

# 非衣料用途展開を目指した繊維の機能発現

## 尿検出布おむつの開発

堂ノ脇靖巳<sup>\*1</sup> 泊有佐<sup>\*1</sup> 鶴我恵子<sup>\*2</sup>

### Function Producing on Fibers for Technical Textiles

#### Indicator Functions of a Wet on Cloth Diapers

Kiyoshi Donowaki, Arisa Tomari, Keiko Tsuruga

特別な装置が必要なく、手軽で、かつ迅速に尿が検出できる布おむつの開発を行うべく、繊維の機能化方法について検討を行った。本研究では、洗濯工程と尿のpH条件が異なることに着目して、pH8.5~7.5の間で色彩変化し、かつ耐洗濯性を有する機能性繊維の開発を行った。具体的には、各種pH応答色素を用いて様々な繊維の染色加工試験を実施し、この結果フェノールスルホフタレイン系のpH応答色素が絹や毛(羊毛)、ナイロンのポリアミド結合を有する繊維を染色できること、その中でも動物繊維がpH応答し、色彩変化することを明らかとした。

#### 1 はじめに

我が国の要介護者は、2025年には2000年の80%増加し、520万人に達すると言われており、この増加に伴っておむつ市場は150%増の5900億円にもなることが予想されている。現在は、おむつは使い捨てタイプの紙おむつが主流であり、使い易さなどの点で開発が進んでいる。しかしながら、介護者の経済的負担や、近年の環境に対する意識の高まりから病院、施設では繰返し使用可能な布おむつに移行する動きがある。一方、一般的に現場の介護者は数時間毎におむつの交換を行っているが、目視で判断できる場合を除いて、おむつが使用済みか否かは素手による触感や臭いにて判断しており、介護者の負担や布おむつ普及の妨げとなっている。このため、特別な装置が不要で、迅速、かつ手軽におむつ交換が判断できるような布おむつが必要となっている。

そこで図1のように、おむつパッドの中央部分に尿を検出できる機能性繊維の糸で縫製した、おむつと一体型の商品を想定した。ここで、この縫製糸は尿に接触することにより目視で判断できる色彩変化を生じること、かつこの色彩変化が耐洗濯性を持ち、繰返し使用できることが課題となる。しかしながら、一般に繊維の着色に用いられている染料は濡れなどの外的因子によって色彩変化することは染料本来の機能を損なうものであり、染料とは異なった用途の色素を調査する必要がある。そこで、本研究では洗濯工程における洗

濯水(pH 12~7.5)と尿の(pH 7.5~5.5)pH条件に着目し、pH応答色素を導入した繊維による尿検出方法を考案した。

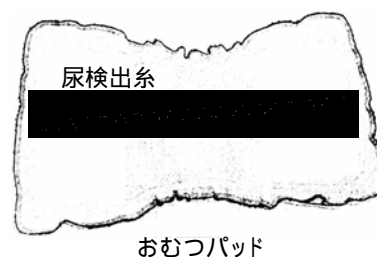


図1 尿検出おむつの商品イメージ

#### 2 研究, 実験方法

##### 2-1 pH応答色素を用いた染色試験

pH応答色素については、綿、ナイロン、アセテート、毛、レーヨン、アクリル、絹、ポリエステル各種繊維を染色できるかを確認した。染色は、テクサム技研(株)製 全自動工程制御システム 12色二槽式回転ポット染色試験機にて、日本工業規格JIS L 0803に規定された交織1号を用い、95℃、1時間で、濃度、pH、助剤などは適時変更して行った。用いたpH応答色素と明らかとなっているpH変化領域を表1に示す。

##### 2-2 物性評価試験

2-1にて調査した後、染色できた繊維のみで再び染色して試験サンプルを作製した。このサンプルは、JIS L 0844, 0848, 0849の洗濯、汗、摩擦堅牢度試験にて促進耐久試験を行った。また、pH応答変化は染色した生地をpH 4.5, 5.9, 7.0, 7.4, 8.1, 8.5に調整したリン酸二水素カリウム - リン酸水素二ナトリウム緩衝液に

\*1 化学繊維研究所

\*2 ラクーパシステム(株)

それぞれ35分、30分間浸漬させ、室温乾燥させた後に、日本電色工業(株)製 Spectro Color Meter SE2000によりLab表色系にて評価した。

表1 検討した pH 応答色素

No.	試薬名	pH 応答変化
1	クレゾールレッド	7(黄)-8.8(violet)
2	メチルチモールブルー	
3	p-キシノールブルー	
4	pyrocatecol violet	
5	m-クレゾールブルー	7.4(黄)-9(violet)
6	o-クレゾールフタレイン コンプレキソン	
7	キシノールオレンジ	
8	イリモロムブルーブラック B	
9	フェノールレッド	6.8(黄)-8.2(赤)
10	チモールフタレイン	8.8-10.5(青)
11	チモールブルー	8(黄)-9.2(赤)
12	フェノールフタレイン	8-10.5(青)
13	クロロフェノールレッド	4.8(黄)-6.7(violet)
14	o-クレゾールフタレイン	8.2-9.8(赤)
15	ムレキッド	
16	Xylidine Poncean2R	
17	Acid Blue 119	
18	Basic Red5(Neutral Red)	6.8(橙)-8(淡橙)
19	Basic Violet1(Methyl violet B)	
20	Bromochlorophenol Blue	3(黄)-4.6(青)
21	Bromophenol Red	5.2(橙)-6.8(赤紫)
22	Cochineal	4.8(赤)-6.2(紫)
23	Cyanine	6.8-8.6(青)
24	Hematoxylin	5(淡黄)-6(淡紫)
25	2-hydroxy-1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-4-naphtalensulfonic acid	
26	Indigo Carmine	11.4-13
27	Lacmoid	
28	Litmus	5(赤)-8(青)
29	Nile Blue A	10(淡青)-11(紫)
30	Quinaldine Red	
31	Alizarin red S	8.7(淡黄)-5(赤橙)
32	Nile Blue 硫酸水素塩	
33	パラゾール酸	
34	ErythrosineB	
35	2,4-ジニトロフェノール	2.6(淡黄)-4(黄)
36	4-ニトロフェノール	
37	テトラブロモフェノールブルー	3(黄)-4.6(青緑)
38	-naphtholbenzein	
39	-ナフトールフタレイン	7.8(無)-8.8(青緑)
40	ブロモクレゾールブルー	5.2(黄)-6.8(青紫)
41	ブロモフェノールブルー	3(黄)-4.6(青紫)
42	ブロモクレゾールグリーン	3.8(黄)-5.4(青)
43	ブロモチモールブルー	6(黄)-7.6(青)
44	クリスタルバイオレット	

### 3 結果と考察

#### 3-1 染色試験結果

表1に示した各種pH応答色素を用いて、8種類の繊維を染色した結果、基本構造が図2のようなフェノールスルホフタレイン系色素のNo.1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 20, 21, 37, 40, 41, 42, 43がナイロン、毛、絹のポリアミド結合をもつ繊維のみに対して染色できた。この結果の一部を図3に示す。また、フェノールスルホフタレイン系色素はアルカリ性、中性、酸性条件のいずれにおいても染着が可能であったが、特に酸性条件で濃色に染色することができた。実際には、通常行われる染色の染料条件よりも1/10の濃度で染色可能であることがわかった。

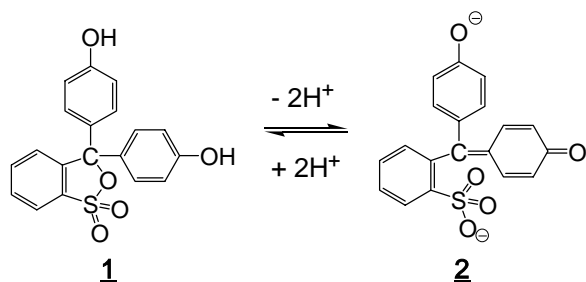


図2 フェノールスルホフタレインの分子構造

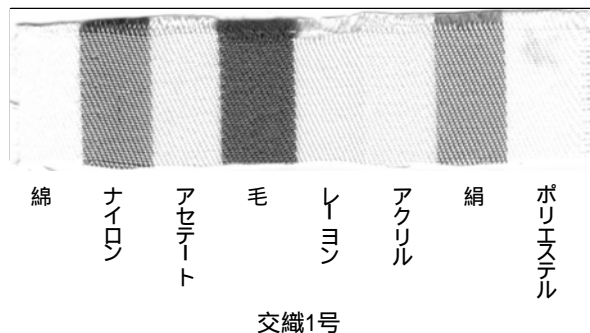


図3 No.43にて染色した交織1号

以上の結果から、図4のようにフェノールスルホフタレインの染着機構は動物繊維、ポリアミド繊維の染色に用いられる酸性染料の染着機構<sup>1)</sup>に類似しており、酸性条件下でポリアミド末端のアミノ基がカチオン化することによって結合するイオン相互作用であると考えられる。

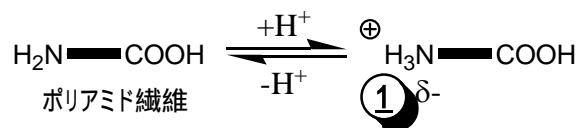


図4 フェノールスルホフタレインのポリアミド繊維への染着機構

### 3-2 物性試験結果

主にフェノールスルホフタレイン系色素を使ってナイロン、毛、絹を再び染色し、このサンプルを用いて堅牢度試験を行った。表2に良好な結果を得たものを示すが、ここでサンプル名のWは毛、Sは絹を、番号は表1のNo.を示す。この結果から、ナイロンは染色できるものの、堅牢度試験に耐えるものではなかった。これらの堅牢度物性調査から、洗濯、汗、摩擦堅牢度試験が一般的に良好な色素と繊維の組み合わせは表2に示す7種類となった。

表2 pH応答色素にて染色した堅牢度試験結果

	洗濯 (汚染)	汗(汚染)		摩擦(汚染)	
		酸	アルカリ	乾	湿
W9	4	3 - 4	3	4 - 5	4
W13	4 - 5	5	4 - 5	4 - 5	4
W21	5	4 - 5	4 - 5	5	4 - 5
W33	4 - 5	5	4 - 5	4	3 - 4
W40	5	5	4 - 5	4 - 5	4
W43	5	5	4 - 5	5	4
S43	4 - 5	4	4	5	4

次に、これらの繊維を用いてpH応答性について検討を行った。結果を図5に示す。この結果、繊維に導入できたpH応答色素は、表1に示した溶液中の色彩変化領域よりもアルカリ側にシフトし、洗濯条件をpH 8.5までで終えた場合、尿の最高pHである7.5でも最大15の色差が生じることが明らかとなった。最も良好な結果を得たS43では、8.5~7.5の間で緑~黄色に明確に変化し、目視で確認できた。また、pH 7の人工尿(1.9%尿素、0.8%NaCl、0.1%MgCl<sub>2</sub>、0.1%CaCl<sub>2</sub>)でも調査したところ、同様に色彩変化が確認できた。

以上の堅牢度、pH応答機能評価結果から表2に示したpH応答色素と繊維の組み合わせで、1kgのスケールアップ試験を実施した。繊維の形態はチーズ巻き(糸状態)で、(株)ニッセン製 高温高圧チーズ染色機にて染色した(図6)。この結果、問題なくスケールアップができ、堅牢度とpH応答も先と同様に良好であった。

#### 4 まとめ

従来、繊維の着色はpHなどの外的な因子で色彩が変化することはクレームとして扱われており、繊維加工による色彩変化機能の研究開発はほとんどない。

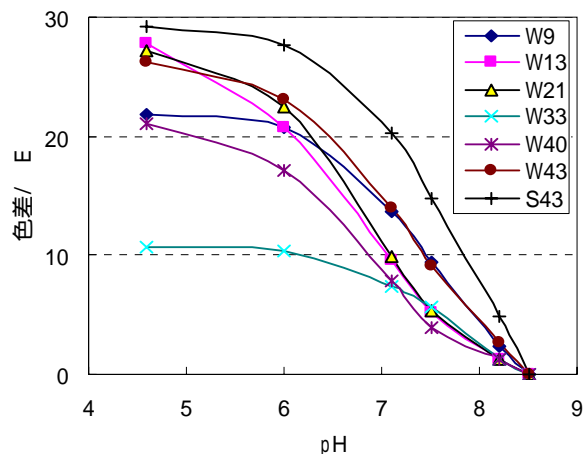


図5 繊維のpH応答評価結果



図6 スケールアップしたpH応答機能加工糸

今回は、洗濯工程水と尿間のpH条件の違いに着目し、pH 8.5~7.5でpH応答する繊維の加工を行った。本研究で行ったpH応答色素の導入では、フェノールスルホフタレイン系色素がポリアミド結合を有する繊維に対して良好な染着を示した。しかし、ナイロンでは色素の堅牢度が低く、染着とpH応答機能の両方を発現できた繊維は動物繊維のみであり、主に羊毛で良好な結果を示した。

このpH応答機能糸を布おむつの縫製糸として導入することにより、おむつ自体が尿検出機能をもつことができる。このため、特別な作業を必要とせずオムツの交換時期が判断でき、介護者の負担軽減に大きく役立つものと考えられる。今後は、スケールアップした機能性繊維を実際のクリーニング工程にて、その耐久性の確認を行う予定である。

#### 5 参考文献

- 1) 日本繊維工業教育研究会：色染化学2加工，p.47，実教出版

# 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 - 分子量マーカーの開発 -

浦川稔寛<sup>\*1</sup> 堂ノ脇靖己<sup>\*1</sup> 中野菜穂子<sup>\*2</sup> 森田博之<sup>\*3</sup>

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

Toshihiro Urakawa, Kiyoshi Donowaki, Nahoko Nakano, 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。これまでの検討から、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として適用できることを確認した。また、発色反応に付随して、タンパク質重合体が生成することが判明した。これらの技術を応用し、各種用途への展開が期待できる分子量マーカーの開発に向けて検討を行った。その結果、発色反応で着色したタンパク質を利用して分子量15.0 KDa~100 KDaに対応した新たなタンパク質用分子量マーカーの調製法を確立した。

### 1 はじめに

ヒトゲノムの解読完了の発表が2003年4月にあり、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きている。そして、ゲノムプロジェクトから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へと進みつつあり、各国で熾烈な研究競争が繰り広げられている。このような状況下、その目的とする有用な機能を有するタンパク質を分析する検査・検出技術が担う役割はますます重要となってきた。

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を利用して分離し、解析を行う技術である。この分析では、スタンダードとして分子量既知のタンパク質(分子量マーカー)を同時に分析し、目的タンパク質との比較により解析を行う。分子量マーカーは色素や蛍光性物質、もしくは抗体に発色体を担持させた物質等を用いて化学的にタンパク質を着色したものが多く用いられている。しかし、これらの着色工程は煩雑であり、タンパク質を個別に着色する必要があるなど、工程が複雑なため販売価格も高騰している。

一方、アミノ酸はタンパク質に必須の構成要素<sup>1)</sup>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

して発色することが知られている<sup>2)</sup>。よって、Trpを含んだタンパク質で構成されている物質であれば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の着色技術が開発された<sup>3)</sup>。また発色反応はスキーム1の示す2段階反応によりタンパク質発色体を形成することが確認された。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<sup>1</sup>、その後の酸化反応を経てキノイド構造<sup>2</sup>を形成することが確認された。ついで、この着色技術を生体タンパク質の着色方法へと展開した<sup>4)</sup>。本技術を利用すれば、スタンダードとして用いられている分子量マーカーを大量かつ安価に調製でき、またSDS-PAGEでタンパク質のみを可視化する新規なタンパク質検出試薬へと適用できる可能性がある(図1)。

本稿では、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結果について報告する。

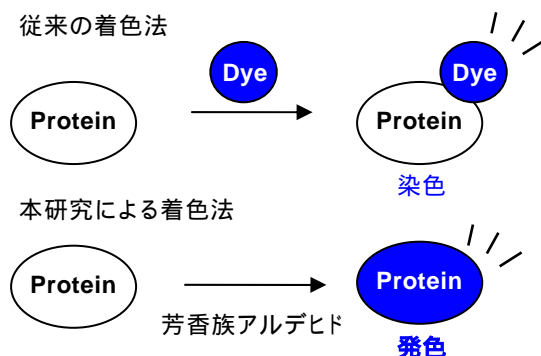
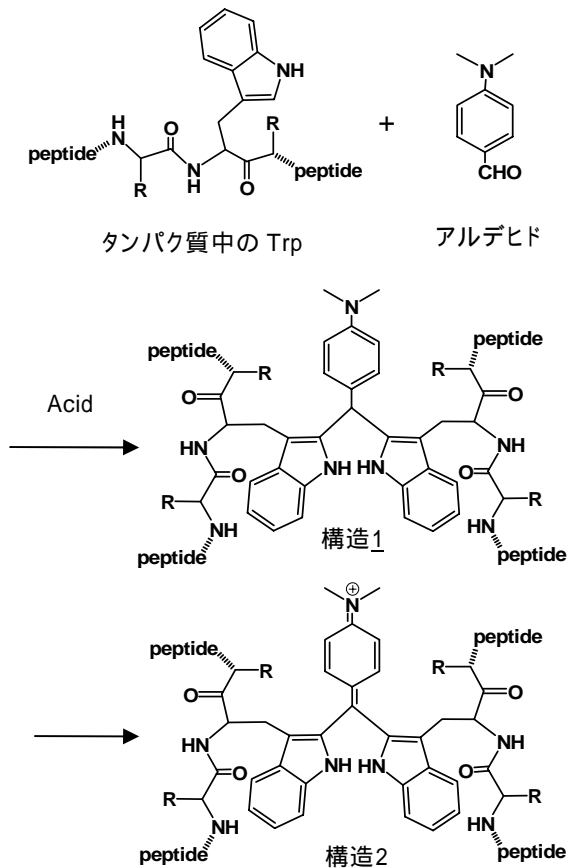


図1 タンパク質の着色方法

\*1 化学繊維研究所

\*2 九大院医学研究院臨床検査医学

\*3 (株)ナインラボ



スキーム 1 Trp 発色反応式

## 2 実験方法

### 2-1 各種タンパク質の着色試験

分子構造中に Trp を含むタンパク質として、Lactoferrin, Papain, Carbonic anhydrase, Subtilisin A, IgG(ウサギ血清由来), Cytochrome C, Lysozyme を選択し、4-ジメチルベンズアルデヒドを用いて着色化を行い、各タンパク質の着色体(以下、着色タンパク質)を調製した。

着色は、各粉体タンパク質を酸処理で溶液化した後、各種アルデヒドを加えて反応を行った。着色の確認と評価は、反応溶液の吸光度を測定して行った。また、発色強度評価は、反応溶液について可視光域の極大吸収波長における吸光度を比較して評価を行った。さらに、発色性が良好なタンパク質については、SDS-PAGE による機能性確認を行った。測定は、吸光度評価には島津製作所社製、紫外可視分光光度計 UV-2400、SDS-PAGE 評価には BIO-RAD 社製 Mini-PROTEAN® 3Cell および PowerPac Basic™ を用いて行った。

### 2-2 安定性確認実験

実験条件は、溶液、および粉末状態に調製した着色

タンパク質を室温、4℃、-40℃ の環境下で管理し、各条件におけるタンパク質状態の経時変化を調製時から6ヶ月間観察した。なお着色タンパク質の調製には、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、フルフラール、バニリン、シリンガルデヒドの4種のアルデヒドでそれぞれ処理したリゾチームを用いて実験を行った。

### 2-3 重合体比の調整

発色反応により生成する着色タンパク質は単量体と多量体の混合物であり、その存在比は不均一である。このため、着色反応後のタンパク質をそのまま分子量マーカーとして用いる場合には不都合が生じる。そこで、以下に示す方法で重合体存在比を均一化する方法について検討を行った。

- ・反応条件を操作することでタンパク質重合体の生成を抑制する
- ・重合体を分画・再調整する

詳細は、図 1 では反応中におけるタンパク質、及びアルデヒドの濃度を变化させた実験を行い、重合体生成量の制御効果を検討した。また、図 2 ではポリアクリルアミドを基材とした分離ゲルを充填剤に用いたカラム分画を行い、発色反応後の重合化した着色タンパク質混合物を分子量ごとに分画して再調合することで存在比を一定化させる方法を試みた。

## 3 結果と考察

### 3-1 各種タンパク質の着色試験

Trp 発色反応を利用したタンパク質の着色には、スキーム 1 に示すとおり Trp の存在が不可欠である。この事は、分子内に6残基のトリプトファンを有するリゾチームと、それをまったく有しないヒルジン変異体タンパクとの着色比較実験<sup>4)</sup>からも明らかである。そこで、リゾチーム以外へも着色反応を適用できるか確認する目的でリゾチーム (Lysozyme) の他に Lactoferrin, Papain, Carbonic anhydrase, Subtilisin A, IgG(ウサギ血清由来), Cytochrome C を選択し、着色化実験を行った。

着色試験の結果、ほぼ無色であった各タンパク質は反応が進行するにしたがって視覚的に発色が確認され、スペクトル測定の結果からも、可視光域に吸収帯が出現し、タンパク質内で発色反応が進行していることを示す結果が得られた。各タンパク質の可視光域におけ

る極大吸収波長( max ) ,及びリゾチームの発色に対する発色強度比を表1に示す。

表 1 着色試験結果

Protein	max (nm)	発色強度比
Lactoferrin	589	0.47
Papain	591	0.47
Carbonic anhydrase	587	0.48
Subtilisin A	546	0.03
IgG	545	0.19
Cytocrome C	546	0.15
Lysozyme	600	1.00

以上の結果より、これまで着色が確認されたリゾチーム以外にもTrpを含む多くのタンパク質において、Trp発色反応を利用したタンパク質の着色が適用できることが確認された。次に発色性が良好な、Lactoferrin, Papain, 及びLysozymeの発色体を用いてSDS-PAGEの測定を行った。結果を図2に示す。

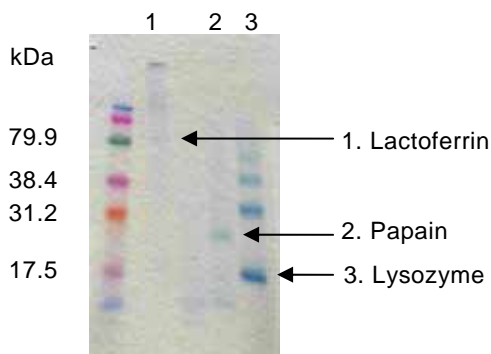


図2 発色タンパク質のSDS-PAGE結果

測定の結果、3種のタンパク質は染色することなく、その存在を視覚的に認識でき、SDS-PAGEへと適用できることを確認した。

### 3-2 安定性確認実験

タンパク質は一般的に不安定な物質であり、保存状態によっては分解を起こすことがある。一方、Trp発色反応により生成した着色タンパク質は、有機化学的処理を施されていることから、変性されて本来とは異なった構造の物質となっている。この為、着色タンパク質では構造がさらに不安定化されることが予想される。よって、反応中、および保存状態により分解物などの

副生成物の発生が懸念され、着色後の保存管理方法について検討する必要がある。そこで、水溶液、及び粉末状態の着色リゾチームを各温度で6ヶ月間保存した後、SDS-PAGEにより分析し、分解物の発生状況の確認を行った。各管理状態における6ヶ月後の測定結果を図3に示す。なお、 から の番号は修飾したアルデヒド、Mは市販マーカーを示している。

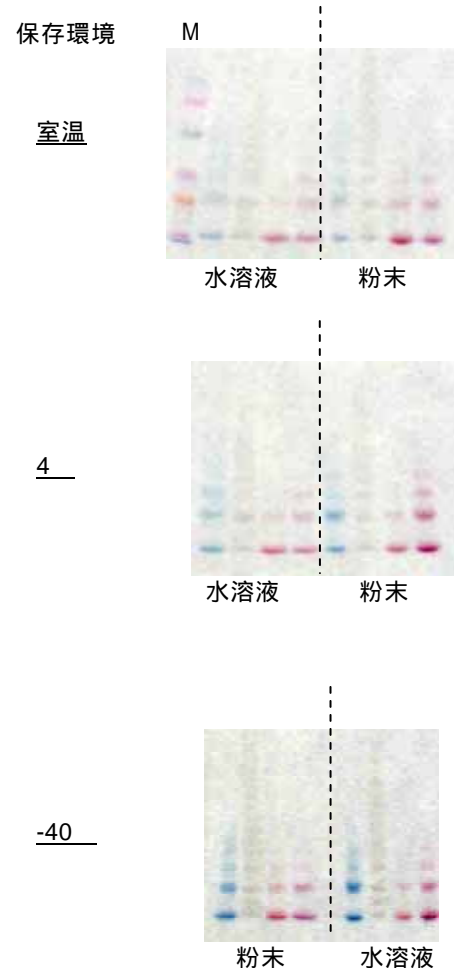


図3 6ヶ月安定性確認試験結果

測定の結果、室温、4、-40 の環境下、溶液状態、および粉末状態で保存した着色リゾチームはいずれの条件でも分解物に由来する新たなバンドは観測されず、分解物の発生は確認されなかった。以上の結果から、リゾチームを用いて調製した着色リゾチームは、通常考えられる管理状態では分解などの悪影響はまったく起こらず、長期間安定的に保存できることを確認した。

### 3-3 重合体比の調整

Trp発色反応を利用したタンパク質の発色反応は、スキーム1に示すとおり、アルデヒド1分子に対してTrp2

分子が反応する。よって、複数のTrpを有するタンパク質では、分子内に留まらず分子間においても反応が進行し、その結果タンパク質の重合体が生成する。このため、発色反応により生成する単量体と多量体混合物は、その生成比が不均一であるため、そのまま分子量マーカーとして応用することは不都合であった。そこで、タンパク質重合体の生成を抑制するように制御する方法、および分画による調整で混合比を均一化する方法について検討を行った。

#### ・反応条件による制御

反応条件による重合体制御方法について検討を行った。その結果、反応中のアルデヒド濃度を滴下による添加で制御し、徐々に反応を行うことで、モノマーおよび二量体の生成量が増加し、多量体の生成を抑制できることが分かった。結果を図4に示す(制御前： , 制御後： )。

#### ・分画による調整

発色反応により生成した重合体混合物を分離ゲルを用いて分画し、分子量ごとに回収を行った。次に回収した画分を再調合した。この方法により、各分子量バンドの濃度を均一化することが可能となった。結果を図4に示す(分画前： , 調整後： )。

#### ・反応による制御



#### ・分画による調整



図4 各種重合体量の制御結果

#### 4 まとめ

Trp発色反応を利用したタンパク質の着色方法はTrp含む多くのタンパク質に適用可能な着色方法であることが明らかとなった。しかし、3-1で示したように、LactoferrinやPapainなどはLysozymeより発色強度が乏しく吸光度による評価では約1/2以下、SDS-PAGEによ

る評価でも視認性が低下した。これは発色強度がタンパク質構造中に含まれるTrp量に依存していることから生じる現象である。このことから、Trp発色反応を利用した分子量マーカーの開発ではTrp含有率の高いタンパク質の選択が必要となることが分かった。また、保存安定性については、着色リゾチームは通常考えられる条件において、分解物などの発生が確認されず安定に保存できることを確認した。さらに、着色と同時に生成する複数の重合体の存在比均一化のための制御方法を確立した。

以上の結果より、Trp発色技術を利用した新たなタンパク質分子量マーカー調製手段が確立し、動物繊維着色技術から新たな利用分野への展開が可能となった。

#### 5 参考文献

- 1) Donald Voet: ヴォート生化学(上), p.152, 東京化学同人(1996)
- 2) 小倉克之: 有機人名反応, p.185-186, 朝倉書店(1999)
- 3) 堂ノ脇靖己: 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)

# 高感度フォトクロミック色素の開発

## フォトクロミック材料の簡易合成法の開発

山口忠承<sup>\*1</sup> 藤田祐史<sup>\*1</sup> 大崎徹郎<sup>\*1</sup> 野見山加寿子<sup>\*1</sup> 入江正浩<sup>\*2</sup>

### Development of High Sensitive Photochromic System

#### Development of Simple Synthetic Method of Photochromic Compound

Tadatsugu Yamaguchi, Yuji Fujita, Tetsuro Osaki, Kazuko Nomiyama, 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、繰り返し耐久性にすぐれていることから、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。本研究では、一段階で合成が可能な新規フォトクロミック化合物を開発した。この化合物は良好な光応答性を示し、熱的安定性と繰り返し耐久性を有することが確認できた。

#### 1 はじめに

情報記録の高度化に伴い、磁性材料から光記録材料へのシフトが始まっている。現在、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ディスク等が市販されている。

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、光照射により可逆に2つの構造異性体が生成することが知られている<sup>1)</sup>。この材料はメモリ材料として求められる高速応答性、熱的安定性、繰り返し耐久性等の要件を全て満たしている。さらに、この誘導体の中には3次元情報記録に必要な2光子フォトクロミック反応を示すものも確認されており、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を有している。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中間体がこのようなヘキサトリエン、シクロヘキサジエン構造異性を示すことを報告した<sup>2)</sup>。これにより安価にフォトクロミック色素を供給できることが示された。本年度は、さらに検討を進め、一段階で合成可能なフォトクロミックマレイン酸無水物の開発に成功した<sup>3)</sup>。本法

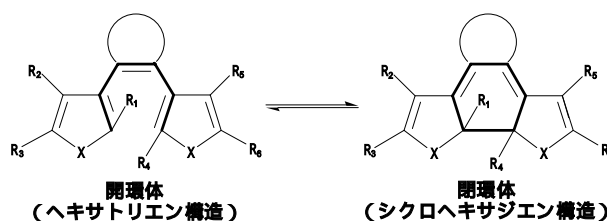
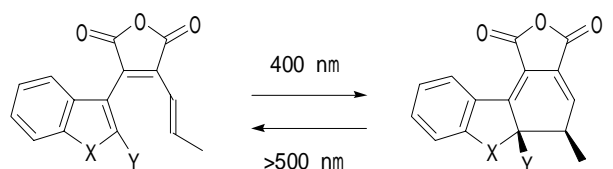


図1 ジアリールエテンのフォトクロミック反応

では、市販試薬を混合するだけで簡単かつ短時間で合成可能である。本報告では、2-アリール-3-(1-プロペニル)マレイン酸無水物の合成方法とそのフォトクロミック反応性(図2)について報告する。



1a: X=NCH<sub>3</sub>; Y=Me

2a: X=S; Y=OMe

1b: X=NCH<sub>3</sub>; Y=Me

2b: X=S; Y=OMe

図2 マレイン酸無水物のフォトクロミック反応

#### 2 研究, 実験方法

フォトクロミックマレイン酸無水物誘導体の合成スキームをスキーム1に示す。

1aの原料である1,2-ジメチルインドールと3-ペンテン酸は精製なしで用いた。

1,2-ジメチルインドール600mg(4.1mmol)をジクロロメタン7mlに溶解し、0.36ml(4.1mmol)のオキザリルクロリドを5 で加えた。3-ペンテン酸410mg(4.1mmol)と1.2mlのトリエチルアミンを先ほど調整した溶液に

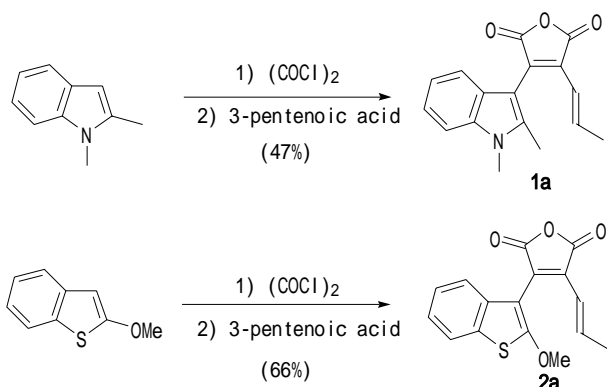
\*1 化学繊維研究所

\*2 九州大学



加えた。反応混合物を1.5時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラム(展開溶媒:クロロホルム)で精製し1aを得た(収率47%)。

2aは、原料として1,2-ジメチルインドールの代わりに2-メトキシベンゾチオフェンを用い同様な手法で合成した。



スキーム1 マレイン酸無水物1a, 2aの合成法

### 3 結果と考察

化合物1aのヘキサン溶液中での吸収スペクトルを図3に示す。

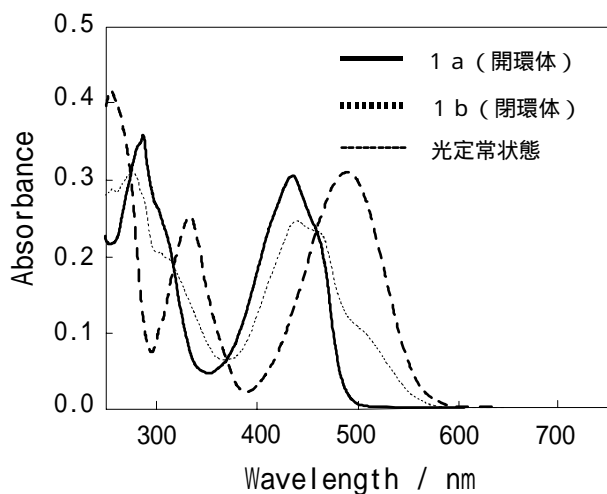


図3 1aの吸収スペクトル

2aも1aと同様にヘキサン溶液中で紫外光と可視光照射によりフォトクロミック反応を示した。結果を図4に示す。2bへの異性化率は26%である。

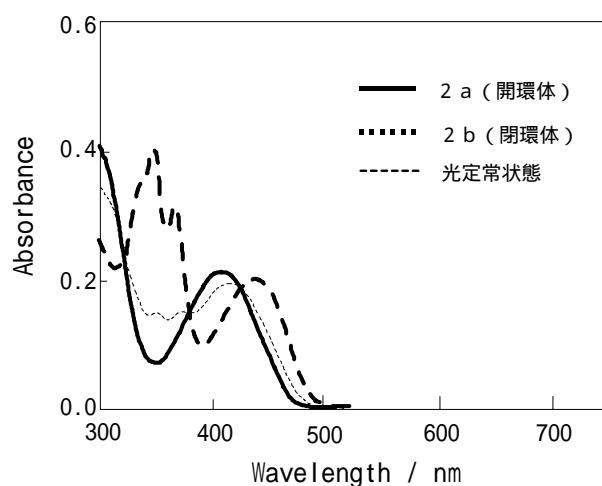


図4 2aの吸収スペクトル

この閉環体は、デカリン中80℃で1日以上安定であった。また、開環-閉環反応は10回以上繰り返し可能であることを確認した。

表1に両化合物の開環体、閉環体の吸収極大波長と吸光係数、及び量子収率を示す。

表1 1, 2のフォトクロミック特性

化合物	$\epsilon/10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$		量子収率	
	a	b	光閉環	光開環
1	7.18 (436 nm)	7.31 (492 nm)	0.10 (400 nm)	0.32 (492 nm)
2	4.86 (411 nm)	4.40 (438 nm)	0.035 (400 nm)	0.23 (450 nm)

化合物1の光閉環量子収率は0.10であり、ジアリールエテン誘導体である2,3-ビス(2,4,5-トリメチルチオフェン-3-イル)マレイン酸無水物が0.12であることから、ほぼ同じ値となっている。一方、光開環量子収率は0.32であり、これは2,3-ビス(2,4,5-トリメチルチオフェン-3-イル)マレイン酸無水物のそれ(0.16)より高い値となった。

化合物2では光閉環量子収率(0.035)が光開環量子収率(0.23)より小さくなっている。反応点がメトキシ基のジアリールエテン誘導体の場合、光閉環量子収率が光開環量子収率より大きくなることが知られている。これから、2-アリール 3-(1-プロペニル)マレイン酸無水物では、その光異性化の傾向が異なることが確認できた。

#### 4 まとめ

一段階で合成可能なフォトクロミックマレイン酸無水物誘導体の合成法を確立した。反応は、市販試薬を原料として数時間以内で行うことができた。光照射により生成した閉環体(着色体)は熱的に安定で、繰り返し耐久性も示した。このフォトクロミックマレイン酸無水物誘導体は、熱不可逆というメモリ性材料に必要な性能を有しており、このような化合物の簡易合成法の開発が、これら光記録材料の実用化に大いに役立つものと考えている。

#### 5 参考文献

- 1) M. Irie: Chem. Rev., Vol. 100, p. 1685 (2000)
- 2) 山口忠承, 藤田祐史, 入江正浩: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 14, p. 18 (2004)
- 3) T. Yamaguchi, M. Irie: Chem. Lett., Vol. 34, p. 64 (2005)

# ゾルゲル法による PZT 薄膜の作製と配向制御

藤吉国孝<sup>\*1</sup> 有村雅司<sup>\*1</sup> 牧野晃久<sup>\*1</sup> 山下洋子<sup>\*1</sup>

## Preparation and Characterization of Orientation-controlled PZT Thin Films by Sol-gel Method

Kunitaka Fujiyoshi, Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Yoko Yamashita

強誘電体材料として不揮発性メモリー等への応用が期待されるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜を、表面を白金で被覆しておいたシリコン基板(Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si)上に、ゾルゲル液を塗布・熱処理することで作製した。この際、赤外線加熱炉を用いて急速加熱すると、管状炉を用いて熱処理した場合に比べて(001)/(100)に大きく配向したPZT薄膜が得られた。また、予めチタン酸バリウムのナノ結晶粒子のシード層を表面に形成させておいたPt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上にPZT薄膜を成膜し、赤外線加熱炉を用いて急速加熱を行うと、(101)/(110)に大きく配向したPZT薄膜が得られた。

### 1 はじめに

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)はペロブスカイト構造を有する代表的な強誘電体材料であり、その圧電性を利用して、着火素子、アクチュエータ、圧力センサ等の分野で利用されている。また多くの場合、PZTは薄膜の形で利用され、不揮発性メモリー、圧電デバイスや光学デバイスなどの各種デバイスへの応用が期待されている。

このようなデバイス化の観点からは、高価な単結晶基板ではなく、安価で大面積化が容易なシリコン上へPZT薄膜を作製することが望まれている。また、薄膜作製方法についても、高価な装置を必要とするMOCVD法やスパッタリング法等の気相法ではなく、簡便なゾルゲル法等の液相法の方が好ましいと思われる。

ところで、PZTの圧電定数は膜の配向方向によって大きく異なるため、PZT薄膜の電気特性の面内のばらつきを抑えて信頼性を向上させるためには、PZT薄膜の配向と結晶粒径の制御が重要であると言われている。これまでPZT薄膜を配向制御する方法としては、PbTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の低誘電率緩衝層を電極上に堆積させる方法<sup>1)</sup>や、シード層として微量のチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)を成膜しておいた白金基板上に、MOCVD法(有機金属気相成長法)でPZTを成膜し、その後アニーリングする方法<sup>2)</sup>などが検討されている。

一方、我々はこれまで、高濃度ゾルゲル法と呼ばれる直径10nm程度のチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)結晶粒子の低温合成法について検討してきた<sup>3)</sup>。そこで本研究

では、高濃度ゾルゲル法で合成したBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶粒子を有機溶媒中に分散させ、この分散溶液をPt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上に塗布してBaTiO<sub>3</sub>シード層を形成させ、その上にゾルゲル法でPZT薄膜を作製・急速加熱処理することで、PZT薄膜の配向を制御することを検討した。また、比較のために、通常の管状炉を用いた熱処理及び赤外線加熱炉を用いた急速加熱処理によるPZT薄膜作製も行ったので併せて報告する。

### 2 研究、実験方法

#### 2-1 チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜の作製

##### 2-1-1 試薬・装置等

PZT薄膜作製のゾルゲル溶液としては、(株)高純度化学研究所製のディップコート剤 PZT-10を用い、基板には、Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Siを用いた。スピンコーターにはミカサ(株)製1H-DX2を用い、管状炉には(株)いすゞ製作所製 高温管状炉KRB-24HHと全自動温度制御装置UT-21Hを用い、赤外線加熱炉には(株)サーモ理工製 赤外線加熱炉IVF-298と温度制御装置TC20-Tを用いた。

##### 2-1-2 チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)シード層の作製

前報<sup>3)</sup>に従い、2mol/m<sup>3</sup>のBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶粒子分散溶液を調製した。この液をPt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上に3000rpm×30sスピンコートし、BaTiO<sub>3</sub>シード層を作製した。

##### 2-1-3 管状炉焼成によるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜の作製

PZT 薄 膜 作 製 用 ゾ ル ゲ ル 液 (PZT-10) を、

\*1 化学繊維研究所

Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si上に滴下し,第一段:1000rpm×5s,第二段:3000rpm×30sの条件でスピコートし,(株)ヤマト製オープンDK600Tを用いて150 で5分間ブ레이크を行った。この操作を3回繰り返した後,管状炉を用いて所定温度で1時間熱処理し,PZT薄膜を作製した。

2-1-4 赤外線加熱炉焼成によるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜の作製

PZT薄膜作製用ゾルゲル液(PZT-10)を,Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si上に滴下し,第一段:1000rpm×5s,第二段:3000rpm×30sの条件でスピコートし,赤外線加熱炉を用いて所定温度で1時間熱処理を行った。この操作を3回繰り返すことで,PZT薄膜を作製した。

### 2-2 示差熱・熱重量同時測定(TG-DTA測定)

PZT薄膜作製用ゾルゲル液(PZT-10)を,白金容器中に滴下し,110 で乾燥させた。得られた固形分について,セイコー電子工業(株)製熱分析システムSSC5200のTG/DTA320を用いて,150mL/min空気気流下,昇温速度10 /minで示差熱・熱重量同時測定(TG-DTA)測定を行った。

### 2-3 X線回折(XRD)測定,赤外吸収スペクトル(IR)測定

作製したPZT薄膜について,マックスサイエンス(株)製 MXP18Aを用いてX線回折(XRD)測定,サーモニコレー・ジャパン(株)製 フーリエ変換赤外分光光度計MAGNA-IR560,顕微IR Centaur μsを用いて,反射モードで赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3-1 PZT薄膜作製用ゾルゲル溶液のTG-DTA測定

PZT薄膜作製用のゾルゲル塗布溶液を110 に設定したオープン中で乾燥させ,得られた固形分について,TG-DTA測定を行った。その結果(図1),150 ~350 で発熱反応を伴う大きな重量減少が見られた。これは有機物の燃焼によるものと考えられる。また,490 ~600 の領域にも重量減少が見られた。これは,後述する赤外吸収スペクトルの測定結果から考えると,薄膜中の吸着水や残存水酸基の脱離によるものと考えられる。

### 3-2 熱処理によるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜の赤外吸収スペクトルの変化

150 のオープンで乾燥させただけのPZT薄膜および,管状炉を用いて400 ,500 ,600 ,700 の各温度で1時間熱処理して作製したPZT薄膜について,反射型FT-IR測定を行った(図2)。

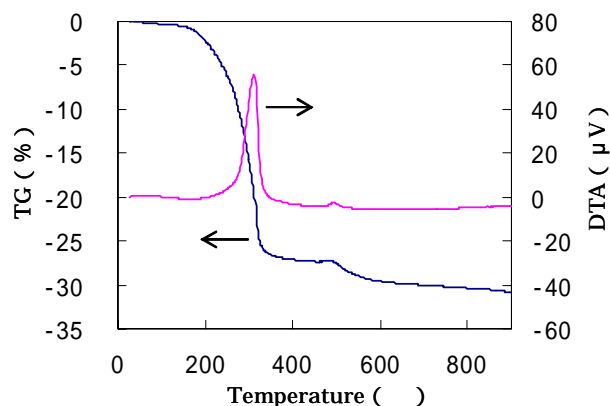


図1 PZT薄膜作製用ゾルゲル液中固形分のTG-DTA測定結果

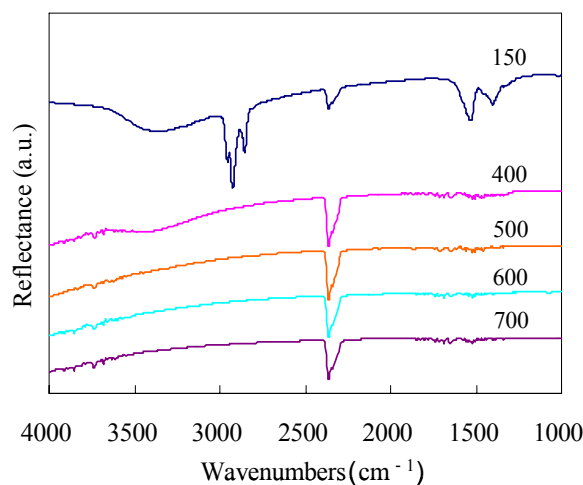


図2 熱処理によるPZT薄膜の反射型FT-IRスペクトルの変化

150 で乾燥させただけのPZT薄膜では,1400cm<sup>-1</sup> ~1600cm<sup>-1</sup> と2800cm<sup>-1</sup> ~3000cm<sup>-1</sup> に有機物由来の吸収,並びに,3000cm<sup>-1</sup> ~3700cm<sup>-1</sup> に水酸基由来のブロードな吸収が見られた。この薄膜を400 以上の温度で熱処理すると,1400cm<sup>-1</sup> ~1600cm<sup>-1</sup> と2800cm<sup>-1</sup> ~3000cm<sup>-1</sup> のピークが消失していることから,薄膜中の有機物が燃焼したと考えられる。また,3000cm<sup>-1</sup> ~3700cm<sup>-1</sup>の吸収は,400 では僅かに見られるが500 以上では消失しており,500 以上では水や水酸基をほとんど含有していないと考えられる。

### 3-3 管状炉での熱処理によるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜のX線回折(XRD)パターンの変化

150 のオープンで乾燥させただけのPZT薄膜および,管状炉を用いて400 ,500 ,600 ,700 の各温度で1時間熱処理して作製したPZT薄膜について,XRD測定を行った。得られた回折パターンには,PZTとPt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板由来のピークが見られた

(図3)。熱処理温度が400 まではPZT由来のピークはほとんどみられず、400 以下ではPZTへの結晶化は起きていないことが分かる。熱処理温度が500 ではPZT由来のピークがわずかに見られる程度であるが、600 以上ではPZT由来のピーク強度が増大しており、PZTの結晶化が進行していることがわかった。

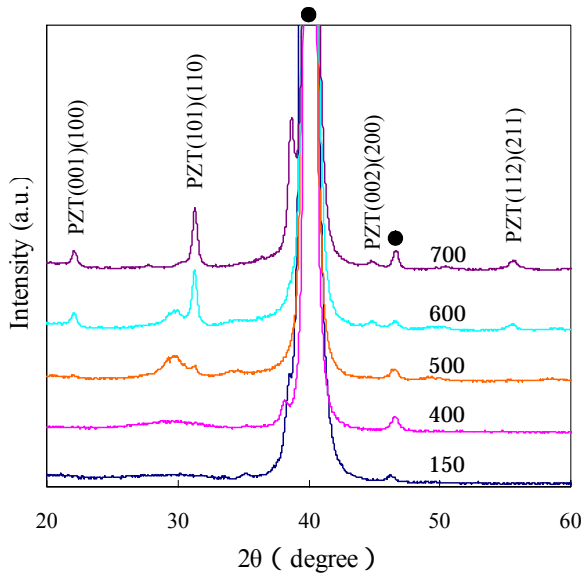


図3 管状炉での熱処理によるPZT薄膜のXRDパターンの変化( : Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板)

### 3-4 赤外線加熱炉での熱処理によるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜のX線回折(XRD)パターンの変化

次に、赤外線加熱炉を用いて熱処理した場合にも同様にXRD測定を行い、PZT薄膜構造について検討した。

赤外線加熱炉を用いて 500 , 600 , 700 の各温度で作製した PZT 薄膜について、XRD 測定を行った。得られた回折パターンを図 4 に示す。熱処理温度が 500

までは PZT 由来のピークはほとんどみられないが、熱処理温度が 600 以上では、PZT 由来のピークが顕著に現れた。

ここで、管状炉 700 熱処理品と赤外線加熱炉 700 熱処理品の XRD パターンを図 5 にまとめて比較する。赤外線加熱炉で熱処理した PZT 薄膜の XRD パターンは、管状炉で熱処理した PZT 薄膜の XRD パターンと比較して、 $2\theta = 22^\circ$  付近のピークと  $2\theta = 45^\circ$  付近のピークが極端に大きくなっている。これは、赤外線加熱炉で熱処理することにより、PZT が(001)/(100)、(002)/(200)の特定方向に大きく配向したためと考えられる。

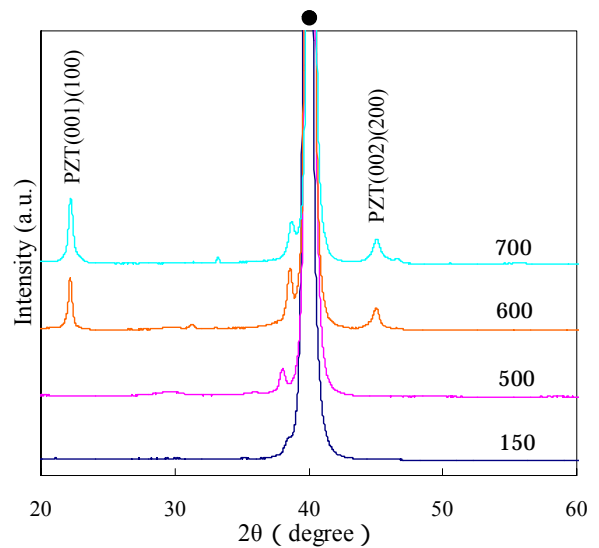


図4 赤外線加熱炉での熱処理によるPZT薄膜のXRDパターンの変化( : Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板)

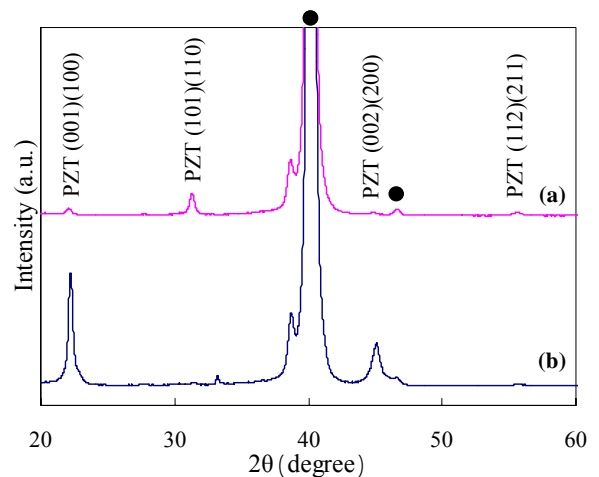


図5 熱処理条件によるPZT薄膜のXRDパターンの変化( : Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板) ; (a)700 管状炉熱処理品, (b)700 赤外線加熱炉熱処理品

### 3-5 BaTiO<sub>3</sub>シード層を設けた場合の赤外線加熱炉熱処理によるPZT薄膜のXRDパターンの変化

高濃度ゾルゲル法で合成したチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)のナノ結晶粒子でシード層を形成させ、その上にゾルゲル法でPZT薄膜を作製することでPZT薄膜の配向を制御することを検討した。

まず、Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上にBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶粒子のシード層を形成させXRD測定を行ったが、Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板に由来するピークしか認められなかった(図 6(b))。これは、BaTiO<sub>3</sub>シード層が非常に薄いためと考えられる。BaTiO<sub>3</sub>シード層上に作製したPZT薄膜(図 6(a))は、管状炉で熱処理した場合(図 6(d))や、表面にBaTiO<sub>3</sub>シード層が無い基板を用いて赤

外線加熱炉で熱処理した場合(図 6(c))と比較して、 $2\theta = 31^\circ$  付近の(101)/(110)のピークが極端に大きくなっている。これは、シード層として使用しているBaTiO<sub>3</sub>結晶粒子も $2\theta = 31^\circ$  付近にメインピークを有することから、本シード層の影響でPZTが(101)/(110)に配向したのではないかと推察される。

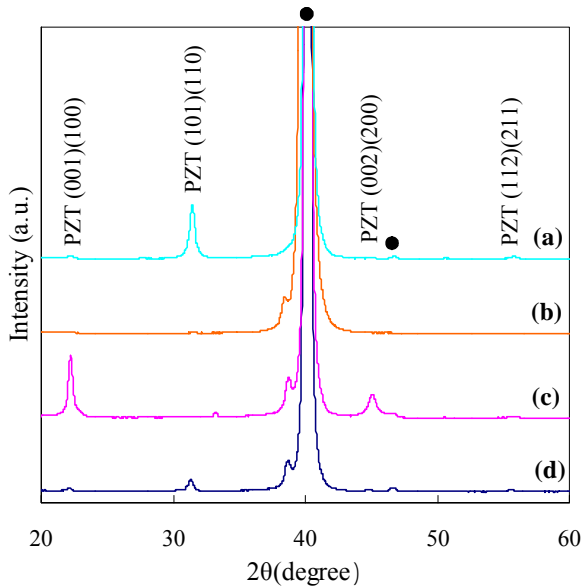


図6 熱処理条件等によるPZT薄膜のXRDパターンの変化( : Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板)

(a)BaTiO<sub>3</sub>シード層有り700 赤外線加熱炉熱処理品，  
 (b)BaTiO<sub>3</sub>シード層のみ，(c)BaTiO<sub>3</sub>シード層無し700  
 赤外線加熱炉熱処理品，(d)700 管状炉熱処理品

#### 4 まとめ

Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上にゾルゲル液を塗布・熱処理してチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜を作製した。この際、赤外線加熱炉を用いて急速加熱すると、(001)/(100)に配向したPZT薄膜が得られた。また、予めチタン酸バリウムのナノ結晶粒子のシード層を表面に形成させておいたPt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上にPZT薄膜を成膜し、赤外線加熱炉を用いて急速加熱処理を行うと、(101)/(110)に配向したPZT薄膜が得られた。この様に、表面状態を変えた基板上にPZT薄膜を成膜し赤外線加熱炉で熱処理することで、PZT薄膜の配向を制御することができた。

#### 5 参考文献

1)櫻井敦，中磯俊幸，西田邦雄，安藤陽，坂部行雄：  
 第23回電子材料研究討論会講演予稿集，p.34(2003)

2)田澤祥吾，脇谷尚樹，篠崎和夫，水谷惟恭：第23回  
 電子材料研究討論会講演予稿集，p.34(2003)

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]，p.415-416(2001)

# 強磁場を利用した酸化チタンセラミックスの作製

牧野晃久<sup>\*1</sup> 田中諭<sup>\*2</sup> 植松敬三<sup>\*2</sup>

## Fabrication of Titanium Oxide Ceramics Using a High Magnetic Field

Teruhisa Makino, Satoshi Tanaka, Keizo Uematsu

外部場を利用した材料プロセッシングについての研究が盛んに行われており、磁場を利用したプロセスについても、磁石の高磁力化により非磁性体でも完全対称系以外の結晶構造を有した材料であれば配向するという興味深い現象が見出された。本研究では非磁性体であるルチル型酸化チタンを強磁場下で作製した。その結果、(111)及び(112)に配向した焼結体が得られた。非磁性体の配向を成功させるためには、粒子を所望の結晶構造、粒子形状にするための粒子合成技術や、粒子を磁場に応じて回転させるための粒子分散技術が重要である。また、得られた酸化チタンの光触媒としての機能性を調査した結果、ルチル型酸化チタンとして高い光触媒活性を有していた。

### 1 はじめに

セラミック製品は原料粉末を混合し、所望の形状に成形した後、高温での焼結を経るプロセスによって製造される。従来、セラミック製造プロセスは温度場、圧力場、応力場などを利用したプロセスであったが、最近では超音波やマイクロ波、電場、磁場などの外部場を利用したプロセスが研究され、従来技術では限界になりつつある材料諸物性の飛躍的向上が期待されている。磁場については、超伝導磁石などの開発による高磁力化が進んだ結果、非磁性体でも完全対称系以外の結晶構造を有した材料であれば配向するという興味深い現象が見出され、様々な研究が行われている。

磁石が物質を引き付ける力である磁化力  $F$  は(1)式に示すように物質固有の磁化率  $\chi$  に比例し、磁束密度  $B$  の2乗に比例する<sup>1)</sup>。

$$F = (\chi / \mu_{m0})(B \cdot \nabla) B \quad B^2 \quad (1)$$

ここで、 $\mu_{m0}$ は真空の透磁率である。普段使われる永久磁石の磁束密度は0.01 T(テスラ)であり、その永久磁石に引き付けられる鉄などの磁性物質の磁化率は $10^3$ 程度である。一方、永久磁石に付かない非磁性物質の磁化率は $10^{-3}$ 程度であり、磁性物質の磁化率に比べて $10^6$ 倍低い。しかしながら、高磁力化に伴い10 Tの磁束密度が得られるようになった結果、 $10^6$ 倍の磁化力が得られるようになった。これにより、非磁性物質の低い磁化率を補うことができるようになり、非磁性物質でも磁場に引き付けられるようになった。

高分子材料は配向によって機械的、熱的特性が向上

するとともに特性安定性が高くなることが報告されている<sup>2)</sup>。また、金属材料は相変態温度、析出物形態が変化することや、粒界偏析が抑制されること、組織制御可能であることが報告されている<sup>3)</sup>。セラミックスについてはアルミナ<sup>4)</sup>や酸化亜鉛<sup>5)</sup>、層状ペロブスカイト<sup>6)</sup>などが特定の結晶面に配向することが報告されている。

本研究では、酸化チタンセラミックスを強磁場下で作製することを試みた。また、得られた酸化チタンセラミックスの光触媒としての機能性を調査した。

### 2 実験方法

#### 2-1 酸化チタン焼結体の作製

表1に示す2種類の市販ルチル型酸化チタンを原料として用い、蒸留水を溶媒として酸化チタンスラリーを調製した。また、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウムを用い、酸化チタンに対して所定量添加した。このスラリーをジルコニア製ミルポット容器内に充填し、ジルコニア製ボールをメディアとして遊星ミル(FRITSCH製 pulverisette6)を用いて混合した。混合したスラリーは精密回転粘度計(HAAKE製 VT550)を用いて $3000 \text{sec}^{-1}$ のせん断速度まで粘度測定を行い、キャソンプロットから見かけ粘度及び降伏強度を求めて分散性の指標とした。

成型体は#400ナイロンメッシュにてコンタミネーションを除去し、25mm のポリエチレン製モールドに5ml 鑄込んだ後、10Tの磁場強度下に静置し自然乾燥させることにより得た。

焼成は昇降温速度を $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ として大気中1500  $^\circ\text{C}$ で2

\*1 化学繊維研究所

\*2 長岡技術科学大学

時間保持した。焼結体はX線回折(マックスサイエンス製 M03XHF22)により焼結体の配向を確認した。

表1 ルチル型酸化チタン原料粉末

グレード	純度(%)	平均粒径(μm)	製造元
PT-301	99.9	0.24	石原産業
ルチル	99.99	2	高純度化学

## 2-2 光触媒活性評価

作製した焼結体の光触媒活性は、光触媒製品技術協議会のメチレンブルー分解試験に従って評価した。試験は、強磁場を印加して作製したルチル型酸化チタンとともに、比較として強磁場を印加せずに作製したルチル型酸化チタンと市販のアナターゼ型酸化チタンコーティング剤について行った。焼結体を鏡面研磨し、その上にモールドを接着した。0.02mmol/Lに調製したメチレンブルー溶液で予備吸着を行いモールド内をメチレンブルーの飽和状態にした後、0.01mmol/Lのメチレンブルー溶液を用いて分解試験を行った。試験は波長352nmのブラックライトを1mW/cm<sup>2</sup>の強度になるようにし、所定の時間間隔で液を分取し、波長664nmにおける吸光度を吸光度計(島津製作所製UV-1200)により測定し、基準物質との差により評価した。

## 3 結果と考察

### 3-1 酸化チタンスラリーの調製

図1は酸化チタンスラリー粘度測定結果をキャッソンプロットしたものである。併せて磁場配向に成功したアルミナスラリーの結果を示す。いずれの酸化チタンスラリーもニュートニアンに近い挙動を示し、粘度はおよそ5mPa・s、降伏強度は0.3Pa程度であった。磁場配向に成功したアルミナのスラリー粘度は5mPa・s、降伏強度は5Pa程度であり、酸化チタンスラリーの粘度はほぼ同等であり、降伏強度は低い値であった。磁場配向を成功させるためには、各粒子が磁場に応じて回転できることが重要である。すなわち磁場印加時に粒子回転の抵抗を低くする(粘度を低くする)ことが重要であり、スラリーの粘度及び降伏強度をその指標として考えた場合、本研究における酸化チタンスラリーは配向可能であると考えられる。

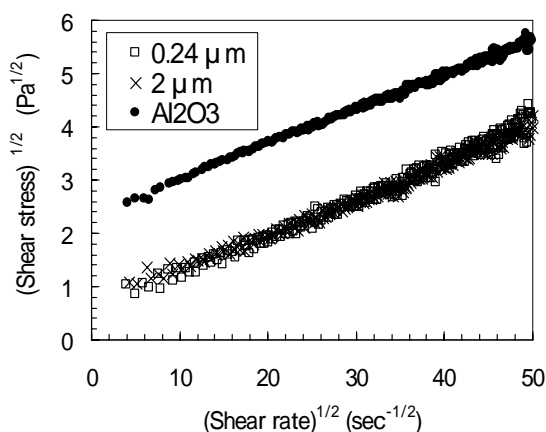


図1 酸化チタンスラリーのキャッソンプロット

### 3-2 酸化チタン焼結体の磁場配向結果

図2は平均粒径0.24μmの原料を用いた焼結体のXRDプロファイルである。磁場を印加した焼結体は、磁場と平行方向に(112)及び(111)のピークが高くなっており、その他のピークはほとんど見られない配向性の高い焼結体を得られた。これに対し、磁場と垂直方向には複数のピークが観察され、磁場を印加していないサンプルに比べて(110)、(210)、(220)、(310)のピークが高くなった。図3(A)にルチル型酸化チタンの結晶構造の模式図を示す。ルチル型酸化チタンはa,b軸が4.58 Å、c軸が2.95 Åの正方晶で、TiO<sub>6</sub>八面体の2稜が共有されc軸方向に鎖状に伸びた構造である。今回作製した焼結体の配向面である(112)及び(111)はTiO<sub>6</sub>八面体の一面であり、図3(B)に示した方向に配向していると考えられる。

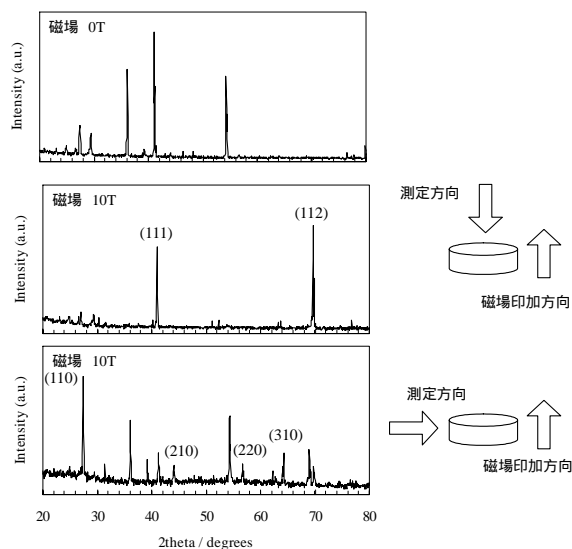


図2 焼結体のXRDプロファイル(平均粒径0.24μm)



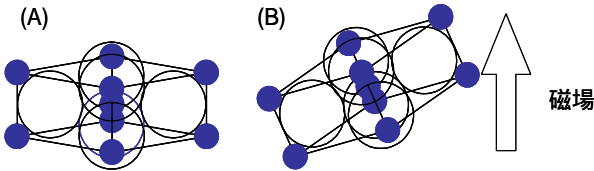


図3 ルチル型酸化チタンの結晶構造(A)及び配向方向(B)(図中  $\bullet$  はチタン,  $\circ$  は酸素を表す)

図4は平均粒径 $2\mu\text{m}$ の原料を用いた焼結体のXRDプロファイルである。この焼結体は磁場と平行あるいは垂直方向いずれにも複数のピークが観察された。磁場を印加しない場合と比較すると、磁場と平行方向に(101), (002)のピークがわずかに高く、磁場と垂直方向に(110)のピークがわずかに高くなった。すなわち、配向度は低いもの、図3(A)に示したようにc軸が磁場印加方向と平行に並んだ構造になったと考えられる。Suzukiらは磁場中でスリップキャストリングすることによって配向度の高い酸化チタン焼結体を作製しており、図3(A)のようにc軸が磁場印加方向と平行に配向した焼結体が得られることを報告している<sup>7)</sup>。

このように使用する原料によって配向面および配向度が変わっており、また作製方法によっても配向面及び配向度が変わっていることがわかる。一般に、磁化エネルギー $U$ は(2)式のように表される<sup>8)</sup>。

$$U_{a,b} = -\frac{1}{2(1 + \chi_{a,b} N_{a,b})^2} \mu_{m0} \chi_{a,b} M H^2$$

$$U_c = -\frac{1}{2(1 + \chi_c N_c)^2} \mu_{m0} \chi_c M H^2 \quad (2)$$

ここで、 $\mu_{m0}$ は真空の透磁率、 $M$ は磁気モーメント、 $H$ は磁場強度、 $\chi$ は磁化率、 $N$ は反磁場係数である。

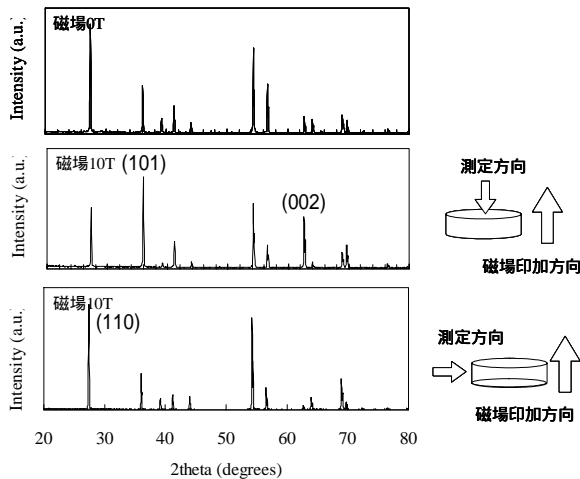


図4 焼結体のXRDプロファイル(平均粒径： $2\mu\text{m}$ )

粒子の形状が球であれば $N_{a,b}=N_c$ となり、 $a, b$ 軸と $c$ 軸の磁化率の差をドライビングフォースとして配向する。酸化チタンなどの非磁性物質に関して磁化率を測定した研究例がほとんどないため、本研究において配向面を理論的に検討することはできない。これまでの磁性材料の研究例から磁化率の差は $a, b$ 軸と $c$ 軸の間でもっとも大きくなると予測される。

これに対し、粒子の形状が棒状あるいは板状などの場合、長手方向の磁極が無限遠に隔たってしまうため反磁場係数は $N_{a,b} \neq N_c$ となり、形状による磁気異方性が発現する。本研究においても(111), (112)に配向した焼結体を得られており、結晶の磁気異方性よりも形状の磁気異方性を強く反映した結果になっていると示唆される。そこで、今回使用した原料粉末についてTEM観察を行った。

図5は遊星ボールミル粉碎後の原料粉末のTEM写真である。平均粒径 $2\mu\text{m}$ の原料は一次粒子が $0.5\mu\text{m}$ 程度であり、複数の粒子がネッキングによって約 $2\mu\text{m}$ の1つの粒子となっていた。複数の異なる結晶方向を持った粒子が1つの粒子として振舞うため、磁場に応じて配向できず配向度が低かったと考えられる。一方、平均粒径 $0.24\mu\text{m}$ の粒子は一次粒子が約 $0.2\mu\text{m}$ であり、ネッキング等も見られなかった。このため配向度の高い焼結体を得られたと考えられる。また、粒子形状は球ではなく、あるアスペクト比を有した柱状粒子やファセットがある粒子であった。このために磁場方向に対して $a, b$ 軸あるいは $c$ 軸が配向せず、(111)及び(112)に配向したと考えられる。

このように、磁場配向を成功させるためには、配向させたい非磁性体粒子を所望の性状(結晶構造、粒子形状)にするための粒子合成技術やその粒子を磁場に応じて回転させるための粒子分散技術が重要である。

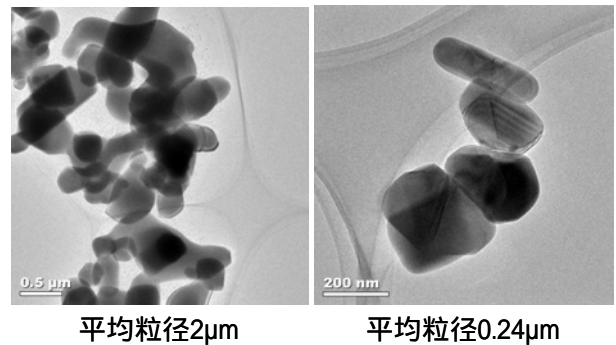


図5 原料粉末TEM写真

### 3-3 メチレンブルー分解試験

図6はメチレンブルー溶液の吸光度の経時変化である。比較例としてルチル型酸化チタンとして高い光触媒活性を示す(110)単結晶のルチル型酸化チタンのメチレンブルー分解試験結果<sup>9)</sup>を併せて示す。光触媒活性は、アナターゼ型酸化チタン > (111), (112)配向ルチル型酸化チタン > (110)単結晶ルチル型酸化チタン > 無配向ルチル型酸化チタンの順であり、本研究で作製した配向焼結体はアナターゼ型酸化チタンに比べると、メチレンブルーの分解能(光触媒活性)は低かったが、ルチル型の酸化チタンとしては最も高い光触媒活性が得られた。

本研究で作製した酸化チタンはTiO<sub>6</sub>八面体の酸素からなる一面に配向しており、酸素層が表面に存在する。表面に酸素が多く存在するために無配向の酸化チタンに比べて酸素欠損が生じやすくなり、光触媒活性が高くなったと考えられる。

アナターゼ型酸化チタンはその光触媒活性の高さから、コーティング剤などの薄膜として広く利用されているが、650 nm以上でルチル型酸化チタンへ相転移するために焼結体として応用することができないという問題があった。これに対し、ルチル型酸化チタンは、粉末が白色顔料やキャパシタ材料などとして利用され、単結晶材料が光学部品として利用されてきた。本研究において焼結体の光触媒活性を磁場配向によって大幅に向上させることができたため、焼結体を光触媒機能を兼ね備えた白色タイルなどの高付加価値のセラミック製品として応用できる。

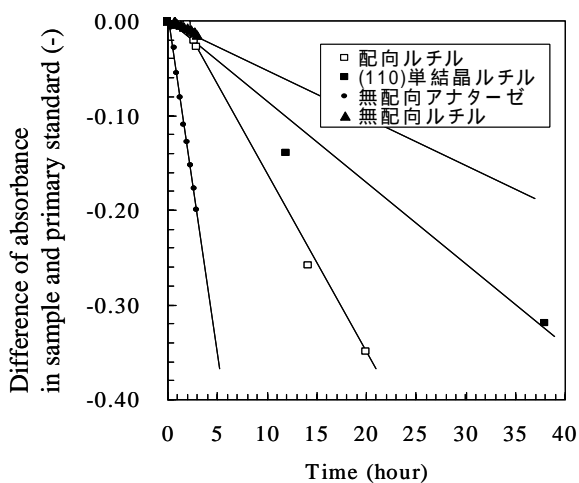


図6 メチレンブルー分解試験結果(縦軸はサンプルの吸光光度から基準物質の吸光光度を差し引いた値)

### 4 まとめ

非磁性材料であるルチル型の酸化チタンセラミックスを強磁場下で作製することを試みた。その結果、(111)及び(112)に配向した焼結体を得られた。非磁性材料の配向を成功させるためには、配向させたい非磁性粒子を所望の性状(結晶構造, 粒子形状)にするための粒子合成技術やその粒子を磁場に応じて回転させるための粒子分散技術が重要である。また、得られた酸化チタンセラミックスの光触媒としての機能性を調査した結果、ルチル型の酸化チタンとして高い光触媒活性を有していることがわかった。配向面はTiO<sub>6</sub>八面体の酸素からなる一面であるため酸素が多く存在し、無配向の酸化チタンに比べて酸素欠損が生じやすくなり、光触媒活性が高くなった。

### 5 参考文献

- 1)浅井滋生：材料電磁プロセッシング, p.80, 内田老鶴園(2000)
- 2)S. Kossikhinaら：日本金属学会誌, Vol.61, p.1311(1997)
- 3)大塚秀幸ら：ふえらむ, Vol.8, No.3(2003)
- 4)植松敬三ら：特開2002-53367号公報
- 5)庄司大助ら：日本セラミックス協会2001年年会講演予稿集, p.181(2001)
- 6)草野大ら：日本セラミックス協会2002年年会講演予稿集, p.111(2002)
- 7)T. S. Suzukiら：Jpn. J. Appl. phys., 41, p.1272(2002)
- 8)浅井滋生：材料電磁プロセッシング, p.94, 内田老鶴園(2000)
- 9)町田博：マテリアルインテグレーション, Vol.16, No.6, p.34(2002)

# チタン酸バリウムナノ粒子を用いた誘電体薄膜の低温作製

有村雅司<sup>\*1</sup> 牧野晃久<sup>\*1</sup> 藤吉国孝<sup>\*1</sup> 山下洋子<sup>\*1</sup>

## Preparation of Dielectric Thin Films at Low Temperature Using BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystalline Particles

Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Yoko Yamashita, Kunitaka Fujiyoshi

チタン酸バリウムは、積層セラミックコンデンサ等の更なる小型化の要求に応えるために種々の方法での超微粒子化あるいは薄膜化が試みられている。著者らは高濃度ゾルゲル法によってチタン酸バリウムのナノ粒子を調製し、これを直接成膜に用いることで誘電体薄膜の低温調製を試みている。しかし、800 程度の低温焼成では、焼結性が十分ではないためにチタン酸バリウム本来の誘電特性が得られていない。そこで本研究では、焼結助剤としてホウ素あるいはアルミニウムをチタン酸バリウム薄膜に添加することで低温焼成での誘電特性の改善を試みた。その結果、焼結助剤としてホウ素を添加した場合、焼成による粒成長が促進され、それに伴い誘電率も向上した。無添加の薄膜の誘電率は、100kHzにおいて205であったのに対して、ホウ素を添加した薄膜は240まで向上した。

### 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。これらのことを背景として、誘電体層の主原料であるチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)に関して、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<sup>1),2)</sup>。

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に用いることで、結晶化したBaTiO<sub>3</sub>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、高濃度ゾルゲル法によって得た結晶性ナノ粒子を分散媒中に分散させてコーティング溶液を作製し、これを塗布することによって誘電体薄膜を作製するナノ粒子コーティング法について研究を行ってきた<sup>3)</sup>。同法は、塗布という方法で薄膜作製が行えるために、大面積の薄膜作製が可能である。更には、ナノ粒子を用いているために、従来の固相法あるいは液相法では1000 以上を必要とする焼成温度を数百 低下することができると期待されている。しかし現状では、800 程度の低温焼成では焼結が十分に進行せず、

BaTiO<sub>3</sub>粒子サイズは小さく、また焼結密度も不十分であり、BaTiO<sub>3</sub>本来の誘電特性は得られていなかった<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、液相による薄膜の焼結性の向上、あるいは薄膜の粒子間空隙にガラス相を充填するために、低融点のホウ酸塩ガラスの主成分であるホウ素、あるいはホウ素と同族元素でありガラスの添加剤に用いられているアルミニウムをBaTiO<sub>3</sub>薄膜に添加し、その効果について検討を行った。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 BaTiO<sub>3</sub>結晶性ナノ粒子の調製

図1にBaTiO<sub>3</sub>結晶性ナノ粒子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、乾燥窒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 で1週間の熟成(エージング)処理を行うことで粒径約20nmの結晶化したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子を得た。

\*1 化学繊維研究所

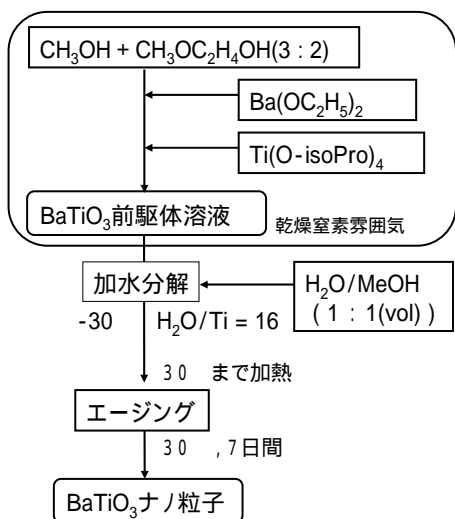


図1 BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子調製プロセス

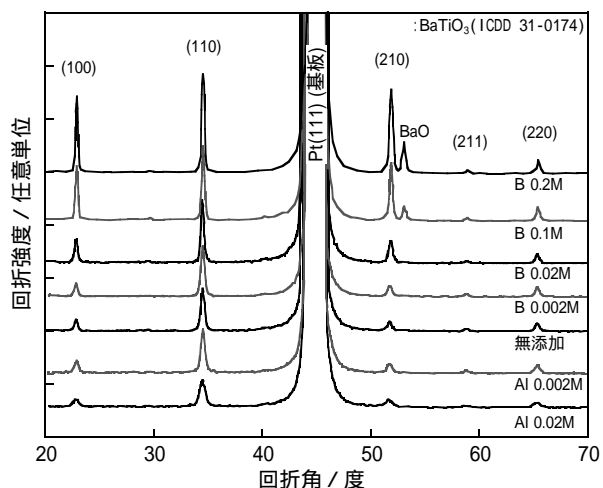


図2 BaTiO<sub>3</sub>薄膜のXRDパターン

## 2-2 ナノ粒子コーティング溶液の調製

添加元素のホウ素およびアルミニウムは、ナノ粒子の分散媒である2-メトキシエタノール中に溶解させて、BaTiO<sub>3</sub>薄膜への添加を行った。

乾燥雰囲気中において、ホウ素（ボロン）あるいはアルミニウムを含む金属アルコキッドであるトリエトキシボロン（高純度化学研究所製）およびイソプロピルアルミニウム（高純度化学研究所製）をそれぞれ2-メトキシエタノール中に溶解した。2-メトキシエタノール中のホウ素濃度は0.002, 0.02, 0.1および0.2mol/L, アルミニウム濃度は, 0.02および0.2mol/Lとなるように調製した。これらを12時間攪拌したのちに分散媒として用いた。前記分散媒に2-1で合成したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子をBaTiO<sub>3</sub>濃度が0.2mol/Lとなるように加えて超音波照射を12時間行い、添加元素であるホウ素あるいはアルミニウムを含有したナノ粒子コーティング溶液を調製した。また、比較のために、添加剤を加えていないナノ粒子コーティング溶液も同様に調製した。

## 2-3 BaTiO<sub>3</sub>薄膜作製

成膜はスピコーティング法によって行った。基板 (Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)) 上に2-2で作製したコーティング溶液を滴下し、第一段：1000rpm × 5秒，第二段：3000rpm × 25秒の条件でスピコーティングを行い、その後150 で乾燥を行った。上記過程を数回繰り返した後、800 で2時間の焼成を行った。

## 2-4 試料評価

得られた薄膜の生成相の同定、結晶構造の解析をX線回折測定装置(XRD)(理学電機製, RINT2500V)、薄膜の表面

形態ならびに断面の観察を走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子製, JSM-840F)によって行った。

薄膜の誘電特性は、BaTiO<sub>3</sub>薄膜表面に上部電極として直径1mmのアルミニウムを蒸着し、アルミニウム上部電極と白金下部電極との間をインピーダンスアナライザー(アジレント製, HP4192A)によって評価した。

## 3 結果と考察

### 3-1 BaTiO<sub>3</sub>薄膜のX線回折測定結果

#### 3-1-1 ホウ素を添加した薄膜

ホウ素を添加して得られた薄膜のXRDパターンを図2に示す。添加量が0.02mol/Lまでは、立方晶BaTiO<sub>3</sub>の回折ピークのみであったが、0.1mol/L以上では、酸化バリウムに起因すると考えられる回折ピークが認められた。いずれの添加量においてもBaTiO<sub>3</sub>の回折ピークにシフトは認められないことから、添加したホウ素はBaTiO<sub>3</sub>の結晶中に固溶することはなく、粒界等に析出していると考えられる。また、ホウ素の添加量が増加するにつれてBaTiO<sub>3</sub>の回折ピーク強度が増加しており、焼結性が向上していると考えられる。

#### 3-1-2 アルミニウムを添加した薄膜

アルミニウムを添加して得られた薄膜のXRDパターンを図2に示す。いずれの添加量でも立方晶BaTiO<sub>3</sub>の回折ピークのみが確認された。ホウ素添加の場合と異なり、添加量を増加することでBaTiO<sub>3</sub>の回折ピーク強度が減少していた。このことより、アルミニウムはBaTiO<sub>3</sub>の焼結性を阻害すると考えられる。

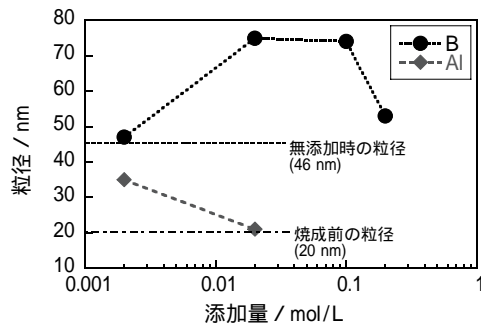


図3 BaTiO<sub>3</sub>薄膜の粒径の添加元素濃度依存性  
添加元素：ホウ素 (B), アルミニウム (Al)

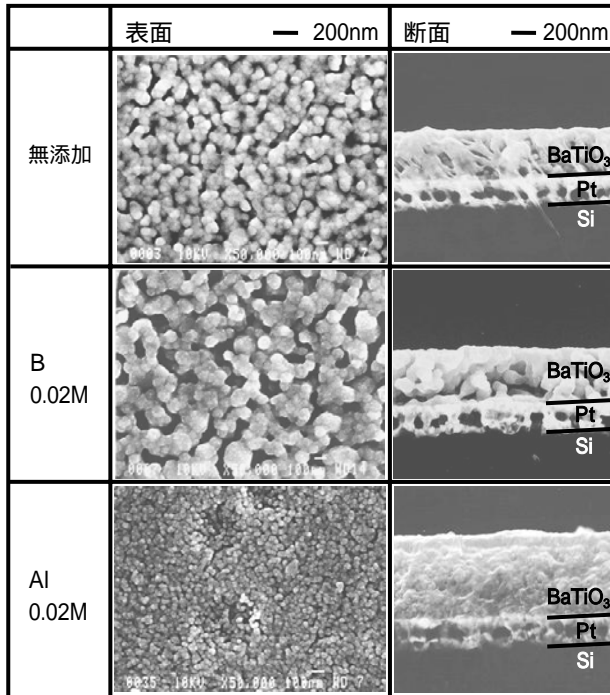


図4 BaTiO<sub>3</sub>薄膜の表面および断面のSEM像

### 3-2 薄膜の粒径

得られたBaTiO<sub>3</sub>薄膜の(110)回折ピークの半値幅からScherrerの式を用いてそれぞれの薄膜の結晶子径(粒径)を算出した<sup>5)</sup>。その結果を図3に示す。

ホウ素の添加を行った場合の粒径は、無添加時の粒径(46nm)以上となっており、ホウ素の添加は粒成長を促進する効果があることが判明した。その粒成長の効果は、添加量0.02mol/Lで最大値の75nmとなり、無添加と比較して約1.6倍となっていた。一方、アルミニウムの添加を行った場合の粒径は、無添加時の粒径以下となっており、アルミニウムの添加は粒成長を抑制する効果があることが分かる。アルミニウムを0.02mol/L添加した場合の粒径は21nmであり、焼成前のナノ粒子サイズ(粒径:約20nm)とほぼ同じであることから、粒成長が完全に抑制されたと考えられる。

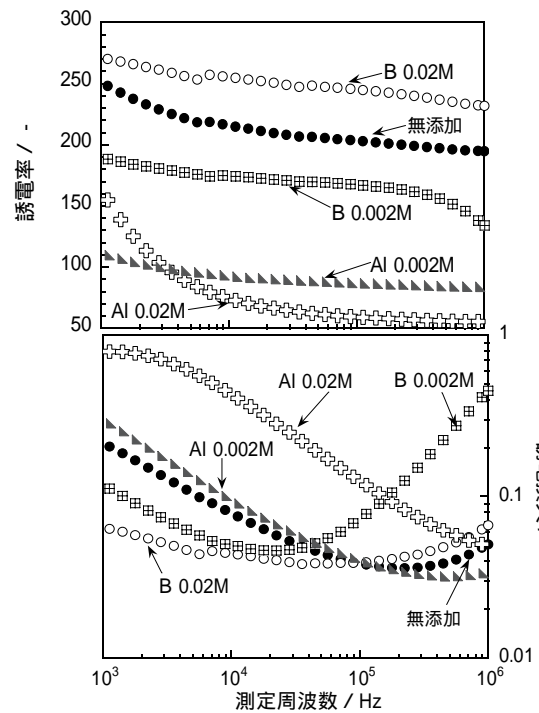


図5 BaTiO<sub>3</sub>薄膜の誘電特性の周波数依存性  
上段：誘電率，下段：誘電損失

### 3-3 薄膜の表面形態

図4にホウ素またはアルミニウムを0.02mol/L添加した薄膜と無添加の薄膜の表面形態と断面をSEMによって観察した結果を示す。XRDから得られた結果と同様に、ホウ素を添加した薄膜は、粒子が大きく成長している様子が確認された。しかし、表面あるいは断面には空隙が多く認められ、膜密度は焼結によって向上していないと考えられる。また、アルミニウムを添加した薄膜は、焼結がほとんど進行しておらず、膜厚は収縮せずに厚い状態であった。

### 3-4 薄膜の電気的特性

図5に得られた薄膜の誘電特性を示す。

ホウ素の添加を行った場合、添加量を0.02mol/Lまで増加することで誘電特性が向上した。無添加の薄膜の誘電率が100kHzにおいて205であったのに対して、ホウ素を0.02mol/L添加した場合は240まで向上した。更に、誘電損失は周波数に対して安定化し、測定周波数範囲に於いて0.08以下となった。しかし、それ以上のホウ素の添加を行った薄膜は、上部電極と下部電極の間の絶縁性が不十分となり誘電特性の測定が行えなかった。

アルミニウムの添加を行った場合、誘電特性は添加量と共に悪化する傾向があった。アルミニウムの添加量が0.02mol/Lの時、100kHzにおける誘電率は60まで減少し、誘電損失は大きく増加した。

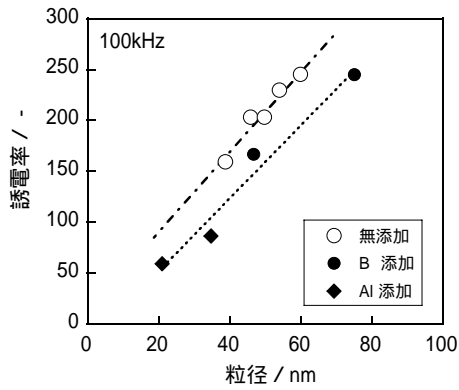


図6 粒径と誘電率の関係図

### 3-5 粒径と誘電率の関係

ホウ素あるいはアルミニウムの添加を行った薄膜に関して、誘電率を3-2で算出した粒径に対してプロットを行った結果を図6に示す。比較のために、助剤の添加を行わずに、800 以上の高温焼成、あるいはそれ以下の低温焼成を行うことで粒径制御を行った薄膜の結果も同図上に示す。BaTiO<sub>3</sub>の誘電率は一般的に粒径とともに増加すると言われているが<sup>6),7)</sup>、本研究で作製した薄膜についても同様の関係が成り立っていることが分かる。また、ホウ素あるいはアルミニウムを添加して作製した薄膜の誘電率は、無添加の薄膜の誘電率より低くなっていることから、添加元素が誘電率を低下させている可能性がある。

更なる誘電率の向上のためには、薄膜を構成しているBaTiO<sub>3</sub>粒子サイズを増加させる必要があり、添加剤によって粒径の制御を行う場合には、薄膜の誘電特性を損なわない材料を選択しなければならないと考えられる。

## 4 まとめ

本研究では、ナノ粒子コーティング法によって調製したBaTiO<sub>3</sub>薄膜にホウ素およびアルミニウムを加えることで低温焼成での焼結性ならびに誘電特性の改善を試みた。その結果、以下の結論を得た。

- ・ホウ素の添加を行った場合、BaTiO<sub>3</sub>の粒成長が促進されると同時に誘電率も向上した。しかし、過剰な添加を行うと、薄膜の絶縁性が低下した。
- ・アルミニウムの添加を行った場合、BaTiO<sub>3</sub>の粒成長が抑制され、誘電率も低下した。

## 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, p. 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) 加藤誠軌 : X線回折分析, p. 246-248, 内田老鶴圃 (1990)
- 6) M. Nunoshita, T. Ohta, T. Tokuda : Mater. Integration, Vol. 14, No. 5, p. 29-37 (2001)
- 7) M. Shimizu, S. Okamura, T. Shiosaki : Mater. Integration, Vol. 12, No. 7, p. 19-24 (1999)

# 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<sup>\*1</sup> 阪本尚孝<sup>\*2</sup> 中野辰博<sup>\*3</sup> 田中浩<sup>\*3</sup> 宇都宮彬<sup>\*4</sup> 高橋浩司<sup>\*4</sup>  
永瀬誠<sup>\*4</sup> 鳥羽峰樹<sup>\*4</sup> 土田大輔<sup>\*4</sup> 高島一郎<sup>\*5</sup> 緒方秀夫<sup>\*6</sup> 永江治彦<sup>\*7</sup>

## Fabrication of Recycled Bricks Containing Incineration Fly Ash

Yumeko Komatsu, Naotaka Sakamoto, Tatsuhiko Nakano, Hiroshi Tanaka,  
Akira Utsunomiya, Koji Takahashi, Makoto Nagase, Hiroki Toba,  
Daisuke Tsuchida, Ichiro Takashima, Hideo Ogata, Haruhiko Nagae

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。焼却灰組成の定期的分析により、組成変動が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わかった。焼成条件や原料の配合条件を検討した結果、従来品と同等の物性値と安全性を有するエコレンガの製造に成功した。さらに、エコレンガを原料の一部として再利用したれんがについても十分な物性値と安全性が得られることが示された。また、他の廃棄物への応用展開としてRDF焼却灰を原料としたエコレンガの製造を行った結果、れんが製品として十分な物性値を有するれんがの製造が可能であることが明らかになった。

### 1 はじめに

福岡県で発生する都市ゴミ焼却灰は年間29万トン(平成14年度)に及び、近年増加の傾向にある<sup>1)</sup>。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、溶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、溶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溶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、れんがとしての魅力が乏しい。現在、焼却灰を直接れんが原料として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、製品の高付加価値化を行った。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した。

### 2 実験方法

#### 2-1 原料の物性評価

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

\*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

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」の作成を試みた。

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から排出されるゴミ焼却灰を利用する。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れん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)にて湿式押し出し法により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:27vol%)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1140℃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。尚、本研究において目標とする物性値は、吸水率10wt%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。

## 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の調査を行った。大川市ゴミ焼却灰含有れんがについて、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。溶出試験は環境庁告示第46号、含有量試験は環境省告示第19号に基づいて行った。

## 2-4 製品の再利用法の検討

エコレンガを再びれんが原料として活用する方法について検討した。ゴミ焼却灰を27vol%添加し、1140℃で焼成したエコレンガを3mmアンダーに粉碎し、原料として5vol%添加した。その他の原料は坯土・山砂水簸残渣・フェロニッケルスラグ・長石・ベントナイト・大川市ゴミ焼却灰(27vol%)などである。原料配合後、湿式押し出し法により成型した試作品を1140℃、酸化雰囲気中で焼成した。作製したれんがについて、吸水率お

よび曲げ強度の測定を行った。

## 2-5 重金属封じ込めメカニズムの解明

昨年度までの研究により、エコレンガ試作品の重金属溶出量は土壤環境基準値以下であることがわかった。従って、焼却灰中に含まれる重金属はれんが製造工程に含まれる焼成過程を経ることにより安定化されると考えられる。そこで、重金属の封じ込めメカニズムを解明するためにれんが原料および灰27vol%含有れんがの組成分析やケミカルリーチングテストを行った。ケミカルリーチングテストに用いる溶媒はH<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>およびHFとした。

## 2-6 フィールドテスト

通常行われんがの物性評価は製造直後のれんが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施工した現場より、暴露された以下に示す2種類のれんがを抜き取り、物性の経時変化の調査を行なうこととした。

大川市ゴミ焼却灰含有エコレンガ(都市ゴミ焼却飛灰27vol%含有, 施工場所:福岡県保健環境研究所, 施工:平成16年3月, 抜き取り:平成17年2月)

荒木窯業(株)製e-BRICKS(下水汚泥焼却灰30vol%含有, エコマーク認定商品, 施工場所:久留米市中央公園, 施工:平成11年, 抜き取り:平成14年・15年・16年)

## 2-7 他の廃棄物への適用

大川市より排出される都市ゴミ焼却灰以外の廃棄物への応用展開として、大牟田RDFセンターより排出されるRDF焼却灰を用いたエコレンガの製造法について検討した。大川市ゴミ焼却灰含有エコレンガ製造時に得られた知見をもとにRDF焼却灰を10vol%~40vol%配合したれんがの試作を1120~1140℃の温度範囲で行い、物性および安全性の評価を行った。

## 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Ca分が多く、SiO<sub>2</sub>(15%程度)、CaO(30数%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(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 9月	H15 3月	H15 9月	H16 3月	H16 9月
SiO <sub>2</sub>	14.0	16.0	16.0	19.0	19.0	19.0
CaO	36.0	33.0	39.0	32.0	32.0	33.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.4	11.0	9.1	12.0	13.0	12.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.7	2.8	4.2	3.7	4.6	3.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.3	2.9	1.8	2.8	2.5	2.9
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.1	5.5	5.6	5.5	5.2
K <sub>2</sub> O	4.3	4.6	3.4	3.9	3.6	4.0
MgO	2.4	3.0	2.8	3.7	3.6	3.7
CuO	0.20	0.39	0.17	0.21	0.18	0.24
ZnO	0.48	0.44	0.46	0.47	0.48	0.50
TiO <sub>2</sub>	2.2	1.9	2.0	2.1	2.1	2.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.05	0.05	0.06	0.05	0.08
MnO	0.09	0.10	0.08	0.08	0.11	0.09
ZrO <sub>2</sub>	-	0.02	0.02	-	-	0.02
PbO	0.08	0.10	0.13	0.10	0.09	0.12
Cl	14.0	13.0	12.0	10.0	9.9	10.0
SOx	3.8	4.0	3.7	3.6	3.9	3.6

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。大川市清掃センターでは造粒機に灰にセメント粉末と水を適宜添加することで固化物を得ているため、各材料の混合比が一定で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。

### 3-2 エコレンガの物性試験

昨年度までに乾式法で作製したエコレンガ試作品の

物性値をもとに、成型性や強度の向上を図るためにベントナイトや荒砂を配合したれんがを湿式成型により作製した。灰の配合率は1種類に絞り込み、27vol%とした。成型体は乾燥後、1140 で焼成した。その結果、吸水率7.7wt%、曲げ強度6.9MPa、圧縮強度31MPaという物性値を有するエコレンガの製造に成功した。エコレンガの重金属含有量および重金属溶出量はいずれも土壌環境基準値以下であり、従来品と同等の安全性が確保されていることがわかった。つまり、ゴミ焼却灰を前処理無しで原料として利用したれんがの製造は可能であり、製品として十分な強度と安全性を有するエコレンガの製造技術を確立することができた。

### 3-4 エコレンガ再利用法の検討

大川市灰含有れんがを5%配合した、「エコレンガを再利用したれんが」の評価として、吸水率・曲げ強度の測定を行った。測定の結果を表2に示す。吸水率および曲げ強度は規格値を満たす値が得られた。エコレンガを再生材料としたれんがの製造は可能であることが示唆された。

表2 エコレンガ再利用れんがの物性値

吸水率(wt%)	曲げ強度(MPa)
9.1	6.0

今回作製した再利用れんがはエコマーク認定を視野に入れていたため、多くの再生材料を使用している。原料の配合条件を変え、焼結性や成型性を制御することにより、さらに良好な物性値を得ることは十分可能であると考えられる。

### 3-5 重金属封じ込めメカニズム

組成分析の結果、れんがに含まれるCl量はわずかであった。灰に含まれる塩素化合物は温度上昇に伴い700 付近から分解し始め、Clは排ガス中に飛散していることが明らかになった。

れんが原料である粘土の結晶相は焼成により石英、ムライト、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などに变化した。また、焼成後の灰の構成成分は2CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>であった。灰単体の場合、重金属は安定化されていないため溶出を抑制することは困難である。一方、れんがは石英・長石・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(Ca,Na)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>などで構成されていることがわかった。溶出量は環境基準値以下であることから、れんが中に残存する重金属は石英などのガラス相あるいは

(Ca,Na)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>中に存在すると考えられる。H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, HFを溶媒とした、れんがのケミカルリーチングテストを行った結果、HF溶液のみからPbおよびZnの溶出が認められた。従って、これらの金属はガラス相中に安定化された状態で存在すると推察される。

### 3-6 フィールドテスト

大川市ゴミ焼却灰含有れんがを保健環境研究所に施工し、施工後11ヶ月経過したれんがを抜き取り物性測定を行った。測定の結果、物性値の顕著な変化は認められなかった(表3)。

表3 エコレンガ再利用れんがの物性値

	吸水率 (wt%)	曲げ強度 (MPa)	圧縮強度 (MPa)
未使用品	6.3	8.5	31.5
抜き取り品	5.8	7.7	32.1

また、平成11年に施工されたe-BRICKSを久留米市中央公園の施工箇所から抜き取り、物性試験として吸水率・曲げ強度・圧縮強度の測定を実施した結果を表4に示す。施工から4年経過しているが、れんが製品として十分な物性値を示しており、未使用品と比較しても経時劣化は認められなかった。重金属溶出量および含有量は土壌環境基準値以下であった。

表4 e-BRICKS 抜き取り試験結果

物性値 抜き取り	吸水率 (wt%)	曲げ強度 (MPa)	圧縮強度 (MPa)
平成 14 年	6.7	8.9	42.8
平成 15 年	5.2	10.0	45.1
平成 16 年	5.4	9.1	49.1
未使用品	8.5	7.8	39.4

### 3-7 RDF焼却灰含有れんがの評価

RDF焼却灰を10vol%~40vol%添加し、1120 で焼成した試作品は焼きしまりが悪く、十分な物性値が得られなかった。焼結を進行させるには温度が低すぎたのが原因と考えられる。しかしながら、1140 で焼成した場合、灰の溶融が原因と思われる亀裂の発生が認められた。そこで、灰の配合率を27vol%に減らし、焼成条件の検討を行った結果、焼成条件を1130 -4hr保持とすることにより十分な物性値が得られることがわかつ

た。さらに焼結性をよくするために長石を配合し、最終的には吸水率：4.5wt%、曲げ強度：8.2MPa、圧縮強度：42.1MPaとJISおよびJASS規格を満たすれんがが得られた。従って、RDF焼却灰を原料として利用したれんがの製造が可能であることが示された。

また、焼却灰をれんが原料として利用する場合、焼結が適度に進行する温度範囲が非常に狭く、灰の種類によって焼結帯が異なることが明らかになった。再生材料を原料として利用したれんがを製造する場合は焼成条件が重要な因子になると考えられる。

## 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を行った。焼成条件や原料の配合条件を検討した結果、従来品と同等の物性値と安全性を有するエコレンガの製造に成功した。さらに、エコレンガを原料の一部として再利用したれんがについても十分な物性値と安全性が得られることが示された。また、他の廃棄物への応用展開も可能であることが明らかになった。

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。

## 5 参考文献

- 1)福岡県環境部：福岡県における一般廃棄物の現状，平成15年度版，p.107(2005)

# ノーマルモード型(高分子/液晶)複合膜の性能向上に関する研究

蓮尾東海<sup>\*1</sup> 山口雅裕<sup>\*1</sup> 川路由美子<sup>\*2</sup> 古屋吉哲<sup>\*2</sup> 菊池裕嗣<sup>\*3</sup>

## Development of High-performance Normal Mode Type (Polymer/Liquid Crystal) Composite Films

Haruumi Hasuo, Masahiro Yamaguchi, Tisato Kajiyama, Hirotsugu Kikuchi, Teruo Kitamura

安定供給可能で廉価な液晶(E7:シアノビフェニル系液晶)を用いた(高分子/液晶)複合膜の性能向上を目的として、単官能モノマー、および2官能モノマーの探索を行った。その結果、E7液晶に対してはエーテル系単官能モノマー、特にButoyethyl Acrylate(BEA)において低駆動電圧を示す複合膜が得られた。しかし、BEAを用いた複合膜は電界印加後に初期濁度(T0)まで戻らない不具合(白濁度悪化)が発生した。低電圧駆動、白濁度悪化現象の解消を目的としてエーテル系単官能モノマーの複合化を検討したところ、単独では高い駆動電圧を示す2種の単官能モノマー Ethyleneglycol Methylether Acrylate(EGMA)/Diethyleneglycol 2-Ethylhexylether Acrylate(DEGEHA)の混合比を最適化することにより駆動電圧が低下することが明らかとなった。また、白濁度悪化現象は反応性の高いジアクリレート系モノマーを6wt%以上添加することにより解消でき、EGMA/DEGEHA/BDDA/E7 = 4.7/9.3/6.0/80の混合比で作製した複合膜は、白濁度悪化が無く、駆動電圧も15Vrms以下と良好な複合膜特性を示した。

### 1 はじめに

フレキシブル大面積表示装置の実用化を目指して、これまでに液晶としてフッ素トラン系液晶(TL213: Merck社製)を用い、最適モノマーの探索、作製条件最適化を行ってきた。その結果、 $n$ が大きいフッ素トラン系液晶と末端構造に高い(分岐構造を有する)アルキル系単官能モノマー及び少なくとも一つのビニルエーテル基を有する2官能モノマーの組み合わせが、低駆動電圧、高コントラストなどの複合膜特性を飛躍的に向上させることを明らかにした<sup>1),2)</sup>。しかし、状況の変化により液晶の安定供給が困難となり、また液晶の価格が高いことより実用上問題が出てきた。そこで、本報告では安定供給可能で廉価なシアノビフェニル系液晶E7に液晶を代替した複合系の開発が必要となった。

### 2 実験

#### 2-1 複合膜作製及び電気光学特性測定

液晶としてシアノビフェニル系液晶E7(関東化学(株))を用い、単官能モノマー、2官能モノマー、及び光重合開始剤 2,2-Dimethoxy 2-phenylacetophenone(以下DMAP)を所定の重量比で混合した複合膜

材料を40 $\mu$ mでITO電極付きセルギャップ16 $\mu$ mの標準ガラスセルに導入し、恒温プレート上で $T_c+1.0$  ( $T_c$ :液晶混合物が等方相になる温度)、所定のUV照射強度(トスクエア-251 360nm)で所定時間UV照射することにより複合膜を作製した。得られた複合膜の電気光学特性の測定は、高集光角(集光角6°)電界印加装置を用い、1kHzの方形波を20Vrms/sec.で変調させたAM波を最大100Vまで印加し、印加電圧に対する複合膜の透過率変化(ヒステリシス曲線)を測定し、算出することにより行った。ここでは、電界無印加時の光透過率(初期白濁度)を $T_0$ 、電界印加時飽和透過率を $T_{100}$ 、電界印可後の光透過率を $T_0$ 、透過率90%時の印加電圧を $V_{90}$ (駆動電圧)、透過率80%時の印加電圧を透過率5%時の印加電圧で除した値を急峻性( $V_{80}/V_5$ )と定義した。

#### 2-2 エーテル系単官能モノマーの合成

エーテル系単官能モノマー Diethyleneglycol n-Butyl ether Acrylate(DEGnBA)の合成は以下の手順で行った。Diethyleneglycol n-butylether 32g(0.2mol), Triethylamine 22g(0.22mol)のDiethylether溶液350mlを氷浴中で0 $^{\circ}$ C付近まで冷却した後、窒素雰囲気下でAcryloylchloride 18g(0.20mol)のDiethylether溶液50mlを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を20 $^{\circ}$ Cに上げ、更に5時間攪拌を行い、反応溶液を希塩酸、および蒸留水で数回洗浄、乾燥(MgSO<sub>4</sub>)・濾過後、溶媒を除去した。生成物はシリカゲ

\*1 化学繊維研究所

\*2 正興電機製作所(株)

\*3 九州大学

表 1 E7 液晶における単官能モノマー種の影響

化合物名	Tc( )	T <sub>100</sub> (%)	T <sub>0</sub> (%)	V <sub>90</sub> (V)	急峻性	白濁度
<b>アルキル系</b>						
Lauryl Acrylate(LA)	17.6	80.9	3.4	52.5	6.5	×
2-Ethylhexyl Acrylate(EHA)	4.4	80.2	0.4	51.0	2.8	
Isoamyl Acrylate(IAA)	0.5	81.5	2.1	25.0	3.1	
Isooctyl Acrylate(IOA)	4.8	-	-	40.0	-	
3,5,5-Trimethylhexyl Acrylate(TMHA)	7.7	74.7	0.0	55.8	2.8	
<b>エーテル系</b>						
Butoxy Ethyl Acrylate(BEA)	2.8	84.4	-0.1	9.1	1.6	
Polyethylene glycol Methyl Acrylate	23.3	83.3	1.7	20.8	3.0	×
Acrylate of Ethylene oxide modified Nonyl phenol	19.8	75.7	1.1	7.0	1.5	
<b>ヒドロキシ系</b>						
2-Hydroxy Ethyl Acrylate	20.1	70.3	2.8	75.4	3.8	
2-Hydroxy Proryl Acrylate	15.5	68.8	1.6	70.5	4.2	
4-Hydroxy Butyl Acrylate	20.8	72.4	1.6	70.4	4.1	

\* 液晶(E7)/単官能モノマー/2官能モノマー(BDDA) = 80/18/2(wt%), 重合条件: Tc+1.0 -40sec / 25mWcm<sup>-2</sup>

ルカラムクロマトグラフィー (7cm × 25cm , CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH=99/1)により精製した(純度: >98% G.C)。また, Diethyleneglycol Methylene Acrylate(DEGMA), Diethyleneglycol n-Butylether Acrylate(DEGiBA), Diethyleneglycol n-Hexylether Acrylate(DEGHA), Triethyleneglycol Methylene Acrylate(TrEGMA), Triethyleneglycol n-Butylether Acrylate(TrEGnBA)の合成も, 上記と同様の手順で行った。

### 3 結果

#### 3-1 単官能モノマー種の最適化

液晶(E7)80wt%, 2官能モノマー Butanediol diacrylate(以下BDDA)に固定した時の単官能モノマー種(添加量18.0wt%)の影響を調べた(表1参照)。その結果, フッ素系液晶において良好な特性を示したアルキル系よりもエーテル系モノマーを用いた方が良好な特性を示すことが明らかとなった。特にButoxyethyl acrylate(以下BEA)を用いた場合に高い初期白濁度, および低駆動電圧(V<sub>90</sub>=9.1Vrms)を達成した。しかし, 良好な特性を示した複合膜において, 電界印加後に初期

白濁度まで戻らないと言う不具合が生じた。これは, 重合後の高分子強度の不足に起因すると推測される。上記問題解決, および更なる複合膜特性向上を目的として, ウレタン系オリゴマーの添加(単官能モノマー: BEA), 最適エーテル系単官能モノマーの探索を行った。

#### 3-2 ウレタンオリゴマー系2官能モノマー種の影響

単官能モノマーとしてBEAを用いた時のウレタン系オリゴマー4種(表2参照, アロニックスM-1100, M-1200, M-1210, M-1300: 東亜合成(株)製)の影響を調べた(複合膜材料の重量比BEA/オリゴマー/液晶 = 18/4/78, 重合温度Tc+1, UV照射条件25mWcm<sup>-2</sup>/40sec)。その結果, 最も高分子量のオリゴマーM-1200を用いた複合膜は, 初期白濁度がやや低い(T<sub>0</sub>=2.2%)が, 駆動電圧も低く(V<sub>90</sub>=10.6Vrms), 白濁度悪化の不具合も大幅に改善された。これに対し, M-1210では低電圧駆動が可能であるが, 初期濁度が低い(T<sub>0</sub>=10.3%), M-1100では初期白濁度が高く, 白濁度悪化も低減するが駆動電圧が高く(V<sub>90</sub>=26.8Vrms), また, 電界印加時にヘイズが確認された。

表 2 2官能ウレタンオリゴマー種の影響

化合物名	Tc	T <sub>100</sub> (%)	T <sub>0</sub> (%)	V <sub>90</sub> (V)	急峻性	白濁度
M-1100	17.6	80.9	3.4	52.5	6.5	×
M-1200	4.4	80.2	0.4	51.0	2.8	
M-1210	0.5	81.5	2.1	25.0	3.1	
M-1300	4.8	-	-	40.0	-	

液晶(E7)/単官能モノマー/ウレタンオリゴマー = 80/18/2(wt%), 重合条件: Tc+1 -40sec/25mWcm<sup>-2</sup>

表 3 E7 液晶に対するエーテル系単官能モノマー種の影響

化合物名	T <sub>c</sub>	T <sub>100</sub> (%)	T <sub>0</sub> (%)	V <sub>90</sub> (V)	急峻性	白濁度
Ethylene glycol Methylacrylate(EGMA)	-3.2	74.9	0.6	58.2	3.3	
Diethylene glycol Methylacrylate(DEGMA)	5.9	78.8	1.0	26.1	2.9	
Triethylene glycol Methylacrylate(TrEGMA)	9.1	81.4	0.7	23.1	2.8	
Polyethylene glycol Methylacrylate(PEGMA)	24.5	85.4	2.0	20.7	2.8	
Diethylene glycol Ethylacrylate(DEGEA)	6.8	85.3	0.8	13.5	2.0	
Diethylene glycol n-butylacrylate(DEGnBA)	7.3	86.7	1.4	7.4	1.9	
Diethylene glycol i-butylacrylate(DEGiBA)	7.6	87.1	1.0	8.5	1.6	
Diethylene glycol Hexylacrylate(DEGHA)	9.8	89.3	1.2	25.6	1.9	
Diethylene glycol 2-Ethylhexylacrylate(DEGEHA)	12.9	86.3	0.1	42.7	2.5	

液晶(E7)/単官能モノマー/二官能モノマー(ACBDVE) = 80/17.5/2.5(wt%), 重合条件: T<sub>c</sub>+1 -40sec/25mWcm<sup>-2</sup>

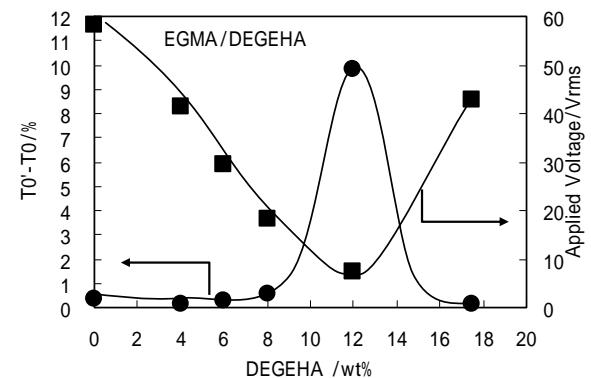
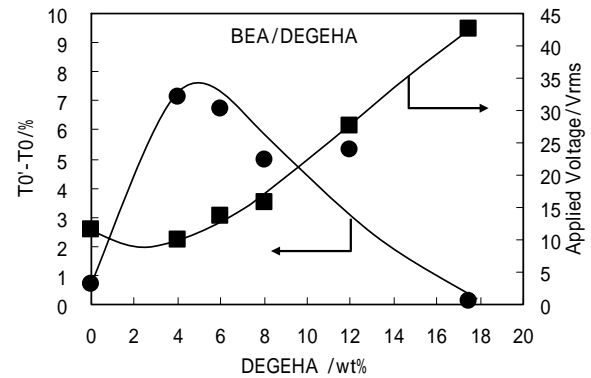
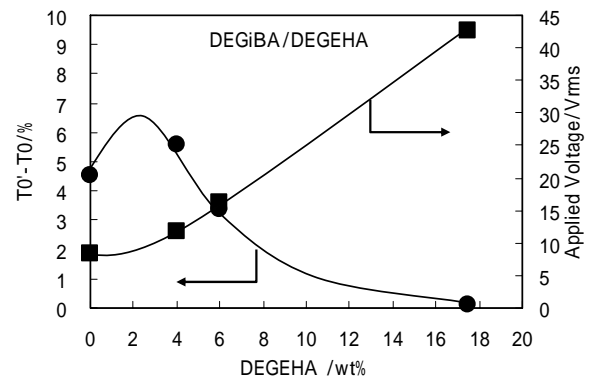
### 3-3 エーテル系単官能モノマー種の影響

シアノピフェニル系液晶E7を用いた(高分子/液晶)複合膜において良好な特性を示したエーテル系単官能モノマーに着目し, 種々のエーテル系モノマー(表3参照)を用いて複合膜特性向上を試みた。2官能モノマーにはフッ素系液晶(TL213)において良好な特性を示したAcryloyloxy Butanediol Vinyl ether (以下ACBDVE)<sup>2)</sup>を用いた。その結果, 単官能モノマーのエチレングリコールセグメントの長さを変えた系EGMA, DEGMA, TrEGMA, PEGMAにおいて, セグメント長が長くなるほど混合液のT<sub>c</sub>点が高くなり, 複合膜の駆動電圧が低くなる傾向が確認された。そして, EGMAを用いた複合膜は駆動電圧が高い(V<sub>90</sub>=58.2Vrms)が, 初期白濁度(T<sub>0</sub>=0.6%)が高く白濁度悪化も解消されることが明らかとなった。一方, 単官能モノマーのアルキル鎖長さ及び構造を変えた系DEGMA, DEGEA, DEGnBA, DEGnHA, DEGiBA, DEGEHAにおいて, 駆動電圧はアルキル鎖長に対して最適値を有し, n=4付近で最も低電圧を示した。また, アルキル鎖骨格の構造が高高いほど初期の白濁度が良好で複合膜の駆動電圧が高くなる傾向が確認された。そして, DEGEHAを用いた複合膜は駆動電圧が高い(V<sub>90</sub>=42.7Vrms)が, 初期白濁度(T<sub>0</sub>=0%)が高く白濁度悪化も解消されることが明らかとなった。

### 3-4 複合系単官能モノマー種の影響

低駆動電圧, 及び白濁度悪化の解消を目的として, 低駆動電圧を示すDEGiBA, BEA, 及び駆動電圧は高いが白濁度悪化のないEGMAに対するDEGEHA(白濁度悪化無し)の添加の影響を調べた(図1参照)。ここで, 白濁度悪化は電界印加前後の光透過率の差(T<sub>0</sub>' -T<sub>0</sub>)により評価した。

その結果EGMA/DEGEHA系について興味ある結果が得られた。他のエーテル系モノマーではDEGEHAの添加量



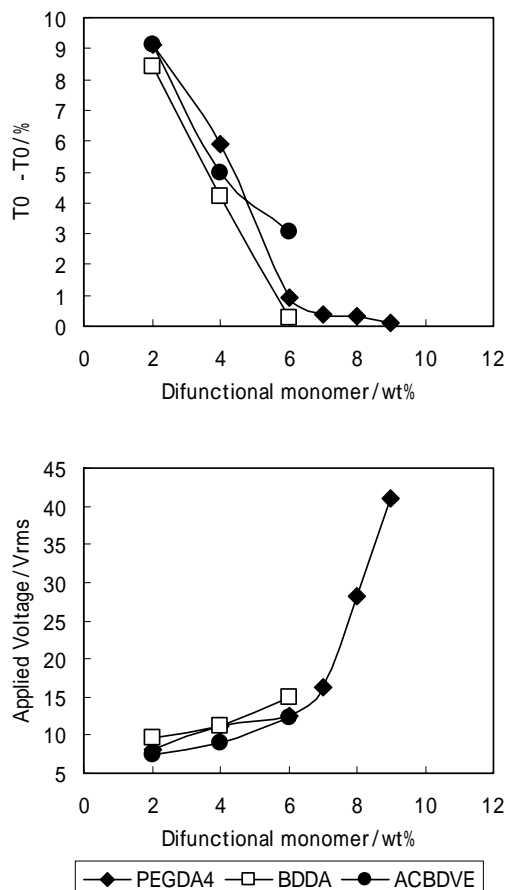
< 複合膜作製条件 >  
 単官能モノマー/DEGEHA/ACBDVE/E7  
 = (17.5-x) wt%/x wt%/2.5wt%/80wt%  
 T<sub>c</sub>+1.0, 25mW/cm<sup>2</sup>-40sec

図 1 複合系モノマーにおける DEGEHA 添加量の影響

に伴い駆動電圧は上昇するのに対し、単独では、両者の混合により駆動電圧が低下し、最適値を有することが明らかとなった。また、白濁度悪化現象に関してはある混合比までは白濁度を維持するが、DEGEHA添加量10~15wt%付近で白濁度悪化が現れると言う特性の逆転現象が起こることが明らかとなった。これは、液晶とモノマーの相溶性や極性などに関係すると推測されるが、今後詳細な説明が必要である。

### 3-5 2官能モノマー種、及び添加量の影響

複合系で最も低駆動電圧を示したEGMA/DEGEHA(=1/2重量比)系において2官能モノマーの種類、添加量の影響を検討した(図2参照)。ジアクリレート系モノマーであるBDDAおよびPolyethyleneglycolDiacrylate(エーテル鎖長 n=4 : PEGDA4)を用いた場合、BDDAが添加量6wt%で白濁度悪化(T0 -T0)が完全に解消されるのに対し、PEGDA4では7wt%以上の添加が必要であった。これは重合後のポリマーの架橋密度に起因すると考えら



< 複合膜作製条件 >  
 単官能モノマー/2官能モノマー/E7  
 =(20-x)wt%/x wt%/80wt%  
 単官能モノマー:EGMA/DEGEHA=1/2  
 Tc+1.0 , 25mW/cm<sup>2</sup>-40sec

図 2 2官能モノマー種、及び添加量の影響

れる。各複合膜組成における単官能モノマー/2官能モノマーのモル比を計算したところ、単官能/2官能モノマー比が2.8以下で白濁度悪化が解消することが明らかとなった。これに対しACBDVEでは、モノマー比を2.0(6wt%添加でモル比)に調整しても完全には解消されなかった。これは片末端に反応性の低いビニルエーテル基を有する事に起因すると考えられ、白濁度悪化の解消に対してはジアクリレート系モノマーの添加が有効であると考えられる。しかし、ジアクリレート系モノマー添加量の増加は駆動電圧の上昇を引き起こすため、今後より詳細なモノマー混合比の最適化が必要であると考えられる。

### 4 まとめ

安定供給可能で廉価なシアノビフェニル系液晶E7に液晶を用いた(高分子/液晶)複合膜の開発を目的として、最適単官能モノマー種の探索を行い、その結果以下のことが明らかとなった。

E7液晶に対してはエーテル系単官能モノマーが有効であり、駆動電圧、急峻性が低い等の良好な特性を示すが、白濁度悪化(電界印加後に初期濁度まで戻らない)が生じる。白濁度悪化現象の解消にはウレタン系オリゴマーの添加 2官能モノマー量の増加が有効である事が明らかとなった。

極性の異なる2種の単官能モノマーEGMA/DEGEHA混合することにより、駆動電圧が低下し、白濁度悪化現象が現れると言う特性の逆転現象が起こることが明らかとなった。このことより複合膜特性とモノマーの極性もしくは液晶との相溶性の間には最適値が存在すると考えられ、市販のモノマーでも混合比を適正化することにより白濁度悪化がなく低電圧駆動を示す複合膜の作製が可能であると考えられる。

### 5 参考文献

- 1) 蓮尾東海,他9名:福岡県工業技術センター平成13年度研究報告, P.14
- 2) 蓮尾東海,他11名:福岡県工業技術センター平成14年度研究報告, P.25

# 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<sup>\*1</sup> 原田智洋<sup>\*1</sup> 世利桂一<sup>\*2</sup> 原田達朗<sup>\*3</sup> 辻本敬吾<sup>\*3</sup>

### 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, Tatsuro Harada, Keigo Tsujimoto

高効率バイオマスガス化発電の実現を目指した高発熱量ガスの製造を目的として、低温ガス化触媒の開発を行った。600℃で、導入バイオマス中炭素に対する導入酸素のモル比(以下 $[O_2]/[C]$ )=0.22の条件でのセルロースのモデルガス化反応において、 $K_2CO_3/Al_2O_3$ 触媒は高いガス化率(90mol%以上)を示し、水素、及びメタン生成量が大幅に向上するためガスエンジンに利用可能な発熱量7.0MJ/Nm<sup>3</sup>を達成した。更に、実用化の際に問題とされるタールの生成も今回の条件では確認されず、 $K_2CO_3/Al_2O_3$ 触媒が低温ガス化触媒として有効であることが示された。また、 $K_2CO_3/Al_2O_3$ 触媒は $[O_2]/[C]$ を減少しても高い水素回収率を維持し、 $[O_2]/[C]=0$ の条件では水素濃度38mol%を示した。このことからカリウム担持触媒は水蒸気ガス化反応に対して高い活性を有し、反応ガスに水蒸気を導入することによる水素リッチガスの製造も期待できる。

#### 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<sub>2</sub>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。

転換技術の一つとしてガス化発電が挙げられるが、従来の大型の設備では、原料であるバイオマスの収集・輸送に膨大な費用を要する。バイオマスを有効に利用するには、今後集積量に見合った小規模分散型、いわゆるオンサイト型のガス化発電技術の開発が重要となる。オンサイト型ガス化発電の実現には、生成ガス発熱量を少なくとも6.3MJ/Nm<sup>3</sup>以上に向上させる必要がある。発熱量の向上にはガス化温度の低下(低温ガス化)が有効であるが、温度低下によるガス化率の低下、生成ガス中のタールによるタールトラブル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の開発が重要となる。

本研究では、600℃以下の低温での高発熱量燃料ガスの製造を目指し、流動媒体としてカリウム担持触媒を用いた流動床ガス化を検討している。これまでに、カリウム系触媒が低温ガス化に有効で、また担体としてはアルミナが適していることを明らかにしている<sup>1,2)</sup>。本年度は、 $K_2CO_3/Al_2O_3$ 触媒について担持量、反応条件の影響を検討した。

#### 2 実験

##### 2-1 触媒調製

ガス化に用いた触媒は、金属塩として $K_2CO_3$ 、 $Ni(NO_3)_2$ を用い水溶液から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行い、カリウムについては0.25、0.75、 $1.5 \times 10^{-3}$ mol/g、Niについては $1.5 \times 10^{-3}$ mol/gとなるように調整した。また、使用したアルミナ担体は粒径106-212µmに選別したものをを用いた。

##### 2-2 流動床ガス化装置によるガス化反応

ガス化反応は、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で行った(図1参照)。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。

\*1 化学繊維研究所

\*2 インテリア研究所

\*3 西日本環境エネルギー(株)

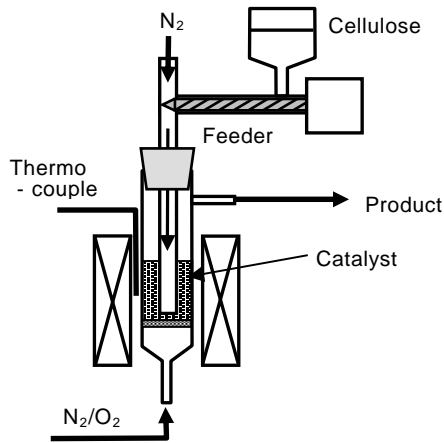


図1 流動床型ガス化実験装置図

今回の実験では供給時間を30分とし、5分毎にサンプリングを行った。生成ガスはフィルター、冷却管を通した後テドラーバックに捕集し、ガスクロマトグラフにより分析を行った。CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>はメタンコンバート後FID-GC(活性炭)、C<sub>2</sub>以上の炭化水素はFID-GC(Unipak-S)、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>はTCD-GC(Molecular Sieve 13)、により定性・定量を行った。ガス化率、タール収率、チャー収率は以下の定義により算出した。

$$\text{ガス化率(mol\%)} = \frac{\text{生成ガス中の炭素}}{\text{全導入炭素}} \times 100$$

$$\text{タール収率(mol\%)} = \frac{\text{全導入炭素} - \text{回収ガス中の全炭素}}{\text{全導入炭素}} \times 100$$

$$\text{チャー収率(mol\%)} = 100 - (\text{ガス化率} + \text{タール収率})$$

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。

### 3 結果及び考察

#### 3-1 各種触媒を用いたガス化反応における経時変化

図2に各種触媒を用いた600 での炭素転化率、及びガス組成の経時変化を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(a)とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(b)を比較すると、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の担持により炭素転化率が62mol%から93mol%へと大幅に向上し、H<sub>2</sub>及びCH<sub>4</sub>の生成量が大幅に増加している。生成ガス中の酸素濃度は両触媒とも同程度である事より、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒におけるH<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>生成量の増加は生成水等によるチャーやタール分の水蒸気ガス化に起因すると考えられる。比較としてNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(c)を用いて同様にガス化反応を行った所、炭素転化率は75mol%とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒よりも15mol%程度向上しているが、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒よりも低く、また後発熱量ガスであるCH<sub>4</sub>の生成量も低い。この

事より、

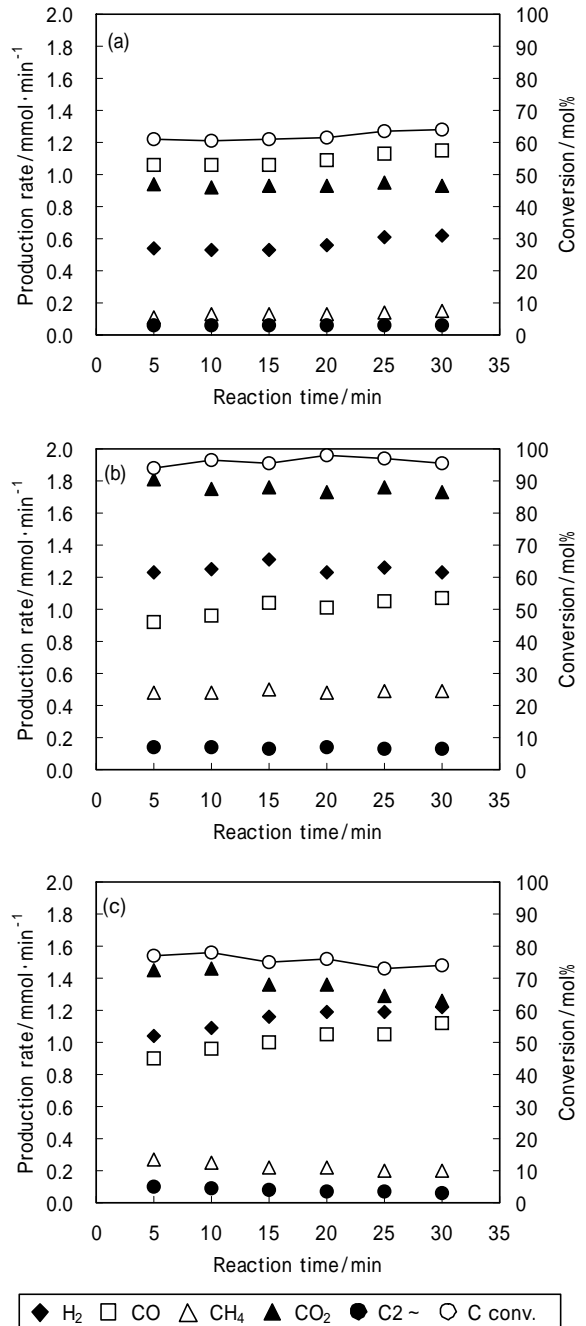


図2 各触媒によるガス化反応経時変化

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は、600 以下の低温ガス化反応に適していると考えられる。

#### 3-2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒におけるK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>担持量の影響

次にK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒についてK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>担持量の影響を調べた。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>担持量0.25mmol/gから1.5mmol/gまで変化させたところ、担持量の減少に伴い水素、二酸化炭素、メタン及びC<sub>2</sub>以上の炭化水素ガスが減少し、ガス化率が低下した(図3参照)。また、チャー収率は担持量の増加に伴い減少するが、タールは担持量0.25及び



0.75mmol/gで増加し、担持量1.5mmol/gで再び0mol%と

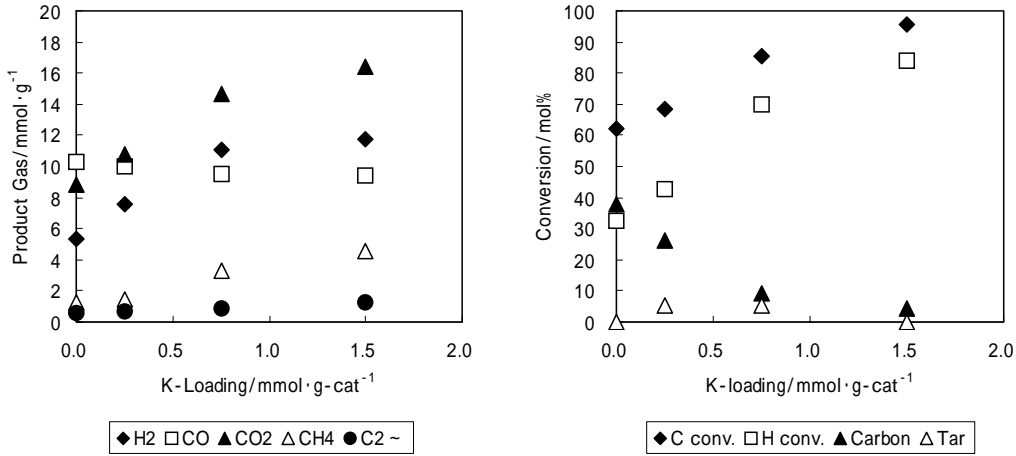


図 3 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>担持量の影響

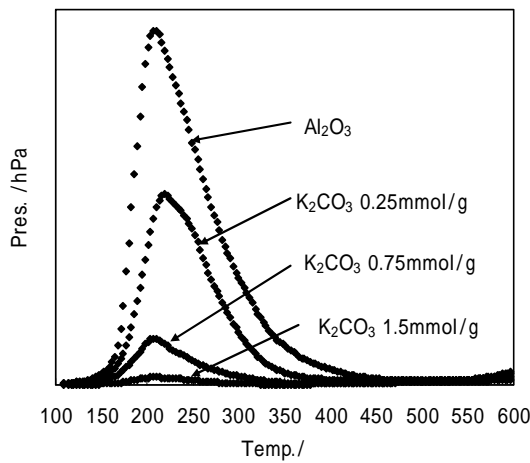


図 4 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>触媒の昇温脱離試験結果

なった。ここでのタール量はガスと共に系外へ排出された量として算出されているので、タール量は触媒のタール吸着能と分解ガス化能両方に起因すると考えられる。アルミナ、及びカリウム担持触媒の酸性度を調べるためアンモニアの昇温脱離試験を行ったところ、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の担持にともなって吸着量が減少する事が明らか

となった(図4参照)。この事から、少量担持(0.25, 0.75mmol/g)でのタール量増加は、担持による触媒のタール吸着量の減少に起因し、担持量が1.5mmol/gになるとタール吸着量は更に減少するが、タール分解速度が速いためタールが生成しなかったと推察される。

### 3-3 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒におけるガス化条件の影響

図5にK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(担持量1.5mmol/g)における[O<sub>2</sub>]/[C]の影響を示す。[O<sub>2</sub>]/[C]の減少に伴いCO<sub>2</sub>生成量は大幅に減少するがH<sub>2</sub>生成量は増加した。また、ガス化率は無酸素反応で70mol%程度まで減少するが水素回収率(図中H conv.)は大きな減少はなく約80mol%を維持している事は特異的である。これは高[O<sub>2</sub>]/[C]で支配的だった酸化反応が減少し、水蒸気ガス化反応の進行による水素生成量の増加に起因しており、特に水蒸気ガス化反応活性が高いカリウム触媒では、セルロース中の含有水や反応生成水による水蒸気ガス化が効率良く進行したためと推察される。

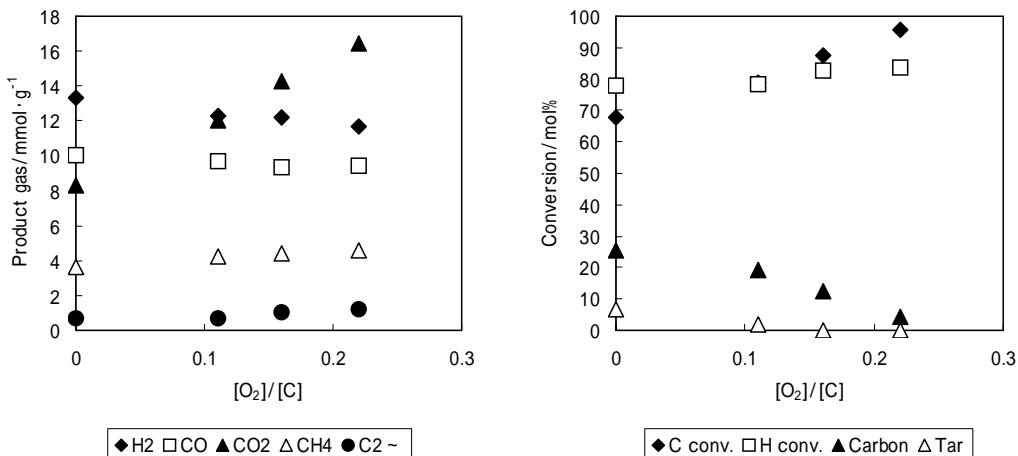
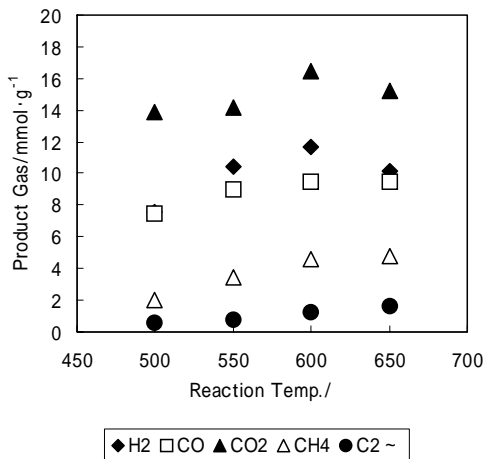


図 5 [O<sub>2</sub>]/[C]比の影響



トリス流動床ガス化を行った。その結果、以下の通り

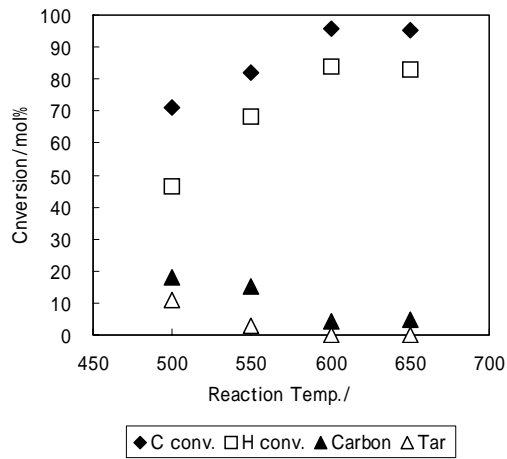


図 6 ガス化温度の影響

次に、反応温度の影響を調べたところ、ガス化温度の低下に伴い各ガス成分ともに減少し、ガス化率、水素回収量も大幅に低下した(図6参照)。特に水素生成量が大きく減少していることより、水蒸気ガス化活性も低下していると考えられる。今回検討したカリウム系触媒によるガス化では600 程度が適していると考えられる。

### 3-4 生成ガス発熱の試算

ガス化実験の生成ガス組成より酸化剤として空気を用いたと仮定した際の生成ガス発熱量(HHV)を試算した結果を表1に示す。今回、90mol%以上のガス化率を示したガス化温度600、 $[O_2]/[C]=0.22$ の条件より生成したガスの発熱量は7.0MJ/Nm<sup>3</sup>と目標値である6.3MJ/Nm<sup>3</sup>以上を達成した。更に $[O_2]/[C]$ 比を低減することにより9MJ/Nm<sup>3</sup>以上の高発熱量ガスの製造が可能であることが示された。また、一般にスケールアップによりガス発熱量は向上するため更なる発熱量向上が期待できる。

表 1 生成ガスの発熱量

Catalyst	$[O_2]/[C]$	発熱量(MJ/Nm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	4.8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	7.0
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	5.8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	8.1
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	8.9
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	13.7

Reaction Temp.: 600、Metal Loading: 1.5mmol/g

### 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、比較的廉価なカリウム担持触媒

が明らかとなった。

カリウム系触媒は低温ガス化触媒として有効であり、特にガス化温度600 ではガス化率90mol%以上を達成した。

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>担持アルミナ触媒を用いることにより、水素およびメタン収率が大幅に向上し、ガスエンジンに利用可能な7MJ/Nm<sup>3</sup>以上の高発熱量ガスの製造が可能となった。

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6.3MJ/Nm<sup>3</sup>以上を達成したが、実際の流動床では流動化可能なガス流量、反応温度維持のための熱収支等を考慮する必要がある。また、更なる高効率ガス化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が必要であると考えられる。新規ガス化炉の開発に関しては西日本環境エネルギー(株)と共同研究を開始しており、現在、3kg/hスケールのガス化実験装置による反応条件等の検討を開始している。このガス化炉は従来の流動床よりも気-固接触効率が高く、更に導入空気量を低減できるため、高ガス化率、高発熱量ガス製造が期待できる。

### 5 参考文献

- 1) 尾尾東海, 他 3 名: 福岡県工業技術センター平成14年度研究報告, P.33
- 2) 尾尾東海, 他 3 名: 福岡県工業技術センター平成15年度研究報告, P.13

# カーボンナノチューブ複合化による機能性高分子材料の開発

吉海和正<sup>\*1</sup> 蓮尾東海<sup>\*1</sup> 大崎徹郎<sup>\*1</sup>

## Development of the functional polymer material by Carbon-nanotube/Rubber Composites

Kazumasa Yoshikai, Haruumi Hasuo, Tetsuro Ohsaki

カーボンナノチューブ(CNT)を各種ゴムと複合化し、CNTの分散性について評価した。また、加硫した複合材料の機械的性質、体積抵抗率、動的粘弾性を測定し、カーボンブラック(C.B.)配合の場合と比較した。CNTのゴムへの分散性は、複合化するゴムの種類、CNTのアスペクト比、剪断の負荷量によって大きく影響されることが判った。

また、CNTのゴムへの分散に対しては、CNTとゴム分子との相互作用が大きく影響していることが、各種ゴムへの分散性の評価結果及び、加硫複合材料の動的粘弾性の評価結果から示唆された。CNTはゴムの種類によっては、通常の混練で良好な分散状態が得られ、良好な機械的性質と導電性をゴムに付与することが可能であることが明らかとなった。

### 1 はじめに

CNTとは直径数nm~100nm程度、長さ数nm~数mm程度の円筒状の炭素繊維のことで、アスペクト比、比表面積が大きく、ピッチ系やPAN系などの従来の炭素繊維と比べて機械的特性や電気的特性に優れている<sup>1-4)</sup>。また、分子科学的に特異な性質も有するため<sup>3), 4)</sup>、フィールドエミッター、水素吸蔵材料、電極材料、半導体デバイスなど、多方面での応用展開が期待されている。

これまで、CNTの価格が極めて高価であったため、用途は限定されていたが、量産化技術の開発が進み大量生産の体制が整いつつあることなどから、その価格は近い将来大幅に低下することが予想され、多方面での用途開発が現実的になると期待されている。特に、フィラーとしての用途は使用量が他の用途と比べると桁違いに大きいため、実現すると、それが引き金となって、さらなる価格低下の高い期待が寄せられている。

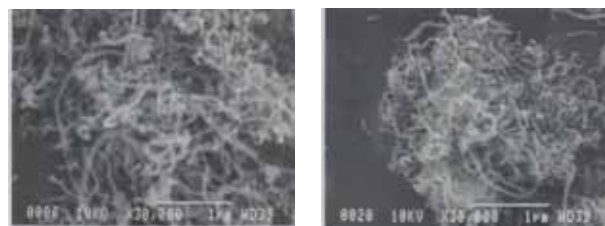
フィラーとしてCNTを見た場合、そのサイズは径が従来の炭素繊維より2桁以上も小さい上、炭素繊維以上の優れた特性を有している<sup>1), 2)</sup>。従って、少量の添加で高い機能性をマトリックス材料に付与することが期待できる。フィラーとしてのCNTの用途展開としては、導電性複合材料、高熱伝導性複合材料、高弾性率複合材料等の用途が期待されており、ポリプロピレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂等のプラスチックとの複合化を中心として盛んに検討されている<sup>5-9)</sup>。一方、ゴムとの複合化に関して検討した例はまだ少ない。そこで本研究では、CNTをゴムへ複合化した場合の諸特性を

明らかにすることを目的として、CNTのゴムへの分散性、ゴムの機械的性質や電気的性質に及ぼすCNT配合の影響について調べたので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 材料

CNTは、CVD法にて製造した多層CNT(ワコーケミカル社製)で、主としてアスペクトが異なる2種を用いた(CNT1:平均繊維径20-30nm,繊維長0.5-2 $\mu$ m, CNT2:平均繊維径10-30nm,繊維長1-10 $\mu$ m)。図1にCNTの走査電子顕微鏡(SEM)による観察像を示す。



CNT1

CNT2

図1 CNTのSEM像

CNTを複合化するゴム材料は、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、ニトリルゴム(NBR)、シリコンゴム(VMQ)、クロロプレンゴム(CR)、塩素化ブチルゴム(CI-IIR)、クロルスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)、イソpreneゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)の計10種類を用いた。

#### 2-2 CNTの分散性評価

CNTの各種ゴムへの分散性は、光学顕微鏡により、複合材料中の観察可能なサイズの凝集塊の存在より評価

\*1 化学繊維研究所

した。ニップ間隔0.3mmに設定したオープンロールを用い、ゴム10gにCNT0.3gを添加した後、丸め通しを繰り返して複合材料を作製した。丸め通しの回数50, 100, 200回で複合材料の一部を回収し、赤外分析用のダイヤモンドセルでプレスしてCNTの凝集塊を光学顕微鏡を使って観察した。

### 2-3 加硫複合材料の作製と評価

CNTをゴムに3, 10, 20重量部(phr)配合した複合材料を作製し、CNT配合ゴムの各種特性を評価した。比較として、C.B.(HAF #70, 旭カーボン(株)製)配合の複合材料を作製して同様に評価した。

複合材料は、試験用混練装置(ブラベンダー社製, 容量55ml, ローラー形ブレード)を用いてCNTをゴムに添加した後、ニップ間隔0.3mmに設定したオープンロールで80回丸め通しを行ってCNTを分散させ、加硫剤を添加してさらに70回丸め通しを行って作製した。

複合材料を加硫し、引張り試験、引裂試験、体積抵抗率測定、破断面のSEM観察及び動的粘弾性測定によって特性を評価した。引張り試験、引裂試験はインストロン型の引張試験機(Tensilone RTC-500, A&D(株)製)を用い、JIS K 6251, JIS K 6252に従って行った。

体積抵抗率測定は、絶縁抵抗測定装置((株)川口電機製作所製)及び4探針式抵抗率測定装置(ロレスタAP, 三菱化学(株)製)を用いて、JIS K 6271, JIS K 7194に従って行った。SEM観察は、液体窒素中で破断した加硫複合材料の破断面に対して、JSM-840F(日本電子(株)製)を用い、加速電圧10kVにて行った。

動的粘弾性測定は、DMS-210(エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製)を用い、測定モード：引張り、測定周波数：10Hz, 歪振幅：10 $\mu$ mの条件で行った。

## 3 結果と考察

### 3-1 CNTのゴムへの分散性

図2に、光学顕微鏡にて観察した複合材料中における凝集塊の形成状態が、丸め通し(剪断負荷)の回数と共に変化する様子を示す。

NRにCNT1を複合化した場合、丸め通しの回数と共に凝集塊が減少し、200回丸め通しを行った後にはほとんど凝集塊が認められなくなるまで分散が進んでいる。一方、SBRにCNT1を複合化した場合は、200回の丸め通し後においても数10 $\mu$ m程度の大きな凝集塊が多数存在していた。光学顕微鏡観察では、1 $\mu$ m以下のサイズ

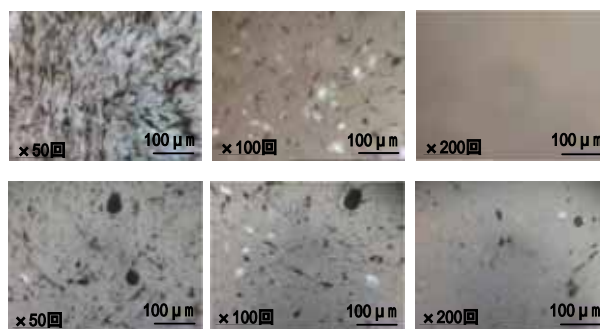


図2 凝集塊の形成状態のせん断負荷による変化  
(上段：CNT1/NR, 下段：CNT1/SBR)

での分散状態については確認できないが、大きな凝集塊が残っていることはCNTが分散していないことを示していると考えられるため、この光学顕微鏡観察の手法から、ゴムへのCNTの分散性評価が可能となった。

図3にCNT添加後に200回丸め通しを施した各種複合材料中における凝集塊の形成状態の光学顕微鏡観察結果を示す。ゴムの種類によって凝集塊の形成状態が大きく異なり、ゴムの種類によってCNTの分散が大きく影響されることが判った。また、アスペクト比が異なるCNT1とCNT2の比較では、繊維長が長くアスペクト比が大きいCNT2の分散性が悪く、CNTのアスペクト比がゴムへの分散性に大きく影響することも判った。これは、アスペクト比が大きいと絡み合ったCNTを容易に解きほぐすことができないためであると考えられる。今回検討した範囲では、ほとんどのゴムで、200回丸め通しを施した後も凝集塊が存在したが、NRやIR, CSMにアスペクト比の小さいCNT1を配合した場合は、ほぼ凝集塊が認められなくなるくらい均一にCNTは分散していた。

これらにより、ゴムとCNTの組み合わせによっては、機械的な剪断力の負荷のみによってCNTの絡み合いをほぐしてゴムマトリックス中に均一に分散させることが可能であることが判った。

CNTのゴムへの分散性に関しては、CNTとゴム分子との間の相互作用が大きく影響していると推定される。すなわち、CNTとゴム分子中の官能基、あるいは混練り時のゴム分子の切断によって生成するゴムラジカルやその派生形態の官能基との相互作用によって、CNTの絡み合いが解きほぐされゴムマトリックス中に分散して行くと考えられる。この相互作用が十分強く、絡み合いが比較的小さいときには、均一になるまで分散が進むと考えられる。素練り効果の高いNRやIR, 官能基を

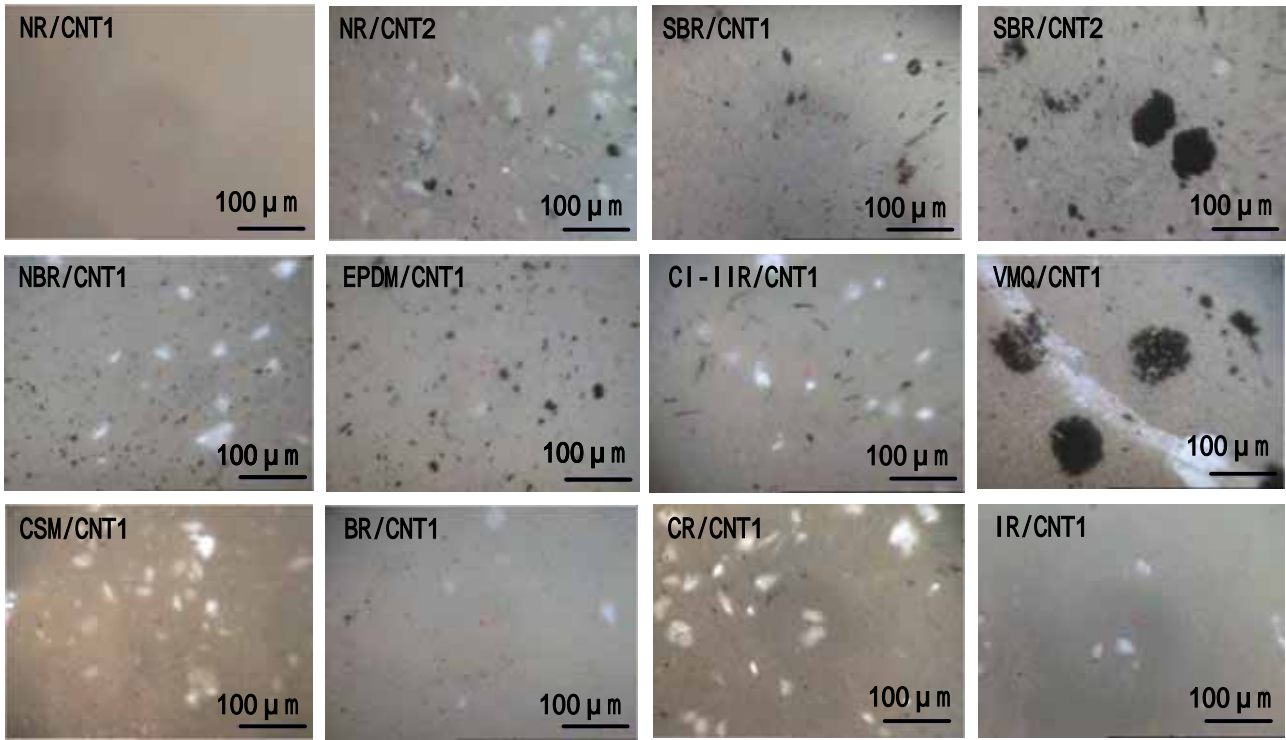


図3 複合材料中における凝集塊の形成状態

有するCSMとCNT1の組み合わせで良好な分散状態が得られたことは、これを支持する結果であると考えられる。

### 3-2 CNT配合ゴムの動的粘弾性

図4にCNT及びC.B. 配合量と動的粘弾性測定による  $\tan \delta$  ピークの低下との関係を示す。

CNT1を配合して加硫したNRの動的粘弾性の温度分散の測定結果は、CNTの配合量と共に  $\tan \delta$  のピークは低くなって行き、ゴム領域における貯蔵弾性率の値は高くなる傾向を示した。

CNT1を配合した場合の  $\tan \delta$  ピークの低下は大きく、CNTとマトリックスゴムとの間に相互作用が存在することを示唆していると考えられる。この結果も、CNTとゴム分子との間の相互作用がCNTの分散性に大きく影響していることを示す結果であると考えられる。

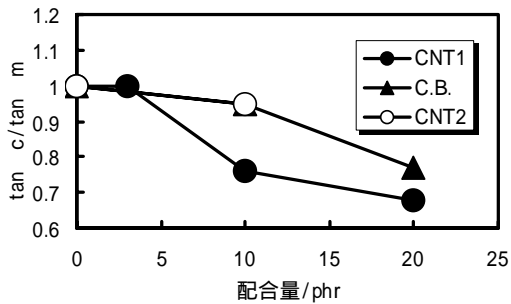


図4 フィラーの配合量と  $\tan \delta$  ピークの低下 ( $\tan \delta_c$ : 複合材料の  $\tan \delta$ ,  $\tan \delta_m$ : 純ゴムの  $\tan \delta$ )

### 3-3 CNT配合ゴムの機械的性質

図5, 6にCNTを配合したNRの引張り強さと引裂強さの配合量に対する変化を、C.B. 配合の場合の結果とともに示す。

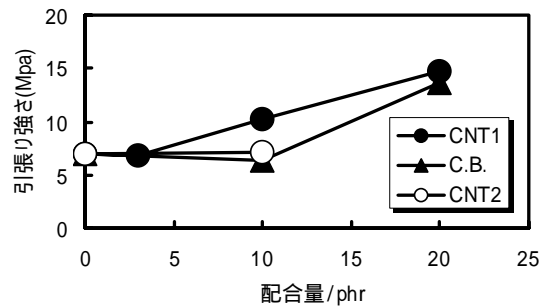


図5 フィラーの配合量と引張り強さ

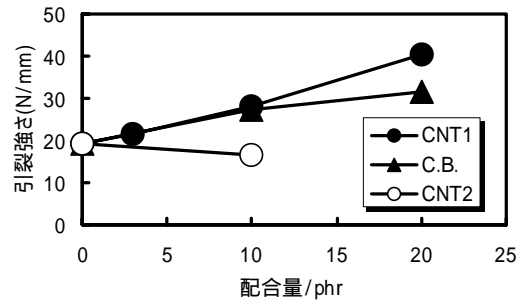


図6 フィラーの配合量と引裂強さ

分散性の悪いCNT2を配合した場合以外は、いずれの特性も配合量が増えるに従い上昇する傾向を示した。

同一の条件で作製した場合での比較ではあるが、分散性の良好なCNT1を配合した複合材料は、C.B.配合の場合と比較して良好な機械的性質を示すことが判った。

### 3-4 CNT配合ゴムの電気的性質

図7にCNTを配合したNRの体積抵抗率の配合量に対する変化を、C.B.配合の場合の結果とともに示す。

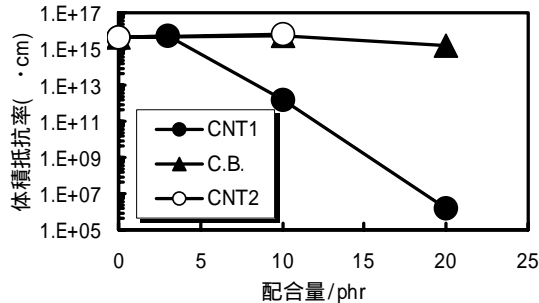


図7 フィラーの配合量と体積抵抗率

導電性の指標となる体積抵抗率は、分散性の良好なCNT1を10phr以上配合すると急激に低下し、CNTの複合化によりマトリックスゴムに導電性が付与されることが判った。一方、分散性の悪いCNT2を配合した場合は、C.B.配合と同等の体積抵抗率を示した。これにより、CNTを良好に分散させることによって、機械的性質を犠牲にすることなく導電性をゴムに付与可能であることが判った。

### 4 まとめ

CNTをゴムへ複合化した場合の諸特性を明らかにすることを目的として、CNTのゴムへの分散性、ゴムの機械的性質や電気的性質に及ぼすCNT配合の影響について調べた結果以下の結論を得た。

1. CNTのゴムへの分散性はIR分析用のダイヤモンドセルを使った光学顕微鏡観察によって評価可能である。
2. ゴムの種類、CNTのアスペクト比、剪断の負荷量によってCNTの分散状態は大きく影響される。
3. NR、IR、CSMとアスペクト比の小さいCNTの組み合わせでは、剪断力の負荷だけでCNTをゴムマトリックス中に均一に分散可能であった。
4. CNTのゴムへの分散は、CNTとゴム分子との相互作用が大きく影響していると考えられる。
5. CNTを均一分散させることで、複合材料は比較的良好な機械的性質を示した。
6. 10phr以上のCNTを均一分散させることで、複合材料の体積抵抗率は急激に低下した。

### 5 参考文献

- 1) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson: Nature 381, p. 678 (1996)
- 2) R. Saito, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press (1998)
- 3) P. J. F. Harris: "Carbon Nanotubes and Related Structures", Cambridge Univ. Press (1999)
- 4) M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff: Science 287, p. 637 (2000)
- 5) M. Takenaka: New Diamond 19, No. 2, p. 30 (2003)
- 6) J. Jang, J. Bae, S.-H. Yoon: J. Mater. Chem. 13, p. 676 (2003)
- 7) M. Sennett, E. Welsh, J. B. Wright, W. Z. Li, J. G. Wen, Z. F. Ren: Appl. Phys. A 76, p. 111 (2003)
- 8) M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, W. J. Blau, K. Hedicke: Appl. Phys. Lett. 81, p. 5123 (2002)
- 9) J. C. Kearns, R. L. Shambaugh: J. Appl. Polym. Sci. 86, p. 2079 (2002)

# パイプ状シリカの応用に関する研究

野見山加寿子<sup>\*1</sup>

## Template Synthesis of Mesoscopic Tube Silicates

Kazuko Nomiyama

メソポーラスシリカのテンプレート合成法的一端として、単純な一本鎖型界面活性剤であるアルキルアンモニウム塩と芳香族化合物との混合分散溶液中で形成される、ファイバ状の会合体を利用してシリカ合成を試みた。界面活性剤のアルキル鎖長やナフタレン系の芳香族化合物の構造を変化させて、数種類の組み合わせからファイバ状のシリカが得られ、透過型電子顕微鏡観察により中空のパイプ状シリカであることが分かった。テンプレートの組み合わせにより、パイプ状シリカの形態が制御され、CTABとDHNを用いた系では細孔径20nmのパイプ状、CTABとANAを用いた系では細孔径10nmのワームホール状シリカが得られた。

### 1 はじめに

1990年頃にMCM-41, FSM-16などの細孔径が2~50nmのメソポーラスシリカが合成されて以来、現在ではシリカだけでなく、様々な金属酸化物を用いたメソポーラス多孔体の細孔制御が可能になり、応用範囲の広がりには非常に興味深い。

メソポーラスシリカの合成方法は、界面活性剤のミセル構造を鋳型(テンプレート)とし、その周囲にゾル-ゲル法などでシリカ骨格を形成させて、テンプレートを抽出や焼成で取り除くというものが主流である。これまでに当研究室では、分子内にアゾベンゼン基あるいはジベンゾイルメタン基を導入した界面活性剤(図1の化合物1あるいは2)を合成し、それらが水中で形成する会合体をテンプレートとして、細孔径が40nmあるいは10nmのチューブ状のシリカやアルミノシリケート等金属酸化物の開発について報告している<sup>1)</sup>。

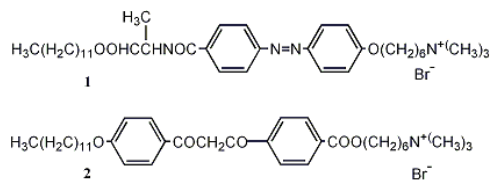


図1 界面活性剤(化合物1, 2)

このような界面活性剤を分子設計・合成してテンプレートとする方法は、得られるシリカの細孔径や形態を制御する上で、非常に優れた方法であるといえるが、界面活性剤を入手するまでの時間や製造コストがかかるという短所もある。そのため現在では、シリカ合成の後、テンプレートを回収して再利用したり、機能性

のテンプレートをのこしたまま保持して使用するという試みがなされている。

チューブ状シリカの製造コスト削減のために、以前より水中でアルキルアンモニウム塩とナフタレンジオール等の芳香族化合物から形成されるファイバ状の会合体をテンプレートとして用いることを検討してきている<sup>2),3)</sup>。この方法においては、図2のようにCTAB単独では球状ミセルしか形成しない低濃度領域でも、疎水性相互作用によりナフタレンジオール(DHN)が、ミセル中に取り込まれ、会合形態がロッド状に変化すると考えている。

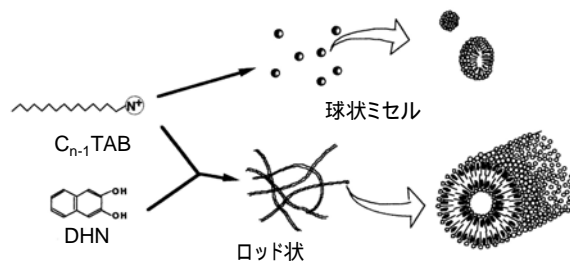


図2 CTAB/2,3-DHNの会合構造の模式図

テンプレートとなる会合体を構成する界面活性剤のアルキル鎖長、あるいは芳香族化合物の種類・添加量等を変化させることにより、合成されるパイプ状シリカの細孔径を制御することが可能になると期待される。そこで、本方法の確立を目指して以下の検討を行った。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 混合分散液の調製

界面活性剤として用いた一本鎖型アルキルアンモニ

\*1 化学繊維研究所

ウム塩(C<sub>n-1</sub>TAB)は、アルキル鎖長がC14・C16・C18のものである。これらを水中にて単独では球状ミセルを形成するとされる、臨界ミセル濃度10<sup>-2</sup>~10<sup>-4</sup>molL<sup>-1</sup>の範囲で用いた。また芳香族化合物はこれまでに用いたDHNと、同じく2位, 3位に親水性のカルボキシル基, アミノ基をもつ2,3-ジヒドロキシナフタレン(DHN)及び3-アミノ-2-ナフトエ酸(ANA)を用い、添加量及び置換基の変化が合成されるシリカの構造に及ぼす影響について検討した。

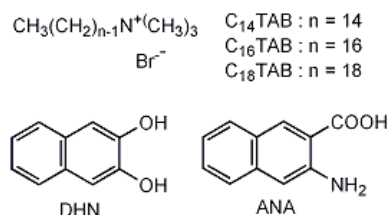


図3

芳香族化合物を界面活性剤と当モルになるよう秤量し、あらかじめ所望の濃度に調製した界面活性剤溶液を加えて、室温で1時間攪拌して芳香族化合物を溶解させ、30℃の恒温槽で静置した。

### 2-2 シリカ溶液の調製

純水50mlに水酸化ナトリウム(0.72g, 18mmol)を加えた溶液に、wakogelQ63(0.6g, 10mmol)を加え、30℃で一晩攪拌して溶解させた。この溶液を純水で10倍に希釈した後、3N臭化水素酸水溶液でpHを7~7.5に調整して、会合体溶液との複合化に用いた。

### 2-3 新規テンプレートを用いたシリカ合成

図4の合成スキームに示すように、数時間から数日間熟成した会合体溶液を攪拌しながら、シリカ溶液を添加し浮遊、沈降する複合体について、デカンテーションで1~3回、遠心分離で3~5回洗浄した後、水分を残したまま凍結乾燥機で2日間乾燥した。得られた複合体粉

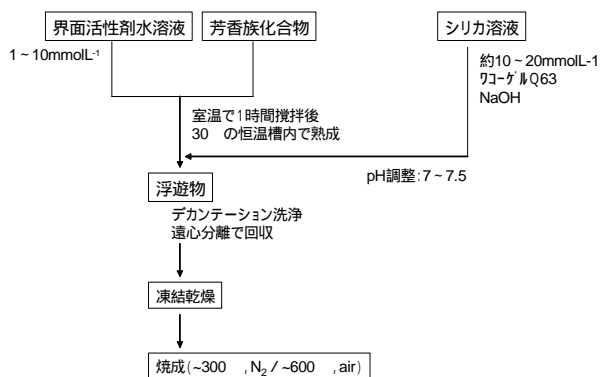


図4 シリカのテンプレート合成スキーム

末を300℃まで窒素気流下、その後600℃まで空気気流下焼成しシリカを得た。

界面活性剤のアルキル鎖長と芳香族化合物との組合せ、濃度・mol比を変化させて、上記の方法でチューブ状シリカの合成を行った。条件について表1に示す。

表1 シリカ合成条件

界面活性剤	芳香族化合物	会合体濃度 / 量 molL <sup>-1</sup> / mL	シリカ濃度 / 量 molL <sup>-1</sup> / mL	モル比 シリカ / 会合体
C <sub>14</sub> TAB	DHN	5 / 10	170 / 15	50
	ANA			
C <sub>16</sub> TAB	DHN	2 / 50	10 / 500	42
	ANA			
C <sub>18</sub> TAB	DHN	5 / 10	80 / 15	25
	ANA			

## 3 結果と考察

### 3-1 パイプ状シリカの構造確認

実験により得られたシリカ構造体について、電子顕微鏡観察(JEOL JSM-840F)を行った。まず、界面活性剤としてC<sub>14</sub>TABあるいはC<sub>18</sub>TABと、DHNあるいはANAをテンプレートとして得られたシリカのSEM写真を図5および図6に示す。

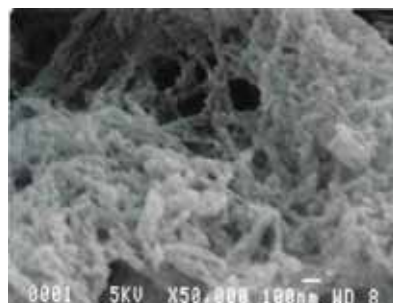


図5 C<sub>14</sub>TAB / DHN系シリカ

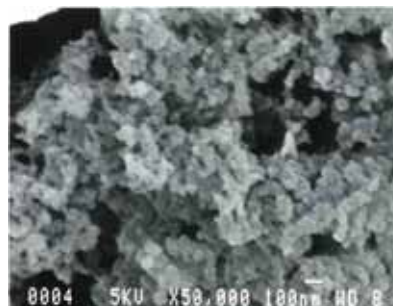


図6 C<sub>18</sub>TAB / ANA系シリカ

図5及び図6から、アルキル鎖長の異なるC<sub>14</sub>TAB及びC<sub>18</sub>TABを用いた場合にも、DHNあるいはANAの様な添加剤を加えることにより、低濃度領域でファイバ状構造



をしたシリカが合成できることが明らかになった。但し、シリカ溶液濃度が80~170Mと高いためシリカのみ凝集構造も多くみられた。そこで、シリカ溶液濃度を10分の1程度にして、同様の方法で、 $C_{16}$ TABとDHNからなる会合体をテンプレートとしたシリカ合成を行った。得られたシリカのSEM写真を図7に示す。

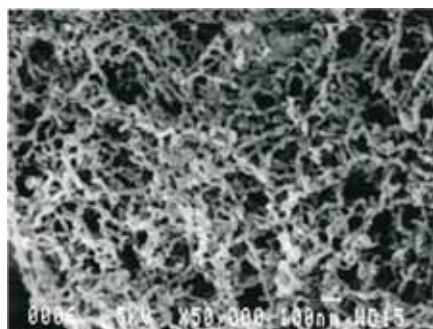


図7  $C_{16}$ TAB / DHN系シリカ

会合体濃度が1~2mMの溶液50mLを10mMのシリカ溶液500mLと反応させて得られるシリカ構造体は、図6のように、ファイバ状の形態をとっていることが分かった。SEM観察ではシリカ構造体内部に細孔が開いているかどうか分からないため、透過型電子顕微鏡(HITACHI H-7100)による観察も行った(図8)。

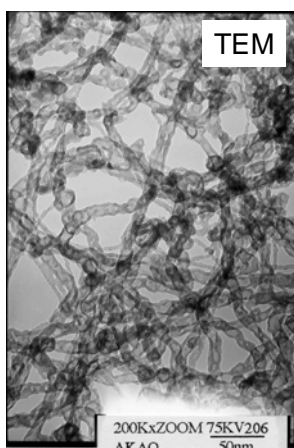


図8  $C_{16}$ TAB / DHN系シリカのTEM写真

図8より、 $C_{16}$ TAB / DHNからなる会合体をテンプレートとして得られたファイバ状のシリカは、その内部が中空になっており、内径が約10nm程度であることが分かった。

次に同じ濃度条件で、 $C_{16}$ TABとANAを用いた系で同様の検討を行った。SEMを図9にTEM写真を図10に示す。

電子顕微鏡観察(図9及び図10)により、 $C_{16}$ TABとANA

を用いた会合体をテンプレートとして合成されたシリカは、ワームホール(虫食い穴)形状をしており、その細孔径は約20nm程度であることが分かった。

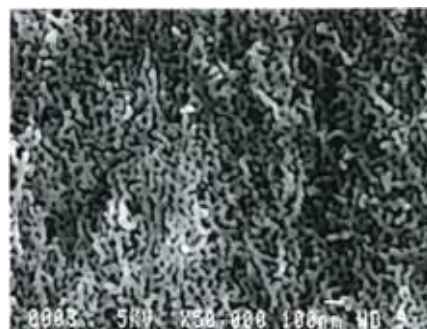


図9  $C_{16}$ TAB/ANA系シリカ

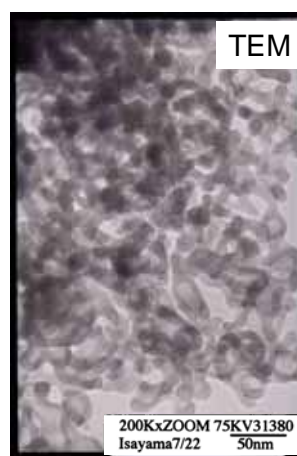


図10  $C_{16}$ TAB/ANA系シリカのTEM写真

以上の結果より、界面活性剤水溶液に混合分散する添加剤の種類を変えることにより、得られるシリカの構造及び細孔径が変化することが明らかになった。

したがって、今後もさらに界面活性剤及び芳香族化合物の種類を変えて、形成される会合体の形状、及びこれをテンプレートとして合成されるシリカ構造について検討の必要がある。また、 $C_{n-1}$ TABと芳香族化合物との混合分散液中の会合体の形状は、温度や濃度に影響されるだけでなく、熟成時間あるいはシリカ溶液と複合化する際の攪拌条件により変化する傾向が見られたため、それらの観点からもシリカの構造・細孔径制御について検討していかなければならない。

#### 4 まとめ

本研究では、新規パイプ状シリカを合成するために、界面活性剤と芳香族化合物からなる会合体をテンプレートとして利用した。界面活性剤( $C_{n-1}$ TAB)のアルキル

鎖長や、添加剤としての芳香族化合物DHN及びANAを変えても、パイプ状シリカが合成できることが明らかになった。今回C<sub>16</sub>TABとDHNを用いた場合では、細孔径が10nmのファイバ状シリカが得られた。また、C<sub>16</sub>TABとANAを用いた場合には、ワームホール状シリカが得られ、細孔径は20nmであった。このことから、テンプレートとしての会合体を形成する化学種の組合せにより、パイプ状シリカの形態や細孔径が制御できることが明らかになった。

ここで用いたような、市販で安価な化学種から構成されるテンプレートを用いたシリカ合成が可能になれば、分子設計や合成が必要な両親媒性化合物を用いる場合と比較して、原料コストが約千分の1から1万分の1になり、パイプ状シリカが安価に提供できるようになると考えられる。

## 5 参考文献

- 1) 諫山宗敏, 野見山加寿子, 国武豊喜: 特開平11-60212
- 2) 諫山宗敏, 野見山加寿子, 君塚信夫: 特開2003-206245
- 3) M. Isayama, K. Nomiyama, T. Yamaguchi, N. Kimizuka  
: Chem. Lett, Vol. 34, p. 462 (2005)

# Cryトキシンレセプターの探索とガン診断・治療への応用(その1)

## *Bacillus thuringiensis* A1470株インクルージョンからのCry45Aaトキシンの精製

奥村史朗<sup>\*1</sup> 片山秀樹<sup>\*1</sup> 山下聡子<sup>\*1</sup> 石川智之<sup>\*1</sup> 水城英一<sup>\*1</sup> 井上國世<sup>\*2</sup>

### The receptor for Cry toxins and its application for cancer screening and therapy

#### Purification of Cry45Aa toxin from inclusion body of *Bacillus thuringiensis* A1470 strain

Shiro Okumura, Hideki Katayama, Satoko Yamashita, Tomoyuki Ishikawa, Eiichi Mizuki, Kuniyo Inouye

*Bacillus thuringiensis* A1470株が孢子形成時に産生するパラスポールインクルージョンは、アルカリ溶液で可溶化後、プロテアーゼ処理により活性化するとヒト白血病細胞由来の培養細胞であるMOLT-4細胞に対して細胞障害活性を示すが、溶血活性は示さない<sup>1)</sup>ことから、ガン細胞特異的なトキシンとして期待されている。このMOLT-4細胞に対する活性の本体は分子量約28kDaのタンパク質であることが示唆されている<sup>2)</sup>。我々は*B. thuringiensis* A1470株インクルージョンを活性化し、その後陰イオン交換クロマトグラフィとゲル濾過クロマトグラフィにより分子量が約27kDaの新規トキシンであるCry45Aaを得た。

#### 1 はじめに

*B. thuringiensis* (BT)は、孢子形成時にパラスポールインクルージョン(PI)と呼ばれる封入体のタンパク質を産生し、このPIが特定の昆虫に対して殺虫活性を示すことでよく知られている。BTはホ乳類、鳥類、爬虫類などには病原性を示さず、このためPIから得られた殺虫活性を持つタンパク質はしばしば遺伝子組み換え作物に応用されている。

BTのA1470株(図1)が産生するPIは、アルカリ溶液で可溶化後、プロテアーゼ処理により活性化するとヒト白血病細胞由来であるMOLT-4細胞に対して細胞障害活性を示す<sup>1)</sup>が、溶血活性は示さない<sup>1)</sup>ことから、ガン細胞特異的なトキシンとして期待されている。A1470株のPIには主に5つのタンパク質が含まれ、その分子量はSDS-PAGEによると160, 60, 34, 32, 16 kDaである。これらのタンパク質をプロテアーゼKで活性化した際に生じる分子量約28kDaのタンパク質がMOLT-4細胞に対する活性の本体と推定されている<sup>2)</sup>が、まだ同定には至っていなかった。

#### 2 研究, 実験方法

##### 2-1 BT A1470株の培養とPIの精製

研究に用いたBT A1470株は東京都日野市の土壌から分離したもので、この株を1% meat extract, 1% polypeptone, 0.2% NaCl, 1.5% agarを蒸留水で溶

解しpH7.6に調整した寒天培地上で28℃で培養して、PIを含む孢子形成後の培養産物を回収した。この回収物を1Mの塩化ナトリウム水溶液で3回洗浄後にGoodmanらの2相分離法<sup>3)</sup>によりPIを精製した。

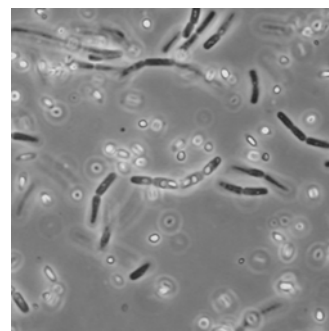


図1 孢子形成中の*B. thuringiensis* A1470株

##### 2-2 PIからの新規トキシンの精製

###### 2-2-1 PIの可溶化と活性化

BT A1470株から得たPIに10mMジチオスレイトール及び1mM EDTAを含む50mM炭酸ナトリウム緩衝液(pH10.5)を加えて、37℃で1時間可溶化した。この可溶化液を遠心分離して上清を回収し、最終濃度が30 µg/mlとなるようにプロテナーゼKを加えて37℃で90分インキュベートし活性化した。終濃度が1mMになるようにPMSFを加えて、活性化を停止し、フィルターでの濾過によって不溶物を除いて、活性化タンパク質溶液を得た。

###### 2-2-2 カラムクロマトグラフィによる精製

こうして得た活性化溶液を1mM EDTAを含む50mM Tris-HCl緩衝液(pH 9.0)で平衡化した陰イオン交換力

\*1 生物食品研究所

\*2 京都大学大学院農学研究科

ラム (1ml Resource Q カラム [内径6.4 mm×長さ30 mm] アマシャム製)に4 で1.0 ml/minの流速で通して活性化溶液中のタンパク質をカラムに吸着した後、0 ~ 1 MのNaClグラジエントにより溶出させた。溶出液は1mlずつのフラクションとして回収した。

各フラクションのMOLT-4細胞に対する細胞傷害活性を測定し、活性の強いフラクションについては遠心式の限外濾過により濃縮して、1mM EDTAを含む50mM Tris-HCl緩衝液 (pH 9.0)で平衡化したゲル濾過カラム (Superdex 75 HR 10/30 カラム [内径10 mm×長さ300 mm] アマシャム製)によりさらに分離を行った。

### 2-3 タンパク質の分析方法

#### 2-3-1 MOLT-4細胞に対する傷害活性の測定

MOLT-4細胞をRPMI1640に10%FBSを加えた培地を用いて37 で5%二酸化炭素存在下で培養し、 $2.2 \times 10^5$  細胞/mlの濃度で96ウェルマルチウェルプレートに90  $\mu$ lずつ分注した。この96ウェルマルチウェルプレート中で細胞をさらに24時間培養し、次いで試験に用いた。細胞傷害活性については各ウェル中のMOLT-4細胞に、サンプルを加え20時間後に障害を受けた細胞数を顕微鏡により観察して計測し、5%以下のものを“-”，30%以下を“+”，60%以下を“++”，それ以上を“+++”とした。半数影響濃度 ( $EC_{50}$ ) は各ウェル中に2倍ずつ段階希釈でタンパク質を投入し20時間後の細胞生存率を市販のMTT試薬 (CellTiter96 Aqueous One Solution Reagent [プロメガ製])を用いてMTT法により測定し、「タンパク質濃度 - 細胞生存率曲線」からプロビット法により算出した。

#### 2-2-2 その他の測定

タンパク質濃度はウシ血清アルブミンを標準としてBradford法<sup>4)</sup>でおこなった。SDS-PAGEはLaemmliの方法<sup>5)</sup>により4%の濃縮ゲルと15%の分離ゲルを用いて行った。

## 3 結果と考察

### 3-1 陰イオン交換クロマトグラフィによる活性化タンパク質の分離

図2にResource Q カラムによる陰イオン交換クロマトグラフィの結果と各フラクションのMOLT-4細胞に対する細胞傷害活性を示した。

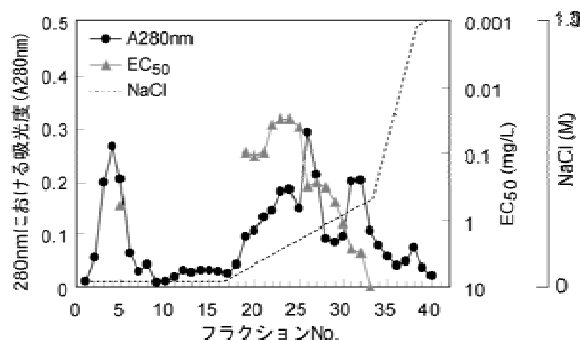


図2 陰イオン交換クロマトグラフィの結果

グラフよりMOLT-4細胞に対する細胞傷害活性は大きなピークと小さなピークが重なっていると判断できた。そこで2つのピークを含む24~27の4つのフラクションについてSDS-PAGEによる分析を行った(図3)ところ、分子量26~28kDaに範囲に3種類のバンドが見られた。図に示したように上からa, b, cとすると、図3からフラクション24にはaがほぼ単独に含まれ、フラクション25にはaとcが、フラクション26, 27にはbとcが含まれていることがわかった。

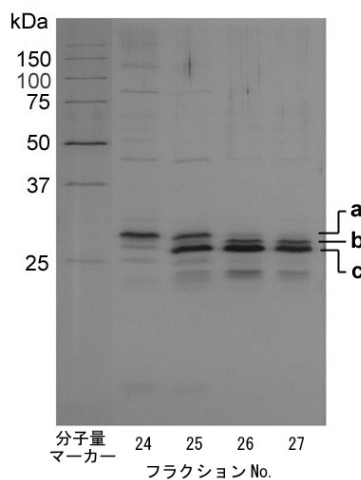


図3 フラクション24~27のSDS-PAGE像

フラクション24が最も高いMOLT-4に対する細胞傷害活性を示している(図2)ことから、aは細胞傷害活性を持っていることが推定された。さらにbとcの細胞傷害活性を確認するために、フラクション26をゲル濾過クロマトグラフィにかけた。

### 3-2 ゲル濾過クロマトグラフィによる新規トキシンの精製

図4にゲル濾過クロマトグラフィの結果を、図5にそのフラクション8~12までのSDS-PAGEの結果を示した。両方の結果をあわせ見ると、ゲル濾過クロマトグラフィによりフラクション26に含まれていたcが先に溶出

し、後からbが溶出した。

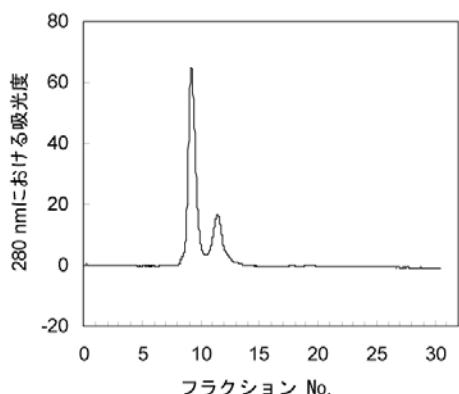


図4 フラクシオン26(図3)をゲル濾過クロマトグラフィにかけた結果

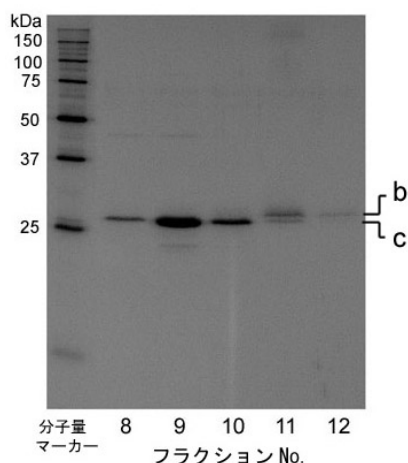


図5 ゲル濾過クロマトグラフィのフラクシオン8~12のSDS-PAGE像

ごく薄いバンドまで含めると、cはフラクシオン8~11に、bはフラクシオン10~12に含まれていた。

表1にフラクシオン8~12のMOLT-4細胞に対する細胞傷害活性を示した。

表1 各フラクシオンのMOLT-4に対する細胞傷害活性

フラクシオンNo.	8	9	10	11	12
細胞傷害活性	-	-	+	+++	+

この表からMOLT-4細胞に対する細胞傷害活性はbのバンドの濃さに応じていることが判明した。また、cのバンドが最も濃いフラクシオン9に全く細胞傷害活性が認められないことから、cにはMOLT-4細胞に対する傷害活性がないと考えられる。

次に、bのみで構成されているフラクシオン12を濃

縮し、アミノ酸シーケンサーによりそのN末のアミノ酸配列を分析した。またV8プロテアーゼによりbを分解し、その分解断片のN末のアミノ酸配列を分析した。こうして得られた情報よりbの遺伝子をクローニングした。bの遺伝子情報をタンパク質のデータベースにかけて検索したところ、bは全く新規のタンパク質であることが判明したため、本タンパク質をGenBankデータベースに登録を申請し登録番号を得ている (accession no. AB180980)。また、*Bacillus thuringiensis*タンパク質命名委員会 ([http://www.biols.susx.ac.uk/home/Neil\\_Crickmore/BT/](http://www.biols.susx.ac.uk/home/Neil_Crickmore/BT/)) に登録を申請し、本タンパク質はCry45Aaと命名された。

我々はホ乳類の培養細胞に細胞傷害活性を示す微生物由来のタンパク質をparasporinと命名している<sup>6)</sup>。現在のところ本新規トキシンを含めて4つのparasporinが発見されて<sup>7)</sup>おり、本新規トキシンはparasporin-4と命名された。

#### 4 まとめ

BT A1470株からMOLT-4細胞に対して細胞傷害活性を示す全く新規のタンパク質であるCry45Aaを得た。今後Cry45Aaの諸性質を明らかにするとともに、その細胞傷害活性の作用機構を解明し、ガン診断・治療に応用すべく研究を行っていく必要がある。

#### 5 参考文献

- 1) D.-W. Lee, T. Akao, S. Yamashita, H. Katayama, M. Maeda, H. Saitoh, E. Mizuki, M. Ohba: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 272, No. 1, p. 218-223 (2000)
- 2) D.-W. Lee, H. Katayama, T. Akao, M. Maeda, R. Tanaka, S. Yamashita, H. Saitoh, E. Mizuki, M. Ohba: *Biochim. Biophys. Acta.*, Vol. 1547, No. 1, p. 57-63 (2001)
- 3) N. S. Goodman, R. J. Gottfried, M. H. Rogoff: *J. Bacteriol.*, Vol. 94, No. 2, p. 485 (1967)
- 4) M. M. Bradford: *Anal. Biochem.*, Vol. 72, p. 248-254 (1976)
- 5) U. K. Laemmli: *Nature*, Vol. 227, No. 5259, p. 680-685 (1970)
- 6) E. Mizuki, Y. S. Park, H. Saitoh, S. Yamashita, T. Akao, K. Higuchi, M. Ohba: *Clin. Diagn. Lab.*

Immunol., Vol.7, No.4, p.625-634(2000)

7)H.Katayama , H.Yokota , T.Akao, O.Nakamura ,  
M.Ohba , E.Mekada , E.Mizuki : J.Biochem.(Tokyo) ,  
Vol.137 , No.1 , p.17-25(2005)

# BT菌を活用した抗菌性土壌改良材の開発

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 antibacterial soil improvement material utilized *Bacillus thuringiensis* strains

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

地球環境汚染，環境ホルモン問題，人畜に対する毒性，及び自然生態系の破壊などが指摘され，化学農薬の規制が進んでいる。特に，土壌消毒剤として長年使用されてきた臭化メチルがオゾン層破壊の原因物質であることが明らかになり，全面的に使用禁止になった。

そこで，その代替となりうる抗菌性土壌改良材を開発するために，農作物病害菌に有効な *Bacillus thuringiensis* (以下BTと記す)の選抜試験を実施した。その結果，3種類の農作物における病害菌について，抗菌活性を持つBT菌が得られた。

### 1 はじめに

地球環境汚染，環境ホルモン問題，人畜に対する毒性，及び自然生態系の破壊などが指摘され，化学農薬の規制が進んでいる。1997年に開催されたモントリオール議定書第9回締約国会合で化学農薬の規制強化が検討された。土壌消毒などに使用されている臭化メチルがオゾン層破壊物質であることがわかり，1999年以降段階的に削減して，2005年に全廃することが定められた。また，環境省及び経済産業省は，臭化メチルの大気中への放出を抑制するための排出抑制・使用合理化指針<sup>1)</sup>を策定している。

本研究で対象とする病原菌は，いずれも土壌経由で感染するものである。トマト萎凋病菌 (*Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici*)，ハウレンソウ萎凋病 (*Fusarium oxysporum* f.sp. *spinaciae*)は土壌中で厚膜胞子として存在し，条件がよくなると，植物体の根などから感染する。その後，導管が閉塞し，根腐れ，萎凋がみられるようになり枯死に至る。ダイズ白絹病菌 (*Athelia rolfsii*)は，土壌伝染性の担子菌である。日本では，62科216種の作物の病原菌<sup>2)</sup>となっている。本菌は，7～8月の高温多湿時，及びやや乾燥しやすい砂質土壌の畑地で発生が多い。

このように，上記3農産物の安定的生産には土壌消毒が重要であるため，臭化メチルの代替剤・代替技術が必要とされている。

BT菌は，1960年代よりBT製剤として農薬登録され，

欧米で害虫防除剤として使用されてきた。また，これまでの多くの研究<sup>3),4)</sup>からBT製剤の安全性は広く認められている。また，抗菌活性についても他の農作物病害菌に対して確認<sup>5)</sup>した。

そこで，上記3病害菌に対して抗菌活性を有するBT菌の選抜試験を実施したので報告する。

### 2 研究，実験方法

#### 2-1 対象病害菌

対象病害菌は，問題となっている作物病害で，土壌病害菌であるものを，順次選択した。

本研究では，トマト萎凋病，ハウレンソウ萎凋病，ダイズ白絹病の3病害菌(表1参照)について試験を行った。表1にリストアップした病害菌は関係機関(大学，公設研究機関等)から入手し，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
トマト萎凋病	土壌	<i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>lycopersici</i>
ハウレンソウ萎凋病	土壌	<i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>spinaciae</i> NBRC 30467
ダイズ白絹病	土壌	<i>Athelia rolfsii</i> NBRC 31215

#### 2-1-1 短菌糸溶液の調製

それぞれの保存スラントから1白金耳採取し，これを200 mlの攪拌三角フラスコに入れたPotato Dextrose Broth(DIFCO社製)100 mlに植菌し，振とう培養して増殖した後，ガーゼろ過して30 mlの短菌糸溶液を採取した。

\*1 生物食品研究所

\*2 中村産業(株)

トマト萎凋病は24 ,150rpmで7日間培養した。ホウレンソウ萎凋病は25 ,150rpmで7日間培養した。ダイズ白絹病は25 ,150rpmで7日間培養した。

それぞれの菌数が所定の濃度(短菌系数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。

## 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。培養液の調整及び抗菌試験用BT溶液の調整は前報<sup>5)</sup>と同様の方法を用いた。

## 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(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%)とPDA培地(Potato Dextrose Broth 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。

トマト萎凋病は、BP28培地をpH6.0で調製し、24・4日間静置培養した。ホウレンソウ萎凋病は、BP培地をpH 7.0で調製し、25 で3日間静置培養した。ダイズ白絹病はBP19培地(1:9で混合したもの)をpH6.5で調製し、25・3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、20~25 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、その抗菌性を4段階;強い方より3,2,1,0で判定した。判定基準を下記表2に示す。

表2 判定基準

判定	病害菌(糸状菌)の増殖状態
3	増殖が見られない。
2	増殖しているが、かなり抑制されている。
1	増殖しているが、ブランクよりも抑制されている。
0	ブランクと同様に増殖している。

ブランク:病害菌のみを接種したもの。

## 3 結果

今回試験したトマト萎凋病、ホウレンソウ萎凋病、ダイズ白絹病の3つの菌について、その試験結果を順次記述する。

### 3-1 トマト萎凋病

ユニット試験及び単菌株試験の結果を表3に示す。ユニット試験で抗菌活性が“3”と判定されたユニットはなかった。“2”と判定された49 ユニットに含まれている単菌株245菌株について単菌株試験を行なった。試験方法はユニット試験と同じ方法で実施した。試験を行なった結果、抗菌活性が“3”の2菌株、“2<sup>+</sup>”の23菌株、計25菌株を有効菌株とした。

表3 トマト萎凋病(*Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici*)に対するBTの抗菌活性

判定	ユニット試験 (有効ユニット数)	単菌株試験 (有効菌株数)
3	0	2
2 <sup>+</sup>	7	23
2	27	35
1 <sup>+</sup>	15	49
1	38	38
0	501	98

判定の数字が大きいほど抗菌活性が強いことを示す。数字の右肩の+は、付いていない数字より、大きいことを示す。

### 3-2 ホウレンソウ萎凋病

表4において、“2”、“1”及び“1<sup>+</sup>”と判定された計57ユニットを選抜し、それらに含まれる単菌株(280菌株)をトマト萎凋病と同様な方法で2次選抜試験を行った。その結果、表4に示す様に“3”と判定される菌株は存在しなかった。そこで、2次選抜試験で“2<sup>+</sup>”及



び”2”と判定された47菌株を有効菌株とした。

表4 BTによる*Fusarium oxysporum* f.sp. *spinaciae* NBRC 30467への抗菌活性

判定	ユニット試験 (有効ユニット数)	単株試験 (有効菌株数)
3	0	0
2 <sup>+</sup>	0	11
2	6	36
1 <sup>+</sup>	9	30
1	42	40
0	531	163

判定の数字が大きいほど抗菌活性が強いことを示す。数字の右肩の+は、付いていない数字より、大きいことを示す。

### 3-3 ダイズ白絹病

ユニット試験及び単菌株試験の結果を表5に示す。本菌ではユニット試験で“3”と判定されたユニットは存在しなかった。抗菌性“2”及び“1”と判定された合計11 ユニットを選抜し、それらに含まれる単菌株(51菌株)について単菌株試験を行った。その結果、抗菌性“2”と判定された8菌株及び、抗菌性“1”と判定された17菌株、合計25菌株を有効菌とした。

表5 BTによる*Athelia rolfsii* NBRC 31215への抗菌活性

判定	ユニット試験 (有効ユニット数)	単株試験 (有効菌株数)
3	0	0
2	5	8
1	6	17
0	577	26

判定の数字が大きいほど抗菌活性が強いことを示す。

## 4 考察

3つの農作物病害菌に抗菌活性を有するBT菌の選抜試験を行い、各病害菌に対して有効なBT菌の存在を確認した。トマト萎凋病菌(*Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici*)の有効BT菌数は25株、とホウレンソウ萎凋病(*Fusarium oxysporum* f.sp. *spinaciae*)の有効菌数は47株であった。この2つの病原菌は、同じ*Fusarium oxysporum*種であるが、この2病原菌に共通して有効なBT菌は6菌株のみであった。共通で有効なBT菌株とそれぞれにのみ有効なBT菌株では、作用機構が異なることが考えられる。

## 5 まとめ

主要な作物病害菌のうち、トマト萎凋病、ホウレンソウ萎凋病、ダイズ白絹病の3病原菌に対して、抗菌活

性を持つBT菌の選抜試験をおこなった。

その結果、3つの病害菌に抗菌活性を持つBT菌がそれぞれ複数菌株得られた。

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(ポット)試験を実施する予定である。

## 6 参考文献

- 1) 「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律第三条第一項第一号から第三号に掲げる事項」環境庁・通商産業省告示(1998)
- 2) 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)
- 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,p.1-7(1994)
- 5) 一松時生他：福岡県工業技術センター研究報告, No.14,p.35-38(2004)

# 福岡県有用微生物遺伝子資源ライブラリーの構築(1)

百武稔郎<sup>\*1</sup> 一松時生<sup>\*1</sup> 樋口和彦<sup>\*1</sup> 水城英一<sup>\*1</sup>

## Development of Fukuoka prefecture effective microorganism gene resource library (1)

Toshio Hyakutake, Tokio Ichimatsu, Kazuhiko Higuchi, Eiichi Mizuki

新規有用微生物(パチルス)を有用遺伝子資源として収集し、世界一の規模の微生物有用遺伝子資源ライブラリーを構築することにより、機能性食品や新薬開発等の環境を整備し、新たな産業と雇用の創出に貢献する。最終的には、福岡県を「世界の新規微生物ゲノム解析拠点」とすることを旨とする。本年度は、遺伝子資源ライブラリーについて技術調査とシステム設計を行い、プロトタイプを構築した。

### 1 はじめに

バイオテクノロジーは社会構造変化に対応する新たな地域雇用の創出のためのキーテクノロジーと位置づけられており、バイオ関連の研究開発と産業振興を促進するため、本県では、現在、久留米市を中心とする県南地域にバイオ関連産業の集積拠点化が進められている。工業技術センター生物食品研究所は、本県におけるバイオ産業拠点化推進事業の中核的研究機関として、地域産業への先導的な技術貢献が期待されている。

一方、ヒトの全ゲノム解読終了に象徴されるように、ゲノム解読の高速化とともに、ゲノム解析は、配列解読の時代から、いよいよ遺伝子及び遺伝子産物の機能解析、有効利用に重点を置いた“ポストゲノムの時代”に突入したと言われる。ポストゲノム時代にあっては、産業化に結びつけるための遺伝子資源をどれだけ豊富に確保しているかが生き残りのカギとなると言われている。政府も平成14年度より国家戦略として遺伝子資源確保に乗り出しており、文部科学省、経済産業省で関連プロジェクトが開始されている。しかしながら、我が国の取り組みはようやく緒に就いたばかりであり、国際的にも大きく後れをとっている。今後、膨大な遺伝子資源を如何に効率よく確保するかが重要な課題である。

このような状況の下、国内最大の *Bacillus thuringiensis* ライブラリーを持つ本県が有用微生物遺伝子資源確保の一大拠点となることは、本県産業、ひいては我が国産業が国際競争を勝ち抜くためにもきわめて重要である。

そこで、生物食品研究所では、重要課題として、「福岡県有用微生物遺伝子資源ライブラリー構築」を

実施している。

新規有用微生物(*Bacillus thuringiensis*)を有用遺伝子資源として収集し、ゲノム情報に基づいた微生物有用遺伝子資源ライブラリーを構築することにより、機能性食品や新薬開発等の環境を整備し、新たな産業と雇用の創出に貢献する。最終的には、福岡県を「世界の新規微生物ゲノム解析拠点」とすることを旨とする。具体的には、新規微生物やその有用遺伝子資源の収集、電子データ化および機能解析技術を開発しつつ、段階的にゲノム情報に基づいた生物ライブラリーを整備する。また、収集した有用微生物やその遺伝子に関しては、本県中小企業を対象とした供給体制を構築する。上記ライブラリー構築においては、新規菌株収集法の確立、新規菌株の保存、系統分類、有用機能解析、有用遺伝子資源の機能解析、有用遺伝子資源情報表示・提供機能の体系化を目指す。

本年度実施した内容は、遺伝子資源ライブラリーについて技術調査を行い、大量の新規有用微生物を分類、保存、検索、情報表示・提供し、その有用遺伝子についても機能解析することが可能なライブラリーのモデル構築を行った。

### 2 研究、実験方法

#### 2-1 遺伝子資源データベースに関する技術調査

特許検索を行った結果、「微生物 データベース」で74件該当した。そのうち、関係するもの22件について検討した。その結果、「微生物学的データベースを保存し解析するコンピュータシステム」が本研究結果で得られるものに類似のものであった。規模がかなり異なるが、この特許を参考にしながら、研究を進めていきたい。他の22件の特許は、データベース作成法・

\*1 生物食品研究所

遺伝的マーカー同定用データベース(シーケノム2件),微生物識別方法・識別用データベース(三洋電機7件,白寿生科学研究所),遺伝子塩基配列データベースによる微生物同定(三菱重工業,アフィメトリックス),混合培養系での微生物のスクリーニング(山之内製薬),微生物検査ユニット(鹿島建設),生物相診断システム(大成建設,日立製作所,明電舎),生菌数測定装置(日立電子エンジニアリング),質量分析計による微生物同定法(ザ ジョンズ ホプキンス ユニバーシティ,ザマンチェスター メトロポリタン ユニバーシティ),大腸菌増殖用遺伝子(エリトラ ファーマーティカルズ),抗菌剤に対する感受性試験データベース(ピオメリウー)であった。これらの多くは,本研究の出口,商品化を考える際に,応用可能なものや,データベースの項目を考慮するうえで,非常に参考になる特許である。

次に,論文調査を行った。「微生物分類・同定情報解析システムの開発とデータベース構築に関する研究」<sup>1)</sup>,「蛍光染色法による土壌微生物の検出法」<sup>2)</sup>,「生物系研究資材データベース構築に関する研究」<sup>3)</sup>等が,微生物のデータベース構築に関係する文献であった。材料(微生物の種類)は異なるが,参考になる文献であった。

## 2-2 ライブラリーの構築

前章の技術調査を基に,当所が保有する遺伝子資源のライブラリーのプロトタイプ設計を行った。本システムは,生物情報データベース:InforBIO(Information-base for Biology)を基に構築した。InforBIOシステムとは,Bacteria,酵母などの菌株特性データ対象に,データベースの検索や未同定データの分類,同定の支援を行うことを目的として開発されたシステムである。

本システムは,以下の5つの機能からなっている。  
データ入力機能 検索・編集機能 データ解析機能  
オプション機能 ヘルプ機能。これら機能の データ入力機能は,データベースをシステムに読み込む。  
検索・編集機能は,読み込まれたデータに対しCategory:データのカテゴリー,Item:データのアイテム(項目)データの属性(種類),Entry:各株の性状をそれぞれ選択し管理。編集できる。 データ解析では,キーワード解析,ソート,任意選択などで選択された解析対象を3つの解析方法で解析を行う。数値解析(Dendrogram,数量化 類),系統解析(Clustal W),同

定解析(Binarytree, Probabilistic)。 オプション機能は,各活性プログラムに対するパラメータを設定する。 ヘルプ機能は,システム使用マニュアルを表示する。

## 3 結果と考察

前章のシステム機能に基づいて遺伝子資源ライブラリープロトタイプ構築を行った。データのカテゴリー,アイテム,エントリーの決定は,当所が保有している遺伝子資源データの現状分析を行い,また技術調査したデータベース,DDBJ等を基に決定した。

検索・編集は,カテゴリー,アイテム,エントリー別に3つのキーワードでANDとOR検索ができる。データを編集する場合は,編集モードに切り替え入力する。

データ解析は,まずオプションメニューで解析パラメータを設定する。BTの解析では- ~ +++の5段階の判定をしている。これにより各種解析が行われ,結果が表示される。

## 4 まとめ

本年度では,遺伝子資源のライブラリーを構築するため,遺伝子資源データベースに関する技術調査を行った。そしてこの調査を基に当所が保有する世界有数のBT菌株に関するライブラリーのプロトタイプを構築した。今後は,ライブラリーのテスト運用を行い,システムの操作性やクライアントPCからのライブラリー利用の可能性について検討する。

## 5 参考文献

- 1)中村和憲:生命研ニュース,Vol.7(2号),(1999)
- 2)染谷孝:日本土壌微生物学会2003年度大会要旨(2003)
- 3)水沢博:生物系研究資材のデータベース化及びネットワークシステム構築のための基盤的研究開発成果報告書(2000)

# 食品関連未利用資源の機能性付加による素材化に関する研究

## 豆類煮汁及び種皮の有効利用

古田正範<sup>\*1</sup> 黒田理恵子<sup>\*1</sup> 塚谷忠之<sup>\*1</sup> 樋口智子<sup>\*1</sup> 廣藤祐史<sup>\*1</sup>

### Research on Materializing by Functional Addition of Food Related Unused Resources

#### Effective Use of The Stock of Beans , and The Husk of Beans

Masanori Furuta , Rieko Kuroda , Tadayuki Tsukatani , Tomoko Higuchi , Yushi Hirofuji

食品加工副産物(食品未利用資源)の有効利用を目的に、豆類煮汁、種皮をとりあげ、成分分析、抗酸化性試験(in vitro)を行った。また機能性付加のため乳酸発酵を検討した。その結果、大豆煮汁には栄養分が約3%含まれていたが、小豆、手亡豆の煮汁には0.2%と極微量しか含まれていなかった。種皮の主成分は炭水化物(76~82%、全乾重量)、蛋白質(15~18%)であった。抗酸化性試験では、小豆種皮(10g/80ml懸濁液)及び煮汁、大豆煮汁に、高いものでDPPHラジカル消去能79~81%、BHA10ppm溶液相当の抗酸化性が認められた。種皮は酵素処理により、糖が液中に遊離され、乳酸菌を添加し発酵試験を行ったところ、無処理液に比較し(有機酸生成量比較)発酵が盛んになった。

#### 1 はじめに

食品リサイクル法の施行により、食品製造業は食品廃棄物の発生抑制、減量化、又は食品循環資源の再利用への取組みが規定された。これに伴い食品製造業では自社で発生する食品加工副産物を、未利用資源ととらえ、有効利用しようとするニーズが顕著である。本研究は、食品加工副産物のなかで、菓子製造業の製餡工程で排出される小豆、手亡豆(インゲン豆)煮汁と種皮及び味噌製造業の蒸煮工程で排出される大豆煮汁<sup>1)</sup>等の有効利用のニーズを取り上げ、これら副産物の機能性検索、微生物による有用物質の生産等付加価値化を行い、食品素材として有効利用を図ることを目的とした。初年度は、これら素材の成分分析、抗酸化性の機能性検索、乳酸発酵等について検討を行ったので報告する。

#### 2 研究、実験方法

##### 2-1 豆類煮汁と種皮の成分分析

食品加工副産物である豆類の煮汁及び種皮の食品成分を分析した。小豆煮汁、同種皮、手亡豆煮汁、同種皮は県内にある菓子製造業(S社)から、大豆煮汁は味噌製造業(N社)から提供を受けた。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、炭水化物：差しき法算出、食物繊維：プロスキー変法。

以下、試験にはこの煮汁及び種皮を用いた。

##### 2-2 種皮の酵素処理

種皮について、繊維質を分解するためセルラーゼ、ヘミセルラーゼ系の酵素を用い処理を検討した。凍結乾燥した種皮をミルで粉碎し10gをとり水80mlを加え、オートクレーブにより殺菌後、次の食品用酵素剤を0.1%(w/w)量添加し、40℃、1時間酵素処理後、糖の遊離をHPLCにより分析した。同様に酵素のみを水に溶かし空試験を行った。セルラーゼ：Y社製、ヘミセルラーゼ：A社製。

遊離糖の分析条件は次のとおり。使用機器：Waters社製HPLC、カラム：YMC-Pack PA-03、移動相：アセトニトリル/水(70/30)、流量：0.8ml/min、温度：30℃、検出器：RI

##### 2-3 豆類煮汁及び種皮の抗酸化性試験

煮汁及び種皮試料について抗酸化性試験(in vitro)を行った。煮汁は原液を0.45µmフィルターでろ過したものを試料とした。種皮は2-2試験で使用した酵素処理前、オートクレーブ殺菌後の懸濁液を0.45µmフィルターでろ過した液を試料とした。

##### - カロテンを用いた抗酸化性試験

試料100µlを栓付き試験管にとり、リノール酸、β-カロテンエマルジョン溶液4.9mlを加え、470nmの吸光度について、添加直後と10分毎の吸光度の減少を順次測定。80%メタノール溶液100µlについて同様に操作したものをコントロールとした。BHA標準溶液10ppm、30ppm、50ppmについて同様に操作し比較した。詳細は(独)食品総合研究所のホームページに公開されている機能性測定試験方法により行った。

\*1 生物食品研究所

### DPPHラジカル捕捉能試験

試料0.5mlを栓付き試験管にとり、0.5mMDPPH溶液を2.5ml加え混合後、室温、暗所に置き20分間反応後の吸光度を測定。試料溶液の色の影響を考慮し、0.5mMDPPH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た。コントロールは試料の代わりに蒸留水0.5mlをとりに同様に操作。次式によりラジカル消去能<sup>2)</sup>を求めた。

ラジカル消去能(%) =  $\{ (\text{コントロール}0\text{分}0.\text{D.}) - \{ (\text{試料}30\text{分}0.\text{D.} - \text{試料ブランク}0.\text{D.}) \} \} \times 100 / \text{コントロール}30\text{分}0.\text{D.}$

### 2-4 種皮酵素処理液の乳酸発酵

凍結乾燥、粉碎した種皮5gを100mlの水に懸濁させ121℃, 30分間オートクレーブで殺菌した。これに滅菌フィルターを用い、ヘミセルラーゼ(E社製)を0.1%量(w/v)添加し40℃, 2h処理後(一段処理)、次にペプチダーゼ(A社製)を0.1%(w/v)量添加し、40℃, 2h酵素処理(二段処理)を行った。この二段酵素処理した小豆種皮、手亡豆種皮処理液、各々10mlを滅菌した試験管3本に分注し、3種類の乳酸菌(*Streptococcus thermophilus*(NBRC13957), *Lactobacillus fermentum*(NBRC3071), *Lactobacillus plantarum*(NBRC3071))の各スターター(大豆煮汁で前培養し調製)200μLを添加し、37℃, 2日間発酵試験を行った。処理液を希釈し、0.45μmフィルターでろ過し有機酸をHPLCにより測定した。酵素無処理の小豆種皮、手亡豆種皮懸濁液についても同様にスターターを添加し発酵について比較した。

## 3 結果と考察

### 3-1 豆類煮汁及び種皮の成分

成分分析結果を表1に示す。大豆煮汁には炭水化物、蛋白質が微量(約3%)含まれるが、小豆煮汁、手亡豆煮汁は炭水化物、蛋白質は極微量(約0.23%以下)しか含まれてなかった。種皮には炭水化物と蛋白質合わせて94~97%(全乾重量)含まれている。食物繊維は、小豆種皮IDF(不溶性)71.0%、SDF(水溶性)0%、手亡豆種皮IDF75.0%、

表1 豆類煮汁と種皮の成分

項目	大豆煮汁	小豆煮汁	手亡豆煮汁	小豆種皮	手亡豆種皮
水分	96.5	99.91	99.69	*全乾重量 で表示	*全乾重量 で表示
炭水化物	2.2	0.04	0.16	81.9	76.4
蛋白質	0.9	0.02	0.07	15.1	17.6
脂質	ND (0.01以下)	ND (0.01以下)	ND (0.01以下)	0.5	1.1
灰分	0.4	0.03	0.08	2.5	4.9

SDF0.4%で炭水化物の殆どが不溶性繊維であった。

### 3-2 種皮の酵素処理

種皮の水懸濁液及び同酵素処理液中の遊離糖の分析結果を表2に示す。セルラーゼやヘミセルラーゼ系の酵素分解により種皮懸濁液中に1%(w/v)前後、糖が遊離された。

表2 酵素分解による遊離糖の増加

(w/v)

	小豆種皮			手亡豆種皮		
	無処理	セルラーゼ (Y社) 処理	ヘミセルラーゼ (A社) 処理	無処理	セルラーゼ (Y社) 処理	ヘミセルラーゼ (A社) 処理
キシロース		0.09	0.01		0.04	0.02
フラクトース		0.02	0.02		0.02	0.02
グルコース		0.24	0.45		0.29	0.70
シュクロース	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
マルトース		0.63	0.24		0.83	0.49
総量	0.04	1.00	0.75	0.02	1.20	1.26

### 3-3 豆類煮汁及び種皮の抗酸化性

煮汁及び種皮試料の抗酸化性試験結果(in vitro)を表3に示す。小豆皮及び煮汁、大豆煮汁に、高いものでDPPHラジカル消去能80%、BHA10ppm相当の抗酸化性が認められた。

表3 豆類煮汁、種皮の抗酸化性

試験項目	-加剤を用いた抗酸化性	DPPHラジカル 消去能(%)
大豆煮汁	コントロール(水) << 煮汁 BHA10ppm	22.6
小豆煮汁	コントロール(水) << 煮汁 BHA10ppm	79.2
手亡豆煮汁	コントロール(水) < 煮汁 << BHA10ppm	7.5
小豆種皮	コントロール(水) << 種皮 BHA10ppm	81.5
手亡豆種皮	コントロール(水) < 種皮 << BHA10ppm	15.2

注) 抗酸化性は比較して < : 大きい, > : 小さい,  
<< : かなり大きい, >> : かなり小さい,  
: 同等以上, : 同等以下

### 3-4 種皮酵素処理液の乳酸発酵

小豆種皮、手亡豆種皮微粉砕物5%水懸濁液及びこれを酵素処理した液に乳酸菌3種類、(*Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus fermentum*, *Lactobacillus plantarum*)を用いて発酵試験を行い、有機酸量を測定した結果を図1に示す。水懸濁液に比べ酵素処理液では*L. fermentum*, *L. plantarum*で、有機酸の生成量で比較し9倍程乳酸発酵が盛んになった。

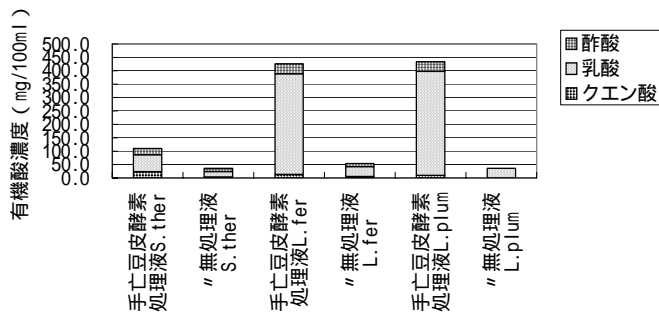


図1 手亡豆皮懸濁液の乳酸発酵（2日後）

#### 4 まとめ

製餡工程から排出される小豆や手亡豆の煮汁と種皮及び味噌製造工程から排出される大豆煮汁の成分分析，酵素処理，乳酸発酵について検討した。

大豆煮汁には栄養分が3%含まれていたが，小豆煮汁，手亡豆煮汁には0.23%以下しか含まれていなかった。小豆種皮，手亡種皮の主成分は炭水化物(82, 76%)と蛋白質(15, 18%)であった。次にこれら副産物の機能性検索のうち，抗酸化性試験(in vitro)を行ったところ，小豆種皮及び煮汁，大豆煮汁に，高いものでDPPHラジカル消去能79～81%，BHA10ppm溶液相当の抗酸化性が認められた。次に種皮懸濁液(5～11%)のヘミセルラーゼやペプチダーゼ系の酵素処理を検討した。その結果，糖が液中に遊離され，この酵素処理液及び無処理液に乳酸菌を添加し発酵試験を行ったところ，無処理液ではわずかしか発酵が認められないが処理液では発酵が盛になることが分かった。

#### 5 参考文献

- 1) 古田正範ほか：福岡県工業技術センター研究報告，No.14(2004)，p.39-42(2004)
- 2) 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

# 人間工学的手法を配慮した椅子の開発

## 立ち上がり機能と動作の評価

本 明子\*1 友延憲幸\*1 石川弘之\*1

### The Development of the Chair in Consideration of the Ergonomic Technique

#### The Evaluation of the Functions and the Actions for Standing

Akiko Moto, Noriyuki Tomonobu, Hiroyuki Ishikawa

本研究は、加齢により身体機能が衰えた高齢者の立ち座りを補助する椅子の設計条件を抽出するために、椅子からの立ち上がり時の動作などを評価したものである。動作解析や重心動揺の計測結果をもとに立ち座り補助椅子の機能を検討するとともに、座りやすい高さや椅子の奥行きや背もたれの位置など各部寸法を導くために、実際の使用状況に併せた使用者の姿勢において、身体計測を行うことにより各部寸法を決定した。これらの結果をもとに、立ち座り補助椅子の設計および試作を行った。

## 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<sup>1)</sup>。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、使用者に相応しい用具の開発が望まれている。身体機能の低下がみられる使用者が安全に使用できる立ち座りを補助する椅子の開発を行うに際し、使用者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とともに、椅子の形態が使用者の姿勢や動作に適合したものであることがのぞましいと考えられた。立ち座り時の動作特性や重心動揺を調べた結果、高齢になるに従い、身体的不安定性が増し<sup>2)</sup>、脚部や腰部に筋的負担が生じる<sup>3)</sup>ことが明らかになった。昨年度は、高齢者が椅子を使用する際の姿勢、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。その結果、特に高齢者が使用する補助具として考える場合、座高 200mm 以下の低い位置からの立ち上がりの場合は、最も動作が困難である立ち上が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 400mm 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た。更に、座高 200mm 以下の低い位置からの立ち上がりの場

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こと、200mm 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ことが示唆された<sup>4)</sup>。また、本研究によって開発する製品は、家庭で使用できる椅子をターゲットとするために、コンパクトであることが必要とされた。昇降装置部をシンプルにするには、座面の下に機構部を納める方法が安価で安全であり、そのためには、椅子の最低高さは 200mm 前後にし、椅子の下部に 200mm 程度のスペースをあけることが望ましかった。そこで、本研究で開発する立ち座り補助椅子の仕様を約 200mm から 400mm 程度までの立ち座りを補助するものと想定し、昇降装置部分の設計と試作を行った。今年度は、昇降装置の取り付けの椅子の形態を検討するために、実際の椅子の使用状況に併せた姿勢において、使用者の身体計測を行い、椅子の各部寸法の設計条件を抽出した。これらの結果をもとに、試作品をつくり、評価を実施し問題点の抽出を行った。

## 2 研究、実験方法

### 2-1 高さ

椅子の高さは 200mm 以上と設定し、昇降装置の試作をしたが、その高さが妥当であるかを検討するために、150mm, 175mm, 200mm, 225mm の椅子に被験者（高齢者 9 名（平均 70.7 歳）及び若齢者 8 名（平均 37.6 歳）を座らせ（図 1）、どの高さが心地よいと感じる

\*1 インテリア研究所

か評価を行った。

## 2-2 背もたれの位置

背もたれの位置を決めるために、被験者（高齢者 8 名（平均 72.5 歳））を上記の椅子に座らせ、それぞれの場合に自分で心地よいと感じるところに背もたれを移動してもらい、その位置を計測した（図 2）。

## 2-3 奥行き・幅・肘の高さ

椅子の各部の寸法を検討するために、被験者（高齢者（平均 72.5 歳）及び若齢者（平均 37.6 歳）各 8 名）を 200mm の椅子に座らせ、座姿勢において被験者の身体計測を行った。計測点は、座面の奥行きを決める座位殿、幅を決める座位殿幅、肘掛けの高さを決める座位肘頭高、肘掛けの位置を決める座位頭間幅とした。その際、姿勢に制限を与えず、被験者が最も楽と感じる姿勢をとらせた。

## 2-4 椅子の試作・設計

以上の計測結果をもとに、椅子の設計をし、試作を行った。

## 2-5 試作品の評価

ベースとなる椅子の部分の完成度を高めるために、



図 1 実験風景（座面高さ）



図 2 実験風景（背もたれの位置）

被験者 10 名（30 歳代～50 歳代）に対し、改良点の抽出を目的として、試作した椅子を使用し主観評価を行った。評価項目は、座面の素材、座面の高さ・幅・奥行き、肘掛けの位置・高さ・幅、背もたれの位置および角度で、5 段階評価を行うとともに、意見の聞き取り調査をした。

## 3 結果と考察

### 3-1 高さ

評価の結果、225 mm の高さが最も快適と答えた被験者が多かった（図 3）。特に高齢者では、ほとんどの被験者が高い方が座り心地がよいと回答しており、低い座高のものを検討する必要はないと考えられるため、高さの最低値を 200mm に設定しても妥当であるとの結論が得られた。

### 3-2 背もたれの位置

測定の結果を図 4 に示す。女性高齢者は、175mm 以上の高さでは、座面（背もたれ）の奥行きを 390～400mm に設定した。また、男性高齢者は、200mm と 225mm の座面高さになると、座面（背もたれ）の奥行き

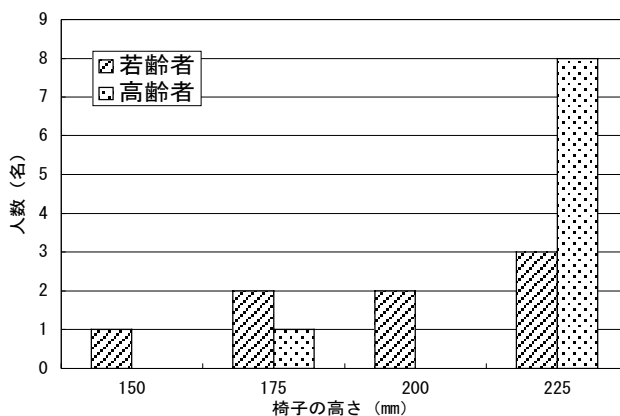


図 3 快適な椅子の高さ

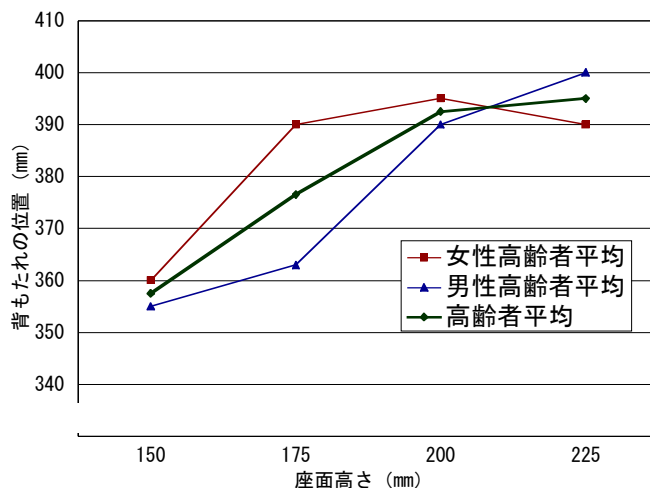


図 4 座面高さと背もたれの位置



きを 390～400mm に設定した。この結果から、開発する椅子は、高さを 200mm 以上にすること、背もたれの位置を座面の前部より 390～400mm に設定することが妥当であると考えられた。

### 3-3 奥行き・幅・肘の高さ

その結果を図 5 に示す。椅子に座った姿勢では高齢者と若齢者との測定値に差はみられなかった。これらの結果から考えられる椅子の各部寸法は、座面の奥行 400mm 以上、肘の高さ 200～250mm、肘かけ間の幅 450mm 程度、座面の幅 350mm 以上の必要性があると考えられる。さらに、70 歳以上の高齢者 10 名に、開発品に近い寸法であると考えられる市販の椅子に座ってもらい、各部の高さや大きさに関し評価してもらった。その結果、個人により座る姿勢に違いが見られたものの、肘の高さに関しては、200mm の高さで使用に際し違和感がないこと、奥行きが 430mm の座面であったが、その姿勢に問題はないことがわかった。

### 3-4 椅子の試作・設計

以上の結果を踏まえ、基本となる椅子の設計・試作を行った（図 6）。主な仕様は以下の通りである。

- ・座面高 : 200mm
- ・奥行き : 430mm
- ・座面幅 : 450mm
- ・肘高 : 200mm（座面より）
- ・背もたれ高 : 380mm（座面より）

更に、シートの仕様を検討するために、座部傾斜がなく軟らかい低反発性のシート、座部を後ろへ 3° 下げた軟らかい低反発性のシート、座部の傾きはないが前部が硬い素材、後部が軟らかい素材のウレタンを組み合わせたシートの 3 種類を製作した。

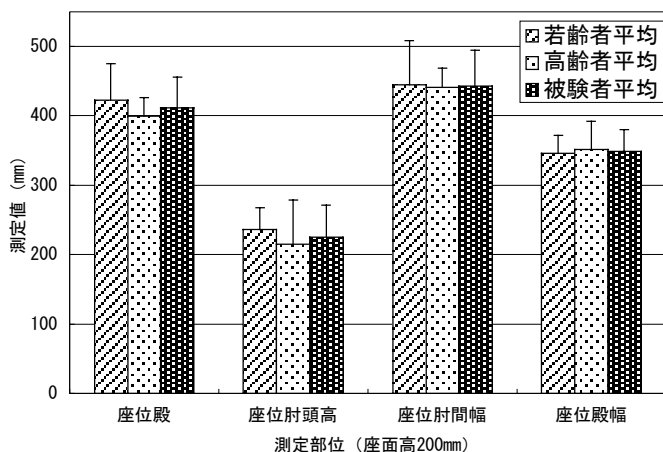


図 5 自然な椅座位での身体計測結果

### 3-5 試作品の評価

試作した椅子について、被験者 10 名（30 歳代～50 歳代）に対し、主観評価を行った。評価項目は、座面の素材、座面の高さ・幅・奥行き、肘掛けの位置・高さ・幅、背もたれの位置および角度で、5 段階評価を行うとともに、意見の聞き取り調査をした。

その結果、座面については、後部を 3° 下げ傾斜をもたせたものの評価が高かった。素材についても、硬めのウレタンを使用し、厚みを増した方がいいことが示唆された。座面の幅や奥行きについても、もう少し広い方がいいとの指摘があった。これらの意見は、主に若年層の男性からの意見であり、体格の違いが評価に影響を与えたものである。今回の開発品は、主に高齢者を対象にしたものであるが、より多くの使用者に受け入れてもらうためには、これらの意見を取り入れたサイズの変更が望ましいと考えられる。更に、背もたれ全体を高くしてリラックス感を高めた方がよい、身体が触れる部分にもっと丸みを持たせた方がよいなど、具体的な意見もあげられた。

次に試作した椅子部分と昨年度より試作を行って



図 6 試作した椅子



図 7 試作した昇降機能つき椅子

た昇降機能<sup>4)</sup>を組み合わせせて試作機を完成させ(図7)、高齢者8名に使用してもらい、意見の聞き取り調査を行った。椅子の昇降機能に関しては、昇降速度や昇降距離など、概ね良好な評価を得た。椅子部分の座り心地や寸法に関しても、高齢者からは特に問題となる意見はあがらなかった。若齢者による主観評価と異なり高齢者からは問題となる意見の指摘がなかったのは、身体寸法など、高齢者の計測データを基本に試作品を製作したためとは思われるが、くつろぐことを考慮すると、座面の寸法など、若齢者の主観評価の結果を取り入れた方がよいと考えられる。高齢者が試作品を使用する姿勢の検討や座った際の身体各部の寸法の測定の結果、座面寸法等の変更は、使い心地などに影響を与えないと考えられる範囲で、座面の幅を20mm、奥行きを40mm広げることにした。

#### 4 まとめ

本研究では、高齢者の使用する椅子の形態を検討するために、実際の椅子の使用状況に併せた姿勢において、使用者の身体計測を行い、椅子の各部寸法の設計条件を抽出した。これらの結果をもとに、試作品を作り、評価を実施し問題点の抽出を行った。

椅子を設計するという目的のもとに実験を計画し、計測を行い、試作を進めたが、試作品の評価という点では、様々な意見があり、実際の設計の難しさも感じた。全ての使用者に快適な条件設定というのは不可能であっても、不快と感じる使用者がいないような設計を進めていく必要があると感じられた。そのためには、測定データだけをベースに設計を進めることなく、試作と評価を繰り返し、多くの人の意見を聞き、設計コンセプトに照らし合わせながら、修正をすることの重要性が示唆された。

今後も、今回抽出された改良点をもとに試作品の改良を加え、更に評価を実施し完成度の高い製品を目指す予定である。これに加え、一般家庭内でも使いやすくするために、軽量化やコンパクト化等も解決していかなければならない問題であり、機構やデザインについても、検討を続ける計画である。

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，p260～261（2000）
- 3) 本：2002年度大会学術講演梗概集，日本建築学会
- 4) 本：福岡県工業技術センター研究報告第14号（2004）

# 人間工学的手法を配慮した椅子の開発

## VDT作業における腋下支持の肩部負担軽減効果に関する検証

友延憲幸<sup>\*1</sup> 本明子<sup>\*1</sup> 石川弘之<sup>\*1</sup>

### The Development of the Chair in Consideration of the Ergonomic Technique

#### Effect of axillary fossa support on shoulder muscle activity during VDT work

Noriyuki Tomonobu, Akiko Moto, Hiroyuki Ishikawa

近年の情報化社会の発展に伴い、VDT作業を行う労働者は9割強にも達し、椅座位作業者への健康面の配慮は欠かせない時代となっている。このような社会背景の中、本研究は作業負担・疲労等に配慮した人間工学に基づく事務用・作業用椅子の開発を目指した。H15年度に実施した基礎研究は、作業による疲労が肩部の負担の大きさに起因することを見だし、作業中の肩部の負担を軽減する必要性を示唆した。そこで、本年度は肩部の負担軽減を考慮した椅子として、作業姿勢を腋下から支える腋窩下アームを備えた椅子を提案し、その椅子を使用した際のVDT作業中の肩部負担軽減効果について検証を行った。その結果、腋窩下アームによる作業姿勢の支持が、肩部の抗重力筋である僧帽筋の負担を大幅に軽減することを明らかとなった。

#### 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)に関する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。IT化戦略を推進する福岡県は、県職員のVDT作業の長時間化を危惧し、様々な情報を提供して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事務用・作業用椅子(エルゴノミクスチェア:エルゴチェア)の開発をH15年度から独自の視点により進めてきた。H15年度に実施した「エルゴノミクスチェアデザインの要素把握・抽出」研究では、事務用・作業用椅子に関する人間工学的配慮として作業による疲労を与えないためには、肩部の負担を軽減することが重要であると確認した<sup>1)</sup>。これを踏まえ、本年度は肩部負担軽減を考慮した椅子の開発にあたり、作業姿勢を腋下から支持する「腋窩下アーム」を備えた椅子(腋窩下アーム付椅子:図1左)を

試作した。ここでは、腋窩下アーム付椅子の作業中の肩部負担軽減効果について検証結果を報告する。

#### 2 研究,実験方法

腋窩下アーム付椅子の肩部負担軽減効果は、座面だけの椅子(図1中央)とアームレスト付椅子(図1右)を比較対象として検証を行った。腋窩下アームに関しては、アームによる支持によって受ける圧迫感など腋窩への弊害を考慮し、固定式[身体の動きに全く追従しない]タイプと可動式[身体の幅方向(体幹側)に自由度がある]タイプの2種を用意した。被験者は、健康な成人男性7名(22歳~28歳[平均23.85±1.95歳]、大学・大学院生6名、社会人1名)である。彼らは温湿度22.7±1.3℃、45.3±9.1%RH、机上面の照度が701.4±16.0lxの部屋において、各椅子条件の下、高さ700mmの机の上に配置したノートPC(VAIO PCG-855)を使用し30分間(10分間×3回)の英文タイピング作業を行った。同様にデスクトップPC(FMV-



図1 本研究で使用した椅子(左:腋窩下アーム付, 中央:座面のみ, 右:アームレスト付)

\*1 インテリア研究所

5133DE4)を用いた作業も実施した。座面の高さや腋窩下アームの幅・高さ、アームレストの高さは被験者ごとに作業しやすい位置に設定した。

作業中の肩部の筋活動、位置(鉛直・水平)と動き(総移動距離)をみるため、筋活動は、肩の抗重力筋である僧帽筋(上部)の筋電図(時定数0.03sec、Hicutoff)を導出・記録し、その波形データから積分値を算出、位置と動きは動作解析を用いて肩峰点を矢状面から経時的に追跡(1回/2秒)した。これと同時に筋電図は短橈側手根伸筋、脊柱起立筋を記録、位置と動きについては肘部・手首部・腰部を追跡した。また、30分間の英文タイピング作業中、被験者は10分おきに一旦手を休み、「心身の疲労」「肩の凝り」「腋のしびれ(腋窩下アーム付椅子[2種]における作業条件においてのみの評価)」について「全くない」から「非常にある」を両極とした7段階スケールを用いて申告した。

### 3 結果と考察

各筋部位の積分値について「椅子」「パソコン」「時間」を要因とする3元配置の分散分析を行った結果、僧帽筋の積分値は「椅子」の要因に主効果があり( $p<0.0001$ )、各椅子条件により積分値に差があることを示唆した。このことから僧帽筋の積分値については、下位検定としてFisherのPLSD検定を行った。その結果、僧帽筋の積分値は腋窩下アーム付椅子(固定式、可動式)による作業において座面のみの椅子、アームレスト付椅子よりも有意に減少した( $p<0.0001$ , 図2)。この要因の1つとして、タイピング時の腕の挙上に伴う肩甲骨の挙上及び上方回旋により、活動する僧帽筋の負担を腋下支持が抑えたと推測される。

次に身体各部位の位置と移動距離について「椅子」「パソコン」「時間」を要因とする3元配置の分散分析を行った。その結果、「椅子」の要因に主効果があったものは、肩部の鉛直方向の位置( $p<0.01$ )と肩部の総移動距離( $p<0.0001$ )であった。「椅子」の要因に主効果があったこれらの指標は、FisherのPLSD検定を行った結果、腋窩下アーム付椅子(固定式、可動式)とアームレスト付椅子は座面のみの椅子よりも肩部の鉛直方向の位置は有意に高く(図3)、また総

移動距離は有意に短かった(図4)。この結果は、腋窩下アーム付椅子(固定式、可動式ともに)とアームレスト付椅子が作業中の肩部の位置を一定の高さに保持し、姿勢を安定させたことを示唆する。

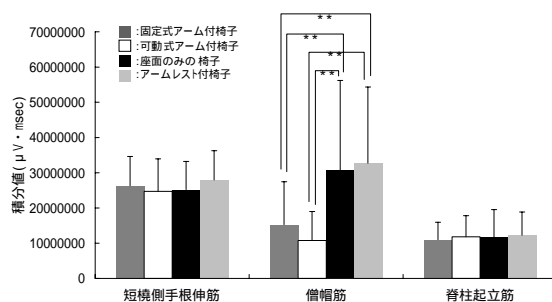


図2 各筋部位の積分値(平均値+標準偏差, \*\*: $p<0.0001$ )

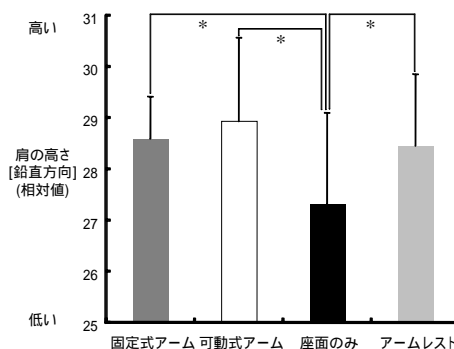


図3 作業中の肩部の鉛直方向の位置(平均値+標準偏差, \*: $p<0.01$ )

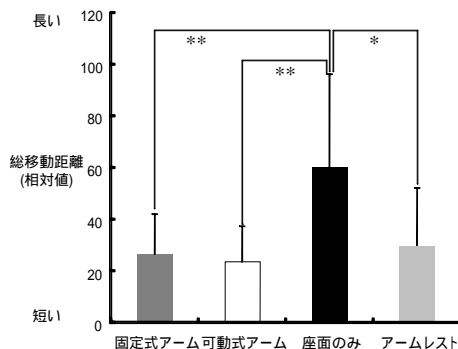


図4 作業中の肩部の総移動距離(平均値+標準偏差, \*\*: $p<0.0001$ , \*: $p<0.01$ )

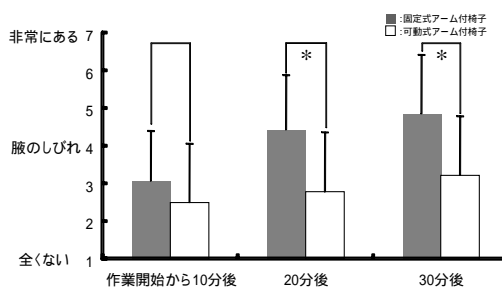


図5 腋のしびれに関する経時的な主観評価(平均値+標準偏差, \*: $p<0.01$ , †: $p<0.05$ )

各種の主観評価は3元配置(「椅子」、「パソコン」、「時間」)の分散分析を行った結果、「腋のしびれ」において「椅子」と「時間」に主効果があった。FisherのPLSD検定では、可動式タイプは固定式タイプよりも腋のしびれが有意に少なかった( $p < 0.01$ , 図5)。

#### 4 まとめ

以上、本研究は腋窩下アームの肩部負担軽減効果を実証したが、腋窩下アームによる支持の大きな問題として腋への影響がある。腋は神経束や動静脈血管が集中している箇所であり、神経束の圧迫や血行障害などについては十分に留意しなければならない。本研究では、2種のアーム形状を検証し、可動式タイプは固定式タイプよりも腋のしびれを有意に減少させたが、さらにアームの形状、材質については検討の余地がある。

#### 5 参考文献

- 1) 福岡県工業技術センター研究報告, 第14号, p.77(2004)

# 高齢者用シューズの開発

石川弘之<sup>\*1</sup> 本明子<sup>\*1</sup> 友延憲幸<sup>\*1</sup> 山中康博<sup>\*2</sup> 秋満茂喜<sup>\*2</sup> 諏訪智裕<sup>\*2</sup>

## Development of Shoes for Elderly Person

Hiroyuki Ishikawa, Akiko Moto, Noriyuki Tomonobu, Yasuhiro Yamanaka, Shigeki Akimitsu, Tomohiro Suwa

身体機能の衰えた高齢者は、歩行中の障害物へのつまずきや滑りやすい路面での滑落などで転倒することが多く、転倒は大きな社会問題の一つとなっている。その原因として加齢に伴う歩行様態の変化がある。そこで、本研究では高齢者の歩行様態を解析した。その結果、高齢男性は若年男性と比して転倒の危険性が高いことが確認された。また、靴が原因による転倒も多く報告されていることから、靴の重心位置を変えることにより転倒危険性を低減させることを試みた。その結果、重心位置が踝下付近に位置した靴を履いて歩行することで、歩行中の爪先部分の挙上力が促され、障害物につまづいて転倒する危険性を低減できる可能性が示唆された。また、主観評価結果より、重心位置が踝下付近に位置する靴は歩きやすいと感ずることが確認された。

### 1 はじめに

高齢者及び高齢障害者は立位能や歩行能が低下し、転倒が日常でよくみられることとなる。今後、地域社会活動に積極的に参加する活動能力の高い元気な高齢者が増加すると予測されているが、高齢者の転倒の頻度は生活の活動性と相関関係にあり<sup>1)</sup>、元気な高齢者の転倒事故の増加が懸念されている。転倒の原因は、高齢者の身体の衰え等の内的要因と、路面の状況や履き物などの外的要因が複雑に関連する。転倒による骨折や打撲を引き起こすと、更に活動性が低下しそのまま寝たきりとなってしまい、転倒後症候群となる恐れがある等、大きな社会問題の一つとなっている。そこで、本研究では元気な高齢者を対象とした転倒予防機能を有した靴の開発をおこなうことを目的とした。本年度は、高齢者の歩行様態の観察を目的とした実験(実験 )と、靴の重心位置と歩行中の足部様態の関係を検証する実験(実験 )をおこなった。

### 2 研究・実験方法

#### 2-1 方法(実験 )

高齢者の裸足による自由歩行の様態をビデオカメラで撮影し、歩行様態を観察した。実験は化学繊維研究所内の実験室にておこなった。被験者は、週に2~5日程度労働している日常生活に支障をきたす障害を持たない健康な高齢男性4名(平均67.3歳)と、健康な若年男性5名(平均32.6歳)とした。実験室内で裸足による

自由歩行の様子を進行方向の側方よりビデオカメラで撮影し、動作解析装置(新大阪商会社製)にて追跡した。被験者の左足部には、外踝点(マーカー )、足先点(マーカー )、腓側中足点(マーカー )、踵点から足先方向に20mm位置した点(マーカー )の計4カ所にマーカーを取り付けた(図1)。実験室内における歩行実験では自由歩行でも緊張を与える可能性があるため、実験開始前に被験者に実験の主旨を十分に教示し、被験者はリラックスした状態で歩行実験に臨んだ。

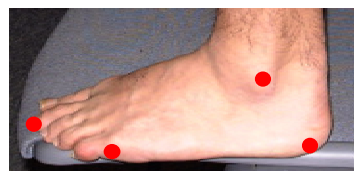


図1 被験者の左足部に貼り付けたマーカーの箇所

#### 2-2 方法(実験 )

重心位置を可変できる靴(図2)に、実験 と同じ箇所にマーカーを取り付け、靴を履いた高齢者の自由歩行の様態をビデオカメラにて撮影した。実験は化学繊維研究所内の実験室にておこなった。被験者は健康な高齢男性3名(平均67.7歳)、高齢女性3名(平均66.3歳)とした。実験に用いた靴の重心位置は、爪先付近(Front: 条件F)、中心付近(Center: 条件C)、踝下付近(Rear: 条件R)の3箇所とした(表1)。各条件での歩行終了後に、靴の歩きやすさや重さについて5段階で評価する主観評価を聞き取り方式で行った。撮影した画像は動作解析をおこない靴の重心位置と足部様態の

\*1 インテリア研究所

\*2 月星化成(株)

関係の検証を試みた。また、実験と同様に実験開始前に被験者に実験の主旨を十分に教示した。



図2 実験に用いた重心を可変できる靴

表1 実験に用いた靴の概要

条件名	片足分の質量	全長に対する踵からの重心位置
F	430g	約71%
C	430g	約54%
R	430g	約21%

### 3 結果と考察

#### 3-1 男性高齢者の歩行中の転倒危険性(実験)

足部に取り付けたマーカーを追跡し、歩行中の左足遊脚期のマーカーが最も床に接近する画面におけるマーカーと床との距離を求めた。距離は、多重比較検定による群間比較をおこなった。その結果、高齢男性は若年男性よりも有意に距離が短かった ( $p < 0.05$ ) (図3)。

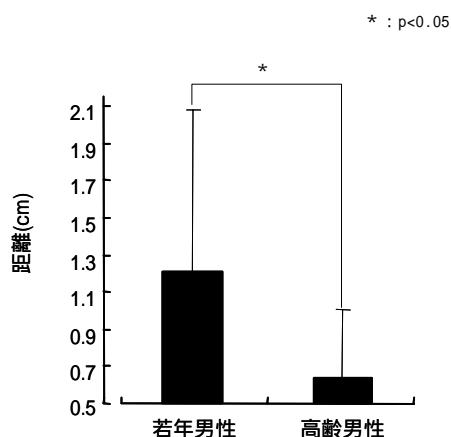


図3 遊脚期における床とマーカーの最短距離 (平均値 + 標準偏差)

また、左足底と床のなす角度は、着地時および離地時において、高齢男性が若年男性よりも角度が有意に小さかった (図4, 図5)。

過去の実験室内の歩行実験結果では、高齢者はつまずいて転倒するのを避ける代償的適応として若年者と比して歩行中の爪先の挙上が高くなる<sup>2)</sup>という報告と、

若年者と比して低くなる<sup>3)</sup>という報告があるが、本実験では後者を支持する結果となった。低くなった要因としては、足部を背屈させる働きのある下腿の前頭骨筋の筋力の衰えに加えて、離地時に足底と床のなす角度が小さい結果から推察すると、足部を底屈させる働きのある下腿の腓腹筋の筋力の衰えが考えられる。よって、高齢者は若年者と比して歩行中に障害物に接触する可能性が高く、転倒する危険性が高いことが示唆された。

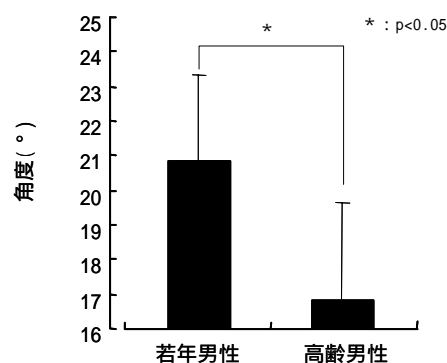


図4 着地時の足底と床のなす角度 (平均値 + 標準偏差)

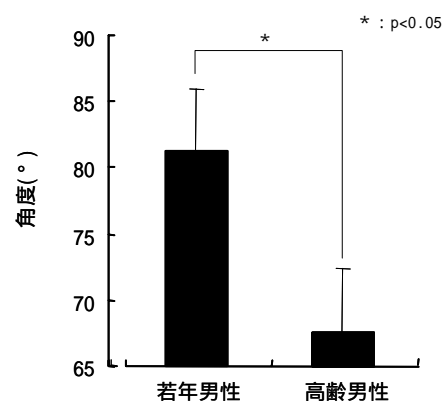


図5 離地時の足底と床のなす角度 (平均値 + 標準偏差)

#### 3-2 靴の重心位置と足部様態の関係(実験)

足部に取り付けたマーカーを追跡し、歩行中の左足遊脚期のマーカーが最も床に接近する画面におけるマーカーと床との距離を求めた。距離は、多重比較検定による条件間比較をおこなった。検定の結果、条件間に有意な差はなかったが、条件Rが他の2条件と比してマーカーと床との距離が長かった (図6)。

同じ質量の靴で比較した場合、靴の重心が踝下付近に位置することで、爪先の挙上に要する筋負担が小さ

くなる。また、全体の質量は同じでも回転の中心に近いところに質量が分布しているほうが慣性モーメントは小さくなる<sup>4)</sup>ことから、踝関節を中心とした足部の背屈方向への慣性モーメントは足部の重心位置が踝直下に近いところに位置するほど小さくなる。このことから条件Rが条件FおよびMよりも爪先の挙上が高いのは、重心が踝下付近に位置しているために、踝関節を中心として足部を背屈方向に運動させる慣性モーメントが他の条件と比べて小さく、自然と爪先部分の挙上 が促されたことによるものであると考えられる。つまり、重心が踝下に位置する靴は、爪先の挙上 が促され歩行中に障害物につまずくことによる転倒危険性の低減に寄与すると考えられる。

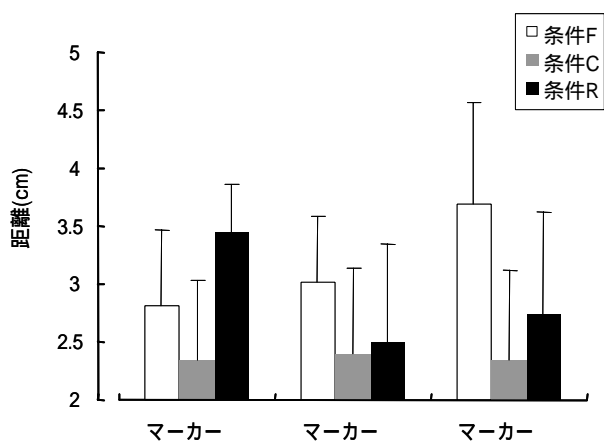


図6 マーカー と床の距離が最短になる画面における各マーカーと床との距離(平均値 + 標準偏差)

### 3-3 靴についての主観評価(実験 )

実験 において、各条件の歩行終了後に靴の重さと歩きやすさについての主観評価を行った。多重比較検定による評価値の平均値の条件間比較をおこなった。その結果、靴の重さに関しては条件間に有意な差は認められなかったが、条件Rが軽さの評価の平均値が最も高く、歩きやすさの評価の平均値は条件Rが条件Fおよび条件Cよりも有意に高かった( $p < 0.05$ ) (図7, 図8)。

条件Rが他の条件よりも重さを感じにくかったのは、3-2の考察と同様に慣性モーメントが小さいためであると考えられる。また、歩きやすいと感じたのも同様の要因であると考えられ、重心位置が踝下付近に位置すると、主観的に歩きやすいと感じると考えられる。よって、3-2の結果と併せて検討すると、高齢者にとって重心位置が踝下に位置する靴は、転倒危険性を低減させ、なおかつ歩きやすいと感じると考えられる。

ただ、通常の靴は重心位置が全長に対してほぼ中心に位置しているため、本研究のような短期間の実験と併せて、長期的な観測が必要となると思われる。

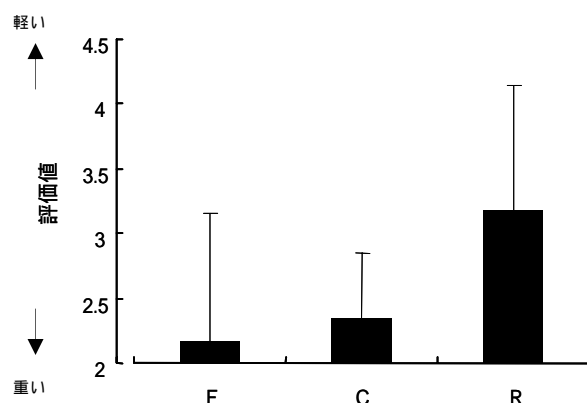


図7 靴の重さに関する主観評価値 (平均値 + 標準偏差)

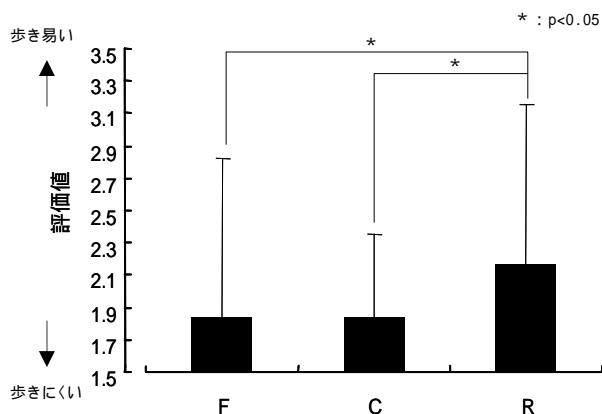


図8 歩きやすさに関する主観評価値 (平均値 + 標準偏差)

## 4 まとめ

高齢者の歩行様態を観察した結果、地域社会に積極的に参加している元気な男性高齢者においても、男性若年者と比して歩行中の爪先の挙上 が低く、障害物につまずき転倒する危険性が高いことが確認された。また、靴の重心位置を可変出来る靴を履いた高齢者の歩行中の足部様態を観察した結果、重心が踝下付近に位置する靴は、歩行中の爪先の挙上 を促し、障害物につまずくことで転倒する危険性を低減させる可能性があることが示唆された。また、重心が踝下付近に位置する靴は、主観的にも楽に歩行出来ると感じられることが確認された。



## 5 参考文献

- 1) 眞野行生：高齢者の転倒とその対策，p.2-3，医歯薬出版株式会社(1999)
- 2) 淵本隆文：体育科学，第27巻，p.109-118，(1998)
- 3) 大嶽達哉：平成14年度東京電機大学修士論文集(2002)
- 4) 臨床歩行分析研究会編：関節モーメントによる歩行分析，p.4-5，(1997)

# レリーフ壁 成型・塗装システムの開発 - 1 -

## レリーフ壁成型用押し型（スタンプタイプ）の開発

楠本幸裕\*1 永田寅臣\*2 斎藤華央利\*3 福本満寿夫\*3

### Development of Molding and Painting System for Relief Walls - 1 -

#### Development of the Mold for Relief Walls

Yukihiro Kusumoto, Fusaomi Nagata, Kaori Saito and Masuo Fukumoto

現在、住宅用の内装仕上げ材としてこれまで最もポピュラーであったクロスに代わり、塗料の使用が増えている。塗料を使用した場合、壁面に対して3次元の立体模様を加飾することが可能である。この3次元の立体模様が加飾された壁面のことをレリーフ壁と言い、現在注目を浴びている。レリーフ壁の施工には熟練技術が必要である一方で、ローラーを使用して手軽にレリーフ壁を成型できるツールも発売されている。しかしそのデザインの種類は少なく、ユーザのニーズに応えきれていない。そこで本研究では、ユーザが希望するデザインのレリーフ壁を、手軽に成型できるスタンプタイプの押し型を開発し、3次元CADでモデリングした任意のレリーフデザインを塗料に対し忠実に転写することが可能となった。

#### 1 はじめに

現在、住宅用の内装仕上げ材として最もポピュラーなものがクロスである。しかしクロスは寿命が短く、また使用する接着剤から発生するVOCによる健康被害も懸念される。その上、平面的なデザインに限られるため、インテリア空間としての評価も高くない。そのような中、現在クロスに代わる内装仕上げ材として塗料（一般的な液状の着色用塗料ではなく、漆喰のような流動性を持った壁材）を使用するケースが増えている。塗料はクロスよりも寿命が長く、さらにはVOCを大幅にカットできる。また、塗料に厚みを持たせることにより3次元の立体模様を壁面に対して加飾し、より意匠性に富んだ内装空間を演出できる。この3次元の立体模様が加飾された壁面はレリーフ壁と呼ばれ、注目を浴びている。しかし現在レリーフ壁は、職人がコテやローラーを駆使して、その熟練技術により施工されているため、非常に高価である。一方、中には手軽にレリーフ壁を成型できる凹凸を持ったローラー（図1）も市販されているが、そのデザインの種類は少ない。そこで本研究では、ユーザやデザイナーが発案するデザインのレリーフ壁を忠実に、かつ手軽に成型できるスタンプタイプの押し型の開発を行う。



図1 市販されている既存のレリーフローラー

#### 2 研究、実験方法

##### 2-1 従来技術の問題点

前章でも述べたように、図1のような市販されているレリーフ壁の成型ツールはデザインの種類が少ない。これはその加工技術が「試しに作ってみたらこんなデザインができた」程度にしか至っていないためである。そこで本研究では3次元CAD/CAMやNC工作機械を利用して、「ユーザやデザイナーが発案する任意のデザインを転写できるレリーフ壁成型ツール」を生産できる加工技術を確立する。

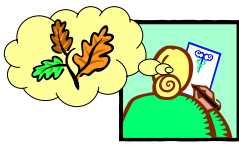
##### 2-2 開発するレリーフ壁成型塗装システムの概要

図2は、メインテーマであるレリーフ壁成型塗装システムのシステムフローである。本研究ではメインテーマとして図2(4)にも示しているように、スタンプタイプとローラータイプの押し型を開発するが、本稿ではそのうちのスタンプタイプの押し型の試作について報告する。

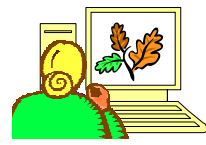
\*1 インテリア研究所

\*2 機械電子研究所

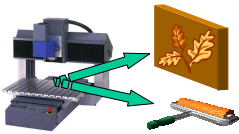
\*3(株)フクモト工業



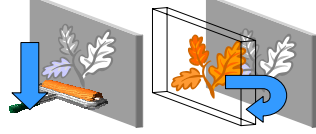
(1) 壁に転写したいデザインを考える



(2) CADやドローソフト等を用いてデザインをデジタル化

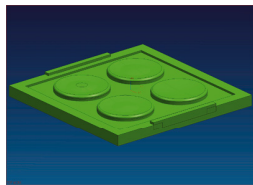


(3) NC工作機械を用いて押し型(ローラータイプ・スタンプタイプ)を加工



(4) 押し型を乾燥前の塗料に押し付けて成型

図2 レリーフ壁成型塗装システムのシステムフロー



(a) Modeling by a 3D CAD



(b) Molds of stamp type

図3 CADモデルと試作した押し型

### 2-3 スタンプタイプの押し型

本研究では、デザインのデジタル化ツールとして3次元CAD/CAM「Unigraphics」を用いた。UnigraphicsのCAD機能により押し型の形状を設計し(図3(a)),CAM機能を用いてNC工作機械を動かすためのNCプログラムを生成させる。生成したNCプログラムを用いて当所のNC工作機械で機械加工を行い<sup>1)</sup>,図3(b)に示す押し型を試作した。

### 2-4 転写実験

前節で試作したスタンプタイプの押し型を用いて、塗料への転写実験を行った。塗料は表面のみ乾燥し、内部は未乾燥の状態であり、表面に触れると弾性を感じられる程度である。実験初期の段階では、図4に見ら



図4 失敗した転写例

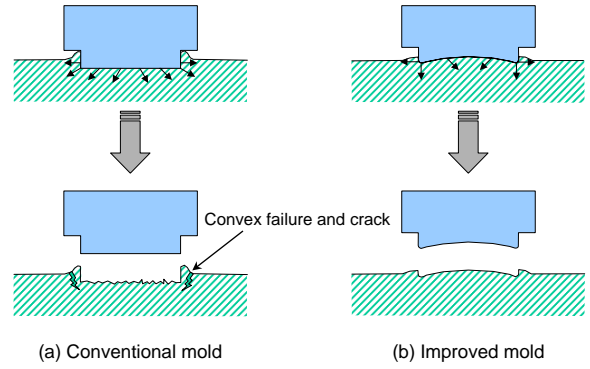


図5 改良した押し型



図6 転写実験の結果

れる転写不良が顕著に現れた。これは型の凸部により押し込まれた未乾燥の塗料が行き場を失い、薄い乾燥部分を破って流出したり、エッジ部分に集中して寄り集まったために発生したものと考えられる(図5(a))。そこでこの現象を解決するために、押し型に対し図5(b)に示す改良を加えた。エッジ部分を丸め、さらに凸面にくぼみを持たせて塗料の逃げ場を作った。これにより上記の転写不良を抑えられるものと考えられる。

## 3 結果と考察

図6には前章で改良した押し型を用いて行った転写実験の結果を示す。これらの実験結果から、改良前の型によって発生していた転写不良が発生することなく、かつ押し型のデザインが忠実に塗料に対して転写されているのが分かる。

## 4 まとめ

本研究では、3次元CADで設計したデザインを塗料に対して忠実に転写できるスタンプタイプの押し型の作成方法を提案した。今後は、3次元CADだけでなく2次元CADやドローソフト等、他のソフトで描いたデザインを3次元CADデータに変換し、押し型を製作する手法も開発する。

## 5 参考文献

1) 精密工学会誌, Vol. 62, No. 8, p. 1203 (1996)

# レリーフ壁 成型・塗装システムの開発 - 2 -

## レリーフローラーのためのロータリー加工用ポストプロセッサの開発

楠本幸裕 \*1 永田寅臣 \*2 斎藤華央利 \*3 福本満寿夫 \*3

### Development of Molding and Painting System for Relief Walls - 2 -

Development of a Rotary Machining Post-processor for Relief Rollers

Yukihiro Kusumoto, Fusaomi Nagata, Kaori Saito and Masuo Fukumoto

現在当所では手軽にレリーフ壁を成型できるシステムの開発に取り組んでおり、その一環としてローラータイプのレリーフ壁成型用押し型（レリーフローラー）の開発を進めている。レリーフローラーの製作は、3次元CADでモデリングしたローラーの形状を基にNCプログラムを算出し、NC工作機械で機械加工するのが一般的である。しかし3次元CADでローラーの形状をモデリングすることは、非常に難しく技術を要するため、ローラーのモデリングに長時間を要する、デザインの種類が限られるなどの問題が生じていた。そこで本研究ではロータリー加工用ポストプロセッサを開発することでこの問題を解決した。

#### 1 はじめに

すでに本誌の別報「レリーフ壁 成型・塗装システムの開発 - 1 -」で述べているように、現在当所ではユーザやデザイナーが発案するデザインのレリーフ壁を忠実に、かつ手軽に成形できるシステムの開発に取り組んでおり、その一環としてローラータイプのレリーフ壁成型用押し型（レリーフローラー：ローラー）の開発を進めている。ローラーは、表面に凹凸の立体模様が施されており、壁面に施工された塗料が完全に乾燥・硬化する前にローラーを押し当て、表面の立体模様を塗料に転写しようとするものである。図1にローラーを使用してレリーフ壁を成型する手順を示す。ローラーの製作は、3次元CADでモデリングしたローラーの形状を基にNCプログラムを算出し、NC工作機械で機械加工するのが一般的である。しかし3次元CADでローラーの形状をモデリングすることは非常に難しく技術を要するため、ローラーのモデリングに長時間

を要する、デザインの種類が限られるなどの問題が生じていた。そこで本研究ではロータリー加工用ポストプロセッサを開発することでこの問題を解決した<sup>1)2)</sup>。

#### 2 研究，実験方法

##### 2-1 X・Y・Zの直交座標系による3次元加工

まず最初のアプローチとして、一般的に使用されるX・Y・Zの3軸並進機構を持つNC工作機械による3次元加工を試みた。その手順として、

- (i) 3次元CADを用いたローラーのモデリング
- (ii) CAMによるX・Y・Z直交座標系における加工データ（NCプログラム）の算出
- (iii) NC工作機械による3次元加工

の3つの工程が挙げられる。図2はこれらの工程を図示したものであり、図中の番号は上記の工程番号に対応している。加工上の問題点としては、X・Y・Zの3軸並進機構ではローラーの全面を一度に加工できない点が挙げられる。そこで(ii)の工程でNCプログラムを生成する際、ローラーの加工エリアを4分割し（図2(iii)）、それぞれのエリアごとのNCプログラムを生成する。さらに(iii)の工程において加工を行う際も、一つのエリアが加工を終了するたびにいったんワークをはずし、次の加工エリアが上面にくるようにワークを90°回転させて再度固定し、つぎのエリアを加工することで、ローラーの全面を加工していた。図3はX・Y・Z3軸並進機構を持つNC工作機械によるローラーの加工のイメージ図である。この手法を用いて数種類のローラーをモデ

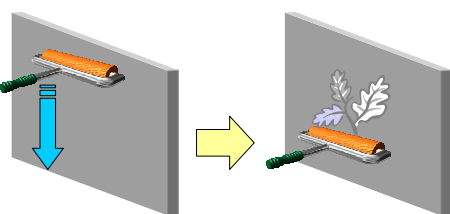


図1 レリーフローラーを使ったレリーフ壁の成型

\*1 インテリア研究所

\*2 機械電子研究所

\*3(株)フクモト工業

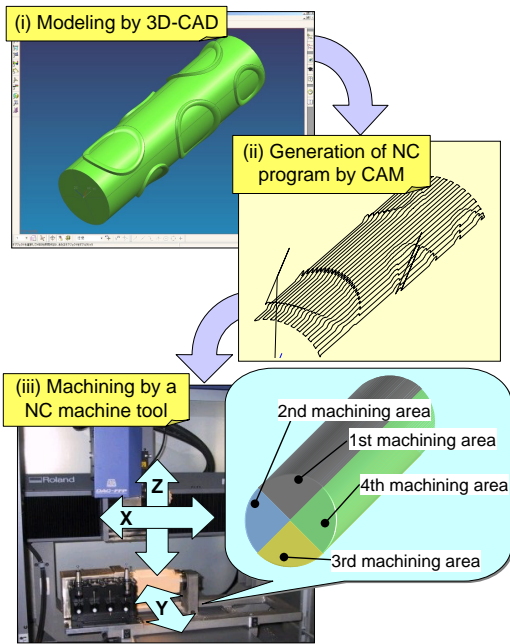


図2 X・Y・Z直交座標系における3次元加工工程

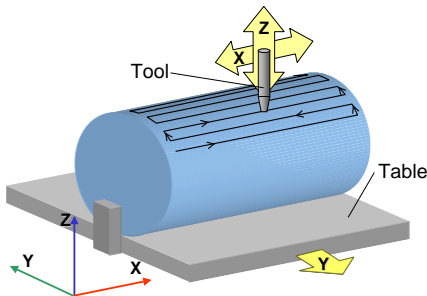


図3 X・Y・Z 3軸直交座標系でのローラーの加工

リングし試作を行ったが、図2(i)にある、3次元CADを用いたローラーのモデリング作業は、非常に操作が難しく技術を要しており、そのためモデリングに長時間を要したり、モデリングできるレリーフのデザインの種類が限られてしまうなどの問題があった。そこで次節では、ロータリー加工用ポストプロセッサを開発し、この問題の解決を図った。

## 2-2 X・A・Zの円柱座標系におけるロータリー加工

前節で挙げた問題を解決するために、ローラーのためのロータリー加工用ポストプロセッサの開発を行った。ロータリー加工とは、X・Y・Zの3軸並進運動による切削加工(図3)とは異なり、ワークを回転させながらワークの外周面に対して切削加工を施す手法(図4(d))であり、ロータリー加工用ポストプロセッサとはこのロータリー加工を行うために必要となるNCプログラムを算出するプログラムである。ロータリー加工によってローラーを試作する場合は、まず3次元CADを用いて平面状にレリーフのデザインをモデリングし

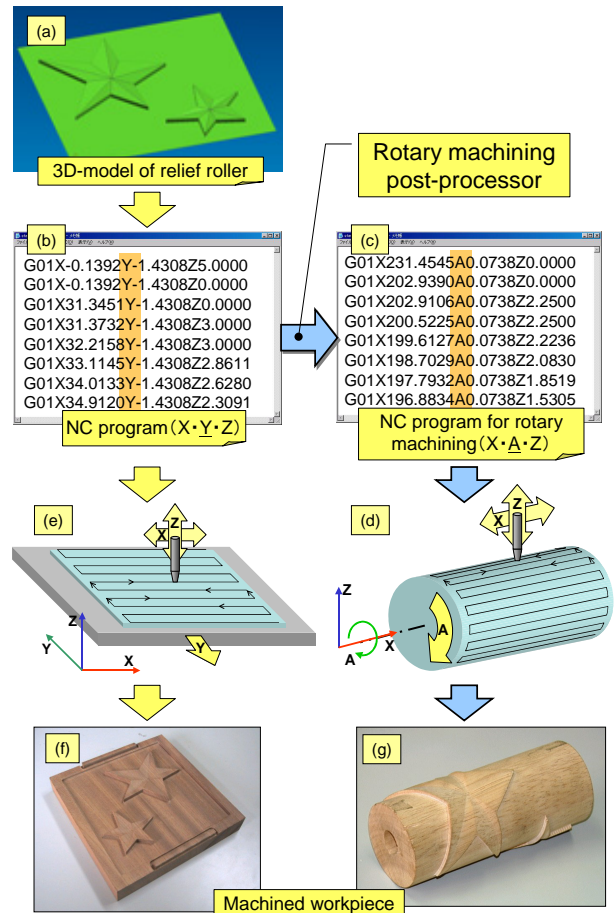


図4 開発したロータリー加工用ポストプロセッサを使用した場合の加工されたワークの違い

(図4(a))、いったんX・Y・Z直交座標系による加工用のNCプログラム(図4(b))を算出する。つぎにこれをロータリー加工用ポストプロセッサによりロータリー加工用のNCプログラム(図4(c))に変換してロータリー加工を行う(図4(d))。これにより本来であれば平面状に加工されるレリーフのデザイン(図4(e)(f))が、ローラーの円周面上に加工される(図4(g))。つまり、ロータリー加工用ポストプロセッサを使えば、前節のように3次元CADを用いてローラー形状でローラーをモデリングする必要がなく、平面状でレリーフのデザインをモデリングすることでローラーの加工が可能になる。平面状でのモデリングは、ローラー形状でのモデリングとは異なり操作も簡単であるため、モデリング時間は短縮され、多種多様なデザインを持ったレリーフのモデリングも可能となる。

## 2-3 ロータリー加工用ポストプロセッサの概要

つぎに、本研究で開発したロータリー加工用ポストプロセッサの概要について説明する。今回ローラーの試作で使用したローランドDG社製の3軸ルータMDX-650A

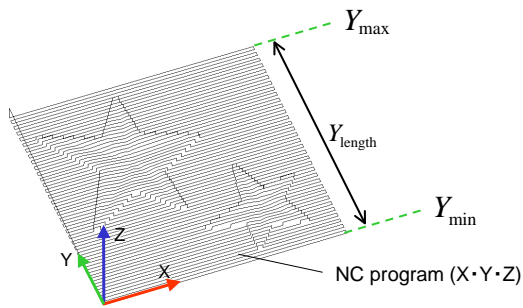


図5  $Y_{max}$  ,  $Y_{min}$  及び  $Y_{length}$

は、付属の回転軸ユニットを使用することで、図4 (d)にあるA軸の回転移動機構が付加され、ロータリー加工を行うことができる。そこで開発したロータリー加工用ポストプロセッサでは、X・Y・Z 3軸並進機構用のNCプログラムのうち、Y軸の並進移動プログラムをそれに対応したA軸の回転移動プログラムへ変換するようにカスタマイズしている。ロータリー加工用ポストプロセッサでは、変換前のNCプログラムからY座標の最大値 ( $Y_{max}$ ) と最小値 ( $Y_{min}$ ) を検索し、次式によってY軸の並進移動をA軸の回転角度へ変換する。従って、Y座標が最大値のときにA軸の回転角度が  $360^\circ$  に、最小値のときに  $0^\circ$  となるように変換される。

$$A = \frac{360 \times (Y - Y_{min})}{Y_{length}} \quad (1)$$

ここで、Aは変換後のNCプログラムにおけるA軸回転角度、Yは変換前のNCプログラムにおけるY軸の座標値、 $Y_{length} = Y_{max} - Y_{min}$  はY方向の長さである(図5)。なおこの  $Y_{length}$  は、加工されるローラーの円周の長さと同しくなるように、3次元CADでのモデリング時に設定しておく必要がある。この式により、変換前のNCプログラムの第*i*ステップである  $\{X(i), Y(i), Z(i)\}$  は、 $\{X(i), A(i), Z(i)\}$  の形式で構成されたロータリー加工用のNCプログラムに変換される。図4 (b) (c) がそれぞれ変換前後のNCプログラムである。

### 3 結果と考察

開発したロータリー加工用ポストプロセッサにより、変換したNCプログラムを用いてローラーの試作を行った。図6はロータリー加工の様子である。図7は平面状にモデリングされたレリーフデザインと、そのCADモデルを基に、ロータリー加工により試作したローラーである。3次元CADを用いて平面状にモデリングされたレリーフのデザインが、ローラーの円周面上に正確に加工されたことが、この図より確認できる。また、今

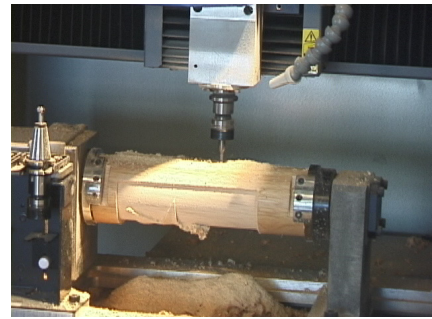


図6 提案するポストプロセッサを用いた加工風景

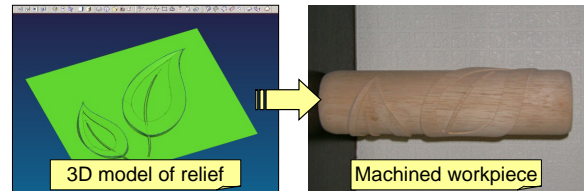


図7 レリーフの3次元モデルと試作されたローラー

再紹介した図7に示すデザイン以外でも、図4の星形のデザインなど、数種類のデザインで同様にロータリー加工を実現できた。いずれも平面状でのモデリングであったため、操作の容易性から簡単に所望の形状がモデリングでき、モデリングに要する時間も短縮された。

### 4 まとめ

本研究では、ローラー試作の高効率化、及びレリーフデザインの多品種化のために、ロータリー加工用ポストプロセッサの開発を行った。これにより、従来操作が難しく技術を要していた3次元CADによるローラー形状でのローラーのモデリング作業を不要とし、代わりに操作が簡単な平面状でのレリーフデザインのモデリングにより、ローラーが試作可能になった。その結果、ローラー試作のサイクル時間が短縮され、さらに多種多様なデザインのローラーの試作が可能となった。

### 5 参考文献

- 1) 楠本, 永田, 長谷部, 福本, 斉藤: IIP2005情報・知能・精密機器部門講演会講演論文集, No. 05-6, p. 277(2005)
- 2) 楠本, 永田, 長谷部, 福本, 斉藤: ROBOMECH'05ロボティクス・メカトロニクス講演会'05講演論文集, p. 1A1-S-018(2005)

# 内装材，造作材，家具部材などから揮発されるVOCsの評価に関する研究 40物質の定量とHeijeter式による濃度相関性の確認

脇坂政幸<sup>\*1</sup> 古賀賢一<sup>\*1</sup>

## Evaluation of VOCs, that volatalize from furniture and the interior material

— Fixed quantity of 40 materials and Trial of correlation by Heijeter type —

Masayuki Wakisaka, Ken'ichi Koga

改正建築基準法の施行に伴い新たに日本工業規格(JIS規格)が制定された。我々は同規格に準拠し家具及び住環境製品で使用される材料を中心にホルムアルデヒド及びそれ以外の揮発性有機化合物(VOC)の評価を通して、製品への適正使用に係る支援の検討を行う。今年度は小型チャンバー法にて40物質を対象に定量技術確立を行った。また、建築基準法で規制対象外となる条件算出にはHoetjer式においてホルムアルデヒド気中濃度が $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 時の変数 $n/L$ が必要となる。これを得るため合板を用い、試料負荷率と換気量条件を個別に変えて検討を行ったところ、試料負荷条件を変えると良い相関が得られた。

### 1 はじめに

建材から放散する化学物質による人への健康被害が、いわゆる「シックハウス症候群・シックスクール症候群」といった現象として表れ、日本においては1990年代から社会的な問題として扱われるようになった。これを受け、厚生労働省ではホルムアルデヒド(HCHO)及びVOCs(トルエン、キシレンなど)の室内濃度指針を定めた。国土交通省では平成15年7月に改正建築基準法を施行してHCHOを放散する建築材料に対する規制値を設け、その使用量を制限することが可能な法律へ改正された。さらに、経済産業省では材料から放散する化学物質について、その濃度や放散速度を把握するための試験法であるJIS A1901-2003「建築材料の揮発性有機化合物(VOC)、HCHO及びその他のカルボニル化合物放散量測定方法 - 小型チャンバー法」が制定された。

また、平成17年4月現在において家具に対する規制は設けられていないが、(社)全国家具工業連合会では、使用する合板、パーティクルボード、繊維板にデンケータ法でのF<sub>1</sub>品を、そして塗料についてはHCHOを含まないものであれば、会員企業に限って自主的な室内環境配慮マークを用いるとして平成15年7月よりスタートしている。

そうした中、大川地域においては化粧合板等素材や部品製造の分野をはじめ、最終的な家具の組み立てを行うメーカーまでが集積しており、特に素材に係る団体ではF<sub>1</sub>品の製造に力を注ぎ、家具用資材とし

て供給しているところである。その様な状況下、我々は家具或いは内装材料からのHCHO放散量を経時的に予測することが、家具を住宅に設置する際に必要な基準の一つになり得ると考える。そこで、家具を一個として測定可能な大型チャンバー法が無い現在、素材における放散特性を基に最終的な家具製品としての放散性を予測できるような指標を検討する。

今年度は、チャンバー法によるカルボニル化合物3成分及びVOC(volatile organic compounds:揮発性有機化合物)37成分の標準物質による定量化を実施し、合板を用いて定量分析を行った。また、建築基準法で内装材として使用量を制限されない条件、即ち規制対象外となる条件で、測定系内のHCHO気中濃度を算出するためにHoetjer式<sup>1)</sup>を用いた外挿法の検討を行った。

### 2 研究,実験方法

#### 2-1 定量用標準成分の検量線作成

カルボニル化合物及びVOC類の定量にあたり、予め標準成分の検量線作成を行う。カルボニル化合物については、HCHO、アセトアルデヒド混合標準液(関東化学製)及び個別に調整したアセトンを用いる。また、VOC類についてはn-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでのVOCs標準液(関東化学製)を用い作成する。

#### 2-2 合板の測定

##### 2-2-1 試験材

以下に示す合板を試験に供した。

・普通合板(ラワン合板, 9mm厚)

\*1 インテリア研究所

2-3 建材の規制対象外条件外挿のための検討

JIS小型チャンバー法において、建材等から放散されるHCHOの放散速度や気中濃度を求めるために定められた標準的な条件と、建築基準法の要件を満たし測定値を得るための条件は異なり、後者における必要条件として測定環境のHCHO気中濃度が100(μg/m<sup>3</sup>)の時、放散速度が5(μg/m<sup>2</sup>・h)以下であるとなっている<sup>2)</sup>。この場合、チャンバー法を用いて建築基準法に相当する放散量を求めるためには、Hoetjerの式(1)による外挿が必要である。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{kCe} \times \frac{n}{L} \quad (1)$$

- C : 気中濃度(μg/m<sup>3</sup>)
- C<sub>e</sub> : 換気量がゼロであるときの平衡濃度(μg/m<sup>3</sup>)
- n : 換気回数(回/h)
- L : 試料負荷率(m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)
- k : 物質移動係数(m/h)

そこで我々は、異なるn/LでのCを複数点測定し、1/Cをn/Lに対してプロットし直線相関を行う。そしてC=100μg/m<sup>3</sup>の時のn/L値を相関式から求め、放散速度EFa=C×n/Lを求める。

2-3-1 試験材

以下に示す合板を試験に供した。

- ・突板貼化粧合板(基材：ラワン合板，表面化粧材：シナ，デシケータ値：0.3mg/l)

2-3-2 気中濃度測定のためのn/L条件

設定したn/Lの条件については、nを固定(空気流量を一定にする)した場合をパターン1(Ptn.1)として表1に、Lを固定(試料数を一定にする)した場合をパターン2(Ptn.2)として表2に示す。なお、Ptn.2においては1系統のチャンバーで、試料は全条件を通し固定して実施。換気回数条件は清浄空気の流量を変えて行い、流量は換気回数の大きい方から順次低い方へ変える。その際、ガス捕集のあと、次の捕集までの養生時間を2時間とした。

表1 Ptn.1 nを固定した場合。

N(換気回数)	L(試料負荷率)
0.5	1.1
	2.2
	3.3

表2 Ptn.2 Lを固定した場合。

L(試料負荷率)	n(換気回数)
2.2	0.25
	0.5
	0.75
	0.96

2-4 捕集方法

カルボニル化合物、VOCの捕集はJIS A1901に準じADPACシステム((有)アドテック製)を用いた。試験材は所定サイズに作製し、表面のみが外気に曝されるようサンプルホルダに入れる。これを予め清浄空気<sup>2</sup>で24時間換気した小型チャンバーに設置したのち、清浄空気を28×50%RHのめやすで流し24時間後にサンプルガス<sup>3</sup>を採取する。その際、カルボニル化合物はDNPHカートリッジ(Sep-Pak DNPH Silica (Short Body) WATERS製)で捕集し、VOCはTenax TA(SUPELCO製)で捕集する。捕集したサンプルについては、各々液体クロマトグラフィー及び加熱脱着装置付きGC-MSで測定する。また、捕集に係る主要な条件を表3に、分析に要した機器及び条件を表4、表5に示す。

表3 捕集に係る条件

	カルボニル化合物	VOC類
チャンバー容量	20(L)	
試料負荷率	2.2(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	
温度	28( )	
湿度	50(%RH)	
換気回数	0.5(回)	
清浄空気流量 <sup>2</sup>	167 (ml/min)	
清浄空気流量 <sup>3</sup>	84, 167, 250, 320 (ml/min)	
捕集量	10(L)	3.2(L)

2 : Ptn.1 の場合, 3 : Ptn.2 の場合

表4 カルボニル化合物分析機器等

ホルムアル	HPLC	LC-10A(SHIMADZU製)
デヒド及び	カラム	ODS-
他のカルボ	移動相	CH <sub>3</sub> CN / H <sub>2</sub> O=60/40(v/v)
ニル化合物	検出	UV at 360nm



表5 VOCs分析機器等

VOCs	加熱導入装置	TD-450(SHIMADZU製)
	ガスロマトグラフ/質量分析装置	GC-MS QP-2010 (SHIMADU製)
	カラム	DB-624
	設定質量範囲	35-350(m/z)

### 3 結果と考察

#### 3-1 定量可能成分

入手した試薬(関東化学(株))及び個別調整したアセトンについて検量を行い、以下40成分について定量可能となった。なお、カルボニル化合物以外の各成分についてはGC-MSのMC法により確実な選択と定量を行い、それ以外の成分についてはトルエン換算し、併せてTVOCとして算出するためのプログラムを構築した。

当所で定量可能な40成分は以下の通りである。

##### 【カルボニル化合物】

ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アセトン。

##### 【VOC類】

##### 脂肪族炭化水素

n-ヘキサン, n-ヘプタン, n-オクタン, n-ノナン, n-デカン, 2,2,4-トリメチルペンタン, n-ウンデカン, n-ドデカン, n-トリデカン, n-テトラデカン, n-ペンタデカン, n-ヘキサデカン, 2,4-ジメチルペンタン。

##### 芳香族炭化水素

ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キシレン, スチレン, トリメチルベンゼン, テトラメチルベンゼン。

##### ハロゲン類

トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパン, p-ジクロロベンゼン, 四塩化炭素, ジブロモクロロメタン。

テルペン類 2-ピネン, (R)-(+)-リモネン。

エステル類 酢酸エチル, 酢酸ブチル。

ケトン類 2-ブタノン, メチルイソブチルケトン。

##### アルコール類

1-ブタノール, 1-ノナール, 1-デカール。

#### 3-1-2 合板の測定例

普通合板からの放散成分について2hr~28dayの経時変化を調べた。測定結果を表6に示す。この結果から

個々の成分により、放散初期をピークに濃度が減少し続けるタイプ、初期2~7dayにかけてピークを迎えたのち減少するタイプ、初期から濃度を維持し続けるタイプなど様々であるなか、HCHOは一定の濃度で放散を続けていることがうかがえる。

#### 3-2 n/L 条件と気中濃度の逆数の相関

表1の条件にて得られた直線相関を図1に、表2の条件にて得られたものを図2に示す。

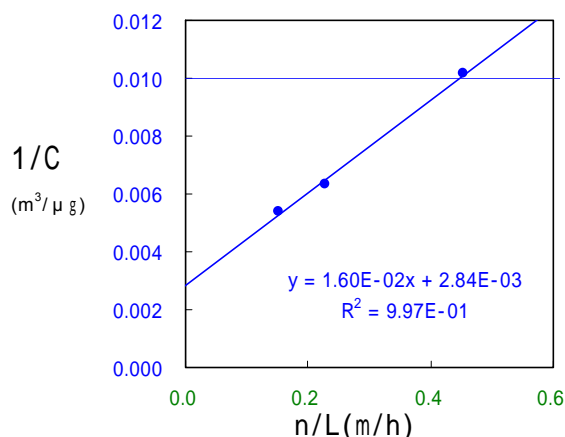


図1 濃度とn/Lの関係

Lを変動(L=1.1, 2.2, 3.3 n=0.5)

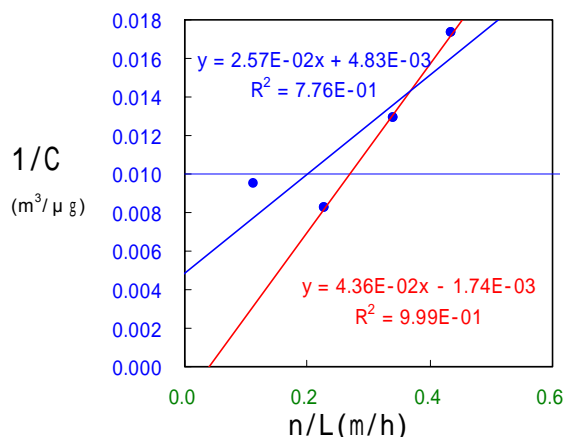


図2 濃度とn/Lの関係

nを変動(n=0.25, 0.5, 0.75, 0.96 L=2.2)

図1から1/Cとn/Lとの間に直線相関が確認された。図2ではプロットにバラツキが見られ、4点の回帰式から得られる決定係数は0.76と信頼性が低い。また、最も小さい換気回数を除いた場合の決定係数は高い相関が示されているが、濃度が負になり回帰式に予測能力がないことが解る。従って今回の条件では試料負荷率Lを変えるPtn.1に信頼性を求められることが解った。

Ptn.2は設備上限られた条件の中で如何に短時間で

結果を得るかを目標に取り組んだ結果であるが、さらにPtn.2での条件として養生時間、供試試料の初期化等を検討する必要がある。

#### 4 まとめ

JIS小型チャンバー法に準拠し分析したデータから標準物質37成分及び他の未知物質をTVOCとして解析し、この時、気中濃度、放散速度を迅速に算出するプログラムの構築ができた。これにより依頼分析等においてストレスなく標準物質のデータ還元が可能となった。さらに多くの標準物質についても増やすことが可能と考える。

また、建築基準法の規制対象値を求めるにあたり、試料負荷率を変動させるパターンにおいて、回帰直線に高い相関が認められた。一方、換気回数変動のパターンにおいては、換気回数の最も小さい条件領域でプロットのバラツキが見られたが、この条件領域ではチャンバー内での空気拡散、及び換気が十分でないことがうかがえた。

今後は、さらに異なる多くの試料を対象に実験を行い、回帰直線のパターンを検討するとともに、迅速に規制対象外条件での算出が可能となるような分析条件の有無を検討する。

また、材料から放散するVOC各種ガスについて減衰状況を早い段階で推測できるような指標の構築可能性について検討する。

#### 5 参考文献

- 1) J.J.Hoetjer : America Chemical Society (1986)
- 2) (独)森林総合研究所：シックハウスと木質建材 資料集, p.40(2004)

表6 合板のVOC放散速度測定結果

	標準合板9mm (単位: $\mu\text{g}/\text{m}\cdot\text{h}$ )									
	2h	4h	8h	1d	2d	3d	7d+4h	14d	20d	28d
ホルムアルデヒド	6.52	7.52	8.14	8.50	8.57	15.25	6.61	8.82	8.16	9.23
アセトアルデヒド	49.77	4.34	44.80	41.84	57.41	41.48	53.57	49.32	50.57	27.27
アセトン	14.70	16.07	13.91	11.20	9.57	8.48	9.66	6.07	5.95	5.30
ヘキサン	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,4-ジメチルペンタン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-ブタン	0.57	0.63	0.59	0.30	0.35	0.28	0.28	0.10	0.11	0.00
酢酸エチル	1.56	1.75	1.62	0.90	0.87	0.68	0.68	0.21	0.00	0.00
クロロホルム	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,1,1-トリクロロエタン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
四塩化炭素	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ベンゼン	0.09	0.08	0.10	0.09	0.08	0.07	0.06	0.04	0.09	0.04
2,2,4-トリメチルペンタン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ヘプタン	2.72	2.32	1.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-ブタノール	1.06	1.04	1.06	0.75	0.60	0.49	0.35	0.27	0.34	0.14
トリクロロエチレン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-ジクロロプロパン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
メチルイソブチルケトン	0.33	0.49	0.53	0.37	0.38	0.29	0.44	0.15	0.11	0.11
トルエン	8.27	12.63	14.21	11.29	11.19	9.24	12.10	4.63	3.57	3.02
ドデカン	0.60	0.61	0.55	0.42	0.36	0.30	0.21	0.12	0.09	0.07
デカナール	0.21	0.17	0.14	0.17	0.15	0.08	0.12	0.05	0.22	0.09
トリデカン	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
テトラデカン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ペンタデカン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ヘキサデカン	0.52	0.47	0.45	0.30	0.26	0.23	0.18	0.12	0.13	0.13
TVOC	374.01	409.10	375.76	307.30	314.74	312.20	293.46	191.45	199.53	175.19

# 木製防火ドアの開発に関する研究

古賀賢一<sup>\*1</sup> 脇坂政幸<sup>\*1</sup>

## Research on development of the wooden fire prevention door

Ken'ichi Koga, Masayuki Wakisaka

従来、防火ドアは重量があり、デザインに優れた金属製であったが、軽量で意匠性に富む木製素材のドアでも、建築基準法で定める性能を満たせば防火ドアとして認められるようになった。県内のA社では新規な室内向け総木製防火ドアを開発したいと考えている。総木製防火ドアの製品化を目指し、当所との共同研究に取り組んだ結果、認定基準を満たしうる性能を持つ総木製防火ドア部材の試作に成功した。

### 1 はじめに

木質材料には、比強度・加工性・断熱性に優れるといった利点があり、広く利用されているが、燃えやすい・腐りやすい・狂いが生じやすい等の欠点もある。木質材料の更なる普及や高付加価値化の為に、これらの欠点を克服することが必要である。

本研究は、A社との共同研究により新規な室内向け総木製防火ドアの開発を行うものであるが、それに付随する防火処理技術に関する知見は、木質産業全般へ普及できるものとして期待している。

### 2 研究,実験方法

#### 2-1 木質材料の防火処理の検討

市場に出ている室内向け木製防火ドアのほとんどは、内部に無機系の厚い防火層を設けることにより、防火性能を付与している<sup>1)</sup>。しかし本研究では、A社の意向により、総木製で防火性能を発揮させなければならない。そのためには、木質材料を防火処理する新規な技術の開発が必須である。

A社の従来の木製防火ドアは、大まかに以下の構成になっている(図1)。

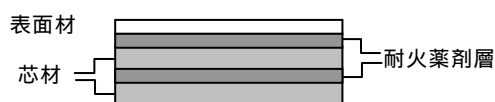


図1 従来ドアの概略図

本研究の総木製防火ドアでは、耐火薬剤層を使用せず、主に表面材の薬液処理で防火性能を発揮させることを目標とした。薬剤としては、有害な成分を含まず、

防火効果を発揮できる無機系のものを想定し、中でも薬剤の安定性・工程の簡素化の点でケイ酸系のWako社製ケイ酸ソーダ溶液(以降、 $\eta$ と表記)と、パルアップ社製水溶性ケイ酸Si25(以降、 $si$ と表記)の2種を検討することにした。

以上の薬剤( $\eta$ ・ $si$ )を、 $si$ のケイ酸量を基準に重量で5, 50, 500倍( $\eta$ については7.9, 79, 790倍となる)に水により希釈した溶液を調製し、表面材の合板(15cm角・厚さ2.5mm)に室温にて1日含浸、あるいはハケで1回塗布した。その後、熱風乾燥を行ない、防火処理を施した(図2)。

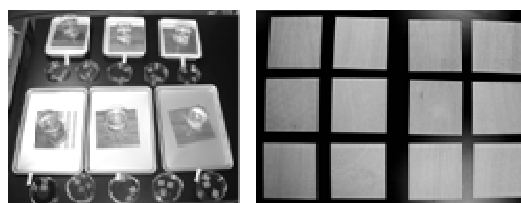


図2 含浸処理④と防火処理後の表面材④

また、より強力な防火性能発揮を期待して、高濃度のケイ酸( $\eta$ 1.5倍水希釈・ $si$ 原液)とシート材を、ハケ塗りにより表面材上で複合化したものも作製した。

#### 2-2 防火処理材料の防火性能評価

2-1で作製した防火処理表面材を、JIS A 1322の建築用薄物材料の難燃性試験に相当する装置によって評価した(図3)。規定した加熱時間での材裏面への炎の到達と残炎時間、更には加熱を続けて、材裏面へ炎が到達するまでの耐火時間を評価項目とした。

\*1 インテリア研究所

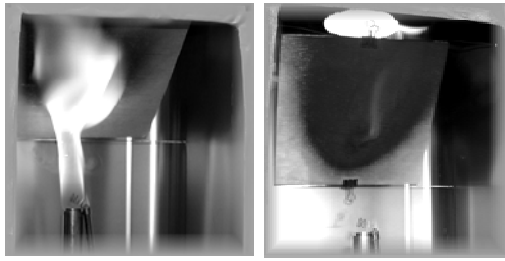


図3 難燃性試験㊦と残炎状態㊦

### 2-3 試作総木製防火ドア部材の性能評価

A社において、2-1の条件で防火処理を施した表面材を使用し、総木製防火ドア部材を試作した。その構成は以下の通りである(図4)。



図4 試作部材の構成㊦と実物㊦

試作部材について、A社の防火性能試験設備での評価を行なった。

当所では、室内向けドアとして必要な耐水性能を、集成材のJAS浸せきはく離試験で評価した。試験方法は、指定の大きさに切り出した部材を、室温の水に6時間浸せきし、その後40℃で18時間乾燥した際、材料の接着層にはく離が生じるかというものである。

## 3 結果と考察

### 3-1 木質材料の防火処理効果の検討

ケ、Si希釈溶液の含浸・塗布処理の前後で、表面材の絶乾状態での重量変化を測定したが、有意な差は見られず、ケイ酸の添加量は不明であった。これはケイ酸の添加量が、表面材の含水量の変動以下の僅かな量であることを示している。

図5、表1に45秒間加熱条件での防火性能評価の結果を示す。

図5、表1の結果より、ケでは塗布・Siでは含浸の方がより効果的な処理方法であり、100倍以上の濃度効果が生じているといえる。

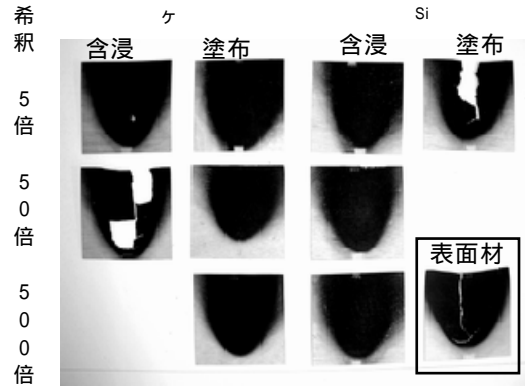


図5 45秒加熱試験後の防火処理表面材

表1 防火処理表面材の45秒加熱試験結果

希釈率	ケ		Si	
	含浸	塗布	含浸	塗布
5 (ケ7.9)	×			×
	2	5	1	>30
50 (ケ79)	×			
	>30	8	3	
500 (ケ790)				
		>30	7	
	表面材		× (15sで到達) >30	

裏面への炎の到達有り・無し = ×

数字 = 残炎時間(s)

この違いは、原液のケが水飴状で、重合したケイ酸の大きな塊が溶存しているのに対し、原液のSiはやや粘性のある液体程度で、溶存のケイ酸の重合度はあまり高くないことに起因している。すなわち、含浸処理については材への浸透性が重要であり、塊の小さなSiの方が、材内部まで浸透しやすい。また、塗布については材表面での膜形成が重要であり、塊が大きく材内部へ浸透しないケの方が、表面に残って膜を形成しやすい。更に、ケはアルカリ含有率が高く、溶存するケイ酸の反応性が高いが、Siはアルカリ含有率とケイ酸の反応性が低いのも、要因の一つである。

このように、同じケイ酸系の薬剤によっても、その性状によって処理方法を使い分けることが重要である。

より強力な防火性能の為には、高濃度のケイ酸溶液を使用すればよいが、溶液の粘性の為、含浸法は適用できず、塗布法では材表面からのタレ、材表面のガラス化による接着性の悪化等の問題が生じる。

この問題は2-1で述べた，シート材との複合化により克服することができた。図6にシート複合化防火処理表面材の顕微鏡図を示す。

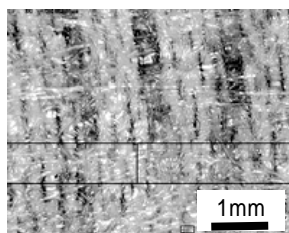


図6 シート複合化防火処理表面材

図6はシートとケイ酸のガラス層が一体となっている様子を示している。シート-ケイ酸層の厚みは0.2mmで，総木製と表現して差し支えない程度である。

更に，防火性能の試験では，シートとの複合化の効果が顕著に現れた。試験結果を図7，表2に示す。

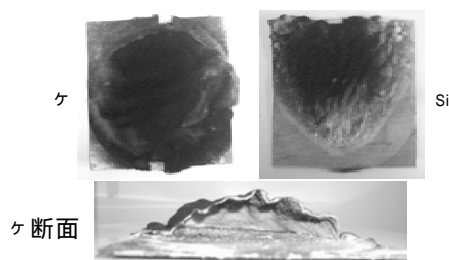


図7 耐火試験中途状態のシート複合化防火処理表面材

表2 シート複合化防火処理表面材の耐火試験結果

	ケ	Si	表面材
裏面への到達時間	29min	4min	15s

裏面へ炎が到達するまで加熱

図7ではケ・Siが同様に加熱によりケイ酸層で発泡している。しかしながら，表2ではケとSiで防火能力に大きな違いを示している。

これは図7のケ断面図に示すように，ケの場合にはケイ酸層の発泡以外に，シート-ケイ酸層そのものが加熱で膨張し，炎・熱から表面材を保護しているためである。この効果により，無処理の表面材に比べ，100倍以上の耐火時間を達成することができた。

ケのみに膨張が見られたのは，前項に挙げたケの膜形成力や粘性の高さに起因している。

### 3-2 試作総木製防火ドア部材の性能評価

A社での防火性能試験状況を図8に示す。部材にはシート複合化防火処理表面材を使用している。



図8 試作部材の防火性能試験

使用している加熱源は，防火ドアの認定試験の条件より，はるかに高温で勢いがある。にも関わらず，材裏面への炎の到達が認定基準を満たす1時間を超える結果を示し，十分な防火性能を有すると考えられる。

また，当所での試作部材のJAS浸せきはく離試験の結果を以下に示す(図9)。

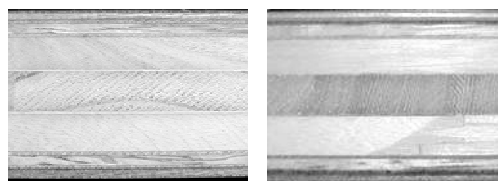


図9 試作部材の浸せきはく離試験結果 (浸せき前断面㊸ 浸せき後断面㊹)

浸せきの前後ではく離は見られず，外観の変化も発生しないことより，室内向けドアとして十分な性能を有しているといえる。

### 4 まとめ

当所独自のシート複合化防火処理により，認定基準を満たす新規な室内向け総木製防火ドアの開発に目処がついた。次年度以降は，A社の総木製防火ドアの製品化についての協力を行なう予定である。

### 5 参考文献

1)例として，

[http://www.abekogyo.co.jp/bou\\_kaon/bouka.html](http://www.abekogyo.co.jp/bou_kaon/bouka.html)

[http://www.nonaka.co.jp/prod\\_f.htm](http://www.nonaka.co.jp/prod_f.htm)

[http://www.kimuranet.jp/best/skog/ex\\_dor/spdor/tokuchou.html](http://www.kimuranet.jp/best/skog/ex_dor/spdor/tokuchou.html)

等

# TiO<sub>2</sub>溶射皮膜の光触媒特性の評価・研究

古賀弘毅<sup>\*1</sup> 南守<sup>\*1</sup> 廣瀬政憲<sup>\*1</sup> 小野本達郎<sup>\*1</sup> 小野幸徳<sup>\*2</sup>

## Characteristic of Photocatalyst Made of TiO<sub>2</sub> by Thermal Sprayers

Hiroki Koga, Mamoru Minami, Masanori Hirose, Tatsurou Onomoto, Yukinori Ono

アナターゼ型酸化チタンの原料粉末を用いて溶射法により成膜した光触媒皮膜の光分解特性を評価した。本研究では水溶液中での有機物に対する光分解特性に着目し、メチレンブルー分解試験法を用いて評価した。試験の結果、溶射法による光触媒皮膜はゾルゲル法などの他の成膜方法で作製したものよりも優秀な分解特性を示した。なお、溶射法では成膜時の熱影響により光触媒活性の劣るルチル型への変態が懸念されるが、高速フレイム溶射(HVOF)により溶射条件を最適化することによりルチル型への変態を最小限に抑えることができた。また、実際の使用が想定される流水下での試験では、静水条件と比べて分解速度が約25倍となり光分解特性が著しく向上した。

なお、本研究は北九州市中小企業産学官連携研究開発事業の一環として、株式会社フジコーの委託を受け行った。

### 1 はじめに

光触媒は日本発祥の技術として今後大きな成長が期待されている分野である。主な光触媒材料としてはアナターゼ型の酸化チタンが利用されている。アナターゼ型の酸化チタンは多くの原料メーカーより供給されており、通常、原料を粉末のまま用いるのではなく、何かの担体にコーティングして利用されている。コーティング方法にはゾルゲル法やPVD法などが用いられているが、本事業ではこれらの原料粉末を用いて溶射法により製膜を行うことを検討した。溶射法は開放系で厚膜の形成ができるなどの有益性がある反面、溶射課程で酸化チタンが熱影響を受ける可能性が高く、光触媒活性の低いルチル型への変態が生じる可能性がある。また、バインダ等の影響により光触媒特性が変化することも考えられ、技術開発に向けては光触媒活性の評価が重要となる。本研究では水溶液中での光触媒特性の評価に特化して、主にメチレンブルー分解試験を中心に行った。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 試料

光触媒粉末には石原産業(株)製のアナターゼ型酸化チタン粉末から粒径7nm, 200nmのものを用いた。

試料作製はステンレスなどを基材として、これに光触媒の溶射を施して作製した。溶射方法には高速フレイム溶射(HVOF)を採用し、酸化チタンを直接溶射する

ものの他に、低融点ガラスや樹脂をバインダとして酸化チタンに混ぜて溶射するバインダ混合法、また、基材と酸化チタン溶射膜の間に低融点ガラスや樹脂のアンダーコート層を挟み密着性を高めるアンダーコート法を用いた。バインダ混合法及びアンダーコート法の概念図を図1に示す。

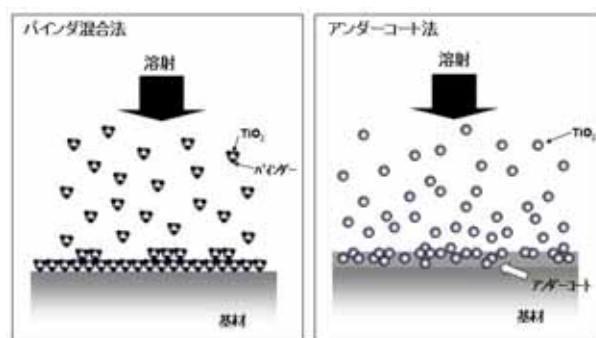


図1 バインダ混合法及びアンダーコート法の概念

#### 2-2 試験方法

##### 2-2-1 メチレンブルー分解試験法

光触媒の有機物に対する光分解特性の評価には、光触媒製品フォーラムが規格化した「光触媒製品における湿式分解性能試験方法」<sup>1)</sup>を用いた。本試験法のフローを図2に示す。まず、試験片の試験面がメチレンブルーの吸着飽和状態とするために光を遮断した状態で0.02mmol/lメチレンブルー溶液で12時間浸し、その後、0.01mmol/lのメチレンブルー溶液を用いて紫外線を照射し光分解特性を評価した。なお、メチレンブルー試薬は林純薬工業製の特級を用いた。試料セルには丸本ストルアス社製マルチフォームの内径40mm、高さ

\*1 機械電子研究所

\*2 福岡県産業・科学技術振興財団

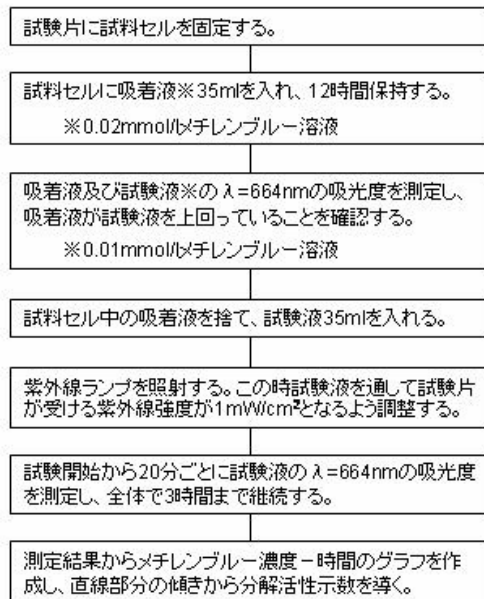


図2 メチレンブルー分解試験法フロー図

30mmのものを用いた。光源には東芝ライテック製の紫外線ランプ(20W)を用い、試験時の紫外線強度が光触媒面に対して $1\text{mW}/\text{cm}^2$ となるように調整した。吸光度の測定には島津製作所製分光光度計UV-1200型を用い664nmの波長を測定した。なお、太陽光や蛍光灯など他の光の影響を排除するためすべての実験は暗室内で行った。

### 2-2-2 流水環境における光分解特性評価

2-2-1で用いたメチレンブルー分解試験法は静水状態での試験であったが、実際の光触媒は流水環境で使用される。そこで流水環境における光分解特性を評価するため、図3のような光分解試験装置を自作し、これにより溶射試験片の光分解特性を評価した。試験片は $80\text{mm} \times 170\text{mm} \times 2\text{mm}$ のステンレス板に溶射したものをを用いた。なお、試験面積が広いことから、この実験ではメチレンブルー分解試験法で用いたものと同等の20Wの紫外線ランプを2本使用した。試験時の試験片表面の紫外線強度を厳密に決めることが困難であったため、紫外線ランプと試験片の距離を30mmとした。試験溶液は $0.01\text{mmol}/\text{l}$ メチレンブルー溶液を1リットル用いた。

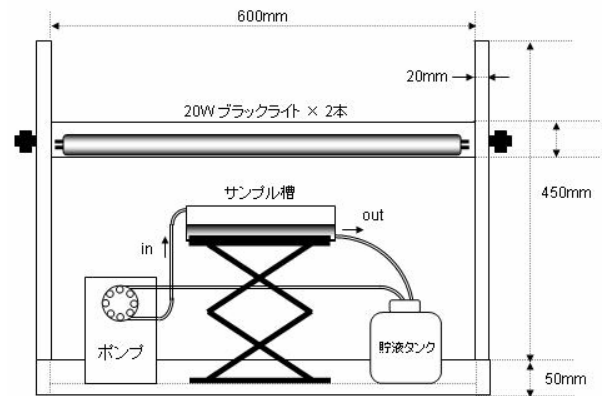


図3 流水型光分解試験装置概略図

## 3 結果と考察

### 3-1 静水環境における $\text{TiO}_2$ 溶射皮膜の光分解特性

静水環境における $\text{TiO}_2$ 溶射皮膜の光分解特性をメチレンブルー分解試験法により評価した。供試験片の一覧を表1に示す。市販の光触媒コート剤や光触媒コートタイルなども併せて測定し比較した。メチレンブルー分解試験の結果を図4に示す。また、結果から得られた分解活性係数を表2に示す。分解活性係数より粒径200nmの $\text{TiO}_2$ 粉末をアンダーコート法により溶射したNo.2が最も活性が高く、次いで粒径200nmの $\text{TiO}_2$ 粉末をバインダ混合法により溶射したNo.1が高活性であることがわかった。市販品の中ではゾルゲル溶液によるもののひとつがバインダ混合法と同等の分解活性を有した。溶射法により成膜した試験片の分解活性が高かった理由は、溶射法により成膜した皮膜の $\text{TiO}_2$ 量が他の方法と比べて格段に大きくなるためと考えられる。一般に用いられているゾルゲル法では大量の $\text{TiO}_2$ をコートすることが難しいが溶射法では容易である。バインダ混合法ではバインダの混合比率により $\text{TiO}_2$ 量は希釈されるが、それでも既存コーティング法と比べれば大量に付着している。

表1 メチレンブルー分解試験試験片一覧

試料名	作製方法	備考
(アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ )		
No.1(原料 $\text{TiO}_2$ :200nm)	$\text{TiO}_2$ -バインダ混合法	バインダ:低融点ガラス
No.2(原料 $\text{TiO}_2$ :200nm)	アンダーコート法	アンダーコート:PET樹脂
No.3(原料 $\text{TiO}_2$ :7nm)	アンダーコート法	アンダーコート:PET樹脂
(比較試料)		
石英板(ブランク)	-	-
ルチル型 $\text{TiO}_2$	アンダーコート法	アンダーコート:PET樹脂
市販ゾルゲル-1	ゾルゲル法	基板:銅板
市販ゾルゲル-2	ゾルゲル法	基板:ガラス
市販タイル品(T社)	ゾルゲル塗布-焼結法	基板:セラミックス

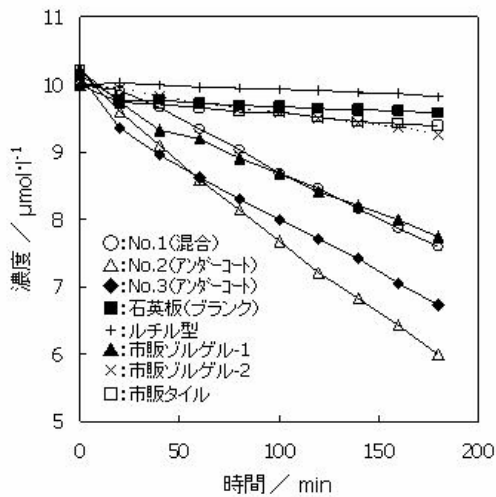


図4 光分解試験結果

表2 供試験体の分解活性係数

試料名	分解速度
No.1 (原料TiO <sub>2</sub> :200nm)	0.567
No.2 (原料TiO <sub>2</sub> :200nm)	0.812
No.3 (原料TiO <sub>2</sub> :7nm)	0.546
石英板(ブランク)	0.053
ルチル	0.035
市販ゾルゲル-1	0.455
市販ゾルゲル-2	0.147
市販タイル品	0.077

(単位: nmol/min)

アンダーコート法による試験片ではTiO<sub>2</sub>粒径7nmよりも200nmのものの方が活性が高かった。これは溶射による熱影響によりアナターゼ型の一部がルチル型へ変態したことが原因であると考えられる。図5にこれらの試験片の溶射によるTiO<sub>2</sub>の熱影響による変態の状況を粉末X線回折法で観察した結果を示す。この結果から粒子径が小さいほど熱影響を受けやすいことがわかる。一般に最も活性が良いと言われている粒径数nmのものも、溶射法においては適しておらず、ある程度径の大きな粒子を用いることが有効であると考えられる。

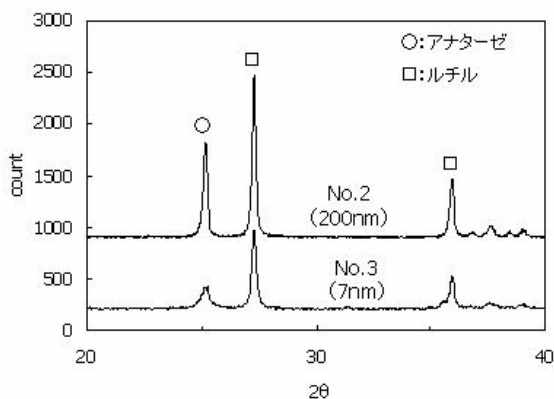


図5 溶射法により作製したTiO<sub>2</sub>膜のX線回折結果

### 3-2 溶射温度と光分解特性の関係

TiO<sub>2</sub>粒径と溶射条件を変えて成膜したものについて粉末X線回折法により分析しアナターゼ型の残存率を求めた。本実験における試験片の作製はバインダーやアンダーコートを用いずTiO<sub>2</sub>のみを直接溶射した。燃焼温度を制御することが困難であったので、フレーム燃料の供給量を変化させることで溶射温度に差をつけることとした。結果を表3に示す。TiO<sub>2</sub>粒径の大きなものがアナターゼ型の残存率が高く、燃料供給量の少ないものが燃焼温度が低いため残存率が高かった。これらの試験片を用いてメチレンブルー分解試験法により光分解特性を評価した。結果を表4に示す。分解速度についてはアナターゼ残存率の高いものから順に大きくなっている。分解速度が最も高いのはU22-1であった。このことから溶射法における光触媒コーティングにおいては熱影響を少なくするよう配慮する必要があることがわかった。

表3 TiO<sub>2</sub>粒径と燃料供給量差によるアナターゼ比率の変化

試料名	TiO <sub>2</sub> 原料	燃料供給量	アナターゼ含有率 (wt%)
U20-1	ST-01 (7nm)	2gph	61.4
U20-2	ST-01 (7nm)	3gph	43.7
U20-3	ST-01 (7nm)	5gph	28.7
U22-1	ST-41 (200nm)	2gph	91.7
U22-2	ST-41 (200nm)	3gph	66.2
U22-3	ST-41 (200nm)	5gph	70.0

\*gph = gallon / hour

表4 TiO<sub>2</sub>粒径と燃料供給量差による分解速度の変化

試料名	分解速度
U20-1	0.571
U20-2	0.553
U20-3	0.452
U22-1	0.735
U22-2	0.707
U22-3	0.676

(単位: nmol/min)

### 3-3 流水環境における光分解特性

本試験の供試料を表5に示す。溶射条件については先の試験で最もアナターゼ残存率の高かった燃料供給量2gphを採用した。また、今回は低融点ガラスをバインダーとして用いたバインダ混合合法により溶射し、バインダ混合比率を変化させて分解特性を評価した。



表 5 流水環境における供試験体

試料名	TiO <sub>2</sub> 粒径	無機バインダ
U-28	7nm	0%
U-29	200nm	0%
U-30	20nm	20%
U-31	20nm	40%
U-32	20nm	50%

表 6 流水環境における光分解試験の結果

試料名	分解速度
U28	16.4
U29	16.5
U30	17.7
U31	16.6
U32	15.4

(単位: nmol/min)

流水環境の場合、流速が分解特性に大きな影響を与える。一般に光触媒表面には境界膜が生成し、ここに有機物を分解することのできるスーパーハイドロオキシドなどが存在しているが、有機物質は境界膜内に入らなければ分解されない。そのためには境界膜を物理的な力で引き剥がし攪拌させる必要があるが、流速を大きくすることでこの境界膜を引き剥がすことができると考えられる。従って、今回は手持ちのポンプで設定可能な最大流速の200ml/minの条件で実験を行った。結果を表6に示す。結果からU30が最も大きな分解速度を示した。これは静水環境で最も活性の高かったアンダーコート法による試料の結果と比較して約22倍の分解速度であった。U30～U32の比較ではバインダ混合量の少ないものほど高活性となっており、TiO<sub>2</sub>量が反映された形となっている。また、U28、U29の比較では当初粒径の大きなU29が活性が高いと予想していたが、粒径にかかわらず同等の活性を示した。この原因として原料粉を溶射に用いる際に有機バインダを添加して二次粒子を造粒していることが影響していると考えられる。二次粒子がある程度のサイズになることから比熱が相対的に高くなり、一次粒子そのものへかかる熱影響を緩和したのではないかと考えられる。一方、無機バインダを混合したものと混合しなかったものでは、20%無機バインダを混合したものが最も活性が高かった。これについても無機バインダを混合したことによる二次粒子のサイズ効果により熱影響が緩和されたことが原因と考えられる。

#### 4 まとめ

溶射法により作製したTiO<sub>2</sub>光触媒試験片を用いてメチレンブルー分解試験を中心に光分解特性の評価を行った。その結果、溶射法による光触媒試験片は既存のコーティング法と比べて分解特性に大きな優位性を有していることが明らかとなった。

TiO<sub>2</sub>の高速フレイム溶射では粒子径が大きなものほど溶射時の熱影響の影響を受けにくいことが明らかとなった。また、バインダ混合による溶射では造粒された二次粒子のサイズ効果により熱影響を軽減することができると推測された。

流水環境下での光分解試験では、静水環境と比較して約22倍と大幅に分解速度が向上した。流速が速いほど分解特性の向上につながると考えられる。これはTiO<sub>2</sub>溶射被膜表面で形成される境界膜の引き剥がし効果によるものと推測される。

#### 5 参考文献

- 1) 光触媒製品フォーラム：光触媒製品における湿式分解性能試験方法

# 遠心・高周波加熱プロセスによる高性能耐摩耗・耐食金属複合管の製造開発

廣瀬政憲<sup>\*1</sup> 山本郁<sup>\*2</sup> 大城桂作<sup>\*2</sup> 竹屋昭宏<sup>\*3</sup>

## Development of Metal Lining Steel Pipes Using Centrifugal Method and Induction Heating for Wear and Corrosion Resistance

Masanori Hirose, Kaoru Yamamoto, Keisaku Ogi, Akihiro Takeya

遠心・高周波加熱プロセスを使って鋼管の内面に耐摩耗性・耐食性の高いニッケル基自溶合金を被覆した金属複合管を開発した。5種類のニッケル基自溶合金を用いてスガ式摩耗試験、腐食試験(塩酸、硫酸)を行った結果、0Cr-15, 0Cr-4, 0Si-3, 2B-3, 2Fe試料の耐摩耗性、耐食性が高く、続いて凝固組織、凝固過程の調査および複合化を行った。熱分析では、1550Kで $M_2B$ が初晶として晶出し始め、1530Kで初晶的な $M_7C_3$ の晶出、続いて1300Kで $\gamma$ がデンドライト状に晶出する。その後、1250Kで $\gamma+M_2B$ 共晶、1220Kで $\gamma+Ni_3(C,B)+Ni_3Si$ 三元共晶が晶出し、凝固が完了した。被覆材の組織は、熱分析と良い対応を示した。遠心・高周波加熱を行った結果、遠心力30G以上、加熱温度1343~1403Kで内部欠陥が低く、硬さも高い複合鋼管を作製できた。また、高周波加熱による曲げ加工が可能となった。

### 1 はじめに

環境衛生プラント等の配管にはステンレス鋼管が主に使用されているが、搬送媒体によっては、鋼管内壁が激しい摩耗や腐食を受けるため、これらに使用される材料の耐摩耗性、耐食性の向上が求められている。耐摩耗性、耐食性を兼ね備えた皮膜作成法として樹脂を被覆した鋼管や溶射による表面硬化法が利用されているが、耐摩耗性が低いことや長尺鋼管で施工できないなどの課題がある。そこで、鋼管の高速回転による遠心力と高周波加熱技術を用いることで鋼管内壁に耐摩耗性、耐食性に優れ、比較的低い温度(1000~1200)で焼結できるニッケル基自溶合金をコーティングする複合化を試みた。

鋼管の複合化プロセスでは、優れた皮膜を得るため、プロセス要因の最適化を図る必要がある。本研究では、硬質被覆材として市販のニッケル基自溶合金を用いて、耐摩耗性、耐食性を評価し、最適な合金粉末を抽出して凝固組織・凝固過程を解析し、複合化プロセス最適化のための基礎的研究を行った。

### 2 研究、実験方法

#### 2-1 自溶合金の耐摩耗性・耐食性

高い耐摩耗性、耐食性を持つニッケル基自溶合金を鋼管に被覆させる必要があるため、市販ニッケル基自接合金の耐摩耗性、耐食性を調査した。試料の合金組

成を表1に示す。試料No.1~5はニッケル基自溶合金である。No.3は、No.1にWCが35mass%含有している。No.6~8は、比較材とした鉄合金で、No.6が高クロム鑄鉄、No.7~8が市販ステンレス鋼である。ニッケル基自溶合金粉末をAr雰囲気の高周波溶解炉で溶解した後、金型に鑄造し、摩耗試験片及び腐食試験片を作製した。図1にスガ式摩耗試験機を示す。スガ式摩耗試験では、SiC研磨紙(平均粒径83 $\mu$ m)を巻き付けたホイールに試料を密着させ、29.4Nの荷重をかけて往復させた後、重量を計測し密度から摩耗減量( $m^3$ )を求めた。腐食試験はサンプル瓶に50vol%塩酸水溶液100ccと腐食試験片を入れ、恒温槽で40に保温し72時間後の重量を計測した。同様に、50vol%硫酸水溶液に浸漬した試験も行った。腐食減量、密度、保持時間から腐食速度( $m^3/m^2 \cdot hr$ )を求めた。

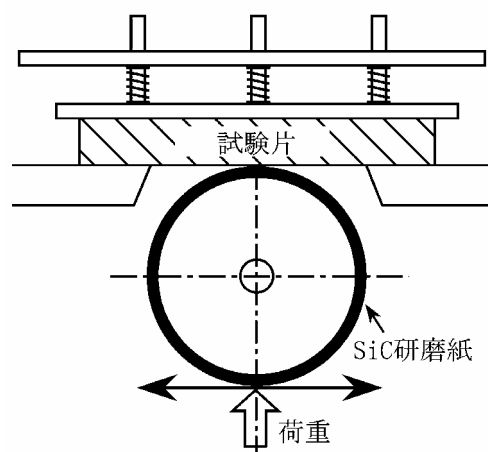


図1 スガ式摩耗試験機

\*1 機械電子研究所

\*2 九州大学

\*3 第一高周波工業(株)

表1 ニッケル基自溶合金の合金組成

Specimen No.	C	Cr	Si	B	Fe	Mo	Cu	Mn	P	S	Ni	WC
1	0.8	15.0	4.3	3.1	3.5	2.5	2.5				bal	
2		18.0	4.0	3.5	3.0	16.0					bal	
3	0.8	15.0	4.3	3.1	3.5	2.5	2.5				bal	35
4	0.6	37.1	3.4	3.6	1.4	3.0	2.1	0.3			bal	
5	0.7	15.0	4.0	3.2	3.2						bal	
6	3.0	25.0			bal							
7	0.05	18.35	0.35		bal			1.16	0.036	0.005	8.68	
8	0.04	22.19	0.59		bal			1.53	0.034	0.002	13.86	

2-2 凝固組織・凝固過程の解析

熱分析実験は、ニッケル基自溶合金粉末30gをNCタンマン管に採り、Arガス雰囲気のリコニット炉で再溶解後、10K/minの冷却速度で凝固させた。試料は凝固終了後または、凝固途中で水中に投下して急冷し、組織観察を行った。また、高周波加熱では母材として機械構造用炭素鋼鋼管(JIS STKM13A(内径 45, 外径 60)), 被覆材としてニッケル基自溶合金を用いて複合鋼管を作製した。加熱温度は鋼管内面を1273K~1473Kで変化させ、作製した試料は組織観察、EPMA分析を行い、加熱温度の影響を調査した

2-3 遠心・高周波加熱による鋼管の複合化方法

図2に複合化方法を示す<sup>1~4)</sup>。粉末を鋼管内径に挿入し、油回転真空ポンプによる難酸化雰囲気(15Pa以下程度)にした後、鋼管を高速回転(回転数11~12s<sup>-1</sup>;遠心力10~40G)させた。この状態で、高周波誘導加熱により加熱コイルを管の異端から反対端へ低速移動させ、各設定温度での均熱加熱を行った。このときの加熱温度は1273~1473K(内径温度)とした。また複合試料の硬さ、ミクロ組織の調査を行い、回転数と加熱温度が品質に与える影響を調査した。

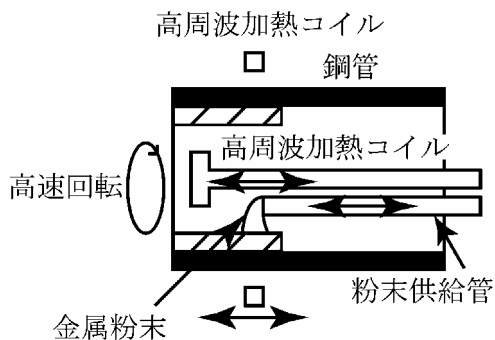


図2 遠心・高周波加熱プロセス

3 結果と考察

3-1 ニッケル基自溶合金の耐摩耗性および耐食性

図3に硬度とスガ式摩耗試験の摩耗量の関係を示す。ニッケル基自溶合金は702~1021HVで鉄合金よりも硬度が増加した。試料No.3は硬度が最も高く、摩耗量は最も低い。試料No.5の硬さは他のニッケル基自溶合金とほぼ同じであるが、WCを含有した試料No.3に次いで摩耗量が低下した。スガ式摩耗試験の結果から試料No.3が優れた耐摩耗材料であるが、WCを含有しているため他の自溶合金より材料費が著しく高い。

図4に腐食試験の結果を示す。ニッケル基自溶合金は、ステンレス鋼より著しく耐食性が高い。試料No.5は、ニッケル基自溶合金の中では耐食性が若干劣るがステンレス鋼と比較すると著しく耐食性が高い。試料No.5は、WCを含有した試料No.3に次いで耐摩耗性が高く、耐食性もステンレス鋼と比較すると非常に高いため、本試料を用いて凝固組織・凝固過程の解析、複合化を試みた。

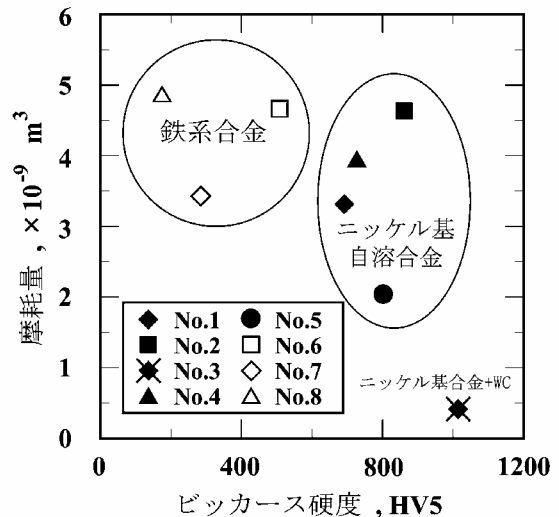


図3 マクロ硬度と摩耗量

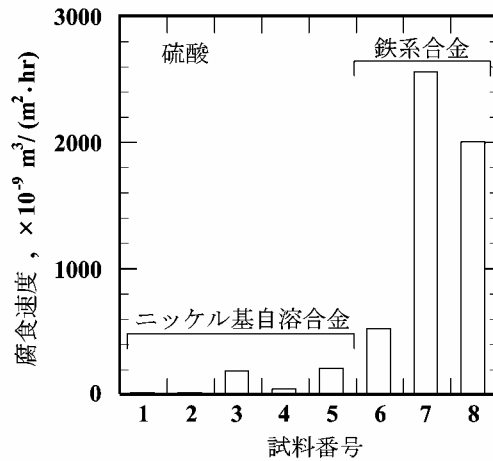
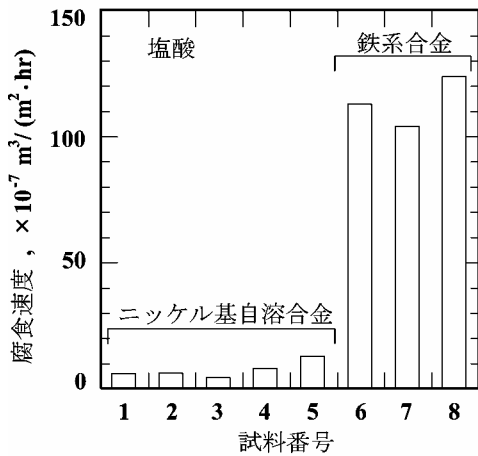


図4 腐食試験 (塩酸, 硫酸)

### 3-2 凝固組織・凝固過程の解析

図5に、10K/minの冷却速度で凝固させた試料No.5の熱分析を行い、同定した結果を示す。まず、1550Kで $M_2B$ が初晶として晶出し始め、1530Kで初晶的な $M_7C_3$ の晶出、続いて1300Kで $\gamma$ がデンドライト状に晶出する。その後、1250Kで $\gamma+M_2B$ 共晶、1220Kで $\gamma+Ni_3(C,B)+Ni_3Si$ 三元共晶が晶出し、凝固が完了した。

図6に1313Kに加熱して作製した複合鋼管の接合境界部の組織を示す。被覆材組織は $M_2B$ ,  $M_7C_3$ ,  $Ni_3(C,B)$ ,

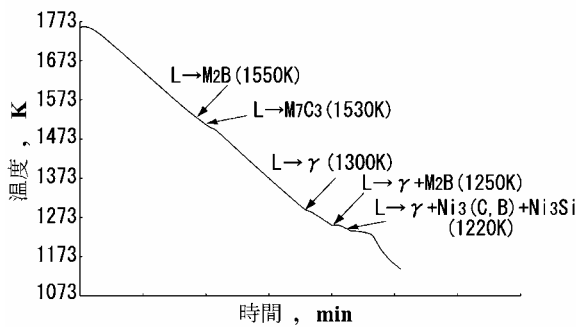


図5 Ni基自溶合金の熱分析曲線

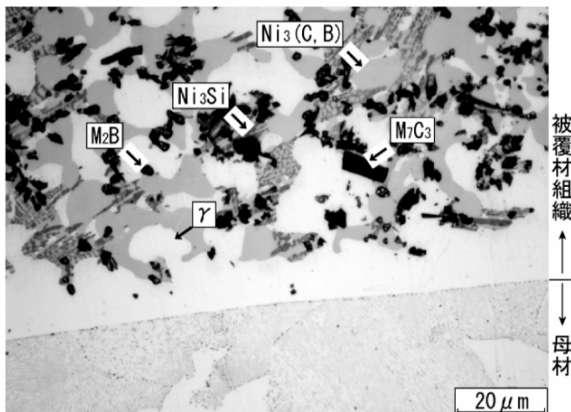


図6 1313Kまで加熱して作製された複合鋼管の接合境界部組織

$Ni_3Si$ ,  $\gamma$ で形成されており、熱分析結果と良い対応を示した。加熱温度が低い場合、合金粉末中に晶出している初晶炭化物が溶解せずに融液中に存在するため、被膜は微細な組織となった。

各加熱温度で作製した複合鋼管の被膜材中心部の硬度試験を行った結果を図7に示す。このように1273K~1393Kまではマクロ硬さは700HVで安定しているが、1433K以上では皮膜中の炭化物量が減少し、硬さが大きく低下した。

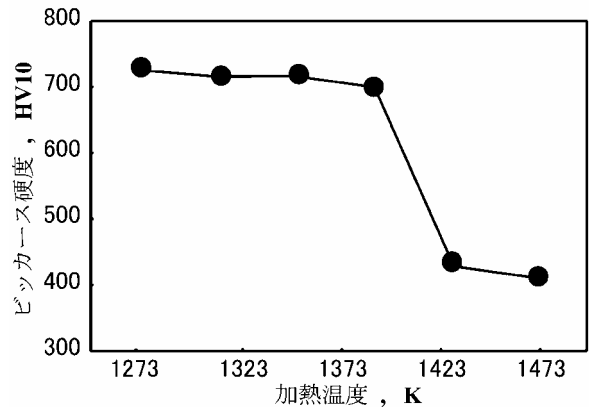


図7 被覆材中央部のマクロ硬さと加熱温度の関係

### 3-3 遠心・高周波加熱による鋼管の複合化方法

図8に遠心力と加熱温度による硬さの関係を示す。遠心力が増加すると硬さも増加するが、30~40Gで硬さがほぼ一定となった。加熱温度が1343~1400Kで遠心力によらず硬さがもっとも高くなるのはニッケル基自溶合金(融点1473K)がこの温度域で炭化物や硼化物がマトリックスに固溶するためと思われる。1300K以下では、液相焼結の液相が不足するためポーラスになり、硬さが低下する。

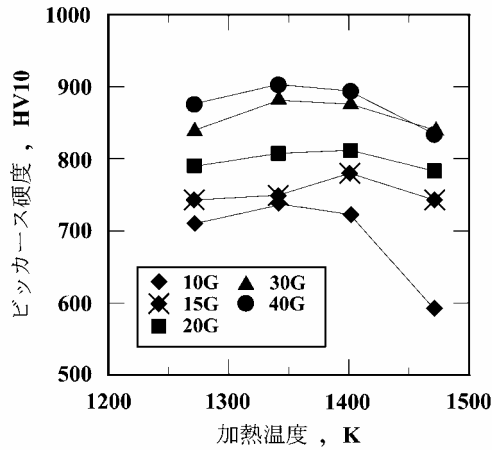


図8 加熱温度，遠心力による硬さの関係

表2 加熱温度，遠心力と内部欠陥存在率の関係

加熱温度(K) \ 加速度(G)	1273	1343	1403	1473
10	D	C	C	D
15	D	D	C	C
20	C	B	A	C
30	C	A	A	A
40	B	A	A	B



図9 曲げ加工後の複合鋼管

また，被覆内の内部欠陥の存在面積率を画像解析で求め，段階評価(A:0~0.1%, B:0.1~0.5%, C:0.5~2.0%, D:2.0~5.0%, E:5.0%以上)し，加熱温度，遠心力との関係を表2に示した。30G以上で1343~1403Kの加熱温度で内部欠陥が減少した。また，図9のように高周波曲げによる熱間曲げ加工を行った。鋼管と被覆材の熱膨張係数が異なるため，境界部の割れなどが見られたが，加工条件を最適化することによって曲げ加工が可能となった。

#### 4 まとめ

遠心・高周波加熱プロセスを使ってニッケル基自溶合金を鋼管の内面に被覆させた金属複合管を開発した。その結果，下記のことになった。

(1)ニッケル基自溶合金は702~1021HVで鉄合金よりも硬度が高く，WCを含有した試料は著しく上昇する。試料No.5は，WCを含有した試料No.3に次いで耐摩耗性が高く，耐食性もステンレス鋼と比較すると非常に耐食性が高い。

(2)0.7C-15.0Cr-4.0Si-3.2B-3.2Fe 試料は1550KでM<sub>2</sub>Bが初晶として晶出し始め，1530Kで初晶的なM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の晶出，続いて1300Kでγが晶出する。その後，1250Kでγ+M<sub>2</sub>B共晶，1220Kでγ+Ni<sub>3</sub>(C,B)+Ni<sub>3</sub>Si三元共晶が晶出し，凝固が完了する。被覆材組織は熱分析結果と良い対応を示した。被覆材中心部のマクロ硬さは1433K以上では皮膜中の炭化物量が減少し，硬さが大きく低下する。

(3)遠心力30G，加熱温度が1343~1403Kになると，硬さが他の条件より著しく高くなる。30G以上で1343~1403Kの加熱温度で内部欠陥が減少する。また，高周波加熱の加工条件を最適化することによって曲げ加工が可能となった。

#### 5 参考文献

- 1)特許公報 平5-33307
- 2)特許公報 平5-471
- 3)特許 第2706934号
- 4)特許 第2607088号

# アルミニウム合金鋳物の機械的性質に及ぼす溶解条件の影響

小川俊文<sup>\*1</sup> 春山繁之<sup>\*1</sup> 貝田博英<sup>\*1</sup> 森田茂隆<sup>\*2</sup>

## Effect of Melting Condition on Mechanical Properties for Aluminum Alloy Castings

Toshifumi Ogawa, Shigeyuki Haruyama, Hirohide Kaida, Shigetaka Morita

アルミニウム合金鋳物の機械的特性に関する研究がいろいろ行われてきているが、溶解条件の影響に関する研究は殆ど見られない。そこで本研究では、異なる雰囲気中で溶解したアルミニウム合金を用いて引張試験を行い、延性に及ぼす溶解雰囲気の影響について検討した。その結果、溶解雰囲気を制御することで、引張強さは維持したまま伸びを向上させることが出来る可能性があることがわかった。

### 1 はじめに

軽量化を通して省エネルギーと排ガス削減を図るため、自動車等の輸送機器においてアルミニウム合金材料が積極的に使用されるようになってきた。しかし、更なる軽量化を図るためにこれまで使われていなかった箇所、例えばボディ部品や足回り部品などの重要保安部品などへアルミニウム合金鋳物の適用が進められてきており、より高機能・高性能で確固たる信頼性を持ったアルミニウム合金材料が要求されている。このような期待に応えるため、アルミニウム合金鋳物の機械的特性に関する研究は、鋳造条件<sup>1)</sup>、冷却速度<sup>2)</sup>、熱処理<sup>3-5)</sup>、改良処理<sup>6)</sup>、不純物元素<sup>7)</sup>、組織・鋳造欠陥<sup>8)</sup>、介入物<sup>9)</sup>、水素や酸素の含有量<sup>9,10)</sup>の影響などいろいろな視点に基づいて行われてきている。しかしながら、生産工程条件の一つである溶解雰囲気が機械的特性に及ぼす影響に関する研究はほとんど見られない。そこで本研究では、異なる雰囲気中で溶製したアルミニウム合金インゴットを用いて引張試験を行い、延性に及ぼす溶解雰囲気の影響について、成分・金属組織・鋳造欠陥のことを考慮して検討を行った。

### 2 実験方法

#### 2-1 試験片の作製

市販のアルミニウム合金AC4CHとAl-10%Sr合金を原材料に用い、改良処理元素Srを含有したAl-Si-Mg系合金を溶製した。溶解はコールドクルーシブル溶解炉(富士電機(株)製)を使用し、溶解雰囲気は、アルゴン雰囲気と大気雰囲気の2種類で行った。アルゴン雰囲気は、一旦溶解炉チャンバー内をロータリーポンプで

10<sup>-1</sup>Pa台まで排気した後、大気圧までアルゴン置換した状態とした(以後、アルゴン雰囲気中で溶製したものをアルゴン溶解材とする)。大気雰囲気は、溶解炉チャンバーの扉を全開にして外気が自由に出入りできる状態とした(以後、大気雰囲気中で溶製したものを大気溶解材とする)。15分間かけて溶解した後、POWER OFFしてそのまま水冷銅坩堝中で凝固させ室温まで冷却させた。インゴットは、重量約500g、最大直径60mm、長さ90mm程度のドングリ型である。溶製したインゴットは、溶体化処理後時効硬化処理(T6処理)を行った。熱処理パターンは、813K - 4h 温水冷(333K) 418K - 4h 空冷とした。熱処理した後、インゴット中心部の引け巣周辺と外側の急冷部分を除いた組織が均質な部分を用いて、平行部直径4mm×平行部長さ6mmの丸棒引張試験片を作製した。

#### 2-2 引張試験片の欠陥調査

マイクロフォーカスX線CT装置(テスコ(株)製HMx225-ACTIS+3)で、作製した丸棒引張試験片平行部におけるポイド等の鋳造欠陥調査を行った。測定条件は、管電圧97KV、管電流95 $\mu$ A、スライス幅20 $\mu$ mとした。

#### 2-3 引張試験

引張試験は、オートグラフ(島津製作所(株)製)を使用して、クロスヘッド速度0.5mm/minで、室温下にて行った。荷重及び変位は、それぞれメモリーレコーダ(共和製EDX-1500)に10Hzのサンプリング速度でロードセル出力・変位計(ビデオ式非接触伸び計 DVE-200S)出力として計測を行った。

\*1 機械電子研究所

\*2 日立金属(株)

### 3 結果と考察

#### 3-1 成分の比較

熱処理後、各アルミニウム合金インゴットの成分分析を行った。その結果を表1に示す。Siは重量法、それ以外の金属元素はICP発光分光分析法で行った。今回は溶解雰囲気異なるインゴットを溶製したので、ガス含有量に違いが出る可能性が考えられたため、O, N, Hの分析も行った。Oは不活性ガス融解 - 赤外線吸収法、Nはアンモニア蒸留分離アミド硫酸滴定法、Hは不活性ガス融解 - ガスクロマトグラフ法で分析した。

表1 成分分析結果

	アルゴン溶解材	大気溶解材
Si	7.0	6.9
Mg	0.36	0.37
Fe	0.11	0.11
Cu	0.007	0.007
Ni	0.004	0.004
Ti	0.09	0.09
Zn	0.004	0.005
Sr	0.008	0.005
Ca	0.003	0.003
Al	bal.	bal.
O	10	10
N	< 50	60
H	0.1	0.2

(O, N, H : mass ppm, その他の元素 : mass%)

この結果よりSiと金属成分元素の含有量に関して、アルゴン溶解材と大気溶解材はほぼ同じであることが確認できた。引張特性に影響を及ぼす改良処理元素Srが、アルゴン溶解材と大気溶解材で0.003mass%の差があるが、小林らの報告<sup>6)</sup>で、AC4CHにSrが50mass ppmと100mas ppm含有されている場合、伸びと引張強さは、あまり変わらない結果を得ていることから、本研究においてもSr含有量の違いによる引張特性の差は、ほとんど生じないと考えられる。以上のことから、本研究の引張特性に及ぼすSiと金属成分元素の含有量の差の影響は、ほとんど無いと考えられる。アルミニウム合金鋳物中のガス含有量と機械的特性に関する研究で、HやOの含有量が増えると機械的特性が悪くなることが報告されている<sup>9,10)</sup>。本研究で溶製したインゴットの

ガス成分元素に関しては、O含有量は同じであったが、NとHの含有量は大気溶解材に比べてアルゴン溶解材の方が少なかった。この違いは、溶解雰囲気の違いに起因するものと考えられる。以上のことから、アルゴン溶解材と大気溶解材の引張特性において、HとNの含有量の違いの影響が出てくる可能性があると考えられる。

#### 3-2 金属組織の比較

図1(a)~(d)に両インゴットの凝固組織とT6熱処理後の組織を示す。図1(a),(b)から解るように、両インゴットとも共晶Siが微細化されており、Srによる改良処理がなされていることが確認できた。試験片作製に用いた部分のデンドライト二次枝間隔(DAS)の測定を交線法<sup>11)</sup>で行った結果、アルゴン溶解材は40 $\mu\text{m}$ 、大気溶解材は41 $\mu\text{m}$ となりほぼ同じであった。Al-Si系合金鋳物の機械的特性は、DAS、共晶Siの性状(寸法や形態)及び共晶Si粒子間距離等の影響を受けることが知られている<sup>6,12)</sup>。本研究で用いた各合金のDASは、ほぼ同じサイズであることから、今回の引張特性に対するDASの影響は、ほとんど無いと考えられる。また図1(c),(d)から解るように、共晶Siの性状や粒子間距離に関しても合金間で顕著な差が見られなかったことから、共晶Siの影響も少ないと考えられる。以上のことから、本研究の引張特性に及ぼす組織の影響は、ほとんど無いものと考えられる。

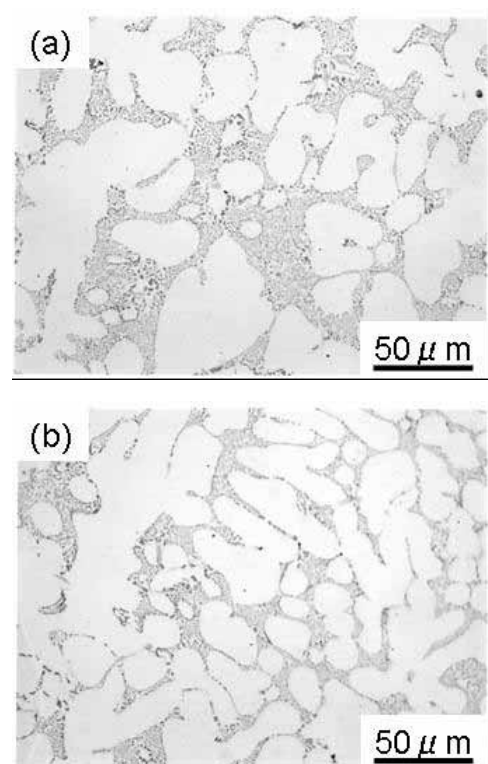


図1 金属組織の比較

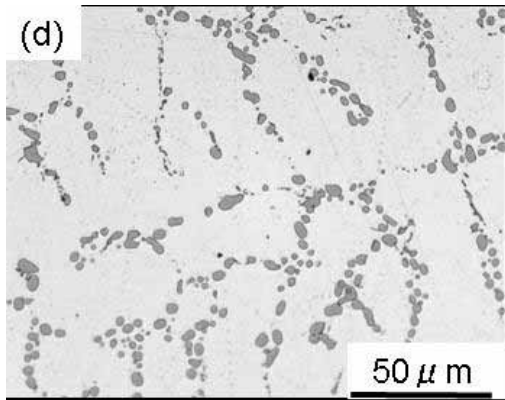
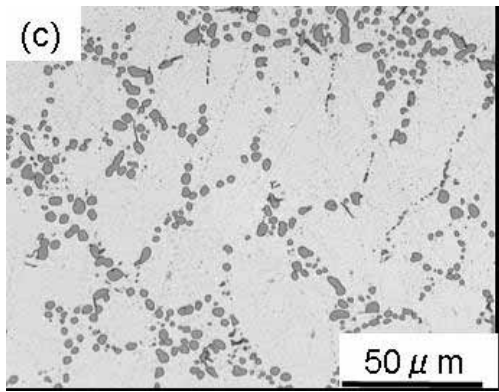


図1 金属組織の比較

(a)アルゴン溶解材凝固組織，(b)大気溶解材凝固組織  
(c)アルゴン溶解材熱処理組織，(d)大気溶解材熱処理組織

### 3-3 引張試験片平行部の欠陥調査

アルミニウム合金鋳造材では、ポイドや介在物等の欠陥が、機械的特性に影響を及ぼすことが知られている<sup>6,9,10)</sup>ため、本研究では、全ての引張試験片で平行部における鋳造欠陥の調査を行った。図2にマイクロフォーカスX線CT装置による解析例を示す。ポイドが存在すれば黒色の斑点が現れ、介在物が存在すれば、濃淡の違いで判別できる。引張試験には、欠陥が検出されなかった試験片だけを用いているので、引張特性に及ぼす鋳造欠陥の影響は、ほとんど無いものと考えられる。

### 3-4 引張特性の違いとその要因

引張試験の結果を表2に示す。アルゴン溶解材は4本、大気溶解材は6本の試験を行った。引張強さは、ほぼ同じであった。これに対し、伸びは、アルゴン溶解材がいずれも20%以上で平均21.4%、大気溶解材がいずれも20%未満で平均18.7%となり、アルゴン溶解材の方が、大気溶解材よりも平均で1.5割程大きかった。一般に伸びに差が出る要因としては、成分の違い、組織の

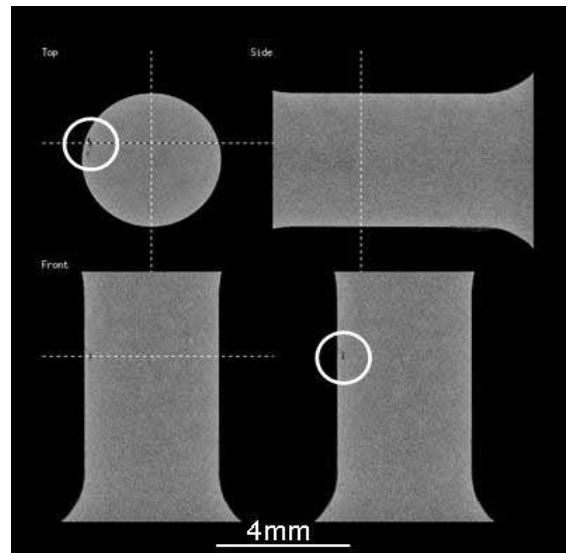


図2 鋳造欠陥調査結果の一例  
(白丸内に欠陥が見られる)

違い、鋳造欠陥の違い等が考えられるが、前述のように本研究で用いたアルゴン溶解材と大気溶解材とでは、Siと金属元素の含有量、DASや共晶Siの性状・分散状態がほぼ同じで、引張試験片には鋳造欠陥が検出されなかったものを用いている。アルゴン溶解材と大気溶解材との間で違いがあったのは、HとNのガス含有量である。以上のことから、アルゴン溶解材と大気溶解材との間で伸びに差が出た要因は、HとNのガス含有量の違いによるものと考えられる。

表2 引張試験の結果

	アルゴン溶解材		大気溶解材	
	伸び (%)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	引張強さ (MPa)
1	21.3	306	18.2	308
2	22.3	304	17.4	307
3	21.8	303	19.5	299
4	20.2	306	18.5	300
5			19.7	302
6			18.9	301
平均	21.4	305	18.7	303

### 3-5 破断面の観察

走査電子顕微鏡で破断面の観察を行った。その結果を図3(a)～(d)に示す。合金間における破断面の違いは、マクロ的にもミクロ的にも見られなかった。また、試験を行った全ての試験片破断面を観察したが、ポイドや介在物等の鋳造欠陥は見られず、今回用いた試験片が鋳造欠陥のない健全なものであったことを確認できた。図3(b)と(d)より、共晶Siを起点としてポイドが形成され共晶組織に沿って破壊が進行し破断に至ったと考えられる。



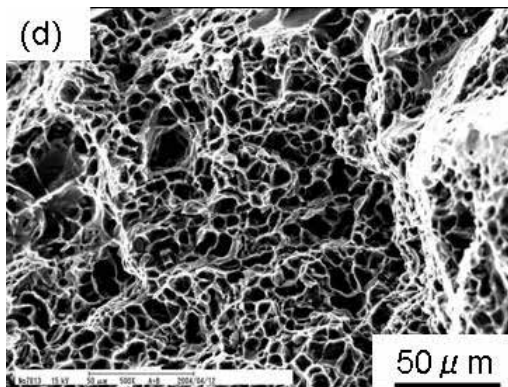
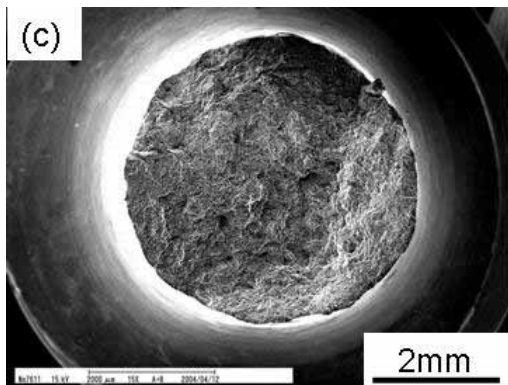
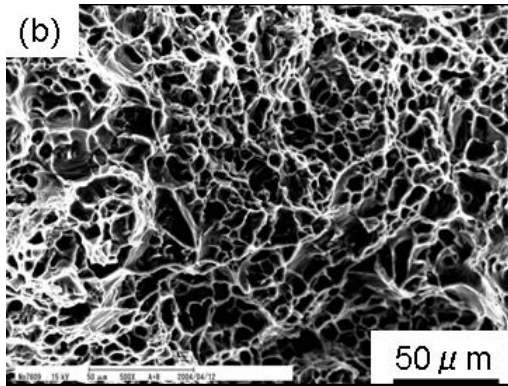
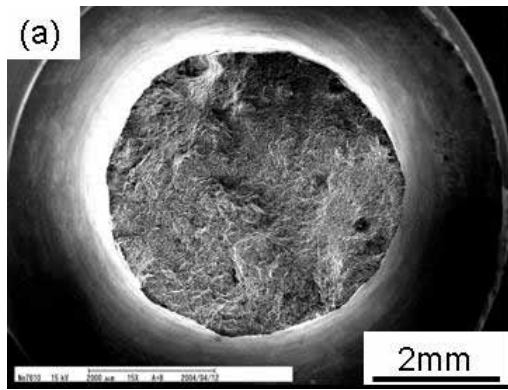


図3 破断面の二次電子線像

(a), (b)はアルゴン溶解材, (c), (d)は大気溶解材

#### 4 まとめ

市販の原材料を用いコールドクルーシブル溶解炉で溶解雰囲気を変えて2種類のアルミニウム合金AC4CHを

溶製し, 成分分析, 組織観察, 鑄造欠陥調査, 引張試験を行って比較した結果以下の結論を得た。

- (1)アルミニウム合金AC4CHの延性は, 溶解雰囲気の影響を受けるということが考えられる。
- (2)Siと金属元素の含有量, DASや共晶Siの性状・分散状態がほぼ同じで, 引張試験片には鑄造欠陥が検出されなかったことを考慮すると, 大気溶解材よりもアルゴン溶解材の方が, 延性が良かった要因は, アルゴン溶解材の方が大気溶解材よりもHとNの含有量が少なかったためであると考えられる。
- (3)溶解雰囲気を大気雰囲気からアルゴン雰囲気に変えることで, 引張強さを低下させることなく, 伸びを1.5割程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 参考文献

- 1)大西: 軽金属学会誌, Vol.46, p.365(1996)
- 2)古閑: 軽金属学会誌, Vol.44, p.216(1994)
- 3)古閑: 軽金属学会誌, Vol.43, p.297(1993)
- 4)古閑: 軽金属学会誌, Vol.43, p.612(1993)
- 5)大西: 軽金属学会誌, Vol.45, p.447(1995)
- 6)小林: 軽金属学会誌, Vol.43, p.472(1993)
- 7)小川: 日本金属学会誌, Vol.67, p.452(2003)
- 8)春山: 日本機学会論文集, Vol.70, p.258(2004)
- 9)日本鑄物協会編: アルミニウム合金鑄物の介在物と機械的性質に関する研究, Vol.53, p.9, 日本鑄物協会(1989)
- 10)日本鑄物協会編: アルミニウム合金鑄物のガス含有量と機械的性質, Vol.41, p.11, 日本鑄物協会(1986)
- 11)軽金属学会編: アルミニウムのデンドライトアームスペーシングと冷却速度の測定法, p.46, 軽金属学会(1988)
- 12)小林編: アルミニウム合金の強度, p.91, 内田老鶴圃(2001)

# 電気めっき廃水の金属分離(Zn)に関する研究

古賀弘毅<sup>\*1</sup> 御幡弘明<sup>\*1</sup>

## Separation of Zinc from Electro Plating Wastewater

Hiroki Koga, Hiroaki Obata

亜鉛めっき廃液の中から亜鉛を分離回収し、精錬所へ資源として還元するための沈殿分離法について検討した。沈殿分離法には一般に多く用いられている中和沈殿法、鉄粉を沈殿助剤として用いる鉄粉法、そして鉄粉の代わりに塩化第二鉄溶液を用いる塩化第二鉄法を検討した。これらの方法についてpH調整のアルカリ剤に水酸化カルシウムを用いた場合、沈殿物中に含まれるカルシウム量が増大しスラッジ発生量も多くなった。一方、アルカリ剤に水酸化ナトリウムを用いた場合、沈殿物の量が減少し亜鉛の濃度が高くなった。中和沈殿法では中性付近では亜鉛を完全に沈殿分離できないのに対して、鉄粉法、塩化第二鉄法ではpH=8でも完全に亜鉛を沈殿分離することができた。本事業は九州経済産業局モデル循環システム事業の一環として、(株)九州テクノリサーチの委託を受け行った。

### 1 はじめに

めっき業界では廃液処理は避けて通れない課題である。九州では年間約2,500トンのめっきスラッジが発生している<sup>1)</sup>。亜鉛めっきにおける金属亜鉛の消費量はめっき業界全体の金属消費量のうち約3割を占めるとされており、それから算出すると亜鉛めっき関連のスラッジは年間約750トン発生していると推測される。亜鉛スラッジは他の金属と比べ比較的再生が容易と言われているが、現在のところ、ほとんどが有効利用されことなく産業廃棄物処分場で埋め立て処理されている。しかしながら産業廃棄物処分場の容量は年々逼迫しており、処分コストも高騰を続けている。現状のままではスラッジ処分費用がめっき業界に与えるダメージは一層大きくなることが予想される。従ってめっきスラッジの削減と有効利用法を開発することはめっき業界にとって喫緊の課題である。

めっきスラッジの削減のためにはスラッジの減容化が必要不可欠であり、有効利用法のひとつとしては含有金属成分の精錬山元への原料化が有効である。原料化のためにはコスト的に含まれる目的成分の比率がある程度高いことが求められる。そのためには濃縮操作が必要であり、スラッジ中の目的成分ができるだけ高濃度になるよう選択的な処理が必要となる。

今回は九州めっき工業組合の会員企業であるA社の亜鉛めっき廃液をモデルケースとして、沈殿処理法を中心に亜鉛の分離条件を検討した。

### 2 実験方法

#### 2-1 供試料

実験にはA社の亜鉛めっき廃液を用いた。A社のめっき廃液処理フローの概略を図1に示す。亜鉛めっきのラインを中心に表現しているが、実際にはNiめっきやSnめっきも行われており混合槽にはこれらのめっき廃液も持ち込まれる。また、クロメート処理ではクロム酸が用いられていることから混合槽にはクロムが混入する。今回は処理フローの中から最も高濃度に亜鉛を含むシアン処理後の廃液を用いた(図中 )。供試料の分析結果を表1に示す。遊離シアンは簡易試験紙により分析し、その他の元素はICP発光分析装置(日本ジャーレルアッシュ製:ICAP-88型)により分析した。

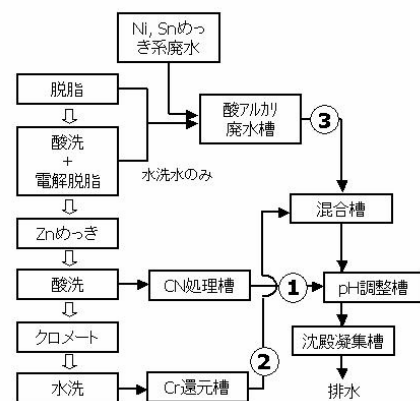


図1 A社亜鉛めっき廃液処理フロー概略図

\*1 機械電子研究所

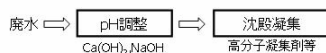
表 1 めっき廃水供試料の分析結果

元素	Zn	Fe	Cr	Cd	Pb
ppm	130.6	5.2	0.3	< 0.1	< 0.1
元素	As	Hg	Se	Na	Ca
ppm	< 0.1	< 0.1	< 0.1	1625.4	6.4
元素	Al	Cu	K	Mg	Ni
ppm	< 0.1	0.3	5.4	3.1	< 0.1
元素	Si	P	S	CN <sup>-</sup>	
ppm	30.3	2.9	553.1	< 1	

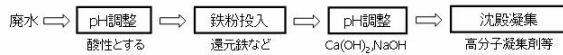
## 2-2 沈殿処理法について

沈殿処理法には、中和沈殿法、鉄粉法そして塩化第二鉄法を用いた。それぞれの処理操作の概略を図2に示す。中和沈殿法は溶液にアルカリ剤を加えてpHをアルカリ側へ移行させ重金属を水酸化物として沈殿させる方法である。鉄粉法及び塩化第二鉄法は溶液にあえて鉄イオンを供給し、中和沈殿法と同様に水酸化物沈殿を得る方法である。鉄イオンを添加することで鉄が沈殿凝集剤の役割を果たして沈殿粒子を粗大化し、濾過しやすくする効果がある<sup>2)</sup>。また、鉄の水酸化物が生成する際に他の微量金属を取り込んで沈殿するいわゆる共沈作用が期待できる。本研究では供試料200mlにこれらの方法を用いて分離した沈殿物及び濾過残液を分析し、最も亜鉛を効率よく分離できる方法を選定することを目的とした。具体的にはアルカリ剤については粉末状の水酸化カルシウムまたは10mol/l水酸化ナトリウム溶液について比較した。また、pHや鉄などの添加量を変化させて沈殿生成物の分析を行った。

### 1. 中和沈殿法



### 2. 鉄粉法



### 3. 塩化第二鉄法



図 2 沈殿処理操作の概略

## 2-3 分析方法について

沈殿物の分析には蛍光X線分析装置(理学電気工業製: RIX3001型)を用いてファンダメンタルパラメータ法により定量した。定量にあたってはナトリウムのピークが亜鉛のピークによって大きく妨害を受けるため今回は分析項目から除外した。また、本来多くの金属は水酸化物として沈殿していると思われるが、便宜上、すべての元素を酸化物として計算した。また、多くの

割合を占める水分については変動が激しいため分析対象からは除外した。濾過残液中の亜鉛の分析にはICP発光分析装置(日本ジャーレルアッシュ製: ICAP-88型)を用いた。

## 3 結果

### 3-1 中和沈殿法

中和沈殿法を用いてめっき廃水を処理し、その沈殿物及び濾過残液を分析した結果を表2に示す。

まず、アルカリ剤に水酸化カルシウムを用いた場合、沈殿物中の亜鉛量に着目すると、pH=7.9の 때가最も濃度が高く、pH値が大きくなるほど濃度は低下した。濾過残液中の亜鉛濃度は、pH=7.9の場合にやや多く検出されたものの、その他の条件ではほとんど検出されなかった。一方、pHの上昇とともにカルシウムの比率が増えた。供試料中の亜鉛濃度を130.6ppmとした場合の沈殿物組成比から全体の沈殿発生量を算出したところ、pH値の大きなものほど大きくなった。亜鉛の沈殿量は一定とすると全体の沈殿物の発生量にはカルシウムが大きく影響しており、水酸化カルシウムの添加量が多くなるに従って沈殿発生量が増大することがわかった。

一方、アルカリ剤に水酸化ナトリウムを用いた場合、いずれの条件においても沈殿物中に含まれる亜鉛濃度は60%程度と極めて高濃度となった。濾過残液中の亜鉛量はpH=12以外は概ね100%近い沈殿分離が可能であった。pH=12の条件で濾液中の亜鉛濃度が高かった理由は亜鉛が両性金属であるためにややアルカリ性の強い液性では沈殿の一部が溶出するためと考えられる。沈殿物中の亜鉛濃度から全体の沈殿物発生量を算出すると、いずれも50mg前後と水酸化カルシウムを用いた場合よりも少なかった。

表 2 中和沈殿法による沈殿物及び濾過残液の分

アルカリ剤	水酸化カルシウム			水酸化ナトリウム		
	pH	7.9	10.5	12.1	8.1	10.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.21	2.28	1.46	0.48	0.56	0.49
CaO	23.51	53.83	70.08	0.26	1.21	4.82
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	-	-	0.20	0.22	0.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.09	2.15	1.08	3.91	2.15	1.85
K <sub>2</sub> O	0.05	-	-	0.02	-	0.03
MgO	2.32	2.14	6.44	-	1.64	5.03
MnO	-	0.23	-	-	0.06	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.43	1.79	0.96	3.67	3.03	1.79
SO <sub>3</sub>	4.03	6.51	3.96	0.57	1.15	0.51
SiO <sub>2</sub>	16.83	10.52	6.44	25.14	32.73	25.18
ZnO	41.28	20.57	9.72	65.65	57.16	59.89
				( % )		
濾過残液中Zn量	8.4	< 0.1	< 0.1	2.7	0.2	7.4
				( ppm )		
全沈殿発生量	73.7	158.1	334.5	48.5	56.8	51.2
				( mg )		

### 3-2 鉄粉法

鉄粉法を用いてめっき廃水を処理し、その沈殿物及び濾過残液を分析した結果を表3に示す。この実験では中和沈殿法で最も沈殿発生量が低く抑えられた条件を用いることとし、アルカリ剤に水酸化カルシウムを用いる場合はpH=8.5、水酸化ナトリウムを用いる場合はpH=10に設定した。なお、添加した鉄粉のうち未反応のものについては磁石で分離しできるだけ沈殿物に混入しないようにした。

アルカリ剤に水酸化カルシウムを用いた場合、沈殿物の分析結果をみると中和沈殿法と同様にカルシウムが大きな割合を占めたが鉄粉量の増加とともに減少した。鉄は鉄粉量が多くなるに従い割合が高くなった。亜鉛の割合はいずれの条件においても大きな差は見られなかったが、中和沈殿法と比べるとその割合は全体的に低かった。また、全体の沈殿発生量はいずれの条件においても大きな差はなかった。

一方、アルカリ剤に水酸化ナトリウムを用いた場合では、水酸化カルシウムを用いた場合と比べて沈殿物中の亜鉛濃度は高くなったものの、鉄の割合が大きくなっており中和沈殿法と比べると低い結果となった。また、沈殿発生量は全ての条件で低く抑えられたが、これも中和沈殿法と比べると優位性は見られなかった。

表3 鉄粉法による沈殿物及び濾過残液の分析結果

アルカリ剤	水酸化カルシウム (pH=8.5)			水酸化ナトリウム (pH=10.0)		
	鉄粉量	0.01g	0.05g	0.1g	0.01g	0.05g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	0.90	1.33	0.57	0.82	1.08
CaO	57.95	53.60	23.55	1.46	1.69	0.78
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.07	0.07	0.20	0.13	0.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.51	13.69	34.87	10.55	23.96	44.01
K <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
MgO	0.82	1.42	1.20	1.29	1.56	0.89
MnO	0.10	0.14	0.11	0.06	0.06	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.37	1.36	1.87	2.62	2.07	1.09
SO <sub>3</sub>	2.79	3.14	1.12	0.45	0.63	0.56
SiO <sub>2</sub>	7.98	9.50	13.08	27.40	24.90	16.89
ZnO	18.51	16.44	22.65	55.32	44.10	34.47
	( % )					
濾過残液中Zn量	0.2	0.3	1.1	0.3	0.3	0.1
	( ppm )					
全沈殿発生量	175.4	197.3	142.3	58.6	73.6	94.2
	( mg )					

### 3-3 塩化第二鉄法

塩化第二鉄法を用いてめっき廃水を処理し、その沈殿物及び濾過残液を分析した結果を表4に示す。この実験でも鉄粉法と同様にアルカリ剤に水酸化カルシウムを用いる場合はpH=8.5、水酸化ナトリウムを用いる場合はpH=10に設定した。なお、塩化第二鉄溶液は鉄として500ppmとなるように調製したものをを用いた。

アルカリ剤に水酸化カルシウムを用いた場合、沈殿物の分析結果をみると中和沈殿法と同様にカルシウムが大きな割合を占めた。しかし、鉄粉法と比べると沈殿物中に含まれる鉄量はさほど高くはならなかった。亜鉛の割合はいずれの条件においても大きな差は見られなかったが、中和沈殿法と比べるとその割合は全体的に低かった。また、全体の沈殿発生量はいずれの条件においても多量に発生しており大きな差はなかった。

一方、アルカリ剤に水酸化ナトリウムを用いた場合では、水酸化カルシウムを用いた場合と比べて沈殿物中の亜鉛濃度は極めて高くなっており、中和沈殿法と同等であった。鉄粉法と比べると鉄の割合がさほど大きくはなっていないことが原因と考えられる。また、沈殿発生量は全ての条件で低く抑えられ、中和沈殿法と同等であった。

表4 塩化第二鉄法による沈殿物及び濾過残液の分

アルカリ剤	水酸化カルシウム (pH=8.5)			水酸化ナトリウム (pH=10.0)		
	塩化第二鉄溶液添加量	1ml	5ml	10ml	1ml	5ml
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.74	0.83	0.73	0.45	0.42	0.38
CaO	69.42	66.02	70.55	1.35	1.46	1.71
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.09	-	0.19	0.18	0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.09	4.67	5.55	4.15	10.45	16.61
K <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	1.09	0.65	0.67	1.22	1.11	1.78
MnO	0.11	0.08	0.09	0.05	0.06	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.12	1.46	1.11	2.23	2.36	2.26
SO <sub>3</sub>	3.50	2.62	3.18	1.00	0.91	1.02
SiO <sub>2</sub>	6.22	6.37	5.35	29.32	25.39	22.63
ZnO	15.60	17.17	12.76	59.91	57.54	53.32
	( % )					
濾過残液中Zn量	0.2	3.2	1.5	0.2	0.2	0.3
	( ppm )					
全沈殿発生量	208.1	184.7	251.9	54.2	56.4	60.8
	( mg )					

## 4 まとめ

A社の亜鉛めっき廃液からZnの沈殿分離について中和沈殿法、鉄粉法、塩化第二鉄法を検討した。

全般を通じてアルカリ剤に水酸化カルシウムを用いる場合、沈殿中には多量のカルシウムが混入することとなり、結果として亜鉛の濃度が低くなることともに、沈殿発生量としても増大することがわかった。

一方、アルカリ剤に水酸化ナトリウムを用いた場合、カルシウムの混入が激減するため相対的に亜鉛の濃度は増大し、中和沈殿法及び塩化第二鉄法ではいずれの条件においても50%を超えた。鉄粉法では過剰の鉄分を混入することとなり、鉄の水酸化物の沈殿が多く発生するため相対的に亜鉛濃度が低めとなった。

今回の試験では鉄粉または塩化第二鉄を添加することの利点が明確とならなかったが、鉄が凝集剤として

の機能を果たすことから，今回検討していない脱水性の点で利点があるかもしれない。実際のめっきスラッジでは含水率が概ね70%以上となっているものが大半であり，含水率の縮減がスラッジ減容化の課題であり，今後の検討課題としたい。

## 5 参考文献

- 1)九州経済産業局：めっきスラッジのリサイクルに伴うモデル循環システムの調査研究，p.2(2005)
- 2)小坂幸夫：めっき向上の排水処理技術，p.43，海文社(1988)

# 加工で生じる応力が材料特性に及ぼす影響の調査(1)

小川俊文<sup>\*1</sup>

## Effect of stress resulted from mechanical process on material property (1)

Toshifumi Ogawa

方向性電磁鋼板は、非常に優れた磁気特性を有しているが、加工時に生じる応力により、その優れた磁気特性が低下してしまうため、可能な限り応力が生じない方法で加工することが非常に重要である。そこで本研究では、一般的に鋼板の切断で行われている4通りの加工方法で作製した試験片の断面組織観察や硬さ試験を行って、どの加工方法が最も適しているか検討を行った。また、方向性電磁鋼板の残留応力をX線応力測定装置で測定できるかどうか検討を行ったので報告する。

### 1 はじめに

方向性電磁鋼板は、非常に優れた磁気特性を有しているが、大変デリケートな素材であるため適切に使用しなければ、その特性を100%発現させることが難しい。ことに鋼板加工時に生じる応力(歪み)は、磁気的特性を低下させるといわれている。本研究では、切断等の機械加工時に生じる内部応力(歪み)と磁気特性との相関を定量的に把握することを最終目標とする。今年度は、電磁鋼板の磁気的特性を可能な限り劣化させないために、鋼板の加工で生じる残留応力(歪み)を出来るだけ小さくするためには、どのような加工方法が望ましいか検討するため、幾通りかの加工方法で試験片を作製し、金属組織観察、硬度測定を行って比較を行った。また、X線応力測定装置で方向性電磁鋼板の応力測定が可能かどうか検討した。

### 2 鋼板の加工方法の選定

はじめに、加工方法の違いによる切断辺近傍の金属組織の比較を行った。短冊状の試験片を、シャーリング加工、ターレットパンチプレス、積層鋸引き加工(赤司電機(株)保有技術)、ワイヤーカット加工の4種類の加工方法で作製した。これらを用いて加工による金属組織の塑性流動が見られるかどうか調べるために、切断辺付近の板厚方向の金属組織観察用試料を準備した。樹脂埋めした試料を鏡面までバフ研磨仕上げした後、3%ナイトール溶液でエッチングし、金属顕微鏡で観察した。各試料の組織を図1に示す。

図1-(a)は、ターレットパンチプレス加工の場合の断面組織である。結晶粒が明らかに塑性変形している領

域が、エッジから0.2mmほど存在していることがわかる。図1-(b)は、シャーリング加工の場合の断面組織である。塑性変形領域が、エッジから0.1mmほど存在していることがわかる。図1-(c)は、積層鋸引き加工の場合の断面組織である。結晶粒が塑性変形している領域は、0.02mmほど存在していることがわかる。図1-(a)、(b)、(c)は、無方向性電磁鋼板の顕微鏡組織なので、結晶粒が沢山観察できるため、結晶粒の塑性流動の様子を確認することができた。図1-(c)は、ワイヤーカット加工の場合の断面組織である。この試料は、方向性電磁鋼板であるため、結晶粒が非常に大きく、図においては結晶粒界が無い。そのため塑性変形領域を確認することが難しいが、エッジ部が全然ダレていないことから、結晶の塑性変形領域はほとんど無いものと考えられる。以上のことから、加工で生じる塑性変形領域は、ターレットパンチプレス加工、シャーリング加工、積層鋸引き加工、ワイヤーカット加工の順に狭くなると考えられる。

次に、金属組織観察を行った試験片を用いて、加工方法の違いが、切断辺近傍の硬度にどのような違いをもたらすのか調査するため、硬さ試験を行った。硬さ測定はマイクロビッカース硬度計を用い、測定条件は200g×15sとした。エッジから0.1mm内側の箇所から、板幅方向に測定を行った。図2に、硬さ試験の結果を示す。ターレットパンチプレス加工の場合、硬度変化が、110ほどあり、エッジからの距離が、0.5mm辺りから値がほぼ一定になった。シャーリング加工の場合、硬度変化は60ほどでターレットパンチプレスの約半分、エッジからの距離が、0.3mm辺りから値がほぼ一定になった。積層鋸引き加工の場合、硬度変化は小さく、10

\*1 機械電子研究所

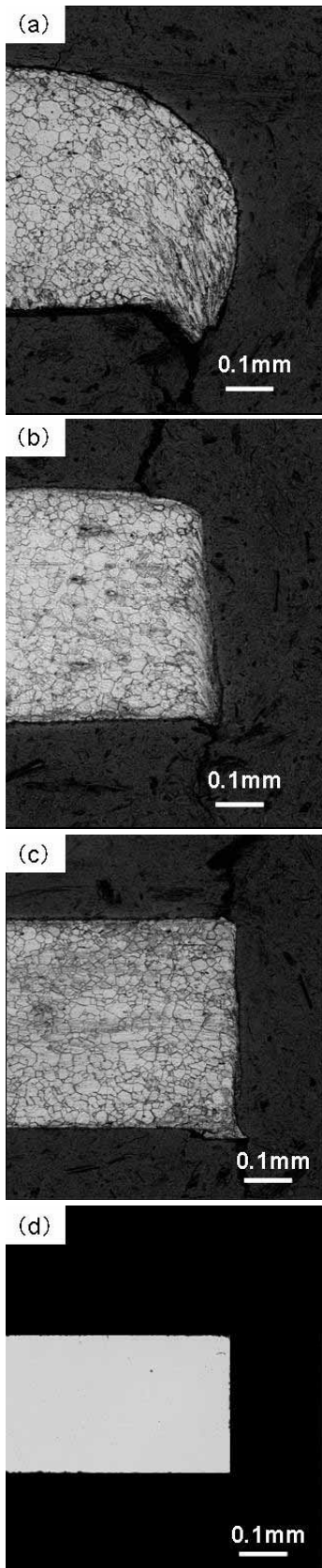


図1 切断辺近傍の金属組織の比較  
 (a)ターレットパンチプレス加工  
 (b)シャーリング加工  
 (c)積層鋸引き加工  
 (d)ワイヤーカット加工

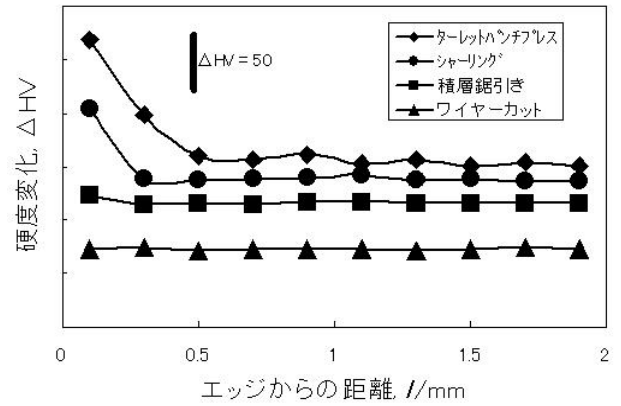


図2 硬さ試験の結果

ほどで、エッジからの距離が0.3mm辺りから値がほぼ一定になった。これらに対し、ワイヤーカット加工の場合、硬度変化はなく、始めの測定点から既に値が一定であった。

以上、顕微鏡組織観察と硬さ試験の結果から、加工によって生じる残留応力は、ターレットパンチプレス加工 シャーリング加工 積層鋸引き加工 ワイヤーカット加工の順に小さいと考えられる。従って、方向性電磁鋼板に極力歪みを与えない加工方法として、今回比較した加工方法の中では、ワイヤーカット加工が最も適していると考えられる。

### 3 方向性電磁鋼板の残留応力測定の検討

方向性電磁鋼板の残留応力をX線応力測定装置で測定できるか検討を行った。その結果、表面皮膜を付けたままの場合は、回折ピークを得ることが出来たが、表面皮膜がない場合は、回折ピークを得ることが出来なかった。何故このような結果になったのか、原因を追及することにした。

まず、X線回折測定により、面方位の確認を行った。表面皮膜を付けたままの場合の結果を図3に示す。鉄の主ピークである(110)、(200)、(211)が明瞭に出ていることがわかる。これに対し、表面皮膜を研磨で除去した場合は、(110)のピークだけしか出なかった。このX線回折測定の結果から、基材 - 表面皮膜の界面に、ランダムな面方位を持ったフェライト結晶粒の存在が考えられる。

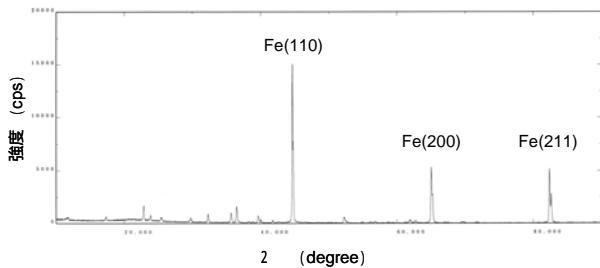


図3 表面皮膜を付けたままの場合のX線回折結果

そこで、この事を確かめるため、母材 - 表面被膜界面を走査電子顕微鏡で観察した。その結果、図4に示すように、表面皮膜直下には、10~20 $\mu$ m程の結晶粒が存在していることがわかった。この結晶粒が存在するため表面皮膜を付けた状態では、X線残留応力測定で回折ピークを得ることができ、X線回折測定で鉄の主ピークが3本検出されたと考えられる。表面皮膜直下で観察された小さな結晶粒が、母材と同じ組成であるかどうか確かめるために、EDS分析を行った。その結果、FeとSiだけが検出され、小さな結晶粒は母材と同じ組成であることが確認できた。これと同時に、小さな結晶粒の領域に、表面皮膜の成分が混入していないことも確認できた。

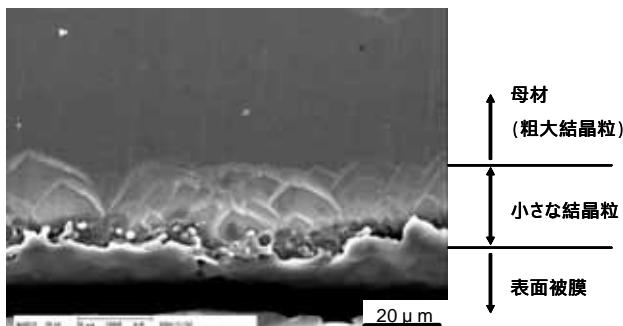


図4 母材 - 表面被膜界面の観察結果

以上の結果から、方向性電磁鋼板は、表面皮膜を付けた状態であれば、X線による残留応力測定ができると考えられる。そこで、今回使用しているX線応力測定装置で、方向性電磁鋼板の残留応力変化を測定することが出来るかどうか確かめるため、方向性電磁鋼板に極端な変形を与えて、その残留応力の測定を行ってみた。方法は単純に、一枚の方向性電磁鋼板を30°、45°、60°、90°に曲げながら、それぞれの残留応力を測定した。その結果が、図5である。はじめの状態では、残留応力が負の値なので、圧縮応力が残留している。曲げることで、応力は正の値となり引張応力が残留す

るように変化した。60°と90°で応力が減少しているのは、降伏点を十二分に越えているために応力の開放が起きたためと考えられる。今回のような大きな応力変化が生じる場合は、このX線応力測定装置でも変化を検出できることが確認できた。

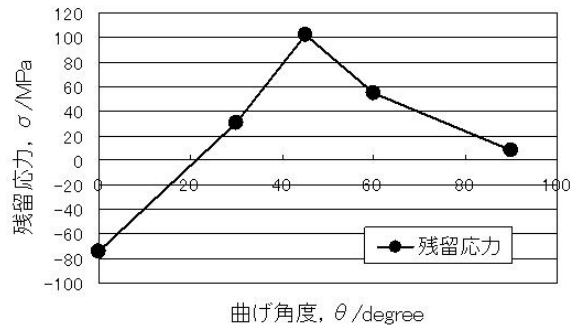


図5 曲げ角度と残留応力の関係

#### 4 まとめ

鋼板の加工方法を検討した結果、今回行った加工方法の中では、ワイヤーカット加工が最も適していることが確認できた。

また、方向性電磁鋼板の残留応力をX線応力測定装置で測定できるか検討した結果、表面皮膜を付けたままの方向性電磁鋼板であれば、測定可能であることが確認できた。



# 加工工具用表面処理に関する研究

南守<sup>\*1</sup>

## Studies of Surface Treatment for Working Tool

Mamoru Minami

工具の寿命低下に関して改善を図るため、反応性スパッタリング法を用いた表面改質膜の開発に関する研究を行った。チタン化合物膜を加工工具上に形成させ実機試験を行い、工具寿命に及ぼす成膜条件の影響を調査し、チタン化合物膜被覆工具の基礎データ収集を行った。その結果、工具寿命は工具基材と膜との密着性に大きく影響を受けること、最も良い条件で作製した工具の寿命は膜未被覆材と比べ約8倍程度であるものの従来工具と比べ飛躍的な向上は認められないことが明らかとなり、更なる成膜条件の改善を図る必要があることが判明した。

### 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<sup>1)</sup>。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、硬度、耐摩耗性、耐食性などに優れたTi-B-N膜に期待が集まっている<sup>2)-5)</sup>。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<sup>6)</sup>。

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、必然的に個々の金型・工具に要求される性質も異なり、単一の方法によってすべての金型・工具の耐久性を向上させることは困難である。つまり、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、当然個々の金型・工具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。

Ti-B-N膜は、研究の歴史も浅いため、まだ工具に応用されている例は少なく、今後の研究が重要な役割を果たすものと考えられる。本研究では、Ti-B-N膜の利用が有効と考えられる工具の1つであるロールタップ上に成膜を行い、続いて実機による加工試験を行い、得られた結果から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

既報<sup>7)</sup>と同様に、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(ユータック、YE1825-3)を用いた。ターゲットには直径102mmのTiB<sub>2</sub>(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、図1に示すロールタップを用いた。こ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<sup>-4</sup>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。H15年度の研究から、Ti-B-N膜はTiN膜を中間層として採用することにより密着性が改善することが分かっている<sup>7)</sup>。そこで、今回はTiN膜アンダーコートした上にTi-B-N膜を積層した二層膜(Ti-B-N/TiN)の作

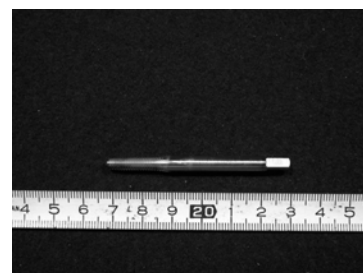


図1 基板(ロールタップ)

\*1 機械電子研究所

表1 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)	12	基板回転速度(回転/min)	12
使用ターゲット	Ti(4N)	使用ターゲット	TiB <sub>2</sub> (2N)
Arガス流量(cm <sup>3</sup> /min)	30	Arガス流量(cm <sup>3</sup> /min)	30
N <sub>2</sub> ガス流量(cm <sup>3</sup> /min)	4	N <sub>2</sub> ガス流量(cm <sup>3</sup> /min)	0~6
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)	25	基板RF電力(W)	10
ターゲット電力(W)	500	ターゲット電力(W)	500

製を行った。成膜条件を表1に示す。なお、本実験では、TiN膜を被覆した従来工具を比較材として使用した。Ti-B-N/TiN膜被覆工具、TiN膜被覆従来工具ともに推定膜厚は約3nmである。

## 2-2 特性評価

実機試験は、図2に示す工作機械を使用した。被加工材は厚さ1mmの冷間圧延鋼板で、図2に示す条件にて加工を行った。使用不能になるまでの加工回数と工具・被加工材の表面観察結果から工具寿命の評価を行った。

工具および被加工材表面の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM)(エリオニクス、ERA-8800)を用いた。

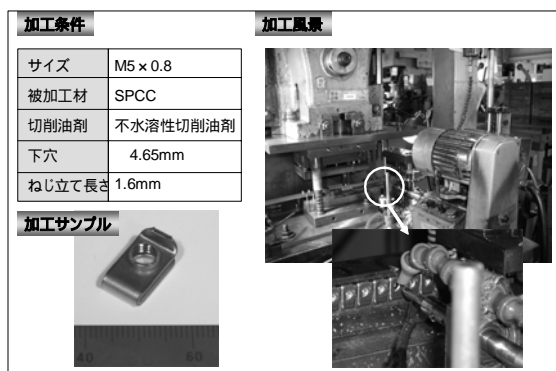


図2 実機試験機,加工条件及び被加工材

## 3 結果と考察

過酷な環境で使用されることが多い工具のような材料に対して皮膜を応用する場合、剥離や割れ等の膜欠陥は工具寿命に大きく影響を与えることが一般的に知られている。そこで、実機試験を行う前のTi-B-N/TiN膜被覆工具表面のSEM観察を行い膜欠陥の有無を調査した。代表例として、窒素ガス流量4cm<sup>3</sup>/minで作製したTi-B-N/TiN膜表面のSEM観察結果を従来工具表面SEM観察結果とともに図3に示す。従来工具と比べTi-B-N/TiN膜被覆工具は若干粗い表面ではあるものの、皮膜に剥離や割れは生じておらず、緻密な構造をしていることが分かった。他の条件で作製した皮膜に

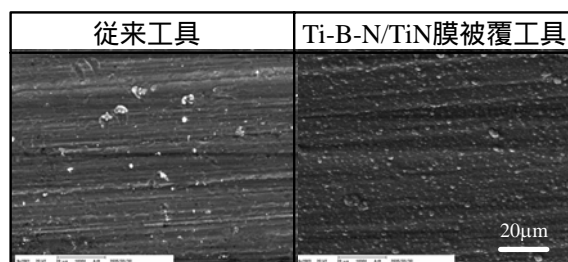


図3 窒素ガス流量4cm<sup>3</sup>/minで作製された試料と比較材の表面SEM像

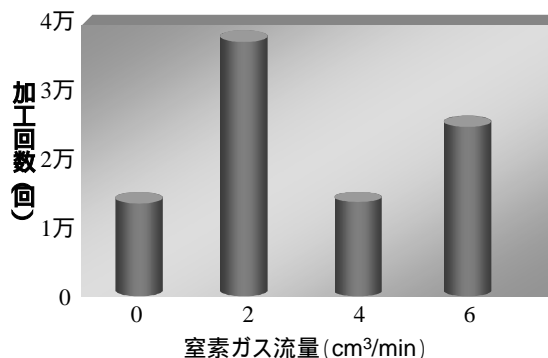


図4 実機試験結果

ついてはほぼ同様な結果が得られ、今回作製したTi-B-N/TiN膜には、工具寿命に大きく影響を与えるようなマクロ的な欠陥はほとんどないことを確認した。

続いて、Ti-B-N/TiN膜被覆工具の実機試験を行った。得られた結果を図4に示す。使用不能になるまでの加工回数は、窒素ガス流量0.4cm<sup>3</sup>/minで作製した工具は1.5万回、2cm<sup>3</sup>/minで作製した工具は4万回、6cm<sup>3</sup>/minで作製した工具は2.7万回であった。膜未被覆材の寿命を約0.5万回、従来工具の寿命を約2.5万回とすると、窒素ガス流量2cm<sup>3</sup>/minで作製した工具の寿命は、膜未被覆材と比べ約8倍程度、従来工具と比べ約1.6倍であることが判明した。

次に、実機試験後のTi-B-N/TiN膜被覆工具表面のSEM観察を行った。代表例として、窒素ガス流量2.4cm<sup>3</sup>/minで作製したTi-B-N/TiN膜の表面SEM観察結果をそれぞれ図5、図6に示す。窒素ガス流量2cm<sup>3</sup>/minで作製した工具は、破損部は見受けられるものの、膜が剥離した箇所は認められなかった。窒素ガス流量4cm<sup>3</sup>/minで作製した工具は、破損部、所々皮膜が剥離した箇所が見受けられた。窒素ガス流量0.6cm<sup>3</sup>/minで作製した工具についても4cm<sup>3</sup>/minで作製した工具と同様な結果が得られ、今回作製したTi-B-N/TiN膜被覆工具は窒素ガス流量2cm<sup>3</sup>/minで作製した工具以外、皮膜が摩耗して工

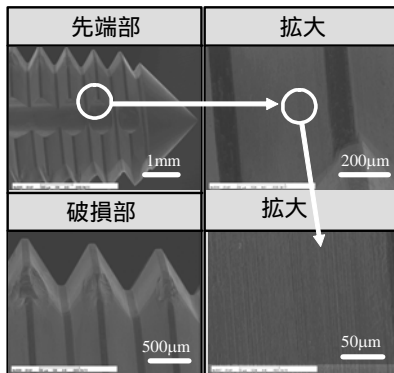


図5 窒素ガス流量2cm<sup>3</sup>/minで作製された試料の実機試験後の表面SEM像

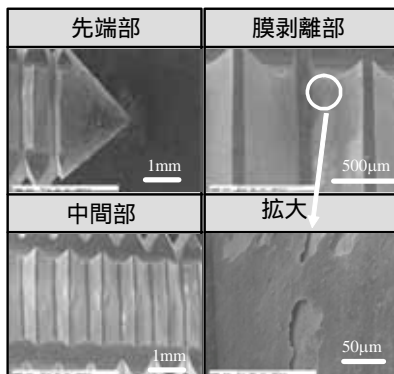


図6 窒素ガス流量4cm<sup>3</sup>/minで作製された試料の実機試験後の表面SEM像

具寿命を迎えるのではなく、工具から膜が剥離したため寿命を迎えているのではないかと考えられることが分かった。すなわち、窒素ガス流量0, 4, 6cm<sup>3</sup>/minで作製したTi-B-N/TiN膜被覆工具が従来工具と同程度もしくはそれ以下の耐摩耗性しか発揮できなかった原因は、工具基材と膜との密着性が不十分であるためにTi-B-N/TiN膜本来の性質を十分発揮することが出来なかったことによるものと推察される。更に、加工後の超音波洗浄行程でも脱落することなく強固に工具へ付着していた加工粉も認められたことから、加工粉で覆われた工具で加工したことも工具寿命低下の一因と考えられる。

今回の成膜条件では、窒素ガス流量が2cm<sup>3</sup>/minで作製した工具のみ膜の剥離が認められず、膜本来の性質を発揮することができた。この理由に関しては、現段階では特定できていないが、既報<sup>6)</sup>の研究から推察すると、2cm<sup>3</sup>/minで作製した皮膜の結晶構造、硬さ、密着性が本加工条件において最も優れていたことが起因しているのではないと思われる。しかしながら、コーティングの効果は認められるが、耐摩耗性に関しては、工具の破損により従来工具と比べて飛躍的な向上

は認められないことが明らかとなり、今後工具の破損を抑制するよう更なる膜質の改善を図る必要があることが判明した。

次に、実機試験後の被加工材表面のSEM観察を行った。代表例として、窒素ガス流量4cm<sup>3</sup>/minで作製した工具を用いて加工したときのSEM観察結果を図7に示す。加工初期の場合、表面には加工条痕のみが観察されたが、加工回数が増加するに従い無理に加工されたと思われる加工痕が観察され、加工回数1.5万回では全面粗い加工痕が観察された。加工するに従って徐々に工具から皮膜が剥離していくこと、工具に加工粉が付着していくこと等による工具劣化がこのような加工痕の形態変化を引き起こしたものと考えられる。他の条件で作製した試料においてもほぼ同様な結果が得られており、作製条件に関わらず被加工材表面を観察することによって工具の劣化度合いを推測することが可能であり、基材を保護するだけでなく加工面の荒れも抑える表面処理膜を作製する必要があることが分かった。

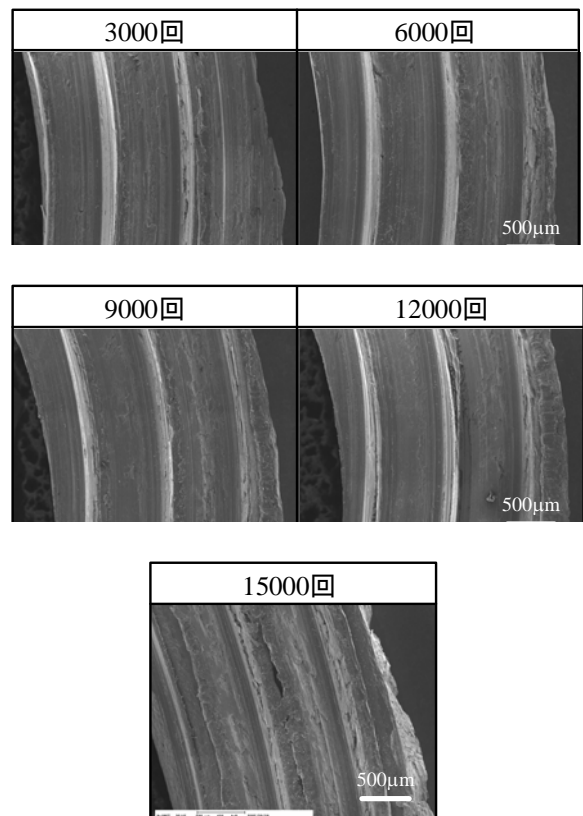


図7 窒素ガス流量4cm<sup>3</sup>/minで作製された試料により加工された被加工材の表面SEM像

#### 4 まとめ

チタン化合物膜を加工工具上に形成させ実機試験を行い、工具寿命に及ぼす成膜条件の影響について調査し、チタン化合物膜被覆工具の基礎データ収集を行った。成膜条件を変化させてもTi-B-N/TiN膜には工具寿命に大きく影響を与えるようなマクロ的な欠陥はほとんどなく、工具寿命は工具基材と膜との密着性に大きく影響を受けること、最も良い条件で作製した工具の寿命は膜未被覆材と比べ約8倍程度であることが判明した。しかし、コーティングの効果は認められるが、耐摩耗性に関しては、現状では従来工具と比べて飛躍的な向上は認められないことが明らかとなり、今後成膜条件の更なる改善を図る必要があることが判明した。

#### 5 参考文献

- 1)池永 勝：特殊鋼，Vol.47(No.3)，p.6(1998)
- 2)Jianli HE，Yuichi Setsuhara，Ippei 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.Rebholz，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15年度研究報告，第14号，p.95(2004)

# 超砥粒ホイールを用いた3次元曲面加工システムの開発

谷川義博<sup>\*1</sup> 廣瀬政憲<sup>\*1</sup> 野中智博<sup>\*1</sup> 竹下朋春<sup>\*1</sup>  
中村憲和<sup>\*1</sup> 村上洋<sup>\*1</sup> 安部年史<sup>\*1</sup> 池田健一<sup>\*1</sup>

## Development of the three-dimensional curved surface processing system using the super abrasive wheel

Yoshihiro Tanigawa, Tomohiro Nonaka, Tomoharu Takeshita, Masanori Hirose,  
Norikazu Nakamura, Hiroshi Murakami, Toshifumi Abe, Keniti Ikeda

金型製造工程の殆どが自動化されている今日、最終仕上げである磨き工程は、手作業で行われているのが現状である。デジタル家電等の小型化、高精度化に伴い、これらの構成部品を生産するための金型も更に高精度化、小型化する必要がでてきた。本研究では、マシニングセンターに超砥粒ホールを取付け、金型3次元曲面を工作機械で仕上げるシステムを開発する。本報では、当所で開発した有気孔メタルボンド砥石を使い、金型材の研削実験を行ったので報告する。

### 1 はじめに

デジタル家電等の小型化、高精度化に伴い、これらの構成部品を生産するための金型も更に高精度化、小型化する必要がでてきた。しかし、金型製造工程の殆どが自動化されている今日でも、最終仕上げである磨き工程は、手作業で行われているのが現状である。高精度化、小型化する金型を手作業で要求精度に仕上げるには、高い熟練が必要となる。熟練者不足が懸念される今日、金型の仕上げを手作業で行うことは、要求精度が高くなる金型製作に対応する上で、大きな課題となることが予想される。そのため、金型仕上げの自動化に関して、多くの研究がなされてきた。仕上げ面の向上を第一の目的に、弾性砥石を用いた場合、金型の形状維持や、前加工面の Cutter マークの除去が困難となる。逆に形状維持を目的に高硬度な砥石を使用すれば、砥石の目詰まりにより面粗度の向上が困難になる。このため当所では、形状修正能力を持つ高硬度のメタルボンド砥石に、目詰まり防止のために、気孔を設けることで、形状精度を維持しながら高品位な仕上げ面が得られる砥石ができるのではないかと考え、有気孔のメタルボンド砥石を開発した<sup>1)</sup>。

本研究では、当所で開発した有気孔メタルボンド砥石を使用することで、金型曲面の仕上げが可能な3次元曲面加工システムを開発することを目的とする。

本報では、開発した有気孔メタルボンド砥石を使い加工面粗度や研削抵抗に大きく影響を与える、一回転

当たりの送りと、研削速度を変え、金型材の研削実験を行ったので報告する。

### 2 研削実験

開発した有気孔メタルボンド砥石のマシニングセンター主軸への取付けは、エンドミル等の取付け同様コレットを使用することとした。砥石の機上ツルイグには、当所で製作した微細放電ツルイグ装置を使用することとした<sup>2)</sup>。

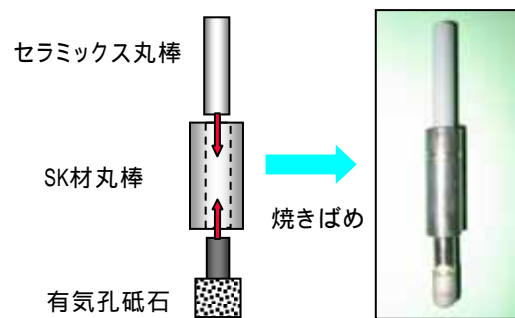


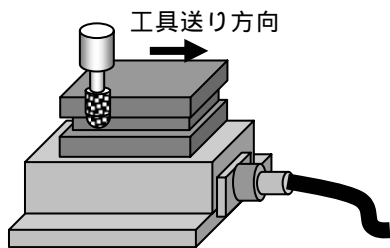
図1 有気孔メタルボンド砥石固定方法

工作機械主軸と砥石間を絶縁するため、図1に示すように、砥石軸端面にセラミックス軸を焼きばめで固定し、セラミックス軸をコレットで保持することとした。

この砥石を使い金型材の加工を行った場合、研削速度及び一回転当たりの送りが、加工面粗度及び研削抵抗にどのような影響を与えるかについて調べるため、研削実験を行った。図1に示すように、工作機械テーブル上に設置した水晶圧電式切削動力計の上に、金型材

\*1 機械電子研究所

であるNAK80を固定し側面研削を行った。工具底面の影響を避けるため、図2に示すように被削材側面に溝加工を施し、底面が接触しないようにした。実験条件は表1に示す。



水晶圧電式切削動力計

図2 実験装置

表1 研削条件

砥粒材種	CBN	気孔率	6%(開気孔)	
砥粒径	16 ~ 25 μm	吸水率	3.95%	
集中度	125	砥石径	6.6mm	
切削速度 m/min	60		120	
送り速度 mm/min	29		58	58
一回転当たりの送り mm/rev	0.01	0.02	0.01	
半径方向切り込み量 μm	5			
軸方向切り込み量 mm	4			

### 3 結果と考察

#### 3-1 一回転当たりの送りの影響

表1に示すように、切削速度を60m/minに固定した状態で、一回転当たりの送りが0.01, 0.02mm/revとなるように送り速度を変え実験を行った。一回転当たりの送りと研削抵抗の関係を図3に示す。

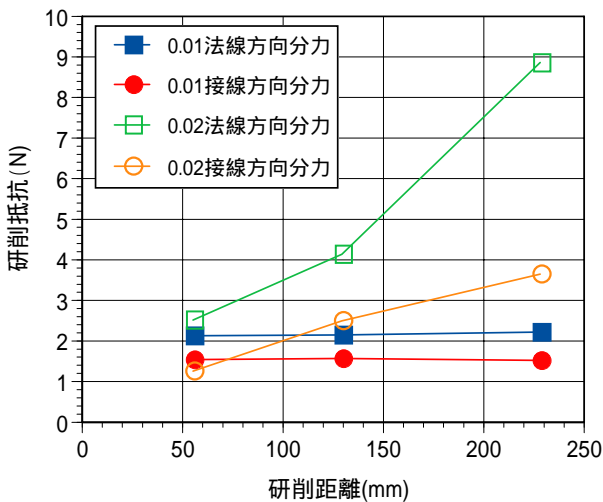


図3 研削抵抗に対する一回転当たりの送りの影響

図3に示すように、一回転当たりの送りが0.01mm/revの場合、加工が進行しても研削抵抗は、殆ど変化しないのに対し、一回転当たりの送りが0.02mm/revの場合では、加工が進行するに従い研削抵抗が大幅に増大した。

図4に一回転当たりの送りと加工面粗度の関係を示す。加工面粗度は、研削抵抗と異なり、一回転当たりの送りが0.01mm/revから0.02mm/revに増加すると、加工距離50mmの時点で、Rz(最大粗さ)は大きくなる。しかし、加工の進行に伴う増加は確認できなかった。

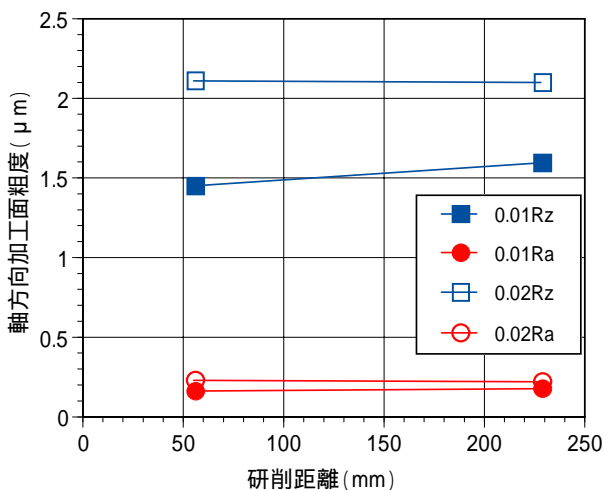


図4 加工面粗度に対する一回転当たりの送りの影響

#### 3-2 研削速度の影響

研削速度の影響を調べるため、一回転当たりの送りを0.01mm/revに固定した状態で、研削速度を60m/minと120m/minに変えて実験を行った。研削速度の違いによる研削抵抗への影響を図5に、加工面粗度への影響を図6に示す。

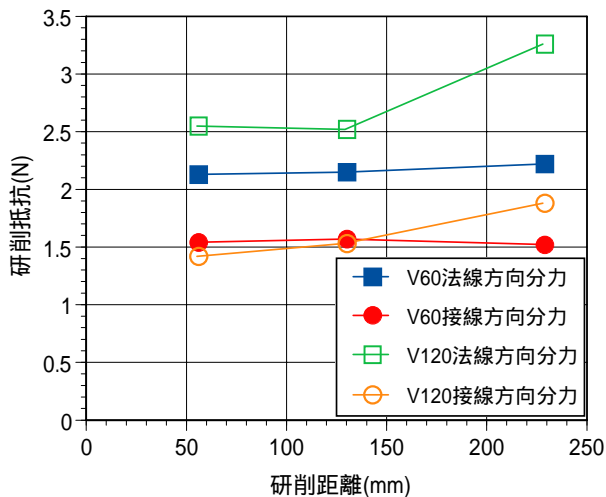


図5 研削抵抗に対する研削速度の影響

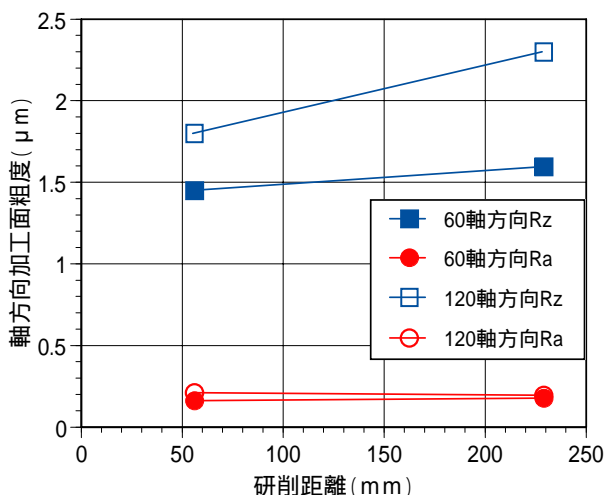


図6 加工面粗度に対する研削速度の影響

図5から研削速度が60m/minの場合加工が進行しても、研削抵抗は殆ど増加しないが、120m/minでの場合加工が進行するに従い、研削抵抗は増加した。

図6から加工面粗度は、研削速度が速くなれば増加することが分かる。

表2に一回転当たりの送り及び研削速度が増加した場合の研削抵抗と加工面粗度への影響をまとめて示す。

表2において、一回転当たりの送り影響に関しては、0.01mm/revで研削距離55mmの場合を基準とした場合の増加割合を示す。研削速度の影響に関しては、60m/minで研削距離55mmの場合を基準としている。

この表から、加工面粗度に対して、一回転当たりの送り及び研削速度の増加は、研削開始当初から影響するが、加工の進行に伴う増加は殆ど確認できない。これに対し、研削抵抗は、研削開始当初はあまり影響が観られないが、研削距離が伸びるに従い値は大きくな

ることが分かる。

この研削抵抗の大幅な増加の原因として、加工の進行に伴う砥粒の脱落等が考えられるが今回行った実験からは、その原因を明確にすることはできなかった。

#### 4 まとめ

今回、一回転当たりの送りと、研削速度を変化させ、加工面粗度及び研削抵抗への影響を調べ、次のような結果を得ることができた。

##### 加工面粗度への影響

一回転当たりの送り、研削速度共に増加すれば研削開始当初から加工面粗度も増加する。

##### 研削抵抗への影響

一回転当たりの送り、研削速度共に増加しても研削当初は影響は確認できないが、加工が進行するに従い大幅に増加する。

今回行った実験で、Rzが最も小さな値となったのは、研削速度60m/min、一回転当たりの送り0.01mm/revの条件で加工した時のRz=1.45 μmであった。この値は、金型仕上げ面で考えると3倍程度大きな値であり、今後の検討が必要である。

#### 5 参考文献

- 1) 廣瀬政憲：福岡県工業技術センター研究報告，平成12年度，p.67
- 2) 谷川義博：福岡県工業技術センター研究報告 No.14，p.85

表2 研削条件の違いによる研削抵抗及び加工面粗度への影響(増加割合%)

		研削抵抗 (N)				加工面粗度 (μm)			
		法線方向		接線方向		Rz		Ra	
研削距離 (mm)		55	228	55	228	55	228	55	228
一回転当たりの送り (mm/rev)	0.01		4		-1		10		10
	0.02	18	<b>416</b>	-18		<b>45</b>	<b>45</b>	<b>42</b>	<b>35</b>
研削速度 (m/min)	60		7		-1		10		10
	120	4	<b>53</b>	-8	<b>22</b>	<b>24</b>	<b>59</b>	<b>30</b>	<b>20</b>

# 小径工具加工力測定方法の研究

竹下朋春<sup>\*1</sup> 野中智博<sup>\*1</sup> 谷川義博<sup>\*1</sup> 安部年史<sup>\*1</sup>

## Studies of cutting force measuring method for the small diameter tool

Tomoharu Takeshita, Tomohiro Nonaka, Yoshihiro Tanigawa, Toshifumi Abe

現在、アジア諸国の台頭により日本のものづくりは大変厳しい状態にある。福岡県内の金型を製作している中小企業においても、仕事をアジア諸国に取られ生き残り策を模索している。そのため海外で出来ない精度の高い、難しい金型の製作を迫られている。金属切削企業の9割が行っている穴加工ではあるが、工具の交換は作業者の判断にゆだねられているのが現状である。そこで本研究では穴加工でも突発的な折損が起りやすく、工具磨耗を判断しにくい小径ドリル等の加工力測定方法の研究を行う。

### 1 はじめに

現在、消費者ニーズの多様化により、金型加工メーカーも短納期で高付加価値な金型の要求が高まっている。

製作困難な金型には微細な加工を要求されるものが大半であり、0.5mm以下の微細穴を1個の部品に10万個程度あける必要がある(例テレビのフロントパネルの両サイドのスピーカ穴など)。しかし、加工中のドリルの加工力などを測定する有効な手段はなく、いつドリルが折損するか判断できない。折損状態の判定にインプロセスで行えるものは、AE(Acoustic Emission 音響効果)、モータ負荷、切削負荷検知、切削振動検知、接触式、レーザ測定など多種あるが、加工中の小径ドリルにおいて切削状態を検知可能な最適な測定手段がない。そこで、非接触伝動機構を用い、その位相差を光エンコーダで測定しPLL回路を通すトルク測定が可能な測定方法の研究を行う。この方法は、県内の中小企業が有するNCフライス盤などの工作機械にワンタッチで取付け可能で、中小企業で問題となっている折損などの工具寿命判断の自動化を行うことが可能となる。さらに、ヘッド部に高速回転モータを有するため、高速加工対応でない機械でも高速回転仕様と同様の効果を得ることが可能となる。従って、今まで経験に頼っていた部分を自動化でき製品の省コスト、高品質化が可能となる。

また、金属切削企業ばかりでなく、電子機器を製作している企業では、ガラス繊維の入ったプリント基板の小径ドリルによる穴加工を行っており、電子部品製造分野にも貢献できると考えられる。

### 2 県内企業の小径工具加工現状

県内の金型企業に対して、自社で加工したことのあつる最小径の穴と、使用エンドミル径についてヒアリングを行った。その結果を、図1に示す。

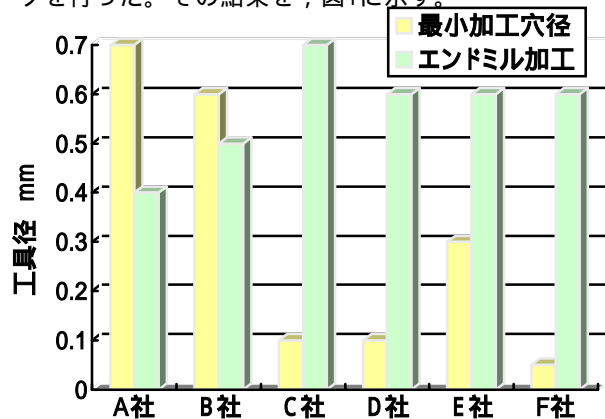


図1 県内企業における最小径工具使用状況

穴加工については、0.05から0.7mmであった。エンドミルについては、0.4から0.7mmであった。

企業からの声としては、機械が対応していないため、小径の穴加工部分は外注を行ったり、0.6mm以下の加工は断っている。折れた時がわからないのでNC工作機械でやらず、汎用機械を用いて人手で行っている。

エンドミルを含めた工具交換は、カンと経験か、時間を決めて行うというものがほとんどであった。

小径工具は、ばらつきが大きく10本に1本が良品という状況があり、使用時に加工力の判断がしたい。また、深夜自動運転を行うが、朝来ると工具が折れていて時間のムダが発生し、しかもその部品が使えないといった問題点があった。

\*1 機械電子研究所



また、使用工作機械の主軸回転数は、高いところで20000min-1、平均で10000min-1程度の機械を所有しており、小径工具に必要な30000min-1以上の機械を保有している企業は無かった。

このことから、30000min-1以上の主軸回転数を有し、加工中の加工力をリアルタイムに測定可能となれば、高いセールスポイントとなることが考えられる。

### 3 既存の検出方法

工具の状態をインフィールドで観察可能な方法として以下のようなものがある。

#### 接触式

ドリルなどの切削加工工具の折損を検出するために、回転式の棒状のものを工具に接触させ、工具が折損していなければ接触した位置で止まり、折損していれば通過してしまうことで、折損を検出するものである。構造的に簡単で安価であるが、加工中に検出ができないため、毎回回転を停止させ検出する必要があり、デットタイムが増加する。加工中の情報は一切つかむことができない。また、小径の工具になると接触圧で折れ、曲がりが発生する場合がある。

#### 切削負荷検知式

切削工具を取付けた主軸モータ回転時の負荷電流の変化や送り軸のモータの負荷電流を計測することにより切削力を検出する方法である。モータ負荷能力に対して数%以上の切削力変化があれば、検出可能であるが、工作機械に取り付けられた小径ドリルの場合は、モータの速度リップルより小さく検出が困難である。

#### AEセンサ式

人間の耳には聞こえない超音波を検出するセンサを用いて、工具破損時の変化を検出する方法である。センサを工作物に取付ける必要があり、現場向きではない。また高度な振動計測、信号処理技術が必要なため研究に取り上げられていたが、小径工具破損時の音の設定(バンドパスフィルタ)が難しく、ノイズの方が大きくなりAE波のみを分離することができない。

#### レーザ式

レーザ光を用いているため、非接触で工具の折損を検出可能であるが、加工中の計測が出来ないためデットタイムが増加する。また、折損のみの検出で、リアルタイムに工具の摩耗による切削力の変化を捉えることは不可能である。

## 4 加工力測定装置

### 4-1 加工力検出方法

前述の問題点から、今回新方式の特許化(特願2003-109179)を行った。

本方式は、図2に示すように、トルク変化による伝達側と駆動側の光エンコーダからの回転角出力の位相差を回路で検出することにより、小径ドリル等の工具摩耗、折損をインフィールドで工具回転中に検出可能な装置である。図3に示すように、任意のギャップを有した磁気力でトルクを伝達するが、その時回転力により位相ずれが発生し、その位相ずれを検出することでトルクに変換可能となる。

このため、回転中の加工力をリアルタイムに測定可能なため、加工状況を判断し、折損を即座に検出したため、工具折損前に工具交換が可能となる。

また、今まで困難であった加工中の微小トルクの測定も可能となる。

ギャップをコントロールすることで、小径工具の工具径に応じたトルク設定ができるなどのメリットが考えられる。

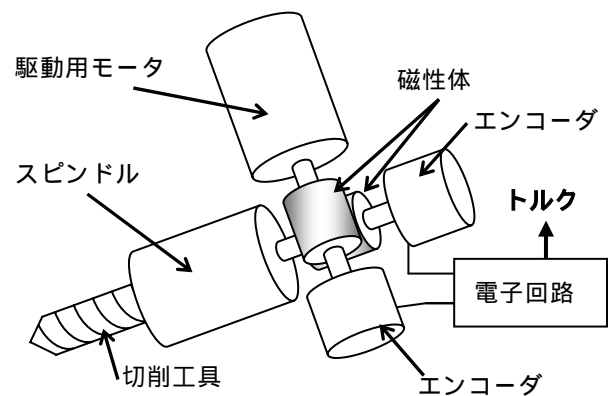


図2 新方式概略

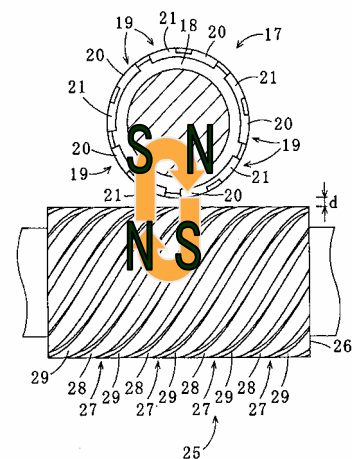


図3 トルク伝達状況

#### 4-2 試作機

小径工具用加工力測定装置の試作開発を行った。3次元CAD/CAMシステムを使って、セールスポイントとなる30000min<sup>-1</sup>以上の対応とするため、高速回転に対応したモータを使用し、対応回転数50000min<sup>-1</sup>とした。

試作したものを図4に示す。また試作したものを実験テーブルに載せ、加工を行っているものを図5に示す。



図4 試作品

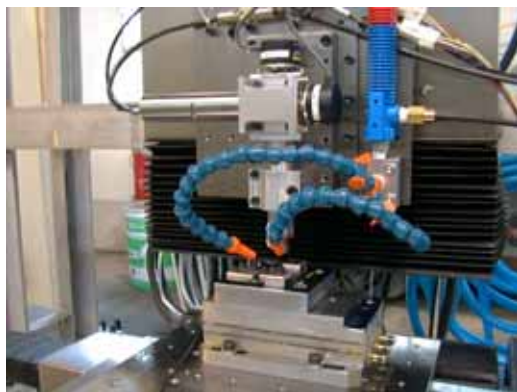


図5 実験状況

#### 4-3 試作した加工装置の特性

試作した本装置の、モータ側の回転角とスピンドル側の回転角との静的回転誤差を3600pulse/revの光エンコーダにて測定したものを、図6に示す。図より2.3°の回転角度誤差があることが分かる。今回作製した検証試験用の回転軸は、汎用旋盤での加工のみで、軸受は市販の低級ミニチュア玉軸受を使用している。このため、モータ軸の回転振れ精度は40μm、スピンドル軸回転振れ精度は11μmであった。

また、磁性体の着磁特性にも誤差があると考えられる。

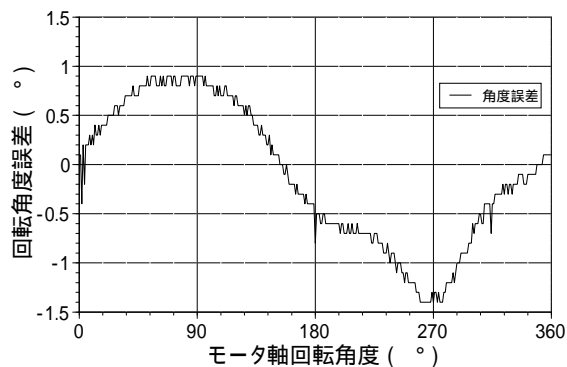


図6 モータ側とスピンドル側との回転誤差

#### 4-4 試作機を用いた加工

新方式の試作機を用いて、実際の加工を行い十分に加工に耐えることを判断した。

以下の条件で実験を行った。

工具径	0.5mmドリル
加工ワーク	S50C
穴深さ	5mm(L/D 10)
回転数	5000min <sup>-1</sup>
切削速度	7.9m/min
送り速度	10mm/min
ステップ	0.1mm
切削油	Dry(エアブロー)

厚さ5mmのS50C鋼材に穴加工を施し、SEMにより観察したものを図7に示す。図7から判断できるように、表面はバリが発生しているが、問題なく貫通穴の加工が行えていることが判断できる。

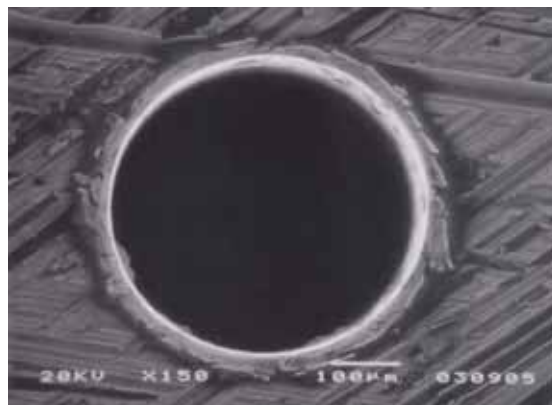


図7 本装置での穴加工

さらに、本装置による切削力への悪影響を考慮してドリル加工時におけるスラスト方向の切削力を測定したものを図8に示す。

図8から、スラスト力の発生状況は本装置を介さない場合と変化はなく、本装置の悪影響は少ないと考えられる。

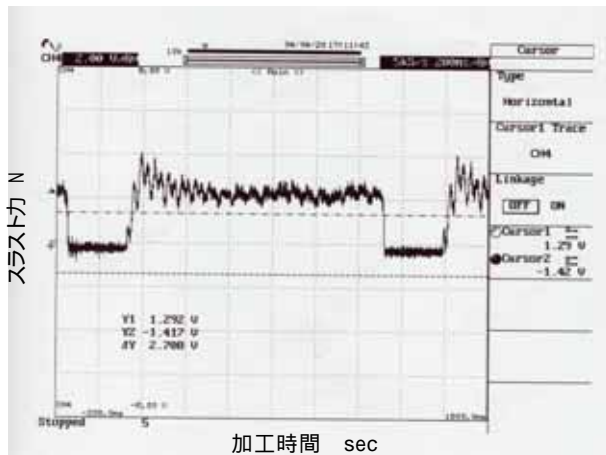


図8 スラスト力の測定

#### 4-5 試作機を用いた測定

本実験装置を用いて、実際にリアルタイムに測定可能かどうかの試験を行なった。試験状況を図9に示す。スピンドル軸にトルク変動(加工力に相当)をかけると、計測器側にトルク負荷に対応したリアルタイムな信号が発生することが確認できた。

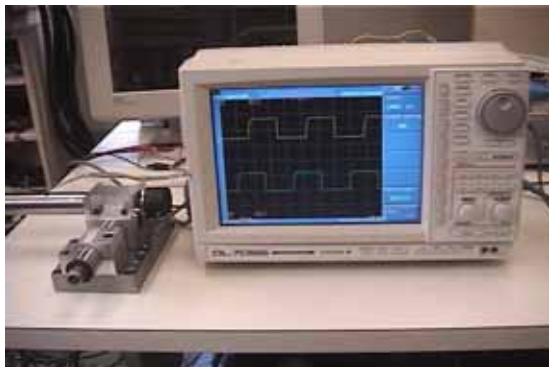


図9 試験状況

#### 4-6 試作機を用いた加工時の測定

本実験装置を用いて、実際にドリル加工により折損検出が可能なかの判断を行なった。試験状況を図10に示す。工作機械の主軸に、本装置をホルダを介してワンタッチで取り付け、工作機械の主軸モータを使用せず、本装置のモータにより加工を行なった。

穴加工の進行状況をレーザ変位計により測定し、実際に工具にかかるスラスト力を切削動力計により測定した。

この結果、ステップ的に穴加工を行なうと、本装置の信号と切削動力計による信号とがリアルタイムに同期していることが確認できた。

また、折損時には、本装置による信号が空転時の信号と同一になり、折損の検出が可能となった。

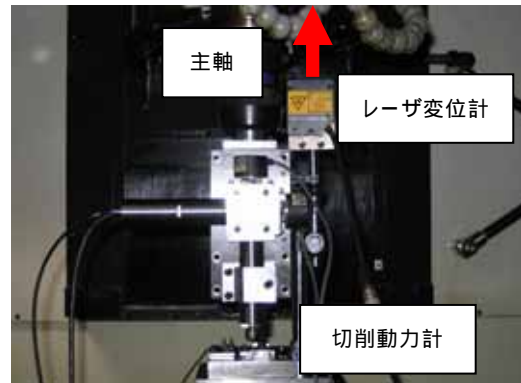


図10 本装置での穴加工

#### 5 結果と考察

小径工具加工力測定装置の特許化を行い、3次元設計により試作品の開発、電子処理回路の作成を行ってきた。

この研究により、磁性体を用い、動力伝達部の位相差を検出することで加工力の判断を行う方法を提案した。その原理に基づく装置の試作を行い、本装置での加工実験を行った。その結果、0.5ドリルでS50Cに対してL/D10の穴加工が可能なが分り、折損をリアルタイムに検出することが可能なが確認できた。

今後は、本装置の特性評価を行い、トルク計測装置との比較検討を行っていく予定である。

#### 6 まとめ

今回は、穴加工について今まで最適な方法が無かった小径工具の折損などの工具状態が検出可能な方法の特許化を行なった。現状は9割の金属切削企業が作業者の判断により行っている部分を自動化することで、工具寿命を的確に判断可能となり、有効に工具を使用できるため、加工時間短縮につながると考えられる。

また、このような測定方法は、考案されていないため学術的にも意義があるものであり、今後、研究も含めて機械のインテリジェント化は益々増加していくと考えられ、この装置を使ったりリアルタイム加工力フィードバックシステムの開発や、小径のエンドミル加工、研削加工力測定にも応用展開を図る予定である。

# 工具交換時期の知的自動診断に関する研究

## 非接触センサを用いた工具摩耗自動測定方法および工具寿命予測方法に関する研究

村上洋<sup>\*1</sup>

### The research on the intelligent automatic diagnosis in the tooling exchange time

The research on automatic measurement method of the abrasion of the tool and prediction method

in the life of the tool using the non-contact sensor

Hiroshi Murakami

金型等の高精度な加工を要求される分野において、工具刃先の摩耗や欠損に伴う工具形状の変化は品質のみならず生産性にも大きく影響する。この為工具形状の評価方法の確立が重要である。

本研究では、フォーカスレーザー光を用い工具がレーザーを遮光した際のレーザースポット像変化及び工具先端部からの反射光を画像処理することによる工具直径の変化量・工具刃先逃げ角等の測定方法を提案する。本報では工具の摩耗・欠損等による工具先端部の角度(逃げ角等)変化及び工具直径の変化が光強度分布変化へ及ぼす影響について調査した結果を報告する。

#### 1 はじめに

金型等の高精度な加工を要求される分野において、工具刃先の摩耗や欠損に伴う工具形状の変化は品質のみならず生産性にも大きく影響する。従来、工具摩耗は熟練作業員などにより直接目視検査され、オフラインで工具交換されていたが、近年の工作機械の自動化・無人化に伴い工具摩耗の自動検出技術が重要になってきている。

本研究では、フォーカスレーザー光を用い工具がレーザーを遮光した際のレーザースポット像変化及び工具先端部からの反射光を画像処理することによる工具直径の変化量・工具刃先逃げ角等の測定方法を提案する。本報では工具の摩耗・欠損等による工具先端部の角度(逃げ角等)変化及び工具直径の変化が光強度分布変化へ及ぼす影響について調査した結果を報告する。

#### 2 研究、実験方法

##### 2-1 装置の構成

本研究で用いた測定機における構成を図1に示す。光源に単色レーザー(semiconductor laser,  $\lambda=670\text{nm}$ )を用いた。レーザー光をレンズにより集光(スポット径 $50\mu\text{m}$ )したものを工具先端部に照射し、その反射光強度をCCDカメラ1(浜松ホトニクス, C5405)で透過光強度をCCDカメラ2で測定した。CCDカメラへの入射光は減光フィルターを用いて最適値に調整し、外乱光の影響を防ぐ

為にバンドパスフィルターを用いた。また、反射光の偏光状態を用いて計測する為に偏光フィルターを用いた。透過光強度を用いて計算することで工具径方向の形状変化を、反射光強度を用いることで工具先端部の角度の変化量を測定する。

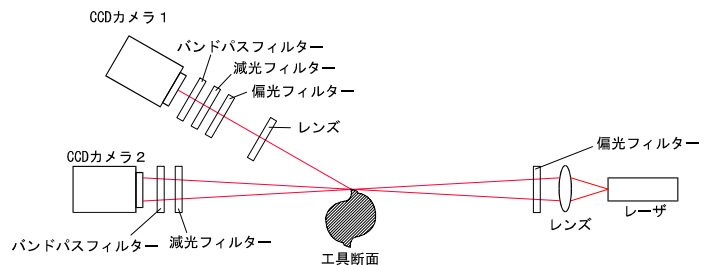


図1 装置の構成

#### 3 工具径方向形状変化測定

##### 3-1 測定原理

工具径方向形状変化の測定原理を図1に示す。レーザー光は測定点においてスポット径 $50\mu\text{m}$ に絞られている為に、通常の絞られていないレーザー光で発生する刃先先端部形状に起因する誤差を少なくすることが可能である。絞られたレーザー光は測定点を通過後スポット径 $6.4\text{mm}$ に拡大されCCDカメラ2で撮影する。キャリブレーション時のCCDカメラ2の1画素輝度値を $I$ 、1画素サイズを $t$ 、測定点のスポット径を $d$ とすると $x\mu\text{m}$ 工具径方向に変位した際のCCDカメラ1ラインの受光量変化は、

\*1 機械電子研究所

$$Y=(6400l/t)x \quad (1)$$

で示される。図2のようにCCDカメラをx方向,y方向,w方向にライン状に走査することによりx, y, w方向の変位計測が可能となる。

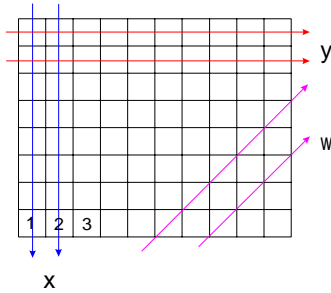


図2 CCDカメラの走査方法

### 3-2 実験方法

工具がレーザ光を完全に遮光したポイントからレーザ光を透過させる方向(座標軸Z+とする)に1μmピッチで変位させ,その透過光をCCDカメラ2で測定した(図3)。透過光は透過率0.3%の減光フィルターにより光量を落としている。工具の変位には工作機械(株式会社 藤牧野フライス製作所, BN8-85A10)を使用した。

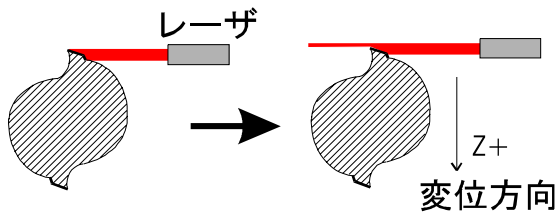


図3 工具径方向形状変化測定実験方法

### 3-3 実験結果

図4に工具を変位させた際の CCD カメラ2 (1ライン)の受光量変化と式(1)により求めた値の変化を示す。変位量1~7μmにおいては受光量変化が理論値とは誤差が大きくなっている。これは、初期状態においては回

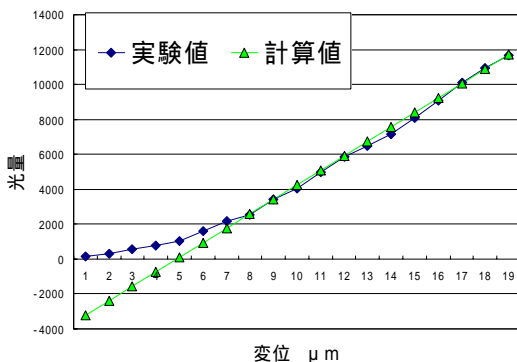


図4 工具径方向形状変化測定実験結果

折光の影響が大きくなっているものと思われる。また、実際にはスポット径50μmの測定レンジがあるが、Y=25~50μmの範囲においてはノイズの影響で精度のよい測定ができなかった。Y=25~50μmの範囲では工具先端部形状に起因する反射・散乱光がCCDカメラに受光された為であると考えられる。Y=8~25μmの範囲においては工具径方向の変位計測が可能であることが確認できた(8~19μmのレンジにおいて分解能0.2μm)。

## 4 工具刃先角度形状変化測定

### 4-1 測定原理

物体反射光は鏡面反射と拡散反射2つの反射成分の和からなる。本研究では、Torrance-Sparrow反射モデル<sup>1)</sup>を簡略化したモデル式を用いる。

$$I=K_d \cos \theta_i + (K_s / \cos \theta_r) \exp(-\theta_i^2 / 2 \theta_r^2) \quad (2)$$

ここで、 $K_d$ と $K_s$ はそれぞれ拡散反射成分と鏡面反射成分に対応する反射係数、 $\theta_i$ は反射物体法線方向と光源方向(レーザ)とがなす角度、 $\theta_r$ は法線方向と視線方向(CCDカメラ)とがなす角度、 $\alpha$ は光源方向と視線方向の2等分線と法線方向がなす角度である(図5)。

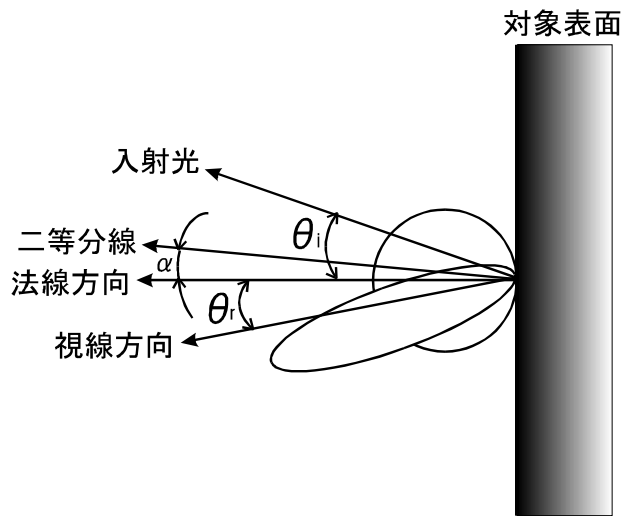


図5 幾何学モデル

また、測定対象表面は金属である為に Torrance-Sparrow反射モデルにおけるフレネル反射係数を1とする。また、測定対象表面を平面と仮定し幾何学的減衰係数を1とする。式(2)の第1項は拡散反射成分を表し $I_d$ とし、第2項は鏡面反射成分であり $I_s$ とする。

ここで、CCDカメラ1の偏光フィルターを回転させながら反射光強度が最大となる画像( $I_{max}$ )と最小になる画像( $I_{min}$ )を撮影する。今回用いたレーザの偏光比は

100倍以上あり光源は直線偏光している為に、鏡面反射成分は完全に直線偏光している。従って、 $I_{min}$ には鏡面反射成分は含まれず以下のように表される。

$$I_s = I_{max} - I_{min} \quad (3)$$

$$I_d = 2I_{min} \quad (4)$$

CCDカメラ1で撮影した画像による反射光強度  $I_{min}$  と式(4)を用いることにより  $I_d$  が求まり、式(2)、式(3)に既知の  $I_d$ 、 $r$ 、 $\theta$ 、及び反射光強度  $I_{max}$ 、 $I_{min}$  を代入し  $K_s$  を決定することで工具の先端角度を算出した。

#### 4-2 実験方法

工具刃先角度の形状変化測定実験の概略図を図6に示す。測定対象物(SKH,  $Ra=0.09 \mu m$ )を  $\theta=0 \sim 30$ 度まで1度ピッチで回転させながらCCDカメラ1で撮影する。撮影は反射光強度が最大となる場合と反射光強度が最小になる2通りで行った。

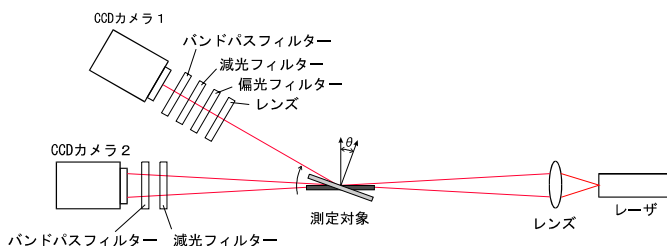


図6 工具刃先角度形状変化測定実験概略図

#### 4-3 実験結果

図7は測定対象物を回転させながら測定した際の実験による値と計算により求めた値を示す。若干の誤差はあるが実験値と計算値の相関係数は $R=0.96$ と高い値が得られた。誤差の原因としては光源位置とCCDカメラ位置の測定誤差、測定対象物の回転中心とレーザスポット測定点とのずれ等が考えられる。また、今回の測定では1点のみの測定であることが測定誤差に影響を与えたのではないかと考えられる。

#### 5 まとめ

工具先端部形状を高精度に評価可能な計測技術の開発を目的として、反射光・透過光を用いた理論解析ならびに基礎実験を行った結果、工具先端部の傾き角(逃げ角等)をレーザ反射光強度(Torrance-Sparrow反射モデル)を用いて計算することで推定可能であるこ

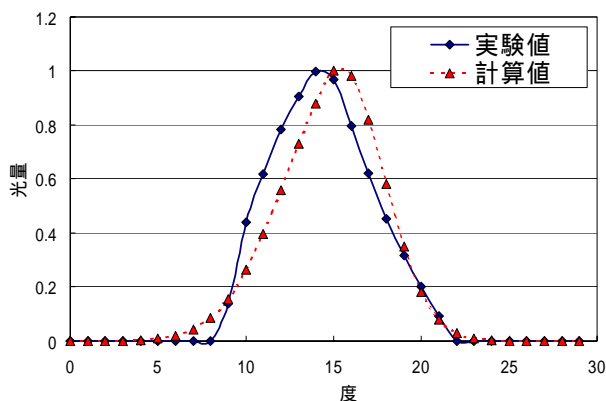


図7 工具刃先角度形状変化測定結果

と、レーザスポットの透過光量をライン状に走査することで工具径方向の変位計測が可能であることを示した。今後、角度検出精度の向上、レーザスポット小径化による工具径方向変位の測定分解能の高精度化及び切削実験による工具形状評価等について検討する予定である。

#### 6 参考文献

1) K. E. Torrance, E. M. Sparrow: Journal of the Optical Society of America, vol.57, p.1105(1967)

# デジタル相関法を用いた面外変位計測装置開発に関する研究

内野正和<sup>\*1</sup> 山口哲也<sup>\*2</sup>

## Construction of Measurement System of Out-of-Plane Deformation using Digital Image Correlation Method

Masakazu Uchino, Tetsuya Yamaguchi

電子部品の製造過程における加熱法の一例としてヒータブロックが使用されているが、実装部品の小型化や多種多様な部品構成、複雑な構造、使用目的温度の上昇等に伴い、高温下でのヒータブロックの平面性が重要視されている。高温時の平面性が得られないことにより、温度むらが発生し、半田バラツキや製品検査行程での効率の低下等の問題が生じており、設定温度で平面性が得られるヒータブロックのニーズが大きくなっている。平面性の良いヒータブロック開発を行うためには高温下でヒータブロックの変形を計測し、設計にフィードバックさせる必要がある。そこで高温下でヒータブロックの変形を計測するため校正曲線を利用した高精度デジタル画像相関法を用いて2台のカメラによる3次元変位分布計測装置を開発し、ヒータブロックの計測実験を行った。

### 1 はじめに

電子部品の製作過程ではリードフレームやICウェハ、電子パッケージ等の加熱作業を行っている。加熱にはヒータブロックを使った加熱方法があるが、現在、ヒータブロックの熱膨張による変形が問題となっている。具体的には高温下で熱膨張によりヒータブロックの平面性が損なわれ、ブロック表面の温度が均一に保持されていても、その上に載せられた製品には、ヒータブロックに直接ふれる部分とふれない部分が生まれ、その結果、製品に温度むらが発生し、半田付けにバラツキが生じるという問題が起こる。また、半田テストをする際にヒータブロックの平面性がないためにプローブによる試験範囲が狭くなり、時間が掛かり、生産効率が悪くなるという欠点を持つ。そこで、電子部品の製作過程でリードフレームやICウェハ、電子パッケージ等を加熱する際、均等に加熱すること、すなわち高温下で温度均一で平面性が得られることが非常に重要で、製品検査をする上でも効率を高めることが可能となる。設定温度で平面性が得られるヒータブロックの開発を行うためには、温度上昇による面外変位を精密に計測する必要がある。本研究では室温から目的温度までの面外変位分布計測を目的として3次元変位計測装置を製作する。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 デジタル画像相関法の原理<sup>1-3)</sup>

デジタル画像相関法は測定対象物表面の模様ランダム性を基にして測定対象物の変形前後をCCDカメラ等で撮影し、得られたデジタル画像の輝度値分布から試料表面の変形量と方向を同時に求める方法である。変形量と方向は変形前の画像中の任意の位置を中心とする小さい画像領域(サブセット:  $N \times N$ 画素)を基準とし、変形後の画像よりサブセットと最も良い相関を得るサブセットの位置を求め、決める。相関を求める方法としては画素単位の計測精度で変位量を求める粗探査と画素以下の精度で変位量を求める精密探査とで行う。粗探査には次式に示す残差最小法を利用して相関関数  $C$  を求めた。

$$C(X+u, Y+v) = \sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M |I_d(X+u+i, Y+v+j) - I_u(X+i, Y+j)| \quad (1)$$

ここで  $I_u(X, Y)$ ,  $I_d(X+u, Y+v)$  はそれぞれ変形前, 変形後の画像強度を示し,  $X, Y$  はサブセットの中心座標で,  $u, v$  はそれぞれ  $x$  方向,  $y$  方向への移動量である。  $N = 2M + 1$  である。式(1)の総和が最小になる位置がそのサブセットの中心が移動した位置の最近接画素となる。しかしながら実際の移動量は1画素の大きさよりも小さく移動するため式(1)により得られた画素の位置が必ずしも最も高い相関を得るとは限らない。そのため精密探査により画素以下の精度で移動量を求める。精密探査に使用した相互相関法の式を示す。

\*1 機械電子研究所

\*2 (株)九州日昌

$$C(X+u, Y+v) = \frac{\sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M I_d(X+u+i, Y+v+j) \times \sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M I_u(X+i, Y+j)}{\sqrt{\left(\sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M I_d(X+u+i, Y+v+j)\right)^2 \times \left(\sum_{i=-M}^M \sum_{j=-M}^M I_u(X+i, Y+j)\right)^2}} \quad (2)$$

精密探査には、最近接画素の前後の画素で、式(2)より得られた相関値を用いて2次曲線近似による補間を行い、2次曲線の極大値を最も相関の良い位置とした。式(2)は式(1)に比べて計算に時間がかかるが、画素間を補間する場合、より良い相関が得られる利点を持つ。次にこのデジタル画像相関法を利用して1画素の変位量の10分の1程度の変位量を移動単位として繰り返し移動させながら画像を取り込んだ。これらの画像を用いて移動量と移動画素の関係を求めた結果を図1に示す。得られた移動量と移動画素の関係は、本来、線形になるべきであるが図1に見られるように線形にはならない。この線形からのずれが移動画素量に、1画素の大きさを掛けて変形量を求める従来方法での計測誤差となる。微小変位を求める場合、この測定誤差を小さくすることが重要となる。また、実計測で測定面の変位を計測した場合はレンズ等の収差やCCDカメラの特性や光学系の傾き等の影響による誤差が加わり更に誤差は大きくなる。そこで本研究では実際の計測光学系を利用して上記の誤差を含めた状態で1画素以下の移動画素と移動量の関係を曲線近似し、各画素毎に異なる校正曲線を利用して校正を行い、高精度な変位量を求める方法を提案する。また、この方法では、校正曲線を利用するため従来のデジタル画像相関法で使用するパターン計測による画像補正を行う必要がない。

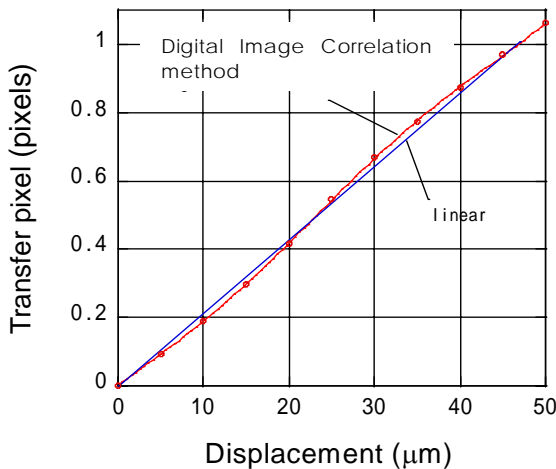


図1 1画素以内の移動量と移動画素量の関係図

## 2-2 デジタル画像相関法による3次元変形計測

装置は2台のCCDカメラと3軸微動ステージ、照明用LEDランプ、レーザホローゲージで構成されている。2台のCCDカメラを微動ステージに取り付け移動させ、レーザホローゲージにより移動量を求める。校正曲線は1軸毎に微小変位量(1画素の10分の1程度)だけ平行移動させ、移動後の画像を取り込む。この操作を繰り返し行い、必要とする移動距離まで移動させた画像を取り込み、これらの画像より、各画素点における1軸毎の移動量と移動画素との校正曲線を作成する。図2にx軸方向に移動させた時に得られた校正曲線の一例を示す。用いた校正曲線は3次関数を用いて近似する。x軸方向に微小移動させて得られた2本の校正曲線は次式となる。

$$f_{xx}(X) = a_{xx}X^3 + b_{xx}X^2 + c_{xx}X + d_{xx} \quad (3)$$

$$f_{xy}(X) = a_{xy}X^3 + b_{xy}X^2 + c_{xy}X + d_{xy} \quad (4)$$

ここで $X$ はステージを動かしたときのx軸方向の移動量で、 $f_{xx}(X)$ 、 $f_{xy}(X)$ はそれぞれx軸方向に移動させた時のCCDカメラで得られた画像中のx軸方向(水平)、y軸方向(垂直)に対応する移動画素量である。また、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は3次関数の係数である。同様にy軸方向、z軸方向に移動させた場合は、以下の式となる。

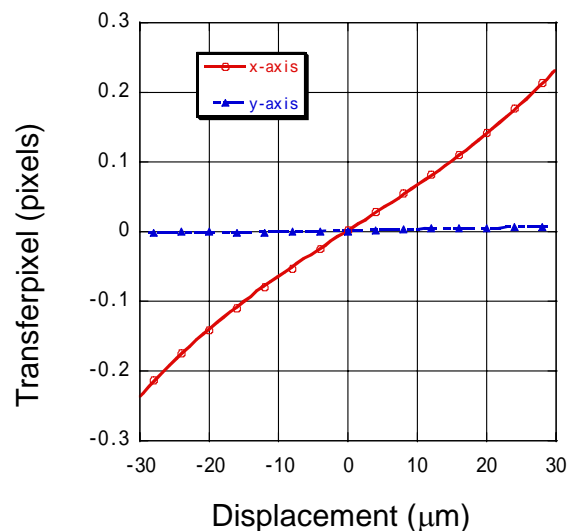


図2 校正曲線の一例



$$f_{yx}(Y) = a_{yx}Y^3 + b_{yx}Y^2 + c_{yx}Y + d_{yx} \quad (5)$$

$$f_{yy}(Y) = a_{yy}Y^3 + b_{yy}Y^2 + c_{yy}Y + d_{yy} \quad (6)$$

$$f_{zx}(Z) = a_{zx}Z^3 + b_{zx}Z^2 + c_{zx}Z + d_{zx} \quad (7)$$

$$f_{zy}(Z) = a_{zy}Z^3 + b_{zy}Z^2 + c_{zy}Z + d_{zy} \quad (8)$$

ここで $Y$ はステージを動かしたときの $y$ 軸方向の移動量で、 $f_{yx}(Y)$ 、 $f_{yy}(Y)$ は $y$ 軸方向に移動させた時の画像中の $x$ 軸方向(水平)、 $y$ 軸方向(垂直)の移動画素量である。また、 $Z$ はステージを動かしたときの $z$ 軸方向の移動量で、 $f_{zx}(Z)$ 、 $f_{zy}(Z)$ は $z$ 軸方向に移動させた時の画像中の $x$ 軸方向(水平)、 $y$ 軸方向(垂直)の移動画素量である。実際に試料が変形し、計測・解析して得られた移動画素量の結果を $x_{cam}$ 、 $y_{cam}$ とすると次式が得られる。

$$x_{cam} = f_{xx}(X) + f_{yx}(Y) + f_{zx}(Z) \quad (9)$$

$$y_{cam} = f_{xy}(X) + f_{yy}(Y) + f_{zy}(Z) \quad (10)$$

さらに、カメラ2で同様の操作を行い、試料が変形し、得られた移動画素量を $x_{cam2}$ 、 $y_{cam2}$ とすると次式となる。

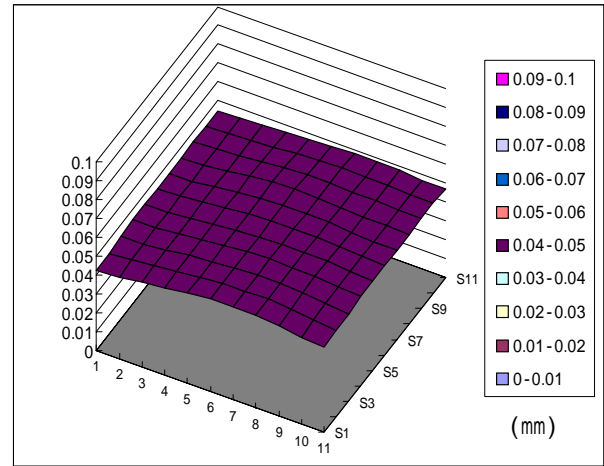
$$x_{cam2} = f_{xx2}(X) + f_{yx2}(Y) + f_{zx2}(Z) \quad (11)$$

$$y_{cam2} = f_{xy2}(X) + f_{yy2}(Y) + f_{zy2}(Z) \quad (12)$$

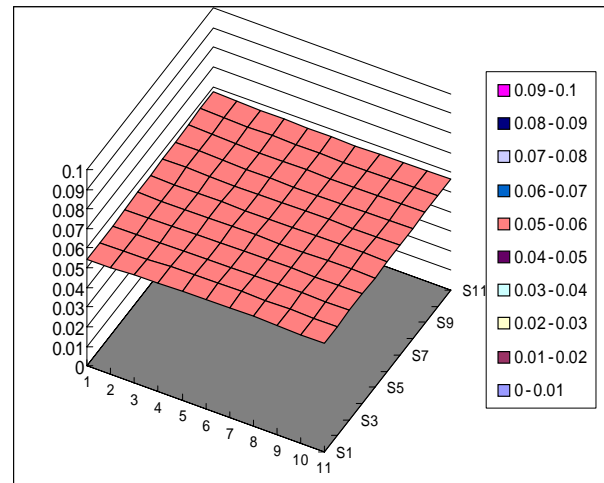
これら(7)-(10)の連立非線形方程式より変位量 $X, Y, Z$ を求めることができる。方程式の解法にはニュートン・ラフソン法を用いた。

### 3 結果と考察

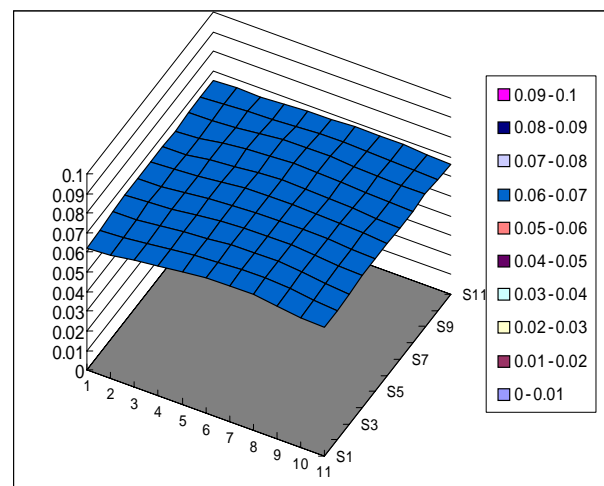
図3に計測精度を検証するために3次的に移動させた測定物の移動量を計測・解析した結果を示す。図中の数字の単位はmmである。(a)は $x$ 軸方向、(b)は $y$ 軸方向、(c)は $z$ 軸方向の結果である。移動量は $x$ 軸、 $y$ 軸、 $z$ 軸方向にそれぞれ約0.045、0.055、0.065mmである。解析した結果より得られた平均移動量は $x$ 軸、 $y$ 軸、 $z$ 軸方向で、それぞれ約0.047、0.056、0.067mmである。実際の値との差はそれぞれ0.002、0.001、0.002mmと良い結果が得られている。また、計測範囲内での最大と最小値の差はそれぞれ、0.007、0.003、0.008mmとなっており、実際の値からの最大差は画素量に換算する



(a) X軸方向



(b) Y軸方向



(c) Z軸方向

図3 3次的に移動させた条件での計測結果

と最大で約0.05画素程度で、計測精度は0.05画素以上であると考えられる。

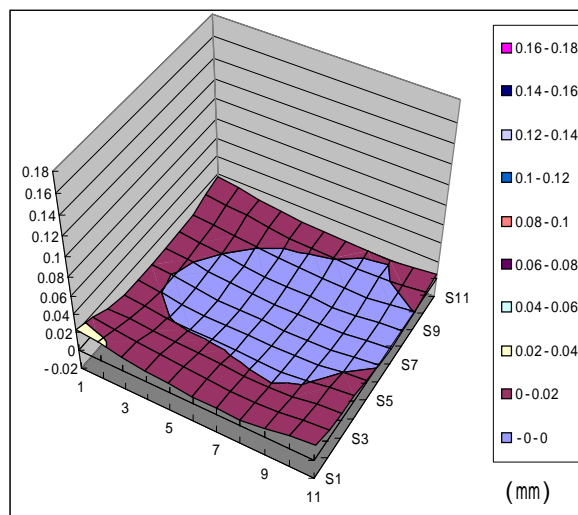
図4にヒータブロックを200度までの昇温させた時の計測結果を示す。(a)は昇温後60秒後、(b)は昇温後360秒後、(c)は870秒後の結果である。また、計測時の温度は(a),(b),(c)、それぞれ約30度、約150度、約200度(a)である。図中の数字の単位はmmである。(a)で見られるように昇温初期にはヒータブロックの中心が凹状に変形する様子が観察された。これは解析の結果と一致する。(b),(c)での平均変形量はそれぞれ約0.1mm、0.15mmである。変形の様子は温度が上昇するにつれ手前側が大きく変形し、最終段階では鞍状の変形が起きている様子が観察された。これはヒータブロックの固定条件の影響を受けた結果であると考えられる。このようにデジタル画像相関法を利用することで高温になる対象物でも変形計測が可能であることが確かめられた。

#### 4 まとめ

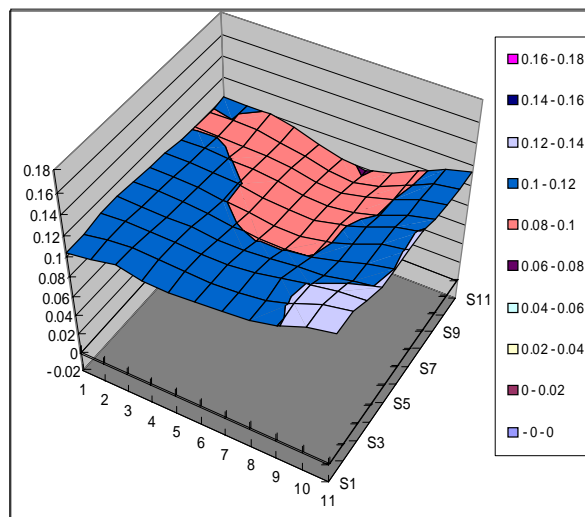
温度上昇による面外変位分布計測を目的としてデジタル画像相関法を利用した3次元変形計測装置を試作し、ヒータブロックの熱変形挙動計測を行った。計測の結果、温度上昇による変形を計測できることが確かめられた。今後は更なる高温条件での計測や他の測定対象物の計測を検討する。

#### 5 参考文献

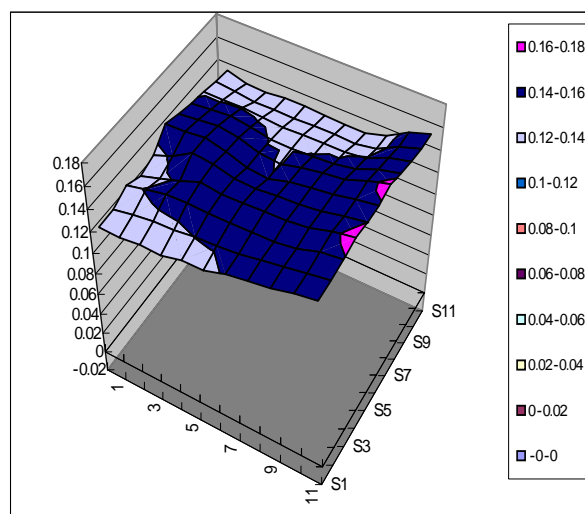
- 1)Z.H.He, M.A.Sutton, W.F.Ranson, and W.H.Peters : Exp.Mech. , 24, p.117(1984)
- 2)A.Kato and H.Wate : Proc.APCFS & ATEM'01, p.840 (2001)
- 3)M.Uchino : Proc.ATEM'03, (2003), CD\_OS01W0200.



(a) 昇温60秒後



(b) 昇温360秒後



(c) 昇温870秒後

図4 ヒータブロックの200度までの昇温計測の結果



# ひずみ分布計測システムによる鋳造アルミ合金の特性評価

春山 繁之<sup>\*1</sup> 内野 正和<sup>\*1</sup> 貝田 博英<sup>\*1</sup>

## Verification of the Material Property for Aluminium Casting Alloy using Strain distribution measurement system

Shigeyuki Haruyama, Masakazu Uchino, Hirohide Kaida

鋳造材の信頼性の高い機械的特性の評価を行うためには、欠陥の影響を考慮することが可能な全視野的、かつ局所的なひずみ計測方法を用いることが有効であることから、デジタル画像相関法により、アルミ合金に関する局所ひずみの影響について評価検討を試みた。その結果、解析時の画素移動量を所定の範囲に設定することにより精度の高い変位計測が可能となり、本計測条件を用いることにより鋳造アルミ合金の内部欠陥が試験片の表面ひずみに影響を与えることを確認した。

### 1 はじめに

複雑形状を低コストで大量生産できるという利点から、鋳物が広く利用されている。しかし、鋳物は、型に溶けた金属を流し込むという製造方法から、凝固収縮による巣と呼ばれる空洞や、ノロと呼ばれる酸化物、およびライニング材との反応によって生じるカス等が、内部に欠陥として存在する可能性がある。鋳造材はこれら欠陥の影響<sup>1)</sup>により、同一材料・形状でも一様な変形をしないことがあり、内部の欠陥の分布状況も製造状態のわずかな違いから異なってくる。このことから、鋳造材の信頼性の高い機械的特性の評価を行うためには、欠陥の影響を考慮することが可能な全視野的、かつ局所的なひずみ計測方法を用いることが有効であることから、デジタル画像相関法<sup>2)</sup>により、アルミ合金に関する局所ひずみの影響について評価検討を行う。

台のカメラから同時に2000×2000画素の画像を取り込むこと出来るようになっており、一定間隔で8ピットのデジタル画像を連続的にパソコンのハードディスクに記録することが出来る。また、任意の部位を指定して取り込むことも出来る。

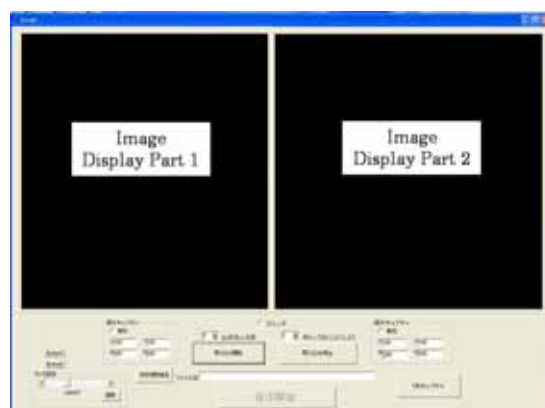


図1 画像取り込みソフトウェア画面

### 2 計測に用いたひずみ分布計測システムの特徴

- 1) 局所的な材料特性評価が可能
- 2) 計測部位・範囲を任意に設定できる
- 3) 計測部位全体のひずみ(公称・真)の計測ができ、コンター図として表示できる
- 4) 任意部位、部位間の変位、ひずみが計測できる
- 5) 複雑な画面操作を極力排除した、ユーザーフレンドリーなグラフィカルユーザーインターフェイス

#### 2-1 計測方法

本計測システムは、図1に示す画像取り込みソフトウェアで画像の記録を行う。このソフトウェアは1度に2

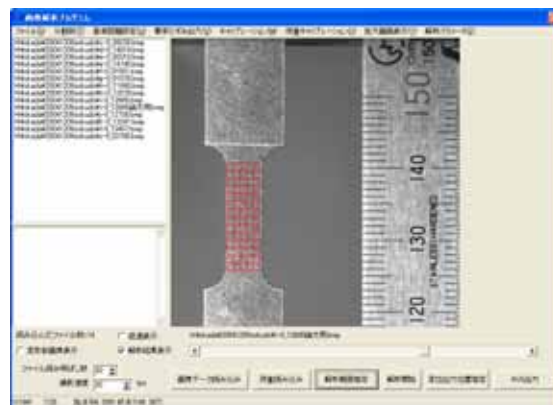


図2 画像解析ソフトウェア画面

\*1 機械電子研究所

図1のソフトウェアで画像を取り込んだ後、図2に示す画像解析ソフトウェアに画像を読み込ませる。図2では既に数枚の画像を読み込んでいる。基本的な操作は、全て画面下に配置されているボタンから行うことが出来るようになっている。

試験片上のメッシュの領域は解析領域であり、試験片の解析したい部分をドラッグすることによって、任意に設定できる。解析開始ボタンを押すことにより、設定したメッシュの交点に位置する画素全てにおいて、移動量の計算が行われる。計算終了後、AVS出力ボタンを押すことにより、MicroAVS(株式会社ケイ・ジー・ティー社製)形式に計算結果を出力することが出来る。さらに、メッシュ領域内の任意の2点をクリックすることによって、その2点間距離を評点間距離とした場合の変位量、公称ひずみ、そして真ひずみを出力することも可能である。また、このソフトウェアでは、取り込みソフトウェアで取り込んだ画像を、任意の枚数で飛ばして読み込むことが可能である。さらに画像のキャリブレーションを行うための機能として、拡大ウインドウを使用することにより、正確なピクセル長さ(pixel/mm)を簡易に計測できる。本計測システムを用いてまず初めに、アルミ合金材の歪み計測条件について検討を行い、その計測条件を用いて鋳造アルミ合金の表面ひずみ分布計測を行った。

### 2-2 アルミ合金材の歪み計測条件の検討

アルミ合金材の変形を計測するため、各種計測条件を変化させた結果とひずみゲージを貼った試験片による引張試験の結果との計測結果を比較することによりアルミ合金を計測するための条件の検討を行った。

#### 2-2-1 供試材

試験片には、変形時の絞りによるひずみゲージの剥離の影響を極力排除するために、ひずみの分布が比較的均質な展伸材アルミ合金A2017材<sup>3)</sup>を用いた。図3に試験片形状を示す。また、材料の機械的性質を求めため、図4に示すように試験片にひずみゲージを張引張試験により応力 ひずみの関係を求めた。また、同時にひずみ分布計測システムにより試験片の変形の様子を、2(frame/sec)の条件で計測した。

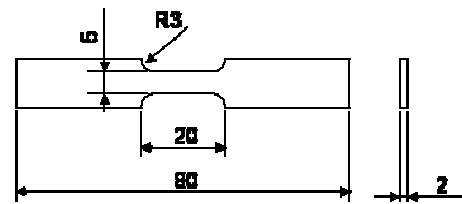


図3 引張試験片



図4 ひずみゲージを貼った試験片

#### 2-2-2 計測状態の検討結果

図5にひずみゲージおよびひずみ分布計測システムにより求めた応力とひずみの関係をそれぞれ示す。また図6にひずみ分布計測システムでの変形計測の解析の様子を示す。図から分かるように試験片の変形状態に対応した解析が行われていることが確認できる。

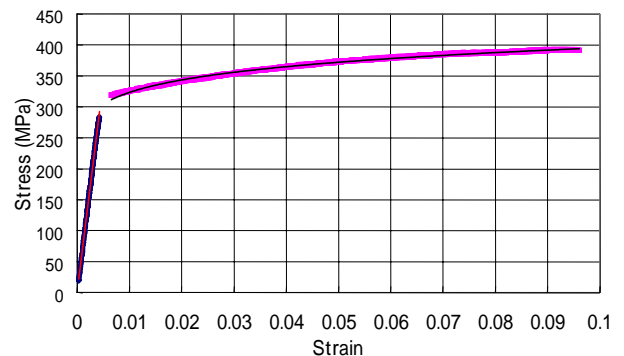


図5 応力ひずみ線図



図6 計測システムによる変形解析の様子

### 3 鋳造材の表面ひずみ分布計測実験

前節で用いた歪み計測条件と同一な条件により鋳造アルミ合金の表面ひずみ分布計測を行った。その際、内部欠陥が表面のひずみ分布にどのような影響を与え

るかについて検討を行った。

### 3-1 実験方法

供試材には、自動車用鋳造材料として多く使用されている(株)日立金属製のAC4CH材を用いた。また、供試材は内部欠陥が発生しやすい条件で鋳造を行った。また、内部欠陥の確認には、(株)テスコ製マイクロフォーカスX線CT装置(HMX225-ACTIS+3)を用いた。

CT装置から得られた試験片断面のスライス画像を、(株)レキシー製三次元再構築ソフトウェアを用いて3D化した試験片内部の様子を図7に示す。画像は試験片の平行部のみを3D化したものである。欠陥を見やすくするために、試験片のひとつの表面を切り落として三次元再構築させたもので、コの字型の部分が発験片の表面をあらわし、その内部にある塊がポイドを示している。この画像から、試験片内部に大小様々な大きさの欠陥が存在していることがわかる。

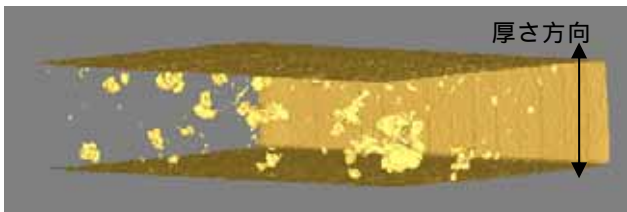


図7 試験片の内部欠陥の様子

また、欠陥の分布を平面的に観察できるように三面図にしたものを図8に示す。

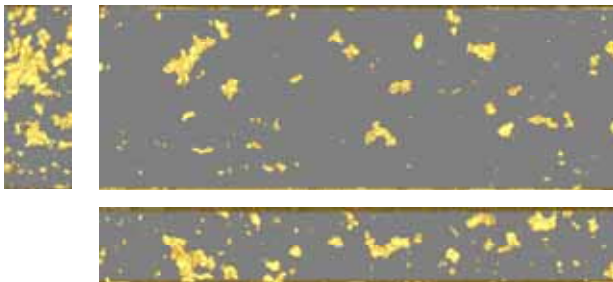


図8 試験片の内部欠陥の様子(三面図)

本試験片を用いて引張試験を行い、試験片の変形の様子をひずみ分布計測システムにより2(frame/sec)の撮影条件で記録し解析を行った。その際同時に、ビデオ変位計により評点間の伸びの記録も行った。その後、引張試験後の内部の変形の様子を確認するため、引張実験は2.3%まで引張、その後除荷し、再び試験片内部の様子をX線CT装置により観察した。実験装置の様子を図9に示す。

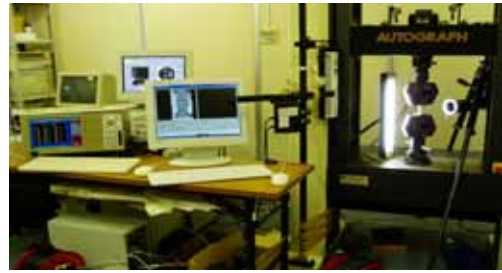


図9 計測実験

### 3-2 実験結果

図10に、ビデオ伸び計から得られた公称応力 公称ひずみ線図と計測システムより得られた結果を示す。計測システムの計測結果とビデオ変位計の計測結果はほぼ一致している。解析によって得られたひずみ分布のコンター図を、図11(D)~(G)まで時系列的に示す。コンター図は、図下から上部にかけてひずみが大きいことを示しており、最大の箇所は10%のひずみが計測されていることを示している。

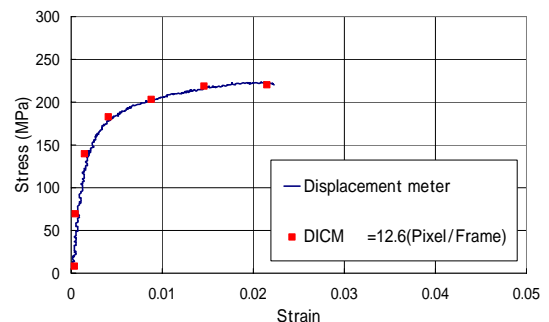


図10 応力ひずみ線図(鋳造材)

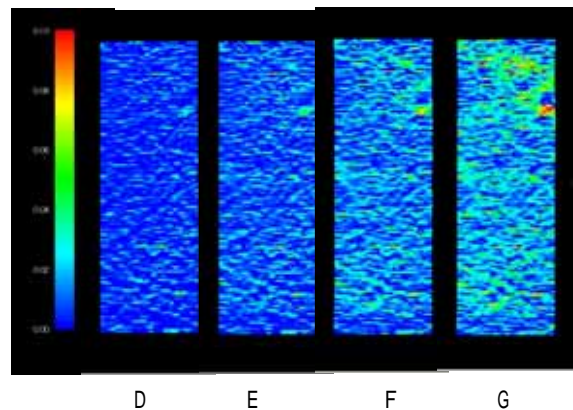


図11 ひずみコンター図(引張試験)

次に、このコンター図と前述の欠陥の分布を図12にそれぞれ示す。この図から、大きな欠陥が密集している位置と、局所的にひずみが大きくなっているところに対応しているのがわかる。

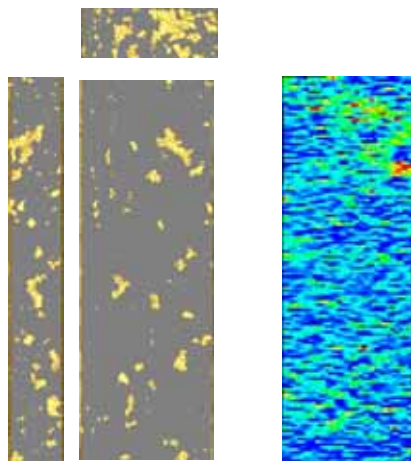


図12 内部欠陥とひずみカウンター図

図13(a)(b)に引張試験前後のひずみ集中部の内部欠陥の変化の様子を拡大したものと、その部位のひずみカウンター図13(c)に示す。同図から、欠陥の体積が引張試験前から後にかけて大きくなっており、表面に向かって欠陥が拡大していることも確認できる。これは、大きい欠陥の密集した箇所で応力集中が起き、局所的な変形が起こったためと考えられ、このひずみが本計測システムにより、局所的なひずみとして計測されたと考えられる。以上のことから、表面ひずみの計測により、鑄造欠陥の影響による局所ひずみの変化の評価が可能であると考えられる。

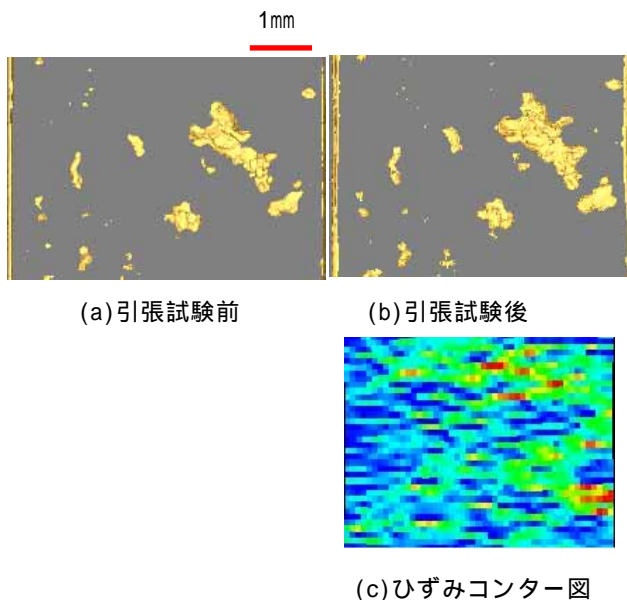


図13 ひずみ集中部の内部欠陥の変化とカウンター図

#### 4 まとめ

本研究では、デジタル画像相関法を用いたひずみ分布計測システムを用いて、鑄造アルミ合金の計測条件

の検討、ならびに、鑄造材の局所的な材料特性評価を行い、次のような成果が得られた。

- (1)画素移動量を所定の範囲に設定することにより、精度の高い変位計測が可能である。
- (2)所定の計測条件を基に、鑄造材のひずみ分布計測を行うことにより、内部欠陥が表面ひずみに与える影響を評価することが可能である。

#### 5 参考文献

- 1)春山繁之，上西研，貝田博英，小川俊文，関根務：日本機械学会論文集(A編)，Vol.70，No.690，p.82(2004)
- 2)梅崎栄作：日本実験力学学会誌，Vol.3，No.2，p.53(2003)
- 3)<http://210.225.184.19/alumi/AL00S0001.cfm>

# 大気導入型マイクロ波減圧乾燥技術に関する研究開発

林伊久<sup>\*1</sup> 鶴田隆治<sup>\*2</sup> 谷川洋文<sup>\*2</sup>

## Development of Microwave Drying under Reduced Pressure Condition by Irradiation Control and External Air Supply

Tadahisa Hayashi, Takaharu Tsuruta, Hirofumi Tanigawa<sup>\*2</sup>

海産物等の乾燥は、主に温風乾燥が使用されている。しかし未だに乾燥時間が長く、割れや変色等の技術課題が多い。そこで本研究は、マイクロ波減圧乾燥をもとにした海産物等の効率的な乾燥技術の開発を目的に行った。本年度は、新しい乾燥技術の開発のために海産物等の温風乾燥での乾燥時間の長時間化などの原因を熱・物質伝達機構および乾燥時の海産物内部の水分移動状態を調べることにより究明した。実験により、乾燥時間の長時間化の原因は、物質伝達に関する2つの内部抵抗がもたらす表面への水分移動の抑制によるものであることを確認した。また、2つの内部抵抗を抑制できれば、乾燥技術の高度化の達成が可能となるため、今後、本年度の成果をマイクロ波減圧乾燥に反映させ乾燥時間の短縮を行う。本稿では、乾燥時間の長時間化の原因について報告する。

### 1 はじめに

現在、ホタテ貝柱や海苔等の海産物の乾燥方式としては、主に温風乾燥が用いられている。バッチ式が多く、一度に100~300kgを乾燥させるが、乾燥物の品質改善などのために温風温度を40~60 程度に抑えて運転されており、乾燥時間もかなり長い上に、変色や割れなどによる歩留まりが悪いなど、未だに多くの技術課題を抱えている。また、現状の温風乾燥機の設計では、海産物内部の乾燥機構を十分に考慮しているとは言えず、入熱の約50%以上が排出される場合もある。従って、エネルギー効率の面からも温風乾燥の技術課題を改善する必要がある。これまで、魚肉の乾燥速度<sup>1)</sup>や乾燥法<sup>2)</sup>等に関する研究はあるものの、海産物内部の乾燥機構に着目した研究<sup>3,4)</sup>は少ないようである。

本研究では、温風乾燥時の海産物の熱・物質伝達を調べることにより、その乾燥機構を明らかにし、乾燥速度やエネルギー効率の低下等の原因を究明することを目的とした。具体的には、海産物としてホタテ貝柱を使用した温風乾燥実験を行い、乾燥特性を把握するとともに各乾燥過程におけるホタテ貝柱内部の含水率分布測定および細胞組織の観察を行って実験的にその温風乾燥機構を調べた。また、実験で得られたデータをもとに近似的解析を行い、温風乾燥機構を検証した。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 実験装置

実験装置は、図1に示すように温風発生機、整流器と乾燥室の3つの装置で構成されている。温風は、温風発生器で乾燥室入口の温風温度と流速を一定に制御し、整流器により整流されて乾燥室に流入する。乾燥室は、幅350mm、高さ300mm、長さ800mmのダクト状の透明な容器であり、中央部に棚を3段設けている。棚1段あたりの流路形状は、図1に示すように幅350mm、高さ75mm、長さ800mmの矩形流路となる。また、棚には4×4のメッシュ状の網を使用した。

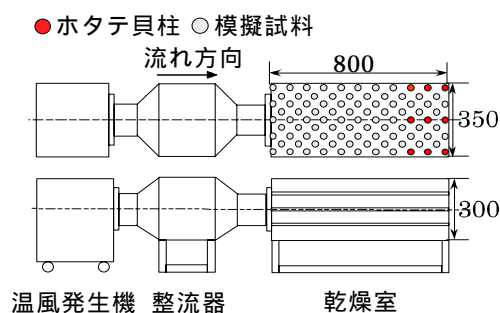


図1 実験装置

被乾燥物は、棚1段あたりに9行×21列の千鳥配置とした。このとき、被乾燥物相互の間隔は76mmとなる。なお、入口より約650mmの16列までは、ホタテ貝柱を模擬した円筒形樹脂(平均径: 20mm, 平均高さ: 20mm)を配置し、後方の17列目以降にホタテ貝柱9個(平均径 36.12mm, 平均高さ18.5mm, 平均質量: 23.78g)を円筒

\*1 機械電子研究所

\*2 九州工業大学



形樹脂とともに配置した。ホタテ貝柱は、冷凍されたものを解凍して使用した。

## 2-2 実験方法

温風乾燥実験は、温風温度を40℃、流速を3.3m/sに固定して行った。測定するホタテ貝柱は、棚1段当たり9個であり、棚3段で合計21個である。実験では、乾燥開始から1時間おきにホタテ貝柱21個の平均含水率と平均蒸発速度を測定した。含水率は、常圧加熱乾燥法を用いて測定した。乾燥前のホタテ貝柱の重量を  $M_a$  とし、乾燥温度80℃、乾燥時間24時間で完全乾燥を行った後のホタテ貝柱の質量を  $M_b$  とした場合、含水率は、式(1)のように求められる。

$$\omega = \frac{M_a - M_b}{M_b} \quad (1)$$

ホタテ貝柱の温度は、表面と中心温度を測定した。温度測定には、棚2段目の5行17列目のホタテ貝柱を用いた。さらに温風乾燥過程における内部の水分移動を調べるためにホタテ貝柱の含水率分布と断面の組織観察を行った。含水率分布は、図2に示すようにホタテ貝柱の中央部を縦方向に2mm角として10等分し、各試料の含水率を測定した。

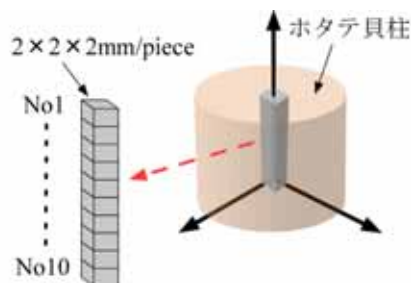


図2 ホタテ貝柱内部含水率分布試験

その測定は、温風乾燥試験と同様に常圧加熱乾燥法を用いた。含水率分布測定は6回行い、その平均値を1試料の含水率とした。また、乾燥時間は、乾燥前、乾燥開始2時間後、4時間後、8時間後の4ケースとした。ホタテ貝柱の組織観察は、乾燥前と乾燥開始2時間後のホタテ貝柱について行い、表面近傍と内部組織の乾燥による形態変化を観察した。

## 3 結果と考察

### 3-1 温風乾燥機構

図3にホタテ貝柱の含水率と表面温度および中心温度の過渡変化を示す。図3からホタテ貝柱の表面及び中

心温度が、全乾燥過程においてほぼ等しく、ホタテ貝柱内部の熱抵抗が無視できるほど小さいことが確認できる。また、乾燥開始直後から貝柱の温度が温風温度付近まで上昇していることから、予熱期間および恒率乾燥期間がかなり短く、早期に減率乾燥期間が始まっていると考えられる。

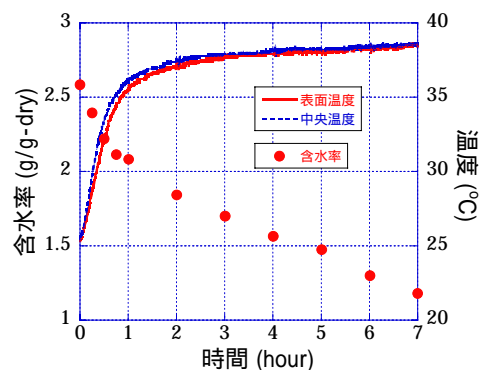


図3 温風乾燥時の温度と含水率

さらに図4に示す乾燥特性曲線から、ホタテ貝柱の減率乾燥期間では、含水率が約2(乾燥開始後約90分)を境に、減率乾燥第1段と減率乾燥第2段とに分かれる特徴を持つことようである。この減率乾燥第1段と減率乾燥第2段とを比較すると、減率第2段では蒸発速度が最大で約80%低下している。この蒸発速度が急激に低下する要因について、ホタテ貝柱内の含水率分布とホタテ貝柱の細胞組織写真を用いて検討を行った。

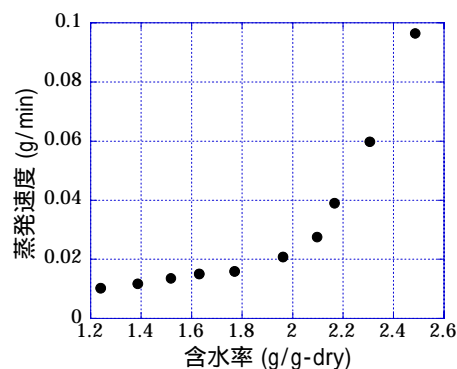


図4 乾燥特性曲線

図5は、ホタテ貝柱の中央部分の含水率分布である。横軸は、縦方向位置を示す番号で、1と10が貝柱の上下の表面である。乾燥開始から2時間後に貝柱の温度上昇に伴って表面近傍の含水率が急激に低下する反面、内部の含水率が初期含水率よりも多くなっていることがわかる。この現象は、図6,7に示す断面写真から2つ

のことに起因していることがわかる。その1つは、ホタテ貝柱近傍に生じる組織変性である。表面からの乾燥によって表面被膜のような組織変性が生じ、この皮膜が蒸発乾燥を抑制する作用を持つものと考えられる。この表面部分の顕微鏡写真を示したものが図7であるが、乾燥前(図6-a)と乾燥2時間後(図7-a)とを比較すれば、ホタテ貝柱の筋繊維が乾燥によって収縮しているとともに、かなり密集し、水分が移動する流路の径が収縮していることがわかる。その結果、外表面への水分移動が抑制され、蒸発速度が低下しているものと思われる。もう1点は、ホタテ貝柱内部から表面に移動できない水分が、温度上昇による細胞内外の浸透圧差の上昇によって筋繊維内に流入していることである。図7-b, 図7-cに示したホタテ貝柱中央部の縦・横断面の筋繊維の形状変化から、明らかに細胞内に流入していることが確認される。細胞の膨潤は、水分が表面に移動するホタテ貝柱内部の経路の

を収縮させる。これが、乾燥速度を低下させるもう1つの要因である。

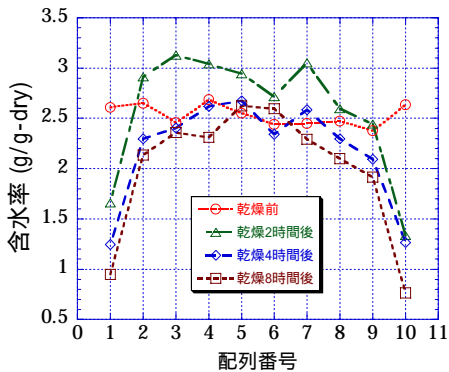


図5 ホタテ柱内部の含水率分布



(6-a)表面縦断面 (6-b)中央縦断面 (6-c)中央横断面  
図6 乾燥前のホタテ貝柱細胞組織写真(×400)



(7-a)表面縦断面 (7-b)中央縦断面 (7-c)中央横断面  
図7 乾燥前のホタテ貝柱細胞組織写真(×400)

### 3-2 乾燥機構の検討

この二つの抵抗を最も簡単なモデルにより検証する。この熱・物質伝達モデルは、集中定数系として取り扱いを仮定すれば、次式に表すことができる。

$$\frac{d[MC_{sc}T]}{dt} = h(T_{\infty} - T)A - \dot{m}L_w \quad (2)$$

$$\frac{dM}{dt} = -\dot{m} = h_D \cdot \rho (W_{iw} - W_{ic}) A \quad (3)$$

ここで、 $M$ はほたて貝柱1個の平均質量[kg]、 $C_{sc}$ はホタテ貝柱の比熱[J/kg·K]、 $L_w$ は水の蒸発潜熱[J/kg]、 $\rho$ は空気の密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $W_i$ はホタテ貝柱表面での水分質量分率、 $W_j$ は温風の水分質量分率である。

熱伝達率  $h$  と物質伝達率  $K_m$  に含まれる気流側のホタテ表面での物質伝達率  $h_D$  は、蒸発実験を行って得られた実験式を用いる。

$$Nu = \frac{hL}{\lambda} = 0.1552 Re^{0.8} Pr^{0.5} \quad (4)$$

$$Sh = \frac{h_D L}{D} = 0.1552 Re^{0.8} Sc^{0.5} \quad (5)$$

ただし、物質伝達においてはホタテ貝柱内の内部抵抗を考慮しなければ減率乾燥期間を取り扱うことができない。そこで、乾燥前のホタテ貝柱内部に存在する5~6μm程度の微小な水分流路に関する物質移動抵抗  $R_{ms}$  と、表面層の乾燥とともに生じる表面層の変質、および細胞内への水の浸透による水分経路の収縮に対する物質移動抵抗  $R_{mc}$  の二つを導入する。つまり、減率乾燥第1段(乾燥開始約90分まで)においては、ホタテ貝柱内部の微小な水分流路の影響を考えて

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{h_D} + R_{ms} \quad (6)$$

によってあらわされる通過率  $K_m$  を式(3)の物質伝達率  $h_D$  に代えて適用し、減率乾燥第2段からは、新たに表面皮膜の影響と温度上昇による浸透圧効果を加味して、次式を適用した。

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{h_D} + R_{ms} + R_{mc} \quad (7)$$

図8は、両内部抵抗の値を  $R_{ms}=68$ (s/m) および  $R_{mc}=20$ (s/m) とした時の温度と含水率の過渡変化を実験と比較して示したものである。両者とも比較的良く一致しており、二つの抵抗  $R_{ms}$  と  $R_{mc}$  とを考慮する必要があることが確認できる。また逆に、この二つの内部抵

抗を抑制できれば、減率乾燥期間の短縮が可能であり、その意味からも生体情報を把握した乾燥法の検討によって乾燥技術の高度化が達成できるものと考えられる。

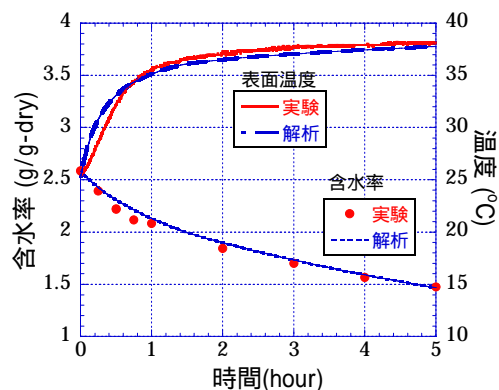


図8 モデルと実験の比較

#### 4 まとめ

本研究により以下の知見が得られた。

(1) ホタテ貝柱の温風乾燥では、予熱期間、恒率乾燥期間が短く、乾燥開始後直ちに減率乾燥期間が始まる。

また、ホタテ貝柱の減率乾燥期間には、含水率2を境に減率乾燥第1段と減率乾燥第2段が存在することを確認した。

(2) 蒸発速度の低下の要因が、物質伝達に関する2つの内部抵抗をもたらす表面への水分移動の抑制によるものであることを実験的に確認した。1つは、ホタテ貝柱内部の微小な水分流路による抵抗であり、もう1つは表面近傍に生じる皮膜状の組織変性による抵抗と温度上昇に伴う浸透圧上昇による細胞の膨潤による抵抗である。

#### 5 参考文献

- 1) 酒井信：日本食品工業学会誌，Vol.40，p.849(1993)
- 2) 青木秀敏：ケミカルエンジニアリング，Vol.39，p.58，(1994)
- 3) 林伊久：機械学会，熱工学コンファレンス2003，p.509(2003)
- 4) 林伊久：機械学会，国際伝熱フォーラム，p.787，(2004)

# 高性能水分管理システムを搭載した次世代型ゴミ処理機の開発

林伊久<sup>\*1</sup> 渡辺治<sup>\*2</sup> 山岡守<sup>\*2</sup>

## Development of the Next Generation Type Garbage Processing Machine Equipped with Efficient Moisture Management System

Tadahisa Hayashi, Osamu Watanabe, Mamoru Yamaoka

福岡県工業技術センターと(株)ケミテックとは、平成15年に生ゴミ処理機内の生ゴミの水分測定に関する準備試験に着手し、福岡県工業技術センターが開発した熱流束式水分測定技術を用いれば生ゴミを精度よく測定できる試験結果を得た。本事業では、この試験結果を基に福岡県工業技術センターが生ゴミ処理機内で流動する生ゴミの水分量を精度良く測定できる水分センサーを開発した。また、(株)ケミテックが、これまでに開発した生ゴミ処理機の運転ノウハウを基に、水分計で測定した水分値により生ゴミを分解する菌を活性化させ、常に生ゴミの安定な処理ができる最適な運転システムを開発した。実機での実証試験でも良好な結果を得たので報告する。

### 1 はじめに

現在、日本国内で販売されている生ゴミ処理機は、微生物による分解で処理するバイオ式と乾燥や焼却で処理する機械式の二つの形式に分かれる。バイオ式生ゴミ処理機は、設備の小型化や燃焼などによるNOx、SOxや二酸化炭素等を排出しないことから病院やスーパーへの導入が少しずつ進み、全国でバイオ式生ゴミ処理機を製造販売している企業は、400社にも及んでいる。しかし、微生物を活性化させるために必要な1つの因子である生ゴミ内の水分管理が厳密にできないため、24時間の完全自動化が難しく、人の目視による半自動運転が現在の主流である。そのため、微生物の活性化を制御できず、処理不能や過乾燥による火災などが生じている。このことが、生ゴミ処理機の普及を遅らせている大きな技術課題になっている。

そこで、本事業では、生ゴミ処理機を開発販売し、また生ゴミ処理の豊富なノウハウを所有する(株)ケミテックが開発してきた生ゴミ処理技術と福岡県工業技術センター・機械電子研究所が開発した熱流束式水分制御技術とを融合し、厳密な水分測定値、生ゴミ内温度と生ゴミ処理機内空気量等を基に生ゴミ処理ノウハウに基づいた最適な微生物の活性状態を創造できる全自動型の次世代型生ゴミ処理機の実用化に関する開発を行った。

### 2 研究,実験方法

#### 2-1 水分センサーについて

##### 2-1-1 水分量測定原理について

本水分測定<sup>1,2,3)</sup>は、被測定物に外部から一定の熱量を加えると被測定物内部の水分量によって熱が被測定物内を伝わる速さが微妙に異なる現象を利用して行う。具体的には、センサーと被測定物の接触面の温度変化量を測定することにより熱伝達速度を算出し水分量を求める。

##### 2-1-2 水分センサーの構造について

水分センサーは、本事業の技術課題である生ゴミ処理機内の流動する生ゴミの水分測定を高精度に行うため菌床材をセンサーに内蔵させる方式を採用した。

水分センサーの構造<sup>4)</sup>は、図1に示す様に生ゴミを処理する菌床材をセンサーに内蔵させるキャップと菌床材を加熱するヒーター、菌床材の温度を測定する温度素子と菌床材に圧力を一定にかけるパネにより構成される。水分の測定は、センサー内部に内蔵した菌床材に生ゴミ処理機内の菌床材の水分を移動させてセンサー内外の水分が飽和した状態で行う。このため生ゴミ処理機内の生ゴミが攪拌機で流動しても、同じ菌床材の接触面を測定することが可能になり高精度な水分測定を実現した。図2は、センサーにより測定した被測定物との接触面の温度の速度変化から水分量を算出する水分量変換器である。水分センサーの取り付けは、図3に示す様に生ゴミ処理機の側面にセンサーの取り付け治具を用いて行った。

\*1 機械電子研究所

\*2 株式会社ケミテック

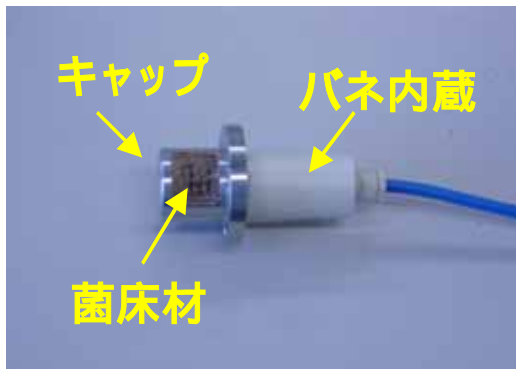


図1 生ゴミ処理機用水分センサー



図2 水分量変換器



図3 センサー取り付け座

## 2-2 生ゴミ処理制御方法について

図4は、水分管理システムのフロー図である。水分管理システムは、生ゴミ処理機側面に設置されたセンサーと水分量を演算する変換器、測定した水分量をもとに制御を行う制御機と攪拌機、ヒーター、送風機で構成されている。水分管理システムの制御は、高精度に自動計測した生ゴミ内の水分量を基に図5に示す様な予め準備しておいた含水率推移パターンと照合し、パターンに従って処理槽内の微生物を活性化させる最適な水分量(ケースA)に追従させる方式である。生ゴミ投入後、生ゴミ処理内の水分量が、上昇する。さらに最大値に達した後、減少する。約35～55%の微生物が活動的である水分量が保たれる状態では、微生物

物により最適な処理が可能であるが、水分量が、約35%以下に減少した場合は、微生物の活性化が低減し処理量が低下する。したがって水分管理システムは、水分量が35%以下に低下しないために図5の様に含水率調整期間を設け、最適な含水率推移パターンと比較しながら温風温度、流量、攪拌機の回転数を調整することにより最適な水分量であるケースAに追従させ微生物の能力を最大限に引き出し短時間の生ゴミ処理を実現した。

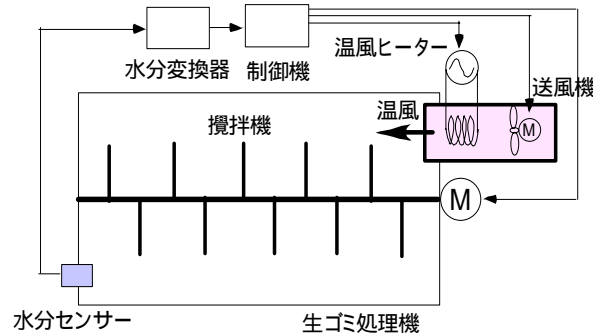


図4 水分管理システムフロー図

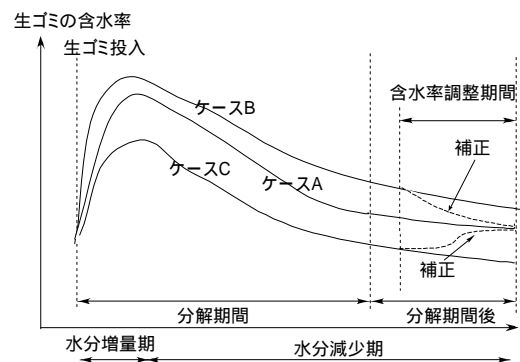


図5 含水率推移パターン

## 2-3 実験方法について

本実験は、センサー性能試験と実機を使用した実証試験の2つの試験を行った。センサー性能試験は、図6に示す1kg/dayの生ゴミ処理機を用いて行った。生ゴミ処理機内に1kgの菌床材を入れ、約65%程度まで上昇する時に水を加え、24時間連続運転を行った。水分計は、1時間おきに自動測定を行い、またJIS法による水分測定値と比較してセンサーの性能を評価した。また、再現性の確認を行うために3回水分量の上昇、下降を繰り返した。次に実証試験は、図7に示す(株)ケミテック製の20kg/day用生ゴミ処理機を使用して行った。生ゴミ5kgを投入し、1時間毎に生ゴミの水分量を自動測定し、含水率推移パターンに従って水分制御を行った。また、1時間毎にJISによる水分測定法によって測定した水分量をセンサーにより水分測定値を比較し水分管理シス

テムを評価した。



図6 1kg/day用生ゴミ処理機

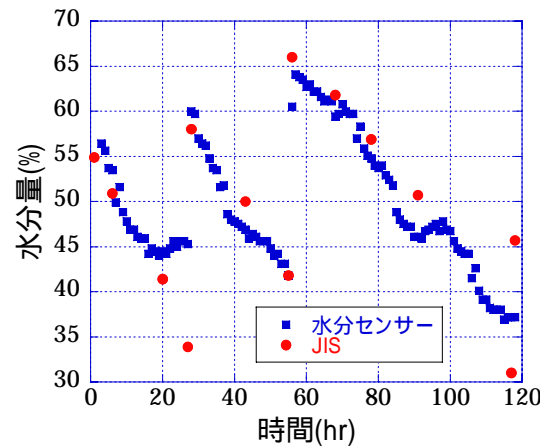


図8 センサー性能評価試験結果



図7 20kg/day用生ゴミ処理機

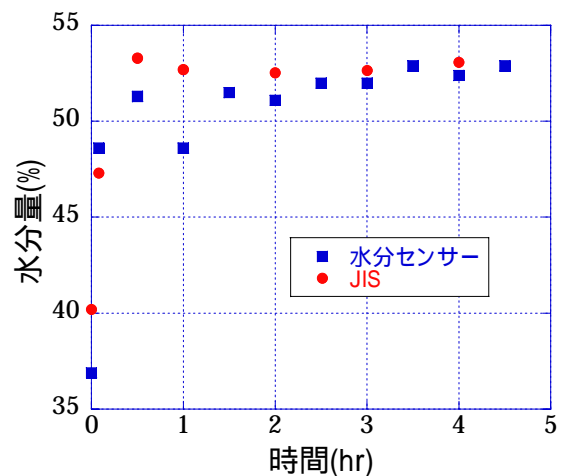


図9 実証試験結果

### 3 結果と考察

#### 3-1 センサー評価試験結果

図8は、1kg/day処理生ゴミ処理機を用いた水分センサーの性能評価試験の結果である。

センサー評価試験では、3回の水分上昇及び降下に随時、センサーによる水分量測定が追従している。センサー内部の菌床材の水分量を測定することにより生ゴミ処理機内の水分量を $\pm 1\%$ の精度で測定できることを確認した。また、生ゴミ処理機内の菌床材からセンサーに内蔵されている菌床材への水分移動が適切に行われていることから、本事業で開発したセンサー構造が有効性であることも併せて確認した。水分センサーの測定精度および再現性が目標値を達成していることを確認して実証試験に移行した。

#### 3-2 実証試験結果

図9は、開発した水分センサーと水分管理システムをケミテック製20kg/day用生ゴミ処理機に搭載して行った実証試験の結果である。最適水分量は、35～55%である。実証試験では、開始前40%程度であった菌床材の水

分量が生ゴミ約5kgを投入することにより上昇し、その後、水分量が降下する。水分管理システムは、水分量が急激に上昇する際でも $\pm 1\%$ の精度で測定しており、最大水分量以降は測定した水分量をもとに含水率推移パターンに従って生ゴミの水分量を約52%に維持させ、約4.5時間後に処理を終了させている。水分計の測定値と常圧加熱乾燥法(JIS)で測定した水分量の差は $\pm 1\%$ 以下であった。処理前と処理後の生ゴミの状態を図10～11に示す。

本実験での処理状態の確認は、目視のみで行った。生ゴミ投入後4.5時間経過した生ゴミ処理機内には、図11に示すように生ゴミが存在せず、すべて処理されている。



図10 処理前



図11 処理4.5時間後

#### 4 まとめ

本実験をもとにした開発達成値を表1に示す。含水率測定範囲とセンサー使用温度に関しては、菌の死滅を避けるため目標値まで実験を実施することが出来なかったが、すべての達成値は、実用化において支障がない値である。含水率測定精度と含水率測定時間に関しては、目標値を達成した。

表1 開発目標値と達成値

No	開発事項	目標値	達成値
1	含水率測定範囲	10～90%	性能試験時33～66% 実証試験時40～52%
2	含水率測定精度	±5%	±1%以下
3	含水率測定時間	20秒以下	10秒
4	センサー使用温度	0～90	実証試験0～40

また、本事業で開発した水分測定センサーと水分管理システムにより生ゴミ処理機内の菌を活性化させ5kgの生ゴミ(白菜)を約4.5時間で処理することに成功した。

本事業で開発した生ゴミ処理用水分計および水分管

理システムは、今後、(株)ケミテックの生ゴミ処理機に搭載され販売される予定である。(株)ケミテックは、本システムの搭載により他社でこれまでできなかった完全自動運転を実現することが可能となり他社との差別化を行うことができる。また、最適な水分、温度と酸素の管理を総合的に自動で行うことができるため、生ゴミ処理を短時間で行うことが可能となり、省エネルギーを実現できる。さらに、過剰乾燥や過剰水分などの異常状態を事前に回避できるため、大幅にメンテナンス費用を削減することが可能となり、生ゴミ処理機の普及に貢献できる。ただし、本事業では、水分センサーと水分管理システムの水分の過度変化に関する性能評価試験を実施するために油分を含まない野菜くずで実証試験を行った。今後、いろいろな生ゴミに対応するために生ゴミ内の水分と油分の関係を調査し、水分測定および水分制御に反映していく必要がある。

#### 5 参考文献

- 1) 林伊久：資源環境連合会総会地域連携研究発表会，第8回，p.27(2000)
- 2) 上宇都幸一，林伊久：大分大学工学部研究報告，第44号，p.25(2002)
- 3) 上宇都幸一，林伊久：大分大学工学部研究報告，第45号，p.9(2003)
- 4) 林伊久：気象利用研究，第17号，p.26(2004)

# 鋳物生産工程の物流情報処理システムの検討と試作

増野 貢<sup>\*1</sup>

## Study and Trial Production of Logistic Management System for Cast Manufacturing Process

Mitsuki Mashino

多品種少量,短納期,低価格化など厳しい社会要求に直面している中小企業は生産性向上のための支援強化が求められている。そのために重要なのは生産に携わる担当者同士の物流情報共有化である。そこで,製造工程が複雑で共有化の必要性の高い鋳物工場を対象に物流情報処理について検討し,問題解決のための基本システムを試作した。試作システムの生産現場への適用効果を検討した結果,分担作業する各人は工程全体の進捗状況や必要な生産情報を逐次入手することによって自らの役割を把握しながら作業できるので,生産効率向上に役立つという見解を得た。

### 1 はじめに

競争のグローバル化が進む中,中小企業は多品種少量,短納期,低価格化に直面している。このような厳しい社会状況下,正確・迅速さが求められる生産現場を支援するツールや情報処理についての研究も報告されている<sup>1),2)</sup>。本研究も支援目的は同じであるが,協調作業しながら生産に携わる担当者同士の物流情報共有化に着目し,生産現場の改善に取り組む。

一般に,企業や工場毎に生産形態はそれぞれ異なるため,汎用的な生産管理ソフトを特定現場に適合させることは困難である。また,専用ソフトウェア開発は,開発メーカーにとって複雑で漠然とした仕様を把握・分析するのに多大な負担となるため,价格的に折り合わない場合が多々あるようである。一方,現場に精通した蓄積技術やノウハウを基に自社開発を試みる場合は,本業ではないため専門技術や人材不足などの点で実現困難な場合が多いようである。

そこで本報告は,情報共有化の問題に直面する上記の中小企業を対象に解決策への参考・手掛かりとなるように物流情報処理基本システムの開発を行った。具体的には,製造工程が複雑で共有化の必要性が高い割にその対策が遅れがちな鋳物工場を対象に物流情報処理システムの問題について検討し,実際の4工程からなる4生産ラインにおける仕掛品の進捗状況を共有するシステムを試作した。

基盤となる物流処理システムは,過去に開発したマシニングセンター(MC)物流処理システムである<sup>3)</sup>。このシステムの対象は,多種多数揃えた工具収納庫から

必要な本数の工具を取り出して4台のMCで連続的にワーク加工を繰り返して部品を各々仕上げる生産工程である。システム導入以前は,例えば工具準備用の生産情報を迅速・正確に把握・処理することは困難なので,生産の停滞も多発した。そこで,MC現場において稼働/準備一覧状況を反映したパソコンと工具収納庫に設置したパソコンをオンライン化して生産情報の共有化を行った。その結果,分散して分担作業を行う各人は集中データベースの中から刻々と変化する生産情報を享受できるようになり,稼働効率が高まった。

上記の成果を踏まえて,今回は鋳物生産工場を対象に,最近のGUI(Graphical User Interface)やマルチウインドウなど操作性のすぐれたオブジェクト指向言語やパソコンに標準装備されたLAN(Local Area Network)などのIT(Information Technology)技術を利用した。その際,現場の共通ニーズやユーザインターフェースも配慮した。

### 2 物流情報処理システムの試作

#### 2-1 システム構成

鋳物生産現場に設置されるパソコン同士をLANで繋いで物流情報を共有できるハードウェア環境を実験室で構築した(図1参照)。LAN構成はスイッチングハブでパソコン同士をイーサネット接続した標準的なものである。管理パソコン1,2は生産現場の管理事務所を,現場パソコン3は鋳物工場への設置を想定したものである。パソコン1は共有プリンタやプログラム開発ソフトなど装備し,データベース(DB)も同パソコンで一元的に管理する。パソコン2やパソコン3は,LAN経由でパ

\*1 機械電子研究所



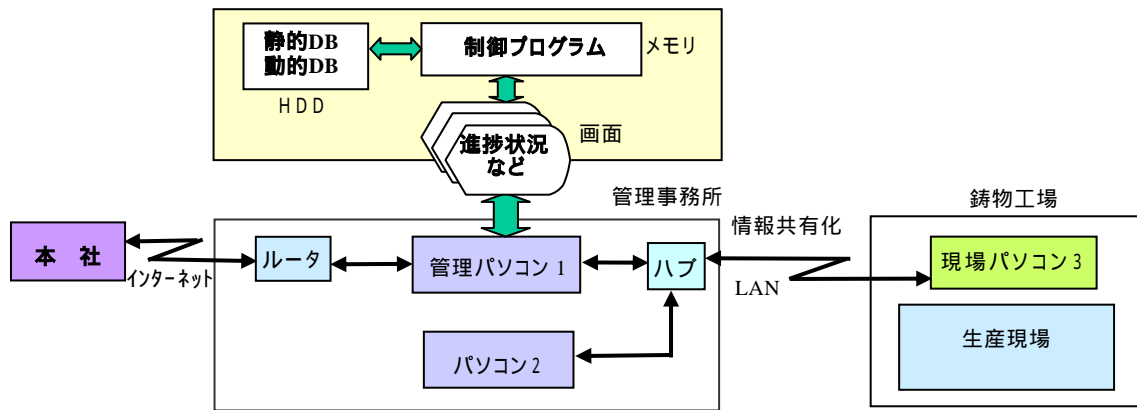


図1 システム構成

ソコン1のハード/ソフトウェア資源を共有している。パソコン1は受注/発注や生産計画，パソコン3は生産状況把握や必要情報入手などが主な役割で，パソコン2は経営戦略や生産管理などを想定している。必要に応じてパソコンは数台増設可能である。生産工場内LANと外部の本社などとはインターネット経由でデータ送受する予定である。

## 2-2 ソフトウェア

生産工場における仕掛品の進捗状況共有プログラム開発に先立ち，得意先と製品からなる基本DB，受注処理用DBおよび納期検索プログラムなどを試作した。開発言語はVisual Basicを用い，DBも柔軟に構築できるように上記の言語を用いて試作した。

得意先DBは会社名や住所データなどからなり，得意先毎の製品DBは品名の他，材質や製造ラインなどからなる。製品受注時には数量や納期などを受注用DBに入力する。管理事務所で処理するこれらのDBは以下の納期検索や進捗状況共有プログラムに利用される。

事務所では，納期検索画面(図2参照)において製造ライン，材質さらに得意先などの納期条件を絞り込むと納期順に製品コードが表示される。取り掛かる製品を，例えば進捗状況共有画面(図3参照)の中でスケジュール入力しておく(図4参照)，この取掛品は生産ラインに移行した時点で仕掛品(「会社コード・製品コード」で表示)として扱われる。

小物，中物，大物さらにシェル鋳造という4つの製造ライン毎に，中子，造型，鋳込みおよび仕上げという4つの工程を有する複雑な鋳物製造現場において，各担当者は進捗状況共有画面を参照することによって，仕掛品の所在を把握できる。なお，マウス操作で次工程を選択すると，仕掛品は次工程のデータとして蓄積さ

れる(中子がない仕掛品は自動的にスキップ)。この場合，稼働中の仕掛品のみ陽表示することで画面の簡潔化を図った。また，隠れている待機分を選択すると一覧表示される。さらに，仕掛品プロパティをクリックすれば加工図，材質さらに中子の保管場所なども表示されるので，各工程/ラインにおいて必要な情報を入手できる。これらの情報は，LAN経由で，製造現場の各担当者だけでなく，管理部の担当者なども共有可能である。

## 3 結果と考察

鋳物生産工程の物流情報処理システム開発のため実験室でLANを構築し，簡便なプログラムを試作した。そして，現場の作業者を支援するようパソコンのユーザーインターフェースを考慮した。例えば，データ入力・修正以外はマウス操作で対応し，誤操作を避けるため必要箇所警告メッセージを促すようにした。

試作したデータベースや納期検索プログラムはすでに実用的であるが，進捗状況共有プログラムについては検討課題が残る。例えば，簡潔な共有画面のみでは不十分な場合，製造ラインにおける全仕掛品の中から特定のものを追跡したり，生産工程における進行調査や工数管理，必要な治工具など詳しい情報提供できるような画面を必要に応じて設ける等があげられる。

試作システムをカスタマイズして生産現場に適用した場合，分担作業する各人は，生産工程の進捗状況を把握しながら必要な生産情報を入手できるので，生産性向上に役立つものと期待できる。

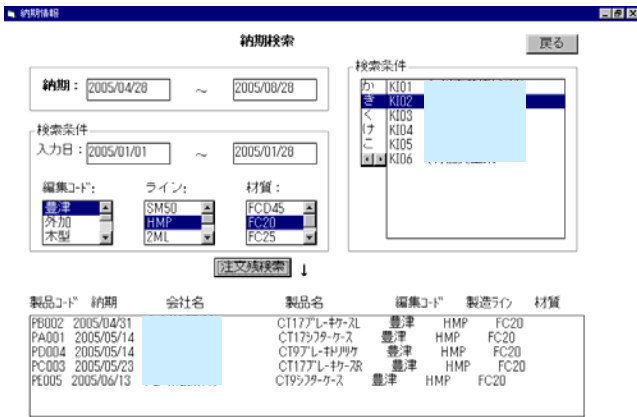


図2 納期検索画面



図3 進捗状況共有画面

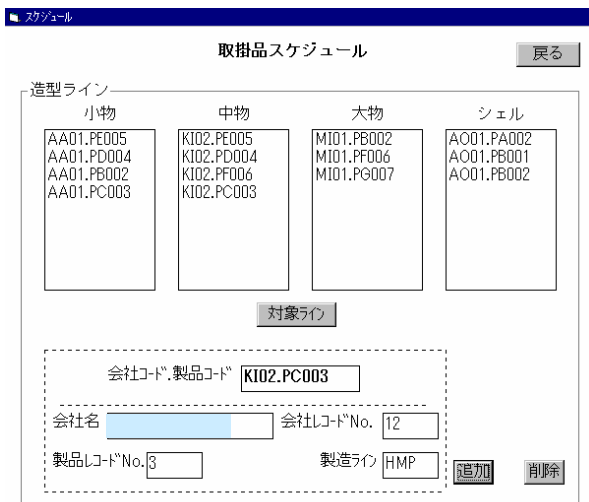


図4 スケジュール入力画面

#### 4 おわりに

中小企業向き 鋳物生産工程の基盤的な物流情報処理について検討し、生産工程の進捗状況共有システムを試作した。システム構成やプログラムは、かなり古い現有的環境で開発した。今後は、将来のサポートや展

開を考慮してできるだけ新しい環境下で開発すると共に、生産現場の仕様および将来的な展望を考慮しながらカスタマイズする予定である。また、共通的な課題なので鋳物に限らず他業界への適用についても検討する。

#### 5 謝辞

(株)三国工業所のご協力により実際の鋳物生産工程を参考にすることができた。また、鋳物生産工程のソフトウェア開発を行っていた大津山 徹夫技術士からも助言をいただいた。さらに、(財)北九州産業学術推進機構の田上真人氏からはLAN構築に関する経験不足を補うための基本実験環境を、元所属長の竜口康文氏や現課長の末廣利範氏などからは貴重な情報をそれぞれ提供していただいた。

#### 6 参考文献

- 1) 坂本：群馬県立産業技術センター研究報告，p.36(2003)
- 2) 大高，他2名：茨城県工業技術センター研究報告，p.11(2004)
- 3) 増野，田上：昭和61年度福岡県北九州工業試験場研究報告，p.1(1987)

# 内部アクティブ磁気シールドシステム開発のための磁界解析

古賀文隆<sup>\*1</sup> 竹内信次郎<sup>\*2</sup>

## Magnetic Field Analysis for Development of Magnetic Shield System Using Inside Compensation Coils

Fumitaka Koga, Shinjiro Takeuchi

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手法として、磁気シールドルームの内部または外部に補償コイルを付帯させ、動的に侵入磁界を補償する方法があげられる。前者は後者に比べコイルに流す電流を小さくでき、また補償コイルが新たな磁気ノイズ源になりにくい等の利点が見込まれる。このことを実証するため数値解析及び実験を行い、補償に要する電流に関して前者は後者の1/100、磁気シールドルーム外部で観測される磁界(磁気ノイズ)に関して前者は後者の約1/30000と、いずれも極めて有利であることがわかった。

### 1 はじめに

病院に設置されているMRI装置や、脳磁図・心磁図等の極微弱な生体磁気を計測する磁気計測システムでは、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く、診断画像に歪みが生じて画像解析精度が悪くなる。また、電子顕微鏡やEB(電子ビーム)描画装置でも同様に悪影響を受ける。そのためこれらの悪影響を除去するには磁氣的に遮蔽された空間(磁気シールドルーム、以下MSRと略す)が必要となる。しかし、シールド性能を上げるためにパーマロイ等の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<sup>1-4)</sup>。これは、MSR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、MSR外部<sup>1-3)</sup>または内部<sup>4,5)</sup>に配置する方法が提案されている。

補償コイルをMSR内部に配置する内部アクティブ磁気シールドシステムは、補償コイルが新たな磁気ノイズ源にならず、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期待される。そこで本稿では、これらの利点を実証すると共にコイル配置の設計を行うために数値計算による磁界解析及び実験を行った。その結果、補償コイルをMSR外部に配置する方法に対して、補償に要する電流に関しては1/100、磁気シールドルーム外部で観測される磁束密度

(磁気ノイズ)に関しては約1/30000と、大きく優れていることが確認された。

### 2 内部アクティブ磁気シールドシステム

図1に内部アクティブ磁気シールドシステムの概略図を示す。MSR内部に補償コイルと磁界センサを配置することを特徴とする。MSRに侵入する磁界を磁界センサで測定し、測定値に基づいた電流を補償コイルに流して打ち消し磁界を発生させ、能動的にキャンセルすることで低磁界の空間を形成する。図1では磁界のz成分のみを打ち消す1組の補償コイルしか描いていないが、実際はx, y, z成分を補償するために3組のコイルを配置する。

なお、MSRに用いる磁性材料の磁化過程に起因するような磁気ノイズが発生する場合に対しては、補償コイルをMSR内部に配置する本方式でなければ補償することはできない。

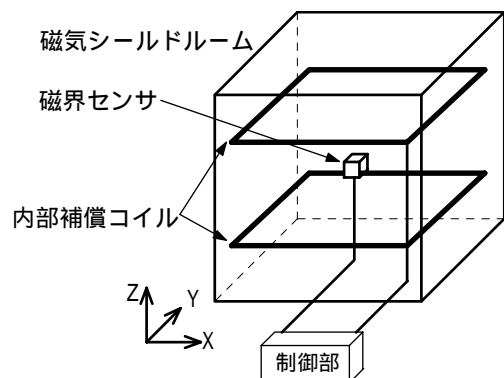


図1 内部アクティブ磁気シールドシステムの概略図

\*1 機械電子研究所

\*2 ユニテック有限公司

### 3 磁界解析

#### 3-1 内部補償コイルの配置と補償電流

表1に示す寸法の2重構造のMSRに関して有限要素法による数値解析を行い、内部補償を行ったときのMSR内部の磁束分布として図2に示す結果が得られている<sup>5)</sup>。この図は、Z方向に磁束密度6・Tの一様な磁界を加え、2個のループコイルの間隔を変えて補償を行ったときの、MSRの中心を原点とするZ軸に沿った磁束密度のz成分の変化を示している。コイルに流す電流はMSR中心での磁束密度がゼロになるように設定した。図2より、コイル間隔をMSRの高さの約1/2である1.05~1.1mとしたときに低磁界の空間を広範囲に形成できることがわかる。このとき補償に要する電流は0.07ATであった。

次に、比較のために、MSR外壁から外部方向に50mmの空隙を設けて2個のループコイルで構成される補償コイルを配置した場合について同様に計算を行った。結果を図3に示す。低磁界の空間を広範囲に形成できるのは外部補償コイルを0.8m間隔で配置したときであり、このとき補償に要する電流は7ATであった。

同じ大きさの侵入磁界を打ち消すために、内部補償コイルで要する電流は外部補償コイルで要する電流の1/100であった。このことは、内部アクティブ磁気シールドシステムが、補償コイル駆動回路の安定化、低価格化や省電力化等の点で外部アクティブ磁気シールドシステムより有利であることを示している。

表1 磁気シールドルームの諸元

磁気遮蔽材：	パーマロイ
構造：	2重
外側寸法：	幅2.304 m 奥行2.504 m 高さ2.304 m 厚さ1.6 mm
内側寸法：	幅2.100 m 奥行2.300 m 高さ2.100 m 厚さ2.0 mm

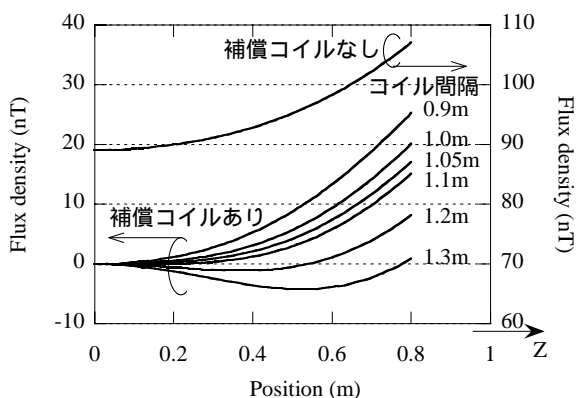


図2 内部補償を行ったときのMSR内部の磁束分布

#### 3-2 周辺環境への磁気ノイズの影響

補償コイルから発生する磁界は、MSR外部の周辺環境にとっては磁気ノイズとなる可能性がある。そこで、補償コイルから発生する磁界が周辺環境へ及ぼす磁気的影響について、補償コイルをMSRの内部及び外部に配置した場合の比較を行った。

##### 3-2-1 磁気シールドケースによる実測

厚さ1mm、1辺0.6mの立方体形状のパーマロイ製磁気シールドケースの内部または外部に補償コイル(2個のループコイル)を配置し、それぞれのコイルに20ATの電流を流したときに、磁気シールドケース外部に発生する磁界の磁束密度を磁界センサで測定した。補償コイルの間隔は、図2または図3を参考にシールドケースのスケールを考慮して、内部補償コイルは0.3m間隔、外部補償コイルは0.22mとして配置した。測定は、図4のように磁気シールドケースの中心を原点としたZ軸上におけるz成分を対象とした。図5に結果を示す。内部補償コイルにより発生する磁界は、磁気シールドケースにより外部への漏洩が遮蔽され、外部補償コイルから発生する磁界の1/100程度の小さな値となっていた。実際には3-1節からわかるように、同レベルの侵入磁界を補償するのに要する電流は、内部補償コイルでは外部補償コイルに比べて1/100と小さいため、周辺環境へ及ぼす磁気的影響はさらに小さくなる。

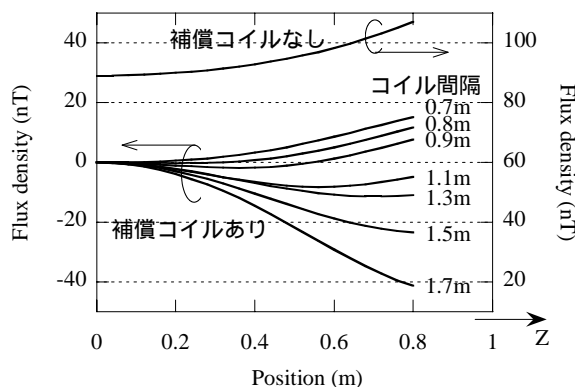


図3 外部補償を行ったときのMSR内部の磁束分布

##### 3-2-2 MSRに対する数値解析

有限要素法を用いた数値解析により、内部及び外部補償コイルから発生されるMSR外部での磁界の比較を行った。対象としたのは表1に示した2重構造のMSRで、z成分の補償コイルを内部または外部に配置した。3-1節の結果を基に、内部補償コイルについては1.1m間隔

で0.07ATの電流を流し，外部補償コイルについては0.8m間隔で7ATの電流を流した状態とし，MSR中心部での磁束密度が同じ値になるように設定した。図6にMSR中心を原点とするZ軸に沿った磁束密度の変化を示す。横軸はMSR中心からの距離を示しており，1.152m以上がMSR外部である。MSR外部全域において，内部補償コイルから発生する磁界は外部補償コイルから発生する磁界の約1/30000と極めて小さな値となっていた。

以上のことは，内部アクティブ磁気シールドシステムが周辺環境へ及ぼす磁気ノイズに関しても有利であることを示している。

#### 4 まとめ

数値計算による磁界解析を行い以下の結論を得た。

1. 補償に要する電流は，内部補償コイルでは外部補償コイルの1/100でよく，内部アクティブ磁気シールドシステムは駆動回路の安定化，低価格化，省電力化に関して有利である。
2. 内部補償コイルによってMSR外部に発生する磁界は

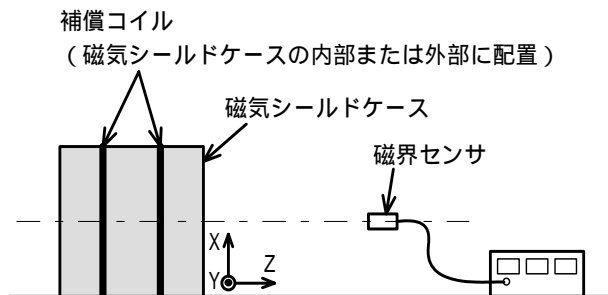


図4 シールドケース，補償コイルと磁界センサの配置

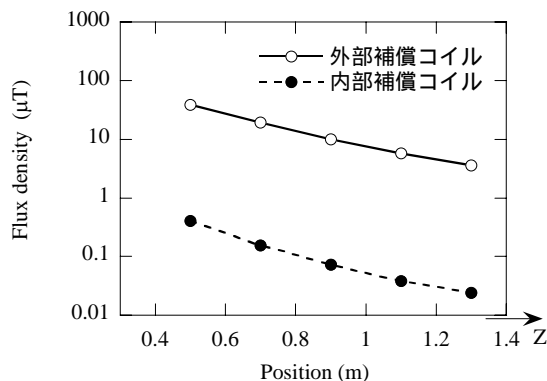


図5 補償コイルにより周辺環境発生する磁気ノイズの影響(磁束密度の実測値)  
横軸は磁気シールドケース中心からの距離

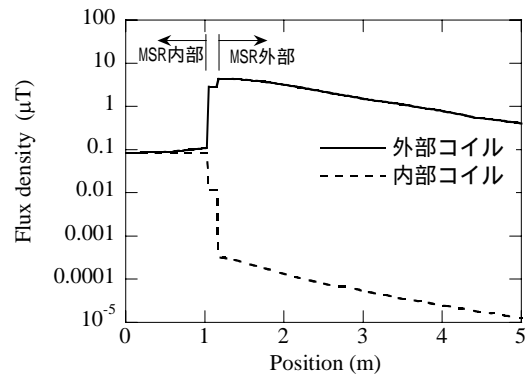


図6 補償コイルにより周辺環境発生する磁気ノイズの影響(磁束密度の計算値)  
横軸はMSR中心からの距離

外部補償コイルにより発生する磁界の約1/30000と極めて小さく，内部アクティブ磁気シールドシステムは，周辺環境へ及ぼす磁気ノイズに関して有利である。

#### 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) 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)

# 県育成酒米品種を用いた福岡オリジナル清酒の開発

清酒もろみからのリンゴ酸高生産清酒酵母の分離とこれを用いた低アルコール清酒の試験醸造

大場孝宏<sup>\*1</sup> 野見山修治<sup>\*1</sup> 上田京子<sup>\*1</sup> 黒田理恵子<sup>\*1</sup> 鈴木正柯<sup>\*2</sup>

Fukuoka Original Sake Brewing Using the Species Bred in Fukuoka Prefecture.

Isolation of High Malic Acid-Producing Yeast Strain from Sake -mash Obtained from Sake

Breweries and Low Alcohol Sake Brewing Tests Using this Strain.

Takahiro Oba, Shuji Nomiya, Kyoko Ueda, Rieko Kuroda, and Masae Suzuki

福岡県内酒造メーカーの清酒もろみから分離した314菌株の中からYM-10培地及び麹エキス培地での発酵試験により、分離株24-2が最も多くリンゴ酸を生産し、対照のK-9に比べ1.7倍量であった。24-2及びK-9を用いた清酒小仕込試験において、醸造適性(炭酸ガス減量、アルコール、酸度、アミノ酸度及びリンゴ酸等の各種有機酸や香気成分の生産能)を調べた。その結果、24-2はK-9より2.2倍のリンゴ酸を生産するとともに、醸造適性にも問題がなかった。さらに、低アルコール清酒の小仕込試験でも、24-2はK-9より2.5倍のリンゴ酸を生産した。24-2を用いて製成した低アルコール清酒は、甘さと酸味のバランスがとれた良い清酒となった。

## 1 はじめに

清酒の消費量は消費者ニーズの多様化や清酒消費者の高齢化等の要因から毎年減少しており、復権への展望が提案されている。その提案の中で、既存の清酒と多様化清酒の棲み分けが必要であり、多様化清酒では今までになかった全く新しい味わいが必要であるとし、それを低アルコール清酒に求めている。近年若い年代層や女性への消費量の拡大を図るためアルコール度数が低い“ソフトな”清酒の開発が注目され、一部は商品化されている。

そこで、我々はさわやかな酸味を有するリンゴ酸に注目し、リンゴ酸を多く含む低アルコール清酒製造に適したリンゴ酸高生産性酵母の取得を行った。リンゴ酸は清酒に「爽やかな」「すっきりとした」「後味の軽い」味を与えるとされている<sup>1)</sup>。すでに、リンゴ酸高生産性酵母の開発に関しては、相川ら<sup>2)</sup>がジメチルコハク酸感受性株より、また吉田ら<sup>3)</sup>がシクロヘキシミド耐性株より分離を行ったことが報告されているが、我々は清酒もろみからリンゴ酸高生産性株を分離することにより行った。この株を用いて木曾らが開発した「低アルコール清酒製造方法」を参考に清酒を製造した結果、水っぽさやもの足りなさの欠点を解決し、かつ甘さと酸味のバランスがとれた低アルコール清酒を製成することができたので報告する。

## 2 研究, 実験方法

### 2-1 発酵試験によるリンゴ酸高生産性株の選抜

採取した清酒もろみを滅菌水により適宜希釈した後、YMプレートに塗布し、30℃、3日間培養を行った。生育してきた株をそれぞれ30mlのYM-10培地に一白金耳接種し、20℃、3日間静置培養後、遠心分離を行い、上清中の有機酸濃度を測定し、対照酵母よりリンゴ酸生産量の多い株を選択した。選抜した株を麹エキス培地(ポーム7)30mlに一白金耳接種し、20℃、10日間培養後、遠心分離した上清の有機酸を測定し、最終的にリンゴ酸高生産性株を選抜した。

### 2-2 清酒及び低アルコール清酒の小仕込試験

清酒及び低アルコール清酒の小仕込試験について、仕込配合以外の操作は同様に行った。清酒の小仕込試験の仕込配合は総米300g、麹歩合20%、汲水歩合140%で行い、低アルコール清酒の仕込配合は木曾らの低アルコール清酒製造方法を参考にした。

## 3 結果と考察

### 3-1 発酵試験によるリンゴ酸高生産性株の選抜

生育した314株をYM-10培地において発酵試験を行い、対照のK-7及びK-9のリンゴ酸生産量より高いリンゴ酸生産性を示した24株を選抜した。選抜した24株の麹エキス培地での発酵試験を行った結果、K-9使用もろみから分離された24-2は400µg/ml以上のリンゴ酸生産量で

\*1 生物食品研究所

\*2 福岡県酒造組合

あり、K-9に比べ約1.7倍のリンゴ酸生産量がみられた。

### 3-2 リンゴ酸高生産性株24-2を用いた清酒及び低アルコール清酒の小仕込試験

24-2及びK-9の清酒小仕込試験を行い、醸造特性及びリンゴ酸生産性等を検討した結果、24-2はK-9と同様に泡立性を示し、両株の炭酸ガス減量の経過による発酵力の差は認められなかった。また製成酒の成分は、T両株のアルコール生産能及び日本酒度のきれ具合においても差はなかった。分離株24-2及びK-9の清酒中のリンゴ酸及び酢酸濃度は、各々849 $\mu$ g/ml、389 $\mu$ g/ml及び43 $\mu$ g/ml、113 $\mu$ g/mlであり、24-2はK-9に比べリンゴ酸生産量は約2.2倍及び酢酸生産量は0.4倍であり、麹エキス培地での有機酸の生産性と同様の傾向となった。香気成分の生産に関しては、K-9とは差はなかった。

さらに24-2及びK-9について、低アルコール清酒の小仕込試験を行った。製成酒の成分は表に示す。原酒の日本酒度及びグルコース濃度を見るとかなり甘口の清酒ができていくことがわかる。24-2を用いた清酒中のリンゴ酸及び酢酸濃度は各々1213 $\mu$ g/ml及び160 $\mu$ g/mlであるのに対し、K-9のリンゴ酸及び酢酸濃度は481 $\mu$ g/ml及び377 $\mu$ g/mlであり、分離株24-2のリンゴ酸生産量及び酢酸生産量はK-9に比べ各々約2.5倍及び0.4倍であった。両方の原酒をアルコール度数が12%になるように仕込水で希釈し、専門パネラー8名により官能検査を行った。その結果24-2使用の清酒はK-9の使用清酒に比べて、「爽やかさ」や「サッパリ感」があり、優れているという意見が大半を占めた。その他のコメントには、以下のようなものがあった。「K-9の清酒はやや甘さが感じられるが、24-2の清酒は甘さと酸味のバランスがとれている」、「K-9の清酒は従来の低アルコール清酒を連想するが、24-2の清酒はジュース感覚で飲める新しいタイプの清酒である」。

24-2を用いた清酒は、甘さと乳酸が味の中心である従来の低アルコール清酒とは異なり、甘さとリンゴ酸に起因する酸味のバランスがとれたジュース感覚で飲める低アルコール清酒となった。

## 4 まとめ

(1)福岡県内酒造メーカーの清酒もろみから分離した菌株のうちでYM-10培地及び麹エキス培地での発酵試験による選抜を行ったところ、K-9に比べ約1.7倍のリンゴ酸生産量のK-9由来と思われるリンゴ酸高生産性

表1 K-9及び24-2で製造した低アルコール清酒の成分

Strains	K-9	24-2
Alcohol(%)	15.6	15.7
Sake meter	-53	-52
Acidity	3.8	4.7
Amino acidity	2.8	2.9
Glucose(%)	11.0	10.6
Malic acid( $\mu$ g/ml)	481	1213
Succinic acid( $\mu$ g/ml)	705	685
Lactic acid( $\mu$ g/ml)	1002	1011
Citric acid( $\mu$ g/ml)	95	90
Acetic acid( $\mu$ g/ml)	377	160

株24-2を分離できた。分離株24-2及びK-9を用いた清酒小仕込試験を行った結果、24-2がK-9に比べて2.2倍のリンゴ酸を生産する点以外の差は見られなかった。

(2) 分離株24-2及びK-9を用いた低アルコール清酒の小仕込試験を行った結果、K-9を用いた清酒はやや甘さが感じられるが、24-2を用いた清酒は、甘さと乳酸が味の中心である従来の低アルコール清酒とは異なり、甘さとリンゴ酸に起因する酸味のバランスがとれたジュース感覚で飲める低アルコール清酒となった。

## 5 参考文献

- 1)佐藤信ら：醸協，Vol.72,p.801-805 (1977)
- 2)相川元庸ら：発酵工学，Vol.70，p.473-477(1992)
- 3)吉田清：醸協，Vol.90,p.751-758 (1995)

## 6 掲載論文

大場孝宏，野見山修治，上田京子，黒田理恵子，鈴木正柯：日本醸造学会誌，Vol.99，No.12，p.878-881(2004)

# 屋外ロボット用力センサの開発

## 磁気ひずみ効果を利用した力センサに関する基礎検討

古賀文隆<sup>\*1</sup> 末廣利範<sup>\*1</sup>

Development of Force Sensors for Outdoor Robots  
 A Basic Study of Force Sensors Based on Magnetostrictive Effect  
 Fumitaka Koga, Toshinori Suehiro

力制御を必要とする作業を行うロボットにとって、力センサは不可欠である。特に様々なノイズが存在する屋外においてロボットに用いる力センサには、耐ノイズ性向上のための高感度化や過負荷に対する耐性が求められる、またロボットのメンテナンス作業のための装着及び着脱の容易性が求められる。これらの要求を満たす方策の一つとして、磁気ひずみ効果の利用があげられる。ここでは、この原理に基づきMetglas2605SCアモルファス薄帯と4個の8の字コイルを組み合わせた力センサの試作を行った。本試作センサの感度特性を試験した結果、励磁周波数100 kHz、励磁電流30mAのとき高感度となり、721のゲージ率が得られた。

### 1 はじめに

屋外で作業を行うバッテリー駆動のロボットでは、エネルギーの有効利用が課題となる。したがって、マニピュレータや把持機構を適切な動力でエネルギー効率良く動作させることが求められるため、力センサが不可欠である。また、屋外には電磁波を含めた様々なノイズが存在することから、耐ノイズ性の向上のために信号の大幅な増幅が不要な高感度なセンサ素子が要求される。更に、装着容易性のための小形化や、過負荷に対する耐性を考慮すると、磁気ひずみ効果を用いて力印加部のひずみ(応力)から力を換算するセンサが有望な候補の一つである。磁気ひずみ効果を利用する高感度な力またはひずみセンサとして、SIセンサ<sup>1)</sup>、磁気弾性効果を用いたひずみセンサ<sup>2)</sup>、及び超磁歪薄膜を用いた力センサ<sup>3)</sup>等がある。しかし、ロボット装着後のメンテナンス作業の容易性を考慮すると、力印加部に固定する磁気ひずみ材料以外の、コイルや電線類は着脱容易であることが望ましい。そこで、本稿では磁気ひずみ材料に直接通電する必要のない、アモルファス磁気ひずみ薄帯と8の字コイルを重ねた構造の力センサの試作と評価を行った。試作した力センサの感度特性を試験した結果、励磁周波数100 kHz、励磁電流30mAのとき高感度となり、721のゲージ率が得られた。

### 2 検出原理<sup>4)</sup>

図1に示すような形状の8の字コイルを、磁気ひずみ

を有するアモルファス薄帯に重ねて、応力  $\sigma_x$ 、 $\sigma_y$  が加わる方向に対して(a)または(b)のように配置する。アモルファス薄帯が正の磁気ひずみ定数を持つとすると、矢印の向きに張力が加わったとき、x方向に一軸磁気異方性 $K_u$ が誘導され、x方向の透磁率が増加、y方向の透磁率が減少する。その結果、(a)のコイルのインダクタンスは増加、(b)のコイルのインダクタンスは減少する。このように差動的に変化するコイルのインダクタンス変化をブリッジ回路等を構成して検出する。実際には(a)と(b)のコイルは重ねて使用することができ、小形、省スペース化を図れる。また、(a)、(b)それぞれ

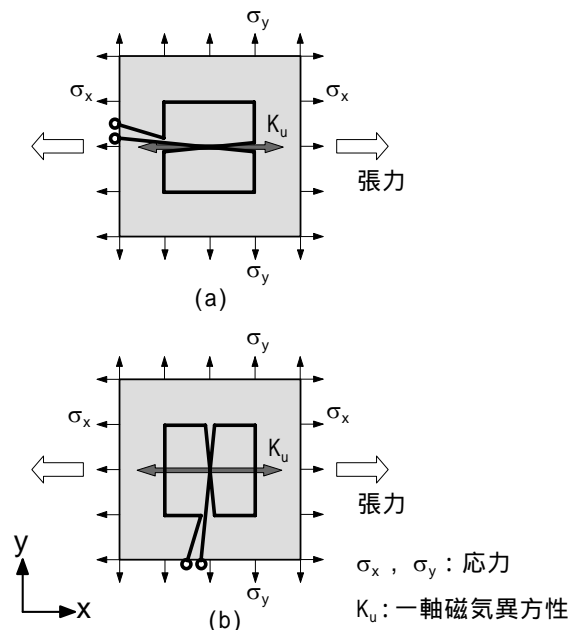


図1 8の字コイルの配置

\*1 機械電子研究所



2個ずつのコイルを用いると、図2のようにフルブリッジを構成することができる。図中、破線で囲まれている部分が8の字コイルである。応力の印加によってバランスが崩れて生じるブリッジ出力電圧Vは同期整流され、応力の正負に対応した直流電圧に変換される。

### 3 実験及び結果

#### 3-1 カセンサの構成と実験方法

図3に実験に用いた磁気ヘッドを示す。溝加工を施したMn-Znフェライトコアに、2個ずつが同じ配置の計4個の8の字コイルを埋め込んだ構造になっている。コイルの巻き数は各16回である。この4個のコイルで図2に示したフルブリッジを構成した。フルブリッジは、同じ配置のコイル(#1と#2または#3と#4)が対角に位置するように構成されている。同期整流器の同期位相は、センサ出力が最も大きくなるように設定した。

アモルファス薄帯には電気機械結合係数の大きなFe基を用い、図4に示すアルミニウム製の棒に接着剤で固定した。この試料に、図のように磁気ヘッドを磁極面

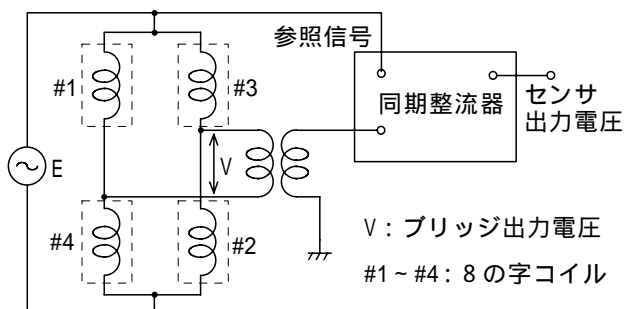


図2 4個の8の字コイルを用いたフルブリッジによるカセンサ回路構成

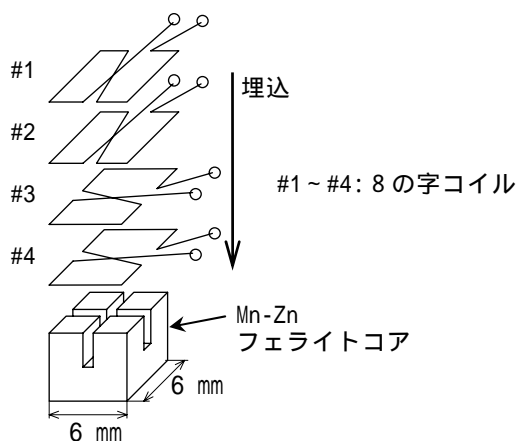


図3 磁気ヘッドの構造

がアモルファス薄帯に対向するように、アモルファス薄帯と0.05mmの空隙を設けて先端部から70mmの位置に配置した。

センサ出力は、同一アルミ棒上に接着したストレインゲージの出力と比較を行うという方法で評価した。また、センサ出力は、同期整流器を含む測定系の増幅率が1となるように換算した。アルミ棒には、図4の左側端部を固定し、アモルファス薄帯が接着されている右側端部から70mmの位置に $\pm 0.392\text{Nm}$ の曲げモーメントが生じるように右側端部に上下方向に力を印加した。 $0.392\text{Nm}$ の曲げモーメントが加わっているときのアモルファス薄帯部でのひずみは約 $320\mu$ である。

#### 3-2 実験結果及び検討

まず、磁気ひずみを有するFe基アモルファスであるMetglas2605SC, 2605CO, 2825MBの3種類についてセンサ出力の比較を行った。2605SCと2605COは2個, 2825MBは1個の試料を用いた。図5に比較結果を示す。横軸は励磁電流, 縦軸はアモルファス薄帯部に $\pm 0.392\text{Nm}$ の曲げモーメントが生じるように力を印加したときのセンサ出力の差である。励磁周波数は100kHzとした。2825MBに比べ、2605SC及び2605COは大きなセンサ出力が得ら

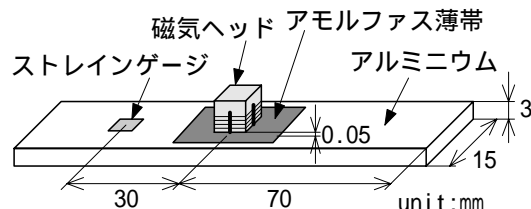


図4 力印加試料の形状

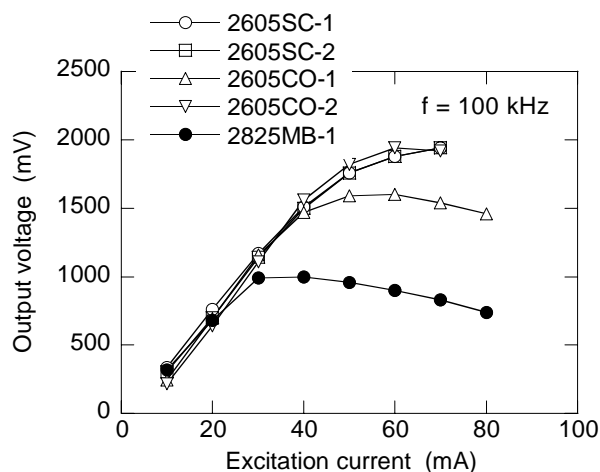


図5 アモルファス薄帯の種類によるセンサ出力の比較

れた。2605SCと2605C0に関しては、2605C0の中には若干センサ出力が小さい場合が存在したが、両者の間に特に大きな差は見られなかった。そのため、以後、電気機械結合係数が大きいとされる2605SC<sup>5,6)</sup>を採用することとした。

次に2605SCについて励磁周波数及び励磁電流を変えてセンサ出力の比較を行った。図6にその結果を示す。縦軸は図5と同様にアモルファス薄帯部に±0.392Nmの曲げモーメントが生じるように力を印加したときのセンサ出力の差である。励磁周波数を上げるとコイルのインダクタンスが大きくなるため電流を流すのが困難になったが、大きなセンサ出力が得られた。

ここで、力印加により図2のコイル#1、#2のインピーダンスZが Z<sub>1</sub>増加し、コイル#3、#4のインピーダンスZが Z<sub>2</sub>減少したとすると、ブリッジ出力電圧Vは次式となる。

$$V = \frac{\Delta Z_1 + \Delta Z_2}{2Z + \Delta Z_1 - \Delta Z_2} E \quad (1)$$

ただし、Eはブリッジへの印加電圧である。(1)式より、ブリッジ出力電圧Vは印加電圧Eに比例することがわかる。したがって、図6のセンサ出力はブリッジ出力電圧Vを同期整流した値であるから、高周波ほどセンサ出力が大きくなったのは、同じ励磁電流を流すのに要する印加電圧Eが大きくなったことが一因となっていると考察される。そこで、印加される力からセンサ出力への純粋な変換効率を比較するには、ブリッジ出力電圧Vを印加電圧Eで除した値

$$\frac{V}{E} = \frac{\Delta Z_1 + \Delta Z_2}{2Z + \Delta Z_1 - \Delta Z_2} \quad (2)$$

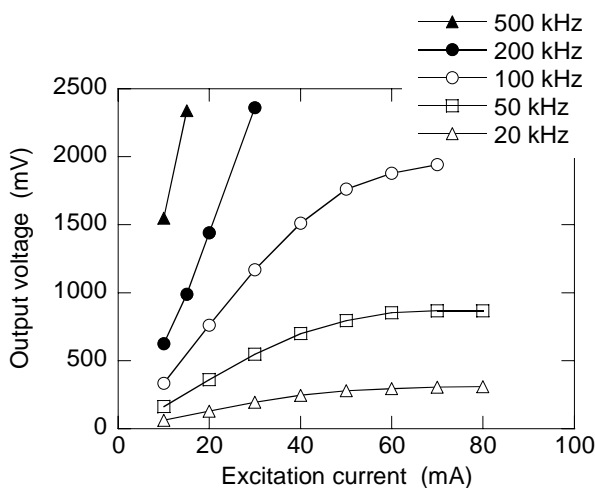


図6 励磁条件によるセンサ出力の比較

で評価する必要があるため、図6のセンサ出力を印加電圧Eで除した値を算出した。図7にその結果を示す。図7より、最も高効率(高感度)にセンサ出力が得られる条件は、励磁周波数f=100kHz、励磁電流I=30mA、もしくはf=200kHz、I=30mAであることがわかった。ゲージ率をK<sub>s</sub>、ひずみをε、ポアソン比をν(アルミニウムではν=0.33)とし、Z<sub>1</sub>=K<sub>s</sub>Z、Z<sub>2</sub>=K<sub>s</sub>Zとして図7の結果を基にK<sub>s</sub>を算出すると、f=100kHz、I=30mAのとき、K<sub>s</sub>=721であった。

図8にf=100kHz、I=30mAのときの入出力特性を示す。原点近傍の比較的線形性の良い領域のみを使うには、センサ装着部の構造物にある程度の剛性を持たせ、必要以上にひずみが生じないようにする必要がある。

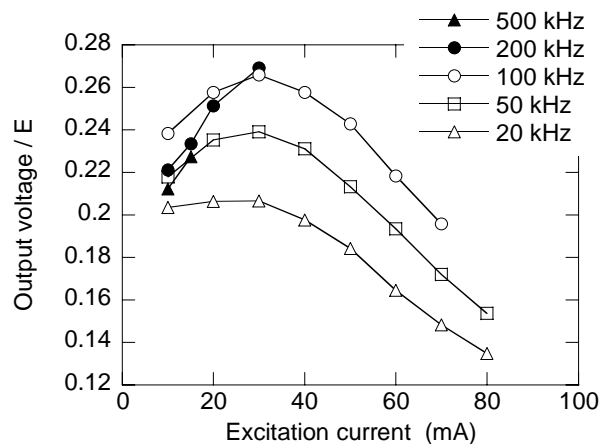


図7 ブリッジへの印加電圧で除したセンサ出力

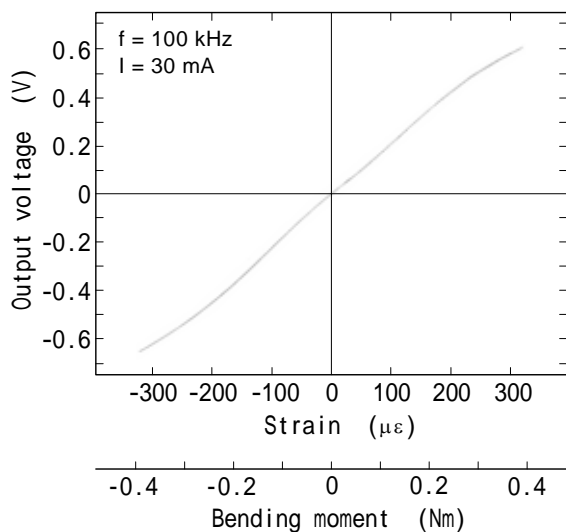


図8 入出力特性

#### 4 まとめ

屋外で作業を行うロボットへの搭載に適した、高感度で装着及び着脱が容易な、Metglas2605SCアモルファス薄帯と4個の8の字コイルを組み合わせた力センサの試作を行った。本力センサは、励磁周波数100 kHz、励磁電流30mAのとき高感度となり、721のゲージ率が得られた。

#### 5 参考文献

- 1)L.P.Shen ,T.Uchiyama ,K.Mohri ,E.Kita ,K.Bushida :  
IEEE Transactions on Magnetism , Vol.33(No.5) ,  
p.3355(1997)
- 2)今村 , Shin Kwang-Ho , 石山 , 井上 , 荒井 : 電気学会  
マグネティックス研究会資料 , MAG-00-191 , p.21  
(2000)
- 3)脇若 , 山田 , 渡辺 , 梅本 , 清宮 , 牧村 : 日本応用磁  
気学会誌 , Vol.26(No.4) , p.543(2002)
- 4)I.Sasada ,F.Koga : IEEE Transactions on Magnetism ,  
Vol.MAG-29(No.6) , p.3186(1993)
- 5)C.Modzelewski , H.T.Savage , L.T.Kabacoff ,  
A.E.Clark : IEEE Transactions on Magnetism ,  
Vol.MAG-17(No.6) , p.2837(1981)
- 6)井上 : 日本応用磁気学会誌 , Vol.27(No.6) , p.748  
(2003)

# ICタグを利用した調剤過誤を防止する薬剤自動ピッキング装置の開発

西村圭一<sup>\*1</sup> 末廣利範<sup>\*1</sup> 奥村克博<sup>\*1</sup> 中村行延<sup>\*2</sup> 大場光太郎<sup>\*3</sup>

## Development of Medicine Picking System to Prevent Error of Prescription Pharmacy Using IC Tag

Keiichi Nishimura, Toshinori Suehiro, Katsuhiko Okumura, Yukinobu Nakamura, Kohtaro Ohba

全国の保険薬局では、急速に進む医薬分業による取り扱い薬品の増加や深刻化する薬剤師不足問題等を背景に調剤過誤発生の危険性が高まっている。本研究では保険薬局における調剤過誤の防止を主な目的とし、調剤業務を薬事法に抵触しない程度に半自動化することで薬剤師の負担を軽減するだけでなく、現在保険薬局で行われている調剤業務を幅広く支援するような薬剤自動ピッキング装置を開発して稼働試験を行い、試作したシステムの有効性について検討を行った。

### 1 はじめに

現在、保険薬局等においては医療機関から発行される処方せんに基づいて薬剤師が調剤を行っているが、その調剤作業は目視確認による手作業によって行われている場合が多く、薬剤師にとってはその責任の大きさ故に負担を強いられる作業であると言える。

近年、調剤過誤<sup>1)</sup>が社会問題としてマスコミ等で大きく取り上げられていることから、保険薬局等ではその対策が急務となっている。しかし、保険薬局における調剤過誤発生の危険性は年々高まってきているのが現状である。その背景には、保険薬局におけるリスク増大要因である医薬分業<sup>2)</sup>の急速な進展や深刻な薬剤師不足等がある。一方、薬剤師には患者に対する服薬指導や薬歴管理等が要求されているが、調剤作業に追われてこれらの業務に専念できないという現実もまた問題となっている。

本研究では、ICタグ<sup>3)</sup>を用いて薬剤情報等の管理を行い、かつ調剤業務を薬事法に抵触しない程度に半自動化することによって薬剤師の人為的なミスを極力排除しつつ、薬剤師が本来時間をかけて行うべき服薬指導や薬歴管理等に専念できるような薬剤自動ピッキング装置を開発して稼働試験を行い、試作システムの有効性を検証した。

### 2 研究方法

#### 2-1 トレーシステムの開発

図1に示すトレーシステムは、処方せんに記載された薬剤情報がコントローラ(システム制御用コンピュータ)に送信されると稼働し、トレーストッカーから取り出したトレーをコンベアによってX-Y-Zキャリッジに設置されたトレーホルダーへ、またピッキング終了時はトレー取り出し口へ運ぶためのシステムである。ここで、トレーストッカーの最大トレー積層数は10個であり、コンベア速度は10m/minである。

#### 2-2 薬袋発行システムの開発

薬袋発行システムは、医療機関から発行された処方せんに記載された薬品のデータがレセコン(レセプトコンピュータ)と呼ばれる医療会計システムからコントローラに送信されると、図2中の適切なサイズの薬袋に処方薬の服用法や患者情報等の必要事項を印刷して発行するものである。この薬袋は次節で述べるX-Y-Zキャリッジによって薬袋発行プリンタ前まで運ばれたトレー内に投入される。



図1 トレーシステム

図2 薬袋(4種)

\*1 機械電子研究所

\*2 (株)Windy

\*3 (独)産業技術総合研究所

## 2-3 ピッキング装置の開発

### 2-3-1 X-Y-Zキャリッジ

図3に示すX-Y-Zキャリッジは、トレーシステムによってトレーホルダーにトレーがセットされると、ピッキングのために薬袋排出部から薬棚を経由(X-Y方向)して薬剤BOX(Z方向)へ移動する。そして、ピッキング完了後は初期位置まで移動し、次のピッキング指令を受けるまで待機する。



(a) X-Y方向 (b) Z方向

図3 X-Y-Zキャリッジ

### 2-3-2 各種ピッキングヘッド

まず、本研究では図4(a)のように、医薬品における錠剤シート(カプセルを含む)において、錠剤が全く切り離されていないものを完全シートと呼び、その完全シートのピッキングを行うための専用ヘッドとして、図4(b)に示す吸着ヘッドを開発した。この吸着ヘッドを用いたエア吸引によって完全シートのピッキングを行う。また、次項で詳しく説明するが、この吸着ヘッドの上にはICタグのリーダライタが設置されている。



(a)完全シート (b)吸着ヘッド

図4 完全シートピッキング

また、本研究では図5(a)のように、完全シートから何錠かが切り離されたシートを端数シートと呼び、その端数シートのピッキングを行うための専用ヘッドとして、図5(b)に示すチャックユニットを開発した。このチャックユニットを用いた端数シート耳部の把持によって端数シートのピッキングを行う。



(a)端数シート (b)チャックユニット

図5 端数シートピッキング

### 2-3-3 ICタグリーダライタ

本システムにおいては、図6に示すICタグリーダライタを吸着ヘッドの上面に設置し、ICタグを次節で説明する薬剤BOXの上面(天井)に貼付する。したがって、ピッキングが開始され、X-Y-Zキャリッジが薬棚の正面に移動し、吸着ヘッドが薬剤BOX内部に進入すると、リーダライタのアンテナ部はICタグとの通信可能範囲内に入るため、吸着ヘッドは一時停止してICタグのデータを書き換え、その後で完全シートのピッキングを行う。ここで、それぞれのICタグには薬品名、薬剤の残数、メーカー名、問屋名、ロット番号、有効期限等の情報を記憶させ、コントローラにおいてもその情報の管理を行う。表1に、ICタグおよびそのリーダライタに関する主な仕様を示す。



図6 ICタグリーダライタ

表1 RFタグおよびR/Wモジュール仕様

キャリア周波数	13.56 MHz ± 7 KHz	
データ通信レート	106 Kbps (送受信)	
インタフェース	RS232C	
外形寸法	R/Wモジュール	25 mm × 70 mm × 10.5 mm
	ラベル(COB)	39 mm × 10 mm × 0.6 mm
通信距離	0 mm ~ 10 mm	
電源	DC 5 V ± 5 %	
消費電流	通信時	約 100 mA 以下
	待機時	約 80 mA 以下
	パワーセーブ時	約 10 mA 以下
使用温度範囲	0 ~ 60	

## 2-4 薬棚の構築

図7,図8に試作した薬剤BOXおよび薬棚の拡大図を示す。この図からも分かるように、薬剤BOXは上下の2層構造とし、上段を完全シート収納部、下段を端数シート収納部とした。完全シート収納部には完全シートが10枚程度(枚数は薬剤の大きさによる)収納可能である。これに対し、端数シート収納部にはチャックユニットによるシート把持を確実なものとするため、端数シートを1枚のみ収納させ、いずれの収納部の底面にも緩やかな傾斜を設けた。これによって、調剤室側(前方)のBOX面から完全シートを補充した際、またはチャックユニット等によってピッキング装置側(後方)のBOX面から錠剤シートが収納された際に、錠剤シート耳部を確実にピッキング装置側のBOX面に密着させることが可能である。また前節でも述べたが、各完全シート収納部の上面(天井)にはそれぞれICタグが1枚ずつ貼付されている。ここで、実際の錠剤シートはそのシート幅が様々であるため、ここでは幅が43mm, 57mm, 97mmである3種類の薬剤BOXを製作し、それぞれのBOXを10個ずつ計30個5段6列に配列して薬棚を構築した。



図7 薬剤BOX



図8 薬棚

## 3 結果と考察

### 3-1 開発概要

図9に、試作した薬剤自動ピッキング装置の全体図を示す。主な装置仕様は以下のとおりである。

- ・ 大きさ 幅1600 × 奥行700 × 高さ1790 mm  
(ただし、突起部および積載物等を除く)
- ・ 薬品数 30種類
- ・ トレー 10 段積
- ・ 電源 AC 100 V 30 A
- ・ コンベア 10 m/min



図9 装置全体図

また、図10に開発したシステムの全体構成を示す。

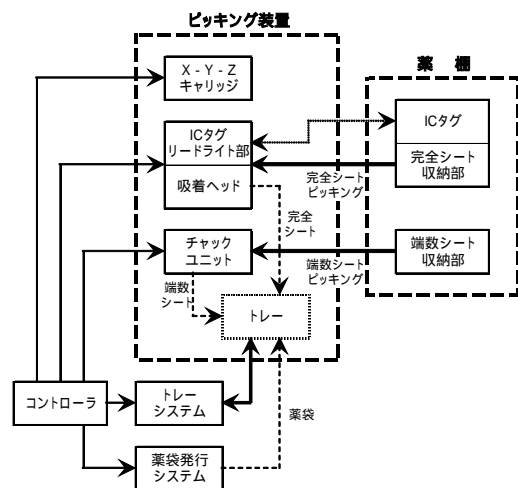


図10 試作システムの全体構成

### 3-2 稼働試験

試作した薬剤自動ピッキング装置に対して稼働試験を行った。標準の稼働試験としては、2種類の薬品を対象として完全シートを1枚ずつ、計2枚の錠剤シートのピッキングを行い、その際の所用時間を計測した。その結果、薬袋発行までに20秒、1シートあたりの薬剤ピッキングに15秒、トレーの発送完了までに8秒と計58秒のピッキング所要時間であった。また、その他には主に以下の各項目に着目して稼働試験を行った。ここで、項目2及び3は試作機改良のためのピッキング速度向上等について検討する際の参考データとするために行ったものである。

1. 薬剤のシートサイズが変わってもピッキングが可

能であるか

2. 同一薬品の完全シート連続ピッキングが可能であるか

3. 薬袋発行と薬剤ピッキングの順序を逆にしてもピッキングが可能であるか

その結果、上記の全項目についてピッキング可能であることが分かった。

ここで、通常のピッキング時において、完全シートのピッキングミスや薬袋のトレー投入ミスが発生することが問題となったが、前者についてはX-Y-ZキャリッジのY軸方向の駆動量などを補正することで、また後者については薬袋プリンタの用紙排出部の下に設けたエア吹き出し口からの吹き出しエア量や吹き出し角度などを調整することでこれらの問題点は解決された。

また、端数シートのピッキングを行うために開発したチャックユニットについても稼働試験を行い、シートの把持およびヘッドセレクトによる吸着ヘッドとの切り替えについても動作確認を行った。ただし、チャックユニットによる薬剤BOXからの端数シートピッキング及び完全シート収納部からのシート補充に関しては、端数処理機構及び端数処理アルゴリズムの開発を含めて来年度以降の検討項目とした。

#### 4 まとめ

本研究では、保険薬局における薬剤師の負担を軽減し、かつ調剤過誤を未然に防止する事を主な目的として、薬剤師の調剤業務を半自動化することが可能な薬剤自動ピッキング装置の開発を行った。さらに、試作したシステムに対して稼働試験を行い、開発機能の有効性を確認した。今後は端数シートのピッキングを行うためのシステム開発と製品化へ向けた薬棚の拡張や装置のコンパクト化等について検討を行う予定である。

#### 5 参考文献

- 1)川原敏幸：保険薬局における調剤過誤対策のマネジメント，p.1，医薬ジャーナル社(2004)
- 2)小坂富美子：医薬分業の時代，p.1，勁草書房(1997)
- 3)宇佐美光雄，山田純：ユビキタス技術 ICタグ，p.1，オーム社(2005)

# シゾフィラン/ポリAテール複合体形成を利用した 新規メッセンジャーRNA分離技術

木村太郎<sup>\*1</sup> 別府亜紀子<sup>\*2</sup> 櫻井和朗<sup>\*3</sup> 新海征治<sup>\*4</sup>

## A Separation Technique for Messenger RNAs by Use of Schizophyllan/poly(A) tail Complexation

Taro Kimura, Akiko Beppu, Kazuo Sakurai, Seiji Shinkai

シゾフィランは  $\alpha$ -1, 3-グルカン構造を有する多糖の1種である。このシゾフィランはポリCやポリAといった特定の核酸と選択的に複合体を形成することが知られている。また、真核生物のメッセンジャーRNA(mRNA)は3'末端にポリAテールと呼ばれるアデニル基が数10~数100塩基連続する領域を有するのでシゾフィランと選択的に複合体を形成する事が期待される。今回、シゾフィランを共有結合させたゲル担体を合成し、カラムに充填することでアフィニティーカラムを調製した。このカラムにtotal RNA(生体由来のRNA混合物)を加え、溶出実験を行ったところmRNAのみが選択的にカラム中に保持されることが明らかとなった。これは多糖によりmRNAが選択的に分離された世界で初めての例であり、新規なmRNA分離法としての活用が期待される。

### 1 はじめに

近年、多糖類の1種シゾフィラン(SPG, 図1(A))が1本鎖の核酸と選択的に複合体を形成することが発見された。SPGはグルコースユニットが  $\alpha$ -1, 3結合を介して主鎖を構成しており、この構造に由来する特徴的ならせん構造が核酸との複合体形成を可能にしている(図1(B))。このような比較的単純な構造の多糖が核酸と複合体を形成する現象は他に例がなく、新規な核酸レセプターとしての応用が期待される。

本研究は、SPGを用いた新規核酸分離システムの構築を目指すものである。これまで、SPG修飾カラムを用いて、ポリCやポリAといった合成RNAの分離をSPG-核酸複合体形成に基づいて行うことが可能であることを示した<sup>1)</sup>。この結果を踏まえ、今回我々は、天然由

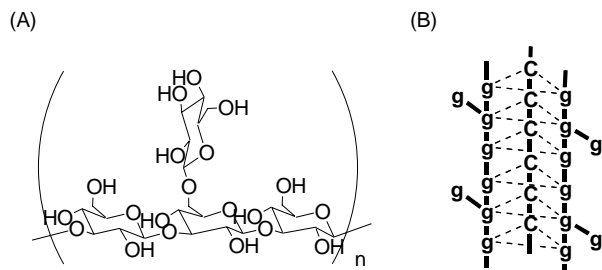


図-1 シゾフィランの化学構造(A)、及びシゾフィラン/ポリC複合体の模式図。g, Cはそれぞれシゾフィランのグルコース、ポリCのシトシンを表す。

来の核酸であるメッセンジャーRNA(mRNA)をSPG修飾カラムを用いて選択的に分離抽出することを試みた。一般に真核生物のmRNAには3'末端に50-150量体のポリAテールと呼ばれる領域が存在することが知られている。そのため、SPGはmRNAと複合体を形成し、選択的な分離抽出が可能であると期待される(図2)<sup>2,3)</sup>。

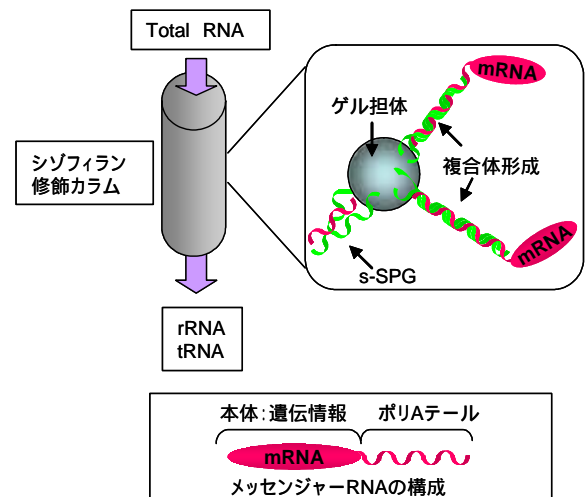


図-2 シゾフィラン修飾カラムを用いたメッセンジャーRNA分離の模式図。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 SPG修飾カラムの調製

シアノポロハイドレート存在下においてSPG( $M_w$  2.2  $\times 10^5$ )の還元末端にジアミノブタンを反応させた。生成物をAF-Carboxy TOYOPEARL(東ソー)に加え、縮合剤

\*1 生物食品研究所

\*2 科学技術振興機構

\*3 北九州市立大学

\*4 九州大学



により結合させた。得られたSPG修飾ゲル担体をカラムに充填し、SPG修飾カラムとした。

## 2-2 SPG 修飾カラムによる total RNA の溶出実験

酵母由来の total RNA(10g/l)水溶液 5・1 を Tris-HCl 緩衝液(100mM, pH7.5)500・1 に溶解して SPG 修飾カラムに加えた。5 で 1 晩熟成後、溶出を行った。溶出は 2 段階で行い、はじめに 5 で Tris-HCl 緩衝液(100mM, pH7.5)により溶出を行った(洗浄フラクション)。続いて、70 でリン酸緩衝液(50mM, pH6.5)を用いて溶出を行った(回収フラクション)。各フラクションについて吸光度測定を行い核酸の溶出曲線を作成した。

## 2-3 ノーザンプロットによる mRNA の検出

先の実験で得られた各フラクションについてノーザンプロット実験を行った。各フラクションの溶液をイソプロパノール沈殿により濃縮し、ニトロセルロースメンブランにスポットした。このメンブランについて発色法によるノーザンプロット実験を行った。ここでは各フラクションに含まれるmRNAを検出するために、プローブDNAとしてジゴキシゲニン修飾オリゴdTを用いた。

## 3 結果と考察

SPG修飾カラムからのtotal RNAの溶出曲線を図3(A)に示す。その結果、90%以上のRNAが溶出フラクションの溶出条件で速やかに溶出し、回収フラクションで溶出する核酸は極めて少量であった。これはtotal RNAに含まれるほとんどのRNAがSPGと相互作用することなく溶出していることを示す。

次に、ノーザンプロット実験の結果を図3(B)に示す。その結果、洗浄フラクションの溶出画分にmRNA由来の発色はほとんど確認されなかった。RNAの溶出量が最も多いフラクション3~5においてもmRNAが含まれていないことは大変興味深い結果といえる。これに対し、回収フラクションでの溶出画分には、フラクション18を中心とした強い発色が認められた。これはmRNAがSPGと複合体を形成しカラム中に保持された結果であると考えられる。

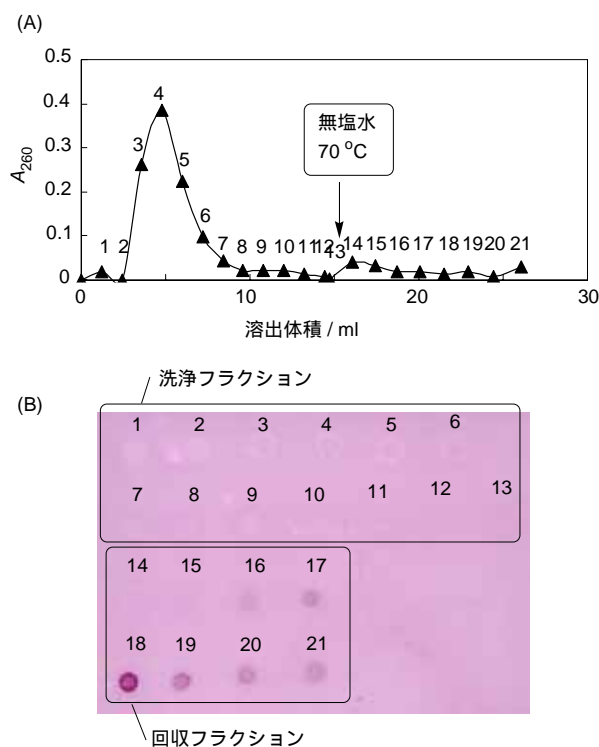


図-3 シゾフィラン修飾カラムにtotal RNAを加えた時の溶出曲線(A),及び各フラクションのノーザンプロット

## 4 まとめ

SPGの有する選択的な核酸との複合体形成能を利用して、mRNAを生体試料中から分離抽出することに成功した。既存のmRNA分離抽出技術としてオリゴdTを用いたアフィニティー分離法が知られているが、今回報告したシステムは従来法とは全く異なる原理に基づいており、新規な応用が期待される。

## 5 参考文献

- 1) T. Kimura, K. Koumoto, M. Mizu, K. Sakurai, and S. Shinkai: *Chem. Lett.*, 2002, 1240.
- 2) T. Kimura, K. Koumoto, M. Mizu, R. Kobayashi, K. Sakurai, and S. Shinkai: *Nucl. Acids Res. Suppl.*, 1, 283 (2001).
- 3) 木村太郎, 櫻井和朗, 新海征治: *高分子加工*, 62, p.201(2003).

## 6 掲載論文

*Biomacromolecules*, Vol. 19, No. 5, pp. 174-179 (2005)

# レーザによる導体の高速イメージセンシングに関する研究

## レーザ計測によるプリント配線の微小欠陥検出装置の開発

林宏充<sup>\*1</sup>

### Study of Magneto-Optic/Eddy Current Imaging of Electric Conductors

#### Development of Microscopic Defect Detection Device for Printed Circuit by Using Laser Sensing

Hiromitsu Hayashi

電子機器の高機能化・小型化に伴い、プリント配線パターンは細密化・複雑化しており、検査が困難になっている。一般に、プリント配線の導通検査は接触法によって行われるが、二次不良などの問題が発生する。渦電流探傷法は非接触で導通検査を行えるのでプリント配線の欠陥検出としては有用であるが、計測に長時間を要す。本研究では計測時間短縮のためにレーザ計測を用いることにより、効率の良いプリント配線の導通検査方法を開発する。まず、電磁石上の高周波磁界分布を観測した。その結果、本装置を用いて高周波の磁界分布を観測できることがわかった。また、導体上の磁界を計測し、導体の有無による光強度の差異と渦電流に起因する磁界分布を確認することができた。最後に、100 $\mu$ mピッチの配線基板に対して本装置を適用し、その有効性について検討した。その結果、本開発手法がプリント配線の欠陥検出に有効であることが明らかになった。

#### 1 はじめに

現在、電子機器のほとんどにプリント配線が用いられ、この欠陥は機器の不良に直結する。また、電子機器の高機能化、小型化に伴い、プリント配線のパターンは細密化・複雑化しており、検査が困難になってきている。現在、プリント配線の検査は、外観検査や接触による電気的導通検査方法が用いられている。しかし、接触による電気的導通検査では計測電極の接触に伴う断線によって二次不良が発生する可能性がある上、特定端子間の導通を調べるため欠陥位置を特定できない。外観検査においては透明配線や視覚的に厳しいクラック等への対応が困難である。

一方、プリント配線の断線検査方法の一つとして渦電流探傷法<sup>1)-3)</sup>が検討されている。この方法は非接触計測なので計測による断線が発生せず、基板上を走査して検査するので欠陥位置の特定が可能である。また、透明配線やクラック等、視覚的に厳しい断線に対しても電気的に計測するため対応可能である。

しかしながら、渦電流探傷法は計測時間と計測精度にまだ問題点がある。この課題を改善するために本研究では、ファラデー結晶を用いたレーザ磁界計測法と渦電流探傷法を組み合わせたMOI<sup>4)-11)</sup>と呼ばれる計測方法をプリント配線の欠陥検出に応用することを検討し<sup>12)</sup>、計測時間及び計測精度の改善に対する取り組み

を行った。

#### 2 研究,実験方法

##### 2-1 実験装置

ここで用いるプリント配線の微小欠陥検出装置を、図1に示す。装置は、波長1310nmの半導体レーザ、ファラデー結晶、近赤外用偏光子、磁界発生コイル及び赤外線スコープから構成されている。ファラデー結晶には透過率に対して高いヴェルデ定数を示す希土類鉄ガーネットのBi-YIG<sup>13)-18)</sup>を用いた。このBi-YIGにレーザ光等の直線偏光を入射すると、Bi-YIGに印可される磁界の強さに比例して偏光角が回転する。これはファラデー回転角と呼ばれ、レーザ光の偏光角と検光子の偏光角の差を45degにすると、検光子を透過した光はファラデー回転角に比例した出力を示すことが知られている<sup>19)</sup>。その光をスクリーンに投影して赤外線スコープで観察することにより、Bi-YIG上の磁界分布を観測することが可能である。ファラデー結晶に作用する磁界周波数がCCDカメラの画像取り込み速度に対して十分小さい場合は、磁界分布を光強度分布の画像として観察できる。しかし、渦電流による導体上の磁界分布を観察するには数kHz以上の高周波磁界が必要であると同時に、偏光の回転はCCDカメラの画像取り込み速度に比べ非常に早い。ここでは、この問題点に対処するため検光子を入射レーザに対してクロスニコルに配置し、

\*1 機械電子研究所

レーザ光を取り込むことにより、高周波磁界の観測を可能とした。

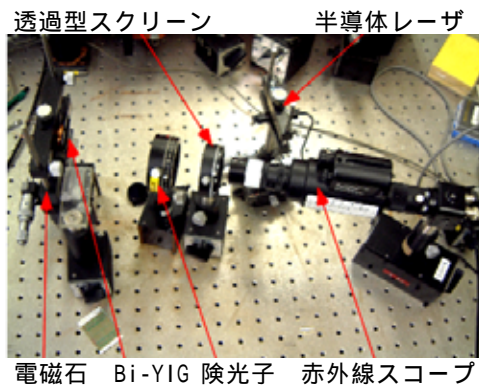


図1 プリント配線の微小欠陥検出実験装置

### 2-2 高周波磁界分布計測

2-1節で述べた実験装置に対して用いる磁界分布の計測方法を図2に示す。半導体レーザが発生する直線偏光をBi-YIG結晶に透過させる。結晶には5kHz、4.2mTの磁界を電磁石によって印可する。この時、電磁石を図2のように動かした場合の電磁石周辺の磁界分布を観測した。その計測結果を図3に示す。図3より、電磁石の移動距離に応じて高周波磁界分布に変化が生じていることがわかる。

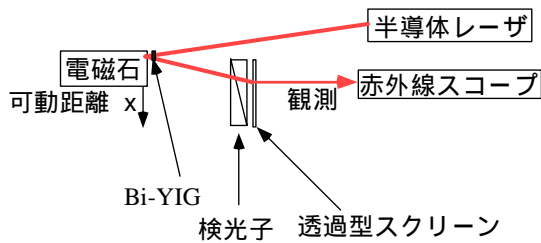


図2 磁界分布計測方法

### 2-3 導体近傍磁界計測および観察

図2の装置構成から赤外線スコープとスクリーンを取り外し、フォトダイオードを用いて4.2mT、5kHzの高周波磁界を計測すると共に、厚さ1mmの導体の有無による光強度の差を比較した。偏光子の偏光角を45degに配置した場合と、検光子をクロスニコルに配置したそれ

ぞれの場合の、光強度の時間変化を図4(a)と図4(b)に示す。図4(a)の結果より、導体の有無によって光強度の変化が生じていることがわかる。図4(b)の場合、光強度の絶対値は1/10程度になるが、同様に光強度の差が読みとれることがわかる。次に、図2の計測方法を用いてレーザ集光部の磁界強度を観測した結果を図5に示す。導体の有無により光強度の差が画像表現として現れていることがわかる。

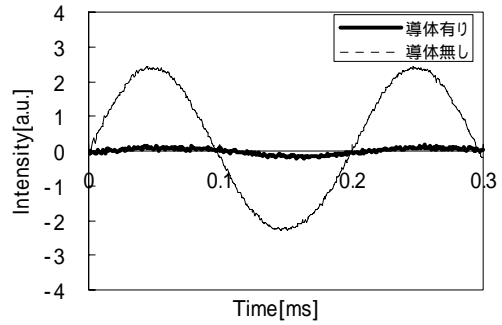


図4(a) 導体の有無による計測結果の比較 (偏光角45deg)

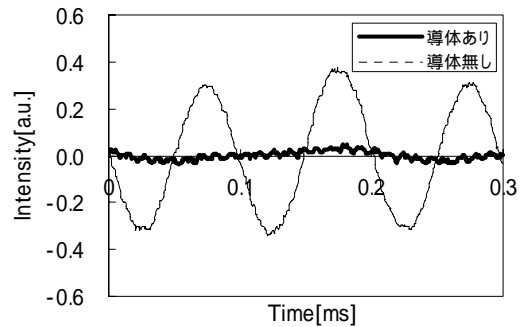
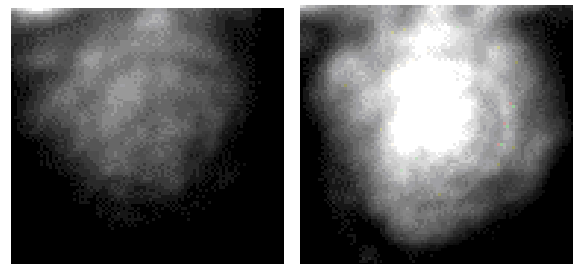


図4(b) 導体の有無による計測結果の比較 (偏光角クロスニコル)



(a)導体有り (b)導体無し

図5 導体の有無による磁界観測結果比較

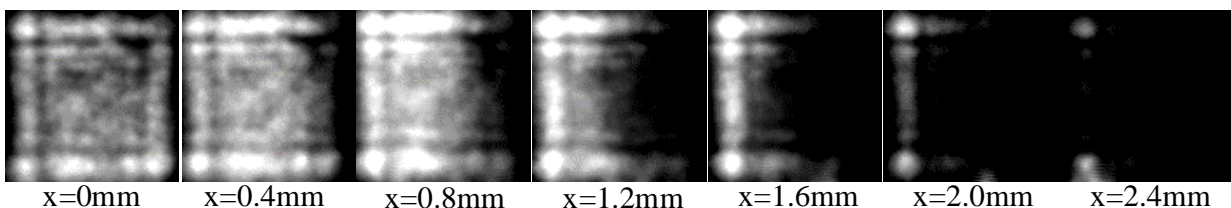


図3 電磁石周辺の磁界分布計測結果

## 2-4 プリント配線基板の磁界分布観測

本装置を用いてピッチがそれぞれ1.27mm, 400  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ である3種類のプリント配線基板に電流を流し, 各場合の磁界分布を観測した。なお, 100  $\mu\text{m}$ ピッチの場合については, 同条件のプリント配線基板は入手が困難なため, 直径が100  $\mu\text{m}$ の銅線を基板上に配線し作成した。計測は図2に示す電磁石をプリント配線基板に置き換えて行った。計測対象の写真及び局所の拡大イメージを図6に示す。100  $\mu\text{m}$ ピッチの配線基板の磁界分布観測結果を図7に示す。100  $\mu\text{m}$ の配線に対応した磁界分布を観測することができた。なお, 1.27mm, 400  $\mu\text{m}$ の場合に対しても, 図7と同様の結果が確認された。

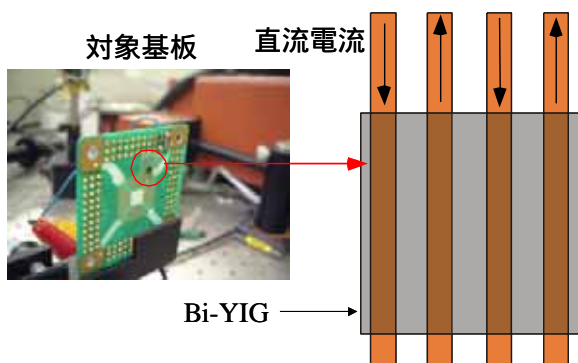


図6 測定対象とした回路基板と局所の拡大イメージ

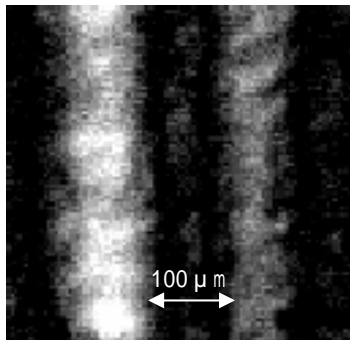


図7 100  $\mu\text{m}$ ピッチの配線基板の磁界分布観測結果

## 3 考察

まず, 2-2節において, 電磁石周辺の高周波磁界分布 (4.2mT, 5kHz) のイメージングを行った。その結果, 磁界分布を瞬時 (オンライン計測) に観測することができた。同様に2-3節において, 導体上における磁界のイメージングを行い, 渦電流によって導体の有無を検出可能であることを示した。これらの結果から, 高周波磁界中における導体の有無を瞬時に表示可能であることが明らかになった。ただし, 1mmの導体検出に5kHz,

4.2mTの磁界を要したことから, 表皮深さを考慮すると100  $\mu\text{m}$ ピッチの配線基板を対象とする場合は400kHz程度の高周波磁界をかける必要がある事が, 今後の主要な課題の1つである。

2-4節において, 100  $\mu\text{m}$ ピッチの配線基板に直流電流を流して磁界分布を計測した。その結果, 配線基板上で発生した磁界分布を高精度に計測することができた。ただし, 計測上電子回路の定格電流より大きな電流を必要としたため, この点が本装置の実用化に向けた2つめの課題である。また, 本測定方法は, 回路導通時における発生磁界分布の観測を基本とするため, 回路の動作確認も欠陥検出と同時にできる特徴があり, 検査工程のさらなる効率化が期待される。

以上により, 本計測装置によってプリント配線基板の微小欠陥を高速に検出できる可能性を示した。

最後に, 本開発装置のより高精度化を図るために, 必要な想定される方策を以下に列挙する。

### (1) CCDカメラの高精度化

現在分解能8bitのCCDカメラを用いているが16bit機を用いれば256倍の分解能の向上を図れ, 精度向上が可能である。

### (2) 温度制御

補償温度やキュリー温度付近では, ファラデー結晶はより高感度になるため, 高精度化が期待される。

### (3) 磁気光学メモリー

(2)の補償点において外部磁界を用いて, 磁区構造に直接記録測定を行えば, CCDの取り込み速度に異存しない静止画としての処理や, 偏光子を45degに設定することが可能であり, 計測の高度化が図れる。

### (4) 電磁石の改善

磁界発生面積を小さくすると電流容量の小さな電源でも高周波, 高磁界が得られるので, 計測部に磁束の集中化が図れ, 測定の高精度化が見込まれる。

### (5) Bi-YIGの薄膜化

渦電流による磁界はプリント配線近傍で発生するため, センサーの厚さは感度にあまり影響しない。従って, 薄膜化を図ることにより, 透過光強度が増し, S/N比の改善が可能である。

### (6) 光源

ファラデー効果は一般に短波長になるほど大きく現れるので, 紫外域のレーザ等を用いることにより高感度化が見込まれる。

#### 4 参考文献

- 1) 藤城久, 山田外史, 岩原正吉: 日本応用磁気学会誌, Vol.22, No.4-2, p.853(1998)
- 2) 宮腰貴久, ダリウス・カスプラザック, 山田外史, 岩原正吉: 日本応用磁気学会誌, Vol.23, No.4-2, p.1613(1999)
- 3) 古賀文隆: 福岡県工業技術センター研究報告, No.12, p.76(2001)
- 4) Gerald L.Fitzpatrick: Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, Vol.4B, p.807(1985)
- 5) Gerald L.Fitzpatrick, David K.Thome: Paper Summaries. ASNT Conference and Quality Testing Show (American Society for Nondestructive Testing), p.148(1990)
- 6) W.C.L.Shih, G.L.Fitzpatrick, S.Simms, K. McLaughlin: The magneto-optic imager: a 2001 perspective, Vol.43, No.12 p.814(2001)
- 7) Gerald L.Fitzpatrick: 11th World Conference on Nondestructive Testing, Vol.1, p.186(1985)
- 8) D.K.Thome, G.L. Fitzpatrick, R. L. Skaugset: Paper Summaries. ASNT Conference and Quality Testing Show (American Society for Nondestructive Testing), p.175(1996)
- 9) Gerald L. Fitzpatrick, David K. Thome, Richard L. Skaugset, Eric Y.C.Shih, William C.L.Shih: Materials Evaluation, p.1402(1993)
- 10) Sandra Simms: Materials Evaluation, p.529(1993)
- 11) 李鎮伊, ドリアンミンコフ, 庄子哲雄: 日本機械学会東北支部総会・講演会講演論文集, p.95(1997)
- 12) 林宏充, 古賀文隆: 福岡県工業技術センター研究報告, No.13, p.178(2003)
- 13) 林宏充, 岩佐宗八, 植田清隆, 寺園完一, 竹下博人, 樋口貞雄: 九州大学大学院総合理工学報告, Vol.23, No.1, p.1(2001)
- 14) Hiromitsu Hayashi, Souhachi Iwasa, Nilesh J. Vasa, Tsuyoshi Yoshitake, Kiyotaka Ueda, Shigeru Yokoyama, Sadao Higuchi, Hirohito Takeshita, Michitaka Nakahara: Applied Surface Science, 197, p.463-466(2002)
- 15) Hiromitsu Hayashi, Souhachi Iwasa, Nilesh J. Vasa, Tsuyoshi Yoshitake, Kiyotaka Ueda, Shigeru Yokoyama, Sadao Higuchi: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, Part 1, No.1, p.410(2002)
- 16) 樋口貞雄, 植田清隆, 林宏充, 栗林英行: 電気学会論文誌A, Vol.121-A, No.6, p.541(2001)
- 17) 奥田高士, 腰塚直己, 林邦彦, 高橋隆雄, 小谷英之, 山元洋: 日本応用磁気学会誌, Vol.11, No.2, p.147(1987)
- 18) H.Hayashi, S.Iwasa, N.J.Vasa, T.Yoshitake, K.Ueda, S.Yokoyama, S.Higuchi: Proceedings of the 10th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, p.259(2001)
- 19) 小川智哉: 結晶物理工学, p.216(1976)

# 固定化酵素リアクターを用いたFIA法による総D-グルコン酸の蛍光定量

塚谷忠之<sup>\*1</sup> 松本清<sup>\*2</sup>

## Fluorometric Quantification of Total D-Gluconate by a Flow-Injection System Using an Immobilized-Enzyme Reactor

Tadayuki Tsukatani, Kiyoshi Matsumoto

D-グルコン酸は蜂蜜, 食酢, 貴腐ワインなどに多く含まれる有機酸の1つであり, その味や品質に多大な影響を及ぼす。そこで, D-グルコン酸の定量を目的としたフローインジェクション分析(FIA)システムを開発した。グルコン酸キナーゼ及び6-ホスホグルコン酸脱水素酵素同時固定化リアクターをフローラインに導入し, 試料と共に反応試薬としてATP及びNADP<sup>+</sup>の混合液<sup>\*</sup>をインジェクションした。生成したNADPHは蛍光検出器によりモニターした。本FIAシステムによりD-グルコン酸濃度1~160 μM範囲において応答ピーク高との間に相関係数0.999の直線関係が得られた。また, 測定の再現性は変動係数(n=10)で0.57%であった。実試料の分析ではpHをアルカリ側(pH10)にすることで共存するすべてのD-グルコノラクトンをD-グルコン酸へ変換して総D-グルコン酸量として測定した。本法を蜂蜜, 食酢及び貴腐ワイン中の総D-グルコン酸の分析に適用したところ F-kit法(パッチ法)による分析値と良好に一致した。

### 1 はじめに

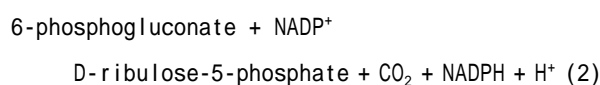
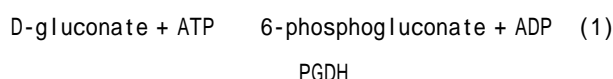
D-グルコン酸は蜂蜜, 食酢, 貴腐ワインなどに多く含まれる有機酸の1つであり, その味や品質に多大な影響を及ぼす。また, D-グルコン酸の分子内環状エステルであるD-グルコノラクトンは添加物として様々な食品へ使用されている。このため, D-グルコン酸及びD-グルコノラクトンを定量することは食品の品質評価のために非常に重要である。そこで, 迅速かつ簡便な総D-グルコン酸の定量を目的として, 固定化酵素リアクターを用いたフローインジェクション分析(FIA)法の開発を試みた。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 酵素反応と固定化酵素リアクターの作製

D-グルコン酸は D-gluconate kinase(GK) と 6-phospho-gluconate dehydrogenase(PGDH)の1連の酵素反応を利用して定量した。固定化酵素はグルタルアルデヒドを用いた担体架橋法により調製した。担体にはアミノプロピル化多孔質ガラスを用い, 得られた固定化酵素担体をガラス管(10cm×2mm i.d.)に充填してリアクターとした。

GK



#### 2-2 FIAシステム

FIAシステムを図1に示す。キャリアー溶液には10mM MgCl<sub>2</sub>を含む0.1Mグリシルグリシン緩衝液(pH7.5)を用い, マイクロチューブポンプにより流速1.6 ml/minで送液した。GK-PGDH同時固定化リアクターをFIAラインへ導入し, 試料と反応試薬(1.0mM NADP<sup>+</sup>+0.5mM ATP)をオープンサンドイッチ法により注入した。酵素リアクターにより生成したNADPHは下流に配置したフロースルー型蛍光検出器(蛍光波長:455nm, 励起波長:340nm)を用いて測定した。D-グルコン酸とD-グルコノラクトンは平衡関係にあり, 特に液体試料中ではD-グルコノラクトンは加水分解を受けて徐々にD-グルコン酸へ変換される。そこで, 試料のpHをアルカリ側(pH10)にすることですべてのD-グルコノラクトンをD-グルコン酸へ変換して総D-グルコン酸量として測定した。

\*1 生物食品研究所

\*2 九州大学大学院農学研究院

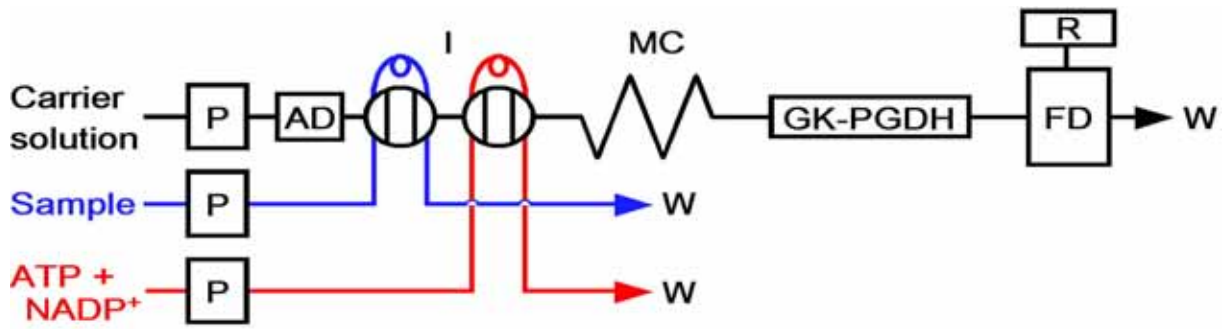


図1 D-グルコン酸定量用FIAシステム

CS, キャリア-溶液; P, ポンプ; AD, イアダンパ; I, インジェクター; MC, ミキシングコイル; FD, 蛍光検出器;

R, レコーダ; W, 廃液; GK-PGDH, 固定化酵素リアクター

### 3 結果と考察

#### 3-1 総D-グルコン酸の定量

図2にD-グルコン酸標準液のFIAピークを示す。D-グルコン酸濃度が1 ~ 160  $\mu\text{M}$ の範囲において応答ピーク値(蛍光強度)との間に相関係数0.999の良好な直線関係が得られた。流速1.6ml/minにおけるGK-PGDH同時固定化リアクターのD-グルコン酸変換効率は86.5%であった。また, 100  $\mu\text{M}$  D-グルコン酸に対する変動係数(n=10)は0.57%であった。

試料中の高濃度共存物質として想定される酢酸(食酢), グルコースやフラクトース(蜂蜜), 酒石酸や亜硫酸(貴腐ワイン)の影響はほとんど認められなかった。蜂蜜, 食酢及び貴腐ワインを対象として総D-グルコン酸量の回収率を求めたところ, 平均103.6%と良好であった。

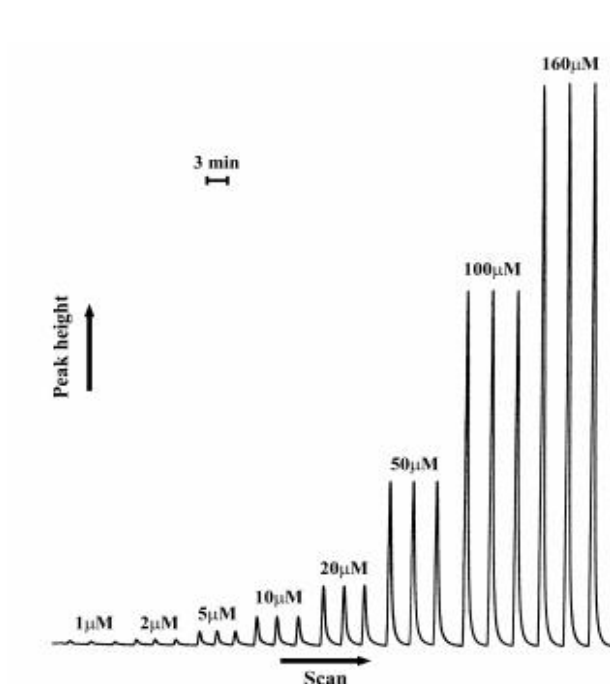


図2 FIAピーク

#### 3-2 実試料の測定

実試料の測定における本法の有効性を検討するため, 本法とF-kit法の測定結果を比較したところ, 両者には良好な一致が認められた(表1)。

表1 実試料の測定結果

実試料	FIA	F-kit	誤差
蜂蜜(g/l)	3.37	3.26	0.11
	1.96	1.98	-0.02
	4.69	4.72	-0.03
食酢(g/l)	6.90	6.93	-0.03
	7.39	7.57	-0.18
貴腐ワイン(g/l)	3.33	3.10	0.23
	1.26	1.12	0.14
	1.38	1.37	0.01

### 4 まとめ

本法は総D-グルコン酸量の迅速かつ簡便な定量を可能としたものであり, 食品の品質評価及び管理の有効な手段になると考えられる。

### 5 掲載論文

Analytica Chimica Acta, Vol.530, No.2, p.221-225 (2005)

# 酵母細胞によるベンゾキノン類の代謝とそのヒドロキノン体の酸化特性： 酵母細胞密度の化学発光測定への応用

塚谷忠之<sup>\*1</sup> 井手誠二<sup>\*1</sup> 受田浩之<sup>\*2</sup> 松本清<sup>\*3</sup>

## Metabolism of Benzoquinone by Yeast Cells and Oxidative Characteristic of Corresponding Hydroquinone: Application for High Sensitive Measurement of Yeast Cell Density Using Benzoquinone and Chemiluminescent Probe

Tadayuki Tsukatani, Seiji Ide, Hiroyuki Ukeda, Kiyoshi Matsumoto

7種類の1,4-ベンゾキノン(BQ)誘導体から酵母の代謝により生成したヒドロキノン(HQ)体は、アルカリ条件下において異なる効率でテトラゾリウム塩(WST-1)を還元し、ホルマザンを形成した。2,3,5,6-tetramethyl-1,4-HQではほぼ100%の効率でホルマザンが生成した。一方、1,4-HQや2-methyl-1,4-HQではWST-1の還元は起こらず、代わりにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生じた。また、ジメチルやトリメチル体ではホルマザンとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が一定の割合で生じた。さらに、ルシゲニンと2,3,5,6-tetramethyl-1,4-BQの組み合わせにより、 $1.2 \times 10^3 \sim 4.8 \times 10^4$  cells/mlの範囲で酵母密度の高感度測定が可能になった。検出限界は $4.8 \times 10^2$  cells/mlであった。

### 1 はじめに

伝統的発酵食品の製造において、酵母等の微生物の生理状態を把握することは発酵を最適に制御するために極めて重要である。福岡県工業技術センターはベンゾキノン類及びテトラゾリウム塩を用いた分光学的な酵母細胞の活性測定法を開発してきた。しかし、使用するベンゾキノンにより発色度が著しく異なることが明らかとなった。そこで、7種類の1,4-ベンゾキノン(BQ)誘導体を用い、酵母による代謝効率とその代謝産物である各ヒドロキノン(HQ)体の酸化特性を調べた。さらに、ベンゾキノン類と化学発光プローブを用いた酵母密度の高感度測定法の開発を試みた。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 酵母細胞活性の測定方法

酵母の分光学的測定は0.24mM 1,4-BQ誘導体及び水溶性テトラゾリウム塩(WST-1)を含む50mMリン酸塩緩衝液(pH7.0)に酵母懸濁液を添加することで開始した。25℃で10分間反応後、フィルターを過により酵母を取り除いて反応を停止した。さらに、ろ液にNaOH水溶液を添加して蓄積したHQ体を自動酸化させる過程で生成するホルマザンを440nmにおける吸光度として測定した。化学発光法ではWST-1の代わりにルシゲニンを共存

させることで生じる発光をルミノメータで測定した。電気化学測定法では、酵母に生産されたHQを3点電極を用いた定電位電流計測法(作用電極: glassy carbon)により経時的にモニターした。酵母には清酒酵母協会7号を使用した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 ヒドロキノン体の酸化特性

7種類の1,4-BQ誘導体から酵母の代謝により生成したHQ体は、アルカリ条件下において異なる効率でテトラゾリウム塩を還元してホルマザンを形成した(図1)。そこで、一定量の各HQ体をアルカリ条件下で酸化させた際のホルマザン色素量と過酸化水素量を測定した。その結果、2,3,5,6-tetramethyl-1,4-HQではほぼ100%の効率でホルマザンが生成した。一方、1,4-HQや2-methyl-1,4-HQではWST-1の還元は起こらず、代わりにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生じた。また、ジメチルやトリメチル体ではホルマザンとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が一定の割合で生じた(表1)。

\*1 生物食品研究所

\*2 高知大学農学部

\*3 九州大学大学院農学研究院



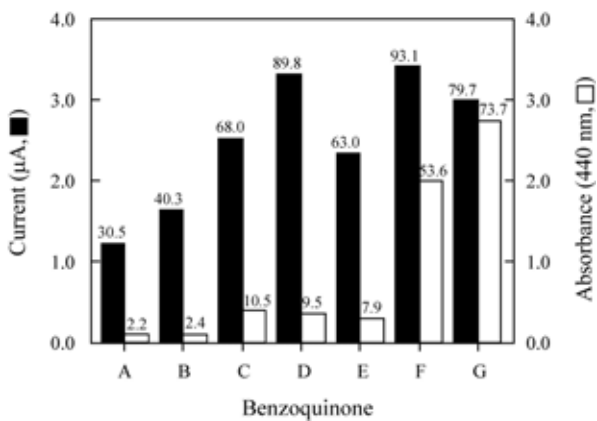


図1 酵母による1,4-BQ誘導体の代謝

A: HQ, B: 2-methyl-1,4-HQ, C: 2,3-dimethyl-1,4-HQ, D: 2,5-dimethyl-1,4-HQ, E: 2,6-dimethyl-1,4-HQ, F: 2,3,5-trimethyl-1,4-HQ, G: 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-HQ.

表1 HQの酸化特性

HQ	Formazan		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Total (%)
	(nmol)	(%)	(nmol)	(%)	
A	0.80	1.6	47.20	94.4	96.0
B	2.45	4.9	48.65	97.3	102.2
C	18.20	36.4	32.85	65.7	102.1
D	18.25	36.5	33.55	67.1	103.6
E	17.25	34.5	36.20	72.4	106.9
F	38.85	77.7	7.60	15.2	92.9
G	49.75	99.5	0.20	0.4	99.9

そこで、アルカリ条件下におけるHQ体の酸化反応を図2のように考えた。ほぼ100%の効率でホルマザンが生成する2,3,5,6-tetramethyl-1,4-HQは反応式(1), (2)及び(5)を経由する。見かけ上、反応式(6)を経ることになり、1分子のHQ体からは1分子のホルマザンが生成する。一方、発色がほとんど見られなかった1,4-HQなどは反応式(1), (3)及び(4)を経由する。見かけ上、反応式(7)を経ることになり、1分子のHQ体からは1分子の過酸化水素が生成することになる。つまり、2,3,5,6-tetramethyl-1,4-HQと1,4-HQのいずれもまず反応式(1)でセミキノンラジカルとO<sub>2</sub><sup>•-</sup>が生じ、次に反応式(6)のようにO<sub>2</sub><sup>•-</sup>が先にWST-1を還元して発色するか、反応式(3)のようにO<sub>2</sub><sup>•-</sup>がWST-1より先にHQ体自身と反応して最終的に過酸化水素を与えるかの違いであると考えられる。

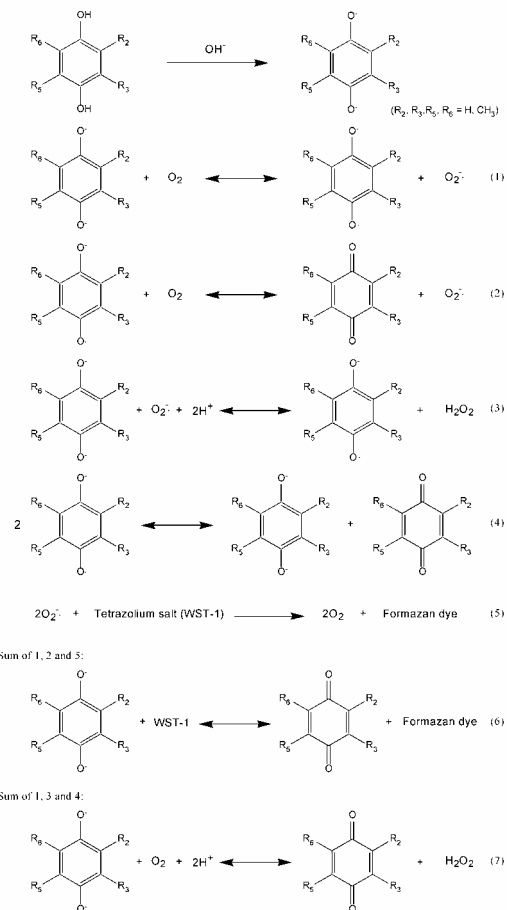


図2 HQの酸化スキーム

### 3-2 化学発光法を用いた酵母密度の高感度測定法

次に、HQ体から生じる活性酸素種の検出を利用した酵母密度の高感度測定法の開発を試みたところ、ルシゲニンと2,3,5,6-tetramethyl-1,4-BQの組み合わせにより、 $1.2 \times 10^3 \sim 4.8 \times 10^4$  cells/mlの範囲で測定が可能になった。検出限界は $4.8 \times 10^2$  cells/mlであった。

### 4 まとめ

7種類の1,4-BQ誘導体中で2,3,5,6-tetramethyl-1,4-BQが最も効率的にテトラゾリウム塩(WST-1)や化学発光プローブ(ルシゲニン)を還元することが分かった。2,3,5,6-tetramethyl-1,4-BQとルシゲニンとの組み合わせにより酵母密度の高感度測定が可能になった。

### 5 掲載論文

Bioscience, Biotechnology, Biochemistry, Vol.68, No.7, p.1525-1532(2004)

# 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzoquinoneを用いたフローインジェクション分析法によるヒドロキシアパタイトシート内動物細胞密度の電気化学測定

塚谷忠之<sup>\*1</sup> 坂井孝則<sup>\*2</sup> 廣藤祐史<sup>\*1</sup> 金沢英一<sup>\*1</sup> 川勝博伸<sup>\*3</sup> 白畑實隆<sup>\*4</sup> 松本清<sup>\*4</sup>

## Electrochemical Measurement of Attached Animal Cell Density in Hydroxyapatite-pulp Composite Fiber Sheet by Flow Injection Analysis Using 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzoquinone

Tadayuki Tsukatani, Takanori Sakai, Yushi Hirofuji, Eiichi Kanazawa, Hironobu Kawakatsu, Sanetaka Shirahata, Kiyoshi Matsumoto

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密度のオンライン測定システムの開発を目的として、メディエータの代謝を指標とした電気化学測定法の開発を行った。メディエータとして比較的代謝効率が良く、20・M濃度以下では細胞毒性が全く見られない2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinoneをアパタイトシートモジュールの上流から注入し、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インジェクション分析(FIA)システムを確立した。本FIAシステムを用いることで、アパタイトシート内の細胞密度領域( $8.35 \times 10^5 \sim 1.60 \times 10^7$  cells/sheet)において酸化電流値(ピーク高)との間に直線関係が得られ、培養初期における細胞増殖のモニタリングが可能になった。

### 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)が動物細胞培養用の材料として優れた性能を有することを明らかにしており、細胞培養床としてアパタイトシートをモジュールに組み込んだ動物細胞の大量培養装置の開発を行っている。しかし、本装置を用いて生理活性物質の効率的な生産を行うには、シートに付着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。そこで、アパタイトシートモジュール内に保持されている動物細胞密度のリアルタイムな測定を目的として、メディエータを用いたフローインジェクション分析(FIA)システムの開発を行った。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 メディエータを用いた細胞密度の測定原理

図1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(チャイニーズハムスター卵巣細胞: CHO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。この代謝により生じたヒドロキノンを経電極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アパタイトシート内の細胞密度を算出した。

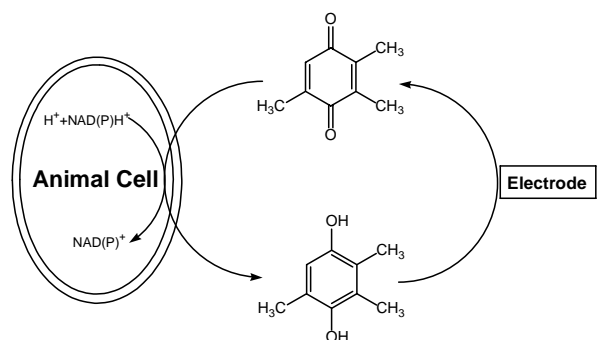


図1 細胞密度の測定原理

\*1 生物食品研究所  
\*2 アステック(株)  
\*3 インテリア研究所  
\*4 九州大学大学院

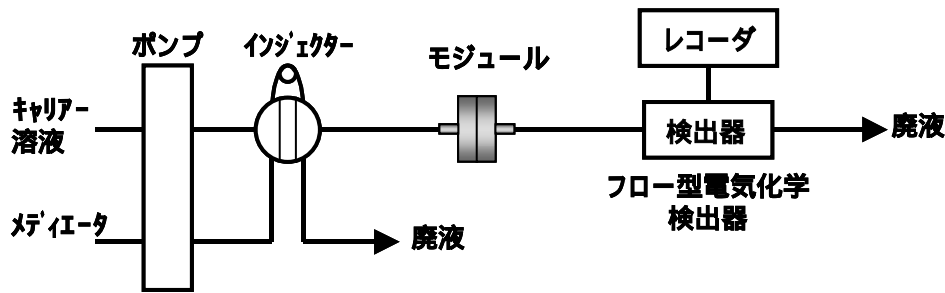


図2 アパタイトシートモジュール内細胞密度測定用FIAシステム

### 2-2 FIAシステムにおける細胞密度の測定

図2にアパタイトシートモジュール内細胞密度測定用のFIAシステムを示す。キャリアー溶液には Dulbecco's phosphate-buffered saline (pH7.4) を使用した。CHO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インジェクターにより注入し、CHO細胞により生成するヒドロキノンをも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)によりモニターした。滅菌したシートへ $5.0 \times 10^5$  cellsのCHO細胞を付着させ、一定期間静置あるいは灌流培養後、FIAに供した。また、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。なお、アパタイトシートは常法に従って作製した。

## 3 結果と考察

### 3-1 メディエータの選択

まず、図2に示すFIAシステムを用いてCHO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。モジュールには約 $7.0 \times 10^5$  cells/sheetのCHO細胞付着シートを設置し、インジェクターにより $20 \mu\text{M}$ 濃度のキノンを注入した。その結果、2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone 及び 2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinoneを用いた際、高い電極応答が得られた。

しかし、キノン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細胞の上清にキノンを添加し、24時間放置した後、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-benzoquinoneでは $20 \mu\text{M}$ 以下の濃度で生存率はほぼ100%であった。したがって、メディエータとして2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinoneを $20 \mu\text{M}$ 以下で用いることにした。

### 3-2 アパタイトシート内細胞密度の測定

次に、FIA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、細胞密度と酸化電流値の関係を調べた。測定は $10 \mu\text{M}$ 濃度の2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinoneをインジェクターを用いてラインに注入し、流速 $1.3 \text{ ml/min}$ でモジュール内を通過させることで行った。図3に示すように細胞密度が大きくなるにつれて酸化電流値も上昇した。また、メディエータの注入後、1分以内に電流は上昇し始め、約8分でベースラインに復帰した。この結果より、本FIAシステムにおいて細胞密度の増加に比例して酸化電流値も増加することが確認できた。

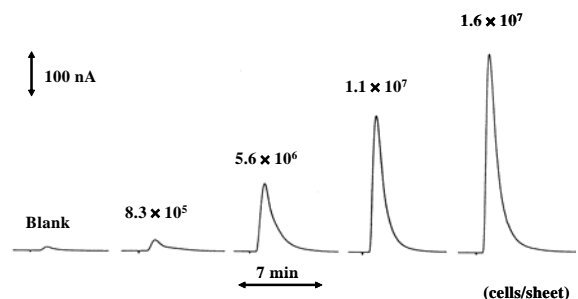


図3 シート内付着細胞数のFIAシグナル

## 4 まとめ

本FIAシステムによりアパタイトシート内動物密度を迅速にしかも非破壊で測定することが可能になった。特に、培養初期における細胞増殖のモニタリングへの利用が期待できる。

## 5 掲載論文

Journal of Flow Injection Analysis, Vol.21, No.1, p.43-47(2004)



# 固定化酵素リアクターを用いたシングルラインFIAシステムによる リンゴ酸光学異性体の蛍光逐次定量

塚谷忠之<sup>\*1</sup> 松本清<sup>\*2</sup>

## Sequential Fluorometric Quantification of Malic Acid Enantiomers by a Single Line Flow-Injection System Using Immobilized-Enzyme Reactors

Tadayuki Tsukatani, Kiyoshi Matsumoto

フルーツジュース及び清涼飲料水中のD-リンゴ酸及びL-リンゴ酸の逐次定量を目的としたフローインジェクション分析(FIA)システムを開発した。D-リンゴ酸脱水素酵素及びL-リンゴ酸脱水素酵素固定化リアクターを直列にフローラインに導入し、試料と共に補酵素としてNAD<sup>+</sup>あるいはNADP<sup>+</sup>をインジェクションし、生成したNADHあるいはNADPHを蛍光測定した。NAD<sup>+</sup>を注入した際はD-リンゴ酸が、NADP<sup>+</sup>を注入した際はL-リンゴ酸が選択的に定量された。本FIAシステムによりD-リンゴ酸濃度1~100 μM, L-リンゴ酸濃度1~200 μMの範囲において応答ピーク高との間に相関係数0.999以上の直線関係が得られた。また、測定の再現性は変動係数(n=10)でいずれも2%以下であった。本法をフルーツジュース及び清涼飲料水の分析に適用したところ、F-kit法(バッチ法)による分析値と良好に一致した。

### 1 はじめに

L-リンゴ酸は果実中に多く含まれる有機酸の1つであり、その味や品質に多大な影響を及ぼす。一方、D-リンゴ酸は化学的に合成されるD-/L-リンゴ酸(酸味料)の成分であり、天然原料由来の製品にはD-リンゴ酸は含まれない。このため、D-リンゴ酸の検出はD-/L-リンゴ酸添加の有無の判定に有効な手段である。したがって、L-リンゴ酸とD-リンゴ酸の組成比を定量することはリンゴジュースなどの品質評価の重要な指標となる。そこで、迅速かつ簡便なリンゴ酸光学異性体の逐次定量を目的として、固定化酵素リアクターを用いたフローインジェクション分析(FIA)法の開発を試みた。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 酵素反応と固定化酵素リアクターの作製

D-リンゴ酸はD-malate dehydrogenase(NAD-specific, D-MDH)により、L-リンゴ酸はL-malate dehydrogenase(malic enzyme, NADP-specific, L-MDH)を用いて定量する。

D-MDH



L-MDH



固定化酵素はグルタルアルデヒドを用いた担体架橋法により調製した。担体にはアミノプロピル化多孔質ガラスを用い、得られた固定化酵素担体をガラス管(10 cm×2 mm i.d.)に充填してリアクターとした。

#### 2-2 FIAシステム

FIAシステムを図1に示す。キャリアー溶液には10mM MgCl<sub>2</sub>及び0.5mM dithiothreitolを含む0.1M HEPES緩衝液(pH8.0)を用い、マイクロチューブポンプにより流速1.5 ml/minで送液した。D-MDH固定化リアクター及びL-MDH固定化リアクターをFIAラインへ直列に導入し、試料と補酵素をオープンサンドイッチ法により注入した。D-リンゴ酸定量時には補酵素として1.0mM NAD<sup>+</sup>を、L-リンゴ酸定量時には補酵素として1.0mM NADP<sup>+</sup>を注入した。補酵素の流路の切り替えは6方バルブにより行った。生成したNADHあるいはNADPHを下流に配置したフロースルー型蛍光検出器(蛍光波長: 455nm, 励起波長: 340nm)を用いて測定した。

\*1 生物食品研究所

\*2 九州大学大学院農学研究院

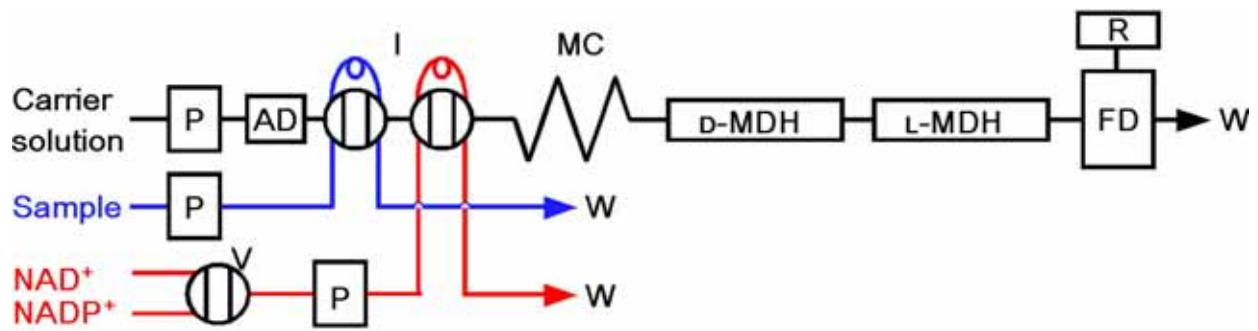


図1 リンゴ酸光学異性体の蛍光逐次定量用FIAシステム

CS, キャリア-溶液; P, ポンプ; AD, アダプター; I, インジェクター; V, 切換バルブ; MC, ミキシングコイル; FD, 蛍光検出器; R, レコーダ; W, 廃液; D-MDH/L-MDH, 固定化酵素リアクター

### 3 結果と考察

#### 3-1 リンゴ酸光学異性体の逐次定量

図2にリンゴ酸標準液及び実試料のFIAピークを示す。補酵素としてNAD<sup>+</sup>を注入した際はD-リンゴ酸に対応したピークのみが得られ、L-リンゴ酸に対するピークはほとんど得られなかった。一方、補酵素としてNADP<sup>+</sup>を注入した際はL-リンゴ酸に対応したピークのみが得られた。この結果から、本FIAシステムによりD-リンゴ酸及びL-リンゴ酸が選択的に検出できることが確認できた。

また、D-リンゴ酸では1~100 μM、L-リンゴ酸では1~200 μMの濃度範囲において応答ピーク値(蛍光強度)との間に相関係数0.999以上の良好な直線関係が得られた。さらに、100 μMリンゴ酸に対する変動係数(n=10)はいずれも2%以下であった。D-MDH及びL-MDH固定化リアクターの長期安定性の長期安定性を調べたところ、1ヶ月後でも約80%の活性性を保持していた。

#### 3-2 実試料の測定

リンゴジュース及び清涼飲料水中のリンゴ酸光学異性体の測定における本法の有効性を検討するため、本法とF-kit法の測定結果を比較したところ、両者には良好な一致が認められた。実試料は蒸留水で50~200倍希釈して測定に供した。実試料のブランクピークは応答ピークの5%以下であった。5種類の100%リンゴジュースのうち、1検体についてはD-/L-リンゴ酸(酸味料)の添加が検出された(図2, sample3)。

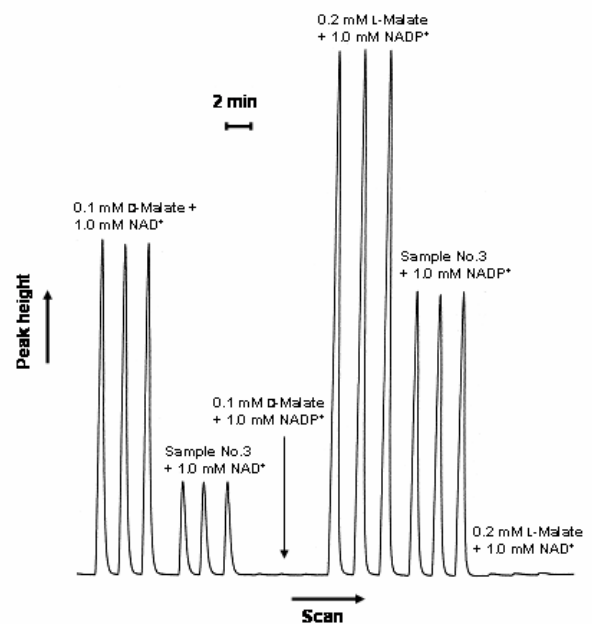


図2 FIAピーク

### 4 まとめ

本FIAシステムでは、固定化酵素の補酵素依存性を利用することにより、シングルフローラインでD-リンゴ酸とL-リンゴ酸の選択的な定量が可能となった。本システムにより通常のHPLCでは不可能なリンゴ酸光学異性体の分別定量が可能になったことから、リンゴジュースなどの品質評価の有効な手段になると考えられる。

### 5 掲載論文

Talanta, Vol.65, No.2, p.396-401(2005).

# 賦活処理した木材炭素化物の電気二重層キャパシター電極特性

朝倉良平<sup>\*1</sup> 近藤哲男<sup>\*2</sup> 森田光博<sup>\*2</sup> 羽鳥浩章<sup>\*3</sup> 山田能生<sup>\*4</sup>

## Electric Double-Layer Capacitor Characteristics of Activated Wood Charcoals

Ryohei Asakura, Tetsuo Kondo, Mitsuhiro Morita, Hiroaki Hatori, Yoshio Yamada

5種類の木材を炭素化, 賦活処理して得られた多孔質炭素から電極を作製して, それらの電気二重層キャパシター (EDLC) 電極特性を2種類の繊維状活性炭 (ACF) のそれと比較した。木材炭素化物の比表面積はACFより小さいにも関わらず, 電気二重層容量は匹敵する数値を示した。EDLC電極特性と密接に関連している炭素化物の細孔構造は, 木材炭素化物がマイクロ孔, メソ孔にかけて幅広く細孔を有するのに対し, ACFはほぼマイクロ孔のみであった。両者の細孔構造の違いが, EDLC電極特性に影響を及ぼしていると考えられる。

### 1 はじめに

電気二重層キャパシター (EDLC) は, 電極表面と電解質の間に形成される電気二重層に基づくエネルギー貯蔵デバイスである。EDLCは一对の多孔質炭素電極と電解液から構成されており, 電気自動車の加速用補助電源など期待されている。EDLCの電極に多孔質炭素が用いられる理由は, 電解質を吸脱着するための電極の表面積が大きいからである。

一方, 木材を炭素化物に変換することは, 有効な利用法の一つである。木材炭素化物は燃料, 吸着材等に利用されているが, EDLC電極は高機能用途の一つと考えられる。

本研究では, 5種類の木材を炭素化, 賦活処理して得られた多孔質炭素から電極を作製して, EDLC電極特性を2種類の繊維状活性炭 (ACF) のそれと比較した。

### 2 研究内容

試料には, 針葉樹 (アカマツ材, カラマツ材), 広葉樹 (ラワン材, アカガシ材, マングローブ材) の5種類を用いた。これらを, 窒素雰囲気下, 900 °C, 1時間炭素化した後, 二酸化炭素雰囲気下, 880 °C, 15分間賦活処理した。比較試料には, 2種類の比表面積の異なる繊維状活性炭 (ACF) を用いた。

EDLC電極特性の評価は, 自作の三極式測定セルを作製し, 電解液には1M硫酸, 走査電位幅を0.9Vとし, 一定電流下における繰り返し充放電により行った。

EDLC電極特性と関係する細孔構造の評価は, 窒素吸

着等温線から比表面積値, 細孔容積などを求めた。

EDLC電極特性評価の結果, ラワン材, アカガシ材炭素化物の電気二重層容量184, 159F/gとなり, ACFの153, 178F/gに匹敵する数値を示した。また, ラワン材, アカガシ材の比表面積は841, 721m<sup>2</sup>/gとなり, ACFは1123, 1744 m<sup>2</sup>/gであった。また, 細孔構造は, 木材炭素化物がマイクロ孔 (細孔径2nm以下), メソ孔 (2~50nm) にかけて広い細孔分布を有するのに対し, ACFはほぼマイクロ孔のみであった。

木材炭素化物の比表面積は, ACFのそれよりも小さいにも関わらず, 電気二重層容量は匹敵する数値を示した。この要因としては, 両者の細孔構造の違いによると思われる。

### 3 まとめ

5種類の木材炭素化物から電極を作製し, EDLC電極特性をACFのそれと比較した。ラワン材, アカガシ材から作製した電極は, ACFに比べ比表面積が小さいにも関わらず電気二重層容量は匹敵する数値を示した。両者の細孔構造は大きく異なっており, そのことが影響していると考えられる。

### 4 謝辞

この研究の一部は, 福岡県産業科学・技術振興財団 RSP事業の支援を頂きました。

### 5 掲載論文

炭素 (TANSO), NO.215(2004), p.231-235

\*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

# DLC 膜のワイヤーボンディング用キャピラリーに対する 保護膜としての応用

土山明美<sup>\*1</sup> 一條秀樹<sup>\*2</sup> 蓮山寛機<sup>\*3</sup>

## Application of DLC Coatings for Protecting Wire Bonding Capillary

Akemi Tsuchiyama, Hideki Ichijo, Hiroki Hasuyama

半導体分野では、ICチップの生産性向上に重要な役割を果たしているワイヤーボンディング用キャピラリーの長寿命化が課題となっている。その寿命は、主として連続する結線作業のために生じるキャピラリー先端部（フェイス面）の汚染状況により決定されるため、フェイス面への汚染防止用を目的としたDLC被覆実験を行い、DLC被覆キャピラリーのボンディング成形性について検討した。

### 1 はじめに

半導体実装現場では、連続する結線作業のためにキャピラリー先端部が汚染される。このため、結線不良が生じる前のキャピラリー交換が余儀なく行われている。汎用品であるアルミナ製キャピラリーでは、一般に使用開始から約4~5日目で交換するため、低コストでのキャピラリーの長寿命化が強く望まれている。

本研究では、DLC膜をキャピラリーフェイス面へ応用することで、キャピラリーの長寿命化を実現するための可能性を調査した。

### 2 実験と結果

DLC膜の作製はイオン化蒸着法を用いた。実装ボンディング試験は10万ボンドまで行った。キャピラリーの耐久性は、ボールボンド(1st bond)の形状変化を光学顕微鏡で観察することで判断した。

実験の結果、キャピラリーフェイス面に対して、平滑膜面、高密着性を有するDLC被覆処理方法を開発することができた。DLC被覆キャピラリーでは、10万ボンド後もボールボンドの形状に変化はみられず(図1)、初期形状を維持していることが確認でき、従来のアルミナ製キャピラリーと比較して、約5倍程度の長寿命化が実現できることが示された。また、DLC被覆キャピラリーの場合には、その先端部への汚染物はほとんど確認できなかった(図2)。

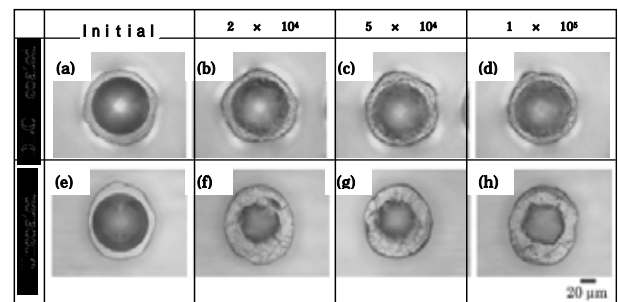


図1 ボンディング試験でのボール形状の変化  
(a)及び(e) 初期, (b)及び(f) 2万ボンド後, (c)及び(g) 5万ボンド後, (d)及び(h) 10万ボンド後

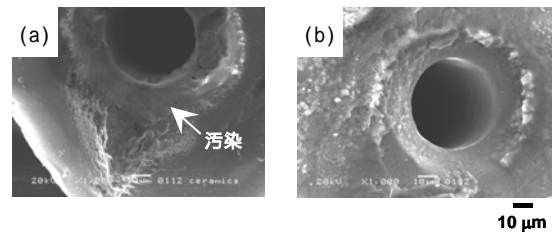


図2 10万ボンド後のキャピラリーフェイス面  
(a)DLC被覆キャピラリー, (b)未処理のアルミナ製キャピラリー

### 3 まとめ

ワイヤーボンディング用キャピラリーの長寿命化に対して、DLC被覆は有益な手法であることを示すことができた。

### 4 掲載論文

Proc. of the 21st International Korea-Japan Seminar on Ceramics, p.61(2004)

\*1 機械電子研究所

\*2 一條商事

\*3 久留米工業大学



# CALPHAD 法を援用した Ni-Si-B 3 元合金のアモルファス形成能の評価

徳永辰也\*<sup>1</sup> 大谷博司\*<sup>2</sup> 長谷部光弘\*<sup>2</sup>

## Evaluation of the amorphous-forming ability of Ni-Si-B ternary alloys using the CALPHAD approach

Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe

Ni-Si-B 3 元合金のアモルファス形成能を Davies-Uhlmann の速度論的取扱いと状態図計算(CALPHAD)法を組み合わせ評価した。過冷却液体から結晶相が晶出する時間 - 温度 - 変態(TTT)曲線からアモルファス形成のための臨界冷却速度を計算し、アモルファス形成能を評価した。TTT 曲線の計算には、状態図計算によって得られる結晶相晶出のための駆動力等の熱力学量を導入した。その結果、アモルファスを形成する合金組成範囲の計算結果は、これまでに報告されている実験結果と比較的よい一致を示した。また、各合金組成においてアモルファス形成を支配する結晶相を明らかにし、さらにアモルファス形成能は結晶相の融解エントロピーにも関係することを熱力学的検討から明らかにした。

### 1 はじめに

Ni-Si-B 3 元合金は、ニッケル基ろう材合金およびニッケル基自溶合金を構成する主要な 3 元系である。特にろう材としての応用では、アモルファス化させることで箔への加工が可能になるため、ろう材製造プロセスの観点からもこの合金のアモルファス形成能に関する知見を得ることは重要である。本研究では、状態図計算(CALPHAD)法によって得られる熱力学量を Davies-Uhlmann の速度論的な取扱いに導入し、計算された TTT 曲線から求めたアモルファス形成のための臨界冷却速度  $R_c$  により、この合金のアモルファス形成能を評価し、さらにアモルファス形成を支配する結晶相に関する知見を得ることを目的とした。

### 2 解析方法

TTT 曲線は、均一核生成成長理論に基づいた Davies-Uhlmann による取扱いに、CALPHAD 法によって導出した結晶相晶出の駆動力や結晶相の融解エンタルピーの値を導入して計算した。また過冷却液体の粘性については、自由体積理論に基づいた Ramchandorarao らの式を用いて評価した。

### 3 結果と考察

図 1 に Ni-Si-B 3 元系における計算液相面投影図上に、

アモルファス形成能の計算結果を井上らによる実験結果と比較して示すが、両者は比較的よい一致を示していることが分かる。また、合金組成によっては、初晶ではない結晶相がアモルファス形成を支配しており、結晶相の融解エントロピーの値がアモルファス形成能に関係していることが熱力学的検討から明らかになった。

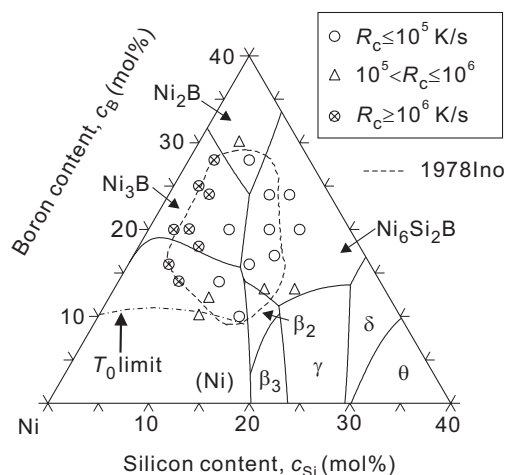


図 1 Ni-Si-B 3 元合金のアモルファス形成能の比較

### 4 まとめ

状態図計算から導出される熱力学量を Davies-Uhlmann の取扱いに導入することで、アモルファス形成を支配する結晶相などの詳細な知見が得られた。

### 5 掲載論文

日本金属学会誌 第 68 巻 第 12, p. 1002 (2004)

\* 1 機械電子研究所(現在:独立行政法人 科学技術振興機構)

\* 2 九州工業大学

# Fe-Si-B 3 元系における相平衡およびガラス形成能の熱力学的評価

徳永辰也\*<sup>1</sup> 大谷博司\*<sup>2</sup> 長谷部光弘\*<sup>2</sup>

## Thermodynamic evaluation of the phase equilibria and glass-forming ability of the Fe-Si-B system

Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani and Mitsuhiro Hasebe

Fe-Si-B 3 元系における相平衡を実験的および熱力学的に評価した。CALPHAD 法によって得られた計算結果は示差走査熱量測定(DSC)による実験値およびこれまでに報告されている実験結果をうまく再現することができた。さらに、CALPHAD 法によって得られる熱力学量を Davies-Uhlmann の速度論的取扱いに取り入れて過冷液体からの結晶相晶出の時間 - 温度 - 変態(TTT)曲線を計算し、この曲線から得られるアモルファス形成のための臨界冷却速度によって、この合金のアモルファス形成能を評価した。計算結果は、アモルファス形成組成領域の実験結果とよい一致を示した。

### 1 はじめに

Fe-Si-B 3 元合金は、アモルファストランス材料、ニッケル基ろう材合金、およびニッケル基自溶合金を構成する主要な合金系である。アモルファス形成やろう材の融点という観点からは、特に液相に関する相平衡が重要であるが、この 3 元系においては明らかになっていない。本研究では、示差走査熱量測定(DSC)により特に液相が関与する相境界を決定し、その結果とこれまでに報告されている実験結果をもとに状態図の熱力学的解析を行って、この 3 元系の相平衡を明らかにすることを目的とした。さらに、CALPHAD 法により導出される熱力学量を Davies-Uhlmann の速度論的取扱いに取り入れて、この合金のアモルファス形成能の評価を試みた。

### 2 実験および解析方法

アーク溶解により作製した種々の組成の合金を、透明石英管中に真空封入し、900 で 18 日間平衡化熱処理を行った後、水中に焼入れた。そのようにして作製した試料について、アルゴン気流中で示差走査熱量測定(DSC)を行った。状態図の熱力学的解析は、DSC によって得られた相境界データおよびこれまでの報告データを用いて行った。アモルファス形成能の評価は、均一核生成理論に基づく Davies-Uhlmann の速度論的取扱いと CALPHAD 法とを組み合わせで行った。

### 3 結果と考察

解析結果の一例として、図 1 に 65mol% Fe における縦断面状態図の計算結果を DSC の結果とあわせて示す。これから、計算結果と DSC の結果はよく一致していることが分かる。また、アモルファス形成能に関しても、計算結果は実験結果をうまく再現することができた。

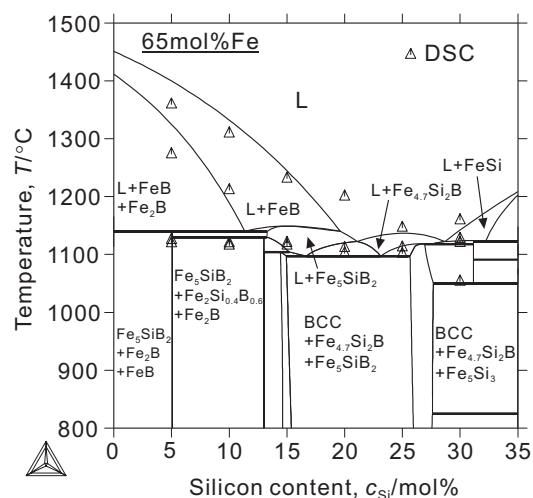


図 1 Fe-Si-B 3 元系の 65mol% Fe における縦断面状態図の計算結果

### 4 まとめ

Fe-Si-B 3 元系において、液相が関与する相平衡を実験および熱力学的に明らかにした。また CALPHAD 法を援用したアモルファス形成能評価は有用と考えられた。

### 5 掲載論文

Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry  
28, p.354 (2004)

\*<sup>1</sup> 機械電子研究所(現在:独立行政法人 科学技術振興機構)

\*<sup>2</sup> 九州工業大学

# 第一原理計算を援用した Ni-Si-Ti 3 元系の熱力学的解析

徳永辰也\*<sup>1</sup> 羽島浩司\*<sup>2</sup> 大谷博司\*<sup>2</sup> 長谷部光弘\*<sup>2</sup>

## Thermodynamic analysis of the Ni-Si-Ti system using thermochemical properties determined from ab initio calculations

Tatsuya Tokunaga, Koji Hashima, 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もとに CALPHAD 法を用いて Ni-Si-Ti 3 元系状態図の熱力学的解析を行った。解析においては、第一原理計算によって得られた 3 元化合物相および準安定 2 元化合物相の生成エネルギーの値も取り入れた。解析の結果、2 元系および 3 元系における相平衡の計算結果は実験結果をよく再現することができた。このことから、第一原理計算によって得られた熱力学量を従来の CALPHAD 法に取り入れることは有用であると考えられた。

### 1 はじめに

Ni-Si-Ti 3 元系には、耐熱性および形状記憶特性等を有する様々な金属間化合物が現れるため、工業的にも重要な系である。また、この 3 元合金は窒化ケイ素のろう付にも最近適用されている。したがって、これらの各種実用合金を開発するうえで Ni-Si-Ti 3 元系の熱力学的記述は必要となる。本研究では、Ni-Si-Ti 3 元系の熱力学的解析を行い、この 3 元系の相平衡を明らかにすることを目的とした。

### 2 解析方法

状態図の熱力学的解析は、CALPHAD(CALculation of PHase Diagrams)法を用いて行った。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化合物相の生成エネルギーの値も取り入れた。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、1100 K における Ni-Si-Ti 3 元系等温断面状態図の計算結果と実験結果を示すが、両者を比較すると計算結果は実験結果をよく再現できていることが分かる。

### 4 まとめ

Ni-Si-Ti 3 元系状態図の熱力学的解析を行った結果、実

験データをよく再現できる計算結果が得られた。これより、第一原理計算と従来の CALPHAD 法とのカップリングは有力な手法であると考えられる。

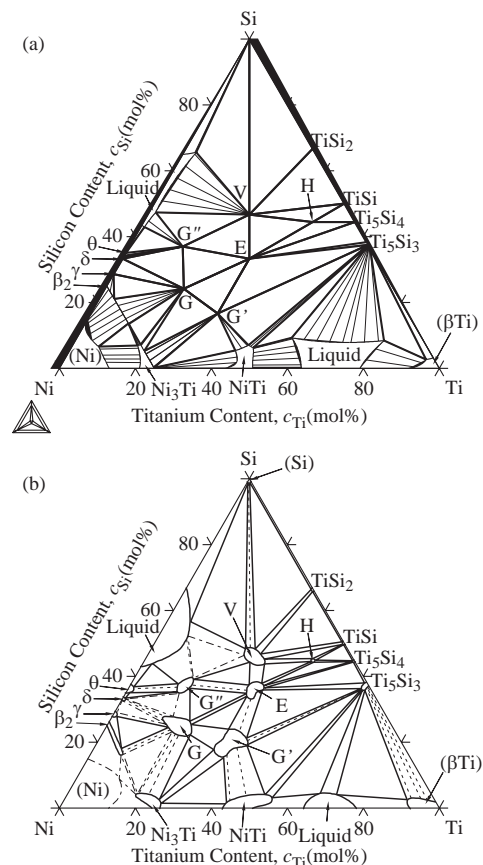


図 1 1100 K における Ni-Si-Ti 3 元系等温断面状態図の (a)計算結果および(b)実験結果[1999Hu]

\*<sup>1</sup> 機械電子研究所(現在:独立行政法人 科学技術振興機構)

\*<sup>2</sup> 九州工業大学

# 円筒の軸圧潰における初期ピーク応力の評価

春山繁之<sup>\*1</sup> 牛島邦晴<sup>\*2</sup> 陳玳珩<sup>\*2</sup>

## Evaluation of First Peak Stress in Axial Collapse of Circular Cylindrical Shell

Shigeyuki Haruyam, Kuniharu Ushijima, Dai-Heng Chen

FEM解析で求めた薄肉円筒の軸圧潰時におけるピーク応力  $\sigma_1$  に対し、これまでに提案された座屈応力  $\sigma_{cr}$  に基づく  $\sigma_1$  の評価法の有効性について検討を行った結果、弾性問題の場合、 $\sigma_{cr}$  と  $\sigma_1$  はほぼ一致し、座屈応力  $\sigma_{cr}$  を用いてピーク応力を評価できるといえる。しかしながら、弾塑性問題の場合、これまで提案された座屈応力の各種算定法では、円筒のピーク応力が生じるまでの応力状態を正確に表現していないため、円筒のピーク応力を精度よく評価できないことを明らかにした。従って本報では、FEMによる弾塑性数値解析結果に基づいて、軸圧潰下でのピーク応力に及ぼす円筒幾何形状ならびに加工硬化特性の影響を整理した上で、ピーク応力に対する工学的評価法の提案を試み、その有効性を確認した。

### 1 はじめに

自動車車体などの基本構成部材として、薄肉円筒あるいは角筒形状の部材が幅広く用いられている。その理由として、自動車衝突時の乗客の安全性を確保するため、衝突時に車体の一部を適度に圧潰させ、運動エネルギーをできるだけ効率よく吸収する必要がある点が考えられる。そこで、乗客の安全を確保するため、基本構成部材に対し、衝突時の吸収エネルギー量  $W$  をできるだけ大きくすると同時に、初期のピーク応力  $\sigma_1$  をできるだけ抑える設計が、一般的に望まれる。

そのため、こうした基本構成部材として使用される薄肉形状部材に対し、軸方向の圧縮荷重下での理論的、実験的あるいは解析的研究が、これまで数多く行われてきた。

しかしながら、ピーク応力  $\sigma_1$  について弾塑性問題の場合、これまで提案された座屈応力の各種算定法では、円筒のピーク応力が生じるまでの応力状態を正確に表現していないため、円筒のピーク応力を精度よく評価できないことをからFEMによる弾塑性数値解析結果に基づいて、軸圧潰下でのピーク応力に及ぼす円筒幾何形状ならびに加工硬化特性の影響を整理した上で、ピーク応力に対する工学的評価法の提案を試みた。

### 2 研究、実験方法

#### 2-1 解析方法

本研究では有限要素法汎用ソフトMSC.Marcを用い、

\*1 機械電子研究所

\*2 京東京理科大学

図1に示す円筒形状(長さ  $L$ 、円筒平均半径  $R$ 、肉厚  $t$ ) について弾塑性大変形解析を行った。解析モデルは二次元軸対称モデルを用い、境界条件として円筒右端を固定壁に完全拘束し、左端より別の剛体を変位制御  $u_x$  で円筒に押し付けたシミュレーションとした。

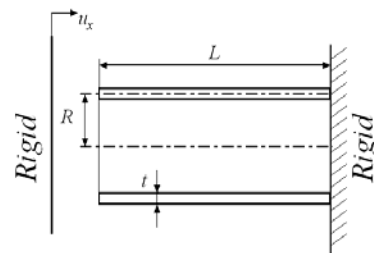


図1 解析モデル

### 3 結果と考察

#### 3-1 形状パラメータの影響

図2は加工硬化係数  $E_h = E/20$  で、円筒の肉厚  $t$  と半径  $R$  との比  $t/R$  を  $t/R = 0.077$  と固定した各円筒モデルでの、軸方向の応力  $\sigma_x$  と軸方向ひずみ  $u_x/L$  との関係を示したものである。この図からわかるように、肉厚  $t$  の違いに関わらず同じ肉厚比  $t/R$  で第1ピーク応力  $\sigma_1$  はほぼ一致する。また、図3は各円筒モデルでの、肉厚比  $t/R$  と第1ピーク応力  $\sigma_1$  との関係を示したものである。この図からわかるように、同じ肉厚比  $t/R$  を持つ円筒で、ほぼ同一の第1ピーク応力  $\sigma_1$  を持ち、その値は肉厚比  $t/R$  の増加とともに比例的に増加する。以上のことから、第1ピーク応力  $\sigma_1$  に及ぼす形状パラメータの影響を整理すると、 $\sigma_1$  は次式

$$\sigma_1 = f_1(L, t, R, E, E_h) = f_2(t/R, E, E_h) \quad (1)$$

のように、主に肉厚比 $t/R$ の関数として表すことができる。

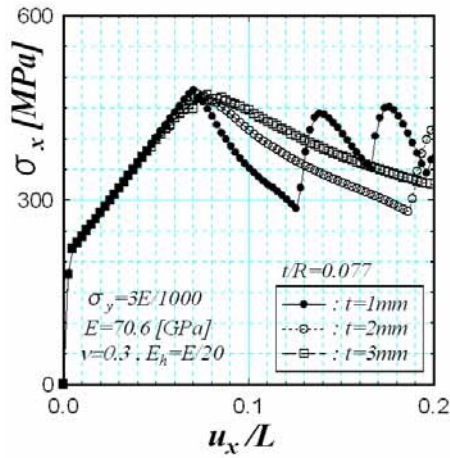


図2 軸方向の応力  $\sigma_x$  と軸方向ひずみ $u_x$ との関係

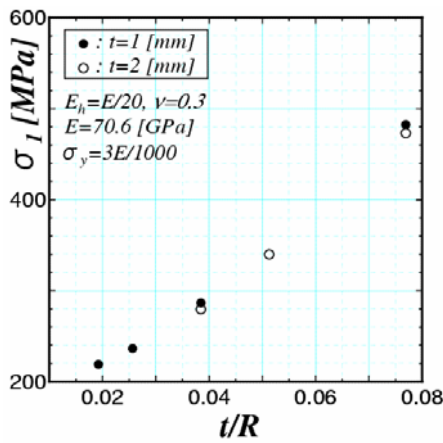


図3 肉厚比 $t/R$ と第1ピーク応力  $\sigma_1$ との関係

また、同様に材料パラメータについても検討を行った結果、 $\sigma_1$ は次式

$$\sigma_1 = E f_2(t/R, E, E_h) = f_3(t/R, E_h/E) \quad (2)$$

のように肉厚と内半径の比、および硬化係数の比の関数として表すことができる。ここで、本研究では解析結果に基づいて、二直線硬化則に従う円筒の第1ピーク応力に対し、以下の近似式を提案した。(圧縮を正)

$$\frac{\sigma_1}{E} = \frac{t}{R\sqrt{3(1-\nu^2)}} \left( \frac{E_h}{E} \right)^{0.7(1-\frac{E_h}{E})} \quad (3)$$

さらに、種々の肉厚比 $t/R$ を持つ円筒に対し、FEMによる解析結果(、、、印)と(3)式による近似結果(実線)との比較を図4に示す。この結果から分かるように、加工硬化が小さく( $E_h/E = 1/20$ )、肉厚の薄い

( $t/R < 0.06$ )円筒を除けば、近似式による誤差は最大7程度であり、(3)式による第1ピーク応力の工学的評価は有効であるといえる。

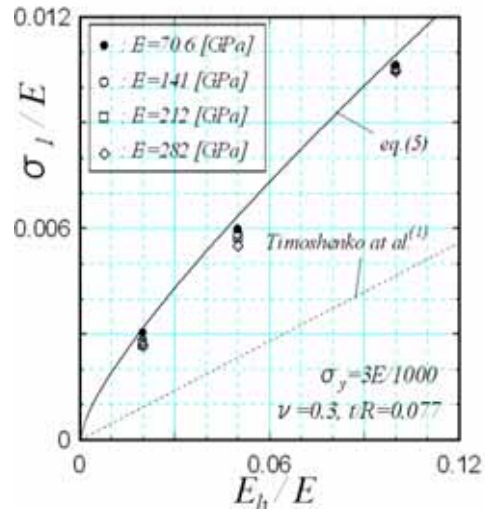


図4 無次元化した第1ピーク応力の比較

#### 4 まとめ

本研究では、静的な軸方向圧縮荷重を受ける薄肉円筒問題について、有限要素法(FEM)による弾塑性数値解析を行い、初期ピーク応力  $\sigma_1$  に及ぼす各種形状ならびに材料パラメータの影響について、検討を行い解析結果により、以下の点が明らかになった。

- (1) 円筒形状の影響として、円筒の軸方向長さ $L$ が円筒半径 $R$ より大きければ、ピーク応力  $\sigma_1$  は $L$ に無関係で、肉厚 $t$ と半径 $R$ との比 $t/R$ の関数として整理できる。
- (2) 塑性降伏後のピーク応力  $\sigma_1$  は、 $\sigma_1 > \sigma_y$ であれば、降伏応力  $\sigma_y$  に無関係である。
- (3) 加工硬化特性の影響として、加工硬化則の違いに関わらず、ピーク応力  $\sigma_1/E$  ( $E$ は縦弾性係数)は  $\sigma_1$  における応力勾配の関数として整理できる。

#### 5 掲載論文

日本機械学会論文集A編, Vol170, No700, p.1695(2004)

# 位置フィードバックと力フィードバックの弱干渉を用いたハイブリッド制御法

永田寅臣<sup>1</sup> 渡辺桂吾<sup>2</sup> 楠本幸裕<sup>3</sup> 安田仁徳<sup>4</sup> 津田邦博<sup>4</sup>  
塚本 治<sup>4</sup> 尾本正明<sup>5</sup> 芳賀善九<sup>5</sup> 長谷哲夫<sup>5</sup>

## An Open-Architecture-Based Hybrid Control Method with a Weak Coupling between Position Feedback-Loop and Force Feedback-Loop

Fusaomi Nagata, Keigo Watanabe, Yukihiko Kusumoto, Kiminori Yasuda  
Osamu Tsukamoto, Masaaki Omoto, Zenku Haga and Tetsuo Hase

本稿では、まず、デカルト座標系における位置制御系と力制御系を弱く干渉させるハイブリッド制御法を提案した。このハイブリッド制御法では、位置制御系の閉ループゲインを小さく設定することで力制御系に対して微妙に干渉させている。これにより、力に関する3自由度の拘束に加えて位置に関する最大3自由度の弱い拘束を同時に満たすことができるようになった。つぎに、提案手法をオープンアーキテクチャ型の産業用ロボットMOTOMAN UP-6をベースに開発した磨きシステムに適用し、ジュラルミン製のペットボトル金型の磨き実験を通して性能を評価した。その結果、磨き力の安定性に加えて目標軌道への追従性(ピックフィード制御)についても良好な結果が得られた。

### 1 はじめに

これまでに提案されている位置と力のハイブリッド・コントローラでは、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目標軌道と3自由度すべてに関する力の目標値が設定できるように構成されている。この場合、これら6つの拘束を同時に満たすことはできないが、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できるようになっている。しかしながら、このことは金型磨きのように自由曲面を有するワークに対して指定された磨き力を安定的に発生させながらピックフィード方向に沿った微制御を行う必要がある作業、すなわち同時に4つ以上の拘束(3方向への力の拘束と1方向以上の位置の拘束)を満足させる必要がある作業には適用できないことを意味する。

### 2 研究内容

自由曲面を有する金型の磨き作業をロボットに行わせる場合に必要となる「3方向への力の拘束と1方向以上の位置の拘束」を実現するための位置/力ハイブリッド制御法について検討した。このハイブリッド制御法は、デカルト座標系で構成している。まず、アーム先端に装着するボールエンド砥石はCADデータに基づく位置FF

制御則によりワーク表面をジグザグ軌道などに沿って移動する。このとき、砥石とワーク間に作用する磨き力は力FB制御則(3方向への力の拘束)により目標値に追従させる。この力FB制御則からの操作量により、ジグザグ軌道に沿った位置FF制御則だけでは正確なピックフィードを刻めなくなるため、ピックフィード方向にのみ緩やかな位置FB制御系(1方向以上の位置の拘束)を構成することで弱干渉させることとした。ただし、力制御系と位置制御系の各3方向のゲインは、力制御系が砥石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。

### 3 まとめ

本稿では、ロボットベース座標系においてあえて力制御系と位置制御系を弱く干渉させたハイブリッド制御法を提案した。提案手法をオープンアーキテクチャ型の産業用ロボットに適用することで、ボールエンド形状の軸付き砥石に作用する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できる金型磨きロボットを実現した。

### 4 掲載論文

日本機械学会論文集C編, Vol. 71, No. 701, p. 178, (2005)

<sup>1</sup> 機械電子研究所 \*<sup>2</sup> 佐賀大学

<sup>3</sup> インテリア研究所 \*<sup>4</sup> (株)エーエスエー・システムズ

<sup>5</sup> (株)メイホー R & Dセンター