

# 機能性薄膜の製膜と評価技術に関する研究

撥水を示す表面の平滑性と汚れ落ち評価法 第3報

桑田 和文

本研究は、汚れがつきにくく洗浄が容易な陶磁器の製造技術の開発を目的に行っている。本年度は、撥水についての技術情報の収集を行うとともに撥水状態の洗浄においてより効果的な表面形状の検討も行った。その結果、撥水状態の洗浄において効率的な表面形状が把握できた。このことにより陶磁器の表面を効率よく汚れにくく洗浄を容易にするための知見・指針が得られ陶磁器の表面を汚れにくく洗浄を容易にする製造技術開発への可能性が見出せた。

## 1. はじめに

当センターでは、従来の陶磁器の表面を撥水の性質に変え、洗浄性が向上する付加価値を与えることで“売れる商品づくり”を継続的に支援してきている。平成14年には撥水技術をさらに広く発展させるためアルミナを主成分とするセラミックス膜で陶磁器表面に撥水性を付与する技術<sup>1)</sup>を開発した。

しかしながら、最近、親水性の物質によるナノニードルやナノピン構造が提唱されるようになってきたが、そのメカニズムについては不明である。そこで、実際に撥水現象を示すサンプル表面を0.01～0.1mmのオーダーでデジタルHDマイクロスコープによりコーティング処理後のサンプル表面と通常の陶磁器表面との差異の有無を観察した。

家庭用食器洗浄乾燥機の性能試験は業界自主基準の規格等<sup>2),3)</sup>が存在するが、食器の洗浄評価法には現在JISのような公な規格が存在しない。それらの規格では、洗浄率は、“全食器点数”に占める“再度洗浄しなくても使用できる程度の食器点数”の割合と定義されている。

しかしながら、再洗浄の必要の有無は、目視による観察で人の判断としている。そのため、人が異なれば異なった結果が得られデータのばらつきの原因になる可能性がある。また、「再洗浄を必要とする」汚れの残っている面積が何%を占めているのかの数値が得られないため定量的なデータとできず客観的な比較が難しい。そこで、定量的なデータとするため画像解析の手法を取り入れた評価法を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 コーティング処理前後の表面形状

本焼成品とそれにコーティング処理<sup>1)</sup>し1300RFで再焼成したものの表面状態をデジタルHDマイクロスコープ(キーエンス製VH-7000型)により観察を行った。本実験で用いた本焼製品の形状は、碗を採用した。これは、通常市販されている碗と同様に中性洗剤を用い洗浄しすぎを行い表面を清浄な状態にすると表面に水の膜を形成するものである。一方、それにコーティング処理したものを1300RFで再焼成したものは、表面が撥水の性質を持つため水滴を形成するものである。

### 2.2 食器の洗浄評価法

食器の汚れには、さまざまなものがあるがここでは、その中からご飯粒のでんぷん汚れに注目して洗浄評価法を検討することにした。

テストピースには、素地に天草撰中陶土を使用し珪灰石釉を施したタイル(65×65×5mm)を採用した。汚れ物質としては、原材料にうるち米(福島県)オリゴ糖、PH調整剤を使用しているご飯(イオン株式会社製包装米飯(白米))を用いた。ご飯粒汚れの付着は以下の手順に従った。ご飯のパッケージに指示してある調理法に従い調理したものをしゃもじでタイル上に1cmの厚さで広げ取り50gのおもりを上から載せ1時間経過後、おもりを取り外した。なお、このときおもりに付着しているご飯粒はいっしょに取り除いた。さらに、8時間経過後家庭用食器洗い乾燥機で洗浄し対象サンプルを得た。

洗浄は家庭用食器洗い乾燥機（東陶機器株式会社製 EUD350 型）を用いて洗剤なし 8 分のエコモードで中央にサンプルを立てかけて行った。洗浄後、ヨードでんぷん反応による染色（試薬：明治製菓製ポビドンヨード 5 倍希釈液）を行い乾燥後、スキャナによる読み取り、2 値化、汚れ形状認識、汚れが占める面積算出、汚れが占める面積率算出、洗浄率算出という順に処理を行った。

ここでの洗浄率は、

$$\text{洗浄率 (\%)} = 100 - \text{汚れが占める面積率}$$

とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 コーティング処理前後の表面形状

図 1 は、本焼成品のデジタルHDマイクロスコープによる表面写真である。また、図 2 は、それにコーティング処理<sup>1)</sup>し 1300 RFで再焼成したものの表面写真である。なお、図右隅の黒い線の長さは縦横それぞれ 1mm である。図 1 には、焼成過程で釉薬中に生じた気泡が表面に移動して 0.05mm 程度の大きさのクレーター状の凹部が均一に分布している。この凹部が外向きにオープンであることは倍率を 10 倍に上げて凹部が観察されることと水性ペンでなぞると凹部にインクが溜まり濃く見えることから確かめられた。

一方、図 2 では、それが消失し平滑な表面を形成している。製品にアルミナゾルを主成分とするゾルを塗布し 1300 で焼成することで 0.05mm 程度のクレーター状の凹部が消失していることが分かる。前報で行った実験では、佐賀県内で使用されている代表的な組成を持つ釉薬は、本来の焼成温度では、いずれも凹部を形成している。これは、釉薬の組成を変えずに焼成温度を変化させることで得られる表面状態と異なっていることが分かる。

陶磁器の表面には、通常、気泡が釉薬中から出る際に生じた凹部が存在する。このオーダーでは、これらの凹部が消失した平滑な状態が、洗浄効率を向上させる撥水状態をつくりだす表面形状であるということが推測される。

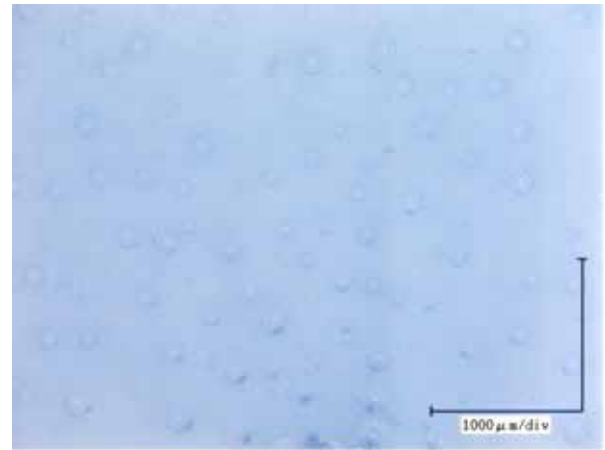


図 1 本焼成品の表面観察写真

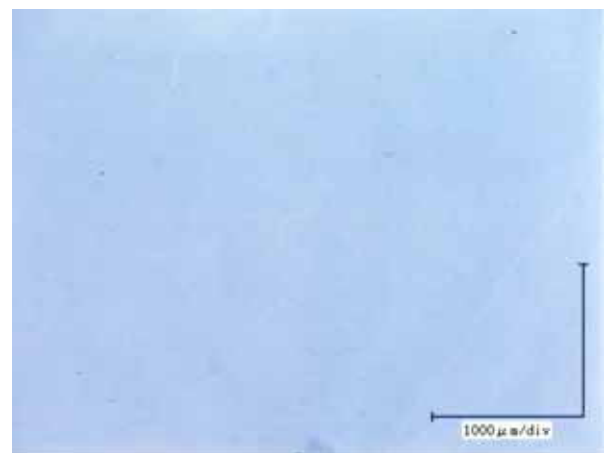


図 2 コーティング処理後の表面

#### 3.2 食器の洗浄評価法

図 3, 図 4 は、それぞれ洗浄前の珪灰石釉のテストピース表面とそれをヨードでんぷん反応により染色した写真である。ごはん粒以外は肉眼では判別不可能であるが染色によりより高感度に検出が可能になることが分かる。



図 3 洗浄前の珪灰石釉表面



図4 洗浄前ヨードでんぷん反応後の表面



図5 洗浄後の珪灰石釉表面

図5は、洗浄後の珪灰石釉のテストピース表面をヨードでんぷん反応により染色した写真である。これより洗浄後であっても肉眼で判別できるごはん粒以外の汚れが付着していることが確認できる。

通常、磁器製の飯碗は内側がご飯と同系色の白の場合が多く誤認を誘発しやすい。また、数十秒という短い時間で目視により判定する事から視力などの身体能力の違いでデータにばらつきが生じやすい。このようなことから、染色後、2.2 の処理を行い洗浄率を得た。

図6は、このときの画像解析ソフトを用いて汚れ形状認識を行った画像である。なお、画像処理には、アメリカ国立衛生研究所で開発されたオープンソースのパブリックドメインのソフトウェアであるImageJ<sup>4) 5)</sup>を用いた。汚れ形状認識と汚れが占める面積算出に要する時間はそれぞれ数秒以内に終了す

る。この方法は、非常に短時間にしかも前述の人の認識による誤差を含めることなく面積ベースでの洗浄率を得ることができる方法である。

この方法により求めた珪灰石釉薬の洗浄率は97.91%、オキシ塩化ジルコニウムからつくられたセラミックス膜上にフッ素樹脂を施したもの<sup>6)</sup>では98.86%であった。これにより、コーティングを施さないものに比べご飯つぶの付着を45%減少させる効果があることが明らかになった。



図6 汚れ落ち認識後の画像解析画面

#### 4. まとめ

親水性の物質を用いて表面を撥水にする技術について最近研究がはじめられてはいるが陶磁器に即取り入れられるような段階ではない。陶磁器は、高温で製造されるため表面での反応は非常に複雑で最終的に目指す一定の表面状態を得ることは非常に難しい。その美観も著しく重要視されるためナノノードルなどの技術を持ち込むのも現段階では困難である。

本年は、実際に撥水現象を示すサンプル表面は0.01~0.1mmのオーダーで平滑になっていることが分かった。

また、食器に付着する汚れは、糖質、たんぱく質、油、茶渋、ご飯粒などさまざまな汚れがありその性質に応じて対応する必要がある。今年は今後取り組んでいくうえで洗浄の客観的評価法が必要であるのでご飯粒を対象にその確立を行った。

今後、得られた知見や手法を使って陶磁器の洗浄性の向上を目的に研究を進めていく予定である。

## 参考文献

- 1) 桑田 和文,佐賀県窯業技術センター平成 14 年度業務報告書,104-106(2003)
- 2) 社団法人 日本電機工業会自主基準「食器洗い乾燥機の性能測定方法」
- 3) 独立行政法人国民生活センター「卓上型食器洗い乾燥機様々な洗浄機構のものを中心に」
- 4) Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2007
- 5) Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J. "Image Processing with ImageJ".Biophotonics International, volume 11, issue 7, pp. 36-42, 2004.
- 6) 白石 敦則,佐賀県窯業技術センター平成 11 年度業務報告書,104-106(1999)