

\*技術第一科 電子応用係

†滋賀県立信楽窯業試験場 研究開発係

‡立命館大学 理工学部 情報工学科

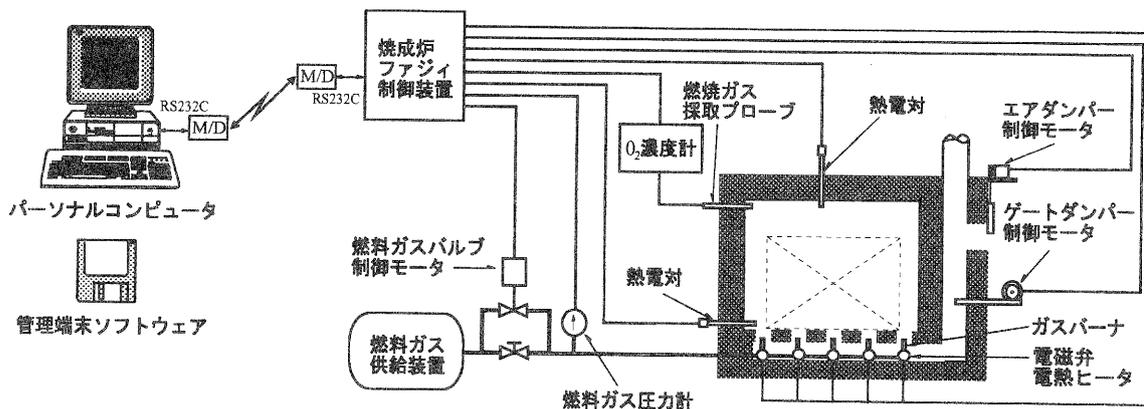
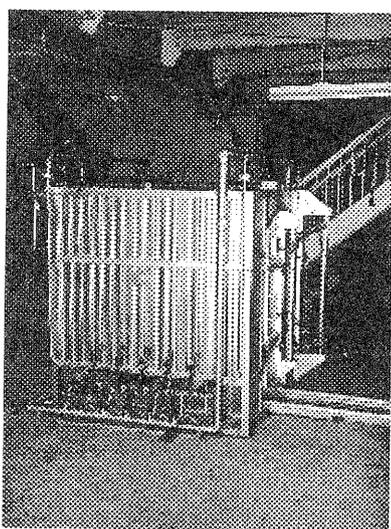
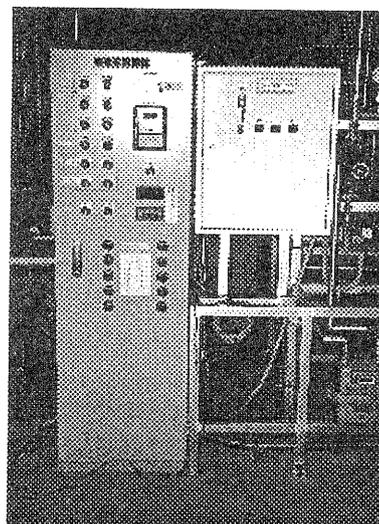


図 1: 自動焼成モデル炉のシステム構成



(a) 焼成炉 [0.4m<sup>3</sup>]



(b) 焼成炉制御装置

図 2: 自動焼成モデル炉の外観

### 2.1.3 操炉部

燃料のガス圧の操作は、従来の手動ガス圧調整用バルブと並列に自動制御用バルブを設置し、コントロールモータによって駆動するとともに、差圧発信器を配管に設置し現在のガス圧を測定できるようにした。また、エアダンパーとゲートダンパーの開閉用にもコントロールモータを設置し制御部から駆動するとともに、コントロールモータの回転軸に設置されたポテンシオメータにより現在の開度を測定できるようにした。さらに、焼成初期の低温時にも細やかな温度制御を実現するために、個々のベンチュリー式バーナに電磁弁と火炎口付近に電熱ヒータを設置し、バーナ毎の点火/消火の機能を追加した。これらの機能は、制御部からの接点信号により動作し、測定値は、差圧変換器およびポ

テンシオメータ変換器の出力信号 (4~20mA) により、制御部に伝送される。

### 2.1.4 制御装置

自動焼成モデル炉の制御部は、焼成現場における操作性と耐環境性 (耐熱性、耐粉塵性 etc.) を重視し、実験システムでのデスクトップ型パーソナルコンピュータを中心とする構成から、制御盤内に FA 用コンピュータ、各種変換器、リレーシーケンス回路などを内蔵した制御装置を中心とする構成に変更した (図 2(b))。これにより、現場では焼成目標データ選択スイッチと焼成開始スイッチの操作だけで自動運転が可能となる。また、自動焼成のための制御データの保守や焼成状況の監視のため、制御装置には RS232C による通信機能を追加し、別途開発した管理端末ソフトウェアをインストー

表 1: 自動焼成モデル炉の仕様

焼成炉	容量	0.4m <sup>3</sup>
	燃料	液化石油ガス (ブタン : プロパン = 7 : 3)
測定部	温度測定範囲	0~1600[°C]
	雰囲気測定範囲 (O <sub>2</sub> )	-15~21[vol%]
制御部	ガス圧制御範囲	300~4000[mmH <sub>2</sub> O]
	エアダンパー制御範囲	0~180[mm]
	ゲートダンパー制御範囲	0~170[mm]
	ガスバーナ制御	自動点火/消火
制御装置	CPU	IPC-BX/M10(98), i80386SX(20MHz), MS-DOS3.3
	表示機能	測定データ表示 (炉内温度, 雰囲気)
	ログ機能	ログファイル、プリント出力
	通信機能	RS232C, Basic Protocol (JIS C 6362)
管理端末	管理機能	焼成データ表示、制御データ保守
	通信機能	RS232C, Basic Protocol (JIS C 6362), Hayes-AT
	動作環境	PC9801series および互換機 (MS-DOS)

ルしたパーソナルコンピュータからメンテナンス等が行えるようにした。

### 2.1.5 管理端末

実験システムにおける焼成炉制御ソフトウェアから、焼成モニタ機能および焼成データ保守機能を分離独立させ、管理端末ソフトウェアとして開発した。本ソフトウェアは、PC9801 シリーズおよびその互換機上で動作し、RS232C インターフェースにより制御装置と接続し使用する。モデムの使用に備えて Hayes-AT コマンドもサポートした。これにより、モデムを利用して電話回線により接続すれば、遠隔地でのモニタやメンテナンスも可能となる。

## 2.2 ソフトウェア仕様

### 2.2.1 焼成炉制御装置

焼成炉制御装置は、現場での操作性の向上のため、操作項目を極力少なくした。自動運転のための操作は、ロータリスイッチによる焼成目標データの選択と運転開始スイッチの操作のみで可能である。自動運転の途中に手動操作の必要が生じた場合などに備え、スイッチの切替えのみで任意のタイミングで手動操作に切替えることも可能である。焼成炉のバーナは、手動による点火も可能であるが、焼成開始時のより細やかな温度制御を実現するために、炉内温度の上昇状況を監視しながら 2 本ずつ自動的に点火して行く機能を追加した。また、焼成時の測定データは内部メモリへの保存と同時にプリンタへの出力も可能であり、メモリに保存されたデータは通信機能を利用して手元のパソコンへダ

ウンロードすることにより、市販ソフト等を利用して任意の形式に統計/編集が可能である。

### 2.2.2 管理端末

自動焼成システムの焼成モニタおよび制御データ保守のための管理端末ソフトウェアは、実験システム時の仕様をそのままに、焼成炉制御装置内の制御機能部との間に通信機能を追加して実現した。自動焼成のための制御データは、実験システム時と同様に、画面上にマウスで焼成目標グラフを描くだけで設定可能であるが、焼成開始直後からの雰囲気制御はダンパーに非合理的な動きを引き起こし、非効率的な燃焼と排気ガスの炉内滞留による被焼成物への悪影響が懸念されるため、任意の時点から雰囲気制御を開始できるよう仕様を変更した。

## 3 焼成実験

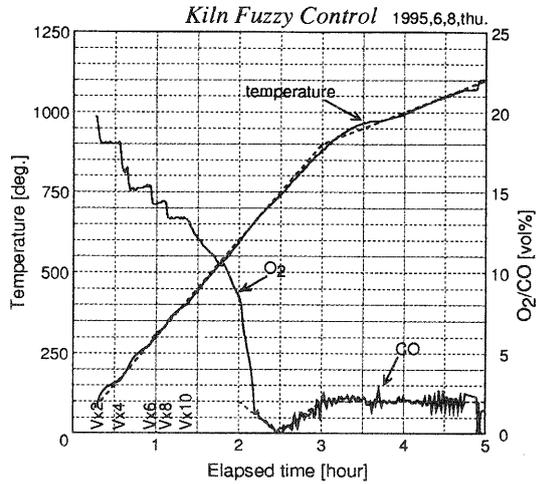
今回開発した自動焼成モデル炉を利用して、焼成実験を行なった結果を図 3 に示す。同図 (a) における点線が設定した制御目標値である。焼成開始後 2 時間目まで炉内の雰囲気は成行きのままとし、2.5 時間以降に徐々に一酸化炭素を発生させる還元焼成で実験を行っている。また、図中 V×2~V×10 で示す文字の位置は、ガスバーナが自動点火された時間を示している。

同図より、一酸化炭素濃度の制御に若干の振動が見られるものの、ほぼ目標値通りに制御が行われていることがわかる。一酸化炭素濃度の制御に見られる振動は、エアダンパーの開度が小さい時に特に顕著に現れている。これは、エアダンパーの開度が小さな領域で

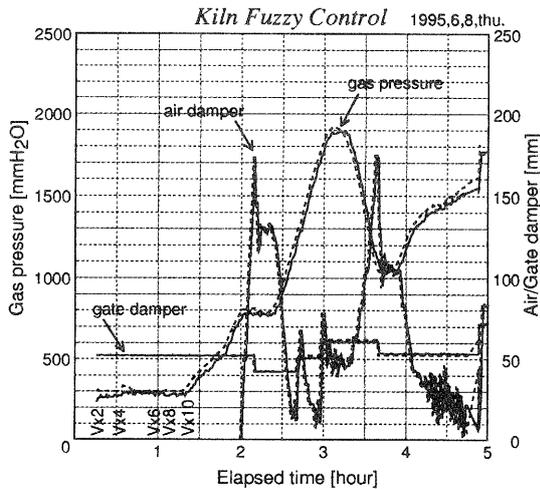
は、エアダンパーの僅かな操作で二次空気の流入量が大きく変化してしまっている（エアダンパーの操作ゲインが大き過ぎる）ことによるものと考えられる。

## 参考文献

- [1] 今西康博ほか：LPG 焚シャトル陶磁器焼成炉の効率的な練炉方法の検討について，滋賀県立信楽窯業試験場業務報告，pp.33-41(1980)
- [2] 小川栄司ほか：バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究（第一報），滋賀県工業技術センター研究報告，pp.23-32(1992)
- [3] 小川栄司ほか：バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究（第二報），滋賀県工業技術センター研究報告，pp.12-22(1992)
- [4] 小川栄司ほか：バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究（第三報），滋賀県工業技術センター研究報告，pp.3-1 - 3-11(1993)
- [5] 桑田一仁ほか：陶器焼成炉のモデリングとファジィ制御，システム制御情報学会論文誌，第7巻，第4号，pp.10-21(1984)



(a) 測定データ



(b) 制御データ

図 3: 自動焼成モデル炉による焼成実験結果例

## 4 むすび

本研究では、焼成現場における制御装置の操作性と耐環境性の向上のため、焼成炉と制御装置の仕様をより実用的なものに変更した自動焼成モデル炉の開発を行い、その制御特性の評価を行った。その結果、制御対象の焼成炉の容量を変更した自動焼成モデル炉 ( $0.4\text{m}^3$ ) においても、実験システム ( $2\text{m}^3$ ) と同様の制御ルールでほぼ良好な制御結果を得ることができ、ファジィ制御の制御対象の変化に対する安定性を確認することができた。

今後、雰囲気（一酸化炭素濃度）制御の振動への対策と、さらに多くの焼成目標パターンに対し焼成実験を行い、制御特性の評価を行なう必要がある。

# セラミックス分野における技術計算ソフトの開発（第2報）

## 釉薬のゼーゲル計算ソフトの開発

横井川 正美\*

Masami Yokoigawa

**要 旨** 近年のパソコンの普及はめざましいものがあるが、専門分野でのソフトウェアについてはマーケット規模の大きい分野を除くと十分とはいえない。また、今後のマルチメディア時代を睨んでソフト開発の重要性は中小企業においてもますます高まるのに違いない。

そこで、本年度は陶磁器釉薬の調合計算ソフトを MS-Windows という環境上で作成した。単純な計算には表計算ソフトでフォームを作ればよいのであるが、操作による CAI 効果を考えると視覚に訴えるユーザーインターフェイスの設計が必要であり、この点は WindowsAPI 関数を駆使することで実現した。

### 1 はじめに

従来、やきものに使われるうわぐすり（釉薬）は職人の長年の経験と勘によって調合されており、その調合は門外不出の秘伝として明らかにされないでいた。さらに、原料自体が天然原料であり、産地により化学組成や鉱物組成が異なるために真似することも困難であった。

しかしながら、分析技術の向上や陶磁器の釉薬をもっと科学的な観点から探求しようという試みにより、徐々に複雑な多成分系の釉薬が解明されようとしている。そのアプローチとしてゼーゲル式というものがある。これはゼーゲルという人が前世紀末に提案されたもので、現在では分類整理がしやすいという利点から一般に広く用いられている。元素に関する知識は必要になるのだが、原料種とその割合で表記するより、慣れれば釉の特性をイメージしやすい。

筆者は 1985 年にこのゼーゲル計算のビジュアル化（単に値を代入して計算するのではなく、三角座標や  $Al_2O_3-SiO_2$  座標上の点を移動させることにより、リアルタイムで値を表示）をパソコン上で実現していた。当時は目新しさがあつたが、現在では GUI（Graphic User Interface）とイベント駆動という考え方は常識であり、Windows 環境でのほとんどのアプリケーションの操作の標準となっている。

そこで、このゼーゲル計算に焦点を当て、従来のものより使い勝手と機能に優れるソフトウェアを Windows 上で開発することにした。

### 2 開発環境

現在、Windows 上のソフトを開発する言語としては

C/C++ または BASIC が普通である。筆者は C 言語で開発することにしたが、プログラマーから見ると楽になった面と難しくなった面がある。最も楽になったと思う点は見栄えのよいコントロール（メニュー、ボタン、コンボボックス、エディットなどやこれらを含むダイアログボックス）が容易に実現できることである。また、デバイス（プリンタ、プロッタ、モニタ、モデム、スキャナなど）のドライバーは OS である Windows が受け持つのでこれらを意識することなく、コードが書ける点もよい。さらに、色数、解像度、フォントが豊富になったことや他のアプリケーションとのデータのやり取りをしやすさも有利である。一方、難しくなった点は見慣れない変数の型や概念（インスタンス、ハンドル、クラス）の出現であり、1500 以上の API 関数に慣れるのにはほんとうに苦勞する。また、現在のところ、わかりやすい参考書が少ないのも攻略を難しくしている。（翻訳本が多く、Windows を完全にものにしていない日本人ライターが少ない。）参考までに開発環境を表 1 に示す。

表 1. 開発環境

OS	MS-DOS Ver.5.0A MS-Windows Ver.3.1
言語	Borland C++ Ver.4.0J (+Resource WorkShop)
本体	PC-H98S modelU8 (486SX20MHz+ODP)
RAM	9.6 MB
HDD	500 MB
ウイットウ アケル-タ	GA-1024AL (I-O DATA)

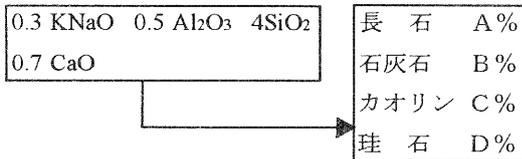
\* 技術第二科工業材料係

### 3 釉薬計算について

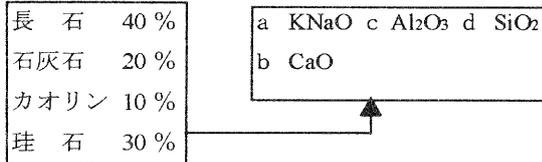
ゼーゲル式とは塩基成分を RO として  $RO \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$  という式で表すものである。この式から感覚的におおよその釉の性質がわかるものであるが、手持ちの原料での調合量はわからない。

そこで、ゼーゲル式から原料の調合量、あるいは原料の調合量からゼーゲル式の計算が必要になるわけであるが、この計算実習によって原料の性質や量のセンスが磨かれることが経験的にわかっている。ただ、このような計算はパソコンの最も得意とする分野であり、数多くの計算と視覚に訴える画面設計により CAI の効果が生じるのは十分に予想される。理論物性値の計算も瞬時である。さらに、この計算時間の短縮により、より多くの調合試験が可能となる。よく行われる計算の代表的な例を以下に示す。

#### ①ゼーゲル式から原料調合量



#### ②原料調合量からゼーゲル式



①、②が釉薬計算の基本であり、これらから派生して実際の試験では①ではアルカリ成分を固定させてアルミナ、シリカを変化させる試験（L座標調合）、②では原料を3種類に絞って変化させる試験（三角座標調合）がよく用いられる。

前者はこの座標上に透明、マット、乳濁、結晶といった種々の釉薬がアルミナ量、シリカ量、シリカアルミナ比により現れるが特徴である。

後者は古くから行われている伝統的調合法で長石、土灰（木の灰）、わら灰の3成分系は有名である。これは分析データを意識せずに数多くの調合ができる点が便利であるが、分析データがあれば、ゼーゲル式との関連づけも可能である。

①、②の単純な計算は表計算ソフトでも容易に実現できるので、ここではL座標と三角座標というアナログ的な入力インターフェースを持つソフトを開発することにした。

使用原料の一覧を図1に示すが、これは基本原料の理論値であり、実際には手持ち原料の化学分析値をファイルに追加して使用する。

原料名	分類	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	K2O	Na2O	ZnO	BaO	PbO	Li2O	SrO2
加長石	0	84.77	18.31	0.0	0.0	16.92	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ツグ長石	0	83.74	19.44	0.0	0.0	0.0	11.82	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
石灰石	1	0.0	0.0	56.03	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
珪灰石	1	51.73	0.0	48.27	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
マゲシイト	2	0.0	0.0	0.0	47.81	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
仮焼列久	2	66.52	0.0	0.0	33.48	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
トクワイト	2	0.0	0.0	30.41	21.86	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
亜鉛華	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaCO3	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	77.70	0.0	0.0	0.0
鉛白	5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	86.33	0.0	0.0
Li2CO3	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40.44	0.0
ベクシイト	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.88
SrCO3	7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	70.19
カリ	8	46.55	39.49	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
珪石	9	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

図1. 使用原料の化学組成

さて、次に問題となるのは原料に含まれる不純物の処理である。②の場合は不純物も容易に式に表現できるのであるが、①の場合は不都合が生じる。すなわち、原料にゼーゲル式に表れていない酸化物が含まれていると理論上は調合不能となるのである。そこで、①の試験を行うときは不純物が無視できる純度の高い原料を用いるのが普通である。ただ、長石は調合量が多いので分析値を用いることも多い。原料を分類し、計算に用いる酸化物を整理すると表2のようになる。

表2. 原料の分類と計算に用いる酸化物

分類	主な原料	K	Na	Ca	Mg	Al	Si
長石	加長石、ツグ長石、 陶石、マゲシイト、砂婆、 初リツ	◎	◎	△	-	◎	◎
石灰	石灰石、珪灰石、 トクワイト	-	-	◎	○	-	○
マゲシイト	マゲシイト、仮焼列久、 トクワイト	-	-	○	◎	-	○
アルミ	カリ、蛙目粘土、 蠟石、水酸化アルミ	△	△	△	-	◎	◎
珪酸	珪石、珪砂	△	-	-	-	△	◎

◎：必ず必要 ○：ほぼ必要 △：考慮可 -：無視

長石に含まれる Mg は非常に少ないが、Ca はほとんど固溶しており、1% 程度含むものもある。

石灰石に含まれる不純物は非常に少なく、①の調合では不純な灰などは用いない。

アルミナで分類された原料についていえば、朝鮮カオリンには Ca が多く含まれることがあり、蛙目粘土の

K成分は1%越えることが多い。

また、一般に珪石は純度が高いが、珪砂にはKやAlが3%程度含む場合がある。

天然原料についてはほぼ表2のものを使用することが多いが、バリウム、亜鉛、鉛などは工業薬品を使用するので理論値を用いてよい。

①の場合の一般的な計算法としてはKNaO、MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の順に必要なモル数を引いていく方法である。この場合、上位の原料に含まれる不純物は考慮しやすいが、下位であるカオリンや珪石の不純物は計算に入れられない。

そこで、多元連立1次方程式を解く方法を加えた。代表的なものにガウス・ジョルダンの方法（Gauss-Jordan method）とガウスの消去法（Gauss elimination）がある。手計算ではほとんど無理な計算だが、これらのアルゴリズムをパソコンに組み込めば、容易に結果が得られる。

ただ、調合計算では調合量にマイナスがないので種々の制限がある。そこで、考慮する不純物が選択できる機能と逆計算結果を表示させる機能によってこの計算誤差を少なくする工夫を施した。

表3. 物理計算因子

	熱膨張係数	密度	弾性率	引張り強度	耐圧強度	熱伝導率	比熱
	×10(-6)	g/cm3	kg/mm2	kg/mm2	kg/mm2	cal/cm·sec°C	
K <sub>2</sub> O	2.83	2.8	7.7	0.01	0.05	74.6	0.1800
Na <sub>2</sub> O	3.33	2.6	10.0	0.02	0.52	93.5	0.2674
CaO	1.67	3.3	10.0	0.20	0.20	114	0.1903
MgO	0.03	3.8	60.0	0.01	1.1	230	0.2439
ZnO	0.60	5.9	1.5	0.15	0.6	116	0.1248
PbO	1.00	9.6	4.7	0.025	0.48	85	0.0512
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.67	4.1	16.0	0.05	1.0	160	0.1276
SiO <sub>2</sub>	0.27	2.3	6.5	0.09	1.23	333	0.1913
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	1.9	2.0	0.065	0.90	270	0.2272

釉薬の物理特性の計算因子は表3のとおりである。この因子から予想物性値を計算するわけであるがその方法には2つの式がある。

求める物性値をX、各成分の因子をx<sub>1</sub>,x<sub>2</sub>,...,x<sub>n</sub>、各成分の重量パーセントをp<sub>1</sub>,p<sub>2</sub>,...,p<sub>n</sub>とすると、

熱膨張係数、弾性率、引張り強度、耐圧強度、比熱については

$$X = x_1 \times p_1 + x_2 \times p_2 + \dots + x_n \times p_n$$

密度、熱伝導率は

$$1/X = x_1/p_1 + x_2/p_2 + \dots + x_n/p_n$$

で表される。

このうち、もっとも重要と思われるのは熱膨張係数であり、素地の高強度化や釉薬の貫入の有無などに深く関わるので計算因子や計算方法についても種々の提案がされている。ここでは化学分析値（表1）と同様にテキスト形式でデータは保存し、因子のみの変更を可能にしている。

#### 4 開発ソフトの概要

L座標による調合計算ソフトの初期画面が図2のとおりである。

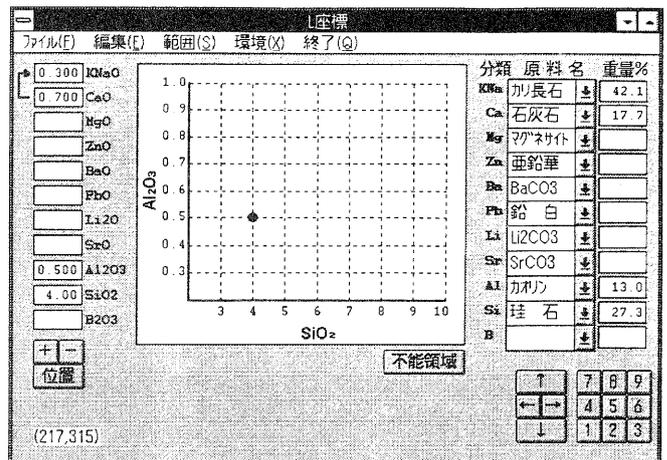


図2. L座標計算の初期画面

画面の中央にL座標を配置し、右下のボタンコントロールあるいはテンキー、カーソルキーで座標上の点を移動させることにより、調合量がリアルタイムで計算表示できる。

左辺の矢印はアルカリのトータルは1なので種類を指定して置換させる。原料の種類についてはコンボボックス（項目名をクリックするとリストが現れる）で選択が可能にしている。

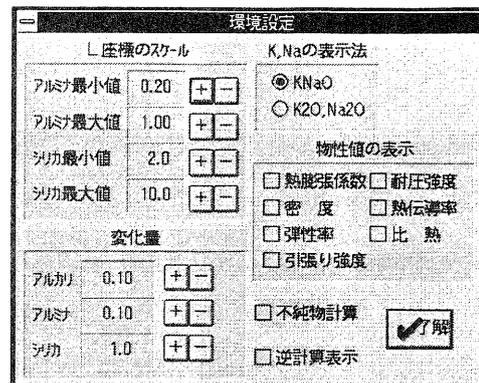


図3. 環境設定ダイアログボックス

種々の環境の設定には環境メニューから図3に示すダイアログで行う。スピンコントロールという手法で入力データを制限し、信頼性を高めている。

使用分析データはテキスト形式で保存したファイルから読み込み、編集はWindowsの標準エディターであるメモ帳(notepad.exe)をWinExec関数で起動させて行う。範囲指定後の結果印刷についてはデータをファイルに保存後、このエディタで行う。

三角座標の調査計算ソフトの初期画面は図4である。やはり、L座標のものと同様に、座標上の点の移動によるリアルタイム計算が特徴である。画面上には酸化物量や物性値の分布が色分け表示できるようにした。

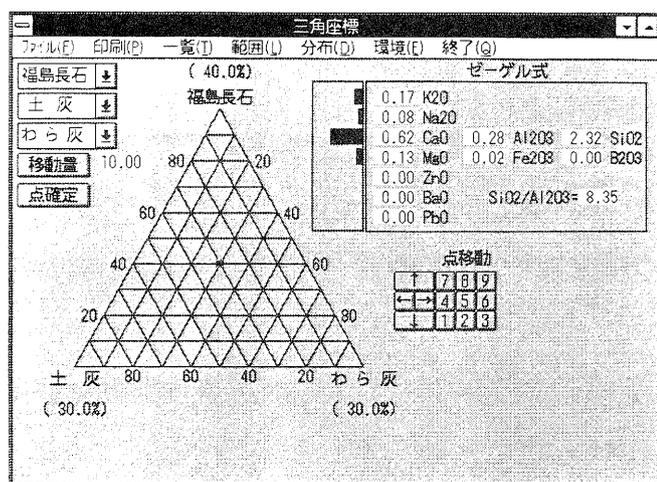


図4. 三角座標調査初期画面

## 5 まとめ

釉薬調合のソフトウェアをWindows上で開発したが、このプロセスにおいて種々の知見が得られたので以下に示す。

- (1) 今後、発売されるソフトのほとんどがWindows対応となることが予想される。統一されたユーザーインターフェイスは、一度Windowsのアプリケーションを使ったユーザーには非常にわかりやすい。ソフトを開発するものにとっても同様の処理をDOS上で実現には数倍の労力を要するため、もはやDOSには戻れないと思う。
- (2) 今回はC言語で開発したが、やはりその概念に慣れるには相当な時間要する。現在では、BASIC言語でも優れた開発環境があり、またC++のOWLやMFCと呼ばれるクラスライブラリーを利用する方法もある。今後がそのほうが一般的になるかもしれない。ただ、

その場合でもCは細かな記述ができるという優位性があるので無視はできない。

(3) マルチメディア時代に向けてソフトウェアの重要性はますます高くなるのは確実である。すでにOSや汎用アプリケーションなどは一部の大手の寡占状態であるが、特殊な分野や中小企業が多い業種におけるソフトはまだ個人の能力で優れたものができる余地がある。ただ、内容的には静止画像、音声、動画を含めたより高度なものが要求されるであろう。

(4) 本稿にて機能のすべてを紹介できないのは残念である。今後は実際に使用していただき、不十分な点や使いにくい操作法などは改善したい。

## 文献

- (1) 加藤悦三, 釉調合の基本, 窯技社(1970)
- (2) 素木洋一, 釉とその顔料, 技報堂出版(1968)
- (3) 素木洋一, 陶芸のための科学, 建設総合資料社(1973)
- (4) 高嶋廣夫, 陶磁器釉の科学, 内田老鶴園(1994)
- (5) E・クーパー, 陶芸の釉薬調合, 日貿出版社(1993)
- (6) 中山茂, Borland C++ オブジェクト指向 Windows プログラミング, 技報堂出版(1992)
- (7) 沖充弘, はじめての Windows プログラミング, CQ出版社(1994)
- (8) 瀬戸内海ウィンドウズ倶楽部, Windows シンプルパーツ, 技術評論社(1993)
- (9) 新井利幸, Windows オブジェクト指向プログラミング, メディア・テック出版(1994)
- (10) 橋口進一, C/C++ による Windows プログラミング入門, ソフトバンク(1994)
- (11) Mark Minisi, GUI デザインのお作法, アスキー出版局(1995)
- (12) 千葉則茂ほか, C アルゴリズム全科, 啓学出版(1992)
- (13) 横井川正美, 信楽窯業試験場業務報告(1985)

# デザイン手法の高度化に関する研究(第7報)

## 二次元インテリジェントデザイン手法の開発に関する研究(2)

野上 雅彦\*

Masahiko Nogami

**要旨** コンピュータの普及に伴い、デザイン分野でのその利用も各方面で進められている。当センターでは中小企業へのフィードバックを前提とした、パーソナルコンピュータ(以下PC)ベースでの研究と共に、より処理能力の高いエンジニアリング・ワークステーション(以下EWS)上で三次元CGソフトウェアを用いた研究も並行して進めている。

本年度は、デザイン開発におけるクリエイティブワーク支援を目的に、イメージ言語によるグラフィックイメージ自動生成プログラムの開発を行なった。デザイナーの創造性の刺激を目的とし、イメージキーワードを選択することで、そのイメージにそったグラフィックの自動生成プログラムを完成した。

### 1 まえがき

今日、CADの普及には著しいものがあり、デザインの分野においても様々な分野での利用が拡大されつつある。消費者ニーズの多様化により多品種少量生産への対応が当然のように要求される今、デザイン作業の合理化のためのみならず、コンピュータの利用により初めて可能となる創造や表現こそ、これから推し進めていくべき課題であると思われる。当センターでは、コンピュータを利用したデザイン手法の高度化を進めながら、県内中小企業への導入およびその活用を促進している。

多品種少量生産によりデザイナーへの負担は増加し、多くのアイデアを生み出す必要が生じている。デザイン現場でのコンピュータ利用は、アイデアプロセッサやデータベースを除くと、アイデア展開のために使われることは少ない。ここで、コンピュータのデータベース機能と計算能力を利用して、グラフィックデザインやプロダクトデザインにおけるクリエイティブワークを支援することが出来れば、デザイナーが多くのアイデアを創造することが可能となるであろう。

昨年度から、平面のグラフィックデータを的に絞り、コンピュータによるクリエイティブワーク支援システムの開発を行なっている。このシステムは、ユーザがイメージ言語を入力することにより、そのイメージを触発するグラフィックスを生成することで、デザイナーの創造性を刺激することを目的とするものである。昨年度までに、二つのパラメータにより基本的な図形の組み合わせをコントロールする実験プログラムを作成し、バリエーションの幅が狭い中にも、イメージ言語に沿ったグラフィックの生成が可能になった。

本年度では、グラフィックのカラー化、ファイルへの保存、キーワードインターフェイスなどのプログラムの基本機能を完成する。また、グラフィックのバリエーションを展開し、デザイン開発支援機能を完成する。

### 2 使用機器・開発言語

使用機器・開発言語は以下のとおりである。

1. コンピュータ Apple Macintosh IIcx
2. 開発言語 Symantec C++, Think Class Library

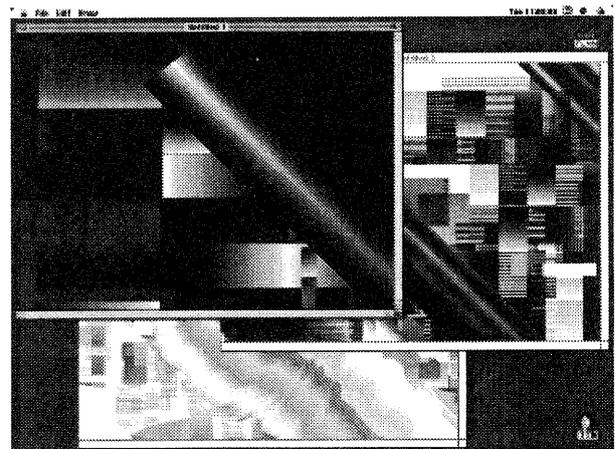


図1 プログラムの動作画面

### 3 基本機能の完成

プログラムの完成に向けて、以下の基本機能を完成した。

\* 技術第二科デザイン係

### 3.1 生成グラフィックのカラー化

昨年度の段階では、生成するグラフィックはモノクロイメージであったが、これのカラー化を行なった。色の深度はRGB各8ビットの24bitフルカラーとした。

### 3.2 ファイルへの保存

作成したグラフィックデータの活用のためファイルへ保存する機能を付加した。ファイル形式は Pict とした。

### 3.3 キーワード入力

パラメータを直接入力するダイアログ(図2)に加えて、キーワードによる入力ダイアログを作成した。代表的なイメージキーワードを20個選択し、これらのキーワードをチェックボックスで選択する物とした。(図3)キーワードは複数個指定でき、各キーワードに割り当てられたパラメータを平均して設定を行う。(図4)

## 4 描画

### 4.1 色

色の基本的な制御方法は、色相・彩度・明度で行なった。Cool-Warm軸にそって色相を寒色系から暖色系に対応させ、Soft-Hard軸ではSoftからHardにかけて彩度を鮮やかにし、明度のコントラストを強くなるよう対応させた。

### 4.2 図形

描画する図形については、垂直・水平方法の要素と、斜め方向の要素を配置することとする。

#### (1) 図形1 グリッド

水平・垂直方向の要素として、四角形をグリッド状に配列する。縦方向または横方向にグラデーションをかけ、Cool-Warmパラメータで塗り潰しの密度を制御する。

#### (2) 図形2 帯

斜め方向の構成要素としてグラデーションによる帯の描画を行う。基本ラインを右上方から左下方にかけて描画し、その形状を斜め右下方向に引き伸ばして描画する。

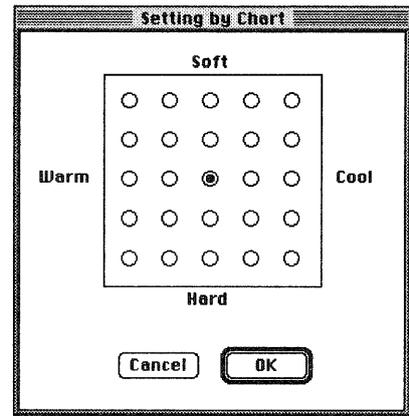


図2 パラメータ入力ダイアログ

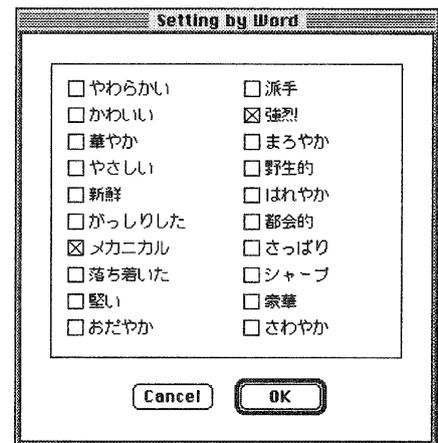
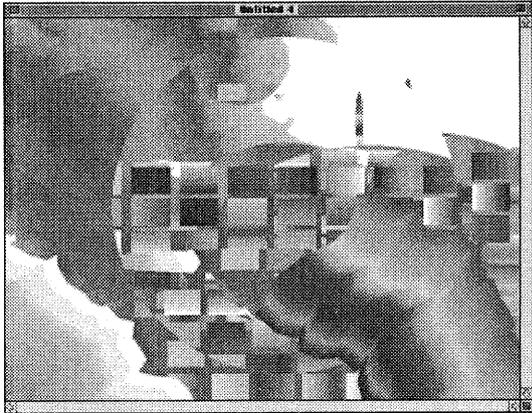


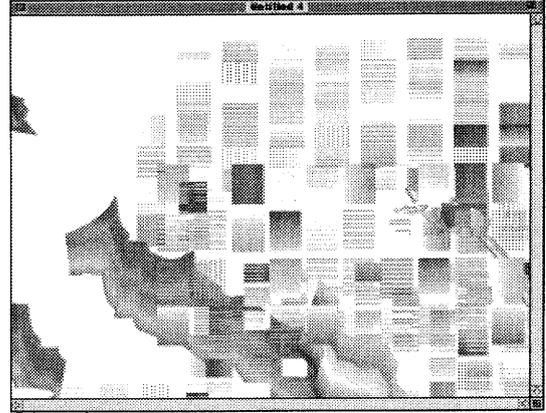
図3 キーワード入力ダイアログ

太ゴ B101	Cool-Warm	Soft-Hard
やわらかい	3	1
派手	5	3
かわいい	5	1
強烈	5	5
華やか	4	3
まるやか	4	2
やさしい	3	2
野生的	4	5
新鮮	2	2
はれやか	5	2
がっしりした	3	5
都会的	1	3
メカニカル	1	5
さっぱり	1	1
落ち着いた	3	4
シャープ	1	4
堅い	2	4
豪華	4	4
おだやか	3	3
さわやか	1	2

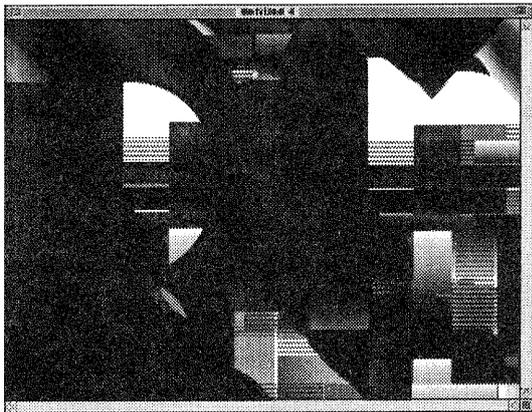
図4 パラメーター一覧



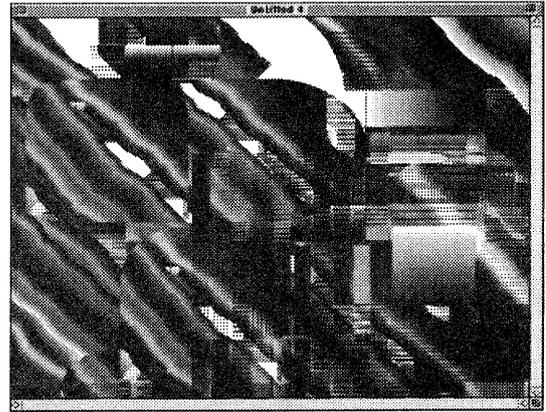
「かわいい」 Cool-Warm:5, Soft-Hard:1



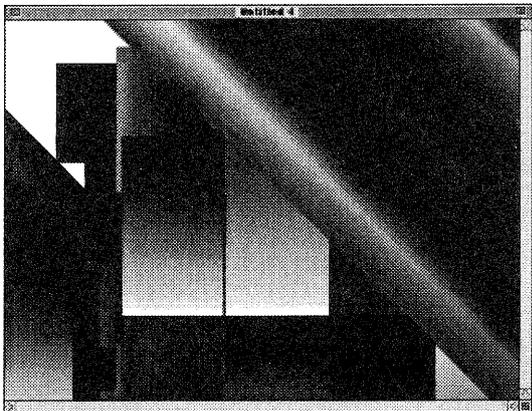
「さっぱり」 Cool-Warm:1, Soft-Hard:1



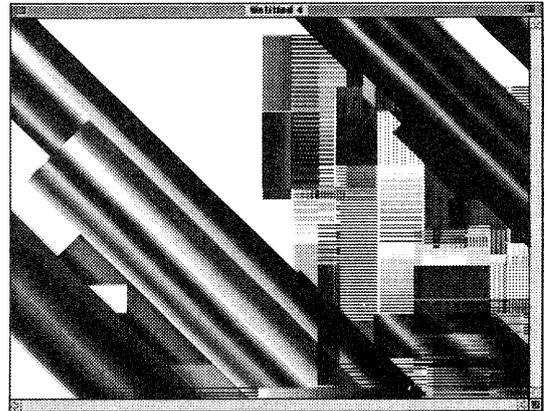
「おだやか」 Cool-Warm:3,Soft-Hard:3



「都会的」 Cool-Warm:1, Soft-Hard:3



「強烈」 Cool-Warm:5, Soft-Hard:5



「メカニカル」 Cool-Warm:1,Soft-Hard:5

図4 キーワードと生成されたグラフィック

	色	帯		グリッド		複写・消去
		基本ライン	伸びる方向	配列	塗り潰し	
Warm-Cool	暖色-寒色	不規則-規則的	不規則-規則的	ブロックの間隔 狭-広	密-粗	
Hard-Soft	コントラスト 彩度 強-弱	直線-曲線		ブロックの大きさ 大-小		形状 直線-曲線

図5 パラメータによる図形の制御

#### 4.3 複写・消去

グラフィック内の領域を複写・消去する。領域の形状はSoft-Hardパラメータを楕円から四角形へ対応させる。

描画ルーチンでは、これらグリッド、帯、複写・消去の三要素からランダムに一つを選択し実行する。これを繰り返すことでグラフィックを生成する。

### 5 考察

デザイナーのクリエイティブワークの支援を目的に、イメージ言語によるグラフィックイメージの自動生成プログラムの作成を行なった。多くの描画ルーチンを作らず、一つのルーチンをパラメータだけで変化させる手法を選択したため、パラメータの変化に対してグラフィックの変化が不十分になったと思われる。本研究は今年度で終了するが、今後の展開として描画過程をアニメーションとして見せることを意識して設計することで、より効果的な表現が可能になると思われる。ユーザーサーチも行い、今後もこのプログラムを発展させたいと思う。

### 6 まとめ

昭和63年度から「デザイン手法の高度化に関する研究」と題して、コンピュータによるデザイン支援に関する研究を7年間行ってきた。この間にハード・ソフトとも劇的な進化を遂げ、デザイン業界においてもコンピュータの利用はすっかり一般化したといえる。コンピュータの利用技術は今後も発展を続けるであろうが、デザイン手法の高度化研究としては本年度で区切りをつけたいと思う。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた濱崎修平研究参与に対し感謝します。

#### 参考文献

- (1) 小林重順、カラーデザイン研究所：“カラーマーケティング戦略”
- (2) 高橋研究室：“かたちのデータファイル”

# 自然素材を使ったクラフトアートからデザインへの展開に関する研究

山下 誠児\*  
Seiji Yamashita

要旨 本県は「ヨシ群落保全条例」（琵琶湖のヨシ群落の保全に関する条例）を平成4年7月に施行し、琵琶湖の自然環境保護に努めている。そのなか、ヨシの有効利用の方法として、紙への加工の試みが行なわれたが、未だ有効な解決に至っていない。

昨年度はヨシの節を利用して点と線の表現方法の検討を行った。本年度は、引き続き点・線・面（エレメント）の表現方法の検討と、新たに他の素材との複合によるオブジェ作品の試作展開を行った。その作品のアイデア展開はペンによるスケッチと三次元CGによるスケッチ、そして工作作業を同時に進めながら行った。

## 1 まえがき

「ヨシ群落保全条例」は‘ヨシを守る’、‘ヨシを育てる’、‘ヨシを活用する’の3つの柱で構成されている。この中で‘ヨシを活用する’という点において、ヨシ紙への利用が試まれたが、見通しさえ立っていない状態である。ヨシを守り、育て、刈り取るというヨシのサイクルの活性化が条例本来の姿であり、琵琶湖の水質環境を改善していくのである。また、ヨシは樹木と違って刈り取ることでより大きな水質浄化作用があることがわかっている。しかし、生活様式の変化でヨシ屋根・ヨシ簾・暗渠排水等へのヨシの利用は減少しており、そのためにも現在の生活様式に合うヨシの有効的活用法（刈り取った後のメリット）を見出すことが必要である。

平成5年度、ヨシをクラフトアートの素材として利用法の検討を行った。そして、ヨシは強度が低いため加工が難しく、ヨシだけの作品は作り難いことが判明した。

そこで次の課題として、ヨシの強度を補うため、他の素材と組み合わせたインテリア製品やインスタレーションへの利用を行なうことにした。

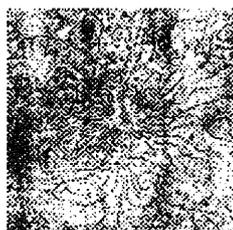
## 2 点・線・面（エレメント）の表現方法

すでにヨシの節を利用して点と線を表現することは試みた。今回はヨシの特徴である日焼けによる色の濃淡での表現（試作品1、試作品2）と、視線方向に平行に凹凸を作り、その陰影で模様を表現（試作品3）する方法を試みた。ヨシを筒状に保つことは接着性が悪く、切断等の加工も難しくなり、材料を大量に確保しなければならないため、割いて使用することにした。

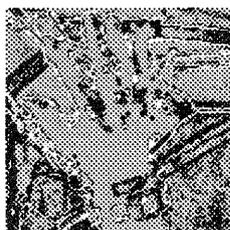
作品イメージに用いた下絵はテクノネットワーク Vol.18、Vol.19、Vol.20の表紙（野上主任技師作成）に使用されたもので、CGで特殊処理をしたものである。



試作品1

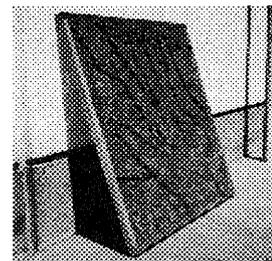
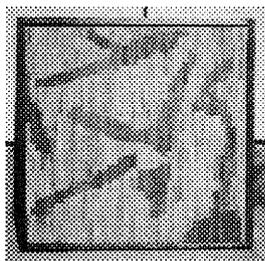


試作品2



試作品3-1

■下書きは左より、テクノネットワーク Vol.18、Vol.19、Vol.20の表紙を使用



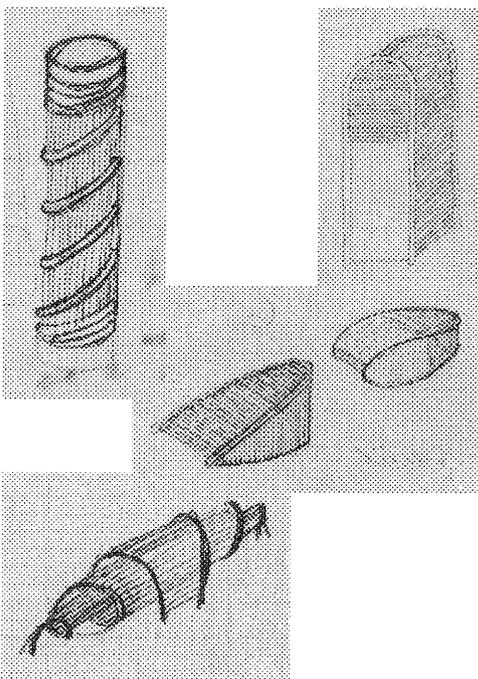
試作品3-2

\* 技術第二科デザイン係

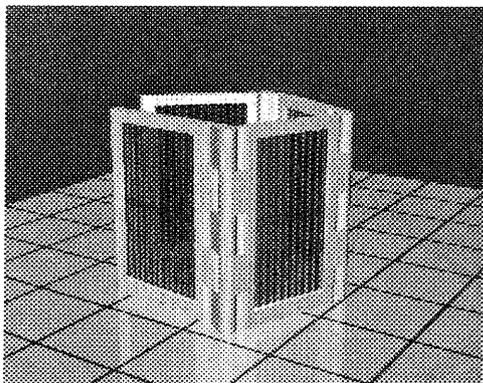
### 3 アイデア展開と製作

まず鉛筆デッサンによるアイデア展開を行い、つぎに三次元CGを利用して展開した。また、作品の細かい収まりの確認や新しい発想を引き出すために工作作業を同時に行い、それぞれの結果をフィードバックした。三次元CGを使用してモデリングを行い、最終的に出力したものは、それ自体を完結したものとしなした。しかし、右下の三次元CGによるアイデア展開例-6については実際の収まり等、細かい部分の予想がなかったため、製作することとした。

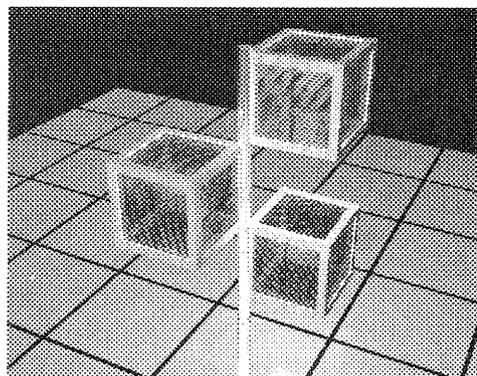
展開例の1は卓上ついたてとして作成した。高さは350mmである。展開例2~5は照明の入ったオブジェである。光源は点光源を使い、組み合わせられたヨシから洩れる光がモアレを起すような作品である。展開例6は木材、ステンレス、ビニールホース（樹脂）を組み合わせたオブジェである。



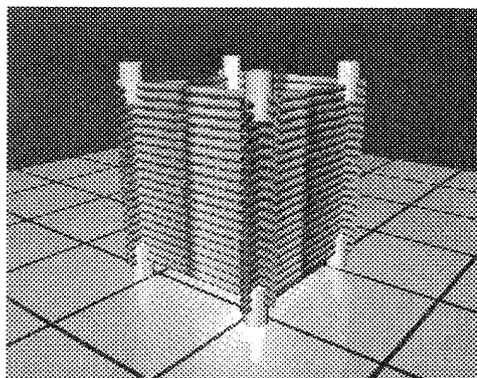
▲鉛筆デッサンによるアイデア展開



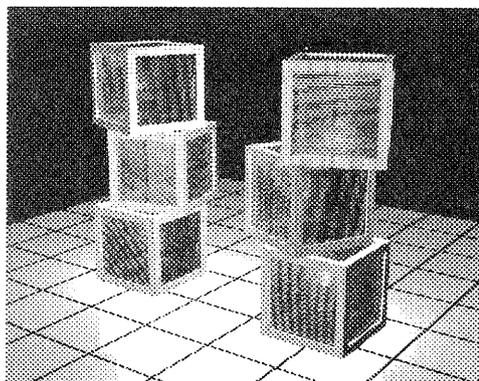
▲三次元CGによるアイデア展開の例-1



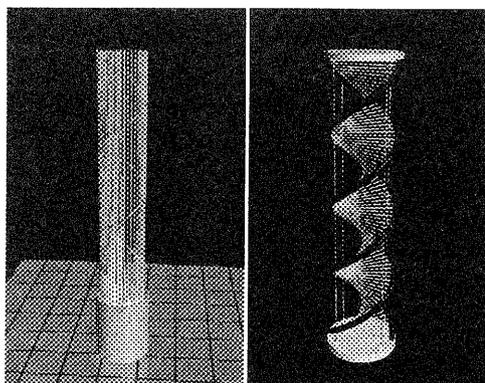
▲三次元CGによるアイデア展開の例-2



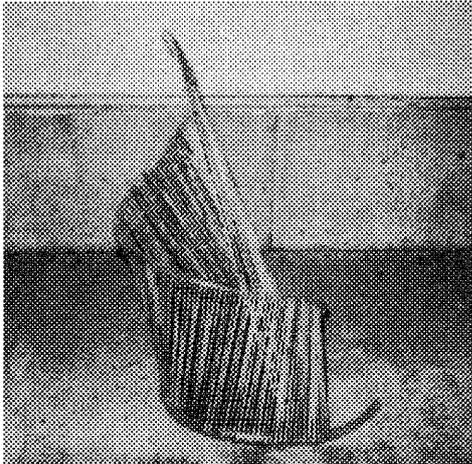
▲三次元CGによるアイデア展開の例-3



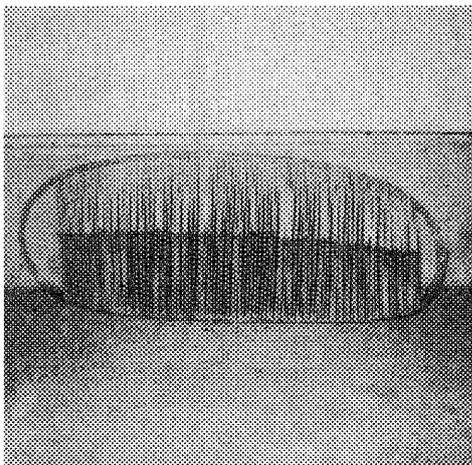
▲三次元CGによるアイデア展開の例-4



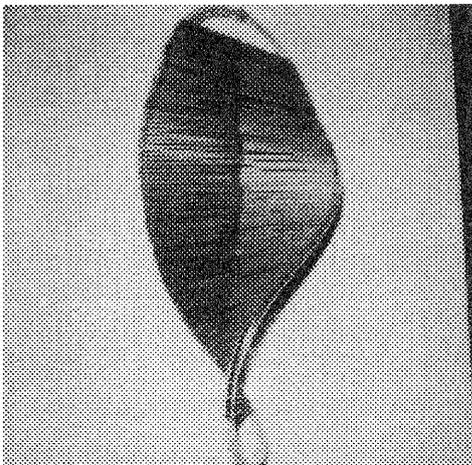
▲三次元CGによるアイデア展開の例-5、6



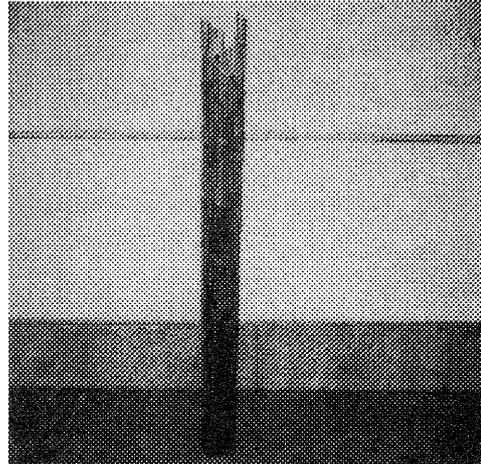
▲工作作業によるアイデア展開-1



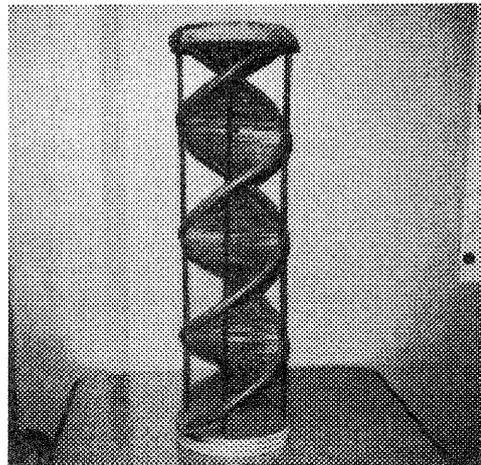
▲工作作業によるアイデア展開-2



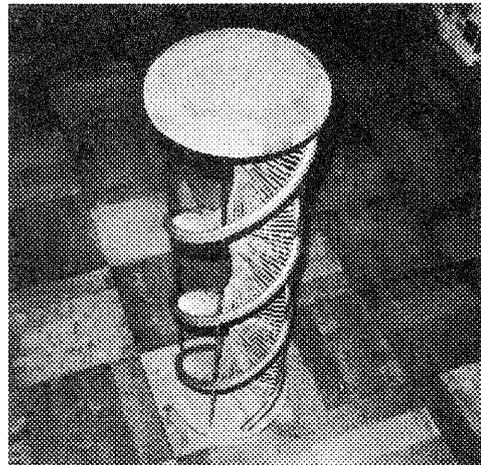
▲工作作業によるアイデア展開-3



▲工作作業によるアイデア展開-4



▲CGでの展開例を実際に製作したもの



▲CGでの展開例を実際に製作したもの

#### 4 まとめ

ヨシという素材を使い始めて2年になり、加工の要領も随分把握してきた。前年度の試作品に比べると完成度も上がり、作品と呼べるものになったように思われる。また、ヨシの使い方によっては金属、木材、樹脂など他の素材とも適合することがわかり、クラフトの素材とし

ての可能性は十分にあると思われる。しかし、近い将来において毎年約400トン刈り取られるであろうヨシの利用には到底追い付かない。というのが現状である。

今後の目標として、この研究を推し進めることはもちろんだが、技術移転先を探すことも大切である。

# 実験レポート

# 音響特性による機械材料の非破壊評価技術に関する研究（第1報）

## 超音波漏洩表面波による高周波焼き入れ層評価に関する研究

井上 栄一\*

Eiichi Inoue

**要 旨** 音響弾性を利用して材料特性値を求める方法は、非破壊で測定することができるため、迅速でかつ全数検査が可能であり、安全性を確保するための品質管理が注目される今日においては有効な測定技術の一つと言えよう。特に、高周波焼き入れに代表されるような材料の表面硬化処理層の評価については、芯部と硬化層における音響弾性の差が顕著であるため、この方法を用いて硬化深さ等の検出ができる可能性が高く、実際に大型部品の検査ラインでは実用化された例 [1] もある。

そこで、これら材料の音響特性測定技術のひとつである音弾性測定の適用範囲や手法等を調査、研究することで、より多くの検査ラインへの応用に目処がつけば、本県における製造業への技術的供与も可能となると考え、本年度よりこれらのテーマに取り組むことにした。今回は、S45C材に高周波焼き入れを施した実験試料の硬化層深さの評価を行うため、漏洩表面波法による測定を行った結果、当所における超音波計測システムでの測定条件等についていくつかの有効な知見を得たので報告する。

### 1 まえがき

音響弾性波における機械材料評価技術は、従来の非破壊でかつ迅速な検査が可能であるという優位性のみならず、近年の電子デバイスの進歩により、高速信号に対する周波数解析等が可能となったことから、産業界から必要とされる技術レベルも単なる定性評価から定量評価技術へと移行しつつある。

本県においても最近、非破壊定量評価をインラインで実施したいという相談が持ち込まれることが多く、これらの要望の中から、まず高周波焼き入れ材の硬化層の定量評価を課題に取り組むことにした。

高周波焼き入れは、省資源、省エネルギー、省力、無公害化などの特長 [2] があり、盛んに利用されている表面硬化法であるが、焼き入れ深さが数ミリメートルと深く、表面硬化層の試料全体積に占める比率が比較的大きい。

現在、表面層の弾性的性質の定量解析によく用いられるものとして超音波顕微鏡による  $V(z)$  曲線の解析がある [3]。これは漏洩表面波と干渉現象を応用したものであるが、この装置における層情報の解析は使用する周波数の関係で数十マイクロメートル以下であるため、高周波焼き入れ深さのオーダーには適さない。

そこで今回は、より低周波領域での超音波送受信が可能な装置として超音波探傷装置と水浸探触子およびデジタルストレージオシロスコープを用いて、二探触子法による漏洩表面波を測定することで、表面硬化層の定量測定の可能性を検討することにした。

### 2 予備実験

実験では、超音波探傷装置の公称探傷周波数が実際に十分な周波数帯域を有しているかどうか重要なポイントであるため、予備実験として周波数分析を実施することにした。

#### 2.1 予備実験装置

予備実験は図1のように、水中で探触子の送信器と受信器を対面させ、探触子の振動子を駆動する送信周波数を 1MHz から 10MHz まで順次変化させた時の受信波形を VIDEO 信号として周波数分析装置に入力し、その解析結果を計算機で記録した。

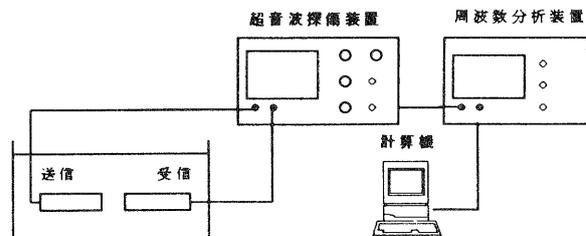


図1 受信波形の周波数解析

#### 2.2 予備実験結果

探触子調整用のダンピング調整つまみによる波形変化を図2に示す。

この結果から、通常の超音波探傷の用途で使用する時には、ダンピングつまみを最も感度が上がるように、適正な位置に設定するが、実験結果では、複数のピークが発生し余り望ましい状態ではなかった。むしろダ

\*技術第1科 機械応用係

ンピング過度のつまみ状態の方が、必要な周波数で鋭いピークが得られており、実験時にはダンピング過度の設定が必要であることが分かった。

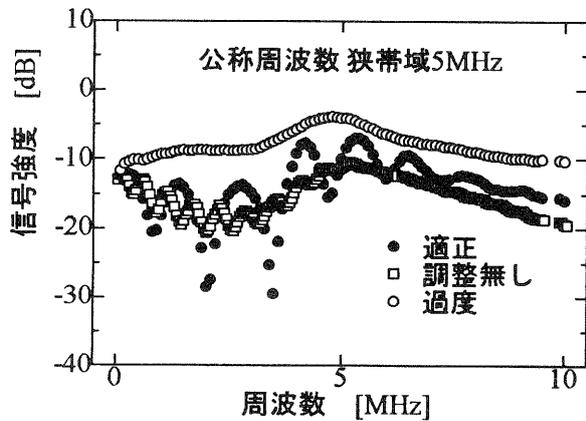


図2 ダンピング調整と波形の関係

次に、ダンピング過度に設定し、送信公称周波数を切り替えた時の周波数分布を図3に示す。

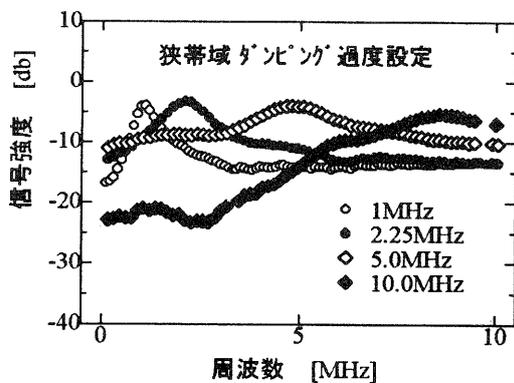


図3 ダンピング過度時の周波数分布

この結果から、1.0MHzから5.0MHzまでは目的とする周波数ピークが鋭いものが得られたが、10MHzではかなり鈍って、広い分布をとっていることがわかり、今回の装置ではせいぜい1MHzから5MHzまでの測定しかできないことが分かった。

### 3 実験

#### 3.1 実験試料

今回の実験で使用した試料はS45Cの30×30×200の材料に高周波焼入れを行ったものを用いた。その焼き入れ硬度分布を図4に示す。また、表面焼入れ層、中間層および芯部の金属組織を写真1から3に示す。なお、高周波焼入れは、甲西高周波工業に依頼し、加工していただいたものである。

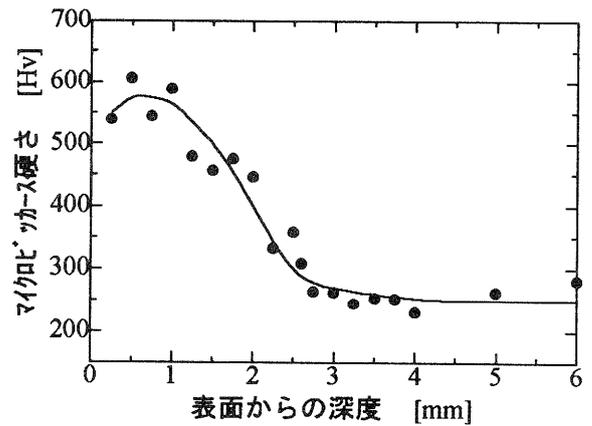


図4 高周波焼入れの硬度分布 (S45C)

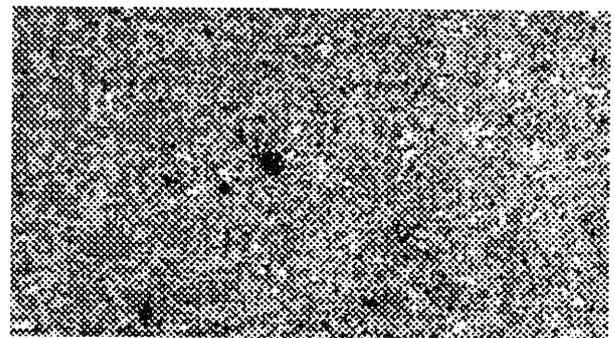


写真1 表面焼入れ層 (S45C)

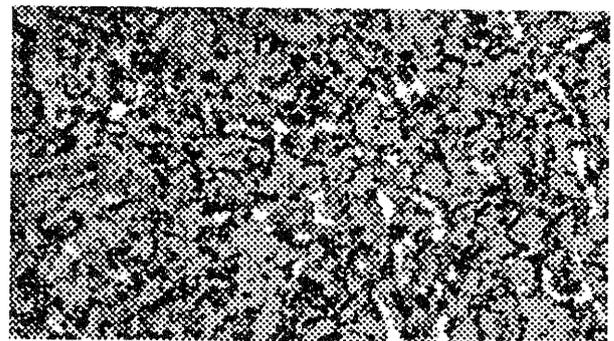


写真2 中間層 (S45C)



写真3 芯部 (S45C)

表面焼入れ層は、写真1からも明らかなように、針状のマルテンサイト組織が観察できる。中間層は、マルテンサイト、フェライト及びパーライトが混在した組織が写真2より観察できる。また芯部は写真3からフェライトとパーライト組織が観察でき、各領域における組織状態の差異と硬度分布からほぼ表面から2.5mm程度まで十分な焼入れが試料に付与されていることが確認できた。しかし表面近傍では、やや硬度の低下も認められ、脱炭現象が起こっているのではないかと考えられた [4]。

### 3.2 実験装置

使用した実験装置の概要を図5に示す。水浸探触子はエアロテック社製の狭帯域用5MHzフラットタイプを使用した。ここで入射角 $\theta$ は、漏洩表面波を発生させる重要な条件であり、後述する4.1の理論により、試験片の漏洩表面波速度を鋼の横波音速の90%にあたる2,880m/sに、また水の縦波音速1,430m/sとして算出した $\theta = 30^\circ$ に設定した。

また、探傷装置の探傷周波数は公称周波数として1.0、2.25、5.0MHzを使用することにした。

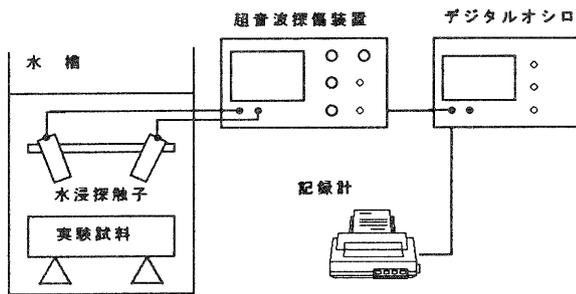


図5 実験装置概要

### 3.3 実験方法

実験は超音波探傷装置から出力された送受信波形をデジタルオシロに2048回平均化させて取り込み、送信波の立上りを時間計測の起点にして、受信した漏洩表面波の最大ピークまでの経過時間を、使用公称周波数を順次切り替えて記録することにした。次に送受信間の距離を保ったまま一定の距離分だけ送受信探触子を試料面から遠ざかる向きに移動し、同様にして時間を記録した。そして両者の時間変化と変位の大きさから各周波数の漏洩表面波速度を求めることにより、各深さでの音速変化を確認することにした。

## 4 理論

### 4.1 漏洩表面波 [5]

漏洩表面波は、試料表面が液体に接している場合の表面開口欠陥検出に多用される波であり、減衰がかなり大きいと言われている。この波は、図6に示すように、水浸探触子を接触媒質である水の縦波速度 $V_w$ と実験試料の漏洩表面波速度 $V_s$ から得られる入射角 $\theta$ に傾けたとき入射波が縦波から漏洩表面波モードへ変換されることを利用するもので、この時の速度は横波速度の約90%になるといわれている。

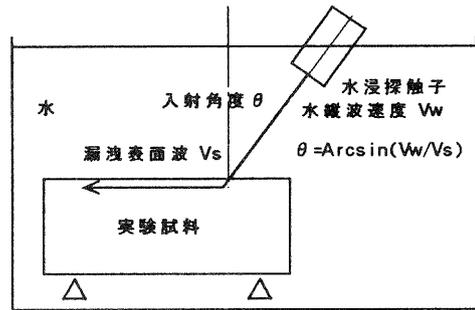


図6 漏洩表面波

この波の特長は、表面から1波長程度までの深さの性質を反映することにある。従ってS45C鋼の漏洩表面波速度を2,880m/sとした場合、各使用する公称探傷周波数における1波長すなわち、それに対応する深さは表1に示すようになる。硬化深さ分布図4を基に考慮すると芯部を伝播する1MHzと表面層を伝播する5MHzにおいて両者の伝播速度に差が確認できることが予測できる。

表1 周波数と表面層からの深さの関係

周波数 [MHz]	1.0	2.25	5.0
波長 [mm]	2.88	1.28	0.58
鋼漏洩表面波速度 [m/s]	2,880		

### 4.2 伝播経路

測定における伝播経路の検討を底面反射の回数が3回の場合について、試験片内部での第1反射波の入射角 $\theta$ 、探触子の振動子の中心間距離 $L$ 、水中に置かれた試料の高さ $H_w$ 、試料表面から振動子中心までの距離 $H_s$ とし図7のようにモデル化して行い、デジタルオシロ上で確認できる信号波形の順序の検討を行った。

本モデルで受信振動子Rで受信される信号は、以下に示す5通り考えられる。

- (I) T-A<sub>1</sub>-R
- (II) T-A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-R
- (III) T-A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-A<sub>3</sub>-R

(IV) T-A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-A<sub>3</sub>-B<sub>3</sub>-A<sub>4</sub>-R

(V) T-A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub>-R

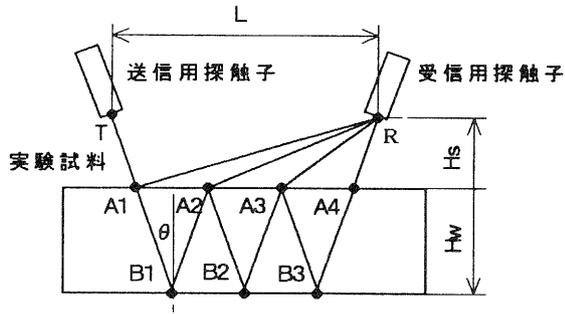


図7 伝播経路モデル (底面反射3回の場合)

ここで (I) から (IV) は、実験試料中の縦波伝播によるものであり、(V) は漏洩表面波モード変換が起こった場合の伝播経路となる。ここで受信までに底面反射があった回数を  $N$  として伝播距離  $L_T$ 、 $L_S$  を考えるとそれぞれ縦波伝播については式 (1)、また漏洩表面波伝播については式 (2) と表される。

$$L_T = 2N \frac{Hw}{\cos \theta} + Hs \cos \theta + \sqrt{(L - Hs \tan \theta - 2NHw \tan \theta)^2 + Hs^2} \quad (1)$$

$$L_S = 2Hs \cos \theta + (L - 2Hs \tan \theta) \quad (2)$$

今、試料中の縦波速度を  $V_L$ 、試料の漏洩表面波速度を  $V_s$ 、水の縦波速度  $V_w$  とすると、縦波伝播と漏洩表面波伝播の伝播時間  $T_T$ 、 $T_S$  はそれぞれ式 (3)、式 (4) となる。

$$T_T = \frac{2N \frac{Hw}{\cos \theta} + Hs \cos \theta}{V_L} + \frac{\sqrt{(L - Hs \tan \theta - 2NHw \tan \theta)^2 + Hs^2}}{V_w} \quad (3)$$

$$T_S = \frac{2Hs \cos \theta}{V_w} + \frac{L - 2Hs \tan \theta}{V_s} \quad (4)$$

この結果及び、各波の伝播経路による減衰差や受信探触子の指向性による漏洩表面波の伝播を考慮すると超音波探傷装置のCRT画面上で確認できる受信波形は、図8のようになると考えられる。

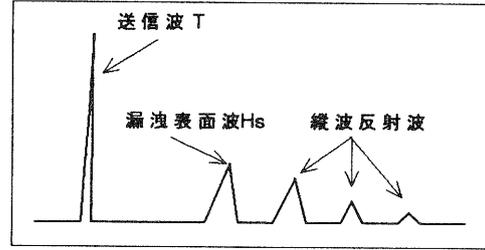


図8 受信波形 (底面反射3回の場合)

#### 4.3 漏洩表面波の測定

表面層と実験試料内部を伝播する漏洩表面波の音速差を求めるために図9のように探触子の高さを  $\Delta H$  移動させた時、受信波が  $\Delta T$  変化する場合について検討をした。

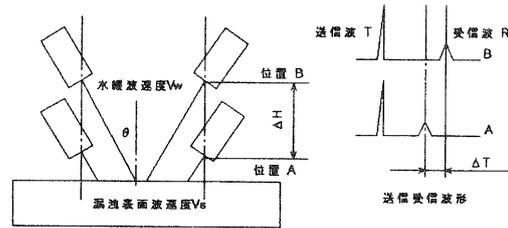


図9 漏洩表面波速度の測定

試料面から、ある高さ  $A$  での送信波の立上りをトリガーとした時の受信波ピークまでの時間を  $T$  とし、接触媒質である水縦波音速  $V_w$ 、表面漏洩速度  $V_s$ 、入射角  $\theta$  とすると、 $V_s$  は式 (5) のように表され、受信波形ピーク値の時間差が分かれば  $V_s$  が一見求まるように思われる。しかし  $\theta$  項は  $V_s$  の超越関数でありこの式を直接代数的に解くことはできない。そこでさらに入射角と硬化層及び試料内部の漏洩表面波の伝播について検討を行った。

$$V_s = \frac{2 \Delta H \cdot V_w \cdot \tan \theta}{\frac{2 \Delta H}{\cos \theta} - V_w \Delta T} \quad (5)$$

#### 4.4 入射角と硬化層および芯部の漏洩表面波速度差

鋼の表面漏洩波 2,880m/s の時の入射角は約  $30^\circ$ 、

5,000m/s では約 26° となり、入射角度はせいぜい 4° の差となるので探触子の指向性から考えて 30° 前後に設定すればほぼ十分な受信が可能と考えられる。

次に、使用公称周波数を変化させて表面硬化層と試料の芯部を伝播する場合の検討を行う。図 10 のように公称周波数を切り替えると波長の長さが変化するため、高い周波数では、表面近傍すなわち、硬化層の漏洩表面波速度に応じた入射角度になる。この角度  $\theta_{out}$  は、表面深度が深い内部層伝播時の入射角  $\theta_{in}$  よりも小さくなるため、試料内を伝播する時間が増加し、より速度差が鮮明となると考えられる。そこで式 (5) においては、 $\theta$  の角度差等を考慮すると実際の伝播経路に  $\theta_{out}$  側を経ていても、経路計算上  $\theta_{in}$  を用いても  $V_s$  における影響は無視できると考えられるので、式 (5) の  $V_s$  を見かけの漏洩表面波速度として硬化層の評価指標としての可能性を検討することにした。

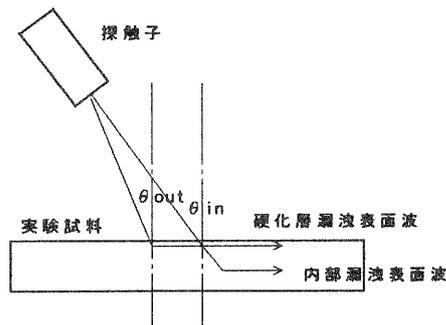


図 10 表面硬化層伝播と試料内部伝播

## 5 実験結果および考察

実際 4.2 節で検討した伝播経路に基づき、2 回および 3 回反射が起きる位置での実験をしたところ、減衰等により反射波、漏洩表面波の測定が上手くできなかった。そこで、できるだけ減衰の影響が少なくなるように探触子間の距離を約 15mm、また試料表面からの探触子振動子中心部の距離を約 5mm のところに設定し、そこを基準として 1mm ずつ表面から離す方向に変位させ各周波数毎に漏洩表面波の受信ピークの間隔変化を測定した。

### 5.1 実験結果

表 2 周波数と偏差量を変えた時の漏洩表面波速度

偏差量 [mm]	周波数 [MHz]		
	1.0	2.25	5.0
1	5,079	5,868	5,515
2	3,060	3,101	3,048
3	2,463	2,499	2,495
4	2,704	2,737	2,729
5	2,803	2,824	2,821

試料表面から探触子振動子中央までの距離を約 5mm に設定し、その位置より表面から離れる方向に 1mm ずつ離して、測定を行った結果を表 2 および図 11 に示す。

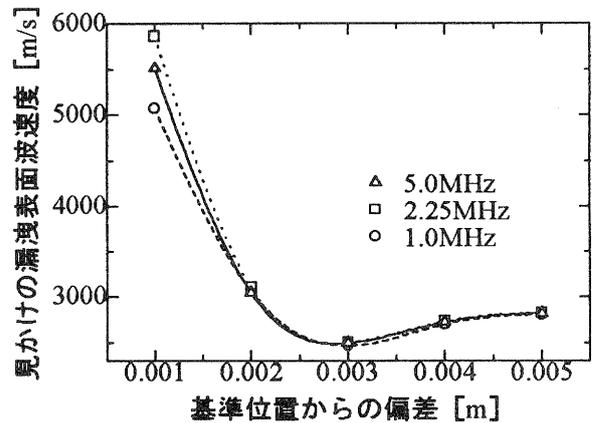


図 11 見かけの漏洩表面波速度

各位置での見かけの漏洩表面波は 2.25MHz が最も速く、全体的に 1.0MHz が遅くなっている。また、見かけの速度は、基準位置から 2.5mm (表面からほぼ 7.5mm) のところまでかなり大きな速度値となっているが、3mm を越えるとほぼ 2,800m/s 近傍の値となっており 1.0MHz と 2.5MHz および 5.0MHz での速度差はほぼ 30m/s となっている。

### 5.2 考察

理論上は、硬化表面層を伝播する 5MHz が最も速度が速くなり、試料芯部を伝播する 1MHz が遅くなると予測できたが、実験では、1 波長が 1.28mm である 2.25MHz が一番速くなった。これは、波長が 0.58mm となる 5.0MHz の漏洩表面波速度が、図 4 で確認された脱炭現象による表面層の硬度低下によって予期した以上に速くならなかったことによるものではないかと考えられる。また、基準位置からの偏差が 2mm 以外の位置では概ね 1MHz の漏洩表面波速度が遅く、これに対応する 1 波長が 2.88mm であり、この深さでの硬度は図 4 の硬度分布からほぼ芯部と同じくらいとなっているため遅くなったと考えられる。これらの結果から、偏差が 2mm の近傍を除いて使用すれば、本測定システムでも硬化層の簡易的な評価は可能であるように考えられるが、使用周波数を離散的にしか変化できない。そのため連続した硬化深さの推定評価するには周波数の連続的な可変をさせるか、広帯域を有する探触子による測定結果から周波数毎の位相速度差を調べるような手法が層情報解析にはより適していると考えられる。

また、偏差 2.5mm までに見かけの漏洩表面波速度がかなり大きな値を示していることについては、近距離音場等の検討をしたもののその理由がはっきりしなかったため、漏洩表面波音圧分布のシミュレーション等について検討する必要があるように考えている。

## 6 まとめ

超音波漏洩表面波による高周波焼入れ層評価の第 1 歩として、当所所有の超音波探傷装置と水浸用探触子を用いて 2 探触子法で漏洩表面波速度の測定を行った。周波数を切り替えて測定することで硬化層と芯部における伝播速度の差が測定でき、漏洩表面波速度によって硬化層の評価ができることが確認できた。以下に他に得られた結果をまとめる。

(1) 予備実験において、本探傷装置における公称周波数と実際に送信されている周波数特性について明らかにし、本実験におけるダンピングつまみの調整条件を定めることができた。

(2) 漏洩表面波の伝播経路等についての理論的検討を加え、受信時の信号波形の分類や速度計算等を容易にすることができた。

(3) 複数反射させて長距離の漏洩表面波を受信することは距離減衰が甚だしい等の理由から不可能であった。

(4) 予測された 5MHz の速度より 2.25MHz の方が速く、これは表面脱炭層によるものと考えられた。

(5) 偏差 1mm から 2.5mm 近傍まで、漏洩表面波速度が大きな値を示すとともに速度低下した理由については、現在のところはっきりとしない。

今後の残された課題としては、まとめ (5) の原因追究と広帯域探触子による実験を行い、表面波の分散性の調査、周波数毎の位相速度による評価の検討を実施したいと考えている。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた立命館大学岩清水幸夫教授、また予備実験を手助けしていただいた岩清水研究室大学院生諸氏ならびに実験ジグ作成をしていただいた滋賀県工業技術振興協会畑中囑託に対し感謝いたします。

## 文 献

- [1] 土田義夫 外 1, "超音波利用による圧延ロールの硬化層測定装置の開発と実用化", 第 4 回音弾性材料評価研究会, (1995), P.29-P.32
- [2] 高橋勘次郎 外 3, "高周波の工業への応用", 東京電機大学出版局, (1989), P.49-P.94
- [3] 相沢龍彦, "超音波スペクトロ顕微鏡によるマイクロ材料評価",

材料強度と破壊国内総合シンポジウム論文集, VOL.38, (1993), P.67-P.72

- [4] (社) 日本熱処理技術協会編, "熱処理ガイドブック(基礎篇)", (株) 大河出版
- [5] (社) 日本非破壊検査協会編, "新非破壊検査便覧", 日刊工業新聞社, (1992), P.226-P.335

# 機能性微粒子の利用技術に関する研究 (第2報)

## ～ 磁性微粒子の生成条件制御と表面改質に関する研究 ～

阿部 弘幸\*

Hiroyuki Abe

要旨：市販の四三酸化鉄 ( $Fe_3O_4$ ) 粉末を、種々の濃度のオレイン酸ナトリウムで吸着処理し、吸着量の定量を行った。また、添加する水酸化ナトリウムの濃度を換え湿式共沈法<sup>1)</sup>により同様のスピネル型フェライト磁性粉の合成を行った。

### 1 まえがき

今日、磁性微粒子は、磁気コアやボンド磁石の他、磁気カード、磁気記録媒体、磁性塗料、磁性流体、臨床検査薬等さまざまな分野に利用されている。<sup>2) 3) 4)</sup>

<sup>1)</sup> 本研究は、機能性微粒子の1つに磁性微粒子を選び、表面改質及び他素材との複合化を目的として進めており、その基礎実験を行ったので報告する。

### 2 実験

#### 2.1 主な試薬類

- (1) 磁性微粒子…片山化学工業(株)の四三酸化鉄 ( $Fe_3O_4$ ) CPレベル
- (2) 界面活性剤…片山化学工業(株)のオレイン酸ナトリウム CPレベル

#### 2.2 吸着処理

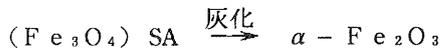
500 mlの三口フラスコに上記の市販の磁性粉20 gを入れ、予め蒸留水200 mlに溶かしておいた所定濃度のオレイン酸ナトリウム液を加えて、90℃×450 rpm×30分処理した。

攪拌しながら60℃まで放冷して、そのまま濾過・洗浄したものと、1N塩酸を徐々に加えてpH≒5としてから濾過・洗浄したものを用意した。なお、洗浄は60℃温湯で5回を行い、105℃×3h乾燥した。

#### 2.3 吸着量の測定

吸着量の定量を行うため、2つの方法を検討した。

- (1) 電気炉により処理粉を灰化(800℃×5h)して、その減量率から吸着率を定量した。

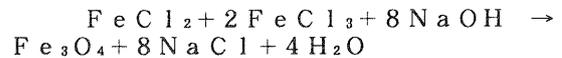


- (2) 炭素硫黄同時分析装置にて炭素量を測定し、オレイン酸 ( $C_{17}H_{33}COOH$ ) に換算して吸着率を算出した。

#### 2.4 磁性微粒子の合成

前報<sup>1)</sup>の手順で、四三酸化鉄を合成し、その際の添

加NaOH濃度を3Nと6Nにして行った。



### 2.5 使用機器

- (1) 炭素硫黄同時分析装置 LECO社 CS-344
- (2) 電気炉 東洋製作所 OPM-160D

### 3 結果と考察

#### 3.1 吸着処理と吸着量

オレイン酸ナトリウム吸着処理の最終段階で塩酸処理しなかったものは、ほとんど吸着が見られなかったが、塩酸処理したものはオレイン酸ナトリウムの使用量に応じて、吸着量が増加し、外見もペースト性を増した。なお、塩酸処理する事により、オレイン酸ナトリウムが遊離のオレイン酸として吸着を開始するものである。

吸着量については、電気炉灰化法と炭素硫黄同時分析法を行い、共にほぼ同じ結果を示した。後者の方法は、1回につき少量の試料(約0.1~0.4g)で済むが、

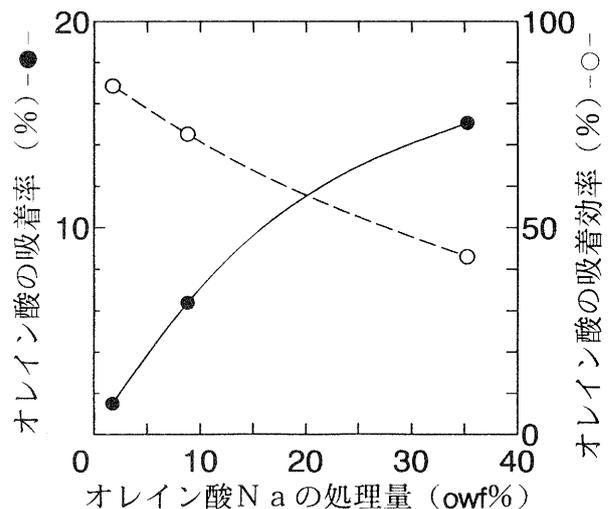


図1.  $Fe_3O_4$ 微粒子に対するオレイン酸Naの吸着実験結果

\*技術第二科 工業材料係

炭素量が多くなると検出上限を越えて、オーバーロードするので注意が必要である。以後は、電気炉灰化法の値で論述する。

表1に上記の結果をまとめた。塩酸処理する過程でオレイン酸が吸着し始めると、微粒子は徐々にフロックを形成し始め、疎水性を呈すようになった。

これは、炭化水素鎖が微粒子にたいして外側に配向吸着しているものと思われ、処理濃度が高くなると吸着率が高くなり、多層吸着及び粒子同士の疎水面凝集が始まるものと思われる。

なお、オレイン酸ナトリウムの水への溶解性やその溶液の粘調性などのため、5%溶液(≒50owf%)が限界であり、また、それ以上の吸着凝集処理は、現実的に意味がない。

### 3.2 磁性微粒子の合成結果

3Nと6NのNaOHを添加して熟成した磁性微粒子は、現在その物性を測定中であるが、市販の四三酸化鉄( $Fe_3O_4$ )に比べ、明らかにその粒径が小さく、前報のでも述べたように $0.1\mu m$ 以下と思われる。さらに、3Nと6N処理の微粒子では、磁場下での強制沈降速度や見かけの色調から、3N処理の方がより小さい粒子が生成しているものと思われる。

上述の電気炉灰化試験で、市販の四三酸化鉄を灰化(酸化)処理した $\alpha-Fe_2O_3$ (ベンガラ)は、暗茜~紫色であるが、本報で合成したものを酸化処理する

と朱色であった。ベンガラの粒子形態と色調についての研究もされており、粒度 $100\sim 500\text{A}$ は透明赤色、 $500\sim 1000\text{A}$ は橙赤色、 $0.1\sim 0.6\mu m$ は赤色、 $1\mu m$ 以上で紫色となるとされている。<sup>8)</sup>

## 4 むすび

磁性微粒子をオレイン酸ナトリウムで吸着処理し、その性状・吸着凝集特性を試験した。今後は、処理剤を変えたり、他の素材との複合化を検討していきたい。

### [参考文献]

- (1) 阿部 : 「滋賀県工業技術センター研究報告 1993年度」
- (2) 共編 : 「続・微粒子設計工学」、粉体と工業社(昭63)
- (3) 武富、近角 : 「磁性流体-基礎と応用」、日刊工業新聞社(昭63)
- (4) 神山新一 : 「磁性流体入門」、産業図書(平成元)
- (5) 川北 他 : 「粉体工学 基礎編」、槇書店('87)
- (6) " : 「粉体工学 応用編」、槇書店('90)
- (7) 平賀 他 : 「フェライト」、丸善(昭63)
- (8) 同 編集 : 「ファインセラミックス事典」、技報堂('87)

表1. 吸着処理と吸着量の測定結果

No.	オレイン酸Na量 (owf%)	処理後の性状	オレイン酸の吸着率 ※1 (%)	オレイン酸の吸着率 ※2 (%)	備考
0	-	(粉末)	0	0	吸着未処理
1	2	若干フロック	1.5	1.6	(塩酸処理有り)
2	10	フロック状	6.4	7.5	( " )
3	40	ペースト状	15.0	16.2	( " )

※1 : 電気炉灰化法

※2 : 炭素硫黄同時分析法

# 強化繊維と耐熱性エンプラの複合化の研究

—マトリックス樹脂の分子量が成形性やCFRTPの物性へ及ぼす影響について—

那須 喜一\*

Yoshikazu Nasu

**要 旨** 特に耐熱性の高い熱可塑性樹脂と炭素繊維（CF）を複合化する際には、樹脂の成形性の確保が問題となる。そこで、熱可塑性ポリイミド系樹脂について通常のものと同分子量を下げたもの、そしてそれらの混合物について、樹脂熔融粘度の低下について検討した。また、それらの樹脂を用いてCFRTPを作成し力学的強度の比較と、その温度依存性について検討した。

## 1 まえがき

最近の製品に対するコストダウンの要求から市場開拓が難しくなっている炭素繊維強化プラスチック（CFRP）であるが、その比強度の高さは他に追随を許さない物である。この比強度の高さは自動車、電車等移動体については、小型化、軽量化などが可能となり、これによる燃料費の低減の効果は大きく、トータルコスト、環境問題を考えると今すぐにも、各種製品に採用されるべきであると考えられる。しかし、一つ問題が残されるのは現在のCFRPは熱硬化性の物が多く用いられているため、リサイクルを考えたときに、その方法には、まだ問題が多く残されていると考えられる。これに比べて、熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性プラスチック（CFRTP）は、そのまま粉碎すれば強化用ペレットなどとして利用でき、リサイクルも容易である(1-3)。CFRTPなどFRTPの将来性は高いと考えられるが、金属から置き換える場合の耐熱性の確保には、耐熱性の高い樹脂を使用する必要があり、その成形性とCFRTPの耐熱性について多くの問題が残っている(4,5)。そこで、本研究では樹脂の熔融粘度の改良と成形条件の改善、CFRTPの熱による力学的特性の変化について検討を行った。

## 2 実験

### 2-1. 実験材料

炭素繊維は東レ製トレカT300-12000を用いた。T300の代表的な力学特性を表1に示す。また表2にはマトリックス樹脂に用いた熱可塑性ポリ

エーテルイミド樹脂（PEI）と熱可塑性ポリエーテルスルホンイミド（PESI）の特徴を示す。PEIは日本ジーイープラスチック製、商品名ウルテム1000、PESIは新日本理化製の低分子量：L-PESIと中分子量：M-PESIを用いた。熔融粘度の改良のためにL-PESIとM-PESIを1：1にブレンドしたLM-PESIも使用した。PEIに比べてPESIはガラス転移点（Tg）が20℃以上高いが熱分解に関する安定性は逆にPEIが20℃程度高くなっている。

表1 炭素繊維（トレカT300）の力学特性

密度 (g/cm <sup>3</sup> )	引張	
	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)
1.76	3,530	230

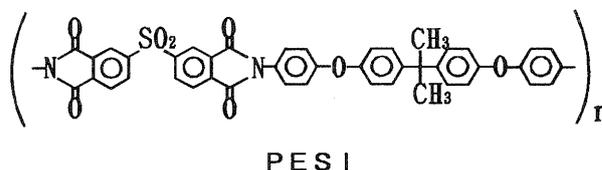
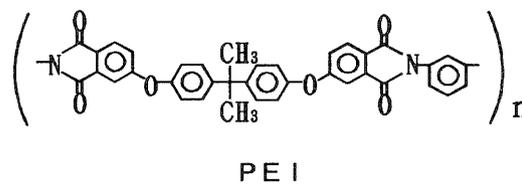


図1 ポリイミド樹脂の化学構造

\* 技術第二科 工業材料係

表2 ポリイミド系熱可塑性樹脂の特性

	重量平均分子量 M <sub>w</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	5%重量減温度 (°C)
ポリエーテルイミド (PEI)	—	216	521
ポリエーテルスルホンイミド			
低分子量 (L-PESI)	14,600	235	505
中分子量 (M-PESI)	29,000	246	507

## 2.2 動的粘弾性測定

試料は樹脂の10%ジクロロメタン溶液をガラス板上に塗布するキャストフィルム法によって作成しこれを常温で24hr乾燥後、真空乾燥機で60°C-3hr、150°C-12hr乾燥した。この様にして得た100μのフィルムを25×7mmに切断し試験片とした。これを動的粘弾性測定装置東洋精機製作所製RHEOLOGRAPH-SOLID S型を用いて動的弾性率E'とTanδの250°Cまでの温度分散を測定した。測定条件は引っ張り荷重、周波数10Hz、昇温速度5°C/min、初期引張荷重50gとした。

## 2.3 熔融粘度測定

樹脂のジクロロメタン溶液(4%)をメタノールに再沈澱させて作製した粉体を5.9×10<sup>2</sup>MPaでプレスしφ13mm厚さ2mmのサンプルを作製した。これをレオロジー社製動的粘弾性測定装置MR-300によりコーンプレート法で熔融粘度を測定した。射出成形などとは異なり、成形時には樹脂の流動速度は遅いと考えられるので、角速度を低下しても粘度が一定値になり始める6.28×10<sup>-2</sup>rad/secとした。

## 2.4 プリプレグの作製と試験片の成形

炭素繊維は200×150×2mmのガラス板に巻き取りメチルエチルケトンでサイジング剤を除去した後、樹脂のジクロロメタン10wt%溶液を繊維体積含有率が45%となるように塗布した後常温、常圧で12hr乾燥しさらに真空乾燥機で60°C、3hr、150°C、12hr乾燥した。これを、ガラス板からはがし取り厚み0.3mm程度の炭素繊維を樹脂で固めたシート(プリプレグ)を作製した。

このプリプレグを8枚重ねてオートクレーブ成形機で200×150×2mmCFRTPを作製した。

## 2.5 力学特性測定

3点曲げ試験は長さ100mm、幅10mm、厚さ2mmの試料をインストロン社製万能材料試験機を使

用してスパン間距離80mmで行った。また、高温での試験は万能材料試験機に恒温槽を取り付けて行った。シャルピー衝撃試験は長さ80mm、幅10mm、厚み2mmの試験片にダイヤモンドカッターで長さ2mm、幅0.35mmの溝を入れて切り欠きの代わりとした。

## 結果および考察

### 3.1 樹脂の耐熱性

動的粘弾性の結果を図1に示す。樹脂のガラス転移点を示すようにPEIに比べてPESIはやや高い耐熱性を示している。ガラス転移点からは10~20°Cほど低い温度で弾性を失っているようである。L-PESIはそのガラス転移点の差からPEIよりもLM-PESIに近い曲線になるはずであるが、この結果からはやや低い耐熱性を示している。これは、L-PESIの分子量が低いために、分子間のからみ合いが少ないことによると考えられる。

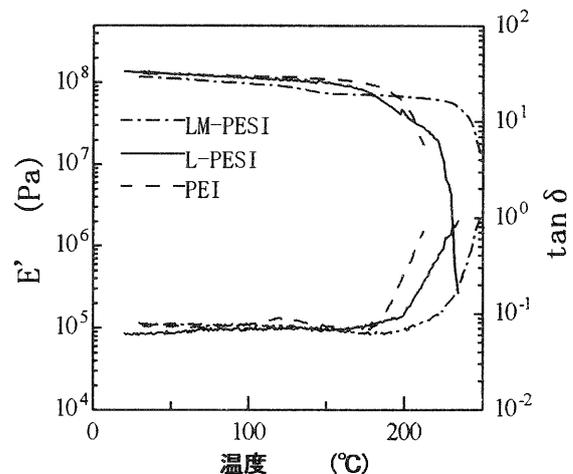


図2 樹脂の動的粘弾性挙動

### 3.2 樹脂の熔融粘度

温度を変化させたときのマトリックス樹脂の熔融粘度の測定結果を図2に示す。L-PESIはT<sub>g</sub>がPEIよりも高いにもかかわらず分子量が小さいために逆に粘度は低くなっている。PEIは経験から380

℃で良好な成形物が得られることが分かっており、他の樹脂についても、これと同レベルの粘度であれば成形可能と考えられる。この結果からは、 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度の粘度が適当と考えられる。このことからL-PESIは340℃以上で、LM-PESIは420℃以上が成形に適していると考えられる。しかし、LM-PESIは実際には400℃を越えると分解が始まるため、その成形温度は400℃とした。以上の結果よりL-PESIとPEIは380℃、LM-PESIは400℃を成形温度とし成形を行った。

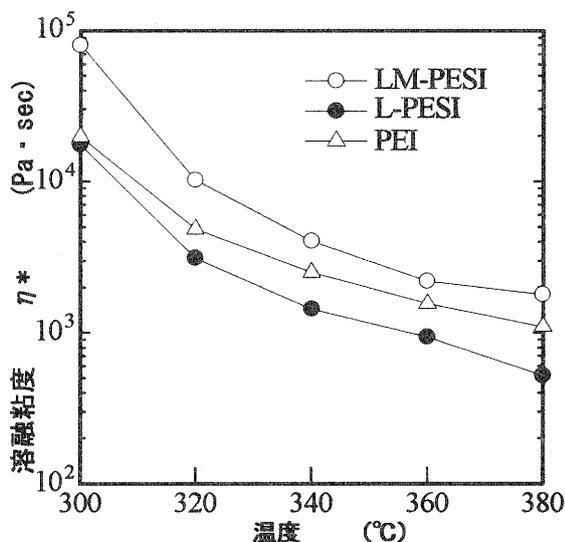


図3 樹脂の温度と熔融粘度の関係

### 3.3 CFRTPの力学特性

PEIとPESIをマトリックスとした一方向CFRTPの曲げ物性を表3に示す。比較としてエポキシ樹脂をマトリックスとしたCFRTPの物性も示す。PEIが最も良い値を示しており、接着性や樹脂の弾性などとの関係があるのではないかと考えられる。L-PESIはやや強度が低いがエポキシ等の値に比べると同じレベルにあると言えるものと考えられる。LM-PESIの値が低いのは、成型時の粘度がやや高いために樹脂の融着が十分でないことが考えられる(6)。

表 CFRTPの機械的特性

	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	シャルピー衝撃値 (kJ/m <sup>2</sup> )
PEI	1,323	96	128
L-PESI	1,221	92	118
LM-PESI	942	88	136
EPOXY	1,232	98	88

これに対し弾性率はエポキシ樹脂と同じかやや低い値を示しており、熱可塑性樹脂はエポキシに比べ柔らかいことによると考えられる。これらのことより、樹脂が幾分柔らかい方が応力集中しにくく、応力分散するために高い強度を示すと考えられる。また、シャルピー衝撃試験機の結果では、エポキシ樹脂に対し熱可塑性樹脂は大きい値を示しており、樹脂部の亀裂の伝播のしにくさによるエネルギー吸収が大きいものと考えられる。

### 3.4 CFRTPの高温物性

温度とCFRTPの曲げ強度との関係を図4に示す。破壊様式はいずれの樹脂も常温では引っ張り側の破壊であり、高温では圧縮側の座屈破壊による破壊になっている。これらのCFRTPはガラス転移点の10℃程度低温から急激な強度低下をしており、200℃での強度保持率を比較するとL-PESIが74%、LM-PESIが64%であるのに対して、PEIでは55%の保持になっておりPESI系の耐熱性が高いことが分かる。また曲げ弾性率についてはガラス転移点付近から急激に低下しており(図4)、CFRTPの力学的特性と温度との関係はマトリックス樹脂の熱特性に大きく左右されることが分かる。

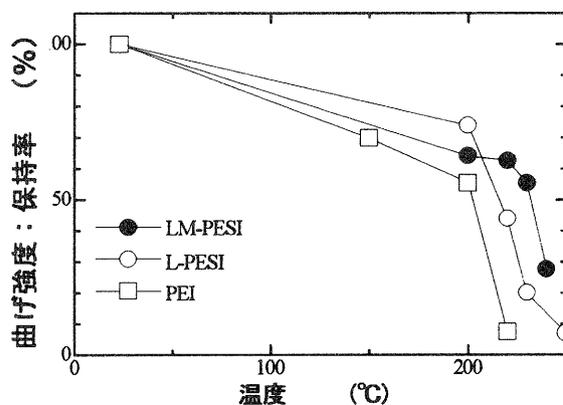


図4 曲げ強度の温度上昇による変化 (保持率：23℃を100とする)

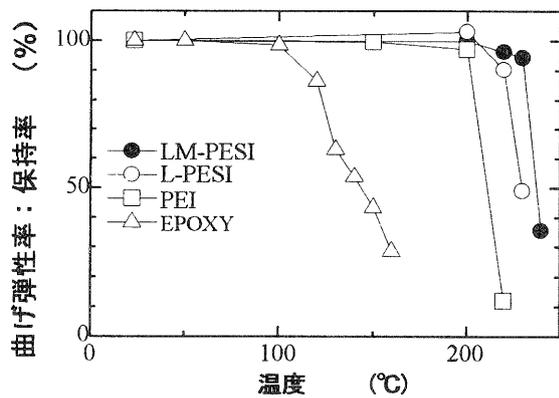


図5 曲げ弾性率の温度上昇による変化

(保持率：23°Cを100とする)

#### まとめ

この研究では分子量の異なる樹脂を用いて、熱可塑性ポリイミド系樹脂をマトリックスとするCFRTPの成形性の改良を行った。これにより作成されたCFRTPは高い耐熱性を示し、一般のエポキシ樹脂マトリックスCFRTPに比べ力学的性質、耐熱性とも優れていることが分かった。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導いただいた木村良晴研究参与（京都工芸繊維大学教授）に深く感謝いたします。また、試料を提供していただいた新日本理化学（株）に感謝します。

#### 〔参考文献〕

- (1) 南雲 隆、坂井英男：“耐熱高靱性熱可塑性複合材料の開発”、日本複合材料学会誌、10(12)、5(1989)
- (3) 升谷 正宏：“熱可塑性プラスチックをマトリックスとする高性能複合材料について”、日本複合材料学会誌、7(11)、1(1985)
- (3) D. R. Carlile and D. C. Leach, “Damage and notch sensitivity of graphite/PEEK composite”, 15th Nat. SAMPE Tech. Conf., 82, (1983)
- (4) M. Ohta, et. al., “Improved melt flow and physical properties of Mitsui Toatsu’s LARC-TPI #1500 series polyimide”, Int. SAMPE Sym., 1030, (1990)
- (5) A. Yamaguchi and M. Ohta, “LARC-TPI and new thermoplastic polyimides”, SAMPE J., 28, (1987)

- (6) 中尾富士夫、久米祥一、浅井肇：“短炭素繊維強化ポリカーボネート複合材料の機械強度に与えるポリカーボネート分子量の影響”、日本複合材料学会誌、252(18)、6(1992)

# 県産原料によるセラミックスの開発研究（第1報）

## 資源調査とその特性

横井川 正美\*

Masami Yokoigawa

**要旨** 資源の有効利用は環境保全とも深く関わり、一兆円の市場規模といわれるエコビジネスに結びついていくものである。県内にも多数の未利用資源や有効利用が叫ばれる資源があるが、ここでは蒲生、甲賀地区で多量に産出する「ズリンコ」と呼ばれる粘土に注目し、その分布や特性について調査試験をしたので報告する。

### 1 まえがき

近年、地球環境保全が全世界的なテーマであり、高まる生活者の環境意識を追い風に企業、行政、生活者が一体になった環境対応型社会システムづくりが不可避な段階になっている。滋賀県においては21世紀に向けての大プロジェクトである第二名神や琵琶湖空港の建設が予定されているが、これらの建設にも環境への配慮は不可欠であり、ここにも中小企業における新しい産業づくりとしてのビジネスの芽がある。

筆者はこの建設予定地付近の地質には以前から興味をもっておいた。すなわち、これらの地域は古琵琶湖層群と呼ばれる土石が堆積しており、特にそのうちの甲賀累層（佐山累層）は非常に厚く均質な粘土層であるからである。地元では「青ヌリ」とか「ズニン」とか「カラスミ」と言うらしい。本稿では「ズリンコ」で統一する。なお、この粘土は現地では客土として水田にいたり、子供の彫刻の素材として利用されているに過ぎない。

そこで、平成6年度からこの資源の有効な利用方法を見いだすための調査と基礎的な試験を始めた。方法としては従来からの地質学的調査でなく、窯業的な視点からのアプローチである。

### 2 調査地域

滋賀県は琵琶湖を中心とした盆地であり、おもに古生代の地層と中生代末に貫入した花崗岩、およびその時期に噴出した流紋岩類で構成されているが、県南東部には古い琵琶湖に堆積した古琵琶湖層群が広がっている。（図1）

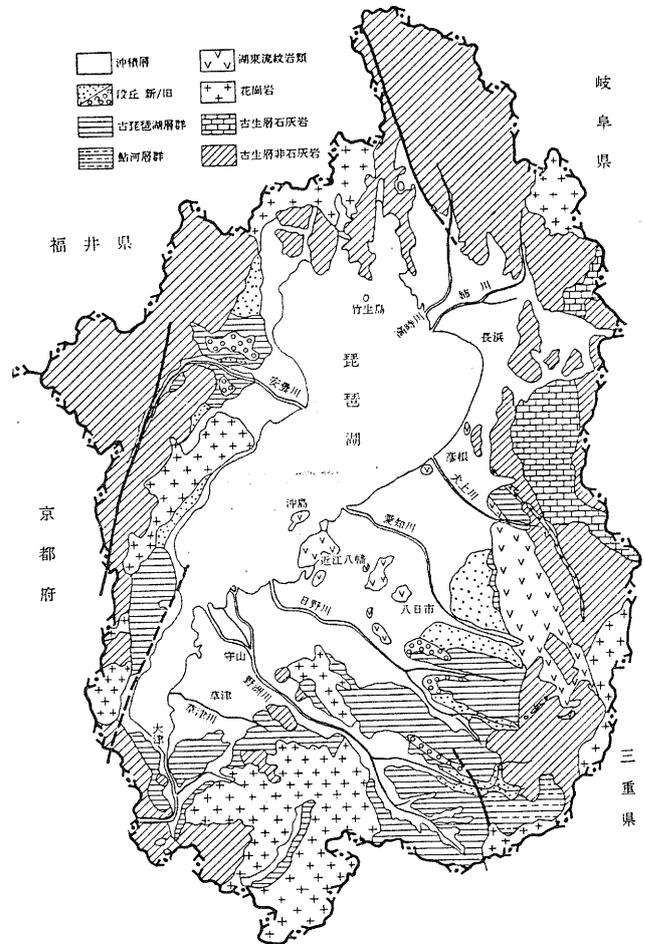


図1. 滋賀県の地質図<sup>(1)</sup>

調査地域は蒲生郡、甲賀郡を中心に11町（一部三重県）にわたり、露頭は30数カ所発見した。その中で各種の試験を行うことにした地点を図2に示す。X線回折については地点間隔を開けて6点、熱分析は◎の小佐治のみ、化学分析については12地点の13試料について行うことにした。

\* 技術第二科工業材料係

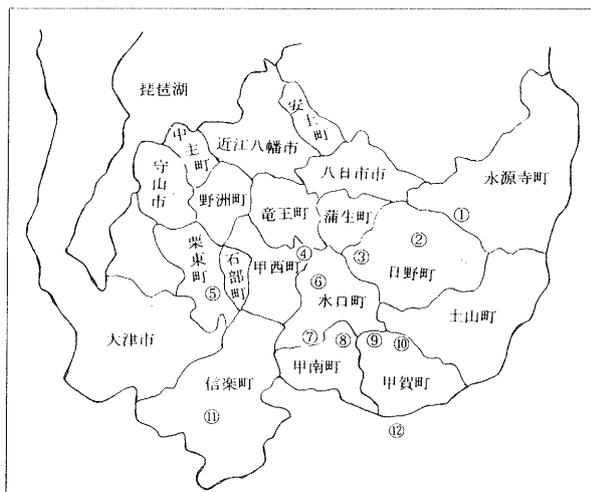


図2. 採取場所の位置

### 3 実験方法

#### 3.1 X線回折

採取試料を風乾したあと、メノウ乳鉢で細磨し、理学電機製X線回折装置 RAD-RB（モノクロメータ付）を用いて粉末法により測定した。管球はCuで40kV50mAの電圧電流で3～50°の範囲を4°/minでスキャンさせた。

#### 3.2 熱分析

理学電機製熱分析装置 TAS-100を用いて示差熱と熱天秤を同時に測定した。試料量は約30mgとし、10℃/minで昇温させた。

#### 3.3 化学分析

強熱減量はJIS-Z-8850の耐火粘土の分析方法に基づいて求めた。他の成分については、理学電機工業製蛍光X線分析装置3270を用い、ガラスビード法で求めた。

なお、標準試料としてはセラミックス協会や地質調査所のものを用いた。

#### 3.4 ノルム計算

化学分析値からおおよその鉱物組成を求めた。

長石量は $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $CaO$ をそれぞれ16.92、11.82、20.16で割った値の合計である。また、粘土量は $Al_2O_3$ から長石量の計算で使われた分を引き、39.49で割って求めた。珪石量については $SiO_2$ から長石と粘土の分を引いた値である。なお、この場合、X線回折で検出する雲母やモンモリロナイトは考慮しない。

### 4 結果および考察

X線回折を行った6試料の採取地点の状況は以下のとおりである。

まず、信楽町小川の試料であるが、これは実土（み

づち）と称され、信楽焼の原料として使用されているものである。栗東町御園の採取場所は種々の層が薄く重なっており、試料はそのうちでも下部の灰色粘土質の部分である。永源寺町甲津畑の採取地点はきれいな層状の地層ではなく、露頭も小さい。ここも灰色の粘土質の部分采取了。小佐治の採取地点は典型的な「ズリンコ」であり、層も均質で厚い。今から250～300万年前には現在の琵琶湖はなく、日野町から三重県阿山郡にかけて甲賀湖（佐山湖）が広がっており、この付近はその中心であったらしい。この地点の写真は図3に示すがその割れかたは特徴的である。

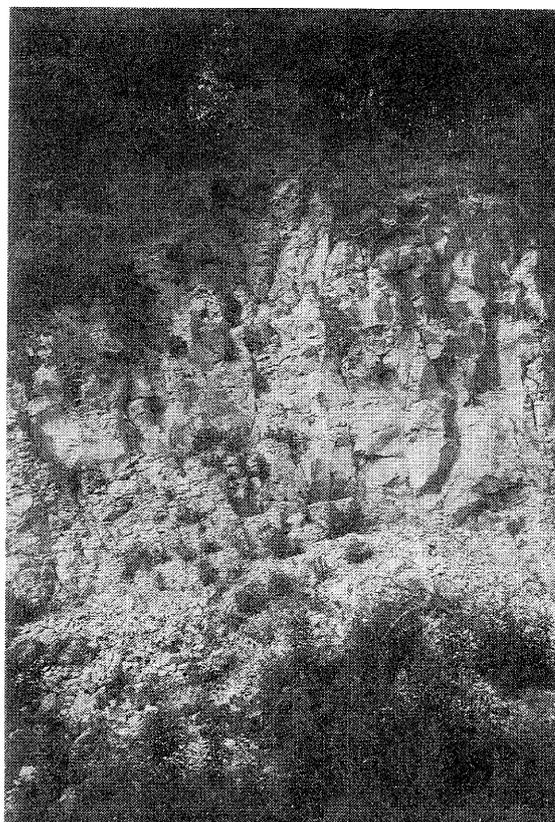


図3. 甲賀町小佐治の露頭

三重県阿山郡伊賀町柘植は図2のように甲賀町に隣接しており、小佐治と同様であった。甲西町下田の地点は砂層と粘土層の互層であり、全体に堆積物が白っぽい。甲賀累層の上部にあり、鮮新世末（約200万年前）に堆積した蒲生累層と思われる。

図4のX線回折図を比べると前の3試料は後の3試料に比べて石英や長石のピークが高いことがわかる。これはこれらの粘土分が少ないことを意味する。また、小川のもは雲母が多いがわかる。小佐治と柘植については外観同じくに回折パターンも似ている。下田はモンモリロナイトを含み、全体に珪長石が少ない。

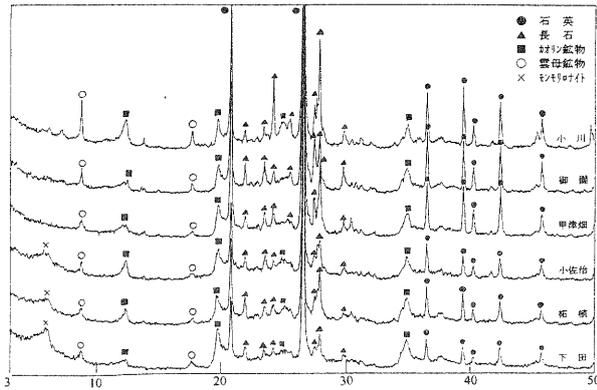


図4. X線回折図

次は示差熱天秤の測定結果である。試料は典型的なズリンコである小佐治のもののみとした。その結果、100℃以下で付着水による吸熱ピーク、300℃前後には試料中の有機物の燃焼と思われる発熱ピーク、500℃手前ではカオリン鉱物の脱水の吸熱ピークが現れた。また、石英の転移の吸熱ピークもわずかに現れている。

一般にカオリンや水簸粘土では1000℃手前でシャープな発熱がみられるが、この試料はカオリン鉱物の結晶化が不十分あるいは含有量の少なさのため明確なピークが現れていない。

採取試料の化学分析の結果を表1に示す。

表1. 採取試料の化学分析値

位置	地名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.loss
①	甲津畑	70.2	16.7	2.27	0.80	0.22	0.54	2.56	1.00	4.92
②A	鳥居平上	62.2	17.2	6.80	0.72	0.79	1.33	2.55	1.17	6.76
②B	鳥居平下	64.6	16.9	5.87	0.69	0.66	0.99	2.50	1.23	6.11
③	中山	61.7	18.3	6.76	0.72	0.70	1.36	2.55	1.04	6.57
④	下田	58.8	21.6	6.20	0.75	0.11	1.22	2.91	0.59	7.53
⑤	御園	69.0	17.0	2.85	0.71	0.27	0.82	3.00	0.78	4.96
⑥	伴中山	63.2	18.7	5.40	0.77	0.39	1.23	2.86	1.01	6.06
⑦	山上	61.1	18.7	6.31	0.83	0.55	1.69	2.96	1.08	6.25
⑧	深川	62.9	18.4	4.98	0.85	0.42	1.49	3.13	1.14	6.09
⑨	小佐治	65.2	16.3	5.99	0.75	0.65	1.11	2.38	0.84	6.32
⑩	岩室	61.8	18.3	6.05	0.81	0.72	1.61	3.00	1.26	6.01
⑪	小川	67.4	18.2	3.06	0.54	0.23	0.87	2.89	0.97	5.16
⑫	柘植	62.5	17.7	6.59	0.80	0.38	1.47	2.78	1.13	5.89

\*外観からズリンコに分類できるもの

\*印のズリンコの化学分析値を見ると鉄分が5~7%程度含まれていることがわかる。一般の粘土が1~3%であるのと比較すると格段に高いことがわかる。このことが原料としてあまり利用されない原因でもある。

また、マグネシアが1.0~1.7%と少し高い。これは陶磁器原料として優れたものは母岩が花崗岩であるのに対し、この粘土の母岩が塩基性の岩石に起因するためであろう。

また、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fluxの3成分系で評価すれば、発泡に適した融液を生成する組成範囲にズリンコはいずれも入る。(昇温速度による)

組成的に比較的狭い範囲に収まるのは、甲賀湖(佐山湖)が非常に安定した湖であり、これらの粘土はその深くで堆積したためと思われる。

化学分析値から求めた鉱物組成は図5に示す。

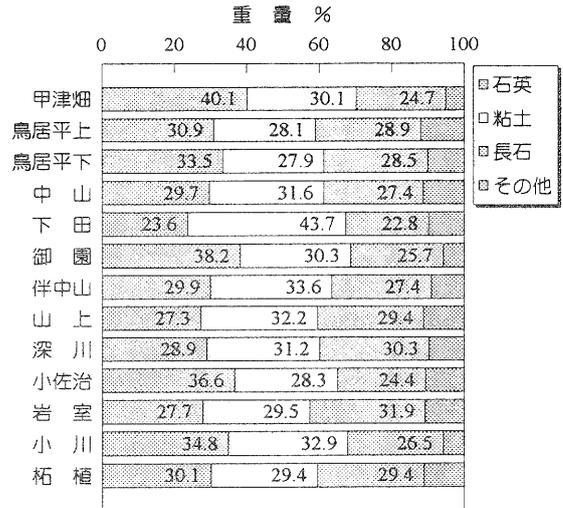


図5. 採取試料の鉱物組成

鉱物の割合はほぼ石英30:粘土30:長石30である。焼成すれば、1200~1250℃でせつ器と組成と思われる。利用する立場から言えば、少々品位が悪くても安定しているほうが使いやすく、この点がズリンコの優位性である。

#### 4 まとめ

今回、ズリンコについて調査した結果、その分布域は北は日野町から南は三重県までと広く、組成的にも安定していることがわかった。また、層も厚いため、重機による露天掘りも可能であり、建材やタイルなどでの大量消費にも適しているものと思われる。今後は焼成試験や他原料との複合化について検討する予定である。

#### 文献

- 1) 滋賀県高等学校理科教育研究会地学部会, "滋賀県地学のガイド", コロナ社(1980)
- 2) "アーバンクボタ", No. 29 MARCH(1990)
- 3) 琵琶湖自然史研究会, "琵琶湖の自然史", 八坂書房(1994)

# 調查報告

# 立地特性別に見た本県加工組立型製造業の概要

児島 聖治\*  
Seiji Kojima

**要 旨** 本県の産業発展において主要な役割を果たし、今後も重要な役割を担うことが期待される加工組立型製造業、とりわけ、本県の立地条件を求めて県外から進出してきた多数の企業（以下、「県外進出企業」と呼ぶこととする）の果たした役割は大きい。一方、県内でも多くの加工組立型製造企業（以下、「県内創造企業」と呼ぶこととする）が生まれ育ってきている。

そこで、本報告では本県の加工組立型製造業を立地特性別に把握し、それぞれの特徴を明らかとし、立地特性に応じた支援のあり方を検討する際のヒントを提供しようとするものである。

## 1 まえがき

本調査報告は、平成6年に実施された「滋賀県中小企業新分野進出等円滑化実態調査に係るアンケート調査」結果を用いて行った。

そのうち、加工組立型製造業（一般機械器具製造業、電気機械器具製造業、精密機械器具製造業）に属する事業所データを用いた（データの構成は下記の通り）。

データの構成

	県内創造企業				県外進出企業				計	合計
	一般機械	電気機械	精密機械	計	一般機械	電気機械	精密機械	計		
1～19人		6	3	9	5	10	2	17	26	
20～29人			3	3	4	5	1	10	13	
30～49人	4	3	2	9	4	5	1	10	19	
50～99人	3	4	2	9	1	5		6	15	
100～299人	4	4	5	13	1	3	1	5	18	
300人～				0	1			1	1	
計	11	17	15	43	16	28	5	49	92	

以下、本県の加工組立型製造業について、立地特性別、従業者規模別に①営業利益の推移、②立地特性別に見た特徴、について述べてみたい。なお、補足として営業利益の増減による特徴を見た資料を付けた。

## 2 営業利益の推移に見る加工組立型製造業の近況

### 2.1 営業利益の推移

3期前と直前の決算を比較した場合、営業利益の推移の状況は図1の通りである。営業利益が増加している企業は少なく、逆に減少幅の大きい事業所が

多くなっており、30%以上減少している事業所が一番多く、全体の35.2%を占めている（図2）。5%以上減少している事業所が全体の62.5%を占めている。

営業利益の推移：3期前と直前決算との比較

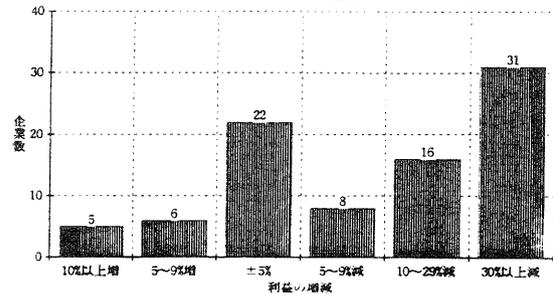


図1

営業利益の推移：3期前と直前決算との比較

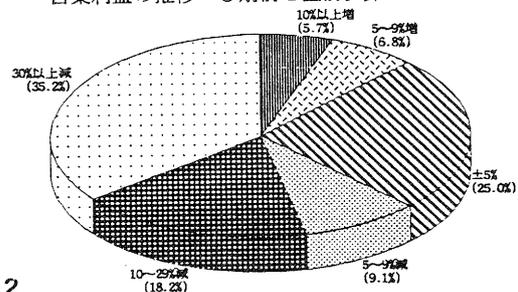


図2

### 2.2 立地特性別に見た営業利益の推移

立地特性別に見た場合、営業利益の推移の状況は図3の通りで、その比率は図4、5の通りである。

県内創造企業は、県外進出企業に比べ営業利益が5%以上増加した比率は低く（10.7%）、逆に30%以上減少した比率は非常に高い（42.5%）。

\* 滋賀県土木部下水道計画課  
（前 工業技術センター企画管理課）

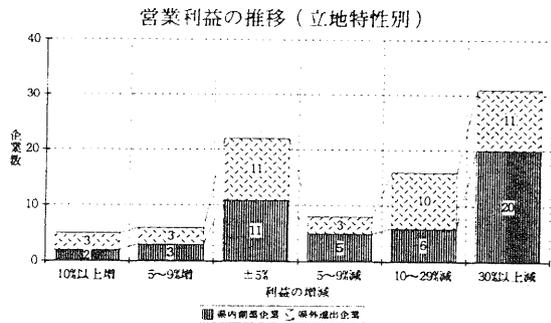


図3

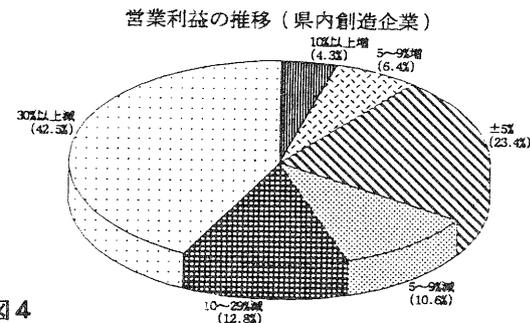


図4

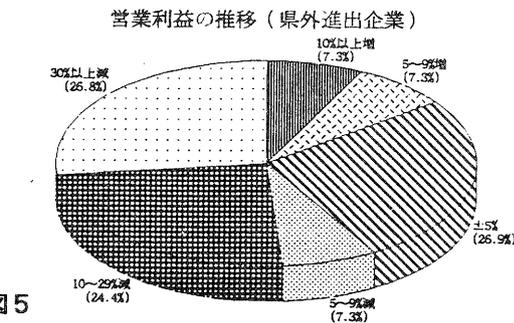


図5

### 2.3 県内創造企業の規模別に見た営業利益の推移

県内創造企業について、営業利益の推移を規模別に見た場合（図6）、営業利益の増加においては規模とはあまり関係がないようである。

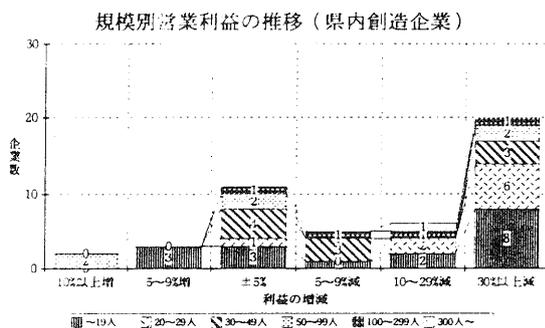


図6

一方、営業利益の減少においては、減少の幅が大きくなるほど、小規模企業が多くなっている。

### 2.4 県外進出企業の規模別に見た営業利益の推移

県外進出企業について、営業利益の推移を規模別に見た場合（図7）、営業利益の増減と規模とは関係がないようである。ただし、30%以上の減少においては小規模企業が多い。

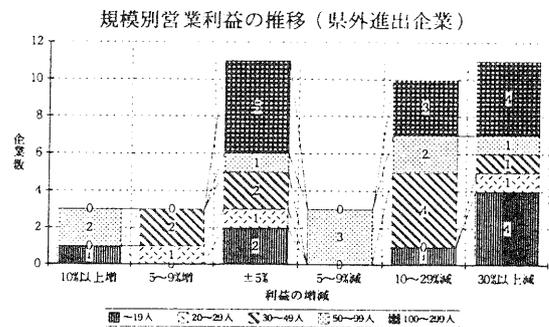


図7

### 3 立地特性別に見た特徴

#### 3.1 生産特性

生産特性について立地特性別に見ると図8の通りで、その比率は図9、10の通りである。

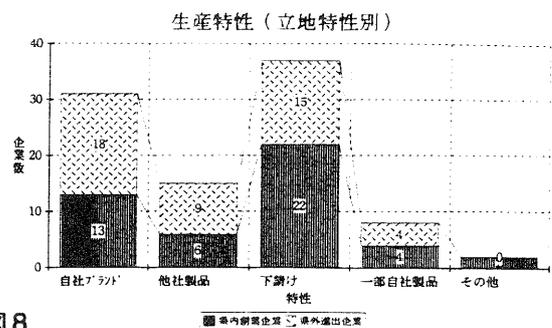


図8

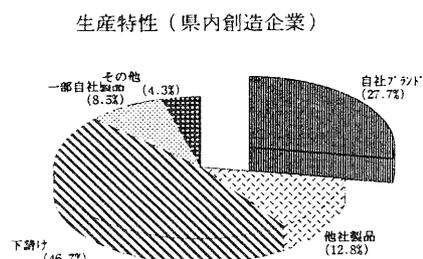


図9

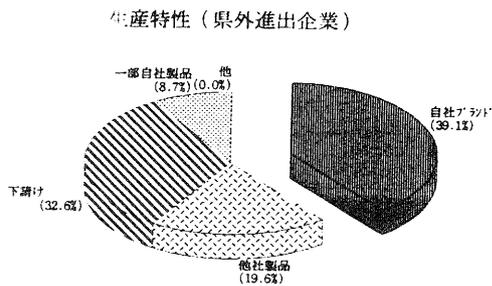


図10

県内創造企業は、自社ブランド製品の生産が中心と答えた企業は27.7%に留まり、下請・賃加工中心と答えた企業が46.7%と過半数近くを占めている。

一方、県外進出企業は、自社ブランド製品の生産が中心と答えた企業が39.1%も占め、下請・賃加工中心と答えた企業は32.6%となっている。

それぞれを規模別に見ると図11、12の通りである。

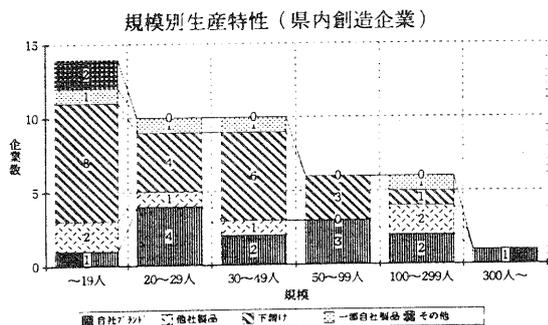


図11

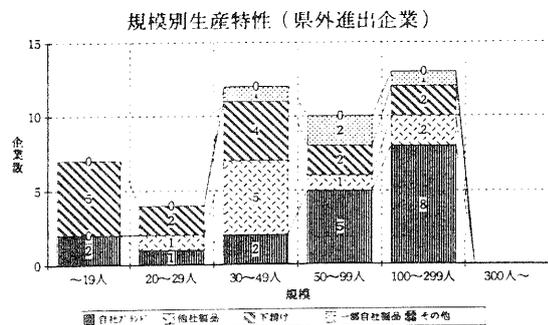


図12

県内創造企業では、自社ブランド製品の生産が中心と答えた企業は、規模に関係なく分布しているようである。また、下請・賃加工が中心と答えた企業は小規模ほど多い。

一方、県外進出企業では、自社ブランド製品の生産が中心と答えた企業は大規模ほど多い。また、下請・賃加工が中心と答えた企業は小規模ほど多いようである。

### 3.3 製品・技術開発体制

製品・技術開発体制について立地特性別に見ると図13の通りで、その比率は図14、15の通りである。

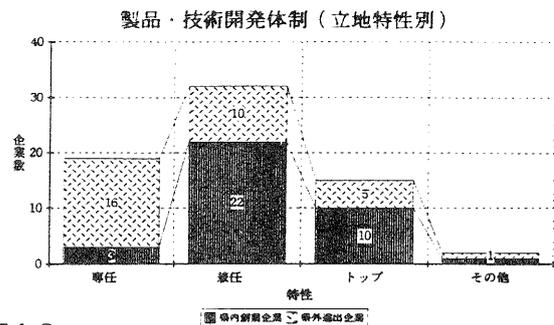


図13

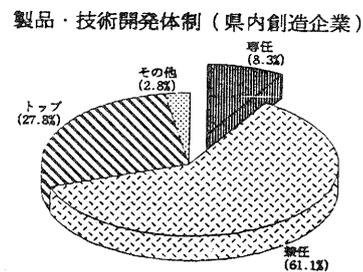


図14

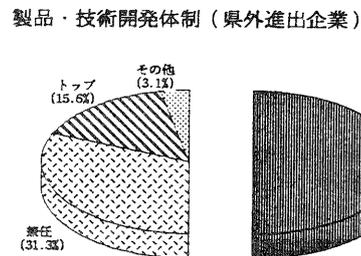


図15

県内創造企業は、専任の担当ありと答えた企業は8.3%に留まり、兼任で担当と答えた企業が61.1%も占めている。

一方、県外進出企業は、専任の担当ありと答えた企業は50.0%も占め、兼任で担当と答えた企業が31.3%となっている。

それぞれを規模別に見ると図16、17の通りである。

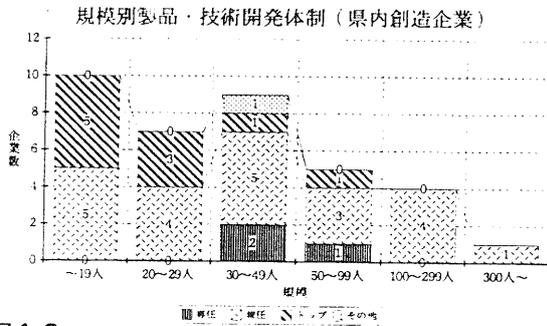


図16

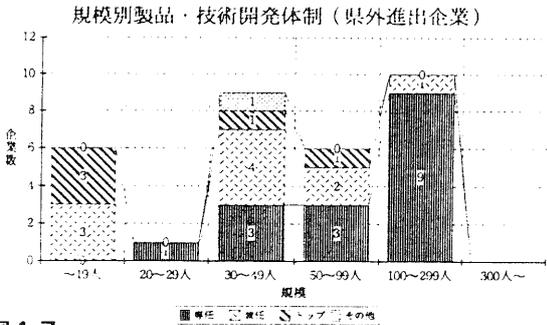


図17

県内創造企業では、専任の担当ありと答えた企業はわずかに中規模に分布しているのみで、兼任で担当と答えた企業は規模に関係なく分布している。また、経営トップ層が担当と答えた企業が小規模企業に多いようである。

一方、県外進出企業では、専任の担当ありと答えた企業は大規模企業ほど多く、兼任で担当と答えた企業は中・小規模に多く分布している。

### 3.4 製品・技術開発での障害

製品・技術開発での障害について立地特性別に見ると図18の通りである。

県内創造企業・県外進出企業とも、技術人材の不足と答えた企業が多い。

それぞれを規模別に見ると図19、20の通りで、双方とも規模に関係なく多くの企業が技術人材の不足と答えている。

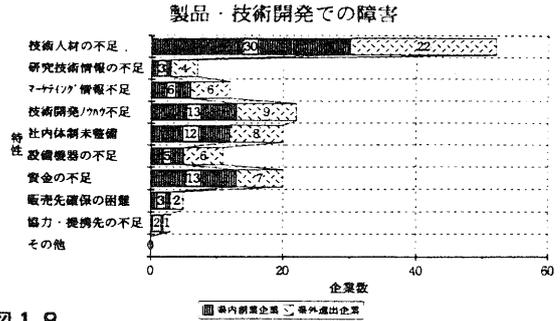


図18

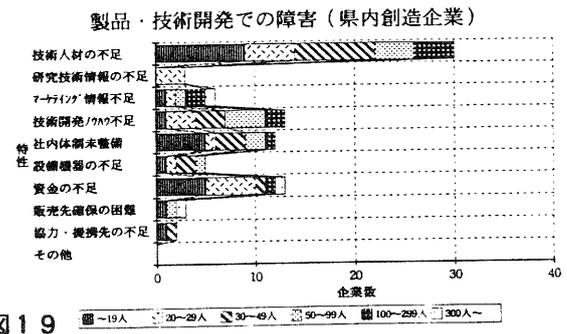


図19

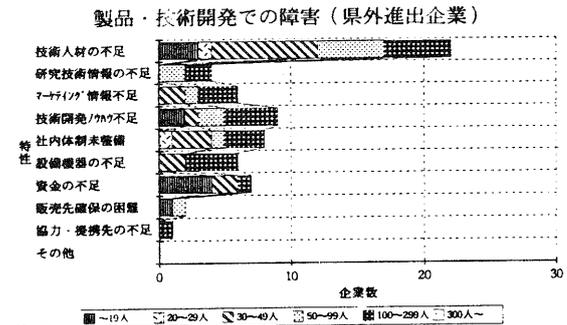


図20

県内創造企業では、資金の不足と答えた企業が小規模に多い。また、技術開発ノウハウの不足と答えた企業が中規模に多い。

一方、県外進出企業では、資金の不足と答えた企業が小規模に多い。研究技術情報の不足、マーケティング情報の不足、技術開発ノウハウの不足、設備機器の不足、社内体制の未整備と答えた企業が大規模に多い。

### 3.5 製品・技術開発での障害段階

製品・技術開発での障害段階について立地特性別に見ると図21の通りである。

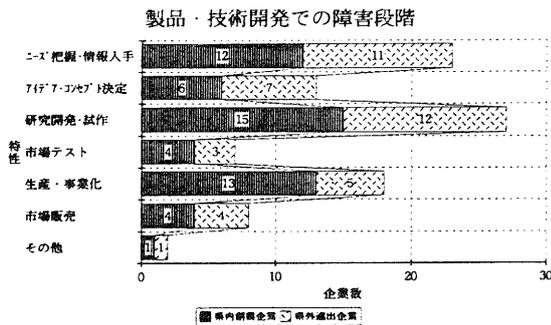


図 2 1

県内創造企業・県外進出企業とも、ニーズの把握・情報入手の段階、研究開発・試作の段階と答えた企業が多い。県内創造企業では、生産・事業化の段階と答えた企業も多い。

それぞれを規模別に見ると図 2 2、2 3 の通りである。

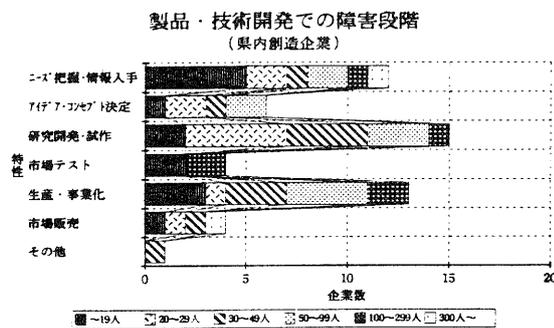


図 2 2

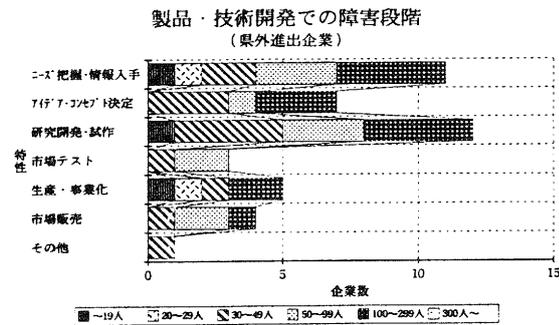


図 2 3

県内創造企業では、ニーズの把握・情報入手の段階、研究開発・試作の段階、生産・事業化の段階と答えた企業は規模に関係なく多い。

一方、県外進出企業では、ニーズの把握・情報入手の段階、研究開発・試作の段階、アイデア・コンセプト決定の段階と答えた企業は規模に関係なく多い。

### 3. 6 製品・技術開発での有効な方法

製品・技術開発での有効な方法について立地特性別に見ると図 2 4 の通りである。

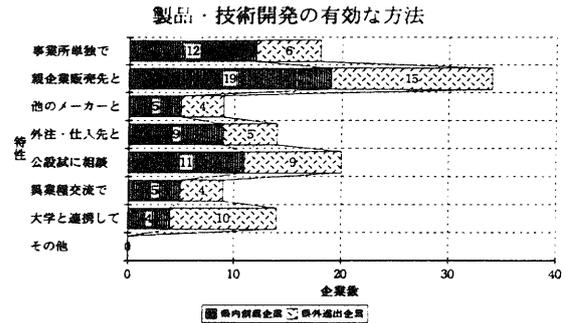


図 2 4

県内創造企業・県外進出企業とも、本社や親企業・販売先と共同で行う、公設試等の相談・指導を通じて行うと答えた企業多い。県内創造企業では、事業所内で単独で行うという企業も多い。県外進出企業では、大学との共同・連携で行うと答えた企業も多い。

それぞれを規模別に見ると図 2 5、2 6 の通りである。

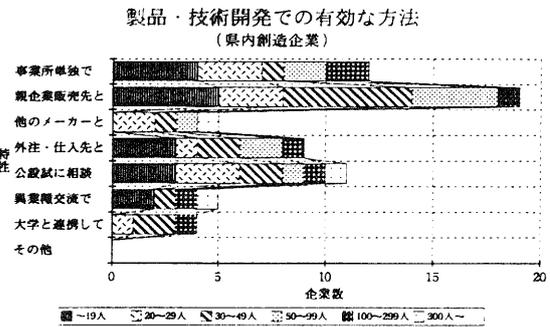


図 2 5

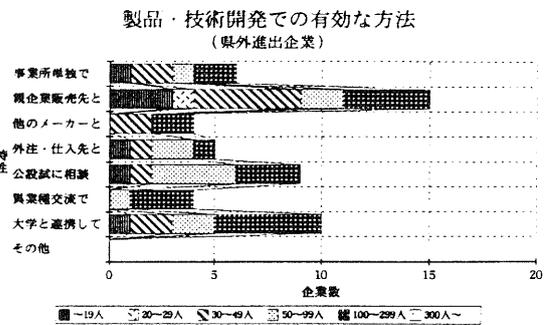


図 2 6

県内創造企業では、ニーズの把握・情報入手の段階、研究開発・試作の段階、生産・事業化の段階と答えた企業は規模に関係なく多い。

一方、県外進出企業では、ニーズの把握・情報入手の段階、研究開発・試作の段階、アイデア・コンセプト決定の段階と答えた企業は規模に関係なく多い。

### 3.7 リストラにおける行政に期待する支援策

リストラにおける行政に期待する支援策について立地特性別に見ると図27の通りである。

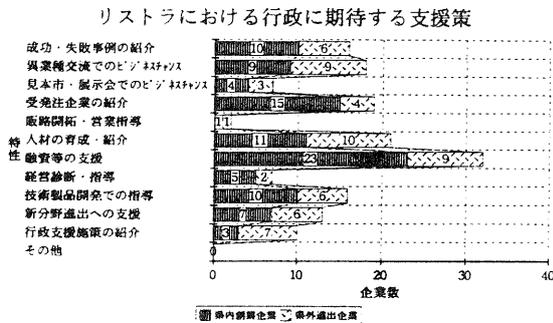


図27

融資等金融面での支援と答えた企業は双方とも多く、特に県内創造企業が多い。

県内創造企業については、受発注企業の紹介と答えた企業が多い。

県外進出企業については、必要となる人材の研修・教育・紹介、異業種交流による情報交換・ビジネスチャンスづくりと答えた企業が多い。

それぞれを規模別に見ると図28、29の通りである。

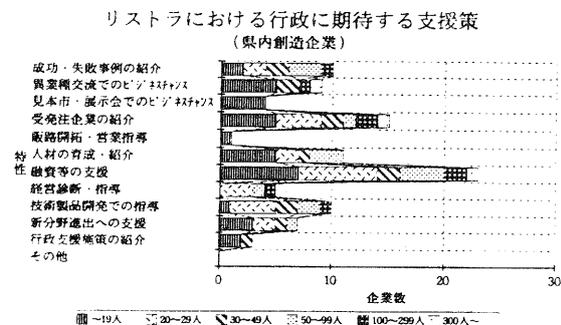


図28

リストラにおける行政に期待する支援策 (県外進出企業)

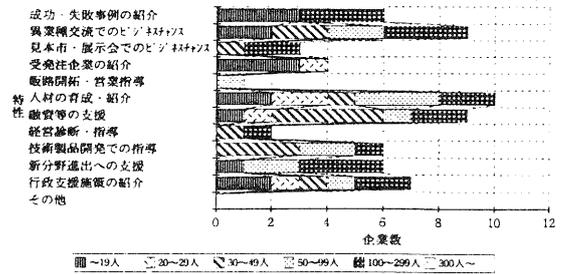


図29

県内創造企業では、融資等金融面での支援、受発注企業の紹介と答えた企業は規模に関係なく多い。

一方、県外進出企業では、必要となる人材の研修・教育・紹介、異業種交流による情報交換・ビジネスチャンスづくり、融資等金融面での支援と答えた企業は規模に関係なく多いようである。

## 4 むすび

以上、本県の加工組立型製造業について、立地特性別、従業員規模別に①営業利益の推移、②立地特性別に見た特徴、について見てきた。

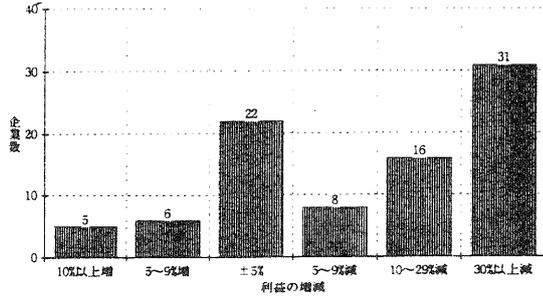
本報告により、県内創造企業と県外進出企業の間にはその立地特性の違いにより、大きく異なった特徴があることが幾つか明かとなった。また、立地特性が異なるにもかかわらず共通点があることも明かとなった。

今後、加工組立型製造企業の支援策を検討する際には、立地特性による違いや共通点についても留意する必要がある。

(なお、補足として、営業利益の増減による特徴を見た資料を付けてある。)

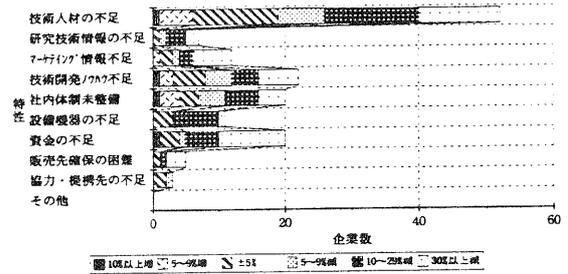
補足 営業利益の増減による特徴

営業利益の推移：3期前と直前決算との比較



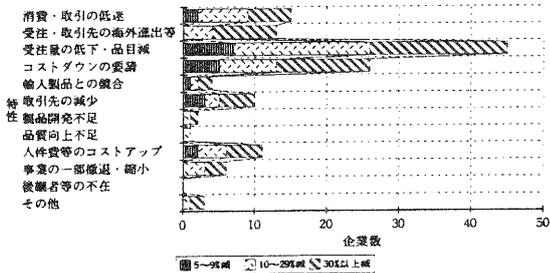
製品・技術開発での障害

(営業利益の増減別)



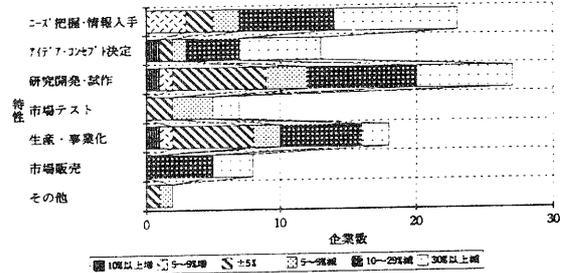
営業利益が減少した主な理由

(利益の減少程度別)

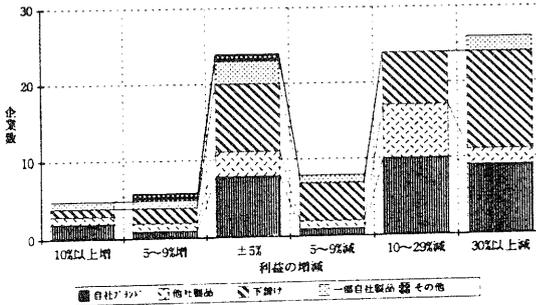


製品・技術開発での障害段階

(営業利益の増減別)

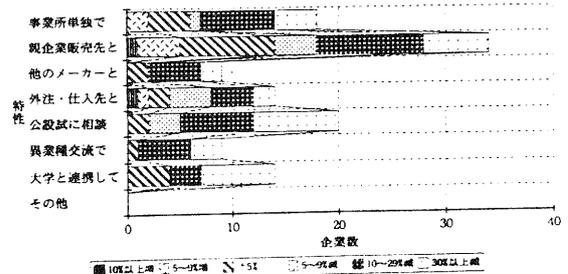


生産特性 (営業利益の増減別)

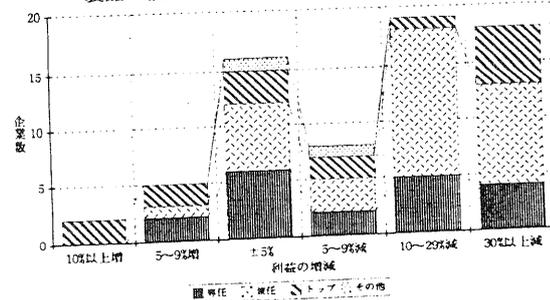


製品・技術開発の有効な方法

(営業利益の増減別)

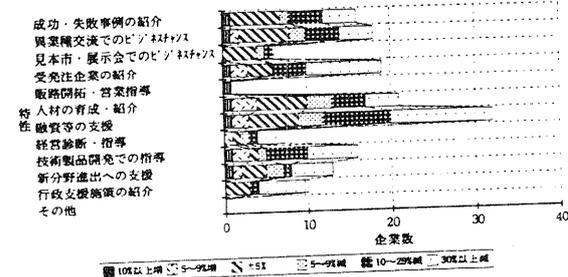


製品・技術開発体制 (営業利益の増減別)



リストラにおける行政に期待する支援策

(営業利益の増減別)



# 工業技術センター研究報告

第 9 号

平成7年11月 印刷発行

発行 滋賀県工業技術センター  
滋賀県栗太郡栗東町上砥山232  
TEL (0775) 5 8 - 1 5 0 0

印刷 有 ひ が し 印 刷  
滋賀県蒲生郡安土町下豊浦2700  
TEL (0748) 4 6 - 2 1 0 8