

マルチモーダル人工物メトリクスを実現する新顔料の開発

秋濱 颯太† 藤川 真樹† 七井 靖†

工学院大学† 防衛大学校†

1. はじめに

窯業では、白色顔料は基本的かつ応用範囲の広い顔料であり、以下のように使用される。

- ・陶土（陶磁器に使用される土）と混ぜることで、生地（粘土状の陶土、図1参照）に白色をもたらす。
- ・透明釉薬と混ぜることで、陶磁器の表面に白色のガラス層（図1参照）を形成する（透明釉薬とは、焼成すると無色透明のガラスとなる粉末であり、通常は水に分散させ、これを素焼きされた生地の表面に塗布する。生地は焼成後にガラス層で覆われるため、液体を保持できるようになる）。白色顔料を混合した透明釉薬の場合、ガラス層が白色になる。
- ・色付釉薬（白色以外の顔料が含まれている透明釉薬）と混ぜることで、陶磁器の表面にパステル調のガラス層を形成する。このため、白色顔料は乳濁剤とも呼ばれる。

文献[1]では、陶磁器の真正性を検証可能にしつつ、真正品のコピーの製造を困難にするために、ガラス層と親和性のある「透明なガラス蛍光体」に着目し、この粉末をガラス層に溶着させる方法を提案している。当該蛍光体は光励起により発光するため、蛍光体を溶着させた部分から「可視光画像」と「近赤外線画像」という2種類のユニークな特徴情報を抽出できる。このため、既に登録されている2種類の画像とのマッチングにより、製品の真正性を検証できる。一方で「ガラス蛍光体は陶土と親和性がない」という課題がある。本研究では、上記の課題を解決するために、ガラス蛍光体と同じ特性を持つ白色顔料を開発し、2種類のユニークな特徴情報の抽出を試みる。



図1 陶磁器の断面（生地層とガラス層）

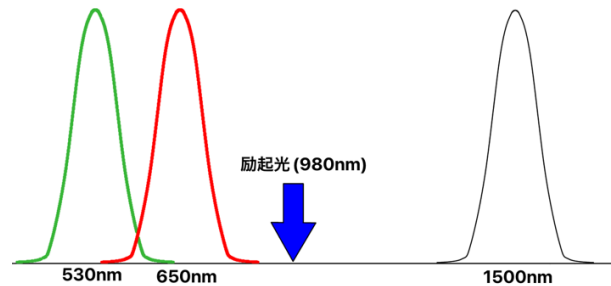


図2 光励起による発光スペクトル

2. アイデア

2.1 白色顔料の開発

本研究では、白色顔料の候補となる材料として Y_2O_3 （酸化イットリウム）に着目した。それは、 Y_2O_3 には以下に示す特徴があるためである。

- ・白色である。
- ・ Er_2O_3 （酸化エルビウム）と Yb_2O_3 （酸化イッテルビウム）を共添加して焼成することで、ガラス蛍光体と同様に、単一波長励起（980 nm）により可視光帯域に2つ、近赤外線帯域に1つのピークを持つ発光（図2参照）を示す可能性がある。
- ・融点が高い（2,425度）ことから、陶磁器を製造する際に必要となる高温焼成（1,230～1,300度）の影響を受けない。

本研究では Y_2O_3 が持つ白色を維持しつつ、ガラス蛍光体と同じ特性をもたらす Er_2O_3 と Yb_2O_3 の割合を探求する。

2.2 特徴情報の形成

開発した白色顔料が光励起により発光する様子を観測しやすくするために、文献[1]と同じ方法によりガラス層に白色顔料を溶着させる。

白色顔料を液体の透明釉薬と混ぜて生地に塗布し、乾燥させたあと高温（1,230℃）で焼成する。焼成の間、透明釉薬は粘性のあるガラス層を形成するが、当該層の任意の場所における2つの希土類イオン（ Yb^{3+} イオン、 Er^{3+} イオン）の数の比率とイオン間の距離は、自然偶発的かつランダムに決定される。これが当該場所における特徴情報となる。特徴情報の違いは、発光色（可視光の場合）と発光強度（可視光と近赤外線）の違いとして現れる。

表1 サンプル毎の希土類酸化物の割合 (mol %)

	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃		Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
S ₁	0.5	1.0	S ₉	1.0	7.0
S ₂	0.5	3.0	S ₁₀	1.0	10.0
S ₃	0.5	5.0	S ₁₁	2.0	1.0
S ₄	0.5	7.0	S ₁₂	2.0	3.0
S ₅	0.5	10.0	S ₁₃	2.0	5.0
S ₆	1.0	1.0	S ₁₄	2.0	7.0
S ₇	1.0	3.0	S ₁₅	2.0	10.0
S ₈	1.0	5.0			

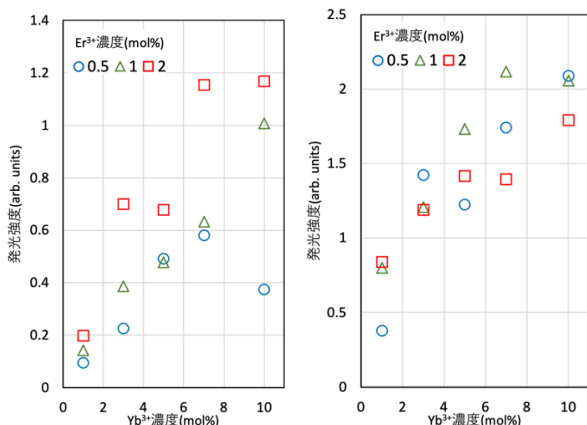


図3 面積強度 (左: 可視光 右: 近赤外線)

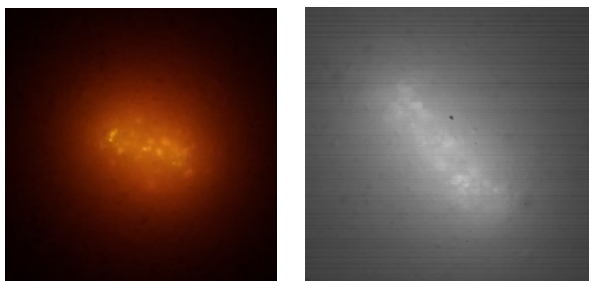


図4 S₁₀から得られた可視光画像と近赤外線画像

2.3 特徴情報の抽出

特徴情報は、可視光画像と近赤外線画像に反映される。これらの画像を撮影するために、特定の観測点に励起光 (980 nm) を照射しつつ、発光の様子を可視光カメラと近赤外線カメラを用いて撮影する。真正品が出荷される前に2種類の画像をセキュアなデータベースに登録しておくことで、真正品か否かの検証が画像マッチングにより可能となる。

3. 白色顔料の試作

Y₂O₃ に添加する希土類酸化物 (Er₂O₃, Yb₂O₃) の割合を決定するために、表1に示すように希土類酸化物の割合が異なる15の顔料サンプルを作

製した。つぎに、各顔料サンプルを液体の透明釉薬に混ぜ、これを素焼きタイルに塗布・乾燥させたものを高温焼成した。

つぎに、各顔料サンプルが焼き付けられたタイルに対して、励起光を照射しながら分光検出器を用いて可視光と近赤外線の発光強度を測定することで、各顔料サンプルにおける単位時間あたりの積分強度を計算した。

図3に、可視光と近赤外線について、発光の面積強度をグラフ化したものを示す。Yb³⁺の濃度が10 mol %のときに、可視光ではEr³⁺の濃度が2 mol %のときに面積強度が一番高く、次点は1 mol %である。一方、近赤外線ではEr³⁺の濃度が2 mol %のときの面積強度は3番目である。Er₂O₃ はピンク色を呈するが、Er³⁺の濃度が2 mol %のときの顔料サンプルを見ると淡いピンクを呈していた。

白色顔料には、ピンクの着色が見られないことが望ましい。このため、Er³⁺の濃度が1 mol %の顔料サンプルを見ると、ピンクの着色はEr³⁺の濃度が2 mol %のときよりも明らかに低かった。そこで、改めて面積強度グラフを見ると、Er³⁺の濃度が1 mol %のとき、近赤外線の面積強度が一番高く、可視光の面積強度は2番目である。

白色顔料は白色度合いが高いほど良いが、Er³⁺の濃度が0.5 mol %のとき、近赤外線の面積強度は2番目であり、可視光の面積強度は3番目である (他の濃度よりも大きく引き離されていることが分かる)。これによりEr³⁺の濃度が0.5 mol %の顔料サンプルを選出するという選択はなくなる。以上のことを鑑みると、Yb³⁺の濃度が10 mol %、Er³⁺の濃度が1 mol %の顔料サンプル (S₁₀) の選択がベターであると言える。図4に、S₁₀の顔料サンプルが塗布されたタイルから得られた可視光画像と近赤外線画像を示す。

4. まとめ

本研究では光励起により、可視光と近赤外線を発光する白色顔料 (Y₂O₃ と希土類酸化物が共添加されたもの) を開発した。実験の結果、Y₂O₃ がもつ白色を引き継いでおり、Yb³⁺の濃度が10 mol %、Er³⁺の濃度が1 mol %の顔料サンプル (S₁₀) がベターであると結論付けた。当該サンプルは高温焼成を経ても白色を維持し、光励起による発光機能が失われることはなかった。

参考文献

- [1] 藤川真樹, 坂野正宗, 七井靖, 澁真悟, "新しいガラス蛍光体の開発と評価," 情報処理学会論文誌, Vol. 61, No. 9, pp. 1542-1551, 2020年.