

快適な寝具の研究開発

生体信号を用いた寝具の評価方法に関する研究

西村博之*¹ 石川弘之*¹ 古賀徹*²

Research and Development of Comfortable Bedding

Research about Evaluation Methods of the Bedding Using the Living Body Signal

Hiroyuki Nishimura, Hiroyuki Ishikawa, Toru Koga

寝具は生活サイクルの中で最も長時間を占有する用具でありながら、現状では重要視されていない。また、統計調査によると、睡眠に関して問題があると回答している人は90%以上にもなる。本研究では、昨年度の研究により開発したウレタン製と羊毛製の試作品を用いて、これらの性能を評価するために、就寝時の睡眠ポリグラフィ及び皮膚温の生体情報と寝床内温湿度を測定し、起床時の主観評価と合わせて解析した。その結果、開発品は2種類とも一般の羊毛・ポリエステル混紡の敷き布団と比較して快眠が得られていることが解った。

1 はじめに

脳科学の面から見れば、睡眠は脳をもつ生命体に特有の生理機能である。よって、質のよい睡眠があっはじめて、脳は高次の情報処理能力を発揮できる。したがって、発達した大脳をもつ高等動物ほど睡眠の役割は大きい。

厚生労働省の統計調査によると、睡眠に関して問題があると回答した人は90%以上になっており、「朝起きても熟睡感がない」、「なかなか寝つけない」といった問題点が上位となっている。

本研究においては快適な睡眠を確保するために、寝付きが良く、睡眠持続性がある敷き寝具の開発を目的とする。また、開発した寝具の機能評価を行い既存品と比較して優位性を客観的に示すことにより、中国産などの安価な寝具との差別化を図り、県内産業の保護に貢献する。

本報告では、昨年度工業技術センターにて研究開発したウレタンを用いた試作品、みつる株式会社にて開発した羊毛を用いた試作品及び一般的な羊毛・ポリエステル混紡の3種類の敷き布団を用いて、睡眠ポリグラフィ、皮膚温、主観評価、寝床内温湿度の測定を行い、データを解析することによって寝心地の評価を行い、開発品の快眠に関する機能性を客観的に示した。

2 実験方法

2-1 寝具材の物性評価

敷き寝具の物性を数値で評価するために、表-1に示す3種類の敷き寝具について、保温性及び通気性試験を行った。

表-1 敷き寝具仕様

	寝具1	寝具2	寝具3
名称	羊毛混敷き布団	ウレタン製開発品	羊毛製開発品
サイズ	100×200×8cm	100×200×10cm	100×200×8cm
素材	巻きわた 2.0kg 羊毛 50% ポリエステル50% 芯わた 2.0kg ポリエステル100%	ポリエステル系 ウレタンフォーム	巻きわた 2.0kg 羊毛 50% ポリエステル50% 芯わた 2.0kg ポリエステル100%
重量	4.0kg	8.4kg	4.2kg

2-1-1 保温性試験

保温性試験は、大栄科学精機製作所製A.S.T.M.型試験機を用いて行った。これは、人間の体温(36℃)を標準とした表面温度を保持する試験板上に敷き寝具のサンプルを置き、一定時間内にこの試験片を通過して放散される熱損失(放熱量)を求め、計算式からその保温性を算出する試験機である。

2-1-2 通気性試験

通気性試験はJIS L 1096に準じて東洋精機製作所製フラジール型試験機を用いて行った。これは、円筒の一端に敷き寝具のサンプルを取り付けた後、加減抵抗器によって一定の圧力を示すように吸い込みファンを調整し、そのときの垂直形気圧計の示す圧力と、使用

*1 化学繊維研究所

*2 みつる株式会社

した空気穴の種類とから、試験片を通過する空気量を求める試験機である。

2-2 睡眠実験

開発した寝具の機能性を客観的に評価するため、寝具に就寝してもらい終夜の睡眠実験を行った。実験条件を下記に示す。

<実験条件>

室内の温湿度：18 ±3 50% ±10%

被験者：20歳代男性6名（属性は表-2に示す）

測定項目：睡眠ポリグラフィ

脳波 4点（C3,C4,01,02）

眼球運動 2点

筋電図 2点（下オトガイ筋）

寝床内温湿度 3点

表面皮膚温 2点

（測定箇所は図-1に示す）

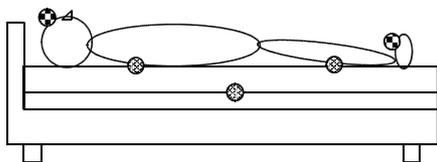
睡眠感の主観評価

使用敷き寝具：パラマウント製ワイドアウラベッド
上に新建畳を置いて、その上に寝具
1～3を敷いて使用

使用掛け寝具：羽毛布団

睡眠時間：被験者の通常の睡眠時間

（基本的に24:00～8:00の8時間）



●: 寝床内温湿度 ●: 表面皮膚温

図-1 寝床内温湿度測定位置

表-2 被験者の属性

被験者	性別	年齢	身長	体重	日常の睡眠
A	男	25歳	173cm	60kg	1:00～9:00
B	男	22歳	179cm	63kg	2:00～10:00
C	男	22歳	174cm	63kg	1:00～9:00
D	男	22歳	170cm	58kg	1:00～9:00
E	男	23歳	174cm	60kg	2:00～9:00
F	男	21歳	173cm	61kg	2:00～9:00

2-2-1 睡眠ポリグラフィ測定

客観的に睡眠の質や量（睡眠周期や睡眠深度）を評価

するために、6人の被験者に対して表-1の3種類の寝具をそれぞれ使用し、睡眠ポリグラフィ¹⁾の測定を行った。それぞれの被験者ともできるだけ1週間以上の間隔を空けて実験を行った。

2-2-2 寝床内温湿度及び皮膚温測定

開発した寝具の睡眠中の寝床内温湿度が快適であるかを検討するために、6人の被験者に対して表-1の3種類の寝具をそれぞれ使用し、寝床内温湿度測定を行った。同時に末梢部及び額の表面皮膚温も測定した。

2-2-3 睡眠感の主観評価

睡眠の善し悪しや熟睡感の有無、起床時の体調などの「主観的睡眠感」を評価するために、OSA睡眠調査票を記録した。

この調査票は、我々の日常の生活態度や起床直後の睡眠感を評価する質問紙で、就寝直前に記入する「A.睡眠前調査」（質問項目21問）と目覚めてすぐ記入する「B.起床時調査」（質問項目33問）の二部から構成されている。「A.睡眠前調査」は、日中行動の最低限の把握、一般的な生活態度、就寝前の身体的・精神的状態を把握する内容の質問構成になっている。「B.起床時調査」は、起床時の「主観的睡眠」を問うもので、5つの因子（眠気の因子、睡眠維持の因子、気がかりの因子、統合的睡眠の因子、入眠の因子）として睡眠感プロフィールが示される。²⁾

3 結果と考察

3-1 寝具材の物性評価

3-1-1 保温性・通気性試験結果

表-1の3種類の寝具について保温性試験、通気性試験を行った結果を表-3に示す。

表-3 保温性・通気性試験結果

	寝具1	寝具2	寝具3
保温性 (clo値)	5.940	8.675	6.102
通気性 (cc/cm ² ·sec)	35.7	135.3	101.5

寝具1と寝具2,3を比較すると、保温性、通気性共に良い結果になっている。寝具2においては昨年度の目標値であった初期の通気性130(cc/cm²·sec)以上と時間経過後の保温性6(clo値)以上を満足している。また、寝

具3は通気性の数値が若干低いものの、保温性は目標値を満足させる結果となっている。

3-2 睡眠実験結果

3-2-1 睡眠ポリグラフィ測定結果

測定した各被験者の脳波及び眼球運動、筋電図を総合的に解析して睡眠ステージの判定を行った。被験者Bの寝具1～3における睡眠ステージ状態図を図-2～図-4に示す。

この結果から、被験者Bは寝具2、3において睡眠ステージ4（深い睡眠）が周期的に出現する傾向がみられ、快適な睡眠が得られたと考えられる。寝具1について考察すると、ステージ4は睡眠の前半部のみ出現し、その後は短時間の覚醒が発生していることから、浅い睡眠であったと考えられる。

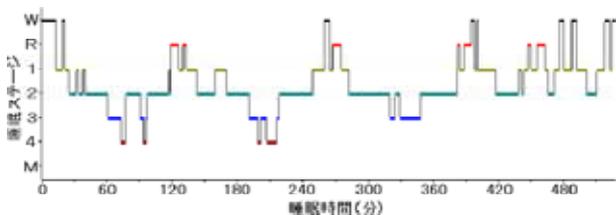


図-2 被験者Bの寝具1における睡眠ステージ

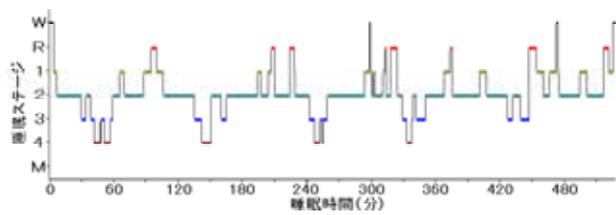


図-3 被験者Bの寝具2における睡眠ステージ

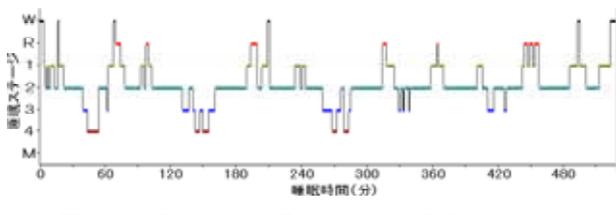


図-4 被験者Bの寝具3における睡眠ステージ

被験者Bにおける睡眠ステージの出現割合をグラフ化したものを図-5に示す。寝具2、3は寝具1と比較してステージ3、4の出現割合が多く、深い睡眠が多く得られている。また、中途覚醒も少ないことから、質の良い睡眠であることが解る。

他の5名の被験者においても同様の傾向で周期的に深い睡眠が出現し、ステージ3、4の出現割合が多かったことから、寝具2、3における睡眠は熟睡感が得られて

いると推察される。

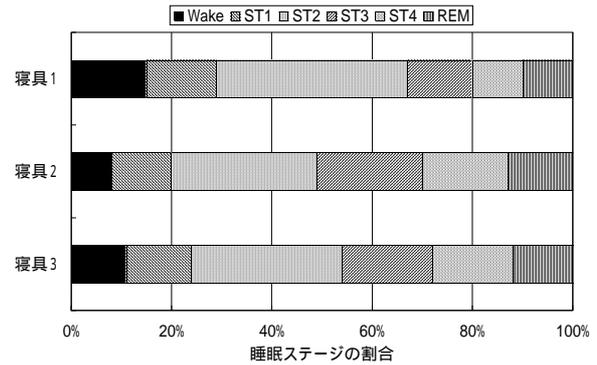


図-5 被験者Bの睡眠ステージの出現割合

3-2-2 寝床内温湿度測定結果

寝具1～3における6名の被験者の平均値による背中部の寝床内温度変化を図-6に、同じくふくらはぎ部の寝床内温度変化を図-7に示す。また、寝具1～3における6名の被験者の平均値による背中部の寝床内湿度変化を図-8に、同じくふくらはぎ部の寝床内湿度変化を図-9に示す。

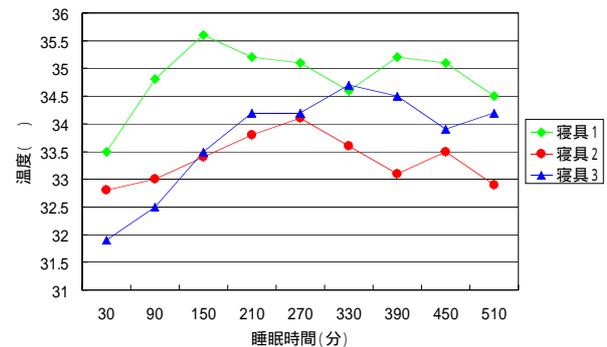


図-6 背中部における寝床内温度

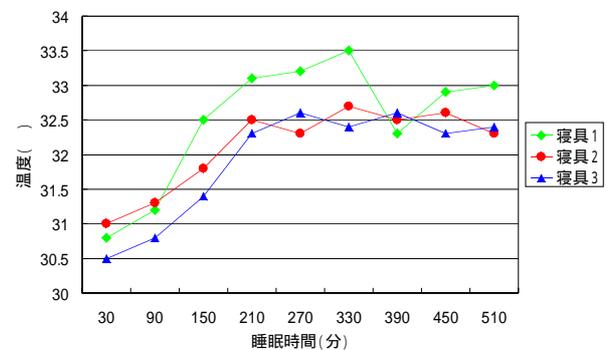


図-7 ふくらはぎ部における寝床内温度

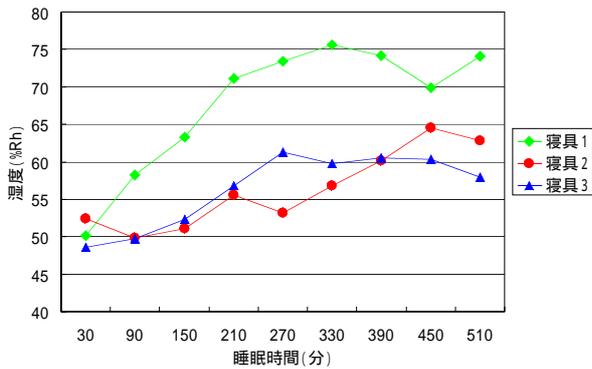


図-8 背中部における寝床内湿度

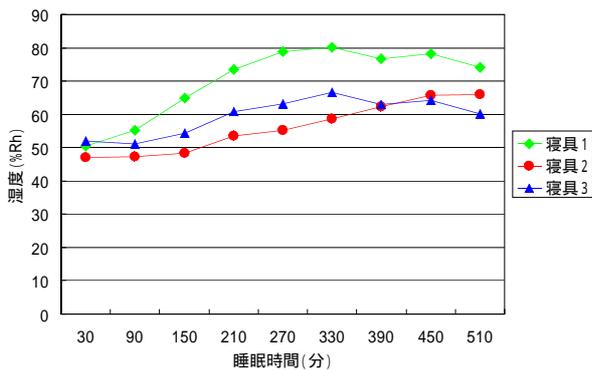


図-9 ふくらはぎ部における寝床内湿度

図-6, 図-7の結果から、寝具2についてはウレタンの沈み込みによる保温性の効果のため、寝具3については羊毛の温度調節効果のため、90分過ぎから寝床内温度が上昇し210分頃に温度 33 ± 2 の最適な寝床内環境が得られている。また、図-8, 図-9の結果から、寝具2については通気性の良い素材の効果のため、寝具3については羊毛の湿度調節効果のため、寝床内の湿度が最適な $50\% \pm 10\%$ 程度に保たれている。

以上の結果から、寝具2, 3は寝具1と比較して、睡眠全体を通して最適な睡眠環境が維持されている。

3-2-3 睡眠感評価結果

起床時に記録したOSA睡眠調査票を集計して、寝具1~3に対する睡眠感プロフィールを得点化した。各被験者の睡眠感プロフィールの得点の平均値に対する寝具1, 2, 3の得点比を図-10に示す。

OSA睡眠感プロフィールは、得点が高いほど良い睡眠感が得られたことを意味している。ねむ気の因子については、得点が高くなればなるほど起床時のねむ気が少なく、すっきり目覚められたことになる。睡眠維持の因子については、得点が高いほど中途覚醒が少なく、よく睡眠が維持されたことを意味する。気がかり因子

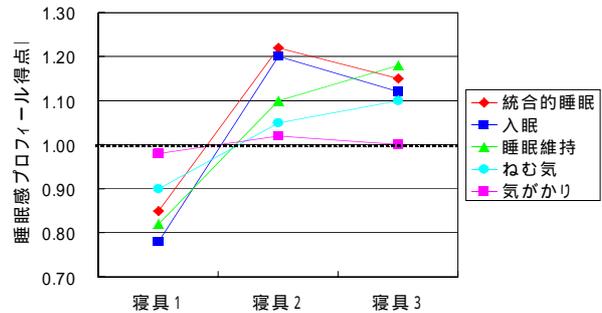


図-10 睡眠感プロフィール得点比

については、得点が高いほど起床時の気分が落ち着いており、気になる心配事やイライラが少ないことを意味する。統合的睡眠の因子については、得点が高いほど長くぐっすり眠れ、全体としても良い睡眠が得られたことを意味する。入眠の因子については、得点が高いほど寝付きがよく、速やかに睡眠状態に入れたことを意味する。

統合的睡眠の得点をみると、寝具2, 3, 1の順で得点が高くなっている。したがって、寝具2, 3, 1の順でよい睡眠が得られたことを示唆している。

入眠及び睡眠維持の得点をみると、開発品である寝具2, 3の得点が高くなっていることから、本研究の目的である寝付きがよく、睡眠が持続する機能性が実現できていることが解る。

4 まとめ

今回の睡眠実験の結果から、一般の羊毛・ポリエステル混紡の敷き布団と比較して、開発品は2種類とも入眠が早く睡眠持続性があり、睡眠の質が高く快眠が得られているということが、客観的データ及び主観評価にて証明された。

本研究では、試作品について睡眠実験を実施し、主観評価だけでなく、客観的に機能性の評価まで行い、その性能について証明することができた。今後は、このように性能評価まで行った製品開発が重要になると思われる。

4 参考文献

- 1) 末永 和栄, 岡田 保紀: 脳波標準テキスト, NECメディカルシステムズ研修所
- 2) 小栗 貢, 白川 修一郎, 阿住 一雄: OSA睡眠調査票の開発, 精神医学, 27巻(7号), p.791(1985)

トリプトファン選択的反応による蛋白質着色技術の各種検査試薬への応用 - 分子量マーカーとしての応用 -

浦川稔寛*¹ 堂ノ脇靖巳*¹ 森田博之*²

Applications of Tryptophan Selective Reaction to Molecular Weight Marker for SDS-PAGE

Toshihiro Urakawa, Kiyoshi Donowaki, Hiroyuki Morita

本研究ではタンパク質に含まれるトリプトファン(Trp)に着目し、アルデヒドとトリプトファンの特異的発色反応を応用したタンパク質着色技術の開発を目的として検討を行った。平成14年度の報告では、Trpを含んだタンパク質がアルデヒドによって選択的に着色できることを明らかとした。しかし発色タンパク質は条件によっては退色やペプチド鎖の分解が発生し、発色性も低いことからタンパク質の分析手段の一つである SDS-PAGE へ適用するには問題が多かった。そこで、発色処理を施したタンパク質が何ら問題なく SDS-PAGE 分析で検出できる調製方法を模索し、発色タンパク質を汎用的に使用できる条件について検討を行った。その結果、退色の原因が解明され、発色性の向上と耐退色性の強化を図り、SDS-PAGE への適用が可能となった。

1 はじめに

2003年4月、ヒトゲノムの解読が遂に完了したという発表があり、治療薬の開発などに役に立つ遺伝子が次々と発見されている。ゲノムプロジェクトは確実に次のステージに進んでおり、ゲノム上の遺伝子がコードするタンパク質の機能に関する研究競争が熾烈に行われている。このような状況下、その目的タンパク質を電気泳動により分析する検査・検出技術がますます重要となってきている。

タンパク質の検査方法の一つであるポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)分析は、対象タンパク質を分析ゲル上で分子量の差によって分離した後、目的とするタンパク質に特異的に結合する蛍光性物質や銀イオン、色素、もしくは抗体に発色体を担持させた物質等を用いて数時間かけて化学的に着色する方法により行われている。しかし、これらの着色技術には高価な試薬を必要とし、操作も煩雑であるなど多種多様なタンパク質を検出するには費用だけでなく、手間と時間が必要で汎用性に欠く面があり、まだ改善すべき課題が残されている。

一方、アミノ酸はタンパク質に必須の構成要素²⁾であり、アミノ酸の一つであるトリプトファン(Trp)は反応性が高く、酸性条件下でアルデヒドと選択的に結合して発色する¹⁾ことが知られている。よって、Trpを含

んだタンパク質で構成されている物質は着色できるというコンセプトを基に、主成分がタンパク質である動物繊維に着目し、動物繊維着色技術が開発された³⁾。ついでTrp発色技術を生体タンパク質の着色方法へ展開した⁴⁾。本技術を利用すれば、スタンダードとして用いられる分子量マーカーや、SDS-PAGEで目的とするタンパク質を可視化する新規なタンパク質検出試薬へ適用できる可能性がある(図-1)。そこで、SDS-PAGEへの適用に向けた可能性を探るべく、分子量マーカーとしての利用法について検討を行った。

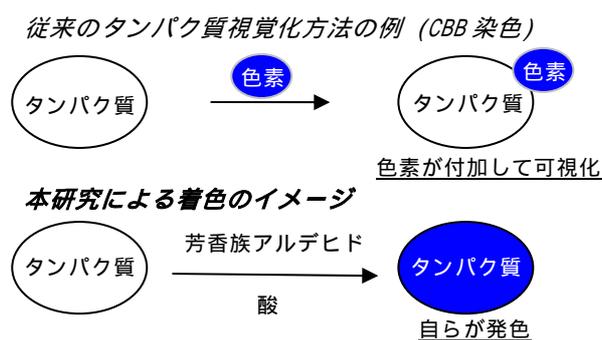


図-1 タンパク質発色の概念図

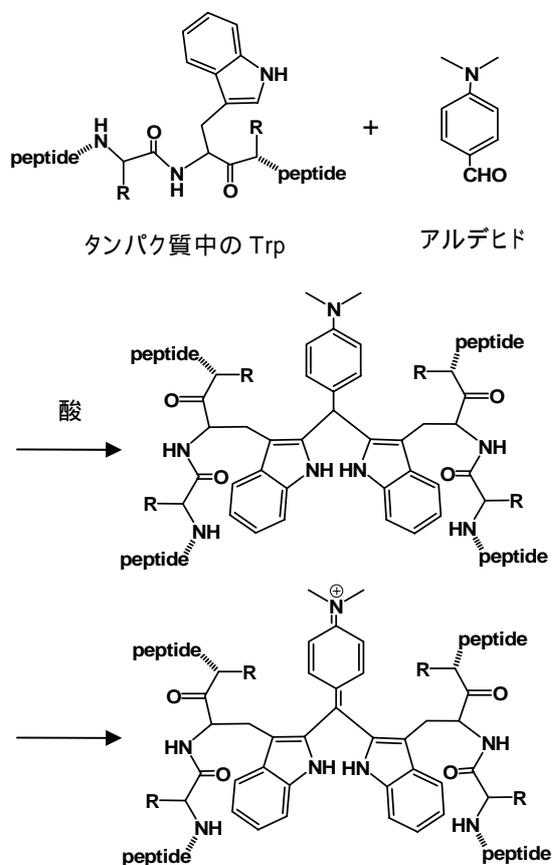
2 実験方法

タンパク質の発色はスキーム-1に示す反応式により発色体を形成する。つまり、タンパク質中のTrp残基2分子がアルデヒド分子と結合した構造1,その後の酸化反応を経てキノイド構造2を形成することにより発色

*1 化学繊維研究所

*2 株式会社 ナインラボ

体が生成する。この発色体が通常のタンパク質と何ら変わりなく電気泳動できる調製方法・条件等について検討を行った。



2-1 退色原因の究明

発色タンパク質を用いて SDS-PAGE を行うと、退色が起こる事が判明した。退色は SDS-PAGE 分析中に発生することから、分析操作もしくは使用する試薬類に原因があるものと推察される。タンパク質の発色は酸性条件で酸化反応を行っている事から、分析中の pH および還元剤の 2-メルカプトエタノール(2ME)に原因があると考えられ調査を行った。

pH の影響を調査する目的で卵白製リゾチームを 4-ジメチルアミノベンズアルデヒドで発色処理した Lysozyme(4NMe)を調整し、pH1~13 の環境の下に曝した時の発色挙動を調査した。評価方法は、試料タンパク質濃度を 166 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に固定し、pH1~13 での吸光度の変化を観察して評価した。次に SDS-PAGE の分析環境、つまり実際の分析条件に近づけた擬似環境を再現するため SDS-PAGE 分析で使用されている pH8.8 の Tris バッファーを用いた溶液中での吸光度を測定し、水溶

液中のそれとの比較を行った。また、還元剤 2ME の影響について調査するため、SDS-PAGE の使用条件を鑑み 0~5%の範囲内で還元剤が含まれる溶液中での発色強度について評価を行った。

なお、発色強度の評価方法である可視光域吸光度の測定には、島津製作所製 紫外可視分光光度計 UV-2400 を用いて行った。

2-2 アルデヒドのスクリーニング試験

発色タンパク質はアルデヒドの種類によって退色性、及び色彩に違いがあることが判った。この原因はアルデヒドの分子構造に起因すると考えられる。そこで、退色に耐性を有するアルデヒド骨格について知見を取得し、退色耐性を持ったアルデヒドの探索を行うべくスクリーニング試験を実施した。実験には、トリプトファン誘導体のアセチルトリプトファンエチルエステル(Ac-Trp-OEt)を用いて、各アルデヒドと反応を行い、その発色性・塩基性環境での退色度について吸光度の変化を観察することで評価を行った。この評価により良好な特性を示したアルデヒドについてリゾチームを用いて発色体を調製し、発色強度・色彩・退色率の評価を行った。

2-3 SDS-PAGE とウエスタンブロットティング

2-2 で良好な結果を示したアルデヒドを用いて卵白製リゾチームと発色体を調製し電気泳動実験を行った。発色リゾチームは、サンプルバッファー (0.125 M Tris/HCl (pH 6.8), 4% SDS, 20% グリセロール, BPB (プロモフェノールブルー) 約 10ppm の混合溶液) に溶解させ、それぞれ 1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ のサンプル溶液とした。各発色タンパク質および分子量マーカーのサンプル溶液を 15% ポリアクリルアミドゲルの各 well へ 10 μl 添加して電気泳動を実施した。

次に、マーカーとしての特性評価を目的として、発色タンパク質のウエスタンブロットティングを実施した。転写はメンブレンに PVDF (Polyvinylidene difluoride) 膜を用い、各発色タンパク質の 1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 、及び 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ のサンプル溶液を 10 μl 添加して実施した。

3 結果と考察

3-1 退色原因の究明

発色強度の pH による挙動について、測定結果を図-2 に示す。

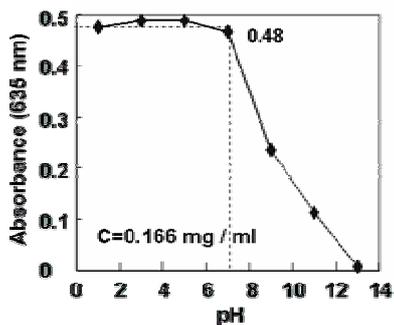


図-2 pH1 ~ 13 での Lysozyme(4NMe)発色挙動

測定結果から、酸性側では吸光度は 0.48 を維持したが、pH7 を境として吸光度が減少し、pH13 ではほとんど無色へと変化した(図-3)。

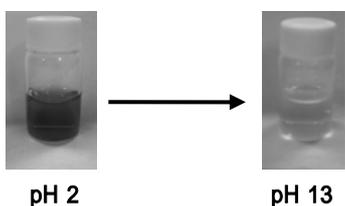


図-3 pH 変化による退色

次に水溶液中、及び SDS-PAGE 擬似環境の pH8.8 Tris バッファー溶液中の吸光度を比較した(図-4)。

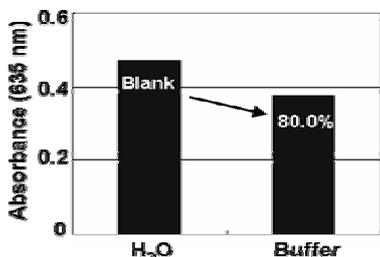


図-4 Tris バッファー中の発色挙動

その結果、バッファー中では吸光度が減少して、水中に比べ 80%の発色度低下が起こった。この結果より、退色を進行させる一つの要因として、塩基性条件が関与していることが判明した。

次に、還元剤 2ME による発色タンパク質への影響について、発色強度変化の調査結果を図-5 に示す。

実験の結果、還元剤も退色を起こす事が確認され、SDS-PAGE分析の条件である 5%の 2ME濃度条件では 50.4%に退色変化することが判明した。この原因は、分子構造が酸化体のキノイド構造(2)から還元体(1)へと変化したためと考えられる。

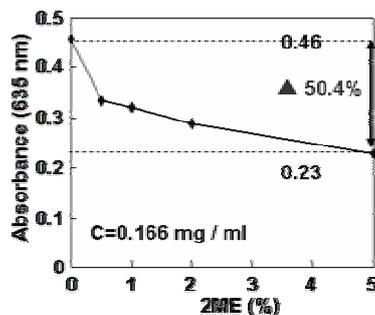


図-5 還元剤による退色挙動

以上の結果から、pH と還元剤の影響により別々に退色が進行し、その相乗効果によって発色強度が低下し、分析中に退色する過程が明らかとなった。

3-2 アルデヒドのスクリーニング試験

発色タンパク質の退色現象に耐性を持つアルデヒド骨格の探索を行うべくスクリーニング試験を実施した。スクリーニング試験の結果、これまでに塩基性による退色に耐性特性を示すものとして 7 種類のアルデヒドが発見された。良好な特性を示した各アルデヒドについてリゾチームを用いて発色体を調製し、その特性、及び pH8.8 の擬似分析環境における退色率を計測した。結果を表-1 に示す。

表-1 耐性アルデヒドの特性

	アルデヒド	max (nm)	色彩	退色率 (%)
1	イソバニリン	524	赤	0.8
2	バニリン	523	赤	0.4
3	シリガアルデヒド	526	赤	1.6
4	4-メチルアミノバニリンアルデヒド	606	深青	22.3
5	フルワール	450	黒褐	10.5
6	1,3,3-トリメチルインドリルアルデヒド	421	黄	65.5
7	4-ヒドロキシバニリンアルデヒド	533	淡紅	2.4

ここで、退色率とは発色タンパク質溶液を中性から pH8.8 の塩基性へ変化させて 2 時間後の吸光度の減少率を示している。つまり、数値が大きくなるほど退色が進行していることを示している。評価結果より、赤系統の発色を示すアルデヒドに退色に対する特に高い耐性があるという傾向が認められた。この傾向は、アルデヒドが分子内にヒドロキシル基を有しており、それが作用して塩基による攻撃を緩和しているためと考えられる。その他のアルデヒドでは、退色率が 10%を

越えているが、発色強度が高いことから視覚的に極端な低下は確認されなかった。

3-3 SDS-PAGE とメンブレンへの転写

3-1, 3-2 のデータを基にして、表-1 に示すアルデヒド 1 番 ~ 6 番で処理した発色タンパク質を用いて SDS-PAGE を実施した。泳動後、現れたタンパク質バンドの存在を確認した後、タンパク質染色剤 CBB で処理を行って現れたタンパク質バンドとの比較を行った(図-6)。なお、図-6 に示す数字は表-1 のアルデヒドと対応している。また、M は市販マーカー、N は未処理のリゾチームを示している。

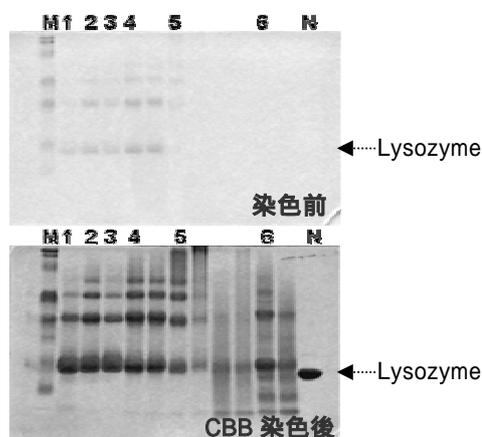


図-6 SDS-PAGE 結果

その結果、発色タンパク質には市販マーカーM と同様に明瞭なバンドが確認でき、このバンドがマーカー、及び未処理のリゾチームのバンド位置と一致することが確認された。また、アルデヒド 1 分子に対してトリプトファン 2 分子が対応する発色反応であることから、副生成物としてタンパク質の重合体の存在も確認された。

次に特に明瞭な泳動像を示した 2, 3, 4, 5 番の発色体を用いて PVDF 膜への転写を行った。結果を図-7 に示す。

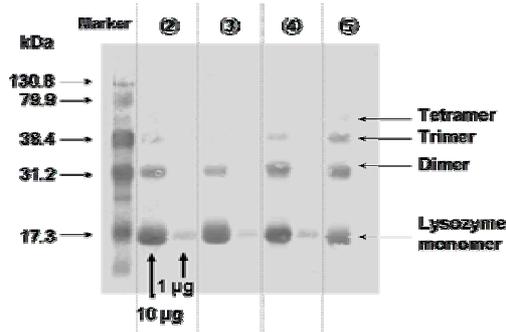


図-7 ウェスタンブロッティング結果

その結果、PVDF 膜への転写性も、市販マーカーと比較して遜色ない挙動を示し、マーカーとしての用途展開へ大いに繋がる結果となった。

4 まとめ

本報告では、アルデヒド化合物とトリプトファンの選択的発色反応を応用して発色させたタンパク質について SDS-PAGE への適用方法を検討した。その中でも、マーカーとしての利用の可能性を探るべく検討を行った。検討の結果、退色の抑制方法を確立し、SDS-PAGE において市販のマーカーと同様にバンドを形成することを確認した。また、メンブレンへの転写についても問題なく実施できることを確認し、Trp 発色反応を利用したタンパク質が新規な分子量マーカーとして展開できる可能性が拓けた。その他、本稿ではリゾチームについての検討結果を報告したが、これに限らず Trp を含んだペプチドやタンパク質についても発色できることを確認している。

本研究結果より、トリプトファン選択的発色反応が、あらゆるペプチドやタンパク質について従来の染色とは異なり、自ら発色する新規なタンパク質着色方法であることが確認され、今後はタンパク質検出技術としての開発も期待できる。

5 参考文献

- 1) 小倉克之: 有機人名反応, p.185-186, 朝倉書店 (1999)
- 2) Donald Voet: ヴォート生化学(上), p.152, 東京化学同人(1996)
- 3) 堂ノ脇靖巳: 福岡県工業技術センター平成 13 年度研究報告, No.12, p.1-4(2002)
- 4) 浦川稔寛: 福岡県工業技術センター平成 14 年度研究報告, No.13, p.9-12(2003)

誘電体薄膜の形成と機能性に関する研究

- チタン酸バリウム系薄膜のウエットエッチング加工 -

藤吉国孝*¹ 山下洋子*¹ 有村雅司*² 牧野晃久*² 向江信悟*³ 山口博文*³

Study on Preparation and Functional Estimations of Dielectric Thin Film

- Patterning of Barium (Stronchium) Titanate Thin Films by Wet Etching Process -

Kunitaka Fujiyoshi, Yoko Yamashita, Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Shingo Mukae, Hirofumi Yamaguchi

ゾルゲル法で合成した結晶性ナノ粒子の分散液を塗布して薄膜を作製する方法（ナノ粒子コーティング法）で作製した薄膜を所望の形状に加工することを検討した。その結果、チタン酸バリウム系薄膜表面に半導体レジストをパターニングし、塩酸で処理後アセトンで処理することにより、薄膜を所望の形状に加工すること（ウエットエッチング加工）が可能であった。また、薄膜の作製時に与えられた熱量が小さい程、塩酸処理部のチタン酸バリウムが剥離されやすく、エッチング加工性が良好であることが明らかとなった。エッチング加工によるチタン酸バリウム薄膜の特性劣化は特に無く、15 μm幅までの細線が再現できた。

1 はじめに

微小な電子デバイスを構築する為には、機能性薄膜を高精度で生産性良く微細加工する手法の開発が必要だと考えられる。機能性セラミックス材料を薄膜化・微細加工する方法としては、電子線誘起反応微細加工プロセスを用いる方法¹⁾や、エアロゾルデポジション法と呼ばれる粒子衝突現象を用いる方法²⁾が検討されている。これらの方法では、サブミクロンレベルの高精細パターンを作製可能であったり、基板上にダイレクトに結晶構造物を形成可能であったりする利点はあるが、高価で特殊な装置を用いなければならないといった問題点がある。

また、薄膜作製技術として良く知られているスパッタリング、レーザーアブレーション等の乾式成膜法や、ゾルゲル法、水熱合成法等の湿式成膜法で、基板上に薄膜を一旦形成し、その後ドライエッチング法やウエットエッチング法等を用いて不要部分を除去する方法も検討されている。この様に、薄膜作製法および薄膜のパターン加工法として種々の方法が検討されているが、生産性やコストの面を考慮すると、簡便なゾルゲル法等の溶液法で成膜した後にウエットエッチング加工するのが好ましいと考えられる。

一方、我々はこれまで、ゾルゲル法を基礎とした薄膜形成方法について検討してきた³⁾。この方法では、まず金属アルコキシド溶液に水を添加し、エージング処理することにより結晶性ナノ粒子を含むゲルを合成し、得られた結晶性ナノ粒子を均一分散させた溶液を調製する。次に、この溶液をコーティング溶液として基板上に塗布し、熱処理することによって薄膜を作製する方法である。我々はこの薄膜形成方法をナノ粒子コーティング法と呼んでいる。

ここで一般的なゾルゲル法と我々のナノ粒子コーティング法を比較してみる。一般的なゾルゲル法では、コーティング溶液に用いる金属アルコキシド溶液は、大気中の水分の影響を受けやすく、溶液が不安定である。また、この溶液を塗布して作製した薄膜中には有機物が多く含まれるため、焼成時に体積収縮が大きくクラック等が生じやすいという問題がある。

これに対して、ナノ粒子コーティング法では、金属アルコキシド溶液に既に水を添加して合成したナノ粒子を用いているため、水分の影響を受けにくく溶液が安定である。更に、ナノ粒子の分散性も良好である。また、この溶液を塗布して作製した薄膜中には有機成分が少ないため、焼成してもクラック等が生じにくいという利点がある。

そこで本研究では、成膜法としてはこれまで我々が検討してきたナノ粒子コーティング法を用い、エッチング法では生産性やコストの面で有利なウエットエ

*1 化学繊維研究所

*2 機械電子研究所

*3 日本タングステン株式会社

チング法を用い、チタン酸バリウム薄膜の微細加工について検討した。

2 研究, 実験方法

2-1 チタン酸バリウム(BaTiO_3), チタン酸バリウムストロンチウム($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$)結晶性ナノ粒子の合成

結晶性ナノ粒子の合成は、定法³⁾に従い原料の金属アルコキシド溶液を加水分解・重縮合させて行った。

2-2 BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜の作製

合成した結晶性ゲルを2-メトキシメタノールに投入後、超音波処理を行い、0.2mol / Lの結晶性ナノ粒子分散液を調製した。この分散溶液を石英基板上または表面を白金で被覆したシリコン基板 (Pt / Ti / SiO_2 / Si) 上にスピコーティングで塗布し、図-1の手順でプリベーク (150 × 5min), 仮焼成 (所定温度 × 5min), 仮焼成 (仮焼成 と同一温度 × 所定時間) を行い、 BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜を作製した。

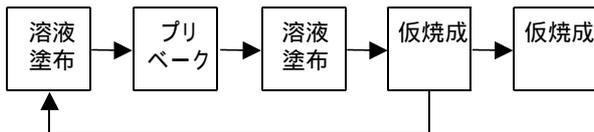


図-1 BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜作製方法

2-3 BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜のエッチング加工

BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜のエッチング加工は図-2に示した手順で行った。なお、現像・ポストベークまでは日本タングステン㈱で行い、それ以降は当センターにて行った。作製した BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜表面にOFPR-80X (東京応化工業㈱製ポジ型感光性レジスト) をスピコートし、80 °Cで30min加熱処理してプリベークを行った。サンプル上にマスクパターン (エドモンド・オプティクス・ジャパン㈱製U.S.A.F. 解像力テストターゲット) を真空密着させ、ユニオン光学㈱製両面アライナーを用いてUV露光を行った。UV露光済みのサンプルを、NMD-W (東京100応化工業㈱製ポジ型感光性レジスト用現像液) で3min処理して現像を行い、レジストパターンを作製した。100 °Cで30min加熱処理してポストベークを行った後、塩酸に所定時間浸漬させてエッチングを行い、次いでアセトンに浸漬させて3min超音波処理してレジスト除去を行った。なお、必要に応じ、エッチング加工後、所定温度で所定時間加熱処理し、本焼成を行った。

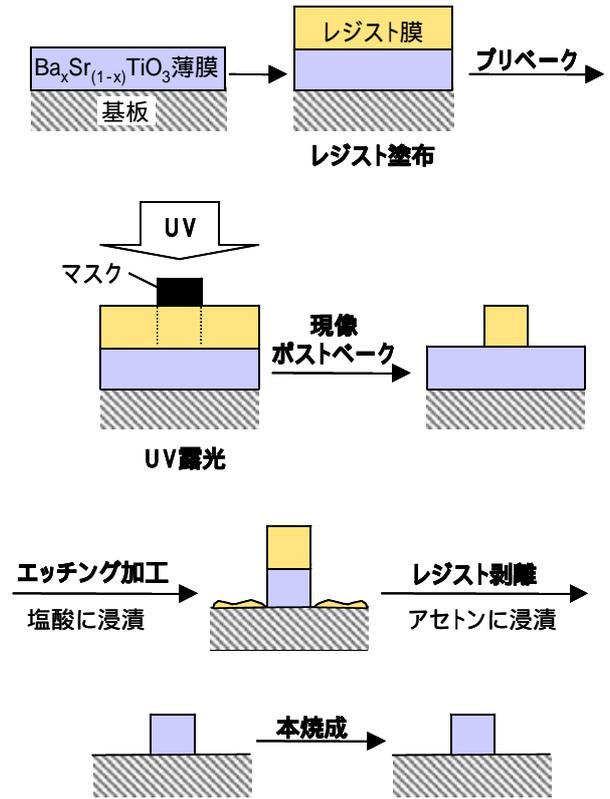


図-2 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ 薄膜のエッチング加工方法

2-4 評価

サンプルの表面観察は、目視、光学顕微鏡 (オリンパス㈱製BX60) もしくは電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; 日本電子㈱製JSM-840F) を用いて行った。電子線マイクロアナライザー分析は、島津製作所㈱製EPMA-1600を用いて行った。エッチング加工性は、塩酸処理部膜剥離性で評価した。塩酸処理部膜剥離性は、エッチング加工したサンプルの塩酸接触部をFE-SEMで観察し、基板の露出の程度に応じて、(基板全面露出), (基板部分露出), × (基板の露出なし) の3段階にて評価した。薄膜の膜厚は、FE-SEMを用いてサンプルの断面観察を行うことにより算出した。X線回折測定は、㈱マックスサイエンス製 MXP18Aを用いて行った。電気的特性の測定は、表面を白金で被覆したシリコン基板 (Pt / Ti / SiO_2 / Si) 上に作製した薄膜表面に1mm のアルミ電極を蒸着させ、誘電率測定装置 HP4192A (アジレント (株) 製) に白金下部電極とアルミ上部電極を接続してサセプタンスBを測定し、比誘電率及び誘電損失を算出することにより行った。

3 結果と考察

3-1 エッチング加工

チタン酸バリウム等は、塩酸や王水等の酸に溶解することが知られている。一方、有機ポリマー等はこれらの酸に溶解しにくい。そこで、作製したBaTiO₃、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃薄膜表面に感光性レジストをパターンニングし、次いで酸に浸漬することでBaTiO₃、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃薄膜をパターン加工することを検討した。

表 - 1 のサンプルについてエッチング加工を行い、塩酸処理部膜剥離性をFE-SEM観察で評価した。すると、仮焼温度550 ~ 750 の全てのサンプルにおいて、塩酸で60min処理しても、塩酸処理部に残存物が確認され、エッチング加工性が不良であった。

表 - 1 塩酸処理部膜剥離性評価結果

材料	仮焼温度 ()	膜厚 (nm)	塩酸接触時間(min)				
			10	20	30	50	60
BaTiO ₃	650	450					
BaTiO ₃	700	450					×
BaTiO ₃	750	620	×		×		
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	550	460					
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	650	460					
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	750	460					

(基板全面露出), (基板部分露出), × (基板の露出なし)

3-2 エッチング加工後の残存物のEPMA分析

塩酸によるエッチング加工を検討したが、残存物が存在し、基板の露出が不十分であった。この残存物を除去する方法についての知見を得るために、EPMAによるマッピング分析を行った。なお、マッピング分析元素は、Ti (BaTiO₃由来), Si (石英基板由来), C (レジスト由来), O (BaTiO₃, レジスト, 石英基板由来), Ba (BaTiO₃由来) の5種類で行った。

その結果、残存物の二次電子像の形態に対応した分布がCについてのみ検出され、それ以外の元素では分析領域全面に対して一様にしか検出されなかった。また、BaとTiはほとんど検出されなかった。以上の結果から、塩酸によるエッチング加工での残存物は、現像時に十分除去出来なかったレジストであると考え、有機溶剤で処理することにより除去可能ではないかと考え、次に検討した。

3-3 エッチング加工後のアセトン処理

塩酸に浸漬 (エッチング加工) 後、塩酸処理部に残存物が存在している表 - 1 のサンプルを、アセトンに浸漬させて超音波処理し、エッチング加工性を評価した (表 - 2)。

その結果、塩酸処理部膜剥離性は、BaTiO₃薄膜では仮焼温度が650 の場合、Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃薄膜では550 の場合良好であった (: 基板全面露出)。また、仮焼温度が高くなると、塩酸処理部膜剥離性は悪化する傾向にあった。

なおこのアセトン処理により、保護膜であったレジストも除去された。

表 - 2 エッチング加工性評価結果

材料	仮焼温度 ()	膜厚 (nm)	塩酸処理部 膜剥離性
BaTiO ₃	650	450	
BaTiO ₃	700	450	
BaTiO ₃	750	620	×
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	550	460	
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	650	460	
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	750	460	×

(基板全面露出), (基板部分露出), × (基板の露出なし)

3-4 エッチング加工精度

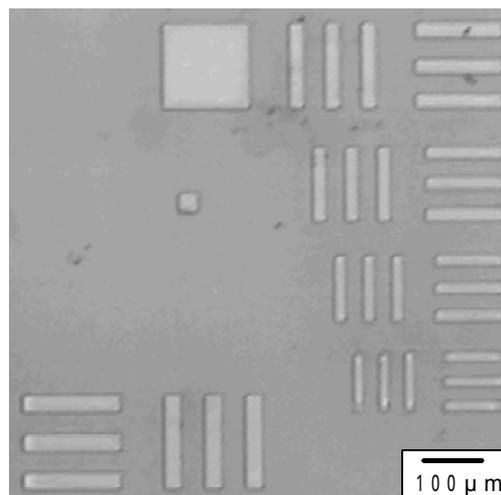


図 - 3 BaTiO₃薄膜パターンの光学顕微鏡写真
色の薄い部分がBaTiO₃薄膜パターン、色の濃い部分は石英基板が露出している部分

仮焼温度が600 °CのBaTiO₃薄膜サンプルを用いてエッチング加工を行い作製したBaTiO₃薄膜パターンの表面光学顕微鏡写真を図 - 3 に示す。ライン寸法が段階的に異なるマスクパターンを用いて薄膜パターンを作製したが、図 - 3 から、15 μm幅のラインまで再現できたことが判る。図 - 3 の薄膜パターンについて拡大観察すると、直線部分は2 μm程度の凸凹が生じていた。なお、14 μm幅以下のラインについては今回は再現出来なかった。但し、エッチング溶液や処理時間の最適化を図ると、更に解像度が向上する可能性があると思われる。

3-5 エッチング加工前後での薄膜の変化

エッチング加工前とエッチング加工した後で、X線回折測定及び電気的特性測定を行い、エッチング加工によりBaTiO₃薄膜の特性に変化が無いかどうかを確認した。

X線回折測定では、図 - 4 に示したBaTiO₃由来の回折パターンのみが得られ、エッチング加工前後で回折パターンに特に変化は無かった。

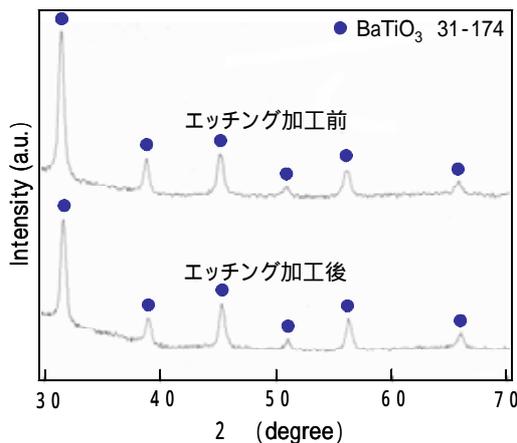


図 - 4 石英基板上に作製したBaTiO₃薄膜のエッチング加工前後でのX線回折パターン

次に、表面を白金で被覆したシリコン基板 (Pt / Ti / SiO₂ / Si) 上に熱処理温度 600 °C、膜厚約 500nm でBaTiO₃薄膜を作製し、電気的特性を測定した。

その結果、エッチング加工の前後で、比誘電率と誘電損失に大きな変化は無く、エッチング加工による誘電特性の劣化は見られなかった (表 - 3)。

ここで、必要であれば、薄膜パターン形成後、600 °C以上の温度で本焼成することにより、これらの誘電特性値は更に向上すると思われる。

表 - 3 エッチング加工前後での比誘電率と誘電損失の変化 (10KHzでの値)

	エッチング加工前	エッチング加工後
比誘電率	80	79
誘電損失	2.9%	2.3%

更に、エッチング加工して作製したBaTiO₃薄膜パターンについて、EPMAによるマッピング分析を行った。その結果、バリウムとチタンに特に組成の偏り等は見られなかった。

以上の結果から、エッチング加工によるBaTiO₃薄膜の特性劣化は特に無いと考えられる。

4 まとめ

ゾルゲル法で合成した結晶性ナノ粒子の分散液を塗布して薄膜を作製する方法(ナノ粒子コーティング法)で作製したチタン酸バリウム系薄膜を所望の形状に加工する方法について検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) チタン酸バリウム系薄膜の表面に半導体用フォトリソをパターンニングし、塩酸で処理後アセトンで処理することにより、薄膜を所望の形状に加工すること(ウエットエッチング加工)が可能であった。
- (2) 薄膜の作製時に与えられた熱量が小さい程、塩酸処理部のチタン酸バリウムが剥離されやすく、エッチング加工性が良好であった。
- (3) エッチング加工によるチタン酸バリウム薄膜の特性劣化は特に無かった。
- (4) エッチング加工により、15 μm幅までの細線が再現できた。エッチング条件を最適化させると、更に解像度が向上する可能性があると思われる。

5 参考文献

- 1) 岡村総一郎, 塩先忠: マテリアルインテグレーション, 12[7]31-36(1999)
- 2) 明渡純, Maxim Lebedev: まてりあ, 41[7]459-466 (2002)
- 3) 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司: セラミックス, 36[6] 415-416(2001)

資源の有効利用とリサイクルに関する技術開発

- 触媒を用いた家具廃材の低温分解法に関する研究 -

蓮尾東海*¹ 原田智洋*¹ 世利桂一*²

Development of the Utilization and Recycling Method of Biomass Resources

-Research on the Low-Temperature Decomposition Method of the Woody Waste using Catalyst-

Haruumi Hasuo, Tomohiro Harada, Keiichi Seri

バイオマスガス化発電の実現を目指して高活性低温ガス化触媒の開発を行っている。バイオマス連続供給可能な流動床ガス化実験装置を用いジョンコン材, およびセルロールによる触媒ガス化反応を行ったところ, アルミナ担持 K_2CO_3 触媒が高いガス化率を示すことが明らかとなった。特に H_2 , CH_4 の生成量が増加し, 生成ガス発熱量 $4.5MJ/m^3N$ ($1080kcal/m^3N$)を達成した。また, $K_2CO_3 + NiO/Al_2O_3$ 触媒では H_2 生成量が更に増加し, 生成ガス中の H_2 組成40%以上を達成した。この触媒を用いることにより, 低温ガス化発電におけるガスエンジン等用の高発熱量ガスの製造のみでなく燃料電池用の水素燃料製造用ガス化触媒としても期待できる。

1 背景

近年, 石油資源の枯渇に伴うエネルギー問題, 及び化石燃料の使用による温暖化ガスの排出等の地球環境問題の深刻化に伴い, 再生可能で地球規模で CO_2 バランスを崩さない(カーボンニュートラル)バイオマスエネルギーが注目されている。中でも木質系バイオマスは資源量が多い, 間伐材, 建築廃材, 農業廃棄物などの処理問題の理由により, 多くの利用法が研究・検討されている。

福岡県においても, 多数の製材・家具製造工場が密集する大川地区から排出される年間約28万 m^3 (約14万トン)の端材, 木くず等の産業廃棄物処理の問題を抱えている。上記問題の解決法の一つとして, ガス化発電技術が挙げられる。家具製造工場では切削・加工等の工程で電力, 熱を多量に使用するため, 木質バイオマスから効率よく電力・熱源を取り出すことが可能となれば廃棄物処理問題の解消のみでなく家具製造コストの低減が期待される。

従来のガス化法は, 900 以上の高温¹⁾で行われているが, 冷ガス効率, 設備コスト等の面からガス化温度の低温化が今後重要になると考えられる。しかし, ガス化温度の低下はタール, 未反応チャー等の生成量増大を引き起こし, 生成ガス中のタールによるガスタービン等設備の汚染・閉塞等の問題が懸念される。これらの問題を解決するためには低温でもタール等重質炭

化水素を効率よくガス化する触媒を用いた流動床ガス化技術の開発が重要となる。本研究では, 600 以下の低温ガス化による燃料ガスの製造を目指し, 高効率ガス化触媒の開発を目的とする。本年度は, 連続試料供給可能な流動床ガス化実験装置を用い, より実機近い条件における木質バイオマス(ジョンコン材), およびモデル物質(セルロース)の低温接触ガス化反応を行った。

2 実験方法

2-1 触媒調製

ジョンコン材のガス化に用いた触媒は, 金属塩として K_2CO_3 , $Ni[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_2$, $Fe[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_2$, $Cu[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_2$, 溶媒に水, あるいはメタノールを用いて蒸発乾固法により所定量担持した後, 乾燥, 600 -3h焼成することにより調製した。ここで活性金属の担持量は, 金属換算で $K 1.5 \times 10^{-3}mol/g$ -触媒, Ni, Fe, Cu で $2.0 \times 10^{-4}mol/g$ -触媒となるように調整した。また, セルロースガス化に用いた触媒については, 金属塩に $K_2CO_3, Ni(NO_3)_2$ を用い, 金属担持量が $1.5 \times 10^{-3}mol/g$ -触媒となるように前述の手法で調整した。また, $K_2CO_3 + Ni/Al_2O_3$ 触媒では, K_2CO_3 $Ni(NO_3)_2$ の順序で逐次担持を行った。金属担持量はそれぞれ $7.5 \times 10^{-4}mol/g$ -触媒とした。なお, 使用した触媒担体は粒径150-212 μm に選別した物を用いた。

*1 化学繊維研究所

*2 インテリア研究所

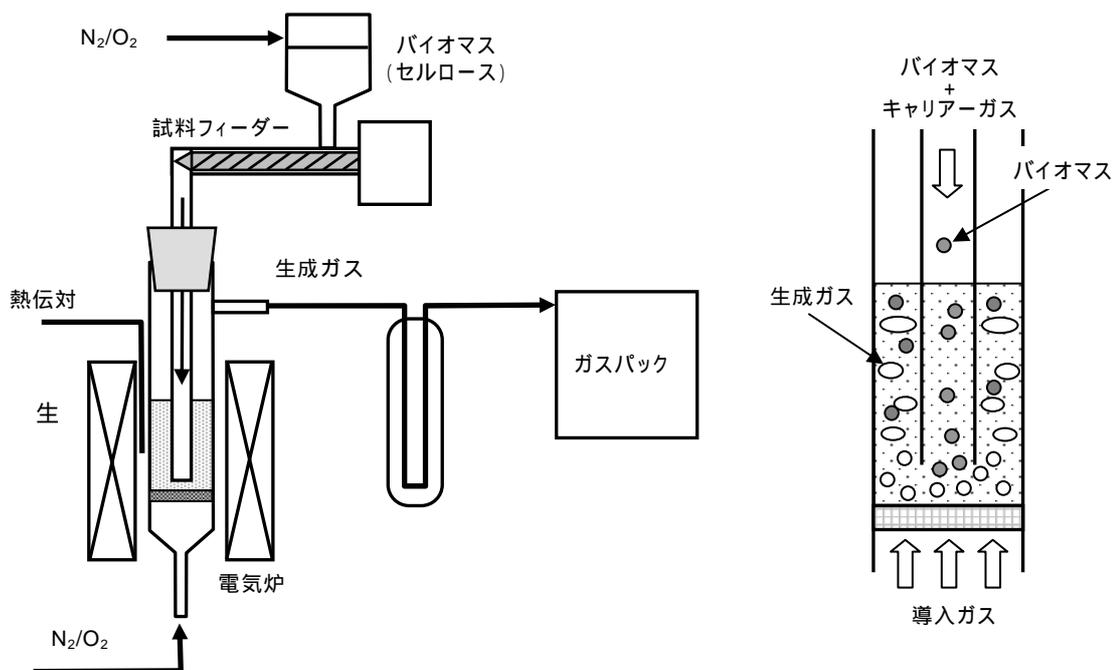


図-1 流動床型ガス化実験装置の概略図

2-2 流動床ガス化装置によるガス化反応

ガス化反応は、木質バイオマスとして家具等に使用されるジョンコン材(150~300 μ m, 元素分析結果 表-1 参照), およびモデル反応としてセルロースを用い, 流動床型ガス化実験装置(概略図を図-1 に示す)で行った。反応器は石英ガラス製の反応管(内径20mm), ガラスフィルター, 試料供給管(内径8mm)で構成され, バイオマス及びセルロースの供給は反応器上部のフィーダーにより試料供給管を通して流動媒体中に連続供給した。今回の実験では供給時間を10分とした。生成ガスはフィルター, 冷却管を通した後テドラバックに捕集し, ガスクロマトグラフにより分析を行った。CO, CO₂, CH₄はメタンコンバート後FID-GC(活性炭), H₂はTCD-GC(Molecular Sieve 13)により定性・定量を行った。バイオマスのガスへの転化率(ガス化率)は炭素基準で算出した。また, チャー収率(%)は試料供給停止後の生成ガス(主にCO, CO₂)を定量することにより計算し, タール収率(%)は全供給炭素量からガス化率とチャー収率を差し引くことにより算出した。

生成ガスの発熱量は, 酸化剤として空気を用いたと仮定して, 各ガス生成量, ガス化率より換算した。

表1 ジョンコン材の元素分析結果

C	H	N	O*	H ₂ O	Ash
47.29	5.23	0.16	38.97	7.35	1.00

* O=100-(C+H+N+H₂O+Ash)

3 結果及び考察

3-1 木質バイオマス(ジョンコン材)のガス化における触媒の影響

表-2 に種々の触媒を用いた流動床型ガス化装置によるジョンコン材のガス化実験結果を示す。 $[O_2]/[C]=0.2$ の反応条件下でのガス化結果を比較すると, 活性金属を担持していないCaCO₃, Al₂O₃, およびSiO₂では高い比表面積を有するAl₂O₃(117m²/g), SiO₂(700m²/g)において高いガス化率を示した。また, Al₂O₃, およびSiO₂では試料供給停止直後の触媒は黒く, CaCO₃触媒ではその傾向が少ない。これは, 触媒上への炭素析出を意味しており, 比表面積の小さいCaCO₃では, 反応中に生成するタール分が触媒上に吸着されず, 更なる反応を行うこと無しに系外に排出されると考えられ, ガス化収率が低下したと考えられる。しかし, チャー収率を見るとSiO₂はより高い比表面積を有しているにもかかわらず, Al₂O₃よりもチャー収率が低いことより, タールの吸着は比表面積のみでなく, 触媒の細孔分布や酸点の量・強度等にも影響すると考えられる。Al₂O₃における水素生成量, チャー収率の増加は, 触媒へのタールの吸着力が他の触媒よりも強く, 脱水素/縮合反応が進行したためかもしれない。

次に, 担持触媒の影響を調べたところ, K₂CO₃/Al₂O₃触媒を用いた反応で最も高いガス化収率を示し, 特にH₂生成量, およびCH₄生成量は他の金属触媒と比べても高収率を示し, 生成ガスの発熱量も4.2MJ/m³N

表 - 2 ジョンコン材の流動床ガス化における触媒種の影響

Catalyst	[O ₂]/[C]	Product Gas (vol%)				C to Gas ^{*1} (%)	Char ^{*2} (%)	Tar ^{*3} (%)	発熱量 MJ/m ³ N
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂				
CaCO ₃	0.2	7.0	43.7	4.4	44.8	31.0	17.0	52.0	2.2
Al ₂ O ₃	0.2	16.4	43.5	4.9	35.2	38.7	43.2	18.1	3.3
SiO ₂	0.2	5.1	51.7	4.8	38.3	36.7	24.5	38.8	2.6
K ₂ CO ₃ /CaCO ₃	0.2	15.0	37.4	4.5	43.1	38.4	41.0	20.6	2.7
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0.2	31.3	20.7	9.0	39.0	52.4	37.9	9.8	4.5
NiO/Al ₂ O ₃	0.2	23.8	32.2	4.7	39.2	45.7	35.0	19.3	3.3
CuO/Al ₂ O ₃	0.2	27.5	33.4	3.5	35.7	41.5	39.6	19.0	3.4
CaCO ₃	0.4	9.27	33.46	2.18	55.09	67.38	4.72	25.8	2.8
Al ₂ O ₃	0.4	13.78	38.44	1.15	46.62	70.83	10.67	16.1	3.1
K ₂ CO ₃ /CaCO ₃	0.4	10.83	31.69	2.54	54.94	68.62	9.03	19.8	2.8
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0.4	20.75	16.06	4.79	58.41	73.96	10.04	13.6	3.3

<Other Conditions> Reaction Temp.: 600 °C, Reaction Time: 10min, Biomass Feed Rate: 50mg/min (C: 20.68mmol, H: 31.59mmol, O: 14.94mmol)

Catalyst: 5 cm³, Gas Flow Rate (Upper) N₂/O₂=110/10 or 100/20ml·min⁻¹ (Lower) N₂=120ml/min⁻¹, [O₂]/[C] 0.2 or 0.4

*1 [Total C in Product gas]/[Total C feeding] × 100, *2 [Total C after stopping biomass feed]/[Total C feeding] × 100, *3 100 - (Gas conv.+Char)

(1000kcal / m³N) 以上と今回検討した触媒の中で最も高かった。カリウム触媒は炭素質物質と酸素, あるいは水蒸気によるガス化反応に対して高い活性を示すことが知られており^{2),3)}, 今回のバイオマスガス化反応においても, バイオマス中の水分あるいは生成水(水蒸気)と未反応チャーの反応(C+2H₂O → CO₂+2H₂)によりH₂生成量が増加したと考えられる。H₂生成量の増加は担体によらず確認されるが, 特に触媒上に保持されるチャーの生成量が多いと考えられるAl₂O₃担体において, より高いH₂生成が得られたと考えられる。

ガス化収率の向上を目的に, 導入酸素量[O₂]/[C]を0.4に増加し, 同様にガス化反応を行った。導入空気量の増加によりガス化率は約70%前後まで向上した。しかし, 主にCO₂生成量が増加しているため, ガスの発熱量は全体的に低下している。また, カリウム担持しても大幅なガス化率の向上は見られなかった。今後, ガス発熱量とガス化率のバランスを考慮し, 酸素導入

量等ガス化条件の最適化が必要であると考えられる。

3-2 モデル化合物(セルロース)のガス化における触媒の影響

今回使用した流動床型ガス化装置では実際の木材を用いると供給量が安定しない, 木材(生成チャー)の比重が小さいため流動媒体中への導入が困難で, 供給管へのつまりを解消するために上部からのみの酸素供給など問題があり, 反応条件最適化などの詳細な触媒特性評価が困難だった。そこで, セルロースを用いたモデル反応での触媒特性評価を行った。

反応温度 600 °C, セルロース供給量 100[mg/min], 供給ガス下部N₂/O₂=80/20[ml / min], 上部N₂=100[ml / min], セルロース供給時間 10 分の条件でのガス化触媒種の影響を調べた。触媒としてCaCO₃, Al₂O₃, SiO₂, フロリジル, およびセピオライトを用いたセルロースのガス化結果を比較すると, ジョンコン材の場合と同様にAl₂O₃の時に最も高いガス化率, H₂生成量を示した。

表 - 3 セルロースのモデルガス化における触媒種の影響

Catalyst	Product Gas (mmol)				C conv. ^{*1} (%)	Char ^{*2} (%)	Tar ^{*3} (%)	surface area (m ² /g)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂				
CaCO ₃	1.21	4.52	0.34	9.29	40.2	4.5	55.3	< 1
Al ₂ O ₃	3.81	7.74	0.28	8.03	45.7	25.9	28.5	114
SiO ₂	0.55	10.46	0.32	3.72	41.3	7.2	51.5	700
Florisil	0.58	8.01	0.16	7.42	44.3	14.5	41.2	189
Sepiolite	1.58	7.57	0.31	7.15	42.8	18.9	38.3	117
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	9.17	5.70	2.02	13.65	57.9	7.7	34.4	-
NiO/Al ₂ O ₃	7.66	6.79	1.04	11.79	55.8	14.6	29.6	-
K ₂ CO ₃ +NiO/Al ₂ O ₃	15.71	6.29	1.36	13.58	60.4	10.5	29.1	-

Reaction Temp.: 600 °C, Cellulose Feed Rate: 100mg/min, Reaction Time: 10min (C: 35.15mmol, H: 58.18mmol, O: 29.32mmol)

Catalyst: 5 cm³, Gas Flow Rate (Upper) N₂=100ml·min⁻¹ (Lower) N₂/O₂=80/20ml·min⁻¹, [O₂]/[C] 0.2

*1 [Total C in Product gas]/[Total C feeding] × 100, *2 [Total C after stopping feed]/[Total C feeding] × 100,

*3 100 - (Gas conv.+Char), [Total H in Product gas]/[Total H feeding] × 100

また、SiO₂においてCO生成量の大幅な増加が確認された。チャー収率に着目すると、Al₂O₃とSiO₂で大きくチャー収率が異なる。特にSiO₂は最も高い比表面積を有するにもかかわらず、極端にチャー収率が低い。これは前述のように担体表面の酸点、強度などが影響していると考えられる。COの生成量についても、担体の吸着力と関連があると考えられ、より強くCOと吸着する担体を用いると更なる酸化反応が進行し、CO₂量の増加をもたらすと推測される。ガス化触媒の開発にはターラブル解消を目的としたターラの吸着力、発熱量向上を目的とした可燃性ガス収率の向上、両者のバランスが重要と考えられ、高活性ガス化触媒の開発には、担体酸点の量・強度等の把握、および表面特性とガス化特性との関連の明確化が必要であると考えられる。

次に、金属担持触媒の影響を調べた。今回、担持量を金属換算で等モル(1.5 × 10⁻³ mol/g-cat)に固定し、比較を行った。その結果、ジョンコン材のガス化でも良好な結果を示したK₂CO₃/Al₂O₃触媒は、モデル反応においても高いガス化率を示し、Ni担持触媒よりも高いH₂、CH₄生成量を示した。また、K₂CO₃/Al₂O₃触媒はNi/Al₂O₃触媒よりも低CO生成、高CO₂生成を示すことより、カリウム触媒は酸化触媒としてNi触媒よりも高い活性を有すると考えられる。生成ガスの発熱量向上のためには生成ガス中のCO₂量の抑制、CO、CH₄、H₂生成量の増加が望ましい。そこで、K₂CO₃とNiを等モル(=7.5 × 10⁻⁴ mol/g-cat)逐次担持した触媒を調製し、ガス化反応を試みた。その結果、最も高いガス化率(60%)を示した。また、CH₄生成量はK₂CO₃/Al₂O₃触媒よりも減少するがCO、H₂生成量は増加した。特にH₂生成量はK₂CO₃/Al₂O₃触媒の約2倍にまで増加することが明らかとなった。今後、金属担持量・比を検討することによりガス化収率の向上、生成物組成の制御が期待できる。

3-3 K₂CO₃/Al₂O₃触媒を用いたCOメタン化反応

表-3での結果において、メタン化触媒としても用いられるNi担持触媒よりもカリウム触媒において高い

表 4 メタン化モデル反応

Catalyst	Products (μmol/min)				Conv. (%)
	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	
Ni Catalyst	0	15	222	217	49.8
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	446	446	0	0	0.0

Reaction Temp.: 250°C, Catalyst: 5 g, Gas composition(vol%): CO/H₂/N₂=20/20/60
Flow Rate: 50 ml/min [CO: 446μmol/min, H₂: 446μmol/min.]

CH₄生成量を示した事は非常に興味深い。CH₄生成量の増加として考えられるのは分解活性の増加、生成するH₂とCOの反応によるCH₄生成が予想される。そこで、メタン化触媒であるNi担持触媒と今回調整したK₂CO₃/Al₂O₃触媒を用いて、反応温度250でのCOとH₂モデルガスによるメタン化反応を行った(表-4参照)。その結果、Ni触媒下におけるCO→CH₄転化率は約50%(残り約50%はCO₂)を示したのに対し、K₂CO₃/Al₂O₃触媒では全く反応が進行しなかった。K₂CO₃/Al₂O₃触媒におけるCH₄生成量増加は今後更に検討する必要があるが、前述の結果から考慮すると、カリウム触媒は有機物の分解活性に何らかの影響を与えるのかもしれない。

3-4 K₂CO₃触媒表面のSEM観察

図-2にAl₂O₃、K₂CO₃/Al₂O₃、ガス化反応後のK₂CO₃/Al₂O₃触媒のSEM観察を行った。未使用の触媒の表面は炭酸カリウムと考えられる繊維状の物が多数観察された。また、10分間のガス化反応後の触媒表面にも同様の繊維状の結晶が同程度観察された。カリウム等アルカリ金属は、高温ガス化反応中の系外放出、後段の装置の閉塞、腐食が懸念されている。今回、10分間と短い反応時間で、また詳細な定量までは行っていないがSEMによる表面観察では大きな変化が見られないことより、金属の放出は少ないと考えられる。

4 まとめ、および今後の方針

触媒を用いたバイオマスの低温ガス化による燃料ガスの製造を目的とし、試料連続供給が可能な流動床ガス化実験装置によるガス化触媒の探索を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

ターラの吸着・保持は担体の比表面積、酸点の数・強度に影響すると考えられる。

カリウム系触媒は低温ガス化触媒として非常に有効であり、水素のみでなく高発熱量ガスであるメタン収率の向上にも寄与することが明らかとなった。

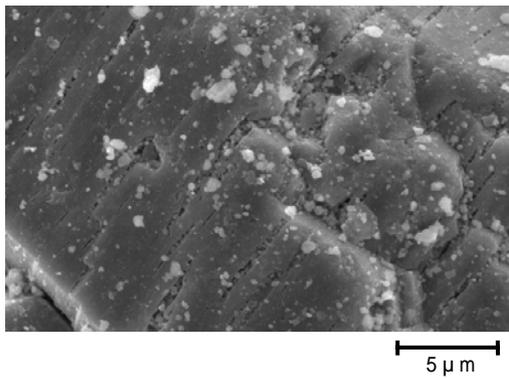
K₂CO₃/Ni担持アルミナ触媒は水素生成量を大幅に増加させ、生成ガス中の水素濃度40%以上を達成した。

今回行った木質バイオマスのガス化において、生成ガスの発熱量は最高で4.5MJ/m³N(1080kcal/m³N)(酸化剤として空気利用で換算)程度であった。生成ガスを発電に用いるには、現段階では最低6.3MJ/m³N

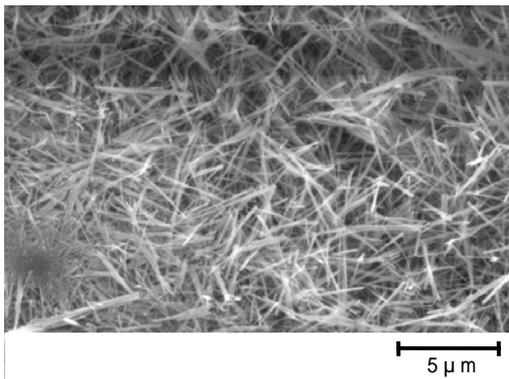
る高活性ガス化触媒の開発，触媒活性評価を平行して行う予定である。

5 参考文献

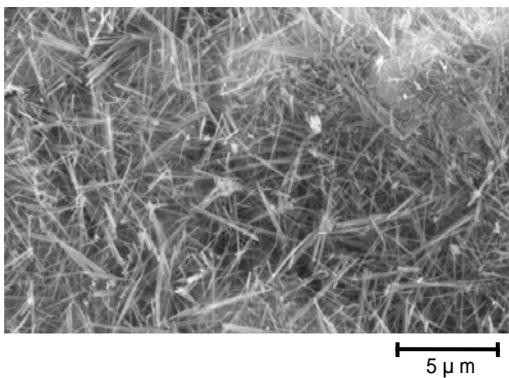
- 1) 坂井正康：バイオマスが拓く 21 世紀エネルギー，45(1998)
- 2) Tatsuro Miyazaki et al:Energy & Fuels, vol12, 870-874, (1998)
- 3) 蓮尾東海,他 3 名：福岡県工業技術センター平成 14 年度研究報告, P33



(a)Al₂O₃



(b)Fresh K₂CO₃/Al₂O₃



(c)Used K₂CO₃/Al₂O₃

図-2 K₂CO₃/Al₂O₃触媒のSEM写真

(1500kcal/m³N)以上(ガスエンジン)必要である。目標の発熱量達成のためには触媒の開発，反応条件の最適化とあわせて，導入空気量の低減，タール+チャー/触媒の接触効率の向上を可能にする反応炉の改良も今後必要であると考えられる。

上記の新規ガス化炉の開発については，H16年度から西日本環境エネルギー(株)との共同研究を予定しており，3kg/dayスケールのガス化実験装置の設置を計画している。今後，このガス化炉での反応条件の最適化，炭酸カルシウムやカリウム担持触媒の検討，及び更な

高感度フォトクロミック色素の開発

新規アモルファスフォトクロミック材料のフォトクロミズム

山口忠承*1 藤田祐史*1 入江正浩*2

Development of a High Sensitive Photochromic System

Photochromism of a Novel Photochromic System in Bulk Amorphous Phase

Tadatsugu Yamaguchi, Yuji Fujita, Masahiro Irie

フォトクロミック色素であるジアリールエテン誘導体は、両異性体の熱安定性、繰り返し耐久性に優れていることから、次世代の光メモリ材料や光の量を検知する材料として期待されている。昨年度の研究で、ジアリールエテンの構造に極めて近いが結合様式はまったく異なる新規フォトクロミック化合物を開発した。その誘導体は、ジアリールエテン誘導体並みの熱安定性、繰り返し耐久性などの特徴を有することが明らかとなった。

1 はじめに

情報記録の高密度化に伴い、磁性材料から光記録材料へのシフトが始まっている。磁性材料は地磁気や熱の影響を受け高密度化が難しいが、光記録材料は、理論的には分子サイズで記録を書き込み消去可能な媒体を提供できる可能性がある。1回だけ書き込み可能なCD-RやDVD-R、何度でも書き換え可能なDVD-RAMや青色レーザーによって情報を書き込むBlue-rayディスク等が販売されている。

何度でも書き換え可能な光記録材料の候補としてジアリールエテン誘導体がある(図-1)。この誘導体は、光照射によって可逆に2つの構造の異性体が生成することに基づいている¹⁾。この材料はメモリ材料として求められる高速応答性、両異性体の熱安定性、繰り返し耐久性等の要件をすべて満たしている。この誘導体は3次元情報記録に必要な2光子フォトクロミック反応性が確認されており、現在市販されている媒体を上回る記録密度を有する媒体となる可能性がある。

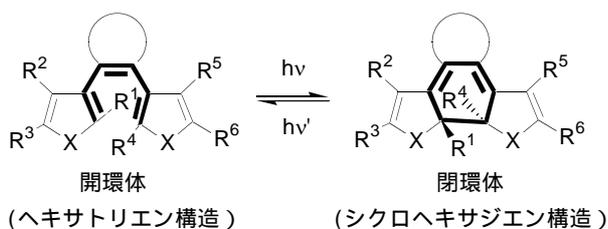


図-1 ジアリールエテン誘導体

このような優れた性能は、光照射によって生成するヘキサトリエン、シクロヘキサジエン構造の可逆な電子環状変化に基づいている。この環化反応を自在に制御できる系が構築できれば、ジアリールエテン誘導体でなくても光メモリ材料等に適用可能な材料が提供できるものと考えられる。

昨年度、ジアリールエテン誘導体の合成の途中の中間体でこのようなヘキサトリエン、シクロヘキサジエンの構造が可逆に生成する誘導体を発見した。本論文では、その新規フォトクロミック誘導体(2,3'-ビスベンゾチオフェン)の構造とフォトクロミック反応性について報告する。

2 研究, 実験方法

2-1 実験方法

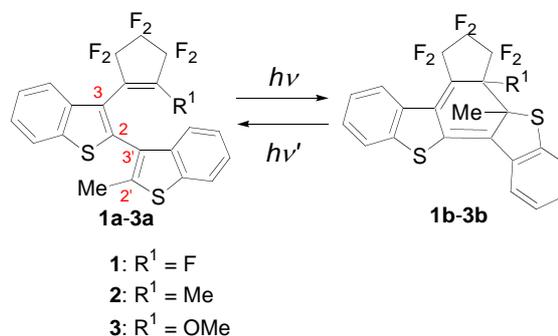


図-2 新規フォトクロミック化合物

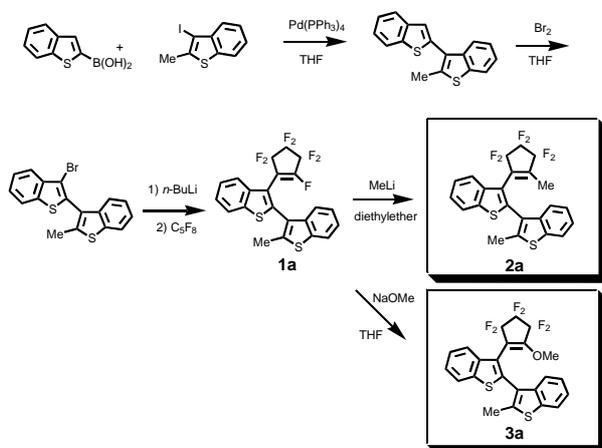
新規フォトクロミック化合物1a-3a(図-2)は、通常非対称アリール部位を持つジアリールエテンの合成法を用いて合成した(スキーム-1)。詳細は文献2や

*1 化学繊維研究所

*2 九州大学大学院工学研究院

関連特許³⁾に記載している。まず、ベンゾチオフェン部位をスズキカップリングによって2量体とし、臭素化を経たのちオクタフルオロシクロペンテンとの反応により、フッ素置換した生成物**1a**を得た。**1a**の開環体は安定な生成物として得られなかったため、反応点のフッ素をメチル、メトキシ置換することを試みた。**1a**をメチルリチウムと反応させるとメチル置換した誘導体**2a**を、また、ナトリウムメトキドと反応させることによってメトキシ置換した誘導体を得た。合成した誘導体は、¹H NMR、元素分析、Massスペクトルによって同定した。

スキーム-1 2,3'-ビスベンゾチオフェン誘導体の合成



3 結果と考察

3-1 開環体のX線結晶解析による構造確認

¹H NMR上、化合物**2a**、**3a**はメチル基、メトキシ基が導入されていることが明らかになったが、メチル基とメトキシ基が光反応点部位に導入されているか確認する必要があった。そこで、開環体の単結晶を作製しX線結晶構造解析を試みた。

図-3にメチル誘導体**2a**のX線結晶構造解析の結果を示す。光反応点部位(C22)にメチル基が導入されている。光反応点(C8)-(C22)間の距離は5.1 Åであった。光反応点間の炭素間(C8)-(C7)-(C10)-(C11)-(C18)-(C22))の距離は、それぞれ、1.35, 1.45, 1.35, 1.45, 1.35 Åで、ヘキサトリエン構造であることを示している。また、ベンゾチオフェン、ベンゾチオフェン、オクタフルオロシクロペンテン環はそれぞれねじれた状態で配置している。

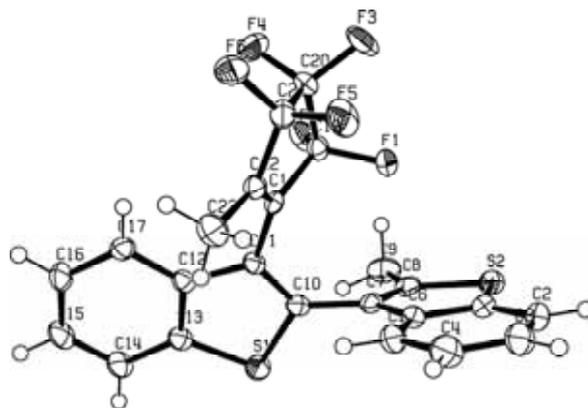


図-3 Me誘導体**2a**のORTEP図(楕円は50%の原子存在確率を表す)

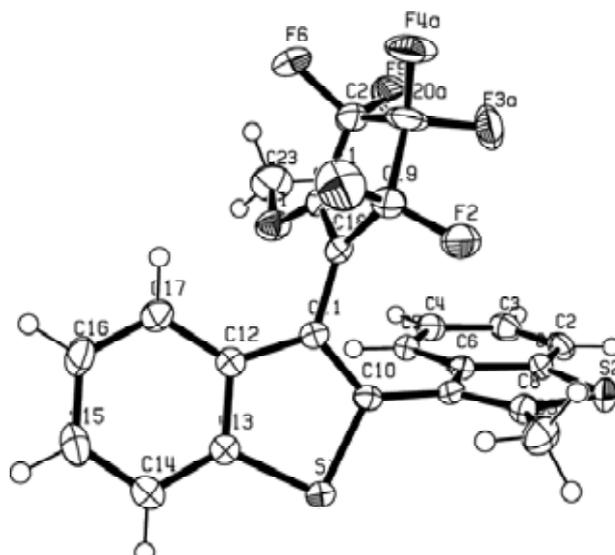


図-4 MeO誘導体**3a**のORTEP図(楕円は50%の原子存在確率を表す)

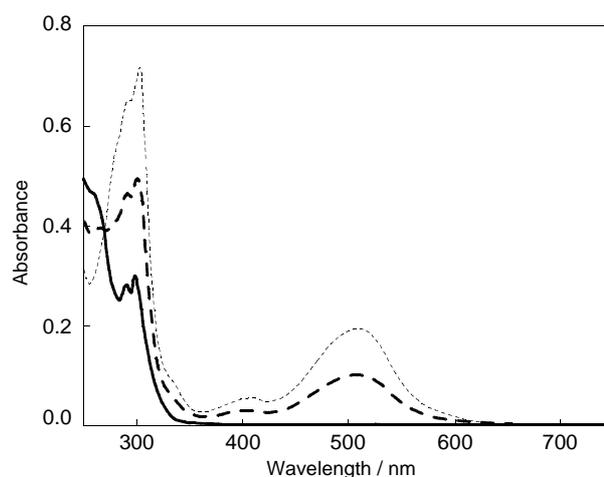


図-5 Me誘導体(**2**)のヘキサン中におけるフォトクロミズム(実線:開環体,点線:閉環体,破線:313 nm光定常状態)($c = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$)

3-2 溶液中におけるフォトクロミズム

図-4にメトキシ誘導体3aのX線構造解析の結果を示す。光反応点部位(C22)にメトキシ基が導入されている。メチル誘導体同様、光反応点(C8)-(C22)の距離は4.9 Åであり、光反応点間はヘキサトリエン構造であることを示している。また、ベンゾチオフェン、ベンゾチオフェン、オクタフルオロシクロペンテン環はそれぞれねじれた状態で配置している。

図-5にメチル誘導体2のヘキサン溶液中の吸収スペクトルを示す。光開環体は330 nm以下に吸収を有し、また、光閉環体は510 nmに吸収をし、赤色を呈する。光変換率は約60%という結果が得られた。また、メトキシ誘導体も同様なフォトクロミック反応性を示した。

表-1に開環体と閉環体の吸光係数と量子収率をまとめる。この表より、光閉環の量子収率は0.4前後、また、光開環の量子収率は0.1前後と、高い光反応性を示した。

表-1 光吸光係数と量子収率

化合物	$\epsilon/10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$		量子収率	
	a	b	光閉環 (313 nm)	光開環 (517 nm)
2	1.17 (300 nm)	0.785 (504 nm)	0.41	0.15
3	1.18 (300 nm)	0.758 (510 nm)	0.40	0.085

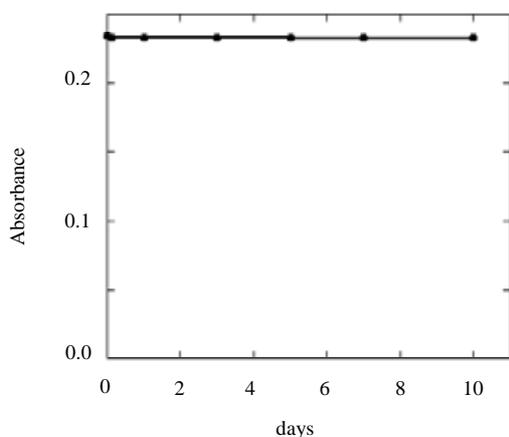


図-6 閉環体2bの熱安定性

また、図-6は70 °C暗所下における閉環体2bの熱安定性を示している。1週間以上も熱退色しない結果が得られた。また、繰り返し耐久性について酸素存在下、500W高圧水銀ランプを用いて、UV-D36C、Y-48のフィルターを通した光を、それぞれ2分、3分ずつ照射する試験を試みた。その結果、100回以上のサイクルを繰り返すことが明らかとなった。

3-3 閉環体のX線結晶解析による構造確認

図-7にメチル誘導体の閉環体のX線結晶構造解析を示す。光閉環構造は、メチル基が互い違いに導入されていることが明らかとなった。環化している部分の炭素原子間の距離を調べると、シクロヘキサジエン構造をしていた。

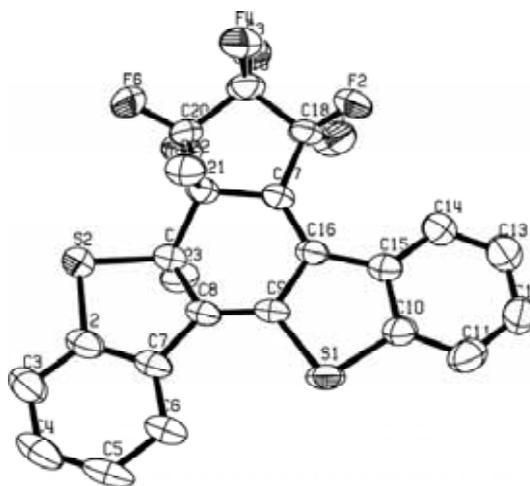


図-7 閉環体のMe誘導体2bのORTEP図（水素検原子は省略しており、また楕円は50%の原子存在確率を表す）

つまり、本誘導体のフォトクロミック反応は開環体がヘキサトリエン構造、閉環体がシクロヘキサジエン構造をしていることが判明した(図-8)。このジアリールエテン同様の光開環・閉環様式により、熱安定性と繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック反応系が構築されているものと考えられる。メトキシ誘導体の場合も同様なフォトクロミック反応を示すことを確認している。

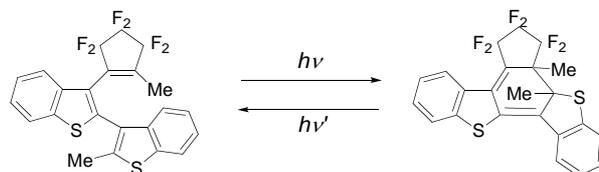


図-8 フォトクロミック反応に伴う構造変化

3-4 薄膜中のフォトクロミズム

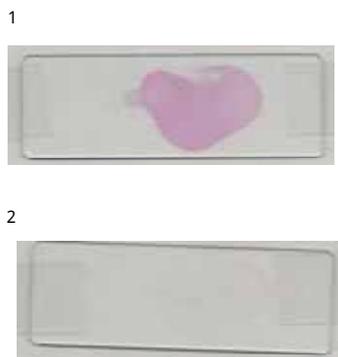


図-9 1のバルクアモルファス薄膜中のフォトクロミズム(上)紫外光照射後(下)可視光照射後

図-9にフッ素置換した誘導体1のバルクアモルファス薄膜のフォトクロミック反応を示す。また、2a, 3aの場合もPMMA中に添加した薄膜中でフォトクロミック反応の起こることを確認している。薄膜中で異性化することは、薄膜光メモリー材料に適用できることを示している。

4 まとめ

今回、ジアリールエテン誘導体に匹敵する性能を有するフォトクロミック化合物を得た。X線構造解析法により、開環体と閉環体の構造を確認し、光反応性について検討した。熱安定性に優れ、繰り返し耐久性も空気存在下100回以上繰り返すことができた。また、ポリマー媒体やアモルファス薄膜でもフォトクロミック反応性を示した。今回合成した誘導体は、赤のみであったが、黄色、青色に着色する誘導体を開発し、この系でフルカラー三原色を再現したい。

5 参考文献

- 1) M. Irie: *Chem. Rev.*, **100**, 1685(2000).
- 2) T. Yamaguchi, Y. Fujita, and M. Irie: *Chem. Comm*, 1011 (2004).
- 3) 山口忠承, 藤田裕史, 入江正浩: 「新規フォトクロミック化合物」, 特願2004-65216.

FRP廃棄物のグリコール分解によるリサイクル技術の開発

吉海和正*¹ 山口雅裕*¹ 原田智洋*¹

The development of recycling technology of the FRP waste by the glycol decomposition

Kazumasa Yoshikai, Masahiro Yamaguchi, Tomohiro Harada

ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂（FRP）製マネキンのグリコール分解を利用したケミカルリサイクルについて検討した。使用済みマネキンを粉碎した後、エチレングリコール中で分解し、分解液をグリコール原料として二塩基酸と反応させ、不飽和ポリエステル樹脂を合成した。合成した不飽和ポリエステル樹脂を用いてFRPの成型を行った。その結果、使用済みマネキンは、290 において等量から5倍量のエチレングリコールにより2時間でアセトン可溶となるまで分解されることがわかった。分解生成物を用いて合成した不飽和ポリエステル樹脂は、ほとんど新樹脂並みの特性を示した。合成した不飽和ポリエステル樹脂を用いてマネキンを成型し、グリコール分解を利用したケミカルリサイクルによってマネキンからマネキンへのリサイクルが可能であることを確認した。

1 はじめに

百貨店等で主に服飾品等のディスプレイ用途に使用されているマネキンは、ほとんどがガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂（FRP）で成型されている。マネキンの国内における生産量は年間約8万体系であり、使用されるFRPは500t程度と推定される。現在国内のマネキンはほとんどがリース契約で流通しており、平均5年程度のリース期間が終了すると、マネキンの製造メーカーに引き取られて処分される。処分の方法は、大半が廃棄物処理業者に委託しての埋め立てである。環境の世紀と言われる21世紀を迎え、循環型社会の形成に向けての各種法整備が進む現在にあって¹⁾、マネキンの製造メーカーに対しても環境への配慮が強く求められるようになってきている。既に、回収された廃PETボトルよりケミカルリサイクルによって合成された不飽和ポリエステル樹脂の使用や、ジョイント部分等に使用されている金属部品の再利用が容易な設計のマネキン製造などが、グリーン購入に力を入れているクライアントの要望を考慮して試みられている。使用済みマネキンのリサイクルに関しても重要な検討課題であると認識されており、FRPのリサイクルに関する研究²⁻⁴⁾を参考として一部検討されているが、FRPが難リサイクル材料であることもあり決め手となる方法は見出されていない。

筆者らは、使用済みマネキンのリサイクル方法としてグリコール分解を利用したケミカルリサイクルを検

討した。FRPのマトリックス樹脂である不飽和ポリエステル樹脂は、主鎖中にエステル結合を有する。エステル結合はアルコールと比較的容易にエステル交換反応を起こして解離する。不飽和ポリエステル樹脂にエチレングリコールのような両末端にOH基を持つグリコール類を作用させ、スチレンによる架橋構造が分解するまで温度を上昇させると、最終的には不飽和ポリエステル樹脂の原料成分である二価アルコールが得られると考えられる。これにマレイン酸などの二塩基酸を反応させると再び不飽和ポリエステル樹脂を合成することができる。この方法は、既に不飽和ポリエステル樹脂製ボタンの製造過程で発生する打ち抜き屑等のリサイクル方法として検討された実績があり、新樹脂並みの物性を有する再生樹脂が得られることが報告されている⁵⁻⁸⁾。FRPもマトリックスは不飽和ポリエステル樹脂であることから、同様にしてケミカルリサイクルすることが期待できる。

マネキンは、FRP製品としては比較的小型で肉厚も薄く、解体や粉碎が容易である。また、使用済みとなったマネキンの回収システムも整っている。イメージ性の高い商品であることから、環境への配慮が製品の競争力に大きく影響する製品でもある。従って、マネキンはFRP廃棄物のリサイクルを検討する上で最も取り組みやすいモデルケースであると考えられる。

本報告では、FRP製の使用済みマネキンをグリコール分解した後、分解物を原料として不飽和ポリエステル樹脂を合成し、合成した樹脂を用いて再びFRP製マ

*¹ 化学繊維研究所

ネキンを成型するケミカルリサイクルについて検討した結果について報告する。

2 実験方法

2-1 材料・試薬

使用済みマネキンを50mm角程度に裁断したものを、(株)ホーライ製粉砕器 UG-210で粉砕し、目開き2mmの網目を通過したものを廃FRP試料として使用した。廃FRP試料の樹脂含有率は約63%であった。グリコール分解に使用するエチレングリコール、触媒の水酸化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた。分解液の中和に用いる硫酸、OH値の測定に使用するピリジン、無水フタル酸は和光純薬工業(株)製の特級試薬を、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液は和光純薬工業(株)製の容量分析用試薬を用いた。不飽和ポリエステル樹脂の合成に使用する無水マレイン酸、無水フタル酸は、和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた。不飽和ポリエステル樹脂のゲル化防止剤であるt-ブチルカテコールは東京化成工業(株)の特級試薬を用いた。スチレンモノマーは和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた。不飽和ポリエステル樹脂の硬化剤及び促進剤は、メチルエチルケトンパーオキサイト(商品名:パーメックN)、6%ナフテン酸コバルトをそれぞれ使用した。図-1に裁断、及び粉砕した使用済みマネキンの写真を示す。



図-1 使用済みマネキン
左: 裁断品, 右: 粉砕品

2-2 グリコール分解

廃FRP試料はエチレングリコール、触媒の水酸化ナトリウムと共に耐圧硝子工業(株)製のTAS-05型オートクレーブに投入し、290℃で槽内を攪拌しながらグリコール分解を行った。分解終了後、分解生成物を吸引濾過してガラス繊維やフィラー等の残渣を取り除いて分解液とした。分解率は式(1)を用いて算出した。式(1)においてアセトン不溶解分とは、濾紙上に残った残渣をアセトンで洗浄しながらさらに吸引濾過を行

った後に残った成分のことである。

$$\text{分解率(\%)} = \frac{\{\text{廃FRP試料量(g)} - \text{アセトン不溶解分(g)}\} \times 100}{\text{廃FRP試料量(g)} \times \text{樹脂含有率(\%)} / 100} \quad (1)$$

2-3 不飽和ポリエステル樹脂の合成

分解液は硫酸によって中和した後OH値を測定し、不飽和ポリエステル樹脂合成のグリコール原料とした。OH値はフタル化法⁹⁾にて測定した。不飽和ポリエステル樹脂の合成は、二塩基酸として無水マレイン酸と無水フタル酸を用い、定法¹⁰⁾に準じて行った。二塩基酸の添加量は、分解液のOH基1molに対して2.2molとした。反応終了後、試料温度が150℃まで下がったところで、含有量が40wt%になるようにt-ブチルカテコールを120ppm添加したスチレンモノマーを加え、再生不飽和ポリエステル樹脂(再生樹脂)とした。また、分解生成物を濾過せずにガラス繊維やフィラーを含んだまま用いて、同様にして再生樹脂の合成を行った。

2-4 再生樹脂の評価

合成した再生樹脂は、JIS K 6901に従って密度、粘度、揺変度、常温硬化特性を調べた。粘度、揺変度は、(株)東京計器製造所(現:(株)トキメック)製B型粘度計(BM型)を用い、外径約45mm、高さ約78mmの容器に試料を入れ、No.2ローターにて測定した。また、分子量をWaters製GPC-150Cを用いて、ポリスチレン換算で定量した。再生樹脂と450のガラス繊維マットを使ってFRP成型板を成型し、JIS K 7017に従って曲げ強さ、曲げ弾性率の測定を行った。比較として、マネキン成型用の新樹脂から同様にしてFRP成型板を成型し、曲げ強さ、曲げ弾性率の測定を行った。また、総合的な樹脂の成型性を評価する意味で、マネキン一体の成型を行った。

3 結果と考察

3-1 グリコール分解

FRPとエチレングリコールの重量比(グリコール/FRP)、分解時間、触媒の添加量を変えてグリコール分解を行い、分解条件が分解率及び分解生成物の性状に及ぼす影響について検討した。検討した分解条件及び結果を表-1に示す。不飽和ポリエステル樹脂を水酸化ナトリウムを触媒として10倍量のエチレングリコールで分解した場合、290℃、2時間で90%近く分解し不飽和ポリエステル樹脂を合成可能な原料が得られること

表-1 グリコール分解の条件と分解結果

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-6	D-7
FRP廃棄物/g	30	60	75	80	70	70
エレングリコール/g	150	120	75	60	140	140
NaOH/g	0.6	1.20	1.50	1.6	4.2	1.4
グリコール/FRP	5	2	1	0.75	2	2
分解温度/°C	290	290	290	290	290	290
分解時間/h	2	2	2	2	2	5
分解率/%	94	94	93	-	93	97
OH価 mol/kg	-	15~18	-	-	-	-

が報告されている⁶⁻⁸⁾。また、分解温度が270 以下の場合や分解時間が2時間を切る場合は、分解率が急激に低下することも報告されている⁶⁻⁸⁾。FRPもほぼ同様の条件で分解が進むと考え分解条件を設定した。

グリコール/FRPが0.75の場合を除いていずれの条件でも褐色で粘調な分解生成物が得られたが、グリコール/FRPが0.75の場合では分解生成物の一部が炭化していた。グリコール/FRPが0.75の条件では、試料が反応当初は流動せず分解がかなり進んだ後でなければ攪拌できなかつたことが炭化の原因であろうと考えられる。攪拌によって絡み合うせいか、分解生成物中でガラス繊維の一部が5mm程度の毛玉状の塊となっていた。グリコール/FRPが0.75の場合を除いて、FRPの分解率はいずれも90%以上であり、使用済みマネキンの不飽和ポリエステル樹脂は、290 において等量から5倍量のエチレングリコールにより2時間でアセトン可溶となるまで分解されることがわかった。検討した範囲では触媒の量や分解時間による分解率、分解生成物の性状への顕著な影響は認められなかった。グリコール/FRPによる分解率への影響は0.75の場合を除いてほとんど認められなかったが、分解生成物はグリコール/FRPが小さくなるに従って粘調となる傾向を示し、1ではほとんど流動性が消失する程粘調であった。グリコール/FRPが小さくなるに従って分解生成物中のガラス繊維やフィラーの含有率が高くなるためであろうと考えられる。グリコール/FRPが小さい条件で得た分解生成物を再生樹脂の原料とした方が、FRPの再利用率が高くなりリサイクルとしては好ましい。一方、分解生成物が極端に粘調となると分解液の回収が困難となり再生樹脂合成の妨げとなる。残渣を濾過により除去せずに再生樹脂を合成する場合においても、系の攪拌が困難であり合成の妨げとなることが予想される。グリコール分解の条件は、このことを考慮して選択する必要がある。使用済みマネキンの場合、分解生成物を再生樹脂の原料として使用するためには、グリコール/FRP

が2以上の条件で分解する必要があると考えられる。

3 - 2 分解液を使った不飽和ポリエステル樹脂の合成

表-1のD-2の条件で得た分解生成物を濾過して回収した分解液を用いて不飽和ポリエステル樹脂の合成を行った。分解液のOH価は15～18であった。反応終了後スチレンモノマーを加え茶褐色で低粘度の再生不飽和ポリエステル樹脂が得られた。再生樹脂は着色しているが、当初懸念していた分解生成物による強い臭気は認められず、一般の不飽和ポリエステル樹脂と同様のスチレン臭のみが認められた。分解生成物中の強い臭気の原因と考えられる低分子の成分が再生樹脂の合成過程で揮発してしまったためであろうと考えられる。着色に関しては、マネキンは通常成型品表面を塗装するため、再生樹脂をマネキン用として再利用する場合においては特に問題とはならない。合成して得た再生樹脂の特性及び再生樹脂より成型したFRPの物性をマネキン用の新樹脂の特性と共に表-2に示す。また、図-2に再生樹脂より成型したFRPの写真を示す。再生樹脂は、フィラーを添加していないため揺変度が小さい他は、ほぼ新樹脂並の特性を示すことがわかった。また、成型したFRPは、弾性率が若干低いもののほぼ新樹脂並の物性を示すことがわかった。生産現場において生産型を使って行ったマネキン一体の成型による再生樹脂の成型性に関する検討の結果、再生樹脂はマネキンを十分成型可能なレベルの良好な成型性を有していることが確認された。図-3に再生樹脂を使って成型したマネキンの写真を示す。

表-2 合成した再生樹脂の諸特性

	再生樹脂	新樹脂
数平均分子量	1700～2320	2000
密度 / g/ml:25	1.15	1.11
粘度 / P·s:25	0.20～0.56	0.43
揺変度 (6rpm/60rpm)	1.05～1.16	3.50
ゲル化時間 /min	4～18	33
最小硬化時間 /min	14～50	45
最高発熱温度 /	70～129	130
曲げ強度 /MPa	112～145	133
曲げ弾性率 /MPa	2490～3060	3730



図-2 再生樹脂より成型したFRP



図-3 再生樹脂を使って成型したマネキン

3-3 分解生成物を使った不飽和ポリエステル樹脂の合成

表-1のD-2の条件で得た分解生成物を濾過せずにそのまま原料として用い、3-2の場合と同様にして不飽和ポリエステル樹脂の合成を行った。毛玉状のガラス繊維はスチレンモノマーの添加後に目開き約1mmのフィルターを用いて除去した。除去したガラス繊維は残渣の約50wt%であった。残渣を除去していない分解生成物を用いた場合、再生樹脂の合成時に発泡する場合があった。残渣を除去した場合と比較して粘度が高いことと、ガラス繊維が発泡の核となるためであろう。反応容器への仕込量を残渣を除去した場合より少なめにする、窒素ガスの量や温度を適宜調節するなど、発泡を制御する必要があった。合成した再生樹脂の評価結果を残渣を除去して合成した場合の結果と共に表-3に示す。分子量が若干低い点を除いて再生樹脂の特性は、残渣を除去して合成した場合とほぼ同様であった。ただし、ガラス繊維やフィラー等の残渣が沈殿するため貯蔵時及び成型時には適宜攪拌する必要があった。残渣を除去せずに再生樹脂を合成することによって、残渣の濾過という工程を途中で挟むことなく分解から合成までを行うことが可能となる。工程の最終段階において比較的粘度の低い再生樹脂から毛玉状のガラス繊維を除去することは、粘調な分解生成物より残渣を除去することと比較するとはるかに容易である。今回

表-3 残渣を除去せずに合成した再生樹脂の諸特性

	再生樹脂(残渣含)	再生樹脂(残渣除去)
数平均分子量	1270 ~ 1410	1700 ~ 2320
粘度 /P・s:25	0.25	0.20 ~ 0.56
揺変度 (6rpm/60rpm)	1.59	1.05 ~ 1.16
ゲル化時間 /min	4 ~ 10	4 ~ 18
最小硬化時間 /min	28	14 ~ 50
最高発熱温度 /	63 ~ 77	70 ~ 129
曲げ強度/MPa	70 ~ 100	112 ~ 145
曲げ弾性率/MPa	2100 ~ 3300	2490 ~ 3060

の実験では、分解と合成は別の装置を用いて行ったが、実用化を図る場合は同一の装置で一連の工程を進めることが想定される。従って、残渣を除去せずに再生樹脂を合成することは、ガラス繊維やフィラーの再利用になるだけでなく、工程の簡素化を可能とする、実用化に向けて有用な方法であると考えられる。

4 まとめ

- (1) 粉碎した使用済みマネキンをエチレングリコール中で分解し、ガラス繊維等の残渣を除去した分解液をグリコール原料として用いて、不飽和ポリエステル樹脂を合成可能であることを明らかにした。
- (2) 分解液より合成した不飽和ポリエステル樹脂は新樹脂並の諸特性を示すことを明らかにした。
- (3) 再生樹脂がマネキンを成型可能な成型性を有していることを確認した。
- (4) エチレングリコールで分解した使用済みマネキンの分解生成物から、ガラス繊維等を除去することなく再生樹脂を合成可能であることを明らかにした。
- (5) 使用済みとなったマネキンを、グリコール分解を利用したケミカルリサイクルによって、再びマネキンとすることが可能であることを明らかにした。

5 参考文献

- 1) 草川紀久：プラスチックスエージ，47，臨時増刊号，29（2001）
- 2) 福田宣弘：科学と工業，68，60(1994)
- 3) 合成樹脂工業会編：FRPのサーマルリサイクル，（1996）
- 4) 中澤光雄：強化プラスチック，47，112(2001)
- 5) 藤井 淳，吉田謙司，向井 孝：クリモト技報，36，45(1997)
- 6) 久保田静男，伊藤 修：平成6～8年度技術開発補事業 成果普及講習会テキスト，6-1(1998)
- 7) 久保田静男，森 一，前田拓也：ネットワークポリマー，24，22(2003)
- 8) 久保田静男：科学と工業，10，517(2003)
- 9) 日本分析化学会編：分析化学便覧，p316(1971)，丸善
- 10) 大津隆行，木下雅悦：高分子合成の実験法，p. 332（1972），化学同人

都市ゴミ焼却灰を活用したエコレンガ製造技術の開発

小松夢子*¹ 阪本尚孝*² 中野辰博*³ 田中 浩*³ 宇都宮 彬*⁴ 高橋浩司*⁴
永瀬 誠*⁴ 鳥羽峰樹*⁴ 土田大輔*⁴ 山下良一*⁵ 鐘ヶ江 謙*⁶ 秋吉英治*⁷ 永江治彦*⁷

Fabrication of eco-BRICKS with fly ash produced from municipal incinerator

Yumeko Komatsu, Naotaka Sakamoto, Tatsuhiko Nakano, Hiroshi Tanaka,
Akira Utsunomiya, Koji Takahashi, Makoto Nagase, Hiroki Toba,
Daisuke Tsuchida, Ryouiti Yamashita, Ken Kanegae, Eiji Akiyoshi, Haruhiko Nagae

都市ゴミ焼却灰を直接原料として用いたレンガの製造技術開発を目指し、大川市清掃センターより排出されるゴミ焼却灰を使用したエコレンガの製造を行った。焼却灰組成の定期的分析により、組成変動が小さくレンガ原料として使用可能な再生材料であることがわかった。1100 ~ 1140 の温度範囲で焼成試験を行い、ゴミ焼却灰含有レンガの焼成条件について検討し、1140 で焼成することで従来品と同等の物性値を示すエコレンガが得られることを明らかにした。また、安全性を評価するために排ガスおよびエコレンガ試作品の重金属含有量および溶出量を測定した結果、測定値はほぼ基準値以下であった。

1 はじめに

福岡県で発生する都市ゴミ焼却灰は年間28万トン(平成12年度)に及び、近年増加の傾向にある。従来、都市ゴミ焼却灰は路盤材などとして使用されてきたが、そのリサイクル率は低く、効果的な処理方法が確立されていないのが現状である。

焼却灰が再利用されにくい原因には、ダイオキシン類、鉛やカドミウム等の有害物質のほか塩素イオンを含んでいる可能性が高いために、再生材料として取り扱いが難しいという点が挙げられる。特に、集塵機に集められた飛灰やRDF炉及び流動床炉の焼却灰を再利用する場合、廃棄物処理法で定める基準に従わなければならない、再生材料として利用する際には、熔融スラグ化や不要成分除去などの処理が不可欠となるため、多量のエネルギー投入を必要としている。また、灰の処分については、熔融スラグ化して再利用されるものを除き、大部分が埋め立て処分されている。

一方、現在市場に出ているリサイクルレンガは下水道汚泥熔融スラグや都市ゴミ焼却灰をスラグ化したものを使用したものがほとんどである。一部、焼却灰を原料として使用した製品があるが、全て乾式プレス法で製造されているため意匠性が低く、レンガとしての

魅力が乏しい。現在、直接用いた湿式製造技術は未開発である。

そこで我々は、都市型焼却灰を再生材料として用いたエコレンガの製造技術を開発、製品の付加価値化を行う。都市ゴミ焼却灰及び飛灰を再生材料として使用したエコレンガの製造技術及び製品利用促進を通じ、リサイクルモデルを構築することを目的とする。

2 実験方法

2-1 原料の物的性能評価

工業製品の原料として焼却灰を用いる上で、その基本物性を把握することはきわめて重要である。しかし、異なる分析手法や基準で統一性のない測定値を並べても、それぞれの原料特性を評価することはできない。そこで、我々は焼却灰のような廃材が再生原料として工業的に安定的に利用されるためには、どのような物性が重要であるか、もしくはどのようなデータが必要かを検討し、本研究事業において基本となるフォーマットの作成を試みた。連続的に持ち込まれる廃材をより簡便に評価するためには、ある程度測定項目を限定する必要がある。そこで、我々は工業技術センターにおいて依頼試験として実施している試験の中から、組成分析・熱分析・嵩比重測定・結晶相解析・耐火度試験・SEM観察を取り上げた。これらの試験項目は、一般に窯業関連産業で必要とされるものである。さらに

*1 化学繊維研究所 *2 九州大学

*3 荒木窯業(株) *4 福岡県保健環境研究所

*5 久留米市 *6 大川市 *7 大牟田市

我々はこれらの物性値をある決まったプラットフォームの上に配置し、データシート「再生原料カルテ」の作製を試みた。

本研究事業では、都市ゴミ焼却灰のサンプルとして大川市の都市ゴミ焼却灰について検討を行う。工業原料としてこの灰を用いるためには、安定した供給量とともに物性的にも安定している必要がある。そこで我々は、大川市清掃センターより排出される焼却灰およびセメント固化処理された焼却灰を毎月サンプリングし、その物性測定を行なうこと（すなわちカルテ作成を行なうこと）により、時系列的な物性変動を観察した。

2-2 製品の物性評価

ゴミ焼却灰を添加したレンガが試作品の物性試験を行った。共同研究機関である荒木窯業（株）が乾式プレス法で作製した大川市ゴミ焼却灰含有エコレンガ試作品（灰添加量：0vol%～50vol%）の吸水率・曲げ強度・圧縮強度の測定を実施した。焼成温度は1100、1140 および1170 とした。また、物性測定方法はJIS R 1250および日本建築学会により定められているJASS 7M-101に準拠した。

2-3 製品の安全性調査

焼却灰を原料として用いたレンガを製作するに当たっては、その製品が環境に対して安全であることが前提となる。そのため、試作品が環境へ及ぼす影響を調査を行った。

調査として、重金属等の有害物質の溶出試験及び含有量試験を行った。溶出試験は平成3年環境庁告示第46号に基づき行った。また、含有量試験は平成15年環境省告示第19号に基づいて行った。

2-4 追跡調査

共同研究機関である荒木窯業はすでにe-BRICKSというリサイクル原料を用いたレンガを製造しており、エコマーク認定を得ている。ただし、その物性評価は製造直後のレンガを試験したものであり、屋外に施工して長期間風雨にさらされた後にもその安全性や特性を維持できているかは明確でない。そこで本研究グループでは、先にこのe-BRICKSを施工した現場より、暴露されたレンガを抜き取り物性試験を行なうこととした。サンプルは、平成12年に施工された久留米市中央公園より任意に採取した。この抜き取りレンガについて工業技術センターでは、物理試験を行なった。なお、

物性測定方法はJIS R 1250およびJASS 7M-101に準拠した。

3 結果と考察

3-1 ゴミ焼却灰の物性評価

ゴミ焼却灰の組成分析結果を表-1に示す。無処理の焼却灰の組成はきわめて安定しており、月別の変化はほとんど認められなかった。化学組成分析結果から比較的カルシウム分が多く、二酸化ケイ素(15%程度)、酸化カルシウム(30数%)、酸化アルミニウム(10%程度)を主成分としたものであることがわかった。また、塩素分も10数wt%含まれており、処理によっては有害な物質も排出される危険性があることが判断できた。ただし、これらの組成比はほぼ一定であり、工業的には安定的に利用することが期待できる。

表-1 ゴミ焼却灰の組成分析結果(単位: wt%)

	H14 3月	H14 7月	H14 9月	H14 11月	H15 1月	H15 3月
SiO ₂	14.0	17.0	16.0	15.0	15.0	16.0
CaO	36.0	34.0	33.0	35.0	31.0	39.0
Al ₂ O ₃	8.4	9.9	11.0	9.2	10.0	9.1
Fe ₂ O ₃	4.7	3.4	2.8	3.2	5.5	4.2
P ₂ O ₅	2.3	2.6	2.9	2.3	2.8	1.8
Na ₂ O	7.6	5.9	7.1	6.7	7.8	5.5
K ₂ O	4.3	4.2	4.6	4.6	4.2	3.4
MgO	2.4	3.1	3.0	3.2	3.1	2.8
CuO	0.20	0.29	0.39	0.35	0.19	0.17
ZnO	0.48	0.48	0.44	0.56	0.50	0.46
TiO ₂	2.2	2.0	1.9	1.8	2.0	2.0
Cr ₂ O ₃	0.1	0.05	0.05	-	0.05	0.05
MnO	0.09	0.09	0.10	0.08	0.08	0.08
ZrO ₂	-	-	0.02	0.02	0.02	0.02
R ₂ O	0.08	0.10	0.10	0.12	0.14	0.13
Cl	14.0	13.0	13.0	14.0	13.0	12.0
SO _x	3.8	4.1	4.0	3.9	4.1	3.7

また、結晶相解析結果より、ClはNaClやKClといった塩の形で存在していることが明らかになった。

これに対し、セメント固化処理された焼却灰は同様の成分から形成されているものの、その組成比は大きく変動することが明らかとなった。これは大川市清掃

センターにおいて行なわれている処理方法が人為的な要素の影響が多分にあるため、全てが均質な状態になるとは限らないことに起因するものと思われる。

以上の結果より、れんが原料としては原灰を利用することとした。

また、都市ゴミ焼却灰の物性値をデータシート（カルテ）化することにより、一目でその廃材の特性や形態を理解することができるとともに、一定した物性測定手法を用いることで他のロットや別の種類の廃材との比較を容易にすることが可能となった。今後、このカルテを埋めることで自ずとその基本物性が理解できることから、本研究で取り扱う廃材については全てカルテ作成を行なうこととした。

3-2 エコレンガ試作品の物性評価

れんがの色は組成によって大きく変化した。灰10vol%添加の場合はいわゆる「赤れんが色」を示した（図-1）。結晶相の解析結果より、 Fe_2O_3 のピークが他のれんがより明確に認められた。れんが原料として用いた粘土中に置換固溶していた鉄が焼成に伴い Fe_2O_3 となり、赤褐色を呈したと考えられる。また、灰含有量の増加に伴い表面は黄色味が強くなった（図-2）。これは灰に含まれるCa分の増加に起因すると考えられる。従って、原料調整法によるれんがカラーバリエーションの展開が期待できる。この現象は、1100 および1140 両方の場合において認められた。

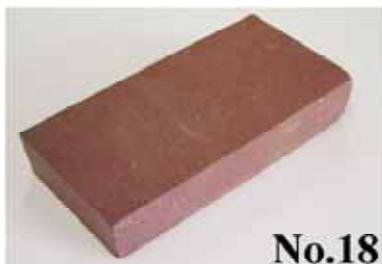


図-1 エコレンガ試作品外観
(灰含有量10vol%, 焼成温度: 1140)



図-2 エコレンガ試作品外観
(灰含有量50vol%, 焼成温度: 1140)

1100 で焼成したエコレンガ試作品の物性値測定結果を表-2に示す。なお、本研究において目標とする物性値は、吸水率10%以下(JIS R 1250, 4種)、曲げ強度5MPa以上(JASS 7M-101, インターロッキングブロックの品質規格)、圧縮強度30MPa以上(JIS R 1250, 4種)である。

表-2 エコレンガ試作品の物性値(焼成温度: 1100)

物性 灰含有量	吸水率 / %	曲げ強度 / MPa	圧縮強度 / MPa
10vol%	8.2	6.3	13.4
20vol%	12.3	3.3	7.2
30vol%	13.7	2.8	11.2
40vol%	13.9	5.1	12.1
50vol%	14.9	4.6	12.7
目標値	10%以下	5MPa以上	30MPa以上

1100 で焼成した場合、ほとんどのれんがが目標以下の数値を示した。焼却灰を多く含むれんがでは、表面に亀裂が発生していた。また、焼きしまりも不十分であり、焼成温度が低すぎたと考えられる。しかしながら、焼成温度を1170 まであげると焼成中に成型体が溶融し、れんがとして回収することができなかった。これはゴミ焼却灰の溶融が原因と考えられ、れんがの焼成温度帯が非常に狭くなることが明らかになった。

一方、焼成温度1140 の場合は、表-3に示すように規格を十分に満たす吸水率および曲げ強度が得られた。

以上の結果より、大川市ゴミ焼却灰を添加したれんがを製造する際の焼成温度は1140 が望ましいと考えられる。

表-3 エコレンガ試作品の物性値(焼成温度：1140)

物性 灰含有量	吸水率 / %	曲げ強度 / MPa
0vol%	2.0	16.4
10vol%	2.3	15.9
20vol%	7.9	10.1
30vol%	7.6	9.2
40vol%	0.8	22.7
50vol%	7.9	14.1
目標値	10%以下	5MPa以上

3-3 安全性調査

エコレンガ試作品の溶出試験および重金属含有量を測定した結果、1100 および1140 両方の場合においてほぼ基準を満足することが分かった。このことから、焼却灰中の有害金属は、レンガに封じ込まれているか、あるいは排ガスとして排出されていると考えられる。

焼成課程における重金属の挙動を明らかにするため、ゴミ焼却灰や粘土などエコレンガ原料、排ガス及びエコレンガ試作品の重金属含有量を測定した。その結果を表-4に示す。ゴミ焼却灰には粘土や砂に比べて鉛、亜鉛、銅が高濃度で含まれていることが分かった。ヒ素については、焼却灰、粘土、砂に同レベルで含まれていた。

表-4 重金属の含有量分析結果

	鉛 (mg/kg)	ヒ素 (mg/kg)	亜鉛 (mg/kg)	銅 (mg/kg)
大川市焼却灰	638	7.6	3510	1170
粘土	12	2.3	72	37
砂	-	3.4	82	-

原料、排ガスおよびれんがの重金属含有量を測定し、収支バランスを計算した結果(焼成温度：1140)を

表-5に示す。

表-5 重金属の収支バランス計算結果

	原料から の供給量 / g	排ガスから の排出量 / g	排出割合 / %	
			排ガス	れんが
ヒ素	0.204	0.010	4.9	95.1
鉛	11.8	10.9	92.4	7.6
亜鉛	66.4	10.6	16.0	84.0
銅	22.1	4.79	21.7	78.3

計算の結果、ヒ素はレンガに約95%残留し、排ガスには約5%移行することが分かった。一方、鉛は約92%が排ガスに移行し、レンガには約7%が残留することが分かった。金属の排出割合の違いは、金属の揮発性の違いによるものと考えられる。

3-4 追跡調査

施工現場からの抜き取り試験結果を表-6に示す。未使用品は荒木窯業(株)在庫の同種れんがである。抜き取りは平成14年および平成15年の2年間に渡って行った。

測定の結果、物理特性的には経年劣化を観測することはできず、きわめて良好な物性が維持されていることが確認された。また、外観上も目立った遜色は認められなかった。未使用品に比べ、わずかながら高い強度が得られるのは、使用に伴いれんが表面に平滑性が出たため、荷重をかけた際の応力集中点が減少したためと推察される。

表-6 e - BRICKS抜き取り試験結果

物性 焼成温度	吸水率 / %	曲げ強度 / MPa	圧縮強度 / MPa
未使用品	8.5	7.8	39.4
H14年度	6.7	8.9	42.8
H15年度	5.2	10.0	45.1
規格値	10%以下	5MPa以上	30MPa以上

4 まとめ

都市ゴミ焼却灰を直接原料として用いたれんがの製造技術開発を目指し、大川市清掃センターより排出されるゴミ焼却灰を使用したエコレンガの製造を行った。灰の組成変動は小さく、れんが原料として使用可能な再生材料であることが明らかになった。

れんが焼成条件を検討した結果、ゴミ焼却灰を0vol%～50vol%添加した場合、1140℃で焼成することで従来品と同等の物性値を示すエコレンガが得られた。また、安全性を評価するために排ガスおよびエコレンガ試作品の重金属含有量および溶出量はほぼ基準値以下であった。

本研究は、福岡県リサイクル総合研究センター研究開発事業「都市ゴミ焼却灰を活用したエコレンガ製造技術の開発」の一部として実施したものである。

トリコモナス症に対する新規治療薬の開発

水城英一*¹ 和佐野直也*¹ 一松時生*¹ 樋口和彦*¹

Anti-trichomonal Proteins of *Bacillus thuringiensis*

Eiichi Mizuki, Naoya Wasano, Tokio Ichimatsu, Kazuhiko Higuchi

生物食品研究所では、愛知医科大学、九州大学と共同で抗トリコモナス活性を持つ *Bacillus thuringiensis* を発見した。本研究では、トリコモナス症に対する新規治療薬を開発するために、これまでに発見されている抗トリコモナス菌株から抗トリコモナスタンパク質遺伝子のクローニングを試みるとともに、生物食品研究所及び九州大学農学部が保有する *B. thuringiensis* ライブラリーを用いて新規の抗トリコモナス菌株のスクリーニングを行った。その結果、抗トリコモナスタンパク質遺伝子の一部のクローニングに成功するとともに、新規の抗トリコモナス菌株 4 株を発見した。

1 はじめに

トリコモナスはヒトやウシ、鳥類（カナリヤ等のペット、ニワトリ）のトリコモナス症の病原微生物である。ヒトの場合は、厚生省の性感染症サーベイランス事業で 5 大性感染症の一つとしてこれまで監視が続けられてきた経緯があり、婦人科疾患を有する患者の 30~50% が感染しているといわれている。また、近年、エイズ患者におけるトリコモナス感染頻度が極めて高いことが報告されており、HIV 感染の広がりと共にトリコモナス症の治療の重要性が指摘されている。また、ウシでは生殖器に寄生し流産や妊娠遅延を引き起こし、鳥類においては上部消化官に感染し、急速な体重減少、死亡の原因となっている。一方、トリコモナス症の特効薬として使用されてきたメトロニダゾールは発ガン性が指摘されているばかりでなく、本薬剤に対する耐性トリコモナスの出現が深刻な問題となっており、新規のトリコモナス症治療薬の開発が切望されている。

生物食品研究所では、愛知医科大学、九州大学と共同で抗トリコモナス活性を持つ *Bacillus thuringiensis*（以下 BT と記す）を発見した¹⁾。本研究では、トリコモナス症に対する新規治療薬を開発するために、抗トリコモナスタンパク質の遺伝子をクローニングし、活性本体の性状を明らかにする。

2 研究、実験方法

2-1 トリコモナス原虫

トリコモナス原虫は愛知医科大学でトリコモナス症患者から分離された *Trichomonas vaginalis* 株を用いた。

トリコモナス原虫の培養には SYS 培地（ポリペプトン 20g、酵母エキス 20g、グルコース 10g、塩化ナトリウム 5g、システイン 2g、liver infusion 200ml、蒸留水 1000ml）を用いた。

2-2 BT 菌

抗トリコモナス活性を有する BT 菌株としてスクリーニングされた菌株のうち B626 株¹⁾を本研究には用いた。また、新規の抗トリコモナス BT 菌株の選抜試験は、生物食品研究所及び九州大学農学部保有のライブラリーを用いて行った。具体的にはこれらの菌株培養液を 5 菌株ずつまとめたユニットを作製し、このユニットを用いて、1 次選抜試験を行い、抗菌活性が確認されたユニットについては、単菌株毎に 2 次選抜試験を行った。

2-3 BT 菌培養液の調製

BT 寒天培地（細菌用肉エキス（極東製薬製）1%、ポリペプトン（和光純薬製）1%、NaCl（和光純薬製）0.2%、寒天（和光純薬製）2%、pH7.6）20ml をプレートに添加し、培養用平板を作成した。作成した平板に菌を接種し、28℃、5 日間培養し、菌体を回収し、250mg 湿重量/ml になるように、蒸留水を添加し、培養液とした。試験に供するまで、凍結保存した。

2-4 抗トリコモナス試験用 BT 結晶性タンパク質溶液の調製

B. thuringiensis 株毒素のサンプル調製は、芽胞・クリスタル（結晶性タンパク質）混合物 20 mg をチューブにとり、可溶化バッファ（50 mM Na₂CO₃、10 mM DTT、1 mM EDTA）200 µl に 37℃ で 1 時間処理した後、遠心し上清を回収した。その後プロテイナーゼ K（終濃度 10 µg/ml）を加えて 37℃ で 2 時間タンパク質のプロセッシングを行い、0.22 µm フィルターに通した液をサンプルとした。

*1 生物食品研究所

2-5 N 末端配列の決定

SDS ポリアクリルアミド電気泳動 (12% 分離ゲル) で分離したタンパク質を PVDF メンブレンに転写し、メンブレンを 0.2% Coomassie blue で染色した後、タンパク質のバンドを切り出した。タンパク質の N 末端配列はプロテインシーケンサー Model 473A (Applied Biosystems) を用いて決定した。

2-6 DNA 塩基配列の決定

DNA 塩基配列は Dye Terminator Cycle Sequencing FS Ready Reaction Kit (Applied Biosystems) を用いて DNA シーケンサー Model 373S (Applied Biosystems) によって決定した。

3 結果及び考察

3-1 抗トリコモナスタンパク質遺伝子のクローニング

Bacillus thuringiensis B626 株の産生するクリスタルを精製し、タンパク質の構成成分を分析したところ 80 ~ 150 kDa からなる複数のタンパク質が確認された。また、可溶化したクリスタルタンパク質をプロテイナーゼ K により処理すると、70 kDa の活性断片を生じた。B626 株クリスタルの主成分である 120 kDa タンパク質と 80 kDa タンパク質 2 種類の N 末端アミノ酸配列を決定したところ、ガン細胞に対し破壊活性を有する A1462 株のクリスタルタンパク質と極めて高い相同性を有することが明らかになった (図 - 1)。

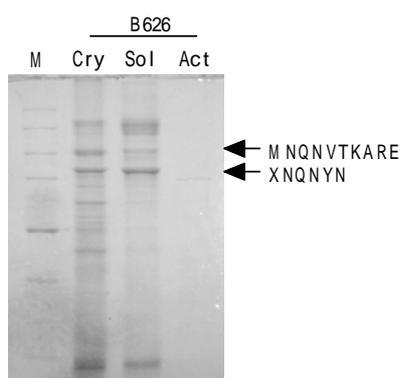


図 - 1 *Bacillus thuringiensis* A626 株
結晶性タンパク質のプロフィール

M: 分子量マーカー, Cry: 結晶性タンパク質, Sol: 可溶化処理後の結晶性タンパク質, Act: proteinaseK による活性化後のタンパク質

そこで、A1462 株が有する *cry* 遺伝子群をもとに数種

類プライマーを設計し、B626 株の精製プラスミドを鋳型にして PCR を行ったところ、*orf3* の配列を特異的に認識するプライマーセットを用いた PCR により 1 kb の DNA 断片が増幅してきた (図 - 2)。

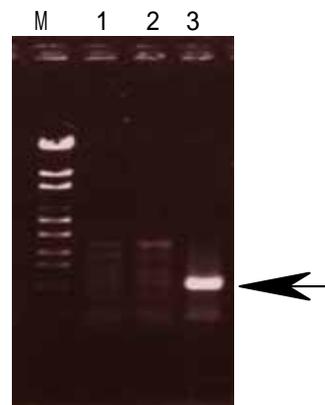


図 - 2 A1462 株遺伝子をもとに設計した
プライマーによる B626 株遺伝子の増幅

M: 分子量マーカー, 1: *Cry41A* プライマー
2: *Cry41A* プライマー, 3: *orf3* プライマー

Direct sequence 法により DNA 断片の塩基配列を確認したところ、A1462 株の *orf3* の配列と相同性が高い新規 *cry* 遺伝子の存在が明らかになり、また 2 種類以上の遺伝子のホモログが存在することが示唆された。A1462 株のガン細胞に有効なタンパク質は *Cry41A* タンパク質であるが、本研究では *cry41A* の塩基配列をもとに設計したプライマーセットでの DNA の増幅は確認できなかった。A1462 株ゲノム上では *orf3* のすぐ上流に *cry41A* が位置しているため、今後 *orf3* の遺伝子配列をプローブにしてゲノムライブラリーから遺伝子のスクリーニングを行うことにより抗トリコモナス活性タンパク質をコードする遺伝子を同定できると思われる。

3-2 マルチウェルプレートを用いた抗トリコモナス活性試験法の確立

Kondo et al. (2002)¹⁾では、トリコモナス細胞に対する毒性試験に 2 ml のねじ口式チューブを使用し、細胞の死亡率は経時的に培養液を採取して血球計算盤で細胞数を数え死亡率を出す方法を用いていた。しかし、この方法では (i) 一度に大量にサンプルを処理できない、(ii) 経時的に細胞が観察できない、(iii) 形態変化等細胞の構造をくわしく観察できない、(iv) 再現性に乏しい、というような様々な問題が生じた。そこで再現性が高く、経時的に細胞の観察ができるマルチタイタープレートを使

用したアッセイ系の構築が重要と思われた。

まず、トリコモナスが嫌気的条件を好むため丁寧に脱気したSYS培地を使用した。トリコモナス細胞は13 mlのSYS培地で培養した細胞を遠心回収し適量の培地に再懸濁した。血球計算盤で生細胞数をカウントし 10×10^5 個/mlに調整後、細胞懸濁液を48穴マルチウェルプレートに穴あたり 1×10^5 個/ml (100 μ l) になるように加え、さらに全液量が900 μ lになるように培地を加えた。37°Cで1時間培養し大部分の細胞が底に定着したことを確認後、調製した毒素液を100 μ l加えた。プレート上部にシールを貼って密封した後、さらに周りをビニールテープで巻くことで空気の浸入を遮断して37°Cで培養し、1時間、24時間、48時間後に細胞の観察を行った。

上記条件で培養した結果、再現性の高いバイオアッセイ系の構築に成功した。培養開始後1時間では、プレートの底に細胞が定着し細胞分裂が数回おこっていることが確認された(図-3)。24時間経過するとプレートの底ほぼ全面にわたって細胞が増殖し細胞数が約6-8倍に増え、また所々に巨大な細胞が出現した(図-4)。培養開始して48時間後にはプレート全面にわたり細胞が付着し活発に遊泳する細胞も多数観察された(図-5)。この後細胞は急速に死亡し始め、96時間後には細胞は完全に死滅した。

本研究で確立した培養条件は再現性が高く、また経時的に細胞の状態がくわしく観察できるため、トリコモナス細胞に有効な新規生理活性物質のスクリーニングを行う上で有用な細胞培養系であると思われた。

3-3 新規試験法を用いた抗トリコモナス強毒株のスクリーニング及び抗トリコモナスタンパク質の性状解明

上記の試験法を用いて、トリコモナス原虫に有効な新規の *B. thuringiensis* 株のスクリーニングを行った。315ユニット(5株1ユニット、1575菌株分)から抽出したサンプルについて抗トリコモナス活性を調べたところ、29ユニットにおいて活性を確認した。活性が確認されたユニットはAU74、75、76、92、94、95、133、144、148、156、157、200、218、219、220、226、235、236、237、258、259、291、292、293、308、BU588、589、590、591である。

次にこれらのユニットの中でとくに活性が高いと思われるユニットおよびMCRCタンパク質を産生する菌株を含むユニットについて、単独株を用いてトリコモナスに有効な菌株のスクリーニングを行った。その中で接種1

時間以内に劇的に細胞の形態変化をもたらす菌株が数株見出された。

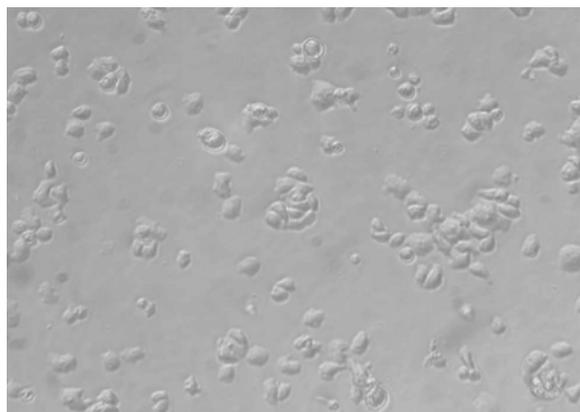


図-3 新システムによるトリコモナスの培養 (1時間後)

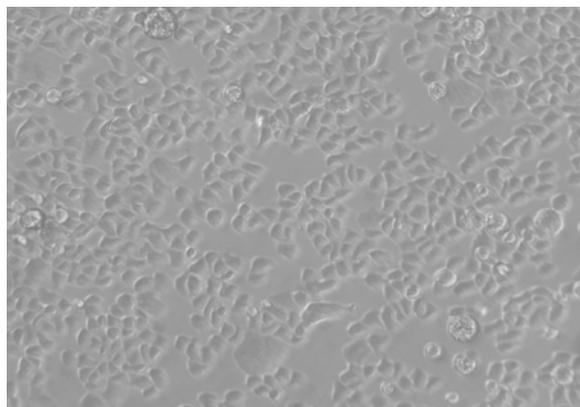


図-4 新システムによるトリコモナスの培養 (24時間後)

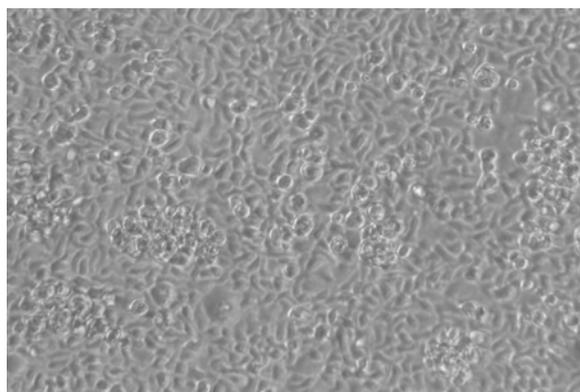


図-5 新システムによるトリコモナスの培養 (48時間後)

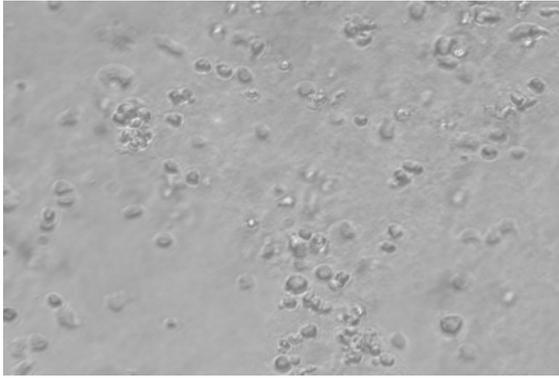


図 - 6 A1032 株の毒性

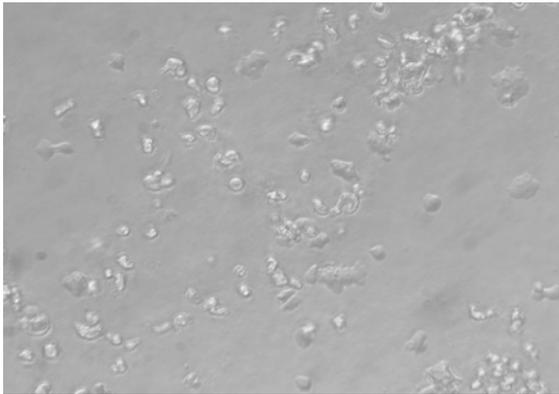


図 - 7 A1088 株の毒性

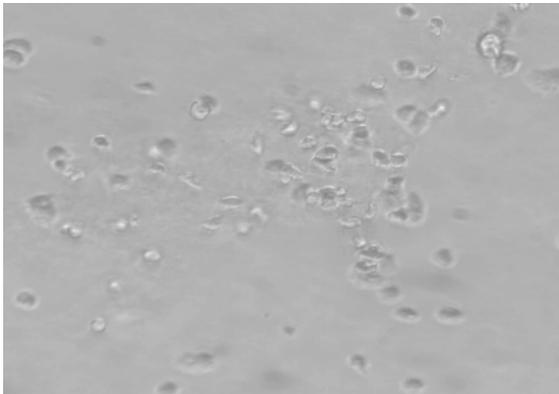


図 - 8 A1833 株の毒性

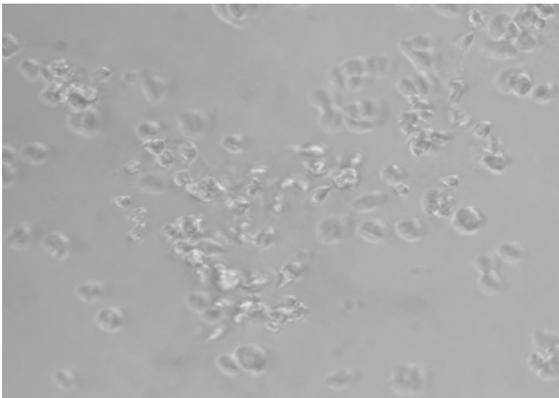


図 - 9 A1470 株の毒性

図 - 6 ~ 9 の写真はサンプル接種後 1 時間以内に細胞の劇的な形態変化を起こした菌株である。A1032 株(図 - 6), A1088 株(図 - 7), A1833 株(図 - 8)で強い細胞毒性が観察された。また MCRC 菌株の中で A1462 株, A1470 株, A1547 株がトリコモナス細胞に対して有効であったが, その中で特に強い活性を示したのは A1470 株であった(図 - 9)。A1032 株, A1088 株, A1833 株は昆虫やガン細胞に対して無毒の株であるので, トリコモナス細胞に選択的に作用し特異的な受容体を認識している可能性が高い。また, これまで報告されているほとんど MCRC 菌株でトリコモナス細胞に活性が確認されたことも非常に興味深い。MCRC 菌株ではガン細胞に破壊活性があるタンパク質およびそれらをコードする遺伝子が特定されているため, 今後はそれらの精製タンパク質を使用して活性タンパク質を決定していく予定である。

スクリーニングに使用したサンプル液は粗精製タンパク質であるため活性画分に対する他のタンパク質のバックグラウンドが高いと思われる。今後は, 活性の高かった上記 4 菌株について活性画分の精製を行い, 定量性の高い実験系を確立する予定である。また, トリコモナス細胞に対し強い破壊活性を有する菌株のスクリーニングの作業は現在も進行中である。

4 まとめ

これまでに発見されていた抗トリコモナス菌株から抗トリコモナスタンパク質遺伝子のクローニングを試み, 遺伝子の一部をクローニングした。また, 生物食品研究所及び九州大学農学部が保有する *B. thuringiensis* ライブラリーを用いて新規の抗トリコモナス菌株のスクリーニングを行い, 新規の抗トリコモナス菌株 4 株を発見した。

5 参考文献

- 1) Kondo, S., Mizuki, E., Akao, T., Ohba, M. :
Antitrichomonal strains of *Bacillus thuringiensis*.
Parasitol. Res. 88, p.1090-1092(2002)

BT 菌を活用した複合型生物的防除剤の開発

一松時生*1 水城英一*1 樋口和彦*1 里一男*2 三田光章*2 武内啓介*2

Development of the Biological Control Agent Using Multiple *Bacillus thuringiensis* Strains

Tokio Ichimatsu, Eiichi Mizuki, Kazuhiko Higuchi, Kazuo Sato, Mitsuaki Mita, Keisuke Takeuchi

環境保全，人畜に対する影響等の観点から最近では化学農薬の規制が一段と厳しくなっている。2005年には土壌くん蒸剤として長い間使用されてきた臭化メチルがオゾン層破壊の原因物質として全面的に禁止され，その代替品の開発が待望されている。

そこで，各種農作物病害菌に有効な『複合型生物的防除剤』を開発するために，約3千株の *Bacillus thuringiensis* (以下 BT と記す)の中から，有害糸状菌や有害細菌に対して抗菌活性を有する菌株の選抜試験を寒天平面培地で行った。その結果，6種類の各種農作物病害菌について，抗菌活性を持つ BT 菌が得られた。

1 はじめに

BT菌は1901年，日本で石渡博士によりはじめて分離された。1960年，アメリカにおいてBT製剤としてはじめて農薬登録され，イギリス，フランス，カナダなどでも害虫防除剤として数多く使用¹⁾²⁾されてきた。その機能は菌体内の結晶性タンパク質に由来³⁾するものである。また，これまでの多くの研究⁴⁾⁵⁾からBT剤の安全性は世界的に認識されている。そのため，このような生物的防除剤が化学的防除剤に代わることは，環境保全，人畜に対する安全性，及び地力維持の観点から，農業の健全化をもたらすものであると期待されている。しかしながら，殺虫防除剤として多くの実績があるものの，作物病害の原因になっている糸状菌や有害細菌などに対する抗菌活性を有する防除剤は研究例が少ない。

戦後の日本の農業は，大量生産を目標に，化学技術の進歩もあって化学肥料，化学農薬⁶⁾が大量に生産・施用された。その結果，環境問題，人畜被害，及び地力の減退という弊害をもたらしている。この根本的な原因は有機農業への取り組みが不足していることが大きいといわれている。有機農業は，有機物を土壌に施用し，土壌の有効微生物でこれを分解して土壌の物理性・化学性・生物性を改善する効果が大きく，地力を増強し，恒久的な健全型農業の育成を可能にするもので，最近の農業の基本的なコンセプトになっている。

今回の研究開発はこのコンセプトにそって，有機農業の復活，農業の生産性の向上，及び健全な農業の確立の

ために，新しいタイプの生物的防除剤，即ち，一つの防除剤で多くの病害に有効で，しかも，人畜無害で安全性の高い防除剤の開発を目指している。生物的防除剤は，抗菌性の有効範囲が狭く，多くの土壌病害菌に有効な剤を開発するには多くの有効菌を必要とする。従って，どれだけ多くの有効BT菌を一つの防除剤にまとめられるかが今回の研究開発のポイントである。

そこで，多くの作物病害菌の中から特に問題となっている6病害菌を対象に，これらの病害菌に対して抗菌活性を有するBT菌の選抜試験を行ったので，報告する。

2 研究，実験方法

2-1 対象病害菌

対象病害菌は，最近特に問題となっている作物病害⁷⁾で，作付け面積も大きく，しかもいったん病害が発生すると甚大な被害をもたらしかねないものを選択した。

イネいもち病，ムギ赤カビ病，ムギ赤カビ病，メロン黒点根腐病，イチゴ葉枯れ炭そ病，キュウリ・トマト・レタスなどの灰色カビ病の6病害菌(表-1参照)について試験を行なった。

表-1にリストアップした病害菌は関係機関(大学，公設研究機関，生物遺伝資源センター等)からそのつど入手し，試験に供した。

2-1-1 短菌糸溶液の調製

保存スラントから1白金カギ採取し，これを200mlの攪拌三角フラスコに入れた液体培地100mlに植菌し，振とう培養して増殖した後，ガーゼろ過して30mlの短菌糸溶液を採取した。

灰色カビ病は，PDB 40 ml と BT 液体培地(細菌用肉工

*1 生物食品研究所

*2 中村産業株式会社

キス(極東製薬製)1%,ポリペプトン(和光純薬製)1%, NaCl(和光純薬製)0.2%, pH7.6) 60 ml を混合し, pH を 7.0 に調整した培地を用いた。植菌後, 27・150 rpm・7 日間培養した。イネいもち病, イチゴ葉枯れ炭そ病, ムギ赤カビ病, 及びムギ赤カビ病 は, PDB 培地 100ml を用いた。植菌後, 24・150 rpm・7 日間培養した。メロン黒点根腐病は, PDB 培地 100 ml を用いた。植菌後, 24・200 rpm・7 日間培養した。

灰色カビ病菌, イネいもち病菌, イチゴ葉枯れ炭そ病菌については原液のまま, ムギ赤カビ病菌, メロン黒点根腐病菌については菌数が所定の濃度(短菌糸数 100 個/25 µl)になるように滅菌蒸留水で希釈して試験に供した。

表-1 対象病害菌

病 害 名	感染経路	作 物 病 害 原 因 菌
いもち病	空中	<i>Pyricularia aryzae</i>
赤カビ病	土壌	<i>Gibberella zeae</i> (NBRC 番号 9462)
赤カビ病	土壌	<i>Fusarium nivale</i> (NBRC 番号 7446)
黒点根腐病	土壌	<i>Monosporascus cannonballus</i> Pollack et Uecker
葉枯れ炭疽病	空中	<i>Colletotrichum acutatum</i>
灰色カビ病	空中	<i>Botrytis cinerea</i>

2-2 BT 菌

BT 菌の選抜試験は, 生物食品研究所保有のライブラリーの約 3000 株の菌株を用いて行った。これらの菌株培養液を 5 菌株ずつまとめたユニット(約 600 ユニット)を作製した。このユニットを用いて, 1 次選抜試験を行った。抗菌活性が確認されたユニットについては, 単菌株毎(5 菌株)に選抜試験(2 次選抜試験)を行った。

2-2-1 培養液の調製

培養用プレートは, BT 寒天培地(細菌用肉エキス(極東製薬製)1%, ポリペプトン(和光純薬製)1%, NaCl(和光純薬製)0.2%, 寒天(和光純薬製)2%, pH 7.6) 20ml をプレートに添加し, 固化作成した。そのプレートに菌を接種し, 28, 5 日間培養し, 菌体を回収し, 250 mg 湿重量/ml になるように, 蒸留水を添加し, 培養液とした。試験に供するまで, 凍結保存した。

2-2-2 抗菌試験用 BT 溶液の調製

1 次選抜試験, 2 次選抜試験とも, 上記培養液を滅菌蒸留水で 100 倍希釈したものを所定量分取し, それぞれユニット BT 溶液, 単株 BT 溶液として, 試験に供した。

2-3 抗菌活性試験

抗菌活性試験は 1 次選抜試験(ユニット試験)と 2 次選抜試験(単菌株試験)に分けて行なった。

2-3-1 抗菌試験プレート

抗菌試験用のプレートは, BT 寒天培地と PDA 培地(PDB 2.4%, Agar 2% 溶液)を 2:8 で混合したもの(以下 BP28 培地と記す)を滅菌した後, 角型シャーレ(144×104×16mm)に 40 ml 注入し, ペニシリンカップにて 28 個の孔を設けた。

28 個の孔のうち, 所定の 1 孔をブランクテスト用とし, 残りの孔を抗菌試験孔とした。

灰色カビ病は, BP28 培地を pH6.0 で調製し, 20・3 日間静置培養した。イネいもち病は, BP 培地を pH 6.0 で調製し, 24・4 日間静置培養した。イチゴ葉枯れ炭そ病は BP 培地を pH 6.5 で調製し, 24・3 日間静置培養した。ムギ赤カビ病, ムギ赤カビ病, メロン黒点根腐病は, BP 培地を pH 5.5 で調製し, 24・3 日間静置培養した。ムギ赤カビ病, メロン黒点根腐病は, BP 培地を pH 5.5 で調製し, 24・4 日間静置培養した。

2-3-2 1 次選抜試験(ユニット試験)

ユニット BT 溶液と, 糸状菌の短菌糸溶液をそれぞれ 25 µl ずつ混合した後, 抗菌試験プレートに充填し, 20~24 で, 3~4 日間, 培養し, その抗菌活性状況を目視観察した。

2-3-3 2 次選抜試験(単菌株試験)

2 次選抜試験は, 1 次選抜試験で抗菌活性が有効と判定されたユニットの構成単菌株を 1 次選抜試験と同じ方法で抗菌活性試験を実施した。

2-3-4 抗菌活性の判定基準

抗菌活性試験の培養の所定期間経過後, インキュベーターより試験プレートを取り出し, ペニシリンカップで設けた試験孔(8 mm×深さ 2~3 mm)に充填された BT 菌の糸状菌に対する抗菌活性の状況を目視観察して, その抗菌性の大小を判定した。

判定基準の目安を下記に示す。

- (0) ブランク: 糸状菌が大きく増殖し試験孔を覆い尽くして外部にも広がりを見せている
- (1) 抗菌性大: BT 菌のみが生産し, 糸状菌の生育が全くみられないもの
- (2) 抗菌性中: BT 菌が多く生存するも, 糸状菌の生存も若干観察されるもの

(3) 抗菌性小：BT 菌の生存はわずかで、糸状菌の生存が多く観察されるもの

(4) 抗菌性無：糸状菌のみが大きく観察されるもの

3 結果

今回試験した灰色カビ病菌、イネいもち病菌、イチゴ葉枯れ炭そ病菌、ムギ赤カビ病菌、メロン黒点根腐病菌の6つの菌について、その試験結果を順次記述する。

3-1 灰色カビ病菌 (*Botrytis cineria*)

1次選抜試験において、抗菌性大と判定された7 unitと、抗菌性中と判定された63 unitを選抜し、それらに含まれる単菌株すべて(350 菌株)を1次選抜試験と同じ様な方法を用いて2次選抜試験を行った。

その結果、抗菌性大と判定される46 菌株が存在することが明らかとなった。その他、中、小と判定されたがその中でも抗菌活性が強いもの、やや強いものが観察された。2次選抜試験で抗菌性大と判定された46 菌株を有効菌とした。

3-2 イネいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*)

1次選抜試験において、抗菌性大と判定された30 ユニットと、中と判定されたうち糸状菌の菌糸の成長が弱いもの(BT 菌の抗菌活性がやや強いもの)36 ユニット、計66 ユニットの選抜した。それらに含まれる単菌株すべて(330 菌株)について、2次選抜試験を行った。

その結果、抗菌性大と判定される65 菌株が存在することが明らかとなった。その他、中、小と判定されたがその中でも抗菌活性が強いもの、やや強いものが観察された。2次選抜試験で抗菌性大と判定された65 菌株を有効菌とした。

3-3 イチゴ葉枯れ炭そ病菌 (*Colletotrichum acutatum*)

本菌では1次選抜試験で抗菌性大と判定されたユニットは存在しなかった。抗菌性中と判定された4 ユニット、抗菌性小と判定されたうち糸状菌の菌糸の成長が弱いもの27 ユニットの選抜し、それらに含まれる単菌株すべて(135 菌株)について2次選抜試験を行った。

その結果、1次選抜試験では、見られなかった抗菌性大と判定される2 菌株が存在することが明らかとなった。その他、中、小と判定されたが、その中でも抗菌活性が強いもの、やや強いものが観察された。2次選抜試験で抗菌性大と判定されたかなり強力な2 菌株と、中と判定したうちの抗菌活性の強いものとやや強いもの15 菌株、合計17 菌株を有効菌とした。

3-4 ムギ赤カビ病菌 (*Gibberella zeae* NBRC9462)

この病害菌についても1次選抜試験(ユニット試験)で、抗菌性大と判定されるユニットは確認されなかった。

抗菌性中と判定された全てと、小と判定された内、抗菌活性の強いものとやや強いものの43 ユニットの選抜し、それらに含まれる単菌株(204 菌株)について2次選抜試験を行った。その結果、単菌株試験でも抗菌性大と判定される菌株は存在しなかった。そのため、2次選抜試験で抗菌性中と判定された68 菌株を有効菌とした。

3-5 ムギ赤カビ病菌 (*Fusarium nivale* :NBRC7446)

1次選抜試験(ユニット試験)においては抗菌性大と判定されるユニットは確認されなかった。

1次選抜試験において、抗菌性中と判定されたうち、抗菌活性の強いもの91 ユニットの選抜しそれらに含まれる単菌株(447 菌株)について2次選抜試験を行った。その結果、抗菌性大と判定される97 菌株が存在することが明らかとなった。その他、中、小と判定されたが、その中でも抗菌活性が強いもの、やや強いものが観察された。2次選抜試験で抗菌性大と判定されたもの97 菌株、及び、中と判定されたもののうち、抗糸状菌活性の強いもの185 菌株とを合わせて計282 菌株を有効菌とした。

3-6 メロン黒点根腐病菌 (*Monosporascus cannonballus* Polack and Uecker)

1次選抜試験において、212 ユニットが抗菌活性大と判定された。ユニットに含まれている単菌株1030 菌株について2次選抜試験を行った。その結果、494 菌株を抗菌活性大と判定し、有効菌とした。

4 考察

今回、主要な6つの農作物病害菌に抗菌活性を有するBT 菌の選抜試験をおこなったところ、各病害菌に対してかなり多くの有効なBT 菌が存在することが確認された。これらのBT 菌に関するデータを詳細に検証してみると、複数の病害菌に抗菌活性を有するBT 菌の存在も明らかになり、少ないBT 菌で多くの農作物病害菌に抗菌活性を有する防除剤の可能性が示唆された。

以下に複数の病害菌に抗菌活性を有するBT 菌についてまとめた。今回選抜試験を実施した6 病害菌すべてに抗菌活性を示す菌が2 菌株確認された。これらの2 菌株は、今後実施される他の作物病害菌についても抗菌活性を有することも考えられる。圃場試験はこの2 菌株を優先して実施する予定である。

今回選抜試験をした BT 菌の中で、6 つの作物病害菌に対してどれか 1 つの病害菌には効果がないが、他の 5 つの病害菌（組合わせは 6 通り）に対しては抗菌活性を持つ BT 菌が存在することも明らかになり、その数は 31 菌株あった。同様に 4 つの病害菌（組合わせは 15 通り）に抗菌活性を持つ BT 菌も 26 株、3 つの病害菌（組合わせは 20 通り）に抗菌活性を持つ BT 菌株も 74 株あった。今回はこれらの複数の病害菌に抗菌活性を持つ BT 菌株について、順次圃場試験を実施するが、なるべく多くの病害菌に抗菌活性を持つ BT 菌を選抜したいので、抗菌活性を複数の病害菌に多く示す BT 菌から優先的に圃場試験を実施する予定である。

今回の試験は単に特定の作物に対して病害を引き起こす糸状菌に対して抗菌活性を持つ BT 菌の選抜試験を実施しただけだが、多くの示唆に富んだ結果が得られた。それは、1 つの BT 菌株が複数（最大 6 病害菌）に対して抗菌活性を保有するということである。この有効な BT 菌のある特有な機能が、6 つの病害菌に共通したある特有な性状に有効な作用を及ぼしていることが示唆される。複数の病害菌に対して抗菌活性を持つ BT 菌株の抗菌活性メカニズムを解明することにより、これまで確認されている殺虫活性、ガン細胞認識破壊活性等とは異なる新たな BT の機能が確認できる可能性がある。

5 まとめ

BT ライブラリー約 3000 株を活用して複数の作物病害菌に有効な抗菌性の生物的防除剤を開発する目的で研究を行った。平面寒天培地による抗菌活性試験を行った。

今回は主要な作物病害菌のうち、灰色カビ病菌 (*Botrytis cinerea*)、イネいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*)、イチゴ葉枯れ炭そ病菌 (*Colletotrichum acutatum*)、ムギ赤カビ病菌 (*Gibberella zeae*: NBRC 番号 9462)、ムギ赤カビ病菌 (*Fusarium nivale*: NBRC 番号 7446)、メロン黒点根腐病菌 (*Monosporascus cannonballus* Pollack et Uecker) の 6 菌に対して、抗菌活性を持つ BT 菌の選抜試験をおこなった。その結果、6 つの病害菌すべてに抗菌活性を持つ BT 菌が 2 菌株得られた。

同様に 5 つの病害菌に抗菌活性を持つ BT 菌が 31 株、4 つの病害菌に抗菌活性を持つ BT 菌が 26 株、病害菌に抗菌活性を持つ BT 菌が 74 株、それぞれ得られた。

今後は、これらの有効な BT 菌のうち、多くの病害菌に

抗菌活性を持つ BT 菌を優先して圃場試験を実施する予定である。

6 参考文献

- 1) 河原畑勇：農薬通信，第 143 号，p3 - 6 (1996)
- 2) 河原畑勇：農薬通信，第 144 号，p5 - 11，(1996)
- 3) 大庭道夫他：「天敵微生物の研究手法」，(社)日本植物防疫協会 (1993)
- 4) 鮎沢啓夫：昆虫病理研究会会報，65，p1-7 (1994)
- 5) 鮎沢啓夫：蚕紙技術，147，p55-58 (1994)
- 6) 本間慎ほか：「これでわかる農業キーワード事典」，合同出版 (1995)
- 7) 大畑貫一他：「作物病原菌研究技法の基礎」，(社)日本植物防疫協会 (1995)

食品関連未利用資源の素材化に関する調査研究

大豆蒸煮液を利用した乳酸発酵食品の試作

古田正範*¹ 樋口智子*¹

Investigation research on Materializing of Food Related Unused Resources

The trial production using soybean cooking drain of lactic acid fermentation food

Masanori Furuta , Tomoko Higuchi

味噌の製造工程で副産される大豆蒸煮液（煮汁）の有効利用法として、プロバイオテクスとして注目される乳酸菌発酵食品の製造における、発酵促進基質として添加利用する方法について検討した。その結果、乳酸菌 *Lactococcus lactis* を使用し煮汁臭があまり感じられず、酸味が緩和され、更に乳酸発酵によるマイルドさが加わった、乳酸菌発酵飲料を試作できた。この飲料には、大豆由来のサポニンが含まれ、抗酸化性試験（*in vitro*）を行った結果、BHA1mg/10ml相当の抗酸化性が認められ機能性飲料として期待できた。

1 はじめに

味噌製造業の殆どでは、原料大豆を蒸煮したときの蒸煮液は、排水処理装置により処理し排出しているが、BOD等の負荷が高く、負荷の低減等処理方法の改善が課題となっている。一方、大豆蒸煮液（以下煮汁と記す）には、蛋白質、糖質、食物繊維、ミネラルの他、機能性物質が含まれていることが考えられ、有効利用したいというニーズがある。大豆に含まれる機能性物質として、サポニン、イソフラボン、ビタミンE、トリプシンインヒビター、コリン、メラノイジン等があげられる。煮汁の利用については、微生物の培養基¹⁾²⁾、土壌改良剤³⁾、飼料等への再資源化⁴⁾、有用物質の分離⁵⁾、等多くの研究がされているが、直接食品素材として利用する研究⁶⁾は少ない。そこで、利用法の一つとしてプロバイオテクスとして注目される乳酸菌発酵食品の製造における、発酵促進基質として添加、利用する方法について検討した。本研究では生きた乳酸菌によるプロバイオテクス効果や煮汁に含まれる機能性物質、特に抗酸化性物質であるサポニンの活用を目的に果汁などによる味付けを検討し機能性を有する乳酸菌飲料の開発を試みた。煮汁を基質に発酵しpHの低下が著しくなく適度な酸味を付与する乳酸菌を選定し、味付けにキウイ、リンゴ等果汁を用い試作を行った。また発酵煮汁及び試作したキウイ乳酸菌発酵飲料について抗酸化性を試験した（*in vitro*）。

2 研究,実験方法

2-1 煮汁の分析

福岡県内味噌メーカー（N社）より提供を受けた大豆蒸煮液（煮汁）の成分分析を行った。以下の試験にはこの煮汁を用いた。たんぱく質：窒素定量換算法、脂質：エーテル抽出法、灰分：直接灰化法、水分：凍結乾燥法で分析。炭水化物は差引き法で算出した。

2-2 煮汁を用いた乳酸菌の培養と菌の選定

供試菌株としてIFO 5株（*Streptococcus thermophilus*13957, *Bifidobacterium bifidum*14252, *Lactococcus lactis*12007, *Lactobacillus fermentum*3071, *Lactobacillus plantarum*3070), JCM 1株（*Bifidobacterium adolescentis*1275), 計6菌株を用いた。各々2%(w/v)スキムミルクを添加したGAMブイヨン培地で37℃, 48時間前培養した。次に予め滅菌した試験管に3種類の培地 (a)大豆煮汁：工場より入手後、加熱し90℃達温後10分間保持で殺菌し、-20℃で凍結保存したものを使用時解凍し用いた。(b)8%(w/v)スキムミルク、(c)キウイ果汁とリンゴ果汁を1:1の比で混合したものを、各々小試験管に10mlとり、前述の培養液100μlを添加して、37℃, 2日発酵し、培地の変化を観察した。(a)培地の発酵後のpHを測定した。

2-3 果汁を用いた試作

試作のフローを図-1に示す。煮汁に、選定した乳酸菌 *Lactococcus lactis* を添加し発酵後（3~4日間）、キウイ、リンゴ果汁にβ-サイクロデキストリンを0.1~0.3% (w/v)添加、加熱殺菌したものを等量混合し、

* 1 生物食品研究所

更に乳酸発酵を継続（3日間）、沈殿物を傾斜ろ過により除去し上澄液をえて乳酸菌発酵飲料を試作した。

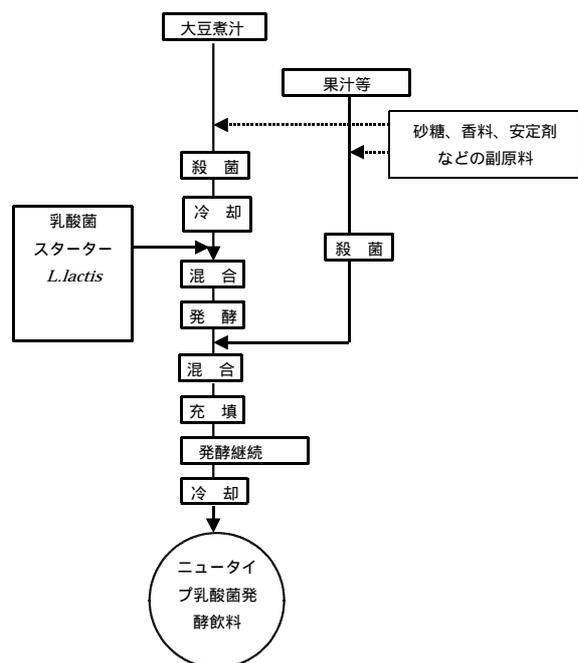


図-1 乳酸菌発酵飲料の試作フロー

発酵飲料のpH, 菌数, 糖組成, 有機酸等を測定した。糖組成, 有機酸はHPLCにより, 菌数は計測盤により概数を測定した。

2-4 サポニン及びイソフラボンの分析

煮汁及び同乳酸菌発酵液中のサポニン及びイソフラボンの総量をHPLCにより分析した。

サポニン及びイソフラボン

使用機器：Waters社製, HPLCカラム：YMC製Jsphere ODS-M80, 移動相：アセトニトリル/水(70/30), 流量：0.5ml/分, 検出器：UV254nm

標準液は0.1%サポニン水溶液, 及び0.1%イソフラボン(アグリコン)混合物メタノール溶液を用いた。

2-5 β -カロテン退色法による抗酸化性試験

リノール酸の自動酸化に伴い生じるリノール酸過酸化物が, β -カロテンの二重結合と反応することにより, β -カロテンの色が消失することを利用した抗酸化性を測定した。詳細は(独)食品総合研究所のホームページ上で公開の試験方法に準じた。

a：大豆煮汁, b：発酵大豆煮汁(*L. lac*), c：キウイ果汁(Brix11), d：試作飲料(b, cを1:1で混合し発酵を継続したもの)について行い, 80%のメタノール溶液にBHAを1mg, 3mg, 5mgそれぞれ溶解して10

mlとしたものを標準溶液とし比較した。

2-6 DPPH法によるラジカル捕捉能の測定

安定ラジカルであるDPPHを用いラジカル消去能を測定した。試料は前述の試験と同様a, b, c, dについて測定した。方法は(独)食品総合研究所のホームページ上で公開の試験方法を参考に, ここではHPLCではなく吸光度法により測定した。即ち, 試料100 μ l, 0.5M-Tris緩衝液(pH7.4)3ml, 500 μ M-DPPH(1,1-Diphenil-2-Picrylhydrazyl)1mlを, それぞれ10ml容共栓試験管に分注・混合し, 混合直後と30, 30分後の517nmでの吸光度の減少を測定した。DPPH溶液の代わりにエタノールを加えたものを試料ブランクとし差し引いた。試料の代わりに水を入れた直後のものをコントロールとした。 α -トコフェロールの125 μ M, 250 μ M, 500 μ M, 1000 μ Mのエタノール溶液を調製し, 標準溶液とし比較した。また, 宮川ら記述⁷⁾のラジカル消去能式を参考に次式により求めた。

ラジカル消去能(%)

$$[(\text{コントロール}0\text{分}0.\text{D.}) - \{(\text{試料}30\text{分}0.\text{D.} - \text{試料ブランク}30\text{分}0.\text{D.})\}] \times 100 / (\text{コントロール}0\text{分}0.\text{D.})$$

3 結果と考察

3-1 煮汁の分析結果

成分分析の結果, 水分96.5%, たんぱく質0.9%, 炭水化物2.2%, 脂質0.01%以下, 灰分0.4%で煮汁液のpHは6.1であった。

3-2 煮汁を用いた乳酸菌の培養

2日培養後, 培養液の観察結果を表-1に示す。

これより, 煮汁を乳酸発酵するのにpHの低下が激しくなく適度な酸味が得られる乳酸菌として *Lactococcus lactis* IF012007を選定した。

3-3 試作飲料の分析結果

試作した飲料等の有機酸及び遊離糖の分析結果を表-2~表-5に, pHを表-6に示す。

発酵後の煮汁及び試作飲料の1ml中の乳酸菌数はどちらも 10^{8-9} 個となった。マロラチック発酵により果汁の強い酸味がまろやかになり, 豆臭も β -サイクロデキストリンの効果により減少したように感じられた。試飲の結果リンゴ果汁を用いたものが好評であった。

表-1 培養基の状況

(a)	ゲ	液	ゲ	ゲ強	ゲ強	液
(b)	カ	液	液	カ分	カ分	液
(c)	ゲ強	分	ゲ強	ゲ強	ゲ強	分
(a)のpH	3~4		4~5	3	3~4	

Streptococcus thermophilus, *Bifidobacterium bifidum*, *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus fermentum*,
Lactobacillus plantarum,
Bifidobacterium adolescentis
 (a): 煮汁, (b): 8%(W/V)スキムミルク,
 (c): (a)と(b)を1:1の比で混合
 備考 ゲ: 蛋白がゲル化 強: ゲル化の度合いが強
 液: 液状のまま カ: ミルクカードが生成
 分: 液が分離

表-2 キウイ果汁を用いた試作飲料の有機酸

(単位: mg/100ml)

液状食品 有機酸	キウイ果汁 (a)	大豆煮汁	発酵大豆 煮汁(b)	試作飲料 (a):(b) 混 合後(1:1)更 に発酵
クエン酸	1084.3	189.4	176.1	1142.5
リンゴ酸	207.9	23.0	26.8	182.7
コハク酸	0	4.9	7.8	7.0
乳酸	0	8.6	118.2	99.6
酢酸	0	7.6	14.3	14.0
ピログル タミン酸	7.0	0	0	4.8

表-3 キウイ果汁を用いた試作飲料の遊離糖

(単位: g/100ml)

液状食品 有機酸	キウイ果汁 (a)	大豆煮汁	発酵大豆 煮汁(b)	試作飲料 (a):(b) 混 合後(1:1)更 に発酵
果糖	3.9	0	0	2.4
ブドウ糖	3.7	0	0	2.5
ショ糖	0.7	1.4	0.7	0.8
総量	8.3	1.4	0.7	5.7

3-4 煮汁中のサポニン及びイソフラボン量

0.1%サポニン溶液の標準液(STD)の保持時間(R.T.)は4.6 4.3 > 5.7 5.8 6.8 2.2分にピークが見られ (> はピーク面積値の大小を示す) ピークの面積値の合計で算出した結果、大豆煮汁にはおよそ0.13%量含まれていると考えられた。乳酸発酵後も量的には大きな変化は認められなかった。

0.1%イソフラボン溶液のSTDのR.T.は、6.2、6.9分に

ピークが見られ、面積値で算出した結果、煮汁には豆乳などに比較すると少ないが0.0002~0.0005%量含まれていると考えられた。

表-4 リンゴ果汁を用いた試作飲料の有機酸

(単位: mg/100ml)

液状食品 有機酸	リンゴ果汁 (a)	大豆煮汁	発酵大豆 煮汁(b)	試作飲料 (a):(b) 混 合後(1:1)更 に発酵
クエン酸	930	189.4	249	585
リンゴ酸	2100	23.0	34	1056
コハク酸	20	4.9	9	30
乳酸	0	8.6	165	168
酢酸	0	7.6	18	7
ピログル タミン酸	6	0	5	12

表-5 リンゴ果汁を用いた試作飲料の遊離糖

(単位: g/100ml)

液状食品 有機酸	リンゴ果汁 (a)	大豆煮汁	発酵大豆 煮汁(b)	試作飲料 (a):(b) 混 合後(1:1)更 に発酵
果糖	3.8	0	0	1.5
ブドウ糖	1.7	0	0	0.6
ショ糖	0.9	1.4	0.7	0.5
Total	6.4	1.4	0.7	2.6

表-6 果汁を用いた試作飲料のpH

煮汁, 果汁等	pH
煮汁	6.2
発酵煮汁	5.1
キウイ果汁	3.3
キウイ, 発酵煮汁(1:1)試作飲料	3.8
りんご果汁	3.8
りんご, 発酵煮汁試作(1:1)飲料	4.4

3-5 - カロテン退色法による抗酸化性

測定の結果を図-2に示す。煮汁, 発酵煮汁, 試作飲料, キウイ果汁とも, コントロールに比較し抗酸化性が認められ, 煮汁, 発酵煮汁, 試作飲料についてはBHA1mg/10ml相当の抗酸化性が認められた。キウイ果汁にもこれらに比較すると低いコントロールに比較し抗酸化性が認められた。

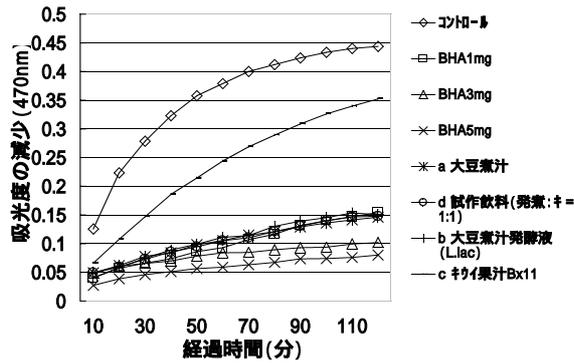


図-2 -カロテン退色法による抗酸化性試験

3-6 DPPH法によるラジカル捕捉能

測定の結果を図-3に示す。DPPH法によるラジカル捕捉能の測定結果，煮汁，発酵煮汁，試作飲料，キウイ果汁とも，ラジカル捕捉能が認められ，-トコフェノール1mM相当以上の捕捉能が認められた。特にキウイ果汁は-トコフェノール1mMの倍の消去能があるとの結果になり，-カロテン退色法で得られた結果とは異なっていたが，いずれも試験 (*in vitro*) では抗酸化性を有することが認められた。これらの結果は従来から知られているサポニンの抗酸化能に起因すると考えられた。

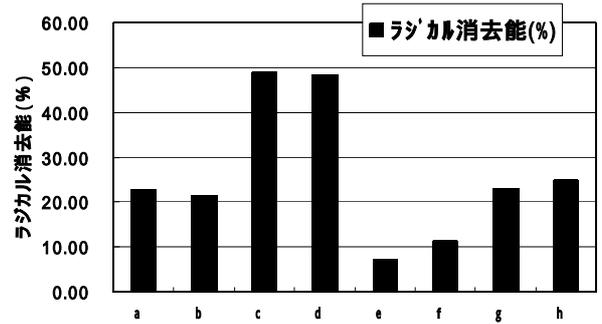
4 まとめ

大豆煮汁の有効利用の一方法として，煮汁に含まれる機能性物質を活用したニュータイプの乳酸菌発酵飲料の試作を行い，抗酸化性の機能性試験 (*in vitro*) を行った。その結果，次のことが明らかになった。

1)味噌の製造工程で副産される煮汁の成分分析の結果は，水分96.5%，たんぱく質0.9%，炭水化物2.2%，脂質0.01%以下，灰分0.4%で，pHは6.1であった。その他サポニンが0.13%含まれていた。乳酸菌*L.Lactis*を用いた乳酸菌発酵液も量的には大きな変化は認められなかった。一方，イソフラボンは少量，0.0002~0.0005%量含まれていると考えられた。

2) -カロテン退色法による抗酸化性試験の結果，煮汁，発酵煮汁，試作飲料についてはBHA1mg/10ml相当の抗酸化性が認められた。キウイ果汁にもこれらに比較すると低いコントロールに比較し抗酸化性が認められた。

3)DPPH法によるラジカル捕捉能の測定試験の結果，煮



a:大豆煮汁, b:発酵大豆煮汁, c:キウイ果汁(Brix11), d:試作飲料 (b, cを1:1), e: -toc125 μ M100 μ l, f: -toc250 μ M100 μ l, g: -toc500 μ M100 μ l, h: -toc1000 μ M100 μ l

図 - 3 DPPHを用いたラジカル消去能試験

汁，発酵煮汁，試作飲料，キウイ果汁とも，ラジカル捕捉能が認められ，-トコフェノール1mM相当以上の捕捉能が認められた。

以上の結果，この試作飲料には，大豆由来のサポニンが含まれ，*in vitro* 試験ではあるが抗酸化性が認められ，機能性飲料として期待できた。

5 参考文献

- 1) 村上恭子，白石淳：福岡女子大学人間環境学部紀要，Vol.29，p.63-66(1998)
- 2) 柴崎博行：香川県食品試験場・香川県発酵食品試験場研究報告，No.87，p.26-31 (1994)
- 3) 菅原久孝，代田智，田端信一郎，牧田弘，広間克己：食品産業技術研究報告，No.26，P.1-26(2000)
- 4) 上田誠之助：食品と開発，Vol.26，No3，p.15-17 (1991)
- 5) 木村功，松原保仁，柴崎博行：日本醸造協会誌，Vol.92，No.7，p.478-485(1997)
- 6) 岡秀樹，長野味噌株式会社：純植物性乳酸菌飲料について，食品工業，1988-8.15，p.72-76
- 7) 宮川雄太他4名：流木木酢液ベンゼン抽出物の燻臭成分とその抗酸化性，日本食品工業学会誌，Vol.50，No.11，p.531-532

食品関連未利用資源の素材化に関する調査研究

脱臭スカム(サラダ油製造副産物)の有効利用の検討

古田正範*1 樋口智子*1 廣藤祐史*1

Investigation Research on Materializing of Food Related Unused Resources

Study on Effective Use of Deodorization SUKAMU(a Cooking Oil Manufacture By-product)

Masanori Furuta, Tomoko Higuchi, Yushi Hirofujii

脱臭スカム中のトコフェロール(TOC)及びステロール(ST)の分析及び分離回収を目的に、HPLCによる分析及びけん化と溶剤を用いた分別結晶による回収を試みた。その結果、大豆スカムには総量で、TOCが12.4%、STが35.8%、菜種スカムにはTOCが12.5%、STが31.9%含まれると推察できた。けん化と溶剤法を用いた分別結晶法の適用によりTOCとSTの割合(HPLC分析でピーク総面積値に占めるTOCとSTピーク面積値の割合)が、最初27%の大豆スカムから60%前後、TOCとSTの割合が最初29%の菜種スカムから70%前後の割合の結晶が得られた。しかし本方法のみでは分別に限界があると考えられた。

1 はじめに

昨年に引き続き、「食用植物油(サラダ油)製造の際、生じる精製残渣(スカム)の有効利用」について検討した。スカムは食用油(大豆油、菜種油)の製造過程で排出され、現在は飼料として再利用されているがその量は限られ、その他の有効利用が検討されている。スカム中には遊離脂肪酸、ステロール、トコフェロール、炭化水素、グリセリド他が含まれている¹⁾が、これら有用成分の分離回収、製品への再添加による付加価値の向上、あるいはスカム中への機能性成分流出の低減化による製品の機能性向上が課題となっている。そこで今年度は抗酸化作用を有するトコフェロール、高コレステロール血漿の予防作用を有する植物性ステロールの両物質のスカムからの分離回収について分別結晶法²⁾の適用を試みた。

2 研究,実験方法

2-1 スカム中のTOC,STのHPLCによる分析

大豆スカム、菜種スカム中のトコフェロール(TOC)及びステロール(ST)についてHPLCによる同時分析を試みた。スカムを精秤しヘキサんに溶解して大豆スカム7mg/ml、菜種スカム7.7mg/ml溶液を調製、0.45µmフィルターでろ過しHPLCで分析した。トコフェロール標準液はCALBIOCHEM社製の -TOC、 -TOC、 -TOC、

-TOCを精秤しヘキサんに溶解して各5mg/ml溶液を調製した。ステロール標準液は和光純薬社製のブラシカST、スチグマST、カンペST、 -シトSTを精秤しヘキサんに溶解して各4~6mg/ml溶液を調製した。HPLCの条件は下記のとおり。

カラム: YMC Jsphere ODS-M80 250mm

溶出液: メタノール/水(100/2)

流量: 0.8ml/min

カラム槽温度: 37

検出器: UV210nm, 0.64AUFS

注入量: 10µL

2-2 スカムからのTOC,STの抽出

大豆及び菜種脱臭スカムをけん化後、不けん化物を結晶分別することによりトコフェロール(TOC)及びステロール(ST)の抽出を試みた。抽出のフローを図-1に示す。脱臭スカム各々10g、1mol水酸化カリウム20mlを蓋付きサンプル瓶にとり攪拌し室温(約15℃)に一晩放置してけん化を試みた。反応後、ヘキサんと水10mlを加え攪拌し、500rpm、5分間遠心分離し上層を別のサンプル瓶に移し、水10mlで洗浄後、上層を別のサンプル瓶に移し、0℃で結晶を析出させ、再溶解、結晶析出の操作を4回繰り返した。分別結晶の各段階での析出量を測り、析出物約5mgを精秤し1mlのヘキサンを加え溶解し0.45µmフィルターでろ過しHPLCで分析した。TOCとSTの各ピーク面積値の小計が全ピーク面

*1 生物食品研究所

積値にしめる割合を求め析出物中の相対的割合の変化を検討した。

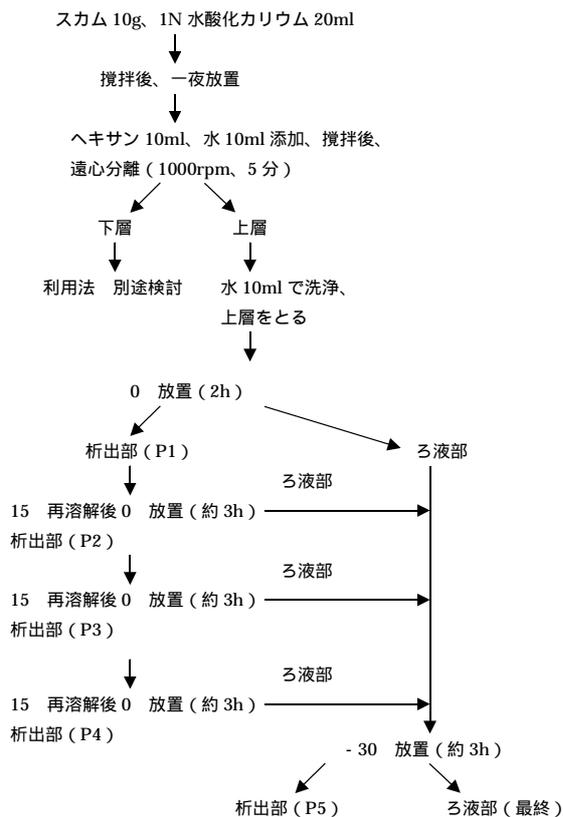


図-1 スカムのけん化，結晶分別の試験フロー

3 結果と考察

3-1 スカム中のTOC, STの分析結果

トコフェロール(TOC)及びステロール(ST)の標準品のHPLCの分析チャートを図-2に、溶出時間を表-1に示す。-TOCと-TOCが、またスチグマSTとカンペSTの溶出時間が近くピークが重なり分離しなかった。スカムのHPLC分析結果、表-2に示すようTOC及びSTの含有量は大豆スカムにはTOCが12.4%、STが35.8%、菜種スカムにはTOCが12.5%、STが31.9%含まれると推定した。なお、スカムの分析チャートから溶出時間10分前後にピークが見られ脂肪酸類の標準液を分析した結果、リノレン酸(C18:3)は7.0分、リノール酸(C18:2)は7.8分、オレイン酸(C18:1)は8.1分、パルミチン酸(C16:0)とステアリン酸(C18:0)は14.9分前後にピークが検出されることが分かった。但しエステル化等修飾処理をしていないため高感度なシャープなピークとしては検出されなかった。

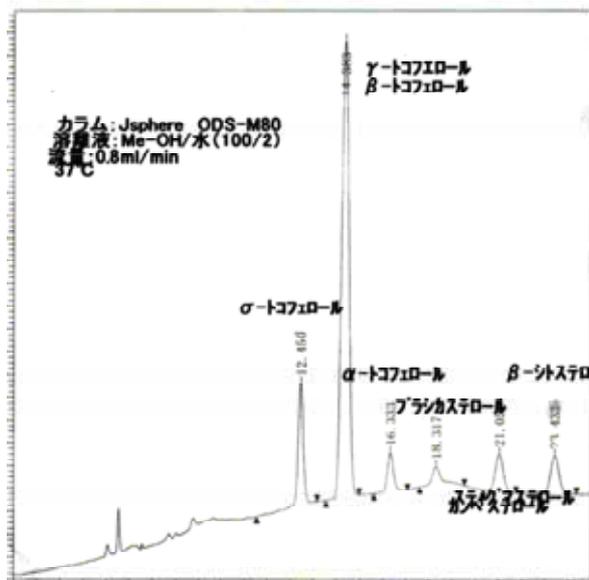


図-2 標準品(TOC, ST)のHPLC分析チャート

表-1 TOC及びST標準物質の溶出時間

	溶出時間(分)
- TOC (M.W.402.7)	12.6
- TOC (M.W.416.7)	14.5
- TOC (M.W.416.7)	14.7
- TOC (M.W.430.7)	16.7
プラシカ ST (M.W.398.7)	18.4
スチグマ ST (M.W.412.7)	21.4
カンペ ST (M.W.400.7)	21.7
- シト ST (M.W.414.7)	23.6

表-2 スカム中のTOC及びSTの含有量 (%(w/w))

	大豆スカム	菜種スカム
- TOC	3.8	0.8
- TOC 及び - TOC	7.8	9.0
- TOC	0.8	2.7
プラシカ ST	-	5.8
スチグマ ST 及び カンペ ST	21.1	11.4
- シト ST	14.7	14.7

3-2 スカムからのTOC, STの抽出

析出物のHPLC分析データより、トコフェロール(TOC)とステロール(ST)の各ピーク面積値の小計が全ピーク面積値にしめる割合を求め、析出物中の純度変化を検討した。また、各分別段階での析出量をピーク面積値に換算した値を比較した。大豆スカムの結果を図-3及び図-4に、菜種スカムの結果を図-5及び図-6に示す。この結果、析出物中のTOCとSTの割合は0で析出回数を重ねれば高くなるが、3回目が最高となった。4回目ではSTの割合が増す傾向が見られた。-30の最終残物はTOCの割合が42~47%と高くなって

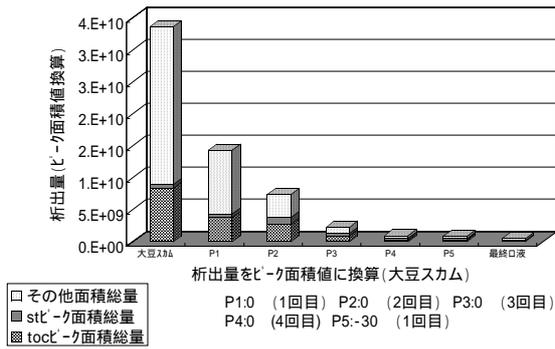


図-3 大豆スカム不けん化物の分別結晶

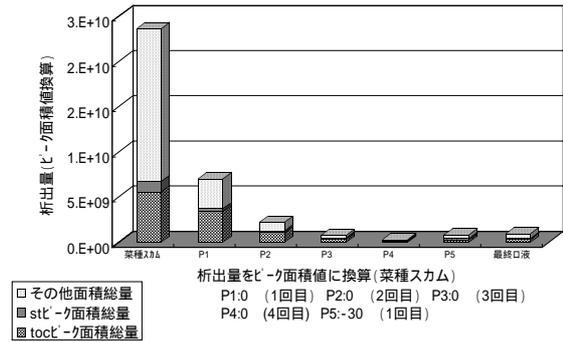


図-6 菜種スカム析出量をピーク面積値に換算

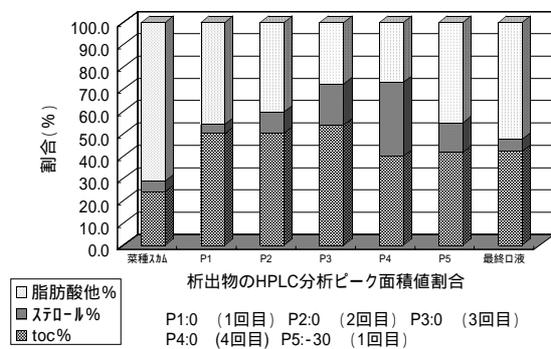


図-4 大豆スカム析出量をピーク面積値に換算

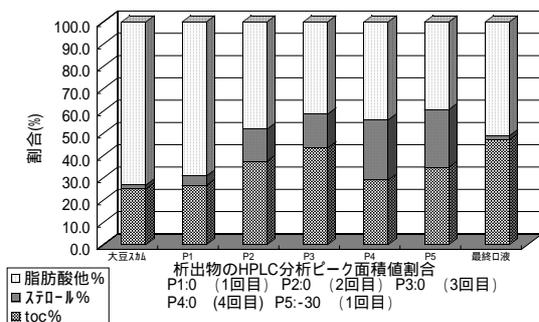


図-5 菜豆スカム不けん化物の分別結晶

いた。けん化と溶剤法を用いた分別結晶法によりTOCとSTの割合が最初27%の大豆スカムを60%前後、最初29%の菜種スカムを70%前後の割合まで高めた結晶が得られたが、分別には限界があった。また得られた結晶量は析出操作を繰り返す度に低減しており、これは結晶やる液を回収する際、移し替えによる濾紙や容器に付着した損出分が大きく影響し、工業化された装置を使用すれば回収率は高くなると考えられる。

4 まとめ

脱臭スカム中のトコフェロール (TOC) 及びステロール (ST) の分析及び分離回収を目的に、HPLCによる分析及びけん化と溶剤を用いた分別結晶を試みた。この結果、次のことが分かった。

- 1) ODSカラムを用いたHPLC分析で脱臭スカムのTOC及びSTの総量について同時把握が可能であった。但し - TOCと - TOCが、またスチグマSTとカンペSTの個々には溶出時間が近接し分離しなかった。
- 2) 大豆スカムにはTOCが12.4%、STが35.8%、菜種スカムにはTOCが12.5%、STが31.9%含まれると推察できた。
- 3) けん化と溶剤法を用いた分別結晶法の適用によりTOCとSTの割合 (HPLC分析でピーク総面積値にしめるTOCとSTピーク面積値の割合) が最初27%の大豆スカムから60%前後、TOCとSTの割合が最初29%の菜種スカムから70%前後の割合まで高めた結晶が得られたが、分別には限界があった。

5 参考文献

- 1) 神村義則監修：食用油脂入門 (食品知識ミニブックシリーズ), p.122-127
- 2) 安田耕作他 3 名著：新版油脂製品の知識, (株)幸書房発行, p.133-140

代謝制御によるポリ- γ -グルタミン酸生産の最適化

廣藤祐史*¹

Optimization of the poly- γ -glutamic acid production by metabolic pathway control

Yushi Hirofuji

液体培地におけるポリ- γ -グルタミン酸 (PGA) の生産が非常に不安定である納豆菌を対象として、培養条件によって代謝を制御し、PGA の生産安定性を向上させることを試みた。養分の枯渇と再投与、温度変動などのストレスを与えることで PGA の収量が大幅に向上することを見出し、この現象は PGA 分解酵素群の抑制によってもたらされていることが、 γ -グルタミルトランスぺプチダーゼ活性の変化から示唆された。

1 はじめに

ポリ- γ -グルタミン酸 (以下 PGA と略記する) は 1937 年に *Bacillus anthracis* の菌体表面を覆う夾膜の構成成分として発見された¹⁾。その後、PGA は納豆菌を含むある種の *Bacillus* 属細菌とその近縁種 (*Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus megaterium* など) によって生産されることが数多く報告されてきた²⁾。これらの PGA の多くは数十万から 200 万程度の分子量を有するのに対して、本研究が対象とした納豆菌は D-グルタミン酸と L-グルタミン酸からなる、分子量が 300 万を超える極めて巨大な PGA を生産する。

PGA は化粧品、医薬品、食品の他に、水質浄化剤、コンクリートのひび割れ防止剤、砂漠緑化用保水材料、結露防止剤など幅広い用途が提案されており、近年注目を集めている²⁾。これらの用途の多くにおいて、分子量が大きいことは機能性の強化に繋がるうえに、納豆菌由来の PGA は食経験に裏打ちされた安全性の点でも、他菌種が生産する PGA よりも優れている。しかし、納豆菌を用いた液体大量培養による PGA 生産は、他菌種を用いた PGA 生産と比較して極めて不安定であり、実用的な生産方法が確立されていなかった。

PGA は PgsBCA と呼ばれる膜結合酵素系によって生産されており、PgsBCA をコードする遺伝子は *pgsBCA* である。*pgsBCA* は ComP フェロモンによる Quorum Sensing の制御下にあり、対数増殖期の終期から定常期の初期に発現することが報告されている³⁾。*pgsBCA* の直下には D-グルタミン酸と L-グルタミン酸の結合を切断して分子量 10 万から 50 万に断片化する γ -PGA 分解酵素 YwtD をコードする遺伝

子、*ywtD* が存在することが報告されており⁴⁾、PGA の生産安定性は様々な PGA 分解酵素群が生成することによって損なわれているものと考えられる。これに対処することを目的として、*ywtD* と γ -グルタミルトランスぺプチダーゼ (GGT) の生産に係わる遺伝子 *ggt* を破壊し、PGA 高生産株を得る方法が特許として公開されている⁵⁾。また、YwtD 以外の分解酵素に着目し、PGA を分子量 10 万に断片化する酵素ポリグルタミン酸ハイドラーゼ (PghA) の生産に係わる遺伝子 *pghA* と *ggt* を同様に破壊して PGA 高生産株を得る方法も特許として公開されている⁶⁾。本研究は納豆菌内部の代謝を制御する培養条件を見出すことによって PGA 分解酵素群の発現を抑制し、遺伝子破壊等によらず、納豆菌を用いた高分子量 PGA の安定生産手法を確立することを目的として検討を行った。

2 研究, 実験方法

2-1 使用菌株

本研究が検討の対象とした納豆菌は *Bacillus subtilis* に分類され、PGA の生産に培地中のグルタミン酸とビオチンを要求することを特徴とする食用発酵細菌である⁷⁾。納豆製造業者の間では、納豆菌は遺伝的に不安定であり、継代培養によって粘質物生産能を容易に喪失することが古くから知られている³⁾。このため、一部の大手業者を除き、国内における納豆生産には種菌業者 (成瀬発酵化学研究所、高橋祐蔵研究所、宮城野納豆菌製造所など) が供給する種菌が使用されている。本テーマでは、市販納豆から分離した保存菌株の胞子を使用し、 10^6 cfu/ml となるように、PGA 生産培地に接種した。

* 1 生物食品研究所

2-2 培養装置

丸菱バイオエンジ MDL300 型 (槽容積 3l) 及び MSJ-U2-50L 型 (槽容積 50l) ファーマンターを用いた。

2-3 培地組成

PGA 生産培地組成を表-1 に示した。メイラード反応による培地の褐変を防止するため、A 培地と B 培地を別々に加圧蒸気滅菌 (121 °C, 20 分間) したものを無菌的に混和して生産培地とした。納豆菌による PGA の生産は、炭素源を原料として TCA 回路の α -ケトグルタル酸から生成したグルタミン酸が使われ、培地中のグルタミン酸は PGA の生成に直接は関与しないものの、PGA の合成を大幅に促進することが報告されている⁸⁾。本研究が採用した培地組成も、同様の理由で PGA の生産原料であるグルコースと PGA の生産を促進するグルタミン酸を含む構成とした。

表-1 培地 1l 当たりの組成

A 培地 (900ml)	
グルタミン酸ナトリウム 1 水和物	20.0g
リン酸 2 水素カリウム	2.5 g
リン酸水素 2 ナトリウム 1 2 水和物	1.7 g
塩化ナトリウム	0.5 g
B 培地 (100ml)	
グルコース	20.0 g
硫酸マグネシウム 7 水和物	0.5 g
ビオチン	0.1mg

2-4 培地粘度の測定

培地中の PGA 蓄積量の指標として培地の見掛け粘度を測定した。粘度は B 型粘度計 (東京計器, BL 型) によって測定し、測定回転数は 30rpm に固定して No.2 ローターを使用した。No.2 ローターの測定限界を超える粘度の培養液については No.3 ローターを用いた。

2-5 培養に伴う培地組成の時間変化の検討

MSJ-U2-50L 型ファーマンターを用いて、培養温度 37 °C におけるグルコースとグルタミン酸ナトリウムの濃度変化を検討した。グルコース濃度はグルコース C II-テストワコー、グルタミン酸濃度はヤマサ L-グルタミン酸測定キットを用いて測定した。攪拌翼には 2 段 6 枚羽根ディスクタービンを採用し、培養液量 35l、攪拌回転数 110rpm、通気速度 30l/min の条件で 80 時間に渡って培養を行った (pH 制御は行っていない)。

2-6 流加培養の検討

MSJ-U2-50L 型ファーマンターを使用して、流加培養が PGA 生産に与える影響を検討した。培養の進行に伴って消費されるグルコースを補給するために 29 時間経過時点で濃度 2.0 % 相当量のグルコースを流加した。攪拌翼には 2 段 6 枚羽根ディスクタービンを採用し、培養液量 35l、培養温度は 37 °C、攪拌回転数 120rpm、通気速度 30l/min の条件で培養を行った (pH 制御は行っていない)。

また、炭素源が PGA 生産に与える影響を検討するため、同様の培養条件においてグルコースが完全に枯渇し pH が上昇した状態 (65 時間 30 分及び 137 時間) で、2.0 % 相当のグルコースを流加した。

また、炭素源が PGA 生産に与える影響を検討するため、同様の培養条件においてグルコースが完全に枯渇し pH が上昇した状態 (65 時間 30 分及び 137 時間) で、2.0 % 相当のグルコースを流加した。

2-7 納豆菌の至適培養条件の検討

Bacillus 属細菌による PGA の生産は 37 °C で行われるのが通例であるが、市販納豆の製造は 40 °C 前後の高温で行われる。納豆菌の至適培養条件を定めることは培養効率を向上させるために重要であるため、納豆菌の至適生育温度を検討した。至適生育温度の検討は MDL300 型ファーマンターによって行い、攪拌翼には 2 段 6 枚羽根ディスクタービンを使用して培養液量 2l、攪拌回転数 120rpm、通気速度 2l/min の培養条件で、35, 40, 45, 50 °C の培養温度において、培養開始から pH が低下を始めるまでの経過時間を調べた。

2-8 ストレスの組み合わせが PGA 生産に与える影響

納豆菌の至適培養条件を検討したところ、生育至適温度と PGA 生産至適温度が相違していたことから、PGA の生産が開始される対数増殖期後期から定常期初期までは至適生育温度である 45 °C で培養し、その後培養温度を 37 °C に変更することによって、PGA 分解酵素群の生成を抑制することを試みた。また、合わせてグルコース流加と pH 制御を行い、PGA 生産量と生産速度の改善を試みた。培養は MSJ-U2-50L 型ファーマンターで行い、攪拌翼はフルゾーン翼を使用して培養液量 35l、攪拌速度 80rpm、通気速度 30l/min の条件で行った。pH 制御はアルカリの流加のみで行い、1N NaOH 水溶液により pH=6.9 に制御した。

2-9 ストレスが分解酵素活性に与える影響の検討

炭素源の枯渇と再投与や温度変動などの外的ストレスが、実際に PGA 分解酵素の活性に影響を与えているかを確認するため、酵素活性を測定した。納豆菌が有する PGA 分解酵素としては YwtD, PghA と GGT の 3 種が報告されている。YwtD と PghA は膜結合型酵素であり、単離・精製に成功した例がなく、測定が困難である。GGT は培地中に分泌される酵素であり測定が容易であるため、培地中の GGT 活性で分解酵素活性の変化を検討した。GGT 活性は γ -グルタミル-p-ニトロアニリド基質法によって測定した⁹⁾。

3 結果と考察

3-1 培養に伴う培地組成の時間変化

図-1 に培養の進行に伴うグルコースの濃度変化を、図-2 にグルタミン酸ナトリウムの濃度変化を示した。グルコース濃度は対数増殖期後期にあたる 12 時間経過時点から低下を始め、約 70 時間で全量が消費された。グルタミン酸ナトリウムは対数増殖期後期に急減するものの、以後消費されず一定の濃度を保った。グルコースが枯渇するとグルタミン酸の消費が開始され、pH の上昇を伴いながら濃度が低下した。

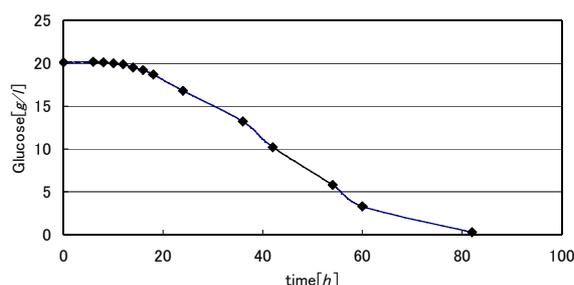


図-1 培養の進行に伴うグルコース濃度の変化

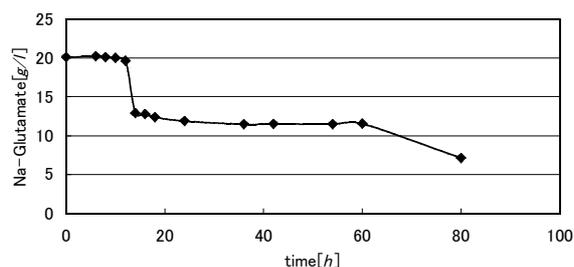


図-2 培養の進行に伴うグルタミン酸濃度の変化

これらの結果は、*Bacillus subtilis* IFO3555 は炭素源の存在下ではグルタミン酸を消費しないが、グルタミン酸の存在が PGA の生産量を著しく増強するという Kunioka の報告と一致する⁸⁾。Kunioka はまた、PGA が培地中のグルタミン酸からではなく、炭素源から菌体内で合成されたグルタミン酸を原料として合成されることを報告しており、納豆菌についても同様の機序で PGA の生産が行われていることが推察される。なお、80 時間経過時点の培養液の見掛け粘度は $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

3-2 流加培養がPGAの生産に与える影響

グルコース濃度を維持することを目的として流加培養を行った場合の経過を図-3 に示した。29 時間経過した時点でグルコースを流加した場合、70 時間経過後の見掛け粘度は $60\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

これに対して、一旦グルコースを枯渇させた後にグ

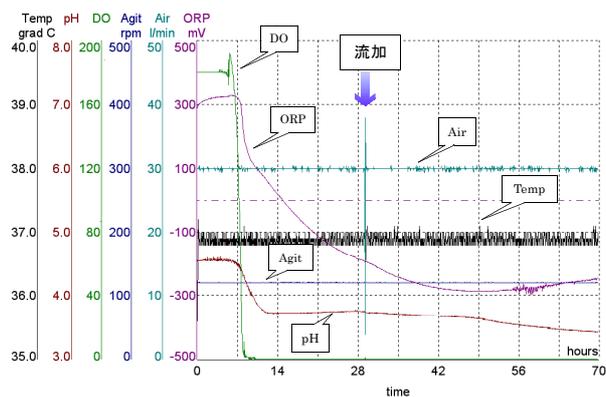


図-3 グルコース流加培養の経過 (その1)

ルコースを流加した場合の経過を図-4 に示した。1 回目の流加を行った時点で培養液粘度は $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ であったが、2 回目の流加直前の粘度は $215\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、190 時間経過後の粘度は $1,810\text{mPa}\cdot\text{s}$ に達した。この結果は、PGA 蓄積を阻害していた PGA 分解経路がグルコースの枯渇によってさらに強く発現し、グルコースの流加によって逆に強く抑制されたため、結果として PGA 合成経路が優勢となり、高濃度の PGA 蓄積をもたらしたことを示唆するものと考えられる。

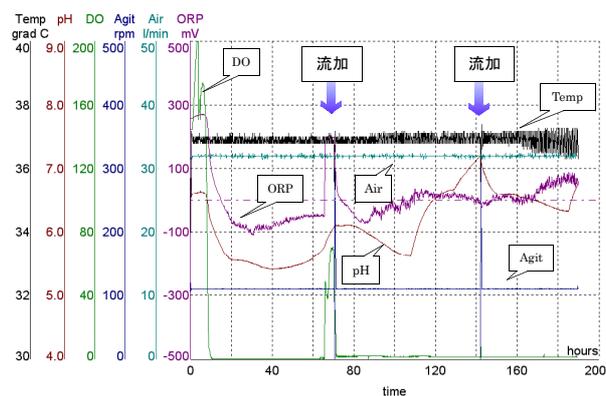


図-4 グルコース流加培養の経過 (その2)

3-3 納豆菌の至適培養条件

培養温度が pH の低下開始時間に与える影響を図-5 に示した。

pH の低下開始時間は培養初期の菌体増殖速度を反

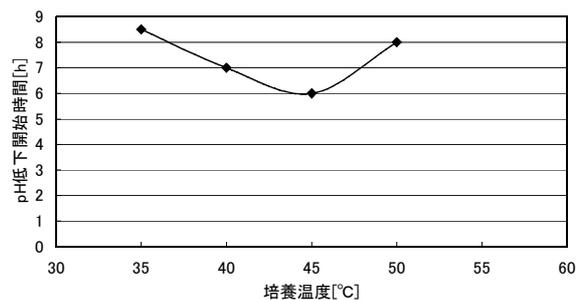


図-5 納豆菌の至適生育温度

映する。納豆菌の至適増殖温度は、今まで採用してきた 37℃ではなく 45℃であった。しかし、37℃と 45℃で PGA の生産を試みた結果、45℃では菌体の増殖は良好であるものの、PGA が全く蓄積されなかった。

これらの結果は、45℃では PGA 分解酵素系の発現が増強されるため、PGA が蓄積されないことを示唆しており、3-2 項の結果と合わせて考えれば、適切な段階で培養温度を 45℃から 37℃に切り替えることによって PGA 分解酵素系の発現を抑制し、PGA の生産効率を高めることを期待できる。

3-4 ストレスの組み合わせがPGA生産に与える影響

培養温度の切り替えとグルコースの流加を組み合わせで行った場合の培養経過を図-6 に示した。

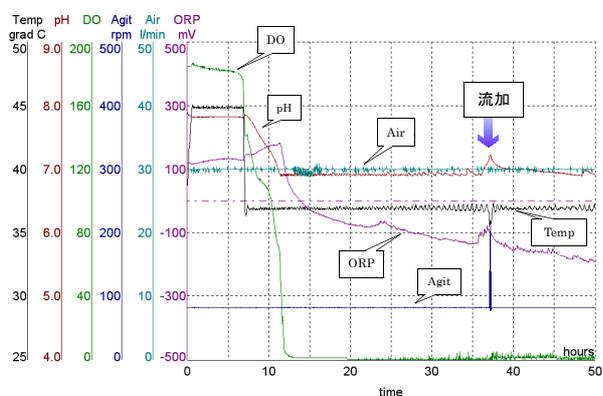


図-6 複合ストレスがPGA生産に与える影響

温度は溶存酸素濃度 (DO) が飽和濃度の 7 割程度となる培養開始から 7 時間が経過したときに、45℃から 37℃に切り替えた。グルコースは枯渇に伴う pH の上昇を指標として 37 時間が経過したときに流加した。培養液粘度は 27 時間で 610 mPa・s, 37 時間で 1,820mPa・s と急速に増加し、グルコース流加後も順調に増加して 44 時間で 2,420mPa・s, 50 時間で 3,200 mPa・s に達した。3-3 項で推察したとおり、温度の変動もグルコースの枯渇と再投与と同様に PGA 生産の安定化に極めて有効であることが確認された。

3-5 ストレスがPGA分解酵素の活性に与える影響

培養条件が培地中の GGT 活性に与える影響を表-2 から表-4 に示した。表-2 に明らかなように、グルコースを流加することによって GGT 活性は有意に低下した。しかし、培養温度の変更は GGT 活性を増強する効果を示した (表-3)。培養温度の変更とグルコースの流加を合わせて行った場合も GGT 活性は全体的に高い値を示したが、グルコースの流加は GGT

活性を有意に低下させた。YwtD と PghA 活性を評価していないため、PGA 分解酵素群の抑制の裏付けとしては不完全ではあるが、培養条件によって PGA 分解酵素の生産が抑制されていることが示唆された。

表-2 GGT 活性の変化
(37℃, 52:05:グルコース流加, 101:00 終了, 120mPa・s)

時間[h:m]	7:30	11:15	24:00	52:00	56:30	59:30	72:30	101:00
GGT[IU/l]	0.0	0.2	2.3	2.4	1.8	1.4	4.5	5.5

表-3 GGT 活性の変化
(45℃→37℃(7:00), 24:00 終了, 450mPa・s)

時間[h:m]	7:30	11:15	24:00
GGT[IU/l]	0.0	0.4	11.9

表-4 GGT 活性の変化
(45℃→37℃(7:00), 34:40:グルコース流加, 53:00 終了, 1,200mPa・s)

時間[h:m]	6:50	8:30	11:30	34:30	38:00	41:30	53:00
GGT[IU/l]	0.0	1.2	3.3	12.2	10.8	8.7	12.8

4 まとめ

納豆菌による PGA 生産の安定性を向上させることを目的として、代謝を培養条件によって制御して PGA 分解酵素群の生成を抑制する方法を検討した。PGA の原料となるグルコースをいったん枯渇させてから再度流加することにより、PGA 分解酵素群の生成を抑制して PGA の収量を大幅に向上させられることが明らかとなった。また、培養温度を生育至適温度から生産至適温度へ変動させることによっても同様の効果が得られることが明らかとなった。両者を組み合わせることによって生産効率を大幅に改善することが可能であり、これらのストレスは PGA 分解酵素群の発現を抑制していることが GGT 活性の変化から示唆された。

5 参考文献

- 1) G.Ivanovics and V.Bruckner, Z.Immunitatsforsch Exp. Ther., 90, pp.304-318 (1937)
- 2) F.B.Oppermann-Sanio and A.Steinbuchel, Naturwissenschaften, 89, pp.11-22 (2002)
- 3) T.Nagai, L.-S.Phan Tran, Y.Inatsu and Y.Itoh, J.Bacteriol., 182, pp.2387-2392 (2000)
- 4) T.Suzuki and Y.Tahara, J.Bacteriol., 185, pp.2379-2382 (2003)
- 5) 特開 2003-235566 号
- 6) 特開 2003-230384 号
- 7) 藤井久雄, 日本農芸化学会誌, 36, pp.1000-1004 (1962)
- 8) M.Kunioka, Appl.Microbiol.and Biotechnol., 44, pp. 501-506 (1995)
- 9) G.Szasz, Clin.Chem. 15, p.124 (1969)

細胞培養床アパタイトシートを用いた組み換えタンパク質 高効率生産装置の開発

塚谷忠之*¹ 廣藤祐史*¹ 井手誠二*¹ 金沢英一*¹ 川勝博伸*² 坂井孝則*³ 森下信二*³ 白畑實隆*⁴

Development of Bioreactor Using Cell Culture Bed Apatite Sheet for Effective Production of Recombinant Proteins

Tadayuki Tsukatani, Yushi Hirofujii, Seiji Ide, Eiichi Kanazawa, Hironobu Kawakatsu, Takanori Sakai,
Shinji Morishita, Sanetaka Shirahata

細胞培養床アパタイトシートを用いた組み換えタンパク質高効率生産装置の開発を目的として、(1)動物細胞の連続培養に与えるアパタイトシート作製法の影響の検討、(2)シートの多層化が動物細胞の連続培養に与える影響の検討、(3)アパタイトシートモジュール内動物細胞数の測定法の開発を行った。シートの作製法の検討では、乾燥法の違いによる細孔容積の相違が連続培養における動物細胞の増殖に与える主要な原因であることを明らかにした。シートの多層化によるスケールアップの検討では、2個のモジュールを並列に接続して連続培養する方式が最も効果的であった。モジュール内でコンフルエントになった後のグルコース消費速度を約1.5倍に高めることができた。また、2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinone(BQ)の代謝を利用した細胞数測定システムを構築した。本システムは細胞毒性の低い2,3,5-trimethyl-1,4-BQを20 μ M濃度以下でアパタイトシートモジュールの上流から連続送液し、その代謝産物を下流に設置したグラッシーカーボン電極で検出するものである。本システムにより連続培養中の細胞増殖状況のモニターが可能になった。

1 はじめに

動物細胞の高密度大量培養技術はホローファイバーやビーズを用いて培養する方法が主流であるが、生産効率に限界があることや生体適合性に乏しいなどの問題点がある。一方、福岡県工業技術センターにおいてアパタイトシート(パルプ繊維をヒドロキシアパタイトでコーティングしたシート)が動物細胞培養床として優れた性能を有することを明らかにしており、平成13年度から3年間にわたり福岡県産業・科学技術振興財団の産学官共同研究開発事業において、「細胞培養床アパタイトシートを用いた組み換えタンパク質高効率生産装置の開発」を行ってきた。本事業では、(1)動物細胞の連続培養に与えるアパタイトシート作製法の影響の検討、(2)シートの多層化が動物細胞の連続培養に与える影響の検討、(3)アパタイトシートモジュール内動物細胞数の測定法の開発を行い、培養装置の高度化と基礎データの蓄積を図った。

2 研究,実験方法

2-1 細胞培養床アパタイトシートの作製

まず、リン酸二水素アンモニウム水溶液と硝酸カルシウム水溶液の混合によりヒドロキシアパタイトを沈殿させる湿式合成反応を利用して、パルプ表面に不溶性結晶塩であるヒドロキシアパタイトを皮膜したアパタイト・パルプ複合体を合成した^{1,2)}。次に、小型抄紙機によりアパタイト・パルプ複合体をシート化して乾燥を行った。最終的な乾燥法としては通風乾燥及びブレス乾燥の2種類を行った。

2-2 連続培養装置

動物細胞培養装置(株)東京理化学あるいは(株)アステック製)を用い、アパタイトシートモジュール(直径25mm)を組み込んでチャイニーズハムスター卵巣細胞(CHO-K1)及びI-13細胞(ヒト型インターロイキン6生産株,CHO-K1細胞の組み換え体)の連続培養を試みた。装置の概略を図-1に示す。培地にはHam's F-12 MediumあるいはDulbecco's Modified Eagle Medium(5% FBS含有)1000mlを用いた。経時的に培地5mlを抜き取り、培地中のグルコース濃度をバイオテックアナライ

*¹ 生物食品研究所 *² インテリア研究所

*³ (株)アステック *⁴ 九州大学大学院農学研究院

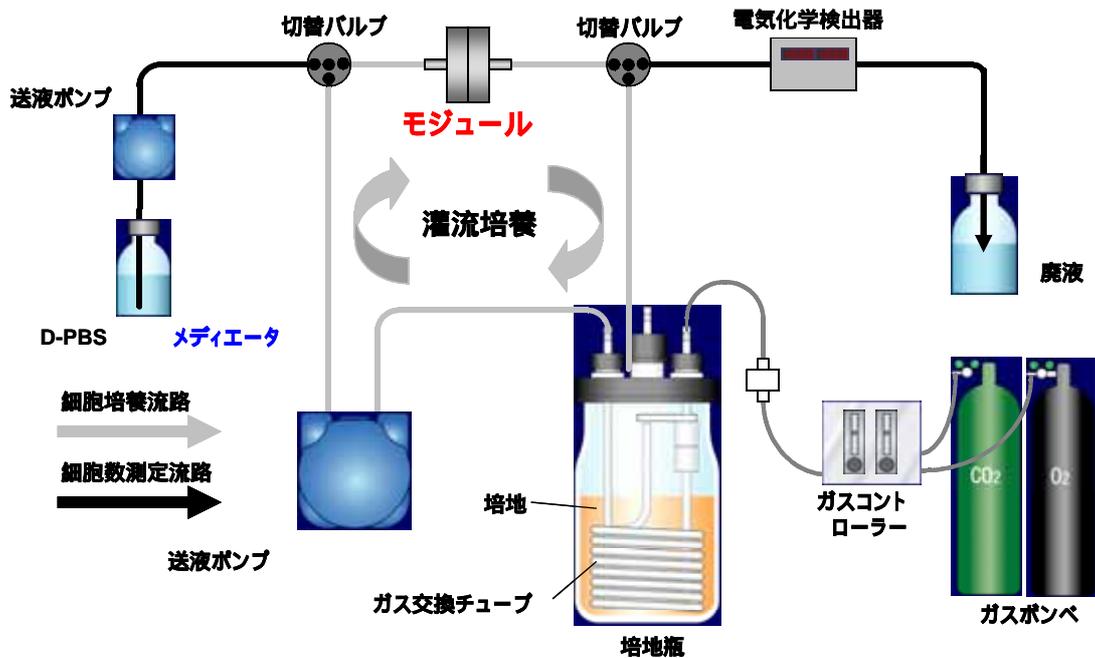


図-1 細胞培養床アパタイトシートを用いた連続培養及び細胞数測定システム

ザー（AS-210，旭化成株）を用いて測定した。なお，(3)アパタイトシートモジュール内動物細胞数の測定法の開発以外の実験では灌流培養流路のみを用いた。また，(2)シートの多層化が動物細胞の連続培養に与える影響の検討では，アパタイトシートの表面積を大きくするために，直径25mmのモジュール2個を直列あるいは並列に接続した。また，直径47mmのモジュール1個を用いた。

2-3 シート中の細孔容積の測定

水銀圧入方式のポロシメーター（ポアサイザ9310，株島津製作所）によりシート中に存在する細孔容積を測定した。

2-4 メディエータを用いた細胞数測定の原理

図-2に示すように，キノン系化合物に代表される酸化型メディエータ（ベンゾキノン）は動物細胞により還元型メディエータ（ヒドロキノン）へ変換される。

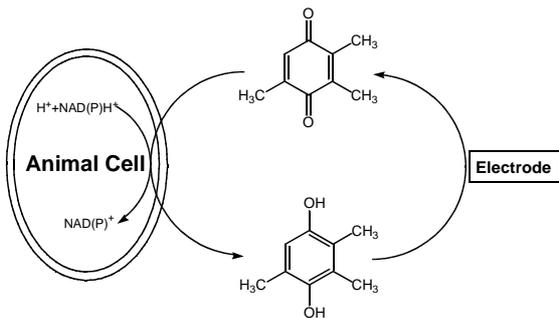


図-2 細胞数測定原理

この代謝により生じたヒドロキノンを経電酸化した際得られる電流値が細胞数と相関があることを利用して細胞数を算出した³⁾。

2-5 フローシステムにおける細胞数の測定

図-1に示す連続培養及び細胞数測定システムを用いて測定を行った。通常は灌流培養流路にモジュールを維持して細胞培養及び物質生産を行うが，細胞数測定時にはバルブを切り替えて，モジュールを細胞数測定流路へ移動させる。次に，細胞付着シートを保持するモジュールの上流からベンゾキノンキャリアー溶液（生理リン酸緩衝液(pH7.4)）の代わりに連続送液し，細胞により生成するヒドロキノンにさらに下流に配置したフロー型電気化学検出器（ECD-300，株エイコム製，作用電極：グラッシーカーボン）によりモニターする。測定後は再びバルブを切り替えて培養を継続する。なお，シート付着細胞数はトリプシン処理により剥離した細胞を血球盤でカウントした。

3 結果と考察

3-1 動物細胞の連続培養に与えるアパタイトシート作製法の影響

動物細胞連続培養装置に組み込むアパタイトシートとして，これまでの検討では通風乾燥したアパタイトシートを用いてきた。しかし，将来的な大量・安定供

給を考慮すると既存の抄紙機によって生産できることが望ましい。通常の抄紙機ではプレス乾燥が行われるため、プレス乾燥シートの適用が不可欠になるとと思われる。そこで、プレス乾燥アパタイトシートを用いて動物細胞の連続培養を行い、その適用性の検討を行った。

通風乾燥及びプレス乾燥により作製したアパタイトシートをそれぞれモジュールに組み込み、1ヶ月にわたる連続培養を試みた。図-3に示すように通風乾燥シートでは順調にグルコースが消費されており、シートに細胞が増殖していることがわかる。一方、プレス乾燥シートでは、グルコースの消費はほとんどみられなかった。この結果より、プレス乾燥シートでは何らかの影響で動物細胞がシートに増殖できないことが判明した。

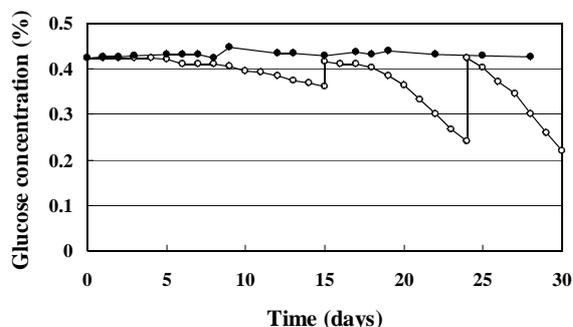


図-3 アパタイトシートを用いた動物細胞の連続培養
：プレス乾燥シート，：通風乾燥シート

まず、通風乾燥及びプレス乾燥シートへ細胞が付着増殖しているかどうか調べるために、1週間、ディッシュ上で静置培養した後、各シートをトリプシン処理して細胞数の測定を行った。その結果、通風乾燥シートには 2.28×10^6 (cells/sheet)の細胞が付着していたのに対して、プレス乾燥シートでは 5.98×10^5 (cells/sheet)と約4分の1の細胞しか付着していなかった。次に、連続培養装置により1ヶ月間培養した後のシートに付着している細胞数を調べたところ、通風乾燥シートには 4.65×10^7 (cells/sheet)と約20倍の増殖が認められたのに対して、プレス乾燥シートでは 1.98×10^6 (cells/sheet)と細胞増殖はわずかであった。

そこで、プレス乾燥シートでは細胞が増殖できない原因を解明するために、両シートの物理特性を比較した(表-1)。その結果、プレス乾燥シートに比べて通

風乾燥シートは、細孔容積が大きいことがわかった。また、気孔率も高く、通気度も格段に優れていたことから、通風乾燥シート内にはより多くの空隙が存在していることが示された。さらに、両シートの細孔容積分布を調べたところ、通風乾燥シートでは10~200 μ mの細孔が豊富に存在するのに対して、プレス乾燥シートではこの領域の細孔容積が少なかった(図-4)。動物細胞の大きさは約10 μ mであることから、この領域の細孔が多い通風乾燥シートのほうが増殖環境として優れていると考えられる。

以上の結果より、動物細胞の高密度連続培養には10~200 μ mの細孔が豊富に存在する通風乾燥シートが有効であることが判明し、現条件でのプレス乾燥シートは動物細胞の連続培養に適さなかった。

表-1 アパタイトシートの物理特性の比較

		手漉き	機械漉き
坪量	(gm^2)	74.7	41.3
厚み	(mm)	0.42	0.09
細孔容積	(cc/g)	2.52	1.01
気孔率	(%)	72.5	49.2
通気度	(sec/mm/100cc)	1.18	29.0

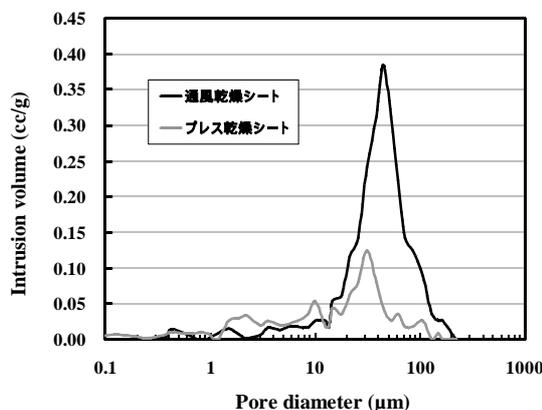


図-4 アパタイトシートの細孔容積分布の比較

3-2 シートの多層化が動物細胞の連続培養に与える影響の検討

動物細胞連続培養装置に組み込むアパタイトシートとして、これまでの直径25mmの小型シートを用いてきたが、実規模レベルでの有用物質(タンパク質など)の大量生産を行うにはスケールアップの検討は不可欠である。そこで、アパタイトシートの表面積を大きく

することによるスケールアップの可能性を検討した。

まず、2個のモジュール（直径25mm）を直列に接続して動物細胞の連続培養を試みた。しかし、モジュール1個と比べて培養初期のグルコース消費量は多かったものの、1ヶ月間の消費積算量にほとんど差は認められなかった。これは、モジュールを直列に接続させたため、上流のシートに比べて、下流のシートでは栄養成分及び酸素量が不足したためと考えられる。

次に、表面積が通常の約3.5倍のモジュール（直径47mm）を用いて連続培養を試みた。しかし、1ヶ月間の消費積算量に差は認められなかった。これは、今回の培養ではシートに対して培地を垂直に通過させたため、栄養成分や酸素が行き届かない部分が生じたためと考えられる。

次に、2個のモジュール（直径25mm）を並列に接続して連続培養を試みた。図-5に示すように、1ヶ月間のグルコース消費量は約1.3倍に高まった。また、細胞がモジュール内でコンフルエントになったと考えられる20日以降のグルコース消費速度はモジュール1個の際には0.038g/L/dayであるのに対して、2個の並列型モジュールを用いた際は0.057g/L/dayであり、約1.5倍に高められた。

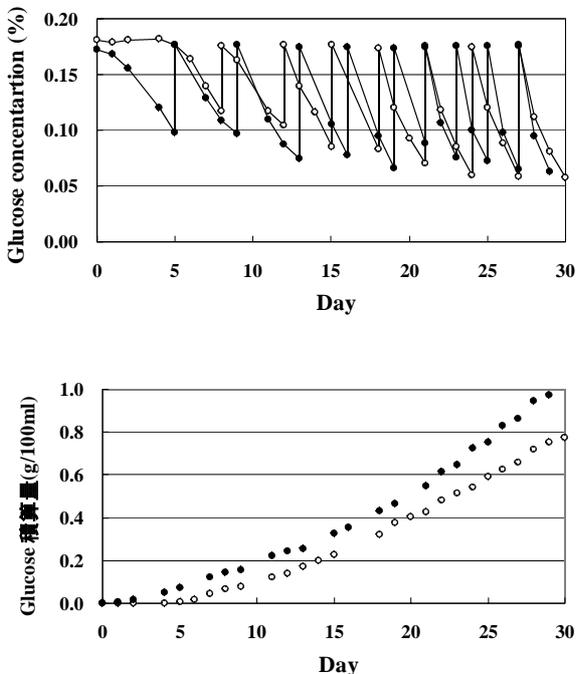


図-5 並列型モジュールを用いた連続培養
○：並列モジュール2個，●：モジュール1個

以上の結果より、並列に設置した単層シートモジュール（直径25mm）へ同条件（同流速）で栄養成分及び酸素を供給することで効率的なスケールアップが可能になることが示された。

3-3 アパタイトシートモジュール内動物細胞数の測定法の開発

動物細胞連続培養装置を用いてタンパク質などの生理活性物質を効率的に生産するには、アパタイトシートに附着増殖した動物細胞数を把握し、培養条件を適切に設定する必要がある。また、既存の培養装置には培養パラメータとしてpH、DOやDCO₂測定があるのみで、細胞数のオンライン測定システムは未だ開発されていない。したがって、本測定技術が確立できれば培養装置としての付加価値が高められ、他の装置との差別化が可能になる。そこで、アパタイトシートモジュール内に培養されている動物細胞数のオンライン測定システムの開発を行った。

まず、図-1に示す細胞数測定用フローシステムを用いてCHO-K1細胞による各種ベンゾキノン及びナフトキノン類の代謝効率を比較した。その結果、メディエータとして1,4-benzoquinone (BQ)、2-methyl-1,4-BQ、2,6-dimethyl-1,4-BQ及び2,3,5-trimethyl-1,4-BQを用いた際、比較的高い電極応答が得られた（図-6）。

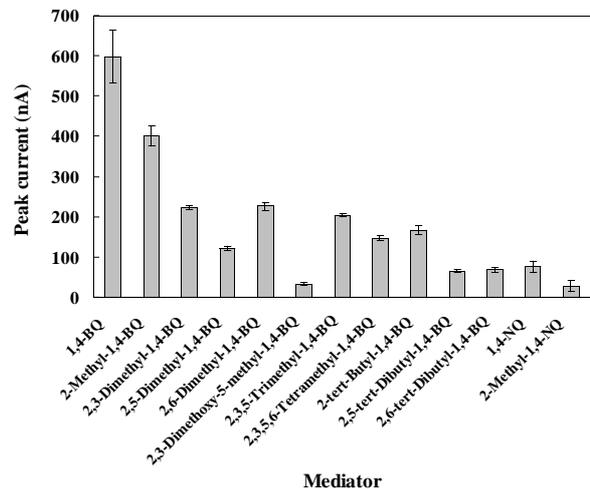


図-6 動物細胞によるメディエータ代謝効率の比較

しかし、キノン類は細胞毒性を示すことが知られている。そこで、種々の濃度のキノン類が細胞毒性へ与える影響を検討した。ディッシュに培養したCHO-K1細胞の上清にキノン類を添加し、24時間培養した後、テトラゾリウム塩還元法により生存率を算出した。その

結果、2,3,5-trimethyl-1,4-BQでは20 μ M以下の濃度で生存率はほぼ100%であった(図-7)。したがって、メディエータとして2,3,5-trimethyl-1,4-BQを20 μ M以下で用いることにした。

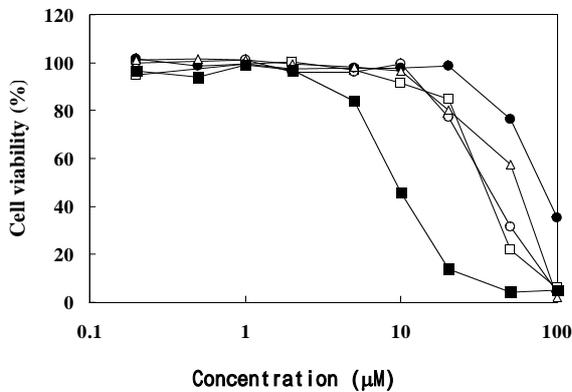


図-7 キノン類による細胞毒性の比較

○ : 1,4-benzoquinone(BQ), □ : 2-methyl-1,4-BQ,
△ : 2,6-dimethyl-1,4-BQ, ● : 2,3,5-trimethyl-1,4-BQ,
■ : 2-methyl-1,4-NQ.

次に、フローシステムを用いて付着細胞数の異なるアパタイトシートをモジュール内に設置して測定を行い、付着細胞数と酸化電流値の関係を調べた。測定は10 μ M濃度の2,3,5-trimethyl-1,4-BQをキャリアー溶液の代わりにアパタイトシートモジュールの上流から連続送液し、流速1.3ml/minでモジュール内を通過させることで行った。図-8に本システムにより得られた応答電流曲線を示す。

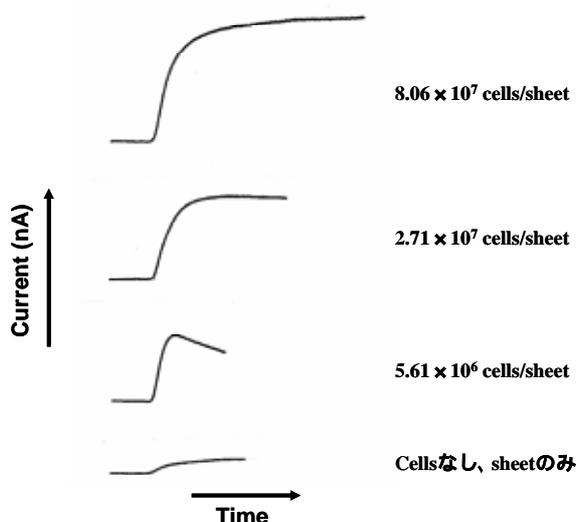


図-8 キノンの連続送液方式による酸化電流曲線

本システムを用いて付着細胞密度と応答値(酸化電

流値)との相関性を調べたところ、培養初期からコンフルエント達成時までの細胞密度領域(8.35 $\times 10^5$ ~8.06 $\times 10^7$ cells/sheet)において、酸化電流値が最高点に達するまでの積算値との間に直線関係が得られた(図-9)。また、CHO-K1細胞の組み換え体であるI-13細胞においても直線関係が得られた。なお、CHO-K1細胞は8.06 $\times 10^7$ cells/sheetで、I-13細胞は3.39 $\times 10^7$ cells/sheetでコンフルエントに達していた。

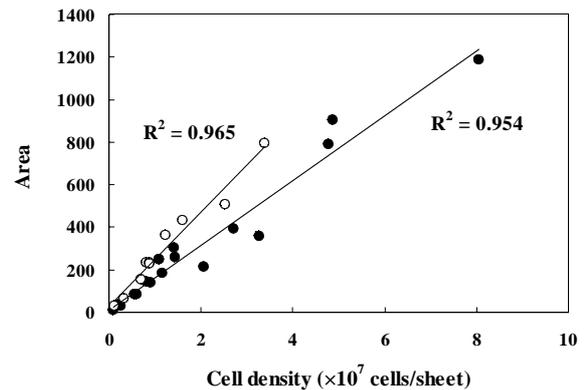


図-9 酸化電流(積算値)と付着細胞数の相関性

● : CHO-K1細胞, ○ : I-13細胞

本測定システムを連続培養装置に組み込み、細胞の増殖状況のモニターを試みた。その結果、I-13細胞は著しい毒性を受けることなく増殖し、培養日数と共に応答電流値の増大が見られた(図-10)。この結果より、メディエータを用いたフローシステムにより、アパタイトシートモジュール内の細胞数のオンライン測定が可能になった。

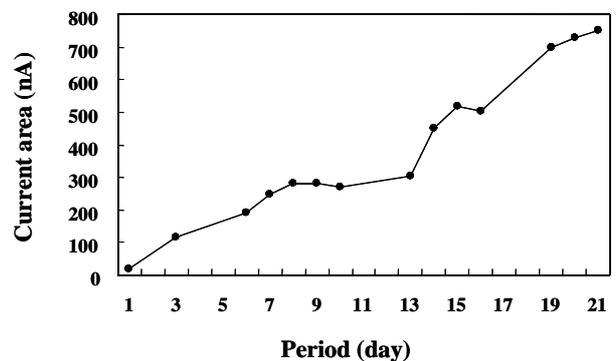


図-10 細胞数のオンライン測定

4 まとめ

細胞培養床アパタイトシートを用いた組み換えタンパク質高効率生産装置の開発を目的として、(1)動物細胞の連続培養に与えるアパタイトシート作製法の影

響の検討，(2)シートの多層化が動物細胞の連続培養に与える影響の検討，(3)アパタイトシートモジュール内動物細胞数の測定法の開発を行った。

シートの作製法の検討では，通風乾燥及びプレス乾燥シートの細孔容積の相違が連続培養における動物細胞の増殖に与える主要な原因であることを明らかにした。その結果，動物細胞の高密度連続培養には10～200 μm の細孔が豊富に存在する通風乾燥シートが有効であることが判明し，現条件でのプレス乾燥シートは動物細胞の連続培養に適さなかった。

したがって，プレス工程を行っても，嵩高いシートが作製可能なパルプ原料の再選定が必要であると思われる。細孔径の大きなシートすなわち嵩高いシートを作製するためには，コットンリスター繊維，アクリル系のスポンジ繊維もしくはマーセル化パルプ（アルカリ処理したパルプ）が最適であると考えられる。これらを用いることでプレス乾燥を施しても多孔性のアパタイトシートを作製できる可能性がある。また，現在作製しているアパタイトシートは湿式不織布に分類され，シートの原料は繊維の短い木材パルプを用いている。これに対して，比較的繊維の長い天然繊維あるいは合成繊維を原料にすれば乾式不織布の作製が可能である。乾式不織布は通気性や吸湿性などの機能を兼ね備えた機能性シートであるため，多孔性のシートを得るには乾式による作製法が有効である。したがって，不織布製造装置によるアパタイトシートの乾式作製も有効であると考えられる。今後は，パルプ原料の再選定と乾式作製法の両面から検討を行い，多孔性アパタイトシートの作製を試みる。

シートの多層化によるスケールアップの検討では，2個のモジュールを並列に接続して連続培養する方式が最も効果的であった。モジュール内でコンフルエントになったと考えられる20日以降のグルコース消費速度を約1.5倍に高めることができた。並列に設置した単層シートモジュール（直径25mm）へ同条件（同流速）で栄養成分及び酸素を供給することで効率的なスケールアップが可能になることが示された。

今回の研究の結果，アパタイトシート全体へ効率的かつ均一に培地（栄養成分及び酸素）を供給することが細胞の連続培養において重要であることがわかった。表面積の広いシートを用いた培養においても，流

路の工夫により効率的な培地の供給が可能になれば，スケールアップは十分可能であると考えられる。

また，細胞毒性の低い2,3,5-trimethyl-1,4-BQを20 μM 濃度以下でメディエータとして使用し，アパタイトシートモジュールの上流から連続送液して下流に動物細胞による代謝産物を検出するフロースルー型電極を設置したフローシステムを確立した。本システムを用いてモジュール内細胞数と応答値（酸化電流値）との相関性を調べたところ，培養初期からコンフルエント達成時までの細胞密度領域（ $8.35 \times 10^5 \sim 8.06 \times 10^7$ cells/sheet）において，酸化電流値が最高点に達するまでの積算値との間に直線関係が得られた。また，CHO-K1細胞の組み換え体であるI-13細胞においても直線関係が得られた。さらに，測定システムを連続培養装置に組み込み，細胞の増殖状況のモニターを試みた。その結果，I-13細胞は著しい毒性を受けることなく，培養日数と共に応答電流値の増大が見られた。この結果より，メディエータを用いたフローシステムにより，アパタイトシートモジュール内の細胞数のオンライン測定が可能になった。

連続培養における動物細胞数のオンライン測定システムは未だ開発されていないため，本測定技術が確立できれば装置の付加価値が高められ，他の動物細胞培養装置との差別化が可能になると考えられる。今後は，細胞数のオンライン測定のデータを蓄積してアプリケーションを増やす共に，電極の校正など具体的な測定手順の確立を行い，動物細胞大量培養装置のオプションとして製品化を目指す。

本研究は，福岡県産業・科学技術振興財団の産学官共同研究開発事業において，九州大学及び㈱アステックと共同研究を行ったものであり，平成16年度に培養装置の製品化に至った。

5 参考文献

- 1) 川勝博伸ら：機能紙研究会誌，32，p.28（1993）.
- 2) 川勝博伸ら：繊維学会誌，56，p.4（2000）.
- 3) T. Tsukatani et al., J. Flow Injection Anal., in press.

シゾフィランを利用した核酸分離剤の開発

木村太郎*¹

Development of a novel separation system for polynucleotides by using schizophyllan

Taro Kimura

シゾフィランはスエヒロタケから抽出される α -1,3-グルカンであり、特定の1本鎖DNAやRNAと複合体を形成することが知られている。本研究ではこの特性を利用して、シゾフィランを用いた新規核酸分離システムを開発することを目的としている。分離対象となる核酸には、バイオテクノロジー上需要の高いメッセンジャーRNA (mRNA) を選択した。更に簡便かつ短時間に mRNA を分離する事为目标として、「フィルター分離方式」を考案した。検討の結果、シゾフィランを用いた「フィルター分離方式」により mRNA を収率 80%、純度 87% で分離抽出することができた。また、分離に要する時間は 40 分以下であった。更に、本方式はコスト的にも安価であり、実用化に近い分離システムを構築することができたと考えられる。

1 はじめに

シゾフィランはスエヒロタケから抽出される α -1,3-グルカンの1種である(図-1)。最近このシゾフィランが特定の1本鎖DNAやRNAと複合体を形成することが発見された^{1,2)}。これまで、DNAやRNAと選択的に結合する物質としては核酸様物質やポリカチオンが知られていた。しかし、シゾフィランはグルコースのみからなる多糖であり、従来の核酸結合性物質とは全く異なる素材である。

この特性を利用して、シゾフィランを用いた新しいタイプの核酸分離システムの開発を行っている³⁻⁷⁾。この研究の中で、シゾフィランが真核生物のメッセンジャーRNA (mRNA) と複合体を形成することを世界に先駆けて発見した⁴⁻⁷⁾。mRNAは、バイオテクノロジー産業において重要な物質であり、簡単な分離抽出するための技術が求められている。そこで、シゾフィランを用いたmRNAを簡便かつ安価に分離抽出するためのシステムを構築することを目標とし、研究を進めた。検討の結果、フィルター分離方式を用いると、シゾフィランを使って簡単にmRNAを分離することができた。

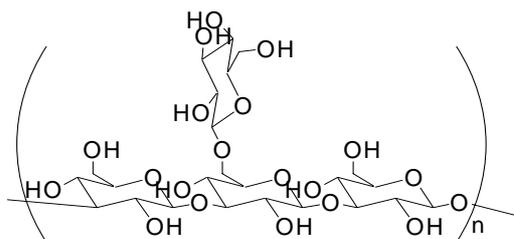


図-1 シゾフィランの構造

2 研究,実験方法

2-1 分離方式についての検討

当初、分離方式としてアフィニティーカラム方式での mRNA 分離を試みた。これは、シゾフィランを固体微粒子表面に結合させたものを合成し、これをカラムに充填したものをを用いる方法である。実験の結果、この方法により実際に mRNA が選択的に分離されることが明らかとなった。しかし、分離時間が 12 時間程度かかること、シゾフィラン固定化微粒子の調製に手間がかかること、といった欠点があり、実用的といえるシステムとはならなかった。

この点を踏まえ、「フィルター分離方式」を考案した(図-2)。この方法は、

シゾフィランを分離対象試料に加える。

シゾフィラン/mRNA 複合体を形成させる。

フィルターによりシゾフィラン/mRNA 複合体のみを分取する。

フィルターから mRNA の抽出

という操作からなる。この方法では、シゾフィランを RNA 混合物 (total RNA) に加え、シゾフィラン/mRNA を形成させた後、複合体をフィルターで分取するだけなので短時間かつ簡便な操作で行うことができる。また、シゾフィランに化学修飾を施す必要がなく、特殊な機器も用いないので、低コストでの分離が期待される。

*1 生物食品研究所

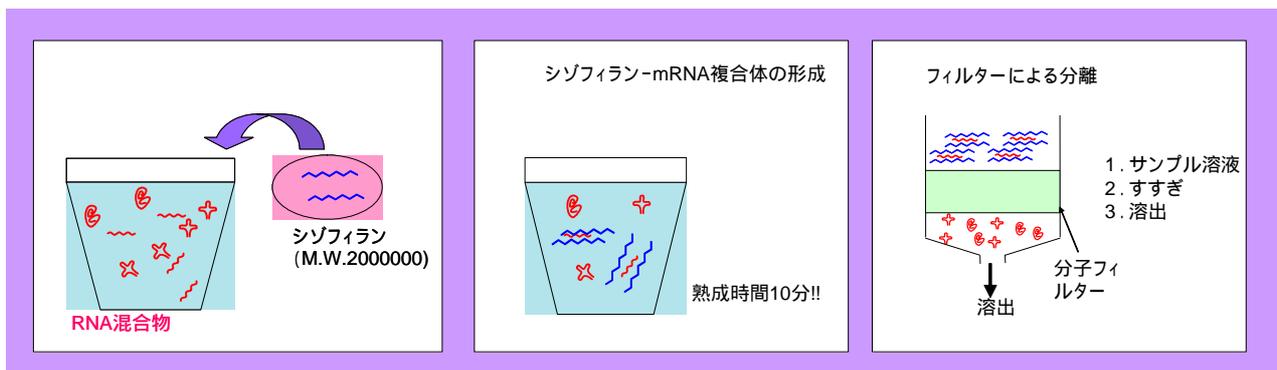


図-2 シゾフィランを用いたフィルター分離方式の原理

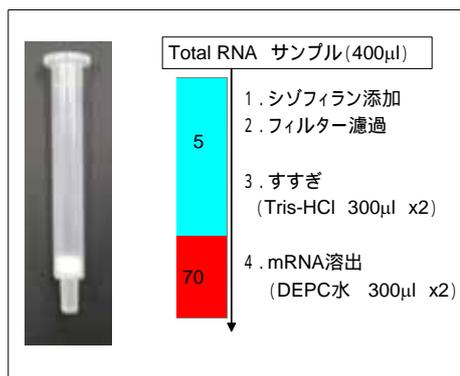


図-3 フィルター分離の手順

3 結果と考察

3-1 フィルター分離方式による mRNA 分離の操作

効率良くフィルター分離を行うために、図-3 に示す操作手順を確立した。この手順では、シゾフィランを RNA 溶液に加え、5 で 10 分間冷却した後、フィルター濾過を行う。この操作では、大半の不要な RNA はフィルターを透過するが、シゾフィラン/mRNA 複合体はフィルター上に残る。次に、非特異的に吸着した不要な RNA (rRNA, tRNA) を取り除くための「すすぎ」操作を行う。その後、フィルターを加熱し mRNA/シゾフィラン複合体が解離した状態で水を加えると、mRNA のみが回収される。

実際に、各操作で得られたフラクションについて吸光度測定、ノーザンプロット実験、を行った結果を図-4 に示す。吸光度測定の結果から、ほとんどの RNA は 2 回のすすぎ操作で取り除かれ、溶出液 1 にはわずかな量の RNA のみが含まれることが明らかとなった。一般に分離対象の total RNA には 1-5% 程度の mRNA しか含まれていないので、これはほとんどの不要な RNA が取り除かれていることを示唆する。これに対し、ノーザンプロットの結果では、溶出液 1 のみに強い発色が確認された。このノーザンプロット実験は oligodT₂₀ をプローブとしているため、

フラクション中の mRNA 含量に応じて発色する。つまり、mRNA は溶出液 1 に濃縮されたことを示すものである。従ってフィルター分離方式により total RNA からの mRNA 分離が可能であることを示すことができた。

3-2 分離時間の検討

シゾフィランを用いたアフィニティーカラム方式により mRNA 分離を行うと、分離に 12 時間程度かかることが既に明らかとなっている。この主な理由として、アフィニティーカラム中ではシゾフィラン/mRNA 複合体の形成速度が遅く 6 時間以上熟成させる必要があるからである。カラム中ではシゾフィランは固体表面に固定化されており、自由度が少ないために複合体形成速度が遅いと考えられる。これに対し、フィルター分離方式では、固定化していないシゾフィランを、溶液中で RNA と混合して複合体を形成させるので熟成時間が大幅に短縮されることが期待される。検討の結果、約 10 分で複合体の形成が行われることが明らかとなった。また、分離操作も、溶液をフィルター透過するだけなので、短時間で分離操作を完了することが可能である。従って、1 回の mRNA 分離操作に要する時間は 40 分以下となり、短時間での分離が可能となった。

3-3 分離された mRNA の純度に関する評価

分離した mRNA の純度を検定するためにゲル電気泳動実験を行った (図-5)。一般に rRNA はシャープな 3 本の泳動パターンを、mRNA はうすいブロードなバンドを与えることが知られている。total RNA は約 80% が rRNA なので強い rRNA 由来のシャープなバンドが観察される。また、total RNA に含まれる mRNA は全体の 1-5% であるのでほとんど観察されない。これに対し、分離した mRNA 試料のゲル電気泳動パターンをみると、rRNA 由来のバンドが大幅に減少し、相対的に mRNA 由来のブロードなバンドの強度が上昇していることが分かる。また、この蛍光強

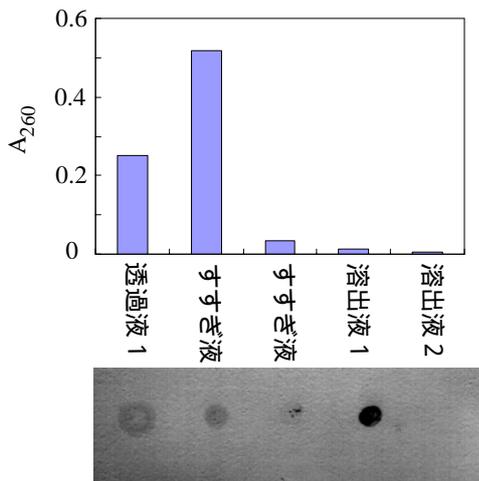


図-4 フィルター分離法によって得られた各フラクションの評価
(上)各フラクションの吸光度、(下)ノーザンプロット

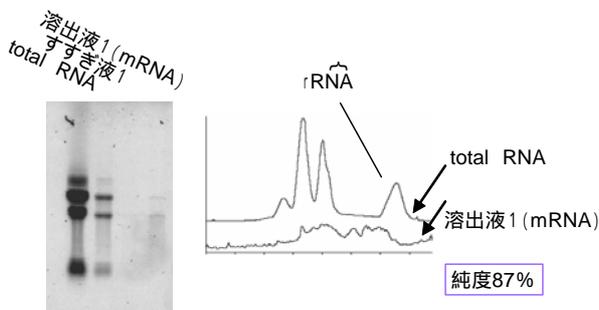


図-5 分離抽出物のゲル電気泳動写真(左)、及びその蛍光強度分布(右)

度パターンのピーク面積比から、分離した mRNA 試料の純度は 87%であることが明らかとなった。

3-4 RT-PCR 実験

分離した mRNA が実際のバイオテクノロジー実験に用いることが可能であることを示すために RT-PCR 実験を行った。標的遺伝子として、酵母のハウスキープ遺伝子の一種である ACT1YEAST 遺伝子 (1011 bp) とした。所定の操作により得られた RT-PCR 産物についてゲル電気泳動実験を行ったところ、1000 bp 付近に単一のシャープなバンドが確認された (図-6)。これは分離された mRNA を鋳型として目的の cDNA を合成することができたことを意味する。

3-5 従来製品との性能比較

mRNA 分離キットとして oligodT 法を用いた製品が既に市販されている。これは DNA (oligodT) が mRNA の polyA tail 領域と選択的に結合する事を利用したものである。この従来製品との性能比較を行った (表-1)。その結果、純度、収率といった基本的な性質についてはほぼ同等の

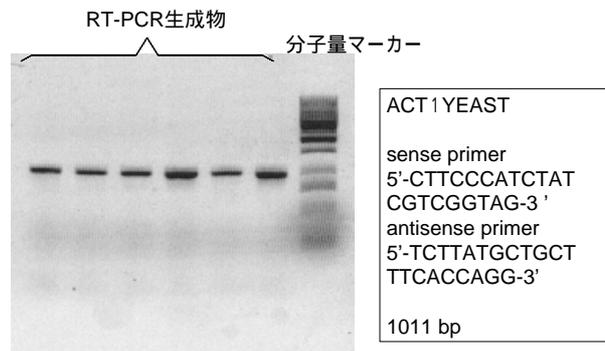


図-6 RT-PCR産物のゲル電気泳動写真

性能を持つことが示された。また、コスト面について検討を行うと、シゾフィラン法で用いた試薬、消耗品類の金額(定価)を合計すると 300 - 400 円 / 回と試算された。これに対し、従来製品の定価はおおよそ 1000 - 1500 円 / 回であった。両者を単純に比較することはできないが、少なくともシゾフィラン法が有意に低コストな分離法となり得ることが示唆される。

表-1 従来製品との性能比較

	oligodT法	シゾフィラン法
収率	80%	80%
純度	65 - 90%	87%
価格	約1500円	369円
操作時間	30-60分	40分

4 まとめ

本研究において、多糖であるシゾフィランを用いて mRNA を分離抽出することに成功した。これは従来の方法とは全く異なる原理に基づいており新規性に富んだ分離システムといえる。しかしこれまでのところ、操作の煩雑さや操作時間がかかりすぎるといった問題から、実用化にはほど遠いものであった。今回報告したフィルター分離方式を導入することにより、これらの問題の多くが解決され、実用化に近づいたと考えられる。

5 参考文献

- 1) K. Sakurai, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4520 (2000).
- 2) K. Sakurai, *et al.*, *Biomacromolecules*, **2**, 641 (2001).
- 3) T. Kimura, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2002**, 1240.
- 4) T. Kimura, *et al.*, *Nucleic Acids Res. Suppl.*, **1**, 223 (2001).
- 5) T. Kimura, *et al.*, *高分子加工*, **52**, 201 (2003).
- 6) T. Kimura, *NEWS LETTER*, **18**, 10 (2004).
- 7) T. Kimura, *et al.*, *Biomacromolecules*, 投稿中(2004).

植物ポリフェノールに由来する新規生理活性物質に関する研究

井手誠二*¹ 平野吉男*² 小野昌志*²

Study on novel bioactive compounds derived from phytopolyphenols

Seiji Ide, Yoshio Hirano, Masashi Ono

種々の4-ヒドロキシ-スチルベン誘導体を原料に11種のスチルベン2量体を合成し、天然型のレスベラトロール2量体、及び同スチルベン2量体の5-リダクターゼ阻害活性の測定を行った。ジヒドロベンゾフラン環の有無、置換基の種類、置換基の位置と数について、各々の阻害活性を系統的に比較することで構造-活性相関を調査した。

ジヒドロフラン環を有し、3,5位に酸素原子が位置した場合、特にフェノール性水酸基の時に阻害活性が高くなることが明らかとなった。一方、4位に嵩高い置換基が入る場合は促進活性を示す知見が得られた。

1 はじめに

5-リダクターゼは前立腺、肝臓、皮膚、頭皮など男性ホルモン標的器官に存在する酵素で、血中の主要な男性ホルモンであるテストステロンをジヒドロテストステロンへと変換する酵素である。ジヒドロテストステロンは受容体と遺伝子との相互作用を著しく強め、このジヒドロテストステロンの過剰産生は前立腺肥大症、男性型脱毛症、にきび、女性における多毛症など男性ホルモン依存性疾患の原因¹⁾となることが知られている。このことから当該酵素の阻害剤は男性ホルモン依存性疾患の治療や予防に有効であり、さらには新規な阻害剤の開発により当該疾病のリスクの低減が図られ、人類の生活の質の向上に非常に有効なものとなる。

本研究ではこれまで樹木から新規な5-リダクターゼ阻害活性成分の探索を行ってきた。その結果、代表的な熱帯産樹木である *Shorea* 属樹木に高い阻害活性を有するレスベラトロール(3,4',5-trihydroxy stilbene)のオリゴマーを見出し²⁾³⁾、さらにはレスベラトロールの重合により天然オリゴマーより阻害活性の高いレスベラトロール2量体を得た³⁾。

レスベラトロールの単量体には活性が認められないことから天然レスベラトロールオリゴマー、並びにそのアナログ化合物共通の2,3-ジヒドロ-ベンゾフラン骨格が活性発現に重要であることが示唆された。

本研究はこれまでに得られた知見を検証し、さらなる強力な阻害活性成分の分子設計を行うことを目的に種々のスチルベン2量体の合成を試みると同時に構造-活性

相関の解明を行った。

2 実験方法

2-1 HRPを用いたスチルベン2量体の合成

スチルベン類は図-1のとおり *wittig* 反応で合成した。得られたスチルベンは各々 HRP / H₂O₂ 系を用いて重合し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより2量体を分離した。

また、スチルベン2量体の脱メチル化反応ではプロモトリメチルシランを用いた時、ジヒドロベンゾフラン環が開環し次に脱メチル化合物が得られた。本化合物は収量が極めて少なく評価に必要な量を得ることができなかった。一方、*t*-ブトキシ基が導入された2量体はトリフルオロ酢酸で脱保護反応するとベンゾフラン環を保持した目的の生成物が得られた。

合成で得られた化合物の化学構造はMS及び¹H-NMRで確認を行った。(図-2.1と図-2.2)

2-2 ラット肝臓ミクロソームを用いた5-リダクターゼ阻害活性の測定

5-リダクターゼ阻害活性の測定はLiangら⁴⁾の報告をベースとし、諸条件の変更を行いアッセイ系を組み立てた。

0.7 μ M[4-¹⁴C]テストステロン-エタノール溶液10 μ L、試料のDMSO溶液10 μ L及び220 \cdot Lリン酸バッファー(pH6.5)に雌ラット肝臓ミクロソームを10 μ L、1mM-NADPHを50 μ L加え、37 \cdot 、10分間インキュベート後、3M-NaOH10 μ Lの添加により反応を停止させた。これをエチルエーテルで抽出し、TLC(酢酸エチル:n-ヘキサン7:3)により展開すると、テストステロンと5-リダクターゼの機能で

*1 生物食品研究所

*2 インテリア研究所

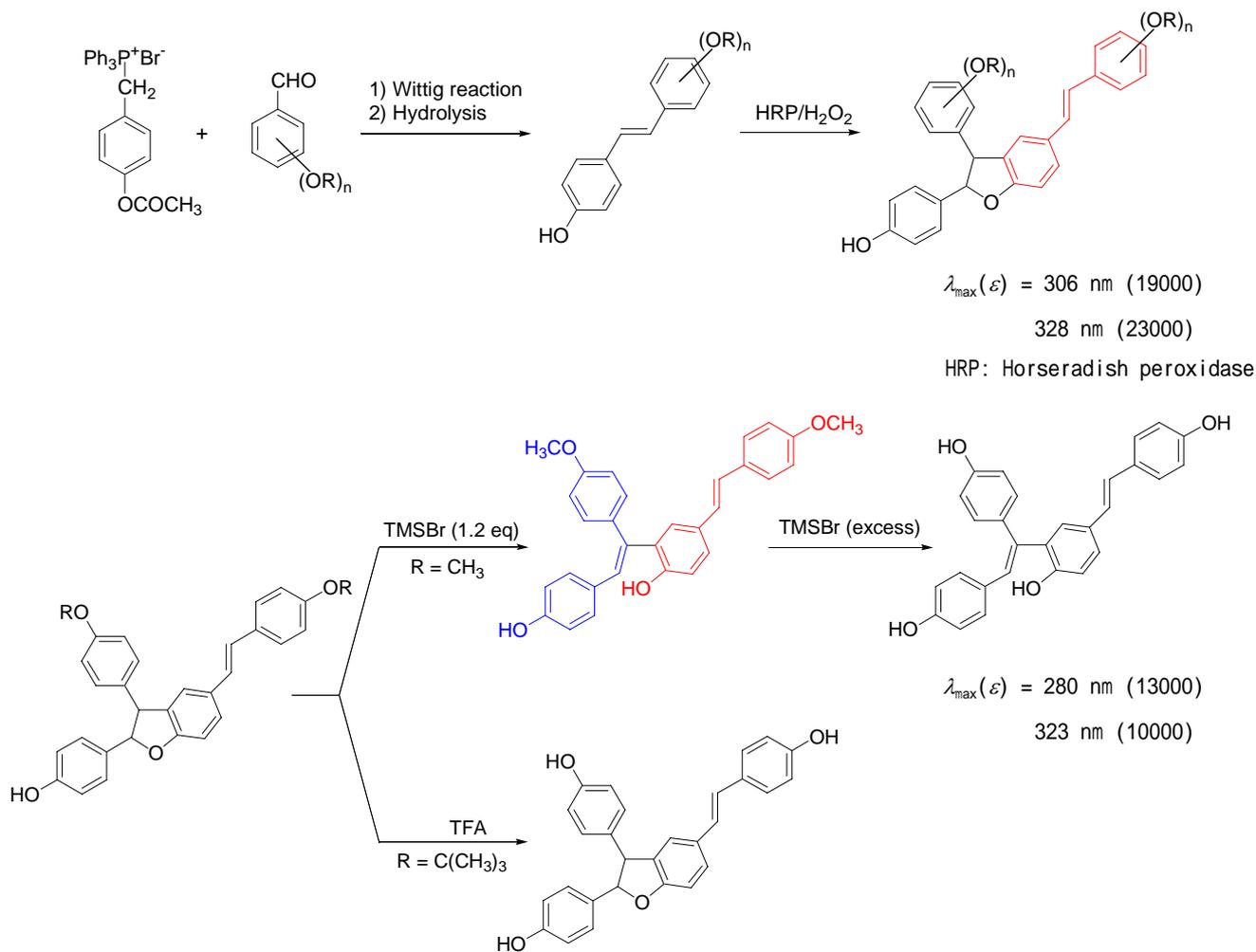


図-1 ベンゾフラン環を有すスチルベン 2 量体の合成と脱アルキル化

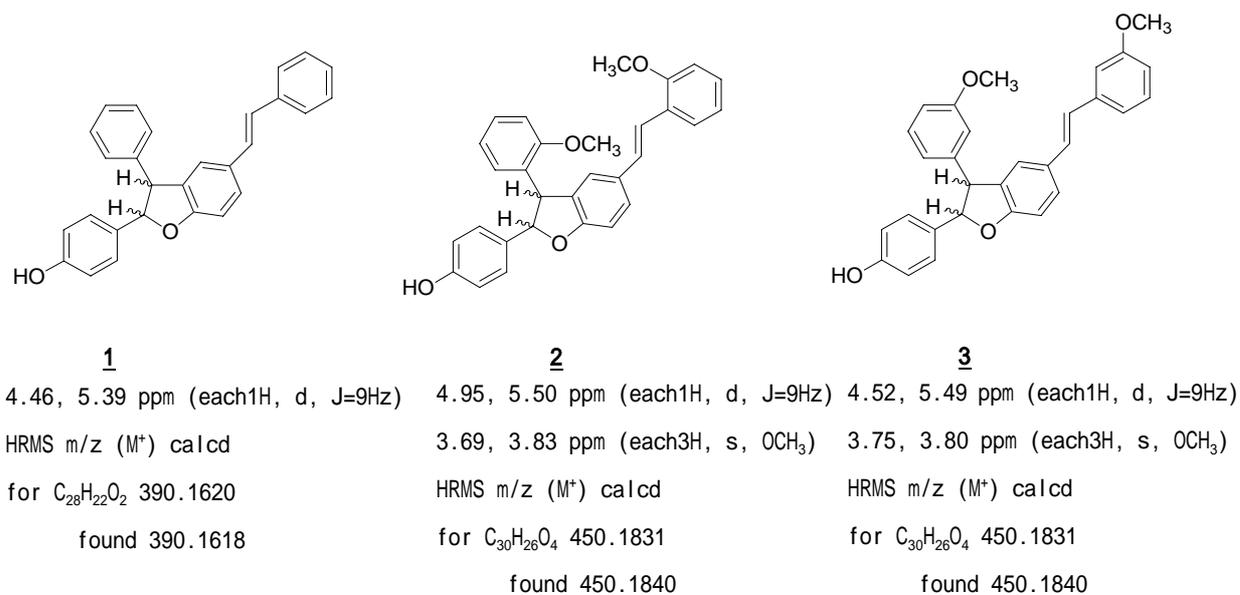
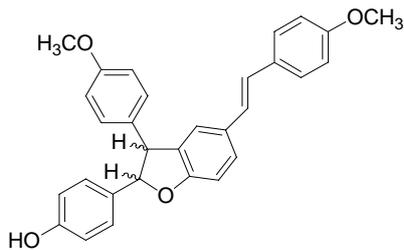


図-2.1 メトキシプロトンとベンゾフラン環 2, 3 位プロトンのケミカルシフト
及びマススペクトル



4

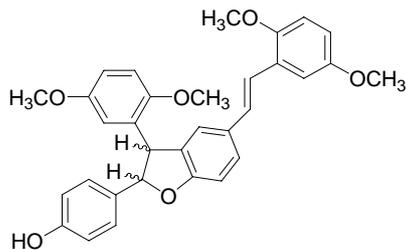
4.45, 5.36 ppm (each1H, d, J=9Hz)

3.78 ppm (6H, s, OCH₃)

HRMS m/z (M⁺) calcd

for C₃₀H₂₆O₄ 450.1831

found 450.1834



5

4.95, 5.51 ppm (each1H, d, J=9Hz)

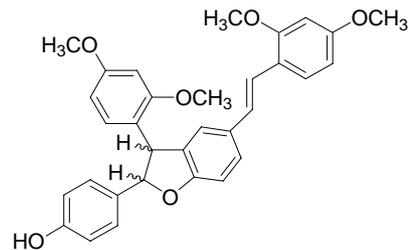
3.64, 3.69 ppm (each3H, s, OCH₃)

3.79 ppm (6H, s, OCH₃)

HRMS m/z (M⁺) calcd

for C₃₂H₃₀O₆ 510.2042

found 510.2039



6

4.75, 5.40 ppm (each1H, d, J=9Hz)

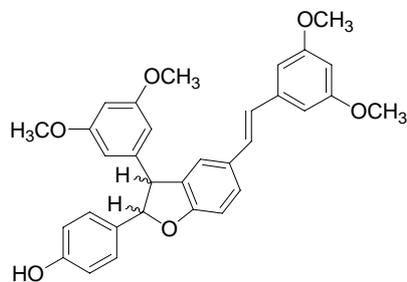
3.72, 3.73, 3.82, 3.83 ppm

(each3H, s, OCH₃)

HRMS m/z (M⁺) calcd

for C₃₂H₃₀O₆ 510.2042

found 510.2046



7

4.45, 5.49 ppm (each1H, d, J=9Hz)

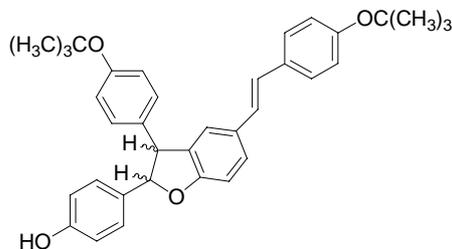
3.60, 3.71, 3.72, 3.79 ppm

(each3H, s, OCH₃)

HRMS m/z (M⁺) calcd

for C₃₂H₃₀O₆ 510.2042

found 510.2042



8

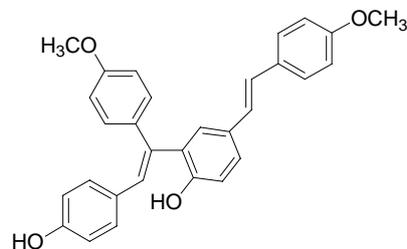
4.51, 5.45 ppm (each1H, d, J=9Hz)

1.34, 1.35 ppm (each9H, s, OC(CH₃)₃)

HRMS m/z (M⁺) calcd

for C₃₆H₃₈O₄ 534.2770

found 534.2783



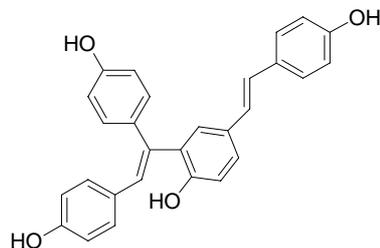
9

3.76 ppm (6H, s, OCH₃)

FABMS m/z (M⁺) calcd

for C₃₀H₂₆O₄ 450

found 450

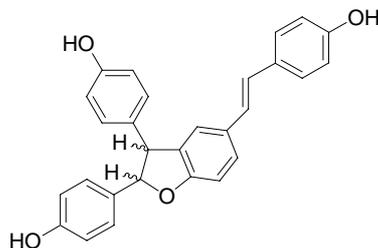


10

FABMS m/z (M⁺) calcd

for C₂₈H₂₂O₄ 422

found 422

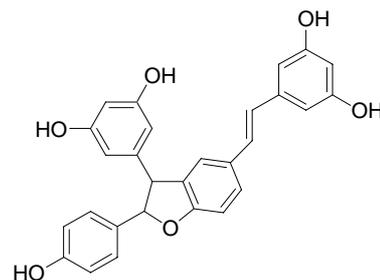


11

4.46, 5.50 ppm (each1H, d, J=9Hz)

FABMS m/z (M⁺) calcd

for C₂₈H₂₂O₄ 422 found 422



12

4.46, 5.44 ppm (each1H, d, J=9Hz)

Resveratrol dimer

図-2.2 メトキシプロトンとベンゾフラン環2,3位プロトンのケミカルシフト及びマススペクトル

変換されたジヒドロテストステロンとに分画される。各々のスポット濃度を¹⁴C標識を利用し、その放射活性をイメージングアナライザー (Fuji Film Co., Ltd.) により測定した。

テストステロンがジヒドロ体へと変換され難いものほど、その時加えた阻害剤が高い活性を有することを示す。

3 結果・考察

3-1 スチルベン 2 量体の 5 -リダクターゼ阻害活性

レスバトロール 2 量体を含む、種々のスチルベン 2 量体の阻害活性を表-1 に示した。

なお、置換基の位置と数が、容易に判断できるように基本構造を下記に示した。また、正確な IC₅₀ の値が得られなかったものは、反応系における化合物 50ppm 時の阻害活性割合を示した。

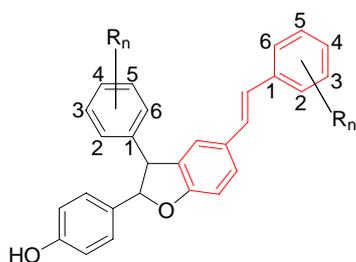


図-3 スチルベン 2 量体の基本構造

表-1 スチルベン 2 量体の阻害活性

化合物	R	阻害活性 (IC ₅₀)
<u>1</u>	H	△ ^{a)} 12 % at 50 ppm
<u>2</u>	2-OCH ₃	197 μM
<u>3</u>	3-OCH ₃	171 μM
<u>4</u>	4-OCH ₃	193 μM
<u>5</u>	2,5-OCH ₃	2 % at 50 ppm
<u>6</u>	2,4-OCH ₃	4 % at 50 ppm
<u>7</u>	3,5-OCH ₃	142 μM
<u>8</u>	4-OC(CH ₃) ₃	△ 32 % at 50 ppm
<u>9</u>	4-OCH ₃ (開環)	4 % at 50 ppm
<u>10</u>	OH (開環)	- ^{b)}
<u>11</u>	OH	11 % at 50 ppm
<u>12</u>	3,5-OH	8.6 μM

a) △ : 促進活性を示した。

b) - : 評価に足る収量が得られなかった。

3-2 ベンゾフラン環の有無と 5 -リダクターゼ阻害活性

ベンゾフラン環の有無が 5 -リダクターゼ阻害活性に寄与しているかを、4と11で比較した。ベンゾフラン環が含まれる 4 は IC₅₀ が 193 μM (24% at 50 ppm) であったのに対し、同環が開環した 11 は (11% at 50 ppm) であった。また、2 量体となっていない重合前のスチルベン体は全く活性がないことから、明らかに、ベンゾフラン環構造が阻害活性を高めていることを示している。

3-3 置換基の種類と 5 -リダクターゼ阻害活性

置換基の種類が 5 -リダクターゼ阻害活性に寄与しているかを、3,5 位にフェノール性水酸基が有るレスバトロール 2 量体 12 と同メトキシ体 7 と置換基を有さない 1 で比較を行った。各々の活性は 12 が劇的に高く、続いて 7 であり、1 は阻害活性ではなく若干の促進活性が見られた。このことは、阻害活性に対してフェノール性水酸基の存在が大きく寄与していることを示唆している。

また、4 位のみで置換基を有する、11, 4, 8, 1 で比較を行った。阻害活性の高さは 4 > 11 > 1 > 8 であり 1, 8 に至っては促進活性を示した。4 位に直鎖状アルキル基が導入されたものは高い阻害活性が期待されるのに対し、*t*-ブチル基の様な嵩高い置換基が導入された場合、促進活性を示すものと考えられる。

4 位の置換基は、その立体的要因が活性の種類を左右することを示唆している。

3-4 置換基の位置、数と 5 -リダクターゼ阻害活性

置換基の位置が 5 -リダクターゼ阻害活性に寄与しているか 2 つのメトキシ基を有す、5, 6, 7 で比較した。阻害活性の高さは、7 > 6 > 5 の関係にあり、特に 3,5 位にメトキシ基を有す 7 は他の 2 つに比較して高い活性を示す。このことは 3,5 位に置換基が位置することが同活性に大きく寄与することを示している。

さらに、1 つのメトキシ基を有す 2, 3, 4 でも同様の比較を行った。同活性の高さは 3 > 4 > 2 の関係であり、3 位にメトキシ基が位置した場合、同活性が高いことがわかる。このことは 2 つのメトキシ基の場合 3,5 位で活性が高くなる上記の傾向と共通の挙動である。

一方、置換基の数が 5 -リダクターゼ阻害活性に寄与しているか、2 つのメトキシ基を有すものと 1 つのものとの比較した。

7と3, 6と4, 5と2を各々比較したところ, 何れの場合も2つのメトキシ基を有す5, 6, 7が高い阻害活性を示した。

これらのことは, 高い阻害活性が, 特定の位置に2つの置換基を有すことに起因していることを示している。

3-5 高い5-リダクターゼ阻害活性が期待される構造

上記の結果から, 高い5-リダクターゼ阻害活性が期待される構造は次のとおりに推測される。

ジヒドロベンゾフラン骨格を有すスチルベン誘導体の重合体で2量体であること。

3,5位にフェノール性水酸基があること。

4位に直鎖状のアルキル基があること。

4 まとめ

人口の高齢化が深刻化する中で前立腺癌, 前立腺肥大症といった高齢性の男性ホルモン依存性疾患の有効な治療, 予防法の確立は早急に対応しなければならない課題の一つである。

本研究では性ホルモン代謝系における男性ホルモン活性化酵素である5 α -reductaseの阻害をターゲットとし, 男性ホルモン依存性疾患の治療や予防に有効な成分の探索を行ってきた。

各種化合物の合成を試みた本研究の結果から, 新たな高い阻害活性を有する阻害成分は得られなかったが, 構造-活性相関に関わる幾つかの知見が得られた。

一方, 樹木資源からの5 α -reductase阻害活性成分の探索では, 本研究の結果推測された高活性の化合物構造に類似した新たな阻害成分が見つかり, これらの知見は, 今後さらに強力な阻害成分を分子設計する上で重要であるものと考えられる。

5 参考文献

- 1) Bruchovsky N, Wilson J.D., *J. Biol. Chem.*, 243, p. 2012-2021(1968)
- 2) a) Hirano Y., Kondo R., Sakai K., *J. Wood Sci.*, p. 308-312(2001) b) Hirano Y., Kondo R., Sakai K., *J. Wood Sci.*, p. 53-58(2003)
- 3) Hirano Y., Kondo R., Sakai K., *J. Wood Sci.*, p. 64-68 (2002)
- 4) Liang T., Liao S., *Biochem. J.*, 285, p.557-562 (1992)

3軸加工用CLデータからの法線ベクトルの自動生成と 金型磨きロボットへの適用実験

永田寅臣*1 楠本幸裕*1 安田仁徳*2 津田邦博*2 尾本正明*3 長谷哲男*3 渡辺桂吾*4

Generation of Normalized Tool Vectors from 3-Axis CL data and Its Application to a Mold Polishing Robot

Fusaomi Nagata, Yukihiro Kusumoto, Kiminori Yasuda,
Kunihiro Tsuda, Masaaki Omoto, Tetsuo Hase and Keigo Watanabe

平成15年度新製品開発促進支援事業「自由曲面金型のスーパー磨き自動仕上げシステムの開発」により、自由曲面を有するPETボトル金型の磨き工程を自動化するためのロボットシステムを開発した。本研究では、汎用の3次元CAD/CAMで作成した3軸加工用のCLデータから法線ベクトルの情報を自動生成し、多軸制御用CLデータを構成できる機能を開発した。磨きロボットのハイブリッド・位置/力制御系における目標値として多軸制御用CLデータを直接参照することで、アーム先端に装着した工具の軌道および工具押付方向の教示工程をそれぞれ省略することが可能になった。つぎに、カフィードバックゲインを誤差に応じて可変とすることで、過大な操作量の発生に伴うオーバーシュートを軽減させる手法について検討したので併せて報告する。

1 はじめに

図-1には、既に開発されている金型磨きロボットを示す。ロボットアーム先端に装着した軸付き弾性砥石に作用する磨き力(押付力と摩擦力の合力)を繊細に制御しながら研磨できることを大きな特徴とする¹⁻⁵⁾。本研究では、汎用の3次元CAD/CAMで作成した3軸加工用のCLデータから法線ベクトルの情報を自動生成し、多軸制御用CLデータを再構成できる機能を開発した。磨きロボットのハイブリッド・位置/力制御系における目標値として多軸制御用CLデータを直接参照することで、アーム先端に装着した工具の並進軌道および工具押付方向の教示工程をそれぞれ省略することが可能になった。また、カフィードバックゲインを磨き力の誤差に応じて可変とすることで、ロボットの関節機構に起因し発生する過大な操作量に伴うオーバーシュートを軽減させることができたので併せて報告する。

2 3軸CLデータからの法線ベクトルの自動生成

多軸制御機能を持たない3次元CAD/CAMのメインプロセッサが生成するCLデータの各行には、そのモデルが作成された時に設定されたワーク座標系における座標値 $P(i) = [x(i) \ y(i) \ z(i)]^T$ が記述されている。 i は i 番目の行(ステップ)数を表す。図-2には点 $P(i)$ にお

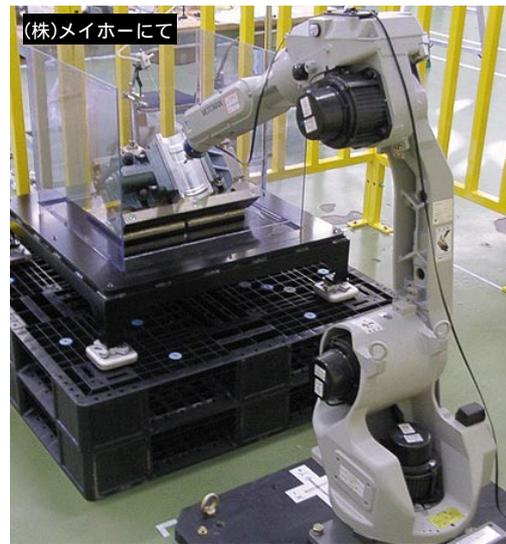


図-1 MOTOMANベースの研磨ロボット

る法線ベクトルの算出イメージを示す。まず、工具進行方向を表すベクトル $t(i) = [t_x(i) \ t_y(i) \ t_z(i)]^T$ は次式で与えられる。

$$t(i) = P(i+1) - P(i) \quad (1)$$

つぎに、 $P(i)$ 以降の100ステップの中から $P(i)$ との最短距離に存在する点 $P(i+j)$ ($1 \leq j \leq 100$)を検索し、 $P(i)$ と $P(i+j)$ からベクトル $s(i) = [s_x(i) \ s_y(i) \ s_z(i)]^T$ を作成する。

$$s(i) = P(i+j) - P(i) \quad (2)$$

なお、 $s(i)$ は $t(i)$ と平行とならないように選定する。自由曲面上の点 $P(i)$ における正規化法線ベクトル $n(i) = [n_x(i) \ n_y(i) \ n_z(i)]^T$ は、 $t(i)$ と $s(i)$ それぞれに垂直なベクトルとして次式から求めることができる。

*1 インテリア研究所
*2 株式会社エーエスエー・システムズ
*3 株式会社メイホー R&Dセンター
*4 佐賀大学大学院工学系研究科

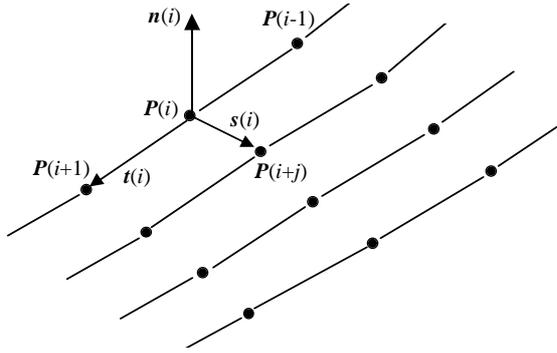


図-2 法線ベクトルの生成イメージ

$$\begin{cases} n_x t_x + n_y t_y + n_z t_z = 0 & (3) \\ n_x s_x + n_y s_y + n_z s_z = 0 & (4) \\ (n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2 = 1 & (5) \\ n_z \geq 0 & (6) \end{cases}$$

この処理をCLデータ内の全ステップに対して行うことで、法線ベクトルが付加された多軸制御用のCLデータ $\tilde{P}(i) = [P^T(i) \ n^T(i)]^T$ ($i = 1, 2, 3, \dots, l$) を生成させることができる。ただし、 l はCLデータ内の全ステップ数である。提案する磨きロボットでは、 $P(i)$ と $n(i)$ をそれぞれ、工具並進移動と工具押付方向の目標値に用いる。

3 可変ゲインによる磨き力の制御

図-1に示した金型研磨ロボットの本体は安川電機のオープンインタフェイスを有する産業用ロボット MOTOMAN UP-6であり、アーム先端にはニッタ製の6自由度力覚センサを介してボールエンド形状の軸付き弾性砥石を装着している。このほか、オイルミスト機能のためにワークの傾斜角度を調節できるジグを備えている。磨き力 $F(k) = [F_x(k) \ F_y(k) \ F_z(k)]^T$ (k : 離散時刻) は、次式で与えられるインピーダンスモデル追従型力制御法によりフィードバック制御される。

$$v_n(k) = e^{-M_d^{-1} B_d \Delta t} v_n(k-1) - \left\{ e^{-M_d^{-1} B_d \Delta t} - I \right\} B_d^{-1} K_f \{ F(k) - F_d \} \quad (7)$$

磨き力は、工具押付力と工具に作用する運動摩擦力との合力であり、力覚センサから入力される工具座標系でのX, Y, Z各方向の力覚値の合力として計測することができる。 $M_d = \text{diag}(M_{dx}, M_{dy}, M_{dz})$ と $B_d = \text{diag}(B_{dx}, B_{dy}, B_{dz})$ はそれぞれ、目標慣性行列および目標粘性行列である。 $F_d = [F_{dx} \ F_{dy} \ F_{dz}]^T$ は、目標とする磨き力ベクトルであり、 Δt と I はそれぞれ、サンプリング幅と単位行列である。また、 $\tilde{K}_f(k)$ はフィードバックゲイン行列であり、次式で与えられる。

$$\tilde{K}_f(k) = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{1 + \exp(-ae(k))} \right) \text{diag}(K_{fx}, K_{fy}, K_{fz}) \quad (8)$$

ただし、 $e(k) = \|F(k) - F_d\|$ である。式(8)で与えられる対角行列の係数部分は、ゲイン a を設定することで図-3のように勾配を変化させることができる。ロボットアーム先端の砥石工具がジグザグパスに沿って移動しているときなど、進行方向が90度あるいは180度変化する場合に、ロボットの各関節の小さなガタなど機構上の特性により、瞬間的に望ましくない振動が発生し、結果として大きな力誤差が誘発されるからである。式(8)により、比較的大きな力誤差が発生した場合は、 $K_f(k)$ の効果を緩やかにし、挙動を安定に保つことができるものと期待される。図-3には3とりのゲイン a に対する係数の変化を示しているが、実験では $a = 2$ を妥当値として見積もり、使用することとした。

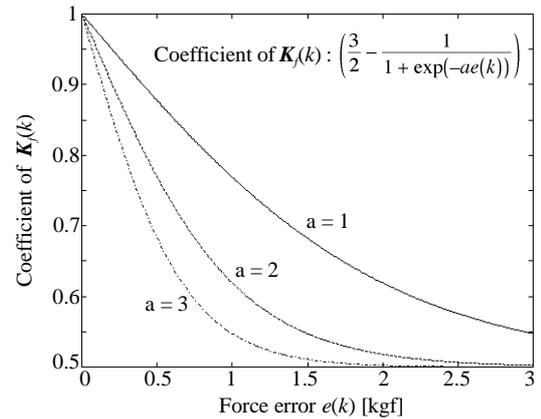


図-3 磨き力の誤差とカフィードバックゲインの関係

図-4には提案する研磨ロボットのベース座標系における制御系のブロック線図を示す。 $v_n(k)$ と $v_r(k)$ はそれぞれ、カフィードバック制御則からの法線方向速度およびCLデータに基づくフィードフォワード制御則からの接線方向速度を表す。 $v_p(k)$ は位置フィードバック制御則からの速度である。この場合、 $n(i)$ を参照することで工具とワークの接触地点における法線方向から $v_n(k)$ を発生させることができる。 $x(k)$ は順キネマティクスで得られる工具先端のデカルト座標である。従来、デカルト座標系における位置と力のハイブリッド・コントローラを持つ制御系は、例えばツール座標系などの拘束フレームに沿って3自由度すべてに関する位置の軌道と3自由度すべてに関する力の軌道が設定できるコントローラ⁶⁾として構成されていた。この場合、これら6つの拘束を同時に満たすような制御はできない

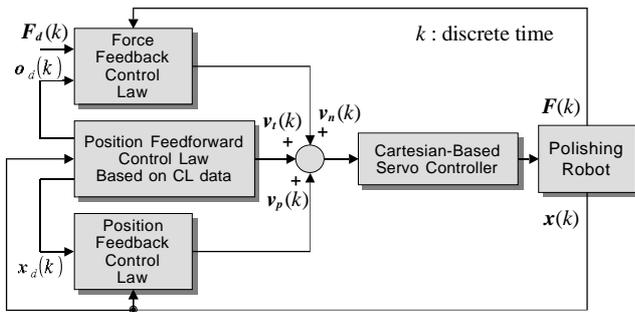


図-4 研磨ロボットの制御系のブロック線図

が、作業内容に応じてスイッチ行列を設定することで3自由度の各方向において位置と力のどちらかのモードが選択されていた。しかし、本システムでは自由曲面を有するワークに対して指定された磨き力を発生させながらCLデータに沿った研磨作業を行う必要があるため、作業全域を見る場合にはこれら6つを同時に拘束しながら制御しなければならない。このため、ベース座標系において位置制御系を力制御系に弱干渉させている⁷⁾。これにより、磨き力を目標値に追従させると同時に、CLデータで与えられるピックフィードに沿った送りを実行しながら、研磨ロボットを制御できるようになった。ただし、力制御系と位置制御系の各3方向のゲインは、力制御系が工具の経路を乱さないような、また位置制御系が磨き力の安定性に大きく影響しないような程度で実用上問題とならないように注意深く選定されなければならない。

4 磨き実験

提案する金型磨きロボットの特徴を整理すると次のようになる^{3, 4)}。

- 1) 従来、回転トルクにより研削力を発生させていた軸付き砥石を回転させず、回転をロックして磨く。ただし、ボールエンド形状の軸付き砥石の外周を均一に消費しながら磨くために、ロボットの手先の第6軸を用いて低速回転(-60 ~ 60 deg/s)を併用する。
- 2) ボールエンド形状の軸付き砥石の姿勢をベース座標系のZ軸に固定する。すなわち、砥石の姿勢を変化させず磨きを行う。また、回転による研削力ではなく、工具の押付力と接線方向の速度により発生される摩擦力により磨く。
- 3) 工具の押付力と摩擦力との合力を磨き力として定義しこの磨き力が目標の値となるようにフィードバック制御を行いながら磨く。
- 4) 磨き力の制御機能により、1 mm 程度のワーク固定位

置の不確かさを吸収しながら磨くことができるため、位置決め精度を保证するための特殊な治具などを必要としない。

本章では、提案手法の有効性を検証するために凹型の自由曲面を有するペットボトル金型の磨き実験を行った。このワークはマシニングセンタで機械加工されているため、表面には工具経路に沿って0.3 mm 程度の高さを持つカスプマークが発生している。機械加工後の磨き工程では、面だれや大きな傷を発生させることなくカスプマークを均一に除去した後、使用する砥石の粒度を次第に細かくしながら磨くことで表面粗さを小さくしていくことを目的としている。図-5には、3次元CAD/CAM(Unigraphics)で作成した3軸加工用のCLデータを示す。それぞれ、断面方向と縦方向のジグザグパスであり、ピックフィードは0.2 mmである。熟練者による手磨き時と同様、磨き効率を高めるために、このようにお互いが直交した工具経路を交互に使用する。

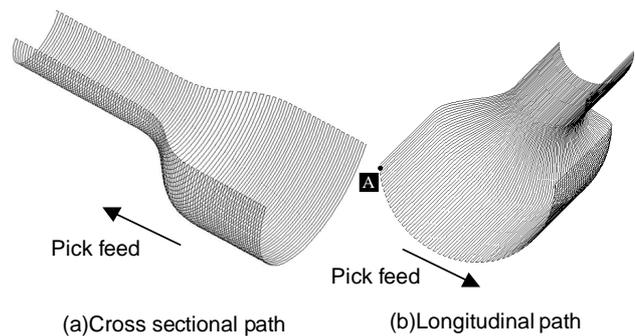


図-5 磨き実験のための断面方向及び縦方向の3軸CLデータ

さて、実験では最初に、開発した法線ベクトル生成プログラムを用いてこれら二つのパスを多軸制御加工用CLデータに変換した。その後、生成されたCLデータを図-1の磨きロボットに入力して磨き実験を行った。その結果、目標軌道への追従性および磨き力の安定性ともに優れた性能を確認することができた。図-6には、力フィードバックゲイン行列を式(8)に基づき可変にした場合の磨き力 $F(k)$ の変化の一例を示している。このとき使用された目標軌道は図-5(b)に示した縦方向のジグザグパスであり、A点ではピックフィード方向と直交する方向に工具の進行方向が反転しているため、オーバシュートが発生しやすい傾向にあった。A点では工具をエッジ方向に押し付けているため、力センサからの力覚値は主にXとY方向に発生している。なお、図-6内のXとY方向の力覚値に周期性があるのは、力覚

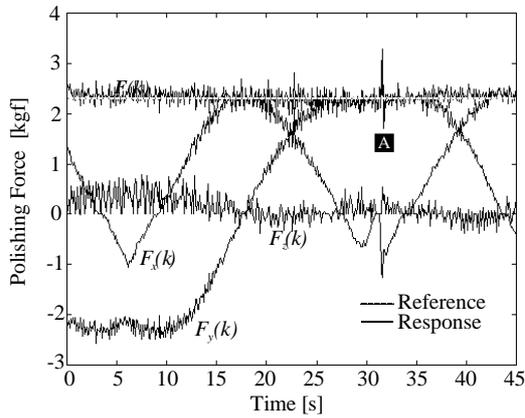


図-6 可変ゲインを用いた場合の磨き力の応答

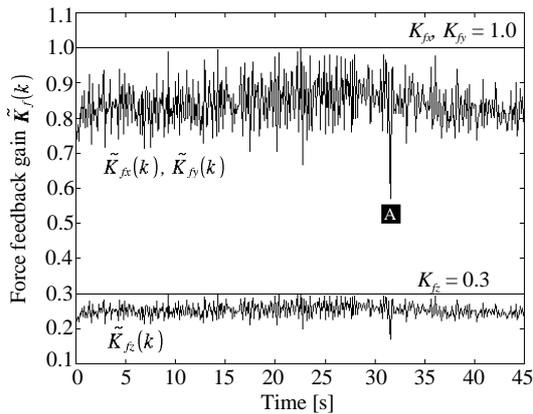


図-7 可変ゲインの変化

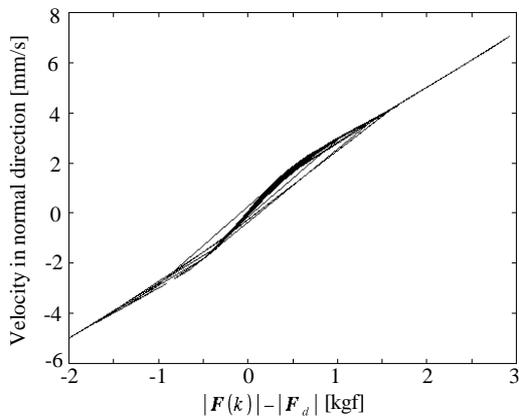


図-8 磨き力の誤差と操作量の関係

センサを固定しているロボットの第6関節を低速回転させているためである。この結果から、提案手法はジグザグパスに起因する工具進行方向の非線形な変化に伴うオーバーシュートを減少させるために有効であることが確認できる。この場合 $\tilde{K}_j(k)$ は式(8)に基づき図-7のように調整されている。また、図-8には本実験で用いたインピーダンスモデル追従型力制御法が磨き力の誤差に基づき生成した法線方向速度を示す。

5 おわりに

本稿では、多軸制御機能を持たない3次元CAD/

CAMが算出する3軸加工用CLデータ(点群データ)をもとに、法線ベクトルの情報が付加された多軸制御用CLデータを自動生成させる手法を提案した。生成されたCLデータを磨きロボットに適用することで、工具軌道および工具押付方向の教示工程をそれぞれ省略することが可能となった。また、カフィードバックゲインを磨き力の誤差に応じて可変とすることで、過大な操作量の発生に伴うオーバーシュートを軽減させることができた。これらの機能が実装された磨きロボットは、現在、(株)メイホーの製造工場の中でライン化のための補完研究が行われており、今後、PETボトル金型の高品位化に大きく寄与できるものと期待される。

平成16年度以降は、曲率半径が5 mm以下の微細な自由曲面を有するレンズ成型用金型などを数gf～数百gfの繊細な磨き力で研磨できるシステムについて検討し、実用化を目指す。

6 参考文献

- 1) <http://fmv5.fitc.pref.fukuoka.jp/public.htm>
- 2) 自由曲面金型のスーパー磨き自動仕上げシステムの開発, 技報 安川電機, Vol. 68, No. 1, p. 40, (2004)
- 3) F. Nagata, K. Watanabe, Y. Kusumoto, et al.: New Finishing System for Metallic Molds Using a Hybrid Motion/Force Control, *Procs. of 2003 IEEE Int. Conf. on Robotics and Automation (ICRA2003)*, pp. 2171-2175, (2003)
- 4) 永田, 楠本, 渡辺ら: ボールエンド砥石のためのハイブリッド・モーション/力制御法の開発とペットボトル金型の磨きロボットへの適用実験, 精密工学会誌, Vol. 70, No. 1, pp. 59-64, (2004)
- 5) F. Nagata, Y. Kusumoto, K. Watanabe, et al.: Polishing Robot for PET Bottle Molds Using a Learning-Based Hybrid Position/Force Controller, *Procs. of the 5th Asian Control Conference (ASCC2004)*, pp. 813-820, Melbourne, Australia, July 20-23, (2004)
- 6) John J. Craig, *Introduction to ROBOTICS -Mechanics and Control Second Edition-*, Addison Wesley Publishing Co., (1989)
- 7) F. Nagata, K. Watanabe, Y. Kusumoto, et al.: Generation of Normalized Tool Vector from 3-Axis CL Data and Its Application to a Mold Polishing Robot, *Procs. of 2004 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS2004)*, (2004), accepted.

金型磨きロボットシステムのためのファジイ推論による力制御器の開発

楠本幸裕*1 永田寅臣*1 津田邦博*2 安田仁徳*2 渡辺桂吾*3

A Development of Fuzzy Force Controller for Polishing Robot System for Metallic Mold

Yukihiro Kusumoto, Fusaomi Nagata, Kunihiro Tsuda, Kiminori Yasuda and Keigo Watanabe

これまでに我々は、オープンアーキテクチャ型産業用ロボットと独自に開発したロボット制御アプリケーションにより、多軸制御用CLデータに基づき教示レスでの動作が可能な金型磨きロボットシステムを開発した。この磨きロボットシステムは、先端に装着したボールエンド形状の弾性砥石に作用する磨き力（ワークへの押付力と摩擦力の合力）を制御しながら研磨できることを大きな特徴とする。これまで磨き力の制御手法とインピーダンスモデル追従型力制御法を用いていたが、インピーダンスパラメータの調整は試行錯誤的に行われているために、曲率が変化する自由曲面が採用された金型ワークに対し磨き力の追従性や砥石送りの高速性を実現しようとする、最適パラメータの探索が非常に困難であるという問題が発生している。そこで今回、熟練者の磨きスキルをベースとするファジイ力制御器を開発し実装することで、曲率の異なる自由曲面に柔軟に対応できるシステム構築を図った。

1 はじめに

1-1 研究背景

近年、飲料用や化粧品用等に用いられるペットボトル容器が急速に普及し、それに伴いペットボトル製造用の金型の需要も世界的規模で増大してきた。ペットボトル容器はブロー成型により成型されるため、その仕上がりは金型の品質に大きく依存しており、金型の表面を鏡面状態まで仕上げなければ成型されるペットボトル容器は白くにがり、著しく製品としての品質を損ねてしまう。そのため、最終工程となる磨きの工程は、全工程の中で最も時間と労力を費やして行われている。しかしその一方で、3次元CAD/CAMやNC工作機械の普及により設計や機械加工の工程で自動化・合理化・デジタル化が進んでいるにも関わらず、磨きの工程は未だに全て手作業で行われているのが現状である。そのため現在、金型産業は人件費の安いアジア諸国にその拠点を奪われ、国内の金型メーカーは大きな打撃を受けている。このような背景を受け、これまでに我々は平成14年度即効型地域新生コンソーシアム事業の一環として自動金型磨きロボットシステムに関する研究を行ってきた。オープンアーキテクチャ型産業用ロボットの採用と独自に開発したロボット制御アプリケーションによ

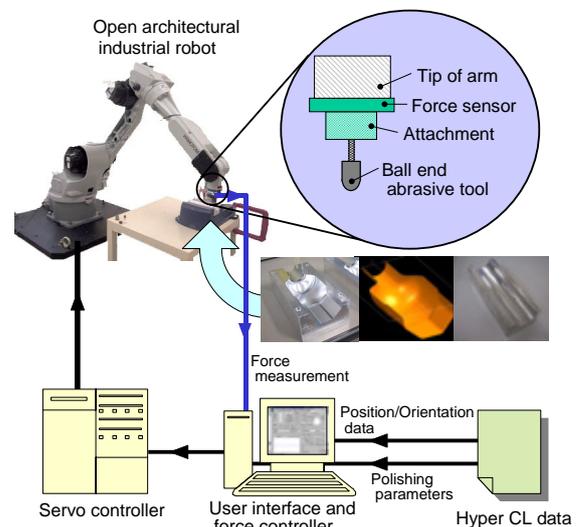


図 - 1 ペットボトル用金型磨きシステム

り、多軸制御用CLデータに基づき教示レスで動作が可能な、自由曲面を持つペットボトル用金型のための自動磨きロボットシステムを開発した¹⁾。さらにこの磨きシステムでは、高品位な仕上げを実現するためには不可欠な研磨パラメータの調節スキルを記述したハイパーCLデータを参照することにより、自動で研磨パラメータの調節を行うことが可能である²⁾。図-1は開発した磨きロボットシステムの概要図である。この磨きロボットは、先端に装着した弾性砥石に作用する磨き力（ワークへの押付力とワーク-砥石間に作用する摩擦力の合力）を制御しながら研磨できることを大きな特徴として

*1 インテリア研究所

*2(株)エーエスエー・システムズ

*3 佐賀大学大学院

いる。これまで、磨き力の制御法としてはインピーダンスモデル追従型制御法を用いていた。しかしながら、インピーダンスパラメータの探索は試行錯誤的に行われるため、曲率が変化する自由曲面が採用された金型ワークに対する安定的な磨き力と高速な磨き速度を実現できる最適なパラメータやゲインを設定することは非常に困難であった。そこで今回、磨きのスキルをデジタル化したファジィ推論による力制御法^{3)~5)}を用いることで、曲率の異なる自由曲面に柔軟に対応できるシステムの構築を図った。

1-2 ペットボトル用金型磨きシステム

開発した磨きシステムはオープンアーキテクチャ型の産業用ロボットをベースに構成されている。オープンアーキテクチャ型とは従来のようにティーチングペンダントを用いた教示作業を伴う教示再生方式によってロボットを操作するだけでなく、たとえばメーカーから提供されるWindowsあるいはLinux用のAPIを使うことによってユーザー独自のアプリケーションを開発することが可能な産業用ロボットである。これにより、パソコンから直接ロボットをリアルタイム制御することが可能となる。ベースとなる産業用ロボットはオープンアーキテクチャ型であれば基本的に全て対応可能であり、これまでに川崎重工業製のJS10-FS03-FS20、安川電機製のUP6-UPJを用いて開発を行ってきた。開発した磨きロボットシステムでは、ロボットのアーム先端部分に6自由度の力覚センサを介してボールエンド形状の弾性軸付砥石を装着し、砥石とワーク間に作用する運動摩擦力により磨きを行う。研磨中、ロボットは力覚センサから得られる情報をもとに磨き力が常に目標値に追従するように力制御を行う。

1-3 研磨手法

通常、軸付砥石は電動やエア駆動のリユーター等に取り付けて高速回転させて磨きを行う。しかしこの場合は非常に強い研削力が発生するため、高品位な磨きを行うためには数十[gf]程度の非常に微細な力制御が必要となってしまう、力覚センサの分解能やノイズの影響を考慮すると現実的でない。そこで開発した磨きシステムでは砥石の回転をロックし、砥石をワークに押し付けながら移動させるときに発生する運動摩擦力により磨きを行う。こうすることで磨き力の目標値を2.0~4.0[kgf]の範囲内にセットすることが可能になり、磨き力を安定的に制御できるようになる。ただし、砥石の

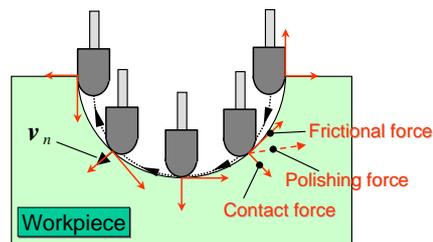


図 - 2 磨きシステムにおける研磨手法

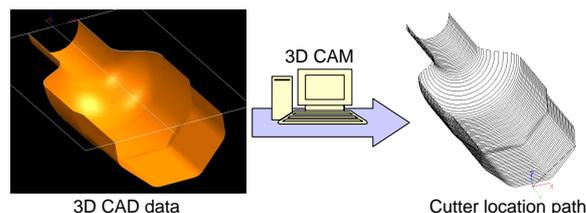


図 - 3 CAMによるCLデータの算出

全周を効率良く使用するために、ロボットの6軸目を利用して1.0~40.0[deg/s]程度の低速で往復回転を行っている。さらに研磨中は砥石の姿勢を変化させず、Z軸に固定した状態で砥石のボールエンド形状をうまく利用して磨きを行う。図-2は研磨中の砥石の動きを図示したものである。このように砥石の並進移動により発生する運動摩擦力を用いて研磨を行う本手法は、本磨きロボットシステムにおける大きな特徴の1つである⁶⁾。

1-4 モーション制御

本磨きシステムではCAMシステムによって生成される多軸制御用CLデータをロボットの基本的な目標軌道として参照している。3次元CADで設計されたワークの形状データを基にCAMのメインプロセッサによって図-3のような機械加工用の多軸制御用CL(Cutter Location)データが算出される。研磨の前段階である切削加工において、この3次元CADによる形状データは必ず作成される。従って研磨用のCLデータを算出するために、新たにCADデータを作成する必要はなく、切削加工用に作られたCADデータがそのまま利用できる。多軸制御用CLデータは図-4に示すように3次元の座標とその

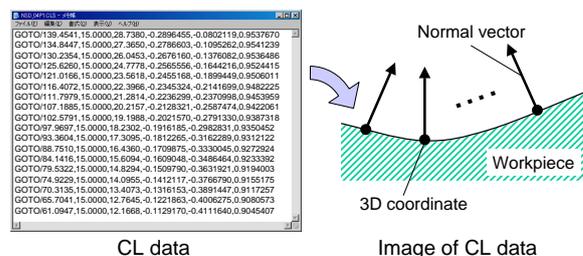


図 - 4 CLデータ の概念

座標点における正規化された法線ベクトルで構成されている。切削加工においては、これらがそれぞれ刃物先端の軌道及び刃物の傾斜・旋回角として参照されるが、本磨きシステムでは弾性砥石先端の軌道及び力制御を行う方向として参照する。

1 - 5 磨き力制御

本磨きシステムのもう1つの特徴として、磨き力の制御が挙げられる。磨き力とはワークに対する押付力と、砥石 - ワーク間に作用する摩擦力との合力であり、この磨き力は力覚センサからの計測値として得られる。開発した磨きロボットシステムでは、式(1)に示すインピーダンスモデル追従型力制御法を用いて、ワークに対する磨き力が目標値に追従するように、図 - 2中にあるワーク表面に対する法線方向への速度 v_n に対し常に補正を行っている¹⁾。法線方向の情報は多軸制御用CLデータにより得られる。磨き力を繊細に制御することにより、磨きの品質を向上させることができるだけでなく、ワークの固定方法や砥石の磨耗に起因する相対位置の不確かさを吸収可能となっている。

$$v_n(k) = e^{-M_d^{-1}B_d\Delta t}v_n(k-1) - \left\{ e^{-M_d^{-1}B_d\Delta t} - I \right\} B_d^{-1}K_f \{F(k) - F_d\} \quad (1)$$

2 研究, 実験方法

2 - 1 従来の力制御器の問題点

本磨きロボットシステムのシステム全体としての性能は、磨き力制御器の性能に大きく依存している。これまで我々は、磨き力の制御手法としてインピーダンスモデル追従型力制御法を用いてきた。この力制御法では、系の目標慣性、目標粘性といったインピーダンスパラメータと、フィードバックゲイン等を最適な値にチューニングすることで、目標値への追従性および研磨速度を向上させてきた。しかしインピーダンスパラメータのチューニングは試行錯誤的に行われるため、所望の特性を持つような最適な値に調整することは非常に困難であり、図 - 5の●で示すようなP制御に近い入出力特性となっていた。このような特性の制御器では、曲率が変化する自由曲面を持つペットボトル金型に対して柔軟に対応することは困難である。例えば、大きな力誤差が発生した場合には極端に大きな補正が入ってしまい、その影響で今度は逆の方向に大きな力誤差が生まれ、さらにそれを抑えるためにまた大きな補正が入

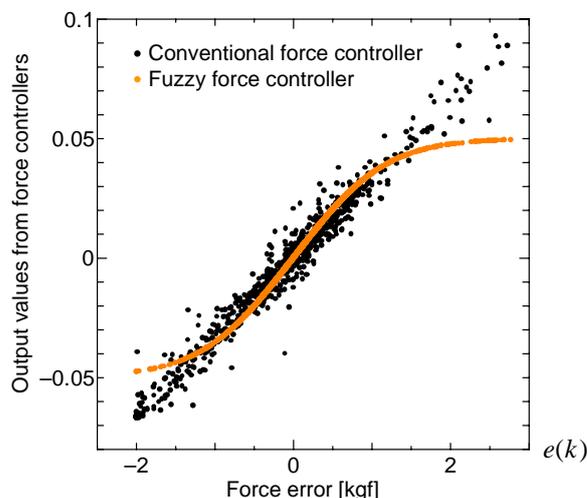


図 - 5 インピーダンスモデル追従型力制御器とファジィ力制御器とでの入出力特性の比較

る、といった悪循環により磨き力が大きく振動してしまう場合がある。この現象を抑えるためには、誤差が大きい時ほどマイルドな速度補正を行い、ある程度の範囲内の誤差の場合にはクイックな速度補正を行える特性であることが望ましい。そこで本研究では、これまで使用してきたインピーダンスモデル追従型力制御法の代わりにファジィ推論による力制御法を提案し、ファジィ力制御器を開発し磨きロボットシステムへ実装し、磨き力の制御性能の向上を図った。

2 - 2 ファジィ推論による磨き力制御

今回提案するファジィ力制御器では、磨き力と目標値との誤差 e を入力とし、ワーク表面に対する法線方向への速度 v_n 、すなわちサンプリング時間ごとの位置の補正量を出力とする。前件部メンバシップ関数は図 - 6に示すガウシアン型を用い、次式で与えられる。

$$\mu(x) = e^{\log(0.5)(x-\alpha)^2\beta^2} \quad (2)$$

なお、 α と β はそれぞれメンバシップ関数の中心値と標準偏差の逆数である。推論法には後件部が定数である簡

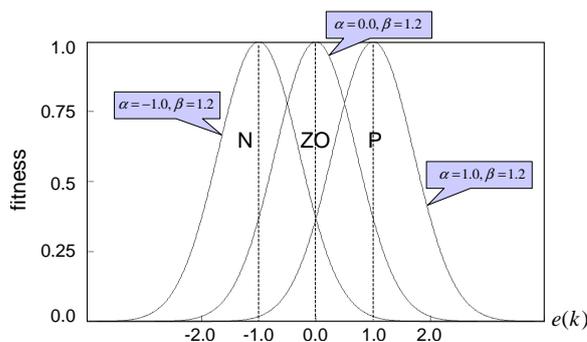


図 - 6 前件部誤差 e のメンバシップ関数

表 - 1 後件部定数値

Antecedent parts	N	ZO	P
Consequence parts	-0.05	0.0	0.05



図 - 7 磨き実験で使用するワーク

略型ファジィ推論法を用い、その後件部定数値は表 - 1 に示すとおりである。以上から設計したファジィ力制御器を用いた場合と、従来のインピーダンスモデル追従型の力制御器の場合とで、力誤差 e に対する力制御器からの出力 v_n との関係を比較したものを図 - 5 に示す。このグラフを見ても、ファジィ力制御器が所望の特性を持った力制御器となっていることが分かる。また、ファジィ制御器が言語表現により設計されているため、後の変更やチューニングなども容易に行うことができる。

3 結果と考察

つぎに、開発したファジィ力制御器の有効性を検証するために研磨実験を行った。今回は図 - 7 に示すワークを用いた。実験には図 - 8 に示す川崎重工業製オープンアーキテクチャ型産業用ロボットマニピュレータ JS10 及び FS20 を用いた。この時、JS10 では図 - 9 (a) の長手方向のパスの磨きを、FS20 では図 - 9 (b) の円周方向のパスの磨きをそれぞれ行った。なお、ワークの材質はジュラルミンである。図 - 10 及び図 - 11 はその時の磨き力の目標値との誤差をグラフで表示したものである。比較のため、従来のインピーダンスモデル追従型力制御器

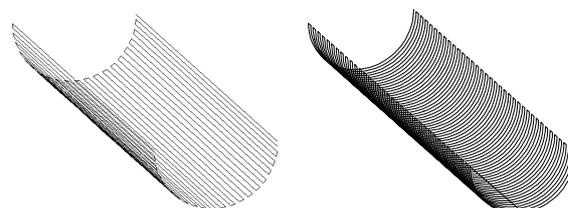


JS10



FS20

図 - 8 磨き実験で使用するオープンアーキテクチャ型産業用ロボットマニピュレータ



(a) Longitudinal direction

(b) Cross-sectional direction

図 - 9 磨き実験で使用する磨きのパス

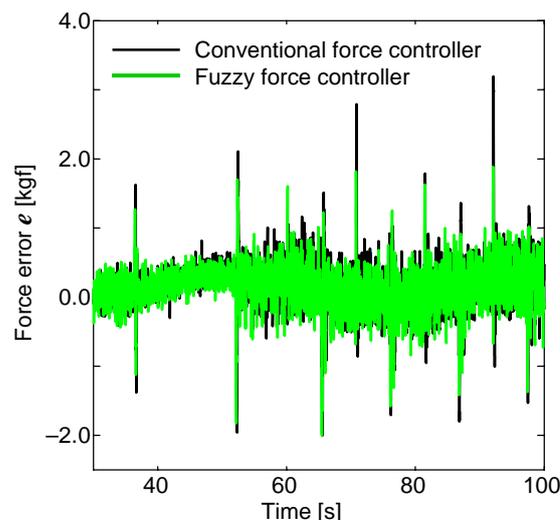


図 - 10 長手方向パスを使用した磨き実験における磨き力の目標値との誤差 e

を用いた場合の誤差も表示している。なおこの両者は、目標磨き力や送り速度、研磨対象ワークの研磨を施す領域など、制御器以外の条件は全て同じである。図 - 10 を見ると、周期的に現れる大きな力誤差が見受けられるが、これらはパス上での折り返し地点であり、進行方向が反転し大きな加速度が生じたことに起因する誤差である。今回開発したファジィ力制御器では、これら折り返し地点での力誤差を減少させることに成功している。またそれ以外の領域においても、従来の力制御器に劣らない良好な力の追従性が得られた。円周方向のパスを用いて研磨実験を行った結果である図 - 11 では、従来のインピーダンスモデル追従型力制御器を用いた場合に、誤差が -2.0 [kgf] になるという現象が発生している。この時、目標磨き力は 2.0 [kgf] に設定していた。つまり砥石が一瞬ワークから離れてしまうという現象が発生していた。しかしファジィ力制御器を用いた場合は、この現象を大幅に抑えることに成功している。また約 210 秒間の研磨実験の間の 100 [ms] 毎の誤差の絶対値の累計を取ると、インピーダンスモデル追従型力制御器の場合は 1005.013 [kgf] であったのに対し、ファ

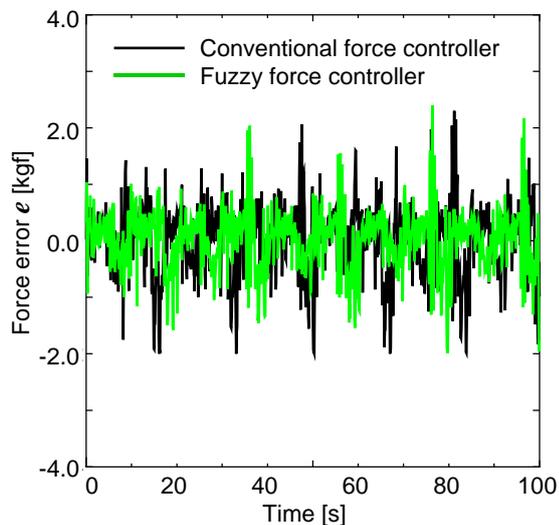


図 - 11 円周方向パスを使用した磨き実験における磨き力の目標値との誤差 e

ジェ力制御器の場合は 818.642 [kgf] と誤差が減少している結果が得られた。

4 まとめ

以上の結果から、今回開発したファジィ推論による力制御器を金型磨きシステムに適用することで、磨き力の制御性能が改善できることが確認された。今後は、ファジィ推論の特徴を活かし入力に誤差のレートや研磨速度等を追加し、ファジィ力制御器のさらなる高度化を図っていく。

5 参考文献

- 1) 永田, 楠本, 渡辺, 津田, 安田: 金型の高品位磨きのための軸付砥石のモーション/力制御法, 第12回インテリジェント・システム・シンポジウム講演論文集, pp.133 – 136 (2002)
- 2) 楠本, 永田, 安田, 津田, 渡辺: ペットボトル金型の高品位磨きシステムの開発 - ハイパーCLデータを用いたボールエンド砥石のスキルフル制御 -, 第3回SICE システムインテグレーション部門講演会講演論文集(I), pp.85 – 86 (2002)
- 3) 楠本, 永田, 渡辺, 津田, 安田, 鎌倉: ロボットサンダーのためのファジィ補償を用いたインピーダンスモデル追従型力制御法, 第4回日本ファジィ学会九州支部学術講演会予稿集, pp.9 – 12 (2002)
- 4) 楠本, 永田, 安田, 塚本, 津田, 渡辺: ファジィ力制御器を用いたペットボトル用金型磨きロボット, 日本

機械学会九州支部第57期総会・講演会講演論文集, pp.393 – 394 (2004)

- 5) 楠本, 永田, 安田, 塚本, 津田, 渡辺: 金型磨きロボットシステムのためのファジィ力制御器の開発, 第20回ファジィシステムシンポジウム講演論文集, pp.102 – 105 (2004)
- 6) 津田, 安田, 永田, 楠本, 渡辺: 特願2002-286901, 研磨装置及び研磨方法

人間工学的手法を配慮した椅子の開発

座位姿勢における動作特性

本明子^{*1} 友延憲幸^{*1}

The Development of the Chair in Consideration of the Ergonomic Technique

The Characteristics of the aged and the young at Sitting Position

Akiko Moto, Noriyuki Tomonobu

本研究では、立ち上がりを補助する機能をもつ椅子を開発するために、座位姿勢から立ち上がる動作に注目し、様々な高さから立ち上がる際の重心動揺の計測と身体の動きの計測を行った。その結果、座面の高さが20cm以下の場合には、特に重心や頭部の動きが不安定になり、安定した立ち上がり動作が促されにくいことが示された。更に、立ち上がりの動作は、若齢者でも座面の高さが30cm以上の場合に安定してくることからも、使用者を高齢者と考えた場合、低い位置から30~40cmの高さまでの立ち上がり動作を補助する機能を椅子に持たせることが、高齢者の日常生活における生理負担を軽減する上で重要なことが示唆された。

1 はじめに

日本は急速に高齢社会を迎えたため、高齢社会に対する取組や対応が遅れている。80%以上の大多数の高齢者は、健康で介護を必要としないが、加齢による身体機能の衰えを援助する生活支援技術を必要としている¹⁾。しかし、健康な高齢者の身体機能を考慮した家具は少なく、身体機能の低下がみられる使用者が安全に使用することができる家具の開発をするためには、人間の動きとそれを補助する装置の動きが適合している必要がある。本研究では、高齢者の立ち上がりを補助する椅子の設計条件という観点から、椅子からの立ち上がり時の動作解析と重心動揺等の計測により、補助を必要とする椅子の高さを検討するとともに、立ち上がりを補助する装置の動きの基礎となるデータの収集を行った。

2 実験方法

立ち座りしやすい座面の高さを検討するために、立ち座り時の重心動揺を測定するとともに、3次元動作解析装置により計測した。座面の高さは、0、5、10、15、20、25、30、35、40cmとし、更に3種類の座椅子(座高1cm、座高7cm、座高7cm+手すり付)を使用した。足元に重心動揺計を設置した椅子に被験者を座らせ、実験者の指示により起立及び着座動作を行った。

被験者は、20歳代から50歳代の健康な男女計15名(男性11名、女性4名)とした。

3 結果と考察

重心動揺は、計測により得られたデータより重心動揺距離、前後方向及び左右方向の最大振幅を求め、各条件における平均値を算出した。動作解析は、計測により座標軸を実長に換算し、スティックモデルにより動作パターンを求め、更にXY軸方向の変位量を用いて顔面部の移動距離を算出した。

3-1 重心動揺距離

重心動揺距離は、分散分析を行った結果、高さに関して有意な主効果が認められた($p < 0.05$)。性別や年

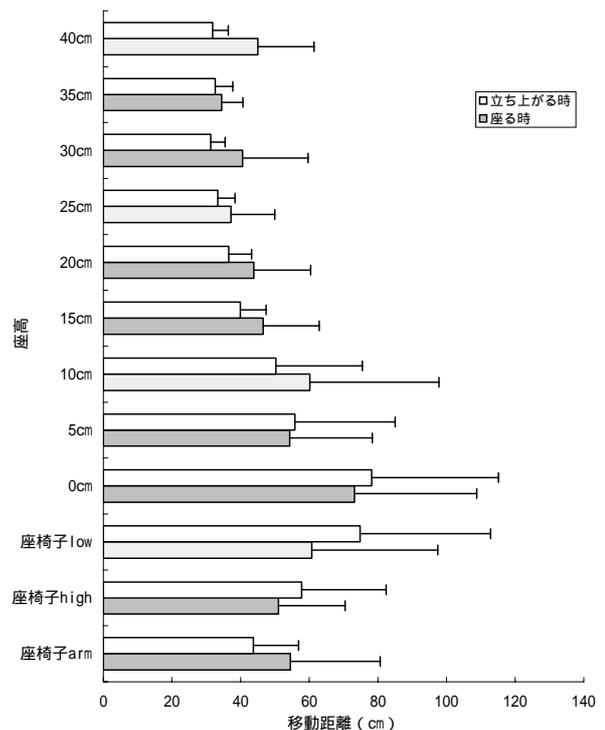


図-1 高さによる重心動揺距離

*1 インテリア研究所

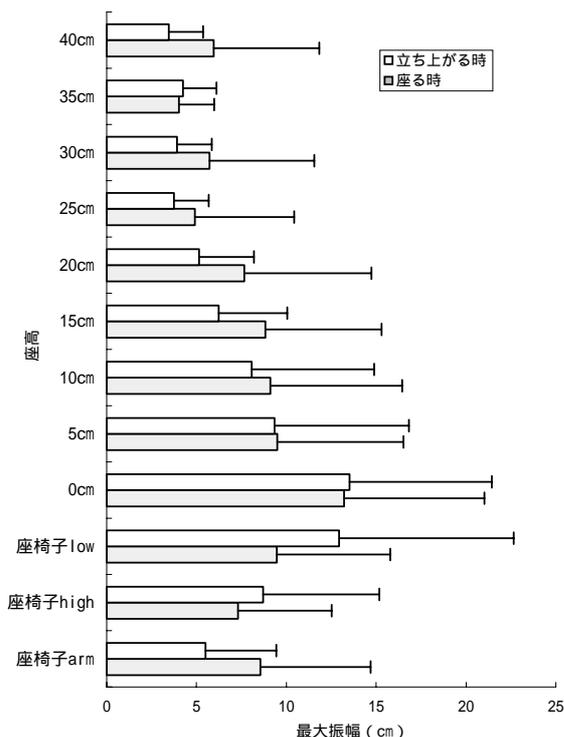


図-2 高さによる重心動揺の左右方向の最大振幅

年齢による重心動揺距離への影響は認められなかったため、座面の高さ別の重心動揺距離の変化を図-1に示す。また、立ち上がる動作と座る動作の重心動揺距離に関し、分散分析を行ったが、有意差は認められず、両動作は同じ傾向を持つと推察される。座面の高さが0cm、5cm、10cmの場合にそれよりも高い座面からの動作に比べて有意に増加した。それ以上の高さでは、統計的な有意差は認められないが、徐々に減少し、座高35cmの際に最小となった。この結果より、床に近い位置からの立ち上がりは、重心が不安定であること、また膝高程度まで体が持ち上がっていると、安定した起立動作・着座動作が可能になることが示唆された。座椅子の種類別に比較すると、座面高が1cm程度の最も低い座椅子での動作の場合に、座面高があるものに比べ非常に有意に重心動揺距離は増加した。手すりの有無については有意差は認められなかったが、手すり付きの座椅子の方が、立ち上がりの際に重心動揺を減少させる傾向があることから、立ち上がり動作を補助する一つとして必要であると考えられる。

3-2 重心の左右方向の最大振幅

重心の左右方向の最大振幅に関し、分散分析を行った結果、高さに関して有意な主効果が認められた ($p < 0.05$)。性別や年齢による重心動揺距離への影響は認められなかったため、座面の高さ別の左右方向の最

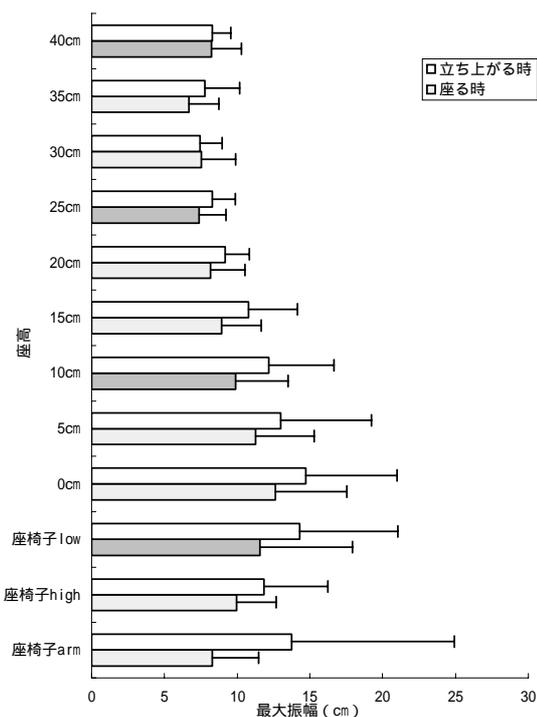


図-3 高さによる重心動揺の前後方向の最大振幅

大振幅の変化を図-2に示す。座面の高さが0cm、5cm、10cmの場合にそれよりも高い座面からの動作に比べて、また15cmの場合には25cm、35cmの場合に比べ有意に増加した。高さに関しては、重心動揺距離と同様に座面高が低い座椅子での動作の場合に、他に比べ有意に振幅は増加したが、手すりの有無については有意差は認められなかった。低い位置での動作時には、体を捻り、手をついてから立ち上がり動作を始める、或いは、着座する位置を確認する傾向にあったため、左右方向の振幅が増加したと考えられる。

3-3 重心の前後方向の最大振幅

高さによる重心の前後方向の最大振幅について分散分析を行った結果、高さに関して有意な主効果が認められた ($p < 0.05$)。性別や年齢による重心動揺距離への影響は認められなかったため、座面の高さ別の前後方向の最大振幅の変化を図-3に示す。座面の高さが0cm、5cm、10cmの時にそれよりも高い座面からの動作に比べて、また15cmの場合には30cm、35cmの場合に比べ有意に増加した。座椅子の種類別に関しては、有意差は認められなかった。

前後方向の振幅は、着座する場合よりも立ち上がる場合に大きくなった。これは、動作の際に体を前に出すことで腰を持ち上げるために増加すると考えられ、特に筋力の劣る高齢者が立ち上がる際には、脚力を補

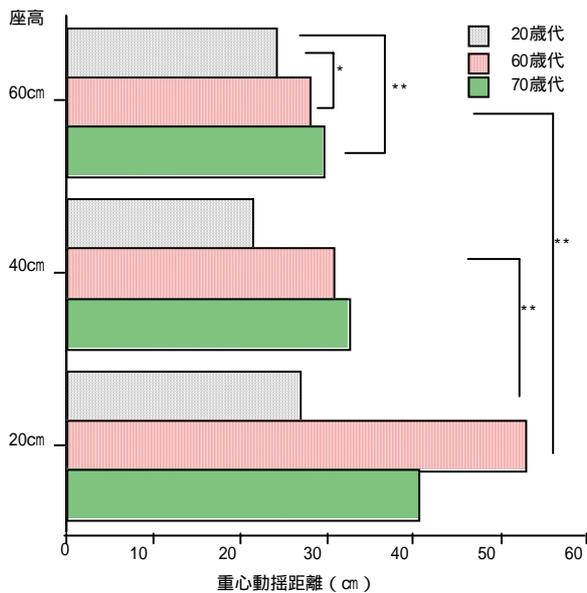


図-4 高齢者の重心動揺との比較

うために、より体全体の重心移動を使って立ち上がる傾向にあり、体を支持することが必要になると考えられる。

図-4は、20cm、40cm、60cmの座高から立ち上がった際の高齢者と若齢者の重心動揺距離である²⁾。重心動揺距離は、座面高が低くなるほど長くなる傾向はどの年齢層においても共通しているが、特に低い位置からの場合に高齢者と若齢者の差が大きくなり、高齢者の動作が不安定になることが示された。この傾向は、左右及び前後の振幅にも共通して見られた。この結果からも、本実験において示された重心動揺よりも大きな動揺が高齢者には現れ、特に20cm以下の低い位置の動作では顕著に表れることを考慮する必要がある。

3-4 動作解析

動作解析により、立ち上がり動作時の額面点の前方向について、分散分析を行った結果、高さに関して有意な主効果が認められた ($p < 0.05$)。高さ別に移動距離を比較すると(図-5)、座面の高さが30cm、40cmになると、0cmの場合に比べ移動距離が有意に減少した ($p < 0.05$)。同様にして、額面点の下方向への移動に関しても、分散分析を行った結果、高さについて有意な主効果が認められた ($p < 0.05$)。下方向の移動距離は(図-6)、座面の高さが10cm及び15cmで大きくなる傾向があり、それに比べ、座高30cm・35cm、40cmの場合に有意に減少した。これらの頭部の移動が、重心の動揺に影響を与えたものと考えられる。

動作解析により得られたスティックモデルで、各高

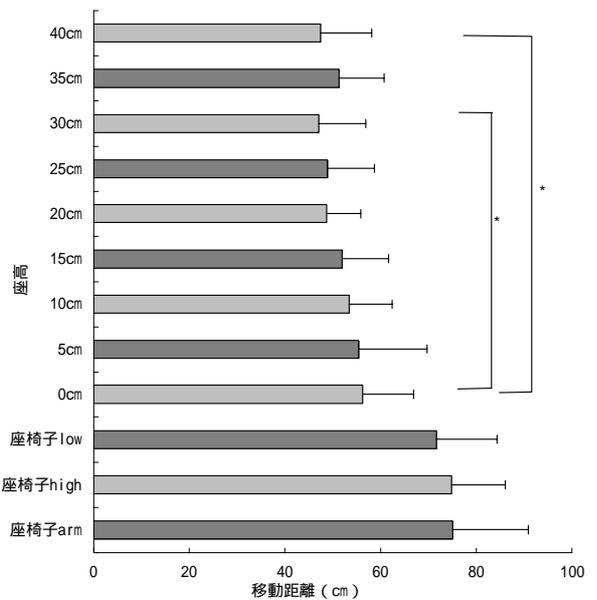


図-5 高さによる額面点の前方への移動距離

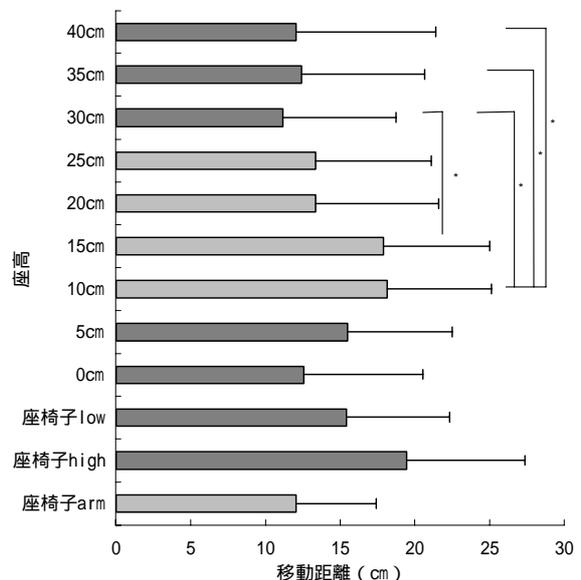


図-6 高さによる額面点の下方向への移動距離

さからの立ち上がりの動作を検討すると(図-7)、20cmより低い立ち上がり時には、体を前に引き起こすような動作が必要となり、身体の動きが煩雑である。しかし、20cmの高さからの立ち上がり動作になると、ほぼ垂直に身体を持ち上げる動作となり、身体の動きも単純化する。更に通常の椅子の平均の高さである40cmの高さでは、より単純な動きで立ち上がりを行うこととなる。

健康な若齢者層では、20cmからの立ち上がりも脚力を中心とした筋力で行うことができるが、高齢者層では、健康な被験者を対象に行った実験においても、困難であり、腰を持ち上げるために全身の体重の移動を利用して行った²⁾。これらの動作を高齢者が利用する

椅子という観点から考えた場合、単純な動きで立ち上がりを始められる 20cm程度の高さの椅子であっても、補助する機能が有用であると考えられる。また、この場合の補助機能は身体を垂直に持ち上げるという一方向のみの単純なものでも十分に機能すると考えられる。

高齢者が利用するデイケアセンターにおいて、高齢者 48 名の立ち上がり動作の実態について、調査を行った結果、床および畳みから立ち上がりが可能であったのは 28 名で、20cm の小上がりからならば立ち上がることができたのは 15 名、40cm 程度の椅子からのみ立ち上がりできたのは 5 名であった。床や畳からの立ち上がりが可能だった方々も、7 名は自分の力で立ち上がったが、他の方は手近にある椅子や座卓を利用した動作であり、決して日常的な楽な動作とは考えられなかった。20cm の高さからの立ち上がりが可能であった方も約半数は、杖等を利用してやっと立ち上がるため、立ち上がったあとの身体の不安定さは避けようがなく、低い位置からの立ち上がり動作が困難な方々は、家庭ではほとんど椅子で生活を送るという話であった。このデイケアセンターには和室があったのだが、調査時に和室を利用していたのは書道をしていた 2 名のみであり、多くの利用者は椅子を利用していた。利用できる身体能力を使って日常生活を送ることは、身体機能を維持していく上でも必要であるが、補助する道具により、体力や筋力の低下等の理由から困難になった動作が再び可能になるのであれば、より豊かな生活を送る可能性が広がるのではないだろうか。

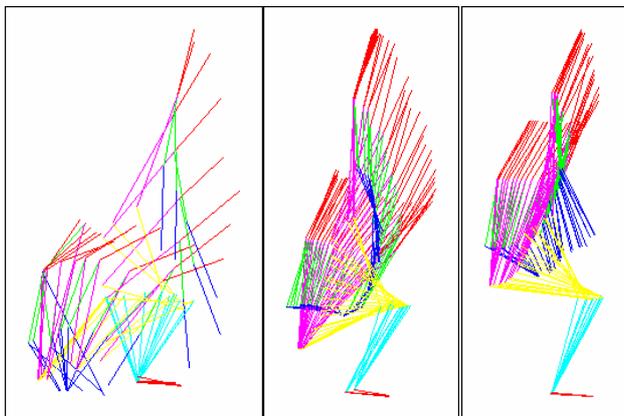


図-7 座高の違いによる立ち上がり時のスティックモデル（左より、0cm、20cm、40cm）

本研究では、高齢者の立ち上がりを補助する椅子の設計条件という観点から、立ち上がり時の動作解析と重心動揺等の計測を行った。その際、補助を必要とする立ち上がりの高さを検討するために、高さの条件を細かく設定した。その結果、30cm 程度の座高からの立ち上がりになると、補助がなくても比較的安定した動作が可能であるが、それより低い高さからの立ち上がりは、動作が不安定となり補助が必要であることが示唆された。また、20cm よりも低い位置からの立ち上りの動作では、身体を前に出す動作等が加わるため動作が複雑となる傾向にあった。更に、高齢者の動作は、デイケアセンターに通所ができるほど健康な方々にとっても、低い位置からの立ち上がりは困難な動作の一つであり、補助する道具の必要性を感じた。特に高齢者が使用する補助具として考える場合、20cm 以下の低い位置からの立ち上りの場合は、最も動作が困難である立ち上りのきっかけとなる身体を起こす動作から、立ち上がった後も身体が安定する 40cm 以上の高さまで身体を支持することが必要となると考えられる。更に、座高 20cm 以下の低い位置からの立ち上りの場合には身体を上を持ち上げるだけでなく、前へ促すような二つの動きが必要となるであろう。逆に言えば、20cm より高い座高からの立ち上がり椅子を考える場合は、身体を上へもちあげる機能のみの装置でも、身体機能を補助するためには十分であるといえるかもしれない。これらの機能の設計に関しては、試作品による評価実験を繰り返し、人間の動作に適合した条件を見出すことが必要になるであろう。それに加えて、装置ではなく日常使う道具として、空間に相応しいデザインと使いやすさが重要となると思われる。これらに関しては、引き続き評価と検討を続けていく予定である。

今回の研究及び調査に関し協力頂きました各位に厚く御礼申し上げます。

5 参考文献

- 1) 国民生活白書
- 2) 本：デザイン学研究，第 47 回研究発表大会概要集，p.260-261（2000）
- 3) 本：2002 年度大会学術講演梗概集，日本建築学会

人間工学的手法に配慮した椅子の開発

エルゴノミクスチェアデザインの要素把握・抽出

友延憲幸*¹ 本 明子*¹

The Development of The Chair in Consideration of The Ergonomic Technique (Part1) Grasping and Extracting of The Ergonomic Design Element with Chair Noriyuki Tomonobu, Akiko Moto

本研究は、独自の視点から事務用・作業用椅子に関する人間工学的機能を把握し、人間工学的手法に配慮されたオリジナルの椅子の開発を目指している。その第一段階としてまず、人間工学的機能・デザインを備えた良質な椅子(Aeron chair, Leap chair)とそれらと比較して配慮の薄い椅子(丸椅子, 一般的事務椅子)を試験体とし、計4種の椅子を使用した座位作業の実施により、人間工学的機能・デザインに関して様々な角度から検討した。その検討結果から、事務用・作業用椅子に関する人間工学的配慮とは、あらゆる人間工学的要素と相関関係にある臀部の不快感を軽減する、また疲労感を与えないために頸部、肩部の不快感を軽減することであり、これらの不快感を取除く人間工学的機能付与、デザインアプローチが椅子の開発に向けて必要であると確認された。

1 はじめに

劇的に変化する現代の情報化社会において、椅座位作業によるストレス、疲労、健康障害への配慮は欠かせないものとなっている。国際標準化機構(ISO)では、エルゴノミクス(人間工学)と名付けた技術委員会を設置し、椅座位作業の中でもその中心となるVDT作業(Visual Display Terminal: パーソナルコンピュータ(PC)機器を使用して、データの入力、文書の作成・編集、プログラミング等を行う作業)に関わるエルゴノミクス規格を作成する作業を進めている。そういった流れを受け、最近では福岡県においてもIT化戦略に基づき長時間のVDT作業が避けられなくなることが予想され、県職員の健康阻害を危惧し、様々な情報を提供し健康阻害対策に努めている。

このような社会背景の中、本研究では、VDT作業を含めた椅座位作業による生理的・心理的な負担軽減を目的とした椅子(エルゴノミクスチェア:エルゴチェア)を独自の視点から開発することを目的としている。その第一段階として我々は、既存の人間工学的機能・デザインを備えた良質な椅子とそれらと比較して配慮の

少ない椅子を試験体とし、それらの椅子を使用した椅座位作業を実施し、人間工学的機能・デザインに関して様々な角度から検討し、それらの機能とデザインについて把握することとした。

2 方法

2-1 概要

4種の各椅子条件(Aeron chair, Leap chair, 丸椅子, 一般的事務椅子:Aeron chair, Leap chairは人間工学的機能とデザインを備えた良質な椅子である。一方、一般的事務椅子, 丸椅子はそれらと比較して配慮の少ない椅子である。各椅子の形状については図-1参照)下において、7名の男性被験者(21~26歳)は実験者の用意した日本語による文章を目読後(3分間)、その文章を筆記する作業を10分間、タイピング(キーボードに打込む)作業を12分間行う。この一連の作業を1セッションとし、1セッション毎に休憩と主観評価の時間(5分間)を挿み、3セッション連続で行った。各椅子条件ともに総時間90分間の作業を行っている(図-2)。また、参加した被験者は、PCでの日本語タイピング作業を円滑に行える者達である。実験に際し、実験者から被験者へ作業中の姿勢に関する特別な注意

*1 インテリア研究所



Aeron chair



Leap chair



一般的事務用椅子



丸椅子

図-1 本実験で使用した4種の椅子

事項は一切行わず、被験者は各自、自由なスタイルで作業を行った。

2-2 測定項目

各椅子の人間工学的機能・デザインを検討するために測定した項目は以下のとおり。

- ・Martinの主観評価
- ・BPD主観評価
- ・モーションキャプチャー

Martinの主観評価は座位作業において使用した椅子に関わる総合的な評価である。評価は以下の記述項目に対し、9段階Lickerd尺度を用いて行った。

(記述項目)筋肉痛がある、足[足首から膝まで]がつらい[きつい]、座面から感じる圧が一様でない、筋肉・関節の凝りを感じる、落ち着かない、疲れがある、不快である、今すぐ席から離れたい、リラックスしている、気分がさわやかである、柔らかい椅子である、広々とした椅子である、素敵な椅子である、この椅子が好きだ、快適である

BPD主観評価は、各身体部位に対する不快評価である。この評価は「全く不快でない」～「非常に不快である」までのスケールを5段階に区切り、そのスケールに従って行うものである。まず最も不快と感じる身体部位から評価し、続いて2番目、3番目と順に不快と感じる身体部位について評価を行う。評価を行った身体部位は以下のとおり。

(身体部位)腕部、頸部、肩部、背部、腰部、臀部、大腿部、下腿部

モーションキャプチャーでは、作業中の姿勢変化などを観察し、動作確認を行った。

3 結果および考察

3-1 Martinの主観評価とBPD主観評価の相関関係について

Martinの主観評価の中で人間工学的観点から椅子の良し悪しの判断において有用であると考えた記述項目は独自の見解により以下の8項目とした(見解内容についてはここでは省略)。

- ・座面から感じる圧が一様でない
- ・疲れがある
- ・不快である
- ・柔らかい椅子である
- ・広々とした椅子である
- ・素敵な椅子である
- ・この椅子が好きだ
- ・快適である

これらMartinの主観評価8項目とBPD主観評価により得られた各身体部位不快評価との間で相関関係を求めた結果、1次直線回帰で相関係数の高かった主な身体部位は以下のとおり(図-3)。

- ・座面から感じる圧が一様でない→臀部($r^2=0.6231$)



文章目読
0 3



筆記作業
13



タイピング作業
25

休憩+主観評価
30min

● :1 セクション × 3回(90min.)

図-2 タイムスケジュール

- ・疲れがある → 頸部 ($r^2=0.4832$)
→ 肩部 ($r^2=0.4688$)
- ・不快である → 臀部 ($r^2=0.6520$)
→ 腰部 ($r^2=0.5273$)
- ・柔らかい椅子である → 臀部 ($r^2=0.4874$)
- ・広々とした椅子である → 臀部 ($r^2=0.5271$)
- ・素敵な椅子である → 臀部 ($r^2=0.4716$)
- ・この椅子が好きだ → 臀部 ($r^2=0.4946$)
- ・快適である → 臀部 ($r^2=0.3901$)

各身体部位の中でも臀部の不快度は8つの記述項目中7つと最も高い相関関係にあった。座位作業中に感

じる快、不快は主に臀部の不快感から生じるものであり、座面から感じる圧が一樣でない、柔らかい、広々とした、といった椅子の形状や材質に関わる要因についても非常に深い関係にあるといえる。さらに、素敵な椅子である、この椅子が好きだ、といった椅子の美的要因についても関わりが深く、臀部を直接的にサポートする座面は事務用・作業用椅子の設計に際し、最も配慮する必要があることが分かった。

疲労がある、という記述項目では唯一臀部ではなく頸部、肩部といった上半身の中でも上方に位置する身体部位における不快度と高い相関関係にあった。この

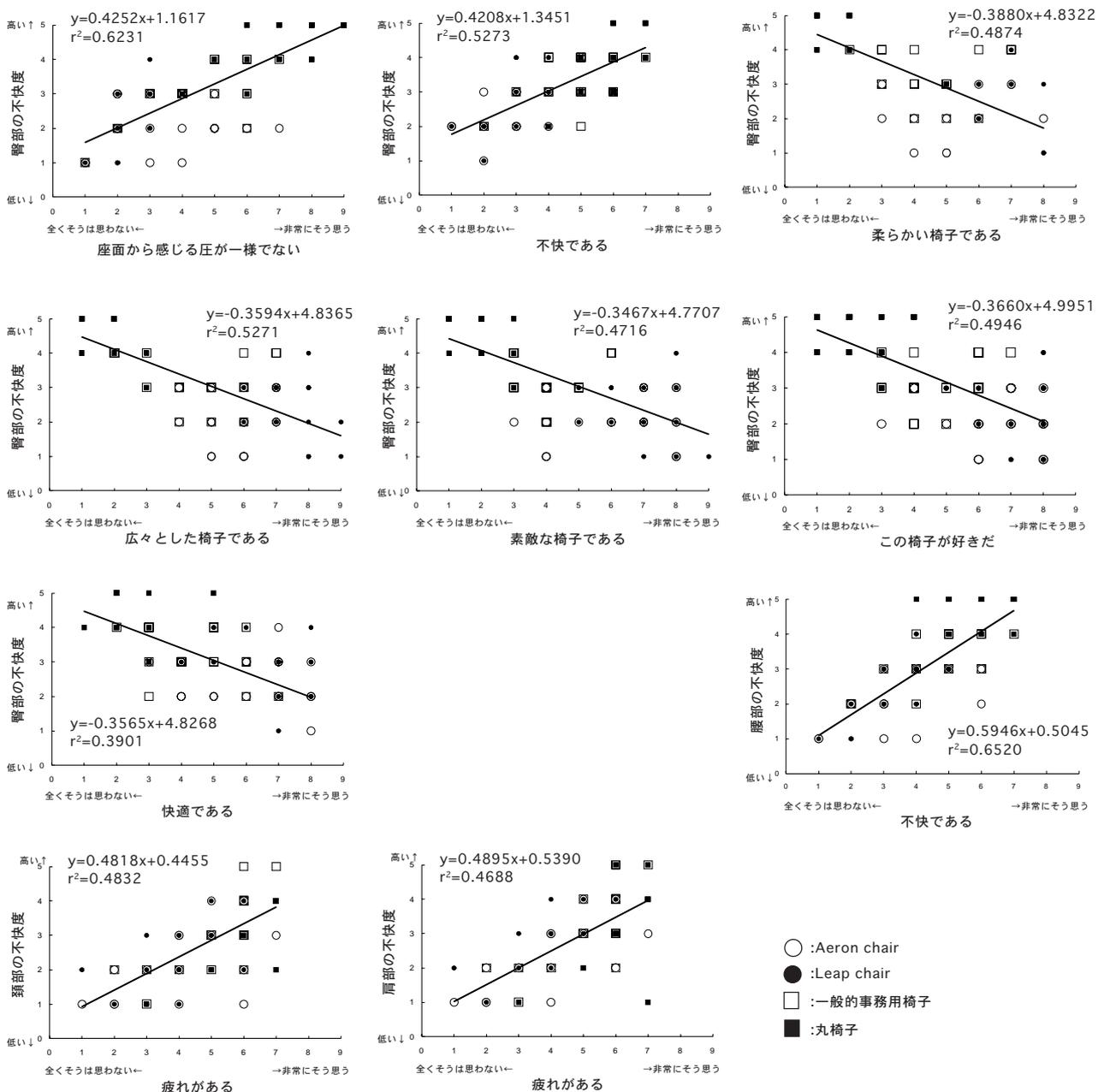


図-3 人間工学的観点から椅子の良し悪しを判断するために有用な記述項目の評価と各身体部位の不快度評価(BPD)との相関グラフ(抜粋)

結果は非常に注目すべき結果であり、モーションキャプチャーによる姿勢動作の結果を踏まえ検討を行う。

3-3 モーションキャプチャーからみた座位作業中の姿勢動作について

モーションキャプチャーによる作業中の姿勢動作の確認は主に頸部、肩部を中心に行い、両部位に関わる椅子のサポート状況に着目し検討を行った。これら身体部位の局所負担を軽減するための、直接関連ある椅子の一般的なサポートアプローチは、頸部はヘッドレスト、肩部はアームレストといえる。特にアームレストに関する研究は過去によく論じられており、肩部への負担軽減に効果があると報告した論文は数多い^{1)~4)}。

まず、頸部に関する動作確認は、本実験で使用した椅子の中にヘッドレストを有する椅子がなかったため、椅子による直接的な頸部負担軽減は言及し得ず、この課題は今後の検討課題とする。

続いて、肩部に関しては興味深い結果が Aeron chair と Leap chair による座位作業において確認された。Aeron chair と Leap chair はともに高さ方向に調節可能であり、水平方向にもスライドするなど自由度を備え、個々人の体格に対応するよう配慮されている。ただ本実験では、そういったアームレストの機能を十分に把握した被験者であったにもかかわらず、特にタイピング作業においてアームレストを利用して作業を行った者は7人中わずか2人であった。利用しない理由として挙げられる点は、アームレストとテーブルの相互関係にあると考えられる。ほとんどの被験者はテーブルの天板や幕板が邪魔となり、作業中に肩部をサポートしうる適切な高さにアームレストを調節できなかった(図-4)。また、動作確認による他の見解としては、アームレストは常に肩部をサポートし得ないことがあった。通常タイピング作業時には、肘と手首を



図-4 作業中、被験者がアームレストを使用していない様子

動かす動作がある。肘、手首ともに水平方向、垂直方向に動かしながら、自由度をもってタイプするのである(図-5)。そのような肘や手首の動きに対し、常に追従しサポートするアームレストはあまり存在しない。

4 まとめ

オリジナルの事務用・作業用椅子の開発に向け、人間工学的機能付与・デザインアプローチ方法に関する主な見解が以下のように得られた。

(1) 椅座位作業中に感じる快、不快は臀部の不快感から主に感じている。中でも臀部の不快感椅子の形状、材質に関わる要因と高い相関関係にあり、また椅子の美的要因とも相関が高いことから、椅子を構成する部材の中でも、特に臀部を直接的にサポートする座面の設計には最も注意を要する。

(2) 疲労感と最も高い相関関係にある身体部位のうちの1つである肩部に対し、その負担軽減を図るための椅子によるサポートアプローチはアームレストの付与である。しかしながら、本研究では被験者のアームレスト利用状況を考え、肘、手首の動きに追従しないアームレストによる椅子のサポートアプローチはさほど効果はないと判断する。従って、アームレストに代わる肩の負担軽減方法の提案を必要とする。

5 参考文献

- 1) Barrero M et al.: Proc Hum Ergon Soc Annu Meet, 43(1), p584-588(1999)
- 2) Hasegawa T et al.: Appl Hum Sci, 17(4), p123-129(1997)
- 3) Yi F et al.: Ergon, 40(8), p834-848(1997)
- 4) 井谷徹ら: 労働科学, 45(4), p25-28(1990)



アームレストを使用している状態 アームレストを使用していない状態
図-5 作業中、被験者がアームレストを使用している時と使用していない時の様子がこれら2枚の写真から伺える(同一被験者)

木材の高耐久化処理技術を用いた内・外装製品の開発

脇坂政幸*1 朝倉良平*1

Development of the House Component with the Hot Pressing Treatment of the Phenol Formaldehyde Impregnated Lumber

Masayuki Wakisaka, Ryouhei Asakura

前報¹⁾ではフェノール樹脂含浸木材の屋外耐久性把握を目的に防蟻試験結果を報告し、また基材（合板）に樹脂含浸単板を積層した材料（IDRIボード）の物性評価を行った。当該テーマでは住宅建築基材の一つとして主要なパーティクルボードに対して樹脂含浸単板の積層圧密化を行い、内装用素材への利用可能性を図るため表面硬さや吸湿性、及びチャンバー法によるホルムアルデヒド放散速度を測定した。その結果、硬さは単板の性状に由来した差違が示された。吸湿性ではIDRIボードの透湿制御能が明らかとなった。ホルムアルデヒド放散速度の結果からIDRIボードの放散速度は低く、建築基準法の規制対象外に相当することがわかった。

1 はじめに

平成14年度の林業白書によると、平成13年の木造住宅新設着工数は52万戸に減少したが、一戸建て住宅の木造率は82%であり、国民の木造志向は依然高いことが判る。一方、平成12年度に国土交通省により「住宅の品質確保の促進等に関する法律（品確法）」が施行され、木質系材料はこれを踏まえて長期に亘って使用できる製品も求められている。特に屋内においてこれらを満足するためには、材料としての寸法安定性が高く、木材としての視的効果と触感が得られる材料であることが望ましい。そこで、我々はメチロール化フェノール（本稿において“MP”と表記する）を木材単板に注入後、パーティクルボードに加熱積層することで、積層材料（IDRIボードと称す）を製作し、住宅用部材としての利用可能性について検討を行うこととした。住宅内装用のボード材料として住宅に適用可能な部位は、床（フローリング）、階段（ステップ面材）、壁（腰壁板）、対面キッチン（カウンター材）、側板（造作部材）、ドア（面材）などが挙げられ、それらに共通して求められる特性にはオーバーレイ材料の表面硬さや接着強度、寸法変化がある。また、さらに内装材としては、近年VOC（揮発性有機化合物）の発散について関心が高まっており、このような課題に対する部分での材料特性の把握が必要である。当該研究では圧縮及び引っ掻きの観点からボード表面の硬さについて

検討を行い、寸法変化に及ぼす影響について吸湿評価を行った。また、単板の剥離抵抗について平面引張り試験を行った。一方、VOC放散に係る評価については小型チャンバー法によるホルムアルデヒド放散速度評価を行った。

2 研究, 実験方法

2-1 試験材作製方法

2-1-1 化粧板の作製について

住宅用の内装材や関連部材を想定し、MPを含浸処理した単板をパーティクルボード（以後PB）に貼り合わせたIDRIボードを作製した。

この時の操作フローを図-1に示す。

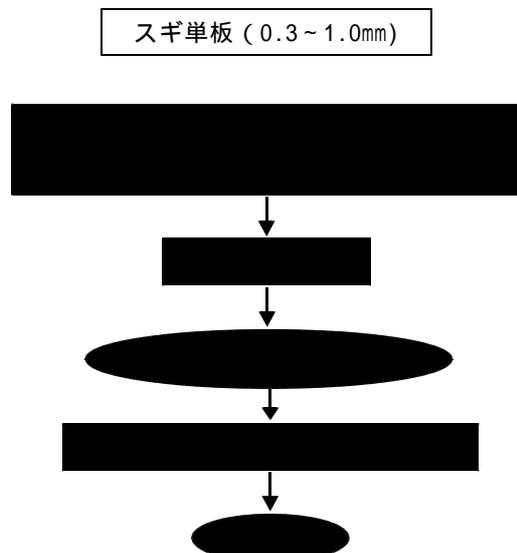


図-1 貼り合わせ工程のフロー

*1 インテリア研究所

2-1-2 木材の木地特性

木材，特に針葉樹の場合，生長時に於いて季節の影響を受け，春材部，秋材部のように材質に差が生じることはよく知られている。この変化が視覚的に良好な印象をもたらす一方で，物理的性状の面では差をもたらす。この差における硬さの評価を行った。

2-2 硬さ試験

2-2-1 材料及び試験体

- ・樹脂含浸単板：0.3mm，0.5mm，1.0mm
- ・樹脂濃度：10%，20%，40%
- ・素板：PB（12mm）

これらの組み合わせで成型したボード。例えば，0.3mm単板に濃度20%の樹脂を含浸し，PBに接合成型した系を，“0.3mm-20%”と表記する。

2-2-2 プリネル試験方法

作製材料の表面硬度はJIS Z 2101-1994 - 木材の試験方法 - に準拠しプリネル硬度による評価を行った。まず，材料を静置し，表面に直径10mmの硬球を毎分0.5mmの速度で深さ1 / （0.32mm）まで圧入する。この時の荷重から硬さを算出する。

2-2-3 ひっかき硬度試験方法

当該試験はJIS K 5600-1999塗膜の機械的性質 - ひっかき硬度試験 - に準拠。芯の先端が平らになるように研磨した鉛筆を対象材料表面に45°の角度であて，0.5~1.0mm/sの速度で7mm以上押し続ける。この時，塑性変形あるいは凝集破壊等のキズが生じたときを欠陥として判定する。硬さの異なる鉛筆で試験を行い，表面に欠陥が生じない時の最も硬い鉛筆を結果とする。

2-2-4 平面引張り試験

2-2-1にて作製した材料を用い，JAS合板の日本農林規格 - 平面引張り試験 - に準拠し測定した。材料表面に20mm角の治具を接合後，垂直に剥離させて接着強度を測る。

2-2-5 吸湿試験

2-2-1にて作製した材料を40mm×50mmに加工し，側面4面をアルミテープで遮蔽する。これを20×45%RHにて養生したのち20×90%RHの環境下における吸湿重量増加を測定し，寸法変化の検討を行った。

2-2-6 ホルムアルデヒド放散速度

作製した材料は，0.3mm-10%及び1.0mm-10%の系のIDRIボードで，これを160mm×160mmに加工し，JIS A 19

01-2003小型チャンバー法により測定を行った。まず規定された治具に材料をセットし，これを予め28×50%RH環境下で清浄空気を通したチャンバーに設置する。その後，清浄空気で換気しながらサンプルガスをDNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)カートリッジに採取する。採取条件は，換気回数：0.5，試料負荷率：1.1，サンプル採取量10Lとした。その後，カルボニル化合物-DNPH誘導体をアセトニトリルで抽出しHPLCにて定量を行う。定量した濃度及び諸条件を次式(1)に適用し，放散速度を算出する²⁾。

$$EFa = (Ct - Ctb, t) \times n / L \quad (1)$$

EFa：単位面積あたりの放散速度[$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]

Ct：経過時間t後のチャンバー内化合物濃度(mg/m^3)

Ctb, t：経過時間t後のトラベルブランク濃度(mg/m^3)

n：換気回数(回/h)

L：試料負荷率(m^2/m^3)

3 結果

3-1 プリネル硬さ

プリネル硬さの結果を図-2，図-3に示す。

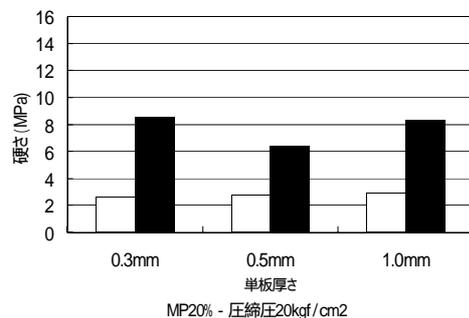


図-2 IDRIボードのプリネル硬さ（MP20%）

：春材部，：秋材部

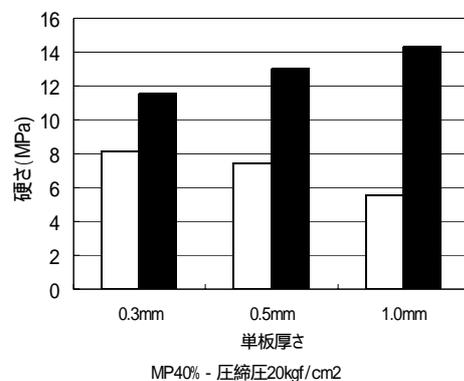


図-3 IDRIボードのプリネル硬さ（MP40%）

：春材部，：秋材部

図-2, 図-3より春材部及び秋材部における硬さの差は明らかに異なり, 両部位の樹脂注入による硬さの差の補完作用は見られなかった。しかし樹脂濃度40%の時, 0.3mmの単板において春秋材の差が最も小さく, 単板厚の増加に伴い差が開くことがうかがえた。このことは, 1.0mm厚板の場合, プレス処理による圧縮めが秋材に阻まれ及ばなかったことが推察される。また, 春材部の硬さは樹脂濃度の増加により倍増することがわかる。

3-2 ひっかき硬度

樹脂濃度の違いによるひっかき硬度の関係を図-4及び図-5に示す。この時, 硬度の指標となる鉛筆の硬さを数値に置き換え, 以下表-1のように表すこととした。

表-1 鉛筆硬度の換算

測定値	指標	測定値	指標
9H	10	HB	0
8H	9	B	-1
7H	8	2B	-2
6H	7	3B	-3
5H	6	4B	-4
4H	5	5B	-5
3H	4	6B	-6
2H	3	7B	-7
H	2	8B	-8
F	1		

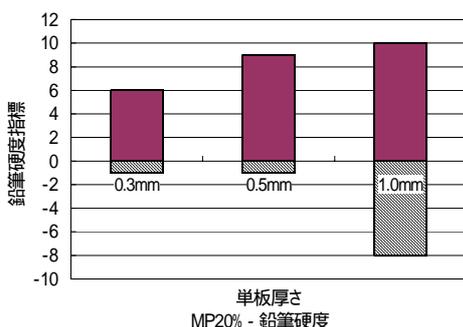


図-4 IDRIボードのひっかき硬度 (MP20%)

▨ : 春材部, □ : 秋材部

図-4, 図-5より, 樹脂濃度の差が硬さに影響することがわかる。しかし, 当該結果とプリネル硬さの間では相関は見られなかった。

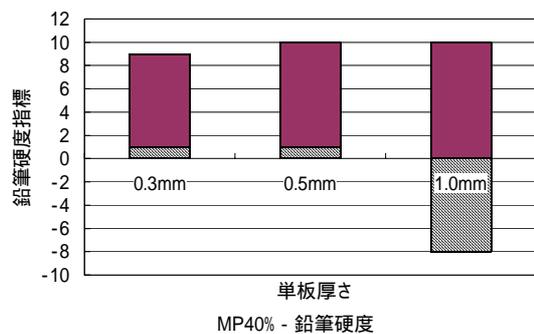


図-5 IDRIボードのひっかき硬度 (MP40%)

▨ : 春材部, □ : 秋材部

3-3 平面引張り強度

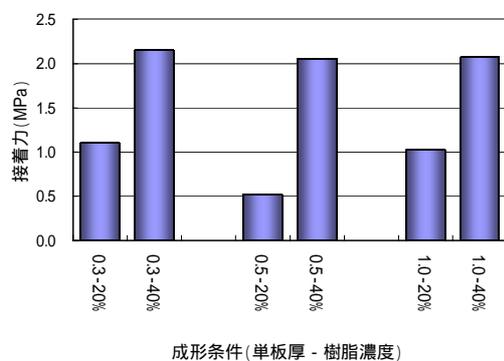


図-6 単板の接着強度

図-6の結果より, 当該IDRIボードにおいて基材(PB)と単板との接着力は, 単板の厚さに関係なく樹脂濃度が影響することがわかる。また多くの場合基材の破壊が見られる中, 0.5mm-20%の系では, 基材と単板間の剥離が生じており, 何らかの条件で接着不良を起こしたと思われる。JAS規格ではオーバーレイ合板の接着強度の必要基準は0.4MPaである。当該ボードでは基準以上の任意の強度を濃度に依り加工が可能である。

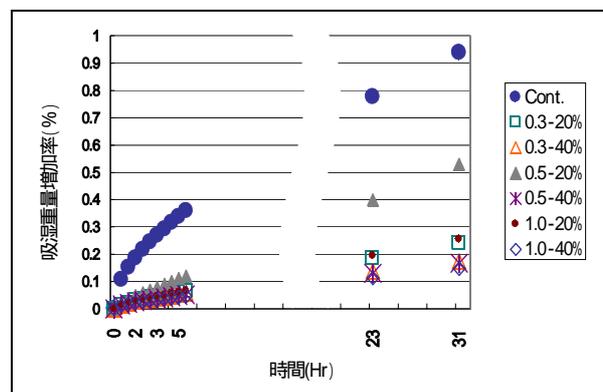


図-7 PBとIDRIボードの吸湿重量増加率

3-4 吸湿試験

図-7に吸湿重量増加率の経時変化を示す。

これより未処理PBとIDRIボードでは材料の吸湿傾向が異なり、IDRIボード表面での透湿性が低いことがうかがえる。PBの吸湿寸法変化率は含水率1%あたり0.05%であることから³⁾、仮に住宅の規格である一間(1800mm)の材の場合、約1mm変化し湿度変化が大きい場合は数倍の変化が起こり、反りや変形が生じる。

当該結果では、約31時間後における未処理PB(Cont.)の吸湿重量増加率(含水率)は約1%であり、さらに増加傾向を示していることから、大きな寸法変化が明らかである。一方、IDRIボードは0.5mm-20%の系を除き、吸湿率を約75%以上抑制可能であることから、当該ボードの作製技術は寸法安定化処理に有効であると考えられる。また、0.5mm-20%の系は、平面引張り試験における接着力も他の系に比較して低下が見られることから、接着力の不具合が吸湿効果に影響を与えた可能性が推察される。

3-5 ホルムアルデヒド放散速度

ホルムアルデヒド放散速度の結果を表-2に示す。

また、内装仕上げに使用する建材には、建築基準法により表-3に示す制限があり、これらの比較から各々第3種ホルムアルデヒド発散建築材料に該当することがわかった。基材であるパーティクルボードそのものが第3種ホルムアルデヒド発散建築材料であることから基材を含め種々条件を変えさらに検討を行う必要がある。

表-2 ホルムアルデヒド放散速度

	放散速度
PB (Cont.)	8 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
0.3mm - 10%	20 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
1.0mm - 10%	17 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

表-3 建築基準法による制限

建築材料の区分	放散速度
建築基準法の規制対象外	5 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下
第3種ホルムアルデヒド 発散建築材料	5 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ~ 20 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
第2種ホルムアルデヒド 発散建築材料	20 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ~ 120 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
第1種ホルムアルデヒド 発散建築材料	120 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 超

4 まとめ

針葉樹材の生育特性と表面硬度の関係から、樹脂注入成形法は表面硬さの均一化を図る手段として、今回の条件では十分でないことがわかった。また、ブリネル硬さと鉛筆硬度における比較では、明確な相関は得られなかった。IDRIボードの接着力では、樹脂濃度による接着強度への明確な差が確認できた。また、吸湿試験ではIDRIボードの透湿制御能が高く、寸法安定性の寄与可能性が認められた。IDRIボードの接着力及び吸湿特性の関係から、一部の材料について両性能共に低下が見られ、原因として接着不具合が推察された。小型チャンバー法によるホルムアルデヒド放散速度の結果から、当該研究試料については第3種ホルムアルデヒド発散建築材料に該当することがわかった。今後条件を検討しデータの蓄積を行う必要がある。

5 参考文献

- 1)脇坂ら：住宅の高規格化性能保証制度に対応可能な低負荷高耐久性木質部材の開発，福岡県工業技術センター研究報告，No.13，P.96-101(2003)
- 2)田辺ら：シックハウス対策に役立つ小型チャンバー法，P.81-120(2003)
- 3)佐藤：市販構造用ボードの材質評価-林産試だより，P.1-5(1996)

メカニカルマイクロファブ리케이션システムの開発と マイクロ金型製造技術への応用

マイクロ研削用工具に対するツルイーイングとドレッシング技術の研究開発

谷川義博*¹ 仙波卓弥*²

Development of the mechanical micro fabrication system and application to the micro mould manufacturing technology

Development of truing and dressing for the micro grinding wheel

Yoshihiro Tanigawa, Takuya Semba

本事業は、LIGA プロセスでは製造が困難な 50 μm 以上の微細 3 次元形状金型製造技術の開発を目的としている。このサイズの金型を製造するためには、直径 20 ~ 50 μm の極微粒ホイールが必要である。このため、工作機械上で使用可能なマイクロ放電加工用電源装置を製作し、その装置を用い、当研究所で開発した微細加工用砥石を機上成形した結果、本研究の目標である直径 50 μm に成形することができた。

1 はじめに

電子・半導体関連製品やバイオ・医療関連製品等の軽量化・高精度化への要求は近年ますます高まる傾向にある。これらの機器が軽量化すれば当然それを構成する部品も微細化・精密化する必要がある。このようなマイクロ部品を量産する方法として LIGA プロセスが開発されたが、装置が非常に高価であるとともに(30 億 ~ 50 億円)、製造できる形状が 2 次元形状に限られる。そのため当事業(重点地域研究開発促進事業)目的は、LIGA プロセスに替わるマイクロ金型製造技術を開発することで、そのための手法としてマイクロ研削を用いた、メカニカルマイクロファブ리케이션システムの開発に関する研究を実施した。この目的を達成するために当所では、マイクロ研削を行うための極微粒のメタルボンドホイールを微細形状に成形するためのツルイーイング技術と工具の切れ味を良くするためのドレッシング技術の開発を行った。

2 マイクロ放電ツルイーイング装置の開発

極微粒のメタルボンドホイールを直径 50 μm まで成形するための方法として、加工反力が小さく、かつ被削材の硬度に関係なく加工が行えるマイクロ放電加工を利用することとした。

放電加工電源は、微細なパルス放電で加工を行うた

め、超硬の微細軸や微小径工具の製作に用いられる RC 放電回路とした。^{1), 2)}

コンデンサーには 10pF, 100pF, 470pF, 1000pF, 4700pF, 10000pF の 6 種類を、抵抗には 50 Ω , 200 Ω , 470 Ω , 1K Ω の 4 種類を使用し、それぞれスイッチにより選択可能とした。

3 SK 材を用いた成形実験

昨年度の研究で本ツルイーイング装置を使い工具シャンク材である SK4 の成形実験を行った結果、図-1 に示すように直径 30 μm に成形できた。この結果から、本装置を使い超砥粒のメタルボンド砥石を研究の目標である直径 50 μm に成形することが可能であると予測できる。しかし、より効率的で、高精度な成形を行うためには加工条件を検討する必要がある。

本装置の放電回路は前述のように、コンデンサー C と抵抗 R で構成された RC 放電回路であるため、抵抗と

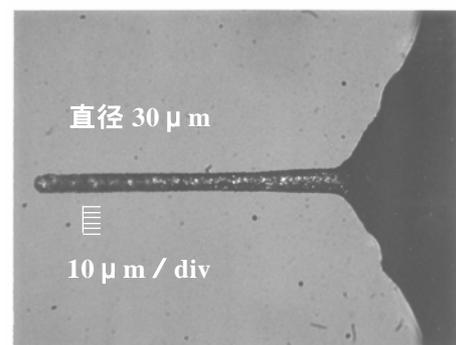


図-1 SK4 丸棒成形結果

*1 機械電子研究所

*2 福岡工業大学

コンデンサー容量及び極間印加電圧 V により加工能率等が決定される。RC 放電回路における単発放電エネルギー $E(J)$ は、⁽²⁾

$$E = (C \cdot V^2) / 2 \quad (1)$$

となる。また、コンデンサー充電時間 t_1 及び放電時間 t_2 はそれぞれ

$$t_1 = RC \quad (2)$$

$$t_2 = C \quad (3)$$

となる。式(1)、(2)及び(3)より、コンデンサー容量及び印加電圧が単発放電痕の大きさに影響を与え、コンデンサー容量と抵抗値が放電のパルス間隔に影響を与えることがわかる。つまり、単位時間あたりに供給されるエネルギーはコンデンサー容量を変えても同じだが、その形態が変わることになる。

そのため、このエネルギーの供給形態の違いによる加工速度等への影響を調べるため、コンデンサー容量を変えて SK 材の成形実験を行った。被削材には直径が 6mm の SK4 材を用い、これをマシニングセンター主軸に取り付けコンデンサー容量を 10pF、1000pF、10000pF と変化させ実験を行った。このときの他の加工条件は、抵抗値は 200 Ω 、電圧は 110V とした。

図-2 にコンデンサー容量を変化させた場合の加工速度への影響を示す。加工速度の測定は、前述の条件で一定時間(60 分間)加工を行い、加工前と加工後の被削材の重さを電子天秤で測定することで、単位時間当たりの除去重量(重量加工速度)を求め比較した。

図-2 よりコンデンサー容量を 10pF から 100pF に上げれば、重量加工速度は一度小さくなるが更にコンデ

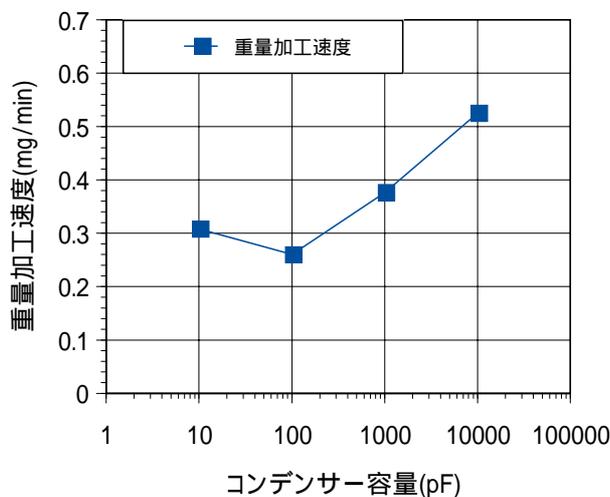


図-2 コンデンサー容量の違いによる重量加工速度への影響

ンサー容量を大きくすれば、重量加工速度は大きくなるのがわかる。

図-3 にこの時の電極消耗量を示す。電極消耗量も重量加工速度と同様コンデンサー容量 100pF が最も小さくなり、その後はコンデンサー容量の増加に伴い大きくなる。このことから、コンデンサー容量が 100pF を境に被削材及び電極材の除去に関し放電回数と単発放電エネルギーの大きさによる影響が異なることがわかる。

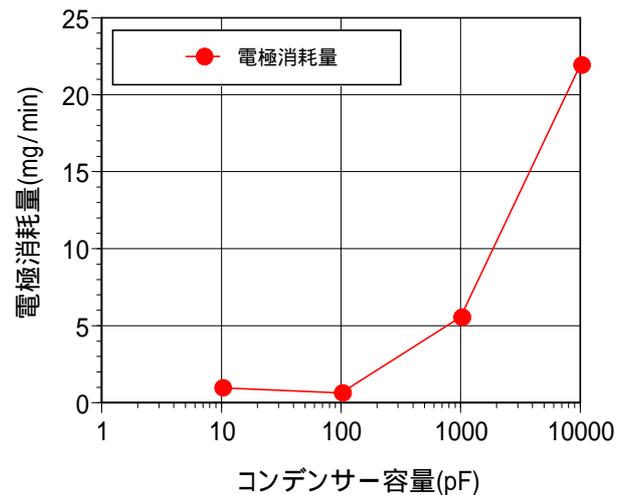


図-3 コンデンサー容量の違いによる電極消耗量への影響

次に、重量加工速度を電極消耗量で割った値を電極消耗割合とすれば、この電極消耗割合が小さいほうが精度良い加工が可能なことになる。図-4 にコンデンサー容量の違いによる電極消耗割合を示す。

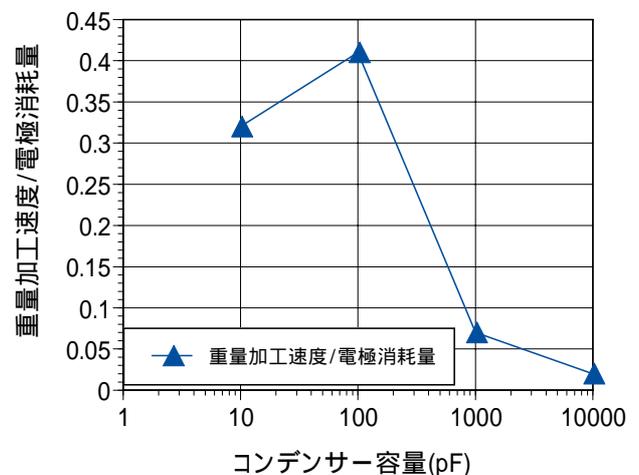


図-4 コンデンサー容量と電極消耗比の関係

図-4の結果からコンデンサー容量 100pF が加工速度は遅いが、電極消耗量も少ないため最も精度の良い加工ができることになる。

4 メタルボンド砥石のツルージング実験

前述の実験結果を基にメタルボンド砥石のツルージング実験を行った。実験には当研究所で開発したメタルボンド砥石を使用した。

砥石径 1.1mm から成形を開始し、本研究の目標である直径 50 μm に成形した。そのときのツルージング条件を表-1 に、成形後の砥石全体の SEM 像と BSE 像をそれぞれ図-5 と図-6 に示す。また、このときの工具径と加工時間の関係を図-7 に示す。

表-1 ツルージング条件

行程	条件	
荒加工	抵抗値	200
	電圧値	125 ~ 105V
	コンデンサー容量	470pF
中仕上げ	抵抗値	470
	電圧値	100 ~ 85V
	コンデンサー容量	470pF
仕上げ	抵抗値	1K
	電圧値	85 ~ 80V
	コンデンサー容量	100pF

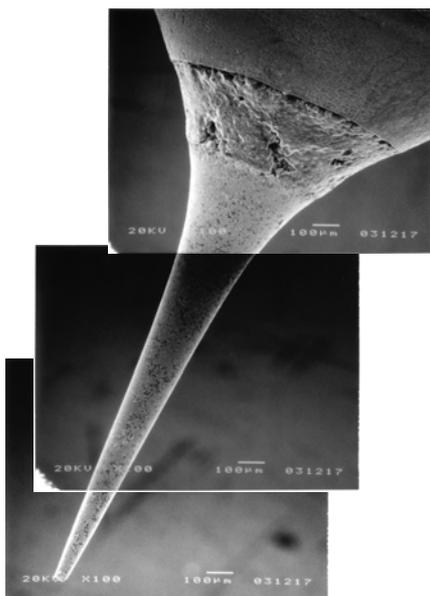


図-5 成形砥石の SEM 像



図-6 成形砥石の BSE 像

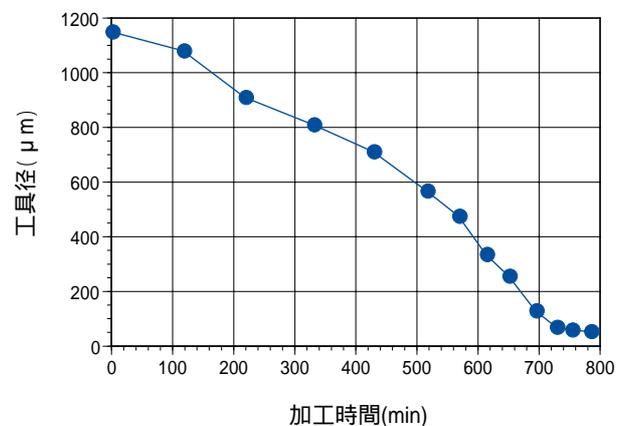


図-7 工具径と加工時間の関係

ツルージング条件は荒加工、中仕上げ、仕上げと抵抗値により3段階に分けた。コンデンサー容量に関しては先の実験結果を基に荒加工と中仕上げ加工では 470pF を選択し、仕上げ加工では 100pF を選択した。

本研究で開発したツルージング装置を用い、メタルボンド砥石を成形すれば、砥石径 50 μm まで成形可能であることが確認できた。また、図-6 から本装置を用いメタルボンド砥石を成形しても砥粒は脱落せず保持された状態を保てること分かる。しかし、図-7 から分かるように直径 1.1mm から 50 μm まで成形するのに 784min の時間を要し、実際の現場での実用化を考えると、困難な結果となった。

次に砥石先端の SEM 写真を図-8 に示す。今回成形実験を行った砥石は平均粒径 12 ~ 25 μm 、集中度 100 の砥石を使用している。このため、砥石径を 50 μm まで成形すると、砥粒の分布状態により図-8 に示すよう先端部が欠けてしまった。

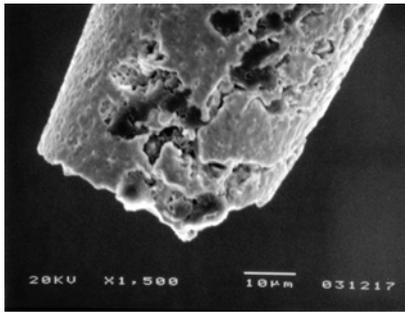


図-8 砥石先端 SEM 像

5 まとめ

今回開発したツルージング装置を用いて、メタルボンド砥石を成形した結果、砥石径を $50\mu\text{m}$ まで成形することが可能であった。しかし、今回開発したマイクロ放電ツルージング装置の放電状態とマシニングセンターの制御とは同期していない。このため効率的な砥石成形が行えなかった。今後は放電加工状態を監視しその情報をマシニングセンターの制御に用いることで効率的な砥石ツルージングが行えるシステムを製作する。

6 参考文献

- 1) 増沢 隆久：超精密生産技術大系，第 2 巻，p.1201 (1994)
- 2) 和田 紀彦，正木 健：型技術，第 17 巻第 3 号，p.30 (2002)

立体設計を中核とした『IT活用金型製造支援システム』の開発 摩耗工具 CAM 機能用マンマシンインターフェースの開発に関する研究

野中智博^{*1}

Development of “The system which supports manufacture of the metallic mold which utilized IT”

A Study of The Development of Man-Machine Interface for “The wear tool CAM function”

Tomohiro Nonaka

九州経済産業局の平成 13 年度から 15 年度の地域新生コンソーシアム事業で、開発を行っている『IT活用金型製造支援システム』の中の磨耗工具 CAM 機能に対して、システムの利用者が、同システムの CAM の主要部分である「立体設計連動 CAM 機能」と統一された操作体系で使えるようにするマンマシンインターフェースの開発を中心に行った。その他、「磨耗工具 CAM 機能」の内部ロジックを加工方法の違いによって最適化するとともに、レーザを使って工作機械上で工具を測定する機能（自動工具径・長測定システム）を改良することによって「磨耗工具 CAM 機能」全体の完成度を向上させた。

1 はじめに

金型の製造分野では、近年、低賃金を背景にした中国の急速な台頭をはじめ、台湾、韓国等の近隣諸国との本格的な国際競争時代を迎え、日本の金型製造業は、海外では対応ができない付加価値の高い高品位な金型を低価格、短納期で製作することを迫られている。

このような状況のもと、磨耗工具 CAM 機能は、この高品位金型の製作を可能にするために考案した、これまでの CAD/CAM システムにはない、新しい CAM 機能である。

磨耗工具 CAM 機能とは、レーザを使って工具を NC 工作機械上で回転中に測定し、その測定データに基づいて、工具形状を CAD 上に立体図形として定義し、立体として定義された加工物形状（ワーク）との間で、その加工物を製作するために必要な工作機械の動作指令（NC データ）を作り出す機能である。

従来の金型用 3 次元 CAD/CAM システムでは、工具形状は、理想的な形状として数値で定義されている。例えば、直径 10mm の円筒形状、球半径 5mm のボール形状などである。しかし、実際の工具形状は、その使用度合いに応じて磨耗する。そのために、従来では、この工具の磨耗・変形を無視した NC データしか作り出せないために、要求形状と実際の加工物には、誤差を生じる。また、工具形状を数値で定義するために、スク

エアエンドミル、ボールエンドミル、ラディアスエンドミル等の特定の工具しか使用出来なかった。

磨耗工具 CAM 機能では、実際の工具形状を測定で求めるので、磨耗状態を考慮した NC データの作成が可能になり、要求形状と実際の加工物には、誤差を少なくすることができる。また、この機能では、工具を一旦、立体図形として定義するために、任意の工具形状に対して NC データを作り出すことができるので、工具の形状の制限を受けずに、加工形状に最適な工具を使用して加工を行うことが可能になる。

この機能は、従来の CAD/CAM システムにはない機能で、「IT活用金型製造支援システム」を特徴づける独自機能の一つである。

本年度は、昨年度に開発を行った磨耗工具 CAM 機能の中核部分である「自由工具形状 CAM 機能」を『IT活用金型製造支援システム』全体の中に組み込み、システムの利用者が、「立体設計連動 CAM 機能」と統一された操作体系で使えるようにするマンマシンインターフェースの開発を行った。また、「自由工具形状 CAM 機能」の内部ロジックを見直すことにより、加工方法の違いによってロジックの最適化を行った。更に、レーザを使って工作機械上で工具を測定する機能を「自動工具径・長測定システム」としてシステム化するとともに、内部ロジックを見直し、改良することによって、測定精度を向上させ、新しい工具の測定システムとして完成度を向上させた。

*1 機械電子研究所

これらの開発により、「磨耗工具 CAM 機能」全体を整備し、完成度を向上させることができたので、以下にその内容を報告する。

2 研究方法

2-1 マンマシンインターフェースの開発

昨年度開発を行った「自由工具形状 CAM 機能」は、磨耗工具 CAM 機能の中核を構成する部分であり、3次元図形として表された任意の工具形状とワーク形状の間で等高線仕上げ加工と走査線仕上げ加工の NC データを作成することが可能である。しかし、この機能は、基本ロジックであり、システムの利用者が、任意の設定で、自由に使うことができない。また「IT 活用金型製造支援システム」全体との整合性を考慮していない。

そこで、マンマシンインターフェースの開発では、「IT 活用金型製造支援システム」の CAM 部分である「立体設計連動 CAM 機能」と統一された操作体系で、システムの利用者が、任意の設定で「自由工具形状 CAM 機能」を利用できるように GUI (Graphical User Interface) の開発を行った。

プログラム開発には、Visual C++6.0 を使用し、コンピュータエンジニアリング株式会社から「立体設計連動 CAM 機能」の GUI 部分のプログラムの供給を受け、その Visual C++ プロジェクトに「磨耗工具 CAM 機能」の GUI を付加する方法を採用した。

また、開発機能全体を「SolidWorks」に組み込んで使用することができるように、COM (Component Object Model) 技術をベースにした開発を行った。

2-2 「自動工具径・長測定システム」の改良

昨年度開発を行った「自動工具径・長測定システム」は、透過型のレーザ測定器を用いて、工具の実形状を回転体として測定することを可能にしたが、測定精度の検証まで行うことができず、測定精度が不十分であった。一方、当初は予定をしていなかったが、工具を測定・診断するシステムとして有益であることが判り、工具長、工具径、工具の振れが測定できる工具診断システムとして単独での市販化を検討することになった。

そこで本年度は、測定実験を通して、測定精度を向上させるためにプログラムの見直しを行い、市販化モデルとしてシステム構成の見直しを行い、整備を行った。

2-3 「自由工具形状 CAM 機能」の改良

「自由工具形状 CAM 機能」は、福岡県とコンピュータエンジニアリング株式会社で共同特許を取得した「干渉線投影法」とよぶ工具経路計算方法 (特許第 3010002 号) を使用して作られている。その考え方の中で、一つの断面内のオフセット線 (工具中心軌跡線) を作成する場合、「干渉線投影法」と同様の考え方を 2 次元的に展開した「干渉点投影法」を用いる。

昨年度は、この方法を用いて「自由工具形状 CAM 機能」をプログラム化した。しかし、2 次元でのオフセット問題には、通常の (正) オフセット法を用いる方法も考えられる。

そこで、2 次元オフセットに (正) オフセット法によるプログラムを追加開発し、その特徴を活かして、「干渉点投影法」と使い分けようにした。

3 結果

3-1 マンマシンインターフェースの開発

マンマシンインターフェースの開発では、使用者が「SolidWorks」に直接組み込まれる「立体設計連動 CAM 機能」と統一した操作体系で使用できるように、「磨耗工具 CAM 機能」のメニュー全体を「立体設計連動 CAM 機能」のメニューの中に、直接組み込んだ。表-1 に「磨耗工具 CAM 機能」のメニュー一覧を示す。

表-1 「磨耗工具 CAM 機能」のメニュー

コマンド名		機能の概要
特殊 する 工具 定義	点列の表示	アスキー点列ファイルからデータを読み込み、点列を表示する機能
	回転工具作成	X, Y, Z 値のアスキー点列ファイルとして得ることができる「自動工具径・長測定システム」での工具測定データから「SolidWorks」の回転フィーチャとして工具形状を自動的に作成、表示する機能
	ユーザ定義	上記の「点列の表示」と「回転工具作成」コマンドをユーザが使えるようにするかどうか (メニューに表示するかどうか) を選択するためのコマンド
加工 定義	3次元加工定義	「SolidWorks」の部品として表現されたワーク形状に対して、MCX (マシニングセンター) 加工用に加工範囲、加工原点、使用する機械等を定義する機能
	走査線加工	工具形状とワーク形状を 3 次元図形として指定し、「干渉線投影法」により、設定した条件で走査線仕上げ加工用の NC データ用点列データを算出する機能
	等高線加工	工具形状とワーク形状を 3 次元図形として指定し、「干渉線投影法」により、設定した条件で等高線仕上げ加工用の NC データ用点列データを算出する機能

以下に、操作手順に従って、各コマンドの内容を示す。

(1)特殊 MC 工具定義

(1-1)点列の表示

点列の表示コマンドは、「自動工具径・長測定システム」で測定した回転工具の外形を現す測定点群データなど、アスキー形式で表された3次元の点群ファイルを読み込み、「SolidWorks」に点図形として表示する機能で、測定データ等の確認用に以下の操作手順に従って使用する。

メインメニューの「CAM-EX」をマウス左ボタンでクリックすることにより、CAM機能全体のメニューが表示される。(図-1)

「特殊MC工具定義」コマンドをマウス左ボタンでクリックすることで、そのサブメニューが表示される。(図-2)

「点列の作成」コマンドをマウス左ボタンで選択することにより、点列ファイルを入力するためのダイアログが表示される。(図-3)

ダイアログ内の「参照」ボタンをマウス左ボタンでクリックすることにより、測定点列ファイル(アスキー形式)を選択するためのダイアログが表示される。(図-4)

点列ファイルを選択し、点列ファイル入力用ダイアログの「OK」ボタンをマウス左ボタンでクリックすることにより、工具の測定点列が作成される。(図-5)なお、このコマンドは、ワークの測定点列も表示することができる。(図-6)

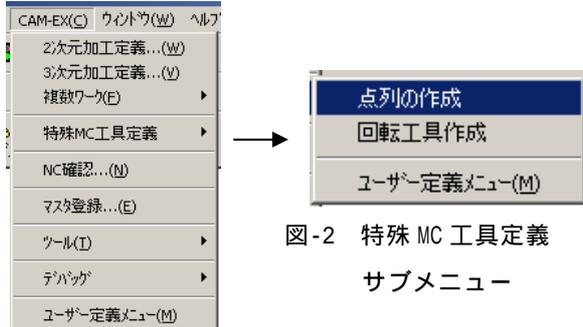


図-1 CAM機能全体のメニュー

図-2 特殊MC工具定義サブメニュー

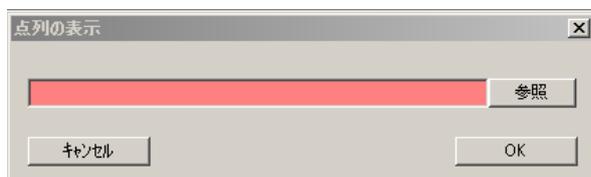


図-3 点列ファイル入力用ダイアログ

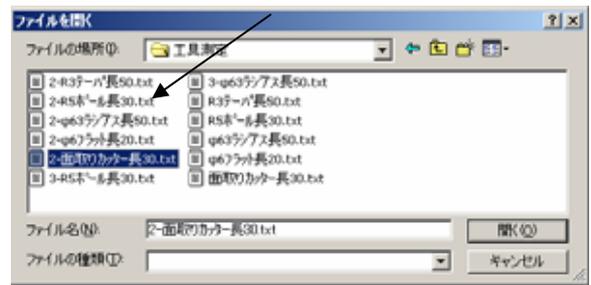


図-4 点列ファイル選択ダイアログ

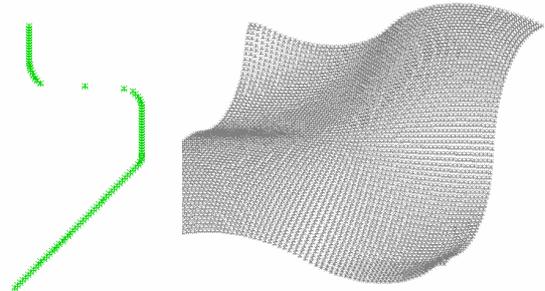


図-5 工具測定点列の表示例

図-6 ワーク測定点列の表示例

(1-2)回転工具作成

回転工具作成コマンドでは、(1-1)の ~ と同様の操作で、直接、回転工具形状を3次元形状として作成することができる。このコマンドでは、図-7に示すように、点列ファイル入力用ダイアログで、点列を直線補間をするかスプライン補間をするかが選択できるようになっている。図-8、9にそれぞれの補間方法で作成した回転工具の表示例を示す。

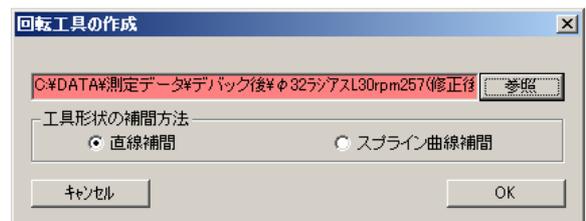


図-7 点列ファイル入力用ダイアログ

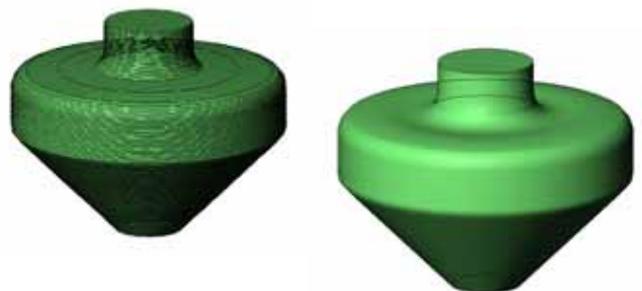


図-8 直線補間による工具表示例

図-9 スプライン補間による工具表示例

(2)加工定義

(2-1)ワークの設定（3次元加工定義）

3次元加工定義コマンドは、「立体設計連動CAM機能」の標準的な2次元加工を行う場合の設定方法と同様な方法で、「磨耗CAM機能」を使って3次元加工を行う場合、加工の対象であるワークに付随する様々な設定を行う機能を持っている。その内容を操作手順に従って、以下に示す。

CAM機能全体のメニューの「3次元加工定義」コマンドをマウス左ボタンでクリックすることにより、図-10に示すワーク定義ダイアログが表示される。

このダイアログは、加工領域の設定と工作機械を設定するページからなっている。

ワーク形状がすでに作成されている場合は、図-10に示すように自動的にワーク外形最大値が入力され、ワーク全体が加工領域になる。

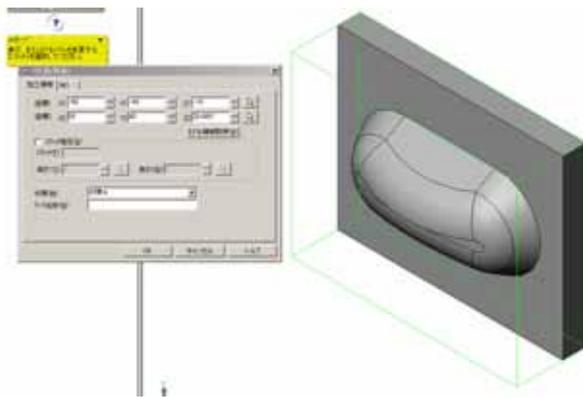


図-10 ワーク定義ダイアログと加工領域の初期設定

スケッチ指定をチェックし、加工範囲を示すスケッチと高さを指定することにより、加工範囲を任意の範囲に変更することが可能である。

加工領域ページでは、その他に、材質とワークの名称を指定することができる。

MCページでは、図-11に示すように使用する工作機械に関する設定とワーク基準点の設定を行う。基準点の設定では、加工原点を座標値で入力するか、

 ボタンの使用により、ワーク形状の任意の点をマウスで選択指示することが可能である。また、座標の向きは、方向指示ボタンで変更することができる。

更に、「SolidWorks」で座標系を作成している場合は、座標系フィーチャを選択することで、その座標系をワーク基準点にすることもできる。

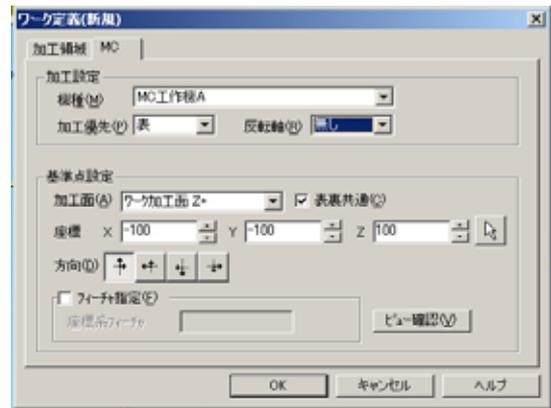


図-11 MC ページ（工作機械とワーク基準の設定）

(2-2)加工方法の設定（走査線加工および等高線加工）

(2-1)でワーク定義を行い、ダイアログの「OK」ボタンをクリックすることにより、「SolidWorks」内にCAMマネージャが追加される。

このマネージャは、2次元加工、3次元加工共通のマネージャであり、様々なCAM機能の設定ができる。図-12に「SolidWorks」のマネージャビューに追加されたCAMマネージャの表示例を示す。以下に走査線加工を例にして、NCデータを作成するまでの作業手順に従って、その内容を示す。



図-12 CAM マネージャ表示例



図-13 加工方法の選択

図-13に示すように、CAMマネージャツリーの「3次元加工マネージャ」部をマウス右ボタンでクリックすることにより、加工の種類が表示されるので、この中の「走査線加工」をマウス左ボタンで選択すると図-14に示す走査線加工の加工方法の設定ダイアログが表示される。

このダイアログの中の追加ボタンをマウス左ボタンでクリックすることにより、走査線加工を行う場合の、加工方法の詳細を設定するダイアログが表示される。このダイアログは、工具の設定と加工方法の詳細を設定するページからなっている。

同様に加工方法の設定ダイアログにおいて、編集、削除ボタンをマウス左ボタンでクリックすることにより、加工の設定情報を編集および削除することができる。



図-14 加工方法の設定ダイアログ

(2-3)パス計算

加工設定ダイアログの OK ボタンをマウス左ボタンでクリックすることにより、図-15 に示すパス計算ダイアログが表示され、パス計算の内容が登録される。

このダイアログは、別スレッドになっており、「SolidWorks」とは分離した形で、ボタンをマウス左ボタンでクリックすることでパス計算を行うことができる。この構成により、パス計算中に、「SolidWorks」を使用することが可能である。

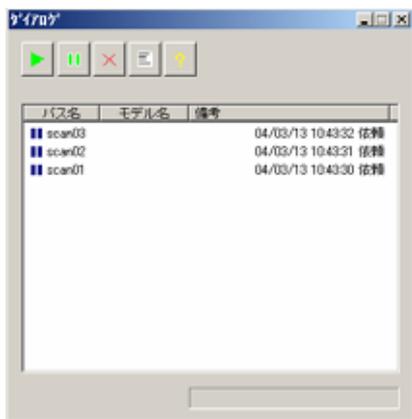


図-15 パス計算ダイアログ

3-2 「自動工具径・工具長測定装置」の改良

「自動工具径・工具長測定装置」の改良では、市販化を目指し、システム構成の見直しを行った。

その結果、ノートパソコンを利用した TYPE-A とデスクトップパソコンを利用し、レーザマイクロメータのコントロール部をパソコンに内蔵した TYPE-B の 2 種類を整備した。

その、ハードウェアを図-16 に示す。

また、ソフトウェアの改良では、工具長を測定するための工具下端点探査モードと工具径を指定 Z ピッチ毎に連続的に測定する工具径測定モードと工具を静止状態で測定し、その後回転させて測定することにより、工具の振れ量を測定する振れ測定モードの 3 モードで使用できるようにした。その GUI を図-17 に示す。



図-16 ハードウェア



図-17 「自動工具径・工具長測定装置」の GUI

また、工具径の測定モードでは内部的に測定精度を 2 段階に切り替え、2 度測定することによって、小径 (0.3mm) から大径 (120mm) の工具まで精度良く測定できるようにした。現在は、マイクロメータとの比較検証の限界である 0.02mm 程度の測定精度を確保している。

3-3 「自由工具形状 CAM 機能」の改良

「干渉線投影法」は、2 次元の範囲の中では、「干渉点投影法」と通常の (正) オフセット法を用いることができることも一つの特徴になっている。

例えば、図-18 に同じ 2 次元的な形状の配置を変えてスクエアエンドミルを使用して、走査線加工を行う場合と等高線加工を行う場合の工具中心軌跡線を示す。

工具中心軌跡線は、走査線加工の場合、アンダーカット部分(窪み部分)に工具が入り込んではいけない。「干渉点投影法」には、このアンダーカット部の処理をロジック内部で行うことができる。しかし、等高線加工の場合、単に走査線加工の場合のロジックの適応方向を ZX 平面から XY 平面に変えただけでは、適切な工具中心軌跡線を得ることができない。等高線加工の場合は、アンダーカット部分に回り込む必要がある。

等高線加工の場合で、回転工具を使用した場合、2次元の範囲では、単に円のオフセットとしてロジックを組むことができるので、干渉点投影法を改良して、等高線加工用のものを作るよりも、処理時間等から、通常のオフセット法を用いた方が有利である。

そこで、等高線加工用に通常の 2 次元オフセット法のロジックを追加開発した。

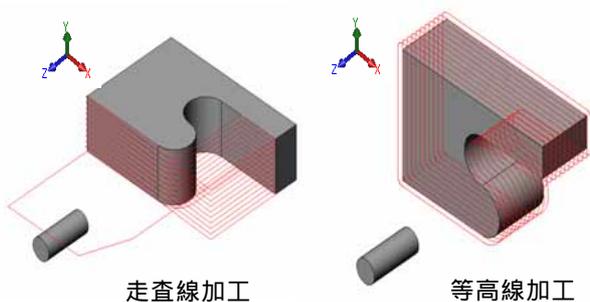


図-18 走査線加工と等高線加工のパスの違い

2次元のオフセットに通常の(正)オフセット法を用いた場合、単に形状外形を工具半径分だけ外側オフセットするだけでは、正しい工具中心軌跡は求められない。図-19の改良前に示すように、形状によって、自己ループの干渉や、他のループとの干渉が生じる場合がある。そこで、これらの問題にも対応できるように

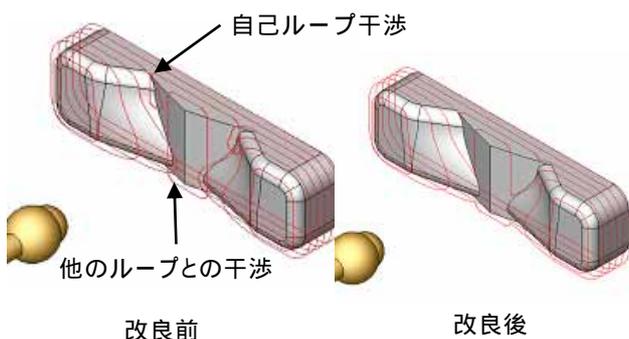


図-19 通常の 2 次元オフセット法の干渉問題の解決

プログラムの開発を行った。

図-20 に同じ本機能を使って作成した走査線仕上げ加工と等高線仕上げ加工用 NC データの表示例を示す。

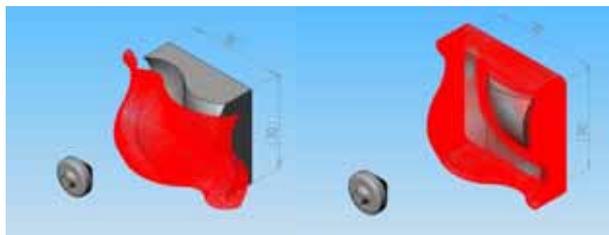


図-20 走査線、等高線加工データ表示例

4 まとめ

本年度は、マンマシンインターフェースとして GUI (Graphical User Interface) を中心に開発を行ったが、「IT 活用金型製造支援システム」全体としての完成度を上げるために「自由工具形状 CAM 機能」の改良と「自動工具径・工具長測定システム」の改良も行った。

これらの開発により、従来の CAD///CAM ではできなかった、工作機械上で測定された工具の測定データをもとに、工具形状を立体図形として CAD//内に表示し、その形状で加工物を削るための NC データを作り出す「磨耗工具 CAM 機能」を実現することができた。

また、工具を工作機械上で測定する「自動工具径・工具長測定システム」は、工具径や工具長を測定するだけでなく、工具の回転振れも測定でき、DNC 装置としての役割もはたすことができるコンパクトなシステムにまとめることができ、当初は予定をしていなかったが、これだけで単独システムとして利用できるようにすることができた。

これらの開発には、福岡県とコンピュータエンジニアリング株式会社の共同特許である「干渉線投影法」とよぶ工具経路計算方法(特許第 3010002 号)を使用した。また、開発段階で、「工具の自動測定方法および装置」(特願 2002-229587 号)と「任意工具形状に対応した 3 次元 CAD/CAM システム」(特願 2002-132951 号)の 2 件の特許出願をすることができ、それらの有効性を実証することにもなった。本開発で当初の構想を実現することができたが、ソフトウェアとして、機能強化、改良が必要な点がある。今後、それらの改良を実施し、できるだけ早く市販化を実現するとともに、本開発の成果を踏まえた、機能強化、拡張を継続していく予定である。

機械部品用高機能表面処理に関する研究

南守*1

Studies of High Functional Surface Treatment for Mechanical Parts

Mamoru Minami

反応性スパッタリング法を用いて、チタン化合物膜を円柱状の機械部品上に形成させるため、スパッタリング装置の改造を行った。改造した装置を用いて各種試験片に成膜処理を行い、膜特性に及ぼす成膜条件の影響を調査した。その結果、成膜条件と皮膜特性との関係に変化は認められなかったこと、成膜条件を制御することにより平滑な表面で耐摩耗性に優れた皮膜の開発が可能であることが確認できた。

1 はじめに

多くの機械部品には、機能性の発現や耐久性を高めるため、PVD法やCVD法による表面保護膜(皮膜)が施されている。これらの手法を用いて作製される皮膜の中でも、機器の耐久性、耐食性の向上を図る目的からTiN膜やTiC膜、CrN膜などの硬質皮膜が広く用いられている¹⁾。しかし、近年、各種機器、装置の高性能化、高機能化が進展するにつれ、耐摩耗性、耐食性に優れた皮膜の開発が求められている。

これらの要求に応える皮膜材料として、良好な密着性を有し、硬度、耐摩耗性、耐食性に優れたTi-B-N膜に期待が集まっている^{2)~5)}。機械電子研究所では、反応性スパッタリング装置を用いて平板形状の超硬合金上へTi-B-N膜の作製を試み、優れた特性を有する皮膜の形成が可能であることを明らかにしている⁶⁾。

一般的に、機械部品製造業においては、金型用部品を始めとして各種複雑形状の金属部品が多用されている。そのため、耐摩耗性、耐久性等に優れた膜の実用化を目指すのであれば、当然立体形状を有する機械部品上に均一に成膜できる条件、ノウハウ等を確立しておく必要がある。しかし、当所のスパッタリング装置は、平板形状の試料に対しては均一に成膜処理できるものの、立体形状の試料に対しては均一に成膜処理できないという欠点を有している。

本研究では、立体形状の機械部品、特に比較的単純な形状である円柱状機械部品に成膜処理できるようにするため、まず、スパッタリング装置基板回転機構部の改造を行い、続いて成膜条件と皮膜特性との関係を明確にした後、Ti-B-N膜の実用化に向けた基礎技術を

確立、蓄積しようとするものである。

2 研究,実験方法

2-1 皮膜作製方法

皮膜作製には直流、高周波電源を有するマグネトロンスパッタリング装置(ユーテック, YE1825-3)を用いた。概略図を図-1に示す。ターゲットには直径102mmのTiB₂(純度99%)及びTi(純度99.99%)を用いた。スパッタリングガスにはアルゴン(純度99.999%)と窒素(純度99.999%)の混合ガスを用いた。

基板には、鏡面研磨仕上げした円柱(SKD61, 10×9mm), WC-Co合金(35.5×8×5mm), Siウエハ(100)を用いた。これらの基板をアセトン中で超音波洗浄した後、回転式基板ホルダーに取り付け、真空ポンプにより装置内を 4.0×10^{-4} Pa以下の圧力になるまで排気した。所定の圧力に到達後、膜形成に先立ち基板の前処理として、アルゴンによる基板のイオンボンバードをRF電力50Wで5分間行った。続いて、種々の条件にて成膜処理を行った。

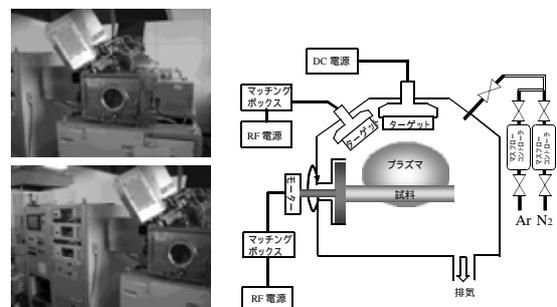


図-1 反応性スパッタリング装置

*1 機械電子研究所

2-2 膜の特性評価

作製した皮膜の膜厚は、接触式表面粗さ計（テラーホブソン, Talysurf）を用い、成膜前に基板の一部をマスキングしておき、成膜後のマスキングしている部分としていない部分との段差から求めた。

結晶構造の解析は、X線回折装置（理学電機, RINT-2500V）を用いた。入射X線にはCuK 特性X線（40kV, 200mA）を用い、入射角は 1° とした。膜表面の観察には走査型電子顕微鏡（SEM）（日立製作所, S-4500）及び光学顕微鏡（オリンパス光学工業, BX60）を用いた。

膜の密着性は、圧痕試験を行うことにより評価した。圧痕試験はRockwell硬度計を用い、試料表面から基板に達するまでダイヤモンド圧子（Cスケール）を押し込み、圧痕周辺部に発生する皮膜の損傷状態を光学顕微鏡により観察した。

摩耗特性は既報と同様に⁷⁾往復摺動型の摩耗試験機を用いて評価した。圧子は直径6.35mmのSUJ2合金球とし、室温無潤滑、垂直荷重30N、摺動幅18mm、摺動速度36mm/s、摺動距離36mの条件で試験を行った。皮膜摩耗量は、摩耗部分を表面粗さ計で測定し、初期の表面からの摩耗段差最大値を測定することにより評価した。

3 結果と考察

3-1 成膜条件と皮膜特性との関係に及ぼす装置改造の影響

一般的に、真空装置を用いて形成される皮膜は装置依存性が高く、成膜条件の微妙な変化により得られる膜の特性が異なるという問題がある。そのため、基板回転機構改造工事により、成膜条件と皮膜特性との関係が工事前と比べて変化している可能性がある。よって、まず成膜条件と皮膜特性との関係が装置改造によりどのような影響を受けたかについて、既に基礎データを有するTiN膜を各種基板上に成膜処理することにより調査した。

TiN膜の特性に最も影響を与える成膜因子の1つである窒素ガス流量を変化させ、表-1に示ような成膜条件で成膜処理を行った。SEMによる皮膜表面の観察を行った結果、図-2に示すように窒素ガス流量の増加につれて結晶粒径は小さくなる傾向にあることが分かった。

表 - 1 成膜条件

基板回転速度(回転/min)	12
使用ターゲット	Ti(4N)
Arガス流量 (cm ³ /min)	30
N ₂ ガス流量 (cm ³ /min)	2,4,6,8,10
圧力 (Pa)	0.3 ~ 0.4
ターゲット - 基板間距離 (mm)	185
基板RF電力 (W)	50
ターゲット電力 (W)	500
膜厚 (μm)	0.5 ~ 1.0

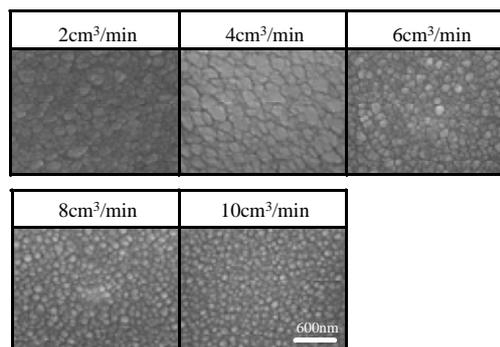


図 - 2 窒素ガス流量を変化させて作製したTiN膜表面のSEM像

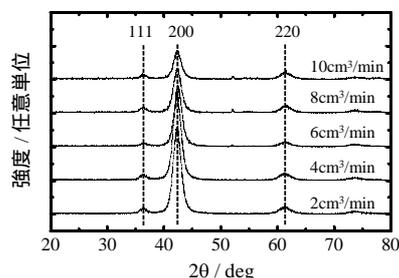


図 - 3 窒素ガス流量を変化させて作製したTiN膜のX線回折結果

X線回折結果を図-3に示す。いずれの試料においても200回折線が強く得られており、{100}面優先配向していることが分かる。また、窒素ガス流量が増加するに従って、200回折線ピーク強度は低下し、ブロードな波形を呈することが示されている。一般に、薄膜の結晶配向性やモルフォロジーはスパッタ中の雰囲気ガス圧、基板温度⁸⁾あるいは成長膜表面でのガス吸着インヒビション⁹⁾に影響されると考えられている。本研究でも、王らが考察した吸着インヒビション⁹⁾の観点から薄膜の結晶配向性に及ぼす窒素ガス流量の影響について説明できると思われる。すなわち、窒素ガス流量が低い場合、窒素分子は十分に電離状態となり、その結果基板表面でのイオンボンバードが激しくな

り、成長膜表面での吸着インヒビター（例えば窒素分子、酸素分子）が少なくなる。このため、表面エネルギーの大きな{111}面が表面エネルギーの小さな{100}面よりも成長速度が速くなり、表面における{100}面の面積占有率が増え、TiN膜は{100}面優先配向したものと考えられる。一方、窒素ガス流量が高い場合、成長膜表面に十分活性化されていない反応ガス（窒素ガス）等の吸着インヒビターが多くなる。その結果、吸着インヒビターが表面エネルギーの大きな{111}面に優先吸着され、{111}面の成長速度が遅くなり、逆に表面エネルギーの小さな{100}面の成長速度が相対的に速くなる。よって、表面における{111}面の面積占有率が増えたため、TiN膜の200回折線のピーク強度は低下したものと考えられる。窒素ガス流量の増加による結晶粒径の低下に関しては、おそらく吸着物の増加による結晶核成長速度の低下、核密度の増加によるものではないかと推察される。

TiN膜の特性に及ぼす窒素ガス流量の影響について検討した結果、窒素ガス流量はTiN膜のモルフォロジー、結晶配向性に多大な影響を及ぼすことが判明した。この結果は装置改造前に行った実験結果とほぼ同様であることから、窒素ガス流量と皮膜特性との関係は、装置改造の影響をあまり受けてはいないことが分かった。同様に、他の成膜因子を変化させて皮膜特性の調査を行った場合も、装置改造による成膜条件と皮膜特性との関係に変化はあまりみられなかった。これらのことから、基板回転機構改造工事は、成膜条件と皮膜特性との関係を変化させるほどの影響を与えていないものと推察される。

3-2 中間膜によるTi-B-N膜の密着性改善効果

H14年度の研究から、Ti-B-N膜は成膜条件を制御することにより、高硬度等の優れた特性を有すること⁶⁾、基材との密着性のみが不十分であることが分かっている。そこで、膜の実用化を考えるのであれば、基材との十分な密着性を確保する必要がある。密着性の改善策としては種々の方法が考えられるが、一般的には中間膜の採用が有効である。本研究では、Ti-B-N膜の密着性改善を目的としてTiN膜を中間膜に採用し、密着性評価試験を通してその効果を検討した。今回作製した皮膜は、Ti-B-N単層膜及びTiNアンダーコートした上にTi-B-N膜を積層した2層膜（Ti-B-N/TiN）の2種類とした。今回は基板材料にWC-Co合金を用いた。成

膜条件を表-2に示す。

形成される皮膜の表面状態は、下地材料の表面状態の影響を受けることが一般的に知られている。そこで、Ti-B-N単層膜、Ti-B-N/TiN多層膜の表面性状のSEM観察を行った。得られた結果を図-4に示す。Ti-B-N単層膜と比べTi-B-N/TiN多層膜は若干粗い表面ではあるものの、どちらの試料においても皮膜は極めて平滑な表面を有し、緻密な構造をしていることが分かった。よって、多層膜上のTi-B-N膜は、下層TiN膜の影響をほとんど受けていないものと考えられる。

図-5にロックウェル硬さ試験機によって得られた圧痕部の光学顕微鏡観察結果を示す。Ti-B-N単層材の場合、圧痕周辺部に広範囲の膜の剥離が観察されている。それに対して、Ti-B-N/TiN多層材では膜の剥離領域が狭くなっており、密着性が改善されることが示されている。この結果から、中間膜としてのTiN膜の利用は、Ti-B-N膜の密着性改善には有効であると考えられる。密着力改善の理由に関しては、現段階では特定できていないが、おそらく界面の付着エネルギーや内部応力が関係しているものと推察される。なお、この件に関しては今後の検討を要する課題である。

Ti-B-N単層材及びTi-B-N/TiN多層材の摩耗試験を行った。得られた結果を図-6に示す。Ti-B-N単層材の場合、摩耗試験により皮膜が完全に剥離したため、膜厚

表 - 2 成膜条件

TiN膜成膜条件		Ti-B-N膜成膜条件	
基板回転速度(回転/min)	回転なし	基板回転速度(回転/min)	回転なし
使用ターゲット	Ti(4N)	使用ターゲット	TiB ₂ (2N)
Arガス流量(cm ³ /min)	30	Arガス流量(cm ³ /min)	30
N ₂ ガス流量(cm ³ /min)	4	N ₂ ガス流量(cm ³ /min)	2
圧力(Pa)	0.3	圧力(Pa)	0.3
ターゲット・基板間距離(mm)	185	ターゲット・基板間距離(mm)	185
基板RF電力(W)	50	基板RF電力(W)	0
ターゲット電力(W)	500	ターゲット電力(W)	500,900
膜厚(μm)	0.3~0.5	膜厚(μm)	0.3~0.6

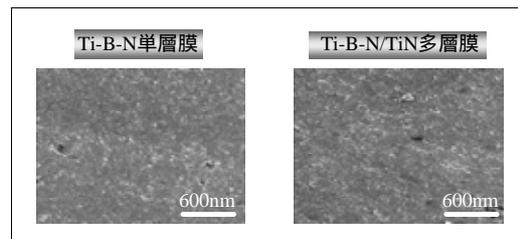


図 - 4 Ti-B-N単層膜及びTi-B-N/TiN多層膜表面のSEM像

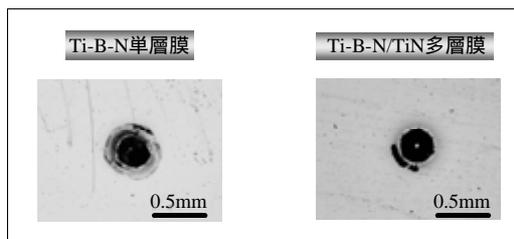


図 - 5 ロックウェル硬さ試験による圧痕周辺部の光学顕微鏡観察結果

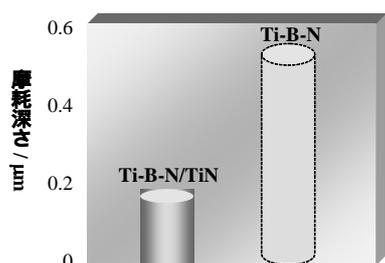


図 - 6 Ti-B-N単層材及びTi-B-N/TiN多層材の摩耗試験結果

相当量の摩耗が発生したものとする。一方，Ti-B-N/TiN多層材の場合，試験終了まで皮膜が基材から剥離することなく密着していた。多層材の膜摩耗深さは $0.2\mu\text{m}$ を示し，単層材の場合よりも優れていることが確認できた。これは，TiN膜を中間膜に採用することで基材との密着性が改善し，その結果としてTi-B-N膜本来の性質を発揮できたためによるものではないかと推察される。

これらのことから，TiN膜を中間膜に採用したTi-B-N/TiN多層材は，Ti-B-N単層材と比べて密着性が改善され，その結果として耐摩耗性が向上したものと考えられる。

以上の結果から，成膜条件を制御することにより耐摩耗性に優れる皮膜の作製が可能であることが確認できた。

4 まとめ

基板回転機構部を改造したスパッタリング装置を用いてチタン化合物膜を各種基板上に成膜し，皮膜特性に及ぼす成膜条件の影響を調査した結果，次のような結論を得た。

(1)成膜条件と皮膜特性との関係は，基板回転機構改造工事の影響を受けておらず，得られる皮膜は改造工

事前と同様な特性を示すことが分かった。

(2)TiN膜を中間膜に採用したTi-B-N/TiN多層材は，Ti-B-N単層材と比べて密着性，耐摩耗性に優れることが判明した。

終わりに，本実験を遂行するにあたり，久留米工業大学大学院教授の蓮山寛機氏と産業技術総合研究所の秋山守人氏に有益な助言を頂いたことに対し，ここに感謝の意を表す。

5 参考文献

- 1)池永 勝：特殊鋼，Vol.47，No.3，P.6(1998)
- 2)Jianli HE, Yuichi Setsuhara, Ipei Shimizu and Shoji Miyake：Trans.JWRI，Vol.29，No.1，P.9 (2000)
- 3)J.F.Pierson, F.Bertran, J.P.Bauer and J.Jolly：Surf.Coat.Technol，Vol.142-144，P.906(2001)
- 4)C.Rehholz, A.Leyland, P.Larour, C.Charitidis, S.Logotheidis and A.Matthews：Surf.Coat.Technol,Vol.116-119，P.648(1999)
- 5)T.P.Mollart, J.Haupt, R.Gilmore and W.Gissler：Surf.Coat. Technol，Vol.86-87，P.231(1996)
- 6)南 守：福岡県工業技術センター平成14年度研究報告，第13号，P.112(2003)
- 7)南 守：福岡県工業技術センター平成13年度研究報告，第12号，P.55(2002)
- 8)日本学術振興会編：薄膜ハンドブック，P.179，オーム社(1983)
- 9)王 東冬, 村田 英昭, 沖 猛雄：表面技術，Vol.41，No.4，P.382(1990)

高分解能型ICP-MSによる鉄鋼中微量イオウ分析法の開発

古賀弘毅*¹

Development of Analytical Method using HR-ICP-MS of Trace Sulfur in Iron and Steel

Hiroki Koga

高分解能型誘導結合プラズマ質量分析装置 (HR-ICP-MS) を用いて、鉄鋼中イオウを $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ オーダーで高感度に分析する手法を検討した。鉄鋼試料を酸分解してイオウを硫酸イオンに変換した後、これを活性アルミナカラムで分離濃縮し、HR-ICP-MSで ^{32}S を測定した。この方法によりイオウ含有量 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ オーダーの鉄鋼認証物質を分析した結果、認証値と良好に一致した。また、空試験値の3倍(3)から算出した本分析方法の定量下限は $S=80\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ オーダーの分析に有効であることがわかった。

1 はじめに

近年、金属材料の特性が、含まれる微量不純物元素の存在によって大きく影響を受けることが明らかとなってきた。鉄鋼材料の分野においてもクリーンステール化が進み、不純物成分を $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ オーダーで管理しているものも珍しくない。こうした中で、鉄鋼材料中のイオウは熱間脆性を引き起こす元素として快削鋼などの一部の材料を除いて、一般に低い含有量に管理されている。特にステンレス鋼や耐熱合金などでは、その含有量が $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ オーダーに達しており、今後さらに低減されることが考えられる。

鉄鋼中イオウ分析は、一般に燃焼赤外線吸収法¹⁾が用いられている。この分析法は迅速性に優れる長所を持つが、感度が不十分なため $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ レベル以下の微量イオウ分析には適用困難である。また、JISでは硫化水素気化分離メチレンブルー吸光光度法²⁾も採用されているが、この方法も $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ レベル以下の濃度範囲では感度が不十分であり、また、操作が煩雑であることから一般的ではない。

本研究では、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ レベルのイオウ分析法の確立を目的として、鉄鋼試料を酸分解してイオウを硫酸イオンに変換後、これを活性アルミナカラムで分離濃縮し、少量の希アンモニア溶液で溶離した後、HR-ICP-MSで ^{32}S を測定する新規なイオウ分析方法について検討を行った。

2 実験方法

2-1 試薬

鉄標準溶液は東邦亜鉛製電解鉄マイロンHPを10g秤量し、塩酸50ml、硝酸50ml及び純水50mlの混酸で溶解し、過塩素酸200mlを加えて白煙を生ずるまで加熱蒸発させた後、全容250mlとした。さらにこれを活性アルミナカラムに通じて脱イオウ処理したものを使用した。イオウ標準液 ($10000\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) は硫酸カリウム(関東化学製 特級)を純水に溶解して調製し、必要に応じて適宜希釈して用いた。塩酸、硝酸及び過塩素酸は精密分析用試薬(関東化学製)、アンモニア水は有害金属測定用試薬(関東化学製)、活性アルミナは中性品(150mesh以下; Aldrich Chemical社製)を用いた。また、鉄鋼標準試料には(社)日本鉄鋼連盟の鉄鋼認証標準物質JSS003-4(高純度鉄)、JSS244-6(イオウ定量専用鋼)、及び米国NISTの鉄鋼認証標準物質2168(高純度鉄)を用いた。

2-2 装置

HR-ICP-MSには、Thermo Electron社製のFinnigan ELEMENT2型を用いた。測定時における装置条件を表-1に示す。通常、四重極型ICP-MSでは ^{32}S のマスペクトルは $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ の影響を受けて分析不能であるが、HR-ICP-MSでは図-1に示すとおり、質量分解能を4000に高めることで両者のマスペクトルを完全に分離することが可能である。

なお、クロマト分離操作で使用する送液ポンプにはWATOSON-MALLOW社製のチューピングポンプWM-205S型を用いた。

* 1 機械電子研究所

表-1 装置条件

Instrument	Finnigan ELEMENT2 (Thermo Electron)
Resolution	4000
RF Power / W	1318(Hot)
Cool Gas / L·min ⁻¹	16.90
Auxiliary Gas / L·min ⁻¹	0.89
Sample Gas / L·min ⁻¹	0.903
High Vacuum / mbar	1.65×10 ⁻⁷

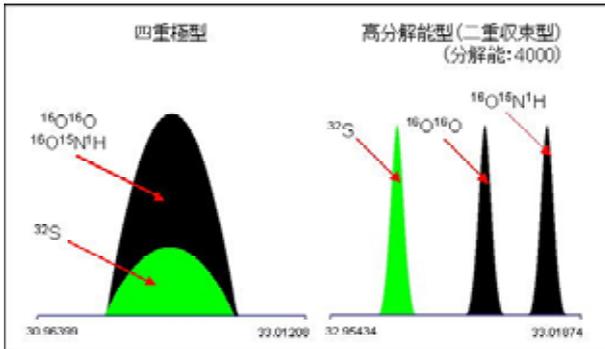


図-1 質量分析の手法の違いによる³²Sと妨害スペクトルの分離状況（二重収束型では分解能：4000）

2-3 実験操作

一般にICP-MSの分析では、様々な理由から試料溶液の塩濃度を低く抑えることが求められる。このためICP-MSを用いた材料分析では、試料溶液を大幅に希釈するか、もしくは目的成分をマトリックスから分離抽出することが必要となる。しかし、微量成分の分析では希釈操作は感度低下の観点から避けるべきであり、むしろ目的成分の分離抽出操作による濃縮が有効と考え

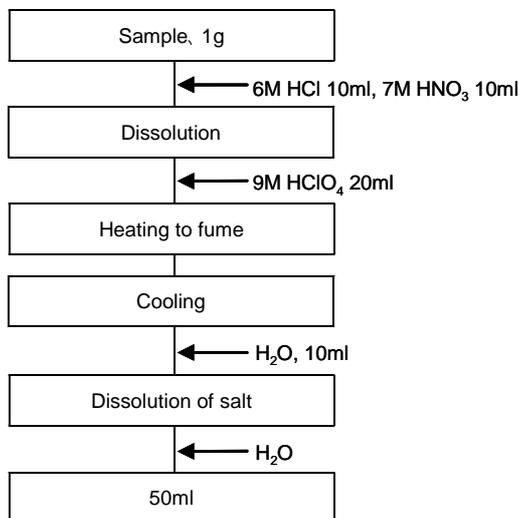


図-2 試料分解操作

られる。

本研究では活性アルミナミニカラムを用いたイオウ成分の分離濃縮を利用した分析法を中心に検討した。

クロマト分離操作の諸条件を求める実験には、所定のイオウ濃度となるようにイオウ標準液を添加した模擬試料溶液を用いた。模擬試料溶液にはマトリックスとして鉄を含むものと含まないものを全容50mlで作製した。鉄を含むものについては鉄として1g添加し、かつ3.6mol・l⁻¹の過塩素酸溶液となるように調製した。

鉄鋼試料の分解操作を図-2に示す。JIS法³⁾の酸分解法を参考に、塩酸及び硝酸による酸分解の後、過塩素酸白煙処理によりイオウ成分を硫酸イオンに変換した。分解液は純水で希釈し、最終的に3.6mol・l⁻¹の過塩素酸溶液として全容50mlとした。

活性アルミナによるクロマト分離操作の概要を図-3に示す。活性アルミナは適当な酸処理によりH型にすることで硫酸イオンを吸着し、希アンモニア水で溶離することが知られている^{3)・5)}。今回は内径2mmのポリプロピレン管に0.1mlの活性アルミナを充填しミニカラムを作製した。概要を図-4に示す。

クロマト分離操作を簡便にするためにミニカラムを送液ポンプに接続し、流速2.5ml・min⁻¹で通液した。システムの概要を図-5に示す。クロマト分離後は0.75mol・l⁻¹のNH₄OH 15mlで硫酸イオンを溶離した。これを全容50mlに調製し試料溶液とした。検量線用標準溶液はイオウ標準液を適当に希釈して作製した。これらの溶液はいずれもNH₄OHとして0.25mol・l⁻¹、かつHNO₃として1.2 mol・l⁻¹となるように調製した。

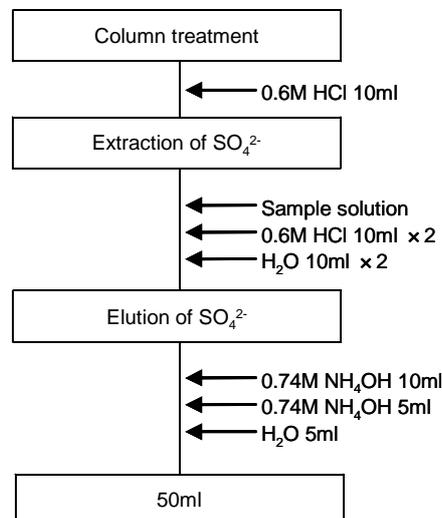


図-3 活性アルミナカラムを用いたSO₄²⁻の抽出分離操作

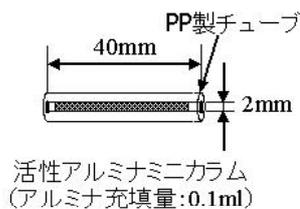


図-4 活性アルミナミニカラム

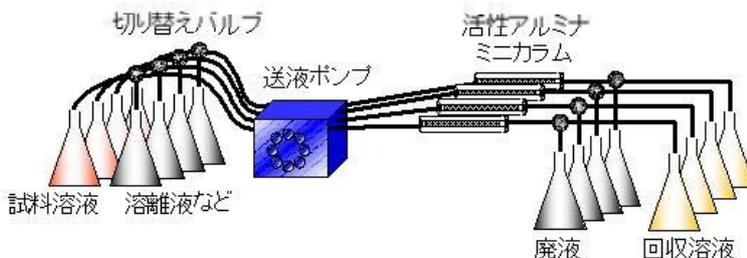


図-5 SO₄²⁻の抽出分離システムの概略図

3 結果と考察

3-1 検量線の作成

イオウ濃度を0～500ng・ml⁻¹に調整した標準溶液をHR-ICP-MSにより分析し作成した検量線を図-6に示す。イオウ濃度と測定強度の関係に良好な直線性が得られたことからHR-ICP-MSを用いた質量分析法により溶液中のイオウが定量できることがわかった。

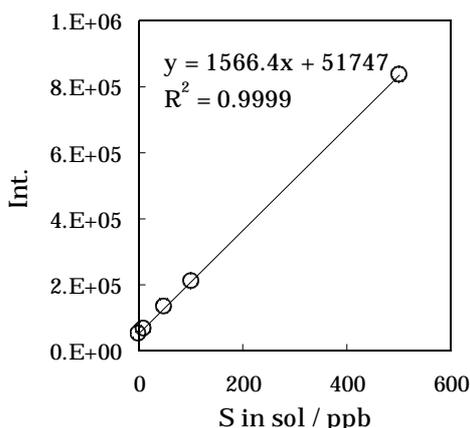


図-6 標準溶液により作成した検量線

模擬試料溶液を抽出分離操作した後、その回収液中のイオウを分析した際の設定濃度と測定強度の関係を図-7に示す。ここで得られた検量線の傾きとy切片が図-6で示した検量線のものとはほぼ等しいことから、鉄マトリックスの有無にかかわらず本法により定量的に硫酸イオンが分離抽出でき、しかも抽出分離行程におけるコンタミネーションがほとんどないことがわかった。

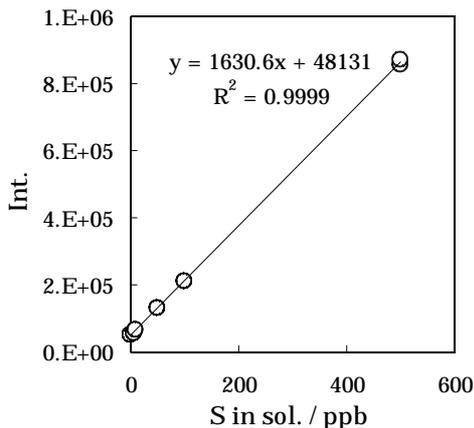


図-7 模擬試料溶液の抽出分離操作後回収液中のイオウを分析した時のイオウ設定濃度と測定強度の関係

3-2 活性アルミナミニカラムによるSO₄²⁻の抽出分離

溶液中のイオウ濃度として5～500 ng・ml⁻¹に調製した模擬試料溶液を作製し、活性アルミナミニカラムによる硫酸イオンの抽出分離の定量性について検討した。模擬試料溶液をクロマト操作したものについて定量し回収率を求めた結果を表-2に示す。全ての濃度で100%程度の回収率を得ることができた。

表-2 SO₄²⁻の抽出分離操作による回収率

S / ng・ml ⁻¹	Found / ng・ml ⁻¹	Recovery / %
10	9.4	94.0
50	48.8	97.6
100	101.7	101.7
500	518.3	103.7

3-3 実試料の分析

本法を実際の鉄鋼試料に適用した。分析試料には(社)日本鉄鋼連盟及び米国NISTの鉄鋼認証標準物質を用いた。分析結果を表-3に示す。いずれの試料においても分析値は認証値と良好に一致した。

表-3 鉄鋼試料の分析結果

Sample	Certified Value g・g ⁻¹	Analytical Value g・g ⁻¹
JSS003-4	1.5	2.6±0.14
JSS244-6	20	20.2±0.49
NIST2168	10	10.6±0.77

3-4 定量下限の算出

試料の酸分解操作および抽出分離操作の前処理操作全体を含んだ本分析手法の空試験値を求めた。結果を表-4に示す。空試験値の標準偏差の3倍(3 σ)を定量下限として算出すると溶液濃度で $S=3.2\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ となった。これは鉄鋼試料1gに換算すると $S=80\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ に相当する。

表-4 本分析法全体の空試験値

n	Found / $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$
1	5.5
2	2.8
3	4.0
4	2.1
5	4.4
6	5.3
Ave.	4.0
	1.05
3	3.2

4 まとめ

活性アルミナを分離抽出剤に用いたHR-ICP-MSによる鉄鋼中微量イオウの分析について検討した。硫酸イオンに変換したイオウ成分は、鉄マトリックスの有無にかかわらず活性アルミナによりほぼ完全に抽出分離でき、希アンモニア溶液により定量的に回収できることが確認された。また、鉄鋼認証物質の分析結果から、本分析方法は鉄鋼試料の微量イオウ分析に極めて有効であることが明らかとなった。なお、空試験値の計算から本分析方法の定量下限は $S=80\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。さらに濃縮効率を高めることで感度の向上が期待できる。

現在、各種金属材料はイオウ含有量 $1000\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下のものが開発されはじめており、その評価方法として本分析方法は極めて有効であり、ニーズを十分に満足すると考えられる。

5 参考文献

- 1) JIS1215-1994(鉄及び鋼 - 硫黄定量方法), 付随書6
- 2) JIS1215-1994(鉄及び鋼 - 硫黄定量方法), 付随書7
- 3) JIS1215-1994(鉄及び鋼 - 硫黄定量方法), 付随書1
- 4) 柴田村治: 無機クロマトグラフ法とイオン交換分離, P.12, 共立出版(1965)

Zn-Al溶射皮膜の耐食性について

耐食性評価法について

古賀義人*1

Corrosion Resistance of Zn-Al Sprayed Coatings

Corrosion-Resistant Evaluation Methods

Yoshito Koga

Zn, Al及びZn-Al合金等を素材とする溶射は防錆・防食を目的として鉄鋼構造物に適用されている技術である。近年この技術の適用例が増加し、それにともない封孔剤や溶射条件と耐食性の相関についての調査・研究が必要となってきた。従来この分野の耐食性の評価には塩水噴霧試験が用いられてきたが、実環境とのギャップが大きいことからこれに代わる試験法の選定が求められている。本研究では、より実環境に近いと考えられる複合サイクル試験と従来から用いられている塩水噴霧試験を溶射試験片に実施し複合サイクル試験の特性の調査を行うとともに、無機系封孔剤の特性評価を試みたので報告する。

1 はじめに

防食溶射は耐食性皮膜として優れた特性を示し、多くの構造物で適用されている^{1),2),3)}。代表的な例として関門大橋があり、溶射施工後約30年を経過した現在も優れた耐食性を示している⁴⁾。

その一方、その優れた特性に比較して防蝕溶射の利用は十分には進んでいなかった。このため、溶射業界としても防食溶射の有用性をアピールしてきたが、その性能に見合うまでの普及には至っていなかった。

しかし近年、コスト削減の要求が厳しくなり、公共構造物においても維持コストまで含めたトータルコストを削減しようという動きが生じ、この結果、防食溶射は鉄製の橋梁等についての適用事例が増加している。

この様な状況の中、福岡北九州高速道路公社が福岡高速5号線の橋桁について、溶射による防食処理の施工を決定した⁴⁾。またこれ以外にも、各地で防食溶射についての引き合いが生じているが、その多くの案件で寿命に関する技術資料が求められている。

日本溶射工業会ではこの状況に対応するために、防食委員会を設置し、防食溶射に関する調査・研究を実施してきており、その一環として機械電子研究所に対して調査研究が依頼された^{5),6)}。

本報告書では、この委託により実施した防食溶射皮

膜の複合サイクル試験の結果を報告する。

2 研究,実験方法

2-1 試験片作製

溶射試験片は次の手順に従って溶射工業会が作製したものを使用した。溶射装置はフレーム溶射装置(メテコ製12Eガン)を用い、溶射材料はZn-15 mass%Al合金ワイヤー(直径3.2 mm)を用いた。試験片形状はJIS H8502の規定に準拠し150×70×3.2 mmとし、溶射皮膜は軟鋼板上に約50~470 μmの厚さに形成した。また一部試験片にはアルキルシリケート系の封孔剤を塗布し、封孔処理を行った。

作製した試験片の皮膜厚さ、封孔剤等の条件を表-1に示す。試験片1~3は溶射皮膜の厚さによる変化を確認するために、試験片5は封孔処理の効果を確認するために試験に供した。試験片4は塩水噴霧試験を行い、試験片3と比較することで複合サイクル試験と塩水噴霧試験の腐食の促進性の差異を調べるために試験に供した。

膜厚の実測値は、封孔まで終了した段階の試料を電磁膜厚計で5点測定し平均した値である。また、溶射皮膜が実際の環境で使用される場合、事故等の理由により皮膜に傷が形成されることがあり、このような状況では、傷のない場合と著しく異なる挙動を示す可能性がある。本研究では、溶射皮膜に傷が生じた場合の皮膜特性についての知見を得るために、皮膜の表面が

*1 機械電子研究所

表-1 試験片の種類

試験片番号	溶射種類	実測膜厚(5点平均)(μm)	封孔剤及びその量など	備考
1	Zn-15 mass%Al	470	なし	
2	Zn-15 mass%Al	179	なし	
3	Zn-15 mass%Al	37	なし	
4	Zn-15 mass%Al	57	なし	塩水噴霧
5	Zn-15 mass%Al	132	セラテクトGSシール 200 g/m ² (アルキルシリケート系封孔剤))	

表-2 複合サイクル試験条件

	時間(h)	温度()	相対湿度(%rh)
塩水噴霧	2	35	
熱風乾燥	4	60	20~30
湿潤	2	50	95以上

ら基材軟鋼板に達するクロスカットを試験片に入れたのち試験を実施した。

2-2 試験装置

試験装置には塩乾湿複合サイクル試験機及び塩水噴霧試験機(スガ試験機製)を用いた。表-2に複合サイクル試験の条件を示す。試験条件はJIS Z8502「めっきの耐食性試験方法」の「中性塩水噴霧サイクル試験方法」に準拠した。なお、塩水の濃度は50 g/lとした。腐食の状況は試験片を適当な時間ごとに装置から取り出し、写真撮影及び重量測定を行って確認した。

3 結果と考察

3-1 試験片の外観変化

図-1に複合サイクル試験及び塩水噴霧試験に供した試験片の写真を示す。

試験片1~3は無封孔の溶射皮膜の試験片である。もっとも皮膜が厚い試験片1では3000時間において皮膜の剥離が生じ、4500時間では赤錆が発生した。試験片2では1500時間で、もっとも膜厚が薄い試験片3では500時間で赤錆が発生した。

防食溶射の耐食性は膜厚に比例する²⁾と言われており、試験片1, 2, 3の結果も赤錆の発生までの時間と膜厚はほぼ比例関係にある。また、実環境での使用例においての剥離の形態が試験片2での剥離に類似している³⁾。従って、この試験結果は溶射皮膜を複合サイクル試験に供した場合、実環境での耐食試験に近い結果を示すことを示唆している。JIS H8502の解説の「実環境に極めて近似した試験結果が得られる」⁷⁾を裏付けていると思われる。

試験片4は塩水噴霧試験に供した試験片である。この試験片は赤錆の発生までに6000時間以上かかった。複合サイクル試験の場合と比較し7倍程度の時間を要したことから、複合サイクル試験で防食溶射皮膜を評価する際の腐食促進性は、塩水噴霧試験よりも格段に優れていることがわかった。なおこの点に関しては、現在も継続して試験を実施している。

試験片5は3000時間で若干赤錆が発生したが、その面積は小さい。無封孔の試験片2の場合1500時間から赤錆が発生しており、封孔することにより赤錆の発生までの時間が倍となった。試験片2と5の皮膜の厚さを勘案しても、封孔処理により大きく耐食性は改善しているものと思われる。

適切な無機系封孔剤を用いることで、Zn-15 mass%Al溶射皮膜は耐食性が向上することを明らかとなった。

1 Zn-15%Al 無封孔 470 μ m						
初期状態	500 h	1500 h	2000 h	3000 h	4500 h	6130 h

2 Zn-15%Al 無封孔 179 μ m					
初期状態	500 h	1500 h	2000 h	3000 h	4500 h

3 Zn-15%Al 無封孔 37 μ m					
初期状態	500 h	1500 h	2000 h	3000 h	4500 h

4 Zn-15%Al 無封孔 57 μ m (塩水噴霧)							
初期状態	500 h	1500 h	2000 h	3000 h	4500 h	6600 h	8000 h

5 Zn-15%Al 132 μ m +セラテクト GS シール 200g/m ²					
初期状態	500 h	1500 h	2000 h	3000 h	4500 h

図-1 試験片の表面状態

4 まとめ

Zn-15 mass%Al溶射皮膜の試験片に対し、複合サイクル試験及び塩水噴霧試験を実施し、以下の結果を得た。

- (1)Zn-15 mass%Al溶射皮膜を複合サイクル試験に供した場合、実環境に近似した試験結果が得られる。
- (2)複合サイクル試験の促進性は塩水噴霧試験の7倍程度であった。
- (3)適切な無機系封孔剤を選択することにより耐食性が向上する。

5 参考文献

- 1)日本溶射協会編：「溶射便覧」, p.1015, 日刊工業新聞社(1964)
- 2)溶射工業会：「溶射, 防錆, 防食資料」(1995)
- 3)日本防錆技術協会編：「防錆溶射技術に関する調査報告書」, p.99(2002)
- 4)山田謙一：「溶射技術」, vol.21, no.4, p.36(2002)
- 5)辻野文三：「溶射」, vol.32, no.3, p.157(1995)
- 6)辻野文三：「溶射技術」, vol.16, no.1, p.30(1996)
- 7)日本工業標準調査会：「めっきの耐食性試験方法」, JIS H8502(1999), 解7

前処理剤を用いた無電解めっき法の開発

御幡弘明*1 田中知樹*2

Development of the Electroless Plating Method Using Pretreatment Solvents

Hiroaki Obata, Tomoki Tanaka

イオン交換樹脂粉碎微粉を顔料とする無電解めっき用前処理剤及びそれを用いた新規なめっき方法を開発した。本めっき方法では、基材樹脂のエッチング処理や高価なパラジウム塩を用いた触媒化前処理を必要とせず、密着性に優れためっき被膜を形成することができる。

1 はじめに

近年、電気・電子及び電波等を利用した数多くの電気・電子機器が普及しており、それらの機器から発生する電磁波により人体や他の医療機器などに重大な影響を及ぼすことが問題となっている。そのため、電気・電子機器メーカーや医療機関などでは、この対策として電磁波シールド材を使用して電磁波の影響を防止する対策を行っている。

従来、プラスチックに代表される非導電性素材から成るハウジング（筐体）に電磁波シールド特性をもたらす方法としては、ニッケルあるいは銅微粉などを分散した導電性塗料の塗布処理、無電解めっき処理、亜鉛溶射処理、真空蒸着処理、金属箔貼り付け処理などが提案され実用化されている。これらの方法のうち、生産性、コスト、形状対応性、導電性の観点から無電解めっき処理方法が採用される場合が多い。無電解めっき処理方法では、非導電性基材から成るハウジングのプラスチック筐体表面に銅およびニッケルめっき処理を行い、パソコンや携帯電話などからの電磁波の漏洩を防止している。

無電解めっき法は外部電源を用いず、化学薬品による還元力を利用してめっき液中の金属イオンを被めっき体上へ還元析出させる成膜プロセスであり、プラスチック、セラミックスなどの非導電性素材表面にめっきできる方法として種々の分野で利用されている。通常、プラスチックなどの非導電性基材から成る基材の表面に無電解めっき処理を行う際には、めっき被膜と非導電性基材との密着性を向上させるためにエッチング処理が必要となる。エッチング処理には、物理的処

理や液体フォーミング処理と化学的な強酸化剤を用いる方法が用いられているが、めっき被膜の外観や密着性ならびに被めっき体の形状の影響を受けにくい化学的エッチング法が好まれる傾向にある。例えばめっき用プラスチック素材として多用されているABS樹脂の場合、有害なクロム酸と硫酸の混合溶液が使用され、また耐薬品性に優れた樹脂ではこのような方法では容易にエッチングされないため有機溶剤等を用いた膨潤処理等も行われ、プラスチック基材に合わせたエッチング処理条件を確立しなければならない。また、無電解めっき反応前処理として、触媒化工程が必要であり、通常は高活性なパラジウム塩を用いるためめっき処理コストも高くなるという問題点を有している¹⁾。

そこで、本研究では、陽イオン交換樹脂粉碎微粉を顔料とする無電解めっき用前処理剤を調合し、基材に塗布、硬化することにより下地塗り層を形成し、有害なクロム酸などによるエッチング処理やパラジウム塩を用いた触媒化前処理を必要としない新規な無電解めっき法を開発したので報告する。なお、ここで使用するイオン交換樹脂粉碎微粉は県内で排出される産業廃棄物である。

2 実験方法

2-1 前処理剤の作製および塗装処理

冷却ジャケット付ステンレスベセルに、ノルマルブタノールに溶解して20重量%の濃度に調整したアクリル樹脂（三菱レイヨン製：ダイヤナールBR-100）200gを入れて攪拌しながら、2-ブトキシエタノール30g、陽イオン交換樹脂微粉（平均サイズ5 μ m）60g、湿潤分散剤（ビッケミー・ジャパン製：Disperbyk-180）20g、沈降防止剤（ビッケミー・ジャパン製：BYK-41

*1 機械電子研究所

*2 室町ケミカル(株)

0) 10gを加えた後、5分間予備攪拌を行った。攪拌後に上記混合液にガラスビーズ400gを加えて、冷却を行いながら1000rpmで15分間塗料の分散を行った。分散後ガラスビーズを除去し、無電解めっき用前処理剤とした。

塗装処理には、上記のめっき用前処理剤20gをラッカーシンナー30gで希釈した溶液をABSポリカーボネートアロイ樹脂片(100mm×50mm×3mm, 帝人化学製: LN-1250G)にスプレー塗装して、60℃, 1時間乾燥させ、めっき用テスト基板(以後塗装基板と呼ぶ)とした。

2-2 めっき前処理および無電解銅めっき

塗装基板を40℃の硫酸銅5水和物2.5g/100ml水溶液中に15分間浸漬し、塗装基板表面にイオン交換反応により銅イオンを吸着させた。水洗後、40℃の水素化ホウ素ナトリウム0.757g/200ml水溶液(NaOHによりpH14に調整)中に5分間浸漬し、吸着銅イオンの化学還元処理を行った。さらに、水洗後、無電解銅めっき液(MK-400, 室町ケミカル製)中に投入し、30℃で45分間めっき処理を行い、銅めっき処理基板を作製した。

2-3 無電解ニッケルめっき

銅めっき処理基板を塩化パラジウム系アクチベーター水溶液(ICPアクセラ, 奥野製薬製)中に、40℃で3分間浸漬した後、水洗し、無電解ニッケルめっき液(TSP-48, 奥野製薬製)中に投入し、40℃, 15分間のニッケルめっき処理を行った。引き続き水洗後、60℃, 1時間の乾燥処理を行い、銅/ニッケルめっき処理基板を作製した。

2-4 めっき皮膜の評価

各種処理後の基板表面の観察を走査型電子顕微鏡で行った。

銅/ニッケルめっき被膜の表面抵抗値は、4端子4針法(三菱化学製Loresta MP MCP-T350)により測定を行った。

銅/ニッケルめっき被膜と基材との密着性はASTM D3359の碁盤目テープ試験に評価した。

銅及びニッケルめっき被膜の膜厚は重量法により算出した。

3 結果と考察

3-1 めっき被膜の表面観察結果

塗装基板表面、銅/ニッケルめっき処理基板表面の電子顕微鏡写真を図-1に示す。陽イオン交換樹脂微

粉が塗装基板表面に緻密に分散していることが分かる。引き続き銅/ニッケルめっき処理により、基板表面にポーラスなめっき被膜が形成されていることが観察できる。

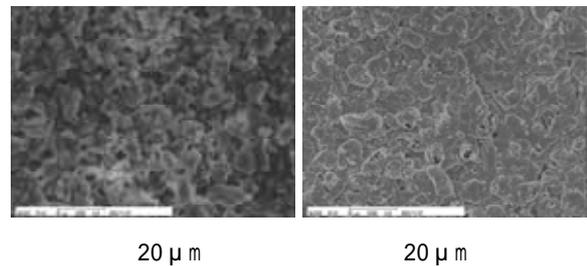


図-1 塗装基板表面(左)と銅/ニッケルめっき被膜表面(右)の電子顕微鏡写真

3-2 めっき被膜の膜厚、表面抵抗値および密着性

銅めっき及びニッケルめっき前後の重量変化から、銅めっき膜厚は約1.5μm、ニッケルめっき膜厚は約0.2μmであった。

銅/ニッケルめっき被膜の表面抵抗値は約0.007Ωで良導電性を示し、電磁波シールド材として利用できると考えられる。

銅/ニッケルめっき被膜の密着性を碁盤目テープ試験により評価した結果、剥離箇所は観察されず、密着性は良好であった。

4 まとめ

本開発の無電解めっき用前処理剤及びそれを用いためっき方法は、簡便な手段により密着性に優れた銅及びニッケルに代表される金属の無電解めっきを可能にし、各種電気・電子機器に電磁波シールド特性を付与する技術として、産業の多くの分野で利用されうるものである。

5 参考文献

- 1) 御幡弘明: 福岡県工業技術センター研究報告, 第13号, p.120(2003)

誘電体薄膜の形成と機能性に関する研究

高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO₃ゲルへの超音波照射の効果

有村雅司*¹ 牧野晃久*¹ 山下洋子*² 藤吉国孝*² 桑原誠*³

Study on Preparation and Functional Estimations of Dielectric Thin Films.

Effect of Sonication on BaTiO₃ Gels Prepared by Sol-gel Method Using High Concentration of Precursor.

Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Yoko Yamashita, Kunitaka Fujiyoshi, Makoto Kuwabara

高濃度のバリウム、チタンアルコキシド溶液を出発原料として用いる高濃度ゾルゲル法は、結晶化したBaTiO₃のナノ粒子を室温で調製することができる優れたナノ粒子合成技術である。しかし、残留有機物やOH基が存在するために、非加熱ではBaTiO₃本来の誘電特性が得られていない。近年、超音波エネルギーをセラミックスの合成プロセスに応用した研究が行われており、ゾルゲル法において超音波を用いた場合、ゲル化が著しく促進され、また残留有機物等が減少することが知られている。本研究では、BaTiO₃ナノ粒子の更なる結晶性の向上を目的として、高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO₃ゲルへ超音波照射を行い、その有効性について検討を行った。その結果、超音波照射を行うことでゲルの結晶化が著しく促進され、また、BaTiO₃ナノ粒子のサイズが均一化することが判明した。

1 はじめに

携帯電話を始めとする電子機器では、小型化、機能集積化の更なる要求が高まっており、この要求に応えるため電子機器に使用される積層セラミックコンデンサは、一層の小型化、高容量化が必要とされている。現在、積層セラミックコンデンサの誘電体層1層の厚みは、1μmまで薄くなっているが、今後はサブミクロンオーダーとなることが予想されており、ナノオーダーの原料粉末の調製方法、サブミクロンオーダーの誘電体層形成技術の確立が急務とされている。これらのことから、誘電体層の主原料であるチタン酸バリウム (BaTiO₃) に関しては、ナノ粒子調製方法や薄膜形成技術等、様々な方面から精力的に研究がなされている^{1), 2)}。

高濃度ゾルゲル法は、従来のゾルゲル法より高濃度のバリウムとチタンのアルコキシド溶液を出発原料として用いることで、結晶化したBaTiO₃ナノ粒子を室温で調製できる方法である。著者らはこれまで同法によって得た結晶性ナノ粒子を用いてBaTiO₃薄膜の作製を行っているが³⁾、結晶性ナノ粒子には残留有機物やOH基が含まれているために低温熱処理では十分な誘電特性が得られないという欠点があった⁴⁾。一方、近年、超音波エネルギーを化学反応に応用したソノケミスト

リーの研究が行われている。ここでは合成段階において超音波を照射することで化学反応が著しく促進される、あるいは通常では起こらない反応が誘起される効果があること、また一般的なゾルゲル法において超音波を用いた場合、ゲル化が著しく促進され、残留有機物等が減少することが知られている^{5), 6), 7)}。

そこで本研究では、BaTiO₃ナノ粒子の結晶性の向上を目的として、高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO₃ゲルへ超音波照射を行い、その有効性について検討を行った。

2 実験方法

2-1 アモルファスBaTiO₃ゲルの調製

図-1にアモルファスBaTiO₃ゲルの調製のフローチャートを示す。まず、等モルのバリウムジエトキシド(高純度化学研究所製)とチタンテトライソプロポキシド(高純度化学研究所製)を、乾燥室素雰囲気中においてメタノールと2-メトキシエタノールの混合溶媒へ溶解させて、1.0mol/Lの前駆体溶液を調製した。前駆体溶液を-30℃まで冷却した後、攪拌しながら水/メタノール混合溶媒(体積比1:1)を滴下し加水分解を行った。水/メタノール混合溶液の滴下量は、水の添加量が前駆体溶液中のTiに対して16倍モルとなるようにした。加水分解終了後、30℃まで加熱することでアモルファスBaTiO₃ゲルを得た。

*1 機械電子研究所

*2 化学繊維研究所

*3 東京大学

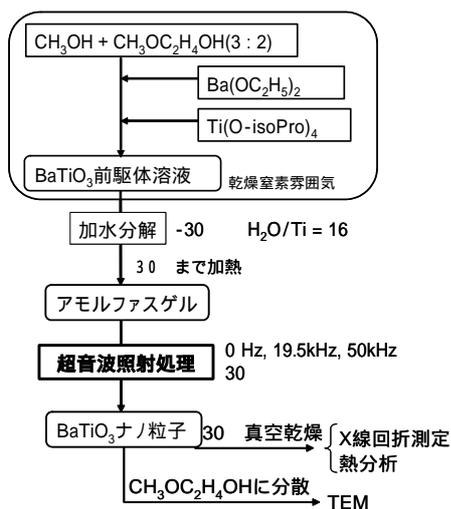


図-1 超音波照射によるナノ粒子調製プロセス

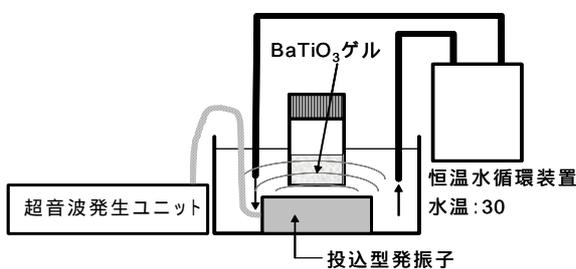


図-2 超音波照射の概略図

2-2 アモルファスBaTiO₃ゲルへの超音波照射

図-2 に超音波照射の概略図を示す。超音波発生装置には、投入型の発振子を有する超音波発生器（カイジョー製，TA - 4021）を使用した。

アモルファスBaTiO₃ゲルが入った密閉容器を投入型発振子が設置された水槽中に配置し，水槽中の水を介して間接的に超音波照射を行った。超音波発振周波数は 19.5，50kHz，及び比較のための超音波照射を行わない 0Hzとした。超音波照射時の水槽の温度は，30一定となるように恒温水循環装置によって調整した。

2-3 試料評価

所定時間の超音波照射を行ったゲルの一部を，真空中 30 で約 24 時間乾燥させた後，結晶性の評価及び熱分析を行った。結晶性の評価は X 線回折測定装置（XRD，理学電機製，RINT2500V），熱分析は示差熱重量同時測定装置（TG - DTA，セイコー電子工業製，TG - DTA320）を用いて行った。

BaTiO₃ナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM，フィリップス製，TECNAI - 20）による観察は，超音波照射を行ったゲルの一部を 2 - メトキシエタノール中に分散させたものについて行った。

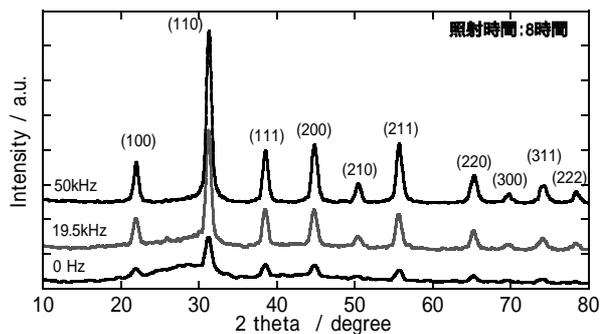


図-3 超音波照射を行ったゲルの XRD パターン

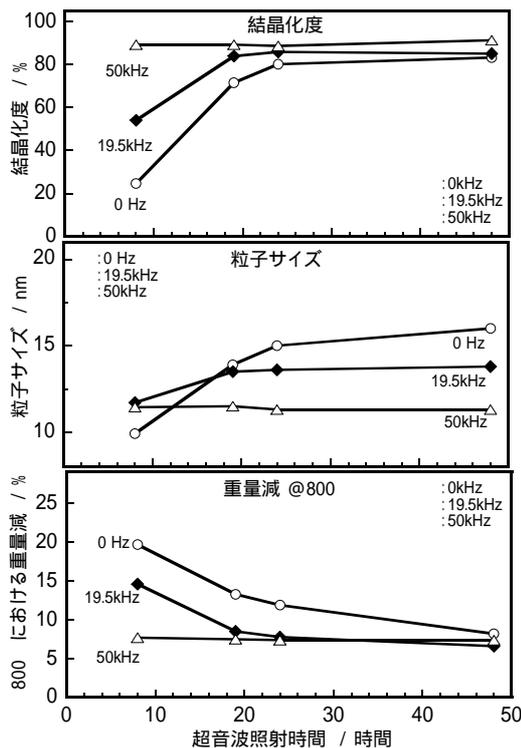


図-4 超音波照射による結晶化度（上段），粒子サイズ（中段）及び熱重量減（下段）の経時変化

3 結果と考察

3-1 結晶性への超音波照射効果

図-3 に超音波照射を 8 時間行ったゲルの XRD パターンを示す。超音波発振周波数が増加すると共に，BaTiO₃ の回折ピーク強度が増加していることから，超音波照射を行うことで結晶化が促進していると考えられる。そこで，XRD パターンから結晶化度の算出を行い⁸⁾，超音波照射時間に対してプロットを行った（図-4（上段））。ゲルの結晶化度は，超音波の周波数に関係なく 80% 以上に到達するが，その時間は周波数によって異なっていた。結晶化度 80% 以上に到達する時間は，0Hz（照射なし）では約 24 時間，19.5kHz では約 20 時間を要した。一方，50kHz の場合，8 時間で既に 80% 以上の結晶化度

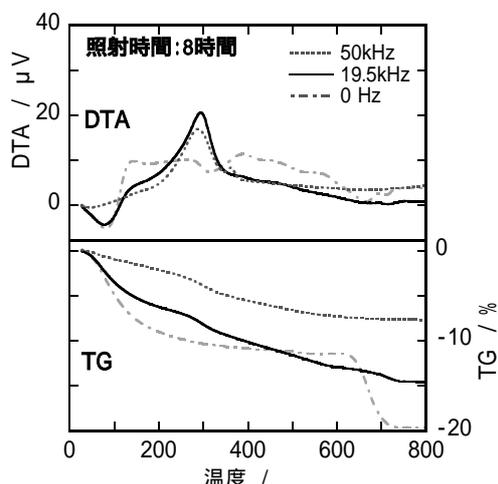


図-5 超音波照射を行ったゲルの熱分析結果
上段：温度差 (DTA), 下段：重量減 (TG)

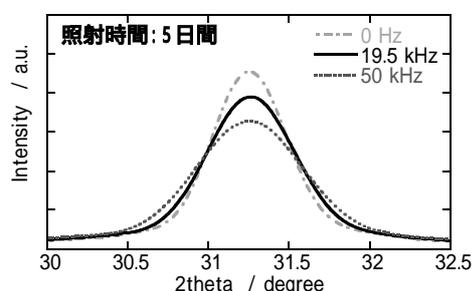


図-6 超音波照射を行ったゲルの(110)XRD ピーク

に到達している。これらのことから、超音波照射を行うことでゲルの結晶化が促進され、また、周波数が高いほど短時間で結晶化が行えることが判明した。

図-5に超音波照射を8時間行ったゲルの熱分析結果を示す。周波数 0Hz照射の場合、結晶化が不十分であるために、 β 50 付近に中間体の分解と考えられる吸熱を伴う重量減が確認できる⁹⁾。一方、19.5、50kHz照射では結晶化度が高いことから、なだかな重量減となっている。800 における重量減は、周波数が高いほど減少していることから、残留有機物等の未反応成分は周波数の増加に伴って減少すると考えられる。図-4(下段)に超音波照射を行ったゲルの 800 における重量減の経時変化を示す。重量減の経時変化は、結晶化度の経時変化と同様に、長時間の照射を行うことで超音波の周波数に関係なく 10%以下となるが、10%以下に到達する時間は周波数が高いほど短くなっていた。このことより、照射する超音波の周波数が高いほど短時間で残留有機物の除去が行えることが判明した。

3-2 粒子サイズへの超音波照射効果

図-6 に 5 日間超音波照射を行い十分に結晶化した BaTiO₃ゲルの(110)X線回折ピークを示すが、超音波の

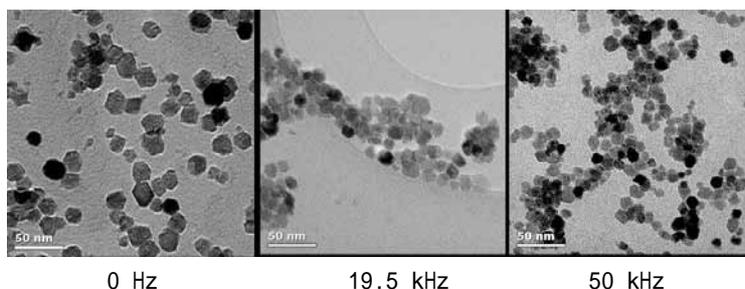


図-7 ナノ粒子の TEM 像 (超音波照射時間：5 日間)

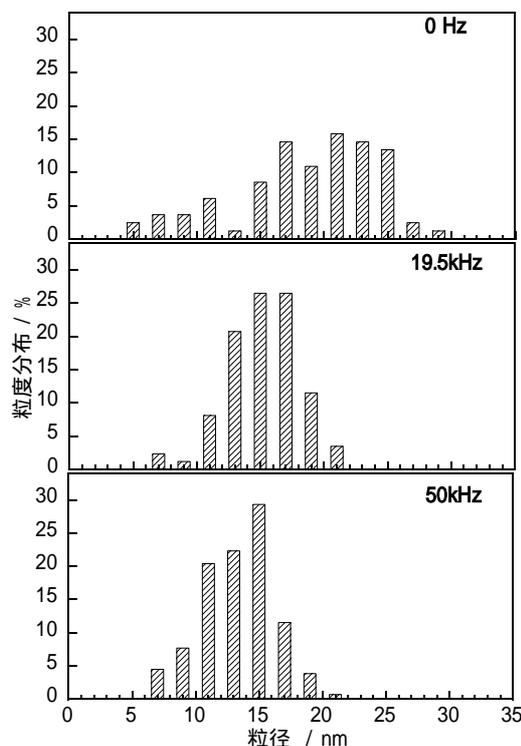


図-8 超音波照射によって調製したナノ粒子の粒度分布
上段：0 Hz, 中段：19.5kHz, 下段：50kHz

周波数によって明確な半値幅の違いが確認できる。ここで、(110) X線回折ピークの半値幅から Scherrer の式によって粒子サイズの算出を行い、超音波の照射時間に対してプロットを行った(図-4(中段))。この図から、結晶化が進行している段階(結晶化度 80%以下)では照射時間とともに粒子が成長し、結晶化度が 80%以上の十分に結晶化した段階では、粒子サイズは照射時間に依存せずほぼ一定となることが分かる。そのときの粒子サイズは周波数によって異なり、発振周波数が 0、19.5、50kHzと増加するにつれて粒子サイズは約 15、12.5、10nmと減少している。この傾向は図-7に示す TEM 写真からも確認できる。これらのことは、超音波の発振周波数を操作することで、結晶化したゲルの粒子サイズの制御が可能であることを示唆している。

3-3 ナノ粒子の粒度分布への超音波照射効果

TEM観察結果から求めたナノ粒子の粒度分布を図-8に示す。19.5, 50kHzの超音波を照射したゲルの粒度分布は, 0Hzの場合と比較して分布が狭くなり, また粒径のピーク値が微細側にシフトしている。表-1にTEM観察結果から求めたナノ粒子の平均粒径, 標準偏差及び変動係数を示す。変動係数とは, 標準偏差を平均粒径で除した値であり, 粒子サイズの均一性の指標となる値である。変動係数は, 0Hzでは0.30であったのに対して, 19.5, 50kHzでは約0.2に減少している。変動係数が小さいほどサイズの均一性が高いことを示すことから, 超音波照射を行うことで粒子サイズの均一性が向上していることが分かる。これらのことから, 超音波照射を行うことで, 粗大な粒子の成長が抑制されて, BaTiO₃ナノ粒子の均一性が向上すると考えられる。平均粒径は, X線回折測定の結果からScherrerの式によって算出した粒子サイズと比較して若干大きな値となっているが, サイズの周波数依存性はX線回折から求めた結果と同様の傾向を示している。

表-1 ナノ粒子の平均粒径, 標準偏差及び変動係数

周波数	0 Hz	19.5 kHz	50 kHz
平均粒径	19 nm	15 nm	13 nm
標準偏差 ()	5.7 nm	2.9 nm	2.9 nm
変動係数 (CV)	0.30	0.19	0.22

4 まとめ

本研究では, BaTiO₃ナノ粒子の結晶性の向上を目的として, 高濃度ゾルゲル法によって調製したBaTiO₃ゲルに超音波照射を行い, その有効性について検討を行った結果, 以下のことが明らかとなった。

- ・ゲルの結晶化は, 超音波照射を行うことで著しく促進され, 発振周波数の増加とともに結晶化の速度は増加する。
- ・超音波照射を行うことで, ナノ粒子のサイズの均一化が図られる。
- ・ナノ粒子の平均粒径は超音波の発振周波数が増加するにつれて減少していることから, 超音波の発振周波数を操作することで粒子サイズの制御が可能であると予想される。

5 参考文献

- 1) Y. Takeshita, K. Shiratsuyu, H. Takagi and Y. Sakade: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 5870 (1997)
- 2) 松田弘文, 水島哲郎, 桑原誠: J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 107, No. 3, p. 290 (1999)
- 3) 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司: セラミックス, Vol. 36, No. 6, pp. 415-416 (2001)
- 4) 藤吉国孝, 有村雅司, 牧野晃久, 山下洋子: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 13, p. 29 (2003)
- 5) S. Yamabi, H. Imai: J. Mater. Chem., Vol. 12, p. 3773 (2002)
- 6) H. Sekiguchi, Y. Saita: J. Chem. Engineering of Japan, Vol. 34, No. 8, p. 1045 (2001)
- 7) 榎本尚也, 執行康成, 上原雅人, 北条純一: 日本セラミックス協会年会秋期シンポジウム講演予稿集, Vol. 2002F, p. 265 (2002)
- 8) 有村雅司, 山下洋子, 藤吉国孝, 倉田奈津子, 桑原誠: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 12, p. 128 (2002)
- 9) H. Shimooka, S. Kohiki: J. Ceram. Soc. Japan, 106, p. 703 (1998)

IT技術を用いたロボット制御に関する研究

IT化の影響等を考慮した制御手法に関する研究

末廣利範^{*1} 西村圭一^{*1}

Study on Robot Control Applying Information Technology The Control Methods in Consideration of the effect of the Application

Toshinori Suehiro, Keiichi Nishimura

わが国のロボット産業は「ロボット王国」と称される産業用ロボット技術を基に、関連技術をさらに高度化させ、より幅広い分野へ応用展開し、21世紀のリーディング産業として成長することが期待されている。本研究では、高度化が進むIT技術を利用したロボット操作制御技術の開発において重要な通信や演算処理等による遅れや人間による操作介入が存在する場合の問題を取り上げ、その制御手法を提案し制御実験を行い、構成した制御系の有効性について検討を行った。

1 はじめに

近年、わが国は長引く景気低迷に加え、将来に向けて少子高齢化や環境保全等の解決が困難な社会問題を抱えるとともに、激化する国際競争の中で、競争力を持つ産業を育て、経済活力を回復することが強く望まれている。最近、その候補の一つとして、ロボット産業が注目されている。わが国は「ロボット王国」と称され、産業用ロボットの生産量と稼働台数は世界一である。また、ロボットは自動車同様、その要素技術は多岐に渡るため、関連産業の裾野が非常に広い。この基盤や特徴を活かし、警備や医療・福祉等をはじめとする産業用以外の幅広い分野へ応用展開することで大きな市場が創出され、将来における産業の牽引役として期待されている¹⁾。

一方、IT革命に端を発した近年における情報通信技術の急速な進歩に伴い、ロボットは同技術との融合が進みつつある²⁾。ロボット制御においてIT技術を応用する場合、デジタル演算処理や通信等が行われることから、信号及びその処理等は離散化されるため、厳密にはこれに応じた制御系設計を行う必要がある。しかしながら、従来研究開発の多くは、演算や通信の高速化を前提とした連続時間領域での制御系設計に留まっている³⁾ため、その実現は容易でない。

また最近、自律型ロボットの研究開発は、人間型ロボットを中心に盛んに行われているが、実用的な域に達するには、まだ解決すべき課題が山積している。

従って、現時点ではロボットの応用性向上を図るた

めに、人間によるロボット操作支援を活用する方策を検討することは重要である。計算機制御主体である現在のロボットに対し、必要に応じて人間の操作支援を付加した場合、すなわち計算機による自動制御と人間による手動制御を交互に選択しながらロボットを運転する際、この制御方式の切り替えがロボットの動作性能に過渡的に及ぼす影響を補償する必要があるが、その研究はいまだ少ない。

本研究では、IT技術を応用したロボット操作制御技術を開発することを目的に、制御を行う上で補償すべき重要な要因である演算・通信時間遅れ及び人間による操作介入を取り上げ、その制御手法を提案し制御実験を行い、構成した制御系の有効性について検討を行った。その結果、遅れについては、未知の場合でも、その上限値が既知であれば、出力応答の収束には時間を要するが、補償可能であることが明らかとなった。また操作介入に関しては、制御対象のモデル特性が変動し得る条件下で、一定の目標値に対しては途中で人間による手動操作が介入しても、計算機による自動制御と協調し概ね良好な追従性能が達成可能となった。

2 研究、実験方法

2-1 演算時間及び通信時間遅れを考慮したモデル及び制御系設計

ここでは、図-1に示す計算機の演算処理遅れ d_1 及び通信時間遅れ d_2 を含む系を取り上げる。これに基づき、ここで取り扱うロボットアーム数式モデルを次式に示す⁴⁾。

*1 機械電子研究所

$$A(z^{-1})y(k) = z^{-(d+1)}B(z^{-1})\{C_M u(k) + f\} \quad \dots (1)$$

ここで,

$$A(z^{-1}) = (1 - z^{-1})^2 \quad B(z^{-1}) = 1 + z^{-1}$$

$$y(k) = \theta(k) \quad y(k) \in R^{n \times 1}$$

$$C_M = 0.5T^2 M^{-1} \quad C_M \in R^{n \times n}$$

$$f = -0.5T^2 M^{-1}(H + V + G) \quad f \in R^{n \times 1}$$

とし, n は自由度, $\theta(t) \in R^{n \times 1}$ は関節変位ベクトル, $M \in R^{n \times n}$ は慣性行列, $H \in R^{n \times 1}$ は遠心力およびコリオリ力を表すベクトル, $V \in R^{n \times n}$ は粘性摩擦行列, $G \in R^{n \times 1}$ は重力ベクトル, m_p は手先負荷の質量, $u(k) \in R^{n \times 1}$ は制御入力であるモータへの入力電圧, d はむだ時間(遅れ)であり, d_1 と d_2 の総和を表す。ただし, M は正則であり, T はサンプリング周期, k はサンプリング時点を表す。また, M , H , V および G の変化は, サンプリング周期間において一定とする。

つぎに, (1)式に対する制御系を設計する。ここでは, 設計手順の表現を簡潔にするために, 各要素次式に帰着する。

$$u(k) = \sum_{j=0}^n \alpha_j y(k+1+\ell-j) + \sum_{j=2}^n \beta_j u(k+1-j) \dots (2)$$

むだ時間 ℓ が未知または変動する場合, その上限 L を既知とすると, (2)式は次式で表現できる。

$$u(k) = \sum_{j=-L}^n v_j y(k+1-j) + \sum_{j=2}^n \beta_j u(k+1-j)$$

$$v_j = \begin{cases} 0 & -\ell > j \geq -L \\ \alpha_{j+\ell} & n - \ell \geq j \geq -\ell \\ 0 & n \geq j > n - \ell \end{cases}$$

いま, 制御入力 $u(k)$ を

$$u(k) = \sum_{j=-L}^n f_j(k)x(k+1-j) + \sum_{j=2}^n g_j(k)u(k+1-j) + q(k)$$

で合成する。ここで, $x(k)$ は目標値, $q(k)$ は補助入力, $f_j(k)$ 及び $g_j(k)$ は可調整ゲインとし, 次式の制御アルゴリズムにより逐次修正を行う⁵⁾。

$$f_j(k+1) = f_j(k) - \rho \varepsilon(k) y(k+1-L-j) / W(k)' W(k)$$

$$g_j(k+1) = g_j(k) - \rho \varepsilon(k) u(k+1-L-j) / W(k)' W(k)$$

ただし,

$$0 < \rho < 2$$

$$\varepsilon(k) = - \sum_{j=-L}^n \{ f_j(k-L)e(k+1-L-j) + (f_j(k-L) - f_j(k)) \cdot$$

$$y(k+1-L-j) \} + \sum_{j=2}^n \{ g_j(k) - g_j(k-L) \} u(k+1-L-j) - q(k-L)$$

$$W(k) = [y(k+1), \dots, y(k+1-L-n), u(k-1-L), \dots, u(k+1-L-n)]'$$

$$e(k) = x(k) - y(k)$$

また, $q(k)$ は以下の補償要素を導入し, 次式によって与えられる。

$$q(k) = \frac{D(z)}{H(z)} e(k)$$

$$H(z) = 1 + h_1 z^{-1} + \dots + h_n z^{-n}$$

$$D(z) = d_0 + d_1 z^{-1} + \dots + d_{n+1} z^{-n+1}$$

ただし, $D(z)$, $H(z)$ は,

$$F(z)H(z) - D(z)z^{-\ell-1} = 0$$

$$F(z) = f_{-L}(k) + f_{-L+1}(k)z^{-1} + \dots + f_n(k)z^{-n-L}$$

が漸近安定多項式となるように決定する。

この時, 先の制御アルゴリズムより, $k \rightarrow \infty$ に対して $e(k) \rightarrow 0$ が保証される。

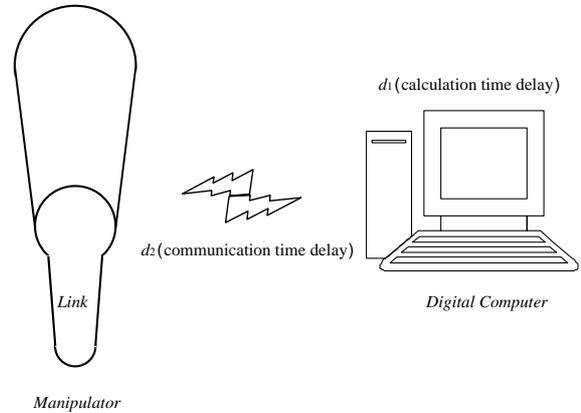


図-1 対象システム

2-2 人間及び計算機の操作介入について

2-2-1 実験装置

ここで用いる実験装置の構成を図-2に示す。制御対象は双腕型の7軸ソフトマニピュレータで, マニピュレータの各軸(6軸)に対し人間による操作指令を同時出力可能なジョイスティックが備わっており, パイラテラルマスタスレーブ制御方式の採用が可能である。また, シミュレータに基づくマニピュレータの自動制御も可能である。

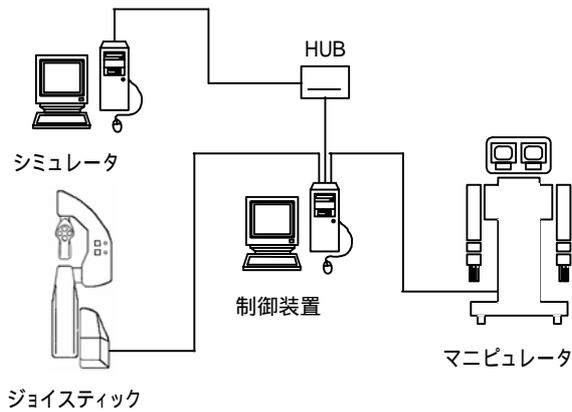


図-2 実験装置の構成

2-2-2 制御対象のモデル

ここで取り扱うシステムモデルを次式で表現する。

$$A(z^{-1})y(k) = z^{-d}B(z^{-1})u(k) + C(z^{-1})\xi(k) \quad \dots (3)$$

$$A(z^{-1}) = 1 + a_1z^{-1} + a_2z^{-2} + \dots + a_nz^{-n}$$

$$B(z^{-1}) = b_0 + b_1z^{-1} + b_2z^{-2} + \dots + b_mz^{-m}$$

$$C(z^{-1}) = 1 + c_1z^{-1} + c_2z^{-2} + \dots + c_lz^{-l}$$

ここで、 $u(k)$ 、 $y(k)$ 及び $\xi(k)$ はそれぞれ制御入力、システム出力およびガウス性白色雑音である。また、 d はむだ時間を表す。

2-2-3 制御系の設計

ここでは、前項のモデルに基づき一般化最小分散制御系を構成する。紙面の都合上詳細な構成法⁶⁾については省略するが、この手法では可調整ゲインから成る $\hat{\theta}(k)$ を導入し、これを以下の制御アルゴリズム⁷⁾に基づき逐次調整した後、制御入力 $u(k)$ を合成する。

$$\hat{\theta}(k) = \hat{\theta}(k-1) + \frac{\Gamma(k-1)\psi(k-1)}{1 + \psi'(k-1)\Gamma(k-1)\psi(k-1)} \varepsilon(k)$$

$$\Gamma(k) = \frac{1}{\lambda_1(k)} \left[\Gamma(k-1) - \frac{\lambda_2(k)\Gamma(k-1)\psi(k-1)\psi'(k-1)\Gamma(k-1)}{\lambda_1(k) + \lambda_2(k)\psi'(k-1)\Gamma(k-1)\psi(k-1)} \right]$$

$$\varepsilon(k) = \phi(k) - \hat{\theta}'(k-1)\psi(k-1)$$

$$\hat{\theta}(k) = [\hat{f}_0(k), \hat{f}_1(k), \hat{f}_2(k), \hat{g}_0(k), \hat{g}_1(k), \hat{r}_0(k)]'$$

$$\psi(k) = [y(k), y(k-1), y(k-2), u(k), u(k-1), -w(k)]'$$

$$\Gamma(0) = \alpha I, \quad 0 < \alpha < \infty$$

$\Gamma(k)$: 誤差共分散行列, I : 単位行列

$$0 < \lambda_1(k) \leq 1, \quad 0 \leq \lambda_2(k) < \lambda < 2$$

$$u(k) = -\frac{1}{\hat{g}_0(k)} \hat{\theta}'(k)\psi'(k)$$

$$\hat{\theta}'(k) = [\hat{f}_0(k), \hat{f}_1(k), \hat{f}_2(k), \hat{g}_1(k), \hat{r}_0(k)]'$$

$$\psi'(k) = [y(k), y(k-1), y(k-2), u(k-1), -w(k)]'$$

3 結果と考察

3-1 遅延の補償実験結果

ここでは、図-1のシステムに基づく制御実験を行い、その有効性について検討する。マニピュレータに関しては、各リンクの長さはそれぞれ 200mm であり、本体重量は約 40kg である。リンクは、本体内蔵のモータによって駆動され、出力である回転角度はロータリエンコーダによって計測される。出力とモータへの制御入力指令は、送受信によって制御装置であるデジタル計算機とマニピュレータの間で交わされる。

2-1 に示した各制御系設計パラメータや可調整ゲインの初期値は、以下のように設定し制御実験を行った。他の必要な初期値は全て 0 とした。

$$n=2 \quad L=4 \quad \rho=1 \quad g_j(0)=-1$$

また、サンプリング周期は 200ms、漸近安定多項式の極は全て 0.8 に配置するように補償要素を設定した。 l が一定 (=2)、未知の場合に対する最終リンクの動作制御実験結果をそれぞれ図-3 と図-4 に示す。

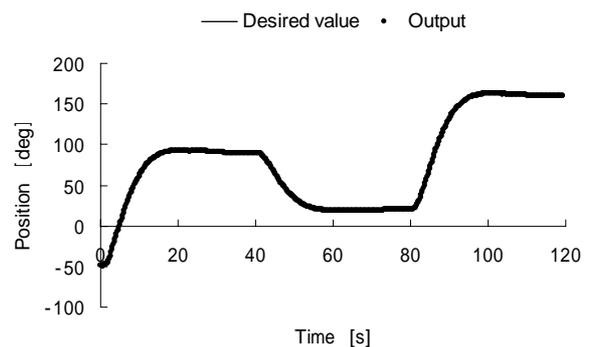


図-3 制御実験結果 (l : 一定)

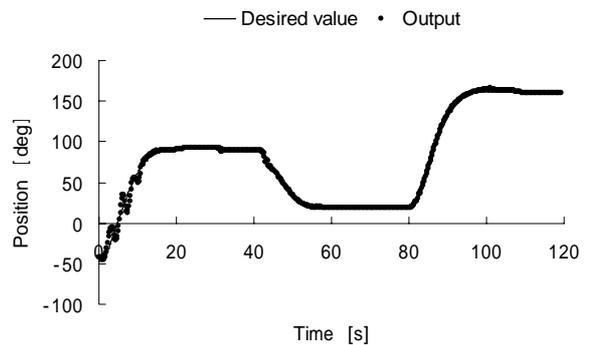


図-4 制御実験結果 (l : 未知)

l が一定の場合は、初期過程において、多少誤差を生じるが、出力の目標値に対する収束性は良好である。一方、 l が未知の場合は、前者と比較して収束性は劣化している。しかし、ある程度の調整過程を経過すれ

ば、出力は目標値に追従しており、提案制御手法の妥当性は明らかとなった。いずれの場合も、初期状態における収束特性の改善を図る方策としては、対象システムに関する事前情報の積極的活用等があげられる。

3-2 人間及び計算機の操作介入について

3-2-1 制御対象のモデル

まず、実験装置を用いたモデル同定実験を行い、(3)式に基づいて目安となるパラメータ値の導出を行った。その結果、(3)式の各パラメータは $a_1 = -0.3279$, $a_2 = -0.0242$, $a_3 = -0.0100$, $b_0 = 0.2735$, $b_1 = -0.0151$, $d = 1$ と同定され、それ以外のパラメータ値はこれらと比較し無視できる程十分小さな値であった。図-5に、実験における入出力データ及び同定モデルを用いた応答の計算結果を示す。

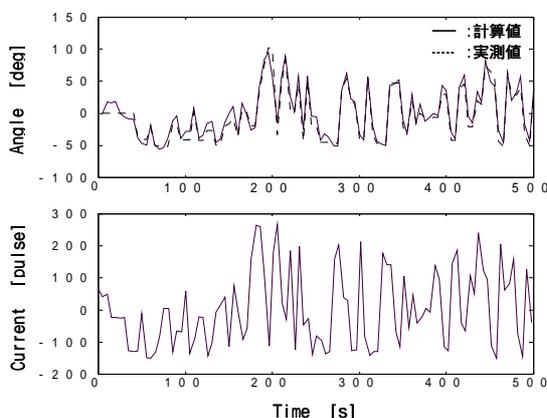


図-5 モデル同定実験結果

計算値と実測値の間には所々に誤差を生じているが、対象システムに含まれる剛性やその他の不確定要素及び装置仕様等を考慮すれば、妥当なモデルと判断される。

3-2-2 制御系の設計

ここでは前項で求めたモデルに基づき、2-2-3で示した制御系を構成して制御実験を行った。ただし、設計パラメータ及び初期値は次のように与え、

$$q_0 = 2.4, \alpha = 100, \lambda_1 = 1, \lambda_2 = 1, \hat{f}_0(0) = 1, \hat{f}_1(0) = 1, \hat{f}_2(0) = 1, \hat{g}_0(0) = 30, \hat{g}_1(0) = 33, \hat{p}_0(0) = 10$$

その他の値についてはすべて0とした。図-6に制御実験結果を示す。

図-6において、約0.7s後から約5s後まで手動操作を介入させた。介入前及び介入中止後ともに、計算機による自動制御と協調し、本来の目標軌道に概ね良好に追従する制御結果が得られた。

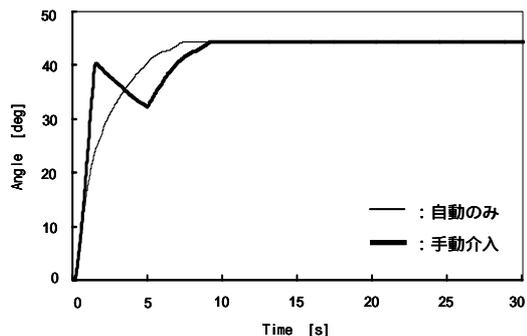


図 - 6 制御実験結果

4 まとめ

ここでは、IT技術をロボット操作制御に応用する上で必要な演算・通信時間遅れ及び人間による操作介入に対する制御手法について検討を行った。その結果、遅れについては、未知の場合でも、その上限値が既知であれば、補償可能であることを示した。これにより、制御装置に関して、要求される処理速度の引き下げや機器本体外部への設置等が見込め、コスト削減や機器の小型化等の効用が期待できる。また操作介入については、制御対象であるロボットの動特性が変動する条件下で、人間による手動操作が介入しても一定の目標値に対しては制御可能であることを示した。今後は任意の目標軌道に対して安定な協調制御が行えるよう制御系の性能向上を図る予定である。

5 参考文献

- 1) 21世紀を切り開く日本のロボット産業, 日本ロボット工業界(2001)
- 2) 国際ロボット展特集, 日刊工業新聞(2001)
- 3) ロボットとIT, 日経メカニカル, No.563, 22/29, (2001)
- 4) 末廣, 西村: 福岡県工業技術センター研究報告, No.13, p.173(2003)
- 5) 新中: 適応アルゴリズム, p.11, 産業図書(1990)
- 6) 大松, 山本(編著): セルフチューニングコントロール, コロナ社(1996)
- 7) 鈴木: アダプティブコントロール, コロナ社(2001)

電磁環境の改善に関する研究

アクティブ磁気シールド空間の形成に関する研究

古賀文隆^{*1} 竹内信次郎^{*2} 酒井福夫^{*3} 円福敬二^{*4}

A Study on Improvement of Electromagnetic Environment

A Study on Formation of Magnetically Shielded Space Using Active Compensation

Fumitaka Koga, Shinjiro Takeuchi, Fukuo Sakai, Keiji Enpuku

低コスト、省資源で高性能な磁気シールドシステムを実現する一手法として、磁気シールドルーム内部に補償コイルを付帯させ、動的に侵入磁界を補償する内部アクティブ磁気シールドシステムが考えられる。このシステムの実現のための内部補償コイルの適切な配置を導出することを目的として、有限要素法を用いた数値計算により磁気シールドルームの磁界解析を行った。その結果、矩形のループコイルを磁気シールドルームの1辺の長さに対し1/2の間隔で配置すれば、ルーム中央部付近に一樣で低磁界な領域を形成できることがわかった。また、同システムの制御系に組み込むフラックスゲート磁界センサの磁気ノイズの対策にアルミケースが有効であることを確認した。

1 はじめに

MRI装置、生体磁気計測システム、電子顕微鏡やEB描画装置は、車両（車、電車）の通行等によって生じる変動磁界の影響を受けやすい。そのため、これらの機器は磁気シールドルーム内への設置を要求されるが、シールド性能を上げるために磁性材料を多量に用いて多層化するのみでは、重量、コストや省資源化の観点から問題がある。そこで、軽量、低コストで高いシールド性能を実現するためにアクティブ磁気シールドシステムの研究が行われている¹⁻⁴⁾。これは、磁気シールドルームに付帯させた補償コイルにより、侵入磁界を能動的にキャンセルすることでシールド性能を向上させるものである。この補償コイルは、磁気シールドルーム外部¹⁻³⁾または内部⁴⁾に配置する方法が提案されている。後者の内部アクティブ磁気シールドシステムでは、コイルで発生した磁界が新たな磁気障害源にならず、またコイルに流す電流が小さいため安定化が容易で省電力化できる等の利点があるが、これまで十分な研究開発は行われていない。

本研究では、内寸幅2.1m、奥行2.3m、高さ2.1mの2重構造磁気シールドルームと内寸幅2.968m、奥行2.458m、高さ2.878mの1重構造の磁気シールドルームについて、有限要素法を用いた磁界分布の数値解析を行い、ルーム内の中央部付近に低磁界な領域を形成す

るための適切な内部補償コイル配置の導出を行った。その結果、長方形のループコイルを、2重構造磁気シールドルームに対しては1.05~1.1m間隔、1重構造磁気シールドルームに対しては1.5m間隔と、共に1辺の約1/2の間隔で配置すれば磁界を良好に補償可能であることがわかった。次に、異なる磁気シールドルームの構造や寸法下での磁界分布の違いや、内部補償の効果に関する情報を提供することを目的として、複数の立方体形状の磁気シールドルームモデルの磁界解析を行い、磁界分布データの作成を行った。更に、アクティブ磁気シールドシステムの制御系に組み込むフラックスゲート磁界センサから生じる磁気ノイズの対策に関して検討を行い、アルミケースの有効性を確認した。

2 アクティブ磁気シールドルームの磁界解析

有限要素法を用いた数値計算により、磁気シールドルームの線形磁界解析を行った。磁気シールドルームには、渦電流シールド効果が得られない直流や低周波成分ほど侵入しやすく、また自動車やエレベータの移動により発生する変動磁界の主成分は10 Hz以下⁵⁾であることから、能動的な補償は主に直流磁界から数10 Hz程度の低周波磁界に対して行うことを前提とし、ここでは静磁界解析を行った。

2-1 内部補償コイルの配置

磁界解析は、表-1に示す実際の磁気シールドルームと同形状のモデルを作成して行った。内部補償コイルは、システム構成の単純さを優先し、ループコイル2

*1 機械電子研究所

*2 ユニテック(有)

*3 (株)エムティアイ

*4 九州大学大学院システム情報科学研究院

個を磁気シールドルーム内部に配置した。磁気シールドルームに加える外部磁界は、一様な鉛直方向(Z方向)の磁界とした。また、補償コイルに流す電流は、磁気シールドルーム内の中心点での磁束密度がほぼゼロ(1 pT以下)となるように設定した。

シールド#1の解析モデル(1/4モデル)を図-1に示す。この図では空気部の要素は表示しておらず、補償コイルは1/4ではなく全体を表示している。外部印加磁界(磁束密度)は6 μTとした。これまでの研究で、幅方向2.06m、奥行き方向2.26mの長方形のループコイルを内側のシールド壁面から距離が18mmの位置に配置した場合の計算を行い、図-2に示す結果を得ている⁶⁾。これは、実際の磁気シールドルームに施工されている内装の厚みを考慮して計算を行ったものである。図-2は、磁気シールドルーム内の中心を原点と定義し、補償コイル間隔の変化に対する X, Y, Z各座標軸に沿った磁束密度のz成分の変化を示している。同図より、コイル

間隔を高さ2.1 mの約1/2である1.05~1.1mとしたときに各方向にバランスよく有効な磁気シールド領域を確保できることがわかる。

磁気シールドルームに内装が施工されない場合は、補償コイルを磁性体のシールド壁面に近接して配置することがある。そこでシールド#1に対して、シールド壁面から0.5mm離して幅方向2.095m、奥行き方向2.295mである長方形のループコイルを配置した場合について磁界分布を計算した。図-3に、X, Y, Z各座標軸に沿った磁束密度のz成分の変化を示す。図-2と図-3を比較し、補償コイルをシールド壁面に近接させた場合と内装の厚み程度の距離を離して配置した場合とで、コイル間隔と磁束密度の関係にほとんど差は生じないことが確認できた。

次に、シールド#2についての磁界解析を、幅方向2.966m、奥行き方向2.456mである長方形のループコイルを壁面から距離が1mmの位置に図-1と同様な状態で配置して行った。外部印加磁界(磁束密度)は1μTとした。Z軸に沿った磁束密度のz成分の変化を図-4に示す。この場合も、シールド#1と同様に、高さ2.878mの約1/2である1.5mのときに広範囲で低磁界を実現できることがわかった。

実際のシールド#1に1.1m間隔で補償コイルを配置したときの外部印加磁界(磁束密度 0.05Hz, 355.6nTp-p)と内部の磁束密度の波形を図-5に示す。補償を行ったとき、内部の磁束密度は1/1185まで減衰されており、外部磁界を良好にキャンセルできることがわかった。

2-2 立方体形状磁気シールドルームモデルの磁界解析

磁気シールドルームの構造や寸法の違いにより内部の磁界分布にどのような差が生じるか、また、それぞれの場合に、内部補償を行うことでどの程度低磁界な空間が形成できるのかという情報を提供することを目

表-1 磁気シールドルームの諸元

シールド#	構造	材質	寸法	
			幅×奥行×高さ(m)	厚さ(mm)
シールド#1	2重	パーマロイ	外側：2.304×2.504×2.304 内側：2.100×2.300×2.100	1.6 2.0
シールド#2	1重	パーマロイ	2.968×2.458×2.878	1.0

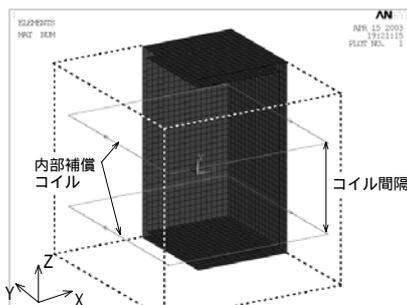


図-1 内部補償コイルを付加した磁界解析用磁気シールドルームモデル

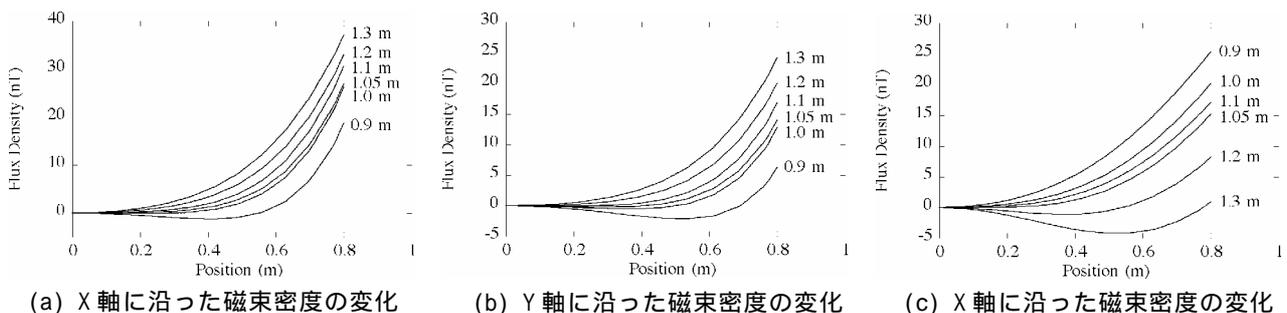
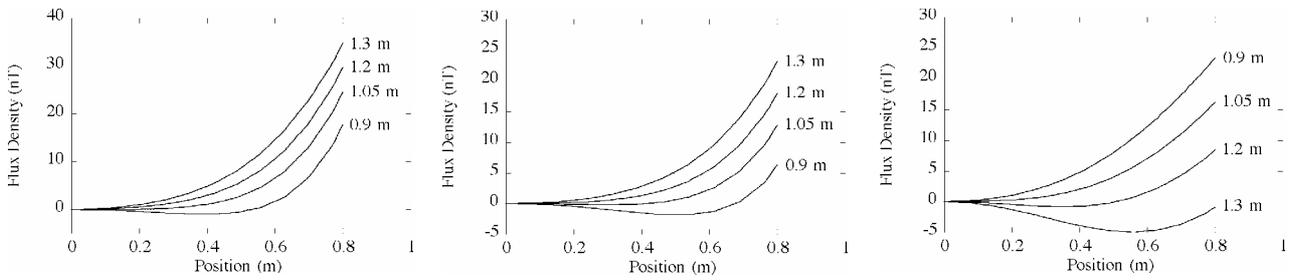


図-2 シールド#1の各座標軸に沿った磁束密度z成分の変化 (コイルの壁面からの距離：18mm, パラメータはコイル間隔)



(a) X軸に沿った磁束密度の変化 (b) Y軸に沿った磁束密度の変化 (c) Z軸に沿った磁束密度の変化

図-3 シールド#1の各座標軸に沿った磁束密度z成分の変化
(コイルの壁面からの距離: 0.5mm, パラメータはコイル間隔)

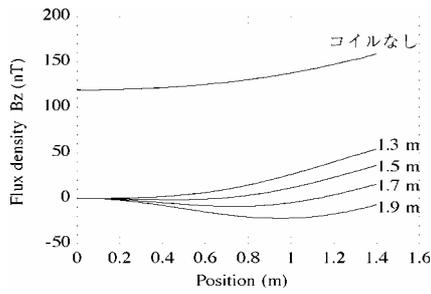


図-4 シールド#2のZ軸に沿った磁束密度z成分の変化

モデルにおいて、鉛直方向(Z方向)に磁束密度 $1\mu\text{T}$ の一様な磁場がかかった状態で計算を行った。補償コイルの間隔は全て内寸の高さの1/2に設定した。図-7にデータの一部であるが、補償を行ったときのZ軸に沿った磁束密度のz成分の変化を示す。いずれのモデルに対しても中央部付近に一樣で低磁界な領域を形成できている。このことから、補償コイルの間隔を1辺の1/2に設定することは妥当であると考えられる。

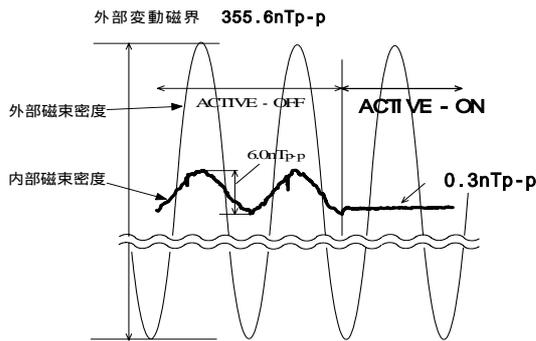


図-5 シールド#1実機で補償を行ったときの磁束密度波形

3 磁界センサのノイズ対策

補償に用いるフラックスゲート磁界センサは、それ自身が発振しており外部に微小な磁気ノイズを放射している。このノイズが制御系に影響を与える可能性があるため、そのレベルの把握と対策の検討を行った。

3-1 実験方法

制御系に組み込むフラックスゲート磁界センサを動作状態とし、放射される磁気ノイズをサーチコイルタイプ磁界センサで測定し、周波数成分をスペクトルアナライザを用いて解析した。またこのとき、アルミニウム製のケースをフラックスゲート磁界センサに被せることによりそのシールド効果を調べた。アルミケースのシールド効果は、アルミケースのアース接続の有無の場合それぞれに対して測定した。

3-2 結果及び考察

ここで用いたフラックスゲート磁界センサの発振周波数は 15.75kHz であるので、 15.75kHz にピークを持つ

的として、複数の立方体形状の磁気シールドルームの磁界解析を行い、磁界分布データの作成を行った。

計算を行った磁気シールドルームの形状は図-6に示す6つを取り上げ、シールド壁の厚さを1mmと2mmの2通りに設定したので、モデルは合計12種類である。更にそれぞれのモデルで、内部補償の有無の区別で計算を行ったので、合計24種類のデータを得た。全ての

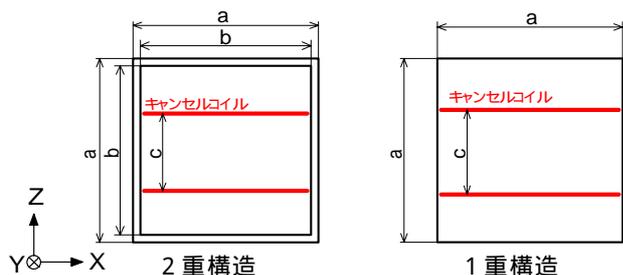


図-6 立方体形状磁気シールドルームの数値計算モデル

モデルタイプ	(単位: m)			構造
	a	b	c	
1	3.0	2.8	1.4	2重
2	3.0	-	1.5	1重
3	2.5	2.3	1.15	2重
4	2.5	-	1.25	1重
5	2.0	1.8	0.9	2重
6	2.0	-	1.0	1重

壁の厚さtは1mmと2mmの2通り

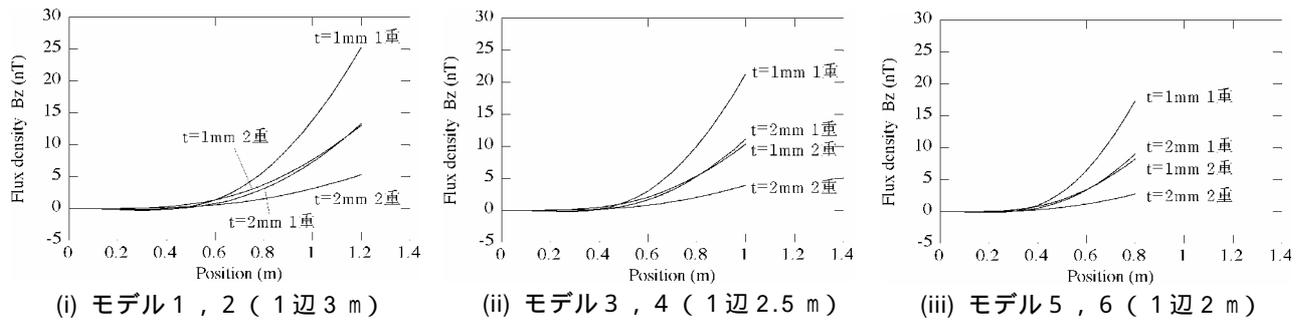


図-7 立方体形状磁気シールドルームのZ軸に沿った磁束密度のz成分の変化（内部補償有り）

放射磁気ノイズが観測された。図-8は、アルミケースを被せたときに放射される15.75kHzの磁気ノイズを、アルミケースの厚さに対して記したものである。アルミケースを被せることにより、放射磁気ノイズのレベルが低減されていることがわかる。アルミケースの厚さは、1mm程度で十分なシールド効果が得られた。アルミニウムの物性値を用いて同周波の表皮深さ⁷⁾を計算すると約0.65mmとなることから、厚さ1mmはシールド効果を得るのに適当な値であると考えられる。また、アース接続がより効果的であることがわかった。

4 まとめ

有限要素法を用いた数値計算により、磁気シールドルームの磁界解析を行った。内寸幅2.1m、奥行2.3m、高さ2.1mの磁気シールドルームに対して、長方形のループコイルを高さの約1/2となる1.05~1.1m間隔で配置すれば、鉛直方向成分の磁界を良好に補償可能であることがわかった。その際、ループコイルをシールド壁面に近接した場合と、壁面から数10mm（内装の厚さ程度）離れた場合との差はほとんどないことがわかった。また、内寸幅2.968m、奥行2.458m、高さ2.878mの1重構造の磁気シールドルームに対しても、長方形のループコイルを同じく高さの約1/2である1.5m間隔で配置すれば、鉛直方向成分の磁界を良好に補償可能で

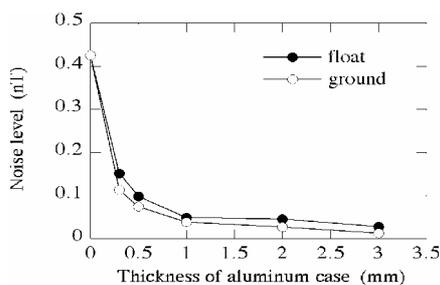


図-8 15.75kHzの放射ノイズレベルとアルミケースの厚さの関係

あることがわかった。

次に、異なる磁気シールドルームの構造や寸法下での磁界分布の違いや、内部補償の効果に関する情報を提供することを目的として、立方体形状のシールドルームの磁界解析を行い、24種類の磁気シールドルームモデルの磁界分布データの作成を行った。このデータからも、ルーム中央部付近に一樣で低磁界な領域を形成するには、補償コイルの間隔を1辺の1/2に設定することが妥当であることがわかった。

最後に、アクティブ磁気シールドシステムの制御系に組み込むフラックスゲート磁界センサから生じる磁気ノイズの対策に関して検討を行い、アルミケースが有効であることを確認した。

5 参考文献

- 1) 風見, 足立, 河合, 上原, 尾形, 賀戸: 日本生体磁気学会誌, Vol.13, No.1, p.166(2000)
- 2) 加藤, 山崎, 松葉, 炭: 日本生体磁気学会誌, Vol.13, No.1, p.170(2000)
- 3) 山崎, 藤原, 栗城, 林, 平田: 電気学会論文誌A, Vol.121, No.12, p.1085(2001)
- 4) 竹内, 坂井, 酒井, 円福: 三島光産技報, No.22, p.26(2001)
- 5) 石塚: 電磁環境工学情報, No.180, p.66(2003)
- 6) 古賀, 竹内, 酒井, 円福: 福岡県工業技術センター研究報告, No.13, p.167(2003)
- 7) e.g., 宮副: 「電磁気学II」, p.108, 朝倉書店(1983)

超音速流れを用いた液体の微粒化凍結技術の開発

周善寺 清隆*¹

Development of Atomization and Freezing Technology by Using Supersonic Airflows

Kiyotaka Shuzenji

液体の微粒化凍結機能を有する新規な超音速ノズルの開発を行うことを目的として、ノズル形状を特性曲線法により解析し、求められた形状に加工製作したノズルの性能を実験により調べた。特性曲線法を用いることにより、設計マッハ数、スロート高さ等の設計パラメータに対して、ノズルの輪郭形状を決定することが可能となった。また、設計にもとづき製作したノズル内の流れ場を壁面圧力測定により評価した結果、設計条件に対して流れが適切に作り出されていることが確認された。

1 はじめに

圧縮空気の断熱膨張により液体を微粒化する二流体ノズルは、ボイラーおよび炉等の燃焼設備、水噴霧による集塵、冷却設備、およびスキー場等の人工降雪機など、噴霧を利用する様々な分野において広く利用されている。ノズルが液体を微粒化する性能は、一般に空気の流速に依存するが、従来のノズルでは空気流速を音速以上とすることができなかつたため、液体を十分に微粒化することができなかつた。そこで本研究では、空気の流速が音速以上、つまり超音速の流れを発生するノズル技術を開発する。これにより、従来の二流体ノズルの微粒化性能を向上させるとともに、断熱膨張により空気温度が低下することを利用して、液滴の凍結機能を新規に付与することができる。

圧縮空気を適切に断熱膨張させ、液体を微粒化凍結するためには、ノズルの形状を適切に設計しなければならないため、ノズル内流れ場を特性曲線法によって解析し、輪郭形状を決定することとした。これによりノズル出口において、一様な軸方向流れを得ることができる。また、解析により得られた形状となるようにノズルを製作し、ノズル内の圧力測定を行うことにより流れ場の状態を調べた。

2 解析方法および実験方法

2-1 特性曲線法

ノズルの輪郭形状を決定するために、特性曲線法¹⁾を用

いて、ノズル内流れ場を求めた。特性曲線法の境界条件として、ノズルスロート部の遷音速流れを求める必要があり、本解析では級数解²⁾を用いて得た。

軸対称流れの運動方程式は、特性曲線座標を用いて表すと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \eta} (v - \theta) &= \sin \mu \frac{\sin \theta}{r} \\ \frac{\partial}{\partial \xi} (v + \theta) &= \sin \mu \frac{\sin \theta}{r} \end{aligned} \quad (1)$$

これらの式には、 r を通じて流れの場の形が入っているため、特性曲線の網を作りながら数値的に積分する必要がある。図-1に、既知の点1及び点2から、未知の点3を解く典型的な網目要素を示す。

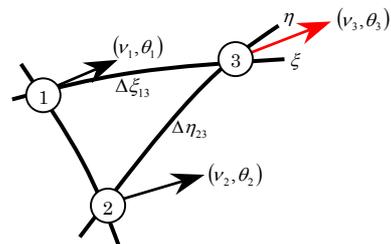


図-1 特性曲線の網

また未知の点3を求める式は、(1)式から以下のように表される。

$$\begin{aligned} (v_3 - \theta_3) - (v_2 - \theta_2) &= \sin \mu_2 \frac{\sin \theta_2}{r_2} \Delta \eta_{23} \\ (v_3 + \theta_3) - (v_1 + \theta_1) &= \sin \mu_1 \frac{\sin \theta_1}{r_1} \Delta \xi_{13} \end{aligned} \quad (2)$$

*1 機械電子研究所

ここで、プラントルマイヤー角 ν , マッハ角 μ は以下
のようである。

$$\nu(M) = \int \frac{\sqrt{M^2 - 1}}{1 + (\gamma - 1)M^2 / 2} \frac{dM}{M} \quad (3)$$

$$\mu = \sin^{-1} \frac{1}{M} \quad (4)$$

式(3)に示されるように、 ν はマッハ数の関数であり、
点 3 のマッハ数を知ることができる。また全温 T_0 , 音速
 V_s , マッハ数 M , 流れ角 θ , 比熱比 γ , ガス定数 R から
静温 T , 流速 V , V_x , V_y を求めることができる。

$$T = \frac{T_0}{1 + (\gamma - 1)M^2 / 2}$$

$$V_s = \sqrt{\gamma RT}$$

$$V = MV_s \quad (5)$$

$$V_x = V \cos \theta$$

$$V_y = V \sin \theta$$

2-2 実験装置

ノズルの性能を確認する実験において、九州工業大学
Satellite Venture Business Laboratory (SVBL)の風洞
設備を利用した。実験装置系統を図-2に示す。コンプ
レッサにより圧縮された空気は、エアードライヤにより
除湿された後、タンクに 0.8 MPa まで貯気される。この
タンク内の空気を、減圧弁により設定圧力に調整し、電
磁弁を開くことにより空気流れを作り出し、ノズルに導
入することが可能である。タンク内温度は熱電対により
常時測定可能で、ノズルの壁面静圧を測定することによ
り、流れの状態を把握、評価することができる。

3 結果と考察

3-1 ノズル形状

3-1-1 ノズルスロート部流れの解析

特性曲線法を用いてノズルの末広部の輪郭形状を決定
するためには、境界条件が必要となるため、ノズル入口
条件としてスロート部における ν および θ を求めておく
必要がある。そこでノズルスロート部の流れを、遷音速
流微分方程式の簡略化と級数解の手法によって解析した^{2,3)}。
解析結果として、図-3にスロート部における等マッハ
線を示す。軸方向距離 Z , 半径方向距離 R として、そ
れぞれをスロートの半径 R_0 で無次元化している。音速線

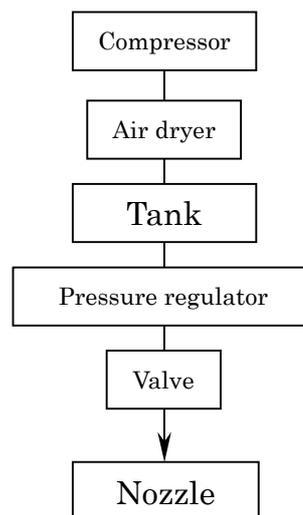


図-2 実験装置系統

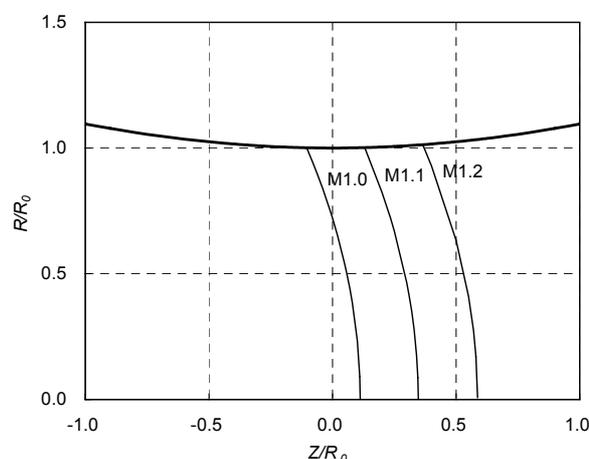


図-3 スロート部における等マッハ線

は放物線の形をとり、 $M = 1.0$ のマッハ線は、スロート
中央より幾分上流で交わることがわかる。本解析では、
図中に示される $M = 1.2$ の等マッハ線を境界条件として、
特性曲線法による解析を行った。

3-1-2 特性曲線法によるノズル内部流れの解析

図-4に特性曲線法による解析結果の一例として、軸
対称ノズルの末広部における特性曲線網と輪郭形状を示
す。設計条件として、スロート部直径 10 mm , 出口マッ
ハ数 3 とした。ノズルの輪郭は滑らかな線からなり、ノ
ズル出口直径は約 20.6 mm であり、スロート部との断面
積比は 0.236 である。これは一次元定常流れの式から得
られる値と一致しており、解析結果が適切であることを
示している⁴⁾。

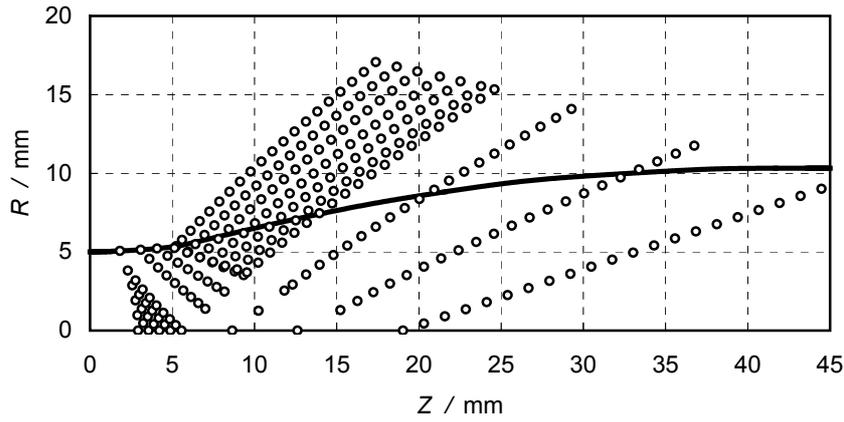
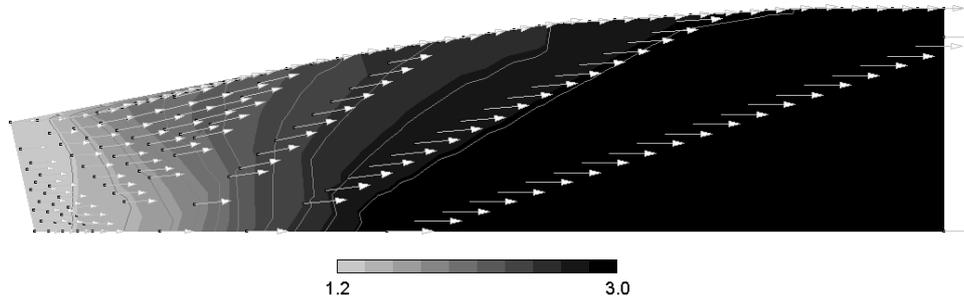
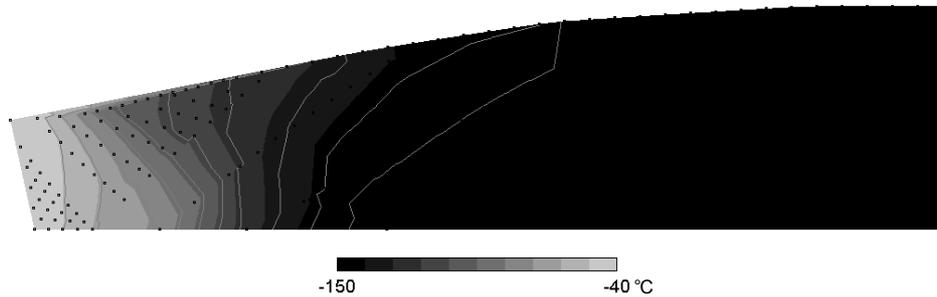


図-4 特性曲線網とノズル輪郭線 (解析結果)



(a) 速度ベクトルとマッハ数分布



(b) 温度分布

図-5 M3 ノズル内の流れ場 (解析結果)

次に、特性曲線におけるプラントルマイヤー角 ν および流れ角 θ から、ノズル内流れ場の状態量について求めた結果について図-5 (a), (b) に示す。図-5 中の点は、特性曲線が交差する点であり、図-4 に対応している。また図-5 (b)は、全温を 27 °C と仮定した場合の温度分布を示している。

ノズルスロート部において、速度ベクトルの向きはほぼ軸方向であり、その大きさは境界条件として与えた $M = 1.2$ である。これがノズルの末広形状により、半径方向に傾き、速度が増加する。その後、ノズル出口部分においては、速度ベクトルは軸方向に再び戻り、出口マッハ数は設計の通り、 $M = 3$ になっている。ここで、温度分布に着目すれば、速度の増加により温度は急激に低下し

ており、出口付近では -150 °C に達することがわかる。

3-2 壁面静圧分布測定

3-2-1 マッハ数と圧力比

ノズルスロートと出口のマッハ数と圧力比には、一次元定常流れの式から以下のような関係が成り立つ。

式(6)において、全圧 P_0 、静圧 P であり、マッハ数 M に対

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\gamma/(\gamma-1)}} \quad (6)$$

する圧力比 P/P_0 を表 1 に示す。

表-1 より、 $M = 1$ において全圧 P_0 の約半分まで圧力

が低下し、 $M=3$ では約 $1/40$ 程度まで低下することがわかる。

表-1 マッハ数と圧力比

M	P/P_0
0.0	1.000
1.0	0.528
1.5	0.272
2.0	0.128
2.5	0.058
3.0	0.027

3-2-2 壁面静圧測定

解析により得られた形状となるようにノズルを製作し、ノズル内の壁面圧力の測定を行うことにより流れ場の状態を調べた。実験は、九州工業大学 Satellite Venture Business Laboratory (SVBL)の風洞設備を利用して行った。ノズル前の全圧は 0.42 MPa 、タンク内温度は約 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ である。

図-6に設計マッハ数 1, 2, 3 の各ノズルによる壁面静圧分布を示す。スロートからノズル出口までの長さは 130 mm であり、出口は大気に開放されている。M1 ノズルにおいて、壁面静圧は出口に向かって、徐々に低下する傾向にある。ノズル出口において、圧力比 $P/P_0 = 0.23/0.42 = 0.55$ ($Z = 120$)であり、表-1 から音速 $M=1$ に漸近していることがわかる。

次にM2, M3 ノズルにおいて、ノズル膨張部により $Z=0-40$ において急激に圧力低下が生じており、M2 ノズルで $P/P_0 = 0.056/0.42 = 0.13$ ($Z = 30$)、M3 ノズルで

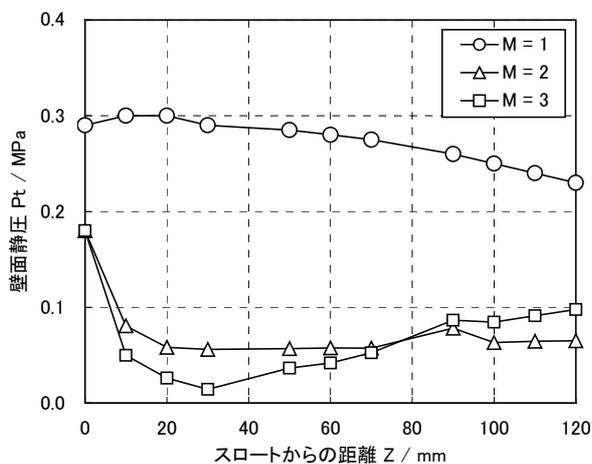


図-6 設計マッハ数と壁面静圧分布

$P/P_0 = 0.014/0.42 = 0.033$ ($Z = 30$) となっており、一次元定常流れの理論により得られた表-1の結果とほぼ一致している。したがって、今回作成した軸対称ノズル設計プログラムを用いることで、任意の設計マッハ数のノズルを製作可能であることがわかった。また、ノズル出口は大気に開放されているため、一度末広部において膨張し静圧が低下した後、再びノズル出口付近において、大気圧まで徐々に静圧が回復していることがわかる。

4 まとめ

液体の微粒化および凍結機能を有する新規なノズル技術の開発を目的として、特性曲線法による軸対称超音速ノズルの設計プログラムを作成し、ノズルを試作、風洞実験によりノズル内流れ場を調べた。本研究により得られた知見は以下のようである。

- 1) 軸対称超音速ノズルの外郭線を、特性曲線法により求めることができた。
- 2) プラントルマイヤー角 ν および流れ角 θ からノズル内のマッハ数分布および温度分布を求めることができた。
- 3) 特性曲線法にもとづき設計試作されたノズルの壁面静圧の測定結果は、一次元定常流れの理論と非常によく一致した。

以上より、任意の設計条件に対して、軸対称超音速ノズルの設計及び製作が可能となった。

5 参考文献

- 1) Sauer: NACA Tech. Memo. 1147 (1949)
- 2) 木村逸郎: 「ロケット工学」, p.148-152, 養賢堂 (1993)
- 3) H. W. Liepmann and A. Roshko: Elements of Gasdynamics (1960)
- 4) 久保田浪之介: 「ロケット燃焼工学」, p.9-15, 日刊工業新聞社 (1995)

省エネ型連続式オゾン氷製造装置に関する研究開発

吉村賢二*¹ 秋山知昭*² 廣藤祐史*³ 篠原満寿美*⁴

Development of Energy Conservation and Continuous Type Ice Containing Ozone Manufacturing System

Kenji Yoshimura, Tomoaki Akiyama, Yushi Hirofuji, Masumi Shinohara

オゾンは強い酸化力により殺菌効果があり、生鮮食品の保存等に有効であるが、分解して酸素となり易く、保存が難しい欠点がある。近年、オゾンガスを氷中に封じ込めて、オゾンの保存を可能としたオゾン氷が注目されている¹⁾。機械電子研究所では、これまでにオゾン氷製氷特性を実験的に調べている²⁾。本研究では、オゾン氷製氷特性基礎実験結果を基に、新規な密閉加圧式オゾン氷製造技術の開発を行い、オゾン氷製造装置を開発した。また、製造したオゾン氷を用いた鮮魚の鮮度保持効果実験を行った。

1 はじめに

オゾンは強い酸化力により、殺菌・消毒・脱臭効果があり、また時間の経過と共に分解して無害になる性質を有する。しかし、ヒトの場合、気体状態のオゾン 50[ppm]に1時間曝露されると生命の危険があり³⁾、作業環境におけるオゾン濃度は0.1[ppm]以下とすることが環境基準で定められている⁴⁾。オゾンは紫外線や次亜塩素酸等とは異なる殺菌機序を有し、分解後は無毒化することから、生鮮食品の保存や水の浄化等に有効である。気体状態のオゾンは生体毒性が懸念されるため、水に溶解した状態で利用されることが多い。水に溶解したオゾンは大気中に比べて半減期が著しく短くなるため、高濃度オゾン含有水を凍結させることによってオゾンの半減期を延長する方法が試みられている。オゾン含有氷は、ここ数年検討され始めたばかりで基礎的データに乏しく、実用化にあたっては基礎となる実証データを蓄積する必要がある。

そこで機械電子研究所では、平成13年度に、(1)オゾン水を凝固させた場合の水中のオゾン濃度に及ぼす冷却温度、氷直径及びオゾン氷初期温度の影響、及び(2)生成したオゾン氷の水中オゾン濃度の時間的減衰に及ぼす氷直径の影響等を実験的に調べた²⁾。更に、平成14年度は、(1)オゾン水を凝固させた場合の水中オゾン濃度に及ぼすオゾン水圧力の影響、(2)氷中ガス形状に及ぼす冷却温度、

オゾン水圧力の影響等を実験的に調べ、オゾン氷製造部設計指針の構築を行った。

本研究では、オゾン氷製造部設計指針を基に実機のオゾン氷製造装置を開発した。また、食品を対象としたオゾン含有氷の鮮度保持効果を明らかとした。

2 研究, 実験方法

2-1 オゾン氷製造装置の開発

図-1にオゾン氷製造装置の概略を示す。本装置は、主に冷凍機(1)、オゾン氷製造部(2)、ポンプ(3)、オゾン水製造部(4)から構成される。製氷部は12本あり、構造は二重管状である。製氷部の管外側を冷媒が流れ、管内側のオゾン水を冷却し、オゾン氷を製造する。図-2にオゾン氷製造装置を、図-3に本装置で製造したオゾン氷を示す。

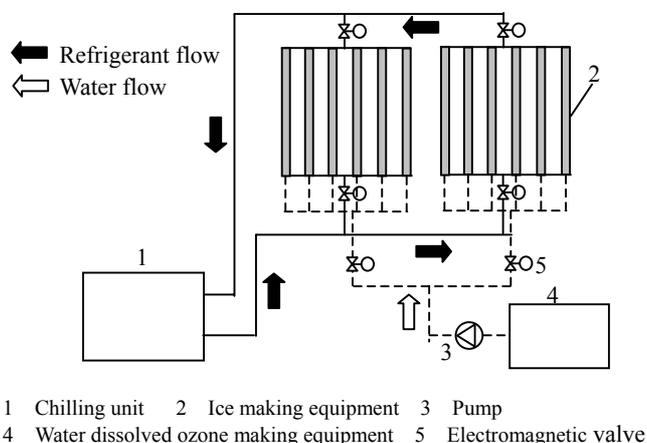


図-1 オゾン氷製造装置の概略

*1 機械電子研究所

*2 アイスマン(株)

*3 生物食品研究所

*4 水産海洋技術センター

性能試験に際しては、オゾン水製造部で製造された所定の濃度及び温度のオゾン水をポンプによりオゾン氷製造部に注入した後、製氷を開始した。水中オゾン濃度は紫外線吸収式オゾン濃度計で、水中オゾン濃度はヨウ素滴定法で測定した。



図-2 オゾン氷製造装置



図-3 オゾン氷

2-2 オゾン氷製造装置の安全性の検討

オゾン氷製造装置の安全性を検討するために、オゾン氷製造運転時のオゾン氷製造装置周りの大気中オゾンガス濃度を測定した。オゾンガス濃度は検知管式オゾン濃度計を使用した。

2-3 オゾン氷を用いた鮮度保持効果実験

オゾン氷を使用して、鮮魚を対象とした鮮度保持効果を検証することを目的としたアジの保存試験を実施した。

試料として養殖アジ(氷締め後、6時間経過したもの)を使用した。オゾン氷(水中オゾン濃度 5.5[mg/L])と普通水をチャック付きポリ袋にアジと共に充填・密封し、周囲をそれぞれオゾン氷と普通水で満たした発泡スチロール製断熱容器に充填した。発泡スチロール容器は5[°C]

に調温された環境に静置して試験を実施した。

外観の変化については、1日ごとの外観の変化を7日間に渡って記録した。ただし、0日目は氷を充填して1時間後に、それ以外は24時間毎に記録を行った。

アジ体表の生菌数の変化については、アジ体表 1[cm²]あたりの生菌数の経時変化を測定した。表皮 1[cm²]を無菌的に剥離したものを滅菌水 5[ml]中で激しく振盪し、得られた付着菌懸濁液 1 [ml]を標準寒天培地に散布した。37[°C]で2日間の培養を行い、寒天培地上に生育したコロニー数を5倍することで体表生菌数を得た。生菌数の測定は7日間に渡って行い、0日目は氷を充填して1時間後に、それ以外は24時間毎にサンプルを採取した。

3 結果と考察

3-1 オゾン氷製造装置の開発

図-4に水中オゾン濃度 C_i [mg/L]に対するオゾン水圧力 P_i [MPa](絶対圧)の影響を示す。製氷前のオゾン水濃度は 9.42[mg/L]、オゾン水初期温度は 15[°C]、氷直径は 23[mm]で一定であり、冷却温度 T_w [°C]は-25、-50[°C]である。オゾン水圧力を 0.1~0.8[MPa]加圧することにより、水中オゾン濃度は 26~64[%]増加した。この理由としては、オゾン水を密閉容器内で加圧状態で製氷を行うことにより、①オゾンガスの水に対する溶解度が増加し、オゾン水が大気と接する気液界面でのオゾンガスの放出が抑制されること、②水中オゾンガス径が減少し、固液界面でオゾンガスが氷に取り込まれ易くなること、が考えられる⁹⁾。

図-5に本オゾン氷製造装置と従来の掻き取り式製氷方法で製造したオゾン氷について、水中オゾン封入率 E [%](水中オゾン濃度 C_i [mg/L]/製氷前の水中オゾン濃度 C_{i0} [mg/L]*100と定義する)を示す。製氷前の水中オゾン濃度 $C_{i0}=10$ [mg/L]及びオゾン水初期温度 $T_{i0}=15$ [°C]である。本オゾン氷製造装置は水中オゾン封入率 E =約 70[%]を達成し、掻き取り式製氷方法に比較して大きな水中オゾン封入率が得られた。これは、掻き取り式製氷方法は製氷面と反対側の氷表面が大気解放であるため、製氷時に氷表面からオゾンガスが大気へ放出するのに対して、本オゾン氷製造装置ではオゾン水を密閉状態で製氷を行うため、製氷時にオゾンガスの大気への放出が少ないためと考えられる。

図-6に本オゾン氷製造装置と従来の掻き取り式製氷方法で製造したオゾン氷について、オゾン氷保存時にお

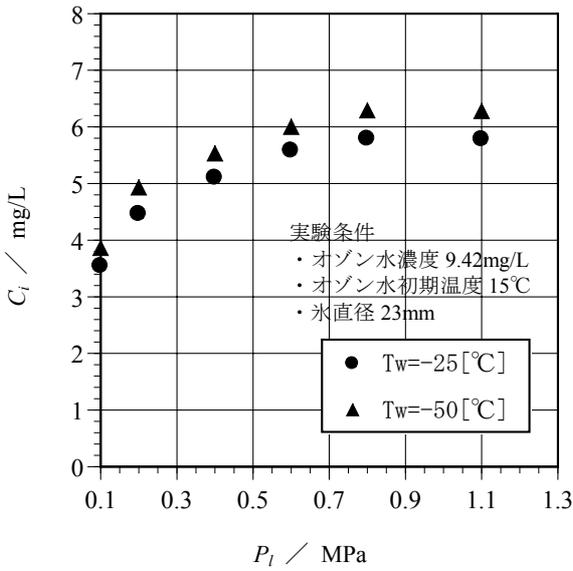


図-4 水中オゾン濃度に対するオゾン水圧力の影響

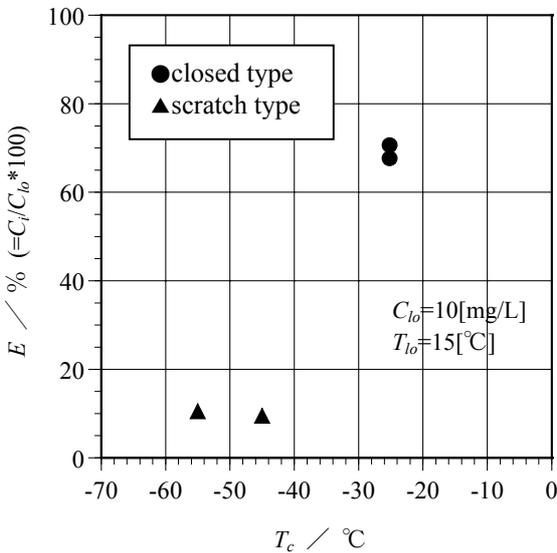


図-5 水中オゾン封入率

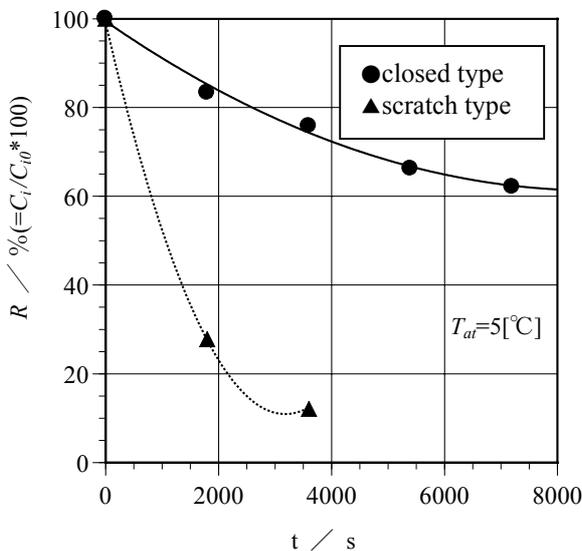


図-6 水中オゾン残存率の時間変化

ける水中オゾン残存率 R [%] (水中オゾン濃度 C_i [mg/L] / 製氷直後の水中オゾン濃度 C_{i0} [mg/L]*100 と定義する) の時間変化を示す。オゾン氷保存時の雰囲気温度 $T_{air}=5$ [°C] である。本オゾン氷製造装置は掻き取り式製氷方法に比較して、水中のオゾンの保持に有効であることが分かる。これは、本オゾン氷製造装置で製造したオゾン氷は掻き取り式で製造したオゾン氷に比較して、氷厚さが大きく、また氷表面積が小さいため、オゾン氷が融けにくく、オゾンガスが大気へ放出しにくいと考えられる。表-1 に本オゾン氷製造装置の製氷能力を示す。

表-1 オゾン氷製造装置の製氷能力

項目	仕様
1. オゾン氷製造量	1[トン/日]
2. 水中オゾン封入率	70[%]以上
3. 氷形状	直径 23[mm]円柱状

3-2 オゾン氷製造装置の安全性の検討

図-7 にオゾン氷製造時のオゾン氷製造装置周りの大気中オゾンガス濃度の測定点を示す。表-2 に測定結果を示す。日本の産業衛生学会許容濃度委員会が定めた労働環境における気中の許容濃度 0.1[ppm]以下を達成しており、本オゾン氷製造装置の安全性に問題はないと考えられる。

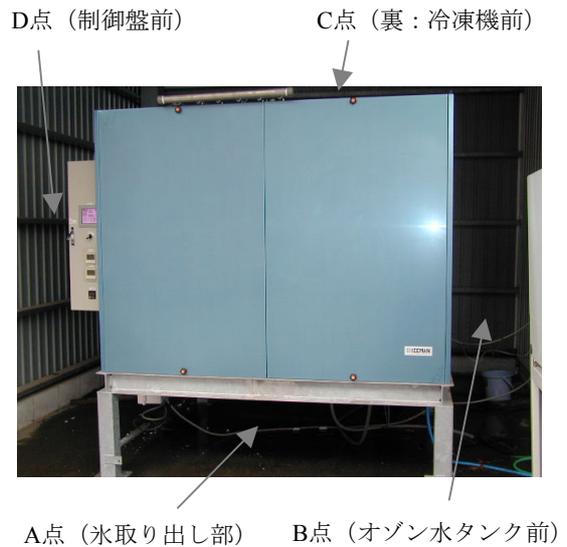


図-7 オゾンガス濃度の測定点

表-2 オゾン氷製造装置周りのオゾンガス濃度

測定点	大気中オゾンガス濃度
A 点 (氷取り出し部)	0.025[ppm]以下
B 点 (ホーン水タンク前)	0.038[ppm]
C 点 (冷凍機前)	0.10[ppm]
D 点 (制御盤前)	0.025[ppm]以下

3-3 オゾン氷を用いた鮮度保持効果実験

アジを対象とした鮮度保持試験の結果、外観の変化については、オゾン氷では4~5日以後、普通氷では2~3日以後にエラの充血が認められ、普通氷では4日以後、オゾン氷では6日以後に眼球の白濁が認められるなど、オゾン氷が外観劣化を抑制する効果を持つことが確認された。

表-3に保存期間によるアジ体表1[cm²]あたりの付着生菌数の変化を示した。今冬は海水温が比較的高く推移したこともあり、魚体表面に低温に耐性を持たない菌が多く付着していたものと考えられ、普通氷でも0日目と1日目で付着菌数が大きく相違した。低温に耐性を持たない菌はオゾンに対して耐性を示さず、オゾン氷では0日目(1時間曝露後)の段階で、付着菌数が大幅に減少していた。その後は若干のバラツキはあるものの、6日目まではオゾン氷の方が付着菌の少ない状態を維持した。

表-3 保存期間によるアジ体表1[cm²]あたりの
生菌数[cells/cm²]の変化

	0日	1日	2日	3日	4日	6日
オゾン氷	240	260	90	80	15	10
普通氷	1300	350	145	240	75	85

4 まとめ

- 1)本オゾン氷製造装置は水中オゾン封入率 $E=$ 約70[%]を達成し、掻き取り式製氷方法に比較して大きな水中オゾン封入率が得られた。
- 2)本オゾン氷製造装置で製造したオゾン氷は、掻き取り式製氷方法で製造したオゾン氷に比較して、水中のオゾンの減衰が少なく、本オゾン氷製造方法は水中のオゾンの保存に有効である。
- 3)日本の産業衛生学会許容濃度委員会が定めた労働環境における気中の許容濃度 0.1[ppm]以下を達成しており、本オゾン氷製造装置の安全性に問題はない。
- 4)アジを対象とした鮮度保持試験の結果、オゾン氷は外

観劣化抑制に効果を示した。また、体表の付着生菌数の抑制効果が確認された。

- 5)開発したオゾン氷製造装置は、平成16年3月にアイスマン(株)にて製品化となった⁶⁾。

5 参考文献

- 1)小山茂人:「新版オゾン利用の新技术」, p.445, サンヨー書房(1993)
- 2)吉村賢二, 笹口健吾, 山本博美: オゾンを含有した氷の生成に関する研究, 日本機械学会九州支部第55期講演会論文集, p.197(2002)
- 3)多田治:「有害物管理のための測定法 無機編」, p.102, 労働科学研究所(1967)
- 4)「オゾンに関する取扱い安全基準」, p.7, 日本オゾン協会(1998)
- 5)吉村賢二, 小山 繁, 稲田孝明: オゾン等の気泡・気柱を含有した氷の生成, 日本機械学会熱工学コンファレンス2003講演論文集, p.343(2003)
- 6)アイスマン(株): 製品パンフレット「高濃度オゾン氷製造装置」

熱流束制御技術に関する研究

熱流束式自動最適水分制御装置の開発

林伊久*¹ 北島伸之*² 井手治*² 工藤久*³ 坂本政悟*⁴ 大村勝信*⁴ 上宇都幸一*⁵ 松尾孝美*⁵ 斉藤晋一*⁵

Study on Control Technique for Heat Flux

Development of Automatic Optimal Control Device Using Heat Flux

Tadahisa Hayashi, Nobuyuki Kitajima, Osamu Ide, Hisashi Kudo, Seigo Sakamoto, Katunobu Omura,
Kouichi Kamiuto, Takami Matuo, Shinich Saito

本研究では、平成 13 年度に開発した熱流束式水分量測定法を基に、測定物内部の水分量を精度良く連続的に測定でき、さらに水分量を一定に制御できる熱流束式自動最適水分制御装置の開発を行った。本研究は、平成 14 年度に水分測定センサー一部分、平成 15 年度に測定制御部分の開発を終了し、福岡県農業総合試験場にて 6 ヶ月におよぶ性能評価試験を行い、良好な結果を得たので報告する。また、熱流束式自動水分制御装置の商品化を実現したので、併せて報告する。

1 はじめに

近年、日本の野菜生産農家は、アジア諸国からの安い輸入農作物に対抗するために高糖度トマトなど特色ある農作物の開発を行ってきた。

福岡県でも、これまでに高糖度トマトや低廃水イチゴなどの開発を進めてきた。しかし、これまでの開発では、高精度な養水分管理が出来ないことが、付加価値の高い高糖度トマト等の安定生産を非常に難しくしていた。

そこで、農業用培地の特性を考慮し、農業現場に適応した自動最適水分量測定制御機を開発した。本水分量測定制御機装置の特徴は、①繊細な高糖度トマトなどの農作物栽培に対応できる高精度な水分測定による水分量の最適制御ができる。②環境変化の激しい農業現場での使用に耐えうる耐久性を備えている。③個人農家にも導入可能な低価格化を実現した。④誰でも手軽に使用できる様に操作を簡素化した。⑤365 日安定した連続測定が可能である。などである。また、農業現場にて6ヶ月間に及ぶ評価試験を実施し、水分量測定制御機の性能について検討した。

2 農業用自動水分量測定制御機について

2-1 水分量測定センサーについて

本水分測定センサー¹⁾は、図-1 に示す様に培地内部への埋設を考慮し、新たに開発を行った。また、本センサーは、図-2 の様に、常に培地内部に埋設されるため、培地内部の水分量変化にともない生じる培地の形状変化が、測定精度に大きな影響を与える。そのため、本センサーでは、センサー内に培地を内蔵させ、毛細管現象を利用して、センサー外の培地の水分をセンサー内の培地に移動させ、センサー内外の水分量を常に、均一に保つ構造を開発した。また、内蔵している加圧機構により、常にセンサー内蔵の培地と熱伝達部の接触面を一定にしている。これにより、培地の形状変化に左右されることなく、測定精度±1%以内、再現性 90%以上を実現することが可能になった。



図-1 水分測定センサー

-
- *1 機械電子研究所
 - *2 福岡県農業総合試験場
 - *3 九州指月株式会社
 - *4 株式会社ユーエスアイ
 - *5 大分大学



図-2 水分センサー埋設状態

2-2 水分量測定制御機について

水分量測定制御機は、図-3 及び図-4 に示す様に、一入出力型と多入出力型の2機種を開発した。一入力型は、多入出力型の簡易型であり水分量設定値に応じて一定時間のポンプ起動が出来る。多入力型は、最大 25 個のセンサーでの水分量測定が可能であり、水分量測定を行うと共に、最大 25 台のアクチュエーター(給水ポンプ、カーテンおよび窓の開閉機構など)を同時に起動させることが可能である。また、栽培ノウハウを数値化し高度な水分管理を行うことが出来る。



図-3 一入出力型熱流束式自動水分量測定制御機



図-4 多入出力型熱流束式自動水分量測定制御機

2-3 水分量測定制御について

水分量制御方式は、水分量一定制御、水分補正制御と水分量設定制御の三つの制御工程で構成されている。

水分量一定制御は、培地内の水分量が時間単位でゆっくりと変化するため、図-5 に示す様に簡単なフィードバック制御を採用した。人が設定した水分設定値に対して水分測定センサーで測定した水分量が低ければ、給水ポンプを一定時間起動させる。しかし、図-6 に示す様に培地は、水分量によって水分の吸水性が異なるため、イチゴ培地を例にすると、水分量 75%設定への追従性が良好であるのに対して、水分量 65%設定への追従に対するオーバーシュートが大きく、あまり良くない。これは、イチゴ培地の水分量 70%以下での吸水率が高いため、給水口から水分量測定センサーまでの間の培地に、水が吸収され、供給した水分がセンサーに届くまでに時間が掛かるためである。このため、イチゴ培地水分量 70%以下では、センサーの時定数が大きくなり、水分一定制御が不安定になっている。そこで、図-7 に示す水分補正制御を開発した。

水分補正制御は、次の三段階を経てポンプ給水時間を決定する。①水分量設定値と水分量測定値とのズレから基本となるポンプ給水時間を求める(W_1)。②時間に対するズレの割合による補正を行う(W_2)。③培地の性状による補正を行う(W_3)。

①②③からポンプ給水時間 u は、式(1)となる。

$$u = \sqrt{(W_1 \times W_2)} \times W_3 \quad \dots (1)$$

水分目標設定制御は、栽培ノウハウを数値化し、図-8 に示す様に栽培時期に応じた最適な培地内の水分量を自動的に設定する。

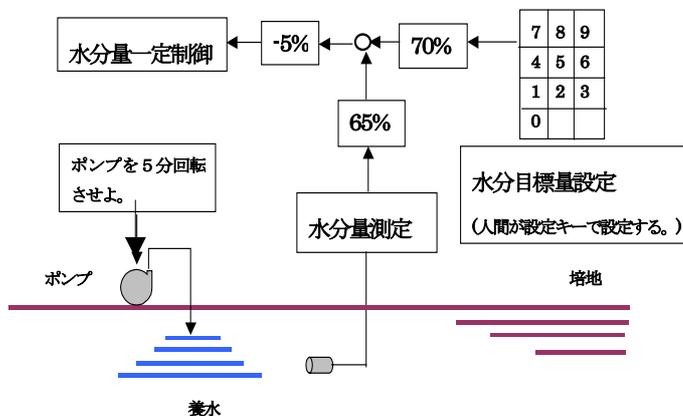


図-5 水分一定量制御フロー図

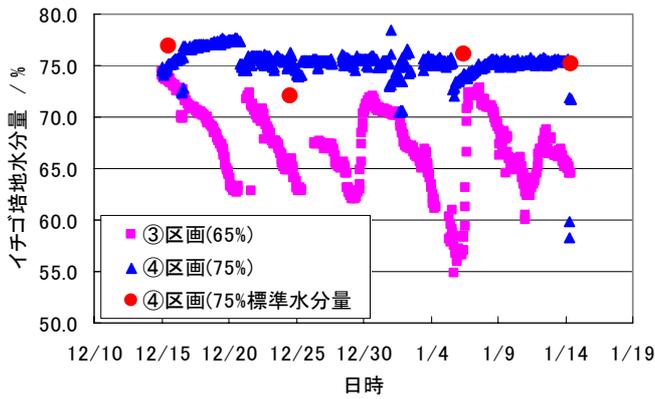


図-6 イチゴ培地内水分量の推移

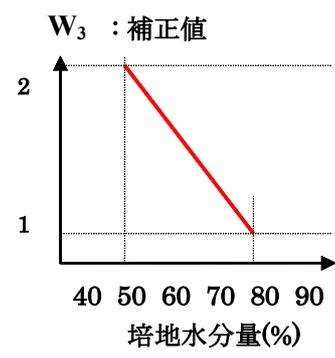
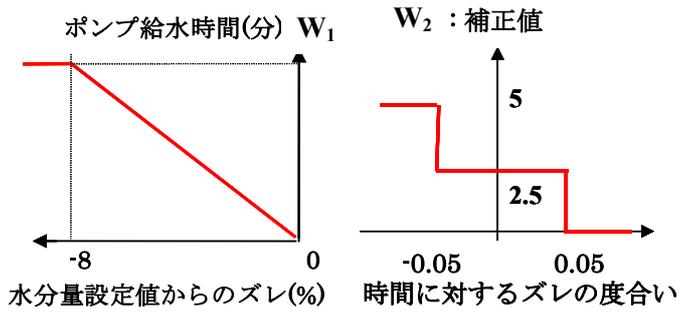


図-7 ポンプ給水時間と補正係数

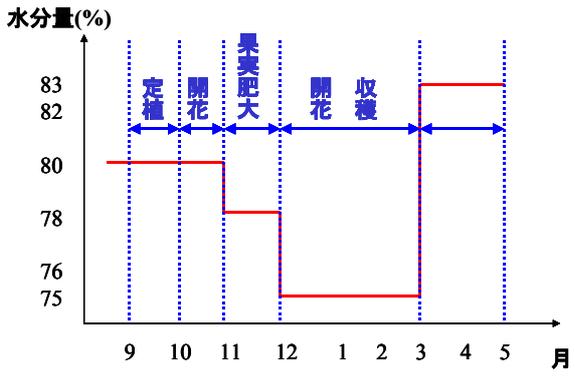


図-8 各栽培時期に対するイチゴ培地の水分量

3 性能評価試験

性能評価試験は、トマトおよびイチゴ栽培ハウスで行った。トマト栽培では、供試品種として「ハウス桃太郎(台木:がんばる根)」を使用し、栽培方法は、土耕栽培とし、幅150cm,株間30cmの1区10株2反復とした。センサーは、

図-9に示す様に各試験区に試験条件に合わせてa,b,cの各位置に埋設した。試験は、次の3区で行った。①センサーc1点のみ、水分量17%設定区。②センサーc1点のみ、水分量14%設定区。③センサーa,b,c3点、水分量17%設定区。

図-10にトマトによる評価試験の概要図を示す。

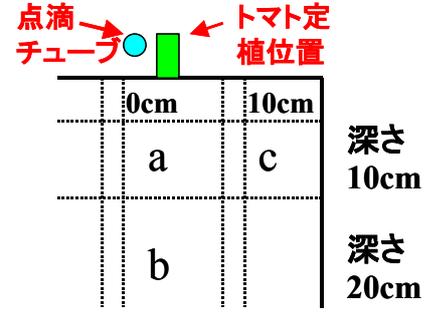


図-9 トマト培地内の埋設センサーの位置

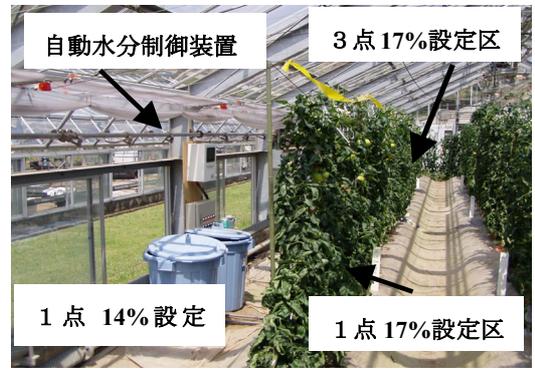


図-10 トマトによる評価試験

イチゴ栽培では、供試品種として「あまおう」、供試培地として「ベリーサムソイル(ピート3:ヤシガラ5:炭2)」を使用し、栽培方法としては、高設栽培(ダブルベリコン)2条外成り,株間20mmの1区24株,2反復とした。センサーは、各試験区に1ヶ所とし、ベリコン中央部,深さ6mmの位置に埋設した。

試験は、次の2区で行った。①水分量65%設定区。②水分量75%設定区。

図-11にイチゴによる評価試験の概要図を示す。

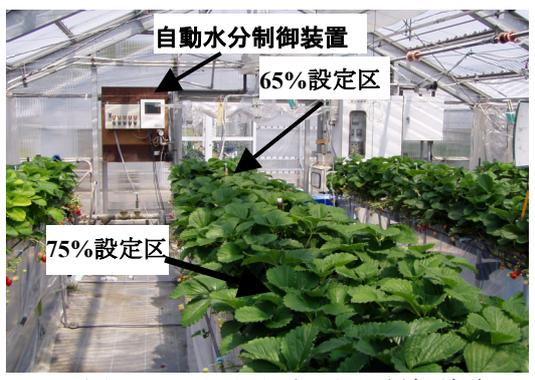


図-11 イチゴによる評価試験

4 性能評価試験結果

水分量制御に関する性能評価試験は、平成 15 年 10 月 23 日～平成 16 年 3 月 31 日までの6ヶ月間行った。図-12 と図-13 は、平成 15 年 10 月 23 日～平成 16 年 3 月 29 日までのトマトとイチゴ培地内水分量の推移である。

図-12 は、第 3 項、性能評価試験で述べたトマト培地水分量設定区①②③の 3 ケースについての培地内水分量の推移を示している。トマト培地水分量設定区①②は、培地内の水分量が、設定水分量 17%および 14%を下回らなかったため、水分量制御が作動せず、約 17.5%と約 16%を維持しながら推移している。トマト培地水分量設定区③は、図-9 に示す様に 3ヶ所に埋設したセンサーすべてが設定水分量17%以下に3時間連続で低下した場合、補正制御に従って最適な給水量を決定し、給水を行い設定水分量の 17%に維持している。

図-13 は、第 3 項、性能評価試験で述べたイチゴ培地水分量設定区①②の 2 ケースの水分量推移である。両水分量設定値とも、設定水分量 65%または 75%以下に3時間連続で低下した場合、補正制御に従って、最適な給水量を決定し給水を行い、設定水分量 65%および 75%を維持させている。また、水分量 65%設定区では、水分量一定制御に水分補正制御を組み合わせることにより設定水分量 65%への追従性が大幅に改善された。

トマト、イチゴとも培地内水分量が、水分設定値を大きく超えることはなく、水分設定値に追従している。ただし、イチゴ培地水分量設定区①において平成 16 年 3 月 19 日～24 日まで水分制御装置の不具合により、この期間タイマー制御に切り換えて実験を行った。

図-12,-13 中の赤丸は、各区画で採取したサンプルを JIS A1109 に則って重量乾燥法で水分測定した標準水分量である。

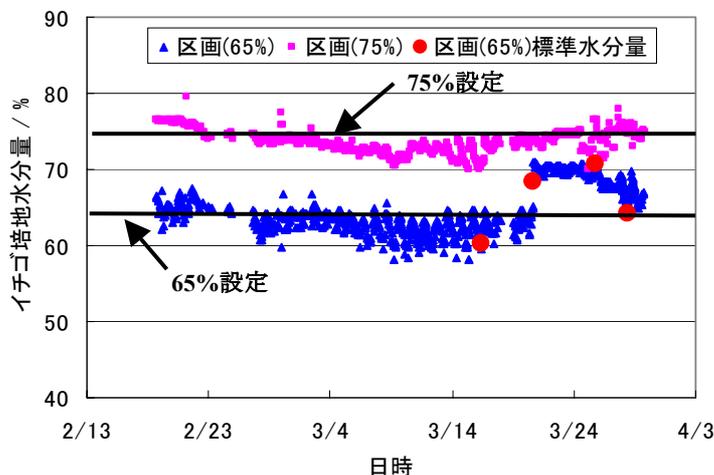


図-12 イチゴ培地水分量推移

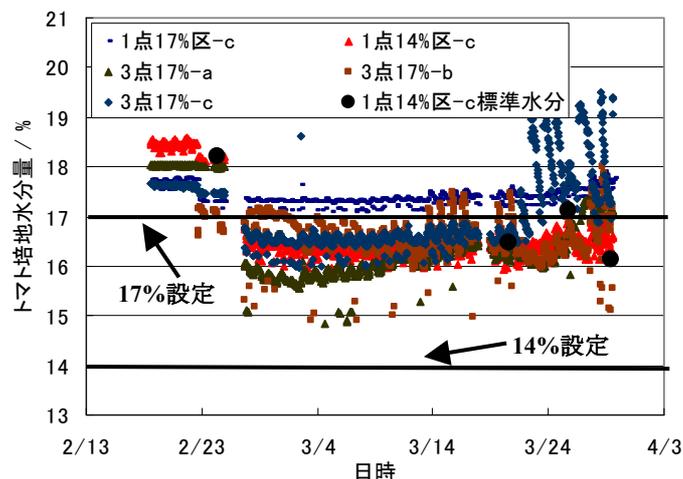


図-13 トマト培地水分量推移

5 おわりに

本開発では、農業用自動水分制御装置を開発し、6ヶ月に及ぶフィールドテストを実施した。農業用自動水分制御装置の開発では、開発目標値をすべて達成し良好な結果を得た。また、本開発では、長期のフィールドテストを行った結果、トマトとイチゴに関して水分制御を実施し厳密な水分管理を行うことにより下記の結果も得た。

①トマトの水分制御は、水分制御設定値を変化させることで、糖度を制御することができ、収量とのバランスを考慮して市場にあった糖度9.0以上の高糖度トマトを安定的に創り出すことができる。

②イチゴの水分制御は、水分調整を行うことにより従来栽培法と同等の生育および品質を維持させ廃液量ゼロにすることができる。このため、養液コストを低減させるとともに環境に優しい栽培を行うことが出来る。

また、本水分測定制御機は、平成 16 年度中に、九州指月株式会社(〒820-0202 福岡県嘉穂郡稲築町山野1915, TEL:0948-42-3441, 担当:工藤)と株式会社ユーエスアイ(〒812-0042 福岡市博多区豊1丁目5-25, TEL:092-474-7577, 担当:大村)によって製造販売を行う予定です。

6 参考文献

- 1) 上宇都幸一,林伊久,含水多孔質層の非定常温度特性,第44号大分大学工学部研究報告, p. 25 (2002)

電子部品実装基板の熱変形強度評価に関する研究 マイクロフォーカス X 線 CT によるはんだ接合部の信頼性評価

貝田博英*¹ 上西 研*²

Mechanical Evaluation of Thermal Deformation for Substrate Reliability Evaluation of Solder Joint by Micro Focus X-ray CT

Hirohide Kaida and Ken Kaminishi

電子部品実装における機械的強度・信頼性評価技術は、半導体関連産業の発展においてハード面の技術革新を支えるキーテクノロジーの一つといえる。電子部品実装において最も問題となる熱変形に関して信頼性評価法を構築することを目的として、本年度は実際の電子部品に対して温度サイクル試験を実施し、マイクロフォーカス X 線 CT によるはんだ接合部の評価を行い、その評価手法の有効性を検討した。

1 はじめに

現在、電子機器の小型化、高性能化等が急激に進展しているため超高密度に集積した LSI や超小形電子部品の開発が急ピッチで進んでいる。電子部品をプリント基板上に高密度に、しかも過酷な環境(超高密度 LSI からの発熱や落下衝撃など)に耐えるように装着する必要があるため、電子部品を基板に装着する実装技術の開発が半導体関連産業の発展の鍵を握る技術として重要視されている。また、鉛の環境汚染への配慮から、鉛フリーはんだによる実装技術の実用化が急務となっているが、電子部品実装における鉛フリーはんだ接合部の信頼性については従来の鉛はんだの経験則が適応できないため、早急に信頼性試験を行って確立する必要がある。ところが、接合部をマイクロカッターで切断し、表面を研磨して切断面を観察する従来の評価方法では多数のサンプルと膨大な時間と手間を費やしてしまうため、非破壊で欠陥を検出し効率的に信頼性評価を行う技術が必要とされている。

本研究では、鉛フリーはんだ接合部の信頼性評価法の効率化を目指して、マイクロフォーカス X 線 CT¹⁾を用いた評価法を検討する²⁾。今年度は、実際に温度サイクル試験を行い、試験前・後のはんだ接合部内のボイド等欠陥の状態をマイクロフォーカス X 線 CT を用いて観察し、本方法の有意性を検討した。

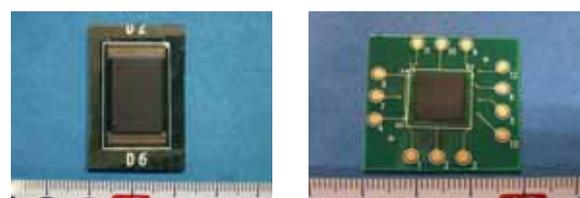
2 実験方法

図 - 1 に本研究で使用したマイクロフォーカス X 線 CT 装置 (HMx225-ACTIS+3, テスコ(株)製) の外観を示す。



図 - 1 マイクロフォーカス X 線 CT 装置の外観

テストピースは、図 - 2 に示すように IC パッケージから出たリード部で、はんだ付けされている SOP (Small Outline Package) 基板と格子状に配列された BGA (Ball Grid Array) で接合されている PS (Package Stacked) 基板を用いた。PS



(1) SOP 基板 (2) PS 基板 (BGA)

図 - 2 テストピース

基板は、図 - 3 に示すように、IC を BGA で実装したサブ基板を 2 枚積み重ねて、メイン基板に実装した 2 階建て構造の 3 次元実装基板である。温度サイクル試験の条件は、-150 ~ +50 (T=200) を 1 サイクルとし、200 サイクル行った。初期 (0 サイクル)、中間 (100 サイクル)、及び結果 (200 サイクル) の各過程において X 線 CT 撮影を行い、SOP と BGA の全てのはんだ接合部の X 線 CT 画像データを取得した。PS 基板の X 線 CT 撮影の様子を図 - 4 に示す。

*1 機械電子研究所

*2 山口大学

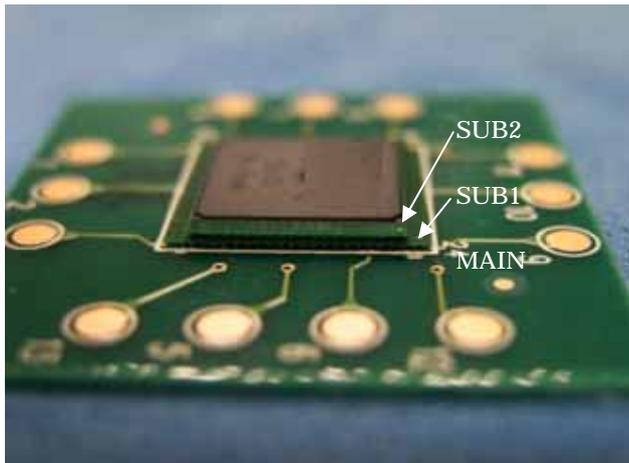


図 - 3 PS 基板の外観

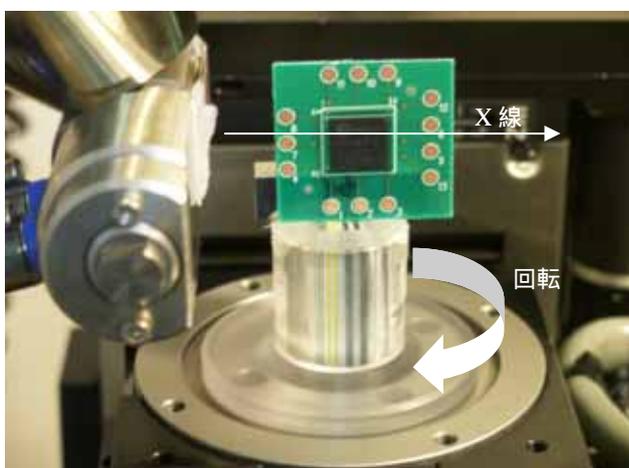


図 - 4 X線 CT 撮影の様子

表 - 1 X線 CT 撮影条件

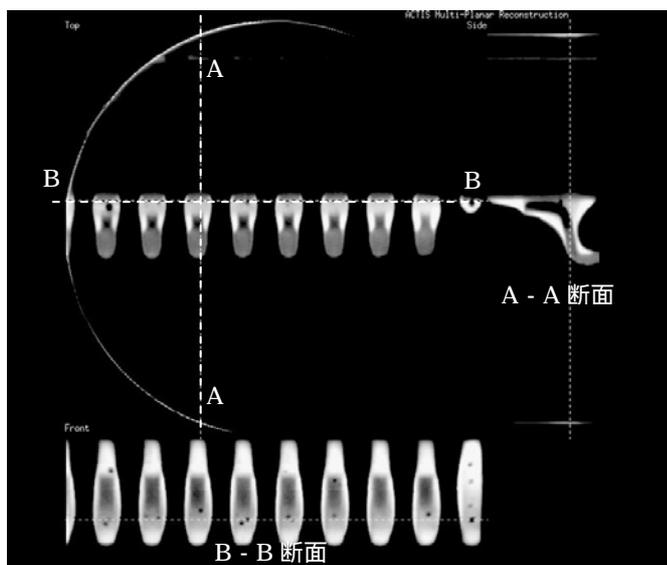
項目	テストピース	
	SOP	PS(BGA)
管電圧 (KV)	200	193
管電流 (μ A)	95	76
フィルター (Cu : mm)	0.6	0.3
幾何倍率(SID/SOD)	600/25	600/30
スライス幅 (mm)	0.015	0.02
マトリックスサイズ	512×512	512×512
ビュー数	800	800
積分回数	4	4

3 結果と考察

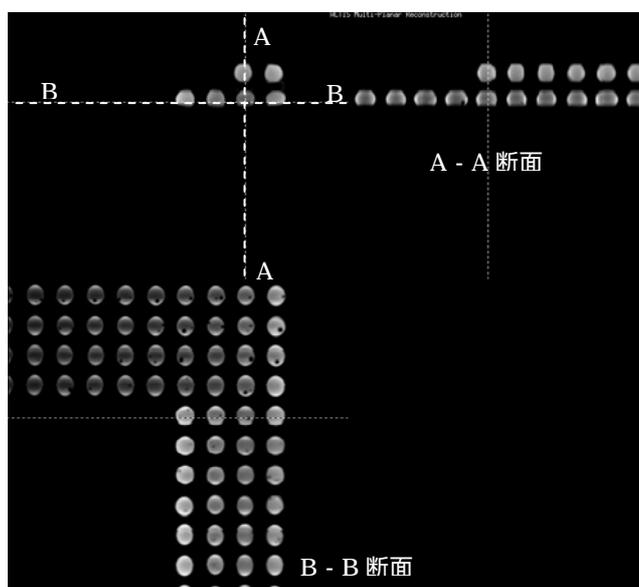
表 - 1 に X 線 CT の撮影条件を示す。空間分解能は、SOP で $15\mu\text{m}$ 、PS で $18\mu\text{m}$ 程度である。

図 - 5 に SOP 及び PS について X 線 CT 撮影を行った結果を MPR(Multi Planar Reconstruction)表示した例を示す。X 線 CT によるスライス画像を積層して 3 次元的イメージを構築しているので、はんだ接合部の任意の断面を観察することができる。はんだ接合部内部のボイドの大きさや形状、分布状況などが良くわかる。特に、PS 基板のように BGA が 2 段に重なっている場合は、X 線透過画像では 2 個の BGA の透過画像が重なってしまい判別が難しいが、X 線 CT を用いると図 - 5 (2) に示すように BGA が 2 段になっている状態が写っており、それぞれの BGA の断面を見て内部の状態を観察することが可能である。

図 - 6 に温度サイクル試験の各過程におけるはんだ接合部の状態の例を示す。これらの画像は、MPR 表示により得られた画像である。SOP 基板については、 0.1mm 程度以上の



(1) SOP 基板



(2) PS 基板

図 - 5 X線 CT 画像 (MPR 表示)

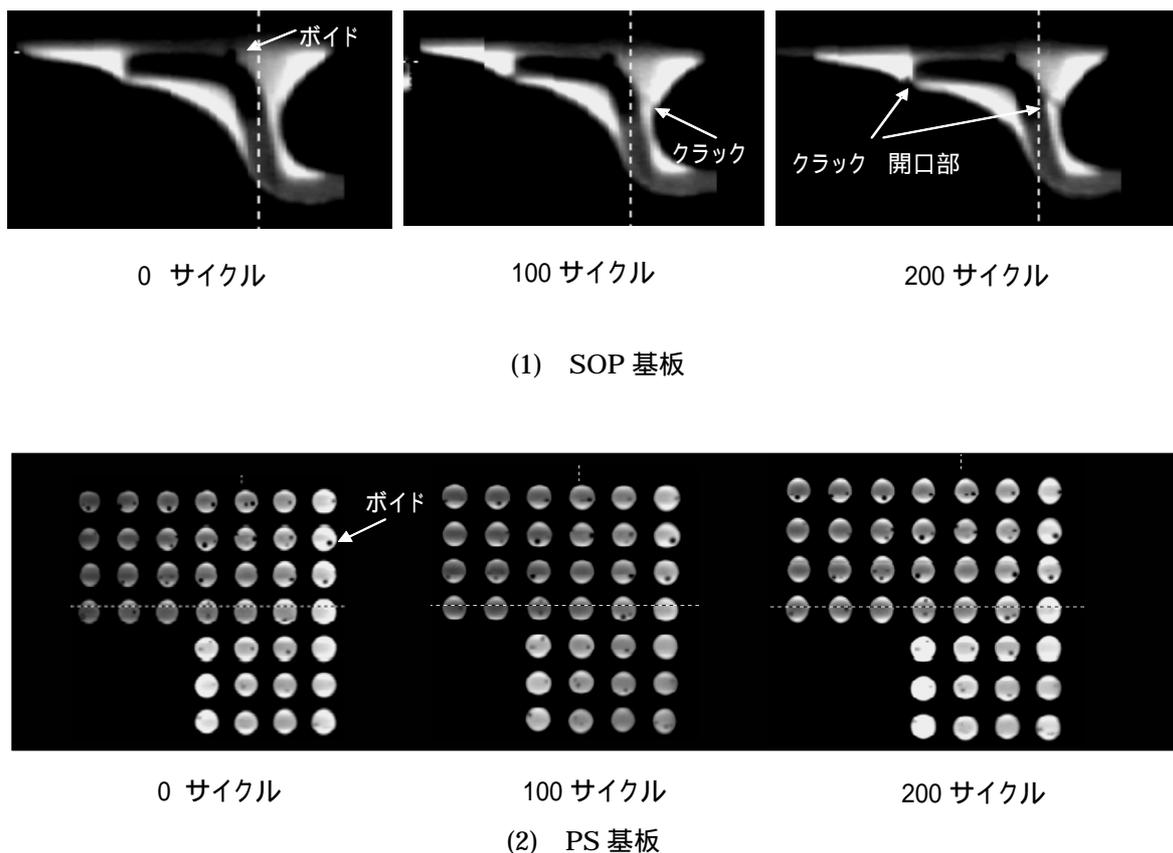


図 - 6 温度サイクル試験の経過とはんだ接合部内部の状態

ポイドは良く見える。クラックは開口部の幅(0.1mm以上)があるところは見えるものの、0.1mm以下の密着している状態のクラックは良く見えない。しかし、クラックの幅が温度サイクル試験の過程で大きくなっていく様子がわかる。

次にPS基板のBGAについては、BGAの直径が約0.5mmであることから、0.05mm程度以上のポイドは判別できる。今回の温度サイクル試験は、意図的に欠陥を発生させるために熱的に過酷な $T=200$ で200サイクルという熱衝撃試験(加速試験)を行ったが、結果としてPS基板のBGAについては各サイクルにおいてBGA中のポイド状態に変化が見られなかった。

4 まとめ

今回使用したSOP基板のはんだ接合部については0.1mm程度以上の幅をもつポイドとクラック、PS基板のBGAについては0.05mm程度以上のポイドが観察できた。また、X線CTを用いた評価法は、接合部内部のポイドの状態を3次

元的に把握して記録することができ、しかも非破壊なので信頼性試験の過程における内部欠陥の状態を同じサンプルについて追跡して観察できるため、信頼性評価のうえで有用なデータを得ることができる。また、今後主流となっていく3次元実装についてもマイクロフォーカスX線CTを用いた評価は有効である。

5 参考文献

- 1) 藤井：非破壊検査，vol.50，No.5，p.296(2001)
- 2) 小金丸，内野，貝田，原田，永井，井芹：福岡県工業技術センター研究報告，No.13，p.152(2003)

謝辞

本研究において、PS基板を提供いただき、助言をいただいたパナソニックファクトリーソリューションズ㈱の士師宏氏、温度サイクル試験で助言をいただいたパナソニックCCテストラボ㈱の番屋雅彦氏、斉藤実夫氏に謝意を表します。

肉厚半径比を変化させた円筒の衝突エネルギー吸収特性

春山繁之*1 貝田博英*1 牛島邦晴*2 陳玳行*2 森健司*2

Analysis of Impact Energy Absorption for Tapered Cylindrical Tubes

Shigeyuki Haruyama, Hirohide Kaida, Kuniharu Ushijima, Dai-Heng Chen, Kenji Mori

本論文では、動的有限要素法解析ソフト MSC Dytran を用いて薄肉円筒形状部材の衝突解析を行い、薄肉円筒部材の肉厚比 r/t や材料特性 E_t/E (加工硬化係数/縦弾性係数比) が、ピーク荷重、平均荷重、波長等に与える影響について評価検討を行った。その結果、それぞれの応力値は肉厚比 t/r で整理することによって、加工硬化係数と縦弾性係数との比 E_t/E ごとにほぼひとつの直線上にのり、材料毎のマスターカーブを得ることができる。またしわ波長についても、無次元化した波長 λ/r は加工硬化の大小に関わらず、各肉厚比に対応する関係を持つことを明らかにした。

1 はじめに

近年増加傾向にある交通事故に対して、自動車メーカーでは安全ボディという考え方で対応している。安全ボディとは衝突時に潰れることによって事故のエネルギーを吸収するクラッシュブルゾーンと乗員の生存空間を確保するキャビンという2種類の異なる目的に応じた部分をボディにもたせることを言う。クラッシュブルゾーンを形成しているバンパー構造やフロントサイドメンバーには軽量化と高剛性の観点から中空薄肉構造物が多く使用されている。本研究では中空薄肉構造物を薄肉円筒として取り扱っている。図-1に、軸圧縮荷重を受ける弾塑性円筒問題での軸方向圧縮荷重と圧縮変位との模式図を示す。著者らはこれまでの研究¹⁾で、弾塑性円筒問題において、第一ピーク荷重 P_{peak} と薄肉円筒の肉厚 t と半径 r との関係 t/r は比例関係があると示した。そこで、本報では動的有限要素法弾塑性数値解析結果に基づいて、軸圧縮下での第二以降のピーク荷重 P_{peak2} と t/r の関係、第二以降の荷重平均 P_{ave} と t/r の関係及びしわ波長の関係を明らかにする。

2 解析方法

本研究では動的有限要素法解析ソフト MSC.Dytran を用い、図-2に示す円筒形状(長さ L , 半径 r , 肉厚 t , フランジ半径 r_f , フランジ厚さ t_f)について弾塑性解析を行った。解析モデルは三次元 shell 要素を用い、境界条件として円筒下端を剛体壁に完全拘束し、上端

より質量と初速度を持った別の剛体(質量 M , 初速度 v) が衝突するとした。また材料は弾塑性材料とし、本研究では塑性域 ($\sigma > \sigma_y$ σ_y は降伏応力を表す)における加工硬化が一定な二直線硬化則を用いた。(ただし式(1)中の E は縦弾性係数、 E_t は加工硬化係数、 ϵ は弾性ひずみと塑性ひずみの和を表す。)

$$\sigma = \sigma_y + E_t(\epsilon - \sigma/E) \quad (1)$$

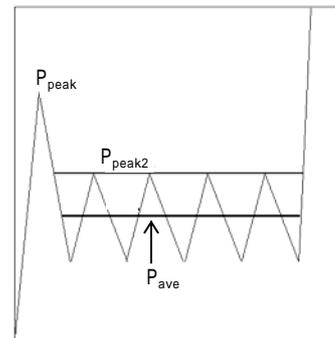


図-1 薄肉円筒部材の衝突変形時のしわの生成と折りたたみ荷重の模式図

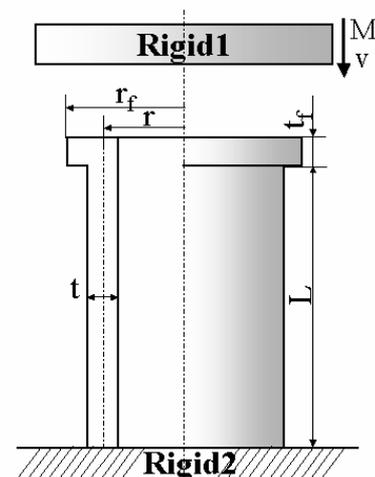


図-2 解析モデル

*1 機械電子研究所

*2 東京理科大学

3 結果及び考察

3-1 応力マスターカーブ

材料，肉厚半径比 t/r が等しく肉厚 t ，半径 r が異なる3種類の薄肉円筒についての応力変位線図を図-3に示す。解析条件は $L=0.16m$ ， $t_f=0.005m$ ， $r_f=r+0.005m$ であり， $M=1000kg$ ， $v=40km/h$ である。また材料定数は $E=72.4Gpa$ ， $\sigma_y=220Mpa$ ，ポアソン比 $\nu=0.3$ とし， $Et/E=0.01$ である。

上部から衝突を受けた円筒は固定端側から局所的なしわの生成と折りたたみを繰り返し，それに対応して圧縮荷重と変位の関係に周期的な変動が表れる。薄肉円筒において，しわの生成開始時に高いピーク荷重 P_{peak} があらわれ，その後 P_{peak} より低い荷重 P_{peak2} が周期的にあらわれる。吸収エネルギー特性を把握するためには，まず最大荷重や変動時のピーク荷重，更に平均荷重に及ぼす影響を調べる必要があるが，半径や肉厚が異なるそれぞれの円筒において t/r が等しければ第一ピーク応力 σ_{peak} ，第二ピーク以降の応力 σ_{peak2} ，第二ピーク以降の平均応力値 σ_{ave} の3つの値についてはよく一致していることが分かった。そこで，各種円筒の肉厚比 t/r ， Et/E について解析を行い各パラメータ σ_{Peak}/E ， σ_{Peak2}/E 及び σ_{ave}/E との関係を整理した結果を図-4，図-5，図-6にそれぞれ示す。これらの図から分かるように，それぞれの応力値は肉厚比 t/r で整理することによって，加工硬化係数と縦弾性係数との比 Et/E ごとにほぼひとつの直線上にのり，材料毎のマスターカーブを得ることができる。つまり肉厚比 t/r が既知の円筒については，しわの生成と折りたたみ時における各種応力状態を予測すること

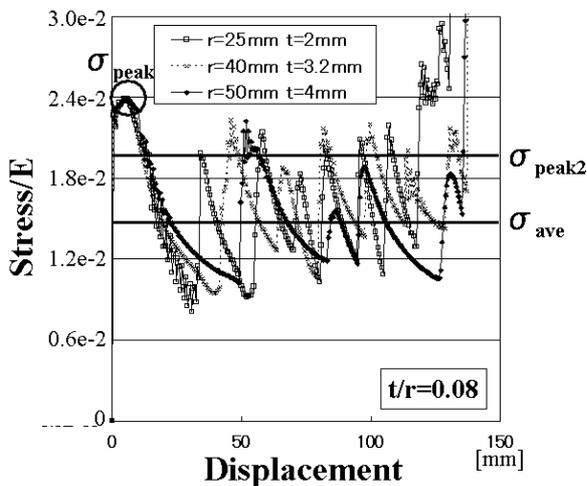


図-3 肉厚と半径比 t/r が等しい円筒における圧縮応力-変位の関係

が可能と言える。

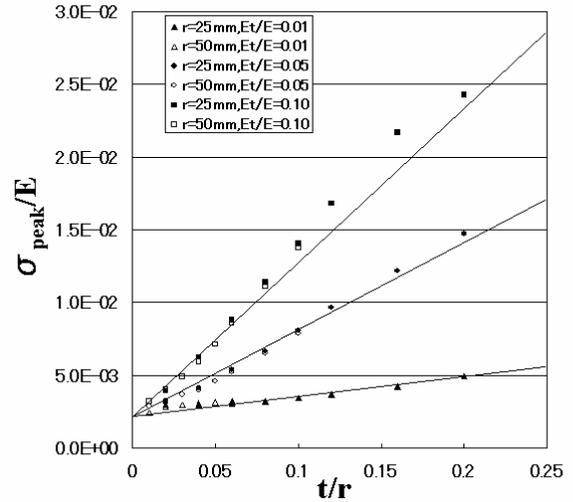


図-4 肉厚比 t/r と最大ピーク応力 σ_{peak} との関係

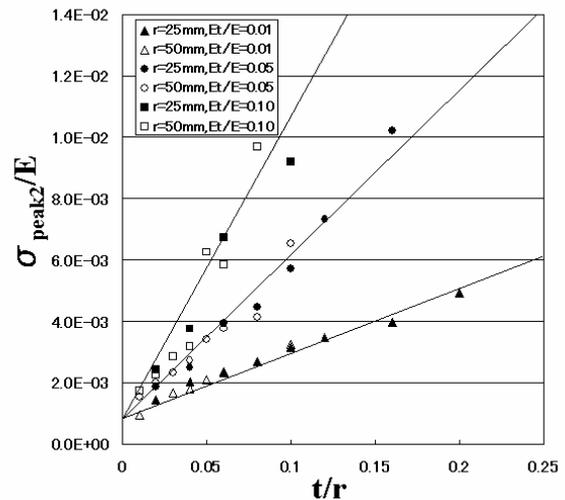


図-5 肉厚比 t/r と最大ピーク応力 σ_{peak2} との関係

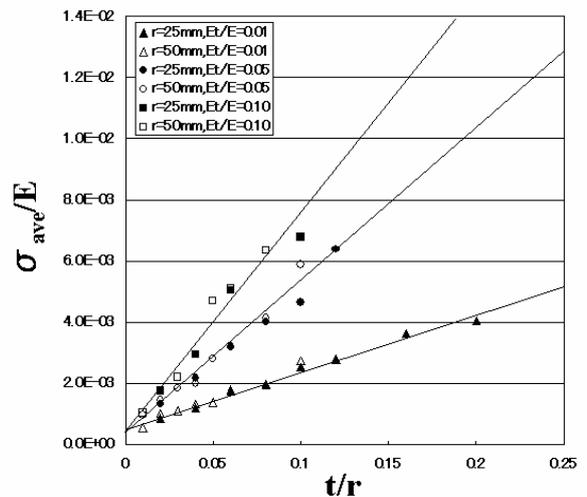


図-6 肉厚比 t/r と平均応力 σ_{ave} との関係

3-2 薄肉円筒のしわ波長

肉厚，半径共に等しい薄肉円筒において上端から軸方向に衝突を受けると図-7に示すように，固定端より一定間隔の波長 λ を持って生成折りたたみを繰り返す。図-8に3種類の加工硬化係数 E_t における肉厚比 t/r としわ波長の関係を示す。同図から分かるように波長は， E_t/E に関わらず横軸 t/r ，縦軸 $\lambda/2r$ で整理すると累乗近似の一本の曲線上に乗る。このことから無次元化した波長 λ/r は加工硬化の大小に関わらず，各肉厚比に対応する関係を持つと言える。

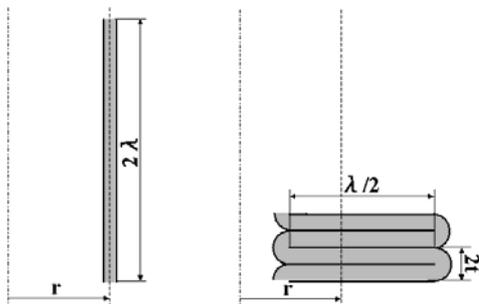


図-7 薄肉円筒のしわ波長

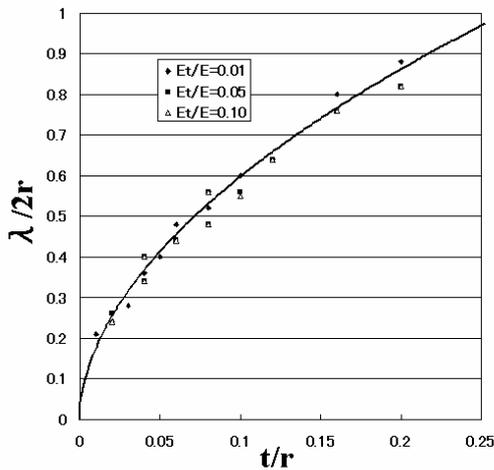


図-8 薄肉円筒におけるしわ波長 λ/r と肉厚比 t/r の関係

4 まとめ

薄肉円筒形状部材の衝突解析を行い以下の結果が得られた。

1) σ_{Peak}/E ， σ_{Peak2}/E 及び σ_{ave}/E のそれぞれの応力値は肉厚比 t/r で整理することによって，加工硬化係数と縦弾性係数との比 E_t/E ごとにほぼひとつの直線上にのり，材料毎のマスターカーブを得ることができる。

2) しわ波長についても，無次元化した波長 λ/r は加工硬化の大小に関わらず，各肉厚比に対応する関係を持つことが分かった。

5 参考文献

1) 牛島邦晴，春山繁之，陳玳行：円筒の軸圧壊における初期ピーク応力の評価 第2報 有限要素法の数値解析結果に基づく評価（機械学会論文集投稿中）

デジタル相関法を用いた AC4CH 材の特性評価

春山 繁之*¹ 内野 正和*¹ 貝田 博英*¹

Verification of the Material Property for AC4CH Aluminium Casting Alloy using Digital Image Correlation Method

Shigeyuki Haruyama, Masakazu Uchino, Hirohide Kaida

本論文では、欠陥や介在物の影響を受け局所的に材料特性の変化が生じる鋳造アルミニウム合金の局所的な材料特性について、面による変形計測が可能なデジタル画像相関法を利用した計測システムにより評価検討を行った。その結果、欠陥の有無によりひずみ分布に違いが生じること、試験片の計測位置により応力 - ひずみの関係が異なることおよび初期き裂の発生部位と破断部位が異なること等を明らかにした。

1 はじめに

材料特性評価用の引張試験では、通常公称ひずみ、公称応力が求められている。また、容易に真応力 - 真ひずみを求めることができない。また、鋳造部材では、その製造方法から試験片内部に欠陥などが存在する可能性があるため、衝撃吸収材のように局所的に塑性変形する部材では、平均的な材料特性評価基準のみで材料選定を行うことが難しいなどの課題¹⁾がある。そこで、本研究では材料の局所でのひずみを評価しより精度の高い部材(材料)選定が行えるよう試験片の、表面全体のひずみ分布を評価しFEM等の破壊条件に使用することができる材料評価方法を確立する。

2 実験方法

2-1 供試材

供試材には、AC4CH 材連続鋳造材を用いた。また、本供試材は欠陥による影響を評価しやすくするため鋳造欠陥が多く発生した状態の材料を用いた。また、欠陥の影響を除去するためHIP処理により欠陥を除去した試験片も製作した。HIP処理は、欠陥の発生が多く見られた、B材及びA材と同等材であるC材について行った。また、HIP処理は、神戸製鋼所製DrHIPを使用して昇温時間1H、キープ温度・圧力・時間:515℃、90MPa、2H、冷却時間0.5Hの条件で処理を実施し鋳造欠陥の除去を行った。その後、熱処理を行った。さらに、HIP処理品の欠陥除去状況の確認は、テスコ(株)製マイクロフォーカスX線CT (HMX225-ACTIS+3)を用いて内部検査を行った結果、

内部欠陥の発生は見られなかった。図-1にA材(HIP処理なし)、図-2,3にB材のHIP処理前後の内部欠陥の発生状況を示す。HIP処理前の試験片内部には多くの欠陥が見られたが、HIP処理後の試験片内部に欠陥の発生は見られなかった。各試験片の化学成分及び熱処理条件を表-1,2,3にそれぞれ示す。

1) AC4CH 普通鋳造材-T4 (記号 A)

表-1 A材(記号A)化学成分 (mass%)

Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Mg	Zn	Sr
7.2	0.13	<0.01	0.06	<0.01	0.24	<0.01	0.010

・熱処理条件 : 540℃ × 4h 温水冷

2) AC4CH 連続鋳造材-T4 (記号 B)

表-2 B材(記号B)化学成分 (mass%)

Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Mg	Zn	Sr
6.8	0.10	<0.01	0.08	<0.01	0.22	<0.01	0.010

・熱処理条件 : 540℃ × 4h 温水冷

3) AC4CH 連続鋳造材-T4 (記号 C)

表-3 C材(記号C)化学成分 (mass%)

Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Mg	Zn	Sr
7.0	0.10	<0.01	0.08	<0.01	0.22	<0.01	0.010

・熱処理条件 : 540℃ × 4h 温水冷

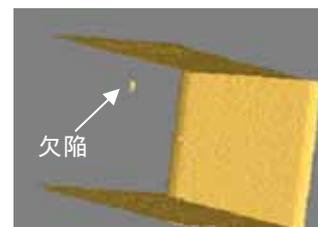


図-1 A材 HIP 処理なし

*¹ 機械電子研究所

$$s(\zeta, \eta) = \frac{\sum \sum (I(R+i, Z+j) - \overline{I(R, Z)}) (I'(R+i+\zeta, Z+j+\eta) - \overline{I'(R+\zeta, Z+\eta)})}{\sqrt{\sum \sum (I(R+i, Z+j) - \overline{I(R, Z)})^2} \sqrt{\sum \sum (I'(R+i+\zeta, Z+j+\eta) - \overline{I'(R+\zeta, Z+\eta)})^2}} \quad (1)$$

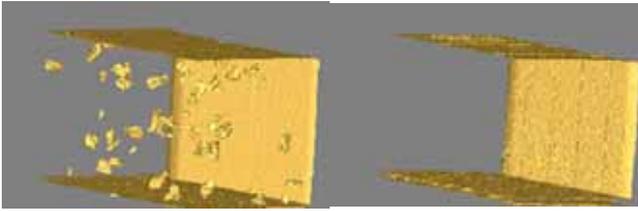


図-2 B材HIP処理なし 図-3 B材HIP処理あり

2-2 試験片形状

試験片には、これまでの衝撃引張試験に使用した衝撃引張用試験片(図-4)を用いた。また図-5にジグを取り付けた状態の試験片を示す。

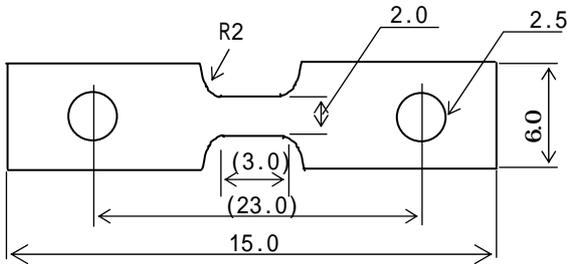


図-4 試験片寸法

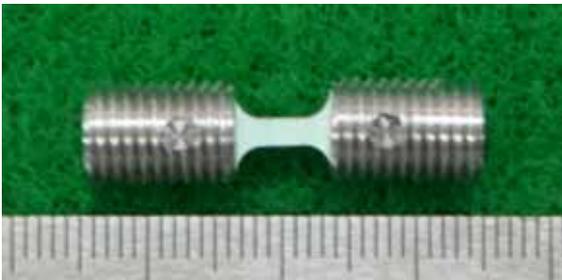


図-5 試験片(ジグ取り付け)

2-3 表面ひずみ計測

2-3-1 計測原理

表面ひずみ計測には画像相関法(Particle Image Velocimetry: PIV)^{2),3)}を用いた。画像相関法は、微小時間差を持つ2画像の輝度むらから任意の相関処理領域内の相互相関係数(cross correlation coefficient)を求め、これが極大となる位置からその微小時間における対象の移動量を知る方法である。

本研究では画像の真黒の部分をも、明るい部分を8ビット(256階調)として数値データを得て、図-6に示す各要素(赤格子部)時間 t における位置 (R, Z)

での画像輝度値を $I(R, Z)$ 、それから t 後の時間 $t + \Delta t$ の位置 $(R + \Delta R, Z + \Delta Z)$ での画像輝度値を $I'(R + \Delta R, Z + \Delta Z)$ とすれば、座標 (R, Z) を中心とする時間 t の相関処理領域とその微小時間後 $t + \Delta t$ の相関処理領域との相互相関係数 $S(\Delta R, \Delta Z)$ は式1のように表される。

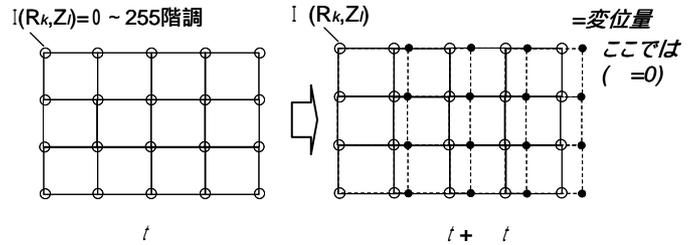
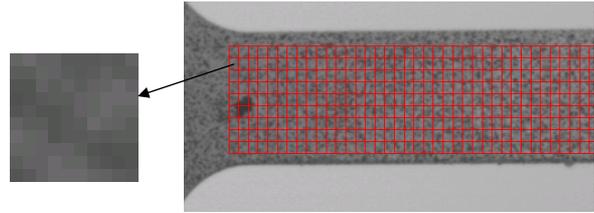


図-6 計測原理

$\Delta R, \Delta Z$ はそれぞれ微小時間内における R, Z 方向の移動量、 I, I' はそれぞれの時間における座標 $(R, Z), (R + \Delta R, Z + \Delta Z)$ を中心とする相関処理領域内の空間濃度平均である。また、 i, j はそれぞれ処理領域内の x 範囲と y 範囲である。

2-3-2 要素ひずみの計算

相関法により得た各点での変位から、要素ひずみの計算を変位ひずみマトリックスを用いて行う式(2)ため、変形前の画像上において、図-7に示すように4つの点を設定し矩形領域を仮定する。続いて画像相関法を用いて変形後の画像から移動地点を同定し、ひずみ量を求める。

$$\varepsilon = \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix} \quad (2)$$

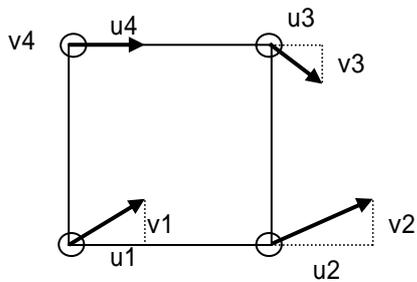


図-7 要素ひずみの計算

ここで、 $\bar{\epsilon}$ は要素の平均変位、 u, v はそれぞれ画像処理で得られた x, y 方向への変位である

2-3-3 装置, システム構成

解析には、(有)エコマス製 高精度衝撃試験装置拡張システムを用いた。図-8 に実験装置概要を示す。



図-8 実験装置概要

2-3-4 ひずみ計測引張試験

ひずみ計測は、撮影速度表：3枚/秒，撮影画素数 $H1300 \times W800$ の条件で，島津製作所製オートグラフを用いて，引張速度 1mm/min (100mm/min) のクロスヘッド速度で行った。(室温下) また同時に，相関法によるひずみ計測変位の結果と比較するため変位計 (ビデオ式非接触伸び計 DVE-200S) を，共和製動ひずみ測定器 (EDX-1500) に 10HZ のサンプリング速度で記録した。荷重についても，動ひずみ計で計測を行った。

3 結果及び考察

3-1 表面ひずみ分布

次に各試験片での表面のひずみ分布を詳細確認するため，画像相関法により解析した試験片表面のひずみ分布 (y : 引張方向のひずみ) の様子をそれぞれの材料について検討した。その結果，均一材であるにもかかわらずひずみの分布が一樣でなく局所的に異なっていることが分かった。特に欠陥の多いB材では，他の材料と比べひずみの大きな部位が一樣に分布していないことが分かる。図-9 に B 材 HIP 処理なし，図-10 に B 材 HIP 処理ありの解析結果を示す。また，ひずみ解析部位は 図-8 の囲んだ部分である。上図が試験片の変形図，下図が解析部位のひずみコンター図を示した物である。

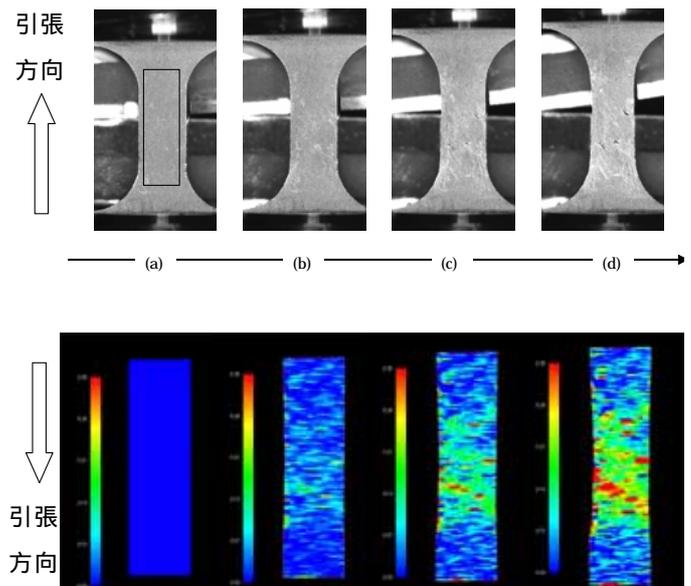


図-9 ひずみ分布 B 材 HIP 処理なし

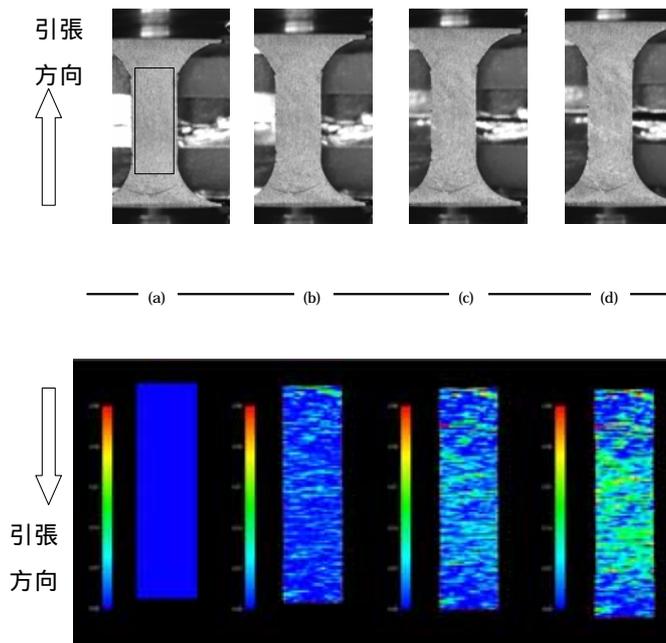


図-10 ひずみ分布 B 材 HIP 処理あり

3-2 応力ひずみ線図

より詳細な各部位でのひずみ分布について評価を行うため、試験片標点部内(3mm)を次のように分け各部の応力ひずみについて検討を行った。1mm上、初期亀裂発生位置0.5mm、1mm中、標点3mm、1mm下、それぞれの部位における応力-ひずみの関係性を評価した。図-11にB材HIP処理ありの結果を示す。同図から、試験片上部(引張側)が大きく伸び、試験片下部(固定側)があまり変形せず、計測部位により応

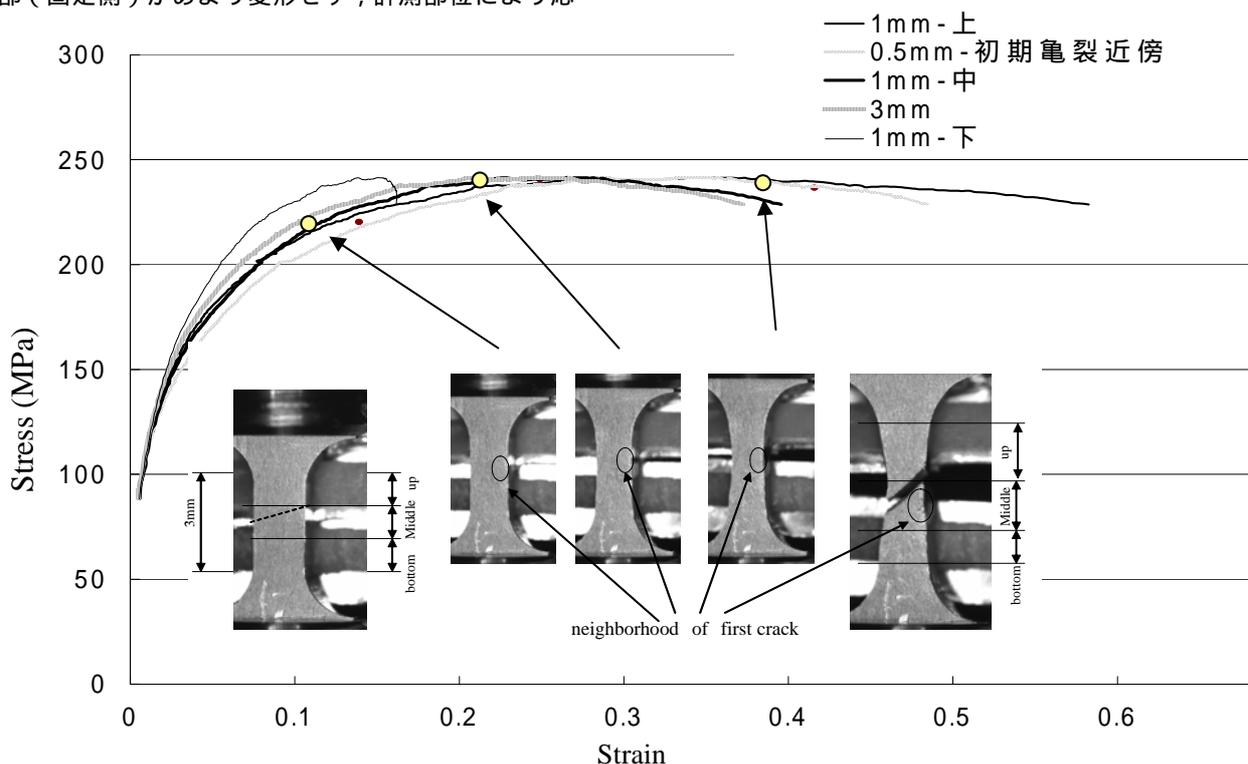


図-11 応力-ひずみ線図 (B 材 HIP 処理)

力ひずみ線図が異なることが分かる。また、初期きれつに注目すると、ひずみが約0.12の時点で初期き裂が発生していることが分かった。しかし、評点間3mmでの伸びは0.4程度であることから、FEM解析などにこの0.4を破断伸びとして使用した場合、実際のき裂はそれより早い時点で発生することが予想される。このような予測の違いが、材料特性のばらつきとして評価に影響することが考えられる。このことから、任意の局部的における材料特性評価を行うことにより精度の高い材料特性の予測が可能であると考えられる。

4 まとめ

デジタル画像相関法を用いたユーザーフレンドリーな計測システムを構築し、鋳造アルミ合金の局所的な材料特性について評価を行った。その結果、構築した計測システムにより鋳造アルミ合金の局所的な材料特性評価が可能であることが分かった。

5 参考文献

- 1) 春山, 上西, 貝田, 小川, 関根: AC4CH アルミニウム合金鋳物の衝撃引張特性に及ぼす DAS と欠陥の影響, 日本機械学会論文集(A編), 70巻, 690, p.258(2004)
- 2) Z.H.He, M.A.Sutton, W.F.Ranson, and W.H.Peters: Exp.Mech, 24, p.117(1984)
- 3) A.Kato, H.Wate: Proc.APCFS&ATEM 01, p.840(2001)

スペックルを用いた歯の粗さ計測装置の開発

スペックルを用いた歯の粗さ基礎計測の検討

内野正和*¹ 藤崎 渉*² 栗原えりこ*³ 松田健次*⁴ 小関健由*⁵

Development on Measurement System of Tooth Roughness using Laser Speckle

Investigation of Fundamental Measurement of Tooth Roughness using Laser Speckle

Masakazu Uchino, Wataru Fujisaki, Eriko Kurihara, Kenji Matsuda, Takeyoshi Koseki

歯科医療における歯の粗さ評価は虫歯予防の重要な試験の一つである。本研究では歯表面の粗さを正確に評価するための新しい計測方法の基本的特性の検討を行った。歯の表面粗さを客観的に判断する方法としてスペックルパターンを利用した。計測装置を試作し、歯に様な粗さを加えた試験片と金属の標準粗さ試験片の比較計測を行った。計測結果よりスペックルパターンと歯の表面粗さとの間に金属の場合と同様の良い相関と金属面とは異なる反射の形態が見られた。

1 はじめに

歯科医療の分野では器具を利用した歯の粗さ評価は、クラウン装具や樹脂加工の最終仕上げに置いて重要な試験の一つである。仮に表面状態が粗く虫歯菌が付着し易いような場合、そこから虫歯が生じることが考えられる。そのため虫歯予防医療の観点から歯の表面粗さを測定することが非常に重要である。

レーザを粗面に照射するとスペックルパターンと呼ばれる明暗の斑点模様が発生する。スペックルパターンは粗面の状態に応じて広がることが分かっており、この原理を利用することで表面粗さの評価ができる。この方法は金属材料に多く利用され、金属の表面粗さを準定量的に評価することが可能である。本研究ではレーザスペックル計測を歯科医療の分野に適応し、歯の表面粗さを客観的に評価するための基礎的な研究を行う。まずは、計測装置を試作し、金属の標準粗さ試験片の計測を行い、装置の有効性を検証し、歯の表面に一方向に種々の粗さの溝を加えた試験片の計測を行い、スペックル計測の有効性を評価する。

2 実験と解析

2-1 装置の試作と金属試験片の計測

図 - 1 に今回用いたレーザスペックル粗さ計測装置の概略図を示す。この装置はフォーカスレンズ付きの

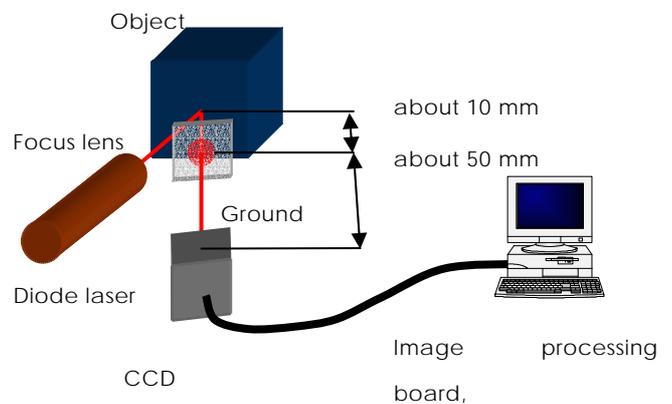


図 - 1 計測システムの概略図

半導体レーザ (670nm, 0.9mW), 磨りガラス, CCD カメラで構成している。レーザ光はレンズにより試料表面に焦点が合うように調整されている。試料上でのスポットサイズは、約 0.5mm である。試料表面で散乱・反射された光は磨りガラス上に投影され、その像は CCD カメラにより取り込まれる。取り込まれた画像の大きさは 320x240 画素で、1 画素の強度は 8bit のグレースケールである。試料から磨りガラス、磨りガラスから CCD カメラまでの距離はそれぞれ 10mm, 50mm である。金属の標準粗さ試験片を用いて計測されたスペックルパターンの一例を図 - 2 に示す。この金属の標準粗さ試験片は水平方向に沿った方向に一樣粗さ (Ra : 0.10 μm) が加えられており、そのため垂直方向に広がる様子が観察される。本研究では広がりを評価する方法として相関法を利用した。

最もスペックル強度が高い部分を中心とした $N \times N$ 画

*1 機械電子研究所
*2 九州産業大学
*3 九州歯科大学
*4 九州工業大学
*5 東北大学

素のサブセットを基準とし、以下の式を用いてそのサブセットの相関関数を画像全体に渉って求める。

$$C = \sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M |I(X+u+i, Y+v+j) - I(X+i, Y+j)| \quad (1)$$

ここで $N = 2M+1$, C は相関関数, $I(X, Y)$ は画像の (X, Y) 点での強度である。 u, v はそれぞれ x, y 方向の移動画素量である。 x, y 方向に任意に 1 画素毎移動させながら相関関数を計算する。図 - 3 に図 - 2 の画像を利用して相関関数分布を求めた結果を示す。サブセットの大きさは 41×41 画素で, u, v はそれぞれ $X-100$ から $X+100$ まで, $Y-100$ から $Y+100$ までの値をとる。スペckル画像に比べて, 非常になめらかな強度分布が得られた。

図 - 4 に種々の一樣粗さを持つ金属試験片 ($Ra: 0.01, 0.10, 0.20, 0.57 \mu m$) の相関分布計測結果を示す。相関分布では画像中心の相関関数が他の位置での相関関数に比べて非常に高くなるため, 図 - 4 の横軸は画像中心から 1 画素分下の位置を原点とし鉛直下向きの位置での相関関数をプロットしている。また, 縦軸の相関関数は任意の値である。図 - 5 (a) に図 - 4 のデータに対して曲線近似を行った結果を示す。相関関数 $C(\rho)$ と位置 ρ の近似曲線は次式を用いた。

$$C(\rho) = \exp(a\rho^2 + b\rho + c) + m \quad (2)$$

また, 比較を明確にするために図 - 5 (b) に図 - 5 (a) の近似曲線を次式を用いて変換した結果を示す。

$$C'(\rho) = (C(\rho) - m) / \exp(c) \quad (3)$$

表面粗さが粗くなるにつれて曲線に傾きが緩やかになる傾向があり, 本手法により粗さを評価できることが確かめられた。

2-2 歯の計測

歯の計測試料として牛歯を用いた。試験片は測定面の大きさが 10mm 角程度になるような直方体に切り出し, 測定面を通常の歯の表面と同様にするために研磨を行った。(この試験片を T-C とする。) 次に, T-C の試験片に粗さの異なるサンドペーパー (#1500, #800, #120) を用いて一方向に溝を加えた。(それぞれの試験片を T-1500, T-800, T-120 とする。) T-C, T-1500, T-800, T-120 の表面粗さ (Ra) は, それぞれ約 0.02, 0.10, 0.27, 1.21 μm である。図 - 6 に T-1500 のスペckル画像と相関画像を示す。金属の場合と同様に相関画

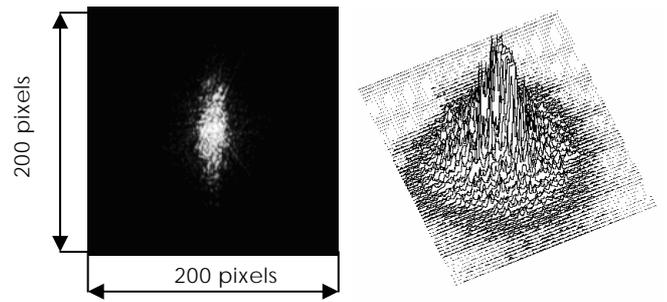


図 - 2 金属標準粗さ試験片 ($Ra 0.10 \mu m$) のスペckルパターン画像

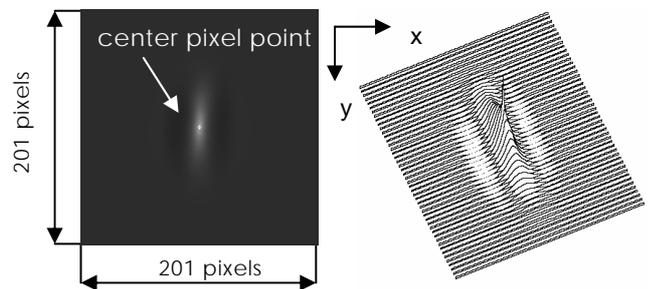


図 - 3 金属標準粗さ試験片 ($Ra 0.10 \mu m$) の相関画像

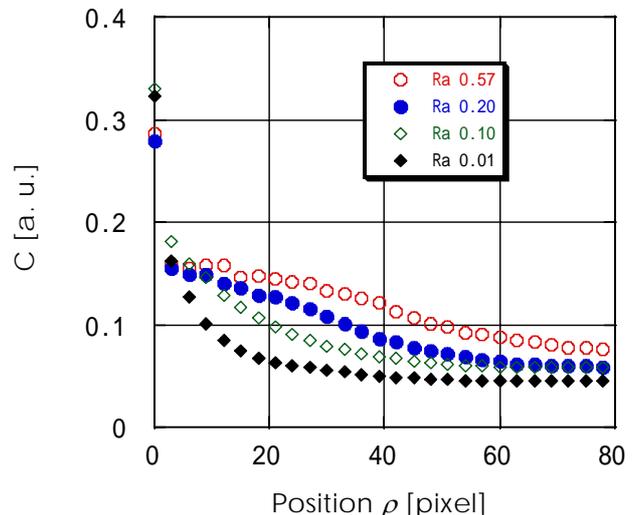
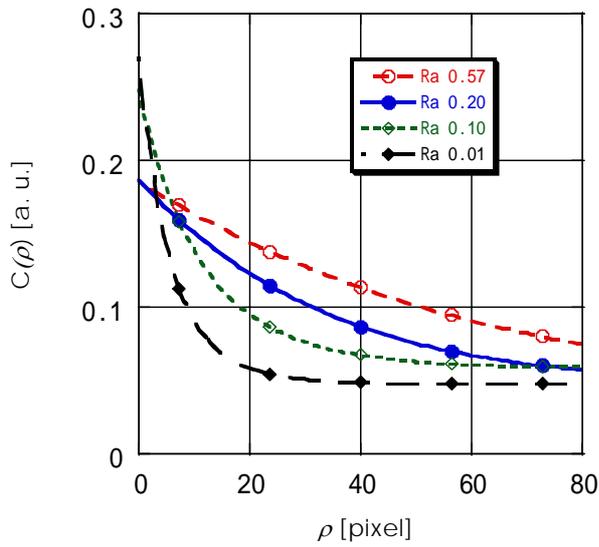
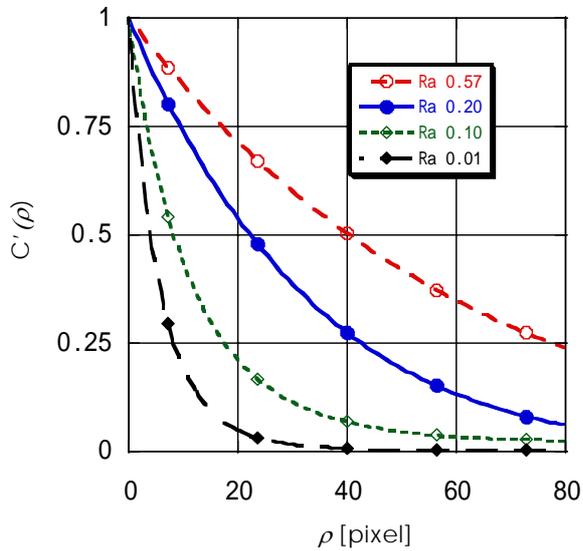


図 - 4 種々の金属標準粗さ試験片の相関画像を利用した解析結果

像では滑らかな分布が得られた。しかしながら歯から反射したスペckル画像では金属の場合とは異なる広がりを示しており垂直方向の広がりに加えて, 垂直方



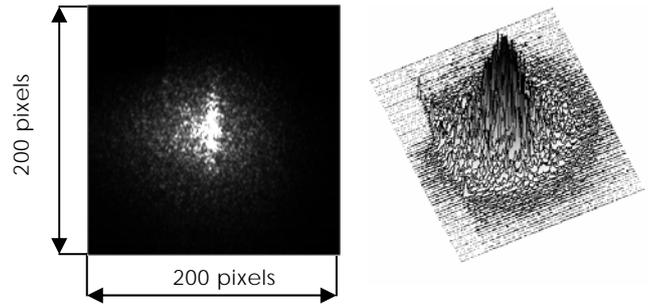
(a)



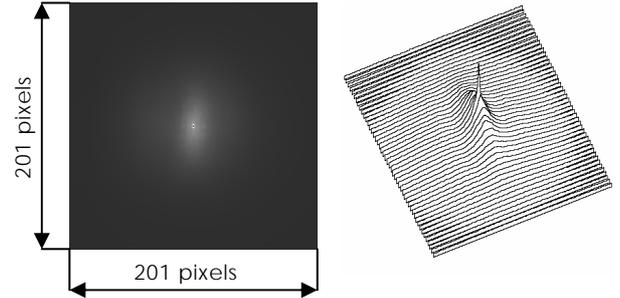
(b)

図 - 5 種々の金属標準粗さ試験片を計測した解析結果の近似式による比較 ; (a) $C(\rho) = \exp(a\rho^2 + b\rho + c) + m$, (b) converting (a) in the equation $C'(\rho) = (C(\rho) - m) / \exp(c)$

向の広がりに加えて円形状の広がりが観察された。この原因として歯からの反射には2通りの形態があり、一つは金属と同様に歯表面での反射(垂直方向の反射)、もう一つはレーザー光の一部が歯の表面層を透過し内部での散乱・反射(円形状の反射)である。図 - 7 に T-C, T-1500, T-800, T-120 のスペックル画像を示す。図より、表面での反射は表面粗さが増加するにつれて垂直方向の広がりは大きくなり、T-120 のように粗くなりすぎると観察できなくなる傾向が確認される。一方、



(a) Speckle pattern



(b) Correlation function image

図 - 6 耐水ペーパー (#1500) で一方向に溝を付けた歯の試験片の計測結果 ; (a) スペックルパターン画像, (b) 相関画像.

円形状の広がりは粗さが大きくなるにつれて大きく広がる傾向が観察された。図 - 8 に T-C, T-1500, T-800, T-120 の相関関数を利用した広がり解析結果を示す。図 - 8 (a) は図 - 4 と同様にして相関関数を求めた結果で、図 - 8 (b) は式 (2), (3) を用いて変換した近似曲線である。粗さが増加するにつれて表面での反射よりもむしろ円形状の反射の影響が大きくなる傾向があるため金属の近似曲線と比べると異なる近似曲線が得られた。しかしながら、金属試験片の場合と同様に粗さが増加するにつれて曲線の傾きが緩やかになる傾向が見られ、本計測法を利用することで計測が可能であることが確かめられた。

3 まとめ

歯の粗さを準定量的に評価することを目的としてレーザースペックル計測装置の試作を行った。金属の標準粗さ試験片と一方向に溝を加えた歯の試験片の計測実験を行った。結果として本手法によりスペックルパターンの広がり歯の粗さの間に良い相関が得られるこ

と確かめられ、スペックルパターンを利用した計測方法の有効性が確かめられた。しかしながら、歯から得られるスペックルパターンの反射には金属の場合とは異なり2つのパターンが組み合わさっていることが確認された。一つは金属と同様に表面粗さに依存する垂直方向の反射パターンで、もう一つは円形状の反射パターンである。歯の計測を行う上で歯からの異なるパターンの反射を評価することが重要であると考えられる。今後は、ランダムな方向に溝を付けた歯の試験片を計測し、反射パターンを考慮しながら歯の粗さ計測の特性評価を行う。

4 参考文献

- 1) T.Yoshimura and K.Nakagawa : Opt. Commun., **60** p.139(1986)
- 2) D.J.Shertler and N.George : Opt.Lett., **18** p.391 (1993)
- 3) A.Kato, Y.Z.Daid and F.P.Chiang : JSME int. J., **34** p.374(1991)
- 4) A.Kato, M.Kawamura and K.Ito : J.JSNDI, **44** p.529 (1995)
- 5) P.Lehmann, S.Patzelt and A. Schöne, Appl : Opt., **36** p.2188(1997)
- 6) P.Lehmann, Appl : Opt., **38** p.1144(1999)

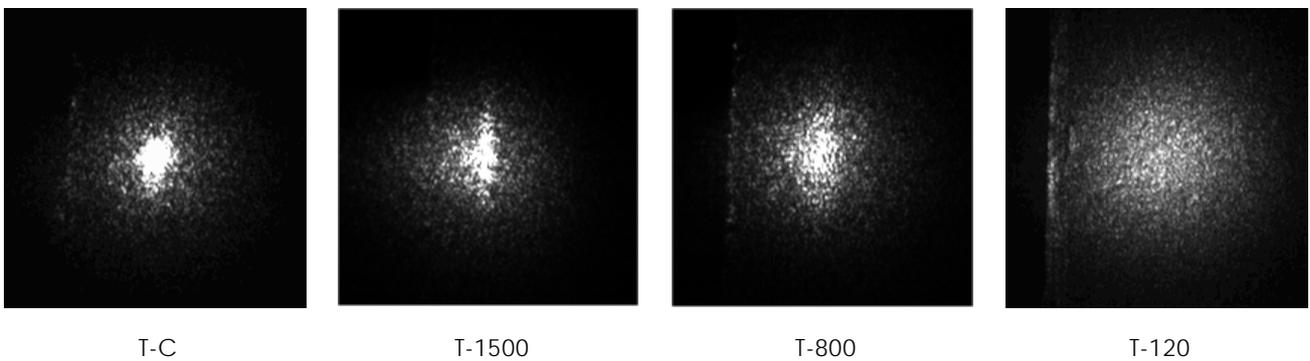


図 - 7 歯の基準試験片 (T-C) と耐水ペーパー(#1500, #800, #120)により一方向に溝を付けた試験片のスペックルパターン画像

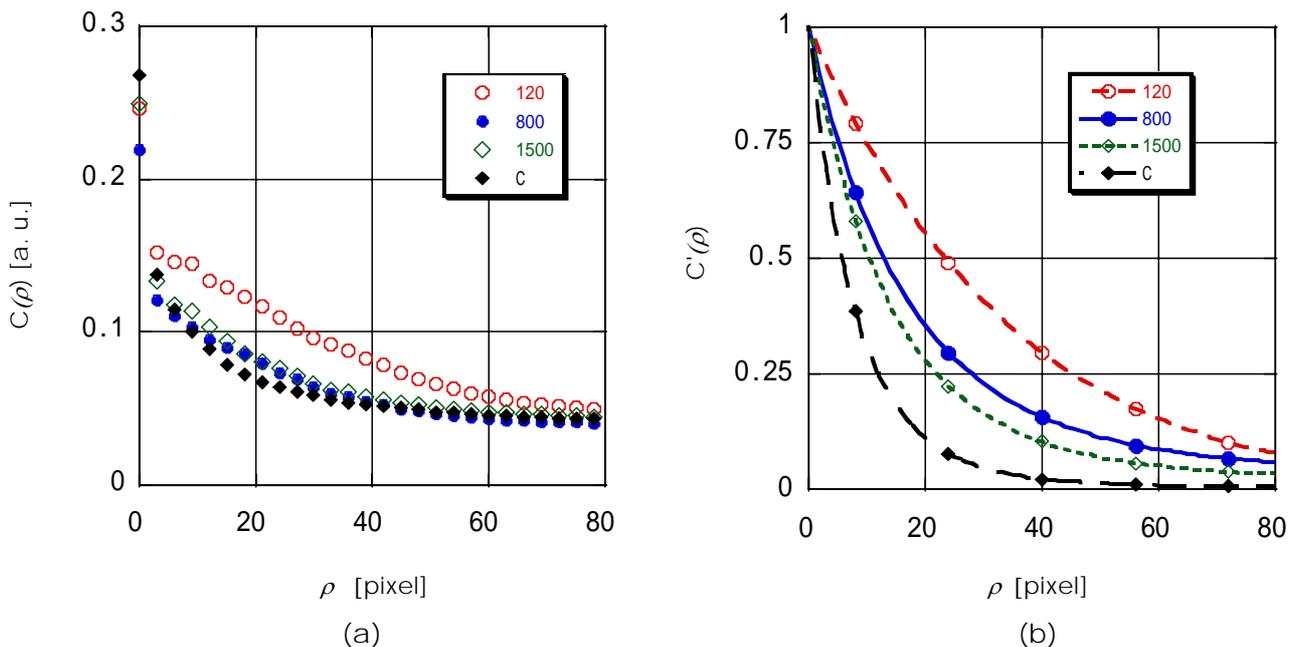


図 - 8 歯の試験片の解析結果 ; (a) 計測結果, (b)近似式による変換結果.

多糖シゾフィランを利用したメッセンジャーRNA 分離システムの開発

木村太郎^{*1}

Development of a novel separation system for messenger RNA by using schizophyllan

Taro Kimura

多糖類の一種シゾフィランが核酸と複合体を形成することが明らかとなった。この現象を利用すれば、シゾフィランを利用して新規な核酸分離システムを構築することができると考えられる。本解説論文ではバイオテクノロジー上需要の高いメッセンジャーRNA の分離について概要を述べた。

1 はじめに

シゾフィランはスエヒロタケから産生される多糖である。近年、このシゾフィランが1本鎖のDNAやRNAと選択的に複合体を形成することが発見された。一般に核酸と相互作用する高分子といえばポリリジンやスペルミンのようなカチオン電荷を有するものか、ペプチド核酸のような相補的塩基を有するものに限られていた。しかし、シゾフィランはグルコースのみで構成される単純な構造の多糖であり、これが核酸と複合体を形成するという現象は極めて興味深いものである。

本研究では、シゾフィランを用いた新規核酸分離システムを開発することを目指している。シゾフィランの核酸に対する特異的な相互作用を利用すると、従来の製品とは異なるタイプの分離システムを構築できることが期待される。本研究では、真核生物のメッセンジャーRNAを効率よく分離抽出するためのシステムを構築することを目指した。メッセンジャーRNAはタンパク質の遺伝情報を直接コードする核酸であるため、様々なバイオテクノロジーで分離抽出の需要が高い。特にマイクロアレイ等の遺伝子発現解析産業の進歩に伴い、今後も市場の拡大が期待される。

2 研究背景

2-1 核酸レセプターとしてのシゾフィランの性質

シゾフィランと核酸の複合体形成は水素結合と疎水の相互作用を主な駆動力としていと考えられている。元々シゾフィランは天然産成時は3本鎖でらせん構造を形成しており、核酸との複合体形成能はない。しかし、人為的に1本鎖に解離させたシゾフィランを核酸を含む

水溶液に加えると規則的な複合体を形成する。つまり、1本鎖のシゾフィランが水中で3本鎖らせん構造に戻ろうとする過程で核酸を取り込むというメカニズムが推察されている。

シゾフィランが1本鎖のDNAやRNAと複合体を形成する際、核酸の塩基組成に対して選択性を持つことが知られている。これまでの研究では、合成核酸の場合、無塩中性条件下においてはpoly(dA)、poly(dT)、poly(C)、poly(A)とは複合体を形成するが、poly(dC)、poly(dG)、poly(U)、poly(G)とは全く複合体を形成しないことが明らかとなっている(図-1)。このような選択性は、主として核酸の高次構造やらせんパラメーターの違いにより発現すると考えられている。

一方、天然のヘテロ核酸はシゾフィランとの親和性は極端に弱く、現在のところ合成核酸の様にシゾフィランと複合体を形成するものは特定されていない。しかし、今回分離対象とする真核生物のメッセンジャーRNA(mRNA)には3'末端に50-150量体のpoly(A) tailと呼ばれる領域が存在することが知られている。シゾフィランはpoly(A)配列との複合体形成能を有しているため、mRNAのpoly(A) tail領域と複合体を形成し、これによ

DNA		RNA	
Poly dA		Poly A	
Poly dC	x	Poly C	
Poly dG	x	Poly G	x
Poly dT		Poly U	

メッセンジャーRNAの構造
本体 : 遺伝情報 poly A tail

図-1 SPGの核酸に対する選択性とmRNAの構造

*1 生物食品研究所

り選択的な分離抽出が期待される。

3 結果と考察

3-1 シゾフィラン修飾カラムによる mRNA の分離抽出

はじめにアフィニティーカラム形式による核酸の分離実験を行った。シゾフィランの還元末端を還元アミノ化法により AF-Amino TOYOPEARL と反応させ、シゾフィラン修飾ゲル担体を合成した。これをカラムに充填することによりシゾフィラン修飾カラムを調製した。

このシゾフィラン修飾カラムを用いて実際に天然由来の試料を用いてメッセンジャーRNAの分離抽出を試みた。酵母から抽出した RNA 混合物(total RNA)をシゾフィラン修飾カラムに加え、12 時間 5 で熟成後、溶出操作を行った。この時の溶出曲線を図-2(A)に示す。その結果、total RNA に含まれるほとんどの RNA はカラム中に保持されることなく速やかに溶出した。そして後半の溶出液には微量の RNA が含まれるのみであった。これは total RNA の主成分がシゾフィランと相互作用しないことが予想されるリボソーム RNA であり、一般に mRNA は全体の 5 % 以下しか含まれていないことを考えると妥当な結果である。次に、この溶出操作で得られた各フラクションについてノーザンブロット実験を行った(図-2(B))。ここではプローブとして Dig 標識 oligo(dT)を用いたので、mRNA が含まれるフラクションを発色により検出できる。その結果、前半のフラクションにはほとんど mRNA は含まれていないことが明らかになった。そして、後半の画分には強い発色が観察された。これらの結果は、total RNA に含まれる mRNA 以外の核酸はカラムから速やかに溶出されるが、poly(A) tail を有する mRNA はシゾフィランと複合体を形成することでカラム中に保持されたことを示すものである。ゲル電気泳動の結果から、得られた mRNA の純度は 82 - 86 % と決定された。これは、既存の mRNA 分離法である oligo(dT)法によって得られる mRNA の純度が 65 - 90 % であることを考えると、良好な結果であるといえる。

3-2 フィルター分離法による mRNA の分離抽出

先に述べたように、シゾフィラン修飾カラムにより mRNA の分離を行うことができた。しかしアフィニティーカラム方式では、操作が煩雑で操作時間も長い(12 時間)といった欠点があり、実用化を目指す上での障害となっている。そこで、これらの欠点を抜本的に改善するため

に新しい分離システムとしてフィルター分離法を考案した。これはシゾフィランと total RNA を溶液中で混合した後、フィルター濾過することでシゾフィラン - mRNA 複合体のみを分離する方法である。この方法では、複合体形成を液相中で行うため熟成時間を大幅に短縮できること、分離をフィルター濾過で行うため、操作が非常に簡便である、といった利点がある。実際に本法を用いて実験を行うと、収率は低いものの mRNA を短時間(約 1 時間)で簡便に分離抽出することができた。

4 まとめ

本研究ではシゾフィランを用いて mRNA を選択的に分離抽出することに成功した。多糖による mRNA の分離抽出は今回が初めてと思われる。シゾフィランの様な単純な構造の多糖が、遺伝情報を満載した mRNA を精度良く識別することは大変興味深い。今後はよりシステムを洗練し、純国産のバイオテクノロジーとして実用化できるよう努力を続けていきたい。

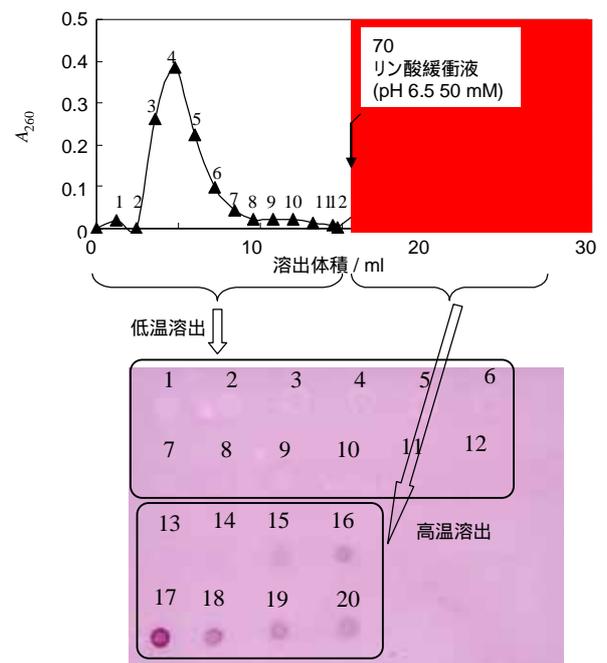


図-2 シゾフィラン修飾カラムからのtotal RNAの溶出曲線(A),及び各フラクションのノーザンブロット(B).

5 掲載論文

NEWS LETTER (日本化学会生体機能関連化学部会誌),
18 (3), 10-13 (2003).

多糖シゾフィランを利用した核酸の分離精製

木村太郎*¹ 櫻井和朗*² 新海征治*³

A separation technique for polynucleotide by using polysaccharide schizophyllan

Taro Kimura, Kazuo Sakurai, Seiji Shinkai

シゾフィランは -1,3-グルカン骨格を有する多糖類の1種である。最近、このシゾフィランをはじめとする -1,3-グルカン類が1本鎖核酸と特異的な複合体を形成することが発見された。一般的に核酸と複合体を形成する高分子はポリカチオン、もしくは相補的塩基対を形成する核酸類似物に限られていたのに対し、シゾフィランのようなグルコースのみを構成要素とする比較的単純な多糖が核酸と複合体を形成する現象は極めて興味深い。更に、シゾフィランは従来の核酸レセプターとは全く異なる原理で核酸と相互作用するので、新規レセプターとして様々な分野への応用が期待される。本稿ではこのシゾフィラン-核酸複合体の特徴的な性質について述べると共に、核酸分離剤への応用展開について記す。

1 はじめに

シゾフィランはスエヒロタケから抽出される多糖類の1種である。その構造は、グルコース骨格が -1,3-グルコシド結合を介して主鎖を形成する -1,3-グルカン構造である。また、主鎖のグルコース3単位に1個の割合で側鎖グルコースが -1,6結合により規則的に結合している。近年、我々は特定の条件下でシゾフィランが特定の1本鎖のDNAやRNAと複合体を形成することを発見した。固体状態のシゾフィランは3重鎖らせん構造を形成しているが、DMSOに溶解すると1本鎖に解離する。この1本鎖シゾフィランのDMSO溶液を水に加えるとシゾフィラン鎖の再会合が誘起され、部分的に3重鎖らせん構造が復元する(図-1(A))。この復元過程を核酸存在下で行

うとシゾフィラン会合体中に核酸が取り込まれ複合体が形成される(図-1(B))。

ここで得られたシゾフィラン-核酸複合体の構造は完全には明らかとなっていないが、化学量論比等に関する検討からシゾフィラン鎖2本と核酸1本からなる3重鎖らせん構造であることが推測されている。

2 結果と考察

2-1 従来の核酸分離技術

一般に生体試料からDNAやRNAを抽出するにはフェノール処理法、アルコール沈殿、カオトロピック塩存在下におけるシリカゲルへの吸着、といった方法が確立されている。しかし、これらの方法では核酸の塩基配列による選択的な分離を行うことは不可能である。特定の塩基配列を持つ核酸を分離するためには、相補的なDNAをリガンドとした塩基対形成による方法が一般的である。例えば、oligo(dT)やpoly(U)を担体に結合したアフィニティーカラムはpoly(A)配列に対して選択的に塩基対を形成するので、poly(A)部分を含むメッセンジャーRNAや核タンパク質の分離に利用されている。この手法はカラム以外の分離形態にも広く応用されており、目的に応じて磁性微粒子、ラテックス等が担体として使われている。ただ、これらの方法は総じてDNAを材料とするため比較的高価であり、また一部の実験においては十分な純度が得られない場合がある、という欠点もある。シゾフィランは大量調製が可能な多糖類であり、相補的塩基対形成に因らないで核酸の識別を行うことができるため、従来技術の欠点を補うことが期待できる。

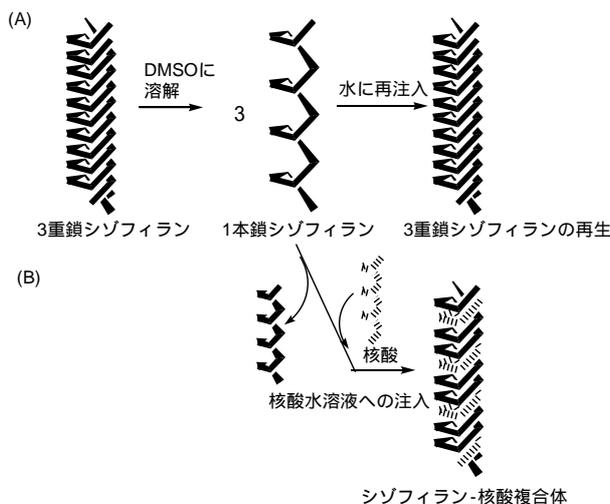


図-1 シゾフィラン3重鎖らせんの解離-会合過程(A)、及び核酸との複合体形成過程(B)の模式図

*1 生物食品研究所 *2 北九州市立大学 *3 九州大学

2 - 2 シゾフィラン修飾カラムを用いた核酸の分離

シゾフィラン修飾ゲル担体をカラムに充填し、核酸の溶出実験を行った。核酸としてはpoly(C), poly(A), poly(G)を用いた。これらの核酸溶液をカラムに加え、12時間5 で熟成した後、溶出を行った。その結果を図-2に示す。シゾフィラン修飾カラムにpoly(C)を加えた場合、5 , 中性緩衝溶出液の条件ではpoly(C)の溶出は認められない。これはpoly(C)がゲル担体表面上のシゾフィランと複合体を形成したためと考えられる。この後、溶出条件をシゾフィラン-poly(C)複合体が解離する条件(30 , pH 6.0: 0.20 mol dm⁻³ リン酸緩衝液)に変更すると、カラム中に保持されていたpoly(C)は速やか且つ定量的に溶出する(図-2(A))。シゾフィランを修飾していないブランクカラムにpoly(C)を加えても、核酸の保持は全く起こらないので、一連の現象はシゾフィラン複合体の形成-解離に基づく効果であることがいえる。同じくシゾフィランと複合体を形成するPoly(A)についても同様の溶出挙動が観察された(図-2(B))。これに対して、シゾフィランと複合体を形成しないpoly(G)はカラム中に保持されることなく速やかに溶出した(図-2(C))。

以上の結果より、カラム中においてシゾフィランと複合体を形成する核酸(poly(C), poly(A))と形成しない核酸(poly(G))を明確に識別し、異なる溶出挙動を与えることが明らかとなった。これは、カラム担体表面においても選択的なシゾフィラン-核酸複合体形成が成立し、従来の材料とは異なる分離様式により核酸の分離が行えることを意味する。

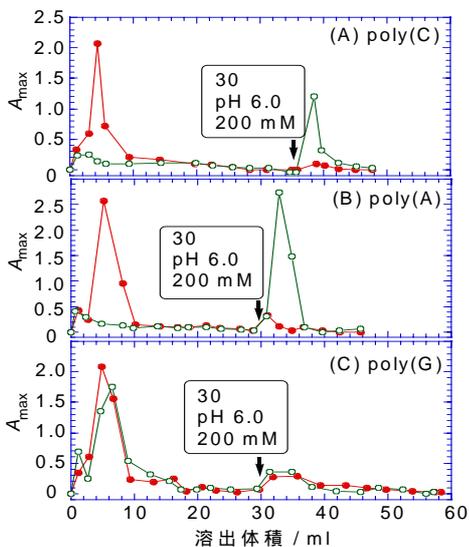


図-2 シゾフィラン修飾カラム (○)、及びブランクカラム (●)における核酸の溶出挙動；初期条件：5 , pH = 7.5, 50 mM リン酸緩衝液。

2 - 3 ビオチン化シゾフィランを用いた核酸の分離

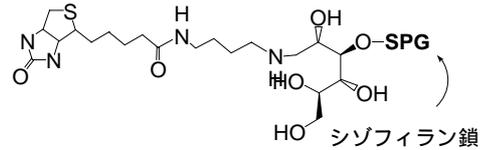


図-3 ビオチン化シゾフィラン

生体試料中の微量成分を分離するための形態として、ビオチン化したレセプターをアビジン修飾磁性微粒子と組み合わせて用いる方法が知られている。ビオチンはビタミンB群の1種でありタンパク質であるアビジンと高い親和性($K_d=10^{-15}$ mol dm⁻³)で結合する。そのため標的分子をビオチン化したレセプターに結合させた後にアビジン修飾磁性微粒子を加えると、標的分子が選択的に微粒子表面に残ることとなり、分離回収を行うことができる。この方法は、磁性微粒子を用いるので磁石による収集操作が可能となる。そのため、カラム形態よりも操作性に優れており、微量の試料も扱いやすいという利点がある。筆者らはシゾフィランの還元末端にビオチンを結合させたビオチン化シゾフィランを合成した(図-3)。このビオチン化シゾフィランとアビジン修飾磁性微粒子を用いることでシゾフィランの選択的複合体形成に基づく核酸の回収操作を行うことができた。実際に単一組成の核酸を用いて回収率の評価を行ったところ、シゾフィランと複合体を形成する核酸(poly(C), poly(A))を溶液中からそれぞれ約80, 60%の割合で回収できることが示された。これに対し、シゾフィランと複合体を形成しないpoly(G)は非特異的な吸着による約30%の回収にとどまり、有意に選択性が示された。

3 まとめ

元来、シゾフィランをはじめとする-1,3-グルカン類は抗腫瘍効果を持つ成分として古くから存在自体は知られていた。しかし、核酸との複合体形成が発見されたのはごく最近であり、まだ発展途中の研究分野である。現在も化学修飾による親和性の制御、外部刺激による結合解離制御、遺伝子キャリアーとしての利用、といった研究が精力的に行われ、今まで以上に興味深い現象も報告されつつある。シゾフィランによる核酸分離剤の研究も緒についたばかりではあるが、核酸レセプターとしての新規性、潜在能力を生かすことで、実用に供することが可能なものを作ることができると期待している。

ボールエンド砥石のためのハイブリッド・モーション/力制御法の開発とペットボトル金型の磨きロボットへの適用実験

永田寅臣*1 楠本幸裕*1 渡辺桂吾*2 津田邦博*3 安田仁徳*3 尾本正明*4 横山和彦*5

Development of a Hybrid Motion/Force Control Strategy for Ball End Abrasive Tools and Its Application to Polishing Robots for PET Bottle Molds

F. Nagata, Y. Kusumoto, K. Watanabe, K. Tsuda, K. Yasuda, M. Omoto and K. Yokoyama

本稿では、まず、オープンインタフェースを有する産業用ロボットのアーム先端にボールエンド形状の軸付き弾性砥石を装着し、磨きシステムを構成した。つぎに、砥石と金型ワーク間に作用する運動摩擦力を考慮したハイブリッド・モーション/力制御法を提案し、ロボットへ実装した。凹型の自由曲面を有するアルミ製金型の磨き実験により、提案システムと熟練者との磨き品質を比較評価したので報告する。

1 はじめに

現在、ペットボトル製造用の金型の需要は世界的規模で益々増大している状況にある。この金型製造において最も自動化が望まれているのが、機械加工後の磨きの工程である。金型の製造分野においては、3次元CAD/CAMやマシニングセンタの普及により、設計及び加工の工程が大幅に合理化されてきた。しかしながら、最終工程である磨き工程は未だ熟練者の手磨きに支えられている状況にあり、安価な人件費で対抗してくる中国などアジア地域の金型製造業に対して日本国内の企業は非常に大きな危機感を抱いている。このような背景から、仕上げ精度、歩留まり、時間コストの全ての点で優位に展開していくことができる自動磨きシステムの研究開発に大きな期待が寄せられている。

2 研究内容

本研究では、このような業界ニーズに応えるため、次の4つの特徴を有する磨きロボットを開発した。

- 1) 従来、回転トルクにより研削力を発生させていた軸付き砥石を回転させず、回転をロックして磨く。ただし、ボールエンド形状の砥石の外周を均一に消費しながら磨くために、低速回転(-60~60 deg/s)を併用する。
- 2) 回転による研削力ではなく、工具の押付力と接線方向の速度により発生される摩擦力により磨く。
- 3) 工具の押付力と摩擦力との合力を磨き力として定義し、この磨き力が目標の値となるようにフィードバック制御を行いながら磨く。
- 4) 磨き力の制御機能により、1 mm程度のワーク固定位置の不確かさを吸収し

ながら磨くことができるため、位置決め精度を保証するための特殊な治具などを必要としない。

開発した磨きロボットの有効性を検証するため、シリンドー形状とペットボトル形状のアルミ製ワークを用いて磨き実験を行った。その結果、まず、手磨きの場合の第一工程であり、最も時間と労力を必要としていたカスプマークの除去作業に対して優れた性能が確認された。#220~#320程度の砥石工具を用いるカスプマークの除去作業が安定的に自動化されるだけでも、システムの高い商品効果が期待される。つぎに、カスプマークが除去された金型ワークに対して、#400程度の砥石を使用し、磨き実験を行った。その結果、ワーク表面の傷が小さくなり、非常に綺麗な表面性状が確認された。この場合、酸化クロムを含浸したウエスで拭き上げると最終目標である鏡面特性を確認することができた。現時点でも、カスプマークの除去を主目的とする基礎磨き程度の磨き工程には十分適用できることが熟練作業員により評価された。

3 まとめ

ボールエンド形状の軸付き砥石のためのハイブリッド・モーション/力制御法を提案し、産業用ロボットへの適用実験を行うことでその有用性が確認された。

4 謝辞

本研究は平成14年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業の一環として実施された産学官共同研究「自由曲面金型のスーパー磨き自動仕上げシステムの開発」の成果であり、謝意を表します。

5 掲載論文

精密工学会誌, Vol. 70, No. 1, pp. 59-64 (2004)

*1 インテリア研究所

*2 佐賀大学大学院工学系研究科

*3 株式会社エーエスエー・システムズ

*4 株式会社メイホー

*5 株式会社安川電機

3次元自由曲面を採り入れた家具のための インテリジェントロボットサンダーの開発

ハイパーCLデータを用いた高品位研磨

楠本幸裕*1 永田寅臣*1 渡辺桂吾*2 津田邦博*3 安田仁徳*3 村瀬安英*4

Development of an Intelligent Sanding Machine for New Designed Furniture

High Quality Sanding of 3D Curved Surface Using Hyper Cutter Location Data

Yukihiro Kusumoto, Fusaomi Nagata, Keigo Watanabe, Kunihiro Tsuda, Kiminori Yasuda
and Yasuhide Murase

これまでに我々は、オープンアーキテクチャ型6自由度産業用ロボットと独自に開発したロボット制御アプリケーションにより、多軸制御用CLデータに基づき教示レスでの動作が可能なインテリジェントロボットサンダーを開発した。研磨中ロボットは、力覚センサから得られた情報を基にワークに対する押付力が常に目標値に追従するようにリアルタイムで補正を行う。より高品位な仕上がり面を得るためには、研磨中に研磨工具の駆動エア圧力、押付力、送り速度を調節する必要がある。我々はこれらを研磨パラメータと呼び、研磨中にこれら研磨パラメータの調節を随時行ってきたが非常にわずらわしいものであった。そこで本稿では、これまでロボットの目標軌道として参照してきたCLデータに研磨パラメータ調節のためのコマンドを追記できるハイパーCLデータを提案し、このハイパーCLデータを参照することで研磨パラメータの調節を自動化することに成功したので報告する。

1 はじめに

これまでに我々は、オープンアーキテクチャ型6自由度産業用ロボットと独自に開発したロボット制御アプリケーションにより、多軸制御用CLデータに基づき教示レスでの動作が可能な自由曲面磨きのインテリジェントロボットサンダーを開発した(図-1)。このインテリジェントロボットサンダーは、ロボットマニピュレータの先端に力覚センサを介してハンディタイプのエア駆動式研磨工具を取り付け、この研磨工具を使って研磨を行う。研磨中ロボットは、力覚センサから得られた情報を基にワークに対する押付力を制御し、押付力が常に目標値に追従するようにリアルタイムで補正を行う。より高品位な仕上がり面を得るためには、研磨中にいくつかのパラメータを調節する必要がある。そのパラメータとは、研磨工具の駆動エア圧力、押付力、送り速度の3つであり、我々はこれらを研磨パラメータと呼び、研磨中にロボット制御用パソコンを使ってこれら研磨パラメータの調節を随時行ってきた。しかしこの研磨パラメータの調節作業は非常にわずらわしいも



図-1 インテリジェントロボットサンダー

のであった。そこで本稿では、これまでロボットの目標軌道として参照してきたCLデータに研磨パラメータ調節のためのコマンドを追記したハイパーCLデータを提案し、このハイパーCLデータを参照することで研磨パラメータの調節を自動化することに成功したので報告する。

2 研究, 実験方法

2-1 CLデータ

図-2にCLデータの概要を示す。CLデータにはCADで設計したワーク表面の3次元座標が記されており、これらをつなげると図-2右上のような一筆書きのジグザクや渦巻き状のパスになる。また、CLデータにはこれら3次元座標における正規化された法線ベクトルも

*1 インテリア研究所

*2 佐賀大学大学院

*3 (株)エーエスエー・システムズ

*4 九州大学大学院

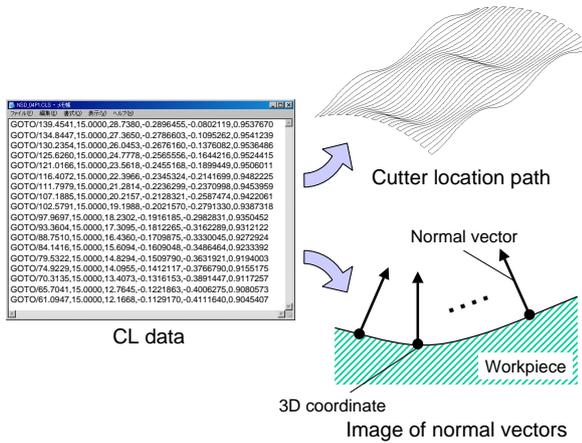


図 - 2 CLデータ

記されており、これによりロボットサンダーは手先についた研磨工具が常にワーク表面に対して垂直に接するように姿勢を変化させている。

2-2 ハイパーCLデータ

つぎに今回提案するハイパーCLデータについて説明する。図-3がハイパーCLデータの記述例である。これを見ると従来のCLデータにはない記述（下線部分）があるのが分かる。それぞれ“FORCE/2.0”は押付力を2.0 [kgf]に，“POWER/0.4”は工具駆動エア圧力を0.4 [MPa]に，“VELOCITY/30.0”は送り速度を30.0 [mm/s]に変更せよというコマンドである。ロボットサンダーはハイパーCLデータに記述されたこれらのコマンドを認識し、コマンドに従い研磨パラメータの調節を自動で行う。つまりこの記述例に倣って適所にこれら研磨パラメータ調節のためのコマンドを記述することで、自動的に研磨パラメータは調節され高品位な仕上がり面を得ることが可能になる。

3 結果と考察

図-4に今回提案するハイパーCLデータを用いたインテリジェントロボットサンダーのシステム構成図を

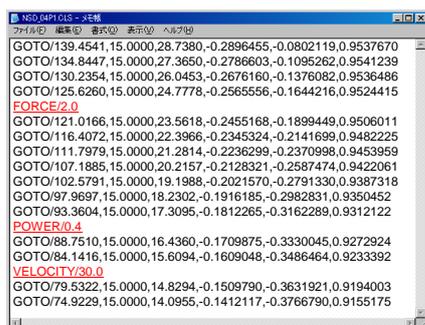


図 - 3 ハイパーCLデータ

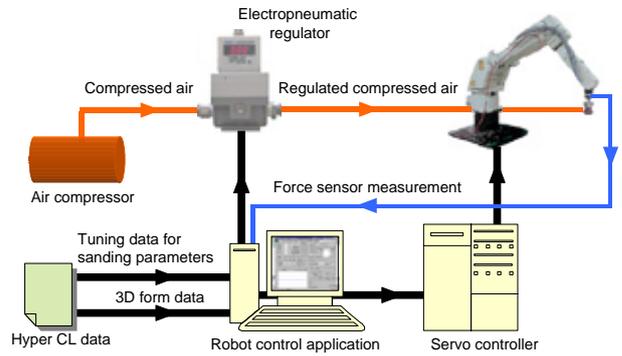
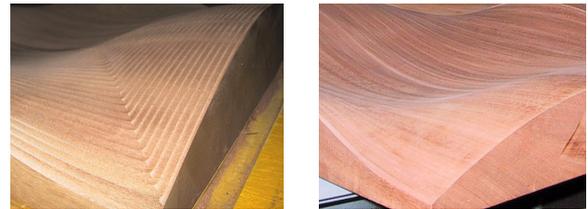


図 - 4 ペットボトル用金型磨きシステム



(a) Before sanding (b) After sanding

図 - 5 ハイパーCLデータを用いた研磨実験の結果

示す。このハイパーCLデータを用いた新システムによる3次元自由曲面の研磨実験を行った。使用したワークはマホガニーである。図-5がそのときの研磨前後のワーク表面を比較した写真である。今回図-5(b)は、 $\phi 60 \rightarrow \phi 120 \rightarrow \phi 180$ と各番手で1回ずつ計3回の研磨を行った後の状態である。研磨パラメータを適所で調節したため、エッジ部分の過研磨や研磨残しなどは発生せず、全体にわたって均一に高品位な研磨面が得られた。また、ハイパーCLデータを用いたため、研磨パラメータの調節のために操作者が作業を伴うこともなく、研磨開始以外全てを自動で行うことができた。

4 まとめ

本稿では、これまでインテリジェントロボットサンダーの目標軌道として参照してきたCLデータに、高品位研磨のための研磨パラメータ調整のコマンドを追記できるハイパーCLデータを提案し、これを参照することで、それまで操作者が行ってきた研磨パラメータの調節作業を自動化し、より高品位な研磨を実現することに成功した。

5 掲載論文

Procs. of the 16th International Wood Machining Seminar, pp.553 – 561 (2003)

匂い刺激の頻度による生理心理的影響

友延憲幸*¹ 萩野郁夫*² 綿貫茂喜*³

Physiological and psychological changes by frequency of odor exposure

Noriyuki Tomonobu, Ikuo Hagino, Shigeki Watanuki

ある匂いへの印象や感じ方は、各人の匂いに対する経験の差により異なる場合がある。これまで匂いの影響を検討した多くの研究において使用された匂いに対する経験は、被験者によって様々であろう。本研究において我々は、被験者が今までに吸入したことのないある匂い(ラベンダー)を初めて吸入してから、何度かその匂いを繰り返して吸入していく(1ヶ月間)うちに、どのようにその匂いに対する被験者の反応が変化していくのか生理的・心理的側面から検討した。その結果、数種の生理反応において標準偏差が経時的に有意に小さくなった。また、1ヶ月の期間でラベンダーの匂いに対する心理的印象が有意に良くなった。

1 はじめに

精油の匂いが人に与える影響はそれまでの経験、主に人が匂い刺激を受けた状況(頻度、時や場所など)によって変化する可能性があり、匂いに対する研究はこれらの状況による影響に対し十分な考慮が必要である。そこで、本研究は、匂い刺激を受けた頻度による影響に注目し、頻度の違いにより匂いの影響がどのように変化するのか検討することを目的とした。

2 方法

2-1 概要

8名の被験者は1ヶ月間、毎日帰宅直後おおよそ10分間匂い刺激を受けた。その1ヶ月の匂い吸入試行期間中、各被験者は実験室に週に1度来室し、そこで匂いの吸入時と吸入終了直後の生理・心理反応を測定した。実験室での生理・心理測定項目は以下のとおり。

生理測定：心拍数、心拍変動、オトガイ筋筋電図

心理測定：匂いに対する形容詞対20対のSD法を用いた主観評価

3 結果および考察

3-1 生理測定各項目の等分散検定結果

各項目の分散値に対し行った等分散検定において、有意な結果が得られたものは以下のとおり。

(匂い吸入時)LF成分、LF/HF、オトガイ筋筋電図(図1)
(匂い吸入直後)心拍数、LF成分、LF/HF、オトガイ筋筋電図(図2)

これらの結果は、匂い刺激を受ける頻度が多くなるにつれ被験者間の反応のバラツキが小さくなっていることを示している。特に匂い刺激を受け始めて2週間から3週間ほどで、その結果が出始めると考えられる。ある匂いに対する被験者間の反応のバラツキが小さくなるということは、その匂いをもつ准薬理学的効果が発揮されるということが考えられる。准薬理学的効果とは、ある匂いがヒトに与える普遍性の効果のことをいい、匂いがヒトにもたらすメカニズムの1つである。従って、ある匂いの准薬理学的効果が与える生理的影響に関して研究を進める際には、研究に参加する被験者はその匂い刺激を2,3週間かけて受けた後に実験を行うことが望ましいと考えられる。

3-2 心理測定(主観評価)の2元配置分散分析結果

2元配置分散分析の結果、期間の要因で主効果があった形容詞対は以下のとおり(図3)。

“暗い-明るい”，“滑らか-粗い”，“自然な-人工的な”，“快-不快”，“さわやかな-〜でない”，“リラックスする-〜しない”

これらの評価から、各被験者のラベンダーの匂いに対する心理反応は、本研究の実験終了後の評価により印象の良い方向へ向かっていることが確認された。

4 まとめ

これまでに匂いの認知に関して、被験者の経験は十分に考慮されなければならないという報告はあるが、経験の中でも本研究では匂い刺激を受ける機会を重ねることにより匂いに対する生理・心理反応が変化することを実証した。匂いとヒトを対象にした科学的検証を行う際には、今後、被験者の匂いに対するプロフィールに十分に注意し、少なくとも事前に調査するなどの配慮が必要であると考えられる。

5 謝辞

本研究への指導に多くの時間をかけて頂きました高岡短期大学講師の河原雅典氏、広島県東部工業技術センターの横山詔常氏に感謝致します。

6 掲載論文

アロマサイエンスシリーズ21(7), pp104-113(2003)

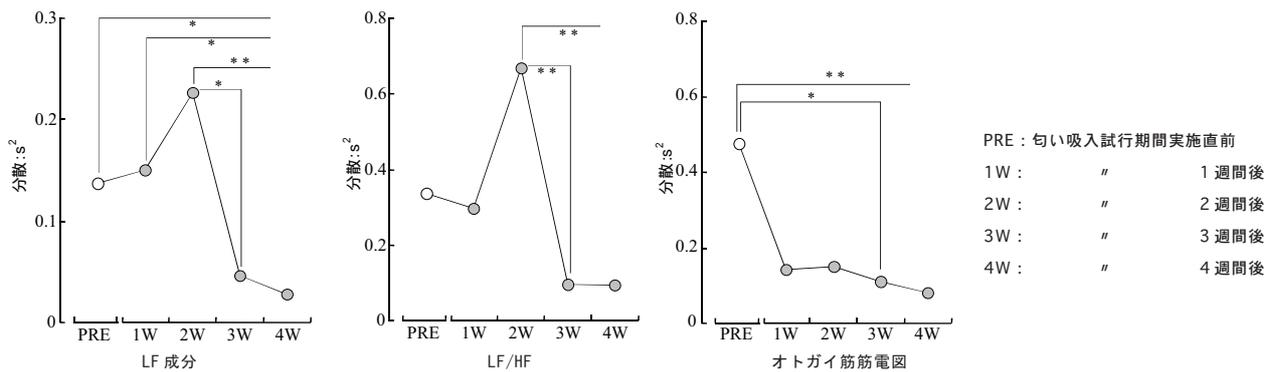


図-1 匂い吸入時の分散値において、匂い吸入頻度の違いにより有意な差が認められた生理測定項目 (**:p<0.01, *:p<0.05)

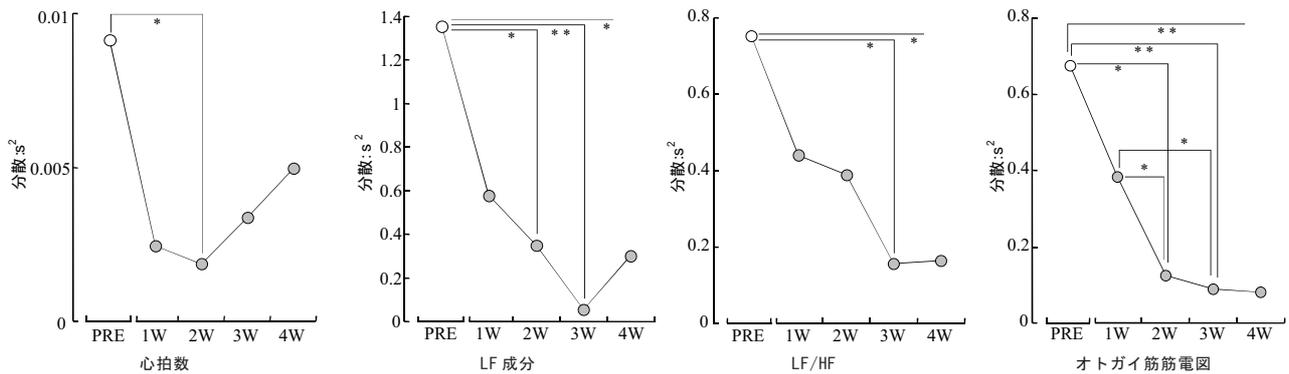


図-2 匂い吸入直後の分散値において、匂い吸入頻度の違いにより有意な差が認められた生理測定項目 (**:p<0.01, *:p<0.05)

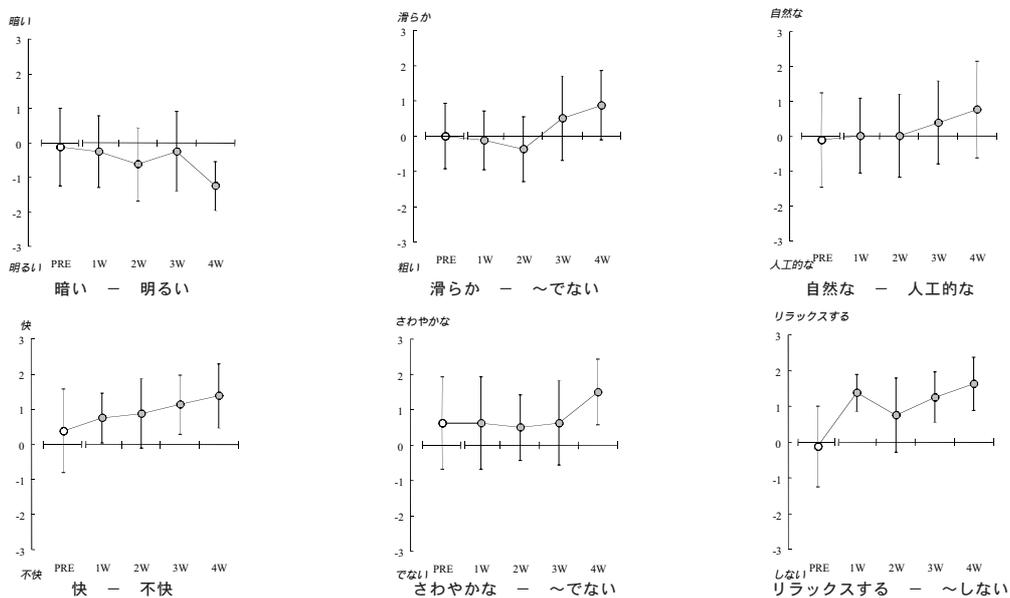


図-3 匂い吸入頻度の違いにより有意な差が認められた形容詞対

木材繊維からの短繊維状活性炭の調製

朝倉良平^{*1} 森田光博^{*2} 丸山勝久^{*3} 羽鳥浩章^{*3} 山田能生^{*4}

Preparation of Fibrous Activated Carbons from Wood Fiber

Ryohei Asakura, Mitsuhiro Morita, Katsuhisa Maruyama, Hiroaki Hatori, Yoshio Yamada

針葉樹系，広葉樹系の2種類の木材繊維を炭素化，賦活処理することで，短繊維状，中空でアスペクト比の大きな活性炭を作製した。針葉樹系繊維から作製した活性炭の細孔構造は主としてミクロ孔から構成されているのに対して，広葉樹系繊維から作製した活性炭はミクロ孔からメソ孔にかけて幅広い細孔分布を持っていた。また，それらの水蒸気，トルエン蒸気吸着性能を市販の繊維状活性炭(ACF)と比較したところ，木材繊維から作製した活性炭はACFに匹敵する吸着量を示した。

1 はじめに

繊維状活性炭(ACF)は優れた吸着性能を持ち，粉体状，粒状活性炭とは異なり繊維状という形状的特徴に起因する流体に対する低圧力損失，良好な通気性を有している。しかしながら，ACFは元々高価な炭素繊維を賦活処理して作製するためコストがかかる。

木材の組織構造は個々の細胞壁構造が細胞間層を介して密着した集合体であり，化学処理，機械的処理を施すことで容易に個々の細胞壁構造に分離できる。また，個々の細胞壁構造をみても，短繊維状で管状構造を有しアスペクト比が大きいという特徴を持っている。そして，分離した木材の細胞壁構造は，木材繊維として紙パルプ工業や繊維板工業でそれぞれの製品の原料として利用されている。ここで木材繊維を材料として炭素化-賦活後もその形状が保持できれば，短繊維状の活性炭が得られる可能性を持っている。短繊維状活性炭は，短繊維状でアスペクト比が大きいこと由来するACFと同様の特徴，さらに管状構造であることや表面から内腔に通じる壁孔を有しているため吸着質に対する接触面積が大きくなると考えられる。

そこで本研究では，木材繊維から短繊維状活性炭の作製を試み，得られた短繊維状活性炭の形状の観察，窒素吸着等温線測定による細孔構造の解析，水蒸気，トルエン蒸気吸着性能を市販のACFと比較した。

2 実験方法

2-1 試料作製

短繊維状活性炭作製試料として，それぞれ数種類の木材からなる針葉樹系繊維(SWF)，広葉樹系繊維(HWF)を用いた。炭素化条件は，炭素化温度 900°C，窒素雰囲気下，流量 200ml/min，昇温速度 5°C/min，保持時間 1 時間とした。賦活条件は，賦活温度 880°C，賦活ガスとして二酸化炭素を用い，流量 200ml/min，昇温速度 3°C/min，賦活時間 0.5-2 時間とした。

2-2 形状の観察

電子顕微鏡(SEM)を用いて，炭素化，賦活処理後の短繊維状活性炭の形状がどのように変化しているか観察を行った。

2-3 細孔構造解析

得られた短繊維状活性炭の細孔構造の解析(比表面積，細孔容積)は，窒素吸着等温線測定により行った。

2-4 灰分の分析

木材繊維に含まれる無機分(灰分)の分析は，プラズマ発光分析(ICP)により行った。

2-5 水蒸気，トルエン蒸気吸着量測定

水蒸気，トルエン蒸気吸着量の測定を市販のACFと比較した。

3 結果と考察

図-1には，SWF(賦活による重量減少率:68%)のSEM写真を示す。炭素化，賦活処理後も炭素化前の木材繊維の形状を保持している。その形状の特徴として，短繊維状でアスペクト比が大きく，中空の形状を有している。これら短繊維状活性炭は，直径 10-30μm，長さ 1-2mmであった。

* 1 インテリア研究所

* 2 九州大学大学院農学研究院

* 3 (独)産業技術総合研究所

* 4 福井大学工学部

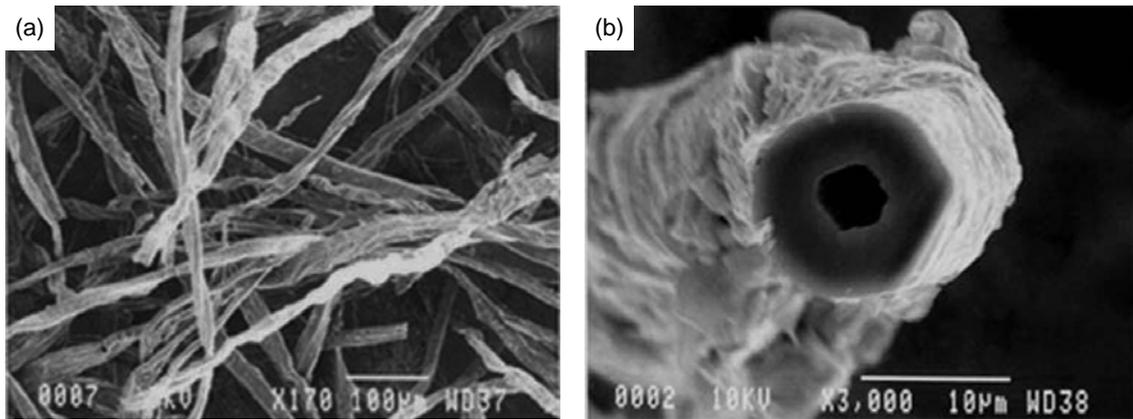


図-1 賦活処理したSWFのSEM写真

窒素吸着等温線測定の結果，それらの細孔構造はSWF が主としてミクロ孔(2nm 以下)から構成されているのに対し，HWF はミクロ孔からメソ孔(2nm<n<50nm)にかけて幅広い細孔分布を有していた。

また，窒素吸着等温線から算出した比表面積は，賦活処理の進行に伴い 874 m²/g-1386 m²/gであり，市販のACFに匹敵する数値を示した。

SWFとHWFでは細孔構造が大きく異なっていたため，その違いが何によるものなのかを調べたところ，SWFとHWFでは含まれる無機分の量と種類が大きく異なっていることが分かった。原料に含まれる無機分の総量はHWFが多かったのに対し，その種類をみるとSWFにはNaが多く含まれていた。しかしながら，無機分の種類，含有量と細孔形成の因果関係についてはさらなる検討が必要である。

表-1には，木材繊維から作製した短繊維状活性炭と市販のACFのトルエン蒸気，水蒸気吸着量を示す。比較の結果，SWF,HWFともに市販のACFに匹敵する蒸気吸着量を示すことが分かった。

表-1 トルエン，水蒸気吸着量

sample	トルエン蒸気 [mg / g]	水蒸気 [mg / g]
SWF		
burn-off 43%	417	291
burn-off 68%	481	372
HWF		
burn-off 40%	448	284
burn-off 70%	779	619
ACF 1	383	274
ACF 2	835	798
ACF 3	641	522

4 まとめ

2種類の木材繊維を炭素化，賦活処理することで，短繊維状，中空でアスペクト比の大きな活性炭を作製

した。それらの細孔構造はSWFが主としてミクロ孔から構成されているのに対して，HWFはミクロ孔からメソ孔にかけて幅広い細孔分布を持っていた。また，それらの比表面積は，市販のACFに匹敵する数値を示した。SWF,HWFには細孔構成に違いが見られるが，その原因を探るため材料を分析したところ，原料中に含まれる無機分の含有量，種類が異なっていることが分かった。それらの水蒸気，トルエン蒸気吸着性能を市販の繊維状活性炭(ACF)と比較したところ，木材繊維から作製した活性炭はACFに匹敵する吸着量を示した。

5 掲載論文

Journal of Materials Science 39 (2004) 201-206

第一原理計算を援用した Ni-Si 2 元系の熱力学的評価

徳永辰也*¹ 西尾一政*² 大谷博司*² 長谷部光弘*²

Thermodynamic assessment of the Ni-Si system by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach

Tatsuya Tokunaga, Kazumasa Nishio, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe

これまでに報告されている相境界および熱力学的性質の実験データを用いて、Ni-Si 2 元系状態図の熱力学的解析を行った。本研究では実験データに加えて、第一原理計算によって得られたfcc相の生成Gibbsエネルギーの計算値を熱力学的解析に取り入れた。解析の結果、相境界および熱力学的性質の計算結果と実験データとの間にはよい一致が見られた。特に、これまでうまく再現できていなかった不規則fcc相と規則fcc相(β_1 -Ni₃Si)との相平衡をうまく再現することができた。規則fcc相(β_1 -Ni₃Si)の生成エンタルピーに関して、熱力学的に評価した値は - 47.1 kJ/molであり、第一原理計算による計算値 - 49.2 kJ/molとよい一致を示した。一方、実験値は - 37.2 kJ/molであり、本研究での結果とかなり異なっていた。したがって、本研究では、規則fcc相(β_1 -Ni₃Si)の相安定性を第一原理計算によって正しく評価したことにより、相平衡の実験データをうまく再現することができたものと考えられる。

1 はじめに

Ni-Si 2 元系は、Ni系ろう材合金を構成する主要な 2 元系である。この合金系の熱力学的解析はこれまでも行われているが、いずれにおいても不規則fcc相と規則fcc相(β_1 -Ni₃Si)との相平衡がうまく再現できていない。本研究ではNi系ろう材合金の熱力学データベース構築の一環として、第一原理計算によって導出された熱力学量とこれまでに報告されている実験データを用いて、Ni-Si 2 元系の熱力学的解析を行った。

2 解析方法

熱力学的解析においては、CALPHAD(CALculation of PHase Diagrams)法を用いた。解析には、実験データに加えて、第一原理計算によって導出したfcc相の生成Gibbsエネルギーの計算値を取り入れた。なお、解析にはスウェーデン王立工科大学で開発された熱力学平衡計算ソフトウェアThermo-Calcを用いた。

3 結果と考察

図-1 に、Ni-Si 2 元系の計算状態図を相境界の実験データと合わせて示す。これから分かるように、相境界の計算結果と実験結果はよい一致を示している。また、化合物の生成エンタルピーなどの熱力学的性質

についても計算結果は、実験結果とよい一致を示していた。

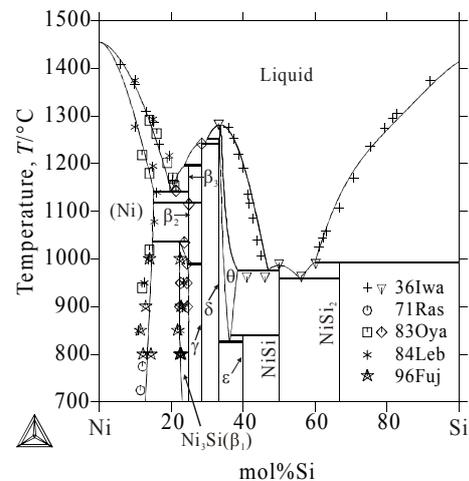


図-1 Ni-Si 2 元系計算状態図

4 まとめ

第一原理計算を従来の CALPHAD 法に取り入れることで、実験データをよく再現できる計算結果が得られた。このような新しい手法は、状態図の熱力学的解析を行う上で有力な手段であると考えられる。

5 掲載論文

Calphad, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **27** (2003) 161-168.

*1 機械電子研究所

*2 九州工業大学

Ni-Si-B 3 元系における相平衡

徳永辰也*¹ 西尾一政*² 大谷博司*² 長谷部光弘*²

Phase equilibria in the Ni-Si-B system

Tatsuya Tokunaga, Kazumasa Nishio, Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe

Ni-Si-B 3 元系の Ni 側の組成において、示差走査熱量計(DSC)を用いた熱分析により相境界を決定した。熱分析の結果およびこれまでに報告されている実験データをもとに Ni-Si-B 3 元系について熱力学的解析を行った。得られた計算結果は、熱分析による相境界の実験結果をよく再現することができた。

1 はじめに

Ni-Si-B 3 元系は、Ni 系ろう材合金のベースとなる 3 元系である。したがって、ろう材の特性として重要な液相線温度、固相線温度および構成相に関する情報を得ることは非常に重要である。

本研究では、熱分析により Ni 側における相境界を決定し、その結果とこれまでに報告されている実験結果を用いて、Ni-Si-B 3 元系の熱力学的解析を行った。

2 実験および解析方法

2-1 熱分析

Ni-Si-B 3 元系の Ni 側組成について、アーク溶解により合金を作製した。作製した合金は、石英管に真空封入して 850 °C で 18 日間平衡化熱処理を行い、水中に焼入れた。このようにして作製した合金について、示差走査熱量計(DSC)を用いて熱分析を行った。熱分析の条件は、精製したアルゴンガスフロー中で、5 °C/min の速度で昇降温を行った。熱力学的解析には、過冷の影響を避けるために昇温時のデータを採用した。

2-2 解析方法

熱力学的解析においては、CALPHAD(CALculation of PHase Diagrams)法を用いた。解析には、DSCによる相境界データおよびこれまでに報告されている実験データを用いた。なお、解析にはスウェーデン王立工科大学で開発された熱力学平衡計算ソフトウェア Thermo-Calcを用いた。

3 結果と考察

図-1 に 10mol%B における縦断面状態図の計算結果を DSC の実験結果とあわせて示す。これから、計算結果は DSC の結果をよく再現できていることが分かる。

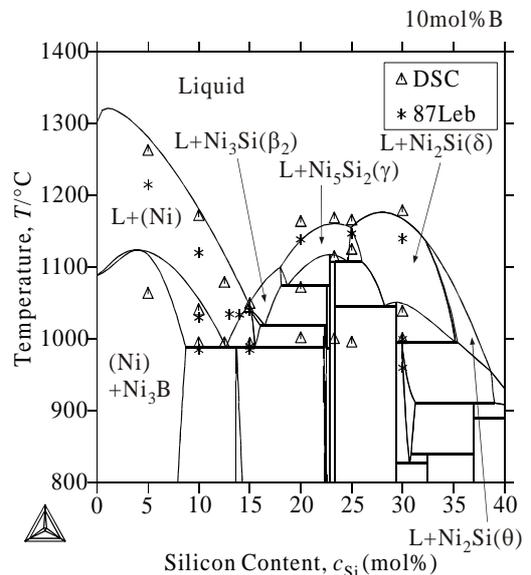


図-1 10mol%B における縦断面状態図の計算結果

4 まとめ

Ni-Si-B 3 元系の Ni 側において熱分析によって相境界を決定した。この結果とこれまでの報告データを用いて熱力学的解析を行い、実験結果をよく再現することができた。これによって、Ni-Si-B 系ろう材におけるあらゆる組成について、液相線温度、固相線温度および構成相を精度よく計算することが可能になった。

5 掲載論文

Materials Transactions **44** (2003) 1651-1654.

* 1 機械電子研究所

* 2 九州工業大学

Fe-15Cr-Nb-V-C 系過共晶合金の機械的特性

廣瀬政憲*¹ 山本 郁*² 岡村誠之*² 大城桂作*²

Mechanical Property of Fe-15Cr-Nb-V-C Hyper-eutectic Alloy

Masanori Hirose, Kaoru Yamamoto, Tomoyuki Okamura, Keisaku Ogi

3.4~5.0mass%C, 15mass%Cr, 0~10mass%Nb, 0~10mass%V の組成範囲の過共晶 Cr-Nb-V 鑄鉄の熱処理特性, 耐アブレシブ摩耗性, 曲げ強さを調査した。10mm×10mm×10mm の試料を 1073K~1473K で 1 時間保持し, 空冷した。最高硬度となる焼入れ温度は試料の化学組成に依存した。焼入れ硬度が最高になった試験片を 473K で 1 時間焼もどし, 空冷した。これらの試験片をラバーホイール摩耗試験, スガ式摩耗試験, 曲げ試験に供した。不連続に晶出した初晶 MC は強度を劣化させることなくかなり耐摩耗性を向上させた。一方, 粗大な M7C₃ は著しく強度を低下させた。これら過共晶合金の特性を従来の高クロム鑄鉄と比較した。

1 はじめに

鉱物粒子等の硬質材によるひっかきが主な原因となるアブレシブ摩耗では, 高Cr鑄鉄などの合金白鑄鉄が優れた性能を発揮することで知られ一般的に使用されているが, より耐アブレシブ摩耗性に優れた鑄造材料の開発が求められている。著者らは, 高Cr鑄鉄の耐アブレシブ摩耗性を向上させるには, 炭化物量を増し, M7C₃ 型炭化物より高硬度のMC型炭化物を晶出させることが有効と考え, 過共晶組成のFe-15Cr-V-Nb-C合金の凝固組織について研究した。その結果, 本合金系の液相面状態図において組成が初晶MCの初晶面内にあつて, 比較的低Cの合金には, 初晶及び共晶MCと少量の共晶M7C₃ が晶出し, 高C合金では, 初晶MCと初晶的に晶出した粗いM7C₃ 及び共晶M7C₃ が晶出することが明らかになった。本研究では, 先の研究成果に基づいて成分調整した過共晶Fe-15Cr-V-Nb-C合金について熱処理特性の調査及び摩耗試験と曲げ試験を行い, 組織における晶出炭化物分布と耐アブレシブ摩耗性及び強度との関連を研究した。¹⁾

2 実験方法

実験試料の合金組成及び晶出炭化物の種類を表-1に示す。No.1 は比較材として作製した試料で, 通常用いられる高クロム鑄鉄の中で組織の細かい 26%Cr 含有の共晶組成鑄鉄である。No.3~12 は MC の初晶面上の合金試料で, 3.4~3.7%C 試料には初晶 MC と共晶の MC 及び M7C₃ が晶出し, 4.5~5%C 試料には初晶 MC と初晶

的に晶出した粗い M7C₃ および共晶 M7C₃ が晶出している。各試料を Ar 雰囲気の高周波溶解炉で溶解し, 約 1873K から鑄型に鑄造し, これから摩耗試験片(長さ 90mm, 幅 45mm, 厚さ 11mm)及び曲げ試験片(長さ 55mm, 幅 10mm, 高さ 10mm)を作製した。また, 各合金ごとに冷却速度の異なる試料を作製した(以後, 砂型試料, 金型試料とする)。これらの試料に熱処理を行い, ラバーホイール摩耗試験, スガ式摩耗試験及び曲げ試験を行った。

3 結果と考察

ラバーホイール摩耗試験とスガ式摩耗試験を行った結果, 全ての V, Nb 添加試料において, 従来の高クロム鑄鉄と比較すると耐アブレシブ摩耗性は大きく向上した。また, Nb 系合金はスガ式摩耗に優れ, V 系合金はラバーホイール摩耗に優れるという両合金の摩耗特性の差異が明瞭に現れており, Nb, V 系試料は Nb 系と V 系合金の中間的な摩耗特性を示した。ラバーホイール摩耗試験及び曲げ試験を行い, その結果を砂型及び金型試料についての結果と併せて図-1に示した。試料の共晶温度よりやや高い温度である 1573K における冷却速度は砂型試料が 7K/s で, 金型試料では 16K/s と大きかった。全般的に金型試料の摩耗速度の方が大きいので, 金型試料 No.12 のラバーホイール摩耗痕を観察した結果, 砂型試料の場合とは異なり, 鉄基地だけでなく M7C₃ 共晶組織もかなり激しい損傷を受けていた。そこで, 金型試料 No.12 で, ラバーホイールを 1 回転させる摩耗試験を行ったところ, 鉄基地に深い傷が発生していた。多数回ラバーホイール摩耗させた試験片では摩耗面の損

*1 機械電子研究所

*2 九州大学

表-1 試料の化学分析値

Symbol	Specimen No.	C	Cr	Nb (mass%)	V	Mo	Primary carbide	Eutectic carbide	M7C3 (area ratio%)	MC
△	1	2.82	26.00					M7C3	31.3	
▲	2	4.90	16.13			2.19	M7C3	M7C3, M2C	45.2	
□	3	3.69	17.05	10.71		2.30	MC	MC, M7C3, M6C	23.5	8.9
■	4	4.55	16.35	10.21		2.23	MC	M7C3, M6C	33.0	11.6
○	5	3.46	15.38		9.05		MC	MC, M7C3	27.9	6.4
⊗	6	3.42	15.68		9.08	2.30	MC	MC, M7C3, M2C	29.5	6.3
●	7	4.64	15.12		8.85		MC	M7C3	38.1	7.2
⊗	8	4.70	15.33		9.01	2.24	MC	M7C3, M2C	36.1	7.1
●	9	4.99	16.71		7.27	2.24	MC	M7C3, M2C	41.3	5.5
◇	10	3.64	16.13	1.27	9.55	2.34	MC	MC, M7C3, M2C	28.0	6.8
⊗	11	4.83	17.43	4.45	2.44	2.24	MC	M7C3, M6C	36.8	6.7
◆	12	4.74	15.66	5.33	6.96	5.08	MC	M7C3, M6C	37.5	8.2

傷が著しく微細構造の判別は困難であったが、珪砂からの荷重によって、まず微細化した炭化物周囲の鉄基が削られ、微細化した炭化物に応力集中が働いて破断及び脱落が生じやすくなったものと考えられる。このように組織の微細化により摩耗に対するM7C3共晶の抵抗作用が低くなるため、砂型試料よりも耐摩耗性が低下したものと考えられ、本実験のアプレシブ摩耗では微細炭化物よりも粗大炭化物の方が耐摩耗性に有効である。曲げ強度は図-1に示すように組織が微細な金型試料の方が高い傾向を示した。

4 まとめ

Fe-15Cr-Nb-V-C系過共晶合金の焼入れ・焼戻し材についてアプレシブ摩耗試験と曲げ試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 3body-typeのラバーホイール摩耗試験では、摩耗速度は初晶的に粗大に晶出したM7C3の面積率が増加するに従い減少し、Nb及びVの添加によっても耐摩耗性を向上させることができた。組織粗さも耐摩耗性に影響を及ぼし、組織が微細な金型試料の摩耗速度は、砂型試料よりも大きくなった。
- (2) 2body-typeのスガ式摩耗試験では、MCの晶出により耐摩耗性が著しく向上し、特にMC面積率がV系試料よりも2-5%多いNb系試料の耐摩耗性が向上した。
- (3) 曲げ強度は3.4-3.7%C-高V系試料で1100-1400MPaの高い値を示した。しかし、4.5-5%C試料では熱流方向に粗大に成長した初晶的M7C3が多量に晶出するため、曲げ強度は500-800MPaへ大きく低下する。砂型鑄造試料と比較して金型鑄造試料は著しく組織が微細化し、曲げ強度は高くなるが耐摩耗性は低下する傾向に

あった。

5 参考文献(掲載論文)

- 1) 鑄造工学, Vol.75, No.7, p. 459(2003)

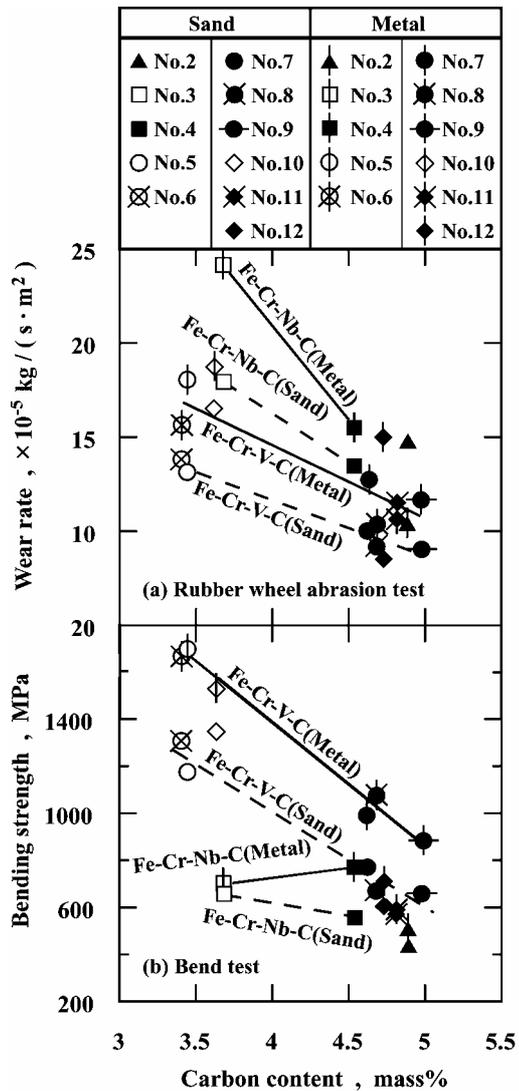


図-1 冷却速度とラバーホイール摩耗試験及び曲げ試験の関係

ナノサイズのチタン酸バリウムが薄膜の誘電特性に及ぼす影響

牧野晃久*¹ 有村雅司*¹ 山下洋子*² 藤吉国孝*² 桑原誠*³

Effect of the Nano-sized BaTiO₃ Gel Particles on Dielectric Properties of Thin Films

Teruhisa Makino, Masashi Arimura, Yoko Yamashita, Kunitaka Fujiyoshi, Makoto Kuwabara

高濃度ゾルゲル法によりチタン酸バリウムナノ粒子を合成し、TEM、XRD及び小角X線散乱（SAXS）により粒子径及び結晶性を評価した。合成したチタン酸バリウムナノ粒子は、5nm以上の結晶性の高い粒子と3nm以下の結晶性の低い粒子とから構成されていた。このナノ粒子のサスペンションを用い、スピンコーティングによって厚み500nmの薄膜を形成し、800℃で熱処理した。薄膜の微構造及び誘電特性は、サスペンション中の結晶性の高い粒子の比率に強く依存していた。最も静電容量の高い薄膜は1kHzの周波数において530nF/cm²であった。

1 はじめに

チタン酸バリウム（BaTiO₃）は高い誘電率を有しており、積層セラミックコンデンサなど各種電子デバイスの誘電体層の主成分として用いられている。誘電体層には高い静電容量が要求され、誘電体層の薄層化により静電容量の向上を図っている。誘電体層の薄層化を実現するためには、主成分となるBaTiO₃がナノサイズの粒径と高い結晶性を有することが必要である。

現在、誘電体層に用いられるBaTiO₃の多くは水熱合成法によって合成されているが、水熱合成法では合成した粒子内部に水酸基などの欠陥が存在し、誘電特性に悪影響を及ぼすため、熱処理により水酸基を取り除き、熱処理の際に凝集した粒子を機械的粉碎により邂逅しなければならないという問題がある。また従来のゾルゲル法を利用した研究も行われているが、合成段階では結晶性が低いために、水熱合成法と同様、結晶化処理及び機械的粉碎を要するという問題がある。

これらの方法に対して高濃度ゾルゲル法は室温で結晶性の高いBaTiO₃ナノ粒子を合成できる方法であり、我々はこれまでに高濃度ゾルゲル法により合成したBaTiO₃ナノ粒子を用いた薄膜作製に関する研究を行ってきた。その結果、緻密かつ高い静電容量を有した薄膜を形成するためには、BaTiO₃ナノ粒子の粒子径や結晶性を制御することが重要であることがわかってきた。そこで、本研究ではBaTiO₃ナノ粒子が薄膜の電気的特性に及ぼす影響を調査した。

2 実験方法

2-1 チタン酸バリウムナノ粒子の合成及び評価

前駆体溶液は等モルのバリウムジエトキシドとチタンイソプロポキシドを、メタノールと2-メトキシエタノールの混合溶媒中に所定濃度となるように調製した。前駆体溶液に水アルコール混合溶媒を滴下し加水分解した。その後所定温度でエージング処理し、BaTiO₃ナノ粒子を得た。

得られた粒子形状を透過型電子顕微鏡（TEM、フィリップス製TECNAI-20）により観察し、粒径分布を動的光散乱法（DLS、大塚電子製DLS800）及び小角X線散乱法（SAXS、リガク製RINT2500VHF）により測定した。結晶化度はX線回折（XRD、リガク製RINT2500VHF）により得られた回折パターンをピーク分離し、積分強度比より算出した。

2-2 薄膜作製及び評価

コーティング溶液は2-メトキシエタノールを溶媒とし、BaTiO₃ナノ粒子を所定濃度になるように添加し、超音波照射により分散させることにより得た。薄膜は厚みが500nmになるようスピンコーティングによって形成し、大気中800℃で焼成した。

薄膜の微構造は走査型電子顕微鏡（FESEM、日立製作所製S-4500）により観察した。薄膜の平均粒子径は、インターセプト法によって算出した。1kHzにおける室温の誘電率は、インピーダンスアナライザー（アジレント製HP4192A）を用いて測定した。

3 結果と考察

3-1 チタン酸バリウムナノ粒子の特性

*¹ 機械電子研究所 *² 化学繊維研究所

*³ 東京大学(現 九州大学)

本法で合成したBaTiO₃には未反応のBaから生成されるBaCO₃や中間生成物として報告されているBa₂Ti₂O₇CO₃などが見られず、BaTiO₃単相であった。BaTiO₃ナノ粒子をDLS及びSAXSによって粒度分布測定した結果、本法で合成したナノ粒子は3nm以下の粒子と5~30nmの粒子から構成されていることがわかった。このような分布は本法で合成した全ての試料で観察され、ナノ粒子全体に占める5~30nm以下の粒子の比率はDLS及びSAXSいずれの測定においてもほぼ同じ値が得られた。また、その値とXRDより算出した結晶化度との間にも高い相関が見られた。これらの粒子をTEM観察した結果、5nm以上の粒子はファセットがはっきりとした形状になり、格子縞も粒子内で不整合なく観察され、結晶性の高い粒子が形成されていることを確認できた。本法で合成したナノ粒子は3nm以下の結晶性の低い粒子と5nm以上の結晶性の高い粒子より構成されていると考えられる。

3-2 ナノ粒子が薄膜の電気的特性に及ぼす影響

図-1は薄膜の誘電率と薄膜の平均粒子径をサスペンション中の5nm以上の粒子の比率に対してプロットしたものである。5nm以上の粒子が40%以下及び70%以上のサスペンションを用いて作製した薄膜は電流がリークし誘電率は測定できず、40~70%の領域では5nm以上の粒子が増えるにつれ低下した。薄膜の平均粒子径は、5nm以上の粒子が40%以下の場合70nm程度であり、70%以上の場合50nmであった。40~70%の領域では5nm以上の粒子比率の増加に伴い平均粒子径は小さくなり、Freyらが報告しているように薄膜の平均粒子径と誘電率に相関が見られた。5nm以上の粒子が57%のとき誘電率は300であった。

図-2は5nm以上の粒子が(A)14%、(B)57%及び(C)74%であるサスペンションを用いて作製した薄膜のSEM写真である。図-2(A)のSEM写真では約300nm以上の気孔とマイクロクラックを多く含んだ構造になっていた。このポーラスな構造のために誘電特性が測定できなかったと考えている。これに対し、5nm以上の粒子が50%を超えると300nm以上の気孔は消失するもの(図-2(B))、図-2(C)に示すように70%を超えた場合、マイクロポアを多く含んだ構造となっていた。これらのポアの存在により薄膜の耐電圧は低下し、リーク電流が発生したと考えられる。

このように5nm以上の粒子の比率によって薄膜微構

造及び電気的特性が大きく変化した。このことは各種電子デバイスの製造条件に応じて最適なナノ粒子の分布が存在することを示している。本研究における大気中800℃の熱処理条件では、薄膜の誘電率は1kHzの周波数で300と低かったが、厚み500nmの緻密な薄膜が形成可能となったために、530nF/cm²の静電容量が得られた。本研究で作製した薄膜は従来の積層セラミックコンデンサに比べ数百度低温で、厚みを従来の約半分にする事ができ、小型化、高容量化可能な薄膜を実現できた。

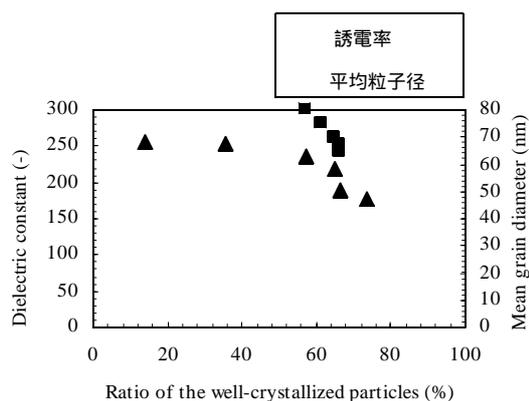


図-1 結晶性の高いBaTiO₃ナノ粒子が誘電率及び薄膜の粒子径に及ぼす影響

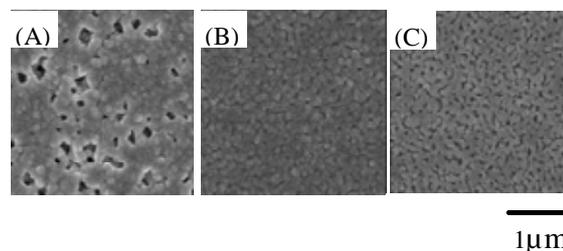


図-2 薄膜表面SEM観察結果；粒径5nm以上の粒子比率 (A)14%、(B)57%、(C)74%

4 まとめ

高濃度ゾルゲル法により合成したBaTiO₃ナノ粒子は5nm以上の結晶性の高い粒子と3nm以下の粒子とから構成されていた。薄膜の微構造及び誘電特性は結晶性の高い粒子の比率に強く依存していた。最も静電容量の高い薄膜は1kHzにおいて530nF/cm²であった。

5 掲載論文

T.Makino, M.Arimura, Y.Yamashita, K.Fujiyoshi and M.Kuwabara : Key Eng.Mater. , **249** , p.109(2004)

コールドクルーシブル溶解したアルミニウム合金鋳物の引張特性

小川俊文*¹ 春山繁之*¹ 貝田博英*¹ 上西 研*² 関根 努*² 森田茂隆*³

Tensile Properties of Aluminum Alloy Casting Melted using a Cold-Crucible Furnace

Toshifumi Ogawa, Shigeyuki Haruyama, Hirohide Kaida, Ken Kaminishi, Tsutomu Sekine, Shigetaka Morita

コールドクルーシブル溶解炉で溶製した高純度アルミニウム合金鋳物と、市販純度レベルのアルミニウム合金鋳物を用いて、引張特性の比較を行った。その結果、高純度 Al-Si-Mg 合金鋳物は、準静的及び衝撃引張試験の結果、市販レベル純度材と比較して著しい引張強さの低下も無く、伸びは大幅に向上していた。引張特性に影響を及ぼすデンドライト二次枝間隔や共晶シリコンの性状及び分布状態は、各合金間でほとんど差が無いことから、この結果をもたらす主要原因としては、主要合金元素である Si と Mg 以外の元素の低減化、すなわち、高純度化が考えられる。

1 はじめに

近年、自動車は軽量化に伴いアルミニウム合金材料が採用されるようになってきている。しかし、環境問題対策等により、更なる軽量化が求められているため、より優れたアルミニウム合金鋳物の開発が不可欠である。この期待に応えるため、アルミニウム合金鋳物の機械的特性に関する研究が行われてきているが、不純物の低減を積極的に利用した研究は、ほとんど見られない。そこで本研究では、不純物が少なく、かつ組織が均質なアルミニウム合金を溶製・熱処理し、不純物とその引張特性に及ぼす影響を検討した。

2 実験方法

2-1 試験片の作製

供試材には、JIS AC4CH の組成に準じた高純度合金 2 種類 (FH-1, FH-2) と、市販材レベル純度の合金 1 種類 (FL) を準備した。高純度合金は、原材料として市販の高純度材料 (Al, Si, Mg など) を用い、コールドクルーシブル溶解炉で溶製した。インゴットは直径 60mm、長さ 90mm 程度のドングリ型である。試験片には、インゴット中心の引け巣周辺と外側の急冷部分を除いた、組織が均質である部分を用いた。一方、合金 FL は長さ 270mm × 高さ 100mm × 下底幅 20mm × 上底幅 40mm の舟型インゴットを溶製し、底側を試験片に用いた。各インゴットの溶体化処理後時効硬化処理 (T6 処理) は、大気雰囲気で行い、そのインゴットから平行部直径 4mm の丸棒引張試験片を作製した。

2-2 引張特性の評価

準静的引張試験は、島津製作所 (株) 製オートグラフを使用し、歪み速度約 $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ とし、室温大気圧中で行った。衝撃引張試験は、直接引張型衝撃試験装置により、歪み速度約 $1 \times 10^3 \text{s}^{-1}$ とし、室温大気中で行った。

3 結果と考察

3-1 成分分析と金属組織観察

溶製した各インゴットの成分分析結果を表 - 1 に示す。FH-1 と FH-2 (Fe は除く) では、Si と Mg 以外の元素は 10ppm 以下で FL に比べて不純物元素が非常に少ないことがわかる。FH-2 中の Fe は、引張特性に及ぼす Fe の影響を見るため意図的に添加したものである。FL では Sr を 100ppm 添加して共晶シリコンの改良処理を行っているが、FH-1 と FH-2 では改良処理を行っていない。

表 - 1 インゴットの成分分析結果

	FH-1	FH-2	FL
Cu	< 0.001	< 0.001	0.001
Si	6.42	6.57	6.63
Mg	0.29	0.29	0.33
Zn	< 0.001	< 0.001	0.007
Fe	< 0.001	0.140	0.123
Mn	< 0.001	< 0.001	0.003
Ni	< 0.001	< 0.001	0.003
Ti	< 0.001	< 0.001	0.049
Cr	< 0.001	< 0.001	0.002
Ca	< 0.001	< 0.001	< 0.001
V	< 0.001	< 0.001	0.005
Zr	< 0.001	< 0.001	0.002
Sr	< 0.001	< 0.001	0.010
Al	bal.	bal.	bal.
			(unit : mass %)

*1 機械電子研究所

*2 山口大学

*3 日立金属株式会社

各インゴットの T6 熱処理後の光学顕微鏡組織観察を行った。その結果, Sr による改良処理の有無による違いはあるが, 各合金間における共晶シリコンの大きさや分布状態に顕著な差は見られなかった。また, デンドライト二次枝間隔 (DAS : Dendrite Arm Spacing) の測定を行った結果, 著しい差は無かった。

3-2 引張特性に及ぼす不純物元素の影響

準静的引張試験で得た各合金の引張強さと伸びの平均値を図 - 1 に示す。FH-1 と FH-2 の引張強さは, FL の引張強さ 282MPa に対し 4.3 ~ 7.4% 低い。一方, FH-1 と FH-2 の伸びは, FL の伸び 14.1% の約 2 倍に向上している。各合金の DAS は, ほぼ同サイズであることから,

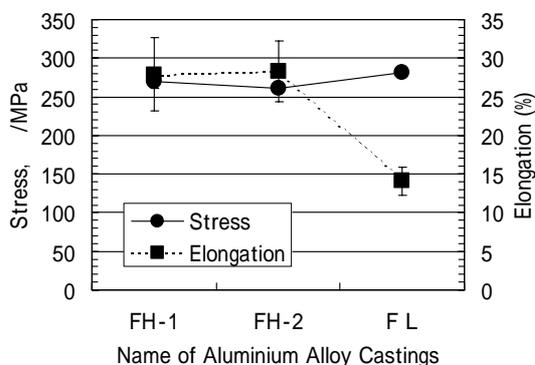


図 - 1 準静的引張試験の結果

今回の結果に対する DAS の影響は, ほとんど無いと考えられる。また, 共晶シリコンの性状や粒子間距離に関しても各合金間で顕著な差が見られていないことから, 共晶シリコンの影響も少ないと考えられる。これらのことから, FL と比較して FH-1 と FH-2 が顕著な引張強さの低下もなく伸びが向上した主な要因は, 合金元素である Si と Mg 以外の元素の低減, いわゆる高純度化が考えられる。また, FH-1 と FH-2 には Sr を添加していないことから, 不純物元素を低減させると, 改良処理を行わなくても, 引張強さを著しく低下させることなく伸びを向上させることができると考えられる。ここで Fe 含有量に注目すると, 表 - 1 から判るように FH-1 中には 0.001mass% 未満であるが, FH-2 中には 0.140mass%, FL 中には 0.123mass% 含有されている。このことと準静的引張試験の結果から, AC4CH-T6 材において主要合金元素である Si, Mg 以外の元素の含有量が非常に少ない場合, Fe だけが 0.140mass% 程添加されたとしても, 本実験のような低歪み速度条件では, 引張強さと伸びに対し Fe の影響は殆どないものと考えられる。

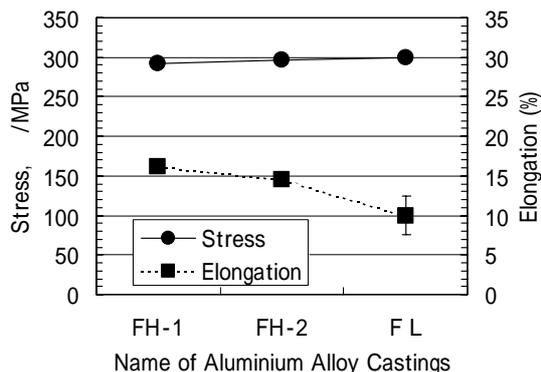


図 - 2 衝撃引張試験の結果

衝撃引張試験で得た各合金の引張強さと伸びの平均値を図 - 2 に示す。FH-1 と FH-2 の引張強さは, FL の引張強さ 300MPa に対し 1.3 ~ 2.7% 低い。一方, FH-1 と FH-2 の伸びは, FL の伸び 10.0% の約 1.5 倍まで向上していた。この結果からわかるように, 高歪み速度条件の引張試験においても, 高純度合金は市販材レベル純度の合金と比較して, 引張強さが著しく低下することなく伸びが向上していた。また, FH-1 と FH-2 を比較すると, 引張強度は FH-1 が 292MPa, FH-2 が 296MPa と殆ど差はなかったが, 伸びは FH-1 が 16.2% に対し FH-2 が 14.6% と約一割小さくなっていた。FH-1 と FH-2 との大きな違いは, Fe を含有しているかどうかということだけである。このことと今回の衝撃引張試験結果から, 高純度合金においては, 高歪み速度条件になると伸びに対して Fe の影響が出てくると考えられる。

4 まとめ

(1) アルミニウム合金鋳物 AC4CH-T6 は, Sr で改良処理を行わなくても, 主要合金元素である Si と Mg 以外の元素を低減させることで, 準静的・衝撃引張どちらにおいても, 引張強さを著しく低下させることなく伸びを大幅に向上させることができる可能性があることがわかった。

(2) 今回溶製した高純度アルミニウム合金鋳物レベルまで不純物を低減させると, Fe が 0.140mass% 含有された場合でも, 引張強さを著しく低下させることなく伸びを向上させることができる可能性があることがわかった。

5 掲載論文

日本金属学会誌, 第 67 巻, 第 9 号, p.452 (2003)

放射妨害波測定における測定距離と電界強度の相関関係の模擬波源を用いた検討

川畑将人*¹ 松原亮*² 石田康弘*¹ 桑原伸夫*²

Investigation of Relations between Measurement Distance and Electric Field Strength for Radiated Emission Test using Artificial Radiation Source

Masato Kawabata, Ryo Matsubara, Yasuhiro Ishida, Nobuo Kuwabara

電子機器からの放射電界強度は3m法または10m法で規定されているが、その相関関係は明らかになっていない。本稿では、放射特性を理論的に求めることができる模擬波源を用いて、理論解析、測定の両面から電界強度と測定距離の関係を検討した。検討の結果、10m法における電界強度を基準とした相対電界強度の30MHzから1GHzの平均値は、水平偏波では距離の -1.17 乗に、垂直偏波では距離の -0.71 乗に比例することがわかった。また、標準偏差は距離が小さくなるほど増加し、3m法では水平偏波で5dB、垂直偏波で2dBとなることがわかった。

1 はじめに

近年、電子機器から発生する電磁波が放送受信波や他の機器に及ぼす障害が問題となっており、CISPR(国際無線障害特別委員会)で国際規格が作成され、多くの国、地域で規制が講じられている。規制に対応するためには、機器から放射される放射妨害波を測定する必要があり、30MHzから1GHzの放射妨害波試験にはオープンサイトまたは電波半無響室を使用する。

現在、3m法と10m法の許容値は、放射妨害波の電界強度が伝搬距離に反比例すると仮定して10dBの差がつけられているが、同じ被試験体を3m法と10m法で測定してもこの関係が成り立たないことが指摘されている。3m法による測定は放射電界強度が強い、小型電波暗室で測定が可能等の利点があり、3m法と10m法での測定結果の相関性の明確化が求められている。

本稿では、この相関性を明らかにするため、被試験体として放射特性を理論的に求めることができる模擬波源を使用して、放射妨害波試験サイトにおける放射電界強度の距離依存性について検討を行った。

2 測定及び解析方法

2-1 測定方法

図-1に放射電磁界の測定系を示す。本稿では、検討を大型電波半無響室で行った。本電波半無響室は10m法での放射妨害波試験用に設計されており、サイ

ト減衰量の規格値に対する偏差は30MHzから1GHzで ± 2 dB以内と非常に優れた特性を有している。模擬波源は床面から高さ90cmの位置に設置し、受信アンテナからの距離を2m、3m、5m、7m、10mと変化させた。受信アンテナは測定周波数に合わせて、30MHzから300MHzの帯域ではバイコニカルアンテナを、300MHzから1GHzの帯域ではログペリオディックアンテナを使用した。

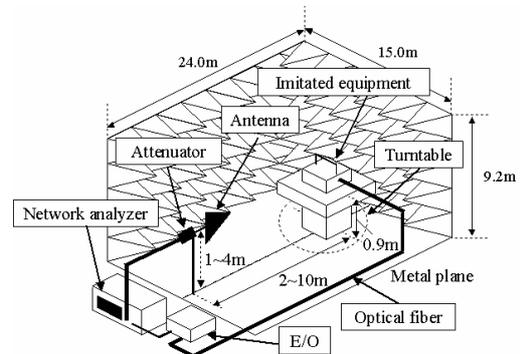


図-1 放射電磁界の測定系

2-2 解析方法

模擬波源の放射電磁界はモーメント法を用いて解析できる。解析モデルを図-2に示す。模擬波源は微小ワイヤによりモデル化し、筐体部分は半径1.5mm、長さ2cmのワイヤで分割し、導体ループ部分は長さ1cmのワイヤで分割した。信号源は導体ループと筐体を接続するワイヤに電圧源と50Ωの抵抗を直列に挿入し、終端は信号源と反対側の接続部のワイヤに50Ωの抵抗を挿入した。また、模擬機器の入力電圧を周波数毎に測定し、その値を解析における入力電圧として使用した。

*1 機械電子研究所

*2 九州工業大学

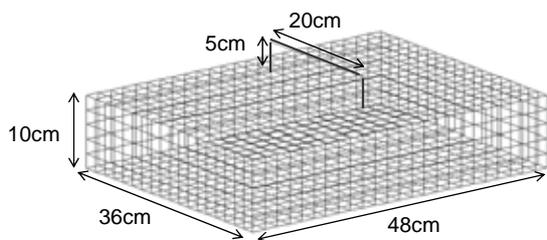


図 - 2 模擬波源の解析モデル

3 結果と考察

3-1 測定距離と放射電磁界の関係

放射電界の測定距離依存性は、(1)式に示す各周波数の10m法における電界強度を基準とした放射電界強度の偏差(相対電界強度)の平均値 A_v 及び(2)式に示す標準偏差S.D.を用いて検討を行った。

$$A_v = \frac{\sum_{e=1}^N (D_e - D_{es})}{N} \quad (1)$$

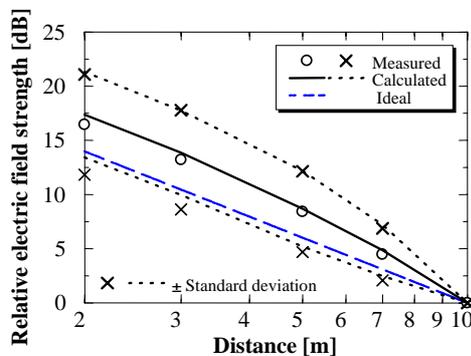
$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum_{e=1}^N (D_e - D_{es})^2 - A_v^2}{N-1}} \quad (2)$$

(1)式、(2)式で D_e は各周波数における電界強度、 D_{es} は10m法における電界強度、 N は30MHzから1GHzの周波数範囲における測定データ数である。水平偏波、垂直偏波における相対電界強度と測定距離の関係を図-3(a)、(b)にそれぞれ示す。図中の○は測定による相対電界強度の平均値、×は平均値±標準偏差を示し、実線は解析による相対電界強度の平均値、破線は平均値±標準偏差を示し、点線は電界強度が距離に反比例する場合の理論線を示している。図-3(a)、(b)より、測定値と解析値は良好に一致し、この種の検討にモーメント法が有効であることがわかる。電界強度は距離が大きくなるほど減少する傾向にあるが、 $1/r$ (r :波源とアンテナの水平距離)には比例せず、水平偏波では距離の-1.17乗に垂直偏波では距離の-0.71乗に比例している。また、各距離における相対電界強度の標準偏差は距離が小さくなるほど増加し、3m法では水平偏波で5dB、垂直偏波で2dBとなる。

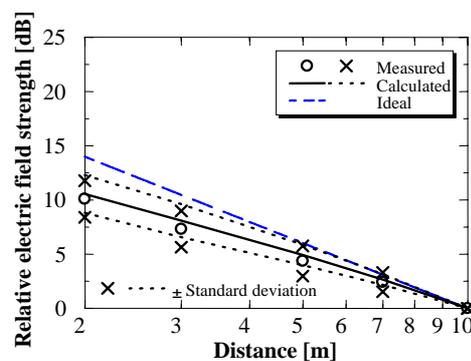
3-2 アンテナ掃引高の影響

電界強度が $1/r$ に比例しない理由として、受信アンテナの高さ掃引に制限(1mから4m)があることが考えられる。そこで、アンテナ掃引高を1mから20mまで拡大した場合の放射電界強度を解析により検討した。その結

果、水平偏波では電界強度が $1/r$ にほぼ比例(標準偏差は1dB以下)し、その要因がアンテナ掃引高にあることがわかった。一方で、垂直偏波ではほとんど変化が見られなかった。その要因として、模擬波源の指向性による利得の差、経路差、位相差などが考えられるが、これらの解明については今後の課題である。



(a) 水平偏波



(b) 垂直偏波

図 - 3 10m法における電界強度を基準とした相対電界強度と測定距離の関係

4 まとめ

放射電界強度の測定距離依存性について、理論解析、測定の両面から検討し、以下のことがわかった。

- (1) 水平偏波では距離の-1.17乗に、垂直偏波では距離の-0.71乗に比例する。
- (2) 標準偏差は距離が小さくなるほど増加し、3m法では水平偏波で5dB、垂直偏波で2dBとなる。
- (3) 電界強度が $1/r$ に比例しない要因は、水平偏波ではアンテナ掃引高が制限されているためである。垂直偏波の要因については今後の検討課題である。

5 掲載論文

電子情報通信学会論文誌, VOL.J87-B, No.4, p.535 (2004)

低オフセット基本波型直交フラックスゲート

古賀文隆*¹ 笹田一郎*²

Low Offset Orthogonal Fluxgate Operating in Fundamental Mode

Fumitaka Koga, Ichiro Sasada

直流バイアスを重畳した交流電流を励磁に用いる基本波型直交フラックスゲートにおいて、オフセットを低減する方法を提案する。フラックスゲートにおけるオフセットは、磁性ワイヤに内在する磁気異方性が一因となる。このオフセットは、交流電流と直流バイアス両方の極性を同時に変えたとき、絶対値は同じであるが符号が変化する。したがって、交流電流と直流バイアスの両方の極性を周期的に切替えて両者の平均をとれば、オフセットを打ち消すことが可能である。この方法はまた、入出力間ヒステリシスの低減にも有効である。アモルファスワイヤからなるセンサヘッドを用いた試作回路による評価で、極性の切替えを行わない場合と比較してオフセットを 1/25 以下、ヒステリシスを約 1/4 に低減できることがわかった。

1 はじめに

磁界センサは、磁界を情報媒体とするセンシング技術の基本となる構成要素である。近年、磁界センサはシステムに組み込むための小形、低電力、低価格化が重要となっているが、磁性ワイヤを用いた直交フラックスゲートは小形、低電力化に適している。

本稿では、直流バイアスを重畳した交流電流を励磁に用い、検出コイルに誘起される電圧の基本波成分を同期検波することによって感度と線形性の改善を図った基本波型直交フラックスゲートにおいて、直流バイアス及び交流電流の両方の極性を同時に周期的に切替える方法を提案する。本手法は、無調整でのオフセット電圧低減を、簡単な回路構成で実現できることから低価格化に適している。また、試作回路での評価により入出力間ヒステリシスも低減できることがわかった。

2 構造と動作原理

図 - 1 に基本波型直交フラックスゲートの基本回路を示す。図 - 2 に示した磁性ワイヤの回転磁化モデルを用いて、本稿で提案する方法を説明する。磁性ワイヤの軸方向を上下方向としている。磁性ワイヤには励磁電流を直接通電するので、ワイヤ内には同図のように横方向（円周方向）に、交流磁界 $H_{ac} \sin(2\pi ft)$ に直流磁界 H_{dc} が重畳された励磁磁界 $H(t) = H_{dc} + H_{ac} \sin(2\pi ft)$ が発生する。ただし $|H_{dc}| > H_{ac}$ であるとす

る。 K_u は、磁性ワイヤ内に存在する磁気異方性を一軸性と仮定したもので、円周方向に対して角 α をなすものとする。測定対象となる外部磁界 H_{ex} は軸方向にかけられ、磁化 J_s は次式の磁気エネルギー E を最小化する方向を向く。

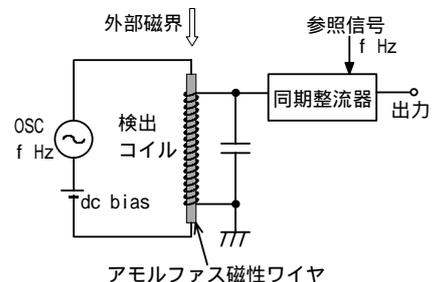


図 - 1 基本波型直交フラックスゲートの基本回路

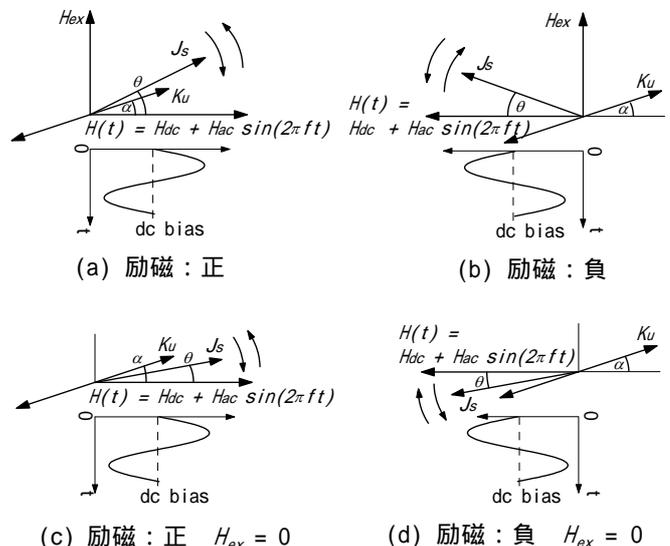


図 - 2 磁性ワイヤの回転磁化モデル

*¹ 機械電子研究所

*² 九州大学大学院総合理工学研究院

$$E = -H_{ex}J_s \sin(\theta) + H(t)J_s \cos(\theta) + K_y \sin^2(\alpha - \theta) \quad (1)$$

ここで θ は J_s が円周方向となす角である。

図 - 2 (a)のように励磁磁界が変化すると、 J_s は最初の半サイクルで の方向、次の半サイクルで の方向に回転する。検出コイルは磁性ワイヤを取り囲むソレノイドであるので、検出コイルには J_s の軸方向成分 $J_s \sin(\theta)$ に比例した磁束 ϕ が鎖交し、 ϕ の時間微分に比例した電圧 v が誘起される。

次に図 - 2 (b)に交流電流と直流バイアス両方の極性を負にした場合について示す。 J_s は最初の半サイクルで、次の半サイクルで の方向に回転する。このとき v は(a)の場合と同位相であるから、 H_{ex} に対する感度の極性は、励磁電流の極性に関わらず同一に保たれる。

$H_{ex} = 0$ で、交流電流及び直流バイアスの極性が正と負の場合の磁化のモデルをそれぞれ図 - 2 (c), (d)に示す。 $H_{ex} = 0$ でも $\alpha \neq 0$ のために $\theta = 0$ とはならず、 $H(t)$ によって J_s はわずかに回転して ϕ の変化が生じるので v が発生する。これがオフセット電圧の原因となる。しかし(c)と(d)では、 v は、振幅は同じであるが逆位相になる。したがって、両者の和、もしくは平均をとればオフセット電圧を打ち消すことができる。

交流電流及び直流バイアスの極性が正と負のときの出力電圧の平均を取る方法として、磁性ワイヤに流す励磁電流の極性を周期的に切替える方法が考えられ、一手法として図 - 3のような回路構成が考えられる。ここでは、交流周波数 f_0 に対して、スイッチ S_a と S_b を逆位相で周波数 $f_f = f_0/n$ でスイッチングさせる。

3 実験及び結果

センサヘッドとして直径120 μm 、長さ約15 mmのCo基アモルファスワイヤに300ターンの検出コイルを巻回したものをを用い、図 - 3の回路を作製した。励磁電流の極性切替用のスイッチ及び同期整流回路には

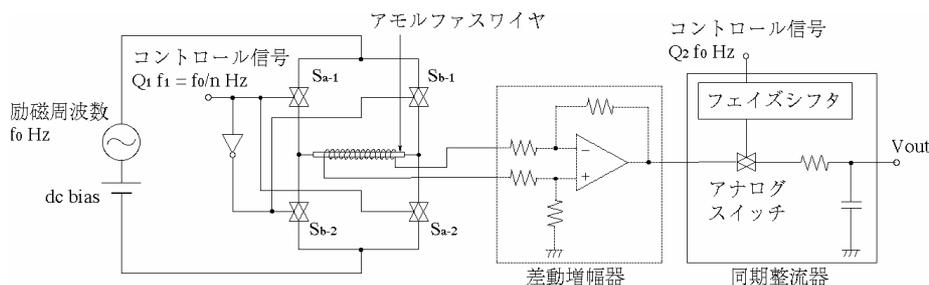


図 - 3 周期的に励磁電流の極性の切替を行うフラックスゲートの回路

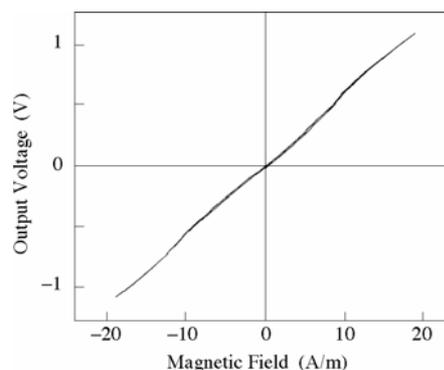


図 - 4 入出力特性

アナログスイッチを用い、励磁回路はOPアンプで構成した。励磁周波数 f_0 は58.4 kHz、励磁電流の極性切替え周波数 f_f は1.825 kHz ($= f_0/32$)、差動増幅器の増幅率は690倍とした。同期整流部にはカットオフ周波数590 Hzのローパスフィルタを用いた。励磁電流は、交流振幅3.5 mA、直流バイアス4 mAとした。センサヘッドでの消費電力は約0.1 mWであった。

得られた入出力特性を図 - 4に示す。オフセット電圧を、励磁電流の極性切替えを行わない場合の1/25である1 mV以下まで低減することができた。また、正負の対称性も改善することができた。更に、入出力間のヒステリシスも、励磁電流の極性切り替えを行わない場合の約1/4である0.5%まで低減されていることがわかった。

4 まとめ

基本波型直交フラックスゲートにおいて、交流電流及び直流バイアス両方の極性を周期的に切替えることにより、オフセット電圧を低減できることを示した。アモルファスワイヤによって構成したセンサヘッドを用いた試作回路による評価では、アモルファスワイヤに内在する磁気異方性に起因して生じるオフセット電圧を、極性の切替えを行わない場合と比較して1/25以下に低減できていることが確認できた。更に、正負の対称性が改善され、ヒステリシスも約1/4に低減できていることがわかった。

5 掲載論文

古賀, 笹田: 日本応用磁気学会誌, Vol.27, No.4, p. 410 (2003)

FEMを用いた樹脂封止されたICチップの残留応力評価

小金丸正明*¹ 池田徹*² 森栄輔*³ 宮崎則幸*²

Evaluation of Residual Stress in Resin Molding IC Chips using FEM

Masaaki Koganemaru, Toru Ikeda, Eisuke Mori, Noriyuki Miyazaki

電子パッケージはシリコンやエポキシ樹脂、金属等、多種多様な材料から構成されている。このシリコン IC チップと封止用樹脂の線膨張係数は大きく異なるため、実装時に IC チップ表面に大きな残留応力が発生する。近年、この残留応力による電子パッケージの回路特性変動が大きな問題となっている。そこで本研究では、有限要素法(FEM)を用いて樹脂パッケージ内の IC チップ表面上の残留応力を評価することを目的とした。また、ピエゾ抵抗を用いて残留応力を実測した結果、解析結果と良い一致を示し、本評価モデルの妥当性が示された。

1 はじめに

電子パッケージを構成する素材の線膨張係数差に起因した実装時の残留応力は、しばしば電子パッケージの機械的及び電氣的不具合を引き起こす要因となっている。特に近年、IC チップ表面上の残留応力が、回路の電気特性に重大な影響を及ぼすことが指摘されている。したがって、電子パッケージ内の残留応力の評価は、パッケージ設計及び回路設計において非常に重要である。

本研究では、樹脂封止されたシリコン IC チップ表面上の残留応力を、シンプルな FEM 解析モデルにより評価することを目的とした。その際、ピエゾ抵抗を用いたテストチップを実際に実装して残留応力を実測し、解析結果と比較して本解析モデルの妥当性を検証した。

2 シリコンチップ表面上の残留応力解析

本研究では、QFP(Quad Flat Package)を例に取り評価を行った。QFPの解析モデルを図-1 に示す。解析モデルはI-DEAS™を用いて作製した。パッケージ形状の対称性から、4分の1モデルを作製し対称の境界条件を施した。シリコンチップ、封止樹脂、ダイパッド及びシリコンチップとダイパッドを接着する導電性ペーストをモデル化した。シリコンチップ表面上の残留応力は、シリコンチップ、封止樹脂及びダイパッドの線膨張係数差によりその大部分が生じると考えられるため、この残留応力の発生にあまり寄与しないと考えられるリードフレームの詳細やボンディングワイヤーはモデルから省略した。

解析に用いた構成材料の材料定数を表-1 に示す。この材料定数は、封止樹脂の線膨張係数を除いて全てカタログ値及び文献値である。封止樹脂の線膨張係数値はその製造ロットによって差が見られること、及び本解析においてシリコンチップ表面上の残留応力解析結

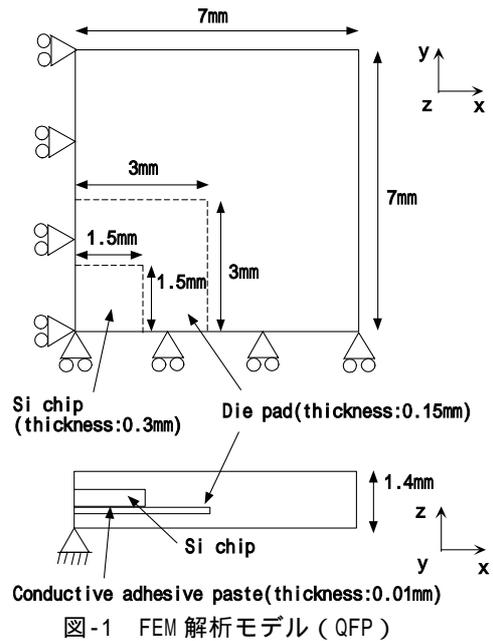


図-1 FEM 解析モデル (QFP)

表-1 材料定数

	E (GPa)	Tg ()	CTE ($\times 10^{-6}/$)
Si chip	170	0.3	—
Resin	24	0.25	143
Conductive adhesive paste	5.39	0.4	120
Die pad	147	0.3	—

E: Young's modulus
 : Poisson's ratio
 Tg: Glass transition temperature
 CTE: Coefficient of thermal expansion

*1 機械電子研究所

*2 京都大学 *3 九州大学

果に最も影響を及ぼすファクターと考えられことを考慮し、TMA (Thermomechanical analyzer)を用いて実際に使用した樹脂で測定した。全ての材料は線形等方弾性体と仮定し、線膨張係数の温度依存性は考慮していない。解析は線形熱応力解析で、樹脂のモールド温度である 180 をひずみ 0 の基準とし、モデル全体を室温 (22) に降下させた。解析ソルバーとして ANSYS™ を用いた。

3 ピエゾ抵抗を用いた残留応力計測

シリコンチップ表面にピエゾ抵抗が形成されたテストチップを QFP に実際に実装して、実装前後のピエゾ抵抗変化より、実装によってシリコンチップ表面に生じる残留応力を測定した。テストチップの中央部及び角部付近に、それぞれエッジに沿った方向に 4 つのピエゾ抵抗が形成されている。これらはそれぞれチップのエッジに沿った方向の垂直応力を測定することができる。チップ形状は解析モデルと同じである。今回、日立超 LSI システムズ社製のテストチップを用いた。

ピエゾ抵抗の変化率は応力に比例する。したがって、実装前の抵抗値及び実装後の抵抗値を測定することで、実装時にシリコンチップ表面に生じる残留応力を測定することができる。ただし実際には、にピエゾ抵抗値の温度依存性を考慮する必要がある。

4 結果と考察

図-2 にはシリコンチップ表面上の垂直応力分布 (x) の解析結果を示す。なお、パッケージ構造の対称性から、垂直応力 x と y の解析結果は等価の分布となる。シリコンチップ表面上では、チップの中央部付近に最大で約 130 MPa 程度の圧縮応力が生じていることが分かる。

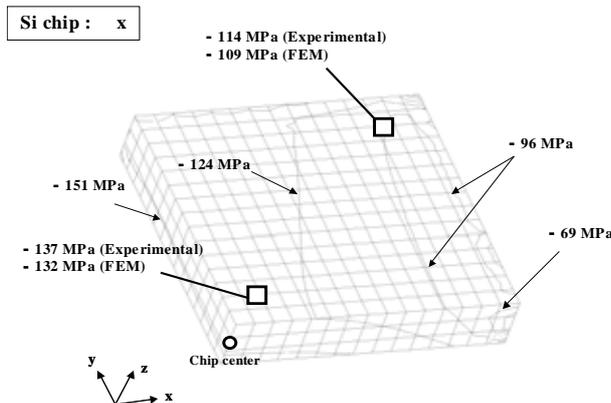


図-2 残留応力, x (解析結果と実験結果)

また、チップ中央部付近の圧縮応力は、端部付近の圧縮応力に比べて大きいことが分かる。図-2 には、ピエゾ素子を用いたテストチップにより計測した実験値も同時に示してある。チップ中央部付近及び端部付近ともに、解析結果と実験結果は良く一致しており、本研究で用いた解析モデルが妥当であることが示された。図-3 にはシリコンチップ表面上のミーゼスの相当応力分布を示す。大きなミーゼス応力が、チップの中央部付近と端部付近に生じていることが分かる。このような大きな応力は、実装時においてパッケージの不良をもたらす原因になるとも考えられる。

実装時に生じるシリコンチップ表面上の残留応力は、回路の抵抗値を変化させるだけでなく、トランジスタの特性をも変動させることがあると報告されている。今後、回路設計やパッケージ設計に供する信頼性評価技術の確立には、シリコンチップ表面上の残留応力と回路特性の変動を定量的に評価することが必要不可欠である。

5 まとめ

樹脂封止された IC チップ表面上の残留応力を、FEM 解析及びピエゾ抵抗を用いたテストチップにより評価した。本評価モデルにより、電子パッケージを設計する上で有用な情報を得ることができる。

6 掲載論文

2004 ICEP Proceedings, p.223-226(2004).

謝辞

本研究を実施するにあたり、実験にご協力頂いた九州ミツミ株式会社 井芹陽一氏、佐賀エレクトロニクス株式会社 吉田誠一郎氏、土井友博氏に感謝致します。

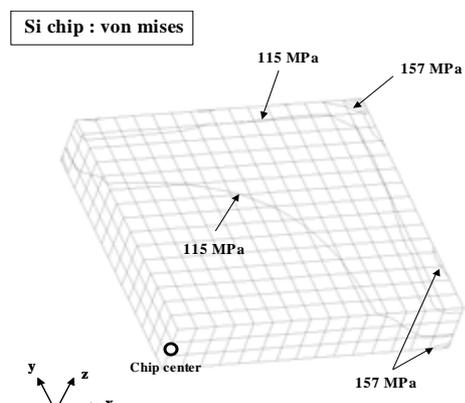


図-3 残留応力, Von Mises stress (解析結果)

流下液膜式氷蓄熱器に関する研究開発

解氷特性

吉村賢二*¹ 小山 繁*² 福田俊仁*³ 大庭英樹*⁴

Development of Falling-Water-Film-Type Ice Thermal Energy Storage Vessel Ice Melting Characteristics

Kenji Yoshimura, Shigeru Koyama, Toshihito Fukuda, Hideki Ohba

本研究では、流下液膜式氷蓄熱器の開発を目的に、実機規模の装置の解氷特性に関する実験を行い、液膜流量及び散水温度が、解氷量、解氷速度、冷却能力及び熱伝達係数に及ぼす影響を調べた。液膜流量が大きいほど、解氷速度が大きくなる。散水温度が高いほど、解氷量、解氷速度及び冷却能力は大きくなる。液膜流量が大きいほど、解氷の初期段階及びそれ以降の平均熱伝達係数はいずれも大きくなり、解氷の初期段階の平均熱伝達係数の方がそれ以降より大きい。散水温度と氷の融解温度との差が大きいほど、解氷の初期段階では平均熱伝達係数は大きく、それ以降では徐々に減少する。

1 はじめに

近年、電力需要の平準化のために深夜電力を活用した氷蓄熱が注目を集めており、種々の形式の氷蓄熱器が開発され、実用化されている。その中で、内融式浸水型氷蓄熱器は、構造が最も簡単のため広く用いられているが、凝固速度及び融解速度が小さい。これらの欠点を解決する手段として、薄い液膜による大きい氷-水界面の熱伝達を利用する流下液膜の利用が考えられる。著者らは、水平伝熱管周りの流下液膜の凝固問題を取り上げ、流下液膜の凝固過程における熱伝達特性の整理を行うと共に、通常の浸水型における凝固との比較検討を行った結果、流下液膜式の方が浸水型に比較して、凝固速度が大きいことを明らかにした。更に、流下液膜式氷蓄熱器の開発を目的に、実機規模の装置を設計・製作して実験を行い、製氷能力に対する運転条件の影響を調べた。

本研究では、実機規模の流下液膜式氷蓄熱装置の解氷特性に関する実験を行い、液膜流量及び散水温度が、解氷量、解氷速度、冷却能力及び熱伝達係数に及ぼす影響を調べた。

2 研究、実験方法

図-1 に実験装置の概略を示す。実験装置は、主に蓄

熱槽内に設置された鉛直平板型伝熱面(10)、圧縮機(1)、凝縮器(2)、膨張弁(5)、散水ノズル(9)、水循環ポンプ(11)、解氷用水タンク(13)、冷媒配管、水配管から構成される。

全ての解氷実験において、所定の重量の氷を均一厚さに生成させた後、所定の散水温度に設定された散水用水タンク内の実験水を、所定の散水流量で散水ノズルから鉛直平板型伝熱面上の氷に散水させることにより、解氷実験を開始した。実験時は、鉛直平板型伝熱面全体の重量をロードセルを用いて測定することにより、解氷した氷重量を測定した。

3 結果と考察

図-2 に散水温度 $T_{wa}=20[^\circ\text{C}]$ における、単位伝熱面積当たりの解氷速度 \dot{w} [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]の時間変化特性に及ぼす液膜流量 Γ [kg/ms]の影響を示す。液膜流量 Γ が大きい場合(0.196~0.261 [kg/ms])は、解氷の初期段階で解氷速度 \dot{w} は急激に増加し、時間の経過と共に急激に減少する。一方、液膜流量 Γ が小さい場合(0.098~0.131 [kg/ms])は、解氷速度 \dot{w} は解氷の初期段階で上昇し、その後長時間に渡って徐々に減少する。

図-3 に散水温度 $T_{wa}=20[^\circ\text{C}]$ における、解氷の初期段階($\tau=0\sim 0.00005$)とそれ以降($\tau=0.00005\sim$)の平均熱伝達係数 h_m [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]と液膜流量 Γ [kg/ms]の関係を示す。液膜流量 Γ が大きいほど、解氷の初期段階($\tau=0\sim 0.00005$)及びそれ以降($\tau=0.00005\sim$)の平均熱伝達係数 h_m はいずれも大きくなる。また、解氷の初期段階の平均熱伝達係数 h_m の方がそれ以降の平均熱伝達係数 h_m より大きい。

*1 機械電子研究所

*2 九州大学先端物質化学研究所

*3 昭和鉄工(株)

*4 熊本大学工学部知能生産システム工学科

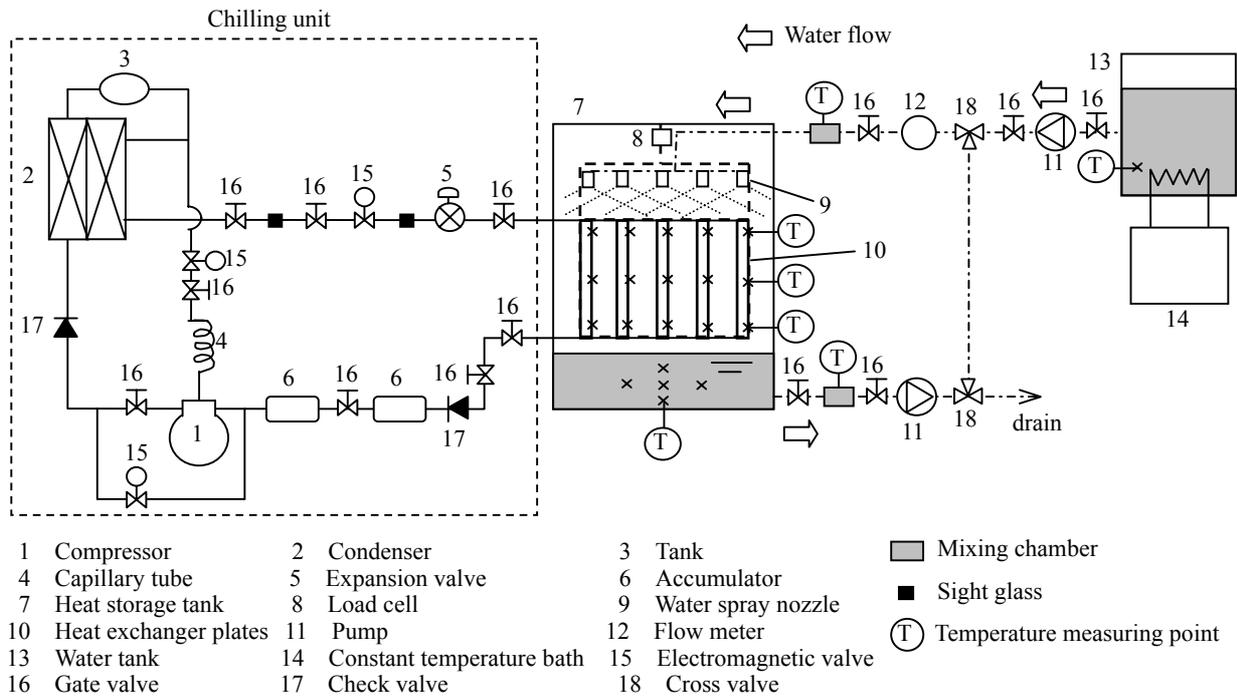


図-1 流下液膜式氷蓄熱装置

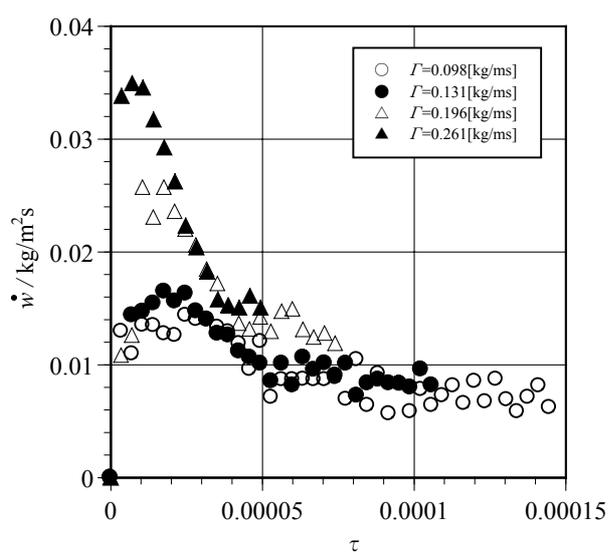


図-2 解氷速度 \dot{w} と無次元時間 τ の関係

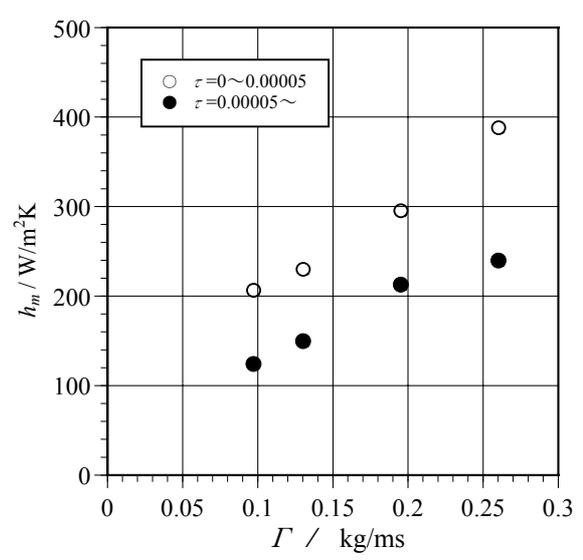


図-3 平均熱伝達係数 h_m と液膜流量 Γ の関係

4 まとめ

- (1) 液膜流量が大きいほど、解氷速度が大きくなる。
- (2) 散水温度が高いほど、解氷量、解氷速度及び冷却能力は大きくなる。
- (3) 液膜流量が大きいほど、解氷の初期段階及びそれ以降の平均熱伝達係数はいずれも大きくなり、解氷の初期段階の平均熱伝達係数の方がそれ以降より大きい。また、散水温度と氷の融解温度との差が大きいほど、解氷の初期段階では平均熱伝達係数は大きく、それ以降では徐々に減少する。
- (4) 本流下液膜式氷蓄熱器は、高い解氷速度が得られ、

また、散水流量を制御することにより、解氷速度の制御が容易である。従って、所定の冷熱量が短時間で必要な場合は、浸水型氷蓄熱器と比較して、本流下液膜式氷蓄熱器は小さい氷表面積で良いということになり、氷蓄熱槽設備を縮小できる可能性がある。

- (5) 本流下液膜式氷蓄熱器は平成 14 年度に昭和鉄工㈱で実用化された。

5 掲載論文

吉村賢二, 小山繁, 福田俊仁, 大庭英樹: 日本冷凍空調学会論文集, Vol.20, No.4, p.509(2003).